



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I885350 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：112112292

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 30 日

(51)Int. Cl.：

*C08F212/14 (2006.01)**C08F220/18 (2006.01)**C08F220/36 (2006.01)**G03F7/00 (2006.01)**G03F7/028 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2022/05/18 美國

17/664,037

(71)申請人：日商佳能股份有限公司(日本) CANON KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

(72)發明人：萬芬 WAN, FEN (CN)；劉衛軍 LIU, WEIJUN (CN)；史塔維克 堤墨希

STACHOWIAK, TIMOTHY BRIAN (US)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201625703A

TW 202014402A

CN 1726097A

CN 108864326A

審查人員：彭瓊嬋

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

光可固化組成物

(57)摘要

一種光可固化組成物可包含可聚合材料和至少一種光引發劑，其中基於該可聚合材料的總重量，該可聚合材料包含含量為至少 30 重量%的多官能苯乙烯單體，以及至少一種包含肟酯化合物的光引發劑。該光可固化組成物可適用於在 23°C 形成光固化層後的 UV 收縮率不大於 4.0%；且光固化層在 350°C 烘烤處理後的熱收縮率不大於 3.5%。

A photocurable composition can comprise a polymerizable material and at least one photoinitiator, wherein the polymerizable material comprises a multi-functional vinylbenzene monomer in an amount of at least 30 wt% based on the total weight of the polymerizable material and the at least one photoinitiator includes an oxime ester compound. The photocurable composition can be adapted that a UV shrinkage after forming a photo-cured layer at 23°C is not greater than 4.0 %; and that a thermal shrinkage after conducting a baking treatment of the photo-cured layer at 350°C is not greater than 3.5%.



I885350

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

光可固化組成物

【英文發明名稱】

PHOTOCURABLE COMPOSITION

【中文】

一種光可固化組成物可包含可聚合材料和至少一種光引發劑，其中基於該可聚合材料的總重量，該可聚合材料包含含量為至少30重量%的多官能苯乙烯單體，以及至少一種包含肟酯化合物的光引發劑。該光可固化組成物可適用於在23°C形成光固化層後的UV收縮率不大於4.0%；且光固化層在350°C烘烤處理後的熱收縮率不大於3.5%。

【英文】

A photocurable composition can comprise a polymerizable material and at least one photoinitiator, wherein the polymerizable material comprises a multi-functional vinylbenzene monomer in an amount of at least 30 wt% based on the total weight of the polymerizable material and the at least one photoinitiator includes an oxime ester compound. The photocurable composition can be adapted that a UV shrinkage after forming a photo-cured layer at 23°C is not greater than 4.0 %; and that a thermal shrinkage after conducting a baking treatment of the photo-cured layer at 350°C is not greater than 3.5%.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

光可固化組成物

【英文發明名稱】

PHOTOCURABLE COMPOSITION

【技術領域】

【0001】本發明關於一種光可固化組成物，特別是一種適用於噴墨適應平坦化(inkjet adaptive planarization, IAP)的光可固化組成物。

【先前技術】

【0002】噴墨適應平坦化(IAP)是一種平坦化基材(例如，包含電子電路的晶圓)的表面的方法，係藉由將可固化組成物的液滴噴射到基材的表面上，並將平坦的覆板(superstrate)與添加的液體直接接觸，以形成平坦的液體層。平坦的液體層通常在UV光暴露下固化，且在移除覆板後獲得平坦的表面，其可以進行後續的加工步驟，例如烘烤、蝕刻和/或進一步的沈積步驟。存在改良IAP材料的需求，以產生具有高熱穩定性的平面的固化層。

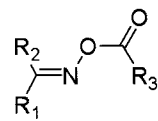
概要

【0003】在一實施方式中，光可固化組成物可包含可

聚合材料和至少一種光引發劑，其中基於該可聚合材料的總重量，該可聚合材料包含含量為至少30重量%的至少一種多官能苯乙烯單體；至少一種光引發劑包含肟酯化合物；且該光可固化組成物適用於在23°C形成光固化層後的UV收縮率不大於4.0%。

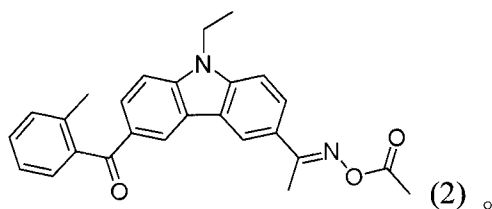
【0004】在另一個實施方式中，光可固化組成物可適用於由該光可固化組成物形成的光固化層在350°C烘烤處理後的熱收縮率可不大於3.5%，該烘烤處理包含在N₂環境下在溫度為350°C的不銹鋼板上烘烤該光固化層2分鐘。

