



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102754028 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 03

(21) 申请号 201180008124. 9

B05C 5/00(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 02. 01

B41J 2/05(2006. 01)

C09K 3/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

2010-024681 2010. 02. 05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 08. 02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/000549 2011. 02. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/096195 EN 2011. 08. 11

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都大田区下丸子 3 丁目 30 番
2 号

(72) 发明人 高桥表 池龟健 下村雅子

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所
11398

代理人 魏启学

(51) Int. Cl.

G03F 7/004(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1195356 A, 1998. 10. 07, 说明书第 23 页
第 15 行 - 第 27 页第 7 行.CN 1195356 A, 1998. 10. 07, 说明书第 23 页
第 15 行 - 第 27 页第 7 行.CN 101334588 A, 2008. 12. 31, 说明书第 2 页
第 13-14 行, 第 31 页第 2-4 行.US 2008/0292993 A1, 2008. 11. 27, 说明书第
0018-0019, 0060 段, 附图 1.JP 特开 2009-269849 A, 2009. 11. 19, 说明
书第 0187-0242 段.

CN 1637052 A, 2005. 07. 13, 全文.

JP 特开平 10-212286 A, 1998. 08. 11, 全文.

审查员 王小燕

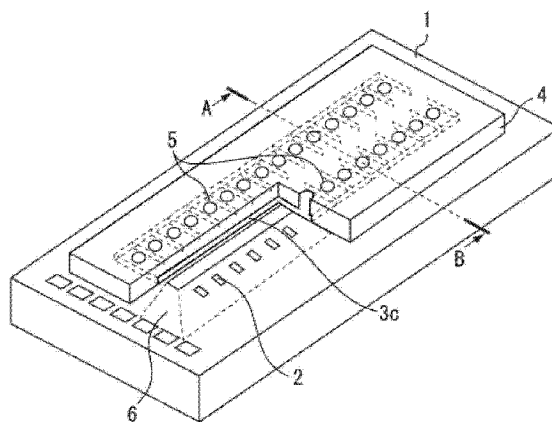
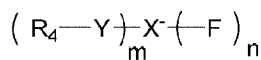
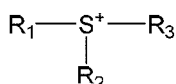
权利要求书3页 说明书16页 附图4页

(54) 发明名称

感光性树脂组合物、结构体的生产方法和液
体排出头

(57) 摘要

一种感光性树脂组合物, 其包括 (a) 在酸的存在下可聚合的化合物; 和 (b) 包括具有由下式 (b1) 表示的阳离子部分结构和由下式 (b2) 表示的阴离子部分结构的鎓盐的光酸产生剂, 其中组分 (b) 吸收由所述感光性树脂组合物吸收的波长 365nm 的光中的 50% 以上,



1. 一种感光性树脂组合物,其由以下组分组成:

(a) 在酸的存在下可聚合的化合物,

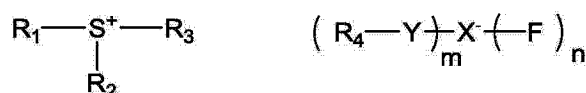
(b) 包括具有由下式 (b1) 表示的阳离子部分结构和由下式 (b2) 表示的阴离子部分结构的鎧盐的光酸产生剂,

(c) 在曝光后能够使由所述组分 (b) 产生的酸失活的化合物,

(d) 在其分子中包含两个或多个苯环或者稠环的低分子量化合物,和
任选地敏化剂,

其中组分 (b) 吸收由所述感光性树脂组合物吸收的波长 365nm 的光中的至少 50%,

[化学式 1]



(b1)

(b2)

其中 R_1 至 R_3 各自独立地表示 1-30 个碳原子的有机基团; R_1 至 R_3 表示包含至少两个氧原子和包括选自噻吨酮骨架、9, 10- 二烷氧基蒽骨架或蒽醌骨架的至少一个有机基团的结构; X 选自碳原子、氮原子、磷原子、硼原子和锑原子; Y 为选自 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 和 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 的至少一个, 或者 X 和 R_4 彼此直接键合; R_4 表示 1-30 个碳原子的烃基, 条件是当 Y 表示 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 或单键时, 由 R_4 表示的烃基具有至少一个氟原子; 和当 X 表示碳原子时, m 和 n 表示满足 $m+n=3$ 和 $n=0-2$ 的整数, 当 X 表示氮原子时, m 和 n 表示满足 $m+n=2$ 和 $n=0-1$ 的整数, 当 X 表示磷或锑原子时, m 和 n 表示满足 $m+n=6$ 和 $n=0-6$ 的整数, 或者当 X 表示硼原子时, m 和 n 表示满足 $m+n=4$ 和 $n=0-3$ 的整数,

其中组分 (d) 的分子量在 100 至 1, 100 的范围内。

2. 根据权利要求 1 所述的感光性树脂组合物, 其中所述组分 (b) 中的 X 表示磷原子。

3. 根据权利要求 2 所述的感光性树脂组合物, 其中由 R_1 至 R_3 表示的所述组分 (b) 的结构包括至少两个噻吨酮骨架, Y 表示单键, R_4 表示 CF_3 或 C_2F_5 , 和 m 为至少 3。

4. 一种结构体的生产方法, 所述方法依次包括:

提供设置有助于形成结构体的感光性树脂组合物的层的基板, 所述感光性树脂组合物由以下组分组成:

(a) 在酸的存在下可聚合的化合物,

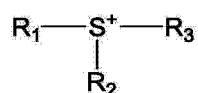
(b) 包括具有由下式 (b1) 表示的阳离子部分结构和由下式 (b2) 表示的阴离子部分结构的鎧盐的光酸产生剂,

(c) 在曝光后能够使由所述组分 (b) 产生的酸失活的化合物,

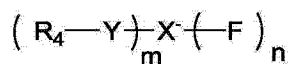
(d) 在其分子中包含两个或多个苯环或者稠环的低分子量化合物, 和
任选地敏化剂,

其中组分 (b) 吸收由所述感光性树脂组合物吸收的波长 365nm 的光中的至少 50%,

[化学式 2]



(b1)



(b2)

