

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4173211号

(P4173211)

(45) 発行日 平成20年10月29日(2008.10.29)

(24) 登録日 平成20年8月22日(2008.8.22)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8G 65/48	(2006.01)	CO8G 65/48	
CO8G 73/22	(2006.01)	CO8G 73/22	
CO8G 73/18	(2006.01)	CO8G 73/18	
GO3F 7/038	(2006.01)	GO3F 7/038	501
HO1L 21/027	(2006.01)	HO1L 21/30	502R

請求項の数 1 (全 47 頁)

(21) 出願番号 特願平9-233812
 (22) 出願日 平成9年8月29日(1997.8.29)
 (65) 公開番号 特開平10-90894
 (43) 公開日 平成10年4月10日(1998.4.10)
 審査請求日 平成16年7月30日(2004.7.30)
 (31) 優先権主張番号 697761
 (32) 優先日 平成8年8月29日(1996.8.29)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー組成物及びそのポリマーの製造方法

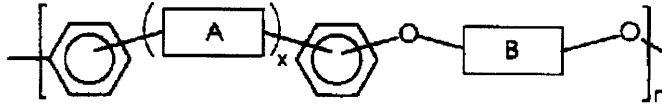
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

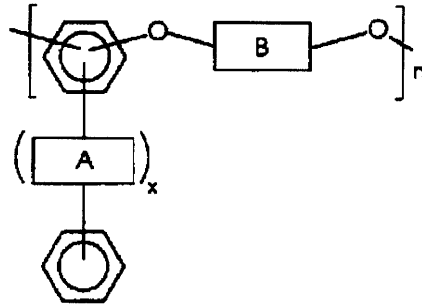
下記一般式を有するポリマーを酸触媒の存在下で (i) ホルムアルデヒドソース及び (i i) 不飽和酸と反応させて不飽和エステル基を有する光パターン形成可能ポリマーを形成することを特徴とする、該光パターン形成可能ポリマーの製造方法：

一般式

【化1】

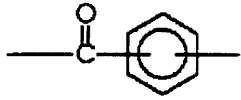


or

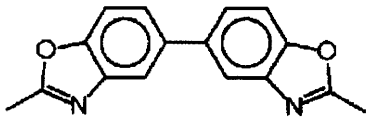


式中、xは0又は1の整数であり、nはモノマー繰り返し単位を表す整数であり、Aは下記の構造式又はこれらの混合物であり、

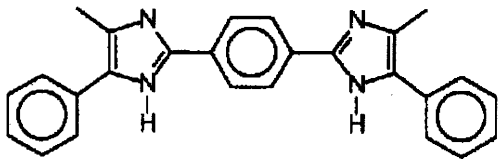
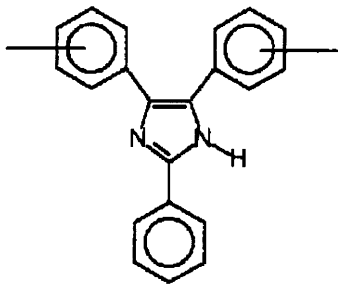
【化 2】



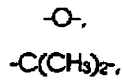
10



20

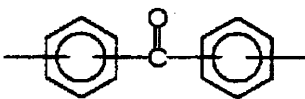
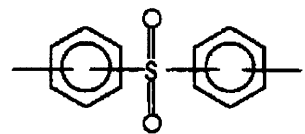
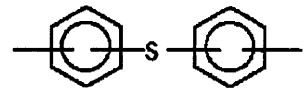
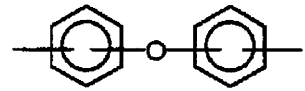
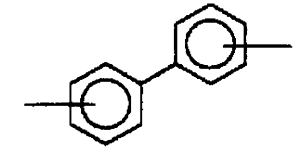
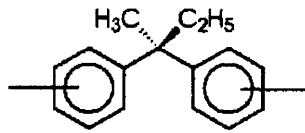
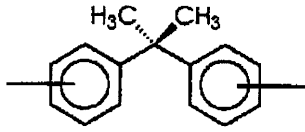
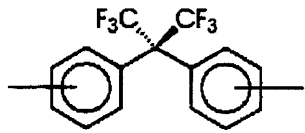


30



B は下記の構造式又はこれらの混合物であり、

【化 3】



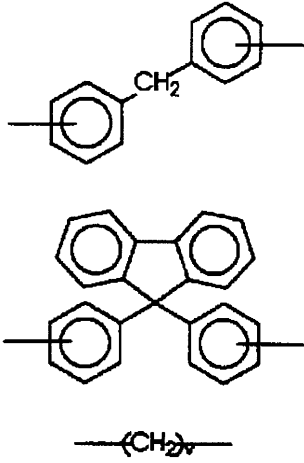
10

20

30

40

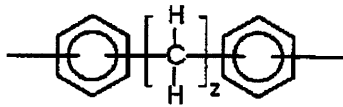
【化4】



10

式中、 v は $1 \sim 20$ の整数であり、

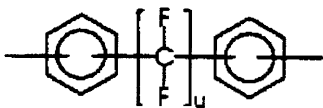
【化5】



20

式中、 z は $2 \sim 20$ の整数であり、

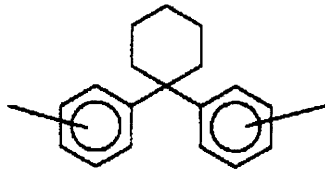
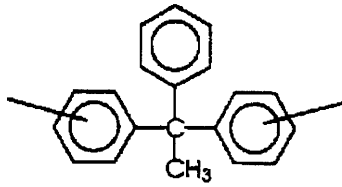
【化6】



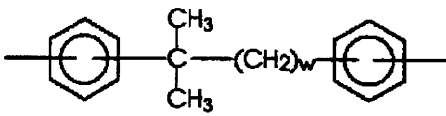
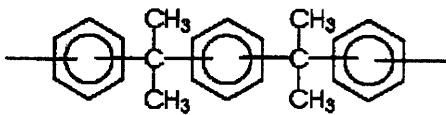
30

式中、 u は $1 \sim 20$ の整数であり、

【化7】



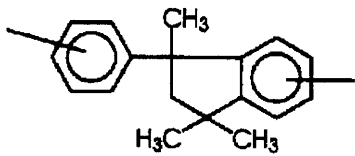
10



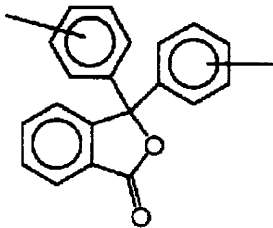
20

式中、wは1 ~ 20の整数である。

【化8】



30



40



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

50

本発明は硬化可能なポリマーの製造方法及びこれらのポリマーで製造されたホトレジスト及び感熱式インクジェットプリントヘッドに関する。さらに詳細には、本発明は高性能ポリマーと不飽和エステル基との直接置換のプロセスに関する。

【0002】

【従来の技術】

【0003】

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

10

【0004】

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

【0005】

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

20

【0006】

公知の組成物及びプロセスは意図した目的には適しているが、マイクロエレクトロニクス応用に適する改良された材料は依然として必要とされている。また、改良されたインクジェットプリントヘッドも依然として必要とされている。さらに、熱的に安定であり、電気的に絶縁性で、且つ機械的に強固である光パターン形成可能なポリマー材料が必要とされている。さらに、インクジェットインク組成物で使用され得る材料に対して化学的に不活性な光パターン形成可能なポリマー材料が必要である。また、マイクロ電子装置の製造プロセスにおける後硬化工程中に収縮が少ない光パターン形成可能なポリマー材料も必要とされている。さらに、比較的長い貯蔵寿命を示す光パターン形成可能なポリマー材料に対する必要性も残されている。さらには、比較的低い露光エネルギーでパターン形成できる光パターン形成可能なポリマー材料が必要とされている。また、さらに、硬化した状態で優れた耐溶剤性を示す光パターン形成可能なポリマー材料も必要とされている。また、スピニング技術によりマイクロ電子装置へ適用され、硬化した場合に、エッジビードの減少を示すと共に、明白なリップ及びディップを全く示さない光パターン形成可能なポリマー材料も必要である。さらに、上述の利点を有する光パターン形成可能ポリマー材料の製造方法が必要とされている。さらに、ポリマーにぶらさがる(pendant)ように重合可能基及び/又は架橋サイトを結合することによって、高解像度で高アスペクト比を有する光パターン形成可能ポリマー材料を製造する方法が必要とされている。また、ポリマー鎖にぶらさがる不飽和エステル官能基を有する光パターン形成可能ポリマーの製造方法が必要とされている。さらに、高温安定性及び比較的低い誘電率を有する光パターン形成可能なポリマー材料が依然として必要である。さらには、吸水性が低減された光パターン形成可能なポリマー材料が必要である。さらに、特にアルカリ性溶液にさらした場合に改良された加水分解安定性を示す光パターン形成可能なポリマー材料が依然として必要である。また、高いガラス転移温度を有するか、あるいは露光の後に低温相移転が起こらない程度に十分に架橋される光パターン形成可能なポリマー材料が必要である。さらに、熱膨張率の低い光パターン形成可能なポリマー材料の必要が残されている。熱的に安定で、約30ミクロン又はそれ以上の厚さの膜としてパターン形成可能であり、露光前に低いT_gを示し、誘電率が低く、吸水性が低く、膨張率が低く、所望の機械特性及び接着特性を有し、高温での応用を含む層間誘電体の応用に望ましく、また光パターン形成可能であるポリマーが必要である。また、優れた処理特性を有するホトレジスト組成物も必要である。

30

40

50

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上述の利点を有するポリマー材料を提供することである。

【0008】

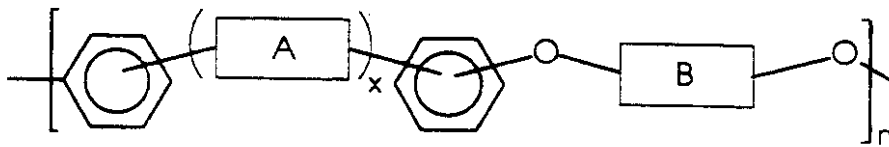
【課題を解決するための手段】

本発明のこれらの及び他の目的（又はその特定の実施の形態）は、化学線にさらされた場合にポリマーの架橋又は鎖延長を可能にする感光性供与置換基を有する少なくとも幾つかのモノマー繰り返し単位を含むポリマーを含む組成物を提供することによって達成され、このポリマーは下記的一般式を有し、この感光性供与置換基は不飽和エステル基である。

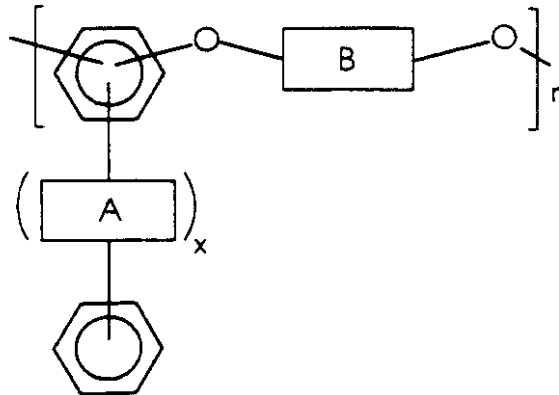
一般式

【0009】

【化36】



or



【0010】

式中、 x は0又は1の整数であり、 n は繰り返しモノマー単位を表す整数であり、 A は下記の構造式又はこれらの混合物であり、

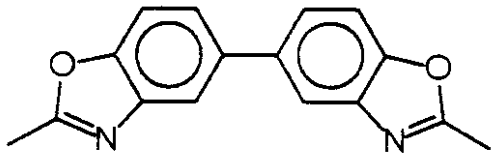
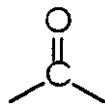
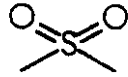
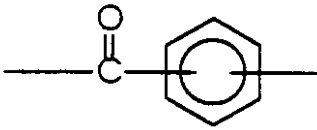
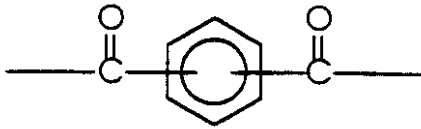
【0011】

【化37】

10

20

30

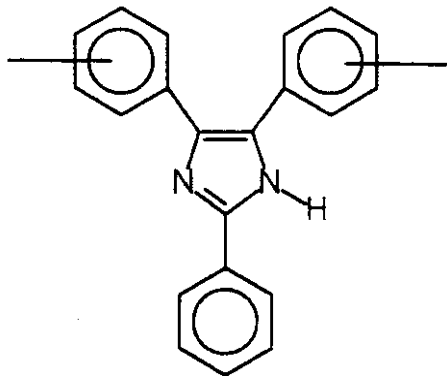


10

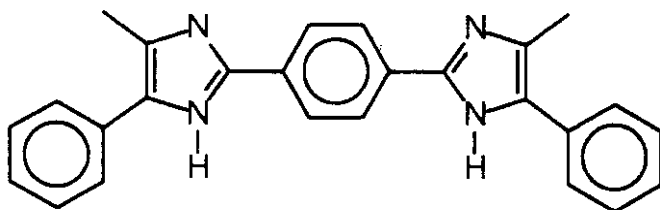
20

【 0 0 1 2 】

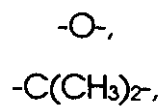
【 化 3 8 】



30



40



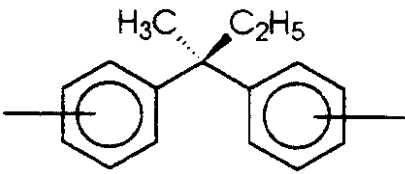
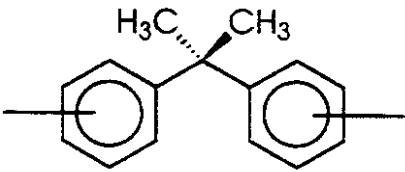
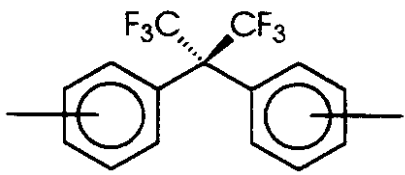
【 0 0 1 3 】

B は下記の構造式又はこれらの混合物であり、

【 0 0 1 4 】

50

【化 3 9】

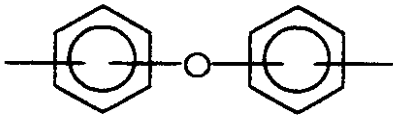
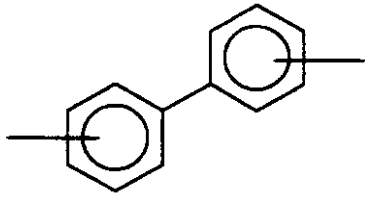


10

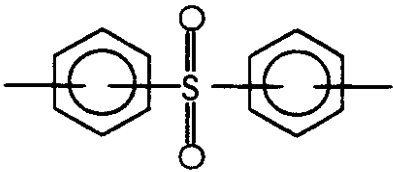
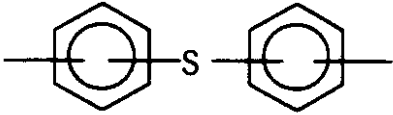
20

