

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4138050号
(P4138050)

(45) 発行日 平成20年8月20日 (2008. 8. 20)

(24) 登録日 平成20年6月13日 (2008. 6. 13)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/038 (2006. 01)
H O 1 L 21/027 (2006. 01)G O 3 F 7/038 5 O 1
H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 7 (全 130 頁)

(21) 出願番号 特願平9-233815
(22) 出願日 平成9年8月29日 (1997. 8. 29)
(65) 公開番号 特開平10-90896
(43) 公開日 平成10年4月10日 (1998. 4. 10)
審査請求日 平成16年8月27日 (2004. 8. 27)
(31) 優先権主張番号 705479
(32) 優先日 平成8年8月29日 (1996. 8. 29)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 596170170
ゼロックス コーポレイション
XEROX CORPORATION
アメリカ合衆国 コネチカット州 スタン
フォード、ロング・リッジ・ロード 80
O
(74) 代理人 100079049
弁理士 中島 淳
(74) 代理人 100084995
弁理士 加藤 和詳
(72) 発明者 ティモシー ジェイ. フラー
アメリカ合衆国 14534-4023
ニューヨーク州 ピッツフォード レイル
ロード ミルズ ロード 67

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー組成物及びそのポリマーの製造方法

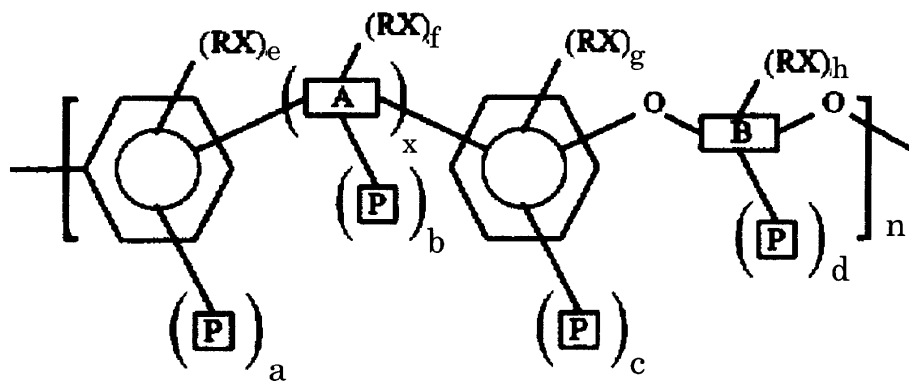
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ハロアルキル置換基を有するモノマー繰り返し単位と、感光性供与置換基を有するモノマー繰り返し単位とを含むポリマーを含む組成物であって、前記感光性供与置換基は前記ポリマーが化学線にさらされたときに架橋又は鎖延長を可能にするものであり、前記ポリマーが以下の一般式のいずれかで表され、前記感光性供与置換基が不飽和エステル基、エーテル基、アルキルカルボキシメチレン基又はこれらの混合であるポリマー組成物。

一般式

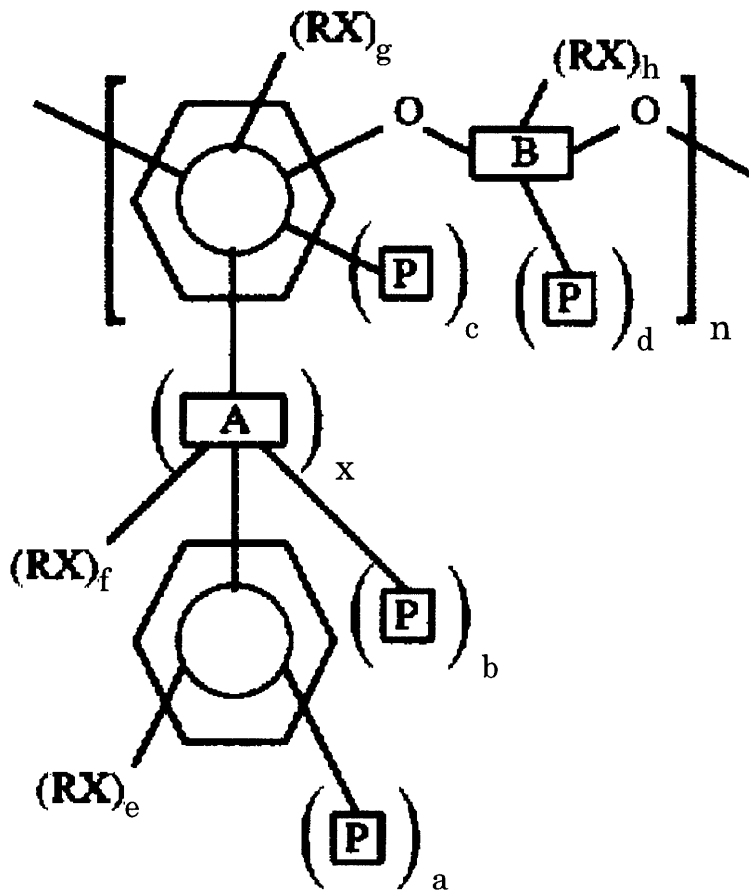
【化 1】



10

又は

【化 2】



20

30

40

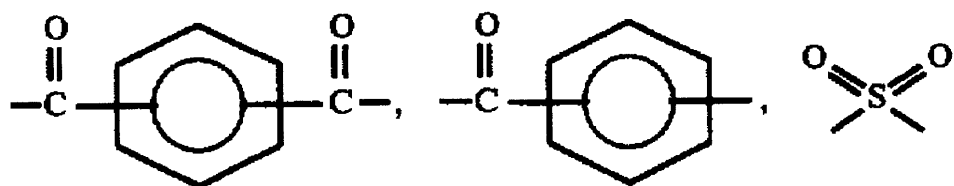
(式中、 x は 0 又は 1 の整数であり、 P は前記ポリマーに感光性を供与する官能基であって不飽和エステル基、エーテル基、アルキルカルボキシメチレン基、またはこれらの混合の中から選ばれ、 RX はハロゲン原子で置換された置換基であってアルキル基、置換アルキル基、アリアルアルキル基および置換アリアルアルキル基からなる群から選択される置換基であり、 a 、 b 、 c 、及び d はそれぞれ 0 乃至 4 の整数であり、前記ポリマーは a 、 b 、 c 、及び d の少なくとも 1 つが 1 以上であるモノマー繰り返し単位を含み、 e 、 f 、 g 、及び h はそれぞれ 0 乃至 4 の整数であり、前記ポリマーは e 、 f 、 g 、及び h の少なくとも 1 つが 1 以上であるモノマー繰り返し単位を含み、 $a + e$ は 4 以下であり、 $b +$

50

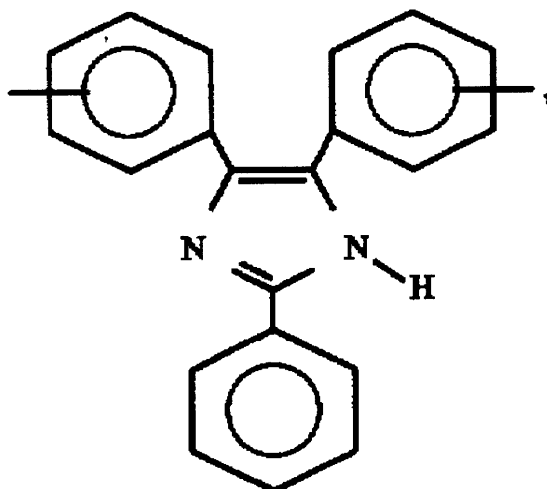
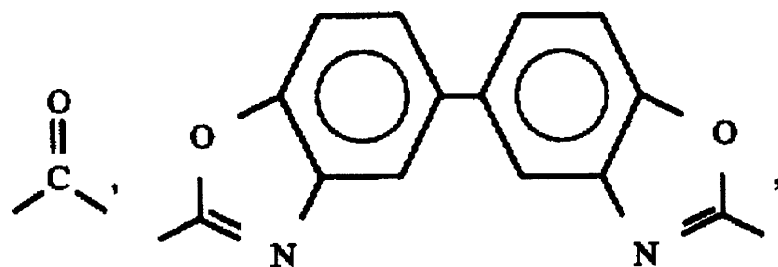
f は 4 以下であり、c + g は 4 以下であり、d + h は 4 以下であり、n はモノマー繰り返し単位の数を表す整数であり、

A は以下の構造式又はこれらの混合であり、

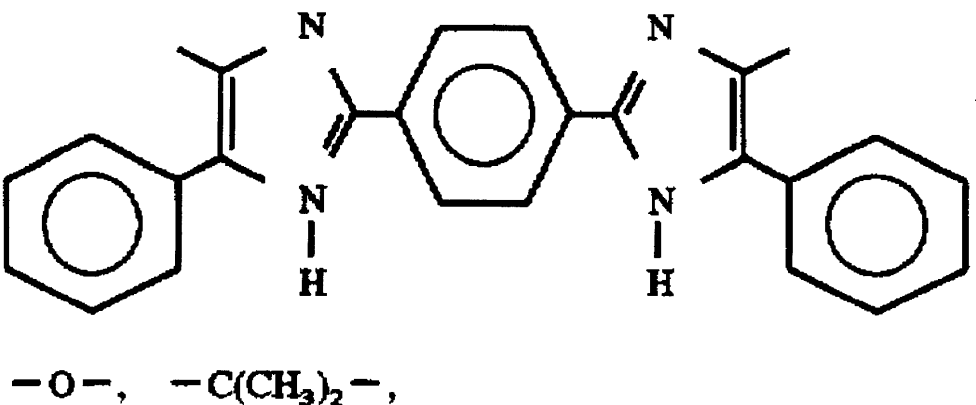
【化 3】



10

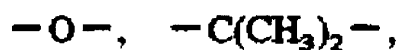


20



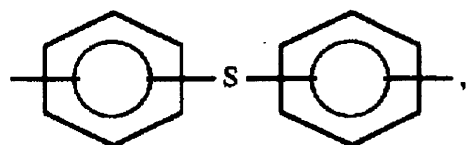
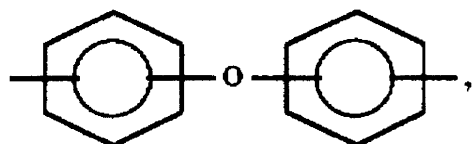
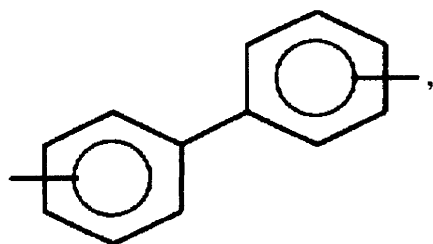
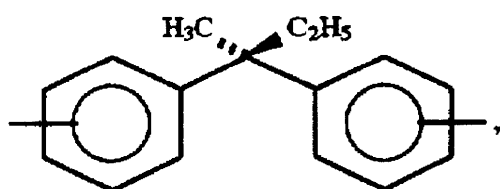
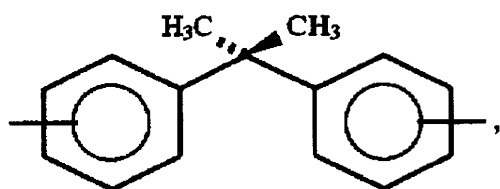
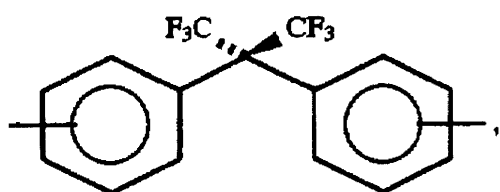
40

【化 4】



B は以下の構造式又はこれらの混合であり、

【化 5】

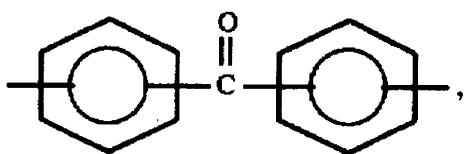
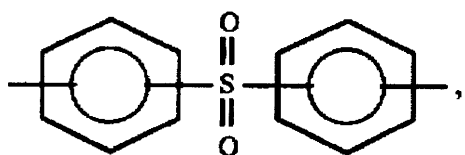


10

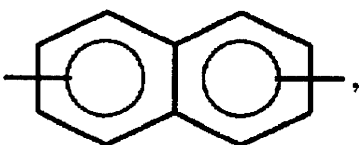
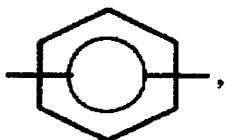
20

30

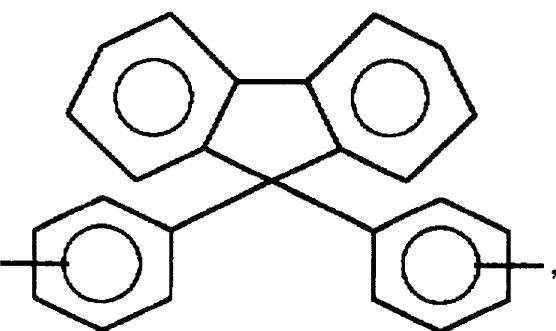
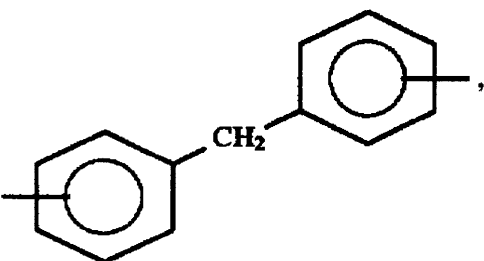
【化 6】



10

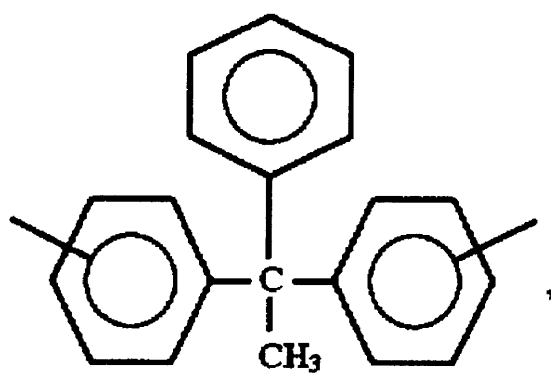
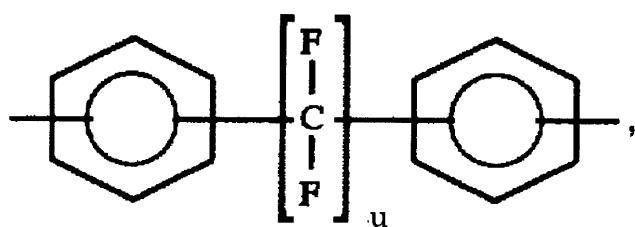
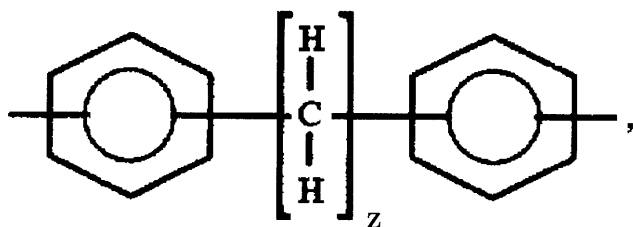
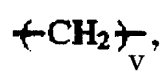


20



30

【化 7】



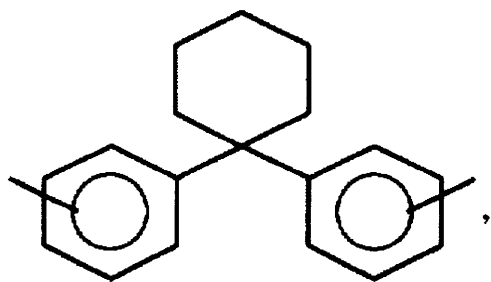
10

20

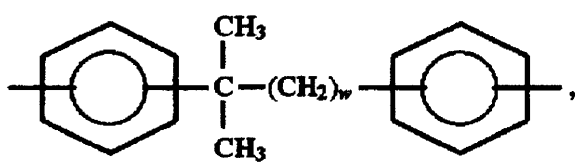
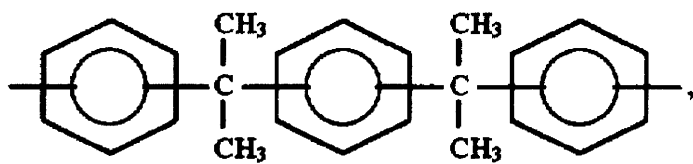
30

40

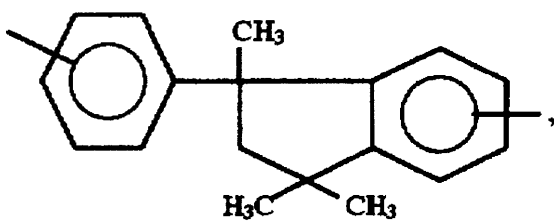
【化 8】



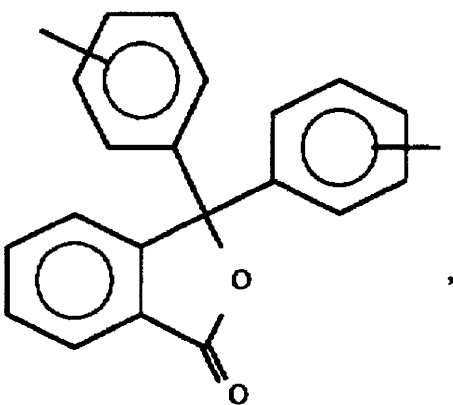
10



20

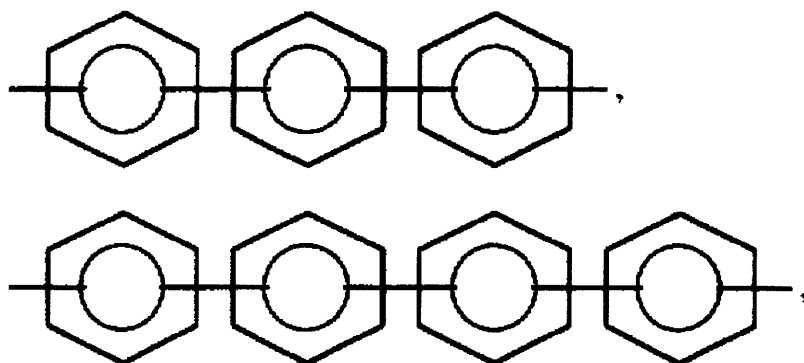


30



40

【化 9】



10

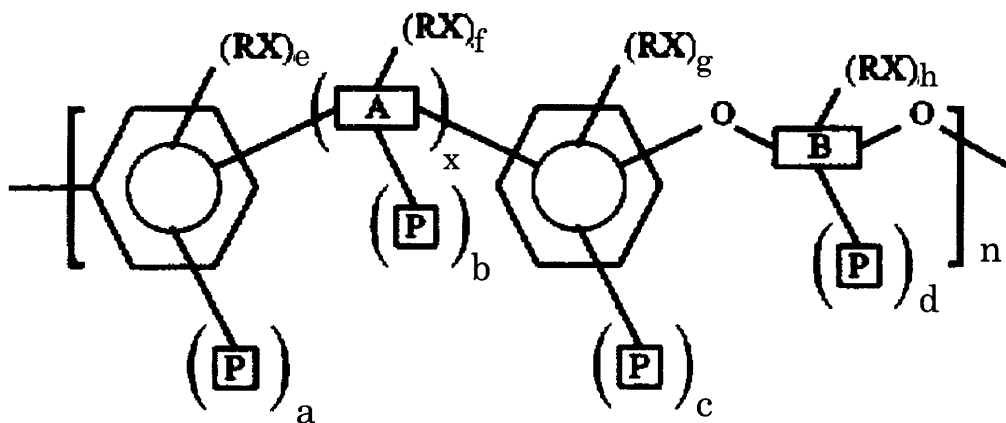
以上の式中、 v は 1 ~ 20 の整数であり、 z は 2 ~ 20 の整数であり、 u は 1 ~ 20 の整数であり、 w は 1 ~ 20 の整数である。

【請求項 2】

以下の一般式で表される架橋又は鎖延長ポリマーを含む組成物であって、前記ポリマーは架橋または鎖延長前において次の化学式のいずれかで表され、前記架橋又は鎖延長は、ポリマーのモノマー繰り返し単位に含まれると共にポリマーにおいて架橋又は鎖延長を形成するハロアルキル基と、ポリマーのモノマー繰り返し単位に含まれると共に化学線にさらされたときにポリマーにおいて架橋又は鎖延長を形成する感光性供与置換基とによって生じ、前記感光性供与置換基が不飽和エステル基であるポリマー組成物。

20

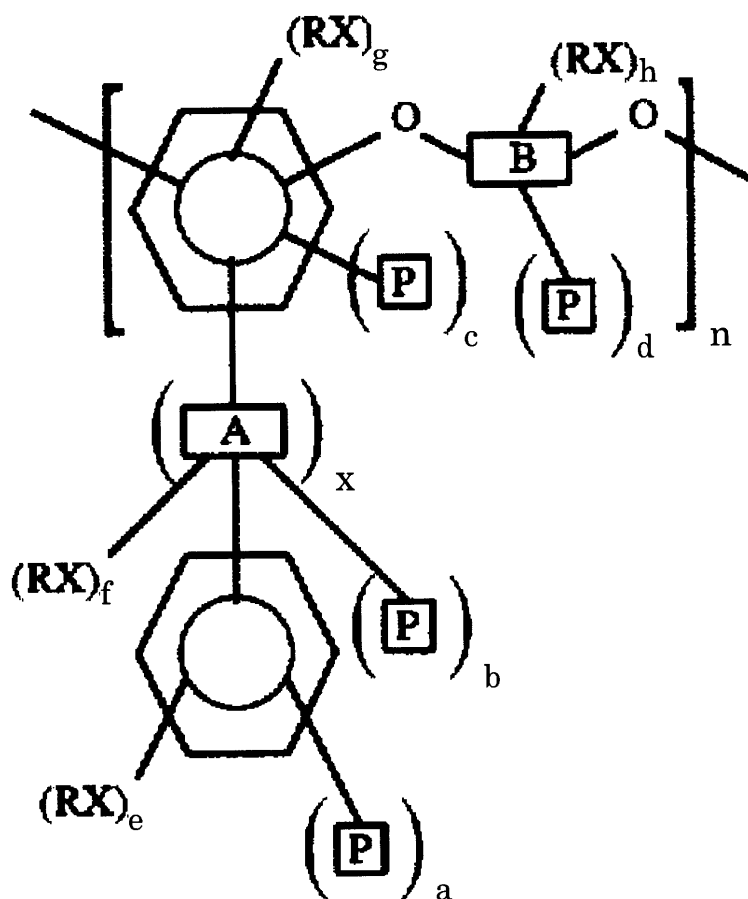
【化 10】



30

又は

【化 1 1】



10

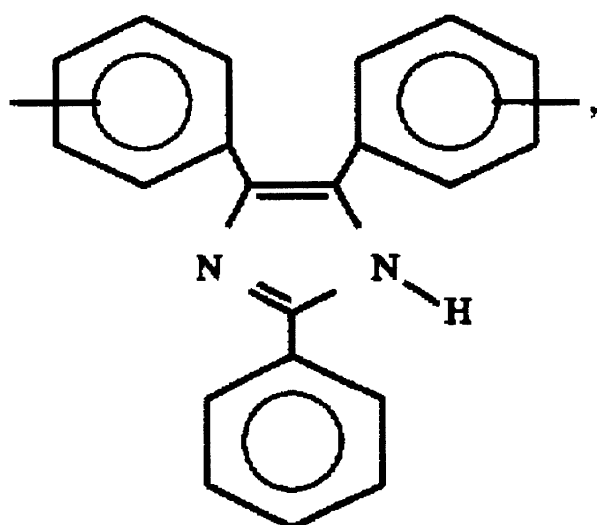
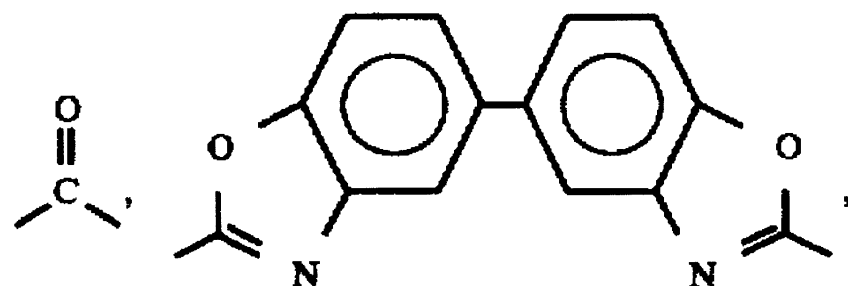
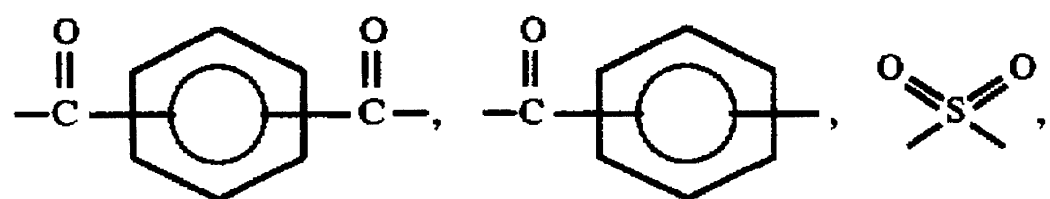
20

(式中、 x は0又は1の整数であり、 P は前記ポリマーに感光性を供与する官能基であって不飽和エステル基、エーテル基、アルキルカルボキシメチレン基、またはこれらの混合の中から選ばれ、 RX はハロゲン原子で置換された置換基であってアルキル基、置換アルキル基、アリールアルキル基および置換アリールアルキル基からなる群から選択される置換基であり、 a 、 b 、 c 、及び d はそれぞれ0乃至4の整数であり、前記ポリマーは a 、 b 、 c 、及び d の少なくとも1つが1以上であるモノマー繰返し単位を含み、 e 、 f 、 g 、及び h はそれぞれ0乃至4の整数であり、前記ポリマーは e 、 f 、 g 、及び h の少なくとも1つが1以上であるモノマー繰返し単位を含み、 $a + e$ は4以下であり、 $b + f$ は4以下であり、 $c + g$ は4以下であり、 $d + h$ は4以下であり、 n はモノマー繰返し単位の数を表す整数であり、

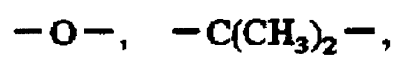
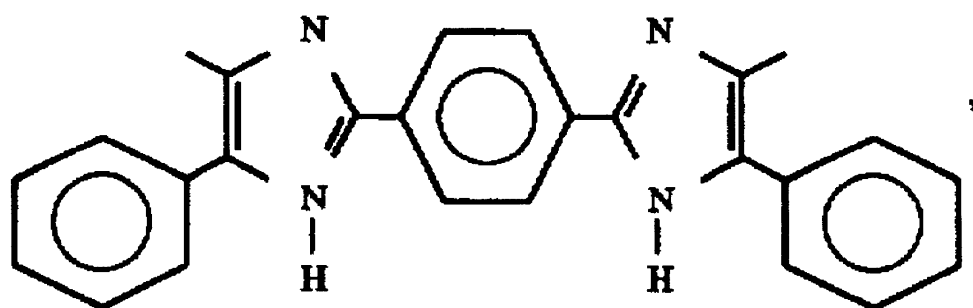
30

A は以下の構造式又はこれらの混合であり

【化 1 2】

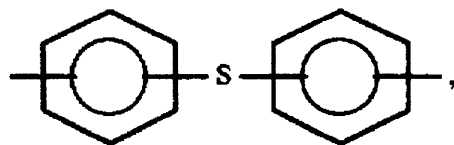
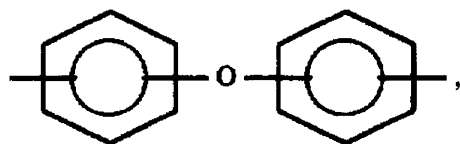
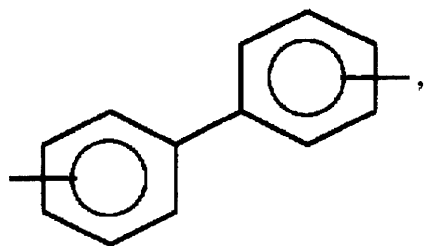
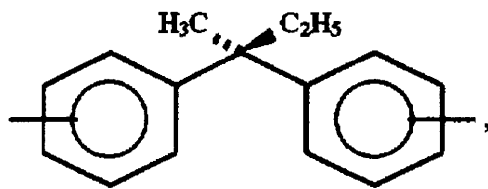
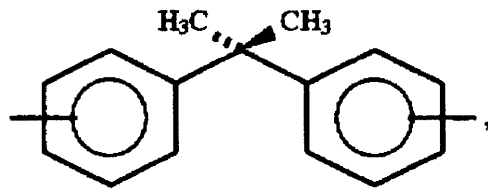
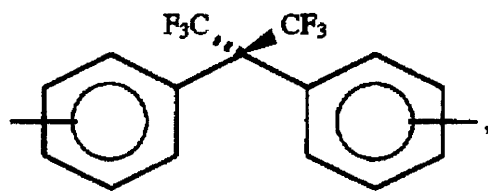


【化 1 3】



B は以下の構造式又はこれらの混合であり、

【化 1 4】

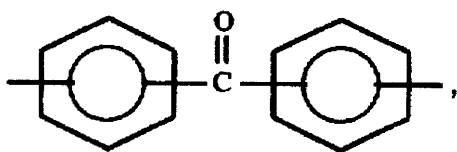
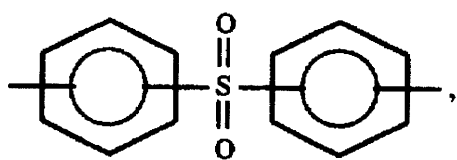


10

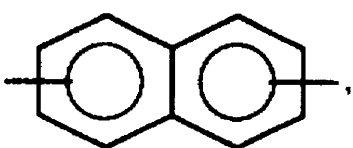
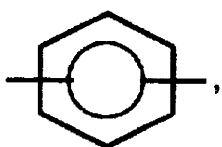
20

30

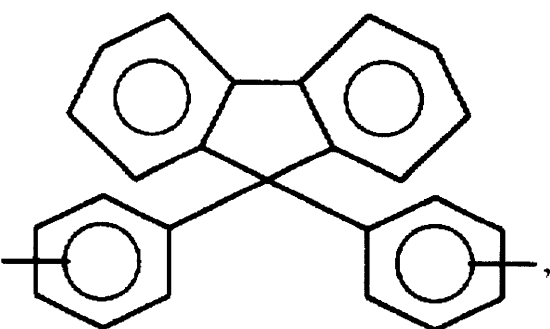
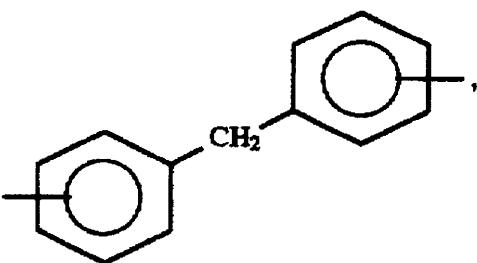
【化 1 5】



10

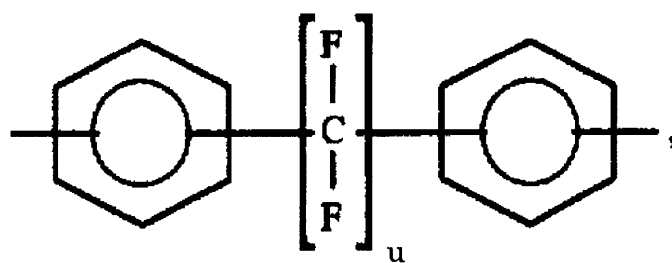
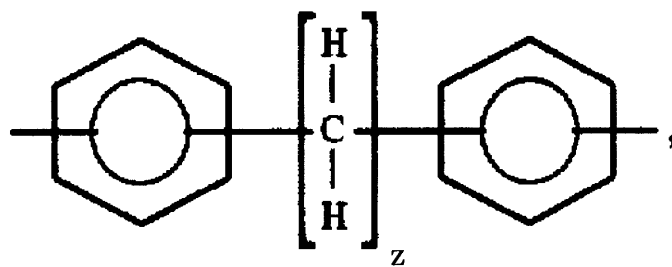
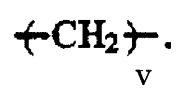


20

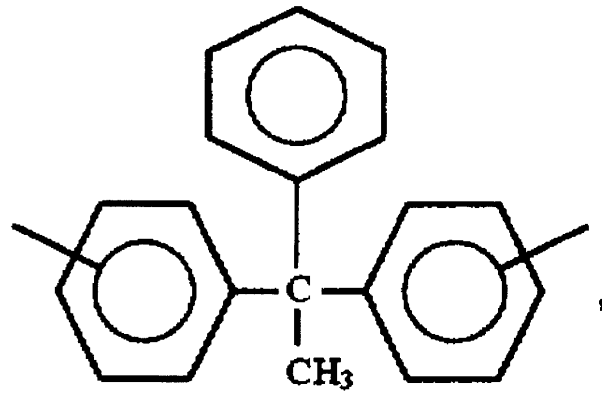


30

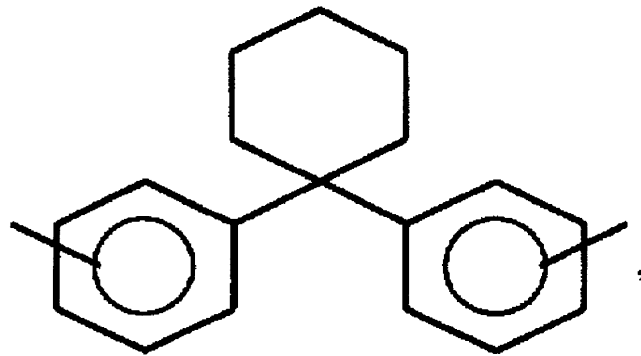
【化 1 6】



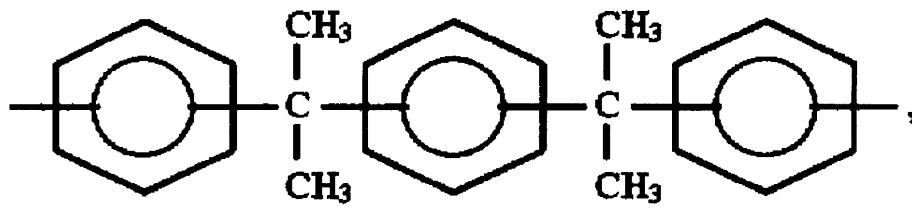
【化 1 7】



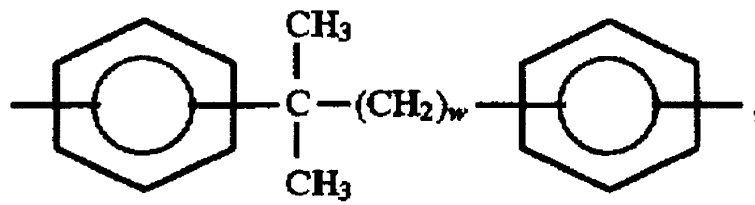
10



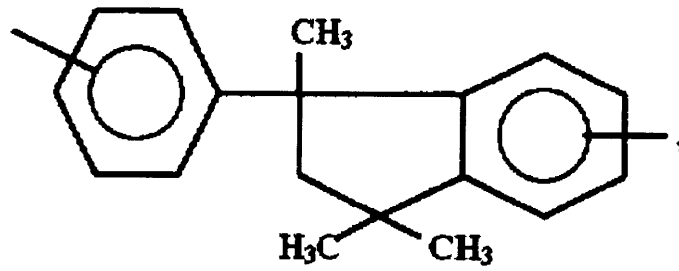
20



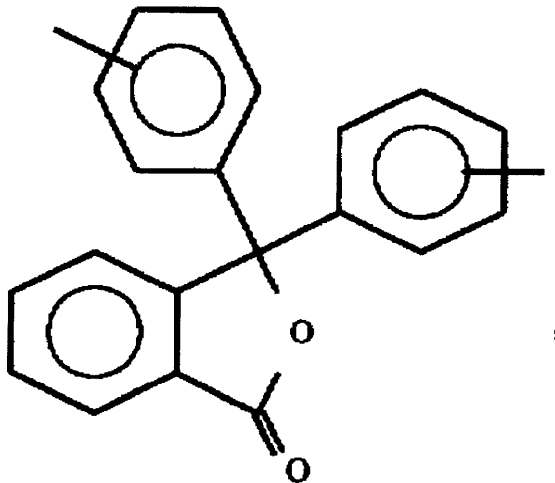
30



【化 18】

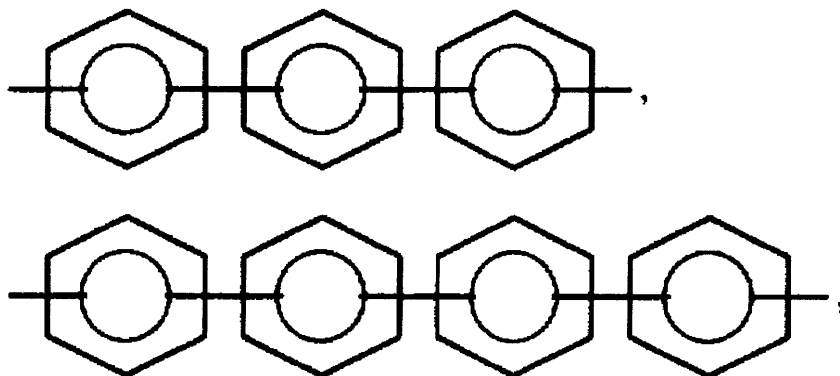


10

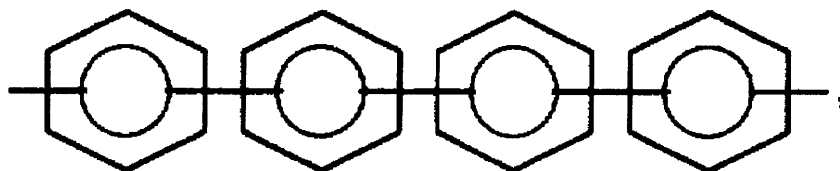


20

【化 19】



30



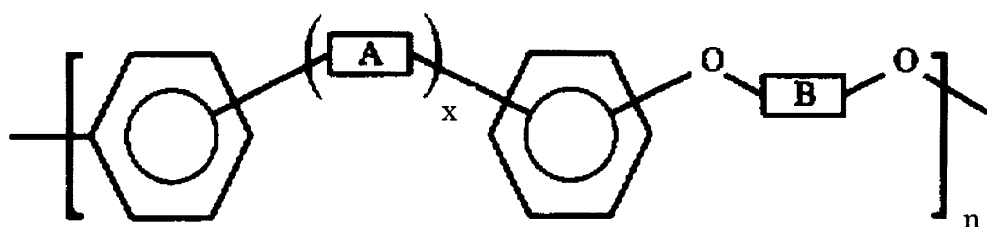
式中、 v は 1 ~ 20 の整数であり、 z は 2 ~ 20 の整数であり、 u は 1 ~ 20 の整数であり、 w は 1 ~ 20 の整数である。）

【請求項 3】

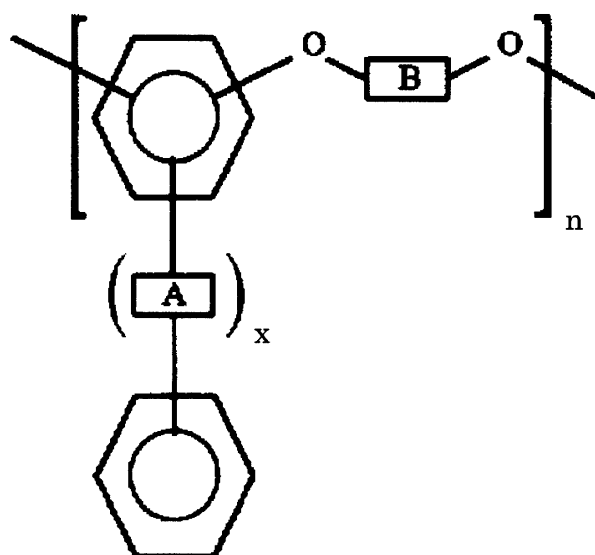
40

以下の一般式のいずれかで表されるポリマーのモノマー繰り返し単位にハロアルキル置換基、及び、化学線にさらされたときに架橋又は鎖延長を可能にする感光性供与置換基をそれぞれ導入して得られるポリマーであって、前記感光性供与置換基は不飽和エステル基、エーテル基、アルキルカルボキシメチレン基又はこれらの混合であるポリマーと、光開始剤とを含むポリマー組成物。

【化 2 0】



又は

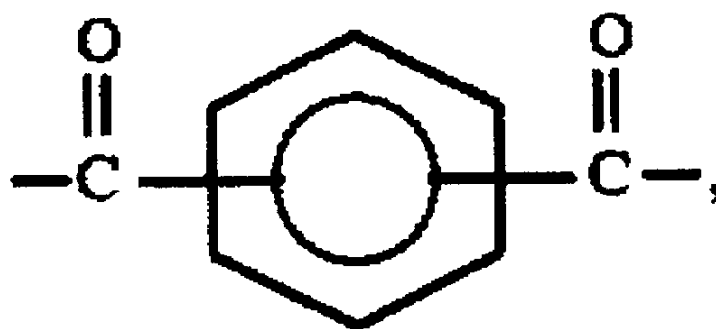


(式中、 x は 0 又は 1 の整数であり、 n はモノマー繰返し単位の数を表す整数であり、
 A は以下の構造式又はこれらの混合であり、

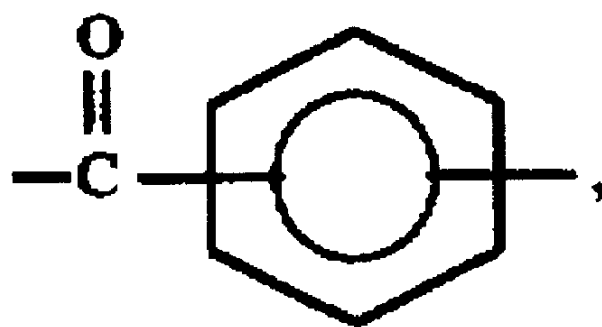
10

20

【化 2 1】



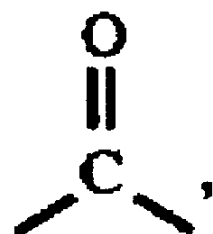
10



20

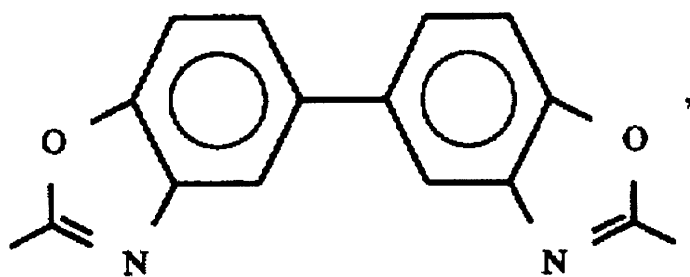


30

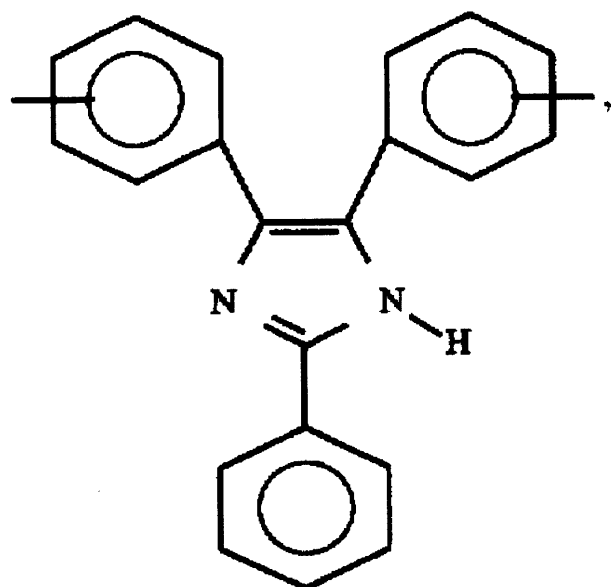


40

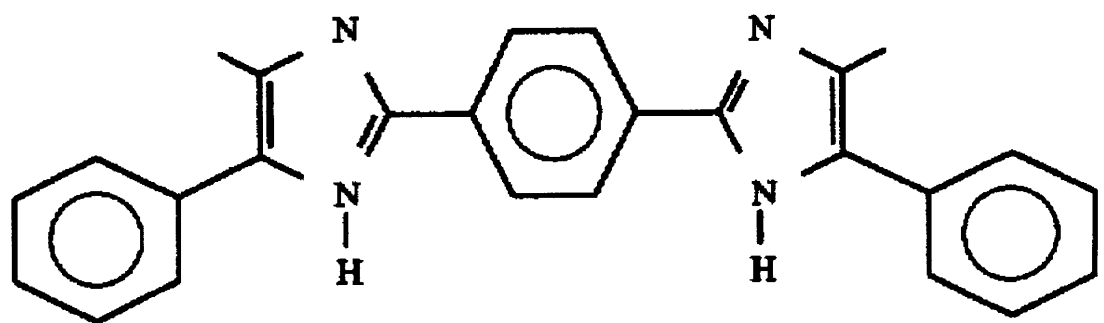
【化 2 2】



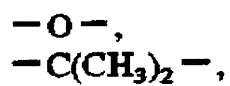
10



20

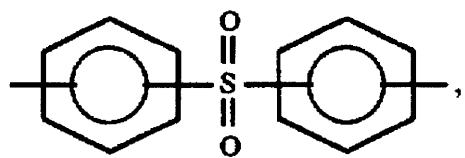
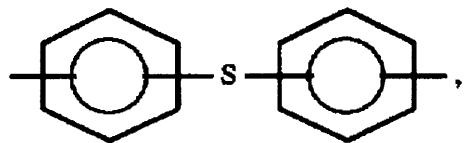
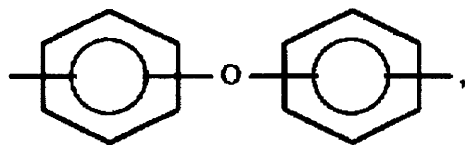
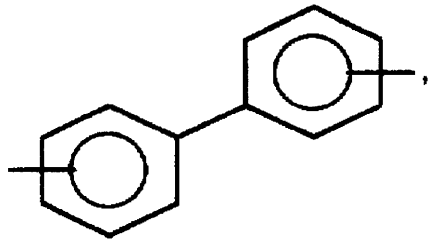
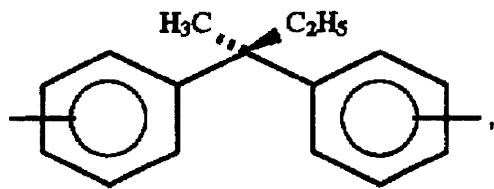
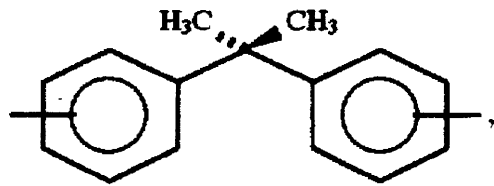
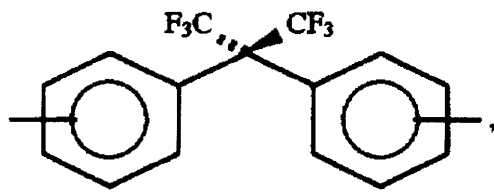