其中 R_1 至 R_3 各自独立地表示 1-30 个碳原子的有机基团 ; R_1 至 R_3 表示包含至少两个氧原子和包括选自噻吨酮骨架、9, 10- 二烷氧基蒽骨架或蒽醌骨架的至少一个有机基团的结构 ; X 选自碳原子、氮原子、磷原子、硼原子和铟原子 ; Y 为选自 $-S(=O)_2-$ 、 $-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-C(=O)-$ 、 $-CF_2-C(=O)-O-$ 和 $-CF_2-O-C(=O)-$ 的至少一个, 或者 X 和 R_4 彼此直接键合 ; R_4 表示 1-30 个碳原子的烃基, 条件是当 Y 表示 $-S(=O)_2-$ 或单键时, 由 R_4 表示的烃基具有至少一个氟原子 ; 和当 X 表示碳原子时, m 和 n 表示满足 $m+n=3$ 和 $n=0-2$ 的整数, 当 X 表示氮原子时, m 和 n 表示满足 $m+n=2$ 和 $n=0-1$ 的整数, 当 X 表示磷或铟原子时, m 和 n 表示满足 $m+n=6$ 和 $n=0-6$ 的整数, 或者当 X 表示硼原子时, m 和 n 表示满足 $m+n=4$ 和 $n=0-3$ 的整数 ;

将所述层曝光, 接着固化所述曝光的部分和去除未固化的部分 ; 和

将所述固化的部分在至少 140 摄氏度的温度下加热从而形成结构体,

其中组分 (d) 的分子量在 100 至 1, 100 的范围内。

5. 一种液体排出头, 其包括 :

具有为排出液体而配置的排出口的排出口构件,

其中所述排出口构件由感光性树脂组合物的固化产物制成, 所述感光性树脂组合物由以下组分组成 :

(a) 在酸的存在下可聚合的化合物 ; 和

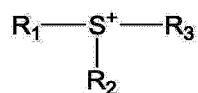
(b) 包括具有由下式 (b1) 表示的阳离子部分结构和由下式 (b2) 表示的阴离子部分结构的鎇盐的光酸产生剂,

(c) 在曝光后能够使由所述组分 (b) 产生的酸失活的化合物,

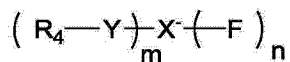
(d) 在其分子中包含两个或多个苯环或者稠环的低分子量化合物, 和
任选地敏化剂,

其中组分 (b) 吸收由所述感光性树脂组合物吸收的波长 365nm 的光中的至少 50%,

[化学式 3]



(b1)



(b2)

其中 R_1 至 R_3 各自独立地表示 1-30 个碳原子的有机基团 ; R_1 至 R_3 表示包含至少两个氧原子和包括选自噻吨酮骨架、9, 10- 二烷氧基蒽骨架或蒽醌骨架的至少一个有机基团的结构 ; X 选自碳原子、氮原子、磷原子、硼原子和铟原子 ; Y 为选自 $-S(=O)_2-$ 、 $-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-C(=O)-$ 、 $-CF_2-C(=O)-O-$ 和 $-CF_2-O-C(=O)-$ 的至少一个, 或者 X 和 R_4 彼此直接键合 ; R_4 表示 1-30 个碳原子的烃基, 条件是当 Y 表示 $-S(=O)_2-$ 或单键时, 由 R_4 表示的烃基具有至少一个氟原子 ; 和当 X 表示碳原子时, m 和 n 表示满足 $m+n=3$ 和 $n=0-2$ 的整数, 当 X 表示氮原子时, m 和 n 表示满足 $m+n=2$ 和 $n=0-1$ 的整数, 当 X 表示磷或

铈原子时, m 和 n 表示满足 $m+n = 6$ 和 $n = 0-6$ 的整数, 或者当 X 表示硼原子时, m 和 n 表示满足 $m+n = 4$ 和 $n = 0-3$ 的整数,

其中组分 (d) 的分子量在 100 至 1,100 的范围内。

感光性树脂组合物、结构体的生产方法和液体排出头

技术领域

[0001] 本发明涉及感光性树脂组合物、结构体的生产方法和液体排出头。

背景技术

[0002] 已知的微细加工技术包括光刻技术,所述光刻技术包含将负型感光性树脂进行曝光和显影从而形成图案化结构体,该技术广泛用于诸如半导体集成电路生产用途、半导体曝光用掩模生产用途和各种微机电系统 (MEMS) 的生产用途的应用中。在 MEMS 生产用途的一个实例中,将该技术用于液体排出头喷嘴的生产。具有 i 线光源的步进器 (stepper) 广泛地用作曝光装置,在该技术领域中,近年来已经要求更复杂和高精细形状的结构体的生产,因此,已经要求对来自光源的光显示高感光性和高成型精度的负型感光性树脂。

[0003] 作为该负型感光性树脂的实例,日本专利申请特开 2008-256980 讨论了包含多官能环氧树脂和阳离子聚合引发剂的感光性树脂组合物。

[0004] 美国专利 6,155,673 讨论了具有喷嘴的液体排出装置的结构实例,所述结构中使得通过加热发热电阻器而产生的气泡与外部空气连通从而可以排出墨滴。

[0005] 然而,上述组合物由于以下原因在一些情况下不具有令人满意的性能。例如,当使用该负型感光性树脂组合物和 i 线光源形成复杂的结构如液体排出装置用锥形排出口时,会形成不期望的形状如部分圆形的边缘 (partially-rounded edge)。

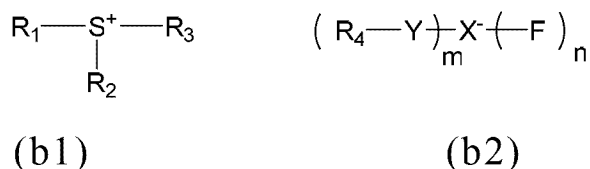
发明内容

[0006] 本发明涉及一种感光性树脂组合物,用所述感光性树脂组合物使用 i 线光刻法能够形成具有高感光度和高成型精度的结构体。

[0007] 根据本发明的方面,提供一种感光性树脂组合物,其包括:(a) 在酸的存在下可聚合的化合物;和 (b) 包括具有由下式 (b1) 表示的阳离子部分结构和由下式 (b2) 表示的阴离子部分结构的鎧盐的光酸产生剂,其中组分 (b) 吸收由感光性树脂组合物吸收的波长 365nm 的光中的 50% 以上,

[0008] [化学式 1]

[0009]