【 0 0 1 5 】

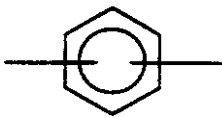
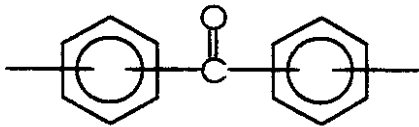
【化 4 0】



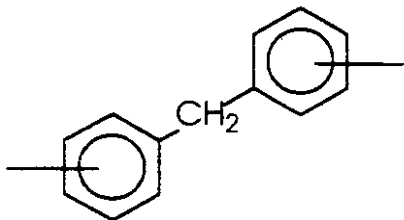
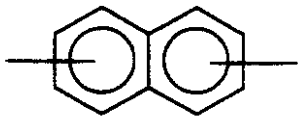
10



20



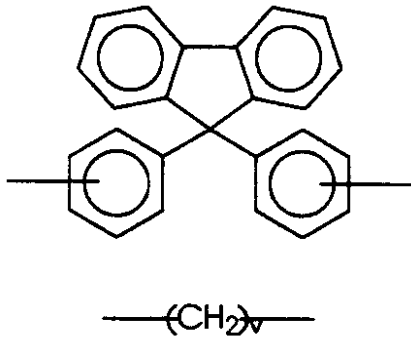
30



40

【 0 0 1 6 】

【 化 4 1 】



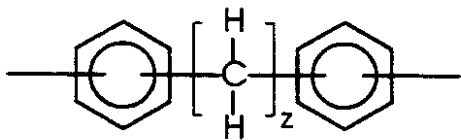
10

【0017】

式中、 v は1～20の整数であり、

【0018】

【化42】



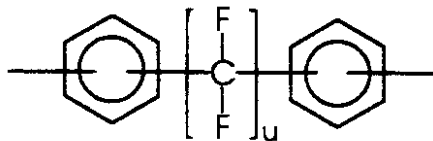
20

【0019】

式中、 z は2～約20の整数であり、

【0020】

【化43】



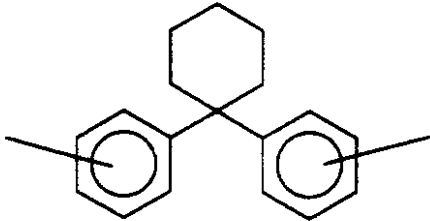
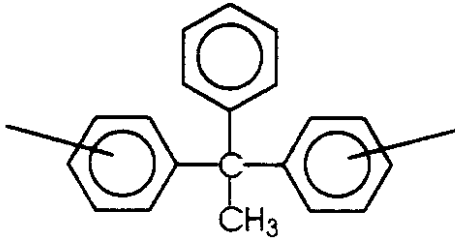
30

【0021】

式中、 u は1～約20の整数であり、

【0022】

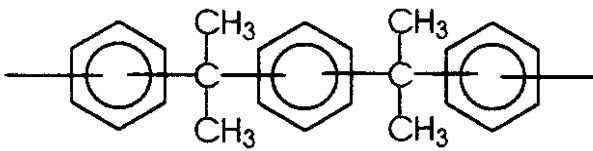
【化44】



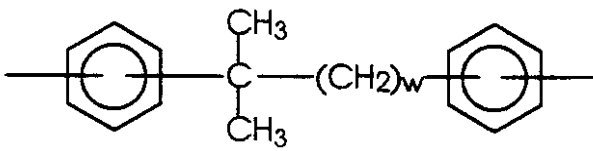
10

【 0 0 2 3 】

【 化 4 5 】



20



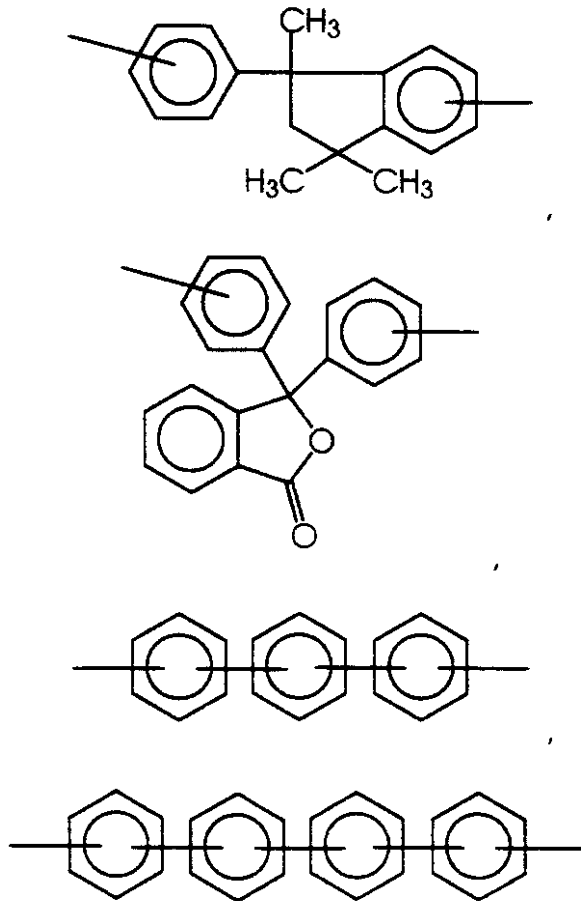
30

【 0 0 2 4 】

式中、wは1～約20の整数であり、

【 0 0 2 5 】

【 化 4 6 】



10

20

【0026】

本発明の別の具体例は上記の式のポリマーの製造方法に関し、この方法は未置換ポリマーを酸触媒の存在下で (i) ホルムアルデヒドソース及び (ii) 不飽和酸と反応させることを含み、これによって不飽和エステル基を有する光パターン形成可能ポリマーを形成する。本発明の別の具体例は、以下のステップを含む方法に関し、これらのステップは、

30

(a) 上記の式のポリマーを含む層を、その一つの表面が加熱素子のアレイ及び上に形成された末端を有するアドレス電極を有する下部基体に付着させ、該ポリマーは加熱素子及びその上にアドレス電極を有する表面上に付着されるステップ；

(b) 露光領域のポリマーが架橋又は鎖延長され、非露光領域のポリマーが架橋又は鎖延長されないように、この層を化学線で像様に露光し、非露光領域は上に加熱素子及びアドレス電極の末端を有する下部基体の領域に対応するステップ；

(c) 非露光領域のポリマーを除去することによって層に凹部を形成し、該凹部は加熱素子及びアドレス電極の末端を露出させるステップ；

(d) インクチャネルとして連続的に使用するための平行な溝のセット及びマニホールドとして連続的に使用するためのリセスを有する上部基体を設け、該溝は液滴射出ノズルとしての役目を果たすために一方の端部が開いているステップ；及び

40

(e) 上部基体と下部基体とを位置合わせし、結合させ、接着してプリントヘッドを形成し、上部基体の溝が下部基体の加熱素子に位置合わせされて液滴射出ノズルを形成し、これによって感熱インクジェットプリントヘッドを形成するステップ；を含む。

【0027】

【発明の実施の形態】

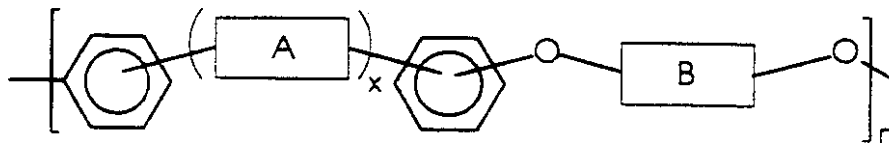
本発明は不飽和エステル官能基を有するポリマー材料の製造方法に関する。置換されるポリマーは下記の一般式で示される。

一般式

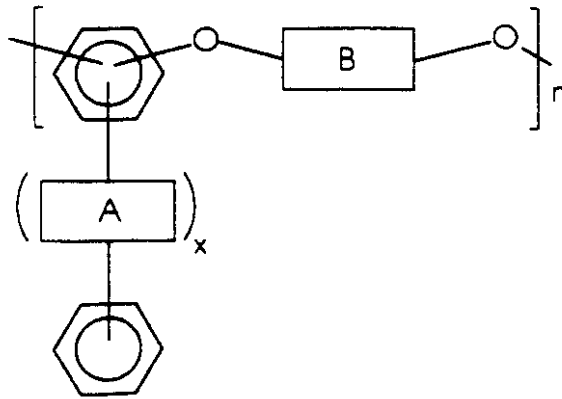
50

【 0 0 2 8 】

【 化 4 7 】



or



10

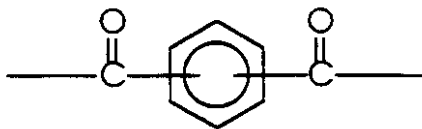
20

【 0 0 2 9 】

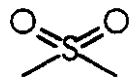
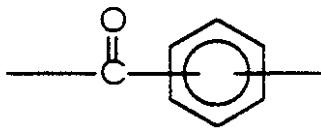
式中、xは0又は1の整数であり、nはモノマー繰り返し単位の数を表す整数であり、Aは下記の構造式又はこれらの混合物であり、

【 0 0 3 0 】

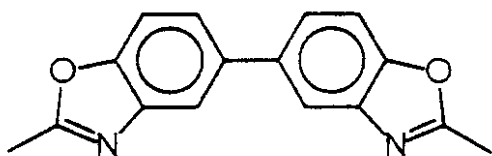
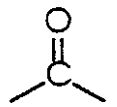
【 化 4 8 】