【0005】在一方面，光可固化組成物的肟酯化合物可具有式(1)的結構：

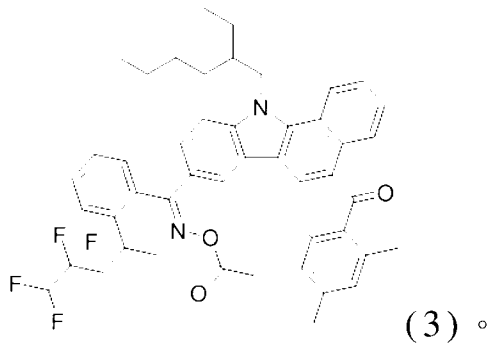


(1)，其中R₁為芳環系或雜芳環系，R₂為H或C₁-C₈烷基，R₃為H或C₁-C₈烷基。

【0006】在一特定方面，肟酯化合物可包含式(2)的結構：



【0007】在另一特定方面，光可固化組成物的肟酯化合物可包含式(3)的結構：



【0008】在一實施方式中，光可固化組成物可進一步包含至少0.05重量%的4-三級丁基兒茶酚(TBC)。

【0009】在光可固化組成物的另一實施方式中，基於光可固化組成物的總重量，脞酯化合物的含量可為至少1重量%且不大於7重量%。

【0010】在某一方面，至少一種光引發劑可進一步包含不是脞酯化合物的光引發劑。

【0011】在光可固化組成物的另一方面，基於光可固化組成物的總重量，可聚合材料的含量可為至少85重量%。

【0012】在一實施方式中，可聚合材料的多官能苯乙烯單體可包含至少三個乙烯基團。在某一方面，多官能苯乙烯單體可為包含三個乙烯基團的聯苯化合物。

【0013】在光可固化組成物的另一實施方式中，可聚合材料可進一步包含至少一種多官能丙烯酸酯單體。在某一特定方面，多官能丙烯酸酯單體可包含至少一個丙烯酸酯基團和至少一個乙烯基團。

【0014】在光可固化組成物的又一方面，基於可聚合材料的總重量，多官能苯乙烯單體和多官能丙烯酸酯單體

的總含量可為至少85重量%。

【0015】在進一步方面，光可固化組成物的可聚合材料可具有多官能苯乙烯單體與多官能丙烯酸酯單體的重量百分比之比可在2：1至1：2的範圍內。

【0016】在進一步方面，光可固化組成物的黏度可不大於50mPa·s。

【0017】在一實施方式中，一種在基材上形成光固化層的方法，其可包含：在該基材上施加一層光可固化組成物，其中該光可固化組成物包含可聚合材料和至少一種光引發劑，該可聚合材料包含至少一種多官能苯乙烯單體，基於該可聚合材料的總重量，多官能苯乙烯單體的含量為至少30重量%；以及至少一種包含肟酯化合物的光引發劑；將該光可固化組成物與模板或覆板接觸；用光照射該光可固化組成物以形成光固化層；以及從該光固化層上移除該模板或該覆板。

【0018】在該方法的一方面，用UV光對該光可固化組成物進行照射，且形成該光固化層後的UV收縮率不大於4.0%。

【0019】在該方法的另一方面，該光固化層在350°C烘烤處理後的熱收縮率可不大於3.5%，該烘烤處理包含在N₂下在溫度為350°C的不銹鋼板上烘烤該光固化層2分鐘。

【0020】在另一實施方式中，一種製造物件的方法，其可包含：在基材上施加一層光可固化組成物，其中該光可固化組合物包含可聚合材料和至少一種光引發劑，該可

聚合材料包含至少一種多官能苯乙烯單體，基於該可聚合材料的總重量，多官能苯乙烯單體的含量為至少 30 重量 %；以及至少一種包含肟酯化合物的光引發劑；將該光可固化組成物與模板或覆板接觸；用光照射該光可固化組成物以形成光固化層；從該光固化層上移除該模板或該覆板；在該基材上形成圖案；在成型時對已形成圖案的該基材進行加工；以及從在該加工中已進行加工的該基材製造物件。

【發明內容】

【0021】發明詳述

提供以下描述以幫助理解本文揭示的教示且將聚焦於該教示的特定實施和實施方式。提供此焦點是為了幫助描述該教示且不應被解釋為對該教示的範圍或適用性的限制。

【0022】除非另有定義，本文使用的所有技術和科學術語具有與本發明所屬技術領域具通常知識者通常理解的含義相同。材料、方法和實施例僅是說明性的而非意指為限制性的。就本文未描述的程度而言，關於特定材料和加工行為的許多細節是傳統的且可以在壓印(imprint)和微影術(lithography)領域內的教科書和其他來源中找到。

【0023】如本文所用，術語「包含(comprises)」、「包含(comprising)」、「包含(includes)」、「包含(including)」、「具有(has)」、「具有(having)」或其任何其他變體旨在