[0010] 其中 R_1 至 R_3 各自独立地表示 1-30 个碳原子的有机基团; R_1 至 R_3 表示包含至少两个氧原子和包括选自噻吨酮骨架、9,10-二烷氧基蒽骨架或蒽醌骨架的至少一个有机基团的结构; X 选自碳原子、氮原子、磷原子、硼原子和铟原子; Y 为选自 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 和 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 的至少一个,或者 X 和 R_4 彼此直接键合; R_4 表示 1-30 个碳原子的烃基,条件是当 Y 表示 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 或单键时,由 R_4 表示的烃基具有至少一个氟原子;和当 X 表示碳原子时, m 和 n 表示满足 $m+n=3$ 和 $n=0-2$ 的整数,当 X 表示氮原子时,

m 和 n 表示满足 $m+n=2$ 和 $n=0-1$ 的整数,当 X 表示磷或铈原子时, m 和 n 表示满足 $m+n=6$ 和 $n=0-6$ 的整数,或者当 X 表示硼原子时, m 和 n 表示满足 $m+n=4$ 和 $n=0-3$ 的整数。

[0011] 根据本发明的示例性实施方案,提供感光性树脂组合物,用所述感光性树脂组合物使用 i 线光刻法能够形成具有高感光度和高成型精度的结构体。

[0012] 参考附图从以下示例性实施方案的详细描述,本发明的进一步特征和方面将变得显而易见。

附图说明

[0013] 引入并构成说明书一部分的附图说明本发明的示例性实施方案、特征和方面,并且,与说明书一起用于解释本发明的原理。

[0014] [图 1] 图 1 是示出用于形成本发明的示例性实施方案中的模型图案的掩模的图。

[0015] [图 2] 图 2 是示出根据本发明的示例性实施方案的喷墨记录头的结构实例的图。

[0016] [图 3] 图 3 是示出具有以预定的间距配置在示于图 2 的基板上的多个能量产生元件的结构图。

[0017] [图 4A] 图 4A 是示出根据本发明示例性实施方案的液体排出头的制造方法的截面图。

[0018] [图 4B] 图 4B 是示出根据本发明示例性实施方案的液体排出头的制造方法的截面图。

[0019] [图 4C] 图 4C 是示出根据本发明示例性实施方案的液体排出头的制造方法的截面图。

[0020] [图 4D] 图 4D 是示出根据本发明示例性实施方案的液体排出头的制造方法的截面图。

[0021] [图 4E] 图 4E 是示出根据本发明示例性实施方案的液体排出头的制造方法的截面图。

[0022] [图 4F] 图 4F 是示出根据本发明示例性实施方案的液体排出头的制造方法的截面图。

具体实施方式

[0023] 以下将参考附图详细描述本发明的各种示例性实施方案、特征和方面。

[0024] <感光性树脂组合物>

[0025] 以下详细描述根据本发明的示例性实施方案的感光性树脂组合物。

[0026] <(a) 在酸的存在下可聚合的化合物>

[0027] 根据本发明的示例性实施方案的感光性树脂组合物包含在酸的存在下可聚合的化合物(组分(a))。在酸的存在下可聚合的化合物可以是任何阳离子可聚合的化合物如环氧化合物、氧杂环丁烷化合物或者阳离子可聚合的乙烯基化合物。为了使用感光性树脂组合物形成厚的膜,优选环氧化合物,并且优选具有两个或多个环氧基团的多官能环氧化合物。多官能环氧化合物中官能团的数量优选为 5 个以上。

[0028] 多官能环氧化合物的实例包括多官能脂环族环氧树脂、多官能苯酚型线型酚醛环氧树脂(polyfunctional phenol novolak epoxy resin)、多官能邻甲酚型线型酚醛环氧

树脂 (polyfunctional o-cresol novolac epoxy resin)、多官能三苯基型线型酚醛环氧树脂 (polyfunctional triphenyl-type novolac epoxy resin) 和多官能双酚 A 型线型酚醛环氧树脂 (polyfunctional bisphenol-A novolac epoxy resin)。特别地,优选多官能双酚 A 型线型酚醛环氧树脂或多官能脂环族环氧树脂。商购可得的多官能环氧化合物的实例包括由 Japan Epoxy Resins Co.,Ltd. 制造的 Epicoat 157S70(商品名)、由 DIC Corporation 制造的 EPICLON N-865(商品名)和由 DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD 制造的 EHPE 3150(商品名)。

[0029] 组分 (a) 优选在室温 (24 摄氏度) 下为固体。组分 (a) 的软化点优选但不限于, 50-180 摄氏度, 更优选 60-160 摄氏度。

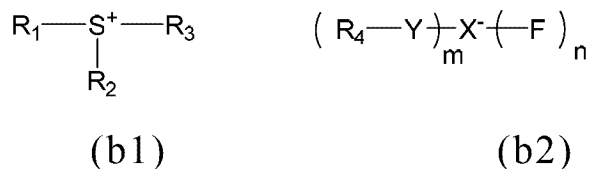
[0030] 单一的组分 (a) 或者两种以上的组分 (a) 可以单独使用或组合使用。组分 (a) 在感光性树脂组合物中的含量优选为 60-99.9 重量%、更优选 80-99.9 重量%、甚至更优选 85-99.2 重量%, 基于感光性树脂组合物的全部固成分。具有在以上范围内的组分 (a) 含量的感光性树脂组合物当施涂至支持材料 (supporting material) 时可以形成高感光度和适当硬度的抗蚀层 (resist layer)。

[0031] <(b) 光酸产生剂>

[0032] 根据本发明的示例性实施方案的感光性树脂组合物包含光酸产生剂 (组分 (b))。所述光酸产生剂 (组分 (b)) 包括鎔盐, 所述鎔盐具有当暴露于 i 线、特别地在波长 365nm 处的光时产生酸的能力, 并且具有由下式 (b1) 表示的阳离子部分结构和由下式 (b2) 表示的阴离子部分结构。

[0033] [化学式 2]

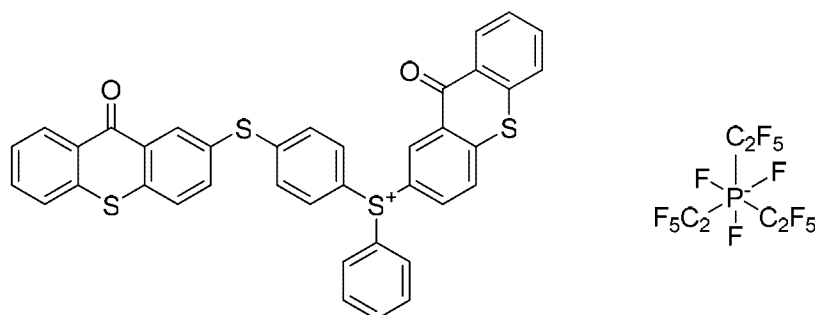
[0034]