30



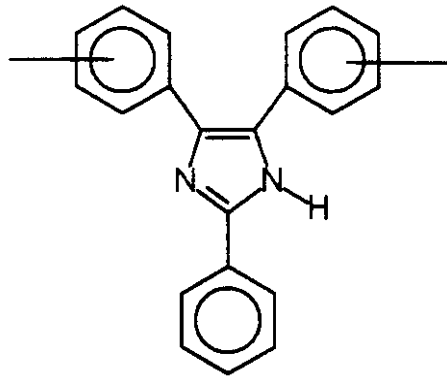
40



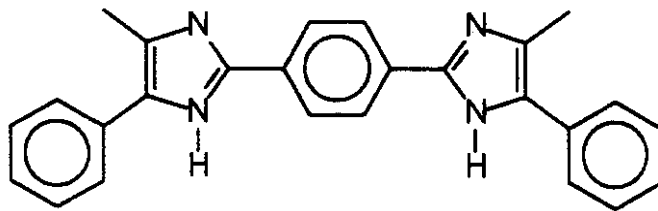
【 0 0 3 1 】

50

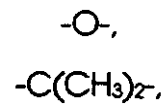
【化49】



10



20

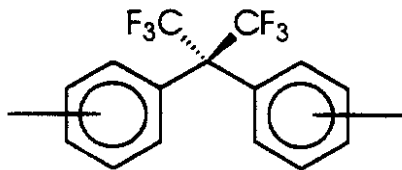


【0032】

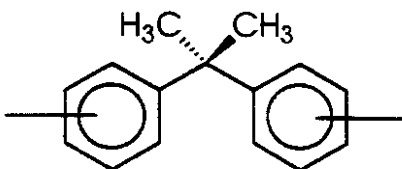
Bは下記の構造式又は他の類似のビスフェノール誘導体又はこれらの混合物であり、

【0033】

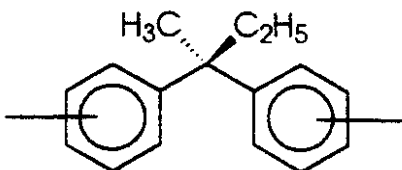
【化50】



30

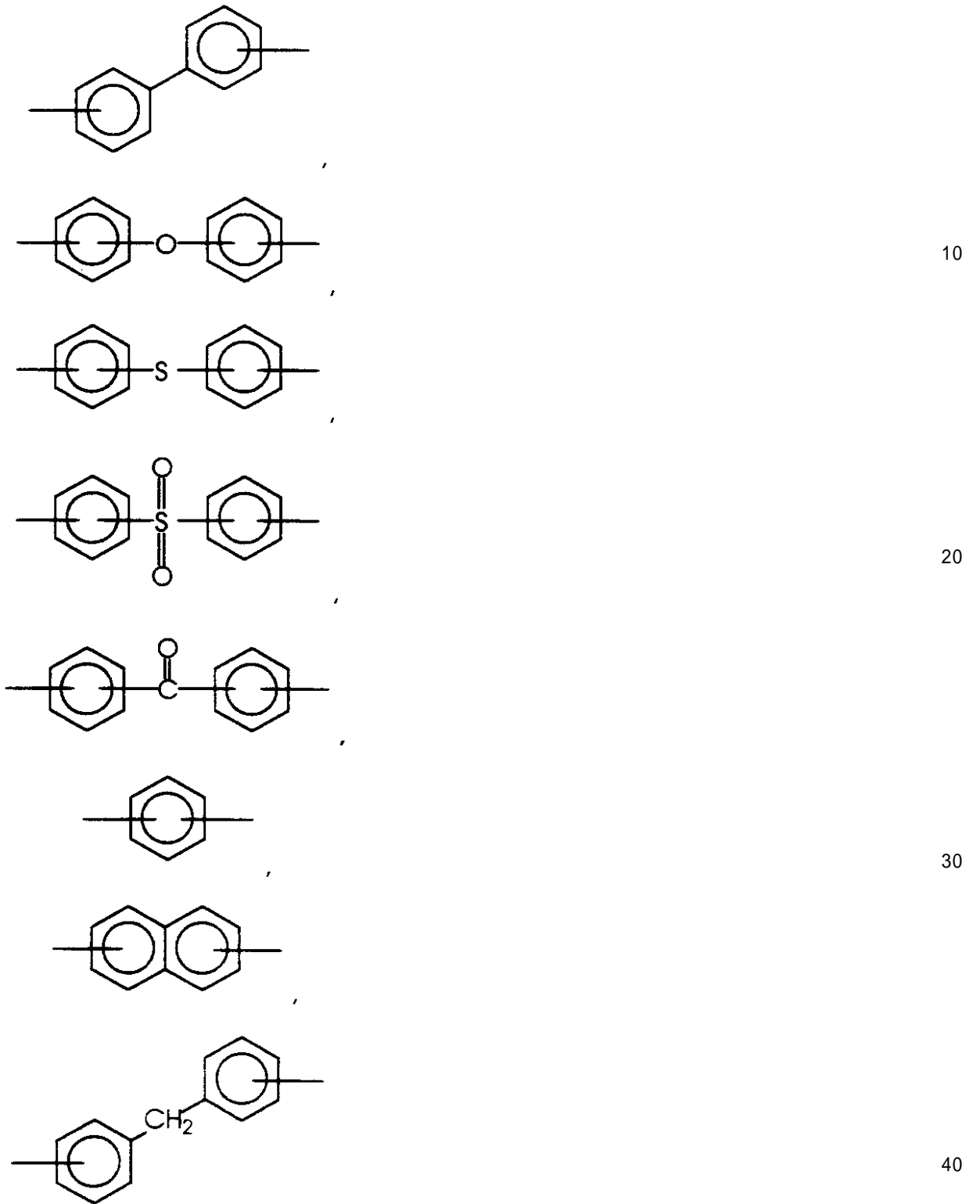


40



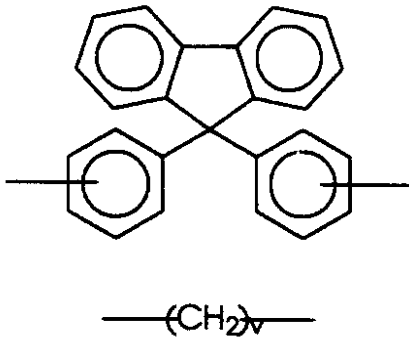
【0034】

【化51】



【 0 0 3 5 】

【 化 5 2 】



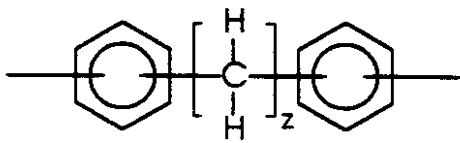
10

【 0 0 3 6 】

式中、 v は 1 ~ 約 2 0 の整数であり、1 ~ 約 1 0 が好ましく、

【 0 0 3 7 】

【 化 5 3 】



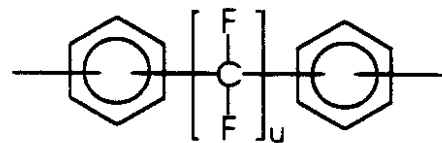
20

【 0 0 3 8 】

式中、 z は 2 ~ 約 2 0 の整数であり、2 ~ 約 1 0 が好ましく、

【 0 0 3 9 】

【 化 5 4 】



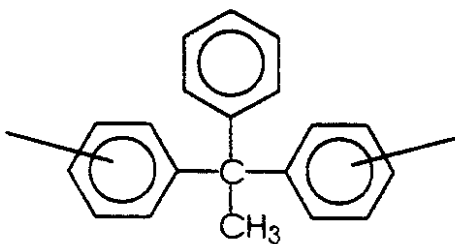
30

【 0 0 4 0 】

式中、 u は 1 ~ 約 2 0 の整数であり、1 ~ 約 1 0 が好ましく、

【 0 0 4 1 】

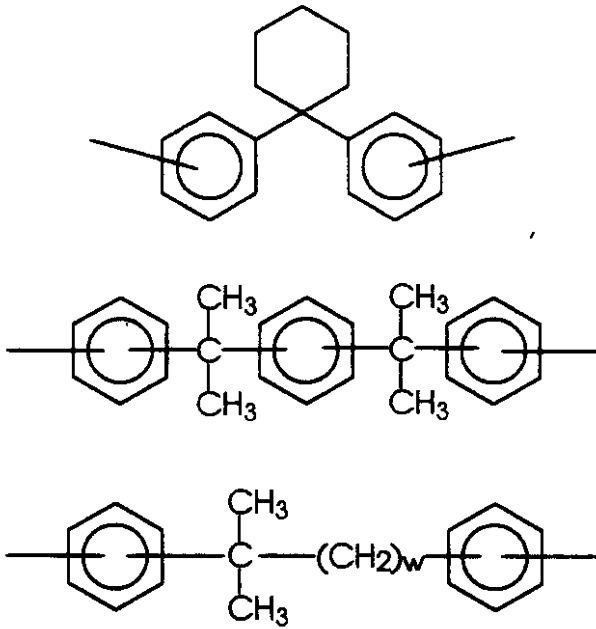
【 化 5 5 】



40

【 0 0 4 2 】

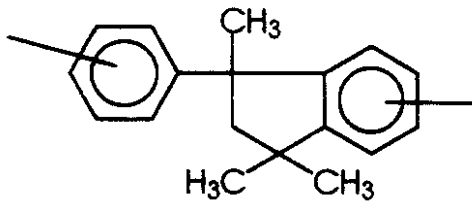
【 化 5 6 】



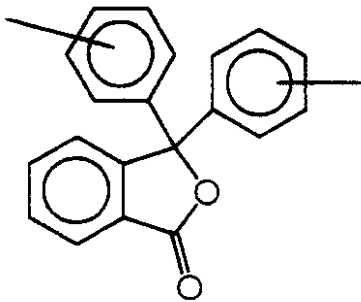
10

【 0 0 4 3 】
 式中、wは1～約20の整数であり、1～約10が好ましく、
 【 0 0 4 4 】
 【 化 5 7 】

20

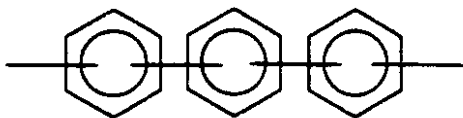


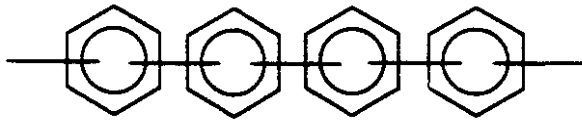
30



40

【 0 0 4 5 】
 【 化 5 8 】





【 0 0 4 6 】

nの値は、材料の重量平均分子量が約1000乃至約100000、好ましくは約1000乃至約65000、より好ましくは約1000乃至約40000、更に好ましくは約3000乃至約25000であるような値であるが、重量平均分子量はこれらの範囲外であってもよい。好ましくはnは約2乃至約70の整数であり、より好ましくは約5乃至約70であり、更に好ましくは約8乃至約50であるが、nの値はこれらの範囲外であってもよい。B基の酸素基に対してオルトの位置に2以上の置換基が存在すると置換が困難になるかもしれないが、フェニル基並びにA及び/又はB基は置換されていてもよい。置換基は、感光性供与官能基をポリマーに配置する前にポリマーに存在していてもよいし、感光性供与官能基の配置後にポリマーに導入してもよい。置換基を、感光性供与官能基の配置工程中にポリマーに配置してもよい。適切な置換基の例には、好ましくは1乃至約6個の炭素原子を有する飽和、不飽和及び環状アルキル基をはじめとするアルキル基、好ましくは1乃至約6個の炭素原子を有する飽和、不飽和及び環状の置換アルキル基を含む置換アルキル基、好ましくは6乃至約24個の炭素原子を有するアリール基、好ましくは6乃至約24個の炭素原子を有する置換アリール基、好ましくは7乃至約30個の炭素原子を有するアリールアルキル基、好ましくは7乃至約30個の炭素原子を有する置換アリールアルキル基、好ましくは1乃至約6個の炭素原子を有するアルコキシ基、好ましくは1乃至約6個の炭素原子を有する置換アルコキシ基、好ましくは6乃至約24個の炭素原子を有するアリーロキシ基、好ましくは6乃至約24個の炭素原子を有する置換アリーロキシ基、好ましくは7乃至約30個の炭素原子を有するアリールアルキロキシ基、好ましくは7乃至約30個の炭素原子を有する置換アリールアルキロキシ基、水酸基、アミン基、イミン基、アンモニウム基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、エステル基、アミド基、カルボニル基、チオカルボニル基、硫酸エステル基、スルホン酸エステル基、スルフィド基、スルホキシド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、リン酸エステル基、メルカプト基、ニトロソ基、スルホン基、アシル基、酸無水物基、及びアジド基等が含まれる（が、これらに限定はされない）。ここで、2以上の置換基は互いに結合して環を形成することができる。また、置換アルキル基、置換アリール基、置換アリールアルキル基、置換アルコキシ基、置換アリーロキシ基及び置換アリールアルキロキシ基上の置換基は、水酸基、アミン基、イミン基、アンモニウム基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボン酸基、カルボニル基、チオカルボニル基、硫酸エステル基、スルホン酸エステル基、スルフィド基、スルホキシド、ホスフィン基、ホスホニウム基、リン酸エステル基、シアノ基、ニトリル基、メルカプト基、ニトロソ基、ハロゲン原子、ニトロ基、スルホン基、アシル基、酸無水物基、アジド基、及びその混合物等である（が、これらに限定はされない）。ここで、2以上の置換基は互いに結合して環を形成することができる。これらの材料の製造方法は既知であり、例えば、P.M.ハーゲンロザーの「J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., C19(1), 1-34 (1980)」、P.M.ハーゲンロザー、B.J.イエンセン及びS.J.ヘブズスの「Polymer, 29, 358 (1988)」、B.J.イエンセン及びP.M.ハーゲンロザーの「"高性能ポリマー"第1巻(No. 1) 31頁(1989) "ポリ(アリーレンエーテルケトン)の特性に対する分子量の影響"」、V.パーセク及びB.C.オーマンの「Makromol. Chem. 185, 2319 (1984)」、I.コロソ及びG.T.カイアトコスキーの「"アリールポリクロリドのニッケルカップリングによる高分子量ポリマー"」、J. of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry, 28, 367 (1990)」、M.ウエダ及びT.イトウの「Polymer J., 23(4), 297 (1991)」、S.J.ヘブズ及びP.M.ハーゲンロザーの「"エチニル末端ポリアリーレート: 合成及びキャラクタリゼーション" 50

、J. of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 22, 3011 (1984)」、P.M.ハーゲンロザーの「エチニル末端ポリスルホン：合成及びキャラクタリゼーション」、J. of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 20, 3131 (1982)」、K.E.デュークス、M.D.ホープス、A.S.ジーパラジャン、A.M.ベル、J.M.デディモン、R.W.リントン及びV.V.シアレスの「Macromolecules, 29, 3081 (1996)」、G.ホーハム、G.テソロ及びJ.ショーの「Polym. Mater. Sci. Eng., 61, 369 (1989)」、V.パーセク及びB.C.オーマンの「Makromol. Chem. 185, 617 (1984)」、S.マツオ、N.ヤコウ、S.チノ、M.ミタニ及びS.タガミの「新しい蛍光ポリ(アリーレンエーテル)の合成及びキャラクタリゼーション」、Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 32, 1071 (1994)」、マミオウノ、トシカズタカタ及びタケシエンドウの「高溶解度及び熱安定性を有する新規なナフタレンベースのポリ(アリーレンエーテルケトン)の合成」、Macromolecules, 27, 3447(1994)」、F.W.メルセー、M.T.マッケンジー、G.メリノ及びM.M.フォーンの「新しい芳香族ポリ(エーテルケトン)の合成及びキャラクタリゼーション」、J. of Applied Polymer Science, 56, 1397 (1995)」、H.C.ツァン、T.L.チェン、Y.G.ヤンの「中国特許第 CN85108751 号 (1991)」、C.ウー、S.ポー、M.シディク、G.ヤン及びT.チェンの「新規な熱可塑性樹脂の静的及びレーザ光散乱研究、1.フェノールフタレインポリ(アリーレンエーテルケトン)」、Macromolecules, 29, 2989 (1996)」、M.ウエダ、Y.セイノ、Y.ハネダ、M.ヨネダ及びJ.I.スギヤマの「芳香族ジクロリドのニッケル触媒カップリング重合によるt-ブチル置換ポリ(エーテルケトン)の合成」、Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 32, 675 (1994)」、V.パーセク、P.L.リナルディ及びB.C.オーマンの「反応機構：マクロマーからの櫛状ポリマー及びグラフトコポリマー、2.ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)のスチレンマクロマーの合成、キャラクタリゼーション及び単独重合」、Polymer Bulletin, 10, 397 (1983)」、「ポリマー合成のハンドブック、パートA、ハンス R. クリチェルドルフ編、マルセルデッカー社、ニューヨーク-バーゼル-ホンコン(1992)」、並びにC.R.ハリソン、P.ホッジ、J.ケンプ及びG.M.ペリーの「架橋ポリスチレンへのカルボキシル基の導入」、Die Makromolekulare Chemie, 176, 267 (1975)」に開示される。高性能ポリマーの更なる背景は、例えば、米国特許第 2, 8 2 2, 3 5 1 号、米国特許第 3, 0 6 5, 2 0 5 号、英国特許第 1, 0 6 0, 5 4 6 号、英国特許第 9 7 1, 2 2 7 号、英国特許第 1, 0 7 8, 2 3 4 号、米国特許第 4, 1 7 5, 1 7 5 号、N.ヨウダ及びH.ヒラモトの「J.Macromol, Sci.-Chem., A21(13&14) pp.1641 (1984)(東レ工業株式会社、大津、日本)」、B.シリオン及びL.ベルデットの「ポリイミド及び他の高温ポリマー」、M.J.M.アバディ及びB.シリオンにより編集、エルゼビアサイエンス出版B.V. (アムステルダム 1991)」、Q.ジン、T.ヤマシタ及びK.ホリエの「脂環式ジアミンを有するポリイミド、II、ベンゾフェノン型ポリイミドの水素引抜き及び光架橋反応」、J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 32, 503(1994)」、「Probimide™ 300、製品公報、チバ-ガイギーマイクロエレクトロニクスケミカルズ、「感光性ポリイミド系」、「高性能ポリマー及び複合体(J.I.クロシュビッツ(編)、ジョンウィリー&サンズ(ニューヨーク1991)）」並びにT.E.アトウッド、D.A.パール、T.A.キング、B.ニュートン及びB.J.ローズの「Polymer, 29, 358(1988)」に開示される。放射線硬化についての更なる情報は、例えば、「放射線硬化：サイエンス及びテクノロジー(S.ピータパッパス編、プレナム出版、ニューヨーク、1992)」に開示される。

【0047】

光パターン形成可能ポリマーが感熱式インクジェットプリントヘッドの層として使用される用途に対して、光官能化ポリマーは好ましくは約3000~約20000ドルトンの重量平均分子量を有し、さらに好ましくは約3000~約10000ドルトンの数平均分子量を有し、さらにより好ましくは約5000~約8000の数平均分子量を有するが、分子量はこれらの範囲外でもよい。

【0048】

ポリマーの置換は、(a)適切な不飽和酸(アクリル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸、クロ

10

20

30

40

50

トン酸、エタクリル酸、オレイン酸、リノール酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、フェニルマレイン酸、3-ヘキセン-1,6-ジカルボン酸等)、及び(b)ホルムアルデヒド源(即ち、ホルムアルデヒドか、あるいは、反応条件下でホルムアルデヒドを発生する物質のいずれかである。ホルムアルデヒド源の例には、ホルムアルデヒドのほかに、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、メチラル、ジメトキシメタン等が含まれる)と、ポリマーとを溶液中で反応させることによって達成できる。反応は直接酸で触媒され、ポリマーを適切な溶媒に溶解し、触媒量のパラトルエンスルホン酸の存在下、約10⁵でホルムアルデヒド源と反応させる。反応に適する溶媒の例には、1,1,2,2-テトラクロロエタンと、適切な加圧反応器が使用される場合には塩化メチレンと、が含まれる。典型的には、反応物は、ポリマー約10部、ホルムアルデヒド源約5部、パラトルエンスルホン酸約1部、適切な酸(即ちアクリル酸、又はメタクリル酸等)約15.8部、ヒドロキノンメチルエーテル約0.2部、及び1,1,2,2-テトラクロロエタン約16.2部という互いに関する相対量(重量による)で存在する。

