(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2008 年2 月14 日 (14.02.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/018599 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 20/24 (2006.01) *C07C 69/653* (2006.01)
C07C 69/33 (2006.01) *C09K 3/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/065773

(22) 国際出願日: 2007 年8 月10 日 (10.08.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-219780 2006 年8 月11 日 (11.08.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 星野 泰輝 (HOSHINO, Taiki) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 古川 豊 (FURUKAWA, Yutaka) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町１７番地ＳＩＡ神田スクエア４階 Tokyo (JP).

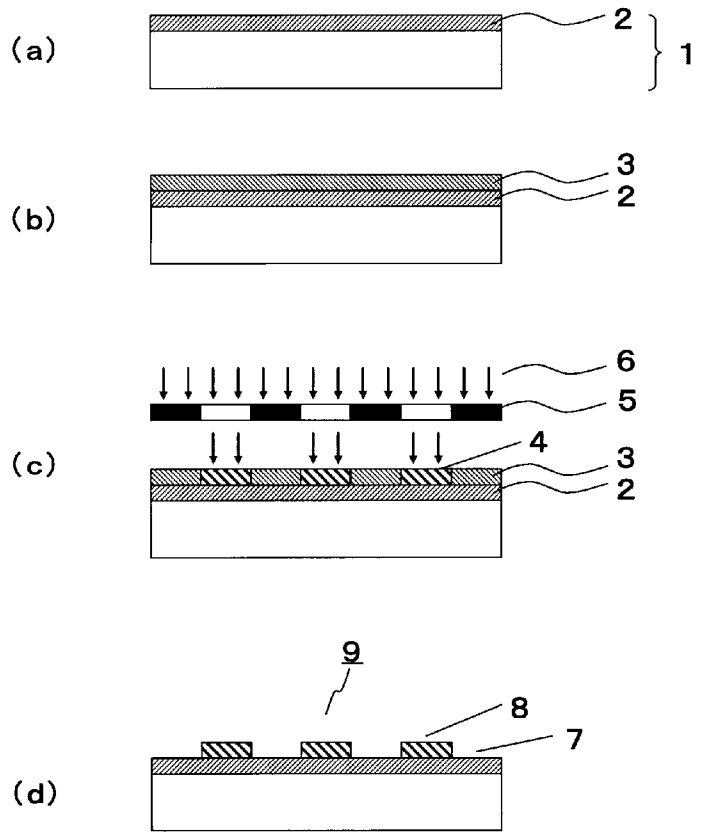
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,

[続葉有]

WO 2008/018599 A1

(54) Title: POLYMERIZABLE FLUORINE COMPOUNDS AND TREATED BASE MATERIALS HAVING HYDROPHILIC REGIONS AND WATER-REPELLENT REGINOS

(54) 発明の名称: 重合性含フッ素化合物、親水性領域と撥水性領域を有する処理基材



(57) Abstract: A polymerizable fluorine compound which is useful in producing a treated base material having highly hydrophilic regions and water-repellent regions in high contrast by a process with a low quantity of light in a short time without a special device, high-energy rays or long-time irradiation with light. A polymerizable fluorine compound derived from a polyhydric alcohol, characterized by bearing in one molecule at least one structure (A) formed by bonding a compound having both fluoroalkyl and carboxyl to one hydroxyl group of a polyhydric alcohol through ester linkage and at least one structure (B) formed either by bonding a compound having both an ethylenic double bond and carboxyl to one hydroxyl group of a polyhydric alcohol through ester linkage or by bonding a compound having both an ethylenic double bond and isocyanato to one hydroxyl group of a polyhydric alcohol through urethane linkage.

(57) 要約: コントラストの高い親水性領域と撥水性領域を表面に有する処理基材を、特別な装置や高エネルギー光、長時間の光の照射を必須とせず、低光量により短時間で製造するのに有用な重合性含フッ素化合物の提供。 多価アルコールの誘導体であって、１分子内に、１個以上の構造（Ａ）（多価アルコールの水酸基の１個に、フルオロアルキル基とカルボキシ基を有する化合物がエステル結合により結合した構造）と、１個以上の構造（Ｂ）（多価アルコールの水酸基の１個に、エチレン性二重結合とカルボキシ基を有する化合物がエステル結合により結合した構造またはエチレン性二

[続葉有]

KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

重結合とイソシアネート基を有する化合物がウレタン結合により結合した構造）とを有することを特徴とする重合性含フッ素化合物。

明 細 書

重合性含フッ素化合物、親水性領域と撥水性領域を有する処理基材

技術分野

[0001] 本発明は、表面に親水性領域と撥水性領域を有する処理基材を製造するのに有用な重合性含フッ素化合物、該化合物を含む組成物、該処理基材、該処理基材を用いて機能性材料のパターンが形成された部材を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子、ディスプレイ、発光素子などの分野において、多くの機能性薄膜が実用化されている。機能性薄膜は、所望の特性を有する材料を所望位置に配置させてパターン化したものである。該薄膜は、配線、電極、絶縁層、発光層、および光学薄膜等として利用される。

たとえば、フォトリソグラフィにより得たフォトレジストパターンはその一例である。しかしフォトリソグラフィの工程は複雑で、エネルギー、材料等の利用効率が低い。また、クリーンルーム内で実施するために設備コストが高価となる問題がある。

[0003] フォトリソグラフィの問題を解決する方法として、インクジェット法が提案されている。しかしインクジェット法は、位置精度が低く、高精細なパターンの形成が困難であるため、予め基材表面上に、インクを受容しない撥水性領域とインクを受容する親水性領域をもつ下地膜を形成させて位置精度を上げる下記の(1)及び(2)の方法が提案されている。

[0004] (1)基材表面に親水性領域と撥水性領域とを形成する方法としては、具体的には、親水性の表面に含フッ素シランカップリング剤等の撥水性物質を塗布して撥水性の薄膜を形成し、光照射により該撥水性物質を分解し、つぎに除去する方法が挙げられる(特許文献1参照)。該方法で得られた基材は、光照射部位のみが親水性表面になる。

(2)長波長の紫外線を用いる方法としては、酸化チタンのような光触媒を用いて撥水性の薄膜を分解する方法も知られている(特許文献2参照)。

[0005] 特許文献1:特開2000－282240号公報

特許文献2:特開平11－344804号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記(1)の方法は、200nm未満の高エネルギー光を必要とし、長時間の光の照射を必要とする方法である。また、該方法は大規模な設備、真空装置、高エネルギー光源などの特別な装置が必要になる。また、該方法は200nm以下の高エネルギー光が用いられるため、パターンの薄膜中の有機物までもが分解し、親水性領域と撥水性領域のコントラストの低いパターンとなることがある。上記(2)の方法においても、薄膜中の有機物を分解する問題がある。

[0007] 本発明は、コントラストの高い親水性領域と撥水性領域を表面に有する処理基材を、特別な装置や高エネルギー光、長時間の光の照射を必須とせず、低光量により短時間で製造するのに有用な重合性含フッ素化合物の提供を目的とする。また、本発明は、該処理基材の提供を目的とする。また、本発明は、該処理基材を用いて、機能性材料のパターンが形成された部材を製造する方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は以下を要旨とする。

(1)多価アルコールの誘導体であって、1分子内に、1個以上の下記構造(A)と、1個以上の下記構造(B)とを有することを特徴とする重合性含フッ素化合物。

構造(A):多価アルコールの水酸基の1個に、R^F基とカルボキシ基を有する化合物がエステル結合により結合した構造。ただし、R^F基は、エーテル性酸素原子を含んでいてもよいフルオロアルキル基、またはエーテル性酸素原子を含んでいてもよいフルオロアルケニル基を示す。

構造(B):多価アルコールの水酸基の1個に、エチレン性二重結合とカルボキシ基を有する化合物がエステル結合により結合した構造またはエチレン性二重結合とイソシアネート基を有する化合物がウレタン結合により結合した構造。