30



B は以下の構造式又はこれらの混合であり，

【化 2 3】



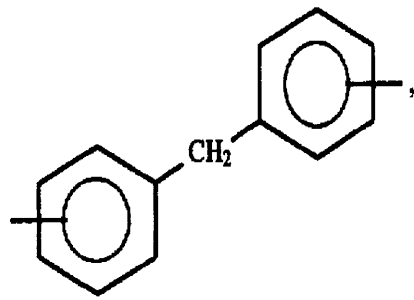
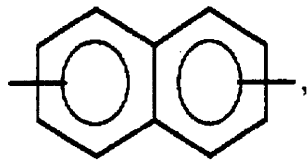
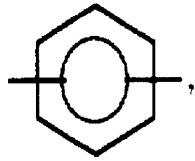
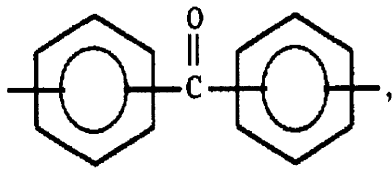
10

20

30

40

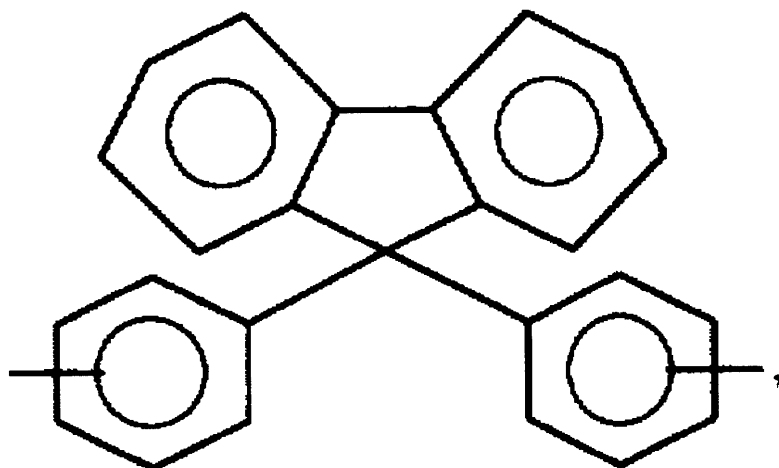
【化 2 4】



10

20

【化 2 5】

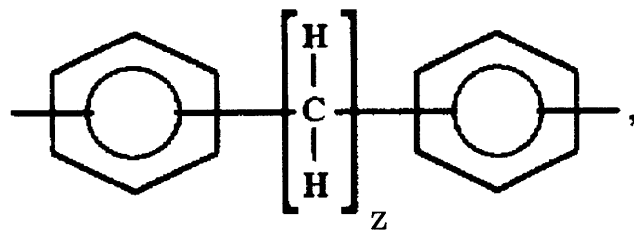


30

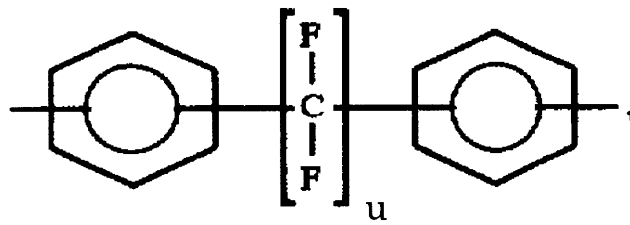
40



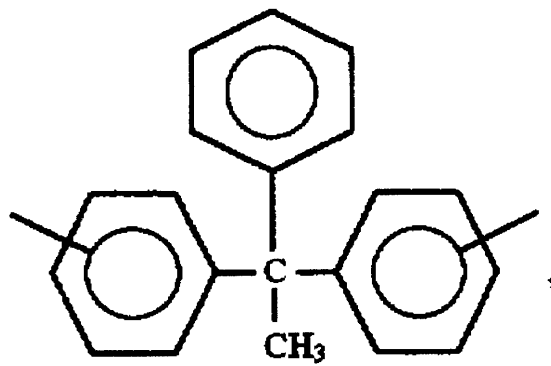
【化 2 6】



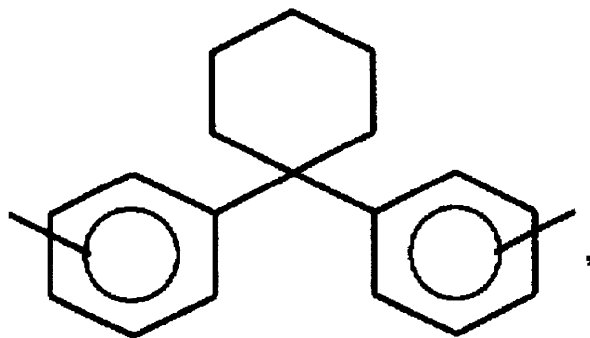
10



【化 2 7】

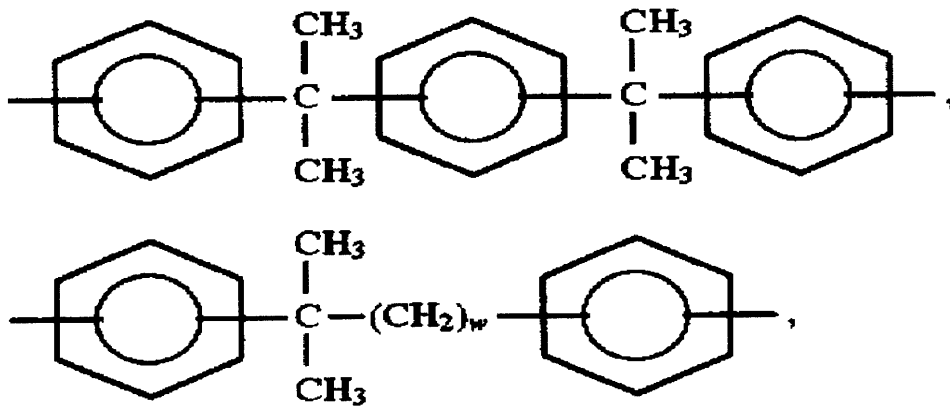


20



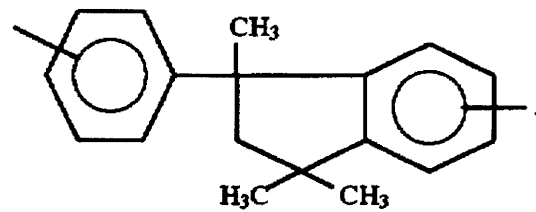
30

【化 2 8】

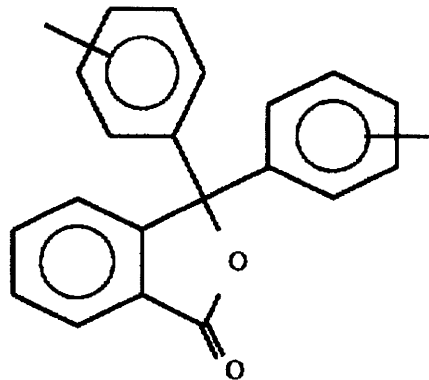


10

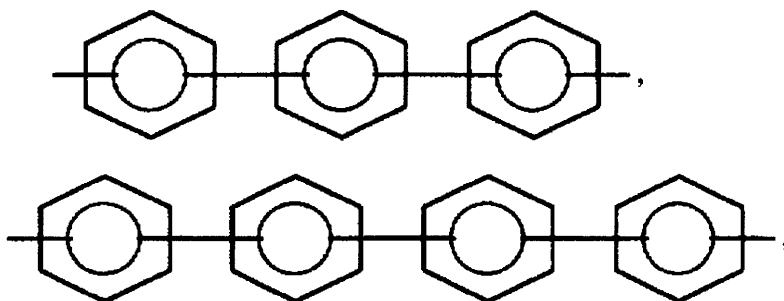
【化 2 9】



20



30



40

以上の式中、 v は 1 ~ 20 の整数であり、 z は 2 ~ 20 の整数であり、 u は 1 ~ 20 の整数であり、 w は 1 ~ 20 の整数である）。

【請求項 4】

インクジェット印刷ヘッドであって、
前記インクジェット印刷ヘッドは

(i) 後でインクチャネルとして使用するための一式の平行な溝と後でマニホールドとして使用するための凹部とを有する上部基板であって、前記溝は液滴放出ノズルとして機能す

50

るために一端が解放されている上部基板と

(i i) 一方の表面上に加熱素子と端子を有するアドレス電極とのアレイが形成された下部基板と

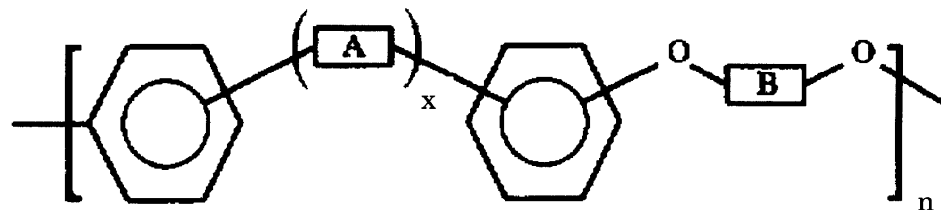
(i i i) 前記下部基板表面、前記加熱素子、及び前記アドレス電極上に形成された層であって、前記層は前記加熱素子及び前記アドレス電極の端子を露出するような前記層をつき抜ける凹部を形成するようにパターン付けされている層と

を有し、上部基板及び下部基板は互いに位置合わせされ、対になり、接合されて印刷ヘッドを形成し、

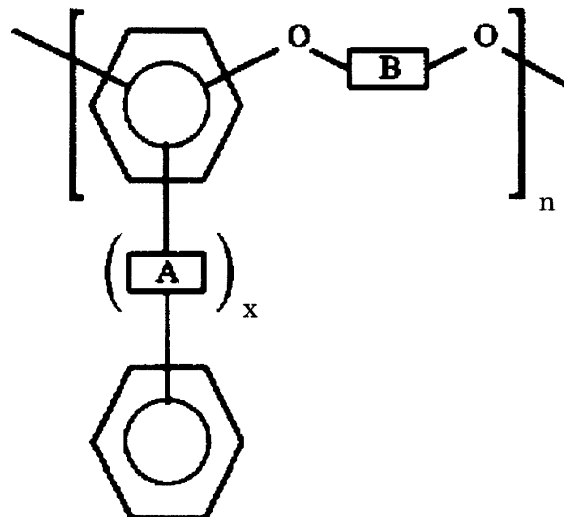
前記上部基板上の前記グループは前記下部基板の前記加熱素子と位置合わせされて液滴放出ノズルを形成し、

前記層は以下の一般式のいずれかで表されるポリマーのモノマー繰り返し単位にハロアルキル置換基、及び、化学線にさらされたときに架橋又は鎖延長を可能にする感光性供与置換基をそれぞれ導入して得られる架橋または鎖延長ポリマーを含み、前記架橋又は鎖延長は、ポリマーのモノマー繰り返し単位に含まれると共にポリマーにおいて架橋又は鎖延長を形成するハロアルキル基と、ポリマーのモノマー繰り返し単位に含まれると共に化学線にさらされたときにポリマーにおいて架橋又は鎖延長を形成する感光性供与置換基とによって生じ、前記感光性供与置換基が不飽和エステル基であるインクジェット印刷ヘッド。

【化 3 0】

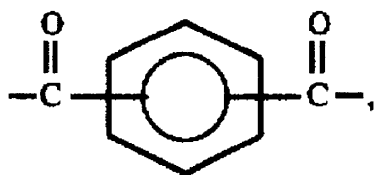


又は



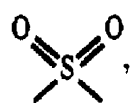
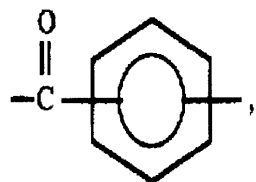
(式中、 x は 0 又は 1 の整数であり、 n はモノマー繰り返し単位の数を表す整数であり、 A は以下の構造式又はこれらの混合であり、

【化 3 1】

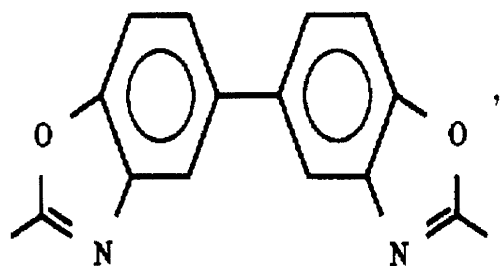
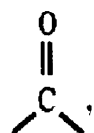


【化 3 2】

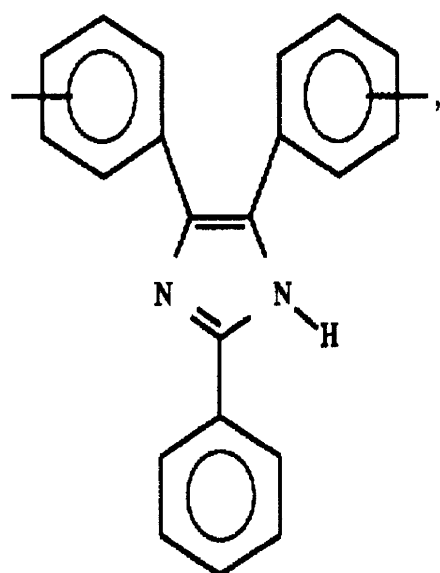
10



20



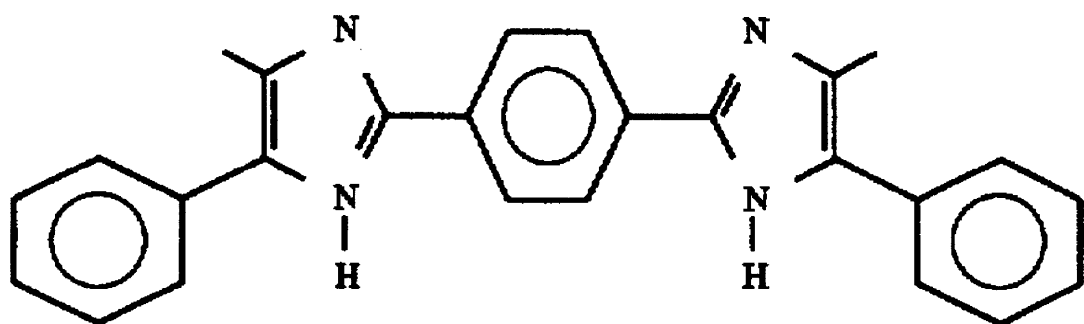
30



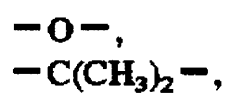
40

50

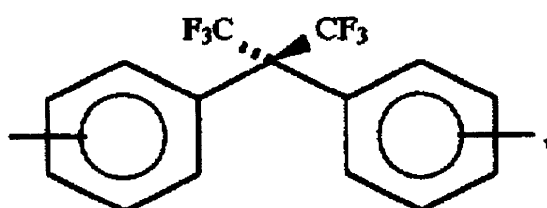
【化 3 3】



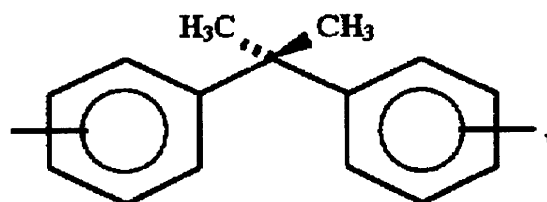
10



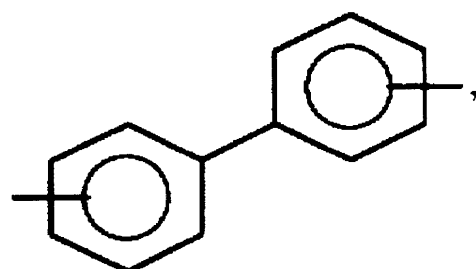
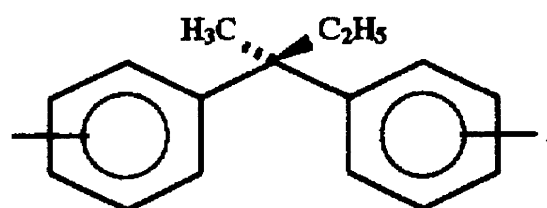
B は以下の構造式又はこれらの混合であり、
 【化 3 4】



20

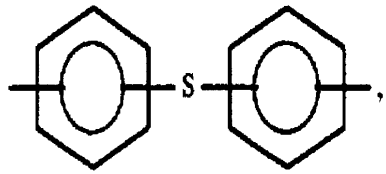
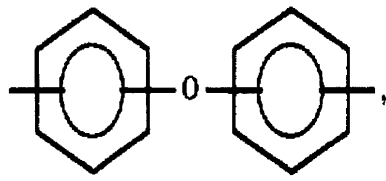


30

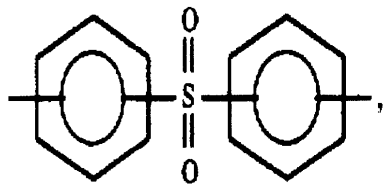


40

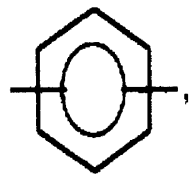
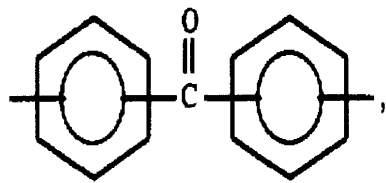
【化 3 5】



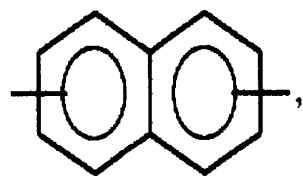
10



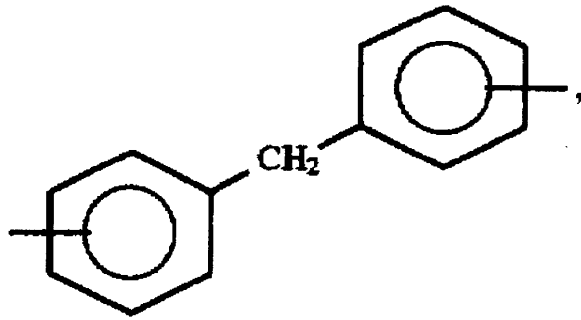
20



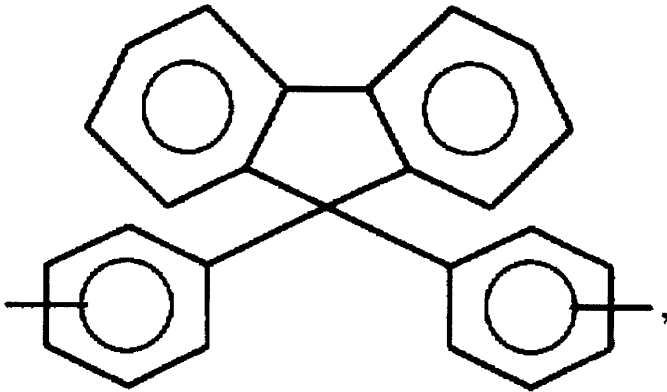
30



【化 3 6】



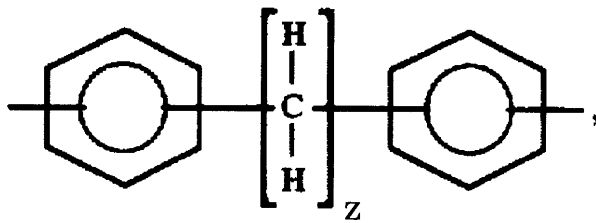
10



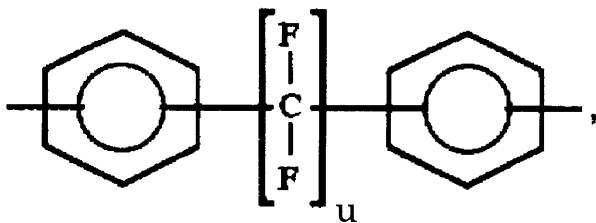
20



【化 3 7】

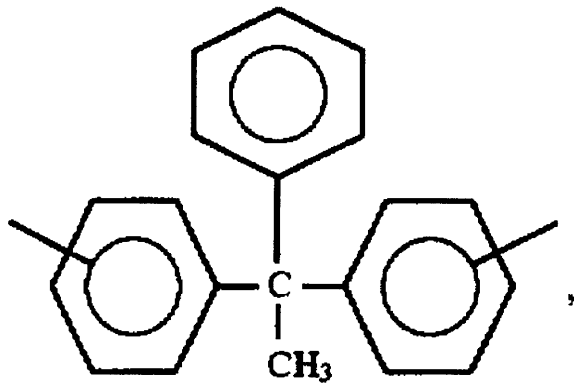


30

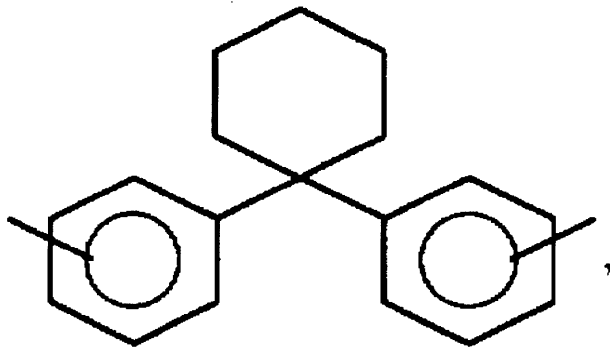


40

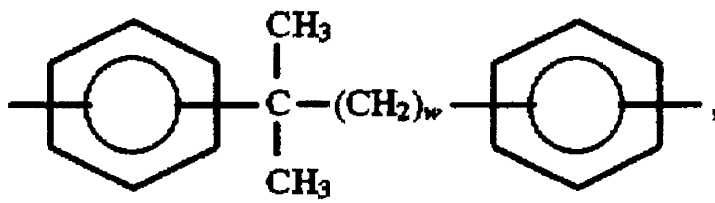
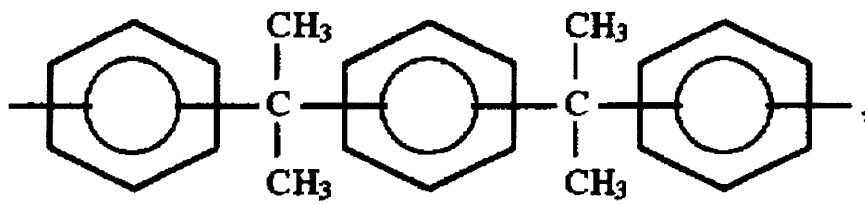
【化 3 8】



10

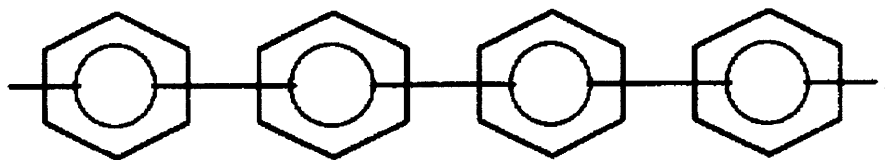
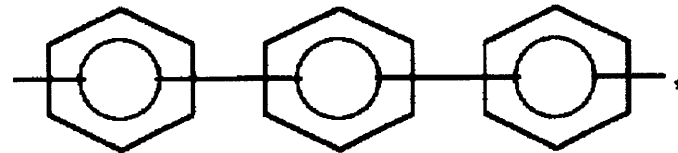
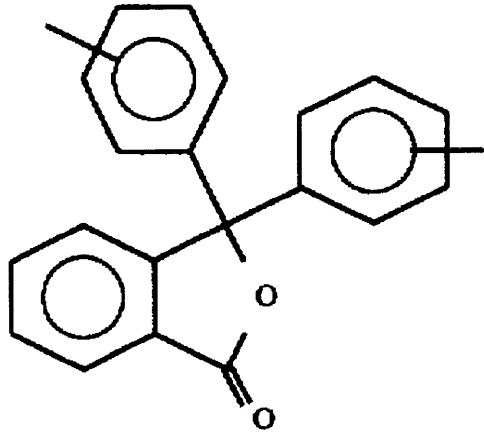
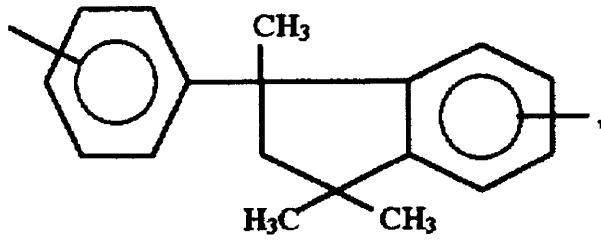


20



30

【化 3 9】



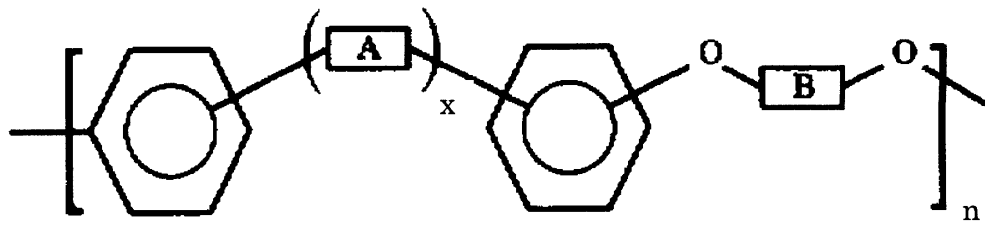
式中、 v は 1 ～ 20 の整数であり、 z は 2 ～ 20 の整数であり、 u は 1 ～ 20 の整数であり、 w は 1 ～ 20 の整数である。）

【請求項 5】

(a) 以下の一般式のいずれかで表されるポリマーのモノマー繰り返し単位にハロアルキル置換基、及び、化学線にさらされたときに架橋又は鎖延長を可能にする感光性供与置換基をそれぞれ導入して得られるポリマーであって、前記感光性供与基は不飽和エステル基、エーテル基、アルキルカルボキシメチレン基又はそれらの混合であるポリマーを含む組成物を提供するステップと、

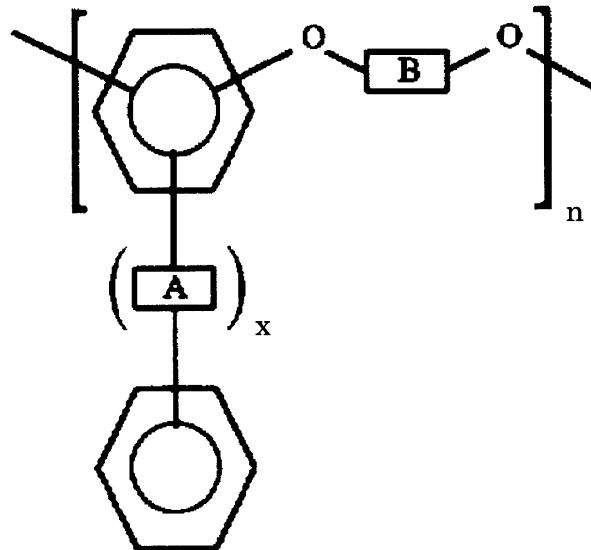
(b) 前記ポリマーを前記感光性供与基を介して架橋又は鎖延長させるステップであって、前記架橋や鎖延長は前記感光性供与基が架橋や鎖延長をポリマー中に形成するのに十分な温度にまで前記ポリマーを加熱することによって行われるステップと、
を有するプロセス。

【化 4 0】



又は

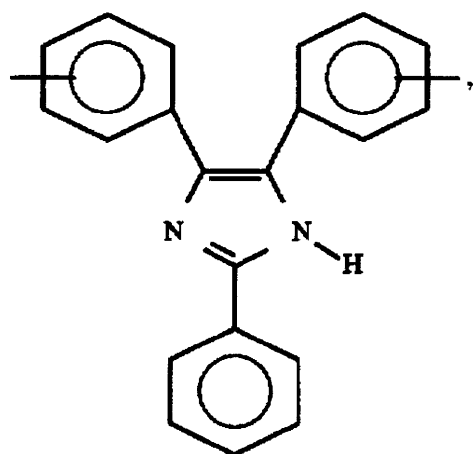
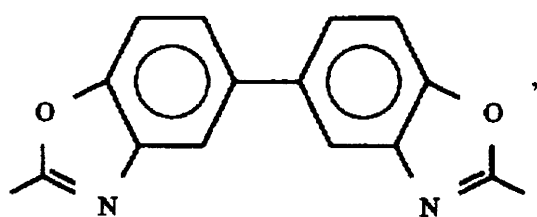
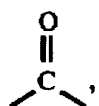
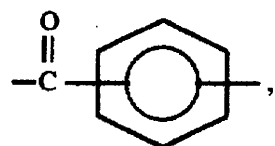
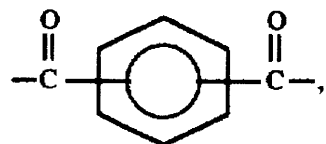
10



20

(x は 0 又は 1 であり、 n はモノマー繰り返し単位の数を表す整数であり、 A は下記式又はその混合であり、

【化 4 1】

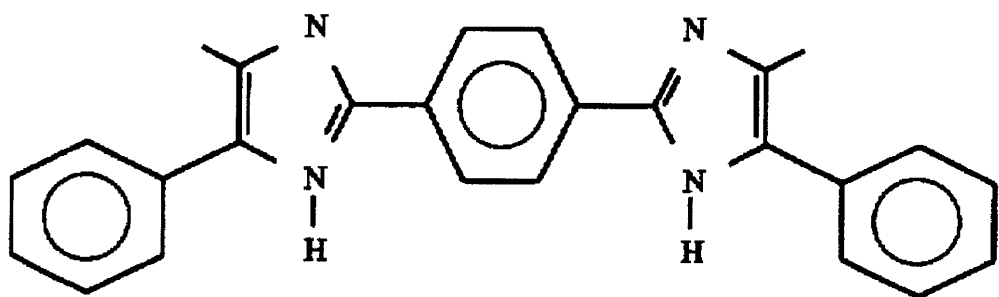


10

20

30

【化 4 2】



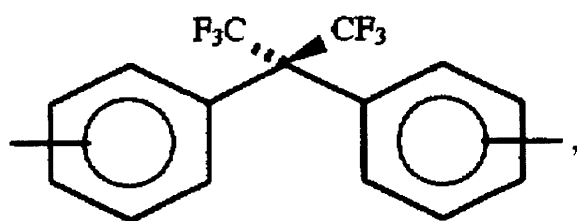
10

-O-,

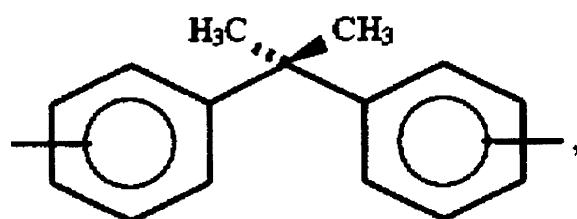
-C(CH₃)₂-,

B は下記式又はその混合であり、

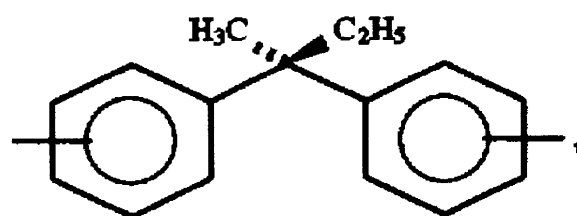
【化 4 3】



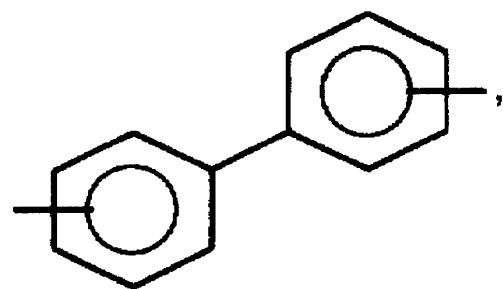
20



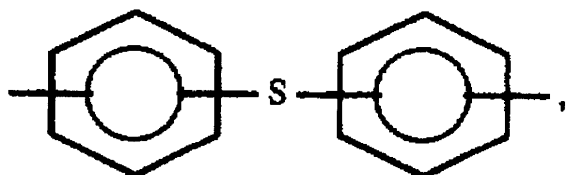
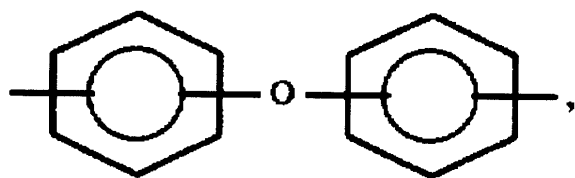
30



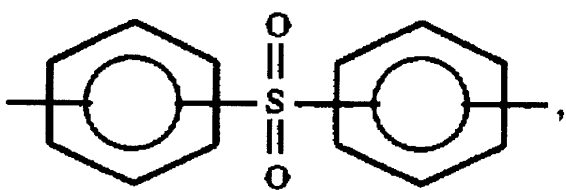
40



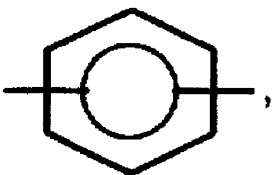
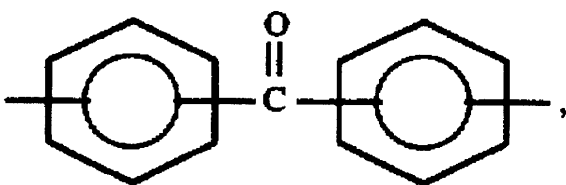
【化 4 4】



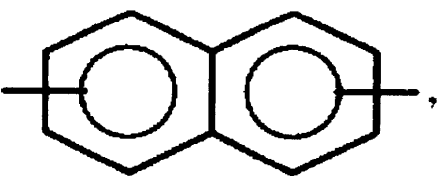
10



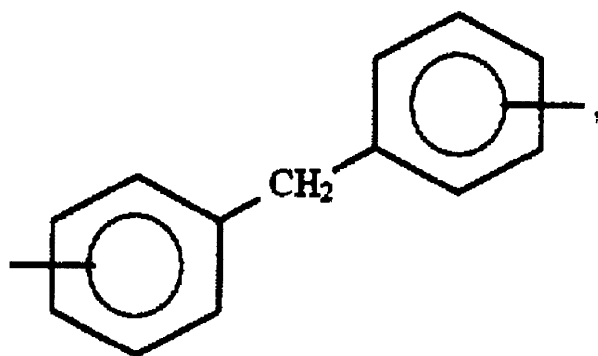
20



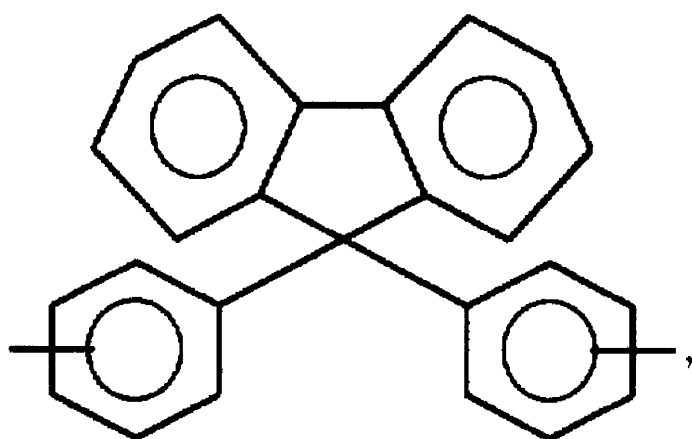
30



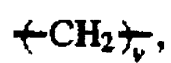
【化 4 5】



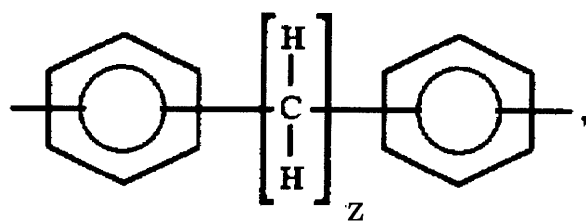
10



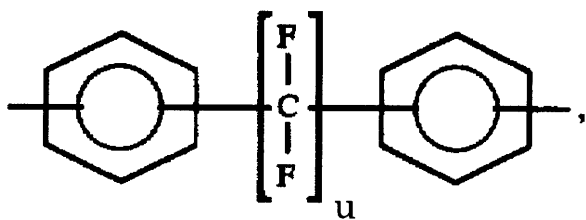
20



【化 4 6】

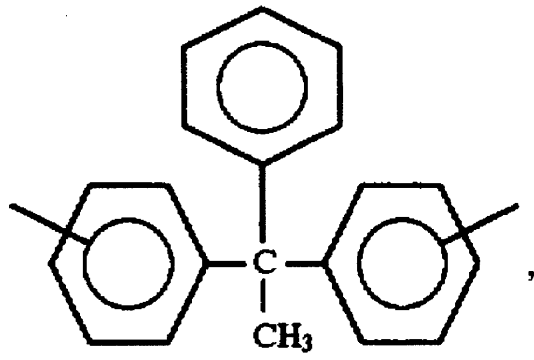


30

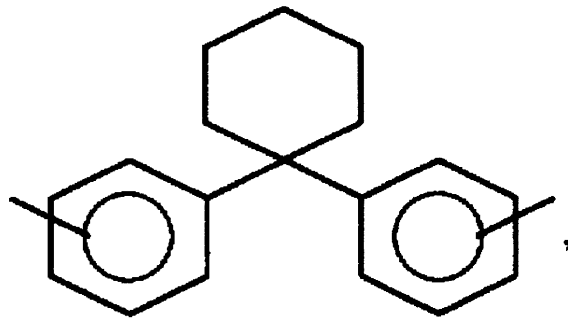


40

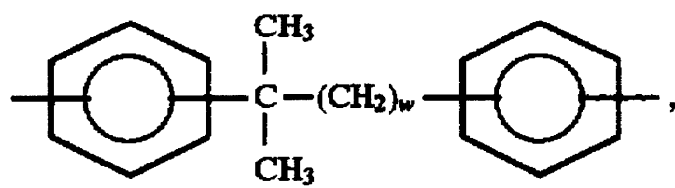
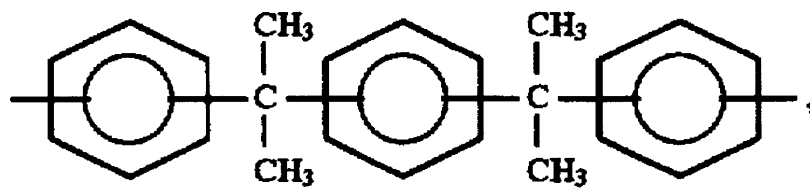
【化 4 7】



10

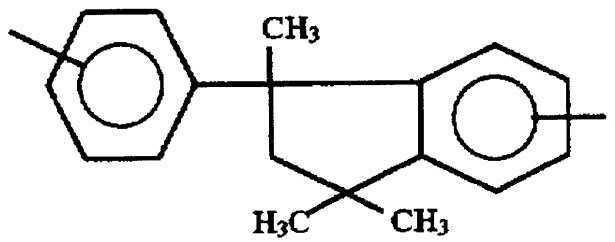


20

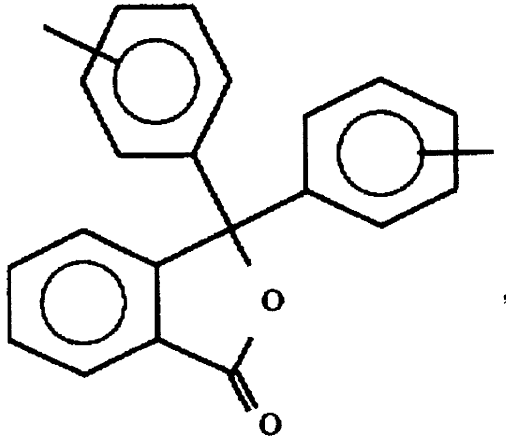


30

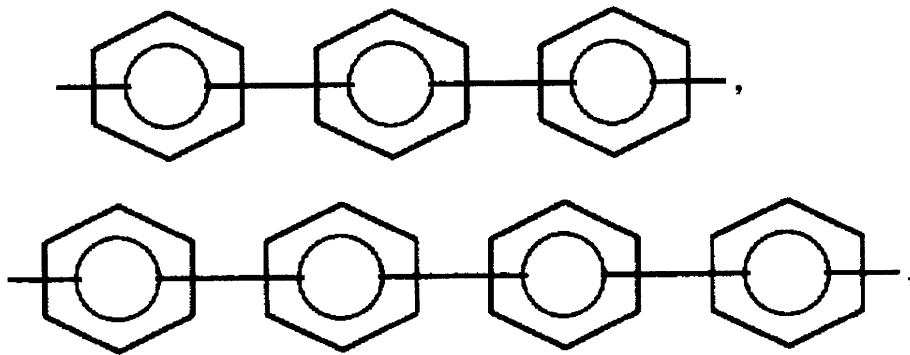
【化 4 8】



10



20



30

式中、 v は 1 ～ 20 の整数であり、 z は 2 ～ 20 の整数であり、 u は 1 ～ 20 の整数であり、 w は 1 ～ 20 の整数である。）

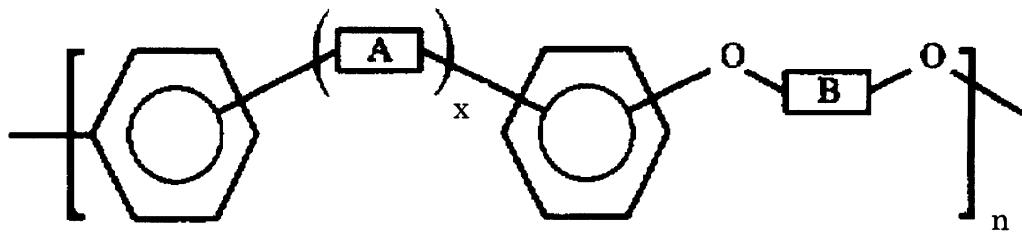
【請求項 6】

(a) 以下の一般式のいずれかで表されるポリマーのモノマー繰り返し単位にハロアルキル置換基、及び、化学線にさらされたときに架橋又は鎖延長を可能にする感光性供与置換基をそれぞれ導入して得られるポリマーであって、前記感光性供与基は不飽和エステル基、エーテル基、アルキルカルボキシメチレン基又はそれらの混合であるポリマーを含む組成物を提供するステップと、

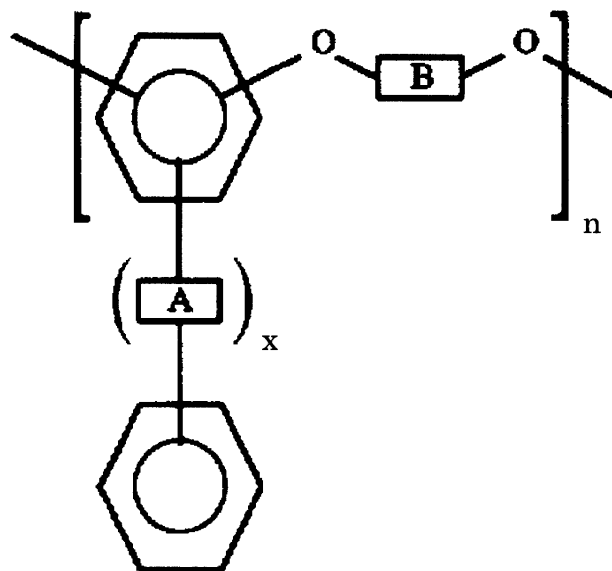
40

(b) 前記ポリマーを前記感光性供与基を介して架橋又は鎖延長させるステップであって、前記架橋や鎖延長は前記ポリマーを化学線によって露光することによって行われ、それにより露光された領域の前記ポリマーは架橋又は鎖延長されるステップと、
を有するプロセス。

【化 4 9】



又は



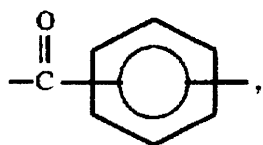
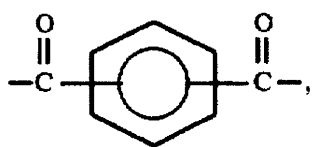
(x は 0 又は 1 であり、 n はモノマー繰り返し単位の数を表す整数であり、 A は下記式又はその混合であり、

10

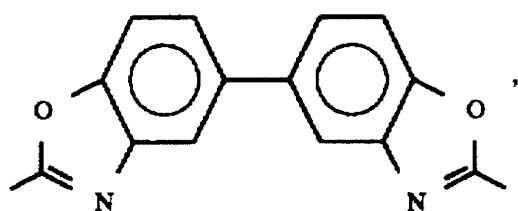
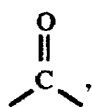
20

30

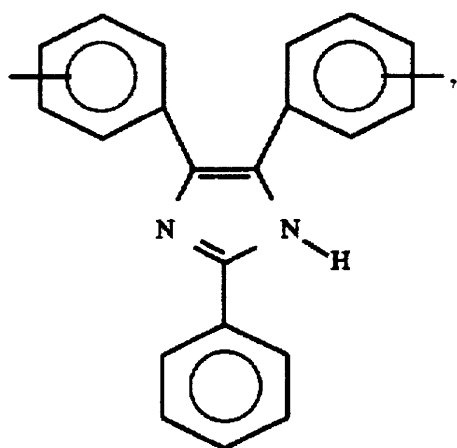
【化 5 0】



10

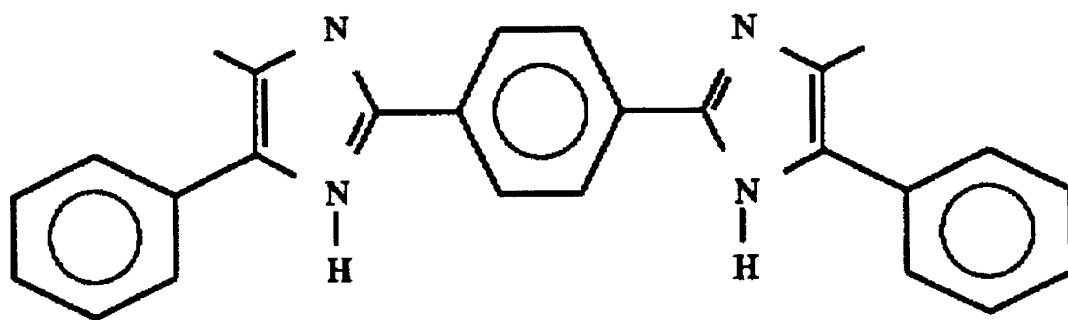


20

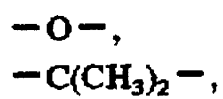


30

【化 5 1】

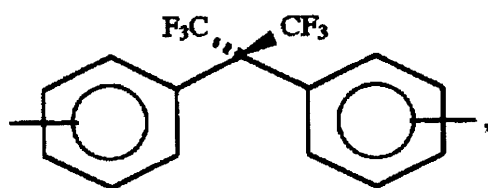


10

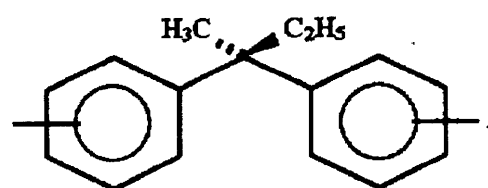
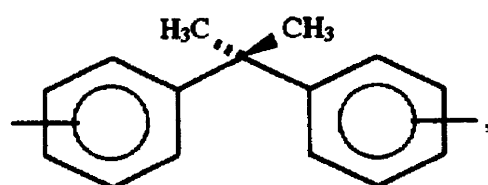


