

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-532721

(P2015-532721A)

(43) 公表日 平成27年11月12日(2015.11.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 504	2H125
G03F 7/027 (2006.01)	G03F 7/027 513	4F100
B32B 15/08 (2006.01)	B32B 15/08 J	5E314
H05K 3/28 (2006.01)	B32B 15/08 Z	
	H05K 3/28 D	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2015-526548 (P2015-526548)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成25年7月16日 (2013.7.16)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成27年4月2日 (2015.4.2)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/050586		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02014/025498		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成26年2月13日 (2014.2.13)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	61/681, 393		ム センター
(32) 優先日	平成24年8月9日 (2012.8.9)	(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100107456
			弁理士 池田 成人
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性組成物

(57) 【要約】

フォトレジスト成分と、エチレン性不飽和ペルフルオロポリエーテルとを含む光硬化性組成物が開示される。該組成物は、フォトレジストからフォツツールをより容易に剥離することを可能にする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) フォトリソグレーション成分と、

b) 次式のペルフルオロポリエーテル化合物であって、

$(R^{P F P E} - X^1 - CO - NH)_x - R^1 - (NH - CO - X^2 - R^{不飽和})_y$ 、

式中、

$R^{P F P E}$ は、ペルフルオロポリエーテル基を表し、

X^1 及び X^2 は、独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-NR^2-$ であり、 R^2 は、H 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

R^1 は、ポリイソシアネートの残基であり、

$R^{不飽和}$ は、エチレン性不飽和重合性基を含有する部分であり、

下付き文字 x 及び y はそれぞれ独立して 1 ~ 3 である、ペルフルオロポリエーテル化合物と、

c) 光開始剤と、を含む、光硬化性組成物。

【請求項 2】

$R^{不飽和}$ が、ビニル、アリル又は (メタ) アクリロイル基を含む、請求項 1 に記載の光硬化性組成物。

【請求項 3】

100 重量部の前記フォトリソグレーション成分に対して、0.1 ~ 5 重量部の前記ペルフルオロポリエーテル化合物を含む、請求項 1 に記載の光硬化性組成物。

【請求項 4】

前記フォトリソグレーション成分が、ポジ型フォトリソグレーションである、請求項 1 に記載の光硬化性組成物。

【請求項 5】

前記フォトリソグレーション成分が、ネガ型フォトリソグレーションである、請求項 1 に記載の光硬化性組成物。

【請求項 6】

前記フォトリソグレーション成分が、ソルダーレジストである、請求項 1 に記載の光硬化性組成物。

【請求項 7】

前記ペルフルオロポリエーテル基 $R^{P F P E}$ が、式

$R_f^1 - O - R_f^2 - (R_f^3)_q -$ であり、式中、 R_f^1 は全フッ素化アルキル基を表し、 R_f^2 は $C_1 \sim C_4$ は全フッ素化ポリアルキレン基又はこれらの混合物を表し、 R_f^3 は全フッ素化アルキレン基を表し、 q は 0 ~ 1 である、請求項 1 に記載の光硬化性組成物。

【請求項 8】

R_f^1 が、 $F - C_n F_{2n} -$ 、 $F - (CF(Z) -$ 、 $F - (CF(Z) C_n F_{2n} -$ 、 $F - C_n F_{2n} CF(Z) -$ 、 $F - CF_2 CF(Z) -$ 、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される 1 つ以上の全フッ素化された繰返し単位を含む一価のペルフルオロアルキル基であり、式中、 n は 1 ~ 4 であり、 Z はペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルコキシ基である、請求項 7 に記載のフルオロケミカルウレタン。

【請求項 9】

前記ペルフルオロオキシアルキレン基が、 $-(CF_2 - CF_2 - O)_r -$ ； $-(CF(CF_3) - CF_2 - O)_s -$ ； $-(CF_2 CF_2 - O)_r - (CF_2 O)_t -$ 、 $-(CF_2 CF_2 CF_2 CF_2 - O)_u$ 及び $-(CF_2 - CF_2 - O)_r - (CF(CF_3) - CF_2 - O)_s -$ のうちの 1 つ以上から選択され、式中、 r 、 s 、 t 及び u はそれぞれ 1 ~ 50 の整数である、請求項 7 に記載のフルオロケミカルウレタン。

【請求項 10】

$R^{不飽和}$ 基に対する $R^{P F P E}$ 基の当量比が 1 : 1 ~ 1 : 10 である、請求項 1 に記載の光硬化性組成物。

10

20

30

40

50

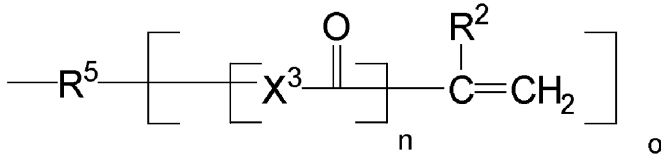
【請求項 1 1】

R¹ がアルキレン基、アリーレン基又はこれらの組み合わせであり、x + y の価数を有する、請求項 1 に記載の光硬化性組成物。

【請求項 1 2】

R^{不飽和} が、式

【化 1】



10

であり、式中、

X² は、- O -、- S - 又は - N R² - であり、

R² は、H 又は C₁ ~ C₄ アルキルであり、

R⁵ は、多価のアルキレン若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、該アルキレン基は 1 個以上のカテナリー酸素原子を場合により含有し、

n は、0 又は 1 であり、

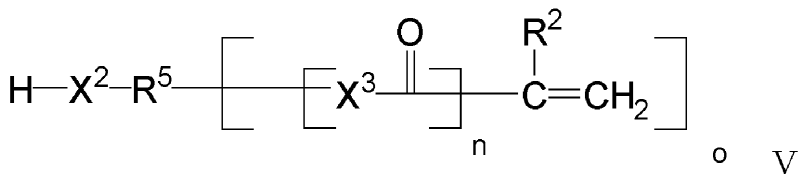
o は、1 ~ 5 である、請求項 1 に記載の光硬化性組成物。

【請求項 1 3】

20

R^{不飽和} が次の一般式の部分（メタ）アクリレート化ポリオールから誘導され、

【化 2】



式中、

X² は、- O -、- S - 又は - N R² - であり、

30

R² は、H 又は C₁ ~ C₄ アルキルであり、

R⁵ は、多価のアルキレン若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、該アルキレン基は 1 個以上のカテナリー酸素原子を場合により含有し、

n は、0 又は 1 であり、

o は、1 ~ 5 である、請求項 1 2 に記載の光硬化性組成物。

【請求項 1 4】

100 重量部の前記フォトレジスト成分を基準にして、5 ~ 40 重量部の量で熱硬化性樹脂を更に含む、請求項 1 に記載の光硬化性組成物。

【請求項 1 5】

a) 金属性ベース基材と、

40

b) フォトツールと、

c) その間に配置された請求項 1 に記載の光硬化性層の層と、を含む、多層物品。

【請求項 1 6】

a) プリント回路基板基材と、

b) フォトツールと、

c) その間に配置された請求項 1 に記載の光硬化性組成物の層と、を含む、多層物品。

【請求項 1 7】

前記光硬化性層が、光への曝露によって部分的に硬化されている、請求項 1 5 又は 1 6 に記載の多層物品。

【請求項 1 8】

50

前記フォツールの表面上に配置されるハードコートを含み、請求項 15 又は 16 に記載の多層物品。

【請求項 19】

3 M (商標) 610 テープに対して 100 g / インチ (約 39 g / cm) 未満の剥離値を有する、請求項 17 に記載の部分硬化組成物。

【請求項 20】

少なくとも 90° の静的な水接触角及び少なくとも 50° の静的なヘキサデカン接触角を有する、請求項 17 に記載の部分硬化組成物。

【請求項 21】

a) プリント回路基板基材と、

b) 前記基材の表面上の、請求項 1 に記載の組成物の硬化及び現像された層と、を含む、多層物品。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

プリント回路産業では、透明基材上に回路パターンを担持する写真マスク又はステンシルは、フォツールとして周知である。設計通りに制御した照射にフォトレジストを選択的に露光できるステンシルは、電気回路を表す複雑な複合画像を提供する。この画像は、技術の進展に伴ってより高い解像度及びより小さい PCB を得るために、互いに近接して離間する多数の細線及び接合部から構成されることが多い。プリント回路基板を製造するために使用される際、フォツールはフォトレジスト層上に表を下にして置かれ、フォツールを介してフォトレジストを光 (典型的には紫外線) に曝露することで密着印花が行われ、次いで露光されたフォトレジスト層からフォツールが分離される。この方法では、単一のフォツールを繰返し用いて複数の密着印花を製造することができる。

【0002】

フォツールを継続的に使用すると、フォツールの表面上に小さな引っ掻き傷及び摩耗が生じることがある。フォツールが置かれるフォトレジストは、通常、銅シート (又は他の蒸着銅基板) 上に積層されるので、フォツールが、あるフォトレジストから次のフォトレジストへと移動するときに、銅シートの小さなバリ又は荒い縁部が引っ掻き傷をつける場合がある。また、フォツールは、ほこり及び糸くずがないことを確認するために柔らかい布で拭かれることが多い。フォツールの表面が拭かれるときに、汚れの小さな粒子が引っ掻き傷をつける場合がある。通常の使用中のフォツールの表面上における一般的な損傷のために、フォツールを頻繁に検査して、線の連続性を確保しなければならない。フォツールの大きさ及び複雑さによって、このような顕微鏡検査に 2 ~ 3 時間かかる場合がある。

【0003】

理想的には、フォツールへのフォトレジストの付着を防止し、フォツールの汚染を最小限に抑えるため、露光したフォトレジストからフォツールをきれいに除去しなければならない。フォツールを保護する様々な手段が述べられている。

【0004】

フォツールは引っ掻きに弱く、フォツールの通常使用時に摩耗は深刻な問題であることから、フォツールを保護してフォツールを繰返し使用できるように、剥離性能を有する保護膜及びオーバーコートが多くの場合に使用される。例えば、画像を保護してフォトレジストからの滑らかな剥離を提供するために、様々な種類の感圧性接着剤でコーティングされたポリシロキサン膜が、フォツールの画像担持面に積層されている。しかしながら、積層プロセス及び最小限の保護に必要な厚さから、積層フィルムは光学的ひずみを生じる場合があり、要求される解像度が低い PCB にしか使用できない。更に、ポリシロキサン膜は、比較的軟質であり、したがって限定的な引っ掻き保護しか提供しない。

【0005】

液体組成物でフォツールの表面をコーティングすることによって、より薄くて硬い保

10

20

30

40

50

護コーティングを得ることができる。その後、薄い液体コーティングは、改善された耐引っ掻き性を有する所望の保護コートを生じるように硬化される。エポキシシラン及びアクリレートエステル（例えば、ポリウレタンアクリレート）は、その耐摩耗性のために保護ハードコーティングとして使用されている。しかしながら、これらの保護オーバーコートの多くは、限定的な剥離特性を有し、したがって追加のスリップ剤を使用しても、特に高粘度のソルダーマスクインク等の粘着性フォトレジスト材料が存在する場合に、フォトレジストの表面にくっつくことがある。