[0035] 包括具有由式 (b1) 表示的阳离子部分结构和由式 (b2) 表示的阴离子部分结构的鎔盐的组分 (b) 的实例示于以下。

[0036] [化学式 3]

[0037]



[0038] 式 (b1) 中, R_1 至 R_3 各自独立地表示 1-30 个碳原子的有机基团, R_1 至 R_3 表示包含两个或多个氧原子和包括选自噻吨酮骨架、9, 10-二烷氧基蒽骨架或蒽醌骨架的至少一个有机基团的结构。由于光酸产生剂具有由式 (b1) 表示的阳离子部分结构, 因此吸收波长向

更长的波长迁移,并且所得的感光性树脂组合物可以具有对 i 线的感光性。

[0040] 由 R_1 至 R_3 各自表示的有机基团的实例包括 1-30 个碳原子的烷基, 2-30 个碳原子的链烯基, 2-30 个碳原子的炔基, 6-30 个碳原子的芳基, 4-30 个碳原子的杂环基, 其中至少一个氢原子被羟基、氨基、氰基、硝基或卤素原子取代的上述基团, 和其中将醚键、硫醚键、羰基、氧羰基、硫代羰基、亚磺酰基或磺酰基插入碳原子之间以致碳原子数不大于 30 的程度的上述基团。 R_1 至 R_3 可以相同或不同。 R_1 至 R_3 的两个或多个可以连接以形成环状结构。

[0041] 式 (b2) 中, X 选自碳原子、氮原子、磷原子、硼原子和铈原子, Y 选自 $-S(=O)_2-$ 、 $-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-C(=O)-$ 、 $-CF_2-C(=O)-O-$ 和 $-CF_2-O-C(=O)-$, 或者 X 和 R_4 彼此直接键合。 R_4 表示任选地用氟原子取代的 1-30 个碳原子的烃基, 和当 Y 表示 $-S(=O)_2-$ 或单键时, 由 R_4 表示的烃基具有至少一个氟原子。当 X 表示碳原子时, m 和 n 表示满足 $m+n=3$ 和 $n=0-2$ 的整数。当 X 表示氮原子时, m 和 n 表示满足 $m+n=2$ 和 $n=0-1$ 的整数。当 X 表示磷或铈原子时, m 和 n 表示满足 $m+n=6$ 和 $n=0-6$ 的整数。当 X 表示硼原子时, m 和 n 表示满足 $m+n=4$ 和 $n=0-3$ 的整数。

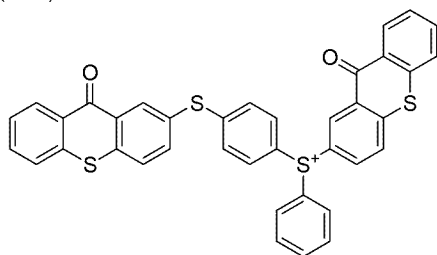
[0042] 由于光酸产生剂具有由式 (b2) 表示的阴离子部分结构, 因此组分 (b) 可以通过 i 线光照射而分解从而可以由式 (b2) 表示的结构产生酸。产生的酸可以起到引发和促进组分 (a) 的阳离子聚合反应的作用。通过组分 (b) 的分解而产生的酸具有使组分 (a) 可以充分固化的酸度。如在此使用的, 表述“组分 (a) 可以充分固化的酸度”是指所述酸是与六氟铈酸一样强或者比六氟铈酸更强的强路易斯酸、具体地其哈密特酸度函数 H0 为 18 以上的强路易斯酸, 或者所述酸是与九氟丁烷磺酸一样强或者比九氟丁烷磺酸更强的强布朗斯特 (Broensted) 酸、具体地具有 PKa 为 -3.57 以上的强布朗斯特酸。

[0043] 由式 (b1) 表示的阳离子部分结构的优选实例包括示于以下的 (b1-1) 至 (b1-26), 和由式 (b2) 表示的阴离子部分结构的优选实例包括示于以下的 (b2-1) 至 (b2-23)。

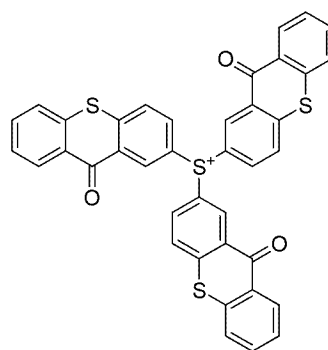
[0044] [化学式 4]

[0045]

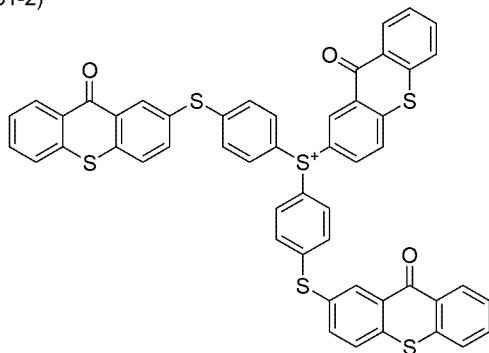
(b1-1)



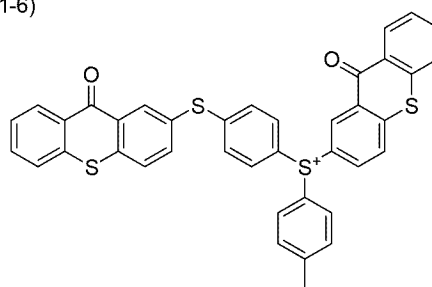
(b1-5)



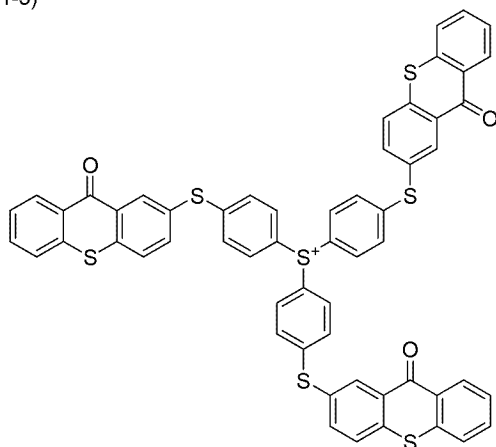
(b1-2)



