

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年9月4日 (04.09.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/105503 A1

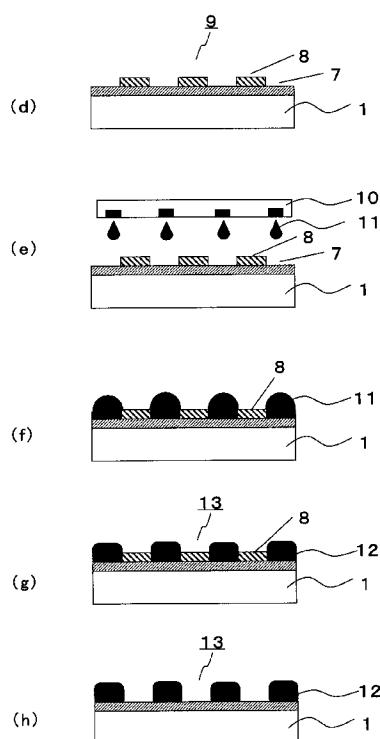
- (51) 国際特許分類:
G03F 7/075 (2006.01) **G03F 7/40 (2006.01)**
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/053533
- (22) 国際出願日: 2008年2月28日 (28.02.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-051623 2007年3月1日 (01.03.2007) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 古川 豊 (FURUKAWA, Yutaka) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (JP).
(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 SIA 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

/ 続葉有 /

(54) Title: PROCESSED SUBSTRATES HAVING WATER-REPELLENT AREAS IN PATTERNS, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, AND PROCESS FOR PRODUCTION OF MEMBERS HAVING PATTERNS MADE OF FUNCTIONAL MATERIAL FILMS

(54) 発明の名称: 摥水性領域のパターンを有する処理基材、その製造方法、および機能性材料の膜からなるパターンが形成された部材の製造方法

[図2]



(57) Abstract: The invention provides a processed substrate having a high-contrast water-repellent area on the surface; and a process the production thereof. A processed substrate having a water-repellent area in a pattern on the surface thereof, wherein the water-repellent area is made of a water-repellent cured film formed by curing a curable composition which contains either an organopolysiloxane (A1) having both a hydrogen atom bonded to a silicon atom and a photocuring group or both an organopolysiloxane (A2) having a hydrogen atom bonded to a silicon atom and being free from photocuring groups and a compound (B) having a photocuring group and which may further contain a photocuring accelerator compound (C) at need.

(57) 要約: コントラストの高い撥水性領域を表面に有する処理基材、その製造方法、の提供。基材の表面に撥水性領域のパターンを有する処理基材であって、撥水性領域は、ケイ素原子に結合した水素原子と光硬化性基とを有するオルガノポリシロキサン (A1) を、または、ケイ素原子に結合した水素原子を有し、光硬化性基を有しないオルガノポリシロキサン (A2) と光硬化性基を有する化合物 (B) とを、含み、さらに任意に光硬化促進化合物 (C) を含む、硬化性組成物を硬化させた撥水性硬化膜からなることを特徴とする処理基材。



SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

明細書

撥水性領域のパターンを有する処理基材、その製造方法、および機能性材料の膜からなるパターンが形成された部材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、表面に撥水性領域のパターンを有する処理基材、該基材の製造方法、該処理基材を用いて機能性材料の膜からなるパターンが形成された部材を製造する方法に関する。

背景技術

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

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

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

[0004] 例えば、特許文献1には、基材の親水性の表面に、フッ化アルキルシランからなる薄膜を化学気相蒸着法で形成し、ついで紫外光を照射しフッ化アルキルシランからなる薄膜を分解・除去する方法が記載されている。該方法で得られた基材は、非光照射部が撥水性領域となり、光照射部位が親水性領域になる。

[0005] 特許文献1:特開2000-282240号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 上記従来の方法は、200nm未満の高エネルギー光による、長時間の照射を必要とする。該方法は大規模な設備、真空装置、高エネルギー光源等の特別な装置も必要とする。また、該方法は200nm未満の高エネルギー光が用いられるため、パターンの薄膜中の有機物までもが分解し、親水性領域と撥水性領域のコントラストの低いパターンとなることがある。
- [0007] また、従来の方法で得られた撥水・親水パターンが形成された基材は撥水性領域を形成している材料が基材上に残る。この基材上に親水性の機能性材料をパターンングした後、さらに他の材料を基材全面に積層しようとすると、他の材料は撥水性領域ではじかれ定着しないことがある。また、このような基材を用いてデバイスを作製したとき、撥水性領域を形成している材料がデバイスの作動に不都合を生じさせることがある。
- [0008] 本発明は、コントラストの高い撥水性領域のパターンを表面に有する処理基材の提供を目的とする。また本発明は、該処理基材を、特別な装置や高エネルギー光、長時間の光の照射を必須とせず、低光量により短時間で製造できる方法の提供を目的とする。また本発明は、該処理基材を用いて、機能性材料のパターンが形成された部材を製造する方法の提供を目的とする。また本発明は、機能性材料のパターンが形成された後、撥水性領域を形成している材料が除去された部材を製造する方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明は、下記の、処理基材、その製造方法、該処理基材を使用した機能性膜形成部材の製造方法を要旨とする。
- [0010] <1>基材の表面に撥水性領域のパターンを有する処理基材であって、該撥水性領域は、下記化合物(A1)を、または、下記化合物(A2)と下記化合物(B)とを、含み、さらに任意に光硬化促進化合物(C)を含む、硬化性組成物を硬化させた撥水性硬化膜からなることを特徴とする処理基材。
- 化合物(A1)：ケイ素原子に結合した水素原子と光硬化性基とを有するオルガノポリシロキサン。
- 化合物(A2)：ケイ素原子に結合した水素原子を有し、光硬化性基を有しないオル

ガノポリシロキサン。

化合物(B)：光硬化性基を有する化合物。

- [0011] <2>基材の表面に前記硬化性組成物を含む塗膜を形成する工程、該塗膜の表面の一部に光を照射して光照射された部分の硬化性組成物を硬化させて撥水性硬化膜を形成する工程、および、
基材の表面に存在する未硬化の硬化性組成物を除去する工程、
をこの順で含む方法により表面に撥水性硬化膜からなる撥水性領域のパターンを有する処理基材を製造することを特徴とする、表面に撥水性領域のパターンを有する処理基材の製造方法。
- [0012] <3>前記の処理基材の表面に機能性材料と溶媒とを含む液を供給して、処理基材表面の撥水性領域以外の領域に該液を付着させる工程、および、
付着した該液から溶媒を除去して機能性材料の膜からなるパターンを形成させる工程、
を含む方法により基材の表面に機能性膜のパターンを形成することを特徴とする、機能性膜形成部材の製造方法。
- [0013] <4>前記の処理基材の表面に機能性材料と溶媒とを含む液を供給して、処理基材表面の撥水性領域以外の領域に該液を付着させる工程、
付着した該液から溶媒を除去して機能性材料の膜からなるパターンを形成させる工程、および、
撥水性硬化膜を除去する工程、
を含む方法により基材の表面に機能性膜のパターンを形成することを特徴とする、機能性膜形成部材の製造方法。
- [0014] 前記<1>の本発明の処理基材においては、光により反応し得る官能基がアクリロイル基またはメタクリロイル基であり、上記光反応を促進する化合物(c)が光によりラジカルを発生する重合開始剤であることが好ましい。
また、上記光により反応し得る官能基が1, 2-エポキシ基であり、上記光反応を促進する化合物(c)が光によりカチオンを発生する重合開始剤であることが好ましい。
また、上記光により反応し得る官能基がビニル基であり、上記光反応を促進する化

合物(c)が白金触媒であることが好ましい。

[0015] 前記<1>の本発明の処理基材においては、撥水性領域以外の基材表面の水に対する接触角が50度以下であり、撥水性領域の水に対する接触角が70度以上であることが好ましい。また、撥水性の膜の膜厚が0.1～100nmであることが好ましい。

前記<1>の本発明の処理基材においては、前記化合物(A1)または前記化合物(A2)において、ケイ素原子1個当たり平均のケイ素原子に結合した水素原子の数が0.1～1.0個であるのが好ましい。

前記<2>の処理基材の製造方法においては、200nm以上の波長を有する光を照射することが好ましい。

前記<4>の機能性膜形成部材の製造方法においては、アルカリ性溶液を用いて洗浄することにより撥水性硬化膜を除去することが好ましい。

発明の効果

[0016] 本発明の処理基材は、コントラストの高い撥水性領域を表面に有する。

本発明の処理基材の製造法によれば、大規模な設備、真空装置および高エネルギー光源を用いることなく、簡便な装置および光源を用い、低光量により短時間で、処理基材を製造できる。

本発明の処理基材を用いて、簡便に機能性材料の膜からなるパターンが形成された部材を得ることができ、多くの用途に使用することができる。さらに機能性材料のパターンを形成した後、撥水性硬化膜を除去できる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の処理基材の製造方法を示す断面模式図である。

[図2]本発明の部材の製造方法を示す断面模式図である。

[図3]実施例の撥水親水パターンの形成された処理基材および水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した後の処理基材のSEM写真(倍率300倍)を示す。

符号の説明

[0018] 0:基材

1:基体

2:親水性薄膜

3:硬化性組成物の塗膜

4:撥水性硬化膜

5:フォトマスク

6:光

7:非撥水性領域

8:撥水性領域

9:処理基材

10:液供給装置

11:機能性材料を含む液

12:機能性材料の膜

13:機能性膜形成部材

発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下、アクリロイル基またはメタクリロイル基から選ばれた重合性官能基を意味する用語として(メタ)アクリロイル基を使用する。(メタ)アクリレートとはアクリレートまたはメタクリレートを意味する。

[0020] <化合物(A1)、化合物(A2)>

本発明における硬化性組成物は、化合物(A1)を含むか、または、化合物(A2)と化合物(B)の両者を含む、硬化性組成物である。

[0021] 化合物(A1)と化合物(A2)はいずれもオルガノポリシロキサンである。オルガノポリシロキサンは、ポリシロキサン骨格とその骨格を形成するケイ素原子に結合した有機基とを有する化合物である。ケイ素原子に結合した有機基は、炭素—ケイ素結合で結合している。すなわち、この有機基はケイ素原子に結合する末端原子が炭素原子である有機基である。オルガノポリシロキサン中のケイ素原子には1個以上の有機基が結合し、多くの場合、末端ケイ素原子を除いて1個または2個の有機基が結合し、末端ケイ素原子には3個までの有機基が結合している。場合により、有機基が結合していないケイ素原子が少数存在することがある。ポリシロキサン骨格は、分岐のない線状、分岐のある線状、環状、または網目状の構造を有する。骨格内のケイ素原子には1価の有機基や1価原子などが2個結合し、分岐部には1価有機基や1価原子な

どが1個結合したケイ素原子やそれらが結合していないケイ素原子が存在する。

[0022] オルガノポリシロキサンにおいては、末端ケイ素原子を除き、ケイ素原子には2個の1価の基や原子を有し、そのうちの少なくとも1つは有機基であることが好ましい。有機基以外の基や原子としては、水素原子や水酸基、およびハロゲン原子やアルコキシ基などの加水分解性基などがある。末端ケイ素原子には3個の有機基が結合しているか、または、2個の有機基と1個の1価の基や原子が結合していることが好ましい。

。

[0023] 上記1価の有機基としては、炭化水素基、含フッ素有機基、置換基((メタ)アクリロイル基等)を有する炭化水素基が好ましい。炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基が好ましい。置換基を有する炭化水素基においても、置換基部分を除いた炭化水素基(置換基の代わりに水素原子が結合したと仮定した場合の炭化水素基を意味する)は上記のものであることが好ましい。ケイ素原子に結合している炭化水素基としては、下記撥水性を高める有機基や下記光硬化性基を除き、炭素数4以下のアルキル基、炭素数4以下のアルケニル基やアルキニル基、炭素数8以下のアリール基が好ましい。そのうちでもメチル基、エチル基およびフェニル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。なお、オルガノポリシロキサン中の複数の有機基は互いに異なっていてもよい。たとえば、有機基として、メチル基とフェニル基の2種の有機基を1分子中に有していてもよい。