涵蓋非排他性的整體(inclusion)。例如，包含一系列特徵的程序、方法、物件或設備不一定僅限於那些特徵，而是可包含未明確列出的或此類程序、方法、物件或設備固有的其他特徵。

【0024】如本文所用，除非有相反的明確說明，否則「或」指的是包含性的或非排他性的或。例如，條件A或B滿足以下任一條件：A為真(或存在)且B為假(或不存在)，A為假(或不存在)且B為真(或存在)，且A和B都為真(或存在)。

【0025】此外，使用「一個(a)」或「一個(an)」描述本文描述的元素和組分。這樣做僅為方便和定義本發明範圍的一般意義。此描述應被理解為包含一個或至少一個，且單數亦包含複數，除非很明顯地另有說明。

【0026】本揭示關於一種包含可聚合材料和光引發劑的光可固化組成物，其中光引發劑可包含脲酯化合物且可聚合材料可包含含量為至少30重量%的多官能苯乙烯單體。

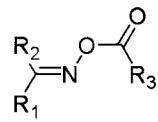
【0027】本揭示的光可固化組成物可具有藉由具有低黏度、在固化期間低收縮率和異常高的熱穩定性而可適用於噴墨適應平坦化(IAP)加工的優點。

【0028】在一實施方式中，本揭示的光可固化組成物可適用於在23°C形成光固化層後的UV收縮率可不大於4.0%，或不大於3.5%，或不大於3.0%。

【0029】在另一實施方式中，從光可固化組成物形成

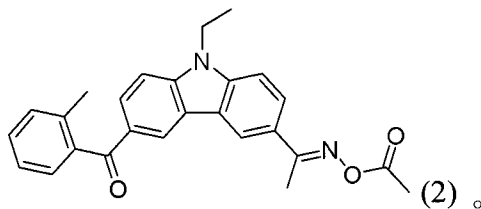
的光固化層在 350°C 烘烤處理後的收縮率可不大於 3.5%，該烘烤處理包含在溫度為 350°C 的不銹鋼板上烘烤該光固化層 2 分鐘。在進一步方面，在 350°C 烘烤處理後的線性收縮率可不大於 3.0%，不大於 2.5%，不大於 2.0%，不大於 1.5%，或不大於 1.0%，或不大於 0.5%。

【0030】在一實施方式中，光引發劑的肟酯化合物可具有式(1)的結構：

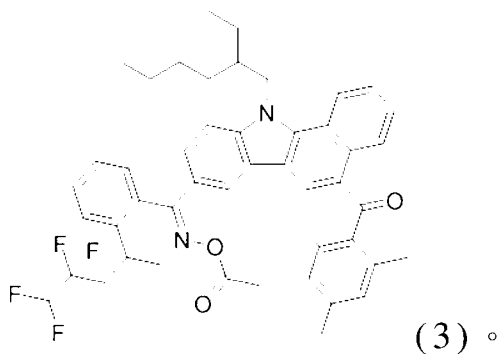


(1)，其中 R₁ 為芳環系或雜芳環系，R₂ 為 H 或 C₁-C₈ 烷基，R₃ 為 H 或 C₁-C₈ 烷基。

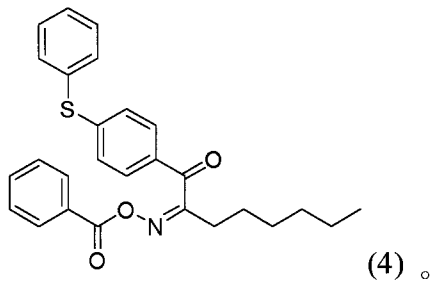
【0031】在一特定實施方式中，肟酯化合物可具有式(2)的結構：



【0032】在另一特定實施方式中，肟酯化合物可具有式(3)的結構：



【0033】在進一步特定方面，肟酯可具有式(4)的結構：



【0034】基於光可固化組成物的總重量，光引發劑的脲酯化合物的含量可為至少1.0重量%，或至少1.5重量%，或至少2.0重量%，或至少2.5重量%，或至少3.0重量%，或至少3.5重量%，或至少4.0重量%。在另一方面，基於光可固化組成物的總重量，脲酯化合物的含量可不大於10重量%，或不大於8重量%，或不大於7重量%，或不大於6重量%，或不大於5重量%，或不大於4重量%。光引發劑的脲酯化合物的含量可為任何上述最小值和最大值之間的值。

【0035】在某一方面，光可固化組成物的光引發劑可進一步包含至少一種不是脲酯化合物的光引發劑。

【0036】光可固化組成物的可聚合材料可為組成物的主要含量。在一實施方式中，基於光可固化組成物的總重量，可聚合材料的含量可為至少60重量%，或至少70重量%，或至少80重量%，或至少90重量%，或至少92重量%，或至少95重量%。

