

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07F 9/38 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480023996.2

[45] 授权公告日 2009 年 11 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 100558735C

[22] 申请日 2004.7.7

[21] 申请号 200480023996.2

[30] 优先权

[32] 2003.8.21 [33] US [31] 60/496,837

[86] 国际申请 PCT/US2004/021713 2004.7.7

[87] 国际公布 WO2005/023822 英 2005.3.17

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.21

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 理查德·M·弗林

马克·J·佩勒莱特

[56] 参考文献

EP1055718A 2000.11.29

EP1225178A 2002.7.24

审查员 王 颖

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

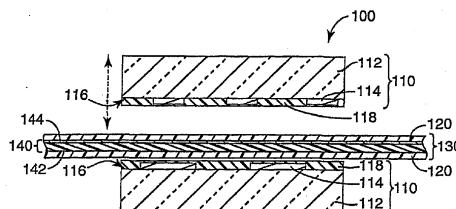
权利要求书 9 页 说明书 29 页 附图 1 页

[54] 发明名称

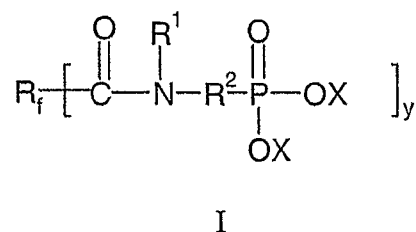
全氟聚醚酰胺连接的磷酸酯、磷酸酯和其衍
生物

[57] 摘要

本发明提供全氟聚醚酰胺连接的磷酸酯和其衍生物。本发明也提供包含全氟聚醚酰胺连接的磷酸酯或者其衍生物、全氟聚醚酰胺连接的磷酸酯或者其衍生物或者其组合的组合物。另外，本发明描述了制品、制造制品的方法和减少粘合到基材上污染物的方法。



1. 一种通式 I 的化合物:



其中 R_f 是一价, 选自 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{F}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)-$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-$, 或 $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n\text{CF}_2-$, 其中 n 的平均值为 0-50;

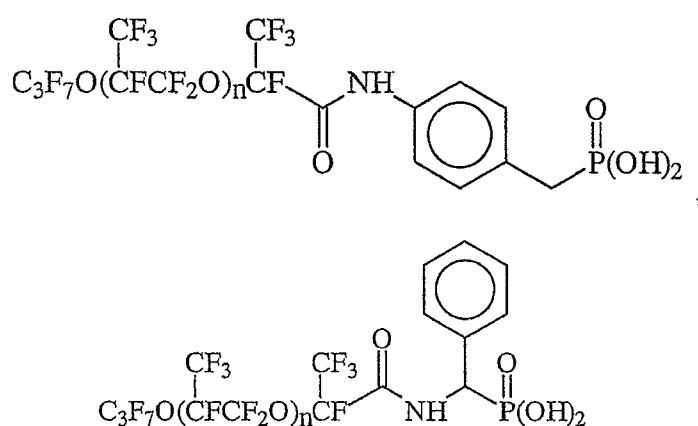
Y 等于 1 或者 2;

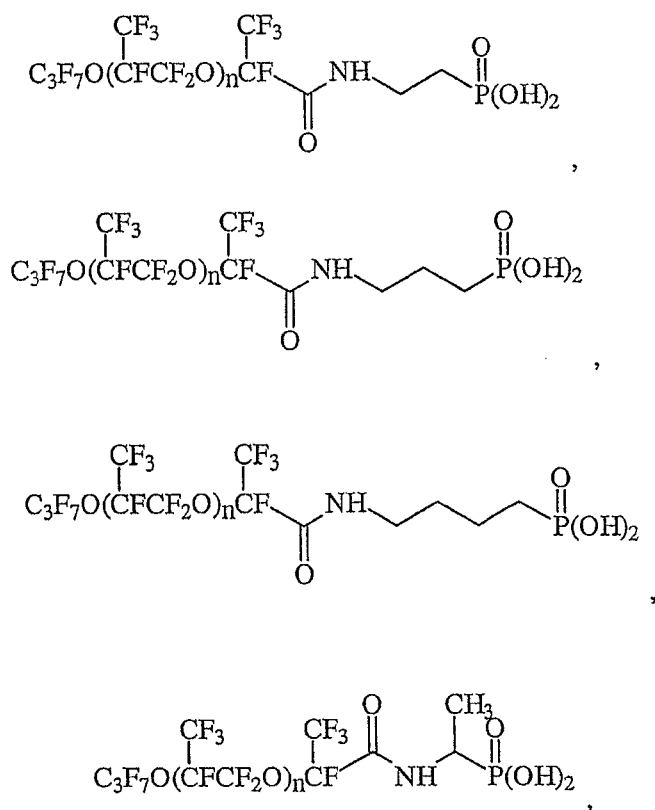
每一个 X 独立地是氢、烷基、环烷基、碱金属、铵、烷基或者环烷基取代的铵, 或者具有带正电的氮原子的 5-7 元杂环基团;

R^1 是氢或者烷基; 和

R^2 包括二价基团, 选自亚烷基、亚芳基或者其组合, 任选的二价基团选自羰基、碳酰氧基、碳酰亚氨基、亚磺酰氨基或者其组合, 其中 R^2 是未取代的或者用烷基、芳基、卤素或者其组合取代。

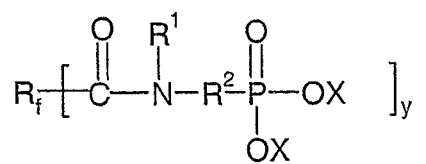
2. 权利要求 1 的化合物, 其中所述化合物具有如下通式,



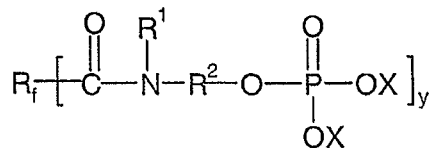


或者其盐或者酯，其中 n 的平均值为 3-30。

3. 一种组合物, 包括氢氟醚和通式 I、通式 II 或者其组合的化合物:



I



II

其中 R_f 是一价或者二价全氟聚醚基团；

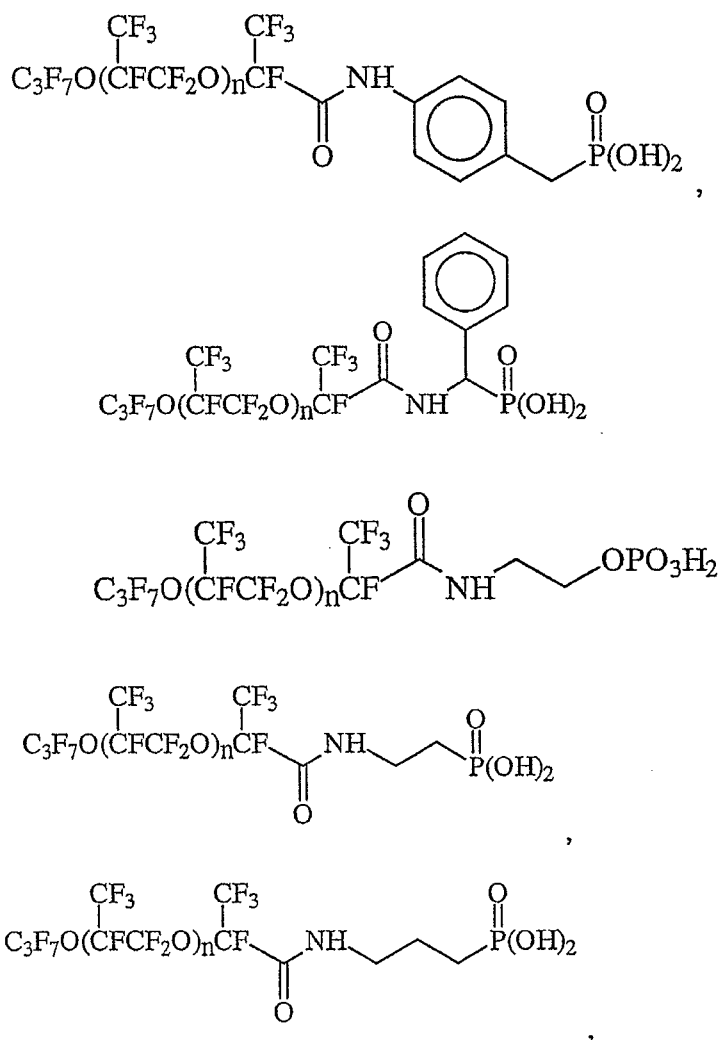
Y 等于 1 或者 2;

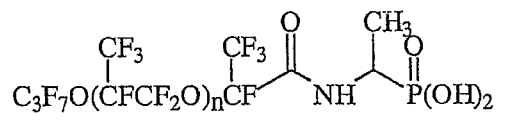
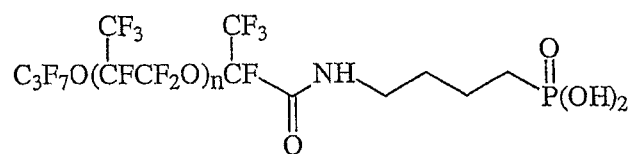
每一个 X 独立地是氢、烷基、环烷基、碱金属、铵、烷基或者环烷基取代的铵，或者具有带正电的氮原子的五到七元杂环基团；

R^1 是氢或者烷基； 和

R^2 包括二价基团，选自亚烷基、亚芳基、杂亚烷基或者其组合，任选的二价基团选自羰基、碳酰氧基、碳酰亚氨基、亚磺酰氨基或者其组合，其中 R^2 是未取代的或者用烷基、芳基、卤素或者其组合取代。