[0024] 撥水性硬化膜の撥水性を高めるために化合物(A1)や化合物(A2)に撥水性を高める有機基を結合させることができる。撥水性を高める有機基としては含フッ素有機基や長鎖炭化水素基などがあり、特に含フッ素有機基が好ましい。長鎖炭化水素基は炭素数が5～20の直鎖状のアルキル基やアルケニル基があり、特に炭素数6～16の直鎖状のアルキル基が好ましい。含フッ素有機基としては、エーテル性酸素原子を含んでいてもよいポリフルオロアルキル基が好ましい。特に、ジフルオロメチレン連鎖を有するポリフルオロアルキル基またはペルフルオロオキシアルキレン基を有するポリフルオロアルキル基が好ましい。

[0025] 化合物(A1)における光硬化性基は、ケイ素原子に結合した上記有機基に含まれる基である。光硬化性基としては、(メタ)アクリロイル基、1, 2-エポキシ基または不

飽和炭化水素基が好ましい。(メタ)アクリロイル基または1, 2-エポキシ基を有する有機基としては、直接または連結基を介して、アルキル基に結合した構造を有する有機基であることが好ましい。以下これらの光硬化性基を有する有機基を光硬化性有機基ともいう。(メタ)アクリロイル基は酸素原子を介してアルキル基と結合することが好ましい。すなわち、光硬化性有機基は(メタ)アクリロイルオキシアルキル基であることが好ましい。1, 2-エポキシ基は連結基を介してアルキル基に結合することが好ましく、アルキル基と結合するエポキシ含有基としてはグリシジルオキシ基や3, 4-エポキシシクロヘキシル基などがある。不飽和炭化水素基としては、ビニル基やアリル基などの非結合末端(ケイ素原子と結合しない側の末端)に不飽和二重結合を有するアルケニル基が好ましい。(メタ)アクリロイル基を有する有機基としては、アルキル部分の炭素数が2~6の(メタ)アクリロイルオキシアルキル基が好ましく、特に、(メタ)アクリロイルオキシトリメチレン基が好ましい。1, 2-エポキシ基を有する有機基としては、アルキル部分の炭素数が2~6のグリシジルオキシアルキル基が好ましく、特に、3-グリシジルオキシプロピル基が好ましい。不飽和炭化水素基としてはビニル基が好ましい。

[0026] 化合物(A1)、化合物(A2)において、ケイ素原子に結合した水素原子の存在は、これら化合物を含む組成物を硬化させて得られた撥水性硬化膜のアルカリ可溶性を発揮させるために必要である。この水素原子を有する撥水性硬化膜はアルカリ性水溶液を用いて洗浄することにより除去しうる。ただし、光硬化性有機基が不飽和炭化水素基の場合その硬化反応にはケイ素原子に結合した水素原子を必要とするので、化合物(A1)、化合物(A2)には硬化後にもこの水素原子が残る数の水素原子が必要である。

[0027] 化合物(A1)は、ケイ素原子に結合した水素原子と光硬化性基とを有するオルガノポリシロキサンである。このオルガノポリシロキサンは、水素原子と光硬化性有機基以外に炭化水素基や含フッ素有機基を有し、該炭化水素基としてはアルキル基やフェニル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。化合物(A1)において、ケイ素原子1個当たりの、ケイ素原子に結合した水素原子の数は、平均して0. 1~1. 0個が好ましく、特に0. 5~0. 9個が好ましい。化合物(A1)において、ケイ素原子1個当たりの、光

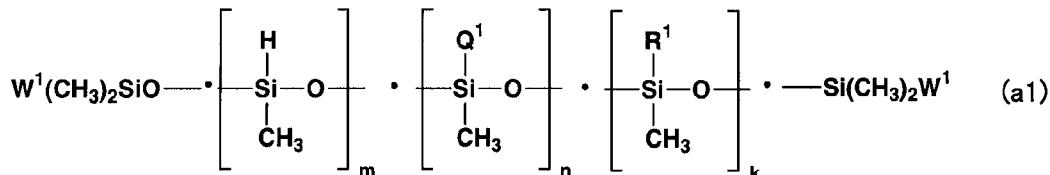
硬化性有機基の数は、平均して0.01～0.5個が好ましく、特に0.05～0.1個個が好ましい。ケイ素原子に結合した水素原子の数、または光硬化性有機基の数が少なすぎると硬化性が低下することがあり、多すぎると撥水性が低下することがある。

- [0028] また、化合物(A1)の重量平均分子量は、500以上が好ましく、1,000,000未満が好ましく、10,000未満がより好ましい。重量平均分子量が500以上であると、基材表面からの蒸発を防止できる利点があり、重量平均分子量が1,000,000未満であると、溶剤への溶解性が良好になるため、作業性が向上する利点がある。重量平均分子量は、ゲルパーキューションクロマトグラフィー法により、ポリスチレンを標準物質として測定する。
- [0029] 化合物(A2)は、ケイ素原子に結合した水素原子を有し、光硬化性基を有しないオルガノポリシロキサンである。このオルガノポリシロキサンは、光硬化性有機基以外の有機基と水素原子を有し、該有機基としては炭化水素基または含フッ素有機基が好ましい。炭化水素基としてはアルキル基またはフェニル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。化合物(A2)において、ケイ素原子1個当たりの、ケイ素原子に結合した水素原子の数は、平均して0.1～1.0個が好ましく、特に0.5～0.9個が好ましい。ケイ素原子に結合した水素原子の数が0.1個未満であると剥離性が低下することがある。
- [0030] また、化合物(A2)の重量平均分子量は、500以上が好ましく、1,000,000未満が好ましく、10,000未満がより好ましい。重量平均分子量が500以上であると、基材表面からの蒸発を防止できる利点があり、重量平均分子量が1,000,000未満であると、溶剤への溶解性が良好になるため、作業性が向上する利点がある。重量平均分子量の意味は上記化合物(A1)の場合と同じである。
- [0031] 化合物(A1)、化合物(A2)は、いずれも、線状構造のオルガノポリシロキサンであるか、加水分解性シラン化合物の加水分解縮合物であることが好ましい。

線状構造のオルガノポリシロキサンとしては、下記式(a1)で表されるオルガノシロキサン単位を有する化合物であることが好ましい。下記式(a1)においてnが1以上の整数である化合物(ただし、W¹がQ¹である場合nは0であってもよい)が化合物(A1)に相当し、nが0である化合物(ただし、W¹はQ¹ではない)が化合物(A2)に相当する。

なお、下記式(a1)のm、n、kは各オルガノシロキサン単位の数を表すものであり、各オルガノシロキサン単位がブロックを形成していることを表すものではない。オルガノポリシロキサンは通常各オルガノシロキサン単位のランダム共重合体である。

[0032] [化1]



[0033] ただし、

Q^1 は光硬化性有機基。

R^1 は、光硬化性有機基以外の有機基。

W^1 は、水素原子、 Q^1 、または R^1 。

m、n、kは0以上の整数。ただし、 W^1 が水素原子でない場合はmは1以上の整数。

[0034] 上記式(a1)において、 W^1 が水素原子の場合mは0であってもよいが、 W^1 が水素原子の場合であっても、好ましくはmは1以上の整数である。 R^1 は炭化水素基または含フッ素有機基であることが好ましく、メチル基または含フッ素有機基であることが好ましい。 R^1 が複数存在する場合(kが2以上および/または W^1 が R^1 の場合)、複数の R^1 は異なっていてもよい。

[0035] 式(a1)で表される化合物のうち、 Q^1 を有する化合物(nが1以上である化合物、nが0で少なくとも1つの W^1 が Q^1 である化合物)が化合物(A1)であり、 Q^1 を有しない化合物が化合物(A2)である。kが1以上の数の場合、 R^1 が炭化水素基であれば、これら化合物は炭化水素系の溶剤に溶解しやすくなる。 R^1 が含フッ素有機基の場合、これら化合物を含む組成物を硬化させた撥水性硬化膜は、撥水性以外にさらに撥油性も発現し得る。

[0036] Q^1 が(メタ)アクリロイル基を有する有機基の場合、 $Q^{11}-Y^1-$ で表される基が好ましい。ただし、 Q^{11} は(メタ)アクリロイルオキシ基を示す。 Y^1 は $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、または $-(CH_2)_6-$ を示し、 $-(CH_2)_3-$ が好ましい。 Q^1 の具体例として、 $CH_2=CHCOO(CH_2)_3-$ 、 $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_3-$ が挙げられる。

[0037] Q^1 が1, 2-エポキシ基を有する有機基の場合、 $Q^{12}-Y^1-$ で表される基が好ましい。ただし、 Q^{12} はグリシジル基を示し、 Y^1 は上記のポリメチレン基を示す。好ましくは、3-グリシジルオキシプロピル基である。

Q^1 が不飽和炭化水素基の場合、ビニル基またはアリル基が好ましく、特にビニル基が好ましい。

[0038] R^1 が炭化水素基の場合、炭素数4以下のアルキル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。 R^1 が含フッ素有機基の場合、 $R^{f1}-Z^1-$ で表される基が好ましい。ただし、 R^{f1} は炭素数1以上のエーテル性酸素原子を含んでいてもよいフルオロアルキル基を示し、 Z^1 はフッ素原子を含まない2価連結基を示す。

[0039] R^{f1} 基は炭素数1～12のエーテル性酸素原子を含んでいてもよいフルオロアルキル基であるのが好ましく、炭素数1～12のエーテル性酸素原子を含んでいてもよいペルフルオロアルキル基であるのがより好ましく、炭素数3～12のエーテル性酸素原子を含んでいてもよいペルフルオロアルキル基であるのが特に好ましい。

R^{f1} 基の構造は、直鎖構造、分岐構造、環構造、または部分的に環を有する構造が挙げられ、直鎖構造が好ましい。

[0040] R^{f1} 基の具体例としては、以下の基が挙げられる。

$F(CF_2)_4-$ 、 $F(CF_2)_6-$ 、 $F(CF_2)_8-$ 、 $H(CF_2)_4-$ 、 $H(CF_2)_6-$ 、 $H(CF_2)_8-$ 。
 $CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2-$ 、 $CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2-$
 $OCF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2-$ 、 $CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2-$

—。

$CF_3CF_2CF_2OCF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)-$ 、 C
 $F_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2-$ 、 CF_3CF_2
 $CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)-$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF_2-$

—。

[0041] Z^1 としては、 $-(CH_{2g})-$ 、 $-SO_2NR^3-$ 、 $-(CH_{2g})-$ 、 $-(C=O)-NR^3-$ 、 $(CH_{2g})-$ で表される基が好ましい。ただし、 g は1～5の数を示し、 R^3 は水素原子、メチル基、またはエチル基を示す。 Z^1 は、 $-(CH_{2g})-$ が特に好ましい。なお、該基 Z^1 の向きとしては、右側にSiが、左側に R^{f1} が結合することを意味する。