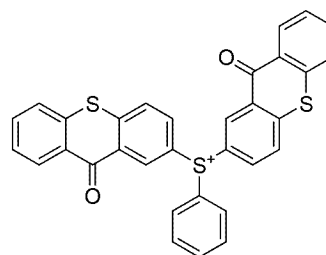
(b1-6)



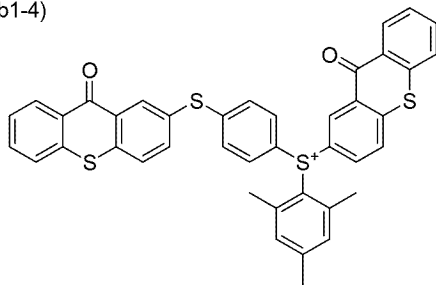
(b1-3)



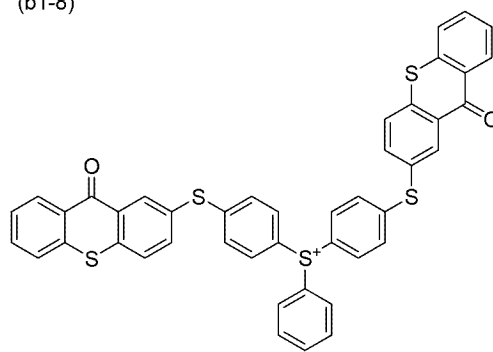
(b1-7)



(b1-4)



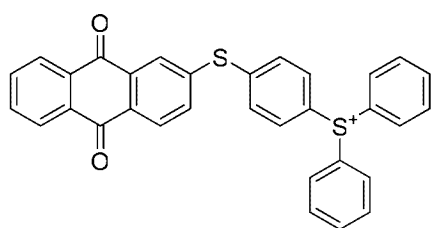
(b1-8)



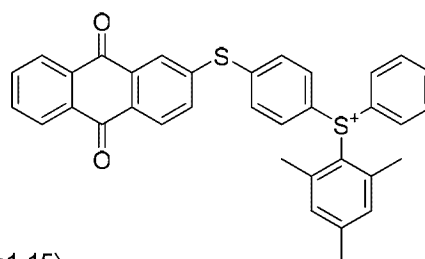
[0046] [化学式 5]

[0047]

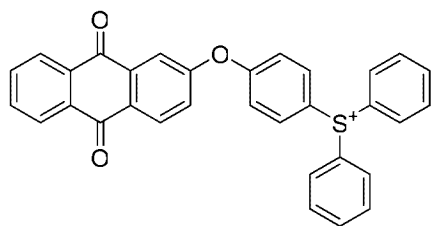
(b1-9)



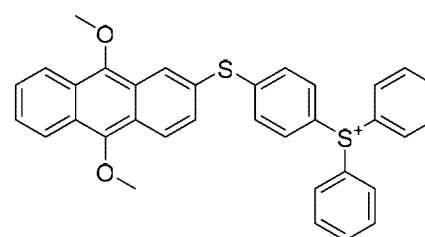
(b1-14)



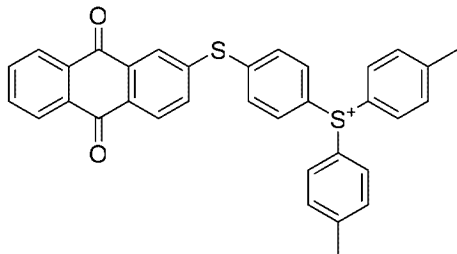
(b1-10)



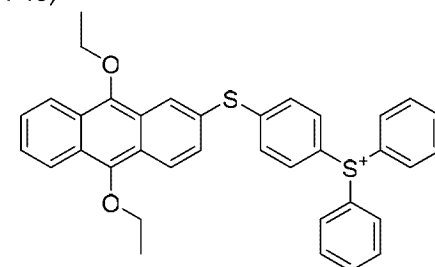
(b1-15)



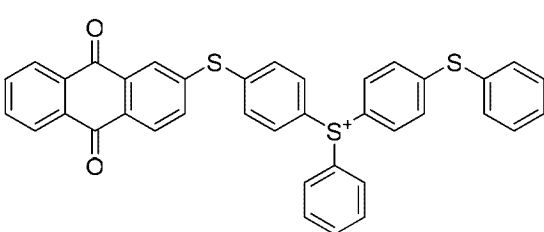
(b1-11)



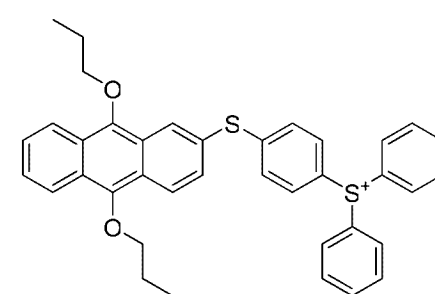
(b1-16)



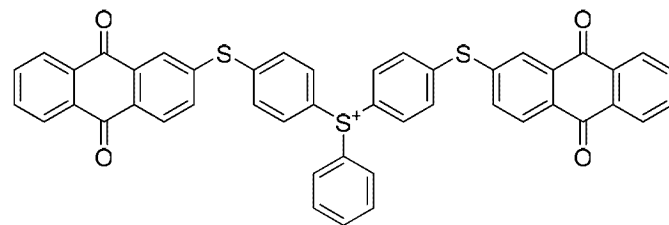
(b1-12)



(b1-17)



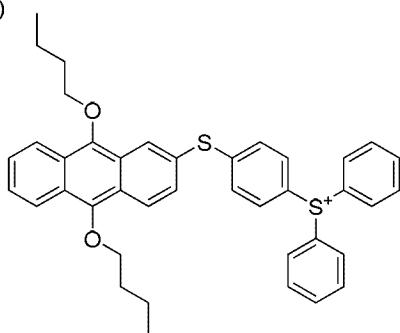
(b1-13)