(2)多価アルコールが糖類または糖誘導体である上記(1)に記載の重合性含フッ素化合物。

(3)構造(A)は－CF_2COO－結合または－$CF(CF_3)COO$－結合を有する前記(1

)または(2)に記載の重合性含フッ素化合物。

(4)3個以上の構造(B)を有する前記(1)～(3)のいずれかに記載の重合性含フッ素化合物。

(5)前記(1)～(4)のいずれかに記載の重合性含フッ素化合物と光重合開始剤とを含むことを特徴とする組成物。

(6)4個以上の重合性官能基を有する多官能性化合物(ただし、多官能性化合物は前記重合性含フッ素化合物以外の化合物である。)を含む前記(5)に記載の組成物。

(7)基材の表面に親水性領域と撥水性領域とを有する処理基材であって、前記撥水性領域が前記(5)または(6)に記載の組成物を硬化させた撥水性の膜からなることを特徴とする処理基材。

(8)親水性領域の水に対する接触角と撥水性領域の水に対する接触角の差が50度以上である前記(7)に記載の処理基材。

(9)親水性領域のヘキサデカンに対する接触角と撥水性領域のヘキサデカンに対する接触角の差が20度以上である前記(7)または(8)に記載の処理基材。

(10)撥水性の膜の厚みが0．1～100nmである前記(7)～(9)のいずれかに記載の処理基材。

(11)親水性領域と撥水性領域が所望のパターンを形成してなる前記(7)～(10)のいずれかに記載の処理基材。

(12)親水性の表面を有する基材の該表面に前記(5)または(6)に記載の組成物を含む塗膜を形成する工程、

ついで該塗膜の表面の一部に光を照射して組成物を硬化させ撥水性の膜を形成する工程、

ついで基材の表面に存在する未硬化の組成物を除去して親水性の表面を露出させる工程、

を含むことを特徴とする、基材の表面に親水性領域と撥水性領域とを有する処理基材の製造方法。

(13)親水性の表面を有する基材が、表面の親水化処理により得た基材である、前記

(12)に記載の製造方法。

(14)200nm以上の波長を有する光を照射する、前記(13)に記載の製造方法。

(15)前記(11)に記載の処理基材の表面に機能性材料を含む液を塗布して、処理基材のパターンを形成した親水性領域に該液を付着させる工程、

ついで乾燥させることによって機能性材料のパターンを形成させる工程、

を含むことを特徴とする、機能性材料のパターンが形成された部材の製造方法。

(16)前記(11)に記載の処理基材の表面に機能性材料を含む液を塗布して、処理基材のパターンを形成した親水性領域に該液を付着させる工程、

ついで乾燥させることによって機能性材料のパターンを形成させる工程、

ついで撥水性の膜を除去する工程、

を含むことを特徴とする、機能性材料のパターンが形成された部材の製造方法。

(17)アルカリ性水溶液を用いて洗浄することにより撥水性の膜を除去する前記(16)に記載の部材の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明の重合性含フッ素化合物を用いることにより、コントラストの高い親水性領域と撥水性領域を表面に有する処理基材を、大規模な設備、真空装置および高エネルギー光源を用いることなく製造できる。すなわち、簡便な装置および光源を用い、低光量により短時間で、処理基材を製造できる。

また、本発明の処理基材を用いて、簡便に機能性材料のパターンが形成された部材を得ることができ、多くの用途に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の処理基材の製造方法の一態様を示す断面模式図である。

[図2]本発明の部材の製造方法の一態様を示す断面模式図である。

[図3]実施例の撥水親水パターンの形成された処理基材のSEM写真を示す。

符号の説明

[0011] 1:基材

2:親水性の表面

3:本発明の組成物を含む塗膜

4:撥水性の膜

5:フォトマスク

6:光

7:親水性領域

8:撥水性領域

9:処理基材

10:インクジェット装置

11:機能性材料を含む液

12:機能性材料

13:機能性材料のパターンが形成された部材

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、アクリロイル基及びメタクリロイル基から選ばれた重合性官能基を意味する用語として(メタ)アクリロイル基を使用する。(メタ)アクリレートとはアクリレートまたはメタクリレートを意味する。

[0013] ＜重合性含フッ素化合物＞

本発明の重合性含フッ素化合物は、多価アルコールの誘導体である。このような多価アルコールとしては、以下の例が挙げられる。

エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1，4－ブタンジオール、2，3－ブタンジオール、1，5－ペンタンジオール、1，6－ヘキサンジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール等の脂肪族多価アルコール。

ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール等の脂肪族多価アルコールの脱水縮合物。

[0014] 単糖類(アロース、アラビノース、フルクトース、ガラクトース、グルコース、グロース、リキソース、マンノース、ラムノース、リボース、ソルボース、タガトース、タロース、キシロース等)、二糖類(セロビオース、ラクツロース、マルトース、メルビオース、パラチノース、スクロース、トレハロース等)、オリゴ糖類(マルトトリオース、ラフィノース、シクロデキストリン等)等の糖類。

デオキシ糖(2－デオキシリボース、2－デオキシガラクトース、2－デオキシグルコース、フコース等)、ウロン酸(アスコルビン酸、グルコン酸、ラクトビオン酸等)、アミノ糖(グルコサミン、グルカミン等)、糖アルコール(アラビトール、エリスリトール、ガラクチトール、ソルビトール、イノシトール、マンニトール、タリトール、キシリトール、マルチトール、アドニトール等)等の糖誘導体。

[0015] これらの多価アルコールの中では、4個以上の水酸基を有し、かつ有機溶剤への溶解性が高いものが好ましい。有機溶剤への溶解性が低いと、多価アルコールの誘導体を合成する際の容積効率が悪くなり、多量の溶媒が必要になる。このような多価アルコールとしては環状多価アルコールが好ましい。環状多価アルコールとしては、糖類または糖誘導体が好ましく、中でも二糖類、オリゴ糖類、糖アルコールが好ましい。

[0016] 多価アルコールはその水酸基の1個に、R^F基とカルボキシ基を有する化合物がエステル結合により結合し、他の水酸基の1個に、エチレン性二重結合とカルボキシ基を有する化合物がエステル結合により結合しまたはエチレン性二重結合とイソシアネート基を有する化合物がウレタン結合により結合することから、多価アルコールの水酸基の数は2個以上であり、4個以上が好ましく、6個以上がより好ましい。水酸基の数の上限に制限はないが、20個程度が好ましく、12個以下がより好ましい。

[0017] また、環状多価アルコールの水酸基はその多くが環に結合していることが好ましい。このような水酸基は分子の外側を向いており、該水酸基に導入されたエチレン性二重結合は重合反応しやすいと考えられるからである。

[0018] 本発明の重合性含フッ素化合物は、多価アルコールの水酸基の1個に、R^F基とカルボキシ基を有する化合物がエステル結合により結合した構造(A)を1個以上有する。

[0019] R^F基の炭素数は、1～12が好ましく、3～12がより好ましい。R^F基の構造は、直鎖構造、分岐構造、環構造、または部分的に環を有する構造が挙げられ、直鎖構造または分岐構造が好ましい。R^F基は、エーテル性酸素原子を含んでいてもよいアルキル基、またはエーテル性酸素原子を含んでいてもよいアルケニル基の基中に存在する水素原子の2個以上がフッ素置換された基であることが好ましく、エーテル性酸素

原子を含んでいてもよいペルフルオロアルキル基、またはエーテル性酸素原子を含んでいてもよいペルフルオロアルケニル基がより好ましい。

[0020] R^F基の具体例としては、以下の基が挙げられる。

$F(CF_2)_3-$、$F(CF_2)_4-$、$F(CF_2)_5-$、$F(CF_2)_6-$、$F(CF_2)_7-$、$F(CF_2)_8-$、$CF_3CF_2OCF_2-$、$CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2-$、$CF_3CF_2CF_2OCF_2-$、$CF_3CF_2CF_2CF_2OCF_2-$、$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)-$、$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)-$。

[0021] 上記構造(A)を形成するには、R^F基を有するカルボン酸、R^F基を有するカルボン酸ハロゲン化物又はR^F基を有する酸無水物が用いられる。なかでも、反応性と入手容易性の観点から、R^F基を有するカルボン酸ハロゲン化物、特にRF基を有するカルボン酸フッ化物を用いることが好ましい。