【 0 0 0 6 】

米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 0 8 7 3 3 号及び米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 2 7 7 0 2 号 (Q i u e t a l .) は、 (a) 1 種類以上のエポキシシラン化合物と、
(b) 1 種類以上のエポキシ官能化ペルフルオロポリエーテルアクリレートオリゴマーと、
(c) 光酸発生剤とを含む、フォトレジストからの持続的剥離性を改良するために低表面エネルギーのフォツツールに適用されるハードコート組成物について記載している。2 0 1 1 年 1 0 月 1 9 日に出版された出願者の同時係属出願である米国特許出願第 6 1 / 5 4 9 1 3 8 号は、フォツツールの保護及び剥離性能を得るための、 (a) エポキシシラン化合物と、 (b) 反応性シリコン添加剤と、 (c) 光酸発生剤とを含む、ハードコート組成物について記載している。

【 0 0 0 7 】

繰返し使用するためにフォトレジストからフォツツールをより容易に剥離するための別の方法は、低表面エネルギーのフォトレジストを有することであり、これはフォトレジストに低表面エネルギーの添加剤を使用することで実現できる。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

以上のことを考慮して、化学線への曝露により硬化され得る、及び高粘度ソルダーマスク等の粘着性材料が存在してもフォツツールから容易に剥離する、フォトレジスト組成物が必要であることが認められる。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本開示は、硬化性 (メタ) アクリロイル基を有するペルフルオロポリエーテルウレタン化合物を含む低表面エネルギーフォトレジスト組成物を提供する。この処方では、アクリレートベースのフォトレジスト組成物と配合したとき、フォトレジスト層上にフォツツールを添付し、フォトレジスト層をフォツツールと共に高輝度光に露光し、コポリマーを含むフォトレジスト層からフォツツールを容易に取り外し、露光したフォトレジストを標準状態でプリント回路基板等の最終製品に現像することによって、回路を製造することを可能とする。低表面エネルギーの保護ソルダーマスクは、水分からのプリント回路基板の保護及び撥液性を改良する場合がある。

【 0 0 1 0 】

「アクリロイル」は一般的な意味で用いられ、アクリル酸の誘導体だけでなくアミン、チオール及びアルコールのそれぞれの誘導体も意味する。

【 0 0 1 1 】

「 (メタ) アクリロイル」は、アクリロイル基及びメタクリロイル基の両方を包含する。即ち、エステル、チオエステル及びアミドの両方を含む。

【 0 0 1 2 】

「アルキル」は、1 ~ 約 2 8 個、好ましくは 1 ~ 1 2 個の炭素原子を有する直鎖状又は分枝鎖状、環式又は非環式の、飽和一価炭化水素を意味し、例えばメチル、エチル、1 - プロピル、2 - プロピル、ペンチル等である。

【 0 0 1 3 】

「アルキレン」は、1 ~ 約 1 2 個の炭素原子を有する直鎖状の飽和した二価の炭化水素、又は 3 ~ 約 1 2 個の炭素原子を有する分岐鎖状の飽和した二価の炭化水素ラジカルを意

10

20

30

40

50

味し、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、2 - メチルプロピレン、ペンチレン、ヘキシレン等である。

【0014】

「ヘテロアルキル」は、未置換及び置換アルキル基の両方と共に、独立してS、P、Si、O及びNから選択される1個以上のヘテロ原子を有する直鎖状、分枝状及び環状のアルキル基の両方を含む。別途記載のない限り、ヘテロアルキル基は、典型的には、1～20個の炭素原子を含有する。「ヘテロアルキル」は、以下に記載の「1個以上のS、N、O、P又はSi原子を含有するヒドロカルビル」の部分集合である。本明細書で使用する
10
とき、「ヘテロアルキル」の例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、3, 6 - ジオキサヘプチル、3 - (トリメチルシリル) - プロピル、4 - ジメチルアミノブチル及びこれらに類するものが挙げられるが、これらに限定されない。別途記載のない限り、ヘテロアルキル基は、一価であっても多価であってもよく、すなわち、一価ヘテロアルキルであっても多価ヘテロアルキレンであってもよい。

【0015】

「アリール」は、6～18個の環原子を含有する芳香族基であり、任意の縮合環を含有してもよく、これは、飽和であっても、不飽和であっても、芳香族であってもよい。アリール基の例としては、フェニル、ナフチル、ビフェニル、フェナントリル、及びアントラシルが挙げられる。ヘテロアリールは、窒素、酸素、又は硫黄等の1～3個のヘテロ原子を含有するアリールであり、縮合環を含有してもよい。ヘテロアリール基のいくつかの例は、ピリジル、フラニル、ピロリル、チエニル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、インドリル、ベンゾフラニル、及びベンゾチアゾリルである。別途記載のない限り、
20
アリール及びヘテロアリール基は、一価であっても多価であってもよく、すなわち、一価アリールであっても多価アリーレンであってもよい。

【0016】

「(ヘテロ)ヒドロカルビル」は、ヒドロカルビルアルキル及びアリール基、並びにヘテロヒドロカルビルヘテロアルキル及びヘテロアリール基を含み、後者は、エーテル又はアミノ基等の1個以上のカテナリー酸素ヘテロ原子を含む。ヘテロヒドロカルビルは、所望により、エステル、アミド、尿素、ウレタン、及びカーボネート官能基等の1つ以上のカテナリー(鎖内)官能基を含有してもよい。別途記載のない限り、非高分子(ヘテロ)ヒドロカルビル基は、典型的に、1～60個の炭素原子を含有する。このようなヘテロヒ
30
ドロカルビルのいくつかの例には、本明細書で使用するときに、上記「アルキル」、「ヘテロアルキル」、「アリール」、及び「ヘテロアリール」について記載したものに加えて、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、4 - ジフェニルアミノブチル、2 - (2' - フェノキシエトキシ)エチル、3, 6 - ジオキサヘプチル、3, 6 - ジオキサヘキシル - 6 - フェニルが挙げられるが、これらに限定されない。

【0017】

「ポリイソシアネート」は、多価有機基に結合している平均して1個超の、好ましくは2個以上の、イソシアネート基、即ち - NCO、を有する化合物を意味し、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、ビウレット及びヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート等である。
40

【0018】

「残基」は、反応後に残る最初の有機分子の一部を意味する。例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートのようなポリイソシアネートの残基は、 $-C_6H_{12}-$ である。

【0019】

「ペルフルオロアルキル」は、アルキルラジカルの水素原子の全て又は本質的に全てがフッ素原子で置き換えられ、炭素原子の数が1～約12であることを除いて「アルキル」として上記で与えられた意味を本質的に有し、例えばペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、ペルフルオロオクチル等である。

【0020】

「ペルフルオロアルキレン」は、アルキレンラジカルの水素原子の全て又は本質的に全

10

20

30

40

50

てがフッ素原子によって置換されていることを除いて、本質的に「アルキレン」の意味を有し、例えばペルフルオロプロピレン、ペルフルオロブチレン、ペルフルオロオクチレン等である。

【0021】

「ペルフルオロオキシアルキル」は、オキシアルキルラジカルの水素原子の全て又は本質的に全てがフッ素原子で置き換えられ、炭素原子の数が3～約100個であることを除いて、「オキシアルキル」の意味を本質的に有し、例えば、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_s\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 等であり、ここでsは、(例えば)約1～約50である。

10

【0022】

「ペルフルオロオキシアルキレン」は、オキシアルキレンラジカルの水素原子の全て又は本質的に全てがフッ素原子で置き換えられ、ペルフルオロオキシアルキレン単位の炭素原子の数が1～10個であり、ペルフルオロポリエーテル炭素原子の総数が5～約100個であることを除いて、「オキシアルキレン」の意味を本質的に有し、例えば、ペルフルオロオキシアルキレン単位は、 $-\text{CF}_2\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{[CF}_2-\text{O]}_r-$ 、 $-\text{[CF}_2-\text{CF}_2-\text{O]}_r-$ 、 $-\text{[CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O]}_r-$ 又はこれらの組み合わせ、 $-\text{[CF}_2-\text{CF}_2-\text{O]}_r-\text{[CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O]}_s-$ から選択され、ここでr及びsは(例えば)1～50の整数である。

20

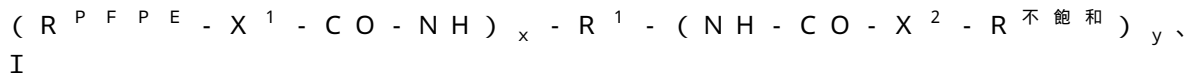
【発明を実施するための形態】

【0023】

本開示は、

a) フォトレジスト成分と、

b) 次式のペルフルオロポリエーテル化合物：



(式中、

R^{PFPE} はペルフルオロポリエーテル含有基を表し、

X^1 及び X^2 は、独立して、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、又は $-\text{NR}^2-$ であり、ここで R^2 は、
H 又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルであり、

30

R^1 は、 $x + y$ の価数を有するポリイソシアネートの残基であり、

$\text{R}^{\text{不飽和}}$ は、エチレン性不飽和重合性基を含有する部分であり、

下付き文字 x 及び y はそれぞれ独立して1～6である)と、

c) 光開始剤と、を含む、光硬化性組成物を提供する。

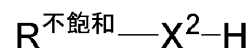
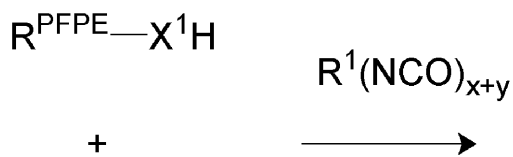
【0024】

式Iのペルフルオロポリエーテル化合物は、下のスキームに示すように、2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートと、1) 求核性イソシアネート反応性官能基を有するペルフルオロポリエーテル化合物、及び2) 求核性イソシアネート反応性官能基を有するエチレン性不飽和化合物との反応によって調製されてもよい：

40

【0025】

【化1】

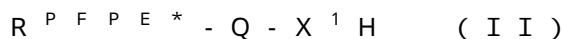


【0026】

式Iのペルフルオロポリエーテル化合物は、一部には、ポリイソシアネート化合物と、

50

一官能性ペルフルオロポリエーテル基、及び少なくとも1つの求核性イソシアネート反応性官能基を有する少なくとも1つの求核性ペルフルオロポリエーテル化合物との反応生成物を含む。このような化合物には、式：



のものが挙げられ、式中、

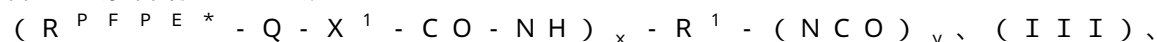
$R^{P F P E *}$ は、式 I の $R^{P F P E}$ 基の一価のペルフルオロポリエーテル基であり、

Q は、二価のアルキレン基であり、このアルキレンは場合により1個以上のカテナリー（鎖中）窒素又は酸素原子を含有し、場合により1個以上のスルホンアミド、カルボキシアミド、又はカルボキシ官能基を含有し、好ましくは、Q は、 $-CH_2-$ 、 $C(O)NR^2CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2OCH_2CH_2-$ 、 $-CF_2OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 及び $-CH_2OCH_2CH_2-$ から選択され、

$X^1 H$ は、イソシアネート反応性基であり、式中 X^1 は、 $-O-$ 、 $-NR^2-$ 、又は $-S-$ から選択され、ここで R^2 は、H 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルである。

【0027】

式 I 及び II について、求核性ペルフルオロポリエーテル化合物 (II) と、ポリイソシアネートのイソシアネート基との間の反応により、次式の尿素、チオ尿素又はウレタン結合フッ素含有基が生成する：