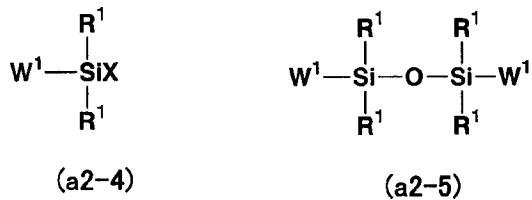
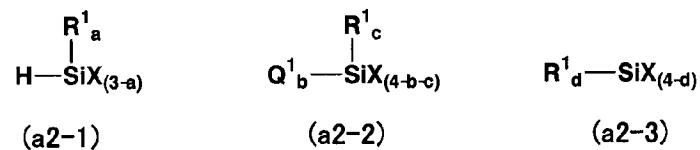
- [0042] W^1 としては、水素原子またはメチル基が好ましい。
- [0043] 光硬化性有機基 Q^1 を有するオルガノシロキサン単位は、分子中のどの位置にあってもよいが、ポリシロキサン骨格(主鎖)の末端に存在するのが好ましい。分子の末端に存在する方が反応性が高いからである。
- [0044] 本発明における化合物(A1)、化合物(A2)として、前記式(a1)で表される直鎖構造の市販の化合物を使用できる。化合物(A1)の市販の化合物としては、以下が例示される。
- 信越化学工業社製KF-99(前記式(a1)において、 $m=1$ 以上の数、 $n=0$ 、 $k=0$ 、 $W^1=CH_3$ の化合物)、
- Gelest社製HMS-301(前記式(a1)において、 $m=1$ 以上の数、 $n=0$ 、 $k=1$ 以上の数、 $R^1=CH_3$ 、 $W^1=CH_3$ の化合物)、
- Gelest社製DMS-H21(上記式(a1)において $m=0$ 、 $n=0$ 、 $k=1$ 以上、 $R^1=CH_3$ 、 $W^1=H$ の化合物)。
- [0045] 化合物(A1)、化合物(A2)が加水分解性シラン化合物の加水分解縮合物である場合、加水分解性シラン化合物の加水分解縮合により製造することができる。加水分解性シラン化合物として、ケイ素原子に結合した水素原子を有する加水分解性シラン化合物、光硬化性有機基を有する加水分解性シラン化合物、光硬化性有機基以外の有機基を有する加水分解性シラン化合物などを使用し、これら加水分解性シラン化合物を適宜組み合わせて共加水分解縮合させて化合物(A1)、化合物(A2)を製造することができる。加水分解性シラン化合物としては、主として、2官能の(すなわち、加水分解性基を2個有する)加水分解性シラン化合物や3官能の(すなわち、加水分解性基を3個有する)加水分解性シラン化合物を使用することが好ましい。これに場合により1官能の加水分解性シラン化合物や4官能の加水分解性シラン化合物を併用することができる。1官能の加水分解性シラン化合物は末端オルガノシロキサン単位となる化合物であり、分子量調節剤として機能しうる。
- [0046] ケイ素原子に結合した加水分解性基は、水と反応して水酸基となりうる基であり、塩素原子などのハロゲン原子、水酸基を有する化合物から水酸基の水素原子を除いた基(アルコキシ基等。)、アシリル基、イソシアネート基、アミン類からアミノ基の水素原子

を除いた基などがある。加水分解性基としては、炭素数4以下のアルコキシ基が好ましく、特にメトキシ基またはエトキシ基が好ましい。加水分解性基は水と反応して水酸基となった後、水酸基同士が脱水縮合してシロキサン結合を生じる。

[0047] 化合物(A1)、化合物(A2)は3官能の加水分解性シラン化合物と1官能の加水分解性シラン化合物から製造することができる。3官能の加水分解性シラン化合物を使用すると架橋したオルガノポリシロキサンが生成し、溶媒溶解性が低下するおそれがあるが、1官能の加水分解性シラン化合物の併用により生成するオルガノポリシロキサンの分子量を低く抑えて、溶媒可溶性の生成物を得ることができる。この生成物は架橋構造ないし分岐構造を有するオルガノポリシロキサンと考えられ、未反応のシラノール基(ケイ素原子に結合した水酸基)を有していると考えられる。このような化合物(A1)、化合物(A2)であっても、ケイ素原子に結合した水素原子を有しているものであれば、硬化後であってもアルカリ水溶液に可溶性である。化合物(A1)、化合物(A2)は、また3官能の加水分解性シラン化合物、2官能の加水分解性シラン化合物および1官能の加水分解性シラン化合物から製造することもできる。

[0048] ケイ素原子に結合した水素原子を有する加水分解性シラン化合物としては下記式(a2-1)で表される化合物[以下、化合物(a2-1)という、以下同様]が好ましい。光硬化性有機基を有する加水分解性シラン化合物としては下記式(a2-2)で表される化合物が好ましい。光硬化性有機基以外の有機基を有する加水分解性シラン化合物としては下記式(a2-3)で表される化合物が好ましい。1官能性の加水分解性シラン化合物としては下記式(a2-4)または下記式(a2-5)で表される化合物が好ましい。なお、下記化合物(a2-5)は加水分解して2個の1価オルガノシロキサン単位となる。

[0049] [化2]

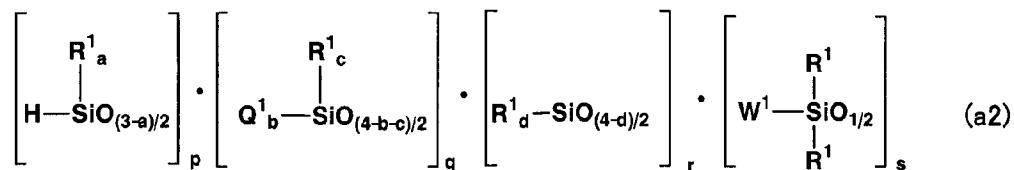


[0050] 上記各式において、Xは加水分解性基であり、Q¹は光硬化性有機基、R¹は光硬化性有機基以外の有機基、W¹は水素原子、Q¹またはR¹を表す。aは0または1を、bは1または2を、cは0または1を(ただし、b+cは1または2)、dは0、1または2を表す。

[0051] 上記化合物(a2-1)～(a2-5)におけるQ¹、R¹、W¹の説明や具体例は前記した通りであり、好ましいものも前記した通りである。aは0であることが好ましく、bは1でcは0であることが好ましく、dは1または2であることが好ましい。なお、dが2の場合、R¹の1つが含フッ素有機基であり他のR¹はアルキル基であることが好ましい。

[0052] 上記加水分解性シラン化合物の加水分解縮合により下記式(a2)で表されるオルガノポリシロキサンが生成すると考えられる。ただし、下記式(a2)は加水分解性基が全て加水分解縮合して生成すると仮定して表した化学式であり、実際は加水分解性基またはシラノール基が残存した部分加水分解縮合生成物と考えられる。

[0053] [化3]



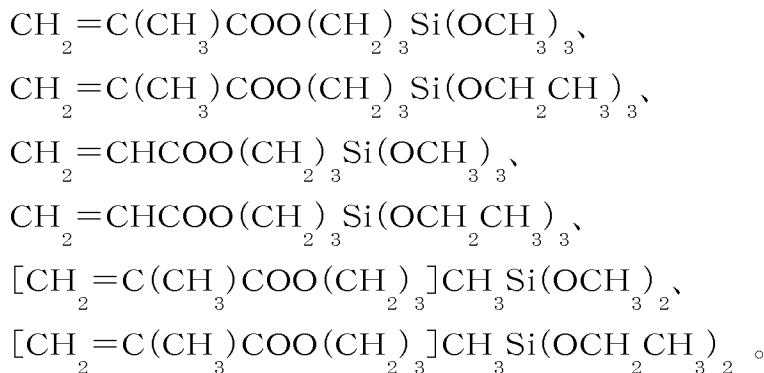
[0054] 上記式において、pは1以上の整数、qは0以上の整数、rは0以上の整数、sは0以上の整数を表す。化合物(A1)はQ¹を有する化合物であり、化合物(A2)はQ¹を有しない化合物である。

[0055] 化合物(a2-1)の具体例としては以下の例が好ましい。

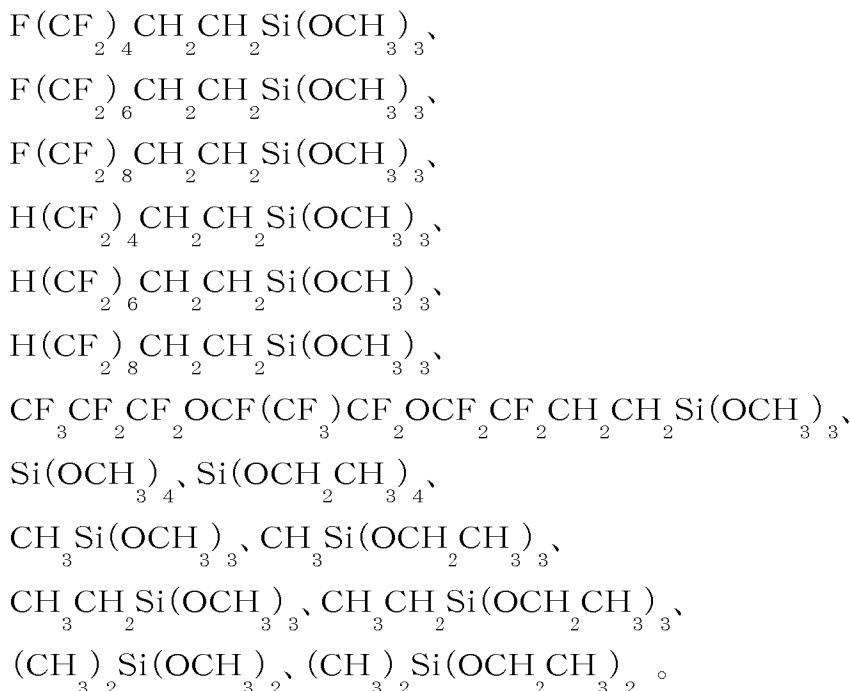




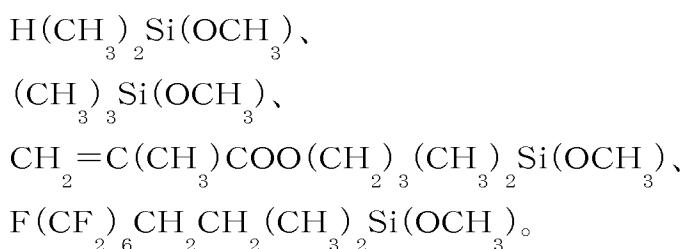
[0056] 化合物(a2-2)の具体例としては以下の例が好ましい。



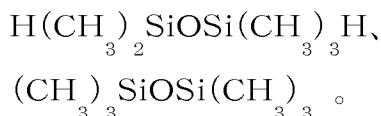
[0057] 化合物(a2-3)の具体例としては以下の例が好ましい。



[0058] 化合物(a2-4)の具体例としては以下の例が好ましい。



[0059] 化合物(a2-5)の具体例としては以下の例が好ましい。



[0060] 化合物(a2-1)を必須成分として加水分解、縮合することにより、式(a2)においてpは1以上の数となる。化合物(a2-2)、化合物(a2-3)、化合物(a2-4)または化合物(a2-5)についても同様である。

化合物(a2-4)または化合物(a2-5)を成分として加水分解、縮合させることにより、化合物(a2)の分子量を調整することができる。

化合物(a2-1)に該当する2種以上の化合物を用いてもよい。化合物(a2-2)、化合物(a2-3)、化合物(a2-4)または化合物(a2-5)についても同様である。

[0061] 加水分解、縮合の反応には、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸を触媒として用いるのが好ましい。反応に用いる溶媒としては、触媒を溶解する水溶性溶剤と生成物を溶解する溶剤を組み合わせるのが好ましく、水溶性溶剤と生成物を溶解させる溶剤は相互に混和することが好ましい。イソプロピルアルコールとヘキサン、イソプロピルアルコールとジクロロペンタフルオロプロパン(旭硝子社製AK-225; $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ と $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ の混合物)が例示される。反応は、室温から溶剤の沸点までの温度で実施するのが好ましい。

[0062] 本発明における化合物(A1)、化合物(A2)は、それぞれ、単一の化合物で構成されていてもよいが、通常、重合度等の異なる複数の化合物で構成される混合物として用いられる。この混合物においては、上記一般式における、m、n、k、p、q、r、sのうち少なくとも何れか一つの値が上記範囲内にないものが共存していてもよい。ただし、混合物全体の平均値としてのm、n、k、p、q、r、sの値は、それぞれ上記範囲内にあることが好ましい。これらの数は前記したオルガノポリシロキサンの重量平均分子量の好ましい範囲となる数である。

[0063] <硬化性組成物>

本発明における硬化性組成物は、硬化性成分として、前記化合物(A1)を必須とする組成物、または前記化合物(A2)と化合物(B)とを必須とする組成物である。化合物(B)は化合物(A1)であってもよい[すなわち、硬化性組成物は、前記化合物(A1)と前記化合物(A2)とを含む組成物であってもよい]。ただし、以下の説明では、特に言及しない限り、化合物(B)は前記化合物(A1)以外の化合物であるとする。また、本発明における硬化性組成物は、この化合物(B)と前記化合物(A1)とを含む組