[0022] R^F基を有するカルボン酸フッ化物としては、以下の化合物が挙げられる。

$F(CF_2)_3COF$、$F(CF_2)_4COF$、$F(CF_2)_5COF$、$F(CF_2)_6COF$、$F(CF_2)_7COF$、$F(CF_2)_8COF$、$CF_3CF_2OCF_2COF$、$CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2COF$、$CF_3CF_2CF_2OCF_2COF$、$CF_3CF_2CF_2CF_2OCF_2COF$、$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$、$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COF$。

[0023] 上記構造(A)は$-CF_2COO-$結合または$-CF(CF_3)COO-$結合を有するのが好ましい。すなわち、R^F基を有するカルボン酸フッ化物として、カルボキシ基に結合するR^F基の末端は$-CF_2-$または$-CF(CF_3)-$であるのが好ましい。後述するように、本発明の機能性材料のパターンが形成された部材の製造において、構造(A)のエステル結合は加水分解しやすいことが好ましく、エステル結合が$-CF_2COO-$結合$-CF(CF_3)COO-$結合であると特に加水分解しやすいからである。

[0024] 本発明の重合性含フッ素化合物は、多価アルコールの水酸基の1個に、エチレン性二重結合とカルボキシ基を有する化合物がエステル結合により結合した構造またはエチレン性二重結合とイソシアネート基を有する化合物がウレタン結合により結合した構造である構造(B)を1個以上有する。このような構造を形成するには、以下の(1)及び(2)の方法が挙げられる。

(1)エチレン性二重結合を有する化合物として、エチレン性二重結合を有するカルボ

ン酸、エチレン性二重結合を有するカルボン酸塩化物、またはエチレン性二重結合を有する酸無水物を用い、多価アルコールの水酸基とエステル結合を形成する方法。

(2)エチレン性二重結合を有する化合物として、エチレン性二重結合とイソシアネート基を有する化合物を用い、多価アルコールの水酸基とウレタン結合を形成する方法。

[0025] エチレン性二重結合を有するカルボン酸としては、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、ケイ皮酸が挙げられる。

エチレン性二重結合を有するカルボン酸塩化物としては、(メタ)アクリル酸塩化物が挙げられる。

エチレン性二重結合を有する酸無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水メチル－5－ノルボルネン－2，3－ジカルボン酸、無水3，4，5，6－テトラヒドロフタル酸、無水cis－1，2，3，6－テトラヒドロフタル酸、無水2－ブテニルコハク酸が挙げられる。

[0026] エチレン性二重結合とイソシアネート基を有する化合物としては、2－(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、1，1－(ビス(メタ)アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート、(メタ)アクリロイルオキシ基と水酸基を有する化合物とジイソシアネートとの1:1反応物が挙げられる。

[0027] 原料の入手容易性から、上記(1)の方法が好ましく、反応容易性からエチレン性二重結合を有するカルボン酸ハロゲン化物を用いるのが特に好ましい。カルボン酸ハロゲン化物を用いた場合、上記R^F基を有するカルボン酸フッ化物と該カルボン酸ハロゲン化物とを同時にあるいは連続的に多価アルコールと反応させることによって、構造(A)と構造(B)が同時にあるいは連続的に形成できるため、製造工程を短縮することができる。

[0028] 本発明の重合性含フッ素化合物におけるフッ素原子の含有率は20～60質量%が好ましく、30～50質量%がより好ましい。後述するが、重合性含フッ素化合物を含む組成物を硬化させた膜は撥水性のみならず撥油性も示す。フッ素原子の含有率が少なすぎると、重合性含フッ素化合物を含む組成物を硬化させた膜の撥水性・撥油

性が劣るおそれがある。フッ素原子の含有率が多すぎると撥水性・撥油性は優れるが、有機溶媒への溶解性が悪くなり、基材への塗布が困難となるおそれがある。

[0029] 上記の観点から、本発明の重合性含フッ素化合物は、1分子内に、2個以上の構造(A)を有するのが好ましい。

[0030] 本発明の重合性含フッ素化合物は、1分子内に、3個以上の構造(B)を有するのが好ましく、4個以上の構造(B)を有するのがより好ましい。重合性含フッ素化合物におけるエチレン性二重結合の数が多いほど該化合物が反応する確率は高くなり、光照射による硬化の感度が高くなる利点がある。

[0031] 上記の観点から、本発明の重合性含フッ素化合物は、1分子内に、2個以上の構造(A)と、3個以上の構造(B)とを有するのが好ましい。

なお、本発明の重合性含フッ素化合物には、分子内に未反応の水酸基が残存していてもよい。

[0032] ＜組成物＞

本発明の組成物は、重合性含フッ素化合物と光重合開始剤とを含む。

光重合開始剤としては、光を吸収してラジカルを発生することにより重合反応を開始させる物質であり、(メタ)アクリロイル基の重合反応を開始させる物質から選択されうる。例えば2－ヒドロキシ－2－メチル－1－フェニルプロパン－1－オン(メルク社製、ダロキュア1173)、1－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・ガイギー社製、イルガキュア184)、1－(4－イソプロピルフェニル)－2－ヒドロキシ－2－メチルプロパン－1－オン(メルク社製、ダロキュア1116)、ベンジルジメチルケタール(チバ・ガイギー社製、イルガキュア651)、2－メチル－1－[4－(メチルチオ)フェニル]－2－モルフォリノプロパン－1－オン(チバ・ガイギー社製、イルガキュア907)、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)－ブタノン－1(チバ・ガイギー社製、イルガキュア369)、2，4－ジエチルチオキサントン(日本化薬社製、カヤキュアDETX)を好ましい例として挙げることができる。これらは単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。光重合開始剤の量は、重合性含フッ素化合物の総量に対して0．1～50質量%が好ましく、1～10質量%がより好ましい。

[0033] 本発明の組成物は、組成物の硬化を促進するのに有効であることから、重合性官

能基を4個以上有する多官能性化合物を含むことが好ましい。ただし、多官能性化合物は上記重合性含フッ素化合物以外の化合物である。特に重合性含フッ素化合物としてエチレン性二重結合の数が3個以下のものを使用する場合は、上記多官能性化合物を含むことが好ましい。重合性含フッ素化合物としてエチレン性二重結合の数が4個以上のものを使用する場合であっても、上記多官能性化合物を含むことは好ましい。多官能性化合物の重合性官能基は、(メタ)アクリロイル基が好ましい。

[0034] 該多官能性化合物の好ましい例としては、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。組成物中の多官能性化合物の量は、重合性含フッ素化合物の総量に対して0.1～100質量%が好ましく、5～50質量%がより好ましい。多官能性化合物の量が多すぎると、組成物を硬化させた膜からなる撥水性領域の撥水性が低くなるおそれがある。

[0035] ＜親水性領域と撥水性領域とを有する処理基材＞

本発明の組成物を用いて、基材の表面に親水性領域と撥水性領域とを有する処理基材を製造することができる。本発明の処理基材は、親水性の表面を有する基材の該表面に本発明の組成物を含む塗膜を形成する工程、ついで該塗膜の表面の一部に光を照射して組成物を硬化させ撥水性の膜を形成する工程、ついで基材の表面に存在する未硬化の組成物を除去して親水性の表面を露出させる工程、によって製造できる。

[0036] 本発明の処理基材は、例えば、図1に示すように下記の工程1～4によって製造できる。

工程1:基材1の表面を親水化処理して表面を親水性の表面2にする工程(図1(a))。

工程2:ついで該表面2に、本発明の組成物を含む塗膜3を形成する工程(図1(b))。

工程3:ついで塗膜3の表面の一部に光6を照射して組成物を硬化させ撥水性の膜4を形成する工程(図1(c))。

工程4:ついで基材の表面に存在する未硬化の組成物を除去して親水性の表面2を

露出させる工程(図1(d))。

[0037] 工程1:

基材の表面が親水性を示すときは工程1を省略することができるが、基材の表面を親水化処理することが好ましい。

本発明における基材としては、ガラス;シリコンウェハ;Pd、Pt、Ru、Ag、Au、Ti、In、Cu、Cr、Fe、Zn、Sn、Ta、W、またはPb等の金属;PdO、SnO_2、In_2O_3、PbO、またはSb_2O_3等の金属酸化物;HfB_2、ZrB_2、LaB_6、CeB_6、YB_4、またはGdB_4等の硼化物;TiC、ZrC、HfC、TaC、SiC、またはWC等の炭化物;TiN、ZrN、またはHfN等の窒化物;SiまたはGe等の半導体;カーボン;ポリイミド、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、またはポリテトラフルオロエチレン等の樹脂;等の材料からなる基材から選択できる。ガラス、シリコンウェハー、金属酸化物またはポリイミドが好ましい。

[0038] 基材の形状としては、特に限定されず、平面、曲面、または部分的に曲面を有する平面が好ましく、平面がより好ましい。また基材の面積も特に限定されず、従来の塗布方法が適用できる限りの大きさの面を有する基材を採用できる。また、本発明における基材の表面における処理は、平面上の基材の片面で行うのが好ましい。

[0039] 処理基材の製造にあたって予め基材の表面を洗浄することが好ましい。また、基材表面を親水化処理することも好ましく、さらに表面に親水性薄膜を有する基材を使用することも好ましい。これらの表面の処理は共通する方法で行うことができ、また、その処理がこれらの処理のいずれかであるかを区別しがたい場合もある。本明細書では、これらを全て基材の親水化処理とみなして、以下説明する。

基材の表面を親水化処理する方法としては、プラスチック、金属、ガラス、セラミックスなどの表面を親水化処理する一般的な方法が適用可能である。該方法としては、基材の表面を湿式洗浄する方法、基材の表面を湿式酸化する方法、基材の表面を光洗浄もしくは光酸化する方法、基材の表面に親水性化合物を塗布する方法、またはこれらを組み合わせた方法が例示できる。基材の材質が親水性である場合にはそのまま用いることもできるが、このような基材は通常汚れやすい。そのため、基材を使用前に湿式洗浄、光洗浄、またはこれらの組合せにより親水化処理することが好まし

い。基材の材質が疎水性である場合、基材の表面を湿式酸化、光酸化、または親水性化合物の塗布により親水化処理することが好ましい。

[0040] 基材の湿式洗浄には、水、水系洗浄剤、または非水系洗浄剤(有機溶剤、フッ素系溶剤等)を使用できる。特に基材を水または界面活性剤を含んだ水系洗浄剤を用いて洗浄した後に、イソプロピルアルコールやエチルアルコール等の低沸点の有機溶剤を用いて、表面の異物や水分等を除去しつつ乾燥する方法が好ましい。さらに基材の種類や汚れの種類・程度に応じて、工程の追加、または工程の一部の省略ができる。有機系の汚れが付着した基材の湿式洗浄は、まず該汚れを除去するために、ジクロロペンタフルオロプロパン(旭硝子社製AK－225;$CF_3CF_2CHCl_2$と$CClF_2CF_2CHClF$の混合物)等のフッ素系溶剤であらかじめ洗浄しておき、つぎに水系洗浄剤または有機溶剤で基材を浸漬洗浄するのが好ましい。浸漬洗浄する際には、超音波洗浄を併用してもよい。ガラスについては、浸漬洗浄の代わりに、または浸漬洗浄とともに、酸化セリウム系微粒子を含む研磨剤で研磨洗浄し、純水ですすいで風乾して用いる方法を採用してもよい。

[0041] 基材の湿式酸化は、過酸化物等の酸化剤の水溶液を用いて表面を酸化する。酸化剤としては特に限定されず、硫酸、硝酸、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過マンガン酸カリウム等が挙げられる。基材を湿式酸化する方法は該水溶液を基材の表面に塗布できるものであれば特に限定されず、スピンコート法、ディップコート法、スプレー法、ロールコート法等が採用できる。

[0042] 基材を光洗浄または光酸化する方法としては、UV照射処理、UV／O_3処理、プラズマ処理、コロナ放電処理、フレーム処理等があり、UV／O_3処理が好ましい。

また、湿式洗浄のみでは微少な有機物の汚れ(例えば、中性洗剤の界面活性剤の残り滓、クリーンルームの浮遊物など)が残りやすい。これに対して、上述の光洗浄は、そのおそれがない。従って、最初に、湿式洗浄で比較的大きな汚れを除去し、その後、光洗浄により洗浄する方法も好ましい。

[0043] 基材の表面の親水化処理に用いうる親水性化合物としては、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(エチレングリコール)等の親水性ポリマー;グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール等がある。また、基材表面

に反応して表面にシラノール基等の親水性残基を形成する親水化処理化合物としては、$Si(OCH_3)_4$、$Si(OCH_2CH_3)_4$、$[(CH_3)_3Si]_2NH$、$H-Si(OCH_2CH_3)_3$、$NH_2CH_2CH_2CH_2-Si(OCH_2CH_3)_3$等の加水分解性基を有するシラン化合物または該化合物の一部または全部が加水分解物された化合物、または該化合物の加水分解縮合物が挙げられる。

[0044] 親水性化合物は溶媒に溶解させた溶液として塗布することが好ましい。親水性ポリマーや多価アルコールは水に溶解させることが好ましく、シラン化合物はイソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒に溶解させることが好ましい。溶液中の親水性化合物の濃度は0．01～10質量％が好ましく、0．1～1質量％がより好ましい。

基材への塗布方法は特に限定されず、スピンコート法、ディップコート法、スプレー法、ロールコート法、メニスカスコート法、スクリーン印刷法等が採用できる。

[0045] 基材の表面が異なる材料で形成されている場合の親水化処理として、親水性化合物を塗布する方法を採用すると、異なる材料の表面に対して同じ親水性を付与することができるので好ましい。

[0046] 工程2：

親水性の表面を有する基材の表面に本発明の組成物を含む塗膜を形成するには、組成物を基材に塗布後、乾燥するのが好ましい。組成物は溶媒を含む溶液として塗布するのが好ましい。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ヘキサン等の炭化水素類が好ましい。溶液中の固形分濃度は0．01～50質量％が好ましく、0．1～10質量％がより好ましい。

[0047] 塗布する方法としては、スピンコート、ディップコート、ワイヤーバーコート、ブレードコート、ロールコートなどの方法が採用できる。塗布は、室温下または加熱下で行うことが好ましい。また塗布後の基材は、大気中または窒素気流中等で乾燥されることが好ましい。該乾燥は室温で行うのが好ましい。乾燥を加熱下で行う場合には、基材の材質の耐熱性によって温度および時間を適宜変更するのが好ましい。

[0048] 工程3：

塗膜を形成後、塗膜の表面の一部に光を照射する。光照射に用いる光は、波長20

0nm以上の光が好ましく、波長300nm以上の光がより好ましい。また、波長380nm以下の光が好ましく、波長365nm以下の光がより好ましい。波長200nm以上の光は、基材を分解するおそれが少ない利点がある。また、波長380nm以下の光照射により重合を開始させる光重合開始剤は入手しやすく、光源も安価である。照射時間は、光の波長、光の強度・光源の種類、組成物の種類等に応じて、適宜変更しうる。超高圧水銀ランプの場合、2～100mw／cm^2で5～120秒照射すればよい。高圧水銀ランプの場合は一般に、超高圧水銀ランプより短時間の照射でよい。

[0049] 光源としては、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、ナトリウムランプ、窒素等の気体レーザー、有機色素溶液の液体レーザー、無機単結晶に希土類イオンを含有させた固体レーザー等が挙げられる。また、単色光が得られるレーザー以外の光源としては、広帯域の線スペクトル、連続スペクトルをバンドパスフィルター、カットオフフィルター等の光学フィルターを使用して取出した特定波長の光を使用してもよい。一度に大きな面積を照射することができることから、光源としては高圧水銀ランプまたは超高圧水銀ランプが好ましい。