B は下記式又はその混合であり、

【化 5 2】

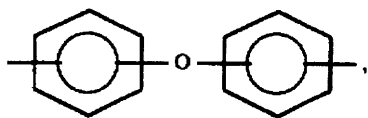
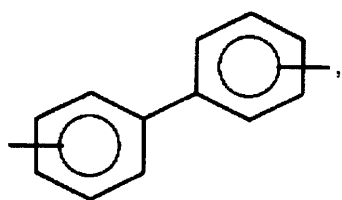


20

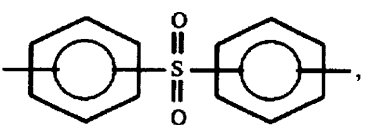
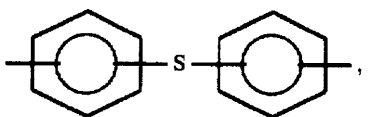


30

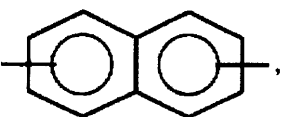
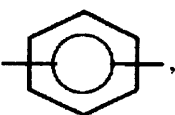
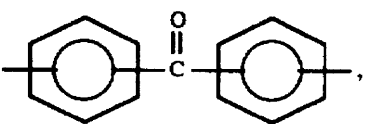
【化 5 3】



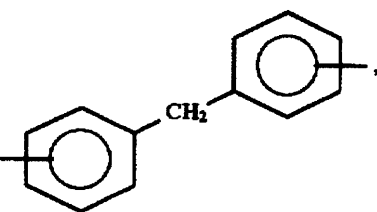
10



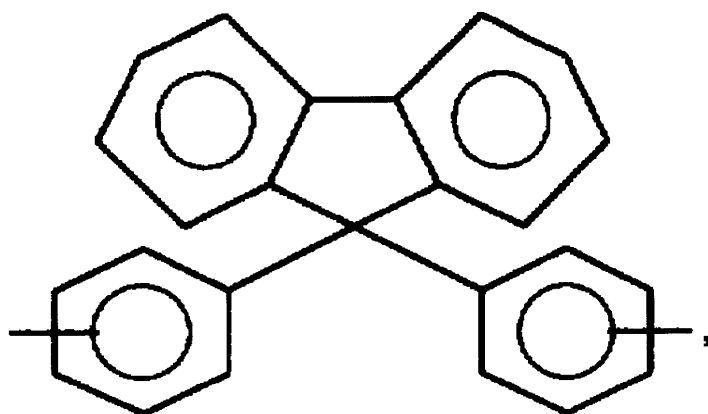
20



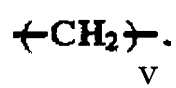
30



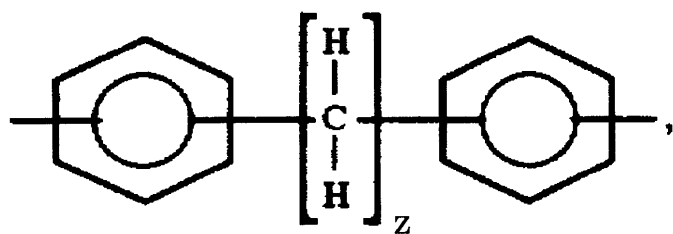
【化 5 4】



10

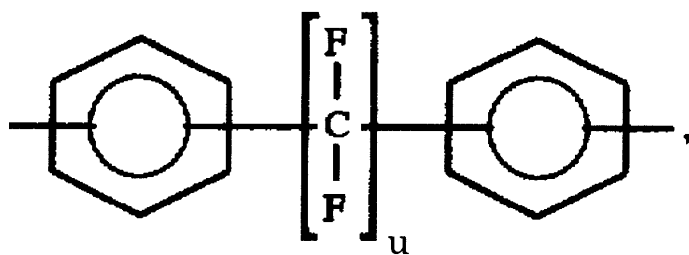


20

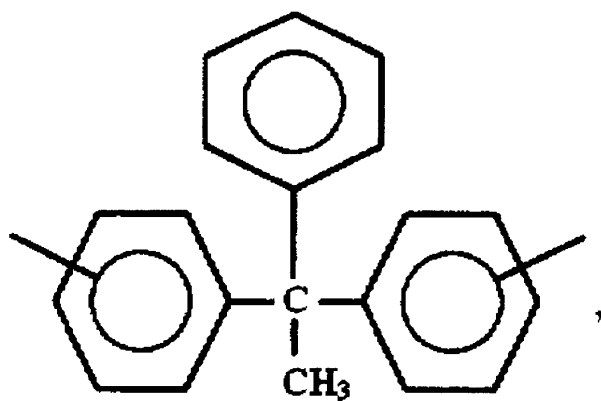


30

【化 5 5】

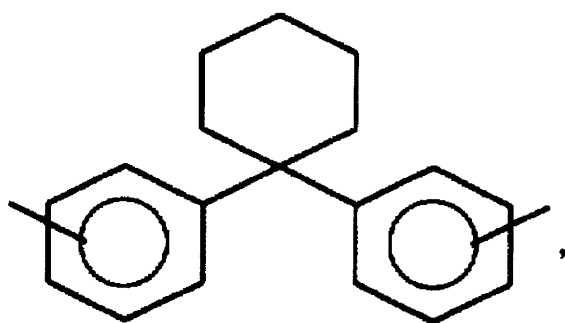


10

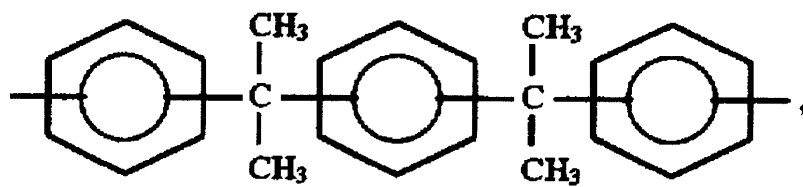


20

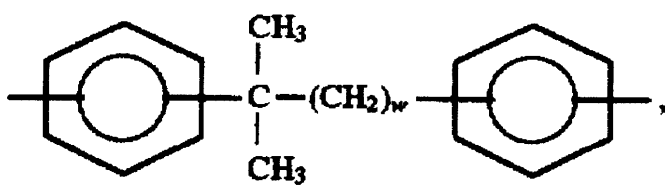
【化 5 6】



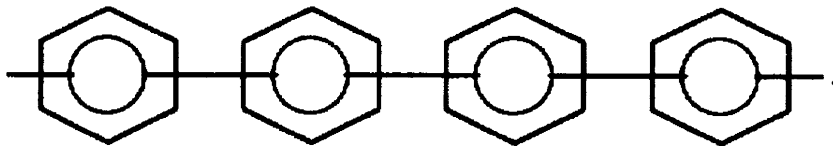
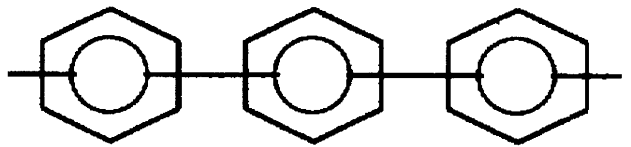
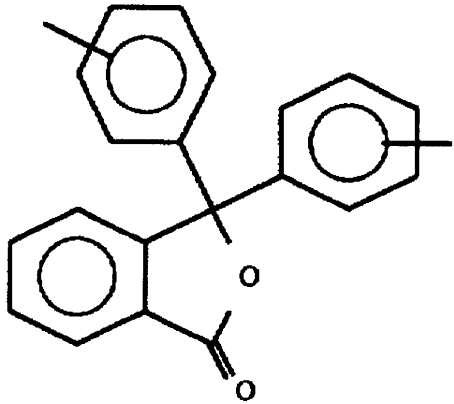
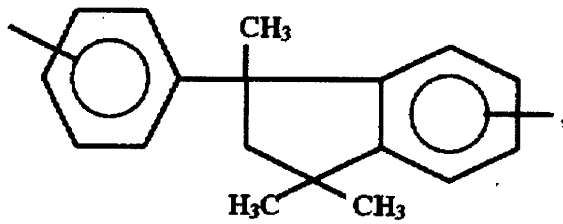
30



40



【化 5 7】

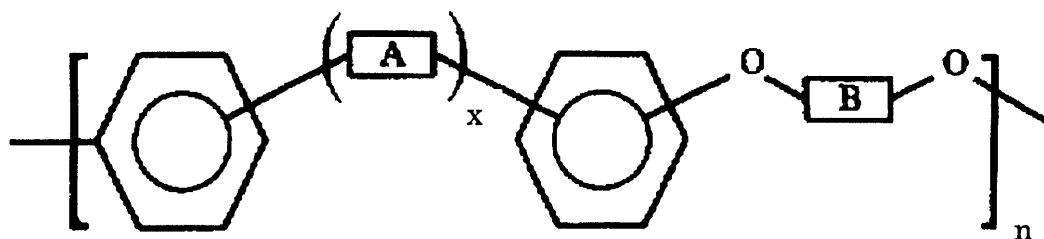


式中、 v は 1 ~ 20 の整数であり、 z は 2 ~ 20 の整数であり、 u は 1 ~ 20 の整数であり、 w は 1 ~ 20 の整数である。）

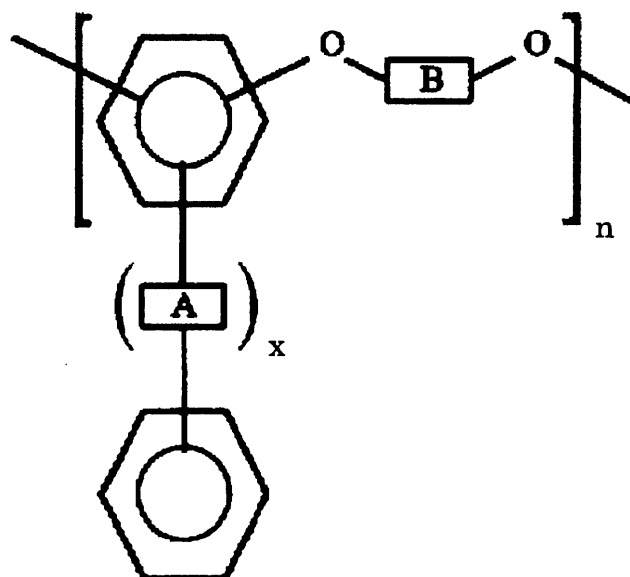
【請求項 7】

不飽和エステル塩、アルコキシド塩、アルキルカルボン酸塩及びこれらの混合物からなる群から選択される物質とハロアルキル化芳香族ポリマーとを反応させ、これによって選択された塩に対応する官能基を有する光パターン形成可能なポリマーを形成するポリマーの製造方法であって、前記ポリマーが、以下の一般式のいずれかで表されるポリマーのモノマー繰り返し単位にハロアルキル置換基、及び、化学線にさらされたときに架橋又は鎖延長を可能にする感光性供与置換基をそれぞれ導入して得られるポリマーであって、前記感光性供与置換基は不飽和エステル基、エーテル基、アルキルカルボキシメチレン基またはこれらの混合である、ポリマーの製造方法。

【化 5 8】



又は

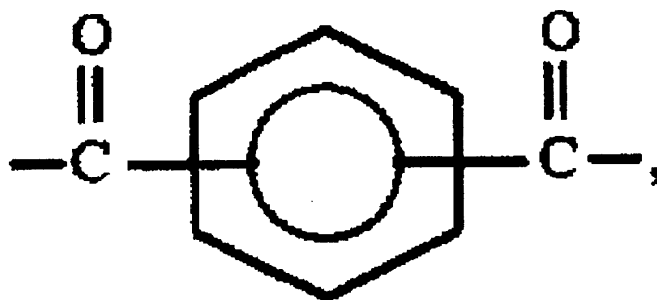


(式中、 x は 0 又は 1 の整数であり、 n はモノマー繰り返し単位の数を表す整数であり、 A は以下の構造式又はこれらの混合であり、

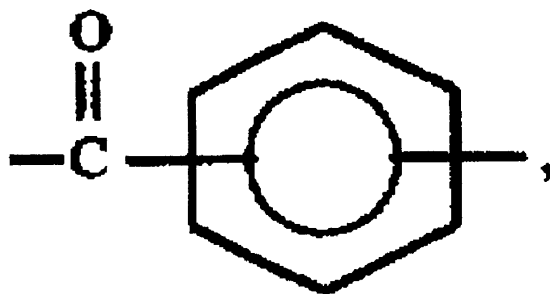
10

20

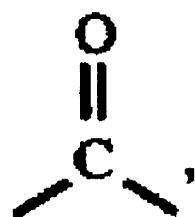
【化 5 9】



10

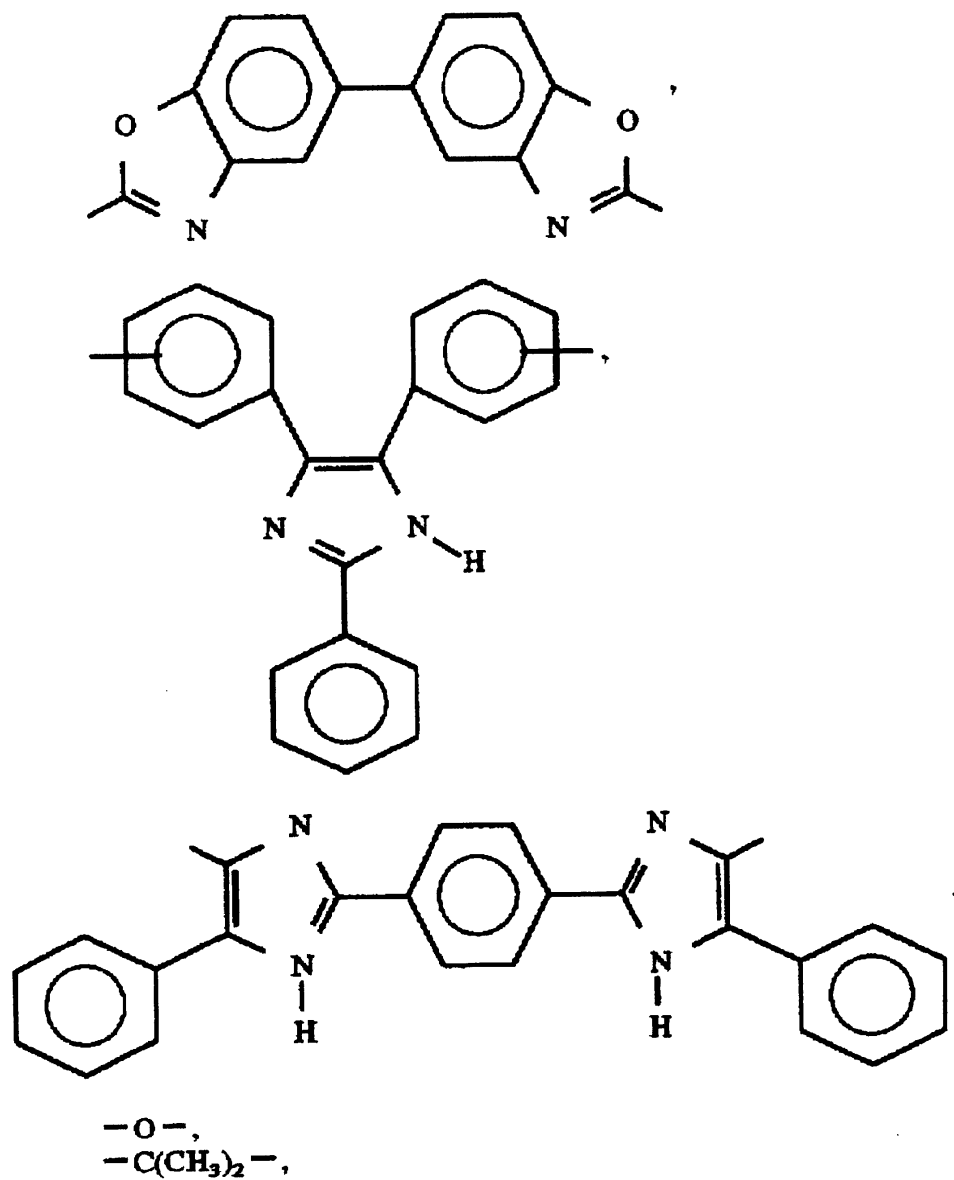


20



30

【化 6 0】



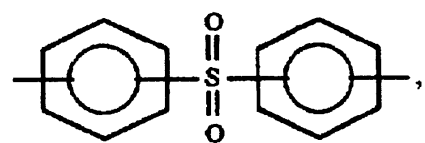
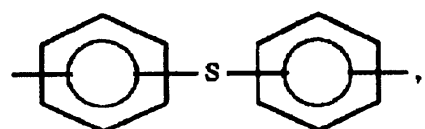
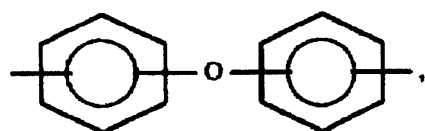
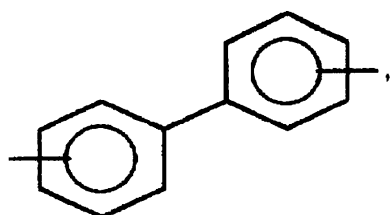
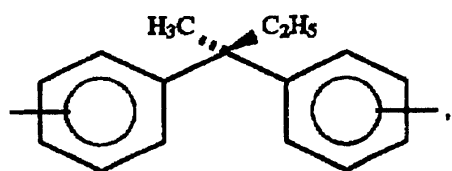
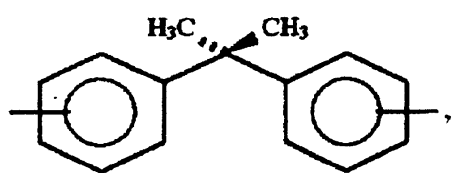
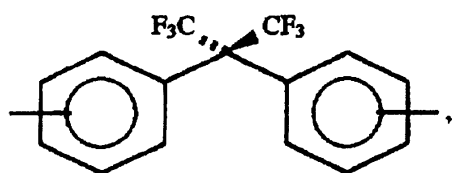
B は以下の構造式又はこれらの混合であり、

10

20

30

【化 6 1】

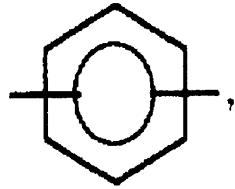
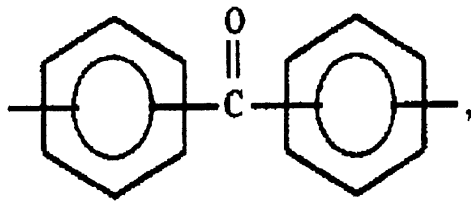


10

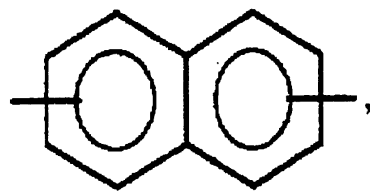
20

30

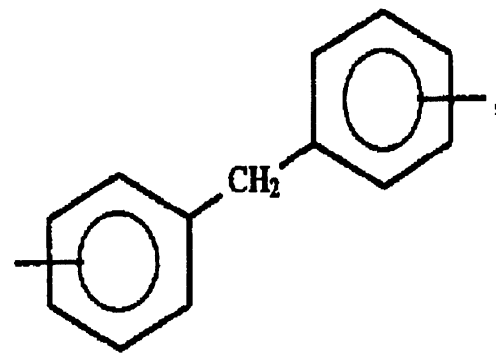
【化 6 2】



10

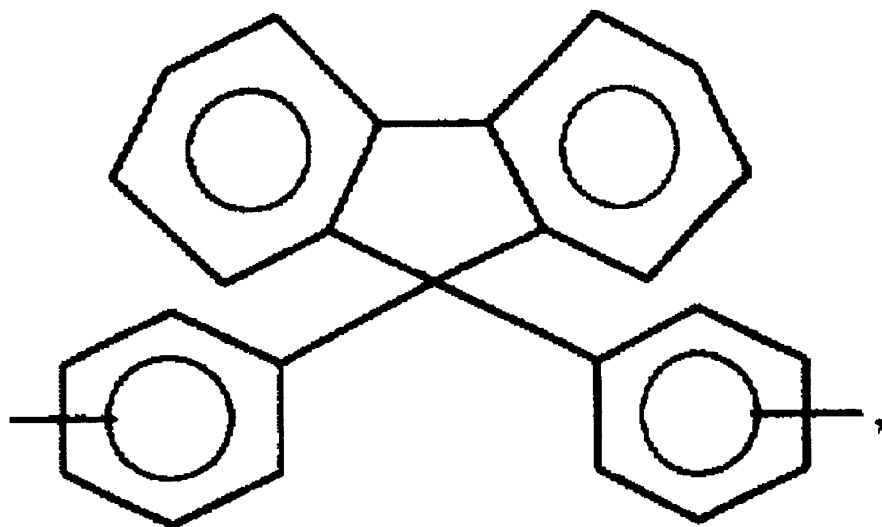


20



30

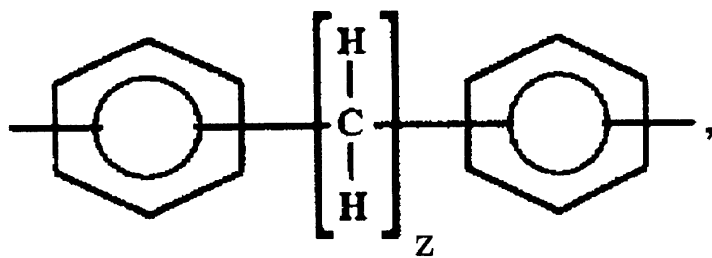
【化 6 3】



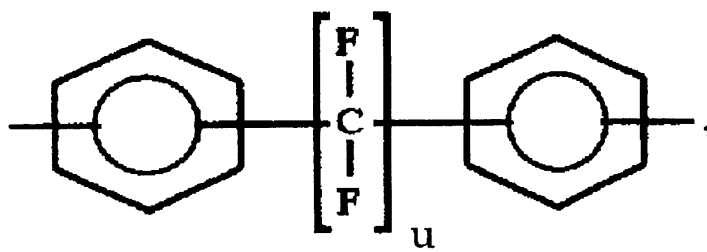
10



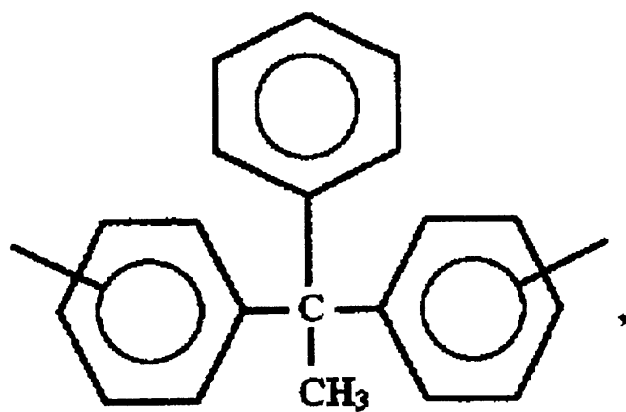
20



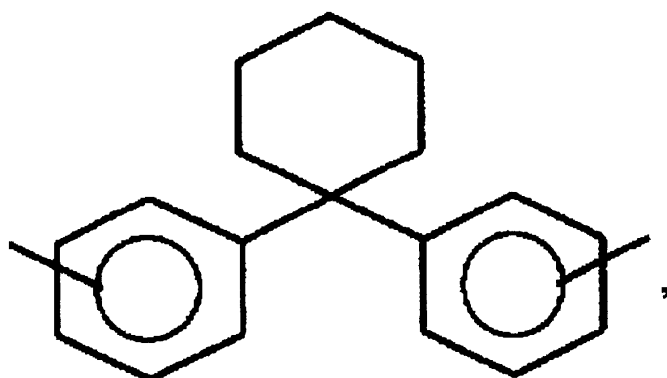
30



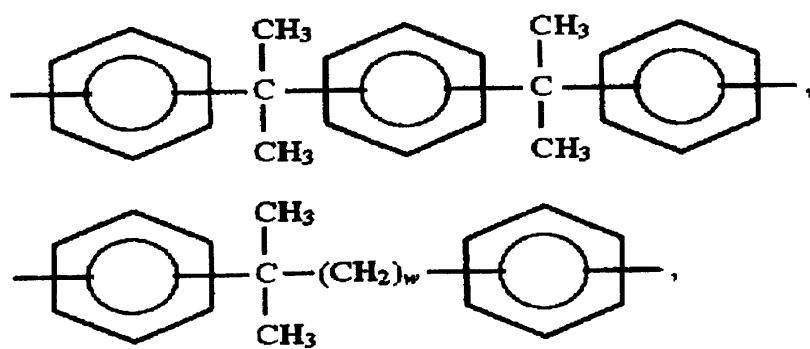
【化 6 4】



10

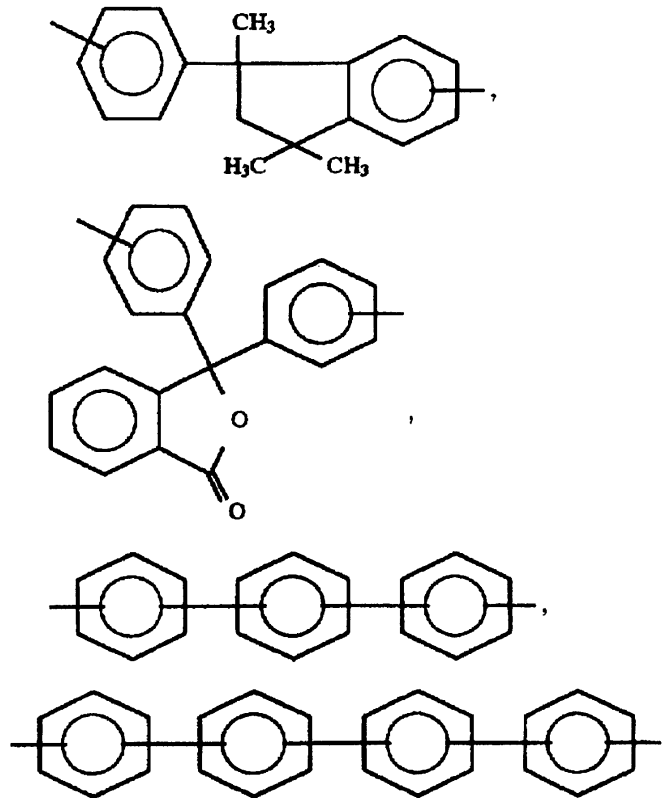


20



30

【化 6 5】



10

20

以上の式中、 v は 1 ～ 20 の整数であり、 z は 2 ～ 20 の整数であり、 u は 1 ～ 20 の整数であり、 w は 1 ～ 20 の整数である）。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬化可能ポリマーの製造方法と、改良されたホトレジスト組成物と、これらのポリマーを用いて製造される改良されたサーマルインクジェットプリントヘッドとに関する。より詳細には、本発明は、ハロアルキル化高性能ポリマーを不飽和エステル基、エーテル基又はアルキルカルボキシメチレン基と置換する方法に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

マイクロエレクトロニクス応用では、層間の誘電層として、及びマイクロエレクトロニック回路要素を保護するパッシベーション層として使用するために、誘電率が低く、ガラス転移温度が高く、熱的に安定で光パターン形成可能なポリマーが非常に必要とされている。ポリイミドはこれらの必要性を満足させるために広く使用されるが、これらの材料は、水の収着が比較的高く、加水分解に不安定であるといった不利な特性を有する。従って、高解像度で有効に光パターン形成及び現像されることの可能な高性能ポリマーが必要とされる。

40

【0003】

このような材料の 1 つの特定の用途として、インクジェットプリントヘッドの製造がある。

【0004】

本発明の光パターン形成可能ポリマーは、他のマイクロエレクトロニクス応用、プリント回路ボード、リソグラフィ印刷プロセス、層間誘電体等をはじめとする他のホトレジストの用途にも適する。

【0005】

既知の組成物及び方法は、それらが意図する目的には好適であるが、マイクロエレクト

50

ロニクスの用途に好適な改良された材料が依然として必要である。また、改良されたインクジェットプリントヘッドも必要である。更に、熱に対して安定であり、電氣的に絶縁性であり、かつ機械的に強固な光パターン形成可能ポリマー材料が必要である。また、インクジェット用のインク組成物に用いられうる材料に対して化学的に不活性である光パターン形成可能ポリマー材料が必要である。マイクロエレクトロニクデバイスの製造プロセスの後硬化工程中に収縮が少ない光パターン形成可能ポリマー材料も必要である。更に、比較的長い保存寿命を示す光パターン形成可能ポリマー材料が依然として必要である。更に、比較的低い露光エネルギーによってパターン形成できる光パターン形成可能ポリマー材料が必要である。その上、硬化した状態で良好な耐溶剤性を示す光パターン形成可能ポリマー材料が依然として必要である。また、スピンキャストリング技法によってマイクロエレクトロニクデバイスに付着させ硬化させた際に、エッジビードを減少すると共に明白なリップ (lip) 及びディップ (dip) を示さない光パターン形成可能ポリマー材料も必要である。更に、前述の利点を有する光パターン形成可能ポリマー材料の製造方法が依然として必要である。更に、ポリマーにペンダントする (ぶらさがる) 重合性基及び / 又は架橋部位を組み込むことによって、高解像度で高いアスペクト比を有する光パターン形成可能ポリマー材料を製造する方法が必要である。更に、ポリマー鎖にペンダントする不飽和エステル官能基及び / 又はエーテル官能基及び / 又はアルキルカルボキシメチレン官能基を有する芳香族ポリマーを製造する方法が必要である。また、ポリマー鎖にペンダントする不飽和エステル官能基及び / 又はエーテル官能基及び / 又はアルキルカルボキシメチレン官能基を有する光パターン形成可能ポリマーを製造する方法も必要である。更に、耐アルカリ性基剤性の厚さ 30 μm の膜としてパターン形成可能なホトレジスト材料が必要である。更に、高温で層間誘電層として機能することができるホトレジスト材料が必要である。更に、熱硬化中に HCl 遊離を生じない利点を提供するホトレジスト材料が必要である。また、誘電率が比較的低い光パターン形成可能ポリマー材料が必要である。更に、水の収着が低減された光パターン形成可能ポリマー材料が必要である。更に、特にアルカリ性溶液にさらしたときに改良された加水分解安定性を示す光パターン形成可能ポリマー材料が必要である。また、高温、典型的には約 150 より高い温度で安定な光パターン形成可能ポリマー材料も必要である。また、高いガラス転移温度を有するか、又は露光の後に低温の相転移が生じない程度で十分に架橋される光パターン形成可能ポリマー材料も必要である。更に、熱膨張率の低い光パターン形成可能ポリマー材料が必要である。熱的に安定であり、約 30 μm 以上の厚さの膜としてパターン形成可能であり、露光前に低い Tg を示し、低い誘電率を有し、水の吸収が少なく、低い膨張率を有し、所望の機械特性及び接着特性を有し、高温での用途を含む層間誘電層の用途に概して望ましく、また光パターン形成可能なポリマーが必要である。また、良好 ~ 優れた処理特性を有するホトレジスト組成物も必要である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前述の顕著な利点を有するポリマー材料を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明 (又はその特定の実施例) のこれらの目的及び他の目的は、不飽和エステル塩、アルコキシド塩、アルキルカルボン酸塩及びこれらの混合物からなる群から選択される物質とハロアルキル化芳香族ポリマーとを反応させ、これによって選択された塩に対応する官能基を有する硬化可能 (光パターン形成可能) なポリマーを形成する方法を提供することによって達成することができる。

【0008】

本発明の別の実施の形態は、このように製造した硬化可能ポリマーを用いてインクジェットプリントヘッドを製造する方法に関する。

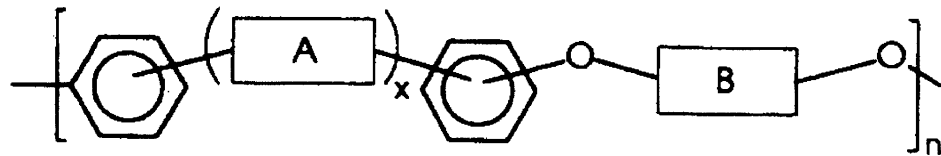
【0009】

本発明の更に別の実施の形態は、以下の一般式のいずれかで表されるポリマーの少なく

ともいくつかのモノマー繰り返し単位にハロアルキル置換基を、少なくともいくつかのモノマー繰り返し単位に化学線にさらされたときに架橋又は鎖延長を可能にする感光性供与置換基をそれぞれ導入して得られるポリマーを含む組成物であって、前記感光性供与置換基は不飽和エステル基、エーテル基、アルキルカルボキシメチレン基又はこれらの混合であるポリマー組成物に関する。

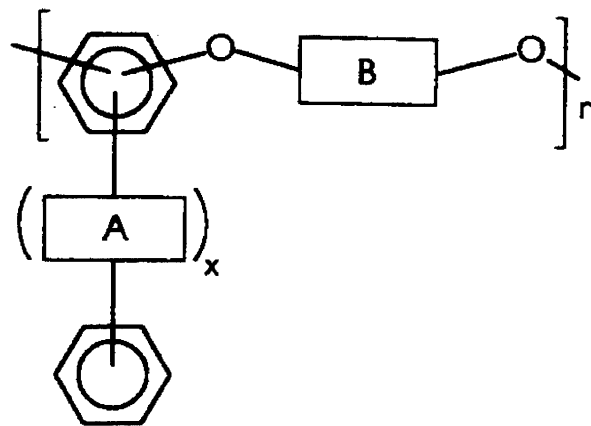
一般式

【化 5 9】



10

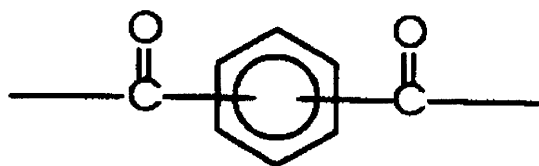
or



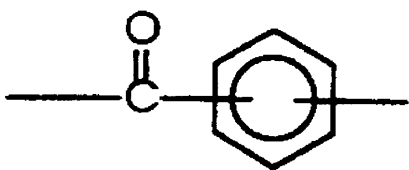
20

式中、 x は 0 又は 1 の整数であり、 n はモノマー繰り返し単位の数を表す整数であり、 A は以下の構造式又はこれらの混合であり、

【化 6 0】



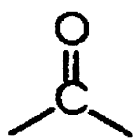
,



,

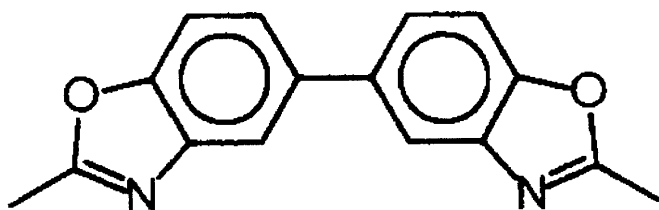


,

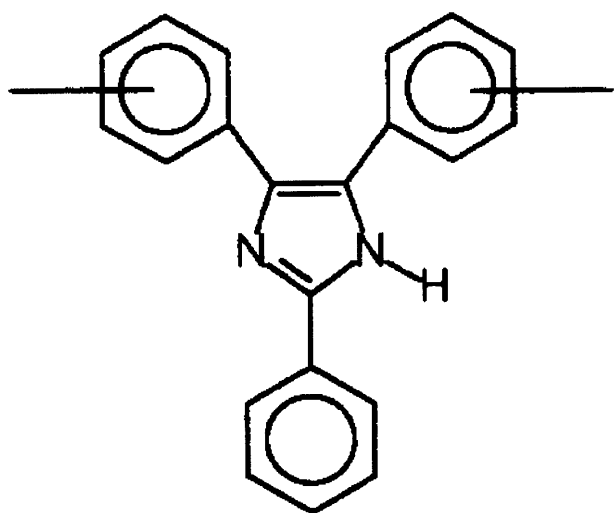


,

【化 6 1】



,



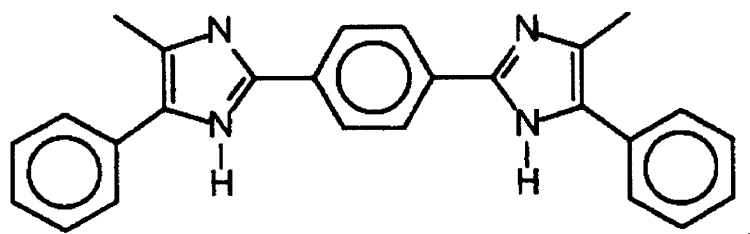
【化 6 2】

10

20

30

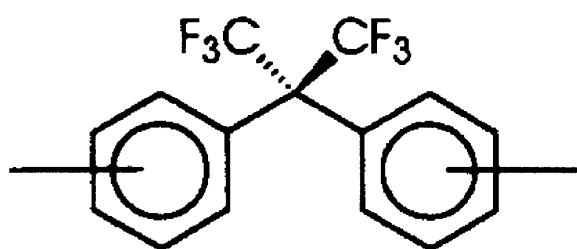
40



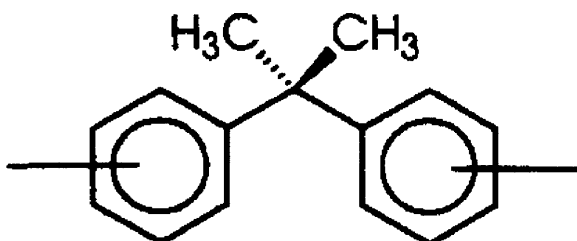
10

B は以下の構造式又はこれらの混合であり、

【化 6 3】

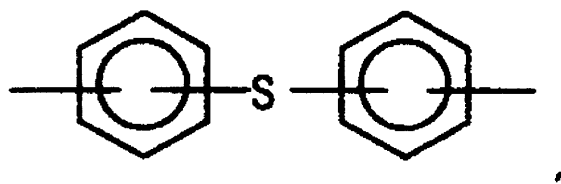
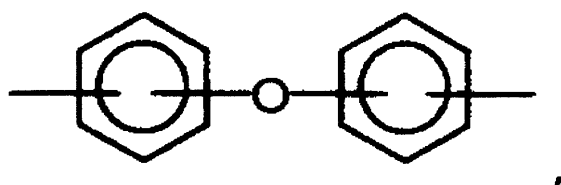
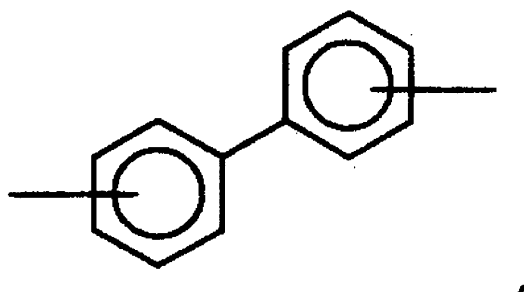
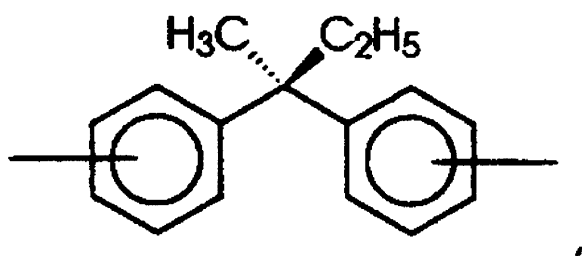


20



30

【化 6 4】

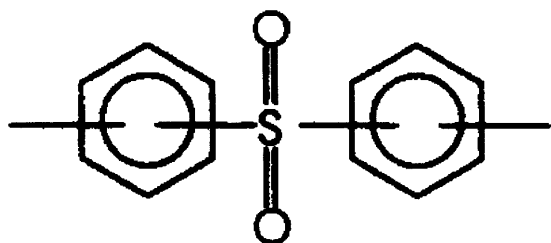


【化 6 5】

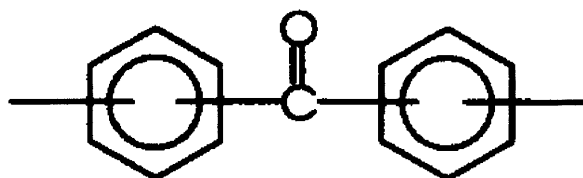
10

20

30



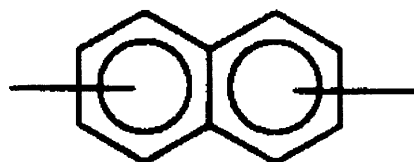
'



'



'

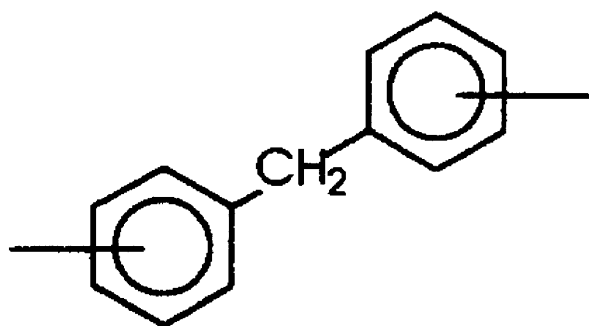


'

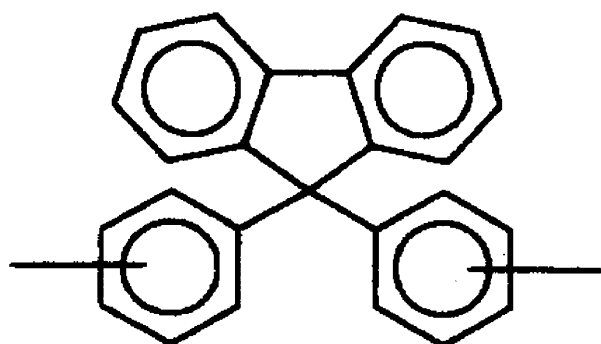
【化 6 6】

10

20



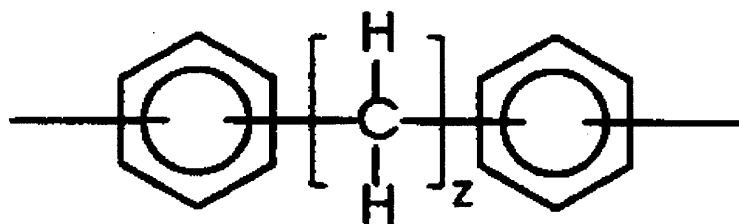
10



20

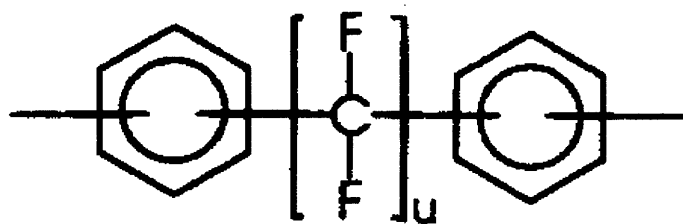


式中、 v は 1 ~ 約 20 の整数であり、
【化 6 7】



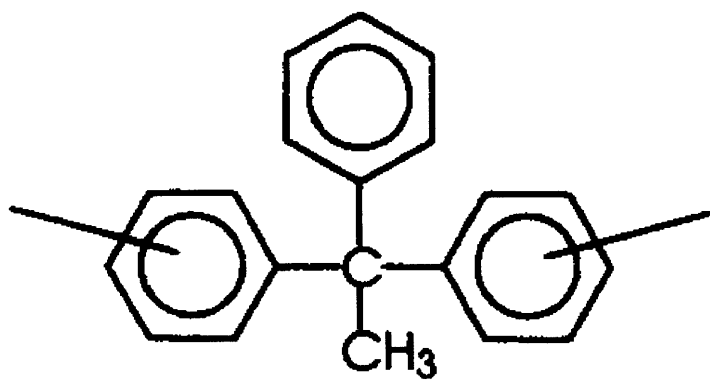
30

式中、 z は 2 ~ 約 20 の整数であり、
【化 6 8】



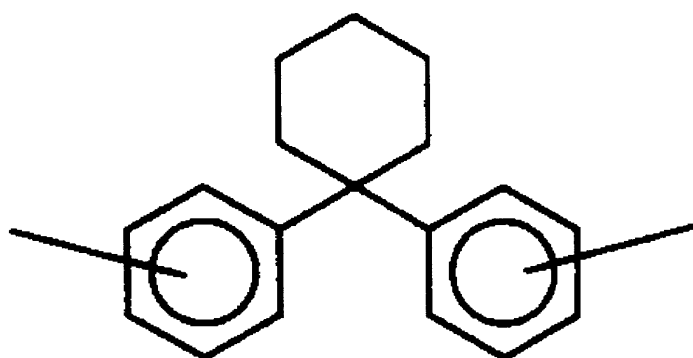
40

式中、 u は 1 ~ 約 20 の整数であり、
【化 6 9】

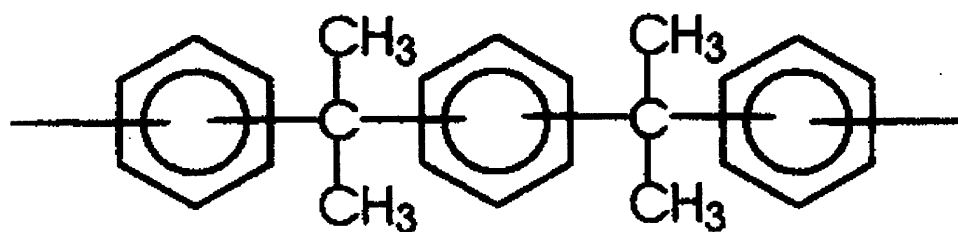


10

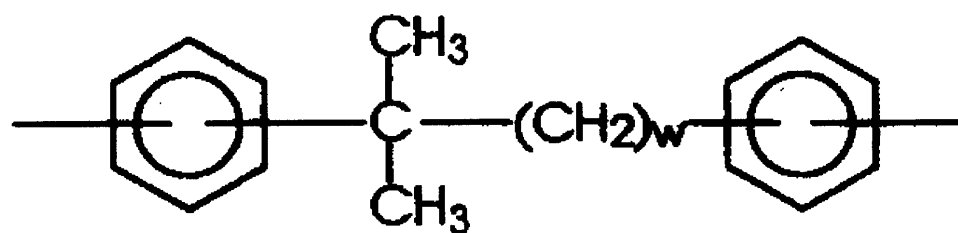
【化 7 0】



20



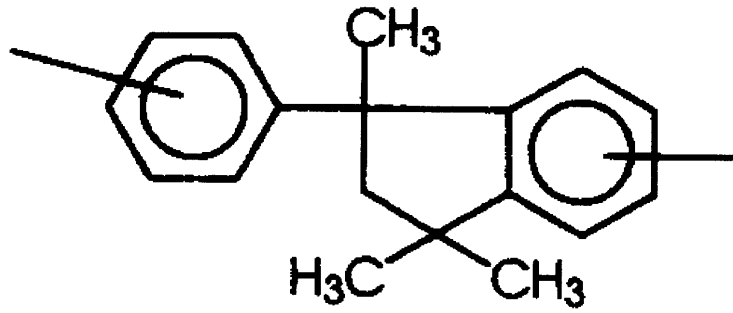
30



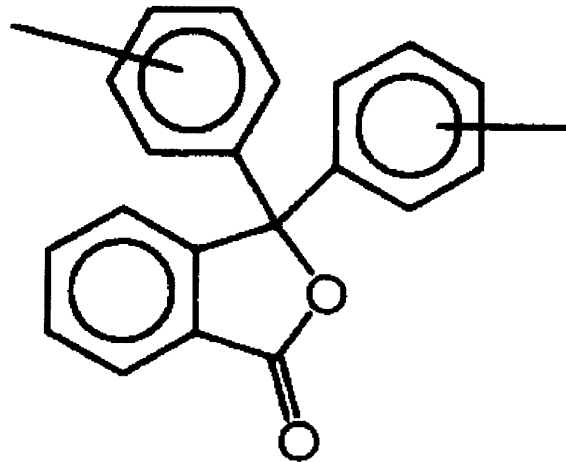
40

式中、 w は 1 ~ 約 20 の整数であり、

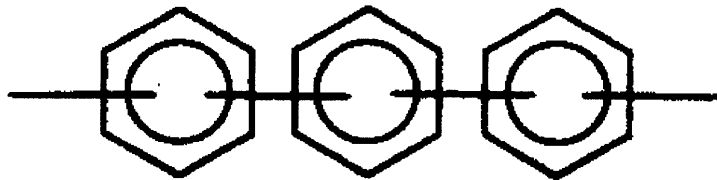
【化 7 1】



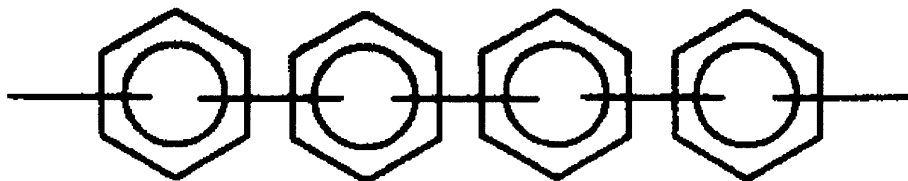
10



20



30



【 0 0 1 0 】

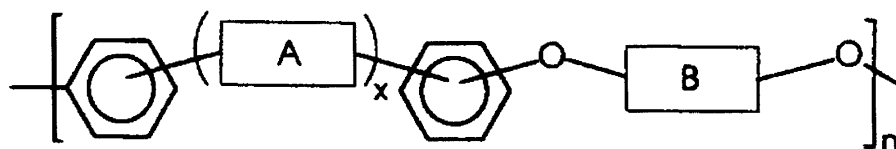
40

本発明の別の実施の形態は、以下の一般式のいずれかで表されるポリマーの少なくともいくつかのモノマー繰返し単位にハロアルキル置換基を、少なくともいくつかのモノマー繰返し単位に化学線にさらされたときに架橋又は鎖延長を可能にする感光性供与置換基をそれぞれ導入して得られる架橋又は鎖延長ポリマーを含む組成物であって、前記架橋又は鎖延長は、ポリマーのモノマー繰返し単位の少なくともいくつかに含まれると共にポリマーにおいて架橋又は鎖延長を形成するハロアルキル基と、ポリマーのモノマー繰返し単位の少なくともいくつかに含まれると共に化学線にさらされたときにポリマーにおいて架橋又は鎖延長を形成する感光性供与置換基とによって生じ、前記感光性供与置換基が不飽和エステル基である。