【0037】如本文所用，術語可聚合材料的多官能苯乙烯關於包含一個或多個苯環和至少兩個直接連接至該一個或多個苯環的乙烯基團的可聚合單體。在某些方面，多官能苯乙烯可包含至少三個乙烯基團或至少四個乙烯基團。在一特定方面，多官能苯乙烯單體可包含兩個苯環和三個

連接至該苯環的乙烯基團。這種單體的非限制性實施例可為3,4',5'-三乙烯基-1,1'聯苯(3VPH)。

【0038】在一實施方式中，基於可聚合材料的總重量，多官能苯乙烯單體的含量可為至少30重量%，諸如至少35重量%，至少40重量%，至少50重量%，至少60重量%，至少70重量%，至少80重量%，至少90重量%，或至少95重量%。在另一方面，基於可聚合材料的總重量，多官能苯乙烯單體的含量可不大於98重量%，或不大於95重量%，或不大於90重量%，或不大於80重量%，或不大於70重量%，或不大於60重量%，或不大於50重量%。多官能苯乙烯單體的含量可為任何上述最小值和最大值之間的值。

【0039】在另一實施方式中，可聚合材料可進一步包含多官能丙烯酸酯單體。在一方面，多官能丙烯酸酯單體可包含至少兩個丙烯酸酯基團，或至少三個丙烯酸酯基團，或至少四個丙烯酸酯基團。在另一方面，多官能丙烯酸酯單體可包含至少一個丙烯酸酯基團和至少一個乙烯基團。如本文所用，術語丙烯酸酯單體關於經取代和未經取代的丙烯酸酯單體。經取代的丙烯酸酯單體的非限制性實施例可為C₁-C₈烷基丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸酯或乙基丙烯酸酯。此外，如本文所用，術語「乙烯基團」與作為丙烯酸酯基團的一部分且本身為官能基團的乙烯基團無關。

【0040】在一特定方面，多官能丙烯酸酯單體可包含

一個丙烯酸酯基團和兩個乙烯基團以及芳環結構，例如，一個或多個苯環。

【0041】基於可聚合材料的總重量，多官能丙烯酸酯單體的含量可為至少20重量%，或至少30重量%，或至少40重量%，或至少50重量%，或至少60重量%。在另一方面，基於可聚合材料的總重量，多官能丙烯酸酯單體的含量可不大於70重量%，或不大於60重量%，或不大於50重量%。多官能丙烯酸酯單體的含量可為任何上述最小值和最大值之間的值。

【0042】在一方面，可聚合材料可基本上由多官能苯乙烯單體和多官能丙烯酸酯單體組成。在一特定方面，多官能苯乙烯單體與多官能丙烯酸酯單體的重量百分比之比可在2：1至1：2，或1.5：1至1：1.5的範圍內。如本文所用，基本上由多官能苯乙烯單體和多官能丙烯酸酯單體組成是指不超過1重量%的可聚合材料，其包含其他類型的可聚合單體、寡聚物或聚合物。

【0043】在其他方面，可聚合材料可包含除多官能苯乙烯單體和多官能丙烯酸酯單體之外的其他類型的可聚合化合物，例如，單官能單體，或可聚合寡聚物，或可聚合聚合物。基於可聚合材料的總重量，其他可聚合化合物的含量可為至少1重量%，或至少5重量%，或至少10重量%。另一方面，其他可聚合化合物的含量可不大於30重量%，或不大於20重量%，或不大於15重量%，或不大於10重量%。

【0044】在一特定方面，光可固化組成物可基本上不含順丁烯二醯亞胺單體。基本上不含順丁烯二醯亞胺單體在本文中意指不超過0.5重量%的可聚合材料可為順丁烯二醯亞胺單體。在另一方面，光可固化組成物可不含順丁烯二醯亞胺單體。

【0045】為穩定在光可固化組成物中的多官能苯乙烯單體(防止在儲存期間不需要的聚合)，可將合適的穩定劑添加到組成物中。在一方面，基於光可固化組成物的總重量，光可固化組成物可包含含量為至少0.05重量%的4-三級丁基兒茶酚(TBC)作為穩定劑。在某些方面，基於光可固化組成物的總重量，TBC的含量可為至少0.1重量%，或至少0.2重量%，或至少0.3重量%。在另一方面，基於光可固化組成物的總重量，TBC的含量可不大於1重量%，或不大於0.5重量%，或不大於0.3重量%，或不大於0.2重量%。