[0050] 光の照射はフォトマスクを介して光を照射することが好ましい。この方法により、膜の表面の所望の領域でのみ硬化反応を起こすことが可能であり、親水性領域と撥水性領域が所望のパターンを形成した処理基材を得ることができる。本発明における所望のパターンとは、用途によりそのパターンは異なるが、例えば、線状、ドット状、リング状、格子状、ハニカム状等の繰返しパターンや、用途に応じた配線、電極、絶縁層、発光層等のパターン等であり、間隔は、例えば0．5μｍ～1cmである。

[0051] 光照射する雰囲気は任意に選択することができる。膜厚100nm以下の組成物を硬化させた撥水性の膜を形成する場合には、酸素による硬化阻害を受ける場合があるため、窒素ガス雰囲気等の不活性ガス雰囲気下に光照射するのが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等から選ばれるガスが挙げられ、安価に入手できるため窒素ガスが最も好ましい。

[0052] 光照射は、基材が光照射に用いる光を透過する波長の光であれば、基材のどちらの面側から行ってもよく、通常は基材の組成物を含む膜の面側から光照射を行うのが好ましい。

[0053] フォトマスクを解した光やレーザー光を用いて光照射を行った場合には、親水性領域と撥水性領域が所望のパターンを形成してなる処理基材が得られる。また、親水性領域と撥水性領域の線幅が10μm以下であるパターンを形成できる。

[0054] 工程4:

組成物を硬化させた撥水性の膜を形成した後、基材の表面に存在する未硬化の組成物を除去する。未硬化の組成物を除去することにより、親水性の表面を露出させることとなる。未硬化の組成物を除去する方法としては、重合性含フッ素化合物が低分子量である場合には、窒素気流を吹き付けて除去する方法が好ましい。重合性含フッ素化合物が高分子量である場合には、容易に蒸発しないため、重合性含フッ素化合物が残存する表面を有機溶媒で洗浄するのが好ましい。洗浄に用いる有機溶媒としては、重合性含フッ素化合物を溶解する溶媒が好ましい。該有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒;酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒;ヘキサン等の炭化水素系溶媒等が挙げられる。

[0055] 上記のようにして、基材の表面に親水性領域と、撥水性領域とを有する処理基材が提供される。親水性領域と撥水性領域は、水に対する接触角で区別できる。本明細書では該接触角は、実施例に記載する静滴法による測定値で表す。

[0056] 親水性領域の水に対する接触角は、50度以下が好ましく、40度以下がより好ましく、20度以下が特に好ましい。撥水性領域の水に対する接触角は、80度以上が好ましく、100度以上がより好ましく、110度以上が特に好ましい。

親水性領域の水に対する接触角と撥水性領域の水に対する接触角の差は50度以上であるのが好ましく、70度以上がより好ましく、80度以上が特に好ましい。

[0057] 本発明の処理基材における撥水性領域は、本発明の重合性含フッ素化合物を含む組成物を硬化させた撥水性の膜からなるため、水だけでなく有機溶剤に対しても撥液性を奏する。撥水性領域が有機溶剤に対して撥液性を奏するため、相対的に親水性領域は有機溶剤に対して親液性を奏する。

[0058] 親水性領域のヘキサデカンに対する接触角は、40度以下が好ましく、30度以下がより好ましく、20度以下が特に好ましい。撥水性領域のヘキサデカンに対する接触角は、40度以上が好ましく、50度以上がより好ましく、60度以上が特に好ましい。

親水性領域のヘキサデカンに対する接触角と撥水性領域のヘキサデカンに対する接触角の差は20度以上であるのが好ましく、30度以上がより好ましく、40度以上が特に好ましい。

[0059] 後述する機能性材料を含む液を塗布した場合、親水性領域と撥水性領域の接触角の差が大きいほど、撥水性領域と親水性領域にまたがった機能性材料を含む液は親水性領域に流れ込みやすくなり、機能性材料を含む液を乾燥させることで得られる機能性材料のパターンは撥水性領域と親水性領域とのパターンをより正確に再現できる。

また、親水性領域の接触角の絶対値が小さいほど、機能性材料を含む液は親水性領域で良く濡れ広がり、機能性材料を含む液を乾燥させることで得られる機能性材料のパターンの膜厚をより均一にすることができる。

[0060] 本発明において、基材としてプラスチック基板等のフレキシブル基板を用いた場合には、ロールツーロール法(Roll to Roll法)が実施できるように設置した複数のロールと、複数のロールの間に露光機を設置して基板への光照射を行うことにより、高スループットで処理基材を得ることができる。

[0061] ＜機能性材料のパターンが形成された部材＞

親水性領域と撥水性領域が所望のパターンを形成してなる処理基材を用いて、機能性材料のパターンが形成された部材を製造することができる。本発明の部材は、処理基材の表面に機能性材料を含む液を塗布して、処理基材のパターンを形成した親水性領域に該液を付着させる工程、ついで乾燥させることによって機能性材料のパターンを形成させる工程、必要に応じて、撥水性の膜を除去する工程によって製造できる。

[0062] 本発明の機能性材料のパターンが形成された部材は、例えば、図2に示すように下記の工程5、6、必要に応じて工程7によって製造できる。

工程5:処理基材9の表面に機能性材料を含む液11を塗布して(図2(e))、処理基材のパターンを形成した親水性領域7に該液11を付着させる工程(図2(f))。

工程6:ついで乾燥させることによって機能性材料12のパターンを形成させる工程(図2(g))。

工程7:ついで撥水性の膜4からなる撥水性領域8を除去する工程(図2(h))。

[0063] 工程5:

機能性材料としては、金属配線を形成する金属粒子分散ペースト、カラーフィルタを形成する色素材料、電子デバイス・有機ディスプレイを形成するセラミック材料、有機半導体材料等が挙げられる。

[0064] 機能性材料を含む液とは、機能性材料を水、有機溶剤、またはそれらの混合物に溶解または分散させた液体もしくは液状体をいう。本発明の処理基材の撥水性領域においては前述のとおり撥油性をも示すため、上記有機溶剤としては極性の低い有機溶剤も使用できる。有機溶剤としては、特に限定されず、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類;n－ペンタン、n－ヘキサン、n－ヘプタン、n－オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、ヘキサデカン、オクタデカン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン等の炭化水素類;エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系化合物;プロピレンカーボネート、γ－ブチロラクトン、N－メチル－2－ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、シクロヘキサノン等の極性化合物が上げられる。これらのうち、溶解性、分散性、それらの安定性の点で、好適な溶媒を選択することが好ましい。これらの有機溶媒は、単独で使用してもよく、2種以上の混合物として使用してもよい。

[0065] 液の塗布方法としては、スピンコート、ディップコート、ワイヤーバーコート、ブレードコート、ロールコート等の塗布方法、スクリーン印刷、インクジェット法等の特定領域への印刷方法が挙げられる。これらのうち、親水性領域と撥水性領域とからなるパターン上の親水性領域に選択的に塗布することが可能という点で、スクリーン印刷、インクジェット法が好ましい。

[0066] 工程6:

塗布後の基材を乾燥させ、工程5で用いた溶剤を除去することによって、機能性材料のパターンが形成された部材が得られる。乾燥は大気中または窒素気流中等で行

うことが好ましい。また、乾燥は室温または加熱下で行うのが好ましい。乾燥を加熱下で行う場合には、基材の材質の耐熱性によって温度および時間を適宜変更するのが好ましい。

[0067] 工程7:

機能性材料のパターンが形成された部材において、さらに撥水性の膜を除去したものは電子素子として有用である。撥水性の膜を除去するのは、該部材を電子素子として使用する場合に、撥水性の膜が素子の動作に影響するおそれがあるからである。