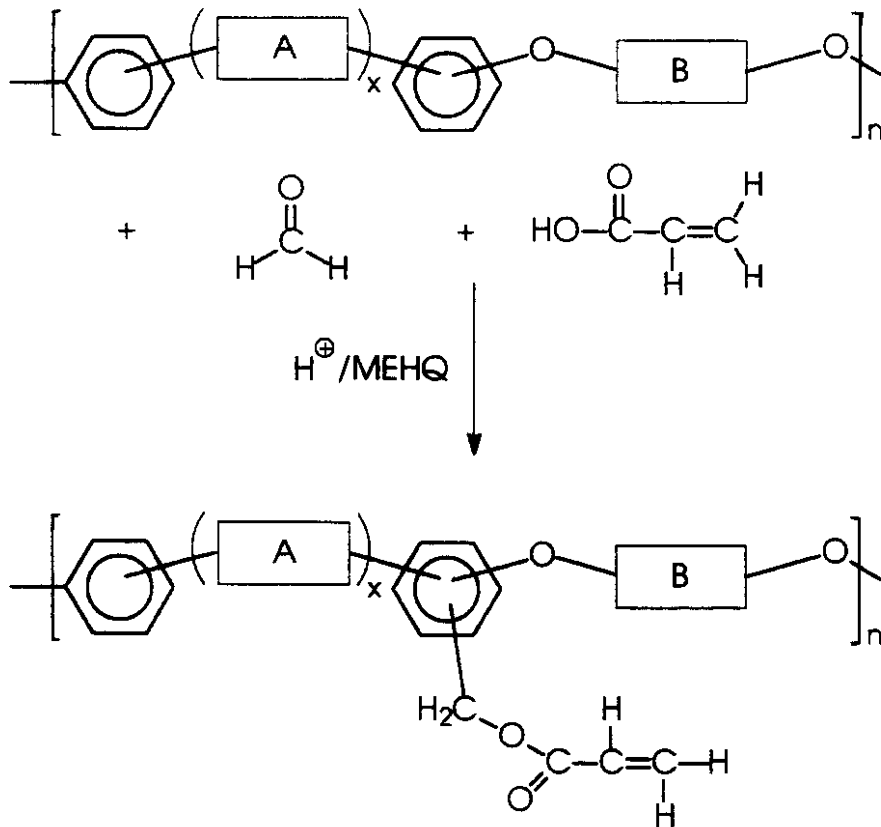
10

【0049】

(アクリル酸との反応として説明しているが)一般的な反応機構は次の通りである。

【0050】

【化59】



20

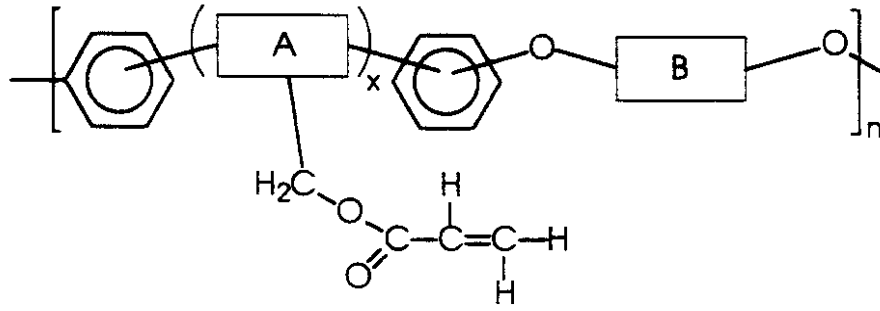
30

40

OR

【0051】

【化60】

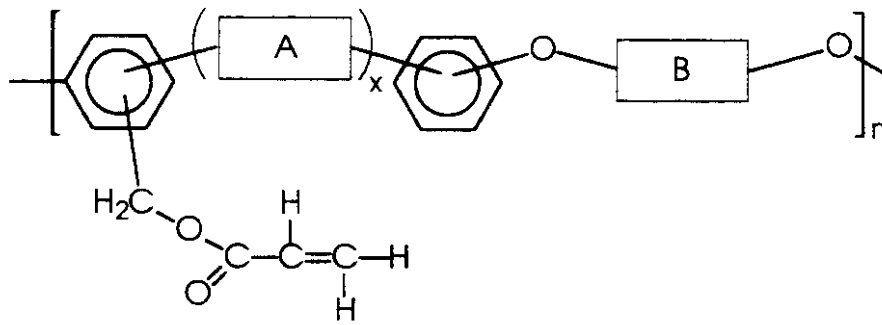


or

【 0 0 5 2 】

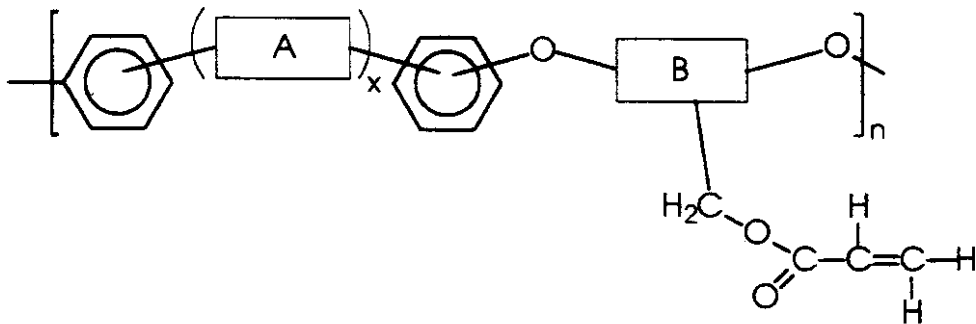
【 化 6 1 】

10



20

or



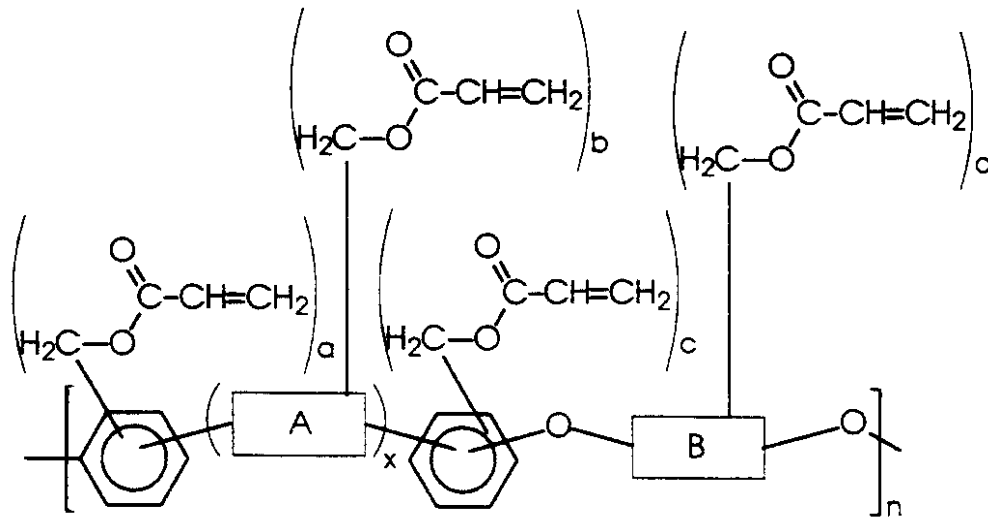
30

【 0 0 5 3 】

得られる物質は下記構造式で表される。

【 0 0 5 4 】

【 化 6 2 】



10

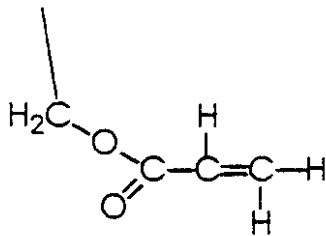
【0055】

ここで、a、b、c及びdはそれぞれ0、1、2、3又は4の整数であるが、ただし、a、b、c及びdのうち少なくとも1つは、ポリマーの少なくともいくつかのモノマー繰返し単位において1以上である。nはモノマー繰返し単位の数を示す整数である。メタクリル酸が使用される場合、反応は、次の点を除いて前述のように進行する。

20

【0056】

【化63】

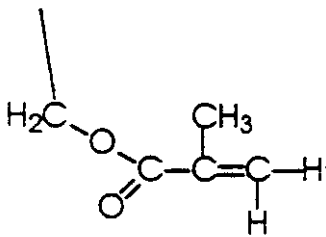


基は、

30

【0057】

【化64】



基で置き換えられる

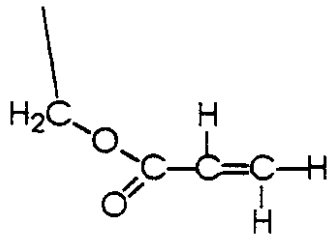
40

【0058】

ケイ皮酸が使用される場合、反応は、次の点を除いて前述のように進行する。

【0059】

【化65】

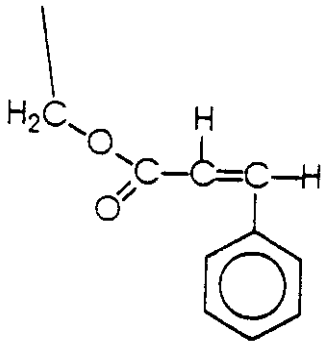


基は、

【 0 0 6 0 】

【 化 6 6 】

10



基で置き換えられる

20

【 0 0 6 1 】

置換基が B 基に対して選択性を示す可能性があるものの、置換は一般的にランダムであり、与えられた任意のモノマー繰返し単位は置換基を全く有さないか、1つの置換基を有するか、あるいは2以上の置換基を有するであろう。最も起こり得る反応結果は、モノマー繰返し単位が0又は1個の置換基を有することである。

【 0 0 6 2 】

典型的な反応温度は約 25 乃至約 145 であり、好ましくは約 105 であるが、温度はこの範囲外であってもよい。典型的な反応時間は約 1 乃至約 6 時間であり、好ましくは約 2 乃至約 4 時間であるが、時間はこれらの範囲外であってもよい。反応時間が長くなると、一般的に、置換度が高くなる。置換度が高くなると、一般的に、ポリマーの感光性が大きくなる。用途が異なる場合には置換度が異なることが好ましい。置換度が高すぎると感度が過剰になり、その結果、材料が化学線に像様にさらされたときに、露光及び未露光のポリマー材料の両方が架橋又は鎖延長される。置換度が低すぎると、結果的に不必要に長い露光時間又は不必要に高い露光エネルギーが必要とされるので望ましくないであろう。光パターン形成可能なポリマーが感熱式インクジェットプリントヘッドの層として使用される用途では、置換度（即ち、モノマー繰返し単位当たりの不飽和エステル基の平均数）は、好ましくは約 0.25 乃至約 1.2 であり、更に好ましくは約 0.65 乃至約 0.8 であるが、置換度はインクジェットプリントヘッド用途のためのこれらの範囲から外れてもよい。この置換度は、一般的に、樹脂 1 g 当たり約 0.5 乃至約 1.3 ミリ当量の不飽和エステル基に相当する。

30

40

【 0 0 6 3 】

いくつかの例では、ポリマーの末端基はポリマー合成の化学量論によって選択できる。例えば、N、N - ジメチルアセトアミド中で炭酸カリウムの存在下、4、4 - ジクロロベンゾフェノンとビスフェノール A の反応によってポリマーを調製する場合、ビスフェノール A が約 7.5 乃至 8 モルパーセント過剰に存在すれば、得られるポリマーは一般的にビスフェノール A 末端であり（ここでビスフェノール A 部分は 1 以上の水酸基を有してもよいし、有さなくてもよい）、得られるポリマーは、典型的には、約 2 乃至約 3.5 の多分散度（Mw / Mn）を有する。ハロアルキル基等の官能基を配置するため、及び / 又はハ

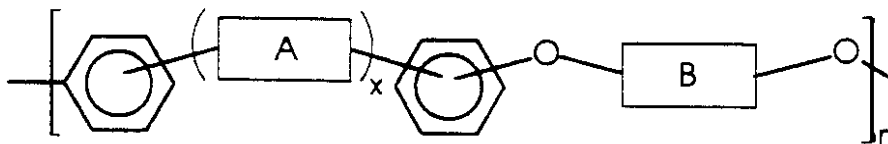
50

ロアルキル基等の1つの種類の官能基を不飽和エステル基等の別の種類の官能基へ転換するために、ビスフェノールA末端ポリマーを更に反応させた場合、ポリマーの多分散度は約4乃至約6の範囲へ上昇する。これに反して、4,4'-ジクロロベンゾフェノンが約7.5乃至8モルパーセント過剰に存在する場合、反応時間はビスフェノールA過剰の反応で必要とされる時間のほぼ半分であり、得られるポリマーは一般的にベンゾフェノン末端であり(ここでベンゾフェノン部分は1以上の塩素原子を有してもよいし、有さなくてもよい)、得られるポリマーは典型的には約2乃至約3.5の多分散度を有する。ハロアルキル基等の官能基を配置するため、及び/又はハロアルキル基等の1つの種類の官能基を不飽和エステル基等の別の種類の官能基へ転換するために、ベンゾフェノン末端ポリマーを更に反応させた場合、ポリマーの多分散度は、典型的には、約2乃至約3.5の範囲のままである。同様に、N,N-ジメチルアセトアミド中で炭酸カリウムの存在下、4,4'-ジフルオロベンゾフェノンと9,9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン又はビスフェノールAのいずれかとの反応によってポリマーを調製する場合、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン反応物が過剰に存在すれば、得られるポリマーは一般的にベンゾフェノン末端基を有する(1以上のフッ素原子を有してもよいし、有さなくてもよい)。よく知られたカラザーズの式を使用して、所望の分子量を得るのに必要とされる化学量論的なオフセットを計算することができる。(例えば、ウィリアム H. カラザーズの「縮合ポリマーの一般理論入門」Chem.Rev., 8, 353 (1931) 及び J. Amer. Chem. Soc., 51, 2548 (1929) を参照。また、P.J.フローリーの高分子化学の原理、コーネル大学出版、イタキ、ニューヨーク (1953) を参照。) より一般的に言って、下記一般式のポリマーの調製では、

一般式

【0064】

【化67】



【0065】

ポリマー合成反応の化学量論は、ポリマーの末端基が「A」基から誘導される、あるいは「B」基から誘導されるように調整できる。また、これらの末端「A」基又は「B」基には、エチニル基又は他の感熱性の基、「A」又は「B」基の芳香環に付いてフェノール部分を形成する水酸基、「A」又は「B」基に結合されるハロゲン原子等の特定の官能基が存在してもよい。

【0066】

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

ートへ接着するためのエポキシ接着剤の必要性を削減又は省くことができる。

【0067】

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

10

【0068】

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

20

【0069】

光開始剤は、一般的に化学線への露光時に重合を開始させるイオン又はフリーラジカルを発生させる。光開始剤が存在する場合、任意の光開始剤及び光パターン形成可能なポリマーは、典型的には、光開始剤約0.1乃至約20重量%及び光パターン形成可能なポリマー約80乃至約99.9重量%という相対量で存在する。好ましくは、光開始剤約1乃至約10重量%及び光パターン形成可能なポリマー約90乃至約99重量%という相対量で存在するが、相対量はこれらの範囲外であってもよい。

30

【0070】

また、単一の物質が増感剤及び光開始剤の両方の役割を果たしてもよい。

【0071】

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

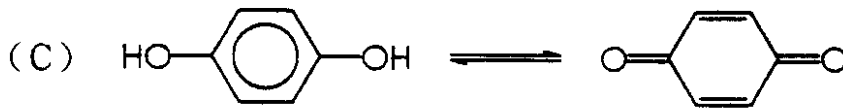
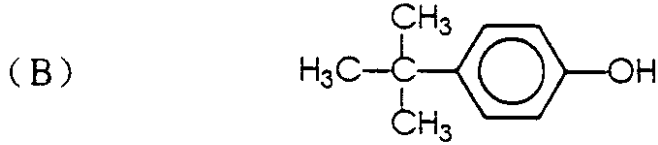
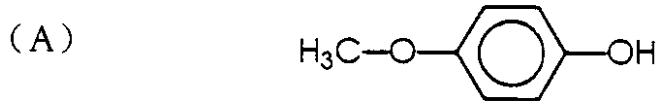
40