【0046】在某個實施方式中，本揭示的光可固化組成物可基本上不含溶劑。

【0047】如本文所用，如果沒有另外說明，術語溶劑關於可溶解或分散可聚合單體但在光可固化組成物的光固化過程中其本身不聚合的化合物。術語「基本上不含溶劑」在本文意指基於光可固化組成物的總重量，溶劑的含量不大於5重量%。在某些特定方面，溶劑的含量可不大於3重量%，不大於2重量%，不大於1重量%，或光可固化組成物可不含溶劑，除了不可避免的雜質。

【0048】在另一方面，基於光可固化組成物的總重

量，光可固化組成物和本揭示可包含高於含量為5重量%的溶劑。在特定方面，基於光可固化組成物的總重量，溶劑的含量可為至少7重量%，或至少10重量%，或至少15重量%，至少20重量%，或至少25重量%。在另一方面，基於光可固化組成物的總重量，溶劑的含量可不大於40重量%，或不大於30重量%，或不大於20重量%，或不大於10重量%。

【0049】 在一實施方式中，本揭示的可固化組成物可具有低黏度，這可允許在IAP應用中使用這些組成物。在一方面，可固化組成物在溫度為23°C的黏度可不大於50 mPa·s，諸如不大於40 mPa·s，或不大於30 mPa·s，不大於20 mPa·s，不大於15 mPa·s，或不大於10 mPa·s。在另一方面，黏度可為至少5 mPa·s，或至少7 mPa·s。如本文所用，所有黏度值與在給定的溫度下用布氏法 (Brookfield method)測量的黏度相關。

【0050】 在進一步方面，光可固化組成物可包含至少一種任選的添加劑。任選的添加劑的非限制性實施例可為界面活性劑、分散劑、穩定劑、共溶劑、引發劑、抑制劑、染料或其任何組合。

【0051】 在另一實施方式中，本揭示關於一種層板 (laminate)，其包含基材和覆蓋在該基材上的光固化層，其中該光固化層可由上述光可固化組成物形成。

【0052】 在某些方面，層板可進一步包含在基材和固化層之間的一個或多個層，例如黏合層。

【0053】本揭示進一步關於一種形成光固化層的方法。該方法可包含：在基材上施加上述的光可固化組成物，將該光可固化組成物與模板或覆板接觸；用光照射該光可固化組成物以形成光固化層；以及從該光固化層上移除該模板或該覆板。

【0054】在一方面，可用波長在250nm至760nm之間的光進行光照射。在一較佳的方面，可用波長在300nm和450nm之間的光進行光照射。

【0055】基材和固化(光固化)層可進行額外的加工以形成需要的物件，例如，藉由包含蝕刻程序以將影像轉移到基材中，該影像對應於固化層和/或在固化層下方的圖案化層中的一或二者的圖案。基材可進一步進行用於裝置(物件)製造的已知步驟和程序，包含，例如固化、氧化、層形成、沈積、摻雜、平坦化、蝕刻、移除可成形的材料、粒化(dicing)、黏合和封裝等。在某一方面，可以加工基材以製造多個物件(裝置)。

【0056】固化層可進一步用作半導體裝置，諸如LSI、系統LSI、DRAM、SDRAM、RDRAM或D-RDRAM的層間絕緣膜，或作為半導體製造程序中使用的抗蝕膜。

【0057】如在實施例中進一步證明的，出乎意料地發現，包含作為光引發劑的肟酯化合物和作為可聚合材料的一部分的多官能苯乙烯的某些組合的光可固化組成物可非常適用於IAP加工。可以平衡對IAP加工很重要的參數，諸如低黏度、UV固化速度、在UV固化期間的低收縮率以獲

得平坦表面，以及高熱穩定性，以可在諸如 350°C，或 400°C，或甚至 450°C 溫度進行下游加工。

【實施方式】

【0058】實施例

以下非限制性實施例說明如本文所述的概念。

【0059】實施例 1

【0060】光可固化 IAP 組成物的製備

【0061】製備第一組光可固化組成物，其包含 50 重量份 3,3'-二乙烯基聯苯 (DVBP)、50 重量份間二甲苯二丙烯酸酯 (m-xylene diacrylate, MXDA)、1 重量份非離子含氟界面活性劑 FS 3100 (來自 Dupont)、0.3 重量份 4-三級丁基兒茶酚 (TBC) 以及 1 重量份或 2 重量份光引發劑。藉由使用不同類型和含量的脲酯光引發劑來改變組成物。

【0062】使用以下脲酯光引發劑：OXE01 (見上文結構 4)；OXE02 (見上文結構 2) 和 OXE03 (見上文結構 3)。對比組成物 C1 和 C2 包含典型的光引發劑，該光引發劑對適用於 IAP 加工的光可固化組成物而言是眾所周知的，且其非脲酯：Irgacure 819 和 907。

【0063】第一組光可固化組成物的總結顯示於表 1 中。

【0064】

[表1]