成物であってもよい。この硬化性組成物は、光硬化で硬化させ硬化物とすることができる。

[0064] 化合物(B)は光硬化性基を有する化合物である。

化合物(B)としてはオルガノポリシロキサンであってもよい。すなわち、ケイ素原子に結合した水素原子を含まず、光硬化性有機基を含むオルガノポリシロキサンであってもよい。そのようなオルガノポリシロキサンとしては、例えば、前記式(a1)で表されかつ m が0である(ただし、W¹は水素原子でない)オルガノポリシロキサン、前記化合物(a2-2)または前記化合物(a2-2)と前記化合物(a2-3)とを前記化合物(a2-4)または前記化合物(a2-5)(ただし、それらにおけるW¹は水素原子でない)とともに共加水分解縮合して得られるオルガノポリシロキサン、などがある。

[0065] 化合物(B)はオルガノポリシロキサン以外の化合物であってもよい。例えば、(メタ)アクリレート、ポリエポキシド、ポリビニル化合物などのオルガノポリシロキサン以外の化合物を使用しうる。前記化合物(A1)以外の化合物(B)としては、ケイ素原子を有しない(メタ)アクリレート、ポリグリシジル化合物、または、非結合末端に不飽和基を有するアルケニル基を有する化合物(以下、アルケニル化合物といふ)が好ましい。

[0066] 上記(メタ)アクリレートとしては、(メタ)アクリロイルオキシ基を2個以上、好ましくは3個以上、有する(メタ)アクリレートが好ましい。1分子中の(メタ)アクリロイルオキシ基の数は、特に限定されるものではないが、8個以下が好ましい。具体的な(メタ)アクリレートとしては、例えば以下の化合物が挙げられる。

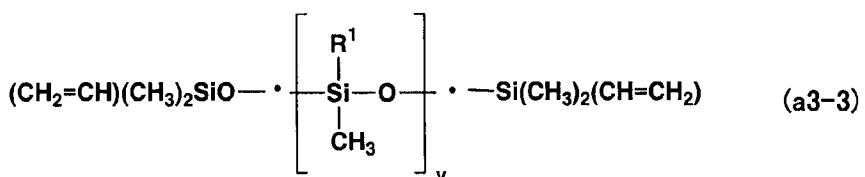
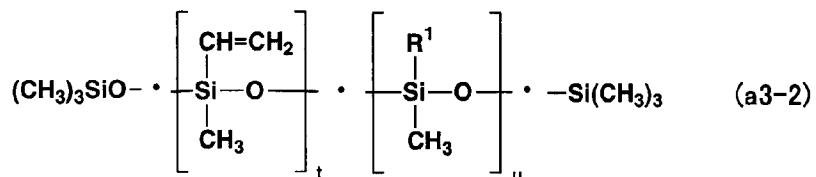
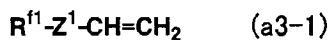
[0067] ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート。

[0068] ポリグリシジル化合物としては、グリシジル基を2個以上有する脂肪族または脂環族の化合物が好ましい。1分子中のグリシジル基の数は2~8が好ましく、特に3~6が好ましい。例えば、脂肪族の、ポリグリシジルエーテルやポリグリシジルエステルなどが好ましく、特にポリグリシジルエーテルが好ましい。具体的にはトリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトール

のトリグリシジルエーテルもしくはテトラグリシジルエーテルなどが挙げられる。

[0069] アルケニル化合物としては、炭素数6以上の α -オレフィン、前記含フッ素有機基とアルケニル基を有する化合物、ケイ素原子に結合したアルケニル基を有する(かつ、ケイ素原子に結合した水素原子を有しない)オルガノポリシロキサンが好ましい。アルケニル基は、分子末端のケイ素原子に結合していてもよく、非末端位置のケイ素原子に結合していてもよい。ケイ素原子に結合するアルケニル基としてはビニル基またはアリル基が好ましく、特にビニル基が好ましい。 α -オレフィンとしては炭素数6~20の α -オレフィンが好ましい。前記含フッ素有機基とアルケニル基を有する化合物としては下記式(a3-1)で表される化合物が好ましい。アルケニル基が非末端位置のケイ素原子に結合したオルガノポリシロキサンとしては下記式(a3-2)で表される化合物が好ましい。アルケニル基が分子末端のケイ素原子に結合したオルガノポリシロキサンとしては下記式(a3-3)で表される化合物が好ましい。

[0070] [化4]



[0071] 上記式(a3-1)~(a3-3)において、 R^{f1} 、 Z^1 、 R^1 は前記の基を表し、 t 、 u 、 v はそれぞれ1以上の整数を表す。上記式(a3-1)においては、 R^{f1} は炭素数3~12のエーテル性酸素原子を含んでいてもよいペルフルオロアルキル基であるのが好ましく、 Z^1 は $-(CH_2)_g-$ であるのが好ましい。上記式(a3-2)、(a3-3)においては、 R^1 はメチル基であることが好ましい。

[0072] 化合物(B)は、化合物(A2)100質量部に対し0.1~100質量部使用することが

好ましく、特に、5～50質量部使用することが好ましい。化合物(B)の量が0.1質量部未満であると光硬化性が低下するおそれがある。化合物(B)の量が100質量部を超えると撥水性が低下するおそれがある。なお、化合物(B)が化合物(A1)である場合は、化合物(A2)に対する使用量の上限は特に制限されない。

[0073] 本発明における硬化性組成物は、光硬化促進化合物(C)を含むことが好ましい。光硬化促進化合物(C)は化合物(A1)や化合物(B)の光硬化性基の種類により適切なものが選択される。光硬化性基が(メタ)アクリロイル基の場合、光によりラジカルを発生するラジカル発生剤(光ラジカル重合開始剤)が好ましい。光ラジカル重合開始剤は光を吸収してラジカルを発生することにより(メタ)アクリロイル基の光重合反応を開始させる。光ラジカル重合開始剤は単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。光ラジカル重合開始剤の量は、化合物(A1)、化合物(A2)および化合物(B)の総量に対して0.1～50質量%が好ましく、1～10質量%がより好ましい。

[0074] 具体的な光ラジカル重合開始剤としては、例えば下記の化合物が挙げられる。2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(メルク社製、ダロキュア1173)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・ガイギー社製、イルガキュア184)、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン(メルク斜製、ダロキュア1116)、ベンジルジメチルケタール(チバ・ガイギー社製、イルガキュア651)、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン(チバ・ガイギー社製、イルガキュア907)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1(チバ・ガイギー社製、イルガキュア369)、2,4-ジエチルチオキサントン(日本化薬社製、カヤキュアDETX)。

[0075] 光硬化性基が1,2-エポキシ基である場合、光硬化促進化合物(C)としては、光によりカチオンを発生するカチオン発生剤(光カチオン重合開始剤)が好ましい。光カチオン重合開始剤は、光を吸収してカチオンを発生することにより1,2-エポキシ基の光重合反応を開始させる。さらに、光硬化性を促進する目的で、光カチオン重合開始剤と増感剤を併用することが好ましい。これらはそれぞれ単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。これら光カチオン重合開始剤と増感剤の合計量は、化

合物(A1)、化合物(A2)および化合物(B)の総量に対して0.1～50質量%が好ましく、1～10質量%が特に好ましい。

[0076] 光カチオン重合開始剤としては、オニウム塩型光カチオン重合開始剤が代表的なものであり、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートやトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートなどがある。具体的には、例えば、 $[\text{CH}_3-\text{ph}-\text{I}^+-\text{ph}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2][\text{PF}_6^-]$ (ただし、phは1, 4-フェニレン基を示す)が好ましく、 $[\text{CH}_3-\text{ph}-\text{I}^+-\text{ph}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2][\text{PF}_6^-]$ (ただし、phは1, 4-フェニレン基を示す)とプロピレンカーボネートの3:1の混合物(チバ・ガイギー社製、イルガキュア250)が例示される。増感剤としてはチオキサントン系増感剤などがある。具体的には、例えば、2, 4-ジエチルチオキサントン(日本化薬社製、カヤキュアDETX)が好ましい。

[0077] 光硬化性基がアルケニル基である場合、光硬化促進化合物(C)としては、白金系触媒が好ましい。白金系触媒は、アルケニル基とケイ素原子に結合した水素原子の反応(ハイドロシリル化反応)を促進する触媒である。白金系触媒としては、白金を含む金属錯体が好ましく、白金(II)を含む金属錯体がより好ましい。白金系触媒の量は、ケイ素原子に結合した水素原子に対するモル比で $10^{-1}\sim 10^{-6}$ が好ましく、硬化性組成物と溶媒を含む溶液としたときの溶液中の濃度が0.1ppm～10000ppmとなる量で使用するのが好ましい。具体的な白金系触媒としては、例えば、ビス(アセチルアセトナト)白金(II)、ジクロロビス-(シクロヘキセン)-白金(II)ダイマー、ジクロロ(1, 5-シクロオクタジエン)白金(II)、ジクロロビス(ベンゾニトリル)白金(II)などが挙げられる。

[0078] 摥水性硬化膜を形成するために硬化性組成物の膜を形成するためには、硬化性組成物の溶液を使用してその溶液の塗膜(湿潤膜)を形成し、次いで溶媒を蒸発等で除去して硬化性組成物を含む塗膜とすることが好ましい。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類;酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類;ヘキサン等の炭化水素類;ジクロロペンタフルオロプロパン(旭硝子社製AK-225; $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ と $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ の混合物)、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ (旭硝子社製AE-3000)等のフッ素系溶剤が好ましい。溶液中の固形分濃度は0.01

～50質量%が好ましく、0.1～10質量%がより好ましい。

[0079] <基材表面の撥水性領域>

前記硬化性組成物を硬化させた硬化物の表面は撥水性を呈し、したがって、薄膜状の硬化物を形成することにより表面が撥水性の硬化膜(すなわち、撥水性硬化膜)が得られる。この撥水性硬化膜によりパターンを形成すると基材上に撥水性領域(この撥水性硬化膜が存在する領域)のパターンが形成される。前記硬化性組成物は光硬化性を有することによりリソグラフィ法で撥水性硬化膜のパターンを形成することができる。また、印刷法で硬化性組成物の薄膜パターンを形成した後該硬化性組成物を硬化して撥水性硬化膜のパターンを形成することもできる。さらに、撥水性硬化膜を形成した後エッチング等で膜を部分的に除去して撥水性硬化膜のパターンを形成することもできる。このように、撥水性硬化膜のパターンを形成する手段は限定されるものではないが、後述のようにリソグラフィ法で撥水性硬化膜のパターンを形成することが好ましい。

[0080] 基材表面上において、上記硬化物の表面からなる撥水性領域は撥水性を有し、該撥水性領域以外の表面(以下、非撥水性領域という)はより低い撥水性を有し、その撥水性の差は大きいことが好ましい。本発明において、撥水性は水に対する接触角で表される性質をいうものとする。非撥水性領域は撥水性領域よりも相対的に低い撥水性を有する限り、撥水性であってもよく、疎水性であってもよく、親水性であってもよい。撥水性領域における水に対する接触角は70度以上が好ましく、特に85度以上が好ましい。最も好ましい撥水性領域における水に対する接触角は100度以上である。撥水性は高いほどよいが、通常その上限は150度程度である。

[0081] 非撥水性領域は、水に対する接触角が撥水性領域より20度以上低いことが好ましく、特に水に対する接触角が50度以下であることが好ましい。撥水性領域と非撥水性領域との水に対する接触角の差は40度以上が好ましく、70度以上がより好ましい。この差が大きいほどコントラストの高いパターンが得られる。非撥水性領域自身の水に対する接触角は40度以下が好ましく、特に20度以下が好ましい。なお、本発明において、撥水性とは水に対する接触角が60度超である表面の性質をいい、疎水性とは水に対する接触角が40度～60度である表面の性質をいい、親水性とは水に対す