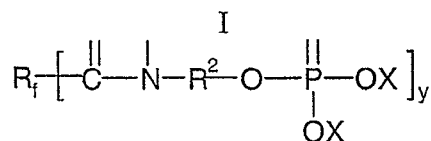
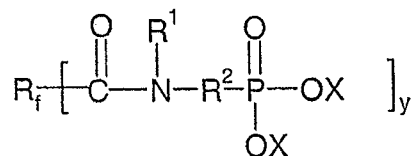
4. 权利要求 3 的组合物，其中所述组合物包括至少一种选自如下的化合物，





或者其盐或者酯，其中 n 的平均值为 3-30。

5. 一种组合物，包括氟化硅烷和通式 I、通式 II 或者其组合的化合物：



其中

II

R_f 是一价或者二价全氟聚醚基团；

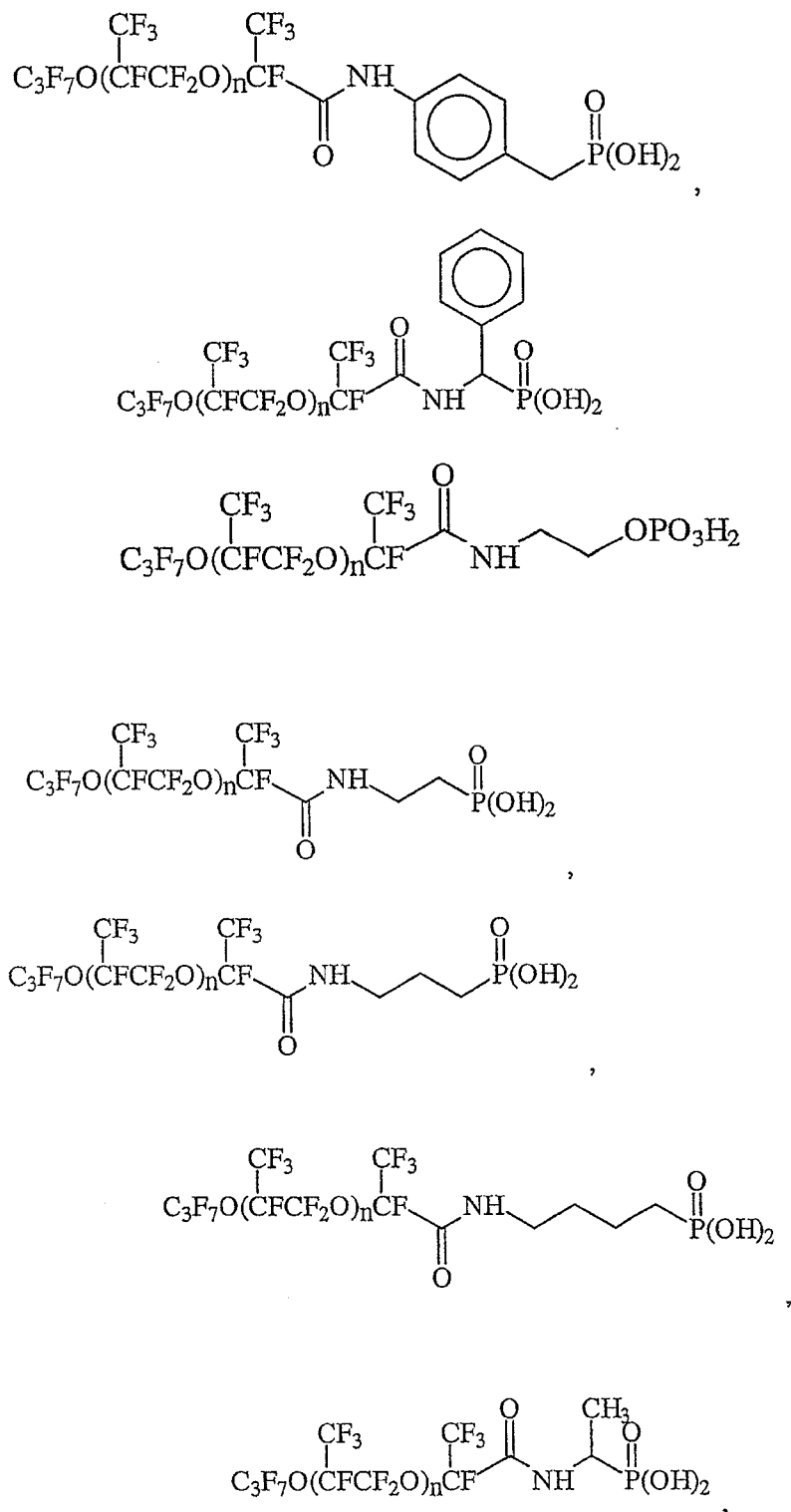
y 等于 1 或者 2；

每一个 X 独立地是氢、烷基、环烷基、碱金属、铵、烷基或者环烷基取代的铵，或者具有带正电的氮原子的五到七元杂环基团；

R^1 是氢或者烷基； 和

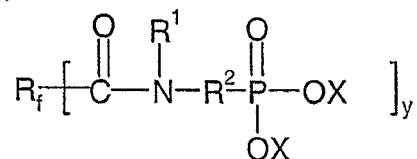
R^2 包括二价基团，选自亚烷基、亚芳基、杂亚烷基或者其组合，任选的二价基团选自羰基、碳酰氧基、碳酰亚氨基、亚磺酰氨基或者其组合，其中 R^2 是未取代的或者用烷基、芳基、卤素或者其组合取代。

6. 权利要求 5 的组合物，其中组合物包括至少一种如下通式的化合物



或者其盐或者酯，其中 n 的平均值为 3-30。

7. 一种制品，包括基材和附着于基材表面的化合物，所述的化合物具有如下通式 I:



其中

I

R_f 是一价或者二价全氟聚醚基团；

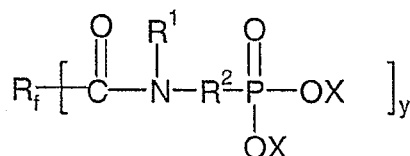
Y 等于 1 或者 2；

每一个 X 独立地是氢、烷基、环烷基、碱金属、铵、烷基或者环烷基取代的铵，或者具有带正电的氮原子的五到七元杂环基团；

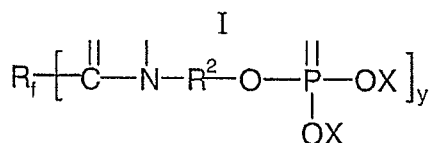
R^1 是氢或者烷基； 和

R^2 包括二价基团，选自亚烷基、亚芳基、杂亚烷基或者其组合，任选的二价基团选自羰基、碳酰氧基、碳酰亚氨基、亚磺酰氨基或者其组合，其中 R^2 是未取代的或者用烷基、芳基、卤素或者其组合取代。

8. 一种减少粘合到基材上污染物的方法，所述的方法包括将涂料组合物施加到所述基材表面，所述的涂料组合物包括通式 I、通式 II 或者其组合的化合物：



I



II

其中

R_f 是一价或者二价全氟聚醚基团；

Y 等于 1 或者 2；

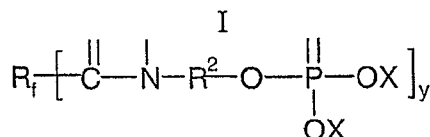
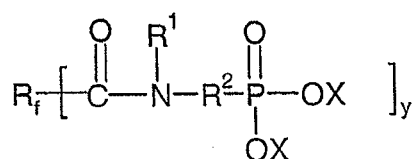
每一个 X 独立地是氢、烷基、环烷基、碱金属、铵、烷基或者环烷基取代的铵，或者具有带正电的氮原子的五到七元杂环基团；

R^1 是氢或者烷基； 和

R^2 包括二价基团, 选自亚烷基、亚芳基、杂亚烷基或者其组合, 任选的二价基团选自羰基、碳酰氧基、碳酰亚氨基、亚磺酰氨基或者其组合, 其中 R^2 是未取代的或者用烷基、芳基、卤素或者其组合取代。

9. 一种减少粘合到基材上污染物的方法, 所述的方法包括将涂料组合物施加到所述基材表面, 所述的涂料组合物包括:

- a) 选自氢氟醚、氟化硅烷或者其组合的第一组份, 和
- b) 选自通式 I、通式 II 或者其组合的化合物的第二组份:



其中

II

R_f 是一价或者二价全氟聚醚基团;

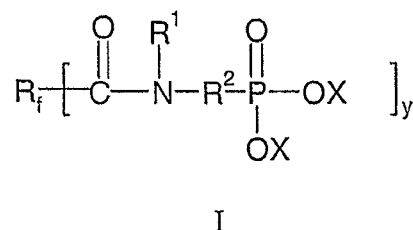
Y 等于 1 或者 2;

每一个 X 独立地是氢、烷基、环烷基、碱金属、铵、烷基或者环烷基取代的铵, 或者具有带正电的氮原子的五到七元杂环基团;

R^1 是氢或者烷基; 和

R^2 包括二价基团, 选自亚烷基、亚芳基、杂亚烷基或者其组合, 任选的二价基团选自羰基、碳酰氧基、碳酰亚氨基、亚磺酰氨基或者其组合, 其中 R^2 是未取代的或者用烷基、芳基、卤素或者其组合取代。

10. 一种制造制品的方法，所述的方法包括将涂料组合物施加到所述基材表面，所述的涂料组合物包括通式 I 的化合物：



其中

R_f 是一价或者二价全氟聚醚基团；

Y 等于 1 或者 2；

每一个 X 独立地是氢、烷基、环烷基、碱金属、铵、烷基或者环烷基取代的铵，或者具有带正电的氮原子的五到七元杂环基团；

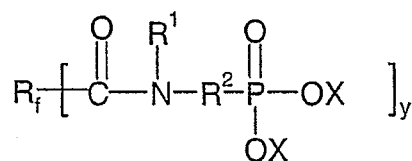
R^1 是氢或者烷基； 和

R^2 包括二价基团，选自亚烷基、亚芳基、杂亚烷基或者其组合，任选的二价基团选自羰基、碳酰氧基、碳酰亚氨基、亚磺酰氨基或者其组合，其中 R^2 是未取代的或者用烷基、芳基、卤素或者其组合取代。