[0068] 撥水性の膜の除去には、アルカリ性水溶液を用いて洗浄することが好ましい。アルカリ性水溶液によって撥水性の膜が除去できる理由については定かでないが、本発明者らは以下のように考えている。本発明において、撥水性の膜には重合性含フッ素化合物の重合体が存在する。該重合体はR^F基とカルボキシ基を有する化合物がエステル結合により結合した構造(A)を持ち、該エステル結合はアルカリ性条件下に加水分解されて、R^F基を有するカルボン酸の塩およびアルコールを生成する。R^F基を有するカルボン酸の塩は水に溶解する。アルコールは重合体の一部であるが、多価アルコールであるため水に溶解しうる。アルカリ性水溶液としては、アルカリ金属水酸化物(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等)の水溶液もしくはメタノール溶液、テトラメチルアンモニウム水酸化物の水溶液もしくはメタノール溶液が挙げられるが、なかでも、水酸化ナトリウムの水溶液が好ましい。

[0069] このように除去しやすさの観点から、撥水性の膜の厚みは、薄いほうが好ましい。0.1～100nmが好ましく、0.1～50nmがより好ましく、0.1～10nmが特に好ましい。

実施例

[0070] 以下に実施例を挙げて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。

[0071] [例1]重合性含フッ素化合物(a)の合成

200mL三つ口フラスコにスクロース(1.0g)、トリエチルアミン(3.0g)および重合禁止剤としてヒドロキノン(10mg)をジメチルホルムアミドの50mLに溶解した。氷浴

下、スクロース1当量に対して4当量のアクリロイルクロリドをゆっくりと滴下した。1時間室温で撹拌した後、氷浴下、スクロース1当量に対して4当量のペルフルオロカルボン酸フッ化物$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$をゆっくりと滴下した。さらに室温で3時間撹拌し、100mLの蒸留水を加え、50mLのジクロロペンタフルオロプロパン(旭硝子社製、商品名AK－225、以下R225と略す。)を加えて抽出した。100mLの蒸留水で3回洗浄し、溶媒を留去して生成物を得た。

[0072] 生成物におけるアクリロイル基と$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CO$－基の比率(モル比)は1H－NMR、および^{19}F－NMRの内標分析により以下のように算出した。内部標準物質として1，3－ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンを用いた。アクリロイル基の含有量は、^1H－NMRにて内部標準物質のベンゼン環に結合したプロトン(4H)と5．9～6．5ppmのアクリロイル基のプロトン(3H)の積分比から求めた。また、$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CO$－基の含有量は、^{19}F－NMRにて内部標準物質のフッ素(6F)と$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CO$－基のフッ素の積分比から、それぞれの比率を算出した。比率の合計を原料である多価アルコールの水酸基の数とした値を表1に示した。

[0073] [例2～6]重合性含フッ素化合物(b)～(f)の合成

重合性含フッ素化合物(a)の合成において、多価アルコールの種類、アクリロイルクロライドの量、ペルフルオロカルボン酸フッ化物の種類および量を表1のように変更した以外は同様にして、重合性含フッ素化合物(b)～(f)を得た。

[0074] [表1]

例	化合物	多価アルコール	CH2=CHCOCl 当量	R^FCOF 種類	R^FCOF 当量	生成物における$CH_2=CHCO$基とR^F基の比率（モル比）
1	a	スクロース	4	x	4	4．2：3．8
2	b	スクロース	5	x	3	5．3：2．7
3	c	スクロース	6	x	2	6．1：1．9
4	d	スクロース	3	y	5	3．4：4．6
5	e	スクロース	6	y	2	6．0：2．0
6	f	ソルビトール	3	x	3	2．9：3．1

[0075] なお、表1において、ペルフルオロカルボン酸フッ化物は以下の意味を示す。

x：$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$、

y：$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COF$。

[0076] [例7]組成物の調製

サンプル瓶に溶媒としてイソプロパノール(以下IPAと略す)(2．5g)をとり、光重合開始剤(IRGACURE 907、チバ・ガイギー社製)の1%IPA溶液(0．06g)を加えた。これに重合性含フッ素化合物(a)の10%溶液(0．1g、溶媒:IPA)を加えた。サンプル瓶を数回振って溶液を混合させ、組成物(a1)を調製した。これを塗布溶液として、以下の工程において使用した。

[0077] [例8～16]組成物の調製

組成物1の調整において、重合性含フッ素化合物の種類および溶媒、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート溶液の添加の有無を表2のように変更した以外は同様にして、表2に記載の各組成物を得た。なお、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート溶液の添加とは、組成物を調製にあたり、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(以下DPHAと略す)の1%IPA溶液(0．2g)をさらに加えたことを意味する。

[0078] [表2]

例	組成物	化合物／溶媒	ＤＰＨＡ添加
7	ａ１	ａ／ＩＰＡ	なし
8	ａ２	ａ／ＩＰＡ	有
9	ｂ１	ｂ／ＩＰＡ	なし
１０	ｂ２	ｂ／ＩＰＡ	有
１１	ｃ１	ｃ／ＩＰＡ	なし
１２	ｃ２	ｃ／ＩＰＡ	有
１３	ｄ１	ｄ／Ｒ２２５	有
１４	ｅ１	ｅ／Ｒ２２５	なし
１５	ｅ２	ｅ／Ｒ２２５	有
１６	ｆ１	ｆ／Ｒ２２５	有

[0079] [例17]処理基材の作製

(基板の洗浄)

5cm四方のシリコンウェハをエタノールで洗浄後、UV／O_3洗浄した。

(組成物の塗布)

例7で作製した組成物a1を洗浄後のシリコンウェハにスピンコート(3000rpm、20秒)して、塗膜を形成した。

(光照射)

得られた塗膜の表面に、窒素雰囲気下、膜側から、開孔パターン(2．5cm×5cm)を有するフォトマスクを介して、超高圧水銀ランプを用いて照射した。下記に示す光照射条件のうち、条件1を採用した。

条件1:365nmを85mW／cm^2の強度で30秒間照射。

条件2:365nmを50mW／cm^2の強度で10秒間照射。

(基材の洗浄)

光照射後の基材を、IPAでリンスした後、エタノールでリンスし、窒素気流で乾燥したものを処理基材とした。

[0080] [例18～28]処理基材の作製

例17の処理基材の作製において、塗布する組成物、光照射条件を表3のように変更した以外は同様にして、各処理基材を得た。

[0081] 例17～28において作製された処理基材について、以下の評価を行った。

(接触角の測定)

処理基材の表面の水およびヘキサデカンに対する接触角を測定した。水に対する接触角は、静滴法により、JIS R3257「基板ガラス表面のぬれ性試験方法」に準拠して、基材上の測定表面の3ケ所に水滴を載せ、各水滴について測定した。液滴は2μL／滴であり、測定は20℃で行った。接触角は、3測定値の平均値(n＝3)で示す。ヘキサデカンに対する接触角も同じ方法で行った。結果を表3に示す。

[0082] (アルカリ水溶液による撥水性の膜の除去)

処理基材を水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、撥水性の膜の除去の程度を以下のように評価した。結果を表3に示す。

◎:0．1mol／L水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、水に対する接触角が10度以下になった場合、

○:1．0mol／L水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、水に対する接触角が10度以下になった場合、

×:1．0mol／L水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、水に対する接触角が10度以下にならなかった場合。

[0083] [表3]

例	組成物	光照射条件	接触角（度）				撥水膜の除去性
			水		ヘキサデカン		
			照射部	遮光部	照射部	遮光部	
17	a 1	1	108	17	61	24	◎
18	a 1	2	102	17	46	25	◎
19	a 2	1	104	32	62	29	◎
20	a 2	2	105	31	58	18	◎
21	b 1	1	102	7	59	19	◎
22	b 2	1	102	11	60	25	◎
23	c 1	1	98	28	49	16	◎
24	c 2	1	98	32	45	10	◎
25	d 1	1	111	12	62	18	○
26	e 1	1	108	25	58	12	○
27	e 2	1	108	31	60	18	○
28	f 1	1	105	23	59	22	◎

[0084] 例17～28において、親水性領域と撥水性領域とを有する処理基材の形成が確認された。組成物にDPHAを添加しない例17と例18では、光照射量の多い例17が光照射量の少ない例18に比べ、光照射部のヘキサデカンに対する接触角が高く、組成物にDPHAを添加した例19と例20では光照射量の影響が少ないことがわかる。