	S1	S2	S3	S4	S5	C1	C2
OXE01	1		2				
OXE02		1		2			
OXE03					2		
Irgacure 819						2	
Irgacure 907							2
UV收縮率 [%]	2.60	4.0	3.70	4.00	4.00	4.30	4.9
熱收縮率 [%]			22.92	9.77	9.12	10.63	
誘導時間 [s]	15	105	11.5	25.6	50	4.4	17.9
固化時間 [s]	76	319	31.1	184	373	9.6	48.5
黏度 [mPa·s]	13	13	13	13	13	13	13

【0065】第二組光可固化組成物係藉由組合以下成分製備：40重量份3,4',5-三乙烯基-1,1'-聯苯(3VPH)、60重量份3,5-二乙烯基苄基丙烯酸酯(3,5-divinylbenzyl acrylate, DVBA)、1重量份非離子含氟界面活性劑FS 3100(來自Dupont)、0.5重量份TBC和不同類型和含量的光引發劑。光引發劑的類型與第一組光可固化組成物中的相同，除了作為對比實施例而進一步使用的Irgacure 907。基於光可固化組成物的總重量，光引發劑的含量藉由使用2、4和6重量份的光引發劑而變化。

【0066】第二組光可固化組成物的總結可參見表2。

【0067】

[表2]

	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	C3	C4	C5	C6	C7	C8
OXE01	2			4										
OXE02		2			4		6							
OXE03			2			4		6						
Irgacure 819									2		4		6	
Irgacure 907										2		4		6
UV收縮率 [%]	2.9	3.7	3.1	3.1	3.4	2.6	2.9	2.30	5.10	4.60	4.9	4.6	4.6	4.9
熱收縮率 [%]	18.8	2.5	2.5	13.6	1.0	2.1	0.3	1.67	8.3	9.0	4.1	6.5	2.2	4.9
誘導時間[s]	13.5	46.4	103	14.5	17.5	225	28.4	198	3.5	17.1	3.5	12	3.3	11
固化時間[s]	32.9	195	555	28.7	38.9	795	57	446	8.2	67	6.7	47.7	6.9	38.6
黏度 [mPa·s]	14	14	4	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14

【0068】藉由使用60重量%的MXDA和35重量%的三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(trimethylolpropane triacrylate)以及1重量%的界面活性劑FS2000M1的組合作為可聚合單體，以製備另一組對比的光可固化組成物。作為光引發劑，OXE02和Irgacure 907的含量為2重量%和4重量%。組成和測試結果的總結可參見表3。

【0069】

[表3]

	C9	C10	C11
OXE02		2	
Irgacure 907	2		4
UV收縮率 [%]	5.8	4.7	4.6
熱收縮率 [%]	7.08	5.65	4.55
黏度 [mPa·s]	17	17	17

【0070】UV收縮率

【0071】使用與UV固化系統和加熱器組合的Anton Paar MCR-301流變儀固化光可固化組成物。用365nm帶通濾波器(band filter)的汞UV燈輻射樣品。光強度設置為38 mW/cm²，且UV輻射在室溫(23°C)下進行。

【0072】在開始使用UV輻射前，將玻璃板和測量單元之間的距離減小到0.1mm的間隙。在UV輻射開始時，由光引發劑產生的自由基被抗蝕劑中存在的抑制劑消耗，因此儲存模數(storage modulus)不會增加，直到所有抑制劑消失。將這段時間記錄為誘導時間。繼續暴露於UV輻射，直到獲得 1×10^7 Pa的儲存模數。

【0073】固化前光可固化組成物的層厚度為35 μ m，且藉由追蹤UV固化過程中層厚度的變化來觀察收縮率。UV收縮率，在本文中亦稱為線性收縮率，係根據以下等式計算為UV收縮率百分比($S_{uv}[\%]$)： $S_{uv} = (T_p - T_c) / T_p$ ，其中 T_p 為在UV固化前光可固化組成物的液體膜的厚度，且 T_c 為固化後光固化膜的厚度(當儲存模數達到 1×10^7 Pa)。

【0074】特別是由表1和表2中的光可固化組成物可以看出，與在所有光引發劑濃度下使用光引發劑Irgacure 819或Irgacure 907的對比組成物(C1-C8)相比，用光引發劑OXE01、OXE02和OXE03製造的組成物在UV固化期間的收縮率均較低。

【0075】可進一步觀察到對比組成物C9、C10和C11(參見表3)，其不包含與多官能丙烯酸酯單體組合的多官能乙烯基單體，但雙官能丙烯酸酯MXDA與三官能丙烯

酸酯單體的組合，不具有所需要的低UV收縮率；這些樣品的UV收縮率大於4.5%。

【0076】誘導時間和固化速度

【0077】表1和2中顯示進一步對比為誘導時間(直到測量儲存模數增加的時間)和固化時間(直到獲得 1×10^7 Pa的儲存模數的時間)。可以看出，特別是包含肟酯光引發劑 OXE01和 OXE02的光可固化組成物在誘導時間和固化時間(直到獲得 1×10^7 Pa的儲存模數)方面與包含光引發劑 Irgacure 819和 Irgacure 907的組成物相當。