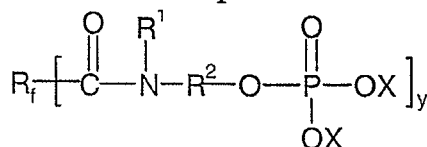
11. 一种制造制品的方法，所述的方法包括将涂料组合物施加到所述基材表面，所述的涂料组合物包括：

a) 选自氢氟醚、氟化硅烷或者其组合的第一组份，和

b) 选自通式 I、通式 II 或者其组合的化合物的第二组份：



I



II

其中

R_f 是一价或者二价全氟聚醚基团；

Y 等于 1 或者 2;

每一个 X 独立地是氢、烷基、环烷基、碱金属、铵、烷基或者环烷基取代的铵, 或者具有带正电的氮原子的五到七元杂环基团;

R^1 是氢或者烷基; 和

R^2 包括二价基团, 选自亚烷基、亚芳基、杂亚烷基或者其组合, 任选的二价基团选自羰基、碳酰氧基、碳酰亚氨基、亚磺酰氨基或者其组合, 其中 R^2 是未取代的或者用烷基、芳基、卤素或者其组合取代。

全氟聚醚酰胺连接的磷酸酯、磷酸酯和其衍生物

背景

在电子仪器中当前产品的趋向是需要越来越细间距的挠性电路。在挠性电路成像步骤期间由于附着于光掩模上的微粒引起的图案重复缺陷明显减少成品率。

挠性电路的制造涉及形成几个与邻近它们的层紧密接触的介电的和导电的材料层。这些层的至少一个通过有选择地将材料引入或者从那个层中移出从而可以形成图案。所述图样可以通过光刻工艺形成。例如，光致抗蚀剂材料层可以施加在要形成图案的层的表面上。具有所述希望图样形式、透明的和不透明区的光掩模可用于有选择地使光致抗蚀剂暴露于紫外线。

所述光或者使部分光致抗蚀剂在所述裸露面经历交联反应，象在负性光致抗蚀剂场合下，或者在所述裸露面经受聚合降解反应，正性光致抗蚀剂通常就是这样。适当的溶剂用于除去希望的光致抗蚀剂部分。所述暴露的置于下面的面积可以在消去加工情况下被蚀刻掉，或者在添加加工情况下添加。在任一情况下，所述层形成图案。

光刻工艺能够形成具有优异特征分辨率的挠性电路，以及在制造过程期间实现高生产量。如果不同的图样施加到不同的层，那么所述光掩模必须恰当地在所述光致抗蚀剂层上调整好。当所述光掩模在光刻工艺期间位于与所述光致抗蚀剂接触时，所述光掩模可以通过夹紧或者通过抽真空从而使其固定到所述光致抗蚀剂上。

然而，在所述图样或者光掩模中通常发生缺陷，尤其是当反复使用所述光掩模连续地给几个基材印模而没有清洁所述光掩模时。因此，

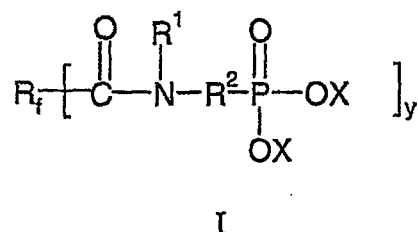
必须定期检查和清洁掩模。这影响光刻工艺的生产量，以及如果所述缺陷不能消除，所述掩模必须替换，因此引入附加成本。

常规的光掩模通常具有铬和玻璃区域。光线可以通过玻璃区域但是不能通过铬区域。玻璃和铬都是高表面能材料，这会引起光致抗蚀剂粒子或者粉末附着于光掩模上。当粒子粘住玻璃时，光线被吸收，因此，不能到达光致抗蚀剂。这导致给定区域不充分的曝光，反过来这引起缺陷。此外，附着于所述光掩模上的粒子可以在所述光掩模和光致抗蚀剂表面之间产生间隙，降低了得到图像的分辨率。

发明内容

本发明提供全氟聚醚酰胺连接的磷酸酯和其衍生物。本发明也提供包含全氟聚醚酰胺连接的磷酸酯或者其衍生物、全氟聚醚酰胺连接的磷酸酯或者其衍生物或者其组合的组合物。另外，本发明公开制品、制造制品的方法，和减少粘合到基材上污染物的方法。所述化合物和组合物可以用于例如在基材比如在光刻工艺期间的光掩模的表面上形成层。这样的层有助于使在使用光刻工艺中形成的产品缺陷最小化，可以增加光刻工艺的生产量，或者其二者的组合。

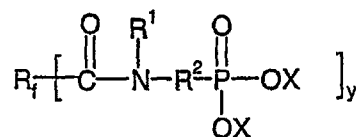
在一个方面，提供通式 I 的化合物：



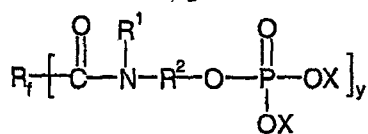
在通式 I 中， R_f 是一价或者二价全氟聚醚基团；Y 等于 1 或者 2；每一个 X 独立地是氢、烷基、环烷基、碱金属、铵、烷基或者环烷基取代的铵，或者具有带正电的氮原子的五到七元杂环基团； R^1 是氢或者烷基；和 R^2 包括二价基团，选自亚烷基、亚芳基、杂亚烷基或者其组合，任选的二价基团选自羰基、碳酰氧基、碳酰亚氨基、亚磺酰氨基或者其组合，其中 R^2 是未取代的或者用烷基、芳基、卤素或者其组

合取代。

在另外的方面，本发明提供一种组合物包括氢氟醚和通式 I、通式 II 或者其组合的化合物：



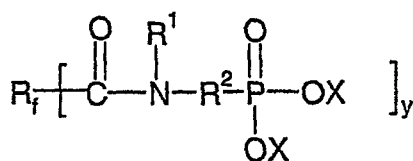
I



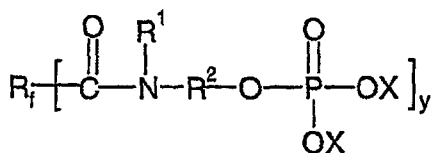
II

其中 R_f 是一价或者二价全氟聚醚基团；Y 等于 1 或者 2；每一个 X 独立地是氢、烷基、环烷基、碱金属、铵、烷基或者环烷基取代的铵，或者具有带正电的氮原子的五到七元杂环基团； R^1 是氢或者烷基；和 R^2 包括二价基团，选自亚烷基、亚芳基、杂亚烷基或者其组合，任选的二价基团选自羰基、碳酰氧基、碳酰亚氨基、亚磺酰氨基或者其组合，其中 R^2 是未取代的或者用烷基、芳基、卤素或者其组合取代。

在第三方面，本发明提供一种组合物包括氟化硅烷和通式 I、通式 II 或者其组合的化合物：



I



II

其中 R_f 是一价或者二价全氟聚醚基团；Y 等于 1 或者 2；每一个 X 独立地是氢、烷基、环烷基、碱金属、铵、烷基或者环烷基取代的铵，或者具有带正电的氮原子的五到七元杂环基团； R^1 是氢或者烷基；和

R^2 包括二价基团，选自亚烷基、亚芳基、杂亚烷基或者其组合，任选的二价基团选自羰基、碳酰氧基、碳酰亚氨基、亚磺酰氨基或者其组合，其中 R^2 是未取代的或者用烷基、芳基、卤素或者其组合取代。

在第四方面，本发明提供一种制品包括基材和附着于所述基材表面上的通式 I 的化合物。

在第五方面，本发明提供一种制造制品的方法。所述方法包括在基材表面施加涂料组合物。在一个实施方式中，所述涂料组合物包括通式 I 的化合物。在第二实施方式中，所述涂料组合物包括选自氢氟醚、氟化硅烷或者其组合的第一组份，和选自通式 I 化合物、通式 II 化合物或者其组合的第二组份。

在第六方面，本发明提供一种减少粘合到基材上污染物的方法。所述方法包括在所述基材表面施加涂料组合物。在一个实施方式中，所述涂料组合物包括通式 I 的化合物。在第二实施方式中，所述涂料组合物包括选自氢氟醚、氟化硅烷或者其组合的第一组份，和选自通式 I 化合物、通式 II 化合物或者其组合的第二组份。

上述概括并非意欲描述本发明的每一个公开的实施方式或者每一个实行过程。随后的详细说明部分更加特别地举例说明这些实施方式。

附图简述

结合附图考虑以下各种各样的实施方式的详细说明可以更好地完全理解上述方面,其中:

图 1 是简单的光刻法设备的横断面视图。

应该理解目的不是将所述化合物和组合物的用途限制到显示的特定应用场合。与此相反，所述目的仅仅是举例说明一些所述化合物和组合物的用途。

详细说明

本发明提供全氟聚醚酰胺连接的磷酸酯和其衍生物。本发明也提供包含全氟聚醚酰胺连接的磷酸酯或者其衍生物、全氟聚醚酰胺连接的磷酸酯或者其衍生物或者其组合的组合物。另外，本发明公开制品、制造制品的方法，和减少粘合到基材上污染物的方法。所述化合物和组合物例如可以用于涂敷基材，比如在光刻工艺中的光掩模。

定义

如本发明使用，术语“a”、“an”和“the”可互换地使用，“至少一个”是指一种或多种描述的要素。

如本发明使用，术语“酰基”指通式 $R(CO)-$ 的基团，其中 (CO) 表示碳通过双键与氧结合， R 是烷基。

如本发明使用，术语“酰氧基”指通式 $R(CO)O-$ 的基团，其中 R 是烷基。

如本发明使用，术语“碱金属”指钠离子、钾离子或者锂离子。

如本发明使用，术语“烷烃”指直链、支链、环状或者其组合的饱和烃。所述烷烃通常具有 1-30 个碳原子。在一些实施方式中，所述烷烃具有 1-20、1-10、1-8、1-6、1-4 或者 1-3 个碳原子。