る接触角が40度未満である表面の性質をいうものとする。また、本明細書における接触角は、実施例に記載する静滴法により測定された値をいう。

- [0082] 化合物(A1)、化合物(A2)または化合物(B)が含フッ素有機基を有する場合、撥水性領域の水に対する接触角を特に85度以上とすることにより、撥水性領域に撥油性を発揮させることができる。撥油性を有する表面は親油性溶媒(炭化水素系溶媒など)をはじくことができ、それによって機能性膜を形成するために機能性材料の溶媒として親油性溶媒を使用しても撥水性領域に機能性材料が付着することを防止することができる。一方、非撥水性領域においては親油性溶媒に対しても親和性を持たせることができる。撥油性をヘキサデカンに対する接触角で表すと、化合物(A1)、化合物(A2)または化合物(B)が含フッ素有機基を有する場合の撥水性領域のヘキサデカンに対する接触角は40度以上が好ましく、特に60度以上が好ましい。非撥水性領域のヘキサデカンに対する接触角は30度以下が好ましく、特に20度以下が好ましい。
- [0083] 後述する機能性材料を含む液を供給した場合、撥水性領域と非撥水性領域の接触角の差が大きいほど、撥水性領域と非撥水性領域にまたがった機能性材料の液は非撥水性領域に流れ込みやすくなり、機能性材料の液を乾燥させることで得られる機能性材料の膜からなるパターンは撥水性領域と非撥水性領域とのパターンをより正確に再現できる。
- また、非撥水性領域の接触角の絶対値が小さいほど、機能性材料は非撥水性領域で良く濡れ広がり、機能性材料の液を乾燥させることで得られる機能性材料の膜からなるパターンの膜厚をより均一にすることができる。
- [0084] 撥水性領域における撥水性硬化膜の膜厚は目的に応じて適宜選択しうるが、0.1～100nmであることが好ましい。この膜厚が0.1nm未満であると充分な撥水性が発揮されないおそれがある。また、機能性材料の膜からなるパターンを形成した後撥水性硬化膜を除去する場合は、除去しやすさの観点から、撥水性硬化膜の膜厚は薄いほうが好ましい。その場合、膜厚は0.1～50nmがより好ましく、0.1～10nmが特に好ましい。
- [0085] 非撥水性領域は通常機能性薄膜を形成する表面であり、通常基材の表面である。

基材が金属酸化物などの金属化合物や金属などの無機物からなる場合、基材表面は通常親水性を呈する。基材がプラスチックなどの有機物からなる場合基材表面は通常疎水性を呈する。したがって、非撥水性領域はこれら基材の表面とすることができる。またこれら材料からなる基体を薄膜等で被覆してなる基材では該薄膜等の表面を基体材料とは異なる非撥水性に調整することができる。なお、基体とは薄膜を有する基材の薄膜以外の部分をいう。

[0086] 本発明における基材の材料としては、ガラス;シリコン(特にシリコンウェハーを構成する材料);Pd、Pt、Ru、Ag、Au、Ti、In、Cu、Cr、Fe、Zn、Sn、Ta、W、またはPb等の金属やそれらの合金;PdO、 SnO_2 、 In_2O_3 、PbO、または Sb_2O_3 等の金属酸化物;HfB₂、ZrB₂、LaB₆、CeB₆、YB₄、またはGdB₄等の硼化物;TiC、ZrC、HfC、TaC、SiC、またはWC等の炭化物;TiN、ZrN、またはHfN等の窒化物;SiまたはGe等の半導体を構成する材料;カーボン;ポリイミド、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、またはポリテトラフルオロエチレン等の樹脂;等の材料が好ましい。ガラス、シリコンウェハーを構成する材料、金属酸化物またはポリイミドからなる材料がより好ましい。これら材料は少なくとも基材の表面を構成する材料であることが好ましく、基材全体がこれら材料からなっていてもよい。

[0087] また、基材表面は、エッチング、研磨、表面酸化、表面光照射等の表面処理で形成される材料であってもよい。これら表面処理は基材表面の親水化に効果的であることが多い。また、基材表面が汚れや不純物に汚染されている場合は洗浄して使用することが好ましい。上記表面処理はこの洗浄にも有効であることがある。さらに基材は表面に薄膜を有する基材であってもよい。前記のような材料からなる基体の表面に前記のような材料やそれ以外の材料からなる薄膜を形成したものを基材として使用することができる。この薄膜としては前記非撥水性領域の表面特性を有する薄膜が好ましい。特に親水性化合物(親水性ポリマーなど)からなる薄膜や親水化処理化合物(親水化処理用の加水分解性シランなど)による処理で形成される薄膜が好ましい。

[0088] 予め表面を親水化した基材を用いる代わりに、基材の表面に親水性化合物を含む硬化性組成物の塗膜を形成し、静置することにより親水性化合物を基材側に移行させる方法を採用することもできる。親水性化合物は高表面エネルギーの材料であるこ

とから基材側に配向し、前記化合物(A1)や前記化合物(A2)などの撥水性を示す化合物は低表面エネルギーの材料であることから気相界面に配向する性質がある。この性質を利用して、硬化性組成物の塗膜において親水性化合物が基材表面に配置されたバイレイヤー構造を形成させることができる。親水性化合物が加水分解性シラン化合物等である場合、基材表面に反応して基材表面が親水化される。

- [0089] 基材の形状としては、特に限定されず、パターンが形成される表面として平面、曲面、または部分的に曲面を有する平面を有する基材が好ましく、パターンが形成される表面が平面である形状を有する基材が好ましい。特にシート状やフィルム状の基材が好ましい。シート状やフィルム状の基材においては、パターンの形成は基材の片面で行うのが好ましい。また基材の面積も特に限定されず、従来の塗布方法が適用できる限りの大きさの面を有する基材を採用できる。基材の形状もこれら基材の形状と同様であるのが好ましい。
- [0090] 本発明の、基材の表面に撥水性領域のパターンを有する処理基材におけるパターン形状は特に限定されない。パターンは、撥水性領域と非撥水性領域とで形成され、仮に非撥水性領域を地とし撥水性領域を図(地の上に描かれたもの)とすると、図は点や線からなる。この点の面積や形状、線の幅や長さは、限定されるものではない。本発明は微細なパターンを形成することができ、例えば線で構成されるパターンにおいてはその線幅が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるパターンを形成できる。
- [0091] <基材の洗浄、親水化基材>
- 前記のように、処理基材の製造にあたって予め基材の表面を洗浄することが好ましい。また、基材表面を親水化処理することも好ましく、さらに表面に親水性薄膜を有する基材を使用することも好ましい。これらの表面の処理は共通する方法で行うことができ、また、その処理がこれらの処理のいずれかであるかを区別しがたい場合もある。以下これらを全て基材の親水化処理とみなして、以下説明する。
- [0092] 基材の親水化処理方法としては、プラスチック、金属、ガラス、セラミックスなどの表面を親水化処理する一般的な方法が適用可能である。該方法としては、基材の表面を湿式洗浄する方法、基材の表面を湿式酸化する方法、基材の表面を光洗浄もしくは光酸化する方法、基材の表面に親水性化合物を塗布する方法、またはこれらを組

み合わせた方法が例示できる。基材の材質が親水性である場合にはそのまま用いることもできるが、このような基材は通常汚れやすい。そのため、基材を使用前に湿式洗浄、光洗浄、またはこれらの組合せにより親水化処理することが好ましい。基材表面の材質が疎水性で親水性化する必要がある場合、基材の表面を湿式酸化、光酸化、または親水性化合物の塗布により親水化処理することが好ましい。

[0093] 基材の湿式洗浄には、水、水系洗浄剤、または非水系洗浄剤(有機溶剤、フッ素系溶剤等)を使用できる。特に基材を水または界面活性剤を含んだ水系洗浄剤を用いて洗浄した後に、イソプロピルアルコールやエチルアルコール等の低沸点の有機溶剤を用いて、表面の異物や水分等を除去しつつ乾燥する方法が好ましい。さらに基材の種類や汚れの種類・程度に応じて、工程の追加、または工程の一部の省略ができる。有機系の汚れが付着した基材の湿式洗浄は、まず該汚れを除去するために、ジクロロペンタフルオロプロパン(旭硝子社製AK-225; $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ と $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ の混合物)等のフッ素系溶剤であらかじめ洗浄しておき、つぎに水系洗浄剤または有機溶剤で基材を浸漬洗浄するのが好ましい。浸漬洗浄する際には、超音波洗浄を併用してもよい。ガラスについては、浸漬洗浄の代わりに、または浸漬洗浄とともに、酸化セリウム系微粒子を含む研磨剤で研磨洗浄し、純水ですすいで風乾して用いる方法を採用してもよい。

[0094] 基材の湿式酸化は、過酸化物等の酸化剤の水溶液を用いて表面を酸化する。酸化剤としては特に限定されず、硫酸、硝酸、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過マンガン酸カリウム等が挙げられる。基材を湿式酸化する方法は該水溶液を基材の表面に塗布できるものであれば特に限定されず、スピンドル法、ディップコート法、スプレー法、ロールコート法等が採用できる。

[0095] 基材を光洗浄または光酸化する方法としては、UV照射処理、 UV/O_3 処理(紫外光、オゾン、または両者の組み合わせによる処理)、プラズマ処理、コロナ放電処理、フレーム処理等があり、 UV/O_3 処理が好ましい。

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

後、光洗浄により洗浄する方法も好ましい。

- [0096] 基材の表面の親水化処理に用いる親水性化合物としては、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(エチレングリコール)等の親水性ポリマー；グリセリン、ペントエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコールなどがある。また、基材表面に反応して表面に親水性残基を形成する親水化処理化合物としては、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{HSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{NCO})_4$ 等の親水性基を有する加水分解性シラン化合物、または該化合物の一部または全部が加水分解物された化合物、または該化合物の加水分解縮合物が挙げられる。 $\text{H}-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ を用いた場合は、表面に反応させた後、0.1mol/L程度の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄する必要がある。
- [0097] 親水性化合物や親水化処理化合物は溶媒に溶解させた溶液として塗布することが好ましい。親水性ポリマーや多価アルコールは水に溶解させることが好ましく、シラン化合物はイソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤に溶解させることが好ましい。溶液中のこれら化合物の濃度は0.01～10質量%が好ましく、0.1～1質量%がより好ましい。
- 基材へのこれら溶液の塗布方法は特に限定されず、スピンドルコート法、ディップコート法、スプレー法、ロールコート法、メニスカスコート法、スクリーン印刷法等が採用できる。塗布後溶媒を除去することにより親水化された表面が得られる。
- [0098] 基材の表面が異なる材料で形成されている場合の親水化処理として、親水性化合物や親水化処理化合物で親水化する方法を採用すると、異なる材料の表面に対して同じ親水性を付与することができるので好ましい。
- [0099] <処理基材の製造方法>
- 本発明の処理基材の製造方法は特に限定されるものではないが、前記のように、リソグラフィ法で製造されることが好ましい。以下リソグラフィ法による処理基材の製造方法を説明する。この方法における素工程(例えば塗膜の形成工程など)は、リソグラフィ法以外の方法にも適用可能な方法であり、以下の説明はリソグラフィ法のみに限定されるものではない。
- [0100] リソグラフィ法による製造法は、基材の表面に硬化性組成物を含む塗膜を形成する

工程(以下、塗膜形成工程という)、該塗膜の表面の一部に光を照射して光照射された部分の硬化性組成物を硬化させて撥水性硬化膜を形成する工程(以下、硬化工程という)、および、基材の表面に存在する未硬化の硬化性組成物を除去する工程(以下、現像工程という)をこの順で含む。これら工程を含む製造法の1例を図1を用いて具体的に説明する。

