

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4880603号
(P4880603)

(45) 発行日 平成24年2月22日 (2012. 2. 22)

(24) 登録日 平成23年12月9日 (2011. 12. 9)

(51) Int. Cl. F I
GO 3 F 7/075 (2006. 01) GO 3 F 7/075 5 1 1
GO 1 N 27/00 (2006. 01) GO 1 N 27/00

請求項の数 10 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2007-525608 (P2007-525608)	(73) 特許権者	596012272
(86) (22) 出願日	平成17年6月21日 (2005. 6. 21)		ダウ・コーニング・コーポレーション
(65) 公表番号	特表2008-510030 (P2008-510030A)		アメリカ合衆国48686ミシガン州ミド
(43) 公表日	平成20年4月3日 (2008. 4. 3)		ランド、ウェスト・サルツバーグ・ロード
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/021768		2200
(87) 国際公開番号	W02006/023037	(74) 代理人	100064908
(87) 国際公開日	平成18年3月2日 (2006. 3. 2)		弁理士 志賀 正武
審査請求日	平成20年2月14日 (2008. 2. 14)	(74) 代理人	100089037
(31) 優先権主張番号	60/600, 449		弁理士 渡邊 隆
(32) 優先日	平成16年8月11日 (2004. 8. 11)	(74) 代理人	100108453
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 村山 靖彦
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 センサ応用のための半透膜を形成する光重合性シリコーン物質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 検出装置中の表面に光パターン形成性シリコーン組成物を適用してフィルムを形成する工程；

(2) 前記フィルムを、フォトレジストを使用せずにフォトマスクを介して光に暴露することを含む処理によって光パターン化する工程；

(3) 現像溶液を用いて光に暴露していないフィルムの領域を除去してパターン化半透性フィルムを形成する工程；任意に

(4) 前記パターン化半透性フィルムを加熱する工程；
 を含み、

ここで、前記光パターン形成性シリコーン組成物が、

(a) (A) 一分子毎に平均で少なくとも2つの、ケイ素に結合した脂肪族不飽和有機基を含む有機ポリシロキサン、(B) 光パターン形成性シリコーン組成物を硬化させるために十分な濃度の、一分子毎に平均で少なくとも2つの、ケイ素に結合した水素原子を含む有機ケイ素化合物、(C) 触媒量の光活性化ヒドロシリル化触媒、又は

(b) (D) アクリル官能性シリコーン樹脂、ビニルエーテル官能性シリコーン樹脂、エポキシ官能性シリコーン樹脂、またはこれらの混合物、及び (E) 光開始剤、
 を含み、さらに、場合によって、

(c) 阻害剤、

(d) フィラー、

10

20

- (e) 前記フィラーのための処理剤、
- (f) 媒体、
- (g) スペーサ、
- (h) 接着促進剤、
- (i) 界面活性剤、
- (j) 光線感作物質、及び
- (k) 着色剤

のうちの一種又は複数種を含んでもよい、方法。

【請求項 2】

前記光パターン形成性シリコン組成物が、

10

(a) 下式：

$[(CH_2 = CR^{13}COOR^{14})SiO_3/2]$ 及び $[R^{15}SiO_3/2]$

(式中、 R^{13} は個別に水素原子またはメチル基であり、

R^{14} は個別に 1 乃至 8 の炭素原子を有するヒドロカルビレン基であり、

R^{15} は個別に 1 乃至 8 の炭素原子を有するアルキル、環状アルキル、アリール、またはアルケニル基である)

の単位を含むアクリル官能性シリコン樹脂；及び

(b) 光開始剤；

を含む、請求項 1 の方法。

【請求項 3】

20

前記光パターン形成性シリコン組成物が溶媒を含み、且つ前記溶媒が工程 (1) の間または後に除去される、請求項 1 又は 2 の方法。

【請求項 4】

前記工程 (1) が、検出装置中の表面に前記光パターン形成性シリコン組成物をスピスコートすることによって実施される、請求項 3 の方法。

【請求項 5】

前記表面がウエファを含む、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項の方法。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれか一項の方法によって調製される、半透膜。

【請求項 7】

30

前記半透膜が、選択透過性層または検体希釈層である、請求項 6 の半透膜。

【請求項 8】

(i) 基板、

(ii) 前記基板上に設けられたベースセンサ、

任意の (iii) 前記ベースセンサと前記シリコン基板の少なくとも一部とを覆う電解質層

、(iv) 前記ベースセンサの少なくとも一部を覆う選択透過性層、

任意の (v) 前記選択透過性層の少なくとも一部を覆う生物層、

任意の (vi) 前記生物層の少なくとも一部を覆う検体希釈層、

任意の (vii) 前記選択透過性層の少なくとも一部を覆うカップリング手段 (ここで前記カップリング手段は (viii) リガンドレセプターまたは免疫反応性種を該装置の最外部層として接着する)、

40

を含む装置であって、

前記選択透過性層が、光パターン形成性シリコン組成物及び光パターン形成性ヒドロシリル硬化性シリコン組成物からなる群より選択される光パターン形成性シリコン組成物の半透性硬化生成物である装置。

【請求項 9】

(i) 基板、

(ii) 前記基板上に設けられたベースセンサ、

任意の (iii) 前記ベースセンサと前記シリコン基板の少なくとも一部とを覆う電解質層

、(iv) 前記ベースセンサの少なくとも一部を覆う選択透過性層、

50

(v) 前記選択透過性層の少なくとも一部を覆う生物層、及び
(vi) 前記生物層の少なくとも一部を覆う検体希釈層、
を含む装置であって、
前記検体希釈層が、光パターン形成性シリコン組成物及び光パターン形成性ヒドロシリル硬化性シリコン組成物からなる群より選択される光パターン形成性シリコン組成物の半透性硬化生成物である装置。

【請求項10】

前記装置が、アデノシン-5-トリホスフェート検出装置、心筋トロポニン1検出装置、塩化物イオン検出装置、クレアチニン検出装置、クレアチン検出装置、二酸素検出装置、グルコース及びコレステロール検出装置、グルコース検出装置、ヘマトクリット検出装置、過酸化水素検出装置、イオン化カルシウム検出装置、ラクテート検出装置、リガンド／リガンドレセプターベースの検出装置、PCO₂検出装置、pH検出装置、PO₂検出装置、カリウムイオン検出装置、ナトリウムイオン検出装置、尿素窒素検出装置、尿素検出装置、及び尿酸検出装置からなる群より選択される、請求項8又は9に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、合衆国法典第35巻第119条(e)の下で2004年8月11日に出願された米国特許仮出願第60/600449号への優先権を主張する。米国特許仮出願第60/600449号は、参照のためにここに取り込むこととする。

【0002】

本発明は、検出装置における選択透過性層及び検体希釈層として有用な半透膜の形成方法に関する。本発明は、さらに半透膜を含む検出装置に関する。

【背景技術】

【0003】

薄膜シリコンゴム及びシリコン-有機コポリマーは、標準的な半導体方法論を使用してパッケージされた多様な検出装置及び他のマイクロエレクトロニクス装置におけますます使用されている。シリコンベース原料を内蔵する一群の装置は、シリコンベース材料が半透膜として機能する、微量検定装置である。装置は、シリコンベース原料でセンサの活性領域を被覆して、シリコンベースのセンサと周囲との間に半透膜を形成することによって構成されている。シリコンベース原料の本来的な選択性及び浸透性により、センサの活性部分への分子の流れが制御され、所望の分析物に対してのみ、センサの反応が起こる。このように、化学的に複雑な試料（例えば血液、尿、または他の生物試料）用に使用可能であり、誤反応を観察することが少ない、分析物特異的センサを構成することができる。

【0004】

こうした検出装置へのシリコンベース原料の導入に伴う問題点の一つは、フィルムを直接パターン化することができないことである。センサ上での半透膜の構築におけるシリコンベース原料のパターン形成には、伝統的に多数工程の方法を要するが、ここでは、パターン化性剤（例えばフォトレジスト）をシリコンベースのフィルムの上に被覆し、フォトレジストを乾燥させ、このフォトレジストをフォトマスクを介してUV光線に暴露し、パターン化フォトレジストを現像し、シリコンベース原料の選択的に暴露した下部層を溶剤現像し、さらに残りのフォトレジストをストリッピングして除去する。シリコンベース原料をパターン化するためのこれら処理工程は、該方法を複雑にし、費用を増大させ、幾つかの原料取り扱いの工程を要し、更には装置歩留まり低下の原因としばしば認定されうる。