如本发明使用，术语“烷氧基”指通式 $-OR$ 的基团，其中 R 是烷基。

如本发明使用，术语“烷基”指通过从烷烃中除去氢原子形成的一价部分。所述烷基可以具有直链结构、支化结构、环状结构或者其组合。环烷基是环状的烷基，是烷基的亚类。

如本发明使用, 术语“亚烷基”指通过从烷烃中除去两个氢原子形成的二价部分。所述亚烷基可以具有直链结构、支化结构、环状结构或者其组合。

如本发明使用, 所述术语“芳基”指具有一个到五个连接的环、多个稠环或者其组合的碳环芳族化合物的一价部分。在一些实施方式中, 所述芳基具有三个环、三个环、两个环或者一个环。例如芳基可以是苯基。

如本发明使用, 所述术语“亚芳基”指具有一个到五个连接的环、多个稠环或者其组合的碳环芳族化合物的二价部分。在一些实施方式中, 所述亚芳基具有三个环、三个环、两个环或者一个环。例如亚芳基可以是亚苯基。

如本发明使用, 术语“羰基”指通式 $-(CO)-$ 的二价基团, 其中所述碳用双键与氧结合。

如本发明使用, 术语“碳酰氧基”指通式 $-(CO)O-$ 的二价基团。

如本发明使用, 术语“碳酰亚氨基”指通式 $-(CO)NR^d-$ 的二价基团, 其中 R^d 是氢或者烷基。

如本发明使用, 术语“氟烷基”指一种烷基, 其中至少一个氢原子被氟原子取代。

如本发明使用, 术语“氟代醚”指一种化合物或者基团, 具有两个用氧原子(即有一个连接氧原子)连接的饱和的或者不饱和烃基。至少一个烃基的至少一个氢原子被氟原子取代。所述烃基可以具有直链结构、支化结构、环状结构或者其组合。

如本发明使用, 术语“氟代聚醚”指一种化合物或者基团, 具有三个或更多个用氧原子(即有至少两个连接氧原子)连接的饱和的或者不饱和烃基。至少一个, 通常两个或多个烃基的至少一个氢原子被氟原子取代。所述烃基可以具有直链结构、支化结构、环状结构或者其组合。

如本发明使用, 术语“卤素”指氯、溴、碘或者氟。

如本发明使用, 术语“杂烷烃”指一种烷烃, 其中一个或多个碳原子用硫、氧或者 NR^d 取代, 其中 R^d 是氢或者烷基。所述杂烷烃可以是直链、支链环状或者其组合, 通常包括高达约 30 个碳原子。在一些实施方式中, 所述杂烷烃包括至多 20 个碳原子、至多 10 个碳原子、至多 8 个碳原子、至多 6 个碳原子或者至多 4 个碳原子。醚和聚醚是杂烷烃的亚类。

如本发明使用, 术语“杂烷基”指通过从杂烷烃烷烃中除去氢原子形成的一价部分。

如本发明使用, 术语“杂亚烷基”指通过从杂烷烃中除去两个氢原子形成的二价部分。

如本发明使用, 术语“全氟烷烃”指一种烷烃, 其中所有的氢原子被氟原子取代。

如本发明使用, 术语“全氟烷撑基”指从全氟烷烃中除去两个氟原子形成的二价部分, 其中基团中心位于不同的碳原子。

如本发明使用, 术语“全氟三价烷基”指从全氟烷烃中除去三个氟原子形成的三价的部分。

如本发明使用，术语“全氟烷烃”指一种烷烃，其中所有的氢原子被氟原子取代。

如本发明使用，术语“全氟烷叉基”指从全氟烷烃中除去两个氟原子形成的二价部分，其中基团中心位于相同的碳原子。

如本发明使用，术语“全氟烷氧基”指一种烷氧基，其中所有的氢原子被氟原子取代。

如本发明使用，术语“全氟代醚”指一种氟代醚，其中在所有烃上所有的氢都被氟原子取代。

如本发明使用，术语“全氟聚醚”指一种氟代聚醚，其中在所有烃上所有的氢都被氟原子取代。

如本发明使用，术语“磷酸”指基团或者化合物，包括直接连接到碳原子上的通式 $-(P=O)(OH)_2$ 的基团。

如本发明使用，术语“磷酸酯”指基团或者化合物，包括直接连接到碳原子上的通式 $-(P=O)(OX)_2$ 的基团，其中X选自碱，或者具有带正电氮原子的五到七元杂环的基团。磷酸酯（盐）可以是所述对应磷酸的酯或者盐。

如本发明使用，术语“磷酸酯（盐）”指直接连接到碳原子上的通式 $-O(P=O)(OX)_2$ 的盐或者酯。其中X选自氢、碱金属、烷基、环烷基、铵、用烷基或者环烷基取代的铵、或者具有带正电氮原子的5-7元杂环的基团。

如本发明使用，术语“光掩模”指任何类型的通过阻挡部分照射

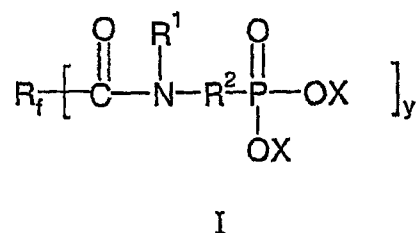
敏感材料层不受照射，用于射线照射使照射敏感材料层形成图样的掩模。

如本发明使用，所述术语“基材”指载体。所述基材可以是多孔的或者非多孔的，刚性的或者挠性的，透明的或者不透明的，明亮的或者彩色的，反射的或者非反射的。适当的基底材料包括聚合材料、玻璃、陶瓷、金属或者其组合。

如本发明使用，所述术语“亚磺酰胺基”指通式 $-\text{SO}_2\text{NR}^a-$ 的基团，其中 R^a 是烷基或者芳基。

化合物

提供通式 I 的化合物：



其中 R^f 是一价或者二价全氟聚醚基团；Y 等于 1 或者 2；每一个 X 独立地是氢、烷基、环烷基、碱金属、铵、烷基或者环烷基取代的铵，或者具有带正电的氮原子的五到七元杂环基团； R^1 是氢或者烷基；和 R^2 包括二价基团，选自亚烷基、亚芳基、杂亚烷基或者其组合，任选的二价基团选自羰基、碳酰氧基、碳酰亚氨基、亚磺酰氨基或者其组合，其中 R^2 是未取代的或者用烷基、芳基、卤素或者其组合取代。

通式 I 的基团 R^1 是氢或者烷基。在一些实施方式中，是 C_1 - C_4 烷基。

通式 I 中的 X 基团独立地选自氢、碱金属、烷基、环烷基、铵、用烷基或者环烷基取代的铵、或者具有带正电氮原子的 5-7 元杂环的基

团。当每一个 X 是氢时，所述通式 I 的化合物是磷酸。通式 I 的化合物当至少一个 X 是烷基时是一种酯。典型的烷基包括具有 1-4 个碳原子的那些。所述烷基可以是直链、支链或者环状的。

通式 I 的化合物当至少一个 X 是碱金属、铵、用烷基或者环烷基取代的铵，或者具有带正电氮原子 5-7 元杂环的基团时是一种盐。典型的碱金属包括钠、钾和锂。典型的取代铵离子包括但是不局限于四烷基铵离子。所述铵离子上的烷基取代基可以是直链、支链或者环状的。典型的五或者六元杂环的基团具有带正电的氮原子，包括但是不局限于吡咯鎓离子、吡唑鎓离子、吡咯烷鎓离子、咪唑鎓离子、三唑鎓离子、异噁唑鎓离子、噁唑鎓离子、噻唑鎓离子、异噻唑鎓离子、噁二唑鎓离子、噁三唑鎓离子、二噁唑鎓离子、噁噻唑鎓离子、吡啶鎓离子、哒嗪鎓离子、嘧啶鎓离子、吡嗪鎓离子、哌嗪鎓离子、三嗪鎓离子、噁嗪鎓离子、哌啶鎓离子、噁噻嗪鎓离子、噁二嗪鎓离子和吗啉鎓离子。

所述 R^2 基团包括二价基团，选自亚烷基、亚芳基、杂亚烷基或者其组合，任选的二价基团选自羰基、碳酰氧基、碳酰亚氨基、亚磺酰胺基或者其组合。 R^2 可以是未取代的或者用烷基、芳基、卤素或者其组合取代。所述 R^2 基团通常具有至多 30 个碳原子。在一些化合物中， R^2 基团具有至多 20 个碳原子、至多 10 个碳原子、至多 6 个碳原子或者至多 4 个碳原子。例如， R^2 可以是亚烷基、用芳基取代的亚烷基，或者亚烷基与亚芳基结合。在一些典型的化合物中，所述 R^2 基团是连接到亚烷基上的亚苯基，其中所述亚烷基具有 1-6 个碳原子。在其他典型的化合物中，所述 R^2 基团是未取代的或者用苯基或者烷基取代的具有 1-6 个碳原子的亚烷基。

所述全氟聚醚基团 R_f 可以是直链、支链、环状的或者其组合，可以是饱和的或者不饱和。所述全氟聚醚具有至少两个连接氧杂原子。典型的全氟聚醚包括但是不局限于具有选自如下全氟重复单元的那