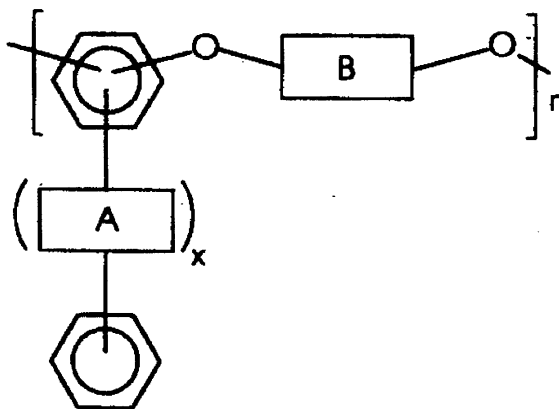
一般式

50

【化 7 2】



or

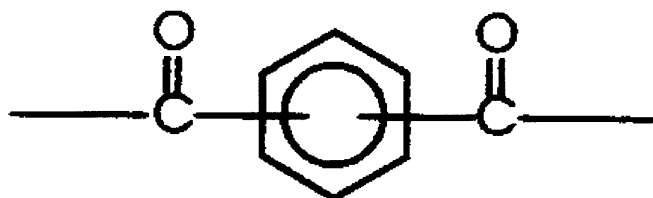


10

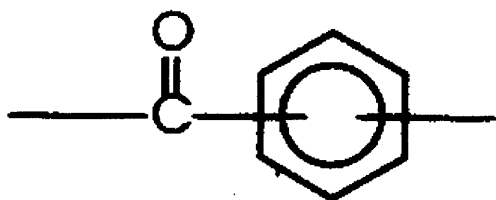
20

式中、 x は 0 又は 1 の整数であり、 n はモノマー繰返し単位の数を表す整数であり、
 A は以下の構造式及びこれらの混合であり、

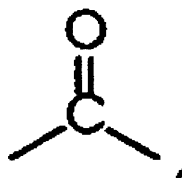
【化 7 3】



30

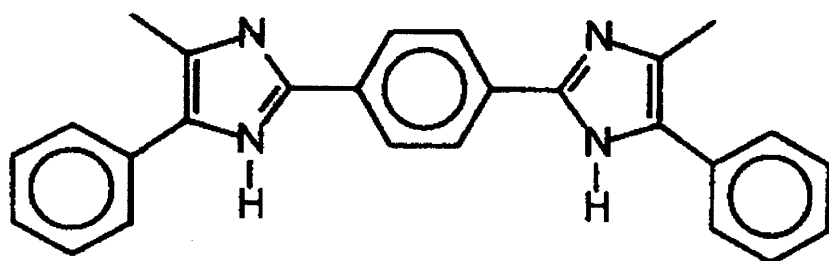
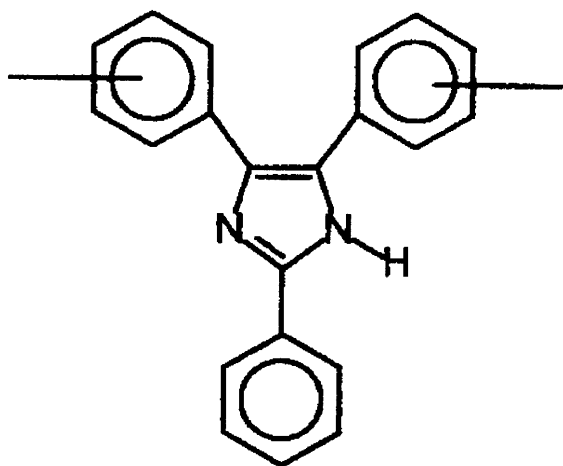
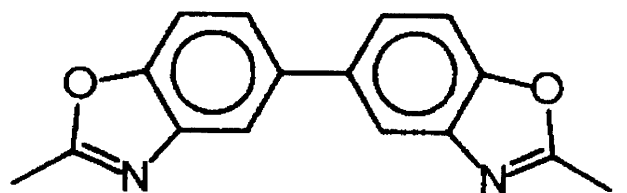


40



50

【化 7 4】



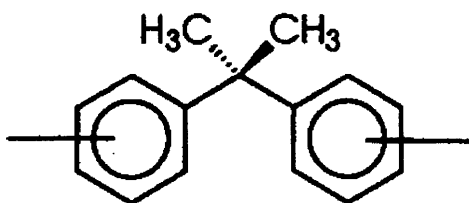
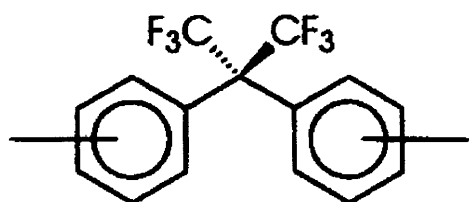
B は以下の構造式又はこれらの混合であり、

【化 7 5】

10

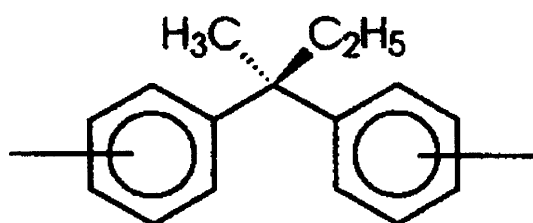
20

30

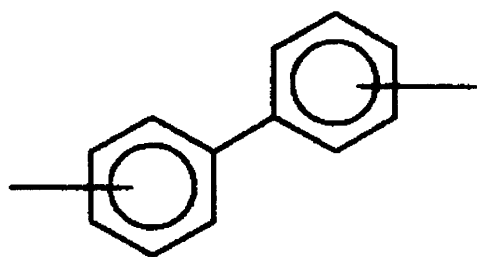


10

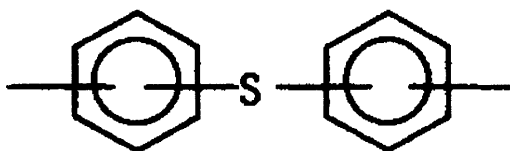
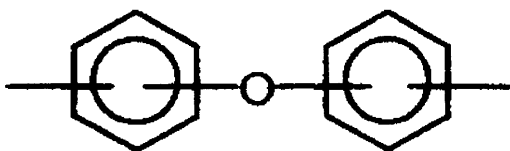
【化 7 6】



20

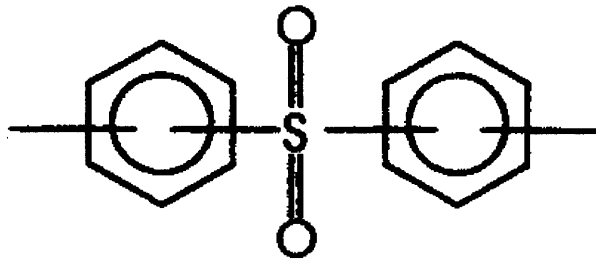


30

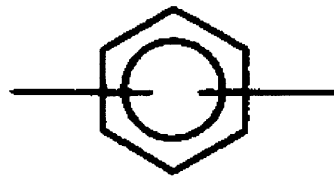
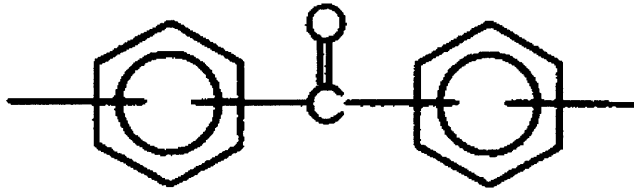


40

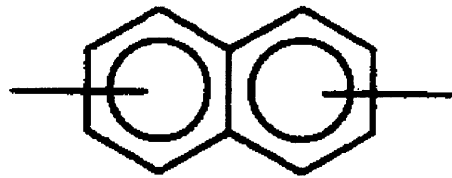
【化 7 7】



10

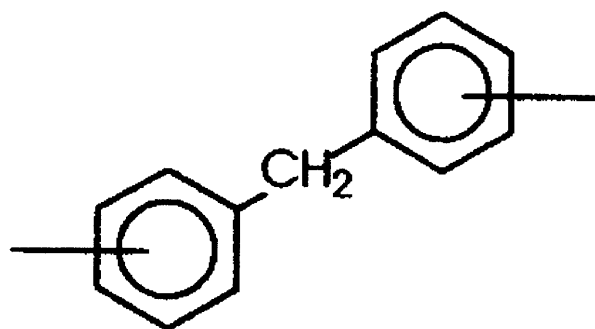


20

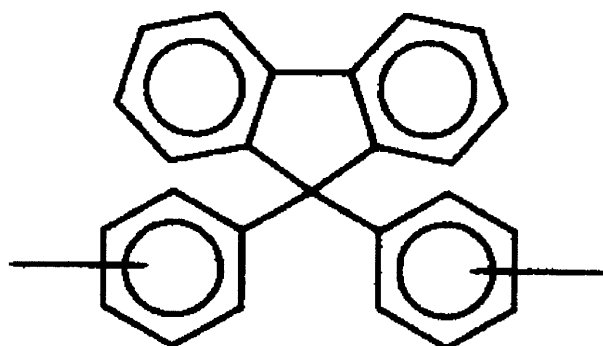


【化 7 8】

30



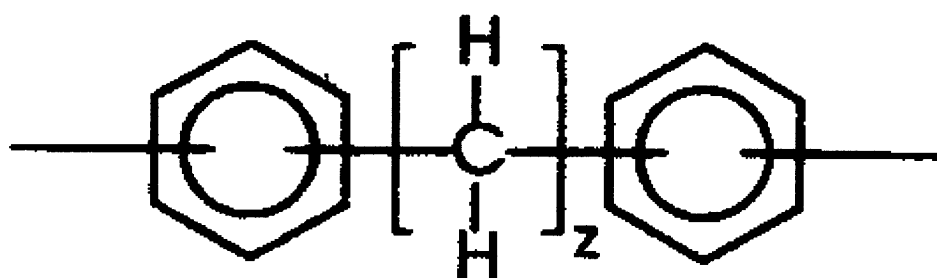
10



20

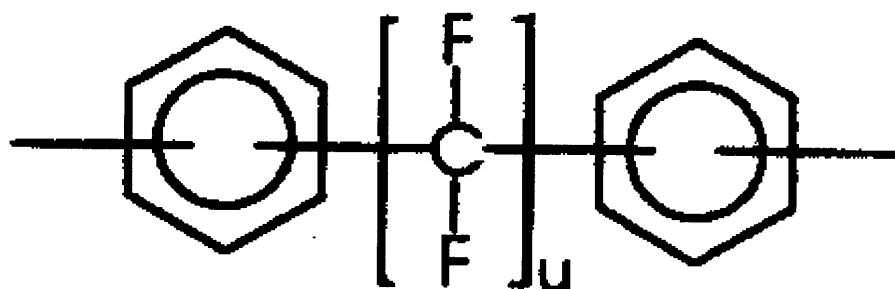


式中、 v は 1 ~ 約 20 の整数であり、
【化 79】



30

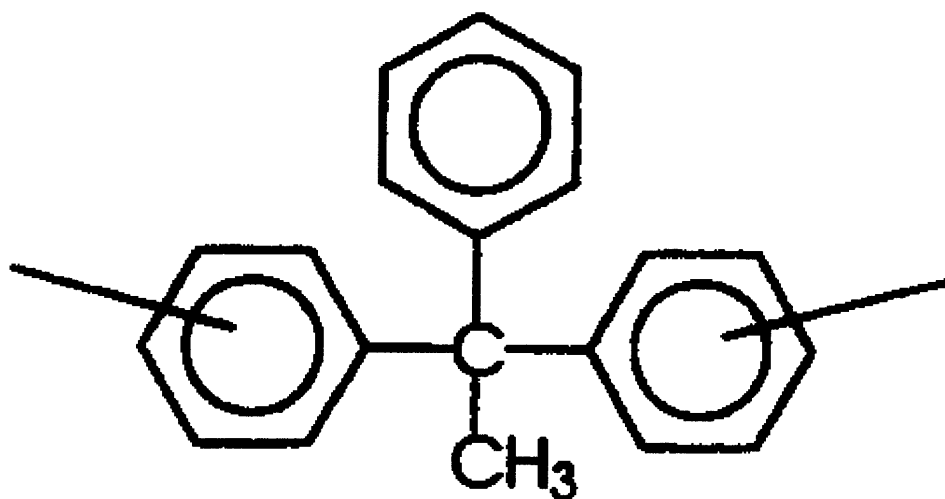
式中、 z は 2 ~ 約 20 の整数であり、
【化 80】



40

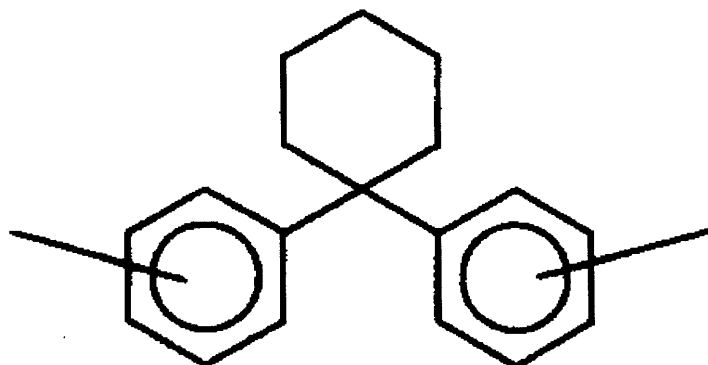
50

式中、u は 1 ～ 約 20 の整数であり、
【化 8 1】

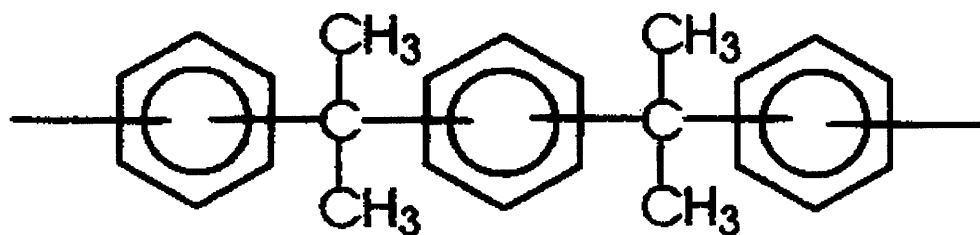


10

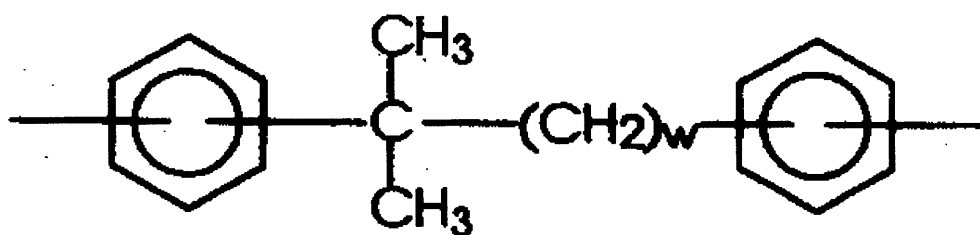
【化 8 2】



20

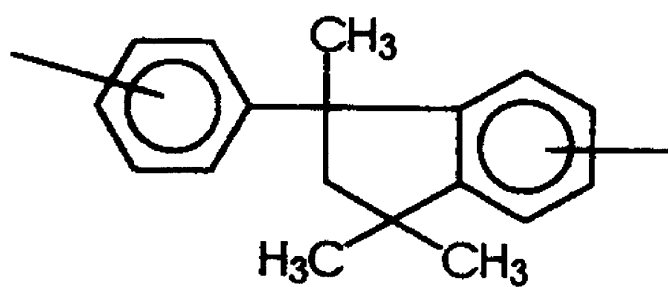


30

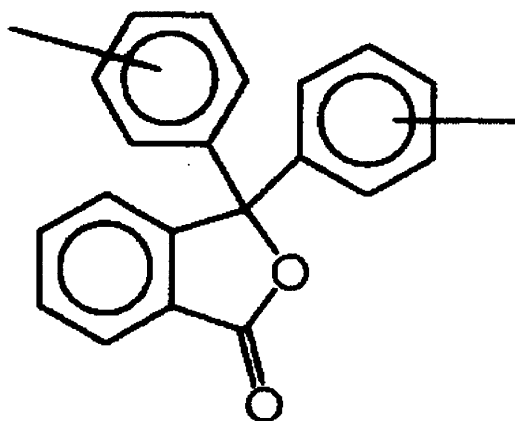


40

式中、w は 1 ～ 約 20 の整数であり、
【化 8 3】



10

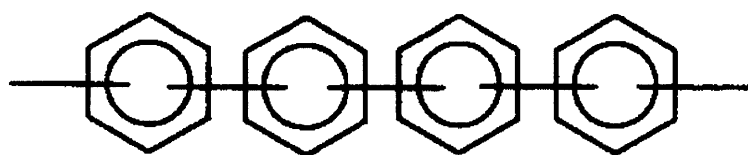


20



【化 8 4】

30

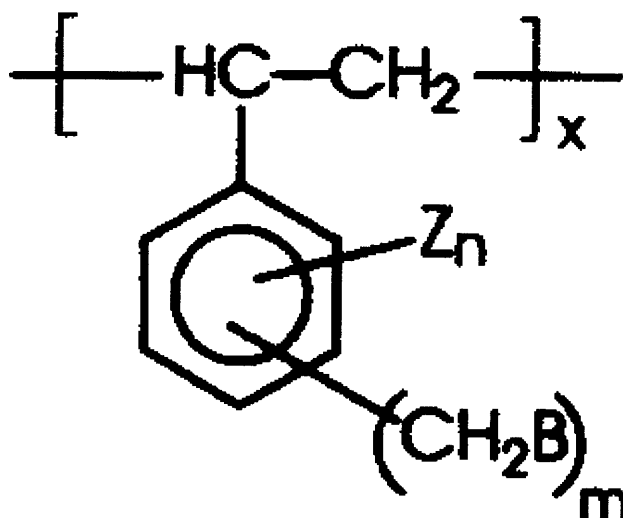


【 0 0 1 1 】

本発明の更に別の実施の形態は、以下の構造式で表されるポリマーを含むポリマー組成物である。

【化 8 5】

40



10

式中、Bはハロゲン原子であり、Zは不飽和エステル基であり、mは0、1、2又は3の整数であり、nは1、2、3又は4の整数であり、ここでm + nの合計は1 ~ 4の間であり、xはモノマー繰り返し単位の数を表す整数である。

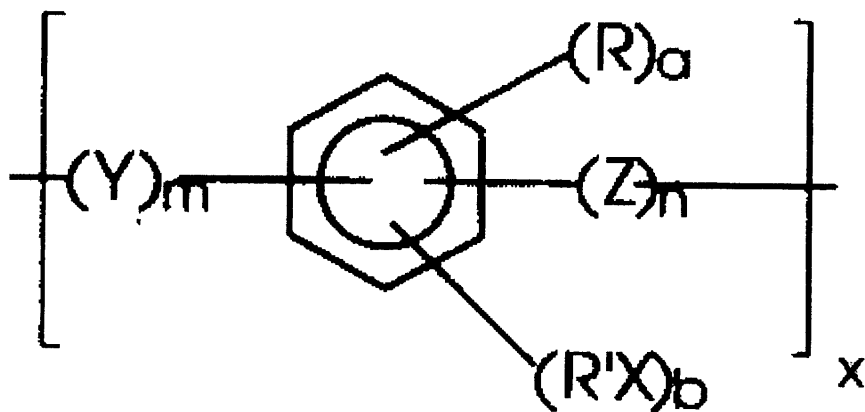
【0012】

【発明の実施の形態】

20

本発明は、ハロアルキル化芳香族ポリマー出発材料から、不飽和エステル官能基、エーテル官能基及び/又はアルキルカルボキシメチレン官能基を有する芳香族ポリマー材料を製造する方法に関する。本発明の出発材料として好適な芳香族ポリマー材料は、以下の一般式で表されるものを含む。

【化86】



30

式中、Y及びZはそれぞれ、互いに独立して、(これらに限定されないが)好ましくは1 ~ 約15個の炭素原子を有する飽和、不飽和及び環状アルキル基を含むアルキル基、好ましくは1 ~ 約15個の炭素原子を有する飽和、不飽和及び環状置換アルキル基を含む置換アルキル基、好ましくは6 ~ 約24個の炭素原子を有するアリール基、好ましくは6 ~ 約24個の炭素原子を有する置換アリール基、好ましくは7 ~ 約30個の炭素原子を有するアリールアルキル基、好ましくは7 ~ 約30個の炭素原子を有する置換アリールアルキル基、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、カルボニル基(-CO-)、スルホン基(-SO₂-)、アミン基、イミン基、アンモニウム基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、エステル基、アミド基、チオカルボニル基、硫酸エステル基、スルホン酸エステル基、スルフィド基、スルホキシド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、リン酸エステル基、メルカプト基、ニトロソ基、アシル基、酸無水物基、アジド基などとする

40

ことが可能である。ここで、置換アルキル基、置換アリール基及び置換アリールアルキル基の置換基は、(これらに限定されないが)ヒドロキシ基、アミン基、イミン基、アンモニウ

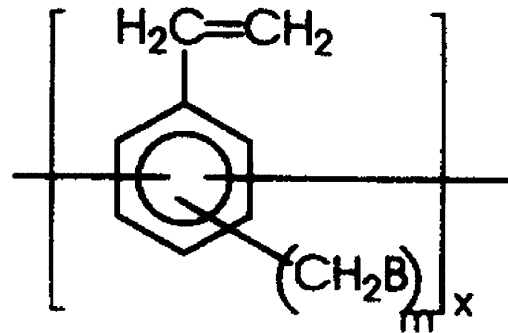
50

ム基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボン酸基、カルボニル基、チオカルボニル基、硫酸エステル基、スルホン酸エステル基、スルフィド基、スルホキシド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、リン酸エステル基、シアノ基、ニトリル基、メルカプト基、ニトロソ基、ハロゲン原子、ニトロ基、スルホン基、アシル基、酸無水物基、アジド基及びこれらの混合物などであり、2以上の置換基が互いに結合して環を形成していてもよい。m及びnはそれぞれ、互いに独立して、0～約2の整数であり、Rは1以上の任意の置換基を表し、（これらに限定されないが）好ましくは1～約30個の炭素原子を有する飽和、不飽和及び環状アルキル基を含むアルキル基、好ましくは1～約30個の炭素原子を有する飽和、不飽和及び環状置換アルキル基を含む置換アルキル基、好ましくは6～約20個の炭素原子を有するアリール基、好ましくは6～約20個の炭素原子を有する置換アリール基、好ましくは7～約30個の炭素原子を有するアリールアルキル基、好ましくは7～約30個の炭素原子を有する置換アリールアルキル基、ヒドロキシ基、アミン基、イミン基、アンモニウム基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボン酸基、カルボニル基、チオカルボニル基、硫酸エステル基、スルホン酸エステル基、スルフィド基、スルホキシド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、リン酸エステル基、シアノ基、ニトリル基、メルカプト基、ニトロソ基、ハロゲン原子、ニトロ基、スルホン基、アシル基、酸無水物基、アジド基及びこれらの混合物などである。R'Xは、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素などのハロゲン原子で置換された1以上の任意の置換基を表し、好ましくは1～約11個の炭素原子、より好ましくは1～約5個の炭素原子、更により好ましくは1～約3個の炭素原子、最も好ましくは1個の炭素原子を有する飽和、不飽和、線状、分枝及び環状アルキル基を含むアルキル基、あるいは好ましくは1～約11個の炭素原子、より好ましくは1～約5個の炭素原子、更により好ましくは1～約3個の炭素原子、最も好ましくは1個の炭素原子を有する置換アルキル基である。ここで、置換アルキル基、置換アリール基及び置換アリールアルキル基の置換基は、（これらに限定されないが）ヒドロキシ基、アミン基、イミン基、アンモニウム基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボン酸基、カルボニル基、チオカルボニル基、硫酸エステル基、スルホン酸エステル基、スルフィド基、スルホキシド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、リン酸エステル基、シアノ基、ニトリル基、メルカプト基、ニトロソ基、ハロゲン原子、ニトロ基、スルホン基、アシル基、酸無水物基、アジド基及びこれらの混合物などであり、2以上の置換基が互いに結合して環を形成していてもよい。a及びbは0、1、2、3又は4の各整数であるが、ただし、ポリマーのモノマー繰返し単位の少なくともいくつかにおいてbが少なくとも1に等しく、a+bの合計が0～4である。xはモノマー繰返し単位の数を表す整数である。典型的には、xは材料の重量平均分子量が約1,000～約100,000、好ましくは約1,000～約65,000、より好ましくは約3,000～約40,000、更により好ましくは約10,000～約40,000、最も好ましくは約15,000～約25,000になるような数であるが、xの値はこれらの範囲外でもよい。xの値はモノマーの分子量に依存し、大きいモノマーに対するxの好適値は小さなモノマーに対するxの好適値より小さい。例えば、ポリマーがポリスチレンである場合、xの好適値は約5～約330であるが、この値はこの範囲外でもよい。ポリマーがポリアリーレンエーテルケトンである場合、好ましくはxは約5～約70、より好ましくは約8～約50の整数であるが、xの値はこれらの範囲外でもよい。

【0013】

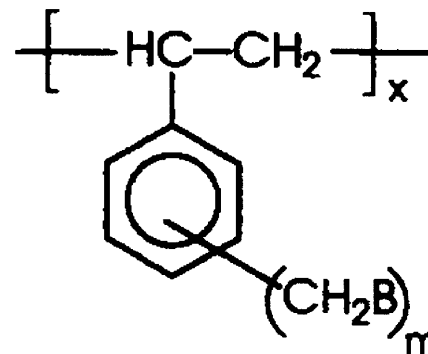
本発明の方法に好適なポリマーの2つの更なる例は、以下の構造式で表される。

【化87】



10

and

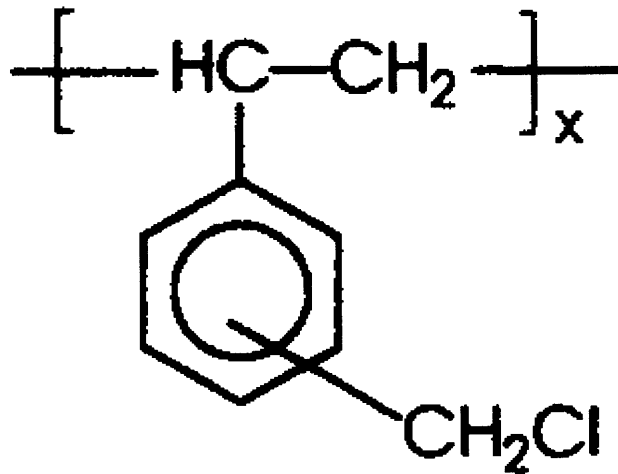


20

式中、Bはハロゲン原子であり、mは1、2又は3の整数であり、xはモノマー繰り返し単位の数を表す整数であり、好ましくは約5～約330であるが、この値はこの範囲外でもよい。これらの一般式からなるポリマーは、例えばイマムラら(S. Imamura et al.)の "High Performance Electron Negative Resist, Chloromethylated Polystyrene: A Study on Molecular Parameters"、J. of Applied Polymer Science、第27巻、937頁(1982);イマムラの "Chloromethylated Polystyrene as a Dry Etching-Resistant Negative Resist for Submicron Technology"、J. Electrochem. Soc.: Solid-state Science and Technology、第126巻、9号、1628頁(1979);及びライトら(M. E. Wright et al.)の "Details Concerning the Chloromethylation of Soluble High Molecular Weight Polystyrene Using Dimethoxymethane, Thionyl Chloride, and a Lewis Acid: A Full Analysis"、Macromolecules、第1991巻、24号、5879頁(1991)に記載のような既知の方法によって製造可能である。好適なポリマーは、例えば塩化ビニルベンジルの単独重合、塩化ビニルベンジルと他のモノマーの共重合、スチレン系ポリマーのクロロメチル化などによっても製造可能である。以下の構造式のポリ(塩化ビニルベンジル)は、本発明の方法に特に好適なポリマーである。

30

【化88】



10

分子量が約 40,000 であるポリ（塩化ビニルベンジル）は、例えばサイエンティフィックポリマープロダクツ社（Scientific Polymer Products、ニューヨーク州オタリオ）から市販されている。ポリ（塩化ビニルベンジル）を合成することができるモノマーは、例えばダウケミカル社（Dow Chemical Co.、ミシガン州ミッドランド）から入手可能である。また、ハロアルキル化スチレンモノマー及び他のモノマーのコポリマーも本発明の方法に好適である。

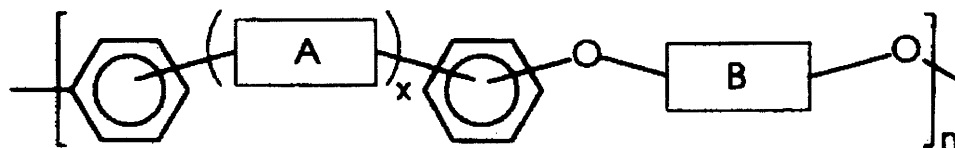
20

【0014】

本発明の方法に好適なポリマーの種類別の例は、以下の一般式で表されるポリマーである。

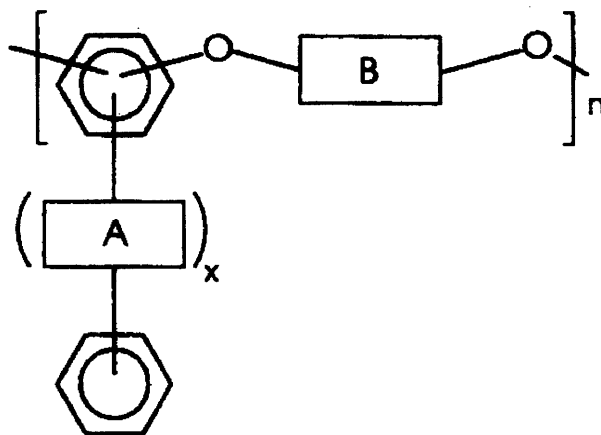
一般式

【化89】



30

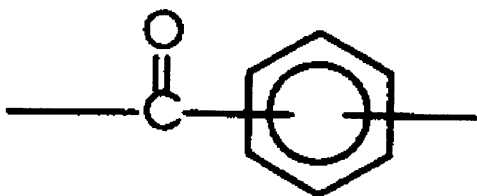
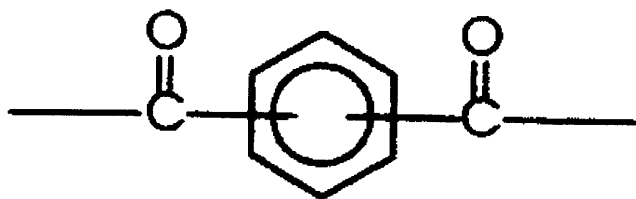
or



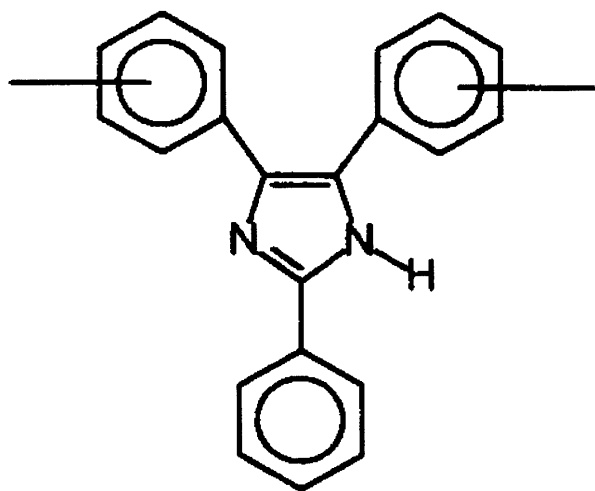
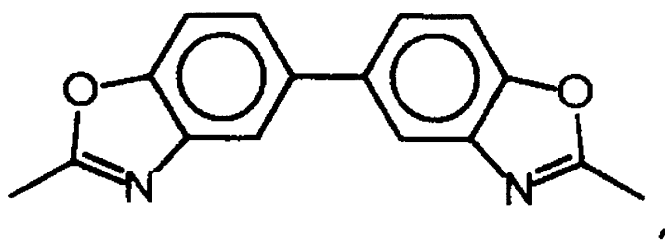
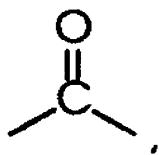
40

式中、xは0又は1の整数であり、nはモノマー繰り返し単位の数を表す整数であり、Aは以下の構造式又はこれらの混合であり、

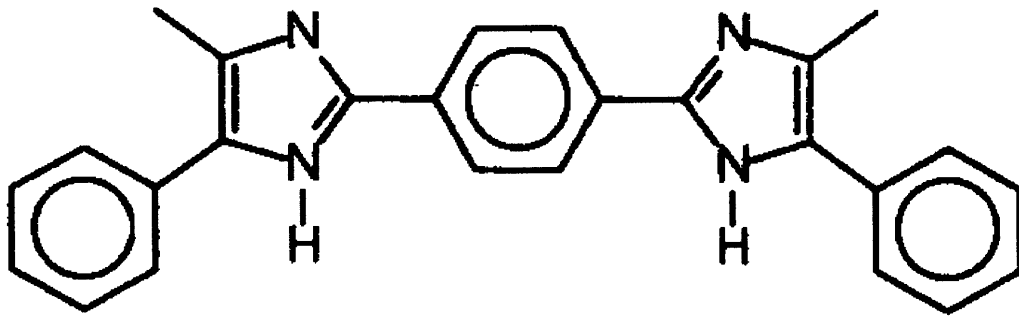
【化90】



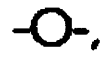
【化 9 1】



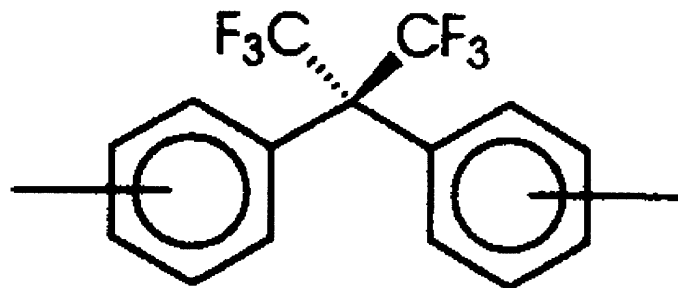
【化 9 2】



10



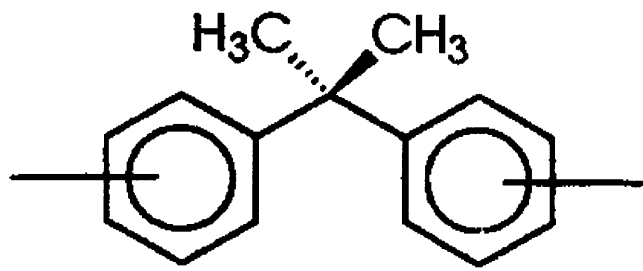
B は以下の構造式、他の同様のビスフェノール誘導体又はこれらの混合であり、
【化 9 3】



20

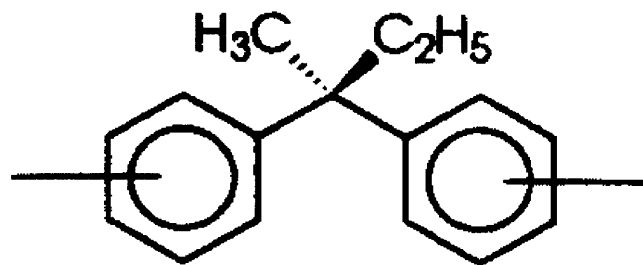
【化 9 4】

30



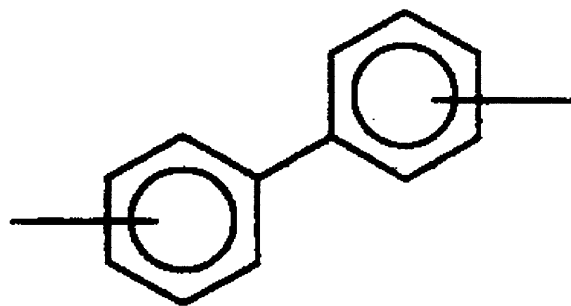
,

10



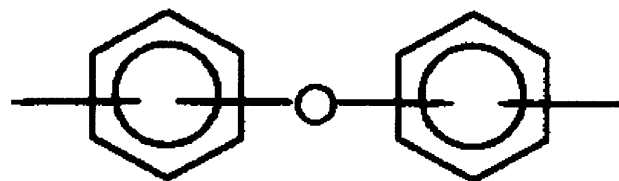
,

20

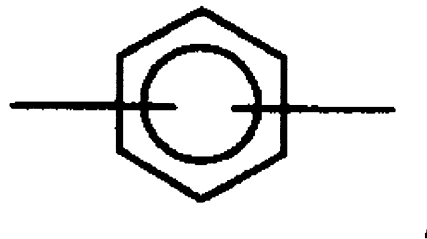
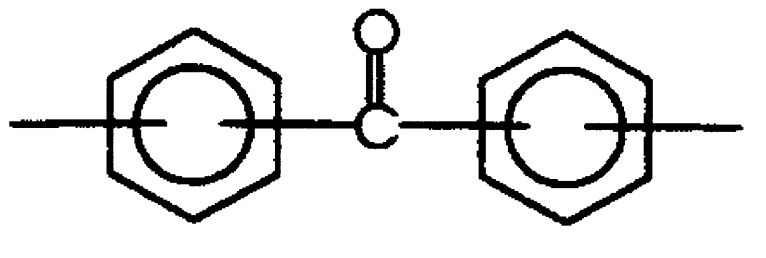
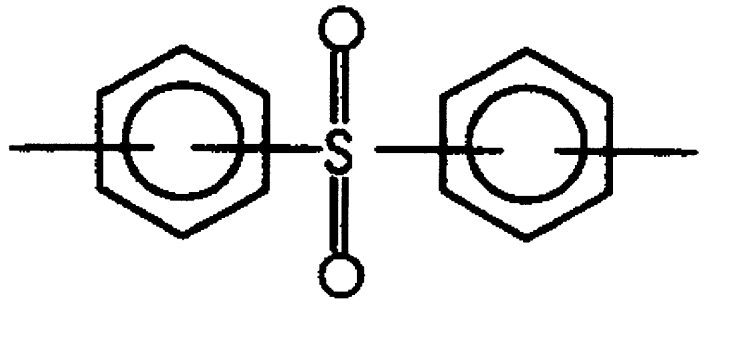
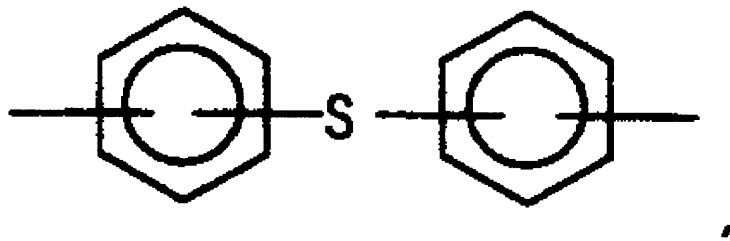


,

30



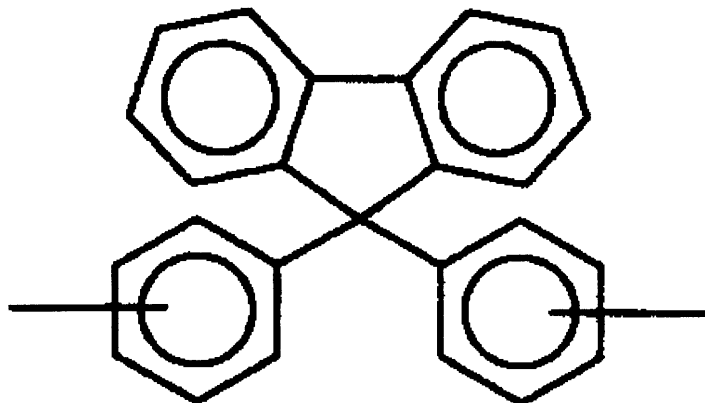
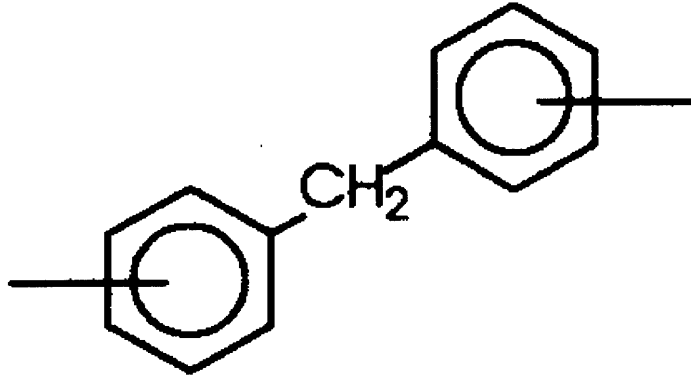
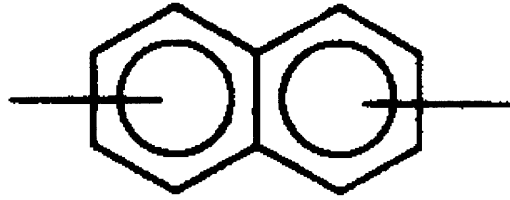
,