【特許文献1】米国特許仮出願第60/600449号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

したがって、検出装置製造のための処理工程を単純化する必要性が、依然として存在する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

センサ応用のための半透膜の調製のために、光パターン形成性シリコーン組成物が使用される。これらの光パターン形成性シリコーン組成物は、フォトレジスト（もしくは同等のパターン化性剤）を使用せずにパターン形成が可能である。光パターン形成性シリコーン組成物のフィルムの処理は、フォトマスクを介してUV光線に該フィルムの直接暴露すること、任意に該フィルムを加熱して硬化を誘発すること、更に溶剤現像によって達成することができる。

10

【0007】

本発明は、検出装置における半透膜、例えば選択透過性膜もしくは検体希釈層の形成方法及び、これにより形成される装置に関する。前記方法は、

(1) 検出装置中の表面に光パターン形成性シリコーン組成物を適用してフィルムを形成する工程；

(2) 前記フィルムを、フォトレジストを使用せずにフォトマスクを介して光に暴露することを含む処理によって光パターン化する工程；

(3) 現像溶液を用いて前記非露光フィルムの領域を除去してパターン化フィルムを形成する工程；任意に

(4) 前記パターン化フィルムを加熱する工程；を含む。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

全ての量比及びパーセンテージは、特記のない限り重量に基づく。以下は本明細書中で使用する定義の列挙である。

【0009】

「M」は、式 $R_3SiO_{1/2}$ （式中、Rは一価の有機基である）のシロキサン単位を意味する。

【0010】

「D」は、式 $R_2SiO_{2/2}$ （式中、Rは一価の有機基である）のシロキサン単位を意味する。

30

【0011】

「T」は、式 $RSiO_{3/2}$ （式中、Rは一価の有機基である）のシロキサン単位を意味する。

【0012】

「Q」は、式 $SiO_{4/2}$ （式中、Rは一価の有機基である）のシロキサン単位を意味する。

【0013】

本発明の構成成分を導入する際、「該」及び「前記」の語は、この構成成分が1つ以上あることを意味する。「含む」及び「備える」は、言及した構成成分以外に付加的な構成成分があってもよいことを意味する。

40

【0014】

光パターン形成性シリコーン組成物

適当な光パターン形成性シリコーン組成物は、当業者には既知の、市販のものである。適当な光パターン形成性シリコーン組成物は、光パターン形成性ヒドロシリル硬化性シリコーン組成物及び光パターン形成性シリコーン樹脂組成物によって例示される。適当な光パターン形成性ヒドロシリル硬化性シリコーン組成物は、例えばここに参照のために取り込むこととする米国特許公報第6617674号に開示されている。

【0015】

本発明における使用に適当な光パターン形成性ヒドロシリル硬化性シリコーン組成物

50

の例には、

(A) 一分子毎に平均で少なくとも2つの、ケイ素に結合した脂肪族不飽和有機基を含む有機ポリシロキサン、

(B) 光パターン形成性シリコーン組成物を硬化させるために十分な濃度の、一分子毎に平均で少なくとも2つの、ケイ素に結合した水素原子を含む有機ケイ素化合物、

(C) 触媒量の光活性化ヒドロシリル化触媒、が含まれる。

【0016】

構成成分(A)

成分(A)は、ヒドロシリル化反応が可能な、ケイ素に結合した不飽和有機基、例えばアルケニル基を、一分子毎に平均で少なくとも2つ含む少なくとも一つのオルガノポリシロキサンを含む。前記オルガノポリシロキサンは、直鎖状、分枝状、または樹状の構造を有してよい。前記オルガノポリシロキサンはホモポリマーまたはコポリマーであってよい。前記不飽和有機基は、2乃至10の炭素原子を有してよく、以下に限定されるものではないがアルケニル基、例えばビニル、アリル、ブテニル、及びヘキセニルによって例示される。前記オルガノポリシロキサン中の不飽和有機基は、末端、ペンダント、または末端及びペンダントの両方に位置してよい。

【0017】

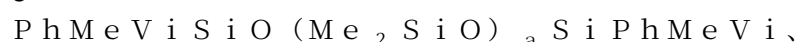
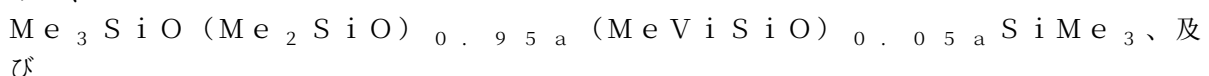
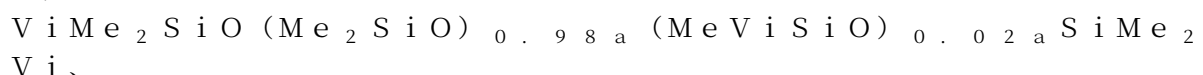
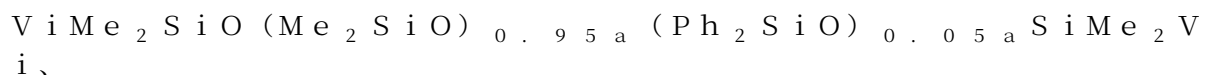
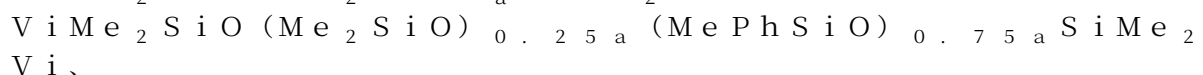
前記オルガノポリシロキサン中の残りのケイ素-結合有機基は、脂肪族不飽和を持たない有機基である。これら有機基は、脂肪族不飽和をもたない一価の炭化水素及び一価のハロゲン化炭化水素基から個別に選択してよい。これら一価の基は、1乃至20の炭素原子、あるいは1乃至10の炭素原子を有してよく、以下に限定されるものではないがアルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、ペンチル、オクチル、ウンデシル、及びオクタデシル；シクロアルキル、例えばシクロヘキシル；アリール、例えばフェニル、トリル、キシリル、ベンジル、及び2-フェニルエチル；およびハロゲン化炭化水素基、例えば3,3,3-トリフルオロプロピル、3-クロロプロピル、及びジクロロフェニルに例示される。前記オルガノポリシロキサン中の少なくとも50%、または少なくとも80%の、脂肪族不飽和を持たない有機基が、メチルであってよい。

【0018】

25℃でのオルガノポリシロキサンの粘度は、分子量及び構造と共に異なるが、0.001乃至100000パスカル・秒(Pa・s)、または0.01乃至10000Pa・s、あるいは0.01乃至1000Pa・sであってよい。

【0019】

光パターン形成性ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物において有用なオルガノポリシロキサンの例には、以下に限定されるものではないが、下式：



(式中、Me、Vi、及びPhはメチル、ビニル、及びフェニルをそれぞれ示し、下付き文字は当該ポリジオルガノシロキサンの粘度が0.001乃至100000Pa・sであるような値を有する)

を有するポリジオルガノシロキサンが含まれる。

【0020】

10

20

30

40

50

光パターン形成性ヒドロシリル硬化性シリコーン組成物における使用に適当なオルガノポリシロキサン調製方法、例えば対応するオルガノハロシランの加水分解及び縮合、または環状ポリオルガノシロキサンの平衡が、当業者に既知である。

【0021】

オルガノポリシロキサン樹脂の例には、本質的に $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位及び $SiO_{4/2}$ 単位からなるMQ樹脂、本質的に $R^1SiO_{3/2}$ 単位及び $R^1_2SiO_{2/2}$ 単位からなるTD樹脂、本質的に $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位及び $SiO_{3/2}$ 単位からなるMT樹脂、及び本質的に $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位、 $R^1SiO_{3/2}$ 単位、及び $R^1_2SiO_{2/2}$ 単位からなるMTD樹脂（ここで各 R^1 は、個別に一価の炭化水素及び一価のハロゲン化炭化水素基から選択される）が含まれる。 R^1 によって表される一価の基は、1乃至20の炭素原子、あるいは1乃至10の炭素原子を有してよい。

10

【0022】

R^1 としての一価の基の例には、以下に限定されるものではないが、アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、ペンチル、オクチル、ウンデシル、及びオクタデシル；シクロアルキル、例えばシクロヘキシル；アルケニル、例えばビニル、アリル、ブテニル、及びヘキセニル；アリール、例えばフェニル、トリル、キシリル、ベンジル、及び2-フェニルエチル；およびハロゲン化炭化水素基、例えば3,3,3-トリフルオロプロピル、3-クロロプロピル、及びジクロロフェニルが含まれる。該オルガノポリシロキサン樹脂中の少なくとも三分の一、あるいは実質的に全ての R^1 基がメチルであってよい。典型的なオルガノポリシロキサン樹脂は、本質的に $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ シロキサン単位及び $SiO_{4/2}$ 単位からなり、 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ シロキサン単位対 $SiO_{4/2}$ 単位のモル比は0.6対1.9である。