些： $-(C_pF_{2p})-$ 、 $-(C_pF_{2p}O)-$ 、 $-(CF(Z))-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_pF_{2p}O)-$ 、 $-(C_pF_{2p}CF(Z)O)-$ 、 $-(CF_2CF(Z)O)-$ ，或者其组合。在这些重复单元中， p 通常是 1-10 的整数。在一些实施方式中， p 是 1-8、1-6、1-4 或者 1-3 的整数。所述 Z 基团可以是具有直链结构、支化结构、环状结构或者其组合的全氟烷基、全氟代醚基团、全氟聚醚或者全氟烷氧基。所述 Z 基团通常至多具有 12 个碳原子、至多 10 个碳原子、至多 8 个碳原子、至多 6 个碳原子、至多 4 个碳原子、至多 3 个碳原子、至多 2 个碳原子或者至多 1 个碳原子。在一些实施方式中，所述 Z 基团可以至多具有 4、至多 3、至多 2、至多 1 或者没有氧原子。在这些全氟聚醚结构中，不同重复单元可以在嵌段中结合或者无序排列以形成 R_f 基团。

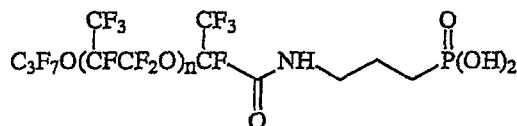
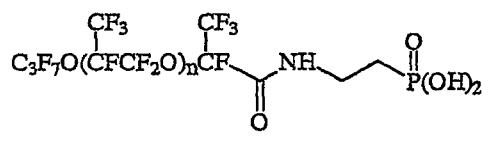
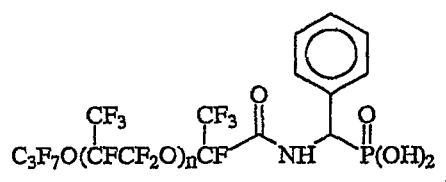
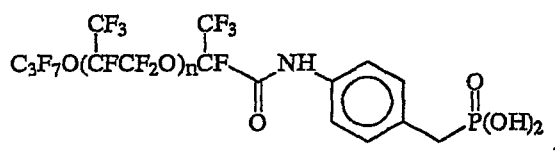
R_f 可以是一价(即在通式 I 中 Y 是 1)或者二价(即在通式 I 中 Y 是 2)。如果所述全氟聚醚基团 R_f 是一价，那么所述全氟聚醚基团 R_f 端基可以是 $(C_pF_{2p+1})-$ 、 $(C_pF_{2p+1}O)-$ ，例如其中 p 是 1-10、1-8、1-6、1-4 或者 1-3 的整数。一些典型的一价全氟聚醚基团 R_f 包括但是不局限于 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-$ 、 $C_3F_7O(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2-$ 和 $CF_3O(C_2F_4O)_nCF_2-$ ，其中 n 是 0-50、1-50、3-30、3-15 或者 3-10 的平均值。

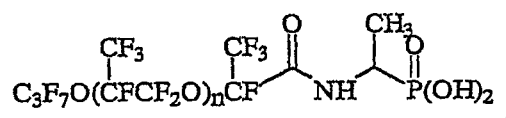
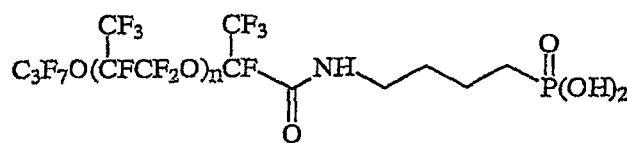
一些典型的一价全氟聚醚基团 R_f 包括但是不局限于，其中 q 是 0-50、1-50、3-30、3-15 或者 3-10 的平均值。

一些典型的二价全氟聚醚基团 R_f 包括但是不局限于 $-CF_2O(CF_2O)_q(C_2F_4O)_nCF_2-$ 、 $-CF_2O(C_2F_4O)_nCF_2-$ 、 $-(CF_2)_3O(C_4F_8O)_n(CF_2)_3-$ ，和 $-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_sOC_tF_{2t}O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-$ ，其中 q 具有 0-50、1-50、3-30、3-15 或者 3-10 的平均值； n 可以具有 0-50、3-30、3-15 或者 3-10 的平均值； s 可以具有 0-50、3-30、3-15 或者 3-10 的平均值； n 与 s 总和(即 $n+s$)可以具有 0-50 或者 4-40 的平均值； q 和 n 总和(即 $q+n$)可以大于 0； t 可以是 2-6 的整数。

通式 I 的刚合成的全氟聚醚酰胺连接的磷酸酯和其衍生物通常是具有不同全氟聚醚基团 R_f 的混合物(即,所述化合物不是作为单一的化合物合成,而是具有不同 R_f 基团的化合物的混合物。例如, q 、 n 与 s 的值可以变化,只要所述混合物的数均分子量至少为 400g/mole。适当的全氟聚醚酰胺连接的磷酸酯和其衍生物混合物通常的数均分子量为至少约 400、至少 800 或者至少约 1000g/mole。不同全氟聚醚酰胺连接的磷酸酯和其衍生物的混合物通常的分子量(数量平均)为 400-10000g/mole, 800-4000g/mole 或者 1000-3000g/mole。

通式 I 的化合物具体的例子包括:

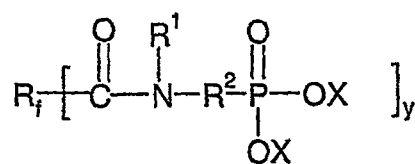




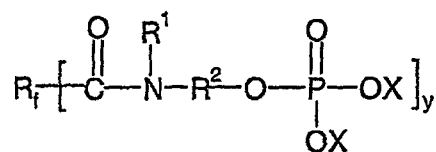
和其衍生物, 其中 n 的平均值为 0-50、1-50、3-30、3-15 或者 3-10。
适当的衍生物包括所述磷酸的盐和酯。

组合物

本发明提供一种组合物包括氢氟醚和通式 I、通式 II 或者其组合的化合物:



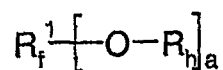
I



II

其中 R_f 是一价或者二价全氟聚醚基团; Y 等于 1 或者 2; 每一个 X 独立地是氢、烷基、环烷基、碱金属、铵、烷基或者环烷基取代的铵, 或者具有带正电的氮原子的五到七元杂环基团; R^1 是氢或者烷基; 和 R^2 包括二价基团, 选自亚烷基、亚芳基、杂亚烷基或者其组合, 任选的二价基团选自羰基、碳酸基、碳酸亚氨基、亚磺酰氨基或者其组合, 其中 R^2 是未取代的或者用烷基、芳基、卤素或者其组合取代。通式 II 的化合物是全氟聚醚酰胺连接的磷酸酯和其衍生物。

适当的例如具有通式 III:



III

其中 a 是 1-3 的整数; 基团 R_f^1 是全氟烷烃、全氟代醚或者全氟聚醚的一价、二价或者三价的部分; R_h 是烷基或者杂烷基。所述 R_f^1 基团可以具有直链结构、支化结构、环状结构或者其组合。同样, 所述 R_h 基团可以具有直链结构、支化结构、环状结构或者其组合。基团 R_f^1 中碳原子数量与基团 R_h 碳原子数量总和通常大于或等于 4。

当 a 等于 1, R_f^1 基团是一价, 当等于 2 是二价, 当等于 3 是三价。 R_f^1 基团通常包含至多 30 个碳原子、至多 20 个碳原子、至多 15 个碳原子、至多 12 个碳原子或者至多 8 个碳原子。所述 R_f^1 基团可以包括至少 1、至少 2、至少 3 或者至少 4 个碳原子。在一些应用场合, R_f^1 包括 4-9 个碳原子、4-8、4-7、5-7 或者 5-6 个碳原子。对于二价 R_f^1 基团, 基团中心可以在相同或者不同碳原子上。对于三价的 R_f^1 基团, 基团中心每一个可以在不同碳原子上, 或者两个所述基团中心可以在相同碳原子上。

在一些通式 III 的化合物中, 其中 a 等于 1, 所述基团 R_f^1 可以例如是: (1)2-约 15 个碳原子的直链或者支链全氟化烷基团, (2)5-约 15 个碳原子的含全氟环烷基的全氟烷基, 或者(3)3-约 12 个碳原子的全氟环烷基。环状结构可以任选用 1-4 个碳原子的全氟烷基取代。

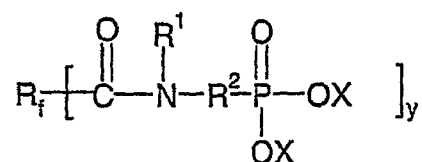
在一些通式 III 的化合物, 其中 a 等于 2, 所述基团 R_f^1 可以是: (1)直链或者支链全氟烷撑基, (2)2-15 个碳原子的全氟烷叉基, (3)含全氟环烷基或者全氟环亚烷基的 5-约 15 个碳原子的全氟烷撑基或者全氟烷叉基, 或者(4)3-约 12 个碳原子的全氟环烷撑基或者全氟环烷叉基。环状结构可以任选用 1-4 个碳原子的全氟烷基取代。

在一些通式 III 的化合物中, 当 a 等于 3 时, 基团 R_f^1 可以是(1)直链或者支链具有 2-约 15 个碳原子的全氟三价烷基, (2)含全氟环烷基或者全氟环亚烷基基团的约 6-15 个碳原子的基团, 或者(3)3-约 12 个碳原子的全氟环烷三价基。环状结构可以任选用 1-4 个碳原子的全氟烷基取代。

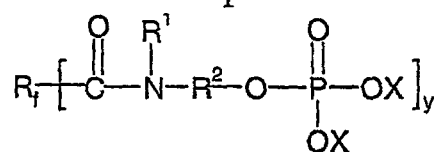
在通式 III 的化合物中, 每一个 R_h 基团可以独立地是烷基或者杂烷基。每一个可用作 R_h 的基团可以具有直链结构、支化结构、环状结构或者其组合。在一些实施方式中, 其中 R_h 是杂烷基, 所述杂烷基部分可以是醚基团或者聚醚基团。用作基团 R_h 的烷基或者杂烷基通常具有至多 20 个碳原子、至多 10 个碳原子或者至多 8 个碳原子。在一些通式 III 的化合物中, 所述 R_h 基团具有 1 到 8 个碳原子。例如, 所述通式 III 化合物的基团 R_h 可以是含环烷基的具有 4-约 8 个碳原子的烷基, 或者具有 3-约 8 个碳原子的环烷基。