[0085] [例29]（比較例）

例17において、組成物a1を塗布する代わりに$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$を用いた以外は同様の方法により、処理基材を作製した。接触角を測定したが、撥水性は全く見られなかった。

[0086] [例30]撥水親水パターンの形成された処理基材の作製

光照射の際に10μmL／Sのフォトマスクを用いた以外は例17と同様の操作を行い、親水性領域と撥水性領域のパターンを有する処理基板を得た。

サンプル表面をSEMにより観察した。写真を図2に示す。幅10μmの明暗パターンの形成が確認された。撥水性領域の膜厚をAFMにより測定したところ、6～11nmであり、10点の平均値は8．3nmであった。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明によれば、大規模な設備、真空装置および高エネルギー光源を用いることなく親水性領域と撥水性領域とからなる微細なパターンを形成できる。該パターン面に、インクジェットを利用して機能性インクを噴射した場合には、親水性領域にのみ

機能性インクが保持され、撥水性領域には保持されないことから、基材を機能性インクでパターニングできる。また本発明は電子デバイスの回路形成にも応用できる。また、撥水親水パターンを有する薄膜は、親水性領域に機能性インクを含ませ、別の基材に転写することもできる。

なお、2006年8月11日に出願された日本特許出願2006－219780号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[1] 多価アルコールの誘導体であって、1分子内に、1個以上の下記構造(A)と、1個以上の下記構造(B)とを有することを特徴とする重合性含フッ素化合物。

構造(A):多価アルコールの水酸基の1個に、R^F基とカルボキシ基を有する化合物がエステル結合により結合した構造。ただし、R^F基は、エーテル性酸素原子を含んでいてもよいフルオロアルキル基、またはエーテル性酸素原子を含んでいてもよいフルオロアルケニル基を示す。

構造(B):多価アルコールの水酸基の1個に、エチレン性二重結合とカルボキシ基を有する化合物がエステル結合により結合した構造またはエチレン性二重結合とイソシアネート基を有する化合物がウレタン結合により結合した構造。

[2] 多価アルコールが糖類または糖誘導体である請求項1に記載の重合性含フッ素化合物。

[3] 構造(A)は$-CF_2COO-$結合または$-CF(CF_3)COO-$結合を有する請求項1または2に記載の重合性含フッ素化合物。

[4] 3個以上の構造(B)を有する請求項1～3のいずれかに記載の重合性含フッ素化合物。

[5] 請求項1～4のいずれかに記載の重合性含フッ素化合物と光重合開始剤とを含むことを特徴とする組成物。

[6] 4個以上の重合性官能基を有する多官能性化合物(ただし、多官能性化合物は前記重合性含フッ素化合物以外の化合物である。)を含む請求項5に記載の組成物。

[7] 基材の表面に親水性領域と撥水性領域とを有する処理基材であって、前記撥水性領域が請求項5または6に記載の組成物を硬化させた撥水性の膜からなることを特徴とする処理基材。