式中、 X^1 は、 $-O-$ 、 $-NR^2-$ 、又は $-S-$ から選択され、ここで R^2 は、H 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、 x は 1 ~ 6 であり、 $(x+y)$ は出発ポリイソシアネートのイソシアネート基の数である。このような反応の1つは式 III に示され、追加のイソシアネート基との反応が想到される。

【0028】

式 I ~ III のペルフルオロポリエーテル基は、直鎖、若しくは分枝鎖又はペルフルオロオキシアルキレン基若しくはペルフルオロオキシアルキル基又はこれらのいかなる組み合わせも含有することができる。ペルフルオロポリエーテル基は、一価であり、全フッ素化された基が一般に好ましいが、水素又はその他のハロゲン原子も、炭素2個毎に対していずれかの1個以下の原子が存在するという条件で、置換基として存在し得る。

【0029】

いずれかのペルフルオロポリエーテル基は、少なくとも約40重量%のフッ素、より好ましくは少なくとも約50重量%のフッ素を含有することが更に好ましい。一価の $R^{P F P E *}$ 基の末端部分は一般的に全フッ素化されており、好ましくは、少なくとも3個のフッ素原子を含有し、例えば、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $(CF_3)_2N-$ 、 $(CF_3)_2CF-$ 、 SF_5CF_2- である。一般的に、 $R^{P F P E *}$ 基は、少なくとも500、好ましくは少なくとも800の平均 M_w を有する。

【0030】

有用なペルフルオロポリエーテル基は次式に対応し：



式中、 R_f^1 はペルフルオロアルキル基を表し、 R_f^2 は $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキレンオキシ基又はその混合物を表し、 R_f^3 はペルフルオロアルキレン基を表し、 q は 0 ~ 1 である。

【0031】

典型的な一価のペルフルオロアルキル基 R_f^1 は、 $CF_3-CF_2-CF_2-$ であり、典型的な二価のペルフルオロアルキレン R_f^3 は、 $-CF_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-$ 又は $-CF(CF_3)CF_2-$ である。ペルフルオロアルキレンオキシ基 R_f^2 の例としては、 $-CF_2-CF_2-O-$ 、 $-CF(CF_3)-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-CF_2(CF_3)-O-$ 、 $-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-$ 、 $-CF(CF_3)-O-$ 、及び $-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ が挙げられる。

【0032】

ペルフルオロアルキレンオキシ基 R_f^2 は、同一のペルフルオロオキシアルキレン単位

、又は異なるペルフルオロオキシアルキレン単位の混合物を含んでもよい。ペルフルオロオキシアルキレン基が、異なるペルフルオロアルキレンオキシ単位からなる場合、それらは、ランダム構成、交互構成で存在することができ、又はブロックとして存在することができる。全フッ素化ポリ(オキシアルキレン)基の代表例としては、 $-[CF_2-O]_r-$ 、 $-[CF_2-CF_2-O]_r-$ 、 $-[CF(CF_3)-CF_2-O]_s-$ 、 $-[CF_2CF_2-O]_r-[CF_2O]_t-$ 、 $-[CF_2CF_2CF_2CF_2-O]_u-$ 、及び $-[CF_2-CF_2-O]_r-[CF(CF_3)-CF_2-O]_s-$ が挙げられ、式中、 r 、 s 、 t 及び u はそれぞれ、1～50、好ましくは2～25の整数である。式(I V)に対応する好ましいペルフルオロオキシアルキル基は、 $CF_3-CF_2-CF_2-O-[CF(CF_3)-CF_2O]_s-CF(CF_3)CF_2-$ であり、式中、 s は2～25の整数である。

10

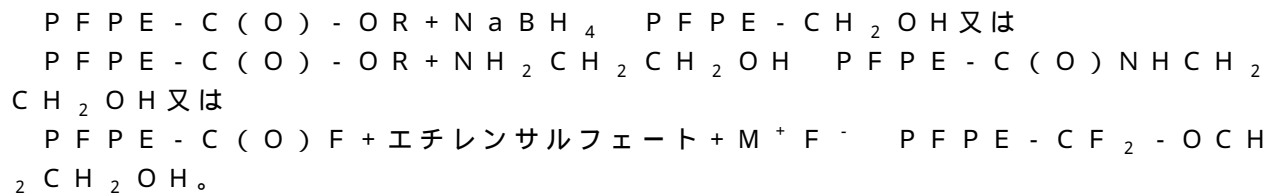
【0033】

ペルフルオロオキシアルキル及びペルフルオロオキシアルキレン化合物は、末端フッ化カルボニル基をもたらし、ヘキサフルオロプロピレンオキシドのオリゴマー化により、得ることができる。このフッ化カルボニルを、当業者に周知の反応によって、酸、エステル、ヨウ化物又はアルコールに変換してもよい。次に、フッ化カルボニル又はそれらから誘導される酸、エステル若しくはアルコールを更に反応させて、既知の手順に従って、所望のイソシアネート反応性基を導入してもよい。

【0034】

例えば、酸、酸フッ化物又はエステルを、好適なイソシアネート反応性官能基となり得る $-CH_2-OH$ 基に還元することができ(例えば、 $LiAlH_4$ 、 $NaBH_4$ を用いて)、又はヒドロキシル基を更に別のイソシアネート反応性基に変換するか又はエチレンオキシド単位で延長してもよい：

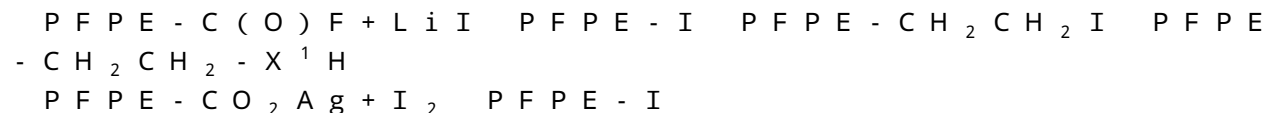
20



【0035】

酸、酸フッ化物又はエステルをヨウ化物に変換してもよく、ヨウ化物はエチレン等のオレフィンと反応して $-CH_2CH_2-I$ を生成し、それが文献で周知のように求核置換によってイソシアネート反応性官能基に変換されてもよい：

30



【0036】

式I～IVに関して、一官能性ペルフルオロポリエーテル化合物としては、モノアルコール、モノメルカプタン及びモノアミンが挙げられる。有用なフルオロケミカル一官能性化合物の代表的な例としては、 $C_4F_9OC_2F_4OCF_2CH_2OCH_2CH_2OH$ ； $C_4F_9OC_2F_4OCF_2CF_2OCH_2CH_2OH$ ； $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_{1\sim36}CF(CF_3)C(O)N(H)CH_2CH_2OH$ ； $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_{1\sim36}CF(CF_3)CH_2OH$ ； $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_{1\sim36}CF(CF_3)C(O)N(H)CH_2CH_2NHCH_3$ ； $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_{1\sim36}CF(CF_3)C(O)N(H)CH_2CH_2OC(O)CH_2SH$ ； $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_{1\sim36}CF(CF_3)C(O)N(H)CH_2CH_2OC(O)CH_2CH_2SH$ 等、及びこれらの混合物が挙げられる。所望される場合には、他のイソシアネート反応性官能基が、記載されたものの代わりに使用されてもよい。

40

【0037】

式Iのペルフルオロポリエーテル化合物は、一部には、ポリイソシアネート化合物と、

50

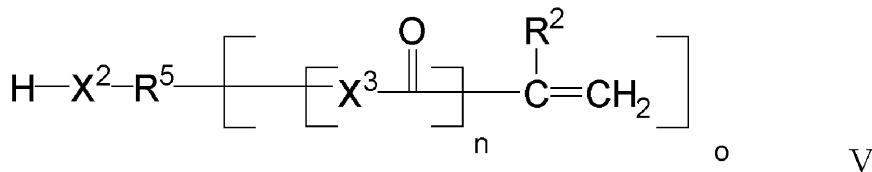
分子 1 つ当たり少なくとも 1 つの一級又は二級の求核性イソシアネート反応性官能基、及び少なくとも 1 つのエチレン性不飽和のフリーラジカル重合可能な基、例えばビニル、アリル及び（メタ）アクリロイル基を有する、少なくとも 1 つの求核性エチレン性不飽和化合物との反応生成物を含む。好ましい実施形態では、エチレン性不飽和基は（メタ）アクリロイルであり、例えば（メタ）アクリレート（メタ）チオアクリレート及び（メタ）アクリルアミド基である。

【 0 0 3 8 】

エチレン性不飽和化合物は、一般式：

【 0 0 3 9 】

【 化 2 】



のものであり、式中、

X^2 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{NR}^2-$ であり、

R^2 は、 H 又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルであり、

R^5 は、多価のアルキレン若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、このアルキレン基は 1 個以上のカテナリー酸素原子を場合により含有し、

n は、0 又は 1 であり、

o は、1 ~ 5 である。

【 0 0 4 0 】

好ましくはエチレン性不飽和化合物のエチレン性不飽和基は、（メタ）アクリロイル基、例えば（メタ）アクリレート、（メタ）チオアクリレート及び（メタ）アクリルアミドである。これを式 V に図示し、式中 $n = 1$ である。エチレン性不飽和基がアクリレート基である、「求核性（メタ）アクリレート化合物」が最も好ましい。

【 0 0 4 1 】

有用な求核性（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、（a）モノ（メタ）アクリレート含有化合物、例えば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート 1, 3 - ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1, 4 - ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールモノ（メタ）アクリレート、アルコキシル化脂肪族モノ（メタ）アクリレート、シクロヘキサジメタノールモノ（メタ）アクリレート、アルコキシル化ヘキサジオールモノ（メタ）アクリレート、アルコキシル化ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシビバレート（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシビバレートモノ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシル化ビスフェノール - A モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシビバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、プロポキシル化ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート；（b）多アクリロイル含有化合物、例えばグリセロールジ（メタ）アクリレート、エトキシル化トリ（メタ）アクリレート（例えば、エトキシル化トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、プロポキシル化ジ（メタ）アクリレート（例えば、プロポキシル化（3）グリセリルジ（メタ）アクリレート、プロポキシル化（5, 5）グリセリルジ（メタ）アクリレート、プロポキシル化（3）トリメチロールプロパ

10

20

30

40

50

ンジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化(6)トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート)、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、更に多官能性の(メタ)アクリル含有化合物、例えばジ-トリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、及びジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートからなる群から選択される(メタ)アクリレート化合物が挙げられる。

【0042】

このような化合物は、例えば、Sartomer Company (Exton, Pennsylvania)、UCB Chemicals Corporation (Smyrna, Georgia)、及びAldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin)等の供給業者から広く入手可能である。追加的な有用なアクリレート材料としては、ジヒドロキシヒダントイン部分含有ポリアクリレート、例えば米国特許第4,262,072号(Wendling et al.)に記載のものが挙げられる。

【0043】

代表的な求核性(メタ)アクリロイル化合物に関して、対応する(メタ)アクリルアミド及び(メタ)チオアクリレートを使用してもよいことが理解されるであろう。

【0044】

求核性(メタ)アクリロイル化合物(部分(メタ)アクリレート化ポリオール)の調製に有用なポリオールとしては、約2~約18個の炭素原子及び2~5個、好ましくは2~4個のヒドロキシル基を有する、脂肪族、脂環式、又はアルカノール置換アレーンポリオール、又はこれらの混合物が挙げられる。