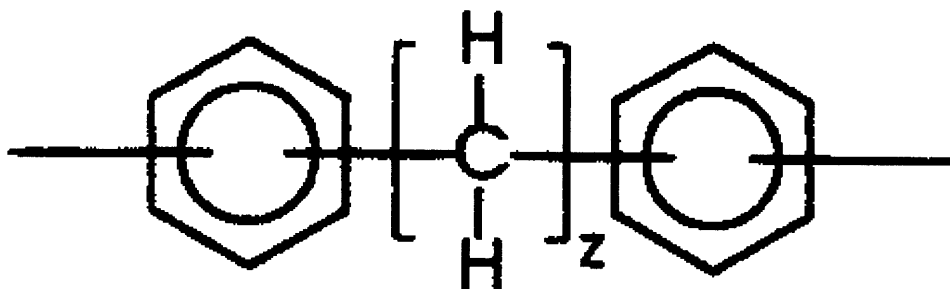
10

20

30

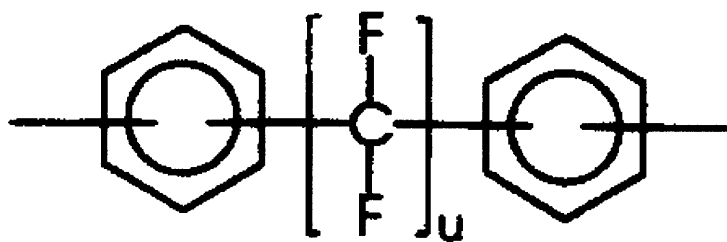


式中、 v は 1 ~ 約 20、好ましくは 1 ~ 約 10 の整数であり、
【化 97】



式中、 z は 2 ~ 約 20、好ましくは 2 ~ 約 10 の整数であり、

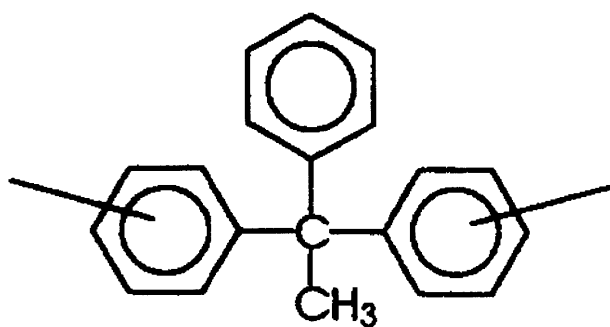
【化 9 8】



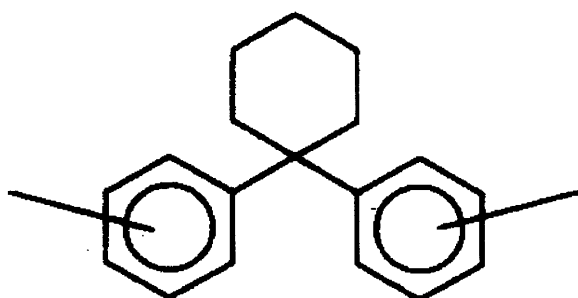
10

式中、uは1～約20、好ましくは1～約10の整数であり、

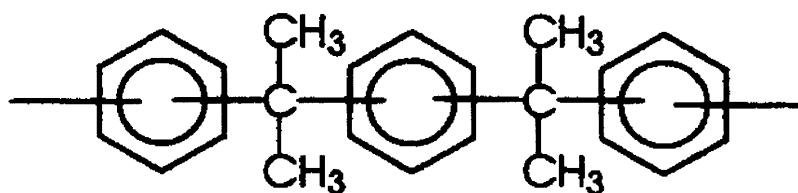
【化 9 9】



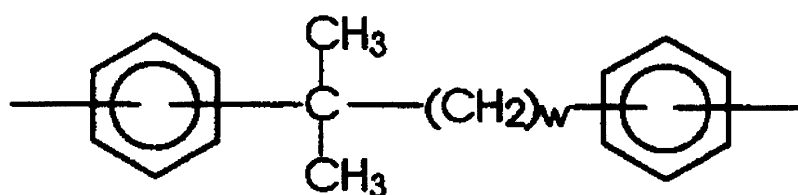
20



30

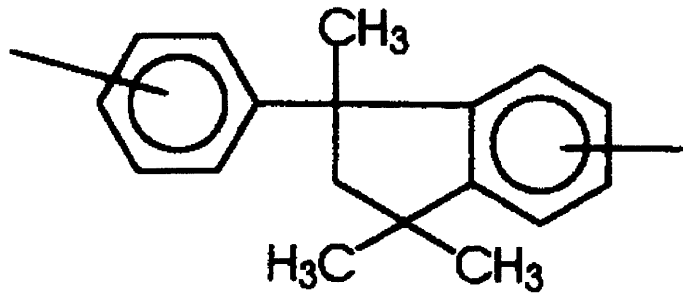


40



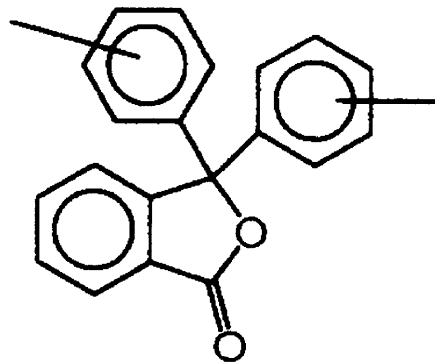
式中、wは1～約20、好ましくは1～約10の整数であり、

【化 1 0 0】

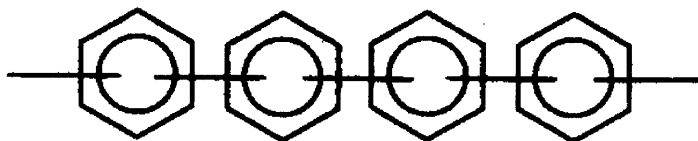
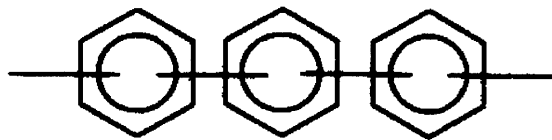


10

【化 1 0 1】



20



30

【0 0 1 5】

n の値は、材料の重量平均分子量が約 1,000 ~ 約 100,000、好ましくは約 1,000 ~ 約 65,000、より好ましくは約 1,000 ~ 約 40,000、更に好ましくは約 3,000 ~ 25,000 であるような値であるが、重量平均分子量はこれらの範囲外であってもよい。好ましくは n は約 2 ~ 約 70 の整数であり、より好ましくは約 5 ~ 約 70 であり、更に好ましくは約 8 ~ 約 50 であるが、n の値はこれらの範囲外であってもよい。B 基の酸素基に対してオルトの位置に 2 以上の置換基が存在すると置換が困難になるかもしれないが、フェニル基並びに A 及び / または B 基は置換されていてもよい。置換基は、感光性供与官能基をポリマーに配置する前にポリマーに存在していてもよいし、感光性供与官能基の配置後にポリマーに導入してもよい。置換基を、感光性供与官能基の配置工程中にポリマーに配置してもよい。適切な置換基の例には、好ましくは 1 ~ 約 6 個の炭素原子を有する飽和、不飽和及び環状アルキル基をはじめとするアルキル基、好ましくは 1 ~ 約 6 個の炭素原子を有する飽和、不飽和及び環状の置換アルキル基を含む置換アルキル基、好ましくは 6 ~ 約 24 個の炭素原子を有するアリール基、好ましくは 6 ~ 約 24 個の炭素原子を有する置換アリール基、好ましくは 7 ~ 約 30 個の炭素原子を有するアリールアルキル基、好ましくは 7 ~ 約 30 個の炭素原子を有する置換アリールアルキル基、

40

50

好ましくは 1 ~ 約 6 個の炭素原子を有するアルコキシ基、好ましくは 1 ~ 約 6 個の炭素原子を有する置換アルコキシ基、好ましくは 6 ~ 約 24 個の炭素原子を有するアリーロキシ基、好ましくは 6 ~ 約 24 個の炭素原子を有する置換アリーロキシ基、好ましくは 7 ~ 約 30 個の炭素原子を有するアリールアルキロキシ基、好ましくは 7 ~ 約 30 個の炭素原子を有する置換アリールアルキロキシ基、水酸基、アミン基、イミン基、アンモニウム基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、エステル基、アミド基、カルボニル基、チオカルボニル基、硫酸エステル基、スルホン酸エステル基、スルフィド基、スルホキシド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、リン酸エステル基、メルカプト基、ニトロソ基、スルホン基、アシル基、酸無水物基、及びアジド基等が含まれる（が、これらに限定はされない）。ここで、2 以上の置換基は互いに結合して環を形成することができる。また、置換アルキル基、置換アリール基、置換アリールアルキル基、置換アルコキシ基、置換アリーロキシ基及び置換アリールアルキロキシ基上の置換基は、水酸基、アミン基、イミン基、アンモニウム基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボン酸基、カルボニル基、チオカルボニル基、硫酸エステル基、スルホン酸エステル基、スルフィド基、スルホキシド、ホスフィン基、ホスホニウム基、リン酸エステル基、シアノ基、ニトリル基、メルカプト基、ニトロソ基、ハロゲン原子、ニトロ基、スルホン基、アシル基、酸無水物基、アジド基、及びその混合物等である（が、これらに限定はされない）。ここで、2 以上の置換基は互いに結合して環を形成することができる。これらの材料の製造方法は既知であり、例えば、ハーゲンロザー（P.M. Hergenrother）の J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., C19(1)、1-34 (1980)、ハーゲンロザー、イェンセン（B.J. Jensen）及びヘブンズ（S.J. Havens）の Polymer、29、358 (1988)、イェンセン及びハーゲンロザーの "High Performance Polymers"、第 1 巻 (No. 1) 31 頁 (1989)、"Effect of Molecular Weight on Poly(arylene ether ketone) Properties"、パーセク（V. Percec）及びオーマン（B.C. Auman）の Makromol. Chem. 185、2319 (1984)、コロン（I. Colon）及びカイアトコスキー（G.T. Kwiatkowski）の "High Molecular Weight Polymers by Nickel Coupling of Aryl Polychlorides"、J. of Polymer Science、Part A、Polymer Chemistry、28、367 (1990)、ウエダ（M. Ueda）及びイトウ（T. Ito）の Polymer J.、23(4)、297 (1991)、ヘブンズ及びハーゲンロザーの "Ethyne-Terminated Polyarylates: Synthesis and Characterization"、J. of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition、22、3011 (1984)、ハーゲンロザーの "Ethyne-Terminated Polysulfones: Synthesis and Characterization"、J. of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition、20、3131 (1982)、デュークス（K.E. Dukes）、ホーブス（M.D. Forbes）、ジーパラジャン（A.S. Jeevarajan）、ベル（A.M. Belu）、デディモン（J.M. DeDimone）、リントン（R.W. Linton）及びシアレス（V.V. Sheares）の Macromolecules、29、3081 (1996)、ホーハム（G. Hougham）、テソロ（G. Tesoro）及びショー（J. Shaw）の Polym. Mater. Sci. Eng.、61、369 (1989)、パーセク及びオーマンの Makromol. Chem. 185、617 (1984)、マツオ（S. Matsuo）、ヤコウ（N. Yakoh）、チノ（S. Chino）、ミタニ（M. Mitani）及びタガミ（S. Tagami）の "Synthesis and characterization of New Fluorescent Poly(arylene ethers)"、Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry、32、1071 (1994)、マミオウノ（Mami Ohno）、トシカズタカタ（Toshikazu Takata）及びタケシエンドウ（Takeshi Endo）の "Synthesis of a Novel Naphthalene-Based Poly(arylene ether ketone) with High Solubility and Thermal Stability"、Macromolecules、27、3447 (1994)、メルセー（F.W. Mercer）、マッケンジー（M.T. McKenzie）、メリノ（G. Merlino）及びフォーン（M.M. Fone）の "Synthesis and Characterization of New Aromatic Poly(ether ketones)"、J. of Applied Polymer Science、56、1397 (1995)、ツァン（H.C. Zhang）、チェン（T.L. Chen）、ヤン（Y.G. Yuan）の中国特許第 CN85108751 号 (1991)、ウー（C. Wu）、ポー（S. Bo）、シディク（M. Siddiq）、ヤン（G. Yang）及びチェン（T. Chen）の "Static and laser light scattering study of novel thermoplastics、1. Phenolphthalein poly(aryl ether ketone)"、Macromolecules、29、2989 (1996)、ウエダ（M. Ueda）、セイノ（Y. Seino）、ハネダ（Y. Haneda）、ヨネダ

10

20

30

40

50

(M. Yoneda)及びスギヤマ (J.I. Sugiyama)の"Synthesis of t-Butyl-Substituted Poly (ether ketone) by Nickel-Catalyzed Coupling Polymerization of Aromatic Dichloride", Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry、32、675 (1994)、パーセク、リナルディ (P.L. Rinaldi) 及びオーマンの"Reaction Mechanisms: Comb-Like Polymers and Graft Copolymers from Macromers 2. Synthesis, Characterization and Homopolymerization of a Styrene Macromer of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene Oxide)", Polymer Bulletin、10、397 (1983)、Handbook of Polymer Synthesis Part A、クリチエルドルフ (Hans R. Kricheldorf)編、マルセルデッカー社、ニューヨーク - バゼル - ホンコン(1992)、並びにハリソン (C.R. Harrison)、ホッジ (P. Hodge)、ケンプ (J. Kemp)及びペリー (G.M. Perry) の"Introduction of Carboxyl Groups into Crosslinked Polystyrene", Die Makromolekulare Chemie、176、267 (1975) に開示される。高性能ポリマーの更なる背景は、例えば、米国特許第 2, 8 2 2, 3 5 1 号、米国特許第 3, 0 6 5, 2 0 5 号、英国特許第 1, 0 6 0, 5 4 6 号、英国特許第 9 7 1, 2 2 7 号、英国特許第 1, 0 7 8, 2 3 4 号、米国特許第 4, 1 7 5, 1 7 5 号、ヨウダ (N. Yoda)及びヒラモト (H. Hiramoto)の J. Macromol. Sci.-Chem.、A21(13&14) pp.1641 (1984)(東レ工業株式会社、大津、日本)、シリオン (B. Sillion) 及びベルデット (L. Verdet)の"Polyimides and other High-Temperature polymers"、アバディ (M.J.M. Abadie)及びシリオンにより編集、エルゼビアサイエンス出版 B.V. (アムステルダム 1991)、ジン (Q. Jin)、ヤマシタ (T. Yamashita) 及びホリエ (K. Horie) の"Polyimides with Alicyclic Diamines. II. Hydrogen Abstraction and Photocrosslinking Reactions of Benzophenone Type Polyimides", J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry、32、503(1994)、Probimide (商品名) 300、製品公報、チバ - ガイギーマイクロエレクトロニクスケミカルズ、"Photosensitive Polyimide System"、High Performance Polymer and Composites、(クロシュビッツ (J.I. Kroschwitz) (編)、ジョンウィリー & サンズ (ニューヨーク 1991)) 並びにアトウッド (T.E. Atwood)、バール (D.A. Barr)、キング (T. A. King)、ニュートン (B. Newton)及びローズ (B.J. Rose)の Polymer、29、358(1988) に開示される。放射線硬化についての更なる情報は、例えば、"Radiation Curing: Science and Technology(ピータパッパス (S. Peter Pappas)編、プレナム出版、ニューヨーク、1992) に開示される。

【 0 0 1 6 】

光パターン形成可能ポリマーが感熱式インクジェットプリントヘッドの層として使用される用途に対して、光官能化ポリマーは好ましくは約 3, 0 0 0 ~ 約 3 0, 0 0 0 ドルトンの重量平均分子量を有し、さらに好ましくは約 3, 0 0 0 ~ 約 2 0, 0 0 0 ドルトンの数平均分子量を有し、さらにより好ましくは約 3, 5 0 0 ~ 約 1 0, 0 0 0 の数平均分子量を有するが、分子量はこれらの範囲外でもよい。

【 0 0 1 7 】

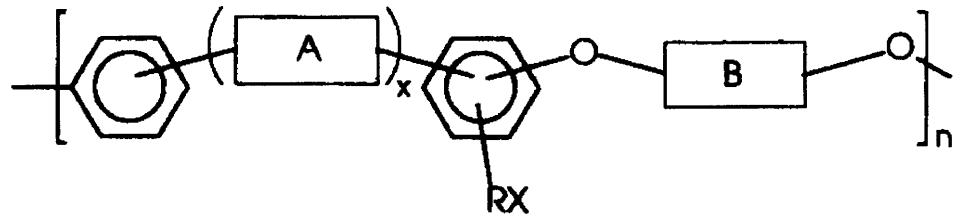
この構造式で表されるポリマーは、以下のように 1 以上の部位でハロアルキル化される。

【 化 1 0 2 】

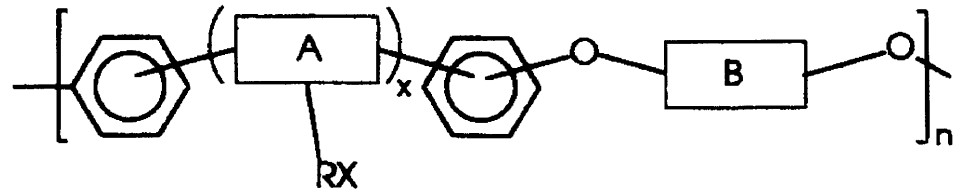
10

20

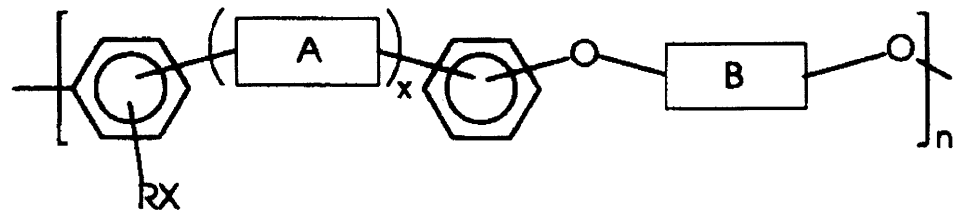
30



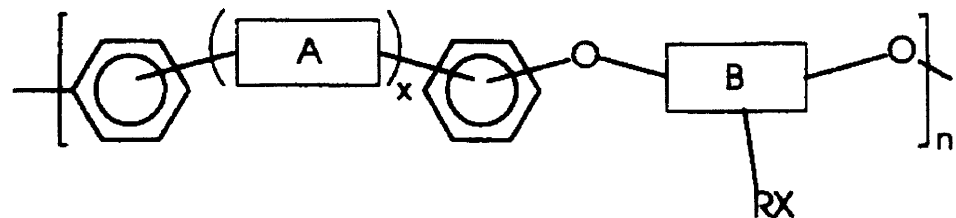
or



or



or



式中、R Xは、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素などのハロゲン原子で置換された置換基であって、好ましくは1～約11個の炭素原子、より好ましくは1～約5個の炭素原子、更により好ましくは1～約3個の炭素原子、最も好ましくは1個の炭素原子を有する飽和、不飽和、線状、分枝及び環状アルキル基を含むアルキル基、あるいは好ましくは1～約11個の炭素原子、より好ましくは1～約5個の炭素原子、更により好ましくは1～約3個の炭素原子、最も好ましくは1個の炭素原子を有する置換アルキル基である。好適なアルキル基の好適な置換基の例として、（これらに限定されないが）好ましくは1～約6個の炭素原子を有する飽和、不飽和、線状、分枝及び環状アルキル基を含むアルキル基、好ましくは1～約6個の炭素原子を有する置換アルキル基、好ましくは6～約24個の炭素原子を有するアリール基、好ましくは6～約24個の炭素原子を有する置換アリール基、好ましくは7～約30個の炭素原子を有するアリールアルキル基、好ましくは7～約30個の炭素原子を有する置換アリールアルキル基、好ましくは1～約6個の炭素原子を有するアルコキシ基、好ましくは1～約6個の炭素原子を有する置換アルコキシ基、好ましくは6～約24個の炭素原子を有するアリールオキシ基、好ましくは6～約24個の炭素原子を有する置換アリールオキシ基、好ましくは7～約30個の炭素原子を有するアリールアルキルオキシ基、好ましくは7～約30個の炭素原子を有する置換アリールアルキルオキシ基、アミン基、イミン基、アンモニウム基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基

10

20

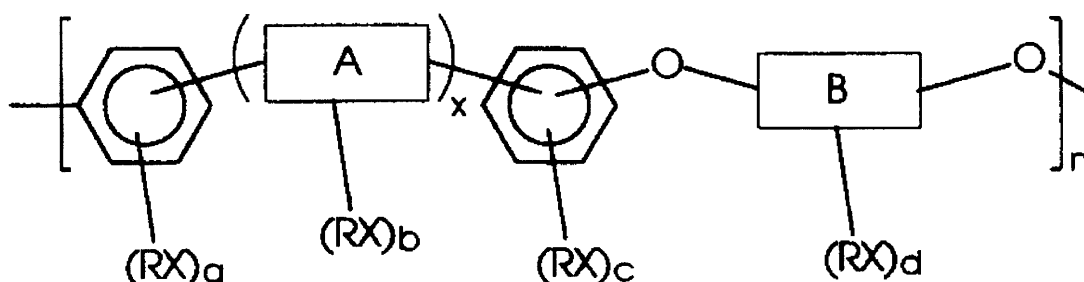
30

40

50

、エステル基、アミド基、カルボニル基、チオカルボニル基、硫酸エステル基、スルホン酸エステル基、スルフィド基、スルホキシド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、リン酸エステル基、メルカプト基、ニトロソ基、スルホン基、アシル基、酸無水物基、アジド基などが挙げられる。ここで、置換アルキル基、置換アリール基、置換アリールアルキル基、置換アルコキシ基、置換アリールオキシ基及び置換アリールアルキルオキシ基の置換基は、（これらに限定されないが）ヒドロキシ基、アミン基、イミン基、アンモニウム基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボン酸基、カルボニル基、チオカルボニル基、硫酸エステル基、スルホン酸エステル基、スルフィド基、スルホキシド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、リン酸エステル基、シアノ基、ニトリル基、メルカプト基、ニトロソ基、ハロゲン原子、ニトロ基、スルホン基、アシル基、酸無水物基、アジド基及びこれらの混合物などであり、2以上の置換基が互いに結合して環を形成していてもよい。得られた材料は以下の一般式で表される。

【化103】



式中、a、b、c及びdはそれぞれ0、1、2、3又は4の整数であるが、ただし、ポリマーのモノマー繰返し単位の少なくともいくつかにおいてa、b、c及びdのうち少なくとも1つが1以上であり、nはモノマー繰返し単位の数を表す整数である。置換基はしばしばB基に対して選択性を示し、特にB基上の酸素に対してオルトの部位に選択性を示すが、置換は概してランダムであり、与えられた任意のモノマー繰返し単位はハロアルキル置換基をもたなくてもよいし、1個のハロアルキル置換基を有してもよいし、2以上のハロアルキル置換基を有してもよい。最も一般的には、特にモノマー繰返し単位は1つの芳香族環当たりハロアルキル基を全くもたないか又は1個のハロアルキル基を有する。

【0018】

あらゆる所望又は好適な方法によって、置換すべきポリマーをハロアルキル化することができる。例えば、ポリマーをハロアルキル化するのに好適な方法として、一般的にはルイス酸触媒の存在下で、ホルムアルデヒド及びハロゲン化水素酸、ビスハロメチルエーテル、ハロメチルメチルエーテル、オクチルハロメチルエーテルなどとポリマーを反応させることが挙げられる。また、例えば過氧化物重合開始剤又は光によって開始されるフリーラジカル方法により、臭素元素を用いてポリマーのメチル基の臭素化を達成することもできる。例えば適切なハロゲン化水素酸又はハロゲン化物塩との反応によって、ハロメチル基に既に存在するハロゲンを他ハロゲン原子と置換することができる。ポリマーをハロメチル化する方法は、例えばデイリーら (W. H. Daly et al.) の "Chloromethylation of Condensation Polymers Containing an oxy-1,4-phenylene Backbone", Polymer Preprints、第20巻、1号、835 (1979)にも開示されている。

【0019】

以下の一般式で表されるようなハロゲン含有ルイス酸触媒の存在下、ハロゲン化アセチル及びジメトキシメタンとポリマーを反応させることによって、ポリマーのハロアルキル化を達成することができる。

【化104】

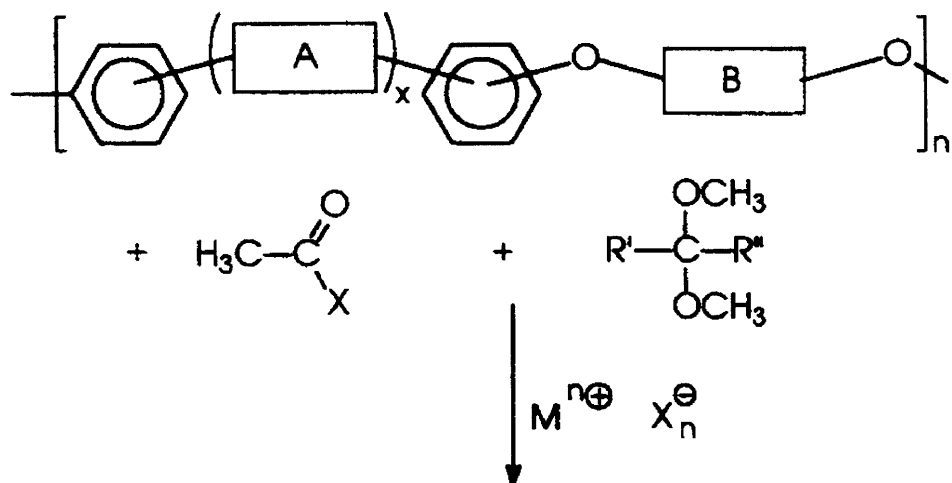


ここで、 n は1、2、3、4又は5の整数であり、 M はホウ素原子、又はスズ、アルミニウム、亜鉛、アンチモン、鉄(III)、ガリウム、インジウム、ヒ素、水銀、銅、白金、パラジウム等の金属原子である。 X はフッ素、塩素、臭素又はヨウ素のようなハロゲン原子を示す。特定の例には、 $SnCl_4$ 、 $AlCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $AlBr_3$ 、 BF_3 、 SbF_5 、 FeI_3 、 $GaBr_3$ 、 $InCl_3$ 、 AsI_5 、 $HgBr_2$ 、 $CuCl$ 、 $PdCl_2$ 、 $PtBr_2$ 等が含まれる。メタノールを添加し、触媒によってハロゲン水素酸を生成する。ハロゲン水素酸はジメトキシメタンと反応し、ハロメチルメチルエーテルを形成する。ハロアルキル化ポリマーの架橋を避けるために注意が払われなければならない。典型的には、反応物は、ハロゲン化アセチル約35.3重量部、ジメトキシメタン約37重量部、メタノール約1.2重量部、ルイス酸触媒約0.3重量部、1,1,2,2-テトラクロロエタン約446重量部、及びポリマー約10~20重量部という相対量で存在する。1,1,2,2-テトラクロロエタンは適切な反応溶媒である。ジクロロメタンは沸点が低く、従って、適切な加圧装置が使用されない限りこの溶媒中では反応は遅い。上記の特定のポリマーの反応機構は次の通りである。

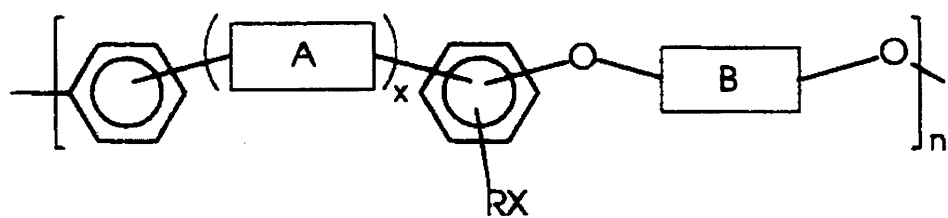
【化105】

10

20

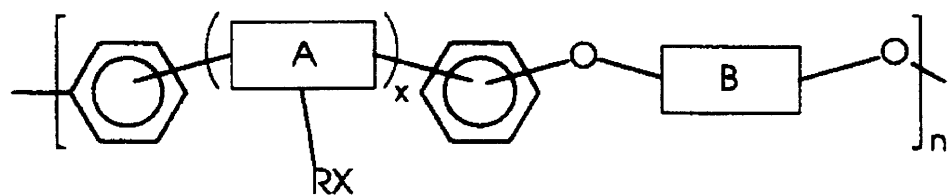


10



20

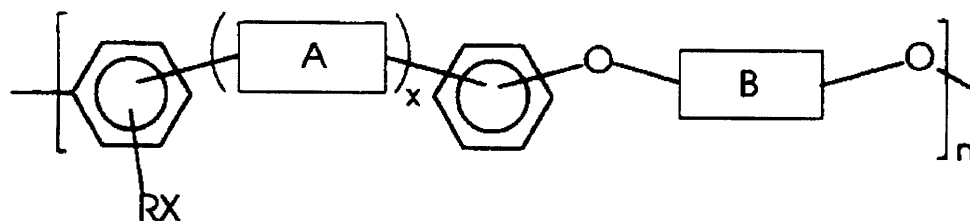
or



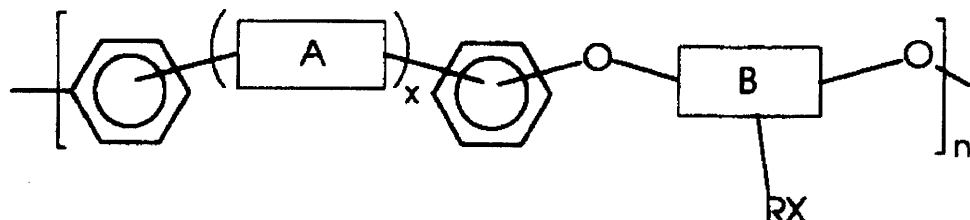
30

or

【化 1 0 6】

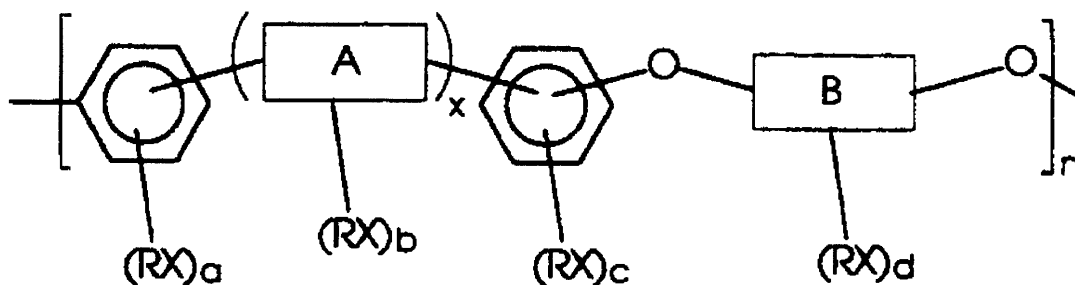


or



ここで、 R' 及び R'' はそれぞれ独立して、水素原子、好ましくは 1 ~ 約 11 個の炭素原子を有する飽和、不飽和及び環状アルキル基をはじめとするアルキル基、好ましくは 1 ~ 約 11 個の炭素原子を有する置換アルキル基、好ましくは 6 ~ 約 11 個の炭素原子を有するアリール基、好ましくは 6 ~ 約 11 個の炭素原子を有する置換アリール基、好ましくは 7 ~ 約 11 個の炭素原子を有するアリールアルキル基、及び好ましくは 7 ~ 約 11 個の炭素原子を有する置換アリールアルキル基等である（が、これに限定はされない）。得られる物質は次の一般式で表される。

【化 107】



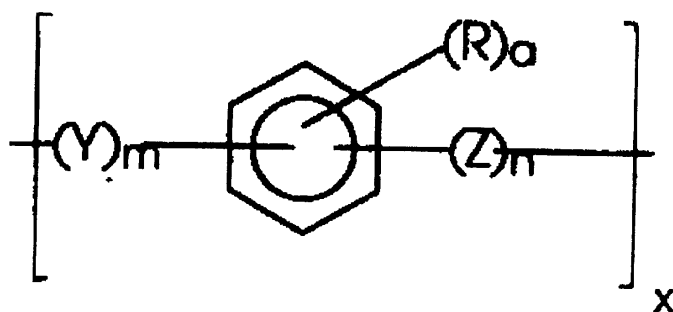
ここで、 n は 1、2、3、4 又は 5 の整数であり、 RX は、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素のようなハロゲン原子で置換された置換基であって、好ましくは 1 ~ 約 11 個の炭素原子、より好ましくは 1 ~ 約 5 個の炭素原子、更に好ましくは 1 ~ 約 3 個の炭素原子、最も好ましくは 1 個の炭素原子を有する飽和、不飽和、線状、分枝、及び環状アルキル基をはじめとするアルキル基、置換アルキル基、好ましくは 7 ~ 約 29 個の炭素原子、より好ましくは 7 ~ 約 17 個の炭素原子、更に好ましくは 7 ~ 約 13 個の炭素原子、最も好ましくは 7 ~ 約 9 個の炭素原子を有するアリールアルキル基、又は、置換アリールアルキル基である。 a 、 b 、 c 及び d はそれぞれ 0、1、2、3 又は 4 の整数であるが、ただし、 a 、 b 、 c 及び d のうちの少なくとも 1 つは、ポリマーの少なくともいくつかのモノマー繰返し単位において 1 以上である。 n はモノマー繰返し単位の数を示す整数である。置換アルキル基、置換アリール及び置換アリールアルキル基の適切な置換基の例には、好ましくは 1 ~ 約 6 個の炭素原子を有する飽和、不飽和、線状、分枝及び環状アルキル基をはじめとするアルキル基、好ましくは 1 ~ 約 6 個の炭素原子を有する置換アルキル基、好ましくは 6 ~ 約 24 個の炭素原子を有するアリール基、好ましくは 6 ~ 約 24 個の炭素原子を有する置換アリール基、好ましくは 7 ~ 約 30 個の炭素原子を有するアリールアルキル基、好

ましくは7～約30個の炭素原子を有する置換アリールアルキル基、好ましくは1～約6個の炭素原子を有するアルコキシ基、好ましくは1～約6個の炭素原子を有する置換アルコキシ基、好ましくは6～約24個の炭素原子を有するアリーロキシ基、好ましくは6～約24個の炭素原子を有する置換アリーロキシ基、好ましくは7～約30個の炭素原子を有するアリールアルキロキシ基、好ましくは7～約30個の炭素原子を有する置換アリールアルキロキシ基、アミン基、イミン基、アンモニウム基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、エステル基、アミド基、カルボニル基、チオカルボニル基、硫酸エステル基、スルホン酸エステル基、スルフィド基、スルホキシド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、リン酸エステル基、メルカプト基、ニトロソ基、スルホン基、アシル基、酸無水物基、アジド基、等が含まれる（が、これに限定はされない）。ここで、置換アルキル基、置換アリール基、置換アリールアルキル基、置換アルコキシ基、置換アリーロキシ基、及び置換アリールアルキロキシ基の置換基は、水酸基、アミン基、イミン基、アンモニウム基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボン酸基、カルボニル基、チオカルボニル基、硫酸エステル基、スルホン酸エステル基、スルフィド基、スルホキシド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、リン酸エステル基、シアノ基、ニトリル基、メルカプト基、ニトロソ基、ハロゲン原子、ニトロ基、スルホン基、アシル基、酸無水物基、アジド基、及びその混合物等である（が、これに限定はされない）。ここで、2以上の置換基は互いに結合して環を形成することができる。置換基はB基に対して選択性を示すことが多く、特にB基上の酸素に対してオルトの部位に対して選択性を示すが、置換は一般的にランダムであり、与えられた任意のモノマー繰返し単位はハロアルキル置換基を全く有さないか、1つのハロアルキル置換基を有するか、あるいは2以上のハロアルキル置換基を有する。最も一般的には、各芳香環は、ハロアルキル基を全く有さないか、1つのハロアルキル基を有するかのいずれかであろう。

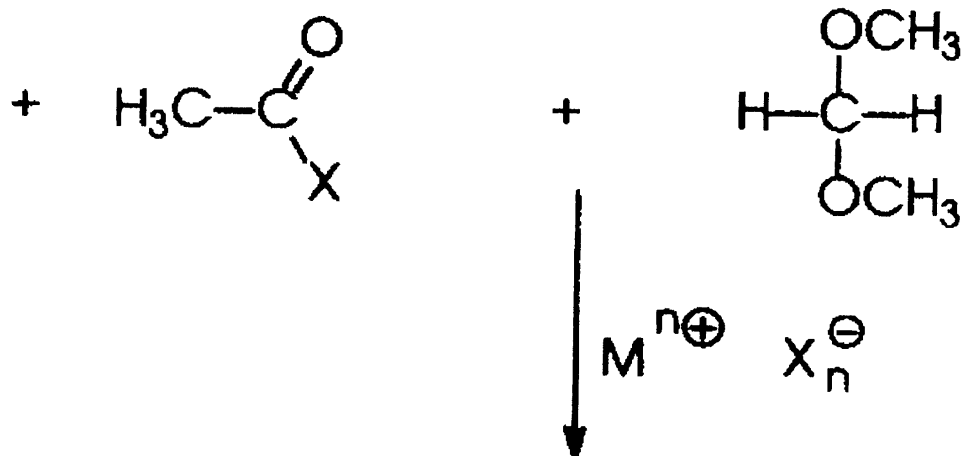
【0020】

先に示したより一般的な構造式で表されるポリマーのクロロメチル化の反応機構を以下に更に示す。

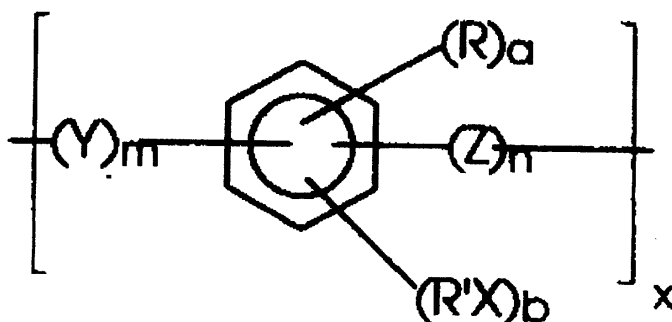
【化108】



10



20



30

式中、Y及びZはそれぞれ、互いに独立して、（これらに限定されないが）好ましくは1～約15個の炭素原子を有する飽和、不飽和及び環状アルキル基を含むアルキル基、好ましくは1～約15個の炭素原子を有する飽和、不飽和及び環状置換アルキル基を含む置換アルキル基、好ましくは6～約24個の炭素原子を有するアリール基、好ましくは6～約24個の炭素原子を有する置換アリール基、好ましくは7～約30個の炭素原子を有するアリールアルキル基、好ましくは7～約30個の炭素原子を有する置換アリールアルキル基、酸素原子（-O-）、硫黄原子（-S-）、カルボニル基（-CO-）、スルホン基（-SO₂-）、アミン基、イミン基、アンモニウム基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、エステル基、アミド基、チオカルボニル基、硫酸エステル基、スルホン酸エステル基、スルフィド基、スルホキシド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、リン酸エステル基、メルカプト基、ニトロソ基、アシル基、酸無水物基、アジド基などとする

ことが可能である。ここで、置換アルキル基、置換アリール基及び置換アリールアルキル基の置換基は、（これらに限定されないが）ヒドロキシ基、アミン基、イミン基、アンモニウム基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボン酸基、カルボニル基、チオカルボニル基、硫酸エステル基、スルホ

40

50

ン酸エステル基、スルフィド基、スルホキシド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、リン酸エステル基、シアノ基、ニトリル基、メルカプト基、ニトロソ基、ハロゲン原子、ニトロ基、スルホン基、アシル基、酸無水物基、アジド基及びこれらの混合物などである。m 及び n はそれぞれ、互いに独立して、0 ~ 約 2 の整数であり、R は 1 以上の任意の置換基を表し、（これらに限定されないが）好ましくは 1 ~ 約 30 個の炭素原子を有する飽和、不飽和及び環状アルキル基を含むアルキル基、好ましくは 1 ~ 約 30 個の炭素原子を有する飽和、不飽和及び環状置換アルキル基を含む置換アルキル基、好ましくは 6 ~ 約 20 個の炭素原子を有するアリール基、好ましくは 6 ~ 約 20 個の炭素原子を有する置換アリール基、好ましくは 7 ~ 約 30 個の炭素原子を有するアリールアルキル基、好ましくは 7 ~ 約 30 個の炭素原子を有する置換アリールアルキル基、ヒドロキシ基、アミン基、イミン基、アンモニウム基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボン酸基、カルボニル基、チオカルボニル基、硫酸エステル基、スルホン酸エステル基、スルフィド基、スルホキシド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、リン酸エステル基、シアノ基、ニトリル基、メルカプト基、ニトロソ基、ハロゲン原子、ニトロ基、スルホン基、アシル基、酸無水物基、アジド基及びこれらの混合物などである。ここで、置換アルキル基、置換アリール基及び置換アリールアルキル基の置換基は、（これらに限定されないが）ヒドロキシ基、アミン基、イミン基、アンモニウム基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボン酸基、カルボニル基、チオカルボニル基、硫酸エステル基、スルホン酸エステル基、スルフィド基、スルホキシド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、リン酸エステル基、シアノ基、ニトリル基、メルカプト基、ニトロソ基、ハロゲン原子、ニトロ基、スルホン基、アシル基、酸無水物基、アジド基及びこれらの混合物などであり、2 以上の置換基が互いに結合して環を形成していてもよい。a 及び b はそれぞれ 0、1、2、3 又は 4 の各整数であるが、ただし、ポリマーのモノマー繰返し単位の少なくともいくつかにおいて b が少なくとも 1 に等しく、a + b の合計は 0 ~ 4 である。R'X はハロゲン原子で置換されたアルキル基又は置換アルキル基であり、x はモノマー繰返し単位の数を表す整数である。

【0021】

典型的な反応温度は約 60 ~ 約 120 であり、好ましくは約 80 ~ 約 110 であるが、温度はこれらの範囲外であってもよい。典型的な反応時間は約 1 ~ 約 10 時間であり、好ましくは約 2 ~ 約 4 時間であるが、時間はこれらの範囲外であってもよい。反応時間が長くなると、一般的に、ハロアルキル化の度合いが高くなる。不飽和エステル基、エーテル基又はアルキルカルボキシメチレン基で置換されたポリマーの合成で中間物質としてハロアルキル化ポリマーが使用される場合、ハロアルキル化度が高くなると、一般的に、所望の基による置換度を高くでき、これにより、ポリマーの感光性を大きくすることが可能である。用途が異なる場合にはハロアルキル化度が異なることが好ましい。不飽和エステル基、エーテル基又はアルキルカルボキシメチレン基で置換されたポリマーの合成で材料が中間体として使用される場合、置換度が高すぎると感度が過剰になり、その結果、材料が化学線に像様にさらされたときに、露光及び未露光のポリマー材料の両方が架橋又は鎖延長される。これに反して置換度が低すぎると、結果的に不必要に長い露光時間又は不必要に高い露光エネルギーが必要とされるので望ましくないであろう。光パターン形成可能ポリマーがサーマルインクジェットプリントヘッドの層として使用される用途では、置換度（即ち、モノマー繰返し単位当たりの不飽和エステル基、エーテル基及び / 又はアルキルカルボキシメチレン基の平均数）は、好ましくは約 0.5 ~ 約 1.2 であり、更に好ましくは約 0.7 ~ 約 0.8 であるが、置換度はインクジェットプリントヘッド用途のためのこれらの範囲から外れてもよい。この置換量は、樹脂 1 g 当たり約 0.8 ~ 約 1.3 ミリ当量の不飽和エステル基、エーテル基及び / 又はアルキルカルボキシメチレン基に対応する。ハロアルキルが不飽和エステル基、エーテル基又はアルキルカルボキシメチレン基によって置換される場合、ハロアルキル化の程度は約 0.25 ~ 約 2 であり、置換反応の速度を早めたい場合はこのハロアルキル化の程度は約 1 ~ 約 2 が好ましく、約 1.5 ~ 約

10

20

30

40

50

2 がより好ましいが、ハロアルキル化の程度はこれらの範囲外でもあり得る。また、電子ビームや遠紫外光等のエネルギー源が使用される場合には、ハロメチル化ポリマーをそれ自身の資質によりホトレジストとして使用することができる。

【 0 0 2 2 】

ハロアルキル化ポリマーを不飽和エステル、アルコキシド、又はアルキルカルボン酸塩と溶液中で反応させることによって、ハロアルキル化ポリマーを置換する。適切な反応物の例には、アクリル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、エタクリル酸、オレイン酸、リノール酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、フェニルマレイン酸、及び 3 - ヘキセン - 1 , 6 - ジカルボン酸等のエステル塩のような、適切な不飽和エステル、適切なアルコキシド又は適切なアルキルカルボン酸塩と、周期表の I A 族、II B 族、III B 族、IV B 族、V B 族、VI B 族、VII B 族、VIII B 族、I B 族、II B 族、III A 族、及び IV A 等との選択された塩が含まれ、特定の例には、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ケイ皮酸エステル、メトキシド及び酢酸エステル等のナトリウム、カリウム、第 4 級アンモニウム及びホスホニウム等の塩が含まれる。反応に適する溶媒の例には、N , N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチルピロリジノン、ジメチルホルムアミド等の極性の非プロトン性溶媒が含まれる。典型的には、反応物は、ハロアルキル化ポリマー約 1 0 部、溶媒約 6 6 . 5 部、及び不飽和エステル、アルコキシド及び / 又はアルキルカルボン酸塩約 5 . 7 部という互いに関する相対量（重量による）で存在する。

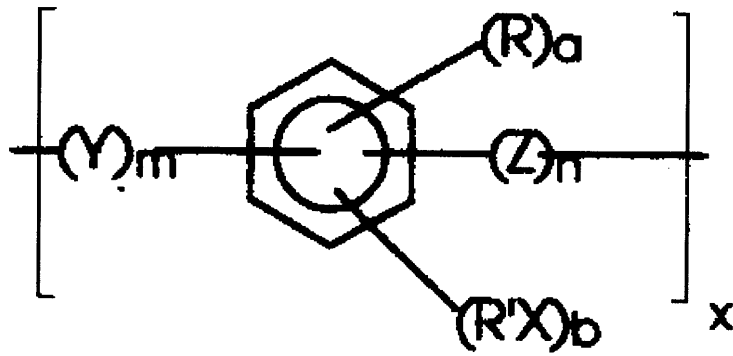
【 0 0 2 3 】

アクリロイル化反応として説明されているが、一般的な反応機構は以下に示される。

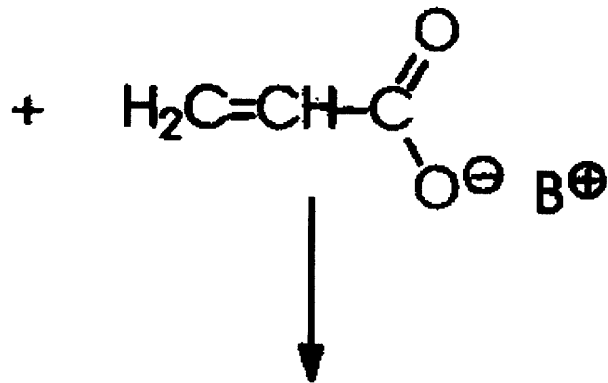
【 化 1 0 9 】

10

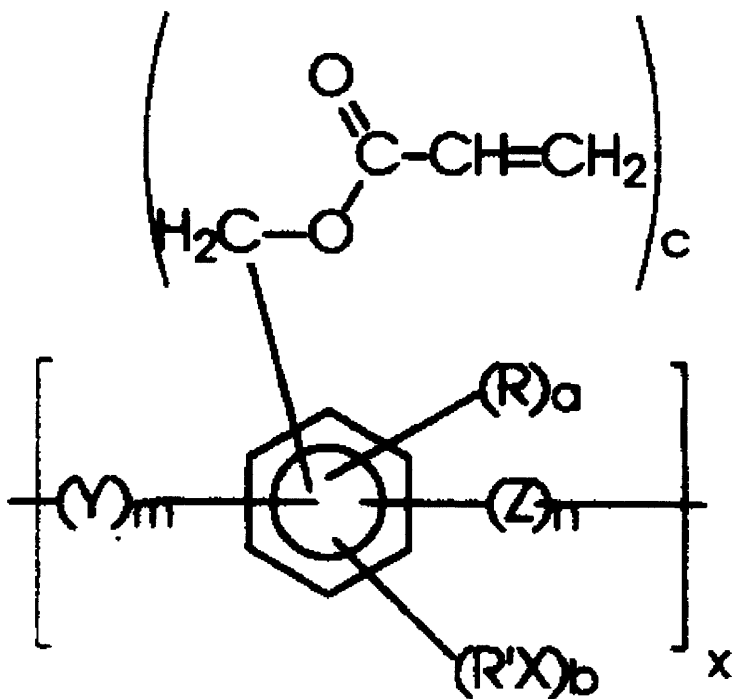
20



10



20



30

40

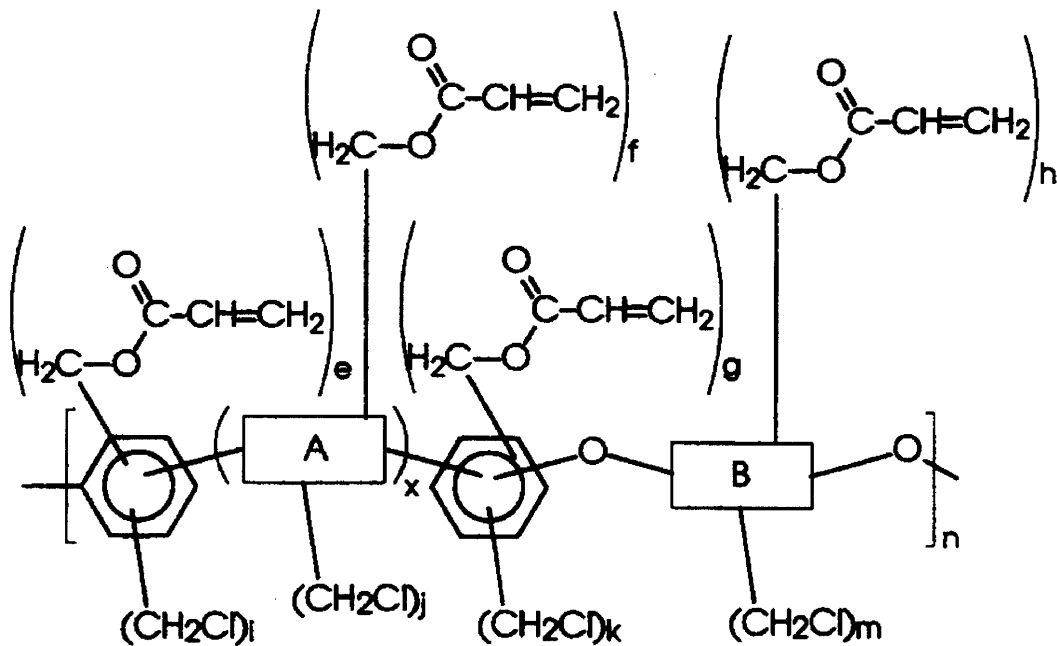
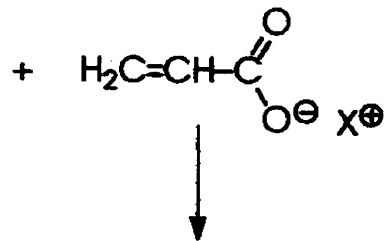
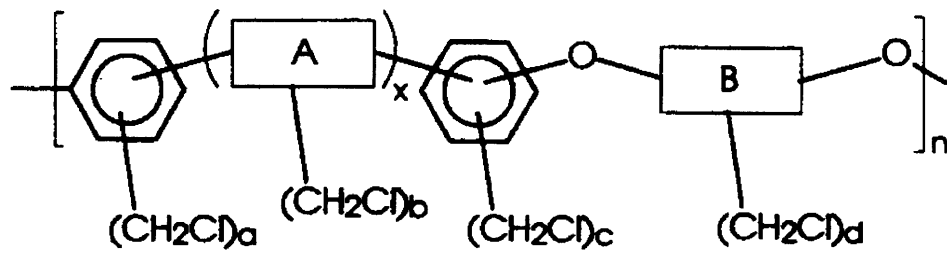
式中、Bはナトリウム、カリウムなどのあらゆる好適なカチオンであり、Y、Z、R、R'、X、m、n、a及びbは前述で定義したとおりである。cは0、1、2、3又は4の整数であるが、ただし、a + b + cの合計は0 ~ 4であり、かつポリマーのモノマー繰り返し単位の少なくともいくつかにおいてcが少なくとも1に等しい。