- [0101] 図1(a)に基材の1例を示す。この基材(0)は基体(1)とその片面に形成された親水性薄膜(2)からなる。図1(b)は、塗膜形成工程を経てこの基材の表面に前記硬化性組成物の塗膜(3)を形成したものを示す。図1(c)は硬化工程を示す。前記硬化性組成物の塗膜に光(6)をマスク(5)を介して照射し、マスク(5)の光透過部分を透過した光が硬化性組成物の塗膜を硬化させる。光が照射された塗膜部分は硬化して撥水性硬化膜(4)となり、光が照射されなかった部分は実質的に硬化しない。図1(d)は現像工程を経て得られた処理基材(9)を示す。処理基材(9)の表面は、撥水性硬化膜の表面からなる撥水性領域(8)と基材表面の非撥水性領域(7)とから形成されたパターンを有する。
- [0102] 塗膜形成工程では、前記のように硬化性組成物の溶液を使用し、基材表面上に該溶液を塗布して該溶液の塗膜(湿潤膜)を形成し、次いで溶媒を除去して硬化性組成物の塗膜を形成する。基材表面上に硬化性組成物の溶液を塗布する方法としては、スピンドルコート、ディップコート、ワイヤーバーコート、ブレードコート、ロールコートなどの方法が採用できる。塗布は、室温下または加熱下で行うことが好ましい。また溶媒の除去は、溶媒の蒸発による除去(以下、乾燥ともいう)が好ましく、大気中または窒素気流中等で行われることが好ましい。乾燥は室温で行うのが好ましい。乾燥を加熱下で行う場合には、基材の材質の耐熱性によって温度および時間を適宜変更するのが好ましい。
- [0103] 硬化工程では、塗膜の表面の一部に光を照射する。光照射に用いる光は、波長200nm以上の光が好ましく、波長300nm以上の光がより好ましい。また、波長380nm以下の光が好ましく、波長365nm以下の光がより好ましい。波長200nm以上の光は、基材を分解するおそれがある利点がある。また、波長380nm以下の光照射により硬化反応を開始させる光硬化促進化合物(C)は入手しやすく、光源も安価である。

る。照射時間は、光の波長、光の強度・光源の種類、組成物の種類等に応じて、適宜変更しうる。超高压水銀ランプの場合、 $2\sim100\text{mw}/\text{cm}^2$ で5~120秒照射すればよい。高压水銀ランプの場合は一般に、超高压水銀ランプより短時間の照射でよい。

- [0104] 光源としては、低圧水銀ランプ、高压水銀ランプ、超高压水銀ランプ、キセノンランプ、ナトリウムランプ、窒素等の气体レーザー、有機色素溶液の液体レーザー、無機単結晶に希土類イオンを含有させた固体レーザー等が挙げられる。また、单色光が得られるレーザー以外の光源としては、広帯域の線スペクトル、連續スペクトルをバンドパスフィルター、カットオフフィルター等の光学フィルターを使用して取出した特定波長の光を使用してもよい。一度に大きな面積を照射することができることから、光源としては高压水銀ランプまたは超高压水銀ランプが好ましい。
- [0105] 光の照射はフォトマスクを介して光を照射することが好ましい。この方法により、膜の表面の所望の領域でのみ硬化反応を起こすことが可能であり、撥水性領域と非撥水性領域とが所望のパターンを形成した処理基材を得ることができる。
- [0106] 光照射する雰囲気は任意に選択することができる。膜厚100nm以下の硬化性組成物を硬化させた撥水性硬化膜を形成する場合には、酸素による硬化阻害を受ける場合があるため、窒素ガス雰囲気等の不活性ガス雰囲気下に光照射するのが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等から選ばれるガスが挙げられ、安価に入手できるため窒素ガスが最も好ましい。
- [0107] 光照射は、基材が光照射に用いる光を透過する波長の光であれば、基材のどちらの面側から行ってもよく、通常は基材の組成物を含む膜の面側から光照射を行うのが好ましい。
- [0108] フォトマスクを解した光やレーザー光を用いて光照射を行った場合には、撥水性領域と非撥水性領域とが所望のパターンを形成してなる処理基材が得られる。また、撥水性領域や非撥水性領域の線幅が $10\mu\text{m}$ 以下であるパターンを形成できる。
- [0109] 本発明において、基材としてプラスチック基板等のフレキシブル基板を用いた場合には、ロールツーロール法(Roll to Roll法)が実施できるように設置した複数のロールと、複数のロールの間に露光機を設置して基板への光照射を行うことにより、高

スループットで処理基材を得ることができる。

[0110] 現像工程では、基材の表面に存在する未硬化の硬化性組成物を除去する。未硬化の硬化性組成物を除去することにより、基材表面を露出させることとなる。未硬化の硬化性組成物を除去する方法としては、前記化合物(A1)、前記化合物(A2)、前記化合物(B)などが低分子量の化合物である場合には、窒素気流を吹き付けて除去する方法が好ましい。これら化合物が高分子量の化合物である場合には、容易に蒸発しないため、未硬化の硬化性組成物が残存する表面を有機溶剤で洗浄するのが好ましい。洗浄に用いる有機溶剤としては、未硬化の硬化性組成物の各成分を溶解する溶剤が好ましい。該有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、ヘキサン等の炭化水素系溶剤等が挙げられる。

[0111] <機能性材料の膜からなるパターンが形成された部材>

また本発明は、機能性材料の膜からなるパターンが形成された部材(以下、機能膜形成部材ともいう)の製造方法である。この製造方法は、上記本発明の処理基材の表面に機能性材料を含む液を供給して、撥水性領域以外の表面に該液を付着させる工程(以下、機能性膜形成工程1という)、および付着した該液から溶媒を除去して機能性材料の膜からなるパターンを形成させる工程(以下、機能性膜形成工程2という)、を含むことを特徴とする。さらに、機能性膜形成工程2の次に撥水性硬化膜を除去する工程(以下、硬化膜除去工程という)を加えて、前記撥水性硬化膜が除去された部材を製造することもできる。

[0112] これら工程を含む機能膜形成部材の製造法の1例を図2を用いて具体的に説明する。

図2(d)は図1(d)と同じ処理基材を示す。処理基材(9)の表面は、撥水性硬化膜の表面からなる撥水性領域(8)と基材表面の非撥水性領域(7)とから形成されたパターンを有する。図2(e)は機能性膜形成工程1を示す。処理基材の表面に機能性材料を含む液(11)を液供給装置(10)から供給し撥水性領域以外(非撥水性領域(7))の表面に液(11)を付着させる。液供給装置(10)としては例えばインクジェット装置などを使用できる。液(11)が撥水性領域(8)の表面に接触しても撥水性領域表面

の高い撥水性(かつ高い撥油性)によりその液をはじき、液(11)は撥水性領域(8)の表面に付着しない。図2(f)は機能性膜形成工程1を経た基材を示す。液(11)は非撥水性領域(7)の表面を満たし、撥水性領域(8)の表面には存在しない。図に示すように、液(11)が撥水性硬化膜の高さよりも高く盛り上がっても撥水性領域(8)の表面まで覆うことはないと考えられる。

- [0113] 図2(g)は機能性膜形成工程2を経て得られた機能膜形成部材(13)を示す。機能性材料を含む液(11)から溶媒を除去して、機能性材料の膜(12)とそれ以外の部分からなるパターンが形成されている。図2(h)は、図2(g)に示した機能膜形成部材(13)から硬化膜除去工程を経て得られた、撥水性領域(8)の撥水性硬化膜が除去された機能膜形成部材(13)を示す。
- [0114] 機能性材料としては、金属配線を形成する金属粒子分散ペースト、カラーフィルタを形成する色素材料、電子デバイス・有機ディスプレイを形成するセラミック材料、有機半導体材料等が挙げられる。
- [0115] 機能性材料を含む液とは、機能性材料を水、有機溶媒、それらの混合物などの溶媒に溶解または分散させた液体もしくは液状体をいう。本発明の処理基材の撥水性領域において、前述のとおり撥油性をも示す場合には、上記有機溶媒としては極性の低い有機溶媒も使用できる。有機溶媒としては、特に限定されず、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類; n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、ヘキサデカン、オクタデカン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン等の炭化水素類; エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系化合物; プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、シクロヘキサン等の極性化合物が挙げられる。これらのうち、溶解性、分散性、それらの安定性の点で、好適な溶媒を選択することが好ましい。これらの有機溶媒は、単独で使用してもよく、2種以上の混合物として使用してもよい。

[0116] 機能性膜形成工程1における液の塗布方法としては、スピンドルコート、ディップコート、ワイヤーバーコート、ブレードコート、ロールコート等の塗布方法、スクリーン印刷、インクジェット法等の特定領域への印刷方法が挙げられる。これらのうち、撥水性領域と非撥水性領域とからなるパターン上の非撥水性領域に選択的に塗布することが可能という点で、スクリーン印刷、インクジェット法が好ましい。

[0117] 機能性膜形成工程2における溶媒の除去は、前記と同様、溶媒の蒸発除去(乾燥ともいう)により行うことが好ましい。乾燥は大気中または窒素気流中等で行うことが好ましい。また、乾燥は室温または加熱下で行うのが好ましい。乾燥を加熱下で行う場合には、基材の材質の耐熱性によって温度および時間を適宜変更するのが好ましい。

[0118] 電子素子などにおいては、撥水性硬化膜が除去された機能膜形成部材が有用である。撥水性硬化膜を除去するのは、該部材を電子素子として使用する場合に、撥水性硬化膜が素子の動作に影響するおそれがあるからである。硬化膜除去工程において、撥水性硬化膜の除去には、部材をアルカリ性溶液を用いて洗浄することが好ましい。部材をアルカリ性溶液に浸漬して洗浄してもよい。アルカリ性溶液としては、アルカリ金属水酸化物(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等)の水溶液もしくはメタノール溶液、テトラメチルアンモニウム水酸化物の水溶液もしくはメタノール溶液が挙げられる。アルカリ金属水酸化物またはテトラメチルアンモニウム水酸化物溶液の濃度は、0.05～1.0mol/Lが好ましい。洗浄または浸漬の温度は、10～50°Cで、0.5分～1.0時間が好ましい。

また、部材をUV/O₃処理することにより撥水性硬化膜を除去することもできる。例えば、UV/O₃発生装置としてPL7-200(センエジニアリング社製)を使用し、部材を1～3分照射することが好ましい。

撥水性硬化膜の除去を行う場合は、除去しやすさの観点から、撥水性硬化膜の膜厚は薄いほうが好ましい。前記のように、その膜厚は0.1～50nmが好ましく、0.1～10nmが特に好ましい。

実施例

[0119] 以下に例(例1～4、6(実施例)、例5(比較例))を挙げて本発明を具体的に説明

するが、本発明はこれらに限定されない。

[0120] (溶液(1)の調製)

サンプル瓶にイソプロピルアルコール(2. 5g)をとった。分子の両末端にトリメチルシリル基を有するメチルハイドロジエンシリコーンオイル(KF-99、信越化学工業社製、前記式(a1)においてm=1以上の数、n=0、k=0、W¹=CH₃の化合物、分子量1400、化合物(A2)に相当。)の10質量%イソプロピルアルコール溶液(0. 1g)を加えた。さらに、ジペンタエリスリトールヘキサクリレート(化合物(B)に相当。)のイソプロピルアルコール1質量%溶液(0. 2g)、光ラジカル重合開始剤としてIRGACURE 907(チバ・ガイギー社製)の1質量%イソプロピルアルコール溶液(0. 06g)を加えた。サンプル瓶を数回振って溶液を混合させ、硬化性組成物の溶液を得た。以下この溶液を溶液(1)という。

[0121] (溶液(2)の調製)

サンプル瓶にイソプロピルアルコール(2. 5g)をとった。分子の両末端にトリメチルシリル基を有するメチルハイドロジエンシリコーンオイル(KF-99、信越化学工業社製、化合物(A2)に相当。)の10質量%イソプロピルアルコール溶液(0. 1g)を加えた。さらに、(CH₂=CH)(CH₃)₂SiO·[(CH₃)₂SiO]_n·Si(CH₃)₂(CH=CH₂) (DMS-V21、Gelest社製、分子量6000、化合物(B)に相当。)のイソプロピルアルコール1質量%溶液(0. 2g)、ビス(アセチルアセトナト)白金(II)(シグマ・アルドリッヂ社製)の1質量%テトラヒドロフラン溶液(0. 07g)を加えた。サンプル瓶を数回振って溶液を混合させ、硬化性組成物の溶液を得た。以下この溶液を溶液(2)という。

[0122] (溶液(3)の調製)

サンプル瓶にイソプロピルアルコール(2. 5g)をとった。分子の両末端にトリメチルシリル基を有するメチルハイドロジエンシリコーンオイル(KF-99、信越化学工業社製、化合物(A2)に相当。)の10質量%イソプロピルアルコール溶液(0. 1g)を加えた。さらに、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル(EX-411、ナガセケムテックス社製、化合物(B)に相当。)のイソプロピルアルコール1質量%溶液(0. 2g)、光カチオン重合開始剤としてIRGACURE 250(チバ・ガイギー社製)の1質量%イソプロピルアルコール溶液(0. 06g)、増感剤としてDETX(日本化薬社製)の1質量%イ