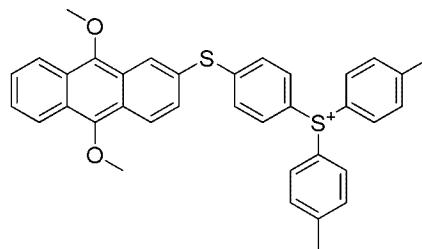
[0048] [化学式 6]

[0049]

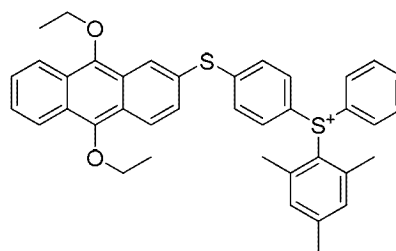
(b1-18)



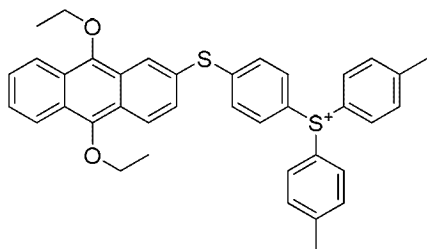
(b1-23)



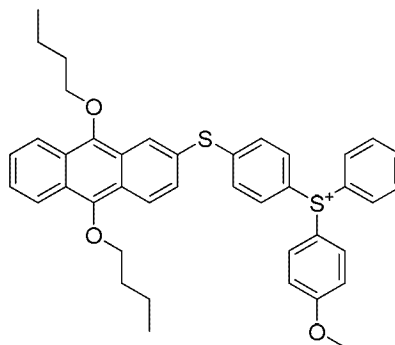
(b1-24)



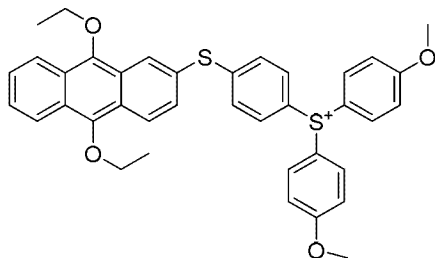
(b1-19)



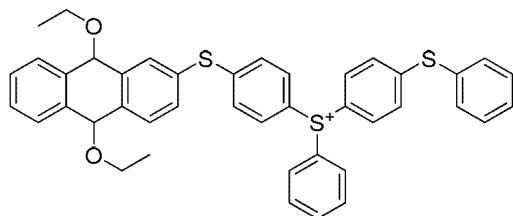
(b1-25)



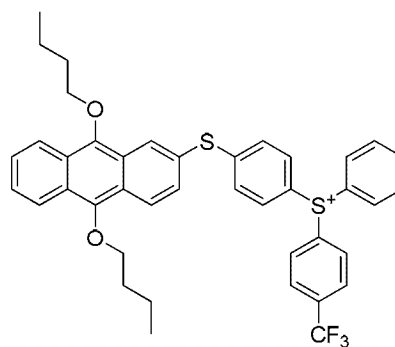
(b1-20)



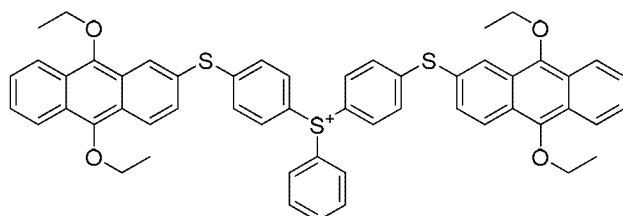
(b1-21)



(b1-26)



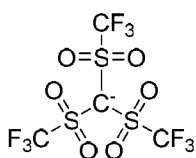
(b1-22)



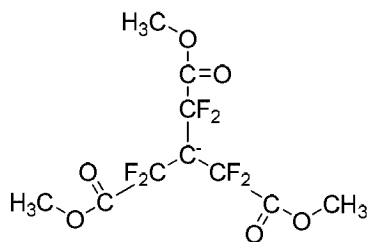
[0050] [化学式 7]

[0051]

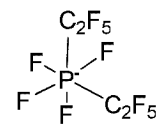
(b2-1)



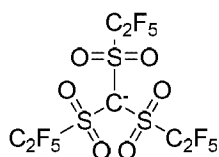
(b2-8)



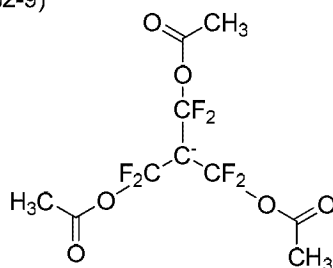
(b2-15)



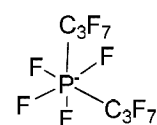
(b2-2)



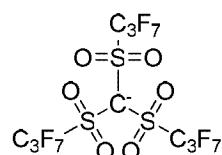
(b2-9)



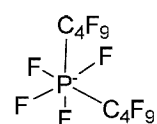
(b2-16)



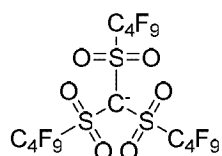
(b2-3)



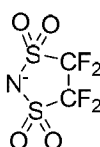
(b2-17)



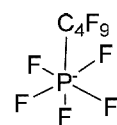
(b2-4)



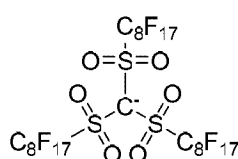
(b2-10)



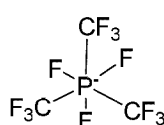
(b2-18)



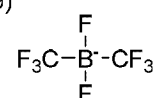
(b2-5)



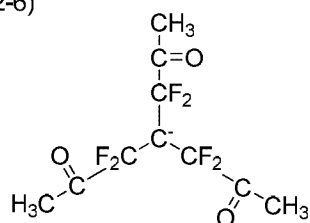
(b2-11)



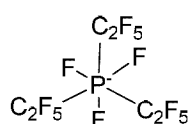
(b2-19)



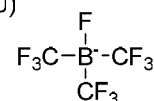
(b2-6)



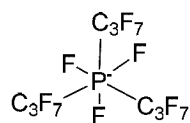
(b2-12)



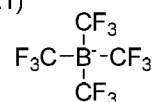
(b2-20)



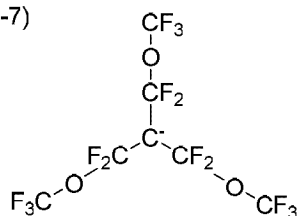
(b2-13)