【0024】

上記の特定のクロロメチル化ポリマーによるアクリル酸塩の置換反応として説明しているが、一般的な反応機構は次の通りである。

50

【化 1 1 0】



ここで、Xはナトリウム又はカリウム等の適切なカチオンである。a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k及びmはそれぞれ0、1、2、3又は4の整数であるが、ただし、i + eの和は4以下であり、j + fの和は4以下であり、k + gの和は4以下であり、m + hの和は4以下であり、a、b、c及びdのうちの少なくとも1つは、ポリマーの少なくともいくつかのモノマー繰返し単位において1以上であり、e、f、g及びhのうちの少なくとも1つは、ポリマーの少なくともいくつかのモノマー繰返し単位において1以上である。nは、モノマー繰返し単位の数を示す整数である。メタクリル酸エステル塩との対応の反応では、反応は、次の点を除いて前述のように進行する。

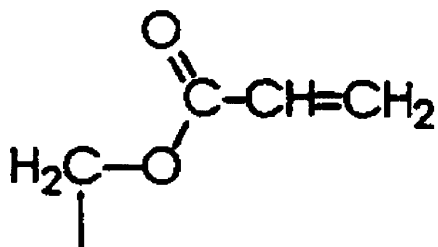
【化 1 1 1】

10

20

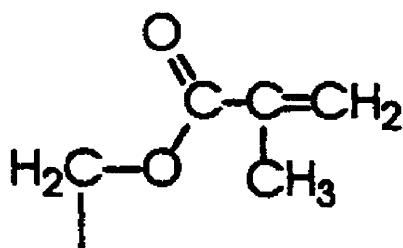
30

40



基は、

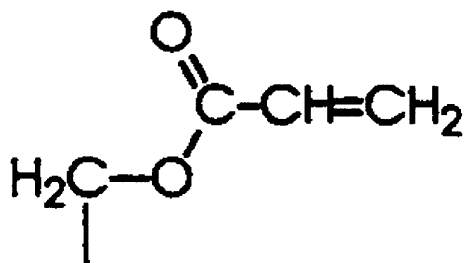
10



基で置き換えられる

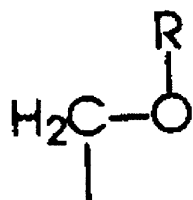
20

アルコキシド塩との対応の反応では、反応は、次の点を除いて前述のように進行する。
【化 1 1 2】



基は、

30

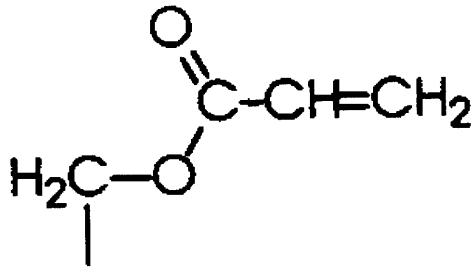


基で置き換えられる

40

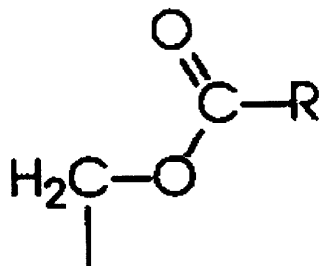
適切なエーテル基には、R が好ましくは 1 ～ 約 3 0 個の炭素原子、より好ましくは 1 ～ 約 1 5 個の炭素原子、また最も好ましくは 1 個の炭素原子を有するアルキル基であるものが含まれる。アルキルカルボン酸エステル塩との対応の反応では、反応は、次の点を除いて前述のように進行する。

【化 1 1 3】



基は、

10



基で置き換えられる

20

ここで、Rは、好ましくは1～約30個の炭素原子、更に好ましくは1～約6個の炭素原子を有するアルキル基（飽和、不飽和及び環状アルキル基を含む）、置換アルキル基、好ましくは6～約30個の炭素原子、更に好ましくは6～約18個の炭素原子を有するアリール基、置換アリール基、好ましくは7～約35個の炭素原子、更に好ましくは7～約15個の炭素原子を有するアリールアルキル基、又は置換アリールアルキル基である。ここで、置換アルキル、置換アリール及び置換アリールアルキル基の置換基は、好ましくは1～約6個の炭素原子を有するアルコキシ基、好ましくは6～約24個の炭素原子を有するアリーロキシ基、好ましくは7～約30個の炭素原子を有するアリールアルキロキシ基、水酸基、アミン基、イミン基、アンモニウム基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、エステル基、アミド基、カルボニル基、チオカルボニル基、硫酸エステル基、スルホン酸エステル基、スルフィド基、スルホキシド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、リン酸エステル基、メルカプト基、ニトロソ基、スルホン基、アシル基、酸無水物基、アジド基等によい（が、これらに限定はされない）。ここで、2以上の置換基は互いに結合して環を形成することができる。

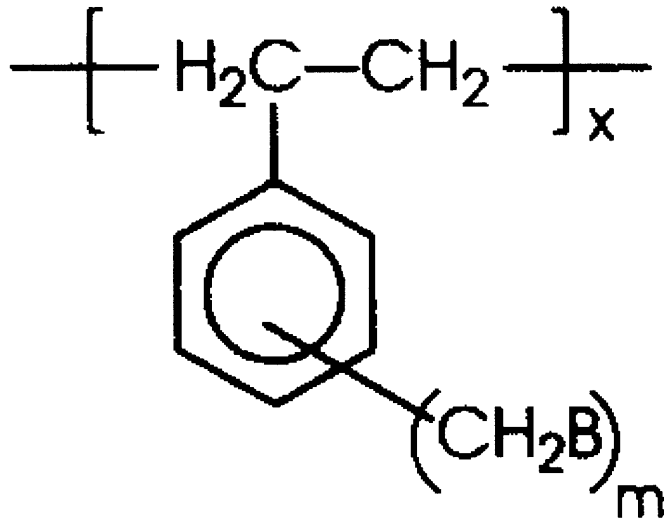
30

【0025】

同様に、出発材料が以下の構造式で表される場合（式中、Bはハロゲン原子であり、mは1、2、3又は4の整数であり、xはモノマー繰り返し単位の数を表す整数である）、

【化114】

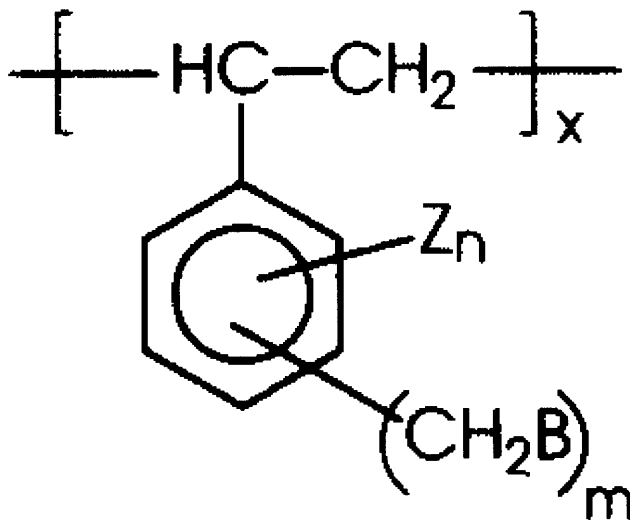
40



10

得られる生成物は以下の構造式で表される。

【化 1 1 5】



20

30

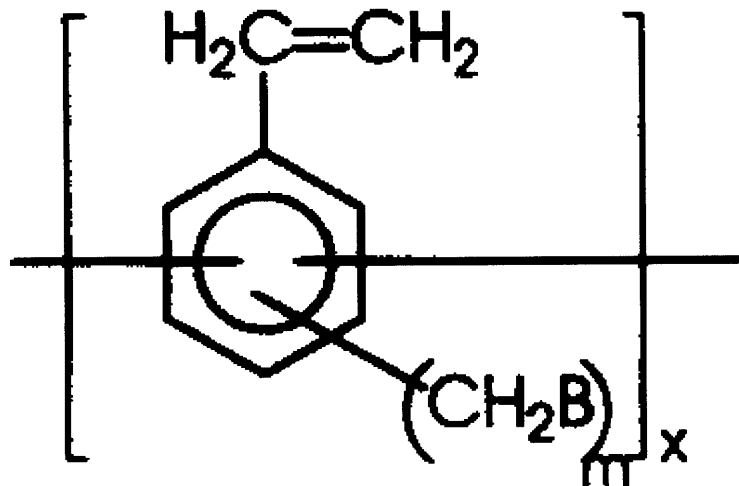
式中、B はハロゲン原子であり、Z は不飽和エステル基であり、m は 0、1、2 又は 3 の整数であり、n は 1、2、3 又は 4 の整数であり、ここで m + n の合計は 1 ~ 4 の間であり、x はモノマー繰返し単位の数を表す整数である。

【0 0 2 6】

出発材料が以下の構造式で表される場合（式中、B はハロゲン原子であり、m は 1、2 又は 3 の整数であり、x はモノマー繰返し単位の数を表す整数である）、

40

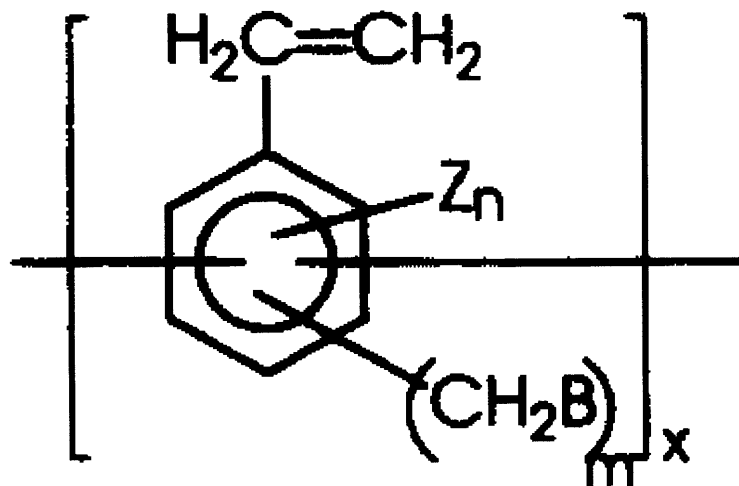
【化 1 1 6】



10

得られる生成物は以下の構造式で表される。

【化 1 1 7】



20

30

式中、Bはハロゲン原子であり、Zは不飽和エステル基であり、mは0、1又は2の整数であり、nは1、2又は3の整数であり、ここでm+nの合計は1～3の間であり、xはモノマー繰返し単位の数を表す整数である。

【0027】

概して、ハロアルキル化度が高いほど、不飽和エステル基、エーテル基及びノ又はアルキルカルボキシメチレン基との置換度をより高くすることができ、従ってポリマーの感光性をより高くすることができる。用途が異なる場合には、置換度は異なることが望ましい。置換度が高すぎると感度が過剰になり、その結果、材料が化学線に像様にさらされたときに、露光及び未露光のポリマー材料の両方が架橋又は鎖延長される。これに反して置換度が低すぎると、結果的に、不必要に長い露光時間又は不必要に高い露光エネルギーが必要とされるので望ましくないであろう。光パターン形成可能ポリマーがサーマルインクジェットプリントヘッドの層として使用される用途では、置換度（即ち、モノマー繰返し単位当たりの不飽和エステル、エーテル及びノ又はアルキルカルボキシメチレン基の平均数）は、好ましくは約0.5～約1.2であり、更に好ましくは約0.65～約0.8であるが、置換度はインクジェットプリントヘッド用途のためのこれらの範囲から外れてもよい。置換の最適量は、樹脂1g当たり約0.8～約1.3ミリ当量の不飽和エステル基、エ

40

50

ーテル基及び／又はアルキルカルボキシメチレン基である。

【 0 0 2 8 】

ハロアルキル基のうちのいくつか又は全ては、不飽和エステル、エーテル及び／又はアルキルカルボキシメチレン置換基で置き換えることができる。反応時間が長くなると、一般的に、不飽和エステル、エーテル及び／又はアルキルカルボキシメチレン置換基によるハロアルキル基の置換度が大きくなる。

【 0 0 2 9 】

典型的な反応温度は約 20 ～ 約 35 であり、好ましくは約 25 であるが、温度はこの範囲外であってもよい。典型的な反応時間は約 30 分～ 約 15 日であり、好ましくは約 2 時間～ 約 2 日であるが、時間はこれらの範囲外であってもよい。置換反応時間は、アドゲン (Adogen) 464 (アルドリッチケミカル社 (Aldrich Chemical Co.)、 Wisconsin 州、ミルウォーキー、又はアシュランドオイル社 (Ashland Oil Co.) から入手できる)、又は長鎖の第 4 級アンモニウムクロリド塩等の触媒の使用により短縮することができる。アドゲン 464 は樹脂固体に関して約 0.4 重量% で使用され、この触媒は、結果的に、反応速度を 2 倍にする。アドゲン 464 は、水及びメタノールで数回洗浄した後でも生成物から除去するのが困難なことがある。従って、この触媒は、濁ったホトレジスト溶液をもたらすことがある。反応は、0.4 重量% の水の添加により僅かに促進され、同量のメタノールの添加により抑制される。

【 0 0 3 0 】

いくつかの例では、ポリマーの末端基はポリマー合成の化学量論によって選択できる。例えば、N, N - ジメチルアセトアミド中で炭酸カリウムの存在下、4, 4' - ジクロロベンゾフェノンとビスフェノール A の反応によってポリマーを調製する場合、ビスフェノール A が約 7.5 ～ 8 モル% 過剰に存在すれば、得られるポリマーは一般的にビスフェノール A 末端であり (ここでビスフェノール A 部分は 1 以上の水酸基を有してもよいし、有さなくてもよい)、得られるポリマーは、典型的には、約 2 ～ 約 3.5 の多分散度 (Mw / Mn) を有する。ハロアルキル基等の官能基を配置するため、及び／又はハロアルキル基等の 1 つの種類の官能基を不飽和エステル基等の別の種類の官能基へ転換するために、ビスフェノール A 末端ポリマーを更に反応させた場合、ポリマーの多分散度は約 4 ～ 約 6 の範囲へ上昇する。これに反して、4, 4' - ジクロロベンゾフェノンが約 7.5 ～ 8 モル% 過剰に存在する場合、反応時間はビスフェノール A 過剰の反応で必要とされる時間のほぼ半分であり、得られるポリマーは一般的にベンゾフェノン末端であり (ここでベンゾフェノン部分は 1 以上の塩素原子を有してもよいし、有さなくてもよい)、得られるポリマーは典型的には約 2 ～ 約 3.5 の多分散度を有する。ハロアルキル基等の官能基を配置するため、及び／又はハロアルキル基等の 1 つの種類の官能基を不飽和エステル基等の別の種類の官能基へ転換するために、ベンゾフェノン末端ポリマーを更に反応させた場合、ポリマーの多分散度は、典型的には、約 2 ～ 約 3.5 の範囲のままである。同様に、N, N - ジメチルアセトアミド中で炭酸カリウムの存在下、4, 4' - ジフルオロベンゾフェノンと 9, 9' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フルオレン又はビスフェノール A のいずれかとの反応によってポリマーを調製する場合、4, 4' - ジフルオロベンゾフェノン反応物が過剰に存在すれば、得られるポリマーは一般的にベンゾフェノン末端基を有する (1 以上のフッ素原子を有してもよいし、有さなくてもよい)。よく知られたカラザーズの式を使用して、所望の分子量を得るのに必要とされる化学量論的なオフセットを計算することができる。 (例えば、カラザーズ (William H. Carothers) の "An Introduction to the General Theory of Condensation Polymers", Chem. Rev.、8、353 (1931) 及び J. Amer. Chem. Soc.、51、2548 (1929) を参照。また、フローリィ (P.J. Flory) の Principles of Polymer Chemistry、コーネル大学出版、イタキ、ニューヨーク (1953) を参照。) より一般的に言って、次式のポリマーの調製では、ポリマー合成反応の化学量論は、ポリマーの末端基が「A」基から誘導される、あるいは「B」基から誘導されるように調整できる。また、これらの末端「A」基又は「B」基には、エチニル基又は他の感熱性の基、「A」又は「B」基の芳香環に付いてフェノール部分を形成する水酸基、「A

10

20

30

40

50

」又は「B」基に結合されるハロゲン原子等の特定の官能基が存在してもよい。

【化 1 1 8】



【0031】

ベンゾフェノン基又はハロゲン化ベンゾフェノン基等の「A」基から誘導される末端基を有するポリマーは、幾つかの用途ではより好まれる。何故なら、置換基を配置するためのこれらの材料の合成及び幾つかの反応は、ビスフェノールA基（1以上の水酸基をその芳香環に有する）又は他のフェノール基等の「B」基から誘導される末端基を有するポリマーと比較して、制御するのがより容易であり、例えばコスト、分子量、分子量範囲及び多分散度（ M_w / M_n ）に関してより良い結果を与えることができるからである。特定の理論に制限されないが、ポリマーがビスフェノールA末端である場合、ハロアルキル化反応は特にフェノール末端上で最も急速に進行すると考えられる。更に、フェノール末端ポリマー上のハロメチル化基は、次の架橋又は鎖延長に対して特に反応性であると考えられる。これに対して、一般的に、ハロメチル化は、ベンゾフェノン、ハロゲン化ベンゾフェノンの電子吸引性置換基を有する末端芳香族基上では起こらないと考えられる。また、「A」基末端材料は接着剤としての役割も果たし、サーマルインクジェットプリントヘッド等の応用では、架橋された「A」基末端ポリマーの使用は、ヒータプレートをチャンネルプレートへ接着するためのエポキシ接着剤の必要性を削減又は省くことができる。

【0032】

感光性供与基によるポリマーの架橋又は鎖延長を起こすことのできる波長及び／又はエネルギーレベルで化学線へ均一にさらすことによって光パターン形成可能ポリマーを硬化することができる。あるいは、感光性供与基が感応する波長及び／又はエネルギーレベルの放射で材料を露光することによって光パターン形成可能ポリマーを現像する。典型的には、ホトレジスト組成物は、光パターン形成可能ポリマー、光パターン形成可能ポリマーのための任意の溶媒、任意の増感剤、及び任意の光開始剤を含む。未架橋の光パターン形成可能ポリマーが高いT_gを有する場合には、溶媒は特に望ましい。溶媒及び光パターン形成可能ポリマーは、典型的には、溶媒0～約99重量％及びポリマー約1～100重量％という相対量で存在する。好ましくは、溶媒約20～約60重量％及びポリマー約40～約80重量％という相対量で存在する。更に好ましくは、溶媒約30～約60重量％及びポリマー約40～約70重量％という相対量で存在するが、相対量はこれらの範囲外であってもよい。

【0033】

増感剤は光エネルギーを吸収し、不飽和結合へのエネルギーの伝達を容易にし、これにより不飽和結合が反応して樹脂を架橋又は鎖延長させることができる。増感剤は露光のために有用なエネルギー波長範囲を拡大することが多く、典型的には、芳香族の光吸収発色団である。また、増感剤は、フリーラジカル又はイオン性である光開始剤の形成を導くことができる。増感剤が存在する場合、任意の増感剤及び光パターン形成可能ポリマーは、典型的には、増感剤約0.1～約20重量％及び光パターン形成可能ポリマー約80～約99.9重量％という相対量で存在する。好ましくは、増感剤約1～約10重量％及び光パターン形成可能ポリマー約90～約99重量％という相対量で存在するが、相対量はこれらの範囲外であってもよい。

【0034】

光開始剤は、一般的に化学線への露光時に重合を開始させるイオン又はフリーラジカルを発生させる。光開始剤が存在する場合、任意の光開始剤及び光パターン形成可能ポリマ

ーは、典型的には、光開始剤約 0.1 ~ 約 20 重量% 及び光パターン形成可能ポリマー約 80 ~ 約 99.9 重量% という相対量で存在する。好ましくは、光開始剤約 1 ~ 約 10 重量% 及び光パターン形成可能ポリマー約 90 ~ 約 99 重量% という相対量で存在するが、相対量はこれらの範囲外であってもよい。

【0035】

また、単一の物質が増感剤及び光開始剤の両方の役割を果たしてもよい。

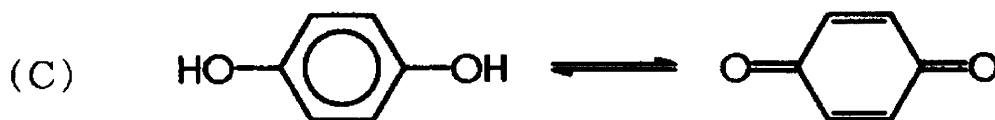
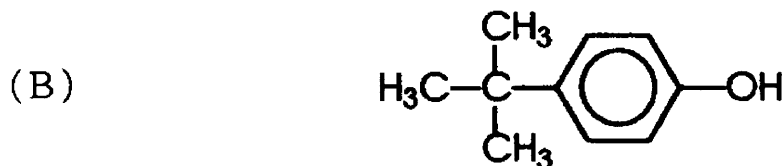
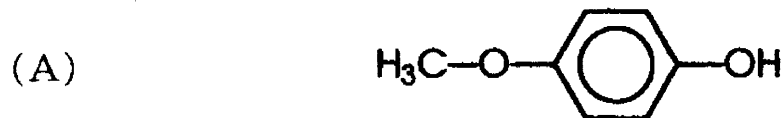
【0036】

特定の増感剤及び光開始剤の例には、ミヒラーのケトン（アルドリッチケミカル社）、ダロキュア（Darocure）1173、ダロキュア4265、イルガキュア（Irgacure）184、イルガキュア261、及びイルガキュア907（チバガイギー、ニューヨーク州、アーズレーから入手可能）、並びにその混合物が含まれる。ベンゾフェノン及びその誘導体は、光増感剤として機能することができる。トリフェニルスルホニウム及びジフェニルヨードニウム塩は、典型的なカチオン光開始剤の例である。

【0037】

また、抑制剤は、光パターン形成可能ポリマーを含むホトレジスト中に任意に存在できる。適切な抑制剤の例には、式（A）のヒドロキノンのメチルエーテル MEHQ、式（B）の t-ブチルカテコール、式（C）のヒドロキノン等が含まれる。抑制剤は、典型的には、約 40 重量% のポリマー固形分を含むホトレジスト溶液の重量の約 500 ~ 約 1,500 ppm の量で存在するが、量はこの範囲外であってもよい。

【化119】



【0038】

特定の理論に制限されないが、アクリロイル化ポリマーの反応について以下に示されるように、例えば紫外放射への露光により、一般的に、不飽和エステル基のエチレン性結合が開放し、「長い」結合部位で架橋又は鎖延長が起こると考えられる。

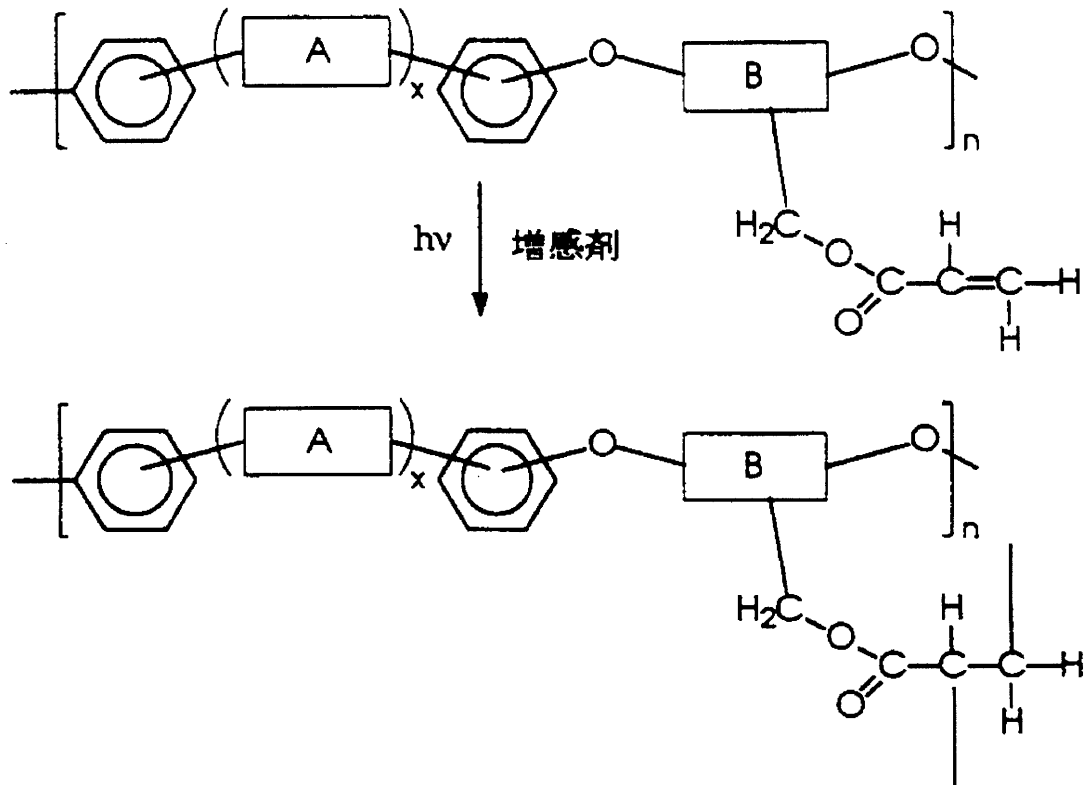
【化120】

10

20

30

40



10

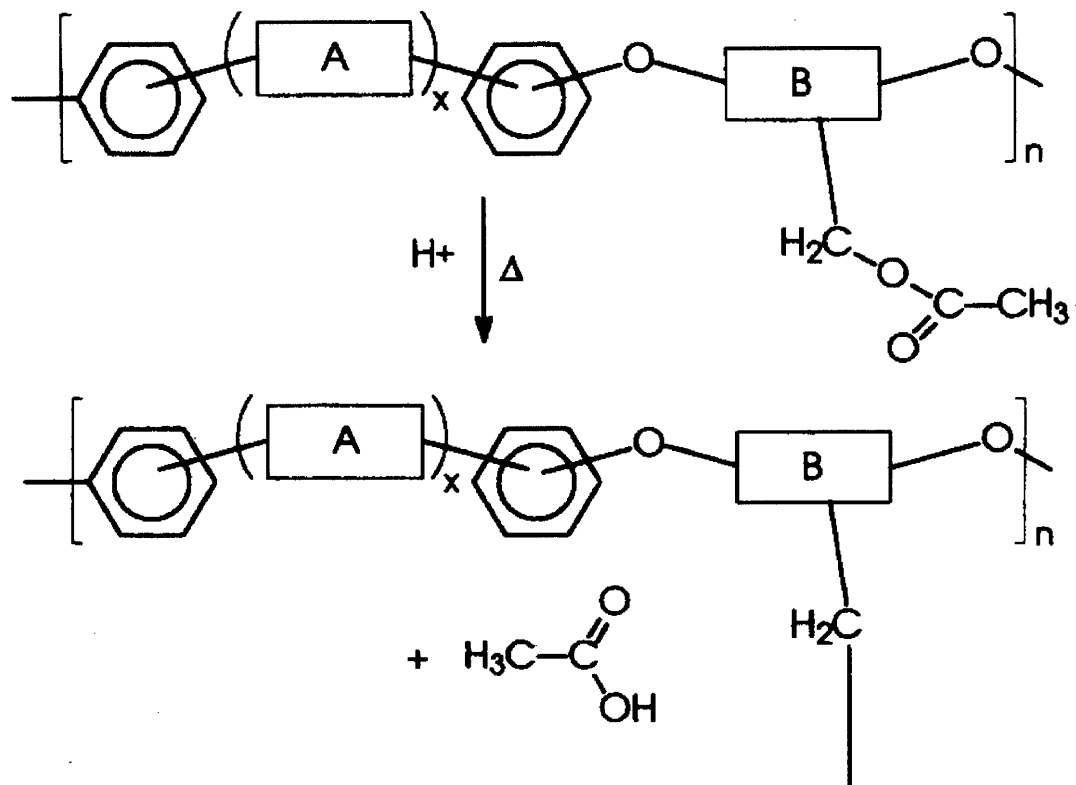
20

【 0 0 3 9 】

アルキルカルボキシメチレン及びエーテル置換ポリマーは、好ましくは熱と1以上のカチオン性開始剤、例えばトリアリールスルホニウム塩、ジアリールヨージウム塩及び他の開始剤の存在下で、紫外光にさらすことによって硬化可能である。特定の理論に制限されないが、カチオンメカニズムは、メチルカルボキシメチレン置換ポリマーについて以下に示される通りであると考えられる。ここでは、酢酸が放出され、「長い」結合は架橋又は鎖延長部位を示す。

30

【 化 1 2 1 】



エーテル置換ポリマーについての反応は、対応のアルコールが放出される点を除いて同様である。

【 0 0 4 0 】

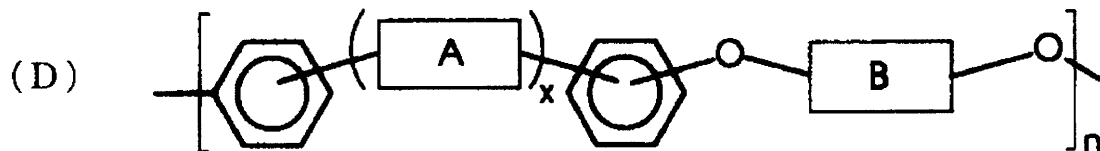
化学線へさらされたときにポリマーの架橋又は鎖延長を可能にできると上記に示される感光性供与基の多くは、高温にさらされた場合にもポリマーの架橋又は鎖延長ができる。従って、本発明のポリマーは、所望されるなら、熱硬化が用いられる用途においても使用できる。

30

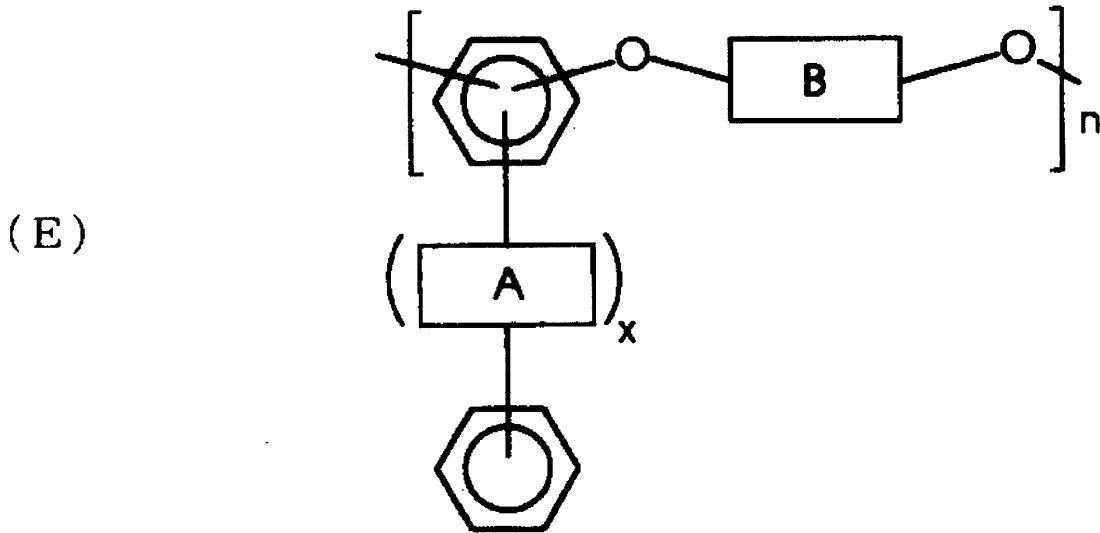
【 0 0 4 1 】

下記の式 (D) のポリマーについて上記に説明した反応及び置換のすべてにおいて、類似の反応及び置換が下記の式 (E) のポリマーでも起こることは理解できるであろう。

【 化 1 2 2 】



【 化 1 2 3 】



10

【 0 0 4 2 】

本発明の方法によって製造される光パターン形成可能ポリマーは、インクジェットプリントヘッドの成分として使用することができる。本発明のプリントヘッドはどの適切な構成であってもよい。サーマルインクジェット印刷用のプリントヘッドの適切な構成の一例が図1に概略で説明される。図1は、液滴放出ノズル27のアレイを示すプリントヘッド10の正面29の拡大略等角図を示す。また図2を参照すると、後述するように、下部電気絶縁性基板又は加熱素子プレート28は、その表面30上にパターン形成された加熱素子34及びアドレス電極33を有する。一方、上部基板又はチャンネルプレート31は、一方向に延びて上部基板の正面エッジ29を貫通する平行溝20を有する。溝20の他端は傾斜壁21で終端しており、キャピラリー充填インクチャンネル20のためのインク供給マニホールドとして使用される内部凹部24の床41は、インク充填孔として使用するための開口25を有する。溝を有するチャンネルプレートの表面は、複数の加熱素子34のそれぞれ1つが溝及び下部基板又はヒータプレートにより形成される各チャンネル内に配置されるように、ヒータプレート28へ位置合わせ及び接合される。インクは、充填孔25を

20

30

40

【 0 0 4 3 】

図1の断面図は1つのチャンネルを通る線2-2に沿って作成され、図2に示される。図2は、矢印23に示されるように、インクがマニホールド24から溝20の端部21付近にどのように流れるかを示す。開示内容が本文中に全て援用されて、本発明の一部とする米国特許第4,638,337号、同第4,601,777号及び米国再発行特許第32,572号に開示されるように、複数セットの気泡発生加熱素子34及びそのアドレス電極33を、片面が研磨された(100)シリコンウェハ上にパターン形成することができる。多数セットのプリントヘッド電極33、加熱素子34として働く抵抗性材料、及び共通帰線35をパターン形成する前に、ウェハの研磨表面を二酸化シリコン等の下塗り層39

50

でコーティングする。層 39 の典型的な厚さは約 5 , 0 0 0 ~ 約 2 μm であるが、厚さはこの範囲外であってもよい。抵抗性材料は、ドーパされた多結晶シリコン（化学蒸着（CVD）により蒸着できる）、又はホウ化ジルコニウム（ ZrB_2 ）等の他のよく知られた抵抗性材料でよい。共通帰線及びアドレス電極は、典型的には、下塗り層上及び加熱素子エッジ上に蒸着されたアルミニウムリード線である。共通帰線端部又は端子 37 及びアドレス電極端子 32 は所定の位置に配置され、これによりプリントヘッドを製造するためにチャンネルプレート 31 が取り付けられた後、娘ボード 19 の電極（図示せず）へのワイヤボンディング用のクリアランスが形成される。共通帰線 35 及びアドレス電極 33 は、典型的には約 0 . 5 ~ 約 3 μm の厚さに蒸着されるが、厚さはこの範囲外であってもよく、好ましい厚さは 1 . 5 μm である。

10

【 0 0 4 4 】

ポリシリコン加熱素子を使用される場合、ポリシリコンの一部を SiO_2 へ転換するために、アルミニウムリード線の蒸着の前に、典型的には約 50 ~ 約 80 分の間（時間はこの範囲外であってもよい）、典型的には約 1 , 1 0 0 （温度はこの値の上でも下でもよい）の比較的高温で、引き続きポリシリコン加熱素子を蒸気又は酸素中で酸化してもよい。このような場合、加熱素子を熱的に酸化して、典型的には約 500 ~ 約 1 μm の厚さ（厚さはこの範囲外であってもよい）で、安全性が良好で実質的にピンホールのない SiO_2 上塗り層（図示せず）を達成する。

【 0 0 4 5 】

1 つの実施の形態では、ポリシリコン加熱素子を使用され、任意の二酸化シリコン熱酸化物層 17 を高温蒸気中でポリシリコンから成長させる。熱酸化物層を、典型的には、約 0 . 5 ~ 約 1 μm の厚さに成長させ（厚さはこの範囲外であってもよい）、加熱素子を導電性インクから保護及び絶縁する。アドレス電極及び共通帰線の取り付けのためにポリシリコン加熱素子のエッジでは熱酸化物を除去し、次にアドレス電極及び共通帰線をパターン形成及び蒸着させる。加熱素子にホウ化ジルコニウム等の抵抗性材料を使用する場合、よく知られた他の適切な絶縁材料を保護層として使用できる。電極のパッシベーションの前に、プリントヘッド操作中にインク蒸気の気泡が壊れて発生する空洞化力から更に保護するために、タンタル（Ta）層（図示せず）を、典型的には約 1 μm の厚さ（厚さはこの値より上でも下でもよい）で加熱素子保護層 17 上に任意に蒸着できる。タンタル層は、例えば CF_4 / O_2 プラズマエッチングを用いて、加熱素子の直接上の保護層 17 を除いて全てエッチング除去される。ポリシリコン加熱素子では、アルミニウム共通帰線及びアドレス電極を、典型的には、下塗り層上と、共通帰線及び電極の接続のために酸化物が除去されたポリシリコン加熱素子の対向するエッジ上と、に蒸着させる。

20

30

【 0 0 4 6 】

電極のパッシベーションのために、膜 16 を、複数セットの加熱素子及びアドレス電極を含むウェハ表面全体に蒸着させる。パッシベーション膜 16 は、露出した電極をインクから保護するイオン障壁を提供する。パッシベーション膜 16 に適切なイオン障壁材料の例には、ポリイミド、プラズマ窒化物、リンドーパ二酸化シリコン、及び絶縁層 18 に適するとして本文中に開示される材料等、並びにその任意の組合せが含まれる。有効なイオン障壁層は、その厚さが約 1 , 0 0 0 ~ 約 10 μm の場合に達成されるのが一般的であるが、厚さはこの範囲外であってもよい。300 dpi のプリントヘッドでは、パッシベーション層 16 は、好ましくは約 3 μm の厚さを有するが、厚さはこの値の上でも下でもよい。600 dpi のプリントヘッドでは、パッシベーション層 16 の厚さは、層 16 及び層 18 の合わせた厚さが約 25 μm になるような厚さであるのが好ましいが、厚さはこの値の上でも下でもよい。娘ボード電極と後でワイヤボンディングするために、共通帰線及びアドレス電極の末端部のパッシベーション膜又は層 16 がエッチング除去される。この二酸化シリコン膜のエッチングは、湿式又は乾式エッチング法のいずれかによる。あるいは、電極パッシベーションは、プラズマ蒸着窒化シリコン（ Si_3N_4 ）によることもできる。

40

【 0 0 4 7 】

50

次に、ここで更に詳細に説明するポリマー材料から成る厚膜タイプの絶縁層 18 を、パッシベーション層 16 上に形成する。その典型的な厚さは約 10 ~ 約 100 μm であり、好ましくは約 25 ~ 約 50 μm の範囲であるが、厚さはこれらの範囲外であってもよい。更により好ましくは、300 dpi プリントヘッドでは、層 18 の厚さは約 30 μm であるのが好ましく、600 dpi プリントヘッドでは、層 18 の厚さは約 20 ~ 約 22 μm であるのが好ましいが、他の厚さでもよい。各加熱素子（凹部 26 を形成する）上、マニホールド 24 からインクチャネル 20 へのインク通路を提供する細長い凹部 38 上、及び各電極端子 32、37 上の層 18 部分のエッチング及び除去を可能にするように絶縁層 18 をホトリソグラフィ的に処理する。細長い凹部 38 は、厚膜層 18 のこの部分の除去により形成される。従って、パッシベーション層 16 は、この細長い凹部 38 内では、電極 33 がインクへさらされるのを単独で防ぐ。任意的に、所望されるならば、同様の組成又は異なる組成の一連の薄層として絶縁層 18 を付与することができる。典型的には、薄層を蒸着し、露光し、部分的に硬化させた後、次の薄層の蒸着、露光、部分硬化等を行う。厚膜絶縁層 18 を構成するこれらの薄層は、上記に示された式のポリマーを含む。本発明の 1 つの実施の形態では、第 1 薄層は接触層 16 へ形成され、該第 1 薄層は上記の式のポリマーとエポキシポリマーの混合物を含む。次に、露光、部分硬化を行い、続いて、上記の式のポリマーを含む 1 以上の連続薄層を形成する。

【0048】

図 3 は図 2 と同様の図であり、下塗り層 39 の形成、並びに加熱素子 34、電極 33 及び共通帰線 35 のパターンニングの前に、シリコンであるヒータプレートに異方性エッチングされた浅い溝 40 を有する。この凹部 40 は、厚膜絶縁層 18 のみの使用を可能にし、通常の電極パッシベーション層 16 の必要性を排除する。厚膜層 18 は水を通さず、且つ、比較的厚い（典型的には約 20 ~ 約 40 μm であるが、厚さはこの範囲外であってもよい）ので、当該技術でよく知られる比較的薄いパッシベーション層 16 のみを有する場合よりも回路要素に導入される汚染は、はるかに少ないであろう。ヒータプレートは集積回路にとってかなり不利な環境である。市販用のインクでは一般的に、純度に対する配慮が低い。その結果、ヒータプレートの活性部分は、移動性イオンを間違いなく多く含む汚染されたインク水溶液に高温で隣接する。更に、実質的な電場が存在するように、ヒータプレートを約 30 ~ 約 50 V の電圧で操作するのが一般的に望ましい。従って、厚膜絶縁層 18 は活性装置に改良された保護を提供し、結果的にヒータプレートの動作寿命を長くすることにつながる改良された保護を提供する。

【0049】

複数の下部基板 28 を単一のシリコンウェハから製造する場合、下塗り層の蒸着後の都合のよい時点で、少なくとも 2 つの位置合わせマーキング（図示せず）をシリコンウェハを構成する下部基板 28 上の所定位置にホトリソグラフィ的に製造するのが好ましい。これらの位置合わせマーキングは、インクチャネルを含む複数の上部基板 31 の位置合わせに使用される。複数セットの加熱素子を含む片面ウェハの表面を、位置合わせに続いて、複数のインクチャネルを有する上部基板を含むウェハの表面へ接合する。

【0050】

米国特許第 4,601,777 号及び同第 4,638,337 号に開示されるように、プリントヘッド用の複数の上部基板 31 を製造するために、チャンネルプレートを両面研磨された（100）シリコンウェハから形成する。ウェハを化学洗浄した後、熱分解 CVD 窒化シリコン層（図示せず）を両面に蒸着する。従来のホトリソグラフィを用いて、複数のチャンネルプレート 31 のそれぞれの充填孔 25 用のヴィア、及び所定位置の位置合わせ開口（図示せず）のための少なくとも 2 つのヴィアを、一方のウェハ面にプリントする。充填孔及び位置合わせ開口を示すパターン形成されたヴィアの窒化シリコンをプラズマエッチング除去する。水酸化カリウム（KOH）異方性エッチングを使用して、充填孔及び位置合わせ開口をエッチングすることができる。この場合、（100）ウェハの〔111〕面は、典型的には、ウェハ表面と約 54.7 度の角度を成す。充填孔は小さい四角の表面パターンであり、一般的には一辺が約 20 ミル（500 μm ）であるが、寸法はこの値

10

20

30

40

50

の上でも下でもよい。位置合わせ開口は約 60 ~ 約 80 ミル (1 . 5 ~ 3 mm) 平方であるが、寸法はこの範囲外であってもよい。従って、位置合わせ開口は 20 ミル (0 . 5 mm) 厚のウェハを通して完全にエッチングされるが、充填孔はウェハの約半分 ~ 4 分の 3 の終端点までエッチングされる。比較的小さい四角の充填孔は連続エッチングにより更にサイズ増大しようとしても変化しないので、位置合わせ開口及び充填孔のエッチングはあまり時間制限されない。