ソプロピルアルコール溶液(0.03g)を加えた。サンプル瓶を数回振って溶液を混合させ、硬化性組成物の溶液を得た。以下この溶液を溶液(3)という。

[0123] (溶液(4)の調製)

攪拌器を備えた100mlの三口フラスコに、 $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (3.2g)、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (東京化成工業社製、0.16g)、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (TSL8257、ジーイー東芝シリコーン社製、1g)、 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ (LS-7040、信越化学工業社製、4.3g)を入れた。ついでヘキサン(28g)、イソプロピルアルコール(12g)を入れた。

攪拌しながら、1.28%塩酸水溶液を1.8g滴下した。滴下終了後、さらに1時間攪拌した。その後、溶媒を除去して、液状生成物(化合物(A1)に相当。)を得た。得られた液状生成物をイソプロピルアルコールに溶解して、液状生成物の10質量%イソプロピルアルコール溶液を作製した。

溶液(1)の調整において、メチルハイドロジェンシリコーンオイルの10質量%イソプロピルアルコール溶液に変えて、上記液状生成物の10質量%イソプロピルアルコール溶液を使用した他は同様の方法で、硬化性組成物の溶液を得た。以下この溶液を溶液(4)という。

[0124] (溶液(5)の調製)

溶液(1)の調整において、分子の両末端にトリメチルシリル基を有するメチルハイドロジェンシリコーンオイルの代わりに、ジメチルシリコーンオイル(KF-96-50cs、信越化学工業社製、前記式(a1)においてm=0、n=0、k=1以上の数、 $\text{R}^1=\text{CH}_3$ 、 $\text{W}^1=\text{CH}_3$ の化合物)を使用する以外は同様にして、硬化性組成物の溶液を得た。以下この溶液を溶液(5)という。

[0125] [例1]処理基材1の作製

(基板の洗浄)

5cm四方のシリコンウェハーをエタノールで洗浄後、 UV/O_3 洗浄した。

(溶液の塗布)

作製した溶液(1)をシリコンウェハーにスピンドルコート(3000rpm、20秒)した。

(光照射)

得られた塗膜の表面に、塗膜側から、開孔パターン(2.5cm×5cm)を有するフォトマスクを介して、超高压水銀ランプからの紫外線(波長300～450nm)を100mw/cm²で30秒間照射した。

(基材の洗浄)

基材を、イソプロピルアルコールでリノスした後、エタノールでリノスし、窒素気流で乾燥して、処理基材1を得た。

[0126] [例2]処理基材2の作製

例1の処理基材の作製において、溶液(1)を溶液(2)に変更し、光照射の条件を100mw/cm²で60秒間に変更した他は同様にして、処理基材2を得た。

[0127] [例3]処理基材3の作製

例1の処理基材の作製において、溶液(1)を溶液(3)に変更し、光照射の条件を100mw/cm²で60秒間に変更した他は同様にして、処理基材3を得た。

[0128] [例4]処理基材4の作製

例1の処理基材の作製において、溶液(1)を溶液(4)に変更した他は同様にして、処理基材4を得た。

[0129] [例5]処理基材5の作製

例1の処理基材の作製において、溶液(1)を溶液(5)に変更した他は同様にして、処理基材5を得た。

[0130] 例1～5において作製された処理基材について、以下の評価を行った。

(膜厚の測定)

撥水性の薄膜の膜厚をatomic force microscope (AFM)により測定した。例1の処理基材においては、8nmであった。

(接触角の測定)

処理基材の表面の水に対する接触角を測定した。水に対する接触角は、静滴法により、JIS R3257「基板ガラス表面のぬれ性試験方法」に準拠して、基材上の測定表面の3ヶ所に水滴を載せ、各水滴について測定した。液滴は2μL/滴であり、測定は20°Cで行った。接触角は、3測定値の平均値(n=3)で示した。ヘキサデカンに対する接触角も同じ方法で行った。結果を表1に示す。例1～5において親水性領域

と撥水性領域とを有する処理基材の形成が確認された。

(撥水性の膜の除去)

上記工程により得られた処理基材を0.1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液に1分間浸漬した後、蒸留水でリノスし、窒素気流で室温で乾燥した。その後の基材の表面の水に対する接触角を測定した。結果を表1に示す。例1～4においては撥水性の膜が除去できたことが確認されたが、例5においては撥水性の膜は除去できなかつた。

。

[0131] [表1]

例	処理基材の接触角（度）				撥水膜除去後の接触角（度）	
	水		ヘキサデカン		水	
	光照射部	遮光部	光照射部	遮光部	光照射部	遮光部
1	100	14	30	10	9	5
2	103	12	31	11	10	5
3	101	10	28	11	8	5
4	107	9	46	11	7	5
5	102	12				

[0132] [例6]撥水親水パターンの形成された処理基材の作製

光照射の際に10μmL/Sのフォトマスクを用いた以外は例1と同様の操作を行い、親水性領域と撥水性領域のパターンを有する処理基材を得た。基材表面をSEMにより観察した。写真を図3(左)に示す。幅10μmの明暗パターンの形成が確認された。

さらに、処理基材を0.1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液(25°C)に1分間浸漬した後、蒸留水でリノスし、窒素気流で室温で乾燥した。基材表面をSEMにより観察した。写真を図3(右)に示す。撥水性の膜が除去され、明暗パターンが消滅したことが確認された。

産業上の利用可能性

[0133] 本発明によれば、大規模な設備、真空装置および光源を用いることなく撥水性領域と非撥水性領域とからなる微細な撥水-非撥水パターンを形成できる。該パターン面に、インクジェットを利用して機能性材料含有インクを噴射した場合には、非撥水性領域にのみ機能性材料含有インクが保持され、撥水性領域には保持されないこと

から、機能性材料含有インクで基材をパターニングできる。また本発明は電子デバイスの回路形成にも応用できる。したがって、本発明の機能性膜形成部材は、インクジエット方式の液晶用カラーフィルタ、有機ELディスプレイ、半導体装置又は電気回路における配線パターンの製造等に好適に用いられる。

また、撥水－非撥水パターンを有する処理基材の非撥水性領域に機能性材料含有インクを含ませ、機能性材料を別の基材に転写することもできる。

[0134] また、本発明の基材の表面に撥水－非撥水パターンを有する処理基材は、医療分野においても使用できる。例えば、毛細血管の血管部が非撥水性領域(特に親水性領域)になるようなパターンを持ったマスクを作製し、基材に毛細血管のパターンを転写する。その上に血管皮細胞を散布して、非撥水性領域のみで細胞増殖し、毛細血管のパターンを再生できる。

[0135] また、本発明の基材の表面に撥水－非撥水パターンを有する処理基材は、非撥水性領域(特に親水性領域)の表面に存在する水酸基等の反応性を利用して、該非撥水性領域の表面に他の性質を有する化合物を反応させ、撥水性と他の性質を有する基材を形成させることも可能である。

なお、2007年3月1日に出願された日本特許出願2007-051623号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [1] 基材の表面に撥水性領域のパターンを有する処理基材であって、該撥水性領域は、下記化合物(A1)を、または、下記化合物(A2)と下記化合物(B)とを、含み、さらに任意に光硬化促進化合物(C)を含む、硬化性組成物を硬化させた撥水性硬化膜からなることを特徴とする処理基材。
- 化合物(A1)：ケイ素原子に結合した水素原子と光硬化性基とを有するオルガノポリシロキサン。
- 化合物(A2)：ケイ素原子に結合した水素原子を有し、光硬化性基を有しないオルガノポリシロキサン。
- 化合物(B)：光硬化性基を有する化合物。
- [2] 光硬化性基がアクリロイル基またはメタクリロイル基であり、光硬化促進化合物(C)が光によりラジカルを発生するラジカル発生剤である、請求項1に記載の処理基材。
- [3] 光硬化性基が1, 2-エポキシ基であり、光硬化促進化合物(C)が光によりカチオンを発生するカチオン発生剤である、請求項1に記載の処理基材。
- [4] 光硬化性基がビニル基であり、光硬化促進化合物(C)が白金系触媒である、請求項1に記載の処理基材。
- [5] 撥水性領域以外の基材表面の水に対する接触角が50度以下であり、撥水性領域の水に対する接触角が70度以上である、請求項1～4のいずれかに記載の処理基材。
- [6] 撥水性硬化膜の膜厚が0.1～100nmである、請求項1～5のいずれかに記載の処理基材。
- [7] 前記化合物(A1)または前記化合物(A2)において、ケイ素原子1個当たり平均のケイ素原子に結合した水素原子の数が0.1～1.0個である、請求項1～6のいずれかに記載の処理基材。
- [8] 基材の表面に下記硬化性組成物を含む塗膜を形成する工程、
該塗膜の表面の一部に光を照射して光照射された部分の硬化性組成物を硬化させて撥水性硬化膜を形成する工程、および、
基材の表面に存在する未硬化の硬化性組成物を除去する工程、

をこの順で含む方法により表面に撥水性硬化膜からなる撥水性領域のパターンを有する処理基材を製造することを特徴とする、表面に撥水性領域のパターンを有する処理基材の製造方法。

硬化性組成物：下記化合物(A1)を、または、下記化合物(A2)と下記化合物(B)とを、含み、さらに任意に光硬化促進化合物(C)を含む、硬化性組成物。

化合物(A1)：ケイ素原子に結合した水素原子と光硬化性基とを有するオルガノポリシロキサン。

化合物(A2)：ケイ素原子に結合した水素原子を有し、光硬化性基を有しないオルガノポリシロキサン。

化合物(B)：光硬化性基を有する化合物。

[9] 200nm以上の波長を有する光を照射する、請求項8に記載の製造方法。

[10] 請求項1～7のいずれかに記載の処理基材の表面に機能性材料と溶媒とを含む液を供給して、処理基材表面の撥水性領域以外の領域に該液を付着させる工程、および、

付着した該液から溶媒を除去して機能性材料の膜からなるパターンを形成させる工程、

を含む方法により基材の表面に機能性膜のパターンを形成することを特徴とする、機能性膜形成部材の製造方法。

[11] 請求項1～7のいずれかに記載の処理基材の表面に機能性材料と溶媒とを含む液を供給して、処理基材表面の撥水性領域以外の領域に該液を付着させる工程、

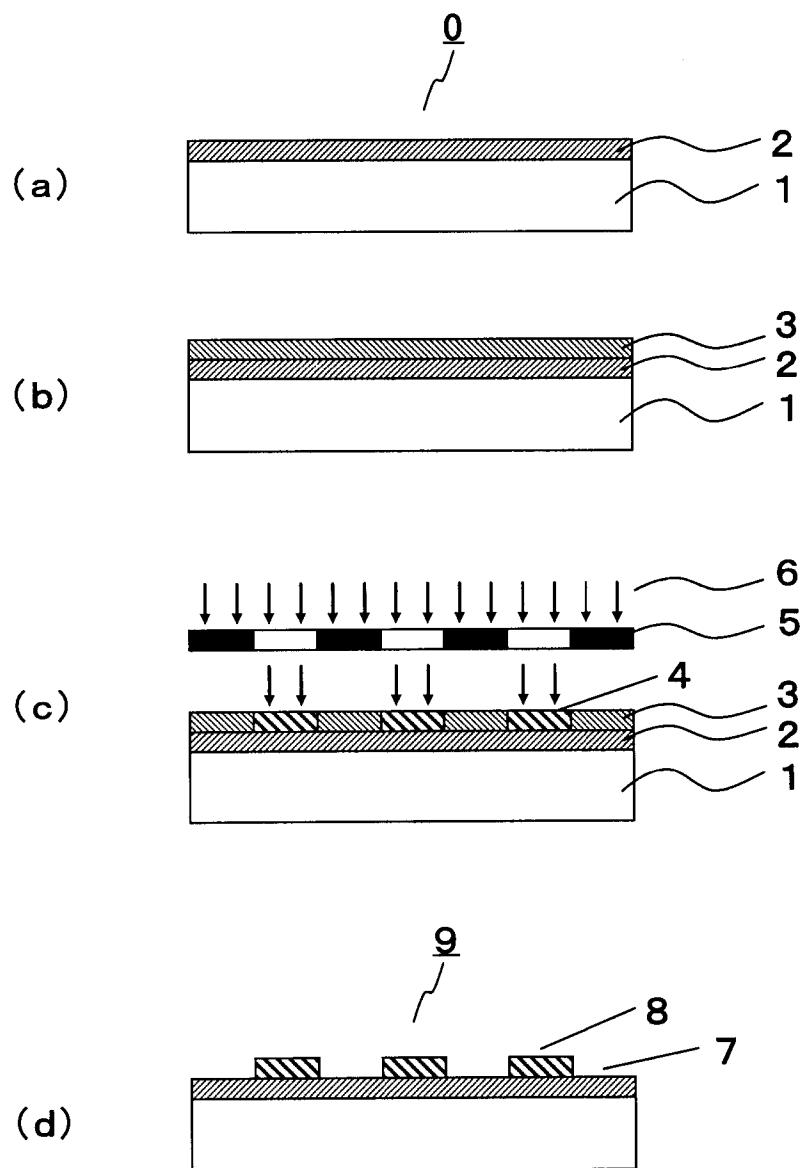
付着した該液から溶媒を除去して機能性材料の膜からなるパターンを形成させる工程、および、