20

【0023】

オルガノポリシロキサン樹脂は、ヒドロシリル化反応が可能な不飽和有機基、例えばアルケニル基を、平均で3乃至30モルパーセント含んで良い。樹脂中の不飽和有機基のモルパーセントは、樹脂中の不飽和有機基含有シロキサン単位のモル数の、樹脂中のシロキサン単位の全モル数に対する比を100倍したものである。

【0024】

オルガノポリシロキサン樹脂は、当業者に既知の方法によって調製して良い。例えば、オルガノポリシロキサン樹脂は、Daudtらのシリカヒドロゾルキャッピング方法によって製造される樹脂コポリマーを少なくとも一つのアルケニル含有末端ブロック試薬で処理することによって調製して良い。Daudtらの方法は、米国特許公報第2676182号に開示されている。

30

【0025】

簡潔に述べると、Daudtらの方法には、酸性条件下にて、シリカヒドロゾルと、加水分解可能なトリオルガノシラン、例えばトリメチルクロロシラン、シロキサン、例えばヘキサメチルジシロキサン、またはこれらの組み合わせとを反応させる工程、及びM単位及びQ単位を有するコポリマーを回収する工程を含む。得られるコポリマーは、2乃至5重量%のヒドロシリル基を含んで良い。

【0026】

オルガノポリシロキサン樹脂は、2重量パーセント未満のケイ素-結合ヒドロシリル基を含んで良いが、これはDaudtらの生成物と、最終生成物中に3乃至30モルパーセントのアルケニル基をもたらし、十分に量のアルケニル含有末端ブロック剤もしくはアルケニル含有末端ブロック剤の混合物及び脂肪族不飽和を含まない末端ブロック剤とを反応させることによって調製してよい。末端ブロック剤の例には、以下に限定されるものではないが、シラザン、シロキサン、及びシランが含まれる。適当な末端ブロック剤は当業者には既知であり、米国特許公報第4584355号；同第4591622号；及び同第4585836号に例示される。オルガノポリシロキサン樹脂を調製するためには、単一の末端ブロック剤または末端ブロック剤の混合物を使用してよい。

40

【0027】

50

成分（Ａ）は、単一のオルガノポリシロキサンであっても、または以下の特性：構造、粘度、平均分子量、シロキサン単位、及び配列のうち少なくとも一つにおいて相違する２つ以上のオルガノポリシロキサンを含む組み合わせであってもよい。

【００２８】

成分（Ｂ）は、一分子あたり平均で少なくとも２つの、ケイ素に結合した水素原子を含む、少なくとも一つの有機ケイ素化合物である。一般的に、成分（Ａ）中の一分子あたりのアルケニル基の平均数と成分（Ｂ）中の一分子あたりのケイ素に結合した水素原子の平均数との合計が４より大である場合に架橋が起こると理解される。オルガノ水素ポリシロキサン中の、ケイ素に結合した水素原子は、末端、ペンダント、または末端とペンダントとの両方に位置してよい。

10

【００２９】

有機ケイ素化合物は、オルガノシランまたはオルガノ水素シロキサンであってよい。前記オルガノシランは、モノシラン、ジシラン、トリシラン、またはポリシランであってよい。同様に、前記オルガノ水素シロキサンは、時シロキサン、トリシロキサン、またはポリシロキサンであってよい。前記有機ケイ素化合物はオルガノ水素シロキサンであってよく、前記有機ケイ素化合物はオルガノ水素ポリシロキサンであってよい。前記有機ケイ素化合物の構造は、直鎖状、分枝状、環状、または樹状であってよい。前記有機ケイ素化合物中の有機基の少なくとも５０％が、メチルであってよい。

【００３０】

オルガノシランの例には、以下に限定されるものではないが、モノシラン、例えばジフェニルシラン及び２－クロロエチルシラン；ジシラン、例えば１，４－ビス（ジメチルシリル）ベンゼン、ビス〔（ｐ－ジメチルシリル）フェニル〕エーテル、及び１，４－ジメチルジシリルエタン；トリシラン、例えば１，３，５－トリス（ジメチルシリル）ベンゼン及び１，３，５－トリメチル－１，３，５－トリシラン；並びにポリシラン、例えばポリ（メチルシリレン）フェニレン及びポリ（メチルシリレン）メチレンが含まれる。

20

【００３１】

オルガノ水素シロキサンの例には、以下に限定されるものではないが、ジシロキサン、例えば１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン及び１，１，３，３－テトラフェニルジシロキサン；トリシロキサン、例えばフェニルトリス（ジメチルシロキシ）シラン及び１，３，５－トリメチルシクロトリシロキサン；並びにポリシロキサン、例えばトリメチルシロキシ終端ポリ（メチル水素シラン）、トリメチルシロキシ終端ポリ（ジメチルシロキサン／メチル水素シロキサン）、ジメチル水素シロキシ終端ポリ（メチル水素シロキサン）、並びに本質的に $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位からなる樹脂が含まれる。

30

【００３２】

成分（Ｂ）は、単一の有機ケイ素化合物または以下の特性：構造、平均分子量、粘度、シラン単位、シロキサン単位、及び配列のうち少なくとも一つにおいて相違する２つ以上のこうした化合物を含む組み合わせであってよい。

【００３３】

本発明の光パターン形成性ヒドロシリル硬化性シリコーン組成物中の成分（Ｂ）の濃度は、該組成物を硬化（架橋）させるために十分なものである。成分（Ｂ）の正確な量は、所望の硬化度に依存するが、これは一般的に、成分（Ｂ）中の、ケイ素結合した水素原子のモル数の成分（Ａ）中の不飽和有機基のモル数に対する比が増大するにつれて増大する。成分（Ｂ）の濃度は、成分（Ａ）中のアルケニル基一つあたり０．５乃至３の、ケイ素原子に結合した水素原子を提供するために十分であるとよい。あるいはまた、成分（Ｂ）の濃度は、成分（Ａ）中のアルケニル基一つあたり０．７乃至１．２の、ケイ素に結合した水素原子尾を提供するために十分である。

40

【００３４】

ケイ素に結合した水素原子を含む有機ケイ素化合物の調製方法は、当業者には既知である。例えば、オルガノポリシランは、炭化水素溶媒中、ナトリウムもしくはリチウム金属

50

の存在下でのクロロシランの反応（Wurtz反応）により調製して良い。オルガノポリシロキサンは、オルガノハロシランの加水分解及び縮合によって調製して良い。

【0035】

成分（A）及び（B）の適合性を確実にするために、各成分中の優先的な有機基は同一であるとよい。

【0036】

（成分C）

成分（C）は、光活性化ヒドロシリル化触媒である。光活性化ヒドロシリル化触媒は、150乃至800ナノメートル（nm）の波長を有する光線に暴露し、次いで加熱した際に、成分（A）と成分（B）とのヒドロシリル化に触媒作用を及ぼしうる、いかなるヒドロシリル化触媒であってもよい。白金族金属には、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、オスミウム、及びイリジウムが含まれる。前記白金族金属は、ヒドロシリル化反応におけるその高い活性のために、白金であってよい。光パターン形成性ヒドロシリル硬化性シリコン組成物中での使用のための、特定の光活性化ヒドロシリル化触媒の適切性は、下記の実施例部分における方法を利用してルーチン実験によって決定してよい。