【0078】熱收縮率

【0079】根據以下程序測定熱收縮率：

【0080】首先，藉由將500nm厚的光可固化組成物的液體膜沈積到空白熔融矽石模板上以製備UV固化層。為了測量，使用與上述Hamamatsu Lightningcure LC8 UV源組合的Anton Paar MCR-301流變儀。液體膜在365nm下以 $38\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光強度輻射263秒，這對應於 $10\text{J}/\text{cm}^2$ 的固化能量劑量。

【0081】藉由將UV固化膜在氮氣下在溫度為 350°C 的熱板上放置兩分鐘，使光固化膜進行高溫烘烤處理。使用JA Woollam Spectroscopic Ellipsometer M-2000 X-210測量烘烤前後的膜厚度。熱收縮率(St)係根據以下等式計算： $St=(T_u-T_b)/T_u$ ，其中 T_u 為烘烤前的光固化膜厚度， T_b 為烘烤後的膜厚度。

【0082】測量的熱收縮率值總結在表1、2和3中。可

以看出，尤其是表2中總結的第二組光可固化組成物，如果使用光引發劑 OXE02 或 OXE03，該第二組光可固化組成物具有低於 3% 的非常低的熱收縮率。然而，如果單體組合不包含三官能乙烯基單體而是包含三官能丙烯酸酯單體，則光引發劑 OXE02 無法實現低於 4.5% 的熱收縮率，參見表 3 的 C9、C10 和 C11。然而，與使用光引發劑 Irgacure 907 相比，在這組實驗中使用光引發劑 OXE02 時的熱收縮率亦較低。

【0083】包含三個乙烯基團的聯苯-苯單體 (3VPH) 與肟酯光引發劑 OXE02 或 OXE03 的組合獲得最好的結果，其中熱收縮率總是低於 3%。不受理論的束縛，OXE02 和 OXE03 肟酯類型的光引發劑的優勢可能是由光固化過程中 CO_2 和 CH_3 -自由基的形成所引起。小的 CH_3 自由基可遷移到已形成的聚合物網絡中，以到達隱藏在網絡中的未反應的 $\text{C}=\text{C}$ 基團；且已釋放的 CO_2 可能導致子奈米孔 (sub-nanopore) 的形成，這有助於防止聚合物網絡在完全固化之前坍塌。

【0084】黏度

【0085】光可固化組成物的黏度使用布氏黏度計 LVDV-II+Pro 在 200rpm 下測量，轉子尺寸 #18 和旋轉速度為 135rpm。為了測試黏度，將約 6-7mL 的樣品液體添加到樣品室中，達足以覆蓋心軸頭。在實際測量開始前，包含在腔室中的樣品平衡約 20 分鐘以達到 23°C 的所需要的測量溫度。對所有黏度測試，至少進行三次測量並計算平均

值。

【0086】本文描述的實施方式的說明書和圖示旨在提供對各種實施方式的結構的一般理解。說明書和圖示不旨在作為對使用本文描述的結構或方法的設備和系統的所有元件和特徵的詳盡和全面的描述。單獨的實施方式亦可在單個實施方式中組合提供，且相反地，為簡潔，在單個實施方式的上下文中描述的各種特徵亦可單獨地或以任何子組合提供。此外，對範圍內所述值的引用包含該範圍內的每個值。只有在閱讀本說明書之後，許多其他實施方式對於所屬技術領域具通常知識者而言可為顯而易見的。可使用和從本揭示推導出其他實施方式，使得可在不背離本揭示的範圍的情況下進行結構取代、邏輯取代或其他改變。因此，本揭示應被視為說明性的而非限制性的。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種光可固化組成物，其包含可聚合材料和至少一種光引發劑，其中

基於該可聚合材料的總重量，該可聚合材料包含含量為至少30重量%的至少一種多官能苯乙烯單體；

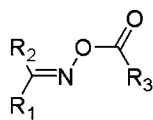
該至少一種光引發劑包含肟酯化合物；

基於該光可固化組成物的總重量，該可聚合材料的含量為至少85重量%；以及

該光可固化組成物適用於在23°C形成光固化層後的UV收縮率不大於4.0%。

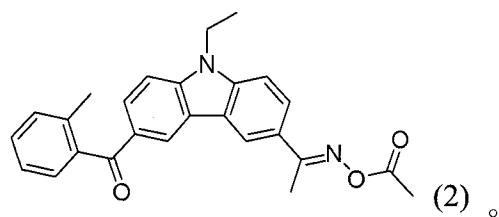
【請求項2】如請求項1之光可固化組成物，其中該光可固化組成物適用於由該光可固化組成物形成的該光固化層在350°C烘烤處理後的熱收縮率不大於3.5%，該烘烤處理包含在N₂環境下在溫度為350°C的不銹鋼板上烘烤該光固化層2分鐘。