【0045】

有用な(メタ)アクリレート化ポリオールの例としては、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-1,6-ヘキサジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、キニトール、マニトール、ソルビトール、ジエチレングリコール(diethylene glycol)、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、2-エチル-1,3-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ベンゼンジメタノール、及びポリアルコキシ化ビスフェノールA誘導体のモノ又はポリ(メタ)アクリロイル誘導体が挙げられ、ただし、ポリイソシアネートのイソシアネート基と反応するために少なくとも1つの遊離ヒドロキシル基が存在することを条件とする。

【0046】

本発明のフルオロケミカル化合物の調製において有用であるポリイソシアネート化合物は、多価の脂肪族、脂環式、又は芳香族部分；又はビウレット、イソシアヌレート、若しくはウレトジオン、又はこれらの混合物に結合する多価の脂肪族、脂環式、又は芳香族部分を含み得る、多価の有機基(R^1)に結合するイソシアネートラジカルを含有する。好ましい多官能性イソシアネート化合物は、平均で少なくとも2つのイソシアネート(-NCO)ラジカルを含有する。少なくとも2つの-NCOラジカルを含有する化合物は、好ましくは、-NCOラジカルが結合する、二価又は三価の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、又は芳香族基を含む。脂肪族の二価又は三価の基が好ましい。

【0047】

適したポリイソシアネート化合物の代表的な例としては、本明細書で定義したポリイソシアネート化合物の、イソシアネート官能性誘導体が挙げられる。誘導体の例には、イソシアネート化合物の、尿素、ビウレット、アロファネート、二量体及び三量体(ウレトジオン及びイソシアヌレート等)、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、又は芳香族ポリイソ

シアネートのようなあらゆる適した有機ポリイソシアネートが、単独であるいは2種以上の混合物として用いられてもよい。

【0048】

脂肪族ポリイソシアネート化合物は一般に芳香族化合物よりも、よりよい光安定性を提供する。一方で、芳香族ポリイソシアネート化合物は一般的に、脂肪族ポリイソシアネート化合物よりも経済的であり、求核性物質に対する反応性に富む。好適な芳香族ポリイソシアネート化合物としては、2,4-トルエンジイソシアネート(TDI)、2,6-トルエンジイソシアネート、TDIとトリメチロールプロパンとの付加体(Bayer Corporation (Pittsburgh, PA)からDesmodur(商標)CBとして入手可能)、TDIのイソシアヌレートトリマー(Bayer Corporation (Pittsburgh, PA)からDesmodur(商標)ILとして入手可能)、ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート(MDI)、ジフェニルメタン2,4'-ジイソシアネート、1,5-ジイソシアナト-ナフタレン、1,4-フェニレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1-メトキシ-2,4-フェニレンジイソシアネート、1-クロロフェニル-2,4-ジイソシアネート、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0049】

有用な脂環式ポリイソシアネート化合物の例としては、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H₁₂MDI、Bayer Corporation (Pittsburgh, PA)から入手可能なDesmodur(商標)として市販)、4,4'-イソプロピル-ビス(シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、シクロブタン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン1,4-ジイソシアネート(CHDI)、1,4-シクロヘキサンビス(メチレンイソシアネート)(BDI)、ダイマー酸ジイソシアネート(Bayerから入手可能)、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(H₆XDI)、3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0050】

有用な脂肪族ポリイソシアネート化合物の例には、テトラメチレン1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート(HDI)、オクタメチレン1,8-ジイソシアネート、1,12-ジイソシアナトドデカン、2,2,4-トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアネート(TMDI)、2-メチル-1,5-ペンタメチレンジイソシアネート、ジイソシアネート二量体、ヘキサメチレンジイソシアネートの尿素、ヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート(HDI)のビウレット(Bayer Corporation (Pittsburgh, PA)からのDesmodur(商標)N-100及びN-3200)、HDIのイソシアヌレート(Bayer Corporation (Pittsburgh, PA)からDesmodur(商標)N-3300及びDesmodur(商標)N-3600として入手可能)、HDIのイソシアヌレートとHDIのウレトジオンのブレンド(Bayer Corporation (Pittsburgh, PA)からDesmodure(商標)N-3400として入手可能)、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

30

40

【0051】

有用な芳香脂肪族ポリイソシアネートの例としては、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート(m-TMXDI)、p-テトラメチルキシリレンジイソシアネート(p-TMXDI)、1,4-キシリレンジイソシアネート(XDI)、1,3-キシリレンジイソシアネート、p-(1-イソシアナトエチル)フェニルイソシアネート、m-(3-イソシアナトブチル)フェニルイソシアネート、4-(2-イソシアナトシクロヘキシル-メチル)フェニルイソシアネート、及びこれらの混合物からなる群から選択されるもの

50

が挙げられるが、これらに限定されない。

【0052】

好ましいポリイソシアネートとしては、一般的に、テトラメチレン1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート(HDI)、オクタメチレン1,8-ジイソシアネート、1,12-ジイソシアナトドデカン、ヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート(HDI)のビウレット(Bayer Corporation (Pittsburgh, PA)からのDesmodur (商標)N-100及びN-3200)、HDIのイソシアヌレート(Bayer Corporation (Pittsburgh, PA)からDesmodur (商標)N-3300及びDesmodur (商標)N-3600として入手可能)、HDIのイソシアヌレートとHDIのウレトジオンのブレンド(Bayer Corporation (Pittsburgh, PA)からDesmodur (商標)N-3400として入手可能)等、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0053】

一般に、ポリイソシアネート、求核性ペルフルオロポリエーテル化合物II、求核性シラン化合物、及び溶媒が、乾いた反応容器に窒素下で装填され、触媒の装填に続いて溶液が形成される。反応混合物は、十分に混合しながら、ある温度で、反応が生じるのに十分な時間、加熱される。求核性ペルフルオロポリエーテル化合物及び求核性エチレン性不飽和化合物は、任意の添加順序で、又は同時に、使用してもよい。反応の進行は、IRで約2100 cm⁻¹のイソシアネートピークの反応溶液からの消失を観測することによって判断できる。

20

【0054】

反応条件(例えば、使用される反応温度及び/又はポリイソシアネート)によって、イソシアネートとの縮合反応を達成するために、反応混合物の約0.5重量%までの濃度の触媒を使用してもよいが、典型的には約0.00005~約0.5重量%が使用されてよく、0.02~0.1重量%が好ましい。一般に、求核基がアミン基の場合、触媒は不要である。

【0055】

好適な触媒としては、三級アミン及びスズ化合物が挙げられるが、これらに限定されない。有用なスズ化合物の例としては、オクチル酸スズ、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジ-2-エチルヘキサノエート、及びジブチルスズオキシド等の、スズII及びスズIV塩が挙げられる。有用な三級アミン化合物の例としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエチレンジアミン、トリプロピルアミン、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル、モルホリン化合物、例えばエチルモルホリン、及び2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル、1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン(DABCO、ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee)のアルドリッチ・ケミカル社(Aldrich Chemical Co.))、及び1,8-ジアザビスクロ[5.4.0.]ウンデカ-7-エン(DBU、ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee)のアルドリッチ・ケミカル社(Aldrich Chemical Co.))が挙げられる。スズ化合物が好ましい。酸触媒が用いられる場合、生成物から除去されるか、反応後に中和されるのが好ましい。触媒の存在は、接触角性能に悪影響を及ぼす場合があることが判明している。

30

40

【0056】

求核性ペルフルオロポリエーテル化合物R^{P F P E}-X¹H(II)は、利用可能な全イソシアネート官能基の1~約50%モル当量の量、好ましくは利用可能な全イソシアネート官能基の5~約30%モル当量の量で使用される。求核性不飽和化合物は、利用可能な全イソシアネート官能基の99~約50%モル当量の量、好ましくは利用可能な全イソシアネート官能基の55~約95%モル当量の量で使用されてもよい。R^{不飽和}基に対するR^{P F P E}基の当量比は1:1~1:10である。

【0057】

50

光硬化性組成物は、一般的に、100重量部のフォトレジスト成分に対して、0.1～5重量部の式Iのペルフルオロポリエーテルシラン化合物を含む。好ましくは、リソグラフィプロセスにおいてフォツールの剥離性を改良するために達成される低表面エネルギー、及び永久的なトップソルダー保護コーティングのための最終的な撥水性及び撥油性を除いて、現在の用途でフォトレジストとして要求される機能及び特性に影響しないよう、添加するペルフルオロポリエーテル化合物は最小限に抑えられる。

【0058】

フォトレジスト組成物は、半導体リソグラフィの技術分野において周知であり、参照により本明細書に援用される、DeForest, Photoresist Materials and Processes, McGraw-Hill Book Company, New York, Chapter 2, 1975、及びMoreau, Semiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials, Plenum Press, New York, Chapters 2 and 4, 1988を含む多数の出版物において記載されている。

10

【0059】

有用なフォトレジストはまた、放射線に暴露されると塩基性現像液に可溶性となるポリマーを含むポジ型フォトレジスト、及び放射線に暴露されると架橋して不溶性となるネガ型フォトレジストを包含することができる。様々な感光性ポリマーをフォトレジストに使用することができる。例としては、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、及びアクリル酸のコポリマー、スチレンと無水マレイン酸イソブチルエステルとのコポリマー等が挙げられるが、これらに限定されない。フォトレジストの厚さは、典型的には約1μm～約50μmである。次いで、フォトレジストをマスク又はフォツールを介して紫外線等に露光して、レジストの露光部分を架橋させる。その後、フォトレジストの露光されていない部分を、所望のパターンが得られるまで適切な溶媒で現像する。ネガ型フォトレジストに関しては、露光された部分が架橋され、次いで、フォトレジストの露光されていない部分が適切な溶媒で現像される。リソグラフィプロセスでパターンの生成にフォツールを使用する全てのフォトレジストは、フォトレジストからフォツールを剥離する必要がある。

20

【0060】

代表的なネガ型フォトレジストとしては、UVN 30 (Rohm and Hass Electronic Materialsより入手可能)、並びにNR9-1000P及びNR9-3000PY (Futurrex, Franklin, N.J.より入手可能)のようなFUTURREXネガ型フォトレジストが挙げられる。

30

【0061】

好適なポジティブワーキングフォトレジストは、典型的に、2つのコンポーネント、すなわち、感光性化合物及びフィルム形成ポリマーを含有する。感光性化合物は、放射線への曝露時に光化学的変質を受ける。放射線への曝露時に鎖の切断を受けるポリマーを用いる単一コンポーネント系が知られている。2コンポーネントフォトレジスト系において典型的に用いられる感光性化合物は、o-キノンジアジドスルホン酸、特にナフトキノンジアジドのスルホン酸エステルから形成されたエステルである。これらのエステルは、当該技術分野において周知であり、DeForest (上記を参照)の47～55ページ、及びMoreau (上記を参照)の34～52ページに記載されている。感光性化合物及びかかる化合物を製造するために使用される方法は、米国特許第3,046,110号、同第3,046,112号、同第3,046,119号、同第3,046,121号、同第3,106,465号、同第4,596,763号、及び同第4,588,670号において開示され、全て参照により本明細書に援用される。代表的なポジ型フォトレジストとしては、UV5フォトレジスト及びShipley 1813フォトレジスト (いずれもRohm and Hass Electronic Materials, Marlborough, Mass.より入手可能)が挙げられる。