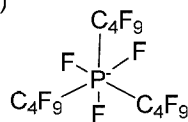
(b2-21)



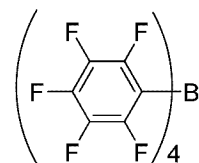
(b2-7)



(b2-14)



(b2-22)



(b2-23)



[0052] 单一的组分 (b) 或者两种以上的组分 (b) 可以单独使用或组合使用。组分 (b) 在感光性树脂组合物中的含量优选为 0.01-20 重量份、更优选 0.1-10 重量份, 基于感光性树脂组合物的全部固成分。

[0053] 在根据本发明的示例性实施方案的感光性树脂组合物中, 由组分 (b) 吸收的波长 365nm 的光的量占由感光性树脂组合物吸收的波长 365nm 的光的量的 50% 以上。这使得可

以获得高感光性并且可以高感光度曝光量进行图案化。为了进一步增加感光度,由组分 (b) 吸收的波长 365nm 的光的量优选占由感光性树脂组合物吸收的波长 365nm 的光的量的 80% 以上。

[0054] <(c) 在曝光后能够使由组分 (b) 产生的酸失活的化合物>

[0055] 根据本发明的示例性实施方案的感光性树脂组合物可以进一步包含能够使由组分 (b) 产生的酸失活的化合物 (组分 (c))。能够使酸失活的化合物典型地为包含氮原子的碱性化合物,而对化学结构不特别限制。包含氮原子的碱性化合物是指包含氮原子并且显示源自氮原子的孤对电子的碱性的碱性化合物。例如,组分 (c) 能够起到捕获由光酸产生剂产生的酸和使酸度失活的功能。这通过在借助加热而使酸扩散的步骤中控制酸扩散长度而改进图案化的分辨率,或者通过在感光性树脂组合物溶液贮存期间的暗反应使由光酸产生剂等产生的非常少量酸失活,这带来在贮存期间抑制感光度变化的优点。

[0056] 作为组分 (c) 的包含氮原子的碱性化合物优选但不限于,具有处于不同化学环境下的两个或多个氮原子的碱性化合物。特别地,包含氮原子的碱性化合物优选为包含至少一个取代或未取代的氨基和包含至少一个氮原子的环状结构的化合物,并且此类化合物更优选具有至少一个烷基氨基作为取代的氨基。包含氮原子的碱性化合物可以为离子性化合物如四烷基铵盐或者非离子性化合物。

[0057] 包含氮原子的碱性化合物的实例包括胍、吡啶、吡咯烷、吡唑、咪唑、吡唑、吡嗪、嘧啶、嘌呤、咪唑啉、吡唑啉、哌嗪、哌啶和吗啉。这些化合物可具有取代基。取代基的实例包括氨基、氨基烷基、烷基氨基、氨基芳基、芳基氨基、烷基、烷氧基、酰基、烯丙氧基、芳基、芳氧基、硝基、羟基和氰基。

[0058] 包含氮原子的碱性化合物的优选实例包括胍、1,1-二甲基胍、1,1,3,3-四甲基胍、2-氨基吡啶、3-氨基吡啶、4-氨基吡啶、2-二甲氨基吡啶、4-二甲氨基吡啶、2-二乙氨基吡啶、2-(甲氨基)吡啶、2-氨基-3-甲基吡啶、2-氨基-4-甲基吡啶、2-氨基-5-甲基吡啶、2-氨基-6-甲基吡啶、3-氨基吡啶、4-氨基吡啶、2-氨基吡咯烷、3-氨基吡咯烷、1-(2-氨基乙基)吡咯烷、哌嗪、N-(2-氨基乙基)哌嗪、N-(2-氨基乙基)哌啶、4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-哌啶基哌啶、2-亚氨基哌啶、吡唑、3-氨基-5-甲基吡唑、5-氨基-3-甲基-1-对甲苯基吡唑、吡嗪、2-(氨基)-5-甲基吡嗪、嘧啶、2,4-二氨基嘧啶、4,6-二羟基嘧啶、2-吡唑啉、3-吡唑啉、N-氨基吗啉和 N-(2-氨基乙基)吗啉。

[0059] 单一的组分 (c) 或者两种以上的组分 (c) 可以单独使用或组合使用。组分 (c) 在感光性树脂组合物中的含量优选为 0.001-10 重量份、更优选 0.01-5 重量份,基于感光性树脂组合物的全部固成分。

[0060] <(d) 在分子中包含两个或多个苯环或者稠环的低分子量化合物>

[0061] 根据本发明的示例性实施方案的感光性树脂组合物可以进一步包含在分子中包含两个或多个苯环或者稠环的低分子量化合物 (组分 (d))。所述组分 (d) 是在分子中包含两个或多个苯环或者稠环的低分子量化合物,其优选具有在形成的膜中其较少挥发并且以充分的量残留的分子量,同时其化学结构不特别限制,只要其既相当于组分 (b) 也不相当于组分 (c) 即可。组分 (d) 的分子量优选在 100 至 1,100 的范围内,更优选在 200 至 900 的范围内。

[0062] 组分 (d) 可具有控制形成的膜的特性的功能。例如,其可以起到缓和随着固化进

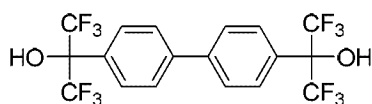
行而产生的内部应力、控制形成的膜的亲水性或防水性、或者改进涂布表面形状的功能。

[0063] 组分 (d) 的优选实例包括示于下述的 (d-1) 至 (d-7)。

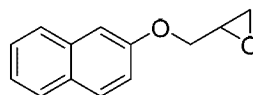
[0064] [化学式 8]

[0065]

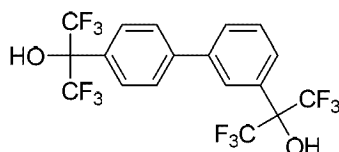
(d-1)



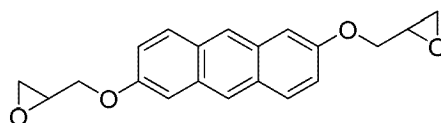
(d-5)



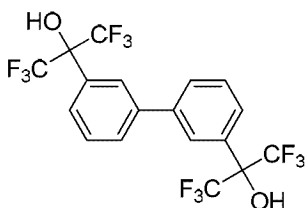
(d-2)