【請求項3】如請求項1之光可固化組成物，其中該肟酯化合物具有式(1)的結構：

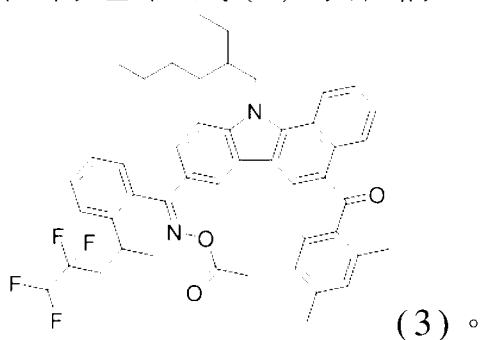


，其中R₁為芳環系或雜芳環系，R₂為H或C₁-C₈烷基，R₃為H或C₁-C₈烷基。

【請求項4】如請求項3之光可固化組成物，其中該肟酯化合物包含式(2)的結構：



【請求項5】如請求項1之光可固化組成物，其中該脲酯化合物包含式(3)的結構：



【請求項6】如請求項1之光可固化組成物，其進一步包含至少0.05重量%的4-三級丁基兒茶酚(TBC)。

【請求項7】如請求項1之光可固化組成物，其中基於該光可固化組成物的總重量，該脲酯化合物的含量為至少1重量%且不大於7重量%。

【請求項8】如請求項1之光可固化組成物，其中該至少一種光引發劑進一步包含不是脲酯化合物的光引發劑。

【請求項9】如請求項1之光可固化組成物，其中該多官能苯乙烯單體包含至少三個乙烯基團。

【請求項10】如請求項9之光可固化組成物，其中該多官能苯乙烯單體為包含三個乙烯基團的聯苯化合物。

【請求項11】如請求項1之光可固化組成物，其中該可聚合材料進一步包含至少一種多官能丙烯酸酯單體。

【請求項12】如請求項11之光可固化組成物，其中該

多官能丙烯酸酯單體包含至少一個丙烯酸酯基團和至少一個乙烯基團。

【請求項 13】如請求項 11 之光可固化組成物，其中基於該可聚合材料的總重量，該多官能苯乙烯單體和該多官能丙烯酸酯單體的總含量為至少 85 重量 %。

【請求項 14】如請求項 11 之光可固化組成物，其中該多官能苯乙烯單體與該多官能丙烯酸酯單體的重量百分比之比在 2 : 1 至 1 : 2 的範圍內。

【請求項 15】如請求項 1 之光可固化組成物，其中該光可固化組成物的黏度不大於 50mPa·s。

【請求項 16】一種在基材上形成光固化層的方法，其包含：

在該基材上施加一層光可固化組成物，其中該光可固化組成物包含可聚合材料和至少一種光引發劑，該可聚合材料包含至少一種多官能苯乙烯單體，基於該可聚合材料的總重量，該多官能苯乙烯單體的含量為至少 30 重量 %；以及至少一種包含脲酯化合物的光引發劑，並且基於該光可固化組成物的總重量，該可聚合材料的含量為至少 85 重量 %；

將該光可固化組成物與模板或覆板 (superstrate) 接觸；

用光照射該光可固化組成物以形成光固化層；以及
從該光固化層上移除該模板或該覆板。

【請求項 17】如請求項 16 之方法，其中用 UV 光對該

光可固化組成物進行照射，且形成該光固化層後的UV收縮率不大於4.0%。

【請求項18】如請求項16之方法，其中該光固化層在350°C烘烤處理後的熱收縮率不大於3.5%，該烘烤處理包含在N₂下在溫度為350°C的不銹鋼板上烘烤該光固化層2分鐘。

【請求項19】一種製造物件的方法，其包含：

在基材上施加一層光可固化組成物，其中該光可固化組合物包含可聚合材料和至少一種光引發劑，該可聚合材料包含至少一種多官能苯乙烯單體，基於該可聚合材料的總重量，多官能苯乙烯單體的含量為至少30重量%；以及至少一種包含肪酯化合物的光引發劑，並且基於該光可固化組成物的總重量，該可聚合材料的含量為至少85重量%；

將該光可固化組成物與模板或覆板接觸；

用光照射該光可固化組成物以形成光固化層；

從該光固化層上移除該模板或該覆板；

在該基材上形成圖案；

在成型時對已形成圖案的該基材進行加工；以及

從在該加工中已進行加工的該基材製造物件。