40

50

【0062】

ポジティブワーキングフォトレジスト、例えば、*o*-キノンジアジドと併せて最も頻繁に用いられるポリマーは、ノボラック樹脂として知られるアルカリ可溶性フェノールホルムアルデヒド樹脂である。このようなポリマーを含有するフォトレジスト組成物は、米国特許第4,377,631号及び同第4,404,272号に記載されている。米国特許第3,869,292号に開示される通り、感光性化合物と併せて利用されるポリマーの別のクラスは、ビニルフェノールのホモポリマー及びコポリマーである。本発明のプロセスは、ビニルフェノール含有フォトレジスト組成物等のポジティブワーキングフォトレジスト組成物の精製に特に有用である。

【0063】

ネガティブワーキングレジスト組成物も、本発明に従って精製することができ、当該技術分野において周知である。かかるフォトレジスト組成物は、典型的に、放射線への曝露時にランダム架橋を受け、それによって溶解度の異なる領域を形成する。このようなレジストは、多くの場合、ポリマー及び光開始剤を含む。ネガティブワーキングフォトレジストの1つのクラスは、例えば、*R. F. Kelly, Proc. Second Kodak Semin. Micro Miniaturization, Kodak Publication P-89, 1966, p. 31*により開示されるように、ケイ皮酸ポリビニルを含む。他のネガティブワーキングフォトレジストは、米国特許第2,716,102号に開示されるケイ皮酸ポリビニルアセテート、米国特許第2,940,853号に開示されるアジド環化ゴム、米国特許第3,149,975号に開示されるポリメチルメ
20
タクリレート/テトラアクリレート、米国特許第4,180,404号に開示されるポリイミド-メチルメタクリレート、及び米国特許第4,148,655号に開示されるポリビニルフェノールアジドを含む。

【0064】

本発明の目的で、フォトレジストの別のクラスは、米国特許第5,034,304号(*Feeley*、欧州特許出願第0 232 972号)に開示されるポジティブ及びネガティブ酸硬化レジストである。これらのフォトレジストは、酸硬化ポリマー及びハロゲン化、有機、光酸生成化合物を含む。

【0065】

特殊なフォトレジストは、プリント配線板の永久保護コーティングとして使用されるソルダーレジストである。永久絶縁としてのソルダーレジストは、良好な硬さ、接着力、及び長寿命に加えて、耐湿性、耐エレクトロケミカルマイグレーション性、耐熱衝撃性、耐熱性、及び耐化学性を必要とすることから、組成物は通常、熱硬化性成分及び光硬化性成分の両方を含み、それに対応して厳しい硬化条件を必要とし、その結果剥離への粘着性が最も高いフォツツール用フォトレジストの1つが得られることがある。ソルダーレジストとしては、米国特許第4,888,269号(*Sato et al.*)、同第4,902,726号(*Hayashi et al.*)、同第5,009,982号(*Kamayachi et al.*)、同第5,055,378号(*Miyamura et al.*)、同第5,061,744号(*Ogitani et al.*)、同第5,753,722号(*Itokawa et al.*)、同第5,948,514号(*Komori et al.*)、及び同第7,601,228号(*Nishina et al.*)
30
40
に開示されるものが挙げられ、それぞれ参照により本明細書に援用される。特に興味深いのは、米国特許第5,770,347号(*Saitoh et al.*)、同第5,753,722号(*Itokawa et al.*)、及び同第5,948,514号(*Komori et al.*)に開示される光硬化性及び熱硬化性組成物であり、照射後にフォツツールからきれいにかつ容易に取り外されるフォトレジストを製造するために、シリコーン-ポリエーテルブロックコポリマーが配合され得る。ソルダーレジストは、例えば、太陽インキ製造株式会社から市販されている。

【0066】

必要に応じて、フォトレジスト組成物の光硬化性組成物は、特にソルダーマスクがより

10

20

30

40

50

良好な接着力を有する、より強靱なコーティングを提供するために、熱硬化性樹脂を更に含んでもよい。熱硬化性樹脂は、アミノ樹脂、シクロカーボネート化合物、ブロックイソシアネート、及びエポキシ樹脂の中から選択される１種類以上の部材を含み得る。

【００６７】

有用なアミノ樹脂としては、例えば、メチル化メラミン樹脂、例えば、Sanwa Chemicals Co., Ltd. の商標名 NIKALAC MW-30、NIKALAC MW-30M、NIKALAC MW-22、NIKALAC MW-22A、NIKALAC MS-11、及び NIKALAC MX-750 で市販されている製品、並びに Mitsui-Cytec LTD. の商標名 Cymel 300、Cymel 301、及び Cymel 350 で市販されている製品；混合アルキル化メラミン樹脂、例えば、Sanwa Chemicals Co., Ltd. の商標名 NIKALAC MX-40 及び NIKALAC MX-470 で市販されている製品、並びに Mitsui-Cytec LTD. の商標名 Cymel 238、Cymel 235、及び Cymel 232 で市販されている製品；イミノ基型メラミン樹脂、例えば、Mitsui-Cytec LTD. の商標名 Cymel 325、Cymel 327、及び Cymel XV-514 で市販されている製品；ベンゾグアナミン型アミノ樹脂、例えば、Sanwa Chemicals Co., Ltd. の商標名 NIKALAC BL-60 及び NIKALAC BX-4000 で市販されている製品；尿素型アミノ樹脂、例えば、Sanwa Chemicals Co., Ltd. の商標名 NIKALAC MX-121 及び NIKALAC MX-201 で市販されている製品；エチレン性不飽和結合を有するメラミン樹脂、例えば、Sanwa Chemicals Co., Ltd. の商標名 NIKALAC MX-302 で市販されている製品、及びこれらのアミノ樹脂と N-メチロール（メタ）アクリルアミドとの反応生成物が挙げられる。これらのアミノ樹脂では、アミノ基（ $-NH_2$ ）の活性水素原子のそれぞれに結合したホルムアルデヒドの平均量は、適切には 65% 以上、好ましくは 80% 以上である。この平均量が 65% 未満の場合、組成物の現像性は、所与のアミノ樹脂の自己縮合のために過度に低くなるであろう。アミノ基とホルムアルデヒドとの反応により形成されるメチロール基に生じる平均アルキル化度は、適正には 70% 以上、好ましくは 90% 以上である。この平均アルキル化度が 70% 未満の場合、硬化反応が進む傾向があり、乾燥工程中に熱カブリが生じる傾向があるため、塗膜の良好な現像性が得られないであろう。上記の必要条件を満たし、多数の架橋点を有し、より完全な特性を塗膜に付与するアミノ樹脂としては、例えば、NIKALAC MW-30、NIKALAC MW-30M、NIKALAC MW-22、NIKALAC MW-22A、NIKALAC MX-40、NIKALAC MX-301、Cymel 300、Cymel 301、及びメラミン樹脂と N-メチロール（メタ）アクリルアミドとの反応生成物が挙げられる。

【００６８】

エポキシ樹脂上で二酸化炭素ガスの反応により得られる化合物は、上記のシクロカーボネート化合物の中に含まれる。上記のエポキシ樹脂としては、周知のエポキシ化合物、例えば、ビスフェノール A 型、水素化ビスフェノール A 型、ビスフェノール F 型、ビスフェノール S 型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、ビスフェノール A 系ノボラック型、ピフェノール型、及びビキシレノール型のグリシジルエーテル；トリグリシジルイソシアヌレート；並びにグリシジルアミン、例えば、N, N, N', N'-テトラグリシジルメタキシレンジアミン及び N, N, N', N'-テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサンが挙げられる。上記のエポキシ樹脂の中でも、ビキシレノールジグリシジルエーテル及びトリグリシジルイソシアヌレート等の粉末状エポキシ樹脂は、塗膜の現像性及び不粘着性指触の観点から望ましいことが分かっている。これらのエポキシ樹脂から生成されるシクロカーボネート化合物は、単独で、又は 2 つ以上の部材の混合物の形態のいずれかで使用され得る。

【００６９】

上記のブロックイソシアネートとしては、例えば、周知のジイソシアネート、例えば、

トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、及びナフタレンジイソシアネートの、オキシムブロック化生成物（イソシアネート基がオキシムでブロックされた化合物）、カプロラクタムブロック化生成物、及びジメチルアミンブロック化生成物が挙げられる。これらのブロックイソシアネートは、単独で、又は2つ以上の部材の混合物の形態のいずれかで使用され得る。

【0070】

上記の熱硬化性成分として使用されるエポキシ樹脂として、任意の周知のエポキシ樹脂、例えば、ビスフェノールA型、水素化ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、ビスフェノールA系ノボラック型、ピフェノール型、及びビキシレノール型のエポキシ樹脂；脂環式エポキシ樹脂；ポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールのグリシジルエーテル；並びにトリグリシジリイソシアヌレートを使用してもよい。エポキシ樹脂は、単独で、又は2つ以上の部材の混合物の形態のいずれかで使用され得る。上記のエポキシ樹脂の中でも、トリグリシジリイソシアヌレート等の粉末状エポキシ樹脂は、塗膜の現像性の観点から望ましいことが分かっている。更に、その反応性、溶解性、及び乾燥した塗膜の寿命の観点から、S-トリアジン骨格の平面に対して1方向に配向された、3つのエポキシ基を有する高融点型のトリグリシジリイソシアヌレートは、トリグリシジリイソシアヌレートの種類の中でも特に望ましいことが分かっている。

【0071】

組成物中に包含される熱硬化性成分の量は、100重量部のフォトレジストに基づいて、5～40重量部、好ましくは10～30重量部の範囲内であることが望ましい。熱硬化性成分の量が、100重量部の光硬化性樹脂に基づいて5重量部未満の場合、硬化した塗膜が示すことが期待される、基材への接着性、はんだ付け温度に対する耐性、及び耐薬品性等の特徴的性質は、容易に得られないであろう。逆に、この量が40重量部を超える場合、高融点エポキシ樹脂以外の熱硬化性成分は、不粘着性塗膜を得るのが困難であるという欠点を有するであろう。

【0072】

フォトレジスト組成物は、場合により、水又は有機溶媒等の希釈剤を含んでもよい。有機溶媒の例としては、アルコール、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等；エステル、例えば、酢酸エチル、乳酸エチル等；環化エーテル、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン等；ケトン、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等；アルキレングリコールエーテル又はエステル、例えば、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等；セロソルブ、カルピトール、酢酸セロソルブ、酢酸カルピトール、及び芳香族炭化水素が挙げられる。上記の有機溶媒の中でも、水溶性有機溶媒は、特に望ましいことが分かっている。使用される有機溶媒の量は、上記の100重量部のフォトレジストに基づいて、50重量部以下、好ましくは30重量部以下であることが望ましい。通常、溶媒は、コーティング後に熱の適用により除去される。

【0073】

本開示のフォトレジスト組成物は、場合により、光重合性モノマーを更に包含してもよい。本明細書で使用可能な光重合性モノマーとしては、ヒドロキシル基含有アクリレート、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、及びジペンタエリスリトールペンタアクリレート；アクリルアミド誘導体、例えば、アクリルアミド及びN-メチロールアクリルアミド；水溶性アクリレート、例えば、ポリエチレングリコールジアクリレート及びポリプロピレングリコールジアクリレート；アクリレート、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート及びペンタエリスリトールテトラアクリレート；並びに上記のアクリレートに対応するメタクリレートが挙げられる。これらの光重合性モノマーは、単独で、又は2つ以