[8] 親水性領域の水に対する接触角と撥水性領域の水に対する接触角の差が50度以上である請求項7に記載の処理基材。

[9] 親水性領域のヘキサデカンに対する接触角と撥水性領域のヘキサデカンに対する接触角の差が20度以上である請求項7または8に記載の処理基材。

[10] 撥水性の膜の厚みが0．1～100nmである請求項7～9のいずれかに記載の処理

基材。

[11] 親水性領域と撥水性領域が所望のパターンを形成してなる請求項7～10のいずれかに記載の処理基材。

[12] 親水性の表面を有する基材の該表面に請求項5または6に記載の組成物を含む塗膜を形成する工程、

ついで該塗膜の表面の一部に光を照射して組成物を硬化させ撥水性の膜を形成する工程、

ついで基材の表面に存在する未硬化の組成物を除去して親水性の表面を露出させる工程、

を含むことを特徴とする、基材の表面に親水性領域と撥水性領域とを有する処理基材の製造方法。

[13] 親水性の表面を有する基材が、表面の親水化処理により得た基材である、請求項12に記載の製造方法。

[14] 200nm以上の波長を有する光を照射する、請求項13に記載の製造方法。

[15] 請求項11に記載の処理基材の表面に機能性材料を含む液を塗布して、処理基材のパターンを形成した親水性領域に該液を付着させる工程、

ついで乾燥させることによって機能性材料のパターンを形成させる工程、

を含むことを特徴とする、機能性材料のパターンが形成された部材の製造方法。

[16] 請求項11に記載の処理基材の表面に機能性材料を含む液を塗布して、処理基材のパターンを形成した親水性領域に該液を付着させる工程、

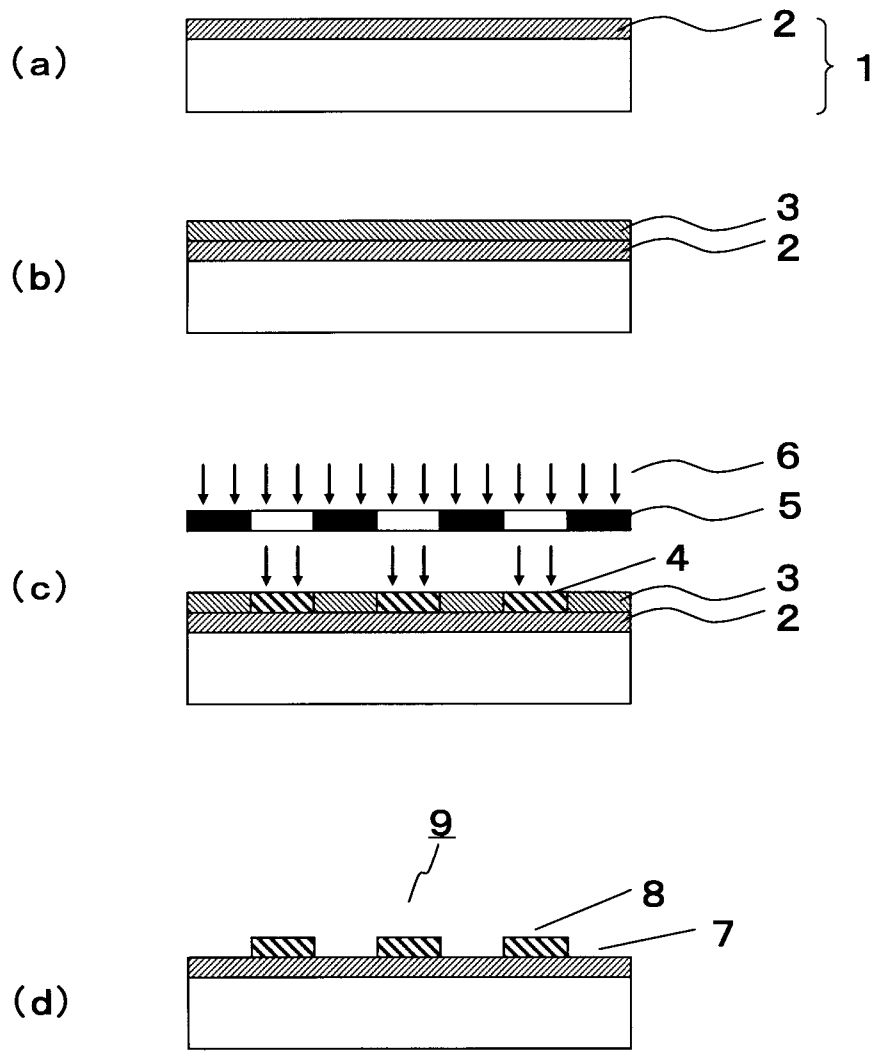
ついで乾燥させることによって機能性材料のパターンを形成させる工程、

ついで撥水性の膜を除去する工程、

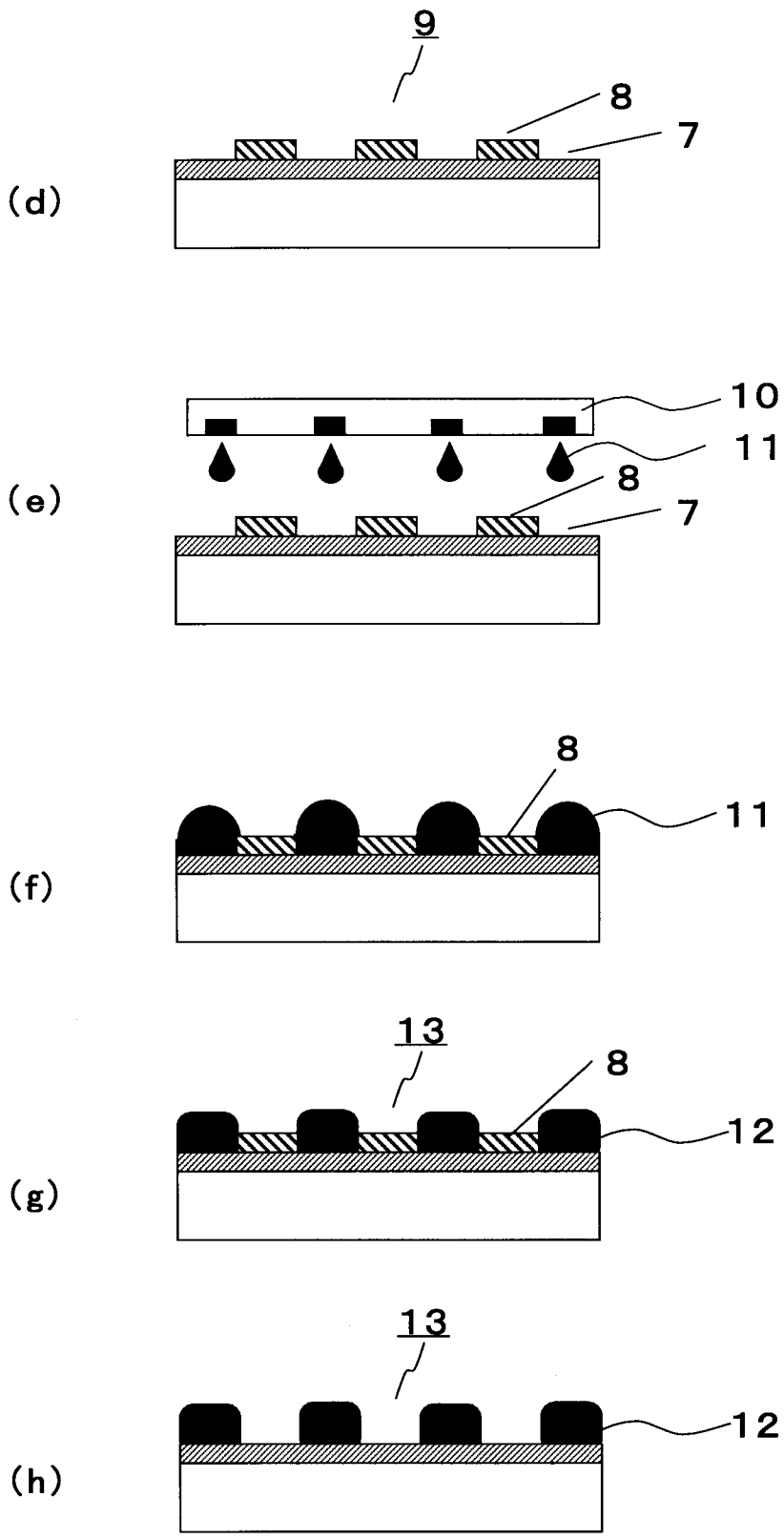
を含むことを特徴とする、機能性材料のパターンが形成された部材の製造方法。

[17] アルカリ性水溶液を用いて洗浄することにより撥水性の膜を除去する請求項16に記載の部材の製造方法。

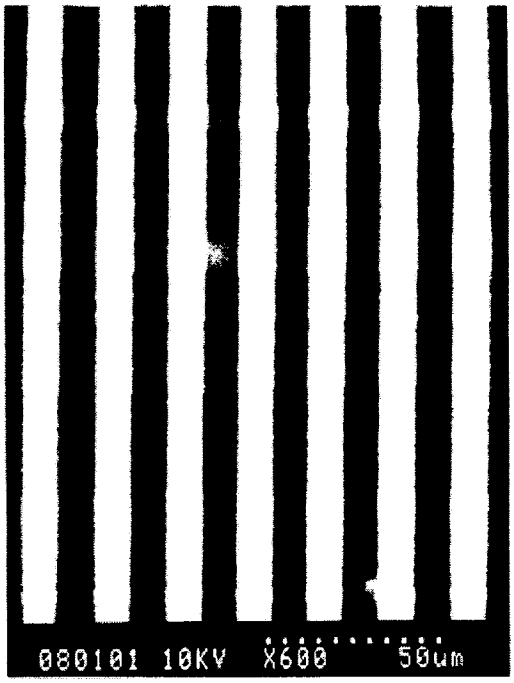
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/065773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F20/24(2006.01)i, *C07C69/33*(2006.01)i, *C07C69/653*(2006.01)i, *C09K3/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F20/00-20/70, C08F120/00-120/70, C08F220/00-220/70, C07C69/00-69/96, C09K3/00, C09D133/00-133/26, G03F7/00-7/42

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 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L, CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 61-22048 A (Hoechst AG.), 30 January, 1986 (30.01.86), Claims 1 to 11; page 4, upper right column, lines 5 to 9; page 6, lower right column, formula (I) & EP 167779 A2 & US 5085975 A	1-17
A	WO 2005/049667 A1 (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 02 June, 2005 (02.06.05), Claims 1 to 8 & EP 1698644 A1 & US 2007/0066779 A1	1-17
A	JP 9-157326 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 17 June, 1997 (17.06.97), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 October, 2007 (23.10.07)	06 November, 2007 (06.11.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/065773

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-231647 A (Sharp Corp., Nippon Kayaku Co., Ltd.), 10 September, 1996 (10.09.96), Claims 1 to 4; particularly, Claim 1, formula (VI) & US 5624974 A	1-17
A	JP 4-221344 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 11 August, 1992 (11.08.92), Claims 1 to 2 (Family: none)	1-17

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０６５７７３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F20/24(2006.01)i, C07C69/33(2006.01)i, C07C69/653(2006.01)i, C09K3/00(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.　C08F20/00－20/70, C08F120/00－120/70, C08F220/00－220/70, C07C69/00－69/96, C09K3/00, C09D133/00－133/26, G03F7/00－7/42

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	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７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）

ＷＰＩ／Ｌ
ＣＡＳ　ＯＮＬＩＮＥ

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　６１－２２０４８　Ａ(ﾍｷｽﾄ・ｱｸﾁｴﾝｹﾞｾﾞﾙｼｬﾌﾄ) １９８６．０１．３０,特許請求の範囲第1～11項, 第4頁右上欄第5～9行,第6頁右下欄の式(I) ＆ＥＰ　１６７７７９　Ａ２＆ＵＳ　５０８５９７５　Ａ	1－17
Ａ	ＷＯ　２００５/０４９６６７　Ａ１(大日本ｲﾝｷ化学工業株式会社) ２００５．０６．０２,請求の範囲1～8 ＆ＥＰ　１６９８６４４　Ａ１＆ＵＳ　２００７/００６６７７９　Ａ1	1－17

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２３．１０．２００７	国際調査報告の発送日 ０６．１１．２００７
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）　４Ｊ　９４５６ 前田　孝泰 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ａ	ＪＰ　９－１５７３２６　Ａ(日本化薬株式会社) １９９７．０６．１７,請求項1～3(ファミリーなし)	1－17
Ａ	ＪＰ　８－２３１６４７　Ａ(ｼｬｰﾌﾟ株式会社、日本化薬株式会社) １９９６．０９．１０,請求項1～4,特に請求項1中の式(VI) ＆ＵＳ　５６２４９７４　Ａ	1－17
Ａ	ＪＰ　４－２２１３４４　Ａ(徳山曹達株式会社) １９９２．０８．１１,請求項1～2(ファミリーなし)	1－17