撥水性硬化膜を除去する工程、

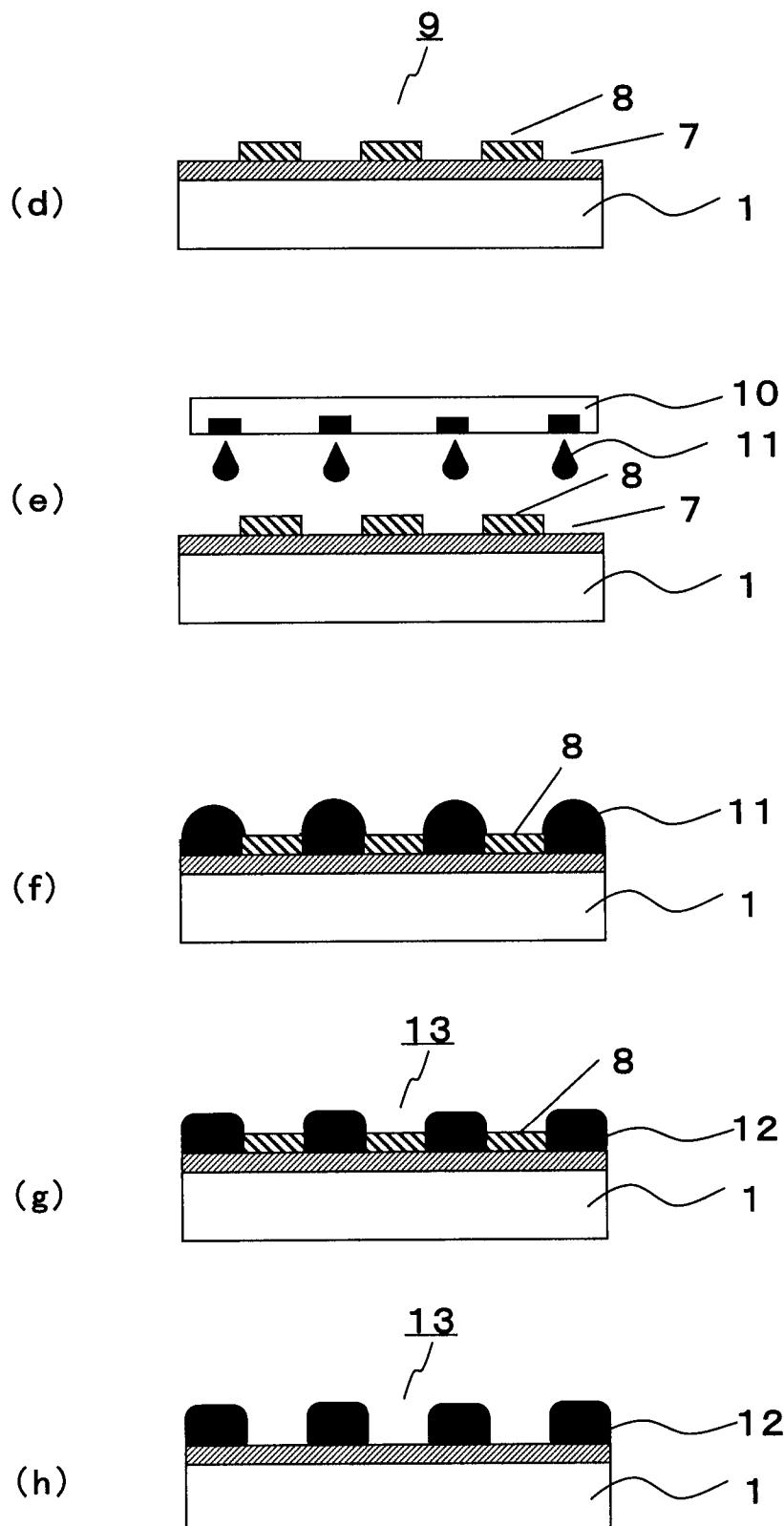
を含む方法により基材の表面に機能性膜のパターンを形成することを特徴とする、機能性膜形成部材の製造方法。

[12] アルカリ性溶液を用いて洗浄することにより撥水性硬化膜を除去する、請求項11に記載の機能性膜形成部材の製造方法。

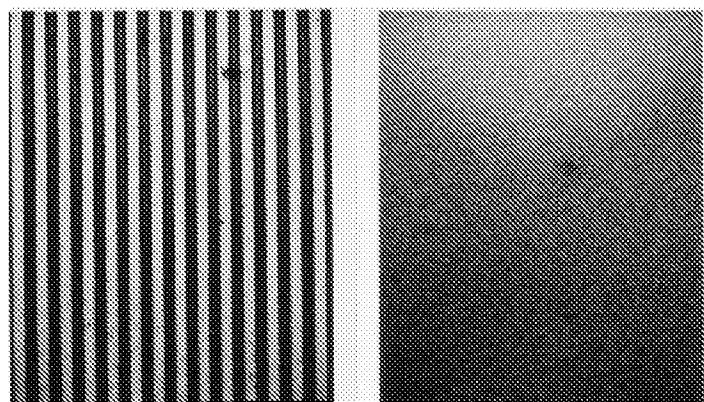
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053533

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/075 (2006.01) i, G03F7/40 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/075, G03F7/40, C08L83/05

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-177989 A (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 06 July, 2006 (06.07.06), Claims; Par. Nos. [0072] to [0081], [0085]; tables 1, 2 (Family: none)	1, 4-9 2, 3, 10-12
X A	JP 2005-42050 A (Dow Corning Asia Ltd.), 17 February, 2005 (17.02.05), Claims; Par. Nos. [0054] to [0060], [0073], [0077]; tables 3, 4 (Family: none)	1, 4-9 2, 3, 10-12

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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 13 March, 2008 (13.03.08)

Date of mailing of the international search report
 25 March, 2008 (25.03.08)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053533

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 62-294239 A (Rhone-Poulenc Multi-Techniques), 21 December, 1987 (21.12.87), Claims; examples 1 to 4 & EP 246169 A1 & FR 2597110 A1 & US 4939065 A	1, 4-6, 8, 9 2, 3, 7, 10-12
A	JP 58-45259 A (Rhone-Poulenc Specialites Chimiques), 16 March, 1983 (16.03.83), Full text & BE 893506 A1 & EP 70746 A1 & FR 2507608 A1 & GB 2101150 A & IT 1152971 B	1-12
A	JP 7-118537 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 09 May, 1995 (09.05.95), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 2002-179795 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 26 June, 2002 (26.06.02), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 5-204161 A (Dow Corning Corp.), 13 August, 1993 (13.08.93), Full text & CA 2064971 A1 & EP 510872 A1 & KR 100214111 B1 & US 5238787 A & US 5348839 A	1-12
A	WO 2004/079454 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 16 September, 2004 (16.09.04), Full text & CN 1756995 A & JP 2005-166645 A & KR 2005-112097 A & US 2006/3256 A1	10-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2008/053533**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053533

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Claim describes the following three groups of inventions:

- (a). claims 1, 2, 8, 9,
and claims 5-7, 10-12 referring to claims 1,2
- (b). claim 3, and claims 5-7, 10-12 referring to claim 3
- (c). claim 4, and claims 5-7, 10-12 referring to claim 4

The matter common to groups (a) to (c) of inventions is considered to be a processed substrate set forth in claim 1.

As a result of search, however, this processed substrate is not novel as disclosed in, e.g., JP 2006-177989 A (Dow Corning Toray Co., Ltd.) 06 July, 2006 (06.07.06).

Thus, the common matter remains within the bounds of prior art and is not special technical features within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

As to groups (a) to (c) of inventions, there is therefore no special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, so that no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13.1 is found among groups (a) to (c) of inventions.

Consequently, groups (a) to (c) of inventions do not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. G03F7/075 (2006.01)i, G03F7/40 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. G03F7/075, G03F7/40, C08L83/05

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2006-177989 A (東レ・ダウコーニング株式会社)	1, 4-9
A	2006.07.06, 【特許請求の範囲】，【0072】-【0081】， 【0085】，【表1】，【表2】 (ファミリーなし)	2, 3, 10-12
X	JP 2005-42050 A (ダウ コーニング アジア株式会社)	1, 4-9
A	2005.02.17, 【特許請求の範囲】，【0054】-【0060】， 【0073】，【0077】，【表3】，【表4】 (ファミリーなし)	2, 3, 10-12

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 13.03.2008	国際調査報告の発送日 25.03.2008
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 倉持 俊輔 電話番号 03-3581-1101 内線 3231 2H 3209

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 62-294239 A (ローヌープーラン マルティ テクニツク)	1, 4-6, 8, 9
A	1987. 12. 21, 特許請求の範囲, 実施例 1 - 4 & EP 246169 A1 & FR 2597110 A1 & US 4939065 A	2, 3, 7, 10-12
A	JP 58-45259 A (ローンープーラン・スペシヤリテス・シミク) 1983. 03. 16, 全文 & BE 893506 A1 & EP 70746 A1 & FR 2507608 A1 & GB 2101150 A & IT 1152971 B	1-12
A	JP 7-118537 A (信越化学工業株式会社) 1995. 05. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2002-179795 A (住友化学工業株式会社) 2002. 06. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 5-204161 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 1993. 08. 13, 全文 & CA 2064971 A1 & EP 510872 A1 & KR 100214111 B1 & US 5238787 A & US 5348839 A	1-12
A	WO 2004/079454 A1 (旭硝子株式会社) 2004. 09. 16, 全文 & CN 1756995 A & JP 2005-166645 A & KR 2005-112097 A & US 2006/3256 A1	10-12

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかつた。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかつたので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかつたので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあつた。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあつたが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかつた。
- 追加調査手数料の納付はあつたが、異議申立てはなかつた。

請求の範囲には、次の3つの発明の区分が記載されている。

- a. 請求の範囲1, 2, 8, 9,
及び請求の範囲1, 2を引用する請求の範囲5-7, 10-12
- b. 請求の範囲3, 及び請求の範囲3を引用する請求の範囲5-7, 10-12
- c. 請求の範囲4, 及び請求の範囲4を引用する請求の範囲5-7, 10-12

すなわち、上記発明の区分a-cに共通の事項は、請求の範囲1に記載の処理基材であるものと認められる。

しかしながら、調査の結果、この処理基材は例えば、以下の文献

JP 2006-177989 A (東レ・ダウコーニング株式会社) 2006.07.06

に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、上記処理基材は、先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通事項は、特別な技術的特徴ではない。

したがって、上記発明の区分a-cにPCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴は存在しないので、上記発明の区分の間にPCT規則13.1の意味における技術的な関連を見出すことができない。

以上のとおりであるから、上記発明の区分a-cは、発明の单一性の要件を満たしていない。