属于通式 III 化合物范围的具体的典型氢氟醚包括但是不局限于甲基全氟代正丁基醚、甲基全氟代异丁基醚、乙基全氟代正丁基醚、乙基全氟代异丁基醚或者其组合。

本发明也提供一种组合物包括氟化硅烷和通式 I、通式 II 或者其组合的化合物:



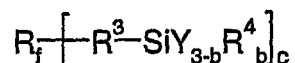
I



II

其中 R_f 是一价或者二价全氟聚醚基团；Y 等于 1 或者 2；每一个 X 独立地是氢、烷基、环烷基、碱金属、铵、烷基或者环烷基取代的铵，或者具有带正电的氮原子的五到七元杂环基团； R^1 是氢或者烷基；和 R^2 包括二价基团，选自亚烷基、亚芳基、杂亚烷基或者其组合，任选的二价基团选自羰基、碳酰氧基、碳酰亚氨基、亚磺酰氨基或者其组合，其中 R^2 是未取代的或者用烷基、芳基、卤素或者其组合取代。所述基团 R_f 、 R^1 、 R^2 和 X 另外在上面描述。

适当的氟化硅烷包括通式 IV 的化合物：



IV

其中 R_f 是一价或者二价全氟聚醚基团；c 是 1-2 的整数；b 是 0 或者 1 的整数； R^3 选自亚烷基、亚芳基、杂亚烷基、羰基、碳酰氧基、碳酰亚氨基、亚磺酰胺基或者其组合，可以是未取代的或者用烷基、芳基、卤素或者其组合取代； R^4 是烷基；Y 选自烷氧基或者酰氧基。

R_f 具有如以上通式 I 相同的定义。

在通式 IV 中的 R^3 基团选自亚烷基、亚芳基、杂亚烷基、羰基、碳酰氧基、碳酰亚氨基、亚磺酰胺基或者其组合，可以是未取代的或者用烷基、芳基或者卤素基团取代。在一些实施方式中， R^3 是亚烷基、用芳基取代的亚烷基，或者亚烷基与亚芳基结合。所述 R^3 基团通常具有至多 30 个碳原子。例如， R^3 基团可以具有 2-20 个碳原子、2-16 个碳原子或者 3-10 个碳原子。在一些典型的氟化硅烷中， R^3 基团是 $-C(O)NH(CH_2)_3-$ 或 $-CH_2O(CH_2)_3-$ 。

在通式 IV 中的 R^4 是烷基。例如， R^4 是具有至多 10 个碳原子、至多 6 个碳原子或者至多 4 个碳原子的烷基。在一些例子中， R^4 基团是 C_1 - C_4 烷基。

在通式 IV 中的 Y 基团选自烷氧基或者酰氧基。适当的烷氧基通常具有至多 10、至多 6、或者至多 4 个碳原子。

在一些例子中，Y 是 C_1 - C_4 烷氧基。在具体的实施例中，b 等于 0，Y 是 1-4 个碳原子的烷氧基。适当的酰氧基包括通式为 $-OC(O)R$ 的那些，其中 R^5 是烷基。在一些化合物中， R^5 是 C_1 - C_4 烷基。

适当的通式 IV 的氟化硅烷通常的数均分子量为至少约 400 或者至少约 1000。使用标准技术合成通式 IV 的化合物。例如，市场上可买到的或者容易合成的全氟聚醚酯可以与官能化的烷氧基硅烷，比如 3-氨基丙基烷氧基硅烷结合在一起，如描述在 US3,810,874(见列 7，行 41-列 8,行 49)。

氟化硅烷例子包括但是不局限于以下结构：
 $QCF_2O(CF_2O)_q(C_2F_4O)_nCF_2Q$, $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)Q$,
 $QCF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_sOCF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)Q$,
 $QCF_2O(C_2F_4O)_nCF_2Q$, $CF_3O(C_2F_4O)_nCF_2Q$, 和 $Q(CF_2)_3O(C_4F_8O)_n(CF_2)_3Q$,
 其中 q 的平均值为 0-50、1-50、3-30、3-15 或者 3-10; n 的平均值为 0-50、3-30、3-15 或者 3-10; s 的平均值为 0-50、1-50、3-30 或者 3-10; 总和(n+s)的平均值为 0-50 或者 4-40; 总和(q+n)大于 0; t 是 2-6 的整数。
 Q 是 $-R^3-SiY_{3-b}R^4_b$, 如在通式 IV 中的定义，或者当 c 等于 1 时为非含硅烷的端基。所述非含硅烷端基可以是 $((C_pF_{2p+1})-$, $(X'C_pF_{2p}O)-$, 或 $(C_pF_{2p+1}O)-$, 其中 X 是 H、氯或者溴), 条件是每个分子中至少一个 Q 基团是硅烷。

在其他氟化硅烷中， R^3 基团包括氮。在一些实施方式中，每个分子至少一个 Q 基团是 $-C(O)NH(CH_2)_3Si(OR)_3$ (其中 R 是甲基、乙基或者其混合物), 和其他 Q 基团，如果不是硅烷，是 OCF_3 或者 OC_3F_7 。

制品和方法

本发明另外的方面提供一种制品，包括基材和附着于所述基材表面上的通式 I 的化合物。通式 I 的化合物与上面描述的相同。

本发明又一个方面提供一种制造制品的方法，包括将涂料组合物施加到基材表面。在一个实施方式中，所述涂料组合物包括通式 I 的化合物。在第二实施方式中，所述涂料组合物包括选自氢氟醚、氟化硅烷或者其组合的第一组份，和选自通式 I 化合物、通式 II 化合物或者其组合的第二组份。通式 I 和通式 II 的化合物与上面描述的相同。

在一些应用场合，通式 I、通式 II 或者其组合的化合物可以在基材上形成自组装的单层。在一些应用场合，通式 I、通式 II 或者其组合的化合物可以在含金属基材上形成自组装的单层。所述含金属层可以包括金属、金属氧化物或者其组合。典型的含金属基材可以包括金、铂、铬、铝、铜、银、钛、钽、锆、锡、镍、钨锡或者其组合。这些化合物还可以在玻璃和石英上形成自组装单层，但是通常更容易粘合到含金属基材比如金属氧化物上。自组装单层通常很薄，约为 10 纳米或更少，通常不显著改变所述基材的光学或者表面结构特性。在许多的实施方式中，所述自组装层的厚度为约 1 纳米-约 10 纳米。在至少一些实施方式中，所述层大约 6 纳米厚。

包括通式 I、通式 II 或者其组合的化合物的涂层可以施加到基材表面以提供低能量的表面。本发明另外的方面提供一种减少粘合到基材上污染物的方法，包括将涂料组合物施加到所述基材表面。在一个实施方式中，所述涂料组合物包括通式 I 的化合物。在第二实施方式中，所述涂料组合物包括选自氢氟醚、氟化硅烷或者其组合的第一组份，和选自通式 I 化合物、通式 II 化合物或者其组合的第二组份。通式 I 和通式 II 的化合物与上面描述的相同。

在一个制造制品实施方式中，所述基材是光掩模。在光掩模表面

上的通式 I、通式 II 或者其组合的涂层可以抑制污垢及其他粒子粘著到所述光掩模表面。在光刻工艺期间所述涂层可以减少成像缺陷的发生，比如用于制造挠性电路的那些。防止粒子粘着到所述光掩模的能力可以得到更大的细微间距挠性电路的生产量。

挠性电路的制造涉及形成紧密接触的几个介电的和导电的材料层。这些层的至少一个可以通过有选择地引入材料或者移出材料而形成图案。形成图案的层可用于在介电薄膜比如窗、通孔等上形成电路轮廓或者特征。所述图样可以通过光刻工艺产生。所述希望的图样成象通过紫外线光线照射透过具有所述希望图样的光掩模而在适当的与要形成图案的层接触的受体材料，例如光致抗蚀剂上形成。

光掩模包括紫外线透明基材比如玻璃、石英，或者具有形成图案的紫外线不透明材料的同类材料比如铬、氧化铬，或者所述紫外线透明的基材表面上的同类的材料。

在一个将涂层施加到光掩模上的方法中，包括在适当溶剂(例如氢氟醚)中稀释的通式 I、通式 II 或者其组合的化合物的涂料组合物层通过常规的涂膜法比如喷涂、旋涂、浸渍涂敷等等施加到光掩模表面。氟化硅烷也可以包括在施加涂层中。所述涂层然后空气干燥以除去溶剂，随后在烘箱中烘焙，通常在约 100℃-约 150℃的温度下烘焙约 30 分钟以除去任何剩余溶剂，并诱导全氟聚醚硅烷交联，增强涂层与所述光掩模表面的结合。

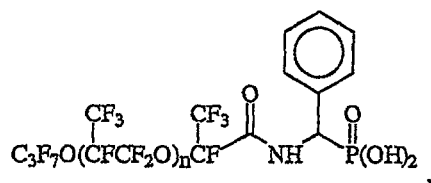
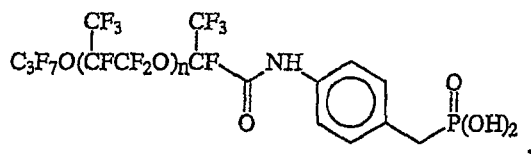
这些涂敷的光掩模可以用于光刻工艺，比如用于挠性电路的制模金属和介质层的那些。在光刻工艺中，所述光掩模有图案的一面与紫外线受体材料接触。当紫外线朝向形成图案的光掩模透射时，光线通过所述透明的区域，但是被不透明区域反射，因此使紫外线受体材料选择的部分曝光。在曝光以后，所述光掩模从紫外线受体材料表面掀起，优选紫外线受体材料或者其他杂质与所述光掩模没有任何粘贴。