【0037】

光活性化ヒドロシリル化触媒の例には、以下に限定されるものではないが、白金（II）b-ジケトン錯体、例えば白金（II）ビス（2，4-ヘプタンジオエート）、白金（II）ビス（2，4-ヘキサンジオエート）、白金（II）ビス（2，4-ヘプタンジオエート）、白金（II）ビス（1-フェニル-1，3-ブタンジオエート）、白金（II）ビス（1，3-ジフェニル-1，3-プロパンジオエート）、白金（II）ビス（1，1，1，5，5，5-ヘキサフルオロ-2，4-ペンタンジオエート）；（h-シクロペンタジエニル）トリアルキル白金錯体、例えば（Cp）トリメチル白金、（Cp）エチルジメチル白金、（Cp）トリエチル白金、（クロロ-Cp）トリメチル白金、及び（トリメチルシリル-Cp）トリメチル白金（ここでCpはシクロペンタジエニルを表す）；トリアゼンオキシド-遷移金属錯体、例えばPt[C₆H₅NNNOCH₃]₄、Pt[p-CN-C₆H₄NNNOCH₃]₄、Pt[p-CN-C₆H₄NNNOCH₃]₄、Pt[p-CH₃(CH₂)b-C₆H₄NNNOCH₃]₄、1，5-シクロオクタジエン-Pt[p-CN-C₆H₄NNNOCH₃]₂、1，5-シクロオクタジエンPt[p-CH₃O-C₆H₄NNNOCH₃]₂、[(C₆H₅)₃P]₃Rh[p-CN-C₆H₄NNNOCH₃]₂、及びPd[p-CH₃(CH₂)b-C₆H₄NNNOCH₃]₂（ここでbは1，3，5，11、または17である）；（η-ジオレフィン）（σ-アリール）白金錯体、例えば（η⁴-1，5-シクロオクタジエニル）ジフェニル白金、η⁴-1，3，5，7-シクロオクタテトラエニル）ジフェニル白金、（η⁴-2，5-ノルボラジエニル）ジフェニル白金、（η⁴-1，5-シクロオクタジエニル）ビス（4-ジメチルアミノフェニル）白金、（η⁴-1，5-シクロオクタジエニル）ビス（4-アセチルフェニル）白金、及び（η⁴-1，5-シクロオクタジエニル）ビス（4-トリフルオロメチルフェニル）白金が含まれる。あるいはまた、前記光活性化ヒドロシリル化触媒はPt（II）b-ジケトン錯体であり、あるいはまた前記触媒は白金（II）ビス（2，4-ペンタンジオエート）である。

【0038】

成分（C）は、単一の光活性化ヒドロシリル化触媒であるかまたは2つ以上のこうした触媒の組み合わせであってよい。

【0039】

成分（C）の濃度は、本明細書中に開示した方法における、光及び熱への暴露の際に、成分（A）と（B）とのヒドロシリル化反応に触媒作用を及ぼすために十分なものである。成分（C）の濃度は、成分（A）、（B）、及び（C）の合計重量に基き、百万分率（ppm）で0.1乃至1000の白金族金属、あるいは0.5乃至100ppmの白金族金属、あるいは1乃至25ppmの白金族金属を提供するために十分なものであってよい。白金族金属が1ppm未満では、硬化の速度が遅くなりうる。100ppmを超える白金族金属の使用

10

20

30

40

50

は、硬化速度の明かな増大はもたらし得ず、これは非経済的である。

【0040】

光活性化ヒドロシリル化触媒の調製方法は当業者には既知である。例えば、白金(II)β-ジケトンの調製方法がGuoらによって報告されている(Chemistry of Materials, 1998, 10, 531-536)。(η-シクロペンタジエニル)トリアルキル白金錯体の調製方法が米国特許公報第4510094号に開示されている。トリアゼンオキシド-遷移金属錯体の調製方法が、米国特許公報第5496961号に開示されている。(η-ジオレフィン)(σ-アリール)白金錯体の調製方法は、米国特許公報第4530879号に開示されている。

【0041】

任意の成分

光パターン形成性ヒドロシリル硬化性シリコン組成物は、1つ以上の任意の成分を更に含んで良い(但し、前記任意の成分が本発明の方法において該組成物の光パターン形成または硬化に悪影響をもたらさないことを前提とする)。任意の成分の例には、以下に限定されるものではないが、(D)阻害剤、(E)フィラー、(F)前記フィラーのための処理剤、(G)媒体、(H)スペーサ、(I)接着促進剤、(J)界面活性剤、(K)光線感作物質、(L)着色剤、例えば顔料または染料、並びにこれらの混合物が含まれる。

【0042】

成分(D)

成分(A)、(B)、及び(C)の混合物は、常温で硬化し始めてよい。より長い制作時間もしくは「ポットライフ」を得るために、(D)阻害剤を光パターン形成性ヒドロシリル硬化性シリコン組成物に加えることによって周囲条件下での触媒の活性を抑制もしくは抑止してよい。白金族触媒阻害剤は、本発明の光パターン形成性ヒドロシリル硬化性シリコン組成物の常温での硬化を抑制するが、該組成物の高温での硬化を防止するものではない。好適な白金触媒阻害剤には、様々な「エンイン」系、例えば3-メチルー3-ペンテン-1-イン及び3,5-ジメチルー3-ヘキセン-1-イン;アセチレンアルコール、例えば3,5-ジメチルー1-ヘキシ-3-オール、1-エチニルー1-シクロヘキサノール、及び2-フェニルー3-ブチ-2-オール;マレエート及びフマレート、例えば周知のジアルキル、ジアルケニル、及びジアルコキシアルキルフマレート及びマレエート;並びにシクロビニルシロキサンが含まれる。

【0043】

光パターン形成性ヒドロシリル硬化性シリコン組成物中の白金触媒阻害剤の濃度は、高温での硬化を妨げもせず、もしくは過度に抑制することなく、常温における該組成物の硬化を抑制するために十分なものである。この濃度は、使用する特定の阻害剤、ヒドロシリル化触媒の性質及び濃度、及びオルガノ水素ポリシロキサンの性質によって様々である。しかしながら、白金族金属1モルあたり1モルを超えない阻害剤濃度ならば十分な貯蔵安定性及び硬化速度が得られる。白金族金属1モルあたり阻害剤が500モル以上の阻害剤濃度を採用してよい。当業者であれば、ルーチン実験によって特定のシリコン組成物中での特定の阻害剤について、最適な濃度を決定することができるであろう。

【0044】

成分(E)

成分(E)はフィラーである。成分(E)は、熱伝導性フィラー、補強フィラー、またはこれらの組み合わせを含んで良い。熱伝導性フィラーは、熱伝導性、電気伝導性、またはその両方であってよい。あるいはまた、成分(E)は熱伝導性且つ電機絶縁性であってよい。成分(E)として好適な熱伝導性フィラーには、金属粒子、金属酸化物粒子、及びこれらの混合物が含まれる。成分(E)として好適な熱伝導性フィラーは、窒化アルミニウム;酸化アルミニウム;チタン酸バリウム;酸化ベリリウム;窒化ホウ素;ダイヤモンド;グラファイト;酸化マグネシウム;金属粒子、例えば銅、金、ニッケル、もしくは銀;シリコンカーバイド;タングステンカーバイド;酸化亜鉛;並びにこれらの混合物によ

10

20

30

40

50

って例示される。

【0045】

熱伝導性フィラーは、例えば米国特許公報第6169142号（第4欄、第7行乃至第33行）に参照されるように当業者には既知であり、市販品を購入可能である。例えば、CB-A20S及びAl-43-MeはShowa-Denkoより購入可能な様々な粒径の酸化アルミニウムフィラーであり、またAA-04、AA-2、及びAA18はSumitomo Chemical Companyより購入可能な酸化アルミニウムフィラーである。

【0046】

銀フィラーは、Metalor Technologies U.S.A. Corp. of Attleboro, Massachusetts, U.S.A. から購入可能である。窒化ホウ素フィラーは、Advanced Ceramics Corporation, Cleveland, Ohio, U.S.A. から購入可能である。

10

【0047】

補強フィラーには、シリカ及び短繊維、例えば細断したKEVLAR（登録商標）が含まれる。

【0048】

異なる粒径及び異なる粒径分布を有するフィラーの組み合わせを、成分（E）として使用してもよい。例えば、より大きな平均粒径を有する第一フィラーとより小さな平均粒径を有する第二フィラーとを、最密理論分布曲線に合致する割合で組み合わせることが望ましい。これは、充填率を向上させ、さらには粘度を低減して熱伝導を向上させうる。

【0049】

20

成分（F）

成分（E）としてのフィラーは、任意に成分（F）の処理剤で表面処理されていてよい。処理剤及び処理方法は当業者には既知であり、例えば米国特許公報第6169142号（第4欄の第42行目乃至第5欄の第2行目）が参照される。

【0050】

前記処理剤は、式 $R^3_c Si(OR^4)_{(4-c)}$ （ここでcは1、2、もしくは3；またはcは3である。R³は置換もしくは無置換の、少なくとも炭素原子一つの、あるいは少なくとも炭素原子8つの、一価の炭化水素基である。R³は上限50の炭素原子、または上限30の炭素原子、または上限18の炭素原子を有する。R³はアルキル基、例えばヘキシル、オクチル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、及びオクタデシル；芳香族基、例えばベンジル、フェニル、及びフェニルエチルによって例示される。R³は飽和もしくは不飽和であり、且つ分枝状もしくは非分枝状であり、且つ無置換であってよい。R³は飽和、非分枝状、及び無置換のものである。）を有するアルコキシシランであってよい。