【 0 0 5 1 】

次に、ウェハの反対面を、既にエッチングされた位置合わせ孔をリファレンスとして用いてホトリソグラフィ的にパターン形成し、最後にはプリントヘッドのインクマニホールド及びチャネルになる比較的大きい矩形凹部 24 及び細長い平行チャネル凹部セットを形成する。マニホールド及びチャネル凹部を含むウェハ表面 22 は、複数セットの加熱素子を含む基板へ接合するために熱硬化性エポキシ等の接着剤が後で付与されるオリジナルウェハ表面 (窒化シリコン層で被覆された) の部分である。接着剤は、溝又は他の凹部に流れたり広がったりしないような方法で付与される。チャネルウェハを加熱素子及びアドレス電極ウェハ上に位置合わせするために、位置合わせマーキングを例えば真空チャックマスク位置合わせ器と共に使用することができる。2つのウェハを正確にかみ合わせ、接着剤の部分硬化によって仮留めすることができる。あるいは、加熱素子及びチャネルウェハに精密にさいの目にされたエッジを与え、次に、加熱素子及びチャネルウェハを精密ジグに手動又は自動的に位置合わせする。また、赤外アライナ - ボンダ (aligner-bonder) や、位置合わせされるべき各ウェハ上の赤外不透明マーキングを用いる赤外顕微鏡等を用いて位置合わせすることもできる。次に2つのウェハを、互いに永久的に接合するためにオープン又はラミネータ中で硬化する。次に、チャネルウェハを切断して、個々の上部基板を製造することができる。端部面 29 を製造する最終的なさいの目カットにより、ノズル 27 を形成する細長い溝 20 の一方の端部を開放する。チャネル溝の他端は端部 21 により閉鎖されたままである。しかしながら、チャネルプレートのヒータプレートへの位置合わせ及びボンディングにより、チャネル 20 の端部 21 が、図 2 に示されるように厚膜絶縁層 18 の細長い凹部 38 上に直接配置され、又は、図 3 に示されるように凹部 40 の上に直接配置されて、矢印 23 で示されるようにマニホールドからチャネル内へのインクの流れが可能になる。最終的なさいの目カットにより製造される複数の個々のプリントヘッドを娘ボードへ接合し、プリントヘッド電極端子を娘ボード電極へワイヤボンディングする。

【 0 0 5 2 】

1つの実施の形態では、ホスホシリケートガラス層を有するヒータウェハを、3000 回転 / 分で 10 秒間、Z6020 接着促進剤溶液 (メタノール 95 部及び水 5 部の中に 0 . 01 重量 %、ダウコーニング (Dow Corning)) でスピコーティングし、100 で 2 ~ 10 分間乾燥させた。次に、ウェハを 25 で 5 分間冷却し、1,000 ~ 3,000 回転 / 分で 30 ~ 60 秒間、ウェハを光パターン形成可能ポリマーを含むホトレジストでスピコーティングした。繰り返し単位当たりアクリロイル基 0 . 75 個及びクロロメチル基 0 . 75 個を有し、重量平均分子量が 25,000 であるポリアリーレンエーテルケトンと共に関形分 40 重量 % で N - メチルピロリジノン中に溶解することによって、ホトレジスト溶液を生成した。膜をオープンに入れ、70 で 10 ~ 15 分間加熱した (ソフトベークした) 。5 分かけて 25 まで冷却した後、マスクで膜を覆い、これを 1 cm² 当たり 150 ~ 1,500 mJ に達するまで、365 nm の紫外光にさらした。次に、さらしたウェハを 70 で加熱して 2 分間の後露光ベークをし、続いて 5 分かけて 25 まで冷却した。60 : 40 のクロロホルム / シクロヘキサノン現像剤で膜を現像し、90 : 10 のヘキサノン / シクロヘキサノンで洗浄し、次に 70 で 2 分間乾燥させた。必要であれば第 2 の現像 / 洗浄サイクルを行い、清浄な外観を有するウェハを得る。処理したウェハを 25 のオープンに移し、オープン温度を 1 分当たり 2 の割合で 25 から 90 まで上昇させる。温度を 2 時間 90 に維持し、次に 1 分当たり 2 の割合で 260 まで上昇させる。オープン温度を 2 時間 260 に維持し、次にオープンのスイッチを切って温

度を25まで徐々に下げる。窒素又はアルゴン、ネオン、クリプトン、キセノンなどの希ガスのうちの1つのような不活性雰囲気下でホトレジスト膜の熱硬化を行うと、現像した膜の酸化が著しく低減され、得られるデバイスの熱安定性及び加水分解安定性が改良される。更に、現像したホトレジスト膜の下部基板への接着が改良される。第2層を第1層の上にスピンコーティングする場合、第2層を第1層上にスピンコーティングする前に第1現像層の熱硬化を80～260の間で停止することができる。上記手順を再び繰り返すことによって、より厚い第2層を付着させる。膜の厚さ及びホトレジストの分子量によって手順が特定条件外になりうるという点で、この方法は指針となる。600 dpiの清浄な外観を有する30 μmの膜を現像した。

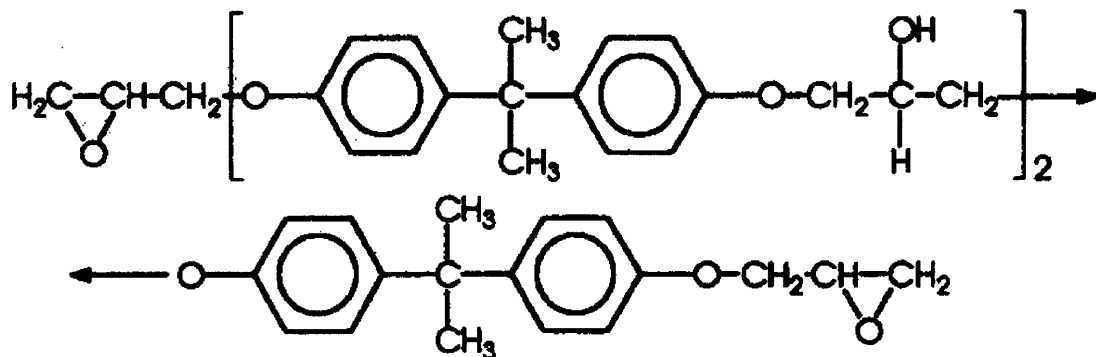
【0053】

良好な解像度の外観及び高アスペクト比に関する最良の結果のために、本発明のホトレジスト組成物は、基板上へコーティングする前には粒子を含まない。1つの好ましい実施の形態では、光パターン形成可能ポリマーを含むホトレジスト組成物を2 μmのナイロンフィルタ布（テトコ（Tetko）から入手可能）により濾過する。圧縮空気（約60 psiまで）及び加圧濾過用漏斗を用いて、約30～約60重量%の固形分を含む溶液として、黄色光の下又は暗所でホトレジスト溶液を布により濾過する。ホトレジスト溶液の希釈は必要とされず、抑制剤（例えばMEHQ等）の濃度は、貯蔵寿命に影響を与えないようにするには、例えば500重量ppm以下のように低くてよい。この濾過処理中に、光パターン形成可能なポリマーの分子量の増大は観察されない。特定の理論に制限されないが、光重合可能なポリマー上に不飽和エステル基が存在する場合等の幾つかの場合には、圧縮空気中の酸素がアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル等の不飽和エステル基のフリーラジカル重合に有効な抑制剤として働くので、圧縮空気は不活性雰囲気气得られる結果よりも優れた結果をもたらすと考えられる。

【0054】

特に好ましい実施の形態では、光パターン形成可能ポリマーを、光パターン形成可能ポリマー約75重量部及びエポキシ樹脂約25重量部から光パターン形成可能ポリマー約90重量部及びエポキシ樹脂約10重量部までの相対量でエポキシ樹脂と混合する。適切なエポキシ樹脂の例には、次の式で表されると考えられるEPON 1001F（シェルケミカル社、テキサス州、ヒューストンから入手可能）等及びその混合物が含まれる。

【化124】



「Y」硬化剤（メタ-フェニレンジアミン）等及びその混合物のような硬化剤を使用して、エポキシ樹脂固体1 g当たり硬化剤約10重量%の典型的な相対量でエポキシ樹脂を硬化することができる。光パターン形成可能ポリマーとブレンドされたエポキシ樹脂の処理条件は、一般的に、エポキシ樹脂がない場合のホトレジストを処理するために使用される条件と同様である。エポキシ又はエポキシブレンドを、その硬化条件が光パターン形成ポリマーの付与、画像形成、現像及び硬化のために使用される条件とは異なるように選択することが好ましい。選択的な段階的硬化により、エポキシ樹脂の硬化前にホトレジストの現像が可能になり、装置上の望ましくないエポキシ残渣が防止される。光パターン形成可能ポリマー材料にエポキシ樹脂を組み入れると、光パターン形成可能な層のヒータプレー

トへの接着が改良される。画像形成に続いて、光パターン形成可能ポリマーの硬化中に、エポキシがヒータ層と反応して、その層と強力な化学結合を形成し、界面の接着強度及び耐溶剤性を改良する。また、エポキシの存在により光パターン形成可能ポリマーの親水性が改良され、このため層の湿潤特性が改良され、これにより、プリントヘッドの再補充特性が改良される。

【 0 0 5 5 】

図 1 ~ 図 3 に示されるプリントヘッドは、本発明の特定の実施の形態を構成する。本発明のプリントヘッドを形成するために、ここに開示される材料と共に、プリントヘッド表面のノズル内で終端するインク運搬チャネルを有する他の任意の適切なプリントヘッド構成を使用することもできる。

10

【 0 0 5 6 】

また、本発明は、本発明に従うプリントヘッドを用いる印刷方法も含む。本発明の 1 つの実施の形態は、(1) インク供給源からのインクで充填されることが可能でプリントヘッドの一方の表面上のノズルで終端する複数のチャネルを含むインクジェットプリントヘッドを、本発明の方法に従って製造するステップと、(2) チャネルをインクで充填するステップと、(3) ノズルから受取シート上へインク滴を画像パターン状に排出するステップと、を含むインクジェット印刷方法に関する。この方法の特定の実施の形態はサーマルインクジェット印刷方法に関し、インク滴は、画像パターン状に選択されたチャネルを加熱することによりノズルから排出される。液滴を、布、ゼロックス (Xerox 、商標名) 4 0 2 4 又は 4 0 1 0 等の普通紙、コート紙、又は透明材料等の適切な受取シート上へ排出することができる。

20

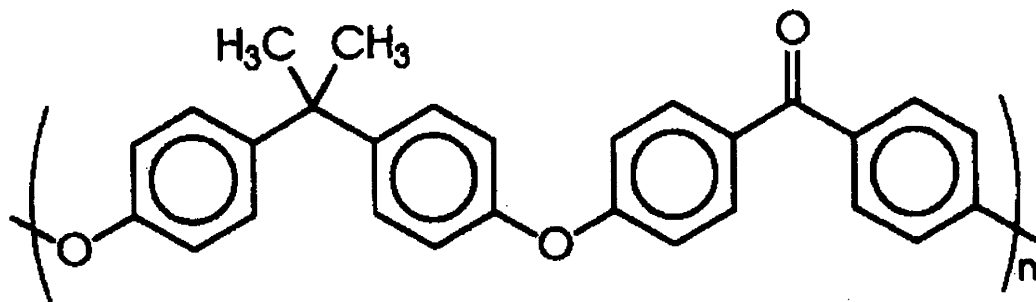
【 0 0 5 7 】

【 実施例 】

〔 実施例 I 〕

次式 (ここで、 n は約 2 ~ 約 3 0 である) のポリアリーレンエーテルケトン (以下、ポリ (4 - C P K - B P A) と称す) を以下のように調製した。

【 化 1 2 5 】



30

ディーン - スターク (バレット) トラップ、冷却器、メカニカルスターラ、アルゴン注入口、及び栓が備えつけられた 5 リットルの三口丸底フラスコをシリコンオイルバス中に配置した。4 , 4 ' - ジクロロベンゾフェノン (アルドリッチ 1 1 3 7 0 、アルドリッチケミカル社、ウィスコンシン州、ミルウォーキー、2 5 0 g) 、ビスフェノール A (アルドリッチ 2 3 9 6 5 - 8 、2 4 4 . 8 g) 、炭酸カリウム (3 2 7 . 8 g) 、無水 N , N - ジメチルアセトアミド (1 5 0 0 m l) 及びトルエン (2 7 5 m l) をフラスコに添加して 1 7 5 (オイルバス温度) に加熱し、揮発性トルエン成分を捕集及び除去した。連続的に攪拌しながら 1 7 5 で 4 8 時間加熱した後、反応混合物を濾過して不溶性塩を除去し、得られた溶液をメタノール (5 ガロン) へ添加してポリマーを沈殿させた。ポリマーを濾過により分離し、湿ったフィルタケーキを水 (3 ガロン) で洗浄した後、メタノール (3 ガロン) で洗浄した。3 6 0 g の真空乾燥したポリマーが得られた。ポリマーの分子量をゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) (溶離溶媒はテトラヒドロフラン) により決定し、次の結果を得た : M_n 3 , 4 3 0 、 M_{peak} 5 , 3 8 0 、 M_w 3 , 6 0 0 、 M_z 8 , 7 0 0 及び M_{z+1} 1 2 , 9 5 0 。ポリマーのガラス転移温度は分子量に応じて 1 2 5

40

50

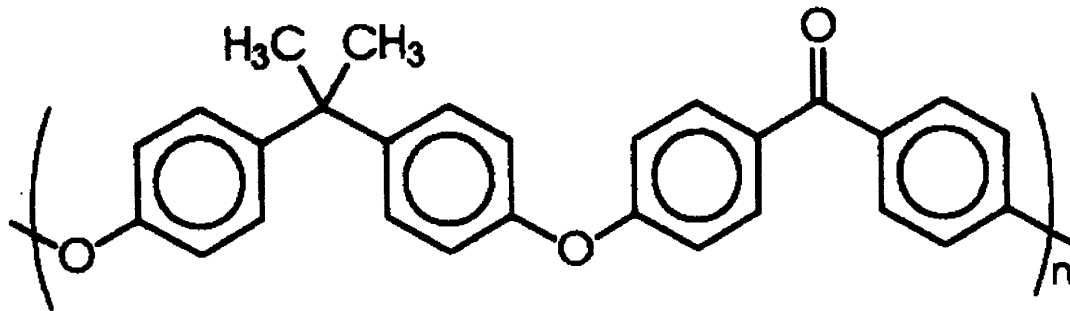
～ 155 であつた（20 /分の加熱速度で示差走査熱量測定法を用いた）。塩化メチレンからの溶液キャスト膜は、透明、強靱且つ柔軟であつた。反応で使用された化学量論の結果、このポリマーはビスフェノール A から誘導される末端基を有するものと考えられる。

【0058】

〔実施例 I I〕

次式（ここで、n は約 6 ～ 約 30 である）のポリアリーレンエーテルケトン（以下、ポリ（4 - C P K - B P A）と称す）を以下のように調製した。

【化 126】



10

ディーン - スターク（パレット）トラップ、冷却器、メカニカルスターラ、アルゴン注入口、及び栓が備えつけられた 1 リットルの三つ口丸底フラスコをシリコンオイルバス中に配置した。4, 4' - ジクロロベンゾフェノン（アルドリッチ 11370、アルドリッチケミカル社、ミルウォーキー、ウィスコンシン州、50 g）、ビスフェノール A（アルドリッチ 23965 - 8、48.96 g）、炭酸カリウム（65.56 g）、無水 N, N - ジメチルアセトアミド（300 ml）及びトルエン（55 ml）をフラスコに添加して 175 （オイルバス温度）に加熱し、揮発性トルエン成分を捕集及び除去した。連続的に攪拌しながら 175 で 24 時間加熱した後、メタノール中に沈殿させた反応生成物のアリコートゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）（溶離溶媒はテトラヒドロフラン）により分析し、次の結果を得た：Mn 4,464、Mpeak 7,583、Mw 7,927、Mz 12,331 及び M_{z+1} 16,980。連続的に攪拌しながら 175 で 48 時間後、反応混合物を濾過して炭酸カリウムを除去し、メタノール（2 ガロン）中に沈殿させた。ポリマー（ポリ（4 - C P K - B P A））は、濾過及び真空乾燥後に、86% の収率で分離された。GPC 分析は次の通りであつた：Mn 5,347、Mpeak 16,126、Mw 15,596、Mz 29,209 及び M_{z+1} 42,710。ポリマーのガラス転移温度は約 120 ± 10 であつた（20 /分の加熱速度で示差走査熱量測定法を用いた）。塩化メチレンからの溶液キャスト膜は、透明、強靱且つ柔軟であつた。反応で使用された化学量論の結果、このポリマーはビスフェノール A から誘導される末端基を有するものと考えられる。

20

30

【0059】

〔実施例 I I I〕

メカニカルスターラ、アルゴン注入口、還流冷却器、及び添加漏斗を装備した 5 リットルの三つ口丸底フラスコ中で、282.68 g（256 ml）の塩化アセチルをジメトキシシメタン（313.6 g、366.8 ml）及びメタノール（10 ml）の混合物へ添加することによってクロロメチルエーテルの酢酸メチル溶液を製造した。この溶液を 1,066.8 ml の 1,1,2,2 - テトラクロロエタンで希釈し、次に、四塩化スズ（2.4 ml）を耐ガス構造のシリンジによって添加すると共に、添加漏斗を用いて 1,1,2,2 - テトラクロロエタン（133.2 ml）を添加した。反応溶液を 50 まで加熱し、実施例 I で記載したように調製したポリ（4 - C P K - B P A）（160.8 g）の 1,000 ml のテトラクロロエタン溶液をすばやく添加した。次いで反応混合物を 110 に設定したオイルバスで加熱還流した。連続的に攪拌しながら 4 時間還流した後、加熱を停止し、混合物を 25 まで冷却した。反応混合物を 2 リットルの丸底フラスコへ段階

40

50

的に移し、液体窒素でトラップされた真空ポンプを用いて減圧を維持しながら、50 までの緩やかな加熱でロータリーエバポレータを用いて濃縮した。濃縮物をメタノール（4 ガロン）へ添加して、ワーリングブレンダを用いてポリマーを沈殿させた。ポリマーを濾過により分離し、真空乾燥させて、繰返し単位当たり 1.5 個のクロロメチル基を有するポリ（4 - CPK - BPA）200 g を得た（ ^1H - NMR 分光測定法を用いて同定）。同一の反応を 1、2、3 及び 4 時間で行った場合、繰返し単位当たりのクロロメチル基の量は、それぞれ、0.76、1.09、1.294 及び 1.496 であった。

【0060】

無溶媒ポリマーは、塩化メチレン（500 g）中に溶解したポリマー（75 g）をメタノール（3 ガロン）中へ再沈殿させた後、濾過及び真空乾燥して得ることができ、70.5 g（収率 99.6%）の無溶媒ポリマーを生成した。

【0061】

160.8 g の代わりに 80.4 g のポリ（4 - CPK - BPA）を使用する点を除いて同様の条件下（他の試薬の量は上記と同一）で反応を行い、110（オイルバス温度）で 1、2、3 及び 4 時間で、繰返し単位当たりそれぞれ 1.31、1.50、1.75 及び 2 個のクロロメチル基を有するポリマーが形成された。

【0062】

他の試薬はそのまま、160.8 g の代わりに 241.2 g のポリ（4 - CPK - BPA）を使用した場合、110（オイルバス温度）で 1、2、3、4、5 及び 6 時間で、繰返し単位当たりそれぞれ 0.79、0.90、0.98、1.06、1.22 及び 1.38 個のクロロメチル基を有するポリ（CPK - BPA）が形成された。

【0063】

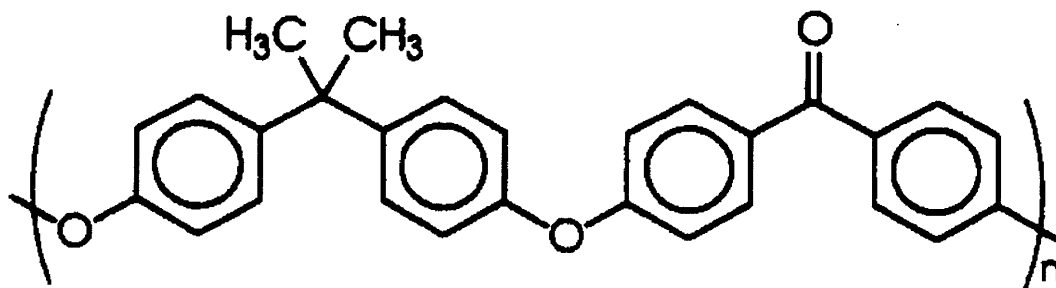
他の試薬はそのまま、160.8 g の代わりに 321.6 g のポリ（4 - CPK - BPA）を使用した場合、110（オイルバス温度）で 1、2、3、4、5、6、7 及び 8 時間で、繰返し単位当たりそれぞれ 0.53、0.59、0.64、0.67、0.77、0.86、0.90 及び 0.97 個のクロロメチル基を有するポリ（CPK - BPA）が形成された。

【0064】

〔実施例 I V〕

次式のポリアリーレンエーテルケトンを実施例 I I で記載したように調製した。

【化 127】



メカニカルスターラ、アルゴン注入口、還流冷却器、及び添加漏斗を装備した 500 ml の 3 口丸底フラスコ中で、35.3 g の塩化アセチルをジメトキシメタン（45 ml）及びメタノール（1.25 ml）の混合物へ添加することによってクロロメチルエーテルの酢酸メチル溶液を製造した。この溶液を 150 ml の 1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタンで希釈し、次に、四塩化スズ（0.3 ml）をシリンジによって添加した。この溶液を 110 に設定したオイルバスで加熱還流した。その後、125 ml の 1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタン中のポリ（4 - CPK - BPA）（10 g）の溶液を 8 分かけて添加した。連続的に攪拌しながら 2 時間還流した後、加熱を停止し、混合物を 25 まで冷却した。反応混合物をロータリーエバポレータへ移し、50 と 55 の間の温度で緩やかに加熱した。一時間後、揮発分のほとんどが除去されたとき、反応混合物をメタノール

へ添加し（0.75リットルのメタノールに対してそれぞれ25mlの溶液を添加した）、ワーリングブレンダを用いてポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーを濾過により捕集し、メタノールで洗浄し、空気乾燥させて、13gのオフホワイトの粉体を得た。ポリマーは繰返し単位当たり約1.5個の CH_2Cl 基を有していた。

【0065】

〔実施例V〕

繰返し単位当たり1.5個のクロロメチル基を有し、実施例IIIで記載したように調製したクロロメチル化ポリマー90gを639ml（558.5g）のN,N-ジメチルアセトアミド中に含む溶液を調製し、この溶液をアクリル酸ナトリウム（51.39g）と共に25で1週間、磁氣的に攪拌した。次に、反応混合物を遠心分離し、上澄みを、メタノール0.75リットルにつきポリマー溶液25mlという相対量で、ワーリングブレンダを用いてメタノール（4.8ガロン）へ添加した。沈殿した白色粉体を濾過し、湿ったフィルタケーキを水（3ガロン）で洗浄し、次にメタノール（3ガロン）で洗浄した。次にポリマーを濾過により分離し、真空乾燥させて、73.3gの白色粉体を得た。ポリマーは4つのモノマー繰返し単位毎に3個のアクリル酸エステル基と、4つのモノマー繰返し単位毎に3個のクロロメチル基とを有し、約25,000の重量平均分子量を有した。

【0066】

繰返し単位当たり2個のクロロメチル基を有するポリ（4-CPK-BPA）を用い、他の試薬は同一のままで反応を繰り返した場合、繰返し単位当たり0.76個のアクリル酸エステル基及び繰返し単位当たり1.24個のクロロメチル基を達成するのに反応は4日かかった。

【0067】

繰返し単位当たり1.0個のクロロメチル基を有するポリ（4-CPK-BPA）を用い、他の試薬は同一のままで反応を繰り返した場合、繰返し単位当たり0.75個のアクリル酸エステル基及び繰返し単位当たり2.5個のクロロメチル基を達成するのに反応は14日かかった。

【0068】

30 μm の厚膜を、600dpiの解像度でパターン形成した。硬化した膜は、典型的なサーマルインクジェット溶媒に耐性であった。光活性アクリロイル化ポリアリーレンエーテルケトンが繰返し単位当たり約0.75個のアクリル酸エステル基と、繰返し単位当たり0.75個と1.25個の間のクロロメチル基とを有する場合、並びにゲル浸透クロマトグラフィーにより決定された重量平均分子量が15,000と25,000の間である場合に、600dpiにおける300 μm 膜の最良の解像度が達成された。

【0069】

〔実施例VI〕

繰返し単位当たり1.5個のクロロメチル基を有するクロロメチル化ポリアリーレンエーテルケトンを実施例IIIで記載したように調製した。N,N-ジメチルアセトアミド71ml中に10gのクロロメチル化ポリマーを含む溶液を、5.71gの酢酸ナトリウム（アルドリッチケミカル社、ウィスコンシン州、ミルウォーキーから得られる）と共に磁氣的に攪拌した。反応を1週間続行した。次に、反応混合物を遠心分離し、上澄みをメタノール（0.5ガロン）へ添加してポリマーを沈殿させた。次に、ポリマーを濾過し、水（2リットル）で洗浄し、続いてメタノール（0.5ガロン）で洗浄した。クロロメチル基上の塩素原子のほぼ半分がメチルカルボキシメチレン基で置換された。ポリマーは次の式で表されると考えられる。

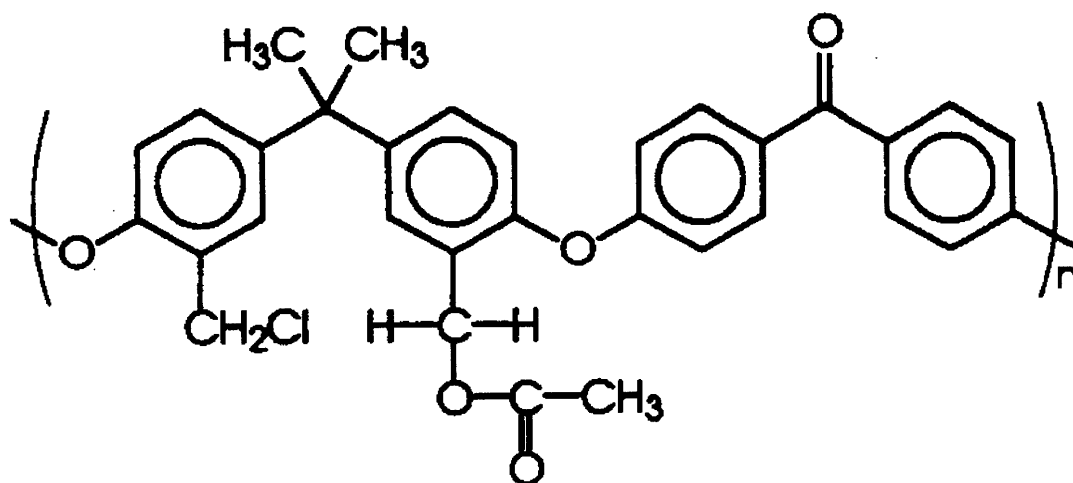
【化128】

10

20

30

40



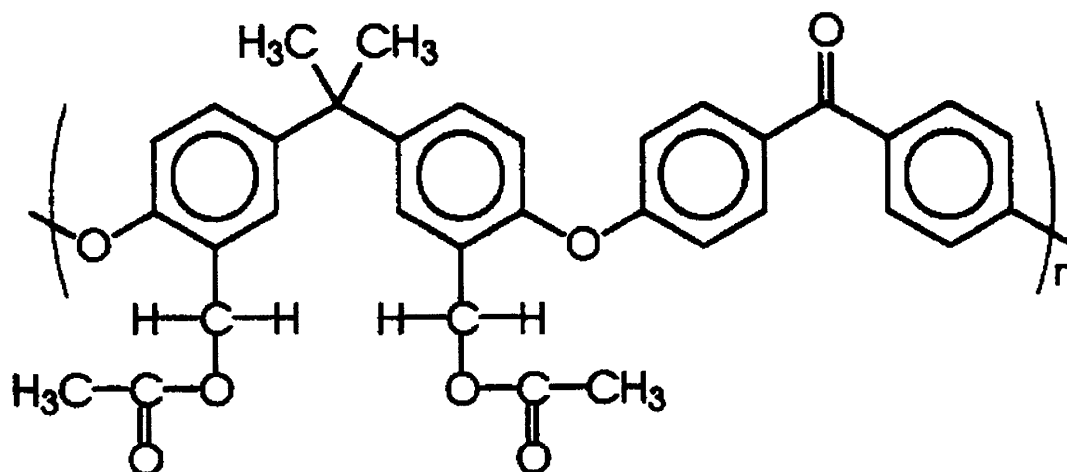
10

【 0 0 7 0 】

約 2 週間続行したことを除いて同様の条件下でこの方法を繰り返した場合、クロロメチル基上の塩素原子のほとんど全てがメチルカルボキシメチレン基で置換された。得られたポリマーは次の式で表されると考えられた。

【 化 1 2 9 】

20



30

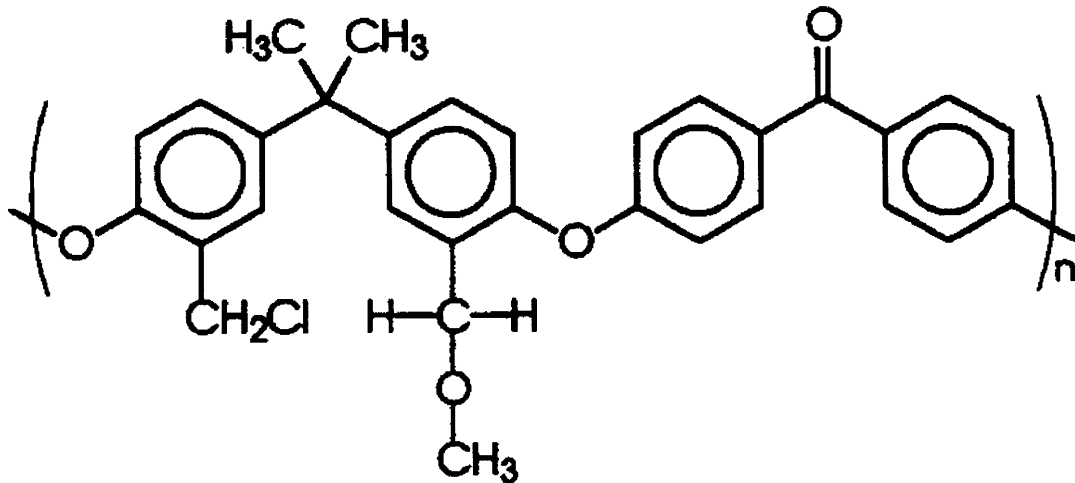
【 0 0 7 1 】

〔 実施例 V I I 〕

5 . 7 1 g の酢酸ナトリウムの代わりに 5 . 7 1 g のナトリウムメトキシド (アルドリッチケミカル社、ウィスコンシン州、ミルウォーキーから得られる) を用いた点を除いて実施例 V I の方法を繰り返した。約 2 時間後、クロロメチル基上の塩素原子のほぼ半分がメトキシ基で置換された。このポリマーは次の式で表されると考えられる。

【 化 1 3 0 】

40



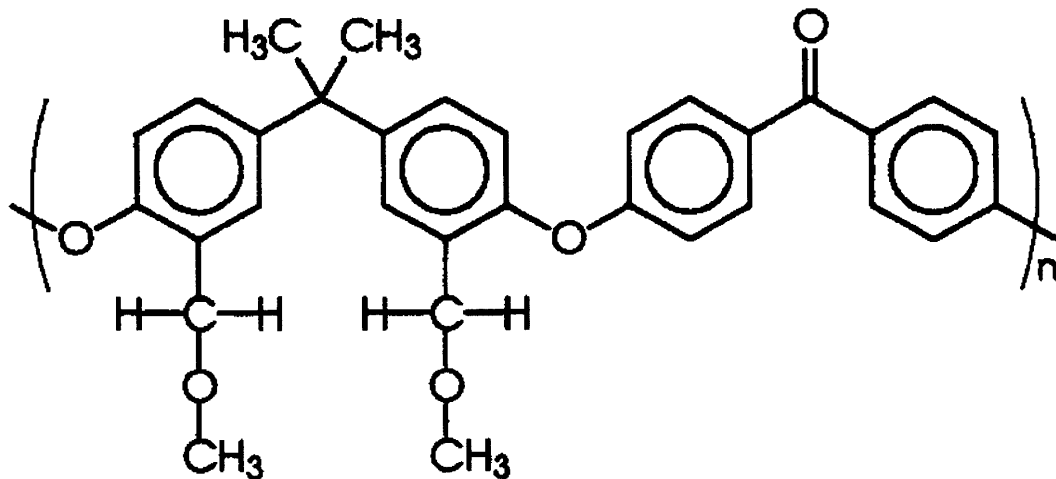
10

【 0 0 7 2 】

約 2 週間続行したことを除いて同様の条件下でこの方法を繰り返した場合、クロロメチル基上の塩素原子のほとんど全てがメトキシ基で置換された。得られたポリマーは次の式で表されると考えられた。

【 化 1 3 1 】

20



30

【 0 0 7 3 】

〔 実施例 V I I I 〕

繰返し単位当たり 0 . 7 5 個のクロロメチル基と、繰返し単位当たり 0 . 7 5 個のアクリロイル基とを有するアクリロイル化ポリアリーレンエーテルケトンと、ポリマーが約 7 , 0 0 0 の数平均分子量及び約 2 5 , 0 0 0 の重量平均分子量を有する点を除いて、実施例 V に記載したように調製した。約 2 重量部のアクリロイル化ポリマー及び約 3 重量部の N - メチルピロリジノンを含む溶液を調製した。モノマー繰返し単位当たり 2 . 0 個のクロロメチル基を有し、数平均分子量が約 5 , 0 0 0 、重量平均分子量が約 1 0 , 0 0 0 のクロロメチル化ポリマーを実施例 I I I に記載したように調製した。約 2 重量部のクロロメチル化ポリマー及び約 3 重量部の N - メチルピロリジノンを含む溶液を調製した。2 つの溶液を混合し、5 0 重量 % のアクリロイル化ポリマー及び 5 0 重量 % のクロロメチル化ポリマーを含む固形分約 4 0 重量 % の混合物を含む溶液を形成した。固形分が 7 5 重量 % のアクリロイル化ポリマー及び 2 5 重量 % のクロロメチル化ポリマーを含む点を除いて、固形分 4 0 重量 % を含む第 2 の混合溶液を同様に調製した。固形分が 9 0 重量 % のアクリロイル化ポリマー及び 1 0 重量 % のクロロメチル化ポリマーを含む点を除いて、固形分 4 0 重量 % を含む第 3 の混合溶液を同様に調製した。N - メチルピロリドン中に固形分 4 0 重

40

50

量%を含み、且つ固形分が100重量%のアクロイル化ポリマーを含む第1の対照溶液を調製した。ミヒラーのケトンを溶液中の樹脂固体の3重量%の量で溶液に添加した点を除いて、第2の対照溶液を第1の対照溶液と同様の組成で調製した。

【0074】

5つの溶液でそれぞれ、1,000rpmで30秒間、ガラススライド(1インチ×1インチ、メタノール95部及び水5部中の0.01重量%のZ6020接着促進剤(ダウコーニングから得られる)で予め処理し、100で10分間乾燥させた)上をスピニングした。膜を70で10分間、オープン内でソフトベーキングした。25まで冷却した後、膜をマスクで覆い、1cm²当たり100~1,000mJになるまでの種々の時間、365nmのUV光で露光した。次に、露光した膜を70で2分間後露光加熱し、5分かけて25まで冷却し、次に、60重量%のクロロホルム及び40重量%のシクロヘキサノンを含む現像剤で現像した。次いで、膜を90重量%のヘキサン及び10重量%のシクロヘキサノンを含む溶液で洗浄した後、70で2分間乾燥させた。最低のエネルギーで最も清浄な外観が達成され、ホトレジスト溶液は最良から最悪まで次の順序であった。

10

【0075】

1. 50重量%のアクロイル化ポリマー、50重量%のクロロメチル化ポリマー
2. 75重量%のアクロイル化ポリマー、25重量%のクロロメチル化ポリマー
3. ミヒラーのケトンを含む対照溶液
4. 90重量%のアクロイル化ポリマー、10重量%のクロロメチル化ポリマー
5. 100重量%のアクロイル化ポリマー(表示された条件下では重合しなかった)

20

【0076】

これらの結果は、クロロメチル化ポリアリーレンエーテルケトンがアクロイル基の重合のための促進剤として働くことを示している。特定の理論に制限されないが、1つの可能性のあるメカニズムは、クロロメチル化ポリアリーレンエーテルケトン上における、アクロイル化ポリアリーレンエーテルケトン上のアクロイル基へ付加できるフリーラジカルの発生である。

【0077】

〔実施例IX〕

クロロメチル化ポリアリーレンエーテルケトンを実施例IVに記載したように調製した。次に、100ml(87.4g)のN,N-ジメチルアセトアミド中に11gのクロロメチル化ポリマーを含む溶液を調製し、溶液をアクリル酸ナトリウム(30g)と共に25で1週間、磁気的に攪拌した。次に、反応混合物を濾過し、メタノール0.75リットル当たりポリマー溶液25mlという相対量でワーリングブレンダを用いてメタノールへ添加した。沈殿した白色粉体を固形分20重量%の塩化メチレン溶液からメタノール中へ再沈殿させ、次に、空気乾燥させて、7.73gの白色粉体を得た。ポリマーは、4つのモノマー繰返し単位毎に3個のアクリル酸エステル基と、4つのモノマー繰返し単位当たり3個のクロロメチル基とを有していた。30µmの厚膜を前述のように600dpiの解像度でパターン形成した。硬化した膜は、典型的なサーマルインクジェットインク溶媒に耐性であった。

30

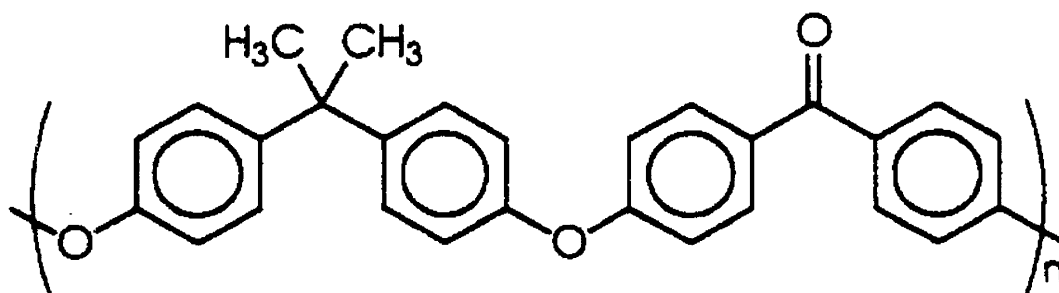
40

【0078】

〔実施例X〕

次式(ここで、nは約6~約30である)のポリアリーレンエーテルケトン(以下、ポリ(4-CPK-BPA)と称す)を次のように調製した。

【化132】



10

ディーン・スターク（バレット）トラップ、冷却器、メカニカルスターラ、アルゴン注入
口、及び栓が備えつけられた１リットルの三つ口丸底フラスコをシリコンオイルバス中
に配置した。４，４′-ジクロロベンゾフェノン（アルドリッチ１１３７０、アルドリッ
チケミカル社、ウィスコンシン州、ミルウォーキー、５３．９０ｇ）、ビスフェノールＡ
（アルドリッチ２３９６５－８、４５．４２ｇ）、炭酸カリウム（６５．５６ｇ）、無水
Ｎ，Ｎ-ジメチルアセトアミド（３００ｍｌ）及びトルエン（５５ｍｌ）をフラスコに添
加して１７５（オイルバス温度）に加熱し、揮発性トルエン成分を捕集及び除去した。
連続的に攪拌しながら１７５で２４時間加熱した後、反応混合物を濾過して炭酸カリウ
ムを除去し、メタノール（２ガロン）中へ沈澱させた。濾過及び真空乾燥後に、ポリマー
（ポリ（４－ＣＰＫ－ＢＰＡ））は収率８６％で分離された。ＧＰＣ分析は次の通りである
：Ｍ_n ４，２３９、Ｍ_{peak} ９，１６４、Ｍ_w １０，２３８、Ｍ_z １８，１９５及びＭ_{z+1} ２５，９１６。
塩化メチレンからの溶液キャスト膜は、透明、強靱且つ柔軟であった。反応で使用され
た化学量論の結果、このポリマーは４，４′-ジクロロベンゾフェノンから誘導される末端
基を有するものと考えられる。

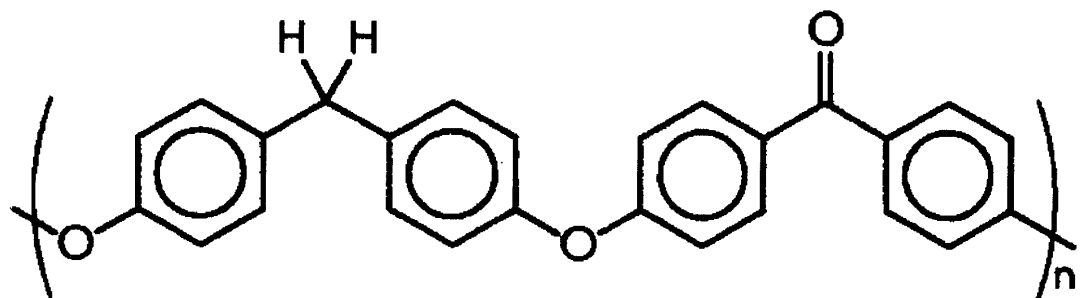
20

【００７９】

【実施例ⅩⅠ】

次式（ここで、 n はモノマー繰返し単位の数を示す）のポリマーを次のように調製した。

【化１３３】



30

ディーン・スターク（バレット）トラップ、冷却器、メカニカルスターラ、アルゴン注入
口、及び栓が備えつけられた５００ｍｌの三つ口丸底フラスコをシリコンオイルバス中
に配置した。４，４′-ジクロロベンゾフェノン（アルドリッチ１１３７０、アルドリッ
チケミカル社、ウィスコンシン州、ミルウォーキー、１６．３２ｇ、０．０６５モル）、
ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン（アルドリッチ、１４．０２ｇ、０．０７モル）、
炭酸カリウム（２１．４１ｇ）、無水Ｎ，Ｎ-ジメチルアセトアミド（１００ｍｌ）及
びトルエン（１００ｍｌ）をフラスコに添加して１７５（オイルバス温度）に加熱し、
揮発性トルエン成分を捕集及び除去した。連続的に攪拌しながら１７５で４８時間加熱
した後、反応混合物を濾過し、メタノールへ添加してポリマーを沈澱させ、このポリマー
を濾過により捕集し、水洗し、次にメタノールで洗浄した。真空乾燥した生成物ポリ（４
－ＣＰＫ－ＢＰＭ）の収量は２４ｇであった。ポリマーは、Ｎ-メチルピロリジノン、Ｎ
，Ｎ-ジメチルアセトアミド及び１，１，２，２-テトラクロロエタンに加熱により溶解

40

50

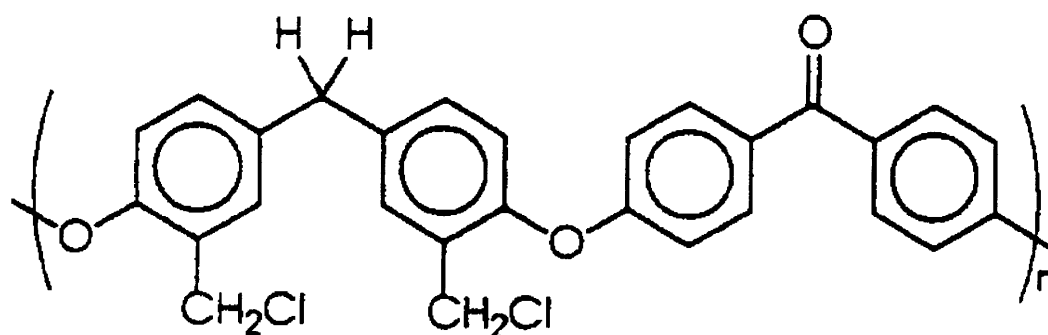
した。ポリマーは溶液が 25℃ まで冷却した後でも溶解したままであった。

【0080】

〔実施例 X I I〕

実施例 X I で記載したように調製したポリマー、ポリ(4-CPK-BPM)を次のようにクロロメチル化した。塩化アセチル(35.3g)をジメトキシメタン(45ml)及びメタノール(1.25ml)の混合物へ添加することによってクロロメチルメチルエーテルの酢酸メチル溶液(6ミリモル/ml)を製造した。この溶液を150mlの1,1,2,2-テトラクロロエタンで希釈し、次に、四塩化スズ(0.3ml)を添加した。110℃に設定したオイルバスを用いて混合物を還流させた後、125mlの1,1,2,2-テトラクロロエタン中のポリ(4-CPK-BPM)(10g)の溶液を添加した。還流を2時間維持し、次に、5mlのメタノールを添加して反応を停止させた。反応溶液をワーリングブレンダーを用いて1ガロンのメタノールへ添加し、生成物、クロロメチル化ポリ(4-CPK-BPM)を沈澱させ、このポリマーを濾過により捕集し、真空乾燥させた。ポリマーの繰返し単位当たり2個のクロロメチル基を有するポリ(4-CPK-BPM)9.46gが得られた。ポリマーは次の構造を有していた。

【化134】

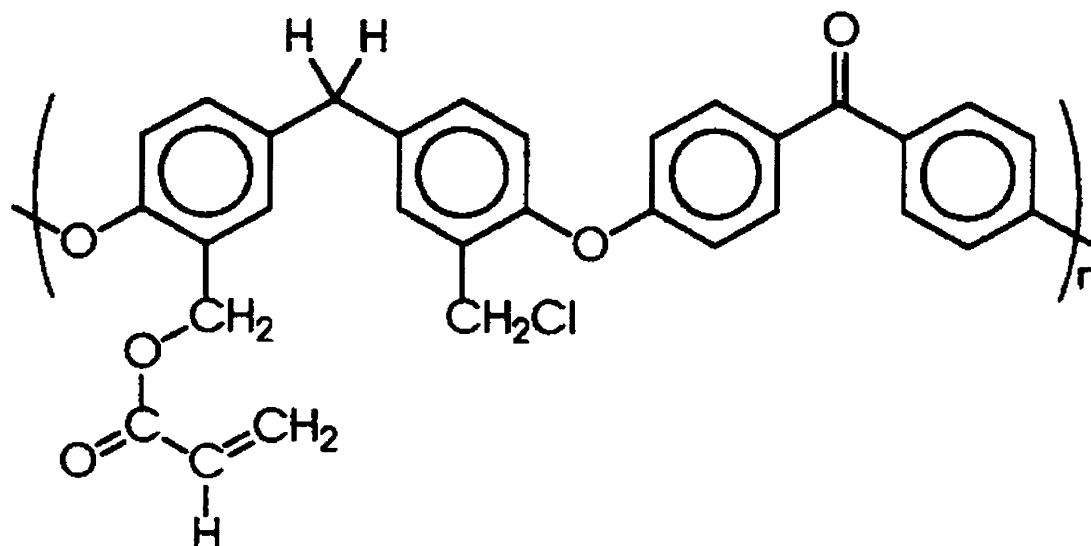


【0081】

〔実施例 X I I I〕

N,N-ジメチルアセトアミド20ml中の、繰返し単位当たり2個のクロロメチル基を有するポリ(4-CPK-BPM)(1g、実施例 X I I で記載したように調製する)をアクリル酸ナトリウムと共に25℃で112時間磁気的に攪拌した。溶液をワーリングブレンダーを用いてメタノールへ添加してポリマーを沈澱させ、このポリマーを濾過及び真空乾燥させた。58~69%のクロロメチル基がアクリロイル基で置換された。生成物は次の式で表された。