上の部材の組み合わせの形態のいずれかで使用され得る。上記の光重合性モノマーの中でも、親水基含有（メタ）アクリレートは、組成物の液体安定性の観点から特に望ましいことが分かっており、多官能性（メタ）アクリレートは、光硬化性の観点から特に望ましいことが分かっている。更に、水溶性樹脂である、ポリビニールアルコール、ポリアクリルアミド、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルホルマール樹脂、及びポリビニルアセタール樹脂等の高分子化合物は、保護コロイドとして使用され得る。保護コロイドの使用は、組成物の液体安定性を向上させるのに有効である。同様に、組成物の液体安定性を向上させるために、界面活性剤を使用してもよい。電気絶縁性、耐電食性、及び液体安定性の観点から、界面活性剤は、13以上のHLB（親水性-親油性バランス）値を有する非イオン型であることが望ましい。

10

【0074】

場合により、硫酸バリウム、タルク、シリカ、酸化アルミニウム、及び水酸化アルミニウム等の周知かつ汎用の無機充填剤は、硬化した塗膜の基材への接着性、硬さ、及びはんだ付け温度に対する耐性等の、本発明の組成物の特徴的性質を向上させるために使用され得る。使用される無機充填剤の量は、100重量部のフォトレジスト組成物に基づいて、100重量部以下、好ましくは5～50重量部の範囲内であることが望ましい。更に、周知かつ汎用の添加剤、例えば、着色顔料、熱重合禁止剤、硬化触媒、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、及びカップリング剤は、必要に応じて使用され得る。

【0075】

組成物の重合又は硬化は、光開始剤の存在下で組成物を光エネルギーに曝露することにより達成できる。これらの光開始剤は、100重量部（pbw）のフォトレジスト成分につき、約0.0001～約3.0pbw、好ましくは約0.001～約1.0pbw、より好ましくは約0.005～約0.5pbwの範囲の濃度で使用する事ができる。

20

【0076】

有用な光開始剤は、モノマーをフリーラジカル的に光硬化させるのに有用であることが既知のものを包含する。例示的な光開始剤として、ベンゾイン及びその誘導体、例えば - メチルベンゾイン； - フェニルベンゾイン； - アリルベンゾイン； - ベンジルベンゾイン；ベンジルジメチルケタール（例えば、BASF（Florham Park, NJ）からの「IRGACURE 651」）、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテル等のベンゾインエーテル；アセトフェノン及びその誘導体、例えば2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン（例えば、BASF（Florham Park, NJ）からの「DAROCUR 1173」）及び1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（例えば、BASF（Florham Park, NJ）からの「IRGACURE 184」）；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-(4-モルホリル)-1-プロパノン（例えば、BASF（Florham Park, NJ）からの「IRGACURE 907」）；2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(4-モルホリル)フェニル]-1-ブタノン（例えば、BASF（Florham Park, NJ）からの「IRGACURE 369」）並びにホスフィンオキシド誘導体、例えばエチル-2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート（trimethylbenzoylphenylphosphine oxide）（例えば、BASF（Florham Park, NJ）からの「TPO-L」）、及びBASF（Florham Park, NJ）から入手可能なIrgacure 819（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）が挙げられる。

30

40

【0077】

他の有用な光開始剤としては、例えば、ピバロインエチルエーテル、アニソインエチルエーテル、アントラキノン（例えば、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、1,4-ジメチルアントラキノン、1-メトキシアントラキノン、又はベンズアントラキノン）、ハロメチルトリアジン、ベンゾフェノン及びその誘導体、ヨードニウム塩及びスルホニウム塩、ビス（エタ₅-2,4-シクロペンタジエン-1-イル）-ビス[2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)フェニル]チ

50

タン等のチタン錯体（例えば、BASF（Florham Park, NJ）からの「CGI 784DC」）；ハロメチル-ニトロベンゼン（例えば、4-ブロモメチルニトロベンゼン）、モノ-及びビス-アシルホスフィン（例えば、「IRGACURE 1700」、「IRGACURE 1800」、「IRGACURE 1850」、及び「DAROCUR 4265」）が挙げられる。

【0078】

光硬化性組成物に活性化UV又は可視放射を照射し、好ましくは250～500ナノメートルの波長で成分を重合してもよい。紫外線源は、次の2種類であり得る：1）比較的低輝度の光源、例えば、280～400ナノメートルの波長範囲にわたって概ね10mW/cm²以下（米国標準技術局により承認された方法に従って、例えば、UVIMAP（商標）UM 365L-S放射計（Electronic Instrumentation & Technology, Inc.（Sterling, VA）製）を使用して測定したとき）を供給するブラックライト、並びに2）比較的高輝度の光源、例えば、320～390nmの波長範囲で概ね10～5000mW/cm²（米国標準技術局により承認された方法に従って、例えば、PowerPuck（商標）放射計（Electronic Instrumentation & Technology, Inc.（Sterling, VA）製）を使用して測定したとき）の輝度を供給する、中圧及び高圧水銀アークランプ、無電極水銀ランプ、発光ダイオード、水銀-キセノンランプ、レーザー、LED紫外線源等。

10

【0079】

光硬化性組成物は、光硬化性組成物の選択的部分のみを硬化するために、フォトリソグラフィーを使用して硬化されることが多い。フォトリソグラフィーは、典型的に、対象の設計図又はデータに基づいて露光装置（例えば、フォトリソグラフィー）用のデータを準備するために、コンピュータ支援設計（CAD）システムを用いて製造される。次いで、このデータを用いて、エマルジョン写真乾板上に設計されたパターン（例えば、回路パターン）を直接描画するが、乾板は、光学的に透明な基材（例えば、ガラス基材、ヒュームドシリカ若しくはポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリカーボネート、又はポリメチルメタクリレート基材）上に感光性エマルジョン層のフィルム表面を形成することによって調製される。光学的に透明な基材は、典型的にはヘイズが低く（例えば、約5%未満、又は更には約2%未満）、実質的に透明である（すなわち、典型的には可視光及び紫外線の95%以上（好ましくは98%以上）を通過させることができる）。

20

30

【0080】

次に、上部にパターンを有する写真乾板を現像、定着、水洗、及び乾燥する。その後、欠陥がないか検査し、必要があれば修整することができる。感光性エマルジョン層は、典型的に、ハロゲン化銀乳剤又はジアゾエマルジョンを含む。したがって、フィルム表面は、比較的柔軟であり、容易に引っ掻き傷又は痕が付くため、その分、いずれの引っ掻き傷も防ぐように特別な注意が求められる。クロム金属吸収フィルムも使用することができる。

【0081】

必要に応じて、フォトリソグラフィーは、耐引っ掻き性及び耐摩耗性を向上させるための耐久性保護ハードコーティングに加えて、硬化及び未硬化部分の両方を含むフォトレジストからの剥離特性を更に向上させ、任意の起こり得る損傷を回避又は低減して汚染を減らすための剥離剤コーティングを更に含んでもよい。したがって、フォトリソグラフィーは、エポキシシラン及び式M^FM^EM^Sのオリゴマーを含む、米国特許出願公開第2010/048751号（Qiu、参照により援用される）に記載されるもの等のコーティングを更に含んでもよく、式中、M^Fはフッ素化（メタ）アクリレートであり、M^Eはエポキシ（メタ）アクリレートを含み、M^Sはシラン（メタ）アクリレートを含む。あるいは、フォトリソグラフィーは、エポキシシラン及び式M^FM^EM^Aのオリゴマーを含む、米国特許出願公開第2010/048757号（Qiu、参照により援用される）に記載されるもの等を含むことができ、式中、M^Fはフッ素化（メタ）アクリレートであり、M^Eはエポキシ（メタ）アクリ

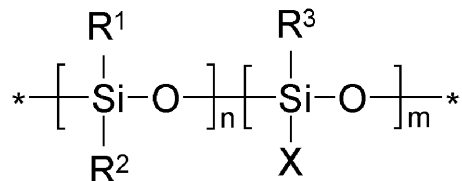
40

50

レートを含み、M^Aは(メタ)アクリレートを含む。あるいは、フォトツールは、2011年10月19日に出版された出願者の同時係属出願である米国特許出願第61/549138号(Qiu)記載されているような、(a)エポキシシラン化合物と、(b)反応性シリコン添加剤と、(c)光酸発生剤と、を含むハードコートを含んでもよい。反応性シリコン添加剤は、一般構造

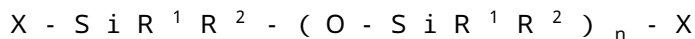
【0082】

【化3】



10

又は



の1つを有し、式中、

R¹、R²、及びR³は、独立して、置換又は非置換のC₁~C₆アルキル基又は芳香族基であり、

Xは、-OH、-OR、-OC(O)R、-OSiY¹Y²Y³、-CH₂CH₂-L、-SiY¹Y²Y³、及びR₃CO-から選択される硬化性基であり、式中、RはC₁~C₄アルキル基であり、Lは二価の結合基であり、Y¹、Y²、及びY³は、独立して、C₁~C₆アルキル基及びORから選択され、少なくとも1つのYは、-OH、-OC(O)R及び-ORから選択される硬化性基であり、nは少なくとも2であり、mは少なくとも1であるが、ただし、反応性シリコン添加剤の重量平均分子量(M_w)が約4200以下であることを条件とする。

20

【0083】

フォトレジストコーティング組成物は、選択したコーティング法に好適な粘度になるまで希釈剤と混合され、スプレーコーティング、カーテンコーティング、スクリーン印刷、又はロールコーティング等の方法によって基材に塗布され得る。組成物の塗布層を乾燥させ、組成物中に含まれる希釈剤を蒸発させて、粘着性が下がった塗膜を得ることができる。スプレーコーティング法及びカーテンコーティング法は、コーティング法の中でも特に有利に使用され得る。望ましくは、熱硬化性成分を含む実施形態では、コーティングされた光硬化性組成物を熱にさらし、溶媒を蒸発させて、組成物を部分的に硬化させる。

30

【0084】

フォトマスク又はフォトツールは、典型的には減圧積層法により、コーティングされた光硬化性組成物に添付され得る。コーティングされた光硬化性組成物は、内部に形成された規定パターンを有するフォトツールを介して、紫外線等の化学線に選択的に露光される。組成物を光硬化するために有利に使用される光源の例としては、例えば、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、及びメタルハライドランプが挙げられる。塗膜露光用の化学線として、レーザービームを使用してもよい。それらに加えて、電子ビーム、線、線、線、X線、及び中性子線も同様に使用可能である。

40

【0085】

露光後、フォトツールは、硬化及び未硬化フォトレジストの両方を含むパターン転写コーティングから、繰り返し使用するためにいずれの損傷もなく取り外され得る。本開示の光硬化性組成物を使用すると、フォトツールは、露光された光硬化性組成物の層から、更に最も硬いソルダーレジストから、きれいにかつ容易に取り外され得る。