30

【0051】

R⁴は、炭素原子が少なくとも一つの、無置換の飽和炭化水素基である。R⁴は上限4つの炭素原子、または上限2つの炭素原子を有してよい。成分（C）は、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、テトラデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルエチルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、これらの組み合わせなどによって例示される。

40

【0052】

アルコキシ官能性オリゴシロキサンもまた、処理剤として使用してよい。アルコキシ官能性オリゴシロキサン及びその調製方法は、当業者には既知であり、例えばEP1101167A2に参照される。例えば、好適なアルコキシ官能性オリゴシロキサンには、式 $(R^7O)_d Si(OSiR^5_2R^6)_{4-d}$ のものが含まれる。この式においては、dは1、2、もしくは3であり、あるいはdは3である。各R⁵は、炭素原子が1乃至10の、飽和及び不飽和の一価の炭化水素から個別に選択してよい。各R⁶は、少なくとも11の炭素原子を有する、飽和または不飽和の一価の炭化水素であってよい。各R⁷は、アルキル基で当てよい。

50

【0053】

金属フィラーは、アルキルチオール、例えばオクタデシルメルカプタンなど、及び脂肪酸、例えばオレイン酸、ステアリン酸、チタン酸塩、チタン酸塩カップリング剤、ジルコン酸塩カップリング剤、これらの組み合わせなどで処理してよい。

【0054】

アルミナもしくは不動態化窒化アルミニウムのための処理剤には、アルコキシシリル官能性アルキルメチルポリシロキサン（例えば、 $R^8_e R^9_f Si(O R^{10})_{(4-e-f)}$ ）の部分加水分解縮合物または共加水分解縮合物または混合物）、加水分解性基がシラザン、アシルオキシ、またはオキシモである同様の物質が含まれる。これら全てにおいて、 Si に結合する基、例えば上式の R^8 は、一価の不飽和炭化水素または一価の芳香官能性炭化水素である。 R^9 は一価の炭化水素基であり、 R^{10} は炭素原子1乃至4の一価の炭化水素基である。上式において、 e は1、2、もしくは3であり、 f は0、1、もしくは2である（ここで、 $e+f$ は1、2、もしくは3であることを前提とする）。当業者であれば、ルーチン実験によって特定の処理を最適化し、フィラーの分布を促進することができるであろう。

10

【0055】

成分（G）

成分（G）は媒体、例えば溶媒または希釈剤である。成分（G）は光パターン形成性ヒドロシリル硬化性シリコン組成物の調製中に、例えば混合及び送達を促進するために加えられる。成分（G）の全体または一部を、前記光パターン形成性ヒドロシリル硬化性シリコン組成物を調製した後または基板に適用した後に、任意に除去してよい。当業者であれば、光パターン形成性ヒドロシリル硬化性シリコン組成物中の特定の媒体の最適な濃度を、ルーチン実験によって決定することができる。

20

【0056】

成分（G）は、該組成物の粘度を低下させ、且つ該組成物の調製、取り扱い、または適用を容易にするために、少なくとも一つの有機溶媒を含んで良い。溶媒の選択は、多数の要因、例えば該組成物における成分の溶解度及び混和性、該光パターン形成性シリコン組成物の適用方法、並びに安全性及び環境規制によって左右される。好適な溶媒の例には、以下に限定されるものではないが、エーテル、エステル、ヒドロキシル、及びケトンを含む化合物；1乃至20の炭素原子を有する飽和炭化水素；芳香族炭化水素、例えばキシレン及びメシチレン；軽油；ハロ炭化水素；シリコン溶液、例えば直鎖状、分枝状、及び環状のポリジメチルシロキサン；並びにこれらの混合物が含まれる。好適な溶媒の例には、以下に限定されるものではないが、シクロヘキサン、シクロペンタノン、乳酸エステル、アルキレングリコールアルキルエーテルエステル、例えばプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PGMEA）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、エチルラクトレート（EL）、メチルエチルケトン（MEK）、2-ヘプタノン、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール（MMB）、及びこれらの組み合わせが含まれる、使用される溶媒の量は、組成物の全量に基づいて40乃至90%であってよく、あるいは溶媒の量は50乃至70%でよい。

30

【0057】

成分（H）

成分（H）はスペーサである。スペーサは有機粒子、無機粒子、またはこれらの組み合わせを含んで良い。スペーサは熱伝導性、電気伝導性、またはこれらの両方であってよい。スペーサは、少なくとも25マイクロメートルであって上限250マイクロメートルの粒径を有してよい。スペーサは、ナノ分散ビーズを含んで良い。スペーサは、以下に限定されるものではないが、ポリスチレン、ガラス、過フッ化炭化水素ポリマー、及びこれらの組み合わせによって例示される。スペーサは、フィラー全量または一部に加えて、あるいはこれに代えて、添加してよい。

40

【0058】

成分（I）

50

成分（I）は、接着促進剤である。成分（I）は、遷移金属キレート、アルコキシシラン、アルコキシシランとヒドロキシ官能性ポリオルガノシロキサンとの混合物、またはこれらの組み合わせを含んで良い。

【0059】

成分（I）は、不飽和またはエポキシ官能性の化合物であってよい。好適なエポキシ官能性化合物は、例えば米国特許公報第4087585号；同第5194649号；同第5248715号；及び同第5744507号の第4－5欄に参照されるように当業者には既知であって、購入可能である。成分（I）は、不飽和またはエポキシ官能性のアルコキシシランを含んで良い。例えば、官能性アルコキシシランは、式 $R^{11}_g Si(OR^{12})_{(4-g)}$ （ここでgは1、2、または3であり、あるいはまたgは1である）を有してよい。

10

【0060】

各 R^{11} は、個別に一価の有機基である（但し、少なくとも一つの R^{11} が不飽和有機基またはエポキシ官能性有機基である）。 R^{11} としてのエポキシ官能性有機基は、3－グリシドキシプロピル及び（エポキシシクロヘキシル）エチルによって例示される。 R^{11} としての不飽和有機基は、3－メタクリロイルオキシプロピル、3－アクリロイルオキシプロピル、及び一価の不飽和炭化水素基、例えばビニル、アリル、ヘキセニル、ウンデシレニルによって例示される。

【0061】

各 R^{12} は、個別に、不飽和または飽和の、炭素原子が少なくとも一つの炭化水素基である。 R^{12} は、上限4つまでの炭素原子、あるいは上限2つまでの炭素原子を有してよい。 R^{12} は、メチル、エチル、プロピル、およびブチルによって例示される。

20

【0062】

好適なエポキシ官能性アルコキシシランの例には、3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、（エポキシシクロヘキシル）エチルジメトキシシラン、（エポキシシクロヘキシル）エチルジエトキシシラン、及びこれらの組み合わせが含まれる。好適な不飽和アルコキシシランの例には、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、ウンデシレニルトリメトキシシラン、3－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3－メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3－アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3－アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、及びこれらの組み合わせが含まれる。

30

【0063】

成分（I）は、エポキシ官能性シロキサン、例えば前述のようなヒドロキシ終端ポリオルガノシロキサンとエポキシ官能性アルコキシシランとの反応生成物、またはヒドロキシ終端ポリオルガノシロキサンとエポキシ官能性アルコキシシランとの物理的ブレンドを含んで良い。成分（I）は、エポキシ官能性アルコキシシランとエポキシ官能性シロキサンとの組み合わせを含んで良い。例えば、成分（I）は、ヒドロキシ終端メチルビニルシロキサンと3－グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの反応生成物と3－グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの混合物、または3－グリシドキシプロピルトリメトキシシランと、ヒドロキシ終端メチルビニルシロキサンとの混合物、または3－グリシドキシプロピルトリメトキシシランとヒドロキシ終端メチルビニル／ジメチルシロキサンコポリマーとの混合物によって例示される。反応生成物としてではなく物理的ブレンドとして使用する場合には、これらの成分は多区画キット内に別々に収容してよい。

40

【0064】

好適な遷移金属キレートには、チタン酸塩、ジルコン酸塩、例えばジルコニウムアセチルアセトン酸、アルミニウムキレート、例えばアルミニウムアセチルアセトン酸、並びにこれらの混合物が含まれる。遷移金属キレート及びその調製方法は、米国特許公報第5248715号、EP0493791A1、及びEP0497349B1に参照されるように当業者には既知である。