所述紫外线受体材料通常是光致抗蚀剂。例如，将光致抗蚀剂材料层施加在要形成图案的挠性电路层表面上。所述通过光掩模的紫外线被光致抗蚀剂吸收。所述光线或者使部分光致抗蚀剂暴露部分经历交联反应，象在负性光致抗蚀剂场合下，或者在所述裸露面引起聚合降解反应使聚合物结构破裂，正性光致抗蚀剂通常就是这样。通过适当的溶剂然后除去希望部分的光致抗蚀剂。所述挠性电路然后通过常规方法加工，比如在 US5,227,008；6,177,357；或者 6,403,211 中描述的那些。例如，所述暴露的置于下面的区域可以在消去加工或者介电图案化情况下被蚀刻掉，或者在添加加工情况下加入材料。

图 1 是简单光刻法设备 100 的横断面视图。所述光刻法设备 100 包括至少一个光掩模 110，包含至少单层光致抗蚀剂 120 和基层 140 的层状电路基片。基层 140 由聚合物(通常聚酰亚胺)层 142 和金属(通常铜)层 144 组成。光掩模 110 包括通常是玻璃或者石英的透明材料 112，其中不透明材料涂敷的区域 114，通常是具有氧化物表面的铬，以本领域普通技术人员众所周知的方式散布在透明材料 112 的表面上。低表面能材料比如通式 I、II 或者其组合的化合物的层 118 可以施加到透明材料 112(包括不透明材料 114)的表面 116 上。

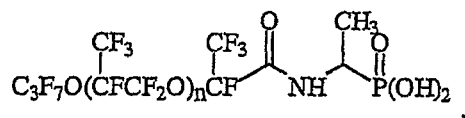
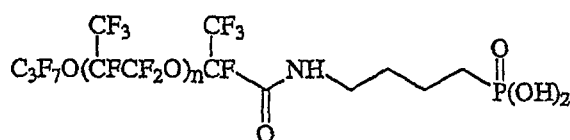
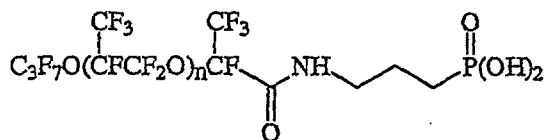
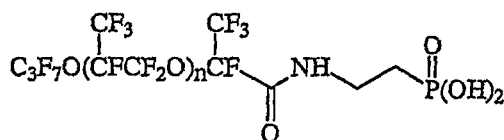
通式 I 和通式 II 的化合物通常的分子量为 400-5000，更优选 1000-3000。

可以作为层施加到光掩模的通式 I 典型的化合物包括但是不局限于如下化合物，比如：



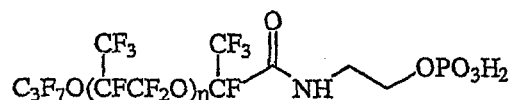
或者其衍生物，其中 n 的平均值为 3-30、3-15 或者 3-10。

其他典型的通式 I 的化合物包括但是不局限于如下化合物，比如：



或者其衍生物，其中 n 的平均值为 3-30、3-15 或者 3-10。

可以作为层施加到光掩模的通式 I 典型的化合物包括但是不局限于如下化合物，比如：

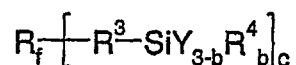


或者其衍生物，其中 n 的平均值为 3-30、3-15 或者 3-10。

在至少一个实施方式中，通式 I、II 或者其组合的化合物在透明的或者不透明光掩模表面上形成自组装单层。自组装单层特别可能在含金属材料比如金、铂、铬、铝、铜、铟、锡、银、钛、锆和镍上形成。所述含金属材料可以是金属、金属氧化物或者其组合。所述自组装单层还可以在玻璃和石英上形成，但是更容易地粘合到金属氧化物上。自组装单层通常没有显著改变初始基材的光学或者表面结构特性。在最优选的实施方式中，通式 I、II 或者其组合的化合物形成约 1 纳米-约 10 纳米厚的层。在至少一个实施方式中，所述层大约 6 纳米厚。

尽管通式 I、II 或者其组合的化合物可以附着于，除紫外线不透光材料比如氧化铬之外，紫外线透过材料比如玻璃上，但氟化硅烷通常可以更好地附着于玻璃上。因此，通式 I、II 或者其组合的化合物可以单独使用或者与氟化硅烷一起使用。

适当的氟化硅烷包括通式 IV 的化合物：



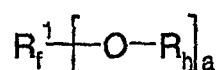
IV

其中 R_f 是一价或者二价全氟聚醚基团； c 是 1-2 的整数； b 是 0 或者 1 的整数； R^3 基团选自亚烷基、亚芳基、杂亚烷基、羰基、碳酰氧基、碳酰亚氨基、亚磺酰胺基或者其组合，可以是未取代的或者用烷基、芳基或者卤素或者其组合基团取代； R^4 是烷基； Y 选自烷氧基或者酰氧基。

包括通式 I、II 或者组合的化合物的组合物可以几种常规的方法比如旋涂、喷涂、浸渍或者气相沉积的任何一种进行施加。通式 I、II 或者其组合的化合物通常溶解(或者可分散)在氢氟醚中, 比如 3M NovezTMEngineered Fluid HFE-7100(C₄F₉OCH₃)中, 这是两种不可分离的具有基本上相同性质的异构体的混合物; 或者其他有机溶剂比如异丙醇中。该溶解性可以通过喷雾或者旋涂从溶液中施加过量物料得到均匀的薄膜。然后加热所述基材以加速形成单层, 所述过量物料可以被清洗去或者擦掉, 留下单层的薄膜。

用于施加涂料组合物的溶剂通常包括基本上惰性(即, 基本上不和通式 I、II 或者其组合的化合物及氟化硅烷起反应)、质子惰性的和能够分散或者溶解这些材料的那些。在一些实施方式中, 所述溶剂基本上完全溶解通式 I、II 或者其组合的化合物和氟化硅烷。适当的溶剂例子包括但是不局限于氟化烃, 特别是氟取代的烷烃、醚, 特别是烷基全氟烷基醚、氢氟氯烷烃和醚。可以使用这样的溶剂的混合物。

在一些应用场合, 所述溶剂是氢氟醚。适当的氢氟醚由以下通式 III 表示:



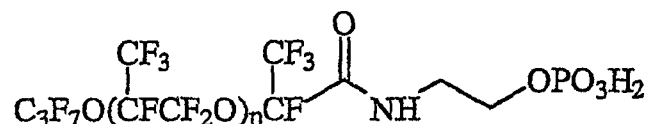
III

其中 a 是 1-3 的整数, R_f¹ 是直链、支链、环状的或者其组合的全氟烷烃、全氟代醚或者全氟聚醚的一价、二价或者三价基; R_h 是直链、支链、环状的或者其组合的烷基或者杂烷基。例如, 所述氢氟醚可以是甲基全氟丁基醚或者乙基全氟丁基醚。

实施例

实施例 1

按照公开在 J. Fluorine Chem., 95, 51 (1999)中的步骤制备以下通式的磷酸酯化合物:



通过用过量的 2-氨基乙醇处理 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ (通过对应酰基氟与过量甲醇反应制备) 制备醇 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 。焦磷酸 (25.5g, 0.14 摩尔, Aldrich) 被放入装备有塔顶搅拌器、水冷凝器和热电偶的 250ml 圆底烧瓶中。将酸加热到 60°C, 在该点它是粘性液体。向该液体几次加入 2ml 份额的 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{OH}$, ($M_N = 1220$, 50g, 0.041mole, n 等于 3-10)。该加入是略微放热的。

在加入完成以后, 所述反应混合物在 60°C 滞留 2 小时。加入醋酸异丙酯 (35ml), 然后所述得到的溶液与 150ml 2% HCl 水溶液一起搅拌 4 小时。然后分离下部含有含氟化合物的相并溶解在约 300ml 甲基叔丁基醚 (MTBE) 中, 然后所述醚溶液用等体积的 2N HCl 溶液洗涤两次。分离甲基叔丁基醚溶液, 经硫酸镁干燥、过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。得到的产品的红外光谱显示出在 1709 厘米⁻¹ 强羰基伸缩。质子和磷-31 核磁共振分析显示出所述产品是约 75% 希望的氟化磷酸酯和 25% 未反应的起始酰胺醇。

氟化磷酸酯产品的一部分在 HFE-7100 (甲基全氟丁基醚) 中稀释到 0.25wt%, 并震荡得到透明溶液。涂敷铝和铬的硅圆片的四分之一晶片 (100 毫米直径, 从 WaferNet, San Jose, CA 得到) 通过在内置的 UV/臭氧室中曝光 5 分钟进行清洁, 立即用上述溶液处理。一个铝片在室

温下浸于溶液中 1 小时，然后在 HFE 7100 中清洗 1 分钟，放置在空气中干燥。通过旋涂所述溶液(500rpm/5 秒，然后 2000rpm/15 秒)处理一个铝和一个铬片，然后在真空电炉上在 150℃下加热涂敷晶片 3 分钟，在 HFE 7100 中清洗并放置在空气中干燥。

晶片进行水和十六烷接触角的测量。使用经 Millipore Corporation (Billerica, MA)的过滤装置过滤,刚得到的试剂等级十六烷(Aldrich)和去离子水，在从 AST Products (Billerica, MA)以产品号码 VCA-2500XE 可得到的影像接触角分析器上进行测量。报道的值是在两面上至少 3 滴测量的测量结果的平均值，显示于表 1 中。对于静态测定滴的体积是 5 μ L，对于前进和后退为 1-3 μ L。对于十六烷，仅报道了前进和后退接触角，因为发现静态和前进值几乎相等。