【0086】

選択的にパターン硬化されたコーティングを、好適な現像液で現像する。ネガ型レジスト組成物では、現像液は露光されていない領域を除去する。ポジ型レジスト組成物では、

50

現像液は露光された領域を除去する。ソルダーマスクでは、現像されたコーティングを更なる加熱及び／又はUV露光工程に供し、コーティングを完全に硬化させてもよい。フォトリソスト組成物が熱硬化性樹脂を更に含む場合、続いてレジスト膜を、例えば、140～180の範囲の温度に加熱することによって熱硬化し、熱硬化性成分を更に架橋する。

【0087】

結果として、光硬化性組成物は、レジストに期待される、基材への接着性、硬さ、はんだ付け温度に対する耐性、耐薬品性、電気絶縁性、及び耐電食性等の特性において優れており、露光後にフォトリソからきれいに取り外され得る光硬化性組成物を得ることができる。

【0088】

いくつかの実施形態において、本開示は、金属性基材とその少なくとも1つの表面上の硬化性組成物のコーティングとを含む多層物品を提供する。コーティングは、未硬化でも、完全硬化されても、又は好ましくは部分的に硬化されてもよい。本開示は更に、金属又は金属化基材の表面に物理蒸着によって硬化性コーティングの層を形成する工程を含む、コーティングされた金属物品の製造方法を提供する。本明細書で用いるとき、「金属又は金属化基材」は、金属及び／又は金属合金を含む基材を指し、これは室温で固体である。金属及び金属合金は、例えば、クロム、鉄、アルミニウム、銅、ニッケル、亜鉛、スズ、ステンレス鋼、及び真鍮等、並びにこれらの合金からなる群から選択できる。好ましくは、金属は銅である。金属層は、ガラス又はポリマー基材のような、基材の表面の少なくとも一部上に、当該技術分野において既知の物理蒸着(PVD)法を用いて、PVDによって形成されてもよい。

【実施例】

【0089】

材料

【0090】

【表1】

表1 原料

材料	説明	供給元
N100	「Desmodur N-100」ポリイソシアネートの商品名で入手可能-3モルの1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを1モルの水と反応させることで誘導されるトリイソシアネート官能性ビウレット	Bayer Polymers LLC (Pittsburgh, PA)
N3300	「DesmodurN-3300」イソシアネートの商品名で入手可能-3モルの1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートの三量化から誘導されるトリイソシアネート官能性イソシアヌレート	Bayer Polymers LLC (Pittsburgh, PA)
MeFBSE	$C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$	3M Company、米国特許第6664354号、Example 2、Part Aの記載に従って調製
$C_6F_{13}C_2H_4OH$	$C_6F_{13}C_2H_4OH$	Sigma-Aldrich (St. Louis, MO)
HFPO-OH	$F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-C(O)NHCH_2CH_2OH$ 、式中「a」は6.85の平均値を有する	3M Company、米国特許第7718264号、Preparation 4aの記載に従って調製
FBSEE	$C_4F_9SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$	3M Company、米国特許第3,734,962号の記載に従って調製
SR444C	「SR444C」の商品名で入手可能なペンタエリスリトールトリアクリレート	Sartomer Company (Exton, PA)
PI	$HOCH_2CH_2O-Ph-C(O)C(OH)Me_2$	Sigma-Aldrich (St. Louis, MO)

【0091】

【表 2】

表 2 ソルダーマスク

ソルダーマスク	説明	供給元
SM-1	ソルダーマスク-1、PSR-4000 AUS308(緑色)とCrosslink CA-40 AUS308(硬膜剤)との混合物 重量比70/30	SM-1製造に使用した原料はいずれも 太陽インキ製造株式会社(日本、東京)から 入手可能。「コーティング処方及び調製」の 項の記載に従って調製。
SM-2	ソルダーマスク-2)、PSR-4000 AUS303(緑色)とCrosslink CA-40 AUS303(硬膜剤)との混合物 重量比70/30	SM-1と同じ供給元及び手順で、異なる AUSインクを使用。

【0092】

10

【表 3】

表 3 アクリレート官能化HFPO-ポリウレタン

フッ素化添加剤	ブレンド比又は原材料	供給元
FA-1	N100/MeFBSE/SR444C (30/15/15)	米国特許第7718264号のPrep No. 10の 記載に従い、MeFBSEをC ₆ F ₁₃ CH ₂ CH ₂ OHに 置換して調製
FA-2	N100/C ₆ F ₁₃ C ₂ H ₄ OH/SR444C (30/15/15)	米国特許第7718264号のPrep No. 10の 記載に従って調製
FA-3	N100/HFPO-OH/SR444C (100/10/95)	米国特許第7718264号のPrep No. 6の 記載に従うが、異なる比で調製
FA-4a	N100/HFPO-OH/SR444C (100/15/90)	米国特許第7718264号のPrep No. 6の 記載に従って調製
FA-4b	N100/HFPO-OH/SR-444C (100/15/90)	FA-4aの調製の繰り返し
FA-5	N3300/HFPO-OH/SR444C (100/25/75)	米国特許第7718264号のPrep No. 5. 9の 記載に従って調製
FA-6	N100/HFPO-OH/FBSEE/ SR444C(30/7. 5/10/12. 5)	米国特許第7718264号のPrep No. 12の 記載に従って調製
FA-7	N100/HFPO-OH/SR444C/PI (30/10/10/10)	米国特許第7718264号のPrep No. 5の 記載に従うが、異なる比で調製
FA-8	N100/HFPO-OH/SR444C/PI (30/5/15/10)	米国特許第7718264号のPrep No. 5. 11の 記載に従って調製
FA-9	N3300/HFPO-OH/SR444C (30/10/20)	米国特許第7718264号のPrep No. 5. 10の 記載に従って調製
FA-10	N3300/HFPO-OH/SR444C (30/15/15)	米国特許第7718264号のPrep No. 5. 11の 記載に従って調製
FA-11	N100/HFPO-OH/MeFBSE/ SR444C(100/25/25/50)	米国特許第7718264号のPrep No. 9の 記載に従って調製
FA-12	HFPO-C(O)NH-GEt(CH ₂ OC(O) NHC ₂ H ₄ OC(O)CMe=CH ₂) ₂	米国特許第7718264号のPrep No. 23の 記載に従って調製

20

30

【0093】

試験方法

剥離力

「SCOTCH 610セロハンテープ」(3M Company (St. Paul, MN))の2.54cm幅のストリップを、2kgのゴムローラーを2回通過させてサンプルコーティングに積層した。「IMAS SP2000」(IMASS Inc. (Accord, MA))を使用して、180°の角度及び2.3m/分の速度で5秒間テープを剥離した。剥離力を測定した。試験は、21℃及び相対湿度50%で実施した。異なる位置で3回測定を行い、平均値を報告した。剥離力(%)を下記のように定義する：

40

【0094】

$$\text{剥離力}(\%) = (\text{剥離力C} - \text{剥離力E}) / \text{剥離力C} \times 100\%$$

式中、剥離力Cは、添加剤なしの対照ソルダーインクの剥離力であり、剥離力Eは、添加剤ありのソルダーインクの剥離力である。

【0095】

50

再接着力

「剥離」試験に使用したテープストリップを剥離し、2 kg のゴムローラーを2回通過させて清浄なステンレス鋼パネルに積層した。「IMASS SP2000」を使用して、180°の角度及び30 cm / 分の速度で10秒間テープを剥離した。剥離力を測定した。試験は、21℃及び相対湿度50%で実施した。異なる位置で3回測定を行い、平均値を報告した。

【0096】

接触角

前進、後退、及び静的接触角を、「KRUS DSA100」(Cruss GmbH (Hamburg, Germany))を使用して測定した。試薬等級のヘキサデカン及び脱イオン水を使用して、ビデオ式接触角システムアナライザ(「VCA-2500XE」、AST Products (Billerica, MA))で測定を行った。報告される値は、液滴の右側及び左側で測定された3滴の測定値の平均である。液滴体積は、静的接触角測定については5マイクロリットル、前進及び後退接触角測定については1~3マイクロリットルであった。

10

【0097】

コーティング処方及び調製

ソルダーマスクは、太陽インキ製造株式会社(日本、東京)が作成した技術データシートに記載の手順に従って処方した。予め計量したインク及び架橋剤(いずれも太陽インキ製造から入手可能)を、ピーカー内で、70:30の重量比で、10~15分間、混合スパチュラを用いて手作業で混合した。続いて、ペルフルオロポリエーテル添加物を添加し、更に10分間混合した。混合したソルダーマスクを、30番手ワイヤーロードを用いて、下塗りしたポリエチレンテレフタレート(PET)上にコーティングした。このコーティングを80℃のオーブン内で10分間乾燥した後、窒素下で、HバルブUVを用いて30 ft / 分(9.1 m / 分)で2回照射した。これで、半固着ソルダーマスクコーティングは、剥離試験に使用できる状態になった。

20

【0098】

アクリレート官能化HFPO-ポリウレタンを用いたソルダーマスク

硬化性アクリレート基を有する異なるフッ素化ポリウレタンを、2種類のソルダーインクに処方し、「コーティング処方及び調製」の記載に従ってPET上にコーティングした。この半固着熱硬化/光硬化コーティングを、「剥離力」試験の項の記載に従って剥離性能を試験し、その結果を表4にまとめた。実施例CE1は、「3M SCOTCH 610テープ」を、ソルダーマスクに接触させずにステンレス鋼上に接着したものであり、CE-2及びCE-5は、SM-2及びSM-1ソルダーマスクの接着剤なしの剥離対照品である。全ての処方は、ショックネス(shockiness)又は不連続な雑音を発する剥離のない、平滑で静かな連続的剥離を示した。表4に示すように、アクリレート官能基を有する全てのペルフルオロポリエーテルベースのポリウレタンは、ソルダーマスクの剥離性能の有意な改良を示した。短鎖ペルフルオロアルキル化ポリウレタン-アクリレート添加剤からは、限られた剥離性能が観察された(FA-1及びFA-2を異なるソルダーインクに使用; CE3、CE4、CE6及びCE7)。

30

40

【0099】

【表 4】

表 4 結果

実施例	ソルダーインク (99重量%)	添加剤(1重量%) (当量比)	剥離力(g/インチ (N/cm))	再接着(g/インチ (N/cm))	剥離力Δ (%)
CE1	なし	なし	NA	576(2.22)	NA
CE2	SM-2	なし	660(2.55)	418(1.61)	対照
CE3	SM-2	FA-1	572(2.21)	393(1.52)	13
CE4	SM-2	FA-2	510(1.97)	374(1.44)	23
EX1	SM-2	FA-3	27(0.10)	425(1.64)	96
EX2	SM-2	FA-4a	8(0.03)	439(1.69)	99
EX3	SM-2	FA-4b	12(0.046)	435(1.68)	98
EX4	SM-2	FA-5	9(0.03)	463(1.79)	99
EX5	SM-2	FA-6	17(0.066)	374(1.44)	98
EX6	SM-2	FA-7	25(0.097)	435(1.68)	96
CE5	SM-1	なし	760(2.93)	418(1.61)	対照
CE6	SM-1	FA-1	628(2.42)	355(1.37)	17
CE7	SM-1	FA-2	431(1.66)	366(1.41)	43
EX7	SM-1	FA-8	14(0.054)	458(1.77)	98
EX8	SM-1	FA-9	16(0.062)	487(1.88)	98
EX9	SM-1	FA-10	22(0.085)	482(4.73)	97
EX10	SM-1	FA-11	17(0.066)	457(1.76)	98
EX11	SM-1	FA-12	22(0.085)	414(1.60)	97