【0072】

また、抑制剤は、光パターン形成可能なポリマーを含むホトレジスト中に任意に存在できる。適切な抑制剤の例には、式(A)のヒドロキノンのメチルエーテルMEHQ、式(B)のt-ブチルカテコール、式(C)のヒドロキノン等が含まれる。抑制剤は、典型的には、約40重量%のポリマー固形分を含むホトレジスト溶液の重量の約500乃至約1500ppmの量で存在するが、量はこの範囲外であってもよい。

【0073】

【化68】

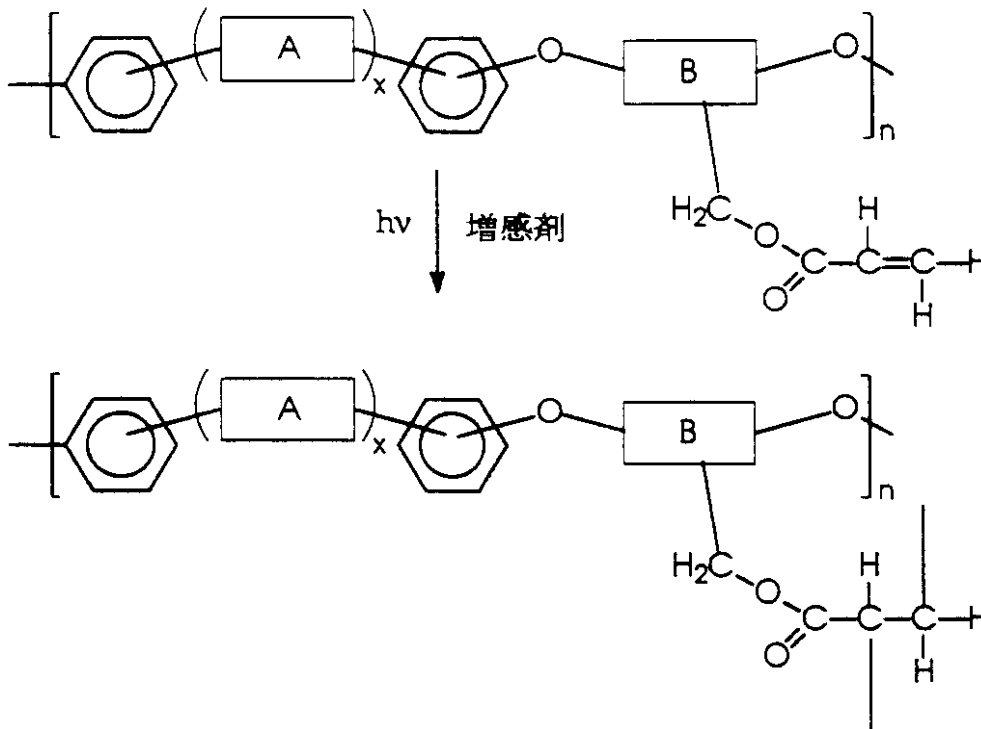


【0074】

特定の理論に制限されないが、例えばアクリロイル官能基を有する不飽和エステル置換ポリマーについて以下に示される（ここで、アクリロイル基のエチレン性結合は結合を形成するために開放される）ように、例えば紫外放射への露光により、一般的に、「長い」結合部位で架橋又は鎖延長が起こると考えられる。

【0075】

【化69】



【0076】

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

【0077】

10

20

30

40

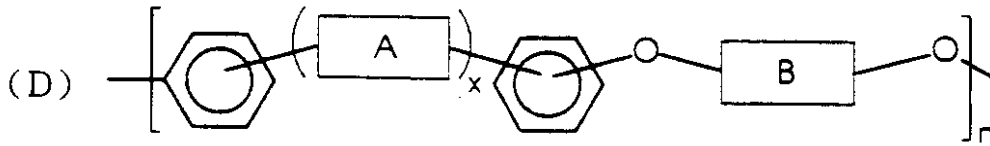
50

一般式 (D) のポリマーについて上記に説明した反応及び置換のすべてにおいて、類似の反応及び置換が一般式 (E) のポリマーでも起こることは理解できるであろう。

一般式

【 0 0 7 8 】

【 化 7 0 】



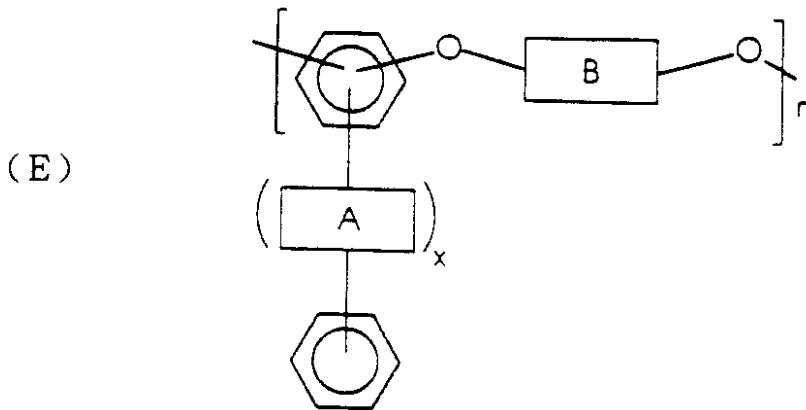
10

【 0 0 7 9 】

一般式

【 0 0 8 0 】

【 化 7 1 】



20

【 0 0 8 1 】

本発明の方法によって製造される光パターン形成可能ポリマーはインクジェットプリントヘッドの成分として使用され得る。感熱式インクジェット印刷用のプリントヘッドの適切な構成の一例が図1に概略で説明される。図1は、液滴射出ノズル27のアレイを示すプリントヘッド10の正面29の拡大略等角図を示す。また図2を参照すると、後述するように、下部電気絶縁性基板又は加熱素子プレート28は、その表面30上にパターン形成された加熱素子34及びアドレス電極33を有する。一方、上部基板又はチャンネルプレート31は、一方向に延びて上部基板の正面エッジ29を貫通する平行溝20を有する。溝20の他端は傾斜壁21で終端しており、キャピラリー充填インクチャンネル20のためのインク供給マニホールドとして使用される内部凹部24の床41は、インク充填孔として使用するための開口25を有する。溝を有するチャンネルプレートの表面は、複数の加熱素子34のそれぞれ1つが溝及び下部基板又はヒータプレートにより形成される各チャンネル内に配置されるように、ヒータプレート28へ位置合わせ及び接合される。インクは、充填孔25を通過して凹部24及び下部基板28により形成されるマニホールドへ入り、キャピラリー作用によって、厚膜絶縁層18に形成された細長い凹部38から流れ出して、チャンネル20を充填する。各ノズルのインクはメニスカスを形成し、その表面張力はインクがそこから垂れるのを防止する。下部基板又はチャンネルプレート28のアドレス電極33は端子32で終端する。電極端子32が露出されて、プリントヘッド10が永久的に搭載されるドーターボード19上の電極へのワイヤボンディングに利用できるように、上部基板又はチャンネルプレート31は下部基板よりも小さい。後述するように、層18は厚膜パッシベーション層であり、上部基板及び下部基板の間に挟持される。この層は、加熱素子

30

40

50

を露出させ、これによりこれらを穴の中に配置するためにエッチングされる。また、マニホールド 24 及びインクチャンネル 20 間のインクの流れを可能にする前記細長い凹部を形成するためにエッチングされる。さらに、厚膜絶縁層は、電極端子を露出させるためにエッチングされる。

【0082】

図 1 の断面図は 1 つのチャンネルを通る線 2 - 2 に沿って作成され、図 2 に示される。図 2 は、矢印 23 に示されるように、インクがマニホールド 24 から溝 20 の端部 21 付近にどのように流れるかを示す。米国特許第 4,638,337 号、同第 4,601,777 号及び米国再発行特許第 32,572 号に開示されるように、複数セットの気泡発生加熱素子 34 及びそのアドレス電極 33 を、片面が研磨された (100) シリコンウェハ上にパターン形成することができる。多数セットのプリントヘッド電極 33、加熱素子 34 として働く抵抗性材料、及び共通帰線 35 をパターン形成する前に、ウェハの研磨表面を二酸化シリコン等の下塗り層 39 でコーティングする。層 39 の典型的な厚さは約 5000 オングストローム乃至約 2 ミクロンであるが、厚さはこの範囲外であってもよい。抵抗性材料は、ドーパされた多結晶シリコン (化学蒸着 (CVD) により蒸着できる)、又はホウ化ジルコニウム (ZrB_2) 等の他のよく知られた抵抗性材料でよい。共通帰線及びアドレス電極は、典型的には、下塗り層上及び加熱素子エッジ上に蒸着されたアルミニウムリード線である。共通帰線端部又は端子 37 及びアドレス電極端子 32 は所定の位置に配置され、これによりプリントヘッドを製造するためにチャンネルプレート 31 が取り付けられた後、ドーターボード 19 の電極 (図示せず) へのワイヤボンディング用のクリアランスが形成される。共通帰線 35 及びアドレス電極 33 は、典型的には約 0.5 乃至約 3 ミクロンの厚さに蒸着されるが、厚さはこの範囲外であってもよく、好ましい厚さは 1.5 ミクロンである。

【0083】

ポリシリコン加熱素子が使用される場合、ポリシリコンの一部を SiO_2 へ転換するために、アルミニウムリード線の蒸着の前に、典型的には約 50 乃至約 80 分の間 (時間はこの範囲外であってもよい)、典型的には約 1100 (温度はこの値の上でも下でもよい) の比較的高温で、引き続きポリシリコン加熱素子を蒸気又は酸素中で酸化してもよい。このような場合、加熱素子を熱的に酸化して、典型的には約 500 オングストローム乃至約 1 ミクロンの厚さ (厚さはこの範囲外であってもよい) で、保全性が良好で実質的にピンホールのない SiO_2 上塗り層 (図示せず) を達成する。

【0084】

1 つの実施の形態では、ポリシリコン加熱素子が使用され、任意の二酸化シリコン熱酸化物層 17 を高温蒸気中でポリシリコンから成長させる。熱酸化物層を、典型的には、約 0.5 乃至約 1 ミクロンの厚さに成長させ (厚さはこの範囲外であってもよい)、加熱素子を導電性インクから保護及び絶縁する。アドレス電極及び共通帰線の取り付けのためにポリシリコン加熱素子のエッジでは熱酸化物を除去し、次にアドレス電極及び共通帰線をパターン形成及び蒸着させる。加熱素子にホウ化ジルコニウム等の抵抗性材料を使用する場合、よく知られた他の適切な絶縁材料を保護層として使用できる。電極のパッシベーションの前に、プリントヘッド操作中にインク蒸気の気泡が壊れて発生する空洞化力から更に保護するために、タンタル (Ta) 層 (図示せず) を、典型的には約 1 ミクロンの厚さ (厚さはこの値より上でも下でもよい) で加熱素子保護層 17 上に任意に蒸着できる。タンタル層は、例えば CF_4/O_2 プラズマエッチングを用いて、加熱素子の直接上の保護層 17 を除いて全てエッチング除去される。ポリシリコン加熱素子では、アルミニウム共通帰線及びアドレス電極を、典型的には、下塗り層上と、共通帰線及び電極の接続のために酸化物が除去されたポリシリコン加熱素子の対向するエッジ上と、に蒸着させる。

【0085】

電極のパッシベーションのために、膜 16 を、複数セットの加熱素子及びアドレス電極を含むウェハ表面全体に蒸着させる。パッシベーション膜 16 は、露出した電極をインクから保護するイオン障壁を提供する。パッシベーション膜 16 に適切なイオン障壁材料の例

10

20

30

40

50

には、ポリイミド、プラズマ窒化物、リンドープ二酸化シリコン、及び絶縁層 18 に適するとして以下に開示される材料等、並びにその任意の組合せが含まれる。有効なイオン障壁層は、その厚さが約 1000 オングストローム乃至約 10 ミクロンの場合に達成されるのが一般的であるが、厚さはこの範囲外であってもよい。300 dpi のプリントヘッドでは、パッシベーション層 16 は、好ましくは約 3 ミクロンの厚さを有するが、厚さはこの値の上でも下でもよい。600 dpi のプリントヘッドでは、パッシベーション層 16 の厚さは、層 16 及び層 18 の合わせた厚さが約 25 ミクロンになるような厚さであるのが好ましいが、厚さはこの値の上でも下でもよい。ドーターボード電極と後でワイヤボンディングするために、共通帰線及びアドレス電極の末端部のパッシベーション膜又は層 16 がエッチング除去される。この二酸化シリコン膜のエッチングは、湿式又は乾式エッチング法のいずれかによる。あるいは、電極パッシベーションは、プラズマ蒸着窒化シリコン (Si_3N_4) によることもできる。

10

【0086】

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

20

30

【0087】

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

40

【0088】

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

50

数のインクチャンネルを有する上部基板を含むウェハの表面へ接合する。

【0089】

米国特許第4,601,777号及び同第4,638,337号に開示されるように、プリントヘッド用の複数の上部基板31を製造するために、チャンネルプレートを両面研磨された(100)シリコンウェハから形成する。ウェハを化学洗浄した後、熱分解CVD窒化シリコン層(図示せず)を両面に蒸着する。従来のホトリソグラフィを用いて、複数のチャンネルプレート31のそれぞれの充填孔25用のヴィア、及び所定位置の位置合わせ開口(図示せず)のための少なくとも2つのヴィアを、一方のウェハ面に印刷する。充填孔及び位置合わせ開口を示すパターン形成されたヴィアの窒化シリコンをプラズマエッチング除去する。水酸化カリウム(KOH)異方性エッチングを使用して、充填孔及び位置合わせ開口をエッチングすることができる。この場合、(100)ウェハの〔111〕面は、典型的には、ウェハ表面と約54.7度の角度を成す。充填孔は小さい四角の表面パターンであり、一般的には一辺が約20ミル(500ミクロン)であるが、寸法はこの値の上でも下でもよい。位置合わせ開口は約60乃至約80ミル(1.5乃至3ミリメートル)平方であるが、寸法はこの範囲外であってもよい。従って、位置合わせ開口は20ミル(0.5ミリメートル)厚のウェハを通して完全にエッチングされるが、充填孔はウェハの約半分乃至4分の3の終端点までエッチングされる。比較的小さい四角の充填孔は連続エッチングにより更にサイズ増大しようとしても変化しないので、位置合わせ開口及び充填孔のエッチングはあまり時間制限されない。

【0090】

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

【0091】

ある具体例では、ホスホシリケートガラス層を有するヒータウェハをZ6020接着増進剤の溶液(メタノール95部、水5部中の0.1重量%濃度溶液、ダウコーニング社)を用いて3000回転/分で10秒間スピコーティングし、100で2~10分間乾燥した。次に、光パターン形成可能ポリマーを含有するホトレジストをウェハ上に1000回転/分~3000回転/分で30~60秒間スピコーティングする前に、そのウェハ