50

【0065】

本発明の光パターン形成性ヒドロシリル硬化性シリコーン組成物は、成分（A）乃至（C）及び任意に成分（D）乃至（I）の1つ以上を単一パート中に含むワンパート組成物、あるいはまた、成分（A）乃至（C）及び任意に成分（D）乃至（I）の1つ以上を2つ以上のパート中に含むマルチパート組成物であってよい。マルチパート組成物においては、さらに阻害剤も存在しない限りにおいては、成分（A）、（B）、及び（C）は典型的には同一パート中には存在しない。例えば、マルチパート光パターン形成性ヒドロシリル硬化性シリコーン組成物は、成分（A）の一部及び成分（B）の一部及び、任意に成分（D）乃至（I）の1つ以上を含む第一パート、並びに成分（A）の残部及び成分（C）の全体及び、任意に成分（D）乃至（I）の1つ以上を含む第二パートを含んで良い。

10

【0066】

本発明のワンパート光パターン形成性ヒドロシリル硬化性シリコーン組成物は、成分（A）乃至（C）及び任意に成分（D）乃至（I）の1つ以上を、規定の割合で、常温にて、上述のように媒体の補助有りまたは無しで混合することによって調製して良い。様々な成分の添加の順序は、該光パターン形成性ヒドロシリル硬化性シリコーン組成物が即時に使用されるものであるならば重要ではないが、成分（C）は、該組成物の早過ぎる硬化を防ぐために30℃未満の温度にて、最後に添加してもよい。本発明のマルチパート光パターン形成性ヒドロシリル硬化性シリコーン組成物は、各パート向けに設計された特定成分を混合することによって調製して良い。

20

【0067】

マルチパート組成物を調製した場合、これはキットとして市販してよい。該キットは、このキットの使用法、前記パートの混合方法、または生成する混合物の硬化法、あるいはこれらの組み合わせについての、情報もしくは仕様書または両方を更に備えていてよい。

【0068】

あるいはまた、光パターン形成性シリコーン組成物は、光パターン形成性シリコーン樹脂組成物であってよい。本発明における使用に好適な光パターン形成性シリコーン樹脂組成物には、

（a）硬化性シリコーン樹脂、及び

（b）光開始剤、

が含まれる。

30

【0069】

成分（a）硬化性シリコーン樹脂

本発明における使用に好適な硬化性シリコーン樹脂は、光パターン形成性のあらゆる硬化性シリコーン樹脂を含みうる。硬化性シリコーン樹脂は、M、D、T、Q、及びこれらの組み合わせを含んで良い。硬化性シリコーン樹脂は、MQ樹脂、DT樹脂、またはTT樹脂、及びこれらの組み合わせを含んで良い。当業者であれば、過度の実験無しに、例えば上述のDaudtらの方法において適切に出発物質を変更することによって、好適なシリコーン樹脂を調製することができるであろう。成分（a）はアクリル官能性シリコーン樹脂、ビニルエーテル官能性シリコーン樹脂、エポキシ官能性シリコーン樹脂、またはこれらの組み合わせから選択してよい。

40

【0070】

アクリル官能性シリコーン樹脂

アクリル官能性シリコーン樹脂は、式 $(CH_2=CR^{13}COOR^{14})SiO_3/2$ 及び $R^{15}SiO_3/2$ （ここで各 R^{13} は別個に水素原子またはメチル基であり、各 R^{14} は別個に1乃至8の炭素原子を有するヒドロカルビレン基であり、各 R^{15} は別個に1乃至8の炭素原子を有するアルキル、環状アルキル、アリール、またはアルケニル基である）の単位を含んで良い。

【0071】

R^{14} は、以下に限定されるものではないが、メチレン、エチレン、プロピレン、ア

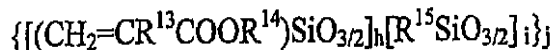
50

リーレン基、及びアルケニレン基によって例示される。R¹⁵は、以下に限定されるものではないが、メチル、エチル、プロピル、ヘキシル、オクチル、ビニル、アリル、ヘキセニル、シクロヘキシル、2-シクロヘキシルエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、フェニル、及びナフチルによって例示される。あるいはまた、R¹⁵は、以下に限定されるものではないが、メチル、フェニル、及びこれらの組み合わせによって例示される。あるいはまた、各R¹⁵はフェニルである。

【0072】

こうしたアクリル官能性シリコーン樹脂の例は、下式：

【化1】



10

[式中、R¹³、R¹⁴、及びR¹⁵は、上述の通りであり、0.05 < h < 0.95、0.05 < i < 0.95である（但し、h + i は1であることを前提とする）。あるいはまた、hは0.3乃至0.45であり、iは0.55乃至0.7である]

を有する。該アクリル官能性シリコーン樹脂は、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）（ポリスチレン換算）による、該アクリル官能性シリコーン樹脂に1モルあたり3000乃至100000グラム（g/mol）の重量平均分子量（Mw）を持たせるために十分なjの値を有する。

【0073】

アクリル官能性シリコーン樹脂の例には、ポリ（フェニルーコー（メタ）アクリルオキシプロピル）シルセスキオキサンが含まれ、これはフェニルトリメトキシシランと3-アクリルオキシプロピルトリメトキシシランまたは3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランとの共加水分解によって合成してよい。ポリ（フェニルーコー（メタ）アクリルオキシプロピル）シルセスキオキサン樹脂の例には、式T（Ph）_{0.67}T（アクリルオキシプロピル）_{0.33}の単位を有するポリ（フェニルーコー3-アクリルオキシプロピル）シルセスキオキサン並びに、式T（Ph）_{0.67}T（メタクリルオキシプロピル）_{0.33}、T（Ph）_{0.90}T（メタクリルオキシプロピル）_{0.10}、及びT（Ph）_{0.50}T（メタクリルオキシプロピル）_{0.50}からなる群より選択される単位を有するポリ（フェニルーコー3-メタクリルオキシプロピル）シルセスキオキサンが含まれる（「Ph」はフェニル基を表す）。

20

30

【0074】

前記アクリル官能性シリコーン樹脂は、式R¹⁵Si（OR¹⁶）₃を有するトリアルコキシシランまたは式R¹⁵SiCl₃を有するトリクロロシランと、式（CH₂=CR¹³COOR¹⁴）Si（OR¹⁶）₃を有するアクリルオキシ官能性トリアルコキシシランまたは式（CH₂=CR¹³COOR¹⁴）SiCl₃を有するトリクロロシランとの共加水分解によって調製可能である。ここで、R¹⁴、R¹³、及びR¹⁵は、以上に定義され、各R¹⁶は別個に1乃至3の炭素原子を有するアルキル基である。R¹⁶は、メチル、エチル、及びプロピルによって例示される。あるいはまた、各R¹⁶はメチルである。

【0075】

トリアルコキシシランの例には、以下に限定されるものではないが、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、及びフェニルトリエトキシシランが含まれる。

40

【0076】

アクリルオキシ官能性トリアルコキシシランの例には、以下に限定されるものではないが、アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、（2-メチル）アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、及び（2-メチル）アクリルオキシプロピルトリエトキシシランが含まれる。

【0077】

アルコキシシランの共加水分解は、塩基触媒の存在下で行ってよい。好適な塩基性触媒

50

には、従来より既知の無機塩基及び有機塩基が含まれる。無機塩基及び有機塩基は、例えば水酸化カリウム（ KOH ）、水酸化セシウム（ CsOH ）、水酸化アンモニウム（ NH_4OH ）、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ TMAH ）、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド（ TBAH ）、及びホスファゼン塩基、例えばホスファゼン塩基 P_4 - t -ブチル溶液である。使用される塩基触媒の量は、アルコキシシラン全量の 100 部あたり、0.001 乃至 1.00 部であってよい。共加水分解反応は、60℃乃至 80℃にて実行してよい。

【0078】

共加水分解において、各アルコキシシランは、式 $\text{R}^{15}\text{Si}(\text{OR}^{16})_3$ を有するトリアルコキシシランの量が、使用されるアルコキシシラン（トリアルコキシシラン及びアクリルオキシ官能性トリアルコキシシラン）の全モル数に基づいて 50 乃至 75 モル%、あるいは 55 乃至 70 モル%となるような量で使用してよい。

10

【0079】

フィルムを、アクリル官能性シリコーン樹脂から、該樹脂を基板に適用する工程及びその後これを硬化させる工程によって製造してよい。生成するフィルムは、1 乃至 10 μm の厚さを有してよい。