10

20

【0100】

フッ素化ポリウレタン添加剤の量がソルダーマスク剥離に与える影響

コスト削減及びソルダーインクの本来の特性への影響低減のため、添加剤量が剥離性能に与える影響を試験し、添加剤の最小レベルを特定した。0.5%、0.25%及び0.1%の添加剤レベルをソルダーインクに処方し、コーティング及び半硬化して、代表的な剥離結果を表5にまとめた。

【0101】

表5に示すように、アクリレート官能基を有する全てのペルフルオロポリエーテルベースのポリウレタンは、0.1重量%でもソルダーインクの剥離性能の有意な改良を示した。

30

【0102】

【表 5】

表 5

実施例	ソルダーマスク (重量%)	添加物 (重量%)	剥離力 (g/インチ(N/cm))	再接着 (g/インチ(N/cm))	剥離力Δ (%)
CE1	なし	なし	NA	568(2.19)	NA
CE2	なし	なし	660(2.55)	418(1.61)	対照
EX12	SM-2, 99.90	FA-4a, 0.10	21(0.081)	415(1.60)	97
EX13	SM-2, 99.75	FA-4a, 0.25	12(0.046)	432(1.67)	98
EX14	SM-2, 99.50	FA-4a, 0.50	11(0.042)	429(1.66)	98

40

【0103】

フッ素化ポリウレタン添加剤を含むソルダーインクの接触角

フッ素化ポリウレタンがソルダーインクに与える影響を更に確認するため、表5から選択した処方に関して、接触角を測定し、結果を表6にまとめた。表より、フッ素化ポリウレタンの存在は、フッ素化セグメントの表面への移行を示す撥水性及び撥油性の両方を増大することが明らかである。

【0104】

【表 6】

表 6 接触角

実施例	処方	水						ヘキサデカン					
		前進		後退		静的		前進		後退		静的	
		*L	*R	L	R	L	R	L	R	L	R	L	R
CE2	SM-2	88	89	41	42	87	87	14	15	8	9	13	12
EX12	SM-2 0.1% FA-4a	113	113	76	77	111	111	64	64	46	46	62	62
EX13	SM-2 0.25% FA-4a	109	109	76	77	102	101	65	65	50	51	62	61
EX14	SM-2 0.5% FA-4a	114	115	74	74	103	104	69	69	54	54	67	67

* L = 左、R = 右

【0105】

本開示を以下の実施形態により説明する。

1. 光硬化性組成物であって、

a) フォトレジスト成分と、

b) 次式のペルフルオロポリエーテル化合物であって、

$(R^{PFPE} - X^1 - CO - NH)_x - R^1 - (NH - CO - X^2 - R^{不飽和})_y$ 、
式中、

R^{PFPE} は、ペルフルオロポリエーテル基を表し、

X^1 及び X^2 は、独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-NR^2-$ であり、ここで R^2 は、 H 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

R^1 は、ポリイソシアネートの残基であり、

$R^{不飽和}$ は、エチレン性不飽和重合性基を含有する部分であり、

下付き文字 x 及び y はそれぞれ独立して 1 ~ 3 である、ペルフルオロポリエーテル化合物と、

c) 光開始剤と、を含む、光硬化性組成物。

2. $R^{不飽和}$ が、ビニル、アリル又は(メタ)アクリロイル基を含む、実施形態 1 に記載の光硬化性組成物。

3. 100 重量部のフォトレジスト成分に対して、0.1 ~ 5 重量部のペルフルオロポリエーテル化合物を含む、実施形態 1 又は 2 に記載の光硬化性組成物。

4. フォトレジスト成分が、ポジ型フォトレジストである、実施形態 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の光硬化性組成物。

5. フォトレジスト成分が、ネガ型フォトレジストである、実施形態 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の光硬化性組成物。

6. フォトレジスト成分が、ソルダーレジストである、実施形態 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の光硬化性組成物。

7. ペルフルオロポリエーテル基 R^{PFPE} が、式

$R_f^1 - O - R_f^2 - (R_f^3)_q -$ であり、式中、 R_f^1 は全フッ素化アルキル基を表し、 R_f^2 は $C_1 \sim C_4$ は全フッ素化ポリアルキレン基又はこれらの混合物を表し、 R_f^3 は全フッ素化アルキレン基を表し、 q は 0 ~ 1 である、実施形態 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の光硬化性組成物。

8. R_f^1 が、 $F - C_n F_{2n} -$ 、 $F - (CF(Z) -$ 、 $F - (CF(Z)C_n F_{2n} -$ 、 $F - C_n F_{2n} CF(Z) -$ 、 $F - CF_2 CF(Z) -$ 、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される 1 つ以上の全フッ素化された繰返し単位を含む一価のペルフルオロアルキル基であり、式中、 n は 1 ~ 4 であり、 Z はペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルコキシ基である、実施形態 7 に記載のフルオロケミカルウレタン。

9. 前記ペルフルオロアルコキシアルキレン基が、 $-(CF_2 - CF_2 - O)_r -$ ； $-(CF(CF_3) - CF_2 - O)_s -$ ； $-(CF_2 CF_2 - O)_r - (CF_2 O)_t -$ 、 $-(CF_2 CF_2 CF_2 CF_2 - O)_u$ 及び $-(CF_2 - CF_2 - O)_r - (CF(CF_3))$

10

20

30

40

50

- C F ₂ - O)_s - の 1 つ以上から選択され、式中、r、s、t 及び u はそれぞれ 1 ~ 50 の整数である、実施形態 7 に記載のフルオロケミカルウレタン。

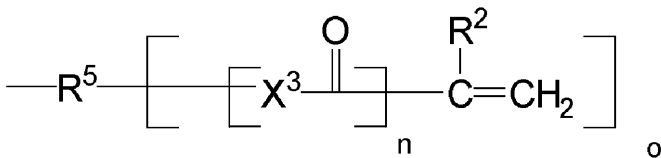
10 . R^{不飽和} 基に対する R^{P F P E} 基の当量比が 1 : 1 ~ 1 : 10 である、実施形態 1 ~ 9 に記載の光硬化性組成物。

11 . R¹ がアルキレン基、アリーレン基又はこれらの組み合わせであり、x + y の価数を有する、実施形態 1 ~ 10 に記載の光硬化性組成物。

12 . R^{不飽和} が式

【0106】

【化4】



10

であり、式中、

X² は、- O -、- S - 又は - N R² - であり、

R² は、H 又は C₁ ~ C₄ アルキルであり、

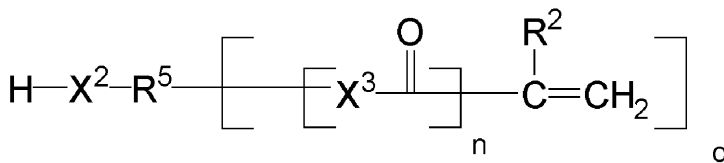
R⁵ は、多価のアルキレン若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、このアルキレン基は 1 個以上のカテナリー酸素原子を場合により含有し、

20

n は、0 又は 1 であり、

o は、1 ~ 5 である、実施形態 1 ~ 11 に記載の光硬化性組成物。

13 . R^{不飽和} が次の一般式の部分（メタ）アクリレート化ポリオールから誘導され、
【化5】



V

30

式中、

X² は、- O -、- S - 又は - N R² - であり、

R² は、H 又は C₁ ~ C₄ アルキルであり、

R⁵ は、多価のアルキレン若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、このアルキレン基は 1 個以上のカテナリー酸素原子を場合により含有し、

n は、0 又は 1 であり、

o は、1 ~ 5 である、実施形態 12 に記載の光硬化性組成物。

14 . 100 重量部のフォトレジスト成分を基準にして 5 ~ 40 重量部の量の熱硬化性樹脂を更に含む、実施形態 1 ~ 13 に記載の光硬化性組成物。

15 .

40

a) 金属性ベース基材と、

b) フォトツールと、

c) その間に配置された実施形態 1 ~ 14 のいずれか 1 つに記載の光硬化性層の層と、を含む、多層物品。

16 .

a) プリント回路基板基材と、

b) フォトツールと、

c) その間に配置された実施形態 1 ~ 14 のいずれか 1 つに記載の光硬化性組成物の層と、を含む、多層物品。

17 . 前記光硬化性層が、熱及び / 又は光への曝露によって部分的に硬化されている、

50

実施形態 15 又は 16 に記載の多層物品。

18. 前記フォトリソの表面上に配置されるハードコートを含み、請求項 15 又は 16 に記載の多層物品。

19. 3M (商標) 610 テープに対して 100 g / インチ (約 39 g / cm) 未満の剥離値を有する、実施形態 17 に記載の部分硬化組成物。

20. 少なくとも 90 ° の静的な水接触角及び少なくとも 50 ° の静的なヘキサデカン接触角を有する、実施形態 17 に記載の部分硬化組成物。

21.

a) プリント回路基板基材と、

b) 前記基材の表面上の、実施形態 1 ~ 14 のいずれか 1 つに記載の組成物の硬化及び現像された層と、を含む、多層物品。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2013/050586

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/67 C08G18/78 C08G18/79 C08G18/28
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G G03F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2011/008733 A1 (QIU ZAI-MING [US] ET AL) 13 January 2011 (2011-01-13) cited in the application claims 1-27 paragraph [0004] - paragraph [0009] -----	1-21
Y	EP 1 995 260 A1 (DAIKIN IND LTD [JP] DOW CORNING [US]; DAIKIN IND LTD [JP]) 26 November 2008 (2008-11-26) examples 1-3 table 1 -----	1-21
Y	EP 1 411 073 A1 (DAIKIN IND LTD [JP]) 21 April 2004 (2004-04-21) examples 1-3 tables 2-5 -----	1-21

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

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier application or patent but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 October 2013

Date of mailing of the international search report

09/10/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pouilley, Delphine

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2013/050586

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011008733 A1	13-01-2011	EP 2257605 A2	08-12-2010
		EP 2269116 A2	05-01-2011
		TW 200946616 A	16-11-2009
		TW 200949453 A	01-12-2009
		US 2011008733 A1	13-01-2011
		US 2011027702 A1	03-02-2011
		WO 2009114572 A2	17-09-2009
		WO 2009114580 A2	17-09-2009
EP 1995260 A1	26-11-2008	CN 101395191 A	25-03-2009
		EP 1995260 A1	26-11-2008
		KR 20080104356 A	02-12-2008
		US 2011135905 A1	09-06-2011
		WO 2007102370 A1	13-09-2007
EP 1411073 A1	21-04-2004	EP 1411073 A1	21-04-2004
		JP 3963169 B2	22-08-2007
		TW I301492 B	01-10-2008
		TW I301840 B	11-10-2008
		US 2004181008 A1	16-09-2004
		WO 03002628 A1	09-01-2003

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 フォール, ダグラス シー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 チュウ, ザイ - ミン

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

F ターム(参考) 2H125 AC57 AC79 BA32P CA13 CC01 CC03 CC13 CD07P CD31

4F100 AB01A AK01B AK51B AR00C AS00D BA03 BA04 BA07 CA30B GB41

JB14B JL14

5E314 AA27 BB02 CC01 DD07 FF01 GG24