10

20

30

40

50

を25℃で5分間冷却させた。繰り返し単位当たり0.25のアクリロイルメチル基を有し、重量平均分子量20000のポリアリーレンエーテルケトン(40固体重量%のポリマー溶液40部当たりケトン1.2部)と共に、37固体重量%でN-メチルピロリジノン中に溶解することによってホトレジスト溶液を調製した。フィルムをオーブンで10~15分間70℃で加熱(ソフトベーク)した。5分間で25℃に冷却した後、フィルムをマスクで被覆し、365nm及び2500mJ/cm²の放射で露光した。露光したウェハを70℃で加熱して2分間、後露光ベークし、続いて5分間で25℃に冷却した。フィルムをクロロフォルム：シクロヘキサノン=60：40の現像剤で現像し、ヘキサノール：シクロヘキサノン=90：10で洗浄し、70℃で2分間乾燥させた。必要ならば第2現像剤/洗浄サイクルを実施してきれいな面を有するウェハを得た。処理したウェハを25℃のオーブンに移し、オーブンの温度を2℃/分の割合で25℃から90℃に昇温した。温度を90℃で2時間維持し、2℃/分の割合で260℃に昇温した。オーブンの温度を260℃で2時間維持し、そしてオーブンをオフにし、温度を25℃まで徐冷させた。ホトレジストフィルムの熱硬化を窒素又はアルゴン、ネオン、クリプトン、キセノン等の希ガスのうちのひとつのような不活性雰囲気の下で実施する場合、現像したフィルムの酸化が著しく減少し、結果として得られる装置の改良された熱安定性及び加水分解安定性が得られた。さらに、現像したホトレジストフィルムの下層の基体に対する付着力が改良された。第2層が第1層の上にスピンコーティングされる場合、第1現像層の熱硬化は、第2層が第1層の上にスピンコーティングされる前に80~260℃で停止した。第2の厚い層は上述の手順を二回繰り返すことによって付着された。この手順はフィルムの厚さ及びホトレジストの分子量に応じて、この特定の条件から外れてもよいが、このプロセスはガイドとなることが意図される。25ミクロンのフィルムは600ドット/インチできれいな面が現像される。

【0092】

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

【0093】

特に好ましい実施の形態では、光パターン形成可能なポリマーを、光パターン形成可能なポリマー約75重量部及びエポキシ樹脂約25重量部から光パターン形成可能なポリマー約90重量部及びエポキシ樹脂約10重量部までの相対量でエポキシ樹脂と混合する。適切なエポキシ樹脂の例には、次の式で表されると考えられるEPON1001F(シエルケミカル社、ヒューストン、テキサス州から入手可能)等及びその混合物が含まれる。

【0094】

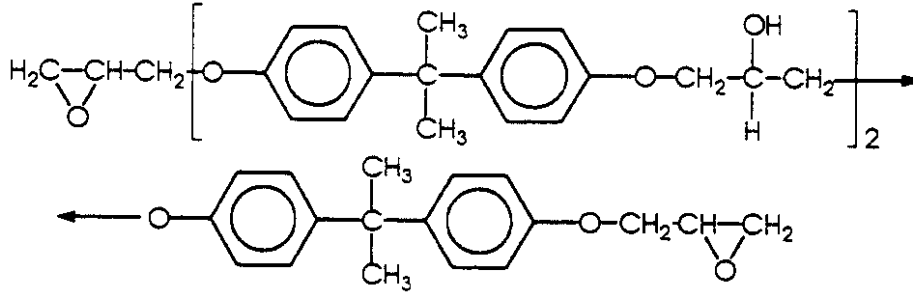
【化72】

10

20

30

40



【0095】

10

「Y」硬化剤（メタ・フェニレンジアミン）等及びその混合物のような硬化剤を使用して、エポキシ樹脂固体1g当たり硬化剤約10重量%の典型的な相対量でエポキシ樹脂を硬化することができる。光パターン形成可能なポリマーとブレンドされたエポキシ樹脂の処理条件は、一般的に、エポキシ樹脂がない場合のホトレジストを処理するために使用される条件と同様である。エポキシ又はエポキシブレンドを、その硬化条件が光パターン形成ポリマーの付与、画像形成、現像及び硬化のために使用される条件とは異なるように選択することが好ましい。選択的な段階的硬化により、エポキシ樹脂の硬化前にホトレジストの現像が可能になり、装置上の望ましくないエポキシ残渣が防止される。光パターン形成可能なポリマー材料にエポキシ樹脂を組み入れると、光パターン形成可能な層のヒータプレートへの接着が改良される。画像形成に続いて、光パターン形成可能なポリマーの硬化中に、エポキシがヒータ層と反応して、その層と強力な化学結合を形成し、界面の接着強度及び耐溶剤性を改良する。また、エポキシの存在により光パターン形成可能なポリマーの親水性が改良され、このため層の湿潤特性が改良され、これにより、プリントヘッドの再補充特性が改良される。

20

【0096】

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

【0097】

30

また、本発明は、本発明に従うプリントヘッドを用いる印刷方法も含む。本発明の1つの実施の形態は、(1)インク供給源からのインクで充填されることが可能でプリントヘッドの一方の表面上のノズルで終端する複数のチャネルを含むインクジェットプリントヘッドを製造し；(2)チャネルをインクで充填し；(3)ノズルから受取シート上へインク液滴を画像パターン状に排出する、インクジェットプリントプロセスに関する。この方法の特定の実施の形態は感熱式インクジェットプリントプロセスに関し、インク液滴は、画像パターン状に選択されたチャネルを加熱することによりノズルから排出される。液滴を、布、ゼロックス（商標名）4024又は4010等の普通紙、コート紙、又は透明材料等の適切な受取シート上へ排出することができる。

【0098】

40

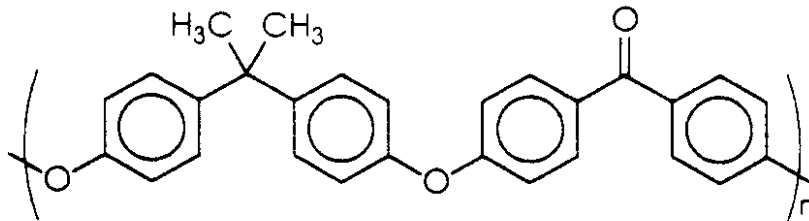
【実施例】

[実施例I]

下記構造式（ここで、nは約6乃至約30である）のポリアリーレンエーテルケトン（以下、ポリ（4-CPK-BPA）と称す）を以下のように調製した。

【0099】

【化73】



【0100】

ディーン - スターク (バレット) トラップ、冷却器、メカニカルスターラ、アルゴン注入口、及び栓が備えつけられた 1 リットルの三口丸底フラスコをシリコンオイルバス中に配置した。4, 4 - ジクロロベンゾフェノン (アルドリッチ 11370、アルドリッチケミカル社、ミルウォーキー、ウィスコンシン州、50 g)、ビスフェノール A (アルドリッチ 23965-8、48.96 g)、炭酸カリウム (65.56 g)、無水 N、N - ジメチルアセトアミド (300 ml) 及びトルエン (55 ml) をフラスコに添加して 175 (オイルバス温度) に加熱し、揮発性トルエン成分を捕集及び除去した。連続的に攪拌しながら 175 で 24 時間加熱した後、メタノール中に沈殿させた反応生成物のアリコートゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) (溶離溶媒はテトラヒドロフラン) により分析し、次の結果を得た: Mn 4464, Mpeak 7583, Mw 7927, Mz 12331 及び Mz₊₁ 16980。連続的に攪拌しながら 175 で 48 時間後、反応混合物を濾過して炭酸カリウムを除去し、メタノール (2 ガロン) 中に沈殿させた。ポリマー (ポリ (4 - CPK - BPA)) は、濾過及び真空乾燥後に、86% の収率で分離された。GPC 分析は次の通りであった: Mn 5347, Mpeak 16126, Mw 15596, Mz 29209 及び Mz₊₁ 42710。ポリマーのガラス転移温度は約 120 ± 10 であった (20 / 分の加熱速度で示差走査熱量測定法を用いた)。塩化メチレンからの溶液キャスト膜は、透明、強靱且つ柔軟であった。反応で使用された化学量論の結果、このポリマーはビスフェノール A から誘導される末端基を有するものと考えられる。

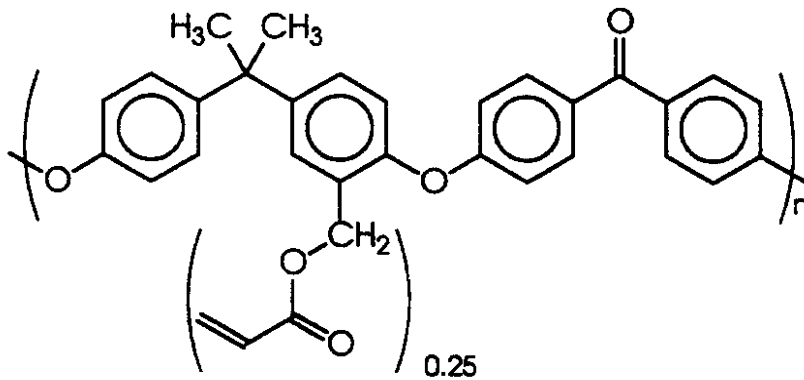
【0101】

[実施例 II]

実施例 I で説明したように調製したポリ (4 - CPK - BPA) (10 g) の 1、1、2、2 - テトラクロロエタン (100 ml、161.9 g) 溶液、p - トルエンスルホン酸一水和物 (1 g)、アクリル酸 (15.8 g)、及び破碎された 4 - メトキシ - フェノール (MEHQ、0.2 g) を、マグネティックスターラが備えつけられた 6.5 液量オンスの飲料ボトルに装入した。ボトルにゴム隔壁で栓をし、次に、ボトル内を針状の差し込みを用いてアルゴン下で、シリコンオイルバス中で 105 に加熱した。オイルバスが 90 に達したときにアルゴンの針状の差し込みを除去した。105 での加熱を、絶えず磁氣的に攪拌しながら 1.5 時間継続した。次に、更に MEHQ (0.2 g) を 1、1、2、2 - テトラクロロエタン 1 ml に溶かした溶液をシリンジにより添加し、105 での加熱を攪拌しながらさらに 1.5 時間継続した。反応混合物は始めは濁った懸濁液であったが、加熱により透明になった。反応容器の冷えた表面でのパラホルムアルデヒドの凝縮を防止するために反応容器を熱いオイルバス中にできるだけ浸した。反応混合物を 25 に戻した後、25 乃至 50 ミクロンの焼結ガラスプフナー漏斗により濾過した。反応溶液をメタノール (1 ガロン) へ添加して下記構造式 (ここで、n は約 6 乃至約 50 である) のポリ (アクリロイルメチル - 4 - CPK - BPA) で示されるポリマーを沈殿させた。

【0102】

【化 74】



10

【0103】

$^1\text{H-NMR}$ 分光測定法を使用して、4つのモノマー（4-CPK-BPA）繰返し単位毎にほぼ1個のアクロイルメチル基（即ち、0.25のアクロイル化度）を同定した。次に、ポリ（アクロイルメチル-4-CPK-BPA）を塩化メチレンに溶解し、メタノール（1ガロン）中に再沈殿させ、10gのふわふわした白色固体を生成した。ポリマーは塩素化溶媒及び極性の非プロトン性溶媒に可溶性であるが、アセトン及びアルコールには不溶性であった。ポリマー膜を250℃になるまで0.2℃/分で熱昇温硬化した後、膜を25℃に冷却する前に250℃で3時間維持した。架橋又は鎖延長された膜は、試験された全ての感熱式インクジェットインクに耐性であった。

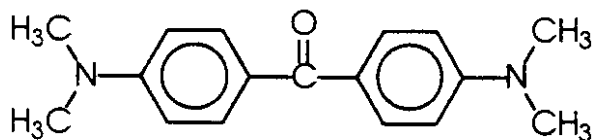
20

【0104】

過剰の塩化メチレンを揮発性希釈剤として使用して（10ミクロンフィルタによる溶液の濾過を容易にするため）、固形分50重量%のN-メチルピロリドン溶液を調製して光活性組成物を製造した。塩化メチレンを後で除去した。次式のみヒラーケトン、樹脂固体の0.5乃至1重量%で配合物へ添加した。

【0105】

【化75】



30

【0106】

溶液を濾過し、塩化メチレンをロータリーエバポレータを用いて除去した。固形分約37重量%の溶液を、予めシラン接着促進剤で処理し且つ70℃で10分間加熱したシリコンウェハ上に、30ミクロンの乾燥したポリマー膜をキャストするために使用した。紫外光へ露光する前に、湿った膜を80℃で20分間乾燥させた。理想的な露光条件は約2500 mJ/cm²であった。露光後、スピン現像器を用いて1:1のN-メチルピロリジン及びシクロヘキサノンで現像する前に、膜を80℃へ5分間加熱し、次にメタノールで洗浄した。20ミクロンの厚膜は、1インチ当たり300ドットの解像度で現像できた。熱硬化膜は、スルホラン及びエチレングリコール等の典型的な感熱式インクジェットインク溶媒に耐性であった。

40

【0107】

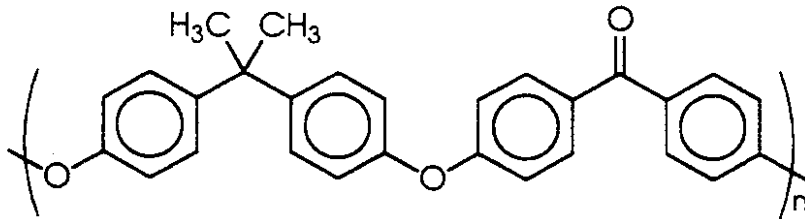
[実施例III]

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

【0108】

【化76】

50



【0109】

ディーン-スターク(バレット)トラップ、冷却器、メカニカルスターラ、アルゴン注入口、及び栓が備えつけられた1リットルの三口丸底フラスコをシリコンオイルバス中に配置した。4,4-ジクロロベンゾフェノン(アルドリッチ11370、アルドリッチケミカル社、ミルウォーキー、ウィスコンシン州、53.90g)、ビスフェノールA(アルドリッチ23965-8、45.42g)、炭酸カリウム(65.56g)、無水N,N-ジメチルアセトアミド(300ml)及びトルエン(55ml)をフラスコに添加して175(オイルバス温度)に加熱し、揮発性トルエン成分を捕集及び除去した。連続的に攪拌しながら175で24時間加熱した後、反応混合物を濾過して炭酸カリウムを除去し、メタノール(2ガロン)中へ沈澱させた。濾過及び真空乾燥後に、ポリマー(ポリ(4-CPK-BPA))は収率86%で分離された。GPC分析は次の通りである：Mn 4239、Mpeak 9164、Mw 10238、Mz 18195及びMz₊₁ 25916。塩化メチレンからの溶液キャスト膜は、透明、強靱且つ柔軟であった。反応で使用された化学量論の結果、このポリマーは4,4-ジクロロベンゾフェノンから誘導される末端基を有するものと考えられる。