【0080】

成分（b）光開始剤

光パターン形成性シリコーン樹脂組成物は、該光パターン形成性シリコーン樹脂組成物を光パターン化することのできる光開始剤をさらに含む。光開始剤の例には、以下に限定されるものではないが、アルファードロキシケトン；フェニルグリオキシレート；ベンジルジメチルケタール；アルファードミノケトン；モノアシルホスフィン；ビスアシルホスフィン；ベンゾインエーテル；ベンゾインイソブチルエーテル；ベンゾインイソプロピルエーテル；ベンゾフェノン；ベンゾイル安息香酸；メチルベンゾイルベンゾエート；4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド；ベンジルメチルケタール；2- n -ブトキシエチル-4-ジメチルアミノベンゾエート；2-クロロチオキサントン；2,4-ジエチルチオキサントノン；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（Ciba-Geigy Corporation of Tarrytown, New York, U.S.A. 製、IRGACURE（登録商標）184）、メチルベンゾイルホルメート；フェニルビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-ホスフィンオキシド（Ciba-Geigy Corporation of Tarrytown, New York, U.S.A. 製、IRGACURE（登録商標）819）；及びこれらの組み合わせが含まれる。使用される光開始剤の量は、組成物の重量に基づいて 0.1 乃至 20 重量%、あるいは 1 乃至 10 重量%であってよい。

20

30

【0081】

光パターン形成性シリコーン樹脂組成物は、1つ以上の任意の成分、例えば上述の成分（D）乃至（I）を更に含んで良い。

【0082】

方法

本発明は、

（1）検出装置中の表面に上述の光パターン形成性シリコーン組成物等の光パターン形成性シリコーン組成物を適用してフィルムを形成する工程；

40

（2）前記フィルムを、フォトレジストを使用せずにフォトマスクを介して光に暴露することを含む処理によって光パターン化する工程；

（3）現像溶液を用いて前記非露光フィルムの領域を除去してパターン化フィルムを形成する工程；及び、任意に

（4）前記パターン化フィルムを加熱する工程；

を含む方法に関する。前記方法は、選択透過性層または検体希釈層、または両方を、検出装置中に形成するために使用してよい。

【0083】

検出装置中の表面に光パターン形成性シリコーン組成物の適用のための特定方法には、

50

以下に限定されるものではないが、スピコート、押出しコート、ディップコート、スプレーコート、フローコート、マイクロディスペンス、及びスクリーンプリントが含まれる。あるいはまた、該光パターン形成性シリコン組成物は、スピコートによって適用される。媒体を使用する場合には、工程（１）の間に、または工程（１）の後に、またはこの両方の段階で、前記媒体を検出装置中の表面から蒸発させる。蒸発のためのあらゆる適当な手段、例えば周囲環境に暴露することによる、真空もしくは穏やかな熱の適用による、または硬化処理の初期段階の間の、空気乾燥等を利用してよい。工程（１）でスピコートを利用する場合は、スピンによって媒体が除去されることから、あらゆる付加的媒体除去工程も最小限にとどめられる。

【００８４】

10

工程（１）において形成したフィルムを、光パターン化して露光フィルムを製造する。フィルムを、該フィルムの所定部分が光に暴露され、該フィルムの別の部分の光への暴露が防げるように設定されたフォトマスクを介して光に暴露することを含む処理によって光パターン化される。フォトレジストは使用しない。前記フィルムを暴露するために使用してよい光源は、中圧水銀アークランプである。光の波長は、１５０乃至８００ナノメートル（nm）、あるいは２５０乃至４５０nmである。光の線量は、１平方センチメートルあたり０．１乃至５０００ミリジュール（mJ/cm²）、あるいは２００乃至１０００mJ/cm²であってよい。

【００８５】

使用する光パターン形成性シリコン組成物によって、光パターン形成処理はネガ型レジスト処理であってよく、ここでは露光フィルムが、現像溶媒中に可溶性である非露光領域と現像溶媒中に実質的に不溶性である露光領域とを含む。あるいはまた、光パターン形成処理は、ポジ型レジスト処理であってもよく、ここでは露光フィルムが、現像溶媒中に可溶性である露光領域と現像溶媒中に実質的に不溶性である非露光領域とを含む。

20

【００８６】

光線暴露は、ネガ型レジスト処理においては露光領域を現像溶媒中に実質的に不溶性にし、且つ非露光領域を現像溶媒中に可溶性にするために十分なものであってよい（ポジ型レジスト処理の場合にはこの逆である）。あるいはまた、露光フィルムを、光線暴露の後に、例えばネガ型レジスト処理においては、露光領域が現像溶媒中に実質的に不溶性になり、且つ非露光領域が現像溶媒中に可溶性になるような期間に亘って、任意に加熱してもよい。露光フィルムを加熱するか否か及び加熱のための正確な条件は、使用する光パターン形成性組成物のタイプによって異なる。例えば、上述の光パターン形成性ヒドロシリル硬化性シリコン組成物が工程（２）で使用される場合には、露光フィルムは、５０乃至２５０℃の温度で０．１乃至１０分間、あるいは１００乃至２００℃の温度で１乃至５分間、あるいは１３５乃至１６５℃の温度で２乃至４分間加熱してよい。露光フィルムは、通常の装置、例えばホットプレートまたはオープンなどを使用して加熱してよい。

30

【００８７】

非露光フィルムの領域は、現像溶媒に可溶性であるが、現像溶媒と共に除去されてパターン化フィルムが生成する。現像溶媒を用いて、ネガ型レジスト処理においては非露光領域が除去され、ポジ型レジスト処理においては露光領域が除去される。現像溶媒は、３乃至２０の炭素原子を有してよい。現像溶媒の例には、アルコール；ケトン；例えばメチルイソブチルケトン及びメチルペンチルケトン；エーテル、例えばｎ-ブチルエーテル及びポリエチレングリコールモノメチルエーテル；エステル、例えば酢酸エチル及びγ-ブチロラクトン；脂肪族炭化水素、例えばノナン、デカリン、及びドデカイ（dodecane）；並びに芳香族炭化水素、例えばメシチレン、キシレン、及びトルエン；並びにこれらの組み合わせが含まれる。現像溶媒は、スプレー、液浸、及びプーリングを含む、あらゆる通常の方法によって適用してよい。あるいはまた、現像溶媒は、据置基板上に溶媒のプールを形成し、次いで前記基板をスピン乾燥させることによって適用してもよい。現像溶媒は、室温から１００℃までの温度で使用してよい。しかしながら、その特定温度は、該溶媒の化学特性、該溶媒の沸点、パターン形成の所望の速度、及び光パターン形成処理の必要な

40

50

溶解によって異なる。

【0088】

パターン化フィルムを、現像溶媒への暴露の後に任意に加熱してよい。パターン化フィルムを加熱するか否か及び加熱のための条件は、選択される光パターン形成性組成物のタイプによって異なる。例えば、下記の光パターン形成性ヒドロシリル硬化性シリコーン組成物を使用する場合には、パターン化フィルムは、酸化または分解を伴わずに当該シリコーン中に最大の架橋密度が達成される期間に亘って加熱してよい。該パターン化フィルムは、50乃至300℃の温度で1乃至300分間、あるいは75乃至275℃の温度で10乃至120分間、あるいは200乃至250℃の温度で20乃至60分間に亘って加熱してよい。パターン化フィルムは、通常の装置、例えばホットプレートまたはオープン

10

【0089】

パターン化フィルムはまた、基板の表面に光パターン形成性組成物を適用してフィルムを形成する工程、前記フィルムの一部を150乃至800nmの波長を有する光線に暴露して、その表面の一部を覆う非露光領域とその表面の残部を覆う露光領域を形成する工程、前記露光フィルムを、露光領域が現像溶媒中に実質的に不溶性となり、且つ非露光領域が現像溶媒中に可溶性となるような時間に亘って加熱してパターン化フィルムを形成する工程、及び前記パターン化フィルムを加熱して硬化させる工程によって製造してよい。

【0090】

当業者であれば、該表面への光パターン形成性シリコーン組成物の適用に適当な方法、露光線量、該フィルムを光パターン化するための時間、現像溶媒、及び温度、並びにパターン化フィルムを加熱する時間を、例えば米国特許公報第6617674号に基づいて選択することができるであろう。

20

【0091】

上述の方法を検出装置の製造の際に使用して、選択透過性層または検体希釈層、あるいはこれら両方を形成してもよい。例えば、検出装置製造は、上述の方法によって選択透過性層であるパターン化フィルムを形成する工程、及びその後パターン化フィルムの少なくとも一つの上に1つ以上の付加的な層を適用する工程が含まれてよい。該方法は、パターン化フィルムの少なくとも一部の上に生物層を適用する工程、及び前記生物層の少なくとも一部の上に検体希釈層を適用する工程を更に含んで良い。上述の方法は検出装置の製造に使用してもよく、ここで前記方法は、検出装置とパターン化フィルムとの間に電解質層を挿入する工程を更に含む。