表 1-水和十六烷在涂敷金属硅片上的接触角

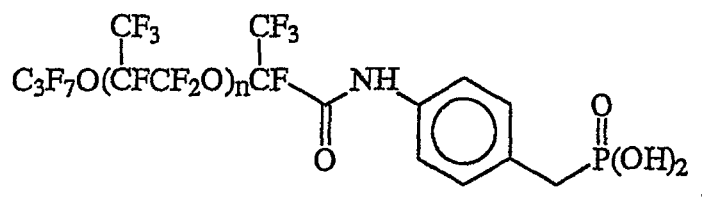
基材	施加条件 ^a	液体	接触角(°)		
			静态	前进	后退
铝	1hr/RT	水	120	124	115
	“	十六烷	---	76	64
	SC/H/R	水	117	126	112
铬	“	十六烷	---	79	61
	SC/H/R	水	135	143	112
	“	十六烷	---	87	50

a1hr/RT=在室温下浸渍 1hr；SC/H/R=旋转涂敷，在 150℃加热/3 分钟，清洗。

上述数据显示所述磷酸酯化合物使两种金属表面高度疏水和疏油。

实施例 2

为使得以下通式的化合物:

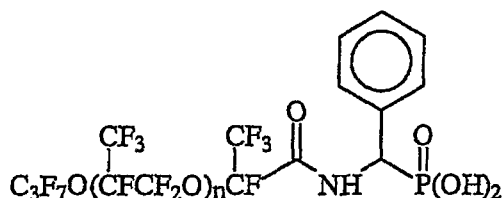


二乙基(4-氨基苯甲基)膦酸酯(10g, 0.041 摩尔, Aldrich), 三乙胺(4.15g, 0.041 摩尔)和甲基叔丁基醚(100ml)在装备有塔顶搅拌器和水冷凝器氮气氛围下的 250ml 圆底烧瓶中化合。向该混合物中在约 1.5 小时内逐滴地加入 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COF}$, ($M_w = 1017$, 41.8g, 0.041mole, 如描述在 US3,274,244 中, 通过在二甘醇二甲醚溶剂中氟化铯引发低聚六氟环氧丙烷, 并蒸馏去除低沸点组分而制备)。接近加入结束时所述溶液变成几乎是均一的。在环境温度搅拌 16 小时以后, 用另外的甲基叔丁基醚稀释, 用约 5%碳酸氢钠水溶液洗涤, 然后用 2N HCl 洗涤一次。经硫酸镁干燥之后, 通过旋转蒸发除去溶剂。在得到的产品红外光谱中可见 1721.5 厘米^{-1} 的酰胺羰基振动。

在没有进一步纯化的情况下, 所述膦酸酯溶解在二乙醚中, 一次性加入溴化三甲基硅烷(17.6g, 0.115 摩尔, Aldrich)。所述溶液在环境温度下搅拌 24 小时, 加入另外的 10g 硅烷。在几个小时以后, 加入无水甲醇以分解未反应的硅烷以及甲硅烷基酯。从得到的均一溶液中除去所述溶剂, 用无水甲醇以类似的方式处理残余物二次以上。通过旋转蒸发体积减小之后最后的甲醇溶液倒入水中, 过滤固体膦酸并空气干燥。通过质子、磷-31 和碳-13 核磁共振分析证实所述结构。

实施例 3

为得到以下通式的化合物:



二乙基(α -氨基苯甲基)磷酸酯盐酸化物(10.5g, 0.037 摩尔, Aldrich), 三乙胺(7.58g, 0.075 摩尔)和甲基叔丁基醚(100ml)在装备有磁性搅拌器和水冷凝器的 250ml 圆底烧瓶中化合。 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COF}$, ($M_w = 1017.35$ g, 0.034 摩尔)以一份加入, 得到的混合物在环境温度下搅拌 16 小时。在反应期结束时通过红外分析没有观察到残余酰基氟。加入水, 分离下部的含有含氟化合物的相, 用稀释 HCl 洗涤 2 次以上以除去任何残余的三乙胺盐以及未反应的磷酸酯原材料。通过旋转蒸发除去所述溶剂, 然后用溴化三甲基硅烷(21g, 0.14 摩尔)处理。在这种情况下, 加入少量二乙醚, 所述溶液回流 6 小时, 然后在环境温度下搅拌另外的 18 小时。

按照在实施例 2 上面描述的逐步形成组合物。然而发现该步骤不足以完全水解所述二乙基磷酸酯。所述部分水解混合物(20.2g)然后用另外的 20g 溴化三甲基硅烷处理, 加热回流(约 $^{\circ}\text{C}$)18 小时。如实施例 2 描述通过加入几个份额的甲醇去除所述甲硅烷基酯, 尽管最终产品没有从水中沉淀。产品的红外光谱在 1712 厘米^{-1} 处显示出羰基波峰。通过质子、氟-19 和碳-13 核磁共振分析证实所述结构。

实施例 4

在实施例 3 和实施例 1 中制备的材料每一种在 HFE 7100 中稀释到 0.1wt% 震荡得到透明溶液。在实施例 2 中制备的物料不能容易地直接溶解进入 HFE 7100 中, 因此它首先在异丙醇中稀释到 5wt%, 震荡溶

解所述固体。通过 0.45 μ m 过滤盒过滤该溶液以除去少量不溶解的物料。得到的透明溶液(重量分析法测量的 4.97wt%固体)用 49g HFE-7100 稀释(1g)以制备 0.1wt%的溶液,所述的溶液是透明的,对于在室温下至少几个星期形成沉淀而言是存储稳定的。

涂敷铝和铬的硅圆片的四个四分之一晶片的每一个(100 毫米直径,从 WaferNet, San Jose, CA 得到)通过在内置的 UV/臭氧室中曝光 5 分钟进行清洁,立即用上述溶液处理。通过移液管将 2ml 涂层溶液施加到晶片进行处理,同时它以 2000 转数/分自旋。所述晶片然后在真空电炉 150℃下加热 3 分钟,放置到冷却,然后在 HFE-7100 中清洗 1 分钟,在空气中放置干燥。使用在实施例 1 描述的过程和设备测量水接触角。结果列于表 2 中。

表 2-在铝和铬基材上涂层的水接触角

化合物	基材	静态 CA(°)	前进 CA(°)	后退 CA(°)
实施例 2	铝	120	123	114
	铬	133	140	110
实施例 3	铝	122	125	105
	铬	130	140	113
实施例 4	铝	122	126	117
	铬	132	139	111

实施例 5

在实施例 2 和 3 中制备的样品材料每一个在异丙醇中稀释到 0.2wt%,震荡得到透明溶液。涂敷铝的硅圆片的四个四分之一晶片(quarter-wafer)(100 毫米直径,从 WaferNet, San Jose, CA 得到)通过在内置的 UV/臭氧室中曝光 5 分钟进行清洁,立即用上述溶液处理。用每一种溶液处理二片,一个是在室温下浸渍 1 小时,随后在异丙醇中漂洗 1 分钟,另一个旋涂(500 转数/分/秒,然后 2000 转数/分/15 秒),随后在 150℃在真空电炉中加热 3 分钟,然后在异丙醇中漂洗 1 分钟。

所述涂敷的晶片在氮气氛下鼓风干燥，然后使用在实施例 1 中描述的过程和设备进行水接触角的测量。结果列于表 3 中。

表 3-在铝涂敷硅片上的水接触角

化合物	施加条件 ^a	静态 CA(°)	前进 CA(°)	后退 CA(°)
实施例 2	1hr/RT	115	124	92
	SC/H/R	111	123	92
实施例 3	1hr/RT	103	112	57
	SC/H/R	99	114	65

a1hr/RT=在室温下浸渍 1hr；SC/H/R=旋转涂敷，在 150℃加热/3 分钟，清洗。

从这些数据与实施例 1 结果的对比显示出使用 HFE 7100 作为溶剂得到具有更大接触角的涂层。

尽管参考具体的附图和实施方式已经描述了本发明，但本领域普通技术人员会意识到在不背离本发明精神和范围的前提下可以有形式和细节的变化。

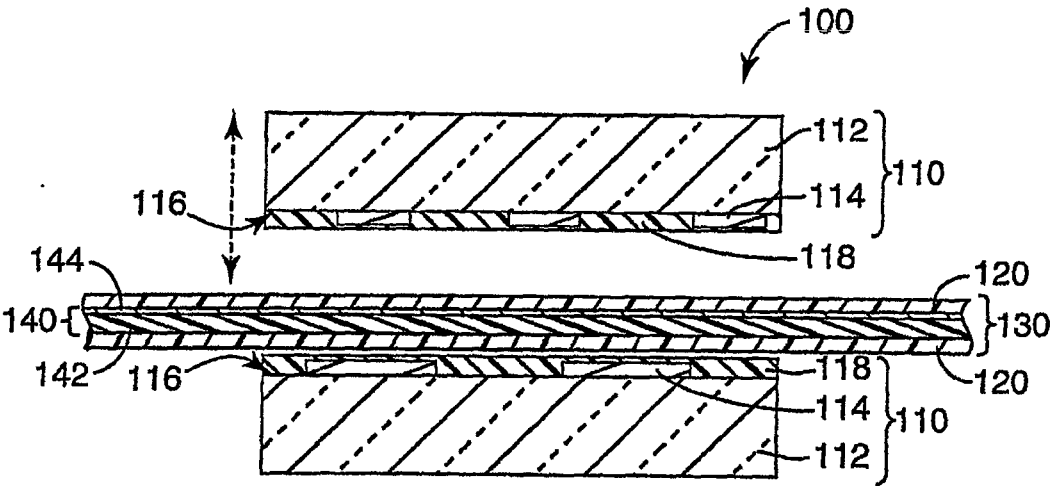


图1