10

20

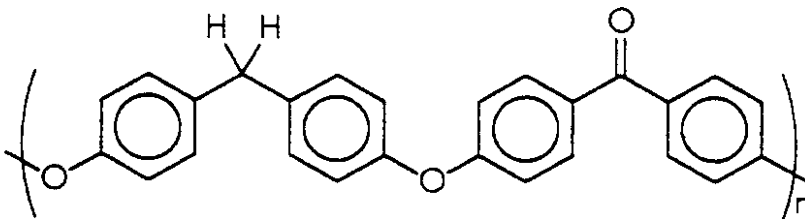
【0110】

[実施例IV]

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

【0111】

【化77】



30

【0112】

ディーン-スターク(バレット)トラップ、冷却器、メカニカルスターラ、アルゴン注入口、及び栓が備えつけられた500mlの三口丸底フラスコをシリコンオイルバス中に配置した。4,4-ジクロロベンゾフェノン(アルドリッチ11370、アルドリッチケミカル社、ミルウォーキー、ウィスコンシン州、16.32g、0.065モル)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(アルドリッチ、14.02g、0.07モル)、炭酸カリウム(21.41g)、無水N,N-ジメチルアセトアミド(100ml)及びトルエン(100ml)をフラスコに添加して175(オイルバス温度)に加熱し、揮発性トルエン成分を捕集及び除去した。連続的に攪拌しながら175で48時間加熱した後、反応混合物を濾過し、メタノールへ添加してポリマーを沈澱させ、このポリマーを濾過により捕集し、水洗し、次にメタノールで洗浄した。真空乾燥した生成物ポリ(4-CPK-BPM)の収量は24gであった。ポリマーは、N-メチルピロリジノン、N,N-ジメチルアセトアミド及び1,1,2,2-テトラクロロエタンに加熱により溶解

40

50

した。ポリマーは溶液が 25℃ まで冷却した後でも溶解したままであった。

【0113】

[実施例 V]

実施例 I V で記載したように調製したポリマー、ポリ(4-CPK-BPM)を実施例 I I で記載した方法によって、パラホルムアルデヒドでアクリロイル化した。同様の結果が得られた。

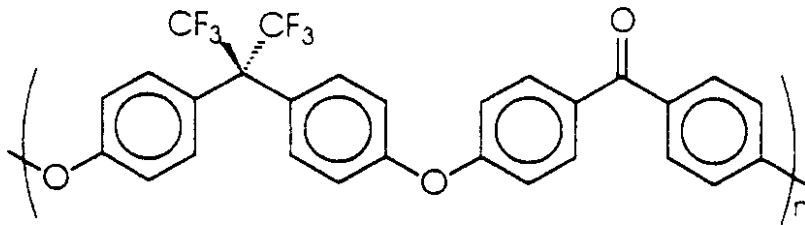
【0114】

[実施例 V I]

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

【0115】

【化 78】



10

20

【0116】

ディーン-スターク(パレット)トラップ、冷却器、メカニカルスターラ、アルゴン注入口、及び栓が備えつけられた 500 ml の三口丸底フラスコをシリコンオイルバス中に配置した。4,4'-ジクロロベンゾフェノン(アルドリッチ 11370、アルドリッチケミカル社、ミルウォーキー、ウィスコンシン州、16.32 g、0.065 モル)、ヘキサフルオロビスフェノール A (アルドリッチ、23.52 g、0.07 モル)、炭酸カリウム(21.41 g)、無水 N,N-ジメチルアセトアミド(100 ml)及びトルエン(100 ml)をフラスコに添加して 175℃ (オイルバス温度)に加熱し、揮発性トルエン成分を捕集及び除去した。連続的に攪拌しながら 175℃ で 48 時間加熱した後、反応混合物を濾過し、メタノールへ添加してポリマーを沈澱させ、このポリマーを濾過により捕集し、水洗し、次にメタノールで洗浄した。真空乾燥した生成物ポリ(4-CPK-HFBPA)の収量は 20 g であった。ポリマーをゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)(溶離溶媒はテトラヒドロフラン)により分析し、次の結果を得た: Mn 1975、Mpeak 2281、Mw 3588、及び Mz +1 8918。

30

【0117】

[実施例 V I I]

実施例 V I に述べたように製造したポリマーポリ(4-CPK-HFBPA)を実施例 I I に述べたプロセスによってパラホルムアルデヒドを用いてアクリロイル化した。同様の結果を得た。

【0118】

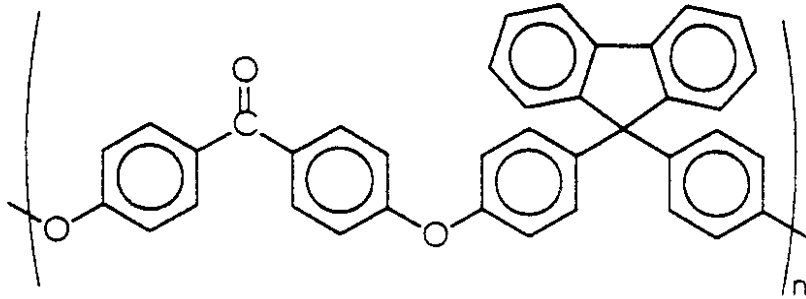
[実施例 V I I I]

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

【0119】

【化 79】

40



10

【0120】

ディーン-スターク（バレット）トラップ、冷却器、メカニカルスターラ、アルゴン注入口、及び栓が備えつけられた1リットルの三口丸底フラスコをシリコンオイルバス中に配置した。4、4 -ジフルオロベンゾフェノン（アルドリッチケミカル社、ミルウォーキー、ウィスコンシン州、43.47g、0.1992モル）、9、9 -ビス（4 -ヒドロキシフェニル）フルオレノン（ケンセイカ、ラムソン、ニュージャージー州、75.06g、0.2145モル）、炭酸カリウム（65.56g）、無水N、N -ジメチルアセトアミド（300ml）及びトルエン（52ml）をフラスコに添加して175（オイルバス温度）に加熱し、揮発性トルエン成分を捕集及び除去した。連続的に攪拌しながら175で5時間加熱した後、反応混合物を25に冷却した。凝固した塊を酢酸（酢）で処理し、塩化メチレンで抽出し、濾過し、メタノールへ添加してポリマーを沈澱させ、このポリマーを濾過により捕集し、水洗し、次にメタノールで洗浄した。真空乾燥した生成物ポリ（4 - F P K - F B P A）の収量は71.7gであった。ポリマーをゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）（溶離溶媒はテトラヒドロフラン）により分析し、次の結果を得た：Mn 59100、Mpeak 144000、Mw 136100、Mz 211350、及びMz₊₁ 286100。

20

【0121】

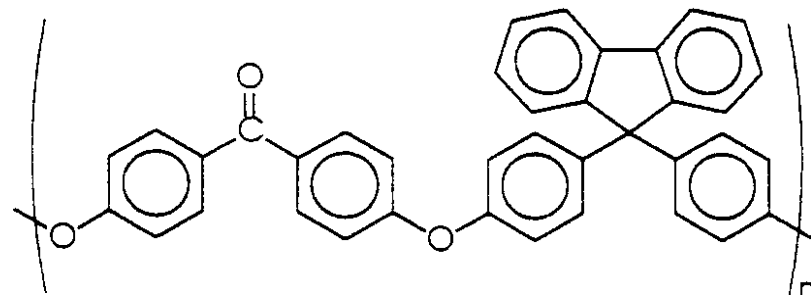
[実施例IX]

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

30

【0122】

【化80】



40

【0123】

ディーン-スターク（バレット）トラップ、冷却器、メカニカルスターラ、アルゴン注入口、及び栓が備えつけられた1リットルの三口丸底フラスコをシリコンオイルバス中に配置した。4、4 -ジクロロベンゾフェノン（アルドリッチケミカル社、ミルウォーキー、ウィスコンシン州、50.02g、0.1992モル）、9、9 -ビス（4 -ヒドロキシフェニル）フルオレノン（ケンセイカ、ラムソン、ニュージャージー州、75.04g、0.2145モル）、炭酸カリウム（65.56g）、無水N、N -ジメチルアセトアミド（300ml）及びトルエン（52ml）をフラスコに添加して175（オ

50

イルバス温度)に加熱し、揮発性トルエン成分を捕集及び除去した。連続的に攪拌しながら175で24時間加熱した後、反応混合物を25に冷却した。反応混合物を濾過し、メタノールへ添加してポリマーを沈澱させ、このポリマーを濾過により捕集し、水洗し、次にメタノールで洗浄した。真空乾燥した生成物ポリ(4-CPK-FBP)の収量は60gであった。

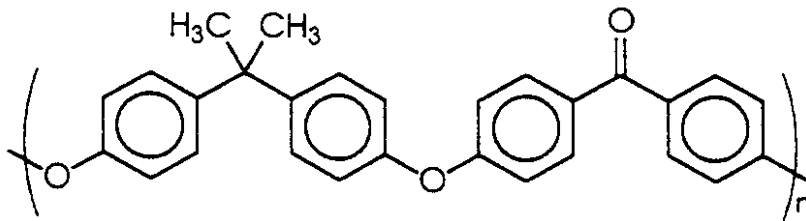
【0124】

[実施例X]

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

【0125】

【化81】



【0126】

ディーン-スターク(バレット)トラップ、冷却器、メカニカルスターラ、アルゴン注入口、及び栓が備えつけられた1リットルの三口丸底フラスコをシリコンオイルバス中に配置した。4,4'-ジフルオロベンゾフェノン(アルドリッチケミカル社、ミルウォーキー、ウィスコンシン州、16.59g)、ビスフェノールA(アルドリッチ、14.18g、0.065モル)、炭酸カリウム(21.6g)、無水N,N-ジメチルアセトアミド(100ml)及びトルエン(30ml)をフラスコに添加して175(オイルバス温度)に加熱し、揮発性トルエン成分を捕集及び除去した。連続的に攪拌しながら175で4時間加熱した後、反応混合物を25に冷却した。凝固した塊を酢酸(酢)で処理し、塩化メチレンで抽出し、濾過し、メタノールへ添加してポリマーを沈澱させ、このポリマーを濾過により捕集し、水洗し、次にメタノールで洗浄した。真空乾燥した生成物ポリ(4-FPK-BPA)の収量は12.22gであった。ポリマーをゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)(溶離溶媒はテトラヒドロフラン)により分析し、次の結果を得た: Mn 5158、Mpeak 15080、Mw 17260及びMz +139287。より低い分子量を得るには、反応を化学量論では15モル%差し引いて繰り返すことができる。

【0127】

[実施例XI]

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

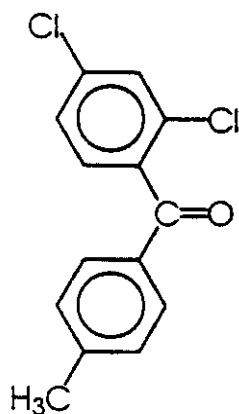
【0128】

【化82】

10

20

30



10

【0129】

メカニカルスターラ、アルゴン注入口、ディーンスタークトラップ、冷却器及び栓を備え、オイルバス中に配置された2リットルのフラスコへ、トルエン(152g)を添加した。オイルバス温度を130℃まで上げ、12.5gのトルエンが除去された。水の徴候はなかった。フラスコをオイルバスから取り出し、25℃に冷却した。塩化2,4-ジクロロベンゾイル(0.683モル、143g)を添加して溶液を形成した。その後、無水塩化アルミニウム(0.8175モル、109g)を15分かけて少しずつ添加し、塩酸ガスが激しく発生した(臭気を確認)。溶液はオレンジ-黄色になり、次に赤色になった。反応系をアルゴン下で16時間攪拌し、溶媒を除去して固体の塊を得た。塊を塩化メチレン(1リットル)で抽出し、次に炭酸カリウムで乾燥させ、濾過した。濾液をロータリーエバポレータ及び真空ポンプを用いて濃縮し、オイルを得た。オイルは冷えて、固体の結晶塊になった。-15℃におけるメタノール(1リットル)からの再結晶により、第1群の82.3gの4-メチルベンゾイル-2,4-ジクロロベンゼン(融点55-56℃)と、第2群の32gの生成物(メタノール500mlから)と、第3群の16.2gの生成物とを得た。全回収生成物は134.7gであり、収率65.6%であった。

20

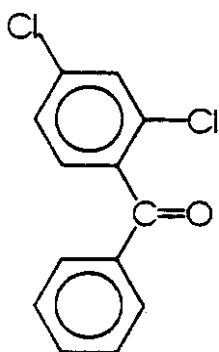
【0130】

[実施例XII]

次式のベンゾイル-2,4-ジクロロベンゼンを以下のように調製した。

【0131】

【化83】



40

【0132】

メカニカルスターラ、アルゴン注入口、ディーンスタークトラップ、冷却器及び栓を備え、オイルバス中に配置された2リットルのフラスコへ、ベンゼン(200g)を添加した。オイルバス温度を100℃まで上げ、19gのベンゼンが除去された。水の徴候はなかった。フラスコをオイルバスから取り出し、25℃に冷却した。塩化2,4-ジクロロベ

50

ンゾイル (0 . 6 8 3 モル、 1 4 3 g) を添加して溶液を形成した。その後、無水塩化アルミニウム (0 . 8 1 7 5 モル、 1 0 9 g) を 1 5 分かけて少しずつ添加し、ガスが激しく発生した。多量の塩酸が発生した (臭気を確認) 。溶液はオレンジ - 黄色になり、次に赤色になった。反応系をアルゴン下で 1 6 時間攪拌し、次に 2 リットルビーカー中で 1 リットルの氷水へ添加した。混合物を、白色になるまで攪拌し、次に塩化メチレン (1 リットル) で抽出した。塩化メチレン層を炭酸水素ナトリウムで乾燥させ、濾過した。濾液をロータリーエバポレータ及び真空ポンプを用いて濃縮し、オイルを得た。オイルは冷えて、固体の結晶塊 (1 5 4 . 8 g) になった。メタノールからの再結晶により、第 1 群に 1 3 3 . 8 g のベンゾイル - 2、4 - ジクロロベンゼンを白色の針状結晶として得た (融点 4 1 - 4 3) 。

10

【 0 1 3 3 】

[実施例 X I I I]

塩化 2、5 - ジクロロベンゾイルを次のように調製した。氷浴中に配置され、アルゴン注入口、冷却器及びメカニカルスターラを備えた 2 リットルの三つ口丸底フラスコへ、4 0 0 m l のジクロロメタン中の 2、5 - ジクロロ安息香酸 (9 3 . 1 g) を添加し、スラリーを形成した。次に、6 8 g のジクロロメタン中の塩化チオニル (8 5 g) を添加し、混合物を 2 5 で攪拌した。次に、混合物を徐々に加熱し、1 6 時間還流を維持した。次に、塩化チオニルを 8 0 より高温に加熱しながら、クライゼン蒸留取り出しヘッドを用いて除去した。反応残渣を 5 0 0 m l の一つ口丸底フラスコへ移した後、0 . 1 乃至 0 . 3 m m H g 及び 7 0 乃至 1 0 0 で、クゲルロア (Kugelrohr) 装置及び真空ポンプを用いて蒸留し、氷浴冷却でトラップされた 8 2 . 1 g の塩化 2、5 - ジクロロベンゾイルを黄色 - 白色固体として得た。