30

【0092】

検出装置

本発明はまた、上述の方法によって製造可能な装置にも関する。本発明による装置は、(i) 基板、(ii) 前記基板上に設けられたベースセンサ、任意の(iii) 前記ベースセンサと前記シリコン基板の少なくとも一部とを覆う電解質層、(iv) 前記ベースセンサの少なくとも一部を覆う選択透過性層、任意の(v) 前記選択透過性層の少なくとも一部を覆う生物層、任意の(vi) 前記生物層の少なくとも一部を覆う検体希釈層、任意の(vii) 前記選択透過性層の少なくとも一部を覆うカップリング手段(ここで前記カップリング手段は(viii) リガンドレセプターまたは免疫反応性種を該装置の最外部層として接着する)を含む装置であって、前記選択透過性層は、前述の光パターン形成性シリコーン組成物の硬化生成物である。

40

【0093】

あるいはまた、本発明による装置は、(i) 基板、(ii) 前記基板上に設けられたベースセンサ、任意の(iii) 前記ベースセンサと前記シリコン基板の少なくとも一部とを覆う電解質層、(iv) 前記ベースセンサの少なくとも一部を覆う選択透過性層、(v) 前記選択透過性層の少なくとも一部を覆う生物層、及び(vi) 前記生物層の少なくとも一部を覆う検体希釈層を含む装置であって、前記選択透過性層、検体希釈層、またはこれらの両方が、前述の光パターン形成性シリコーン組成物の硬化生成物である。

50

【0094】

好適な装置は当業者には既知であり、例えば米国特許公報第5063081号、同第5200051号、同第5212050号、同第5466575号、同第5554339号、同第5837446号、同第5837454号、及び同第6306594号に開示されている。これらは、適当な基板、ベースセンサ、電解質層、生物層、検体希釈層、カップリング手段、及びリガンドレセプター、並びに免疫反応性種；並びにこれらを使用する装置を開示する目的で、参照のためにここに取り込むこととする。本発明により調製しうる装置には、以下に限定されるものではないが、アデノシン-5-トリホスフェート検出装置、心筋トロポニン1検出装置、塩化物イオン検出装置、クレアチニン検出装置、クレアチン検出装置、二酸素検出装置、グルコース及びコレステロール検出装置、グルコース検出装置、ヘマトクリット検出装置、過酸化水素検出装置、イオン化カルシウム検出装置、ラクテート検出装置、リガンド／リガンドレセプターベースの検出装置、 PCO_2 検出装置、 pH 検出装置、 PO_2 検出装置、カリウムイオン検出装置、ナトリウムイオン検出装置、尿素窒素検出装置、尿素検出装置、及び尿酸検出装置が含まれる。

10

【0095】

図1は、該検出装置の一部の断面図を示す。装置100は基板101を備え、これはその表面に二酸化ケイ素層を有するシリコンウエファを含む。信号線導体102は、導体パッド（表示無し）に至るが、これは検出装置100を外部制御電子装置（表示無し）に接続している。参照電極及び対極103及び指示電極104は、信号線導体102を介して基板101上に設けられている。電解質層105は、電極103、104、及び基板101の一部を覆っている。選択透過性層106は、電解質層105を覆っている。生物層107は、選択透過性層106の一部を覆っている。AA層108は、生物層107を覆っている。

20

【0096】

図2は、別の検出装置の一部の断面図を示す。装置200は、基板201を備え、これはその表面に二酸化ケイ素層を有するシリコンウエファを含む。導電信号線202は、導体パッド（表示無し）に至るが、これは検出装置200を外部制御電子装置（表示無し）に接続している。参照電極及び対極203及び指示電極204は、導電信号線202を介して基板201上に設けられている。電解質層205は、電極203、204、及び基板201の一部を覆っている。選択透過性層206は、電解質層205を覆っている。カップリング手段207は、選択透過性層206の表面に設けられている。前記カップリング手段は、装置200の最外部表面上にリガンドレセプター208を固定している。

30

【実施例】

【0097】

これらの実施例は当業者に本発明を詳説することを企図するものであり、請求項に記載される本発明の範囲を制限するものと解されるべきではない。

【0098】

(実施例1)

30%のTPHメタクリレートシリコン樹脂、68%のPGMEA溶媒、及び2%のIRGACURE（登録商標）819を混合することにより、試料を調製する。前記試料を、シリコンウエファ上に1マイクロメートル（ μm ）厚さのフィルムとしてスピンコートする。該フィルムをフォトマスクを介して、1平方センチメートルあたり1000ミリジュール（ mJ/cm^2 ）の広帯域紫外（UV）線に暴露し、即座にメチレン溶媒で現像する。生成する前記フォトマスクのネガ画像を、生成するパターン化フィルムにエッチングする。

40

【0099】

(実施例2)

71%のビニル官能性シリコン樹脂及びヘプタン中に溶解させた29%のSiH官能性ポリジメチルシロキサンを混合することにより試料を調製する。ここに10ppmの白金アセチルアセトネートを加える。前記試料を、シリコンウエファ上にスピンコートする。その後、該フィルムを、フォトマスクを介して、200 mJ/cm^2 のUV光線に暴露し、その

50

後10分間に亘り140℃に加熱する。生成する露光フィルムをトルエンで洗って、該フィルムの非架橋部分を除去する。これにより、前記フォトマスクのパターンのネガ画像が、生成するパターン化フィルムにエッチングされる。

【0100】

(産業上の適用可能性)

本発明は、ウエファレベルパッケージ方法を用いる検出装置の調製に使用してよい。本発明の方法は、選択透過性層、検体希釈層、またはこれら両方を分析装置中に形成するために使用してよい。選択透過性層は、ウエファのダイシングの前に該装置中に形成してよく、これは基板を成しうる。

【図面の簡単な説明】

10

【0101】

【図1】図1は、検出装置の一部の断面図を示す。

【図2】図2は、別の検出装置の一部の断面図を示す。

【符号の説明】

【0102】

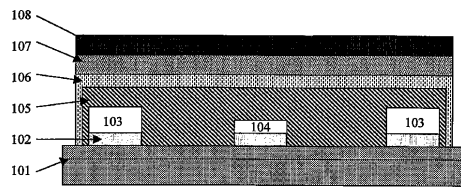
- 100 装置
- 101 基板
- 102 信号線導体
- 103 参照電極及び対極
- 104 指示電極
- 105 電解質層
- 106 選択透過性層
- 107 生物層
- 108 検体希釈層
- 200 装置
- 201 基板
- 202 信号線導体
- 203 参照電極及び対極
- 204 指示電極
- 205 電解質層
- 206 選択透過性層
- 207 カップリング手段
- 208 固定リガンドレセプター

20

30

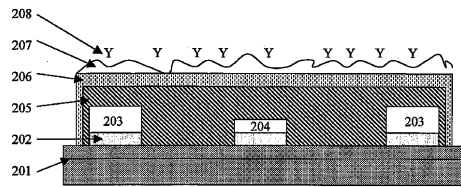
【図 1】

Figure 1



【図 2】

Figure 2



フロントページの続き

- (72)発明者 ジェフリー・ブルース・ガードナー
アメリカ合衆国・ミシガン・48640・ミッドランド・ホリールード・ストリート・1215
- (72)発明者 シナ・マフソーディ
アメリカ合衆国・ミシガン・48640・ミッドランド・ノーウッド・ドライブ・2218
- (72)発明者 ブライアン・ロバート・ハークネス
アメリカ合衆国・ミシガン・48640・ミッドランド・ワネター・ドライブ・5411

審査官 吉備永 秀彦

- (56)参考文献 特表2004-521373 (JP, A)
特開2000-065791 (JP, A)
特開平04-005658 (JP, A)
特開平10-319597 (JP, A)
特開平10-212413 (JP, A)
特開昭62-294239 (JP, A)
特開2004-115460 (JP, A)
特開2000-180643 (JP, A)
特開2001-288268 (JP, A)
特表平06-503594 (JP, A)
特表2008-506811 (JP, A)
特表2005-531029 (JP, A)
特表2005-531028 (JP, A)
特許第5145886 (JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 7/00- 7/30
C08L 1/00-101/16
C08K 3/00- 13/08
C08G 77/00- 77/62
G01N 27/00- 27/92
G03F 7/00- 7/42
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)