【化135】



10

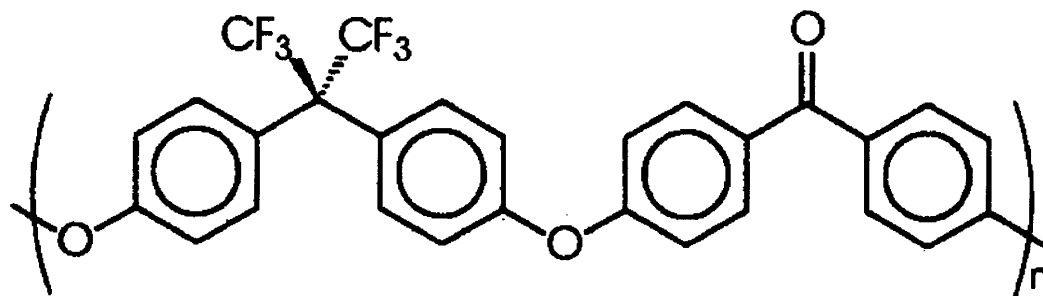
【 0 0 8 2 】

〔 実施例 X I V 〕

次式（ここで、 n はモノマー繰返し単位の数を示す）のポリマーを次のように調製した。

20

【 化 1 3 6 】



30

ディーン・スターク（バレット）トラップ、冷却器、メカニカルスターラ、アルゴン注入口、及び栓が備えつけられた 500 ml の三口丸底フラスコをシリコンオイルバス中に配置した。4, 4'-ジクロロベンゾフェノン（アルドリッチ 11370、アルドリッチケミカル社、ウィスコンシン州、ミルウォーキー、16.32 g、0.065 モル）、ヘキサフルオロビスフェノール A（アルドリッチ、23.52 g、0.07 モル）、炭酸カリウム（21.41 g）、無水 N, N-ジメチルアセトアミド（100 ml）及びトルエン（100 ml）をフラスコに添加して 175（オイルバス温度）に加熱し、揮発性トルエン成分を捕集及び除去した。連続的に攪拌しながら 175 で 48 時間加熱した後、反応混合物を濾過し、メタノールへ添加してポリマーを沈澱させ、このポリマーを濾過により捕集し、水洗し、次にメタノールで洗浄した。真空乾燥した生成物ポリ（4-CPK-HFBPA）の収量は 20 g であった。ポリマーをゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）（溶離溶媒はテトラヒドロフラン）により分析し、次の結果を得た： M_n 1,975、 M_{peak} 2,281、 M_w 3,588、及び M_{z+1} 8,918。

40

【 0 0 8 3 】

〔 実施例 X V 〕

実施例 X I V に記載のように調製したポリマーであるポリ（4-CPK-HFBPA）を、実施例 X I I に記載の方法によってクロロメチル化する。同様の結果が得られるであろうと考えられる。

50

【 0 0 8 4 】

〔 実施例 X V I 〕

実施例 X V に記載のように調製したクロロメチル化ポリマーであるポリ (4 - C P K - H F B P A) を、実施例 X I I I に記載の方法によってアクリロイル化する。同様の結果が得られるであろうと考えられる。

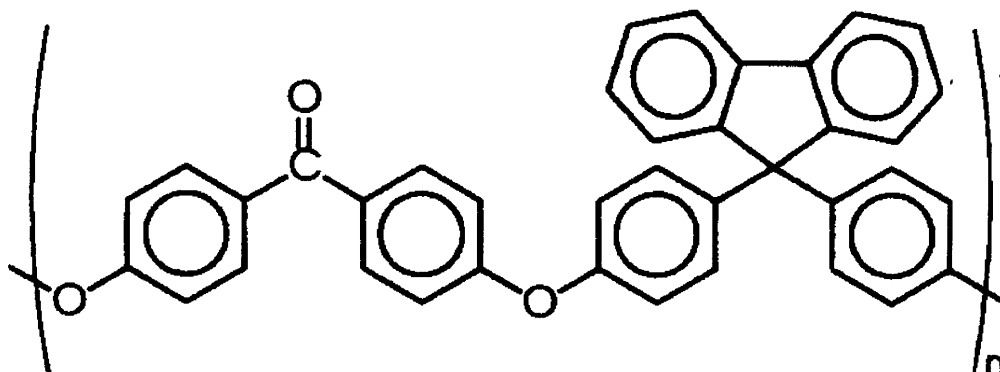
【 0 0 8 5 】

〔 実施例 X V I I 〕

次式 (ここで、 n はモノマー繰返し単位の数を示す) のポリマーを以下のように調製した。

【 化 1 3 7 】

10



20

ディーン - スターク (バレット) トラップ、冷却器、メカニカルスターラ、アルゴン注入口、及び栓が備えつけられた 1 リットルの三つ口丸底フラスコをシリコンオイルバス中に配置した。4 , 4 ' - ジフルオロベンゾフェノン (アルドリッチケミカル社、ウィスコンシン州、ミルウォーキー、43 . 47 g、0 . 1992 モル)、9 , 9 ' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フルオレノン (ケンセイカ (Ken Seika)、ニュージャージー州、ラムソン、75 . 06 g、0 . 2145 モル)、炭酸カリウム (65 . 56 g)、無水 N , N - ジメチルアセトアミド (300 ml) 及びトルエン (52 ml) をフラスコに添加して 175 (オイルバス温度) に加熱し、揮発性トルエン成分を捕集及び除去した。連続的に攪拌しながら 175 で 5 時間加熱した後、反応混合物を 25 に冷却した。凝固した塊を酢酸 (酢) で処理し、塩化メチレンで抽出し、濾過し、メタノールへ添加してポリマーを沈澱させ、このポリマーを濾過により捕集し、水洗し、次にメタノールで洗浄した。真空乾燥した生成物ポリ (4 - F P K - F B P A) の収量は 71 . 7 g であった。ポリマーをゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) (溶離溶媒はテトラヒドロフラン) により分析し、次の結果を得た : M_n 59 , 100、 M_{peak} 144 , 000、 M_w 136 , 100、 M_z 211 , 350、及び M_{z+1} 286 , 100。

30

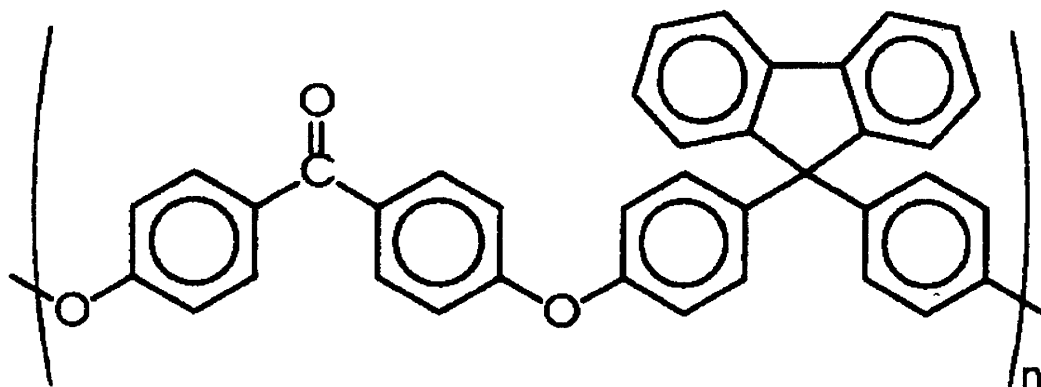
【 0 0 8 6 】

〔 実施例 X V I I I 〕

次式 (ここで、 n はモノマー繰返し単位の数を示す) のポリマーを以下のように調製した。

40

【 化 1 3 8 】



10

ディーン-スターク（バレット）トラップ、冷却器、メカニカルスターラ、アルゴン注入口、及び栓が備えつけられた１リットルの三口丸底フラスコをシリコンオイルバス中に配置した。４，４'-ジクロロベンゾフェノン（アルドリッチケミカル社、ウィスコンシン州、ミルウォーキー、５０．０２ｇ、０．１９９２モル）、９，９'-ビス（４-ヒドロキシフェニル）フルオレノン（ケンセイカ、ニュージャージー州、ラムソン、７５．０４ｇ、０．２１４５モル）、炭酸カリウム（６５．５６ｇ）、無水Ｎ，Ｎ-ジメチルアセトアミド（３００ｍｌ）及びトルエン（５２ｍｌ）をフラスコに添加して１７５（オイルバス温度）に加熱し、揮発性トルエン成分を捕集及び除去した。連続的に攪拌しながら１７５で２４時間加熱した後、反応混合物を２５に冷却した。反応混合物を濾過し、メタノールへ添加してポリマーを沈澱させ、このポリマーを濾過により捕集し、水洗し、次にメタノールで洗浄した。真空乾燥した生成物ポリ（４-ＣＰＫ-ＦＢＰ）の収量は６０ｇであった。

20

【００８７】

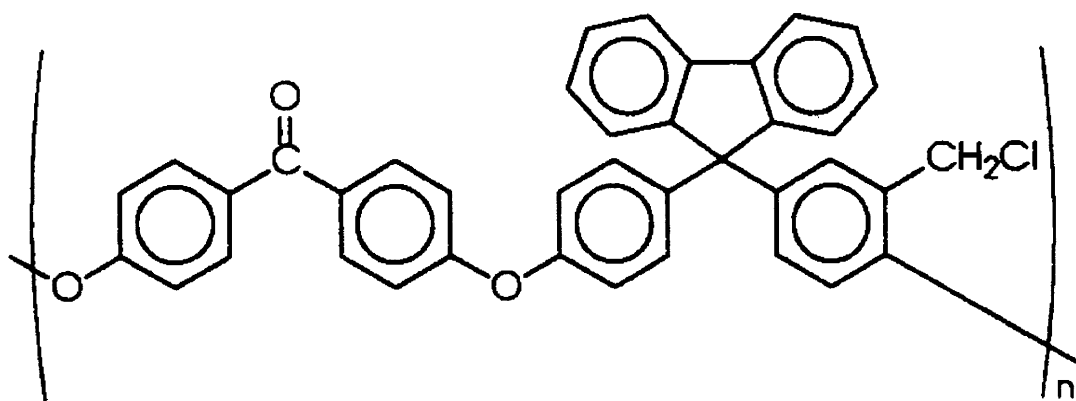
〔実施例ＸＩＸ〕

実施例ＸＶＩＩＩで記載したように調製したポリマー、ポリ（４-ＣＰＫ-ＦＢＰ）を次のようにクロロメチル化した。塩化アセチル（３８．８ｇ）をジメトキシメタン（４５ｍｌ）及びメタノール（１．２５ｍｌ）の混合物へ添加することによってクロロメチルメチルエーテルの酢酸メチル溶液（６ミリモル／ｍｌ）を製造した。この溶液を１００ｍｌの１，１，２，２-テトラクロロエタンで希釈し、次に、四塩化スズ（０．５ｍｌ）を５０ｍｌの１，１，２，２-テトラクロロエタン中で添加した。１００に設定したオイルバスを用いて混合物を還流した後、１２５ｍｌの１，１，２，２-テトラクロロエタン中のポリ（４-ＣＰＫ-ＦＢＰ）（１０ｇ）の溶液を添加した。反応温度を１００で１時間維持し、次に、５ｍｌのメタノールを添加して反応を停止させた。反応溶液をワーリングブレンダを用いて１ガロンのメタノールへ添加し、生成物、クロロメチル化ポリ（４-ＣＰＫ-ＦＢＰ）を沈澱させ、このポリマーを濾過により捕集し、真空乾燥させた。ポリマーの繰返し単位当たり１．５個のクロロメチル基を有するポリ（４-ＣＰＫ-ＦＢＰ）９．５ｇが得られた。反応を１１０（オイルバス設定温度）で行った場合、ポリマーは８０分以内にゲル化した。ポリマーは次の構造を有していた。

30

40

【化１３９】



10

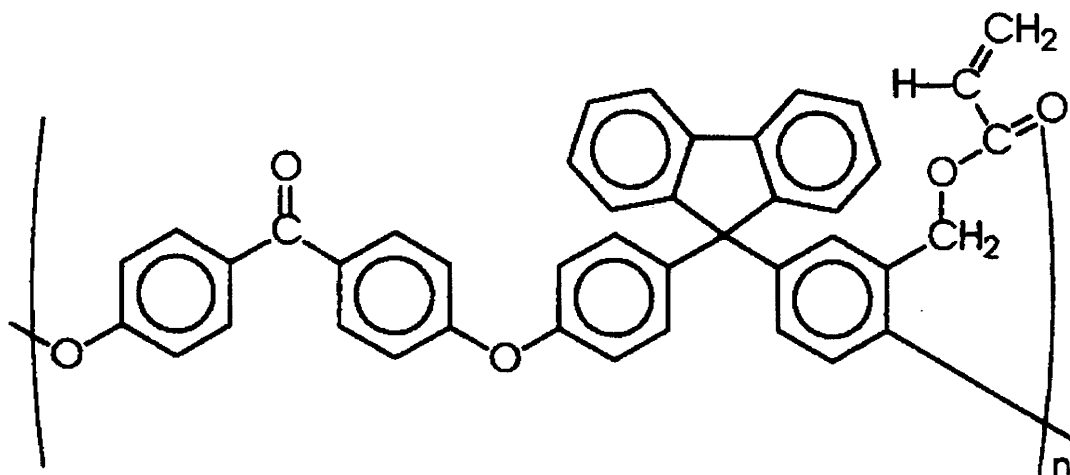
【 0 0 8 8 】

〔 実施例 X X 〕

N, N - ジメチルアセトアミド 20 ml 中の、繰返し単位当たり 1.5 個のクロロメチル基を有するポリ(4 - CPK - FBP) (1 g、実施例 X I X で記載したように調製する) をアクリル酸ナトリウムと共に、25℃ で 112 時間磁気的に攪拌した。溶液をワーリングブレンダを用いてメタノールへ添加してポリマーを沈澱させ、このポリマーを濾過及び真空乾燥させた。約 50 % のクロロメチル基がアクリロイル基で置換された。生成物は次の式で表された。

20

【 化 1 4 0 】



30

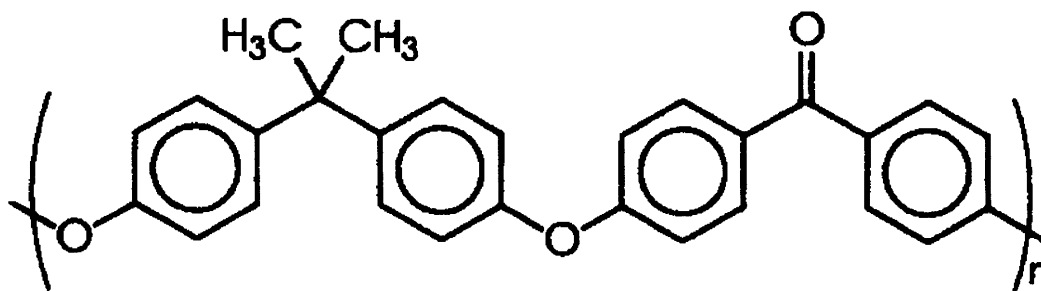
【 0 0 8 9 】

〔 実施例 X X I 〕

次式(ここで、n はモノマー繰返し単位の数を示す)のポリマーを以下のように調製した。

40

【 化 1 4 1 】



10

ディーン・スターク（バレット）トラップ、冷却器、メカニカルスターラ、アルゴン注入口、及び栓が備えつけられた１リットルの三つ口丸底フラスコをシリコンオイルバス中に配置した。４，４′-ジフルオロベンゾフェノン（アルドリッチケミカル社、ウィスコンシン州、ミルウォーキー、１６．５９ｇ）、ビスフェノールＡ（アルドリッチ、１４．１８ｇ、０．０６５モル）、炭酸カリウム（２１．６ｇ）、無水Ｎ，Ｎ-ジメチルアセトアミド（１００ｍｌ）及びトルエン（３０ｍｌ）をフラスコに添加して１７５（オイルバス温度）に加熱し、揮発性トルエン成分を捕集及び除去した。連続的に攪拌しながら１７５で４時間加熱した後、反応混合物を２５に冷却した。凝固した塊を酢酸（酢）で処理し、塩化メチレンで抽出し、濾過し、メタノールへ添加してポリマーを沈澱させ、このポリマーを濾過により捕集し、水洗し、次にメタノールで洗浄した。真空乾燥した生成物ポリ（４-ＦＰＫ-ＢＰＡ）の収量は１２．２２ｇであった。ポリマーをゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）（溶離溶媒はテトラヒドロフラン）により分析し、次の結果を得た： M_n ５，１５８、 M_{peak} １５，０８０、 M_w １７，２６０及び M_{z+1} ３９，２８７。より低い分子量を得るには、反応を化学量論では１５モル％差し引いて繰り返すことができる。

20

【００９０】

〔実施例ⅩⅩⅠⅠ〕

Ｎ，Ｎ-ジメチルアセトアミド（７１ｍｌ）中の５５，０００の重量平均分子量を有するポリ（塩化ビニルベンジル）（サイエンティフィックポリマープロダクツ（Scientific Polymer Products）、ニューヨーク州、オンタリオから得られる、１０ｇ）及びアクリル酸ナトリウム（５．７１ｇ）を２５０ｍｌの黄褐色びんの中で磁氣的に攪拌した。時間に対する置換量を ^1H -ＮＭＲ分光測定法を用いて測定し、以下の結果を得た（アクリル酸ビニルベンジル基を形成するための塩化ビニルベンジル基の置換％が括弧内に与えられる）：２日（１３％）、６日（３６％）、７日（４０％）、８日（４３％）、９日（４７％）、１０日（５１％）、１４日（６０％）、１６日（６５％）、１７日（６７％）及び２１日（７１．２％）。ホトレジストの用途に最適なアクリル酸エステル基の量は約０．８～約２ミリ当量／ｇであるが、これらの範囲外の量も使用することができる。最適な重量平均分子量は、この実施例で使用される５５，０００よりも低いことが予想され、好ましくは約２０，０００である。多分散度（ M_w / M_n ）はできるだけ１に近いことが好ましい。３０μｍの厚膜は、６００dpi解像度でパターン形成された。

30

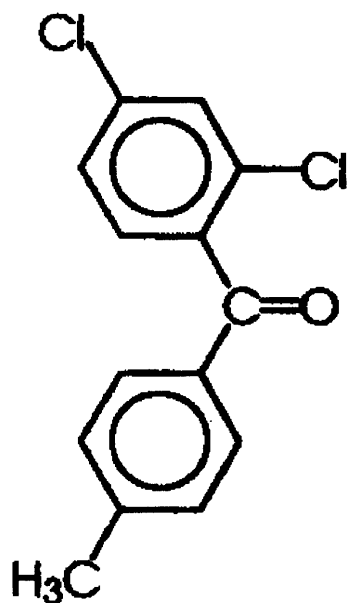
40

【００９１】

〔実施例ⅩⅩⅠⅠⅠ〕

次式の４′-メチルベンゾイル-２，４-ジクロロベンゼンを以下のように調製した。

【化１４２】



10

メカニカルスターラ、アルゴン注入口、ディーンスタークトラップ、冷却器及び栓を備え、オイルバス中に配置された２リットルのフラスコへ、トルエン（１５２ｇ）を添加した。オイルバス温度を１３０℃まで上げ、１２．５ｇのトルエンが除去された。水の徴候はなかった。フラスコをオイルバスから取り出し、２５℃に冷却した。塩化２，４－ジクロロベンゾイル（０．６８３モル、１４３ｇ）を添加して溶液を形成した。その後、無水塩化アルミニウム（０．８１７５モル、１０９ｇ）を１５分かけて少しずつ添加し、塩酸ガスが激しく発生した（臭気を確認）。溶液はオレンジ－黄色になり、次に赤色になった。反応系をアルゴン下で１６時間攪拌し、溶媒を除去して固体の塊を得た。塊を塩化メチレン（１リットル）で抽出し、次に炭酸カリウムで乾燥させ、濾過した。濾液をロータリーエバポレータ及び真空ポンプを用いて濃縮し、オイルを得た。オイルは冷えて、固体の結晶塊になった。－１５℃におけるメタノール（１リットル）からの再結晶により、第１群の８２．３ｇの４’－メチルベンゾイル－２，４－ジクロロベンゼン（融点５５－５６℃）と、第２群の３２ｇの生成物（メタノール５００ｍｌから）と、第３群の１６．２ｇの生成物とを得た。全回収生成物は１３４．７ｇであり、収率６５．６％であった。

20

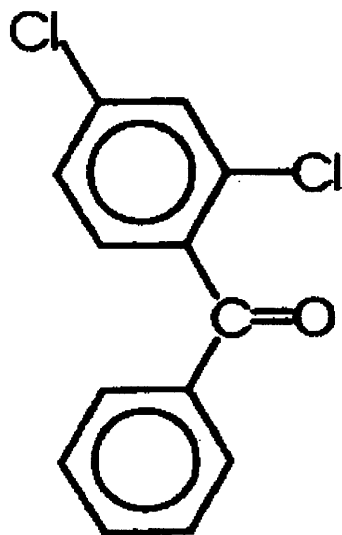
30

【００９２】

〔実施例ⅩⅩⅤ〕

次式のベンゾイル－２，４－ジクロロベンゼンを以下のように調製した。

【化１４３】



40

50

メカニカルスターラ、アルゴン注入口、ディーンスタークトラップ、冷却器及び栓を備え、オイルバス中に配置された２リットルのフラスコへ、ベンゼン（２００ｇ）を添加した。オイルバス温度を１００℃まで上げ、１９ｇのベンゼンが除去された。水の徴候はなかった。フラスコをオイルバスから取り出し、２５℃に冷却した。塩化２，４－ジクロロベンゾイル（０．６８３モル、１４３ｇ）を添加して溶液を形成した。その後、無水塩化アルミニウム（０．８１７５モル、１０９ｇ）を１５分かけて少しずつ添加し、ガスが激しく発生した。多量の塩酸が発生した（臭気を確認）。溶液はオレンジ－黄色になり、次に赤色になった。反応系をアルゴン下で１６時間攪拌し、次に２リットルビーカー中で１リットルの氷水へ添加した。混合物を、白色になるまで攪拌し、次に塩化メチレン（１リットル）で抽出した。塩化メチレン層を炭酸水素ナトリウムで乾燥させ、濾過した。濾液をロータリーエバポレータ及び真空ポンプを用いて濃縮し、オイルを得た。オイルは冷えて、固体の結晶塊（１５４．８ｇ）になった。メタノールからの再結晶により、第１群に１３３．８ｇのベンゾイル－２，４－ジクロロベンゼンを白色の針状結晶として得た（融点４１－４３℃）。

【００９３】

〔実施例ＸＸＶ〕

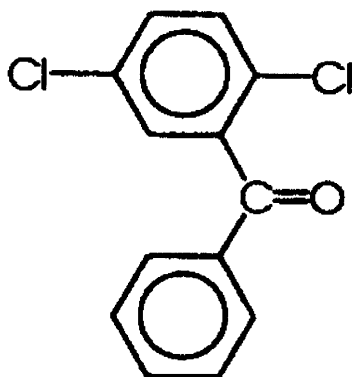
塩化２，５－ジクロロベンゾイルを次のように調製した。氷浴中に配置され、アルゴン注入口、冷却器及びメカニカルスターラを備えた２リットルの三つ口丸底フラスコへ、４００ｍｌのジクロロメタン中の２，５－ジクロロ安息香酸（９３．１ｇ）を添加し、スラリーを形成した。次に、６８ｇのジクロロメタン中の塩化チオニル（８５ｇ）を添加し、混合物を２５℃で攪拌した。次に、混合物を徐々に加熱し、１６時間還流を維持した。次に、塩化チオニルを８０℃より高温に加熱しながら、クライゼン蒸留取り出しヘッドを用いて除去した。反応残渣を５００ｍｌの一口丸底フラスコへ移した後、０．１～０．３ｍｍＨｇ及び７０～１００℃で、クゲルロア（Kugelrohr）装置及び真空ポンプを用いて蒸留し、氷浴冷却でトラップされた８２．１ｇの塩化２，５－ジクロロベンゾイルを黄色－白色固体として得た。

【００９４】

〔実施例ＸＸＶＩ〕

次式のベンゾイル－２，５－ジクロロベンゼンを以下のように調製した。

【化１４４】



メカニカルスターラ、アルゴン注入口、ディーンスタークトラップ、冷却器及び栓を備え、オイルバス中に配置された２リットルのフラスコへ、ベンゼン（１４０ｇ）を添加した。オイルバス温度を１００℃まで上げ、１９ｇのベンゼンが除去された。水の徴候はなかった。フラスコをオイルバスから取り出し、２５℃に冷却した。実施例ＸＸＶで記載したように調製した塩化２，５－ジクロロベンゾイル（９２．６ｇ）を添加して溶液を形成した。その後、無水塩化アルミニウム（０．８１７５モル、１０９ｇ）を１５分かけて少しずつ慎重に添加し、ガスが激しく発生した。多量の塩酸が発生した（臭気を確認）。溶液はオレンジ－黄色になり、次に赤色になった。反応系をアルゴン下で１６時間攪拌し、次

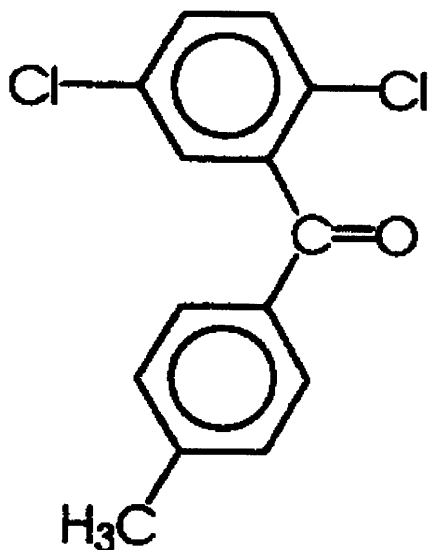
に 2 リットルビーカー中で 1 リットルの氷水へ添加した。混合物を、白色になるまで攪拌し、次に塩化メチレン（1 リットル）で抽出した。塩化メチレン層を炭酸水素ナトリウム上で乾燥させ、濾過した。濾液をロータリーエバポレータ及び真空ポンプを用いて濃縮し、結晶（103.2 g）を得た。メタノールからの再結晶により、ベンゾイル - 2, 5 - ジクロロベンゼンを白色の針状結晶として得た（融点 85 - 87 ）。

【0095】

〔実施例 XXVII〕

次式の 4' - メチルベンゾイル - 2, 5 - ジクロロベンゼンを以下のように調製した。

【化 145】



メカニカルスターラ、アルゴン注入口、ディーンスタークトラップ、冷却器及び栓を備え、オイルバス中に配置された 2 リットルのフラスコへ、トルエン（200 g）を添加した。その後、無水塩化アルミニウム（64 g）を 15 分かけて少しずつ慎重に添加し、ガスが激しく発生した。多量の塩酸が発生した（臭気で確認）。溶液はオレンジ - 黄色になり、次に赤色になった。反応系をアルゴン下で 16 時間攪拌し、次に 2 リットルビーカー中で 1 リットルの氷水へ添加した。混合物を、白色になるまで攪拌し、次に塩化メチレン（1 リットル）で抽出した。塩化メチレン層を炭酸水素ナトリウム上で乾燥させ、濾過した。濾液をロータリーエバポレータ及び真空ポンプを用いて濃縮し、結晶を得た。メタノールからの再結晶により、37.6 g の 4' - メチルベンゾイル - 2, 5 - ジクロロベンゼンを淡黄色の針状結晶として得た（融点 107 - 108 ）。

【0096】

〔実施例 XXVIII〕

下記一般式（式中、n はモノマー繰り返し単位の数を表す）のポリマーを以下のように調製した。

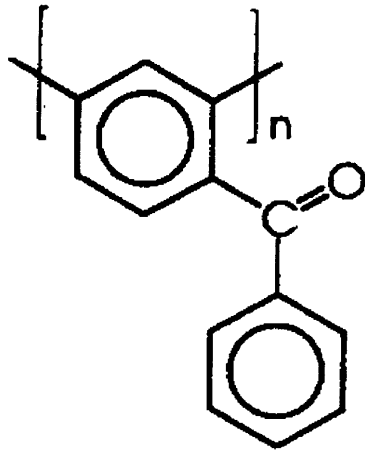
【化 146】

10

20

30

40



10

アルゴン下のグローブバッグで、アルゴン注入口、カラム、機械的攪拌器及びストッパーを備えた500mlの三つ口丸底フラスコに以下の試薬を加えた：水素化ナトリウムのもとで蒸留した新鮮なN-メチルピロリジノン43.9g中で、二塩化ニッケル(0.324g)、トリフェニルホスフィン15.7g(使用前に200℃に加熱した)、2,2'-ビピリジン(0.391g)、亜鉛(使用前に氷酢酸で処理し、ジエチルエーテルで洗浄し、真空中で乾燥させたもの16.1g)及びベンゾイル-2,4-ジクロロベンゼン(実施例XXIVで述べたように調製したもの12.5g)を加えた。緑色の混合物を90℃のオイルバス設定温度で加熱した。20分以内で反応混合物は赤褐色に変わり、時間と共に赤色になった。一定速度で攪拌しながら90℃で16時間反応させた後、この混合物をメタノール及び塩酸に添加し、沈殿したポリマーを収集し、水で洗浄し、メタノールで洗浄した。収量は真空乾燥したポリマー8.8g(70.4%)であり、ポリマーは、ゲル浸透クロマトグラフィーで決定された M_n 1,626、 M_p 1,620、 M_w 2,077及び M_z 2,643を有した。

20

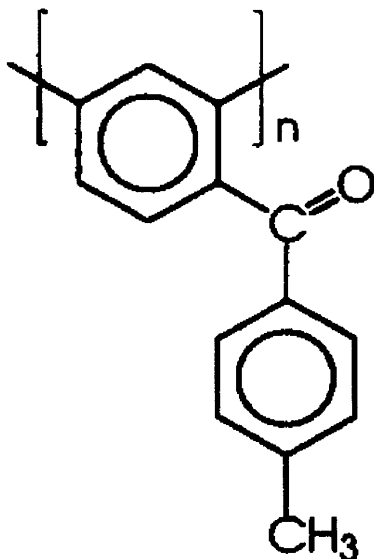
【0097】

〔実施例XXIX〕

下記一般式(式中、 n はモノマー繰り返し単位の数を表す)のポリマーを以下のように調製した。

30

【化147】



40

アルゴン下のグローブバッグで、アルゴン注入口、カラム、機械的攪拌器及びストッパーを備えた500mlの三つ口丸底フラスコに以下の試薬を加えた：50mlのN,N-ジ

50

メチルアセトアミド中で、二塩化ニッケル（アルファ社の高品質 0.2 g）、トリフェニルホスフィン（真空乾燥したもの 10.8 g）、2, 2'-ピピリジン（真空乾燥したもの 0.26 g）、亜鉛（セラック社の高純度 14.7 g）及び 4'-メチルベンゾイル-2, 4-ジクロロベンゼン（実施例 X X I I I で述べたように調製したもの 20 g）を加えた。この混合物を 70 ~ 80 のオイルバス設定温度に加熱した。20 分以内で反応混合物は赤褐色に変わり、時間と共に赤色になった。一定の速度で攪拌しながら 80 で 16 時間反応させた後、この混合物をメタノール及び塩酸に添加し、沈殿したポリマーを収集し、水で洗浄し、メタノールで洗浄した。収量は真空乾燥したポリマー 14.4 g (72.0%) であり、ポリマーは、ゲル浸透クロマトグラフィーで決定された M_n 3, 277、 M_p 5, 553、 M_w 6, 001 及び M_z 9, 841 を有した。

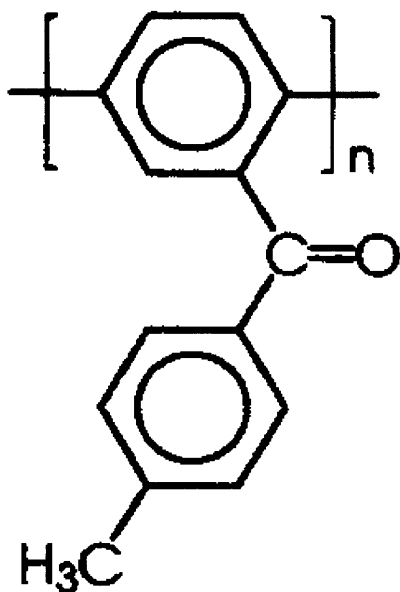
10

【0098】

〔実施例 X X X〕

下記一般式（式中、 n はモノマー繰り返し単位の数を表す）のポリマーを以下のように調製した。

【化 148】



20

30

アルゴン下のグローブバッグで、アルゴン注入口、カラム、機械的攪拌器及びストッパーを備えた 500 ml の三つ口丸底フラスコに以下の試薬を加えた：50 ml の N, N-ジメチルアセトアミド中で、二塩化ニッケル（アルファ社の高品質 0.2 g）、トリフェニルホスフィン（真空乾燥したもの 10.8 g）、2, 2'-ピピリジン（真空乾燥したもの 0.27 g）、亜鉛（セラック社の高純度 14.4 g）及び 4'-メチルベンゾイル-2, 5-ジクロロベンゼン（実施例 X X V I I で述べたように調製したもの 20 g）。混合物を 70 ~ 80 のオイルバス設定温度で加熱した。20 分以内で反応混合物は赤褐色に変わり、時間と共に赤色になった。一定の速度で攪拌しながら 80 で 16 時間反応させた後、この混合物をメタノール及び塩酸に添加し、沈殿したポリマーを収集し、水で洗浄し、メタノールで洗浄した。収量は真空乾燥した淡黄色のポリマー 16.6 g (83.0%) であり、ポリマーはゲル浸透クロマトグラフィーで決定された M_n 9, 460、 M_p 29, 312、 M_w 32, 487 及び M_z 78, 024 を有した。

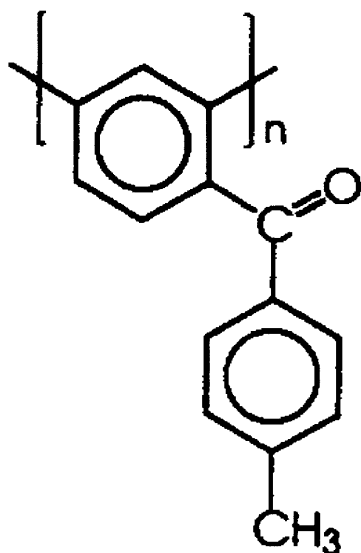
40

【0099】

〔実施例 X X X I〕

下記一般式（式中、 n はモノマー繰り返し単位の数を表す）のポリマーを以下のように調製した。

【化 149】



10

アルゴン下のグローブバッグで、アルゴン注入口、カラム、機械的攪拌器及びストッパーを備えた500mlの三口丸底フラスコに以下の試薬を加えた：二塩化ニッケル（アルファ社の高品質0.2g）、トリフェニルホスフィン（真空乾燥したもの10.8g）、2,2'-ビピリジン（真空乾燥したもの0.27g）、亜鉛（セラック社の高純度15g）及びN,N-ジメチルアセトアミド（50ml）。一時間後、60mlのN,N-ジメチルアセトアミド中の4'-メチルベンゾイル-2,4-ジクロロベンゼン（実施例X X I I Iで述べたように調製したもの20g）を攪拌しながら添加した。この混合物を70～80のオイルバス設定温度で加熱した。20分以内で反応混合物は赤褐色に変わり、時間と共に赤色になった。一定の速度で攪拌しながら80で20時間反応させた後、この混合物をメタノール及び塩酸に添加し、沈殿したポリマーを収集し、水で洗浄し、メタノールで洗浄した。収量は真空乾燥したポリマー14.2g（71.0%）であり、ポリマーはゲル浸透クロマトグラフィーで決定されたMn3,732、Mp7,199、Mw7,300及びMz12,333を有した。

20

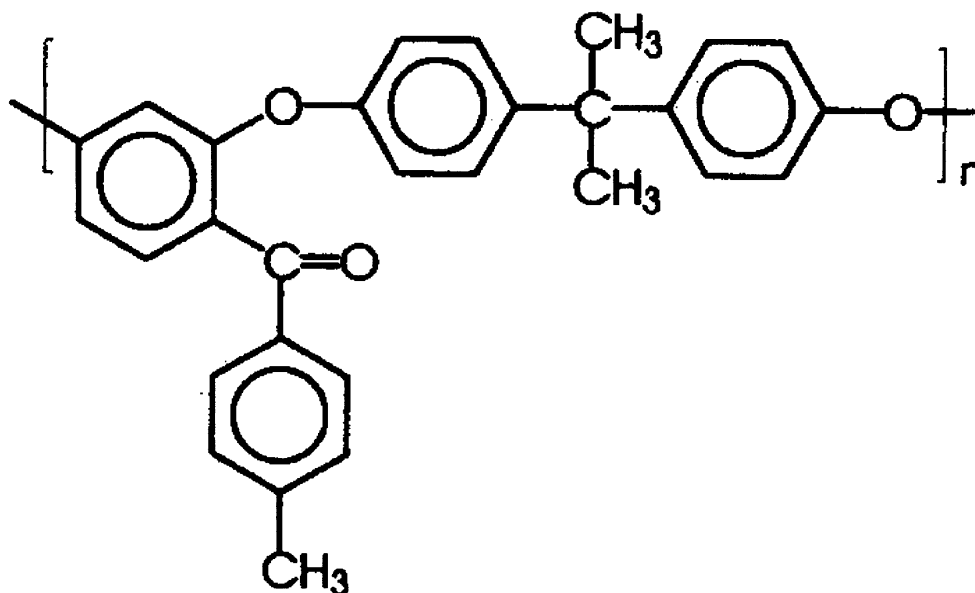
30

【0100】

〔実施例X X X I I〕

次式（ここで、nはモノマー繰返し単位の数を示す）のポリマーを以下のように調製した。

【化150】



10

ディーン・スターク（パレット）トラップ、冷却器、メカニカルスターラ、アルゴン注入
口、及び栓が備えつけられた 250 ml の三口丸底フラスコをシリコンオイルバス中
に配置した。4'-メチルベンゾイル-2,4-ジクロロベンゼン（0.0325 モル、
8.6125 g、実施例 XXXIII で記載したように調製する）、ビスフェノール A（ア
ルドリッチ 23965-8、0.035 モル、7.99 g）、炭酸カリウム（10.7 g）、無水 N,N-ジメチルアセトアミド（60 ml）及びトルエン（60 ml、49.1
g）をフラスコに添加して 175（オイルバス温度）に加熱し、揮発性トルエン成分を
捕集及び除去した。連続的に攪拌しながら 175 で 24 時間加熱した後、反応生成物を
濾過し、濾液をメタノールへ添加してポリマーを沈澱させた。湿ったポリマーケーキを濾
過により分離し、水で洗浄し、次にメタノールで洗浄した後、真空乾燥させた。ポリマー
（7.70 g、収率 48%）をゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）（溶離溶媒はテト
ラヒドロフラン）により分析し、次の結果を得た：M_n 1,898、M_{peak} 2,154、
M_w 2,470、M_z 3,220 及び M_{z+1} 4,095。

20

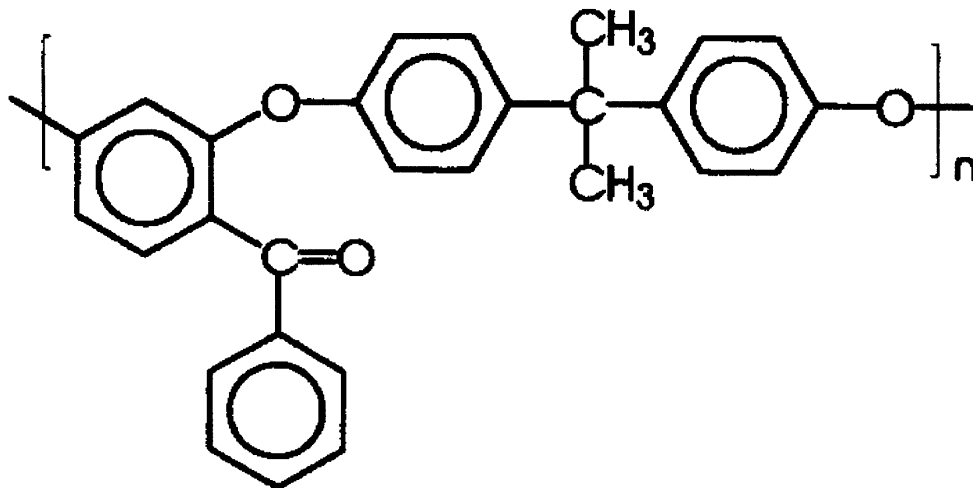
30

【0101】

〔実施例 XXXIII〕

次式のポリマー（n はモノマー繰返し単位の数を示す）を 4'-メチルベンゾイル-2
,4-ジクロロベンゼン出発物質の代わりに実施例 XXIV で記載したように調製した 8
.16 g（0.0325 モル）のベンゾイル-2,4-ジクロロベンゼンを使用し、オイ
ルバスを 170 で 24 時間加熱した点を除いて、実施例 XXXII の方法を繰り返して
調製した。

【化 151】



10

【 0 1 0 2 】

〔 実施例 X X X I V 〕

アクリロイルメチル側基を有するポリマーを次のように調製する。実施例 X X X I I に記載のように調製したポリマーを実施例 I I I に記載のようにクロロメチル化し、次に実施例 V に記載のようにアクリロイル化する。同様の結果が得られるであろうと考えられる。

20

【 0 1 0 3 】

〔 実施例 X X X V 〕

実施例 X X X I I I に記載のように調製したポリマーを使用すること以外は、実施例 X X I V の方法を繰り返す。同様の結果が得られるであろうと考えられる。

【 0 1 0 4 】

〔 実施例 X X X V I 〕

メチルカルボキシメチレン側基を有するポリマーを次のように調製する。実施例 X X X I I に記載のように調製したポリマーを実施例 I I I に記載のようにクロロメチル化し、次に実施例 V I に記載のようにメチルカルボキシメチレン基と置換する。同様の結果が得られるであろうと考えられる。

30

【 0 1 0 5 】

〔 実施例 X X X V I I 〕

実施例 X X X I I I に記載のように調製したポリマーを使用すること以外は、実施例 X X V I の方法を繰り返す。同様の結果が得られるであろうと考えられる。

【 0 1 0 6 】

〔 実施例 X X X V I I I 〕

メトキシメチル側基を有するポリマーを次のように調製する。実施例 X X X I I に記載のように調製したポリマーを実施例 I I I に記載のようにクロロメチル化し、次に実施例 V I I に記載のようにメトキシメチル化する。同様の結果が得られるであろうと考えられる。

40

【 0 1 0 7 】

〔 実施例 X X X I X 〕

実施例 X X X I I I に記載のように調製したポリマーを使用すること以外は、実施例 X X V I I I の方法を繰り返す。同様の結果が得られるであろうと考えられる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 娘ボードに搭載され、液滴噴射ノズルを示すプリントヘッドの一例の拡大概要等角投影図である。

【 図 2 】 図 1 の 2 - 2 線に沿い、電極パッシベーション、及びマニホールドとインクチャネ

50

ルとの間のインク流路を示す拡大断面図である。

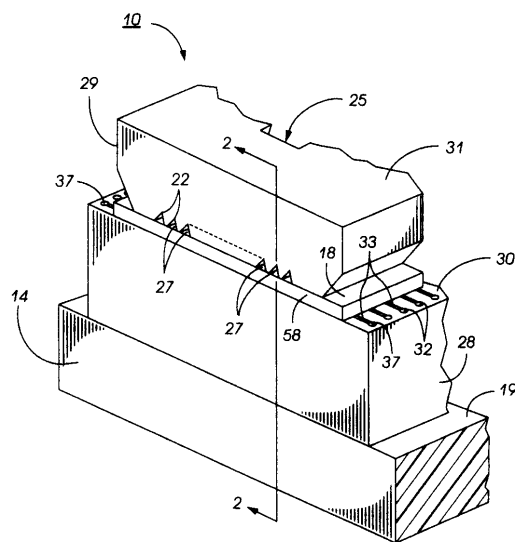
【図 3】図 1 の 2 - 2 線に沿うような、プリントヘッドの他の実施の形態の拡大断面図である。

【符号の説明】

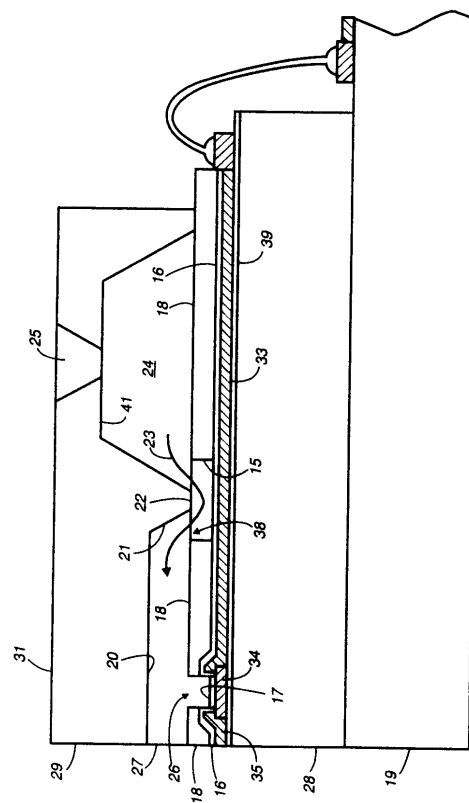
10 プリントヘッド

18 厚膜絶縁層

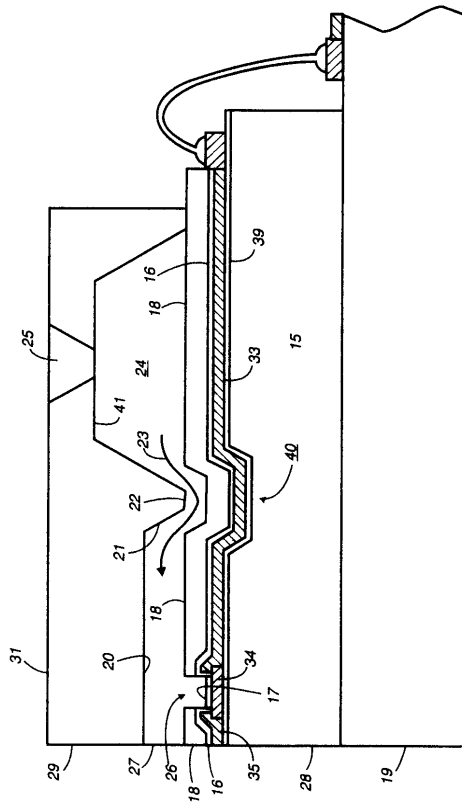
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 ラム エス・ナラン

アメリカ合衆国 1 4 4 5 0 ニューヨーク州 フェアポート ハンターズ ドライブ サウス
5

(72)発明者 トーマス ダブリュー・スミス

アメリカ合衆国 1 4 5 2 6 ニューヨーク州 ペンフィールド ヒドゥン メドウ 2 2

(72)発明者 デイビッド ジェイ・ルカ

アメリカ合衆国 1 4 6 0 9 ニューヨーク州 ロチェスター ノース ウィントン ロード 9
8 3

(72)発明者 レイモンド ケイ・克蘭ダル

アメリカ合衆国 1 4 5 3 4 ニューヨーク州 ピッツフォード バトラー ドライブ 8 8

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開平 0 2 - 2 0 2 5 1 8 (J P , A)

特開平 0 8 - 0 6 2 8 3 5 (J P , A)

特開平 0 5 - 3 3 9 3 6 6 (J P , A)

特開平 0 4 - 2 9 4 1 4 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03F 7/027

G03F 7/038

H01L 21/027