20

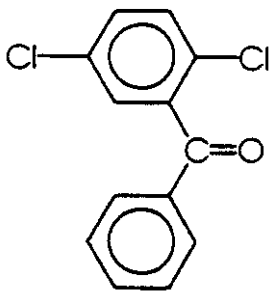
【 0 1 3 4 】

[実施例 X I V]

次式のベンゾイル - 2、5 - ジクロロベンゼンを以下のように調製した。

【 0 1 3 5 】

【 化 8 4 】



30

【 0 1 3 6 】

メカニカルスターラ、アルゴン注入口、ディーンスタークトラップ、冷却器及び栓を備え、オイルバス中に配置された 2 リットルのフラスコへ、ベンゼン (1 4 0 g) を添加した。オイルバス温度を 1 0 0 まで上げ、1 9 g のベンゼンが除去された。水の徴候はなかった。フラスコをオイルバスから取り出し、2 5 に冷却した。実施例 X L I I で記載したように調製した塩化 2、5 - ジクロロベンゾイル (9 2 . 6 g) を添加して溶液を形成した。その後、無水塩化アルミニウム (0 . 8 1 7 5 モル、 1 0 9 g) を 1 5 分かけて少しずつ慎重に添加し、ガスが激しく発生した。多量の塩酸が発生した (臭気を確認) 。溶液はオレンジ - 黄色になり、次に赤色になった。反応系をアルゴン下で 1 6 時間攪拌し、次に 2 リットルビーカー中で 1 リットルの氷水へ添加した。混合物を、白色になるまで攪拌し、次に塩化メチレン (1 リットル) で抽出した。塩化メチレン層を炭酸水素ナトリウム上で乾燥させ、濾過した。濾液をロータリーエバポレータ及び真空ポンプを用いて濃縮し、結晶 (1 0 3 . 2 g) を得た。メタノールからの再結晶により、ベンゾイル - 2、5 - ジクロロベンゼンを白色の針状結晶として得た (融点 8 5 ~ 8 7) 。

40

50

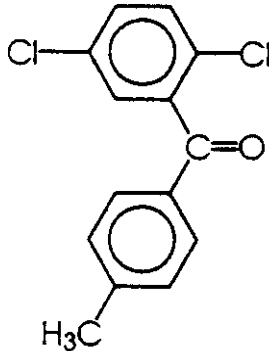
【 0 1 3 7 】

[実施例 X V]

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

【 0 1 3 8 】

【 化 8 5 】



10

【 0 1 3 9 】

メカニカルスターラ、アルゴン注入口、ディーンスタークトラップ、冷却器及び栓を備え、オイルバス中に配置された 2 リットルのフラスコへ、トルエン (2 0 0 g) を添加した。その後、無水塩化アルミニウム (6 4 g) を 1 5 分かけて少しずつ慎重に添加し、ガスが激しく発生した。多量の塩酸が発生した (臭気を確認) 。溶液はオレンジ - 黄色になり、次に赤色になった。反応系をアルゴン下で 1 6 時間攪拌し、次に 2 リットルビーカー中で 1 リットルの氷水へ添加した。混合物を、白色になるまで攪拌し、次に塩化メチレン (1 リットル) で抽出した。塩化メチレン層を炭酸水素ナトリウム上で乾燥させ、濾過した。濾液をロータリーエバポレータ及び真空ポンプを用いて濃縮し、結晶を得た。メタノールからの再結晶により、3 7 . 6 g の 4 - メチルベンゾイル - 2, 5 - ジクロロベンゼンを淡黄色の針状結晶として得た (融点 1 0 7 ~ 1 0 8) 。

20

【 0 1 4 0 】

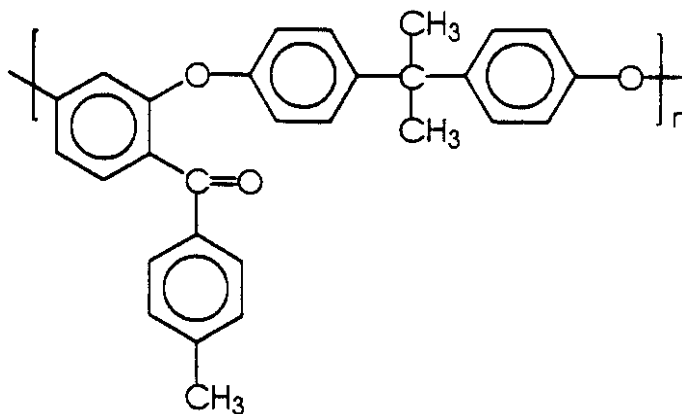
[実施例 X V I]

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

30

【 0 1 4 1 】

【 化 8 6 】



40

【 0 1 4 2 】

ディーン - スターク (バレット) トラップ、冷却器、メカニカルスターラ、アルゴン注入口、及び栓が備えつけられた 2 5 0 m l の三口丸底フラスコをシリコンオイルバス中に配置した。4 - メチルベンゾイル - 2, 4 - ジクロロベンゼン (0 . 0 3 2 5 モル、

50

8.6125 g、実施例 X I で記載したように調製する)、ビスフェノール A (アルドリッチ 23965-8、0.035 モル、7.99 g)、炭酸カリウム (10.7 g)、無水 N、N - ジメチルアセトアミド (60 ml) 及びトルエン (60 ml、49.1 g) をフラスコに添加して 175 (オイルバス温度) に加熱し、揮発性トルエン成分を捕集及び除去した。連続的に攪拌しながら 175 で 24 時間加熱した後、反応生成物を濾過し、濾液をメタノールへ添加してポリマーを沈澱させた。湿ったポリマーケーキを濾過により分離し、水で洗浄し、次にメタノールで洗浄した後、真空乾燥させた。ポリマー (7.70 g、収率 48%) をゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) (溶離溶媒はテトラヒドロフラン) により分析し、次の結果を得た: Mn 1898、Mpeak 2154、Mw 2470、Mz 3220 及び Mz₊₁ 4095。

10

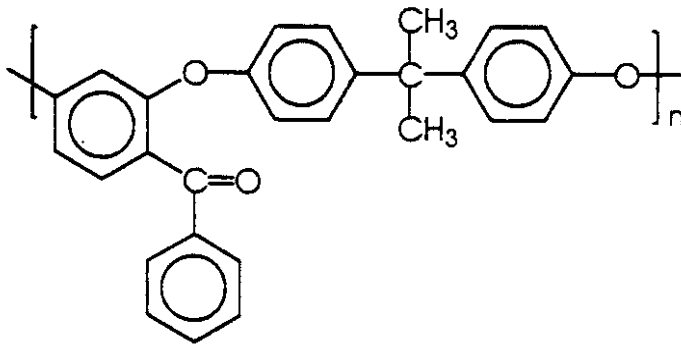
【0143】

[実施例 X V I I]

下記構造式のポリマー (n はモノマー繰返し単位の数を示す) を 4 - メチルベンゾイル - 2、4 - ジクロロベンゼン 出発物質の代わりに実施例 X I I で記載したように調製した 8.16 g (0.0325 モル) のベンゾイル - 2、4 - ジクロロベンゼンを使用し、オイルバスを 170 で 24 時間加熱した点を除いて、実施例 X V I の方法を繰り返して調製した。

【0144】

【化 87】



20

【0145】

[実施例 X V I I I]

アクリロイルメチル側基を有するポリマーを以下のように調製した。実施例 X V I で記載したように調製したポリマー (5 g) の 1、1、2、2 - テトラクロロエタン (50 ml、80.95 g) 溶液、パラホルムアルデヒド (2.5 g)、p - トルエンスルホン酸一水和物 (0.5 g)、アクリル酸 (7.9 g)、及び破碎された 4 - メトキシフェノール (MEHQ、0.2 g) を、マグネティックスターを備えた 6.5 液量オンスの飲料ボトルに装入した。ボトルにゴム隔壁で栓をし、次に、このボトルを針状の差し込みを用いてアルゴン下で、シリコンオイルバス中で 105 に加熱した。アルゴンの針状の差し込みをオイルバスが 90 に達したときに除去した。105 での加熱を絶えず磁氣的に攪拌しながら 1.5 時間継続した。次に、更に MEHQ (0.2 g) をテトラクロロエタン 1 ml に溶かした溶液をシリンジにより添加し、105 での加熱を攪拌しながらさらに 1.5 時間継続した。反応混合物は始めは濁った懸濁液であったが、加熱により透明になった。反応容器の冷えた表面でのパラホルムアルデヒドの凝縮を防止するために、反応容器を熱いオイルバス中にできるだけ浸した。次に反応混合物を 25 に戻し、25 乃至 50 ミクロンの焼結ガラスブフナー漏斗により濾過した。反応溶液をメタノール (1 ガロン) へ添加し、4 つの繰返し単位毎にアクリロイルメチル基を有するポリマーを沈澱させた。

40

【0146】

次に、アクリロイルメチル化ポリマーを塩化メチレンに溶解し、メタノール (1 ガロン)

50

中に再沈澱させて、5 gのふわふわした白色固体を得た。ポリマーは塩素化溶媒及び極性の非プロトン性溶媒に可溶性であるが、アセトン及びアルコールには不溶性であった。ポリマー膜を、260 になるまで、0.2 /分で熱昇温硬化した後、膜を25 に冷却する前に260 で3時間維持した。

【0147】

過剰の塩化メチレンを揮発性希釈剤として使用して（後で除去した）、固形分50重量%のN-メチルピロリジノン溶液を調製して光活性組成物を製造した。ミヒラーケトン、樹脂固体の0.5乃至1重量%で配合物へ添加した。溶液を濾過し、塩化メチレンをロータリーエバポレータを用いて除去した。固形分約37重量%の溶液を、予めシラン接着促進剤で処理され且つ70 で10分間加熱したシリコンウエハ上に、乾燥したポリマー膜をキャストするために使用した。湿った膜を、紫外光で露光する前に、80 で20分間乾燥させた。理想的な露光条件は約2500 mJ/cm²であった。露光後、N-メチルピロリジノン、シクロヘキサノン及びメタノールで現像する前に、膜を80 まで5分間加熱した。10ミクロンのスピンコート膜は300 dpiの解像度でパターン形成された。

10

【0148】

[実施例XIX]

実施例XVIIで述べたように製造したポリマーを使用したこと以外は、実施例XVIIを繰り返した。同様の結果を得た。

【図面の簡単な説明】

20

【図1】ドーターボード上に取り付けられ、液滴射出ノズルを示すプリントヘッドの例の拡大概略等角図である。

【図2】図1のライン2-2に沿って見た図1の拡大断面図であり、電極パッシベーション及びマニホールドとインクチャネルとの間のインクフロー経路を示す。

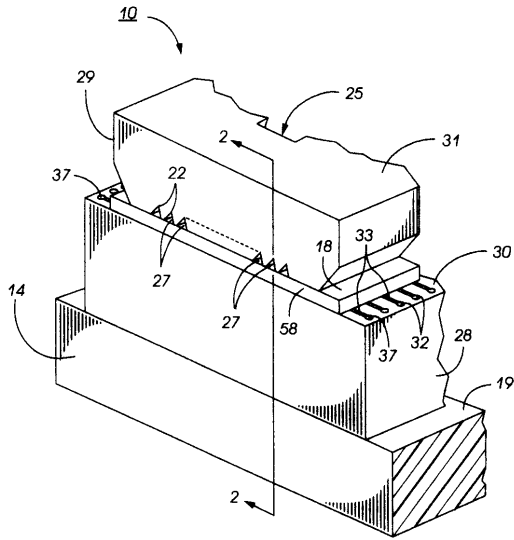
【図3】図1のライン2-2に沿って見た図1のプリントヘッドの別の実施の形態の拡大断面図である。

【符号の説明】

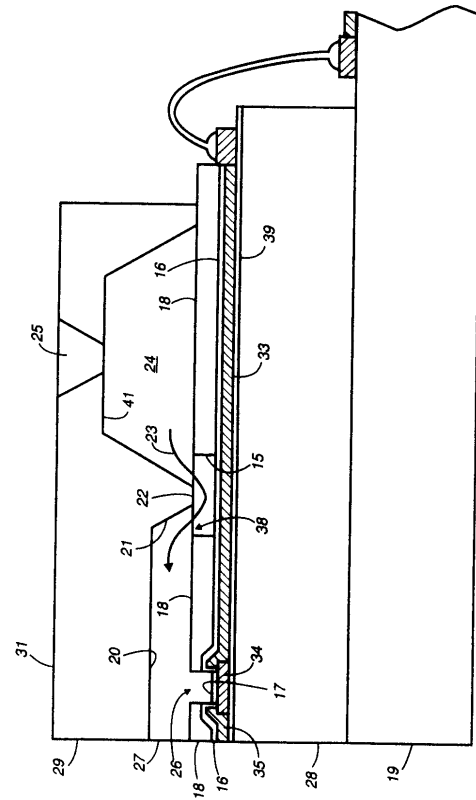
10 プリントヘッド

12 厚膜絶縁層

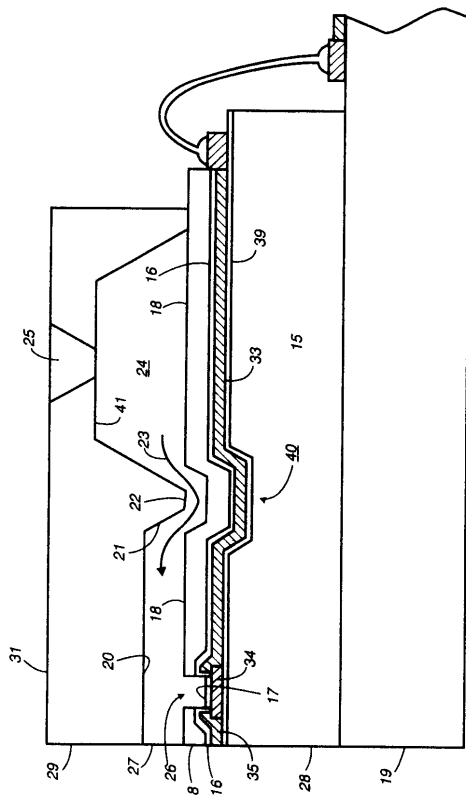
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ラム エス・ナラン
アメリカ合衆国 1 4 4 5 0 ニューヨーク州 フェアポート ハンターズ ドライブ サウス
5
- (72)発明者 トーマス ダブリュー・スミス
アメリカ合衆国 1 4 5 2 6 ニューヨーク州 ベンフィールド ヒドゥン メドウ 2 2
- (72)発明者 デイビッド ジェイ・ルカ
アメリカ合衆国 1 4 6 0 9 ニューヨーク州 ロチェスター ノース ウィントン ロード 9
8 3
- (72)発明者 レイモンド ケイ・克蘭ダル
アメリカ合衆国 1 4 5 3 4 ニューヨーク州 ピッツフォード バトラー ドライブ 8 8

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 米国特許第0 3 9 1 4 1 9 4 (U S , A)
特開昭5 6 - 0 5 0 9 2 8 (J P , A)
特開昭5 5 - 0 3 6 2 1 0 (J P , A)
特開昭6 3 - 2 4 3 1 2 0 (J P , A)
特開昭5 6 - 1 2 0 7 2 3 (J P , A)
特開昭6 1 - 0 8 0 2 4 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08G 65/00- 67/04
C08G 73/22
G03F 7/038
H01L 21/027
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)