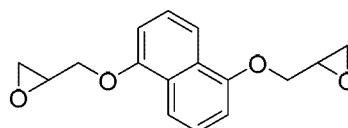
(d-6)



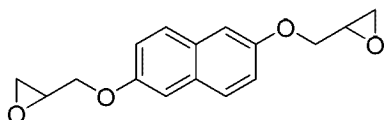
(d-3)



(d-7)



(d-4)



[0066] 单一的组分 (d) 或者两种以上的组分 (d) 可以单独使用或组合使用。组分 (d) 在感光性树脂组合物中的含量优选为 0.1-30 重量份、更优选 1-25 重量份, 基于感光性树脂组合物的全部固成分。

[0067] 根据本发明的示例性实施方案的感光性树脂组合物可以用于各种领域中, 所述领域的实例包括但不限于, 半导体集成电路生产、半导体曝光用掩模生产和 MEMS 生产。特别地, 由于根据本发明的示例性实施方案的感光性树脂组合物具有高水平的感光度和成型精度, 因此当在 MEMS 领域中的液体排出头生产中使用, 其可以形成高精度形状的排出口。

[0068] 根据本发明的示例性实施方案的液体排出头具有通过感光性树脂组合物的层而形成的排出口。液体排出头的实例可以为但不限于, 具有示于图 2 的结构的喷墨记录头。

[0069] 示于图 2 的喷墨记录头包括具有多个能量产生元件 2 的基板 1 和墨流路形成层 4, 所述墨流路形成层 4 设置在所述基板 1 上并且形成用于保持墨的墨流路 3c 和与所述墨流路 3c 连通的用于排出墨的墨排出口 5。所述基板 1 还具有通过其将墨供给至墨流路 3c 的墨供给口 6。以下参考图 2 和示出图 3 的 A-B 截面图的图 4A-4F 描述根据本发明的示例性实施方案的液体排出头及其制造方法。如在图 3 和 4A 中所示, 多个能量产生元件 2 以预定的间距放置在基板 1 上, 并且能量产生元件 2 各自连接至用于打开元件的控制信号输入电极 (未示出)。

[0070] 所述基板 1 优选为硅基板。特别地,所述基板 1 优选为单晶硅基板。当贯通孔通过各向异性蚀刻形成于基板 1 中时,基板 1 优选为具有 [100] 的结晶取向的单晶硅基板。当贯通孔通过干法蚀刻、喷砂法或激光加工形成于基板 1 中时,基板 1 可以为具有 [110] 的结晶取向的单晶硅基板。

[0071] 能量产生元件 2 可以为能够施加能量至墨从而墨滴可以从墨排出口排出的任何类型。例如,当发热电阻器元件用作能量产生元件 2 时,发热电阻器元件加热其附近的墨以改变墨的状态,从而产生排出用能量。

[0072] 将可溶性树脂组合物施涂至基板 1 以形成墨流路图案层 3a(图 4B)。墨流路图案层 3a 的形成方法可以包括将正型感光性树脂溶于适当的溶剂中,通过旋涂或者任何其它方法将溶液施涂至基板 1,并且接着将涂层加热以形成墨流路图案层 3a。墨流路图案层 3a 的厚度可以为可以形成具有期望高度的墨流路的厚度,其优选但是不限于,2 至 50 微米。

[0073] 然后将墨流路图案层 3a 用放射线照射并且显影,从而形成墨流路图案 3b(图 4C)。

[0074] 然后使用根据本发明的示例性实施方案的感光性树脂组合物在墨流路图案 3b 和基板 1 上形成墨流路形成层 4。在墨流路图案 3b 上的墨流路形成层 4 的厚度优选为 2 微米以上。在墨流路图案 3b 上的墨流路形成层 4 的厚度的上限优选为 100 微米以下,而不特别限定,只要其在不降低对于墨排出口的显影性的范围内即可。

[0075] 接下来,将墨流路形成层 4 用放射线照射,接着用甲基异丁基酮(MIBK)等显影,并且进一步用 IPA 等进行冲洗处理,从而形成墨排出口 5(图 4D)。接下来,通过适当方法如蚀刻形成墨供给口 6(图 4E)。

[0076] 接着使用适当的溶剂溶解和去除墨流路图案 3b(图 4F)。要使用的溶剂可以为碱性水溶液或者有机溶剂。

[0077] 接下来,使用切割锯或者任何其它装置将基板 1 切断并分离为芯片(chip),并且在各个芯片上进行电接合(electrical bonding)从而可以驱动能量产生元件 2。进一步连接用于墨供给的芯片罐组件(chip tank component),从而完成喷墨记录头。

[0078] 将理解的是以上方法不仅作为喷墨记录头制造方法而且作为中空图案形成方法均是有用的。

[0079] 本发明的实施例描述如下,其不意欲限制本发明的范围。

[0080] <实施例 1-9 和比较例 1-4>

[0081] 将各自包含多官能环氧树脂(组分(a))、光酸产生剂(组分(b))、溶剂和任选地组分(c)、组分(d)、和/或敏化剂的感光性树脂组合物根据示于表 1 的配方(以重量份为单位)来制备。关于组分(b),表 1 在组分列中指出阴离子部分和阳离子部分的化学式。使用的溶剂是丙二醇单甲醚乙酸酯和碳酸异丙烯酯的混合溶剂(重量比为 25:1),将 80 重量份溶剂添加至 100 重量份组分(a)。

[0082] 将各个这些感光性树脂组合物使用旋涂仪施涂至硅晶片支持材料并且接着通过在 90 摄氏度下预烘焙 5 分钟来干燥,从而获得厚度为 20 微米的感光性树脂组合物层。预烘焙之后,将树脂组合物层使用 FPA-3000i5+(商品名为 i 线步进器,由 Cannon Inc. 制造)通过具有期望图案的掩模进行图案曝光,并且接着使用热板在 90 摄氏度下进行曝光后烘焙 4 分钟。然后使用 CDS-630+(商品名,由 Cannon Inc. 制造)进行显影。显影之后,将基板上的图案化树脂使用烘箱在 140 摄氏度下进行后烘焙 1 小时,从而在支持材料上获得固

化的抗蚀图案。

[0083] 比较例 1-3 使用包含铈盐 (b1-27) 的光酸产生剂 (作为组分 (b) 的替代物) 进行, 所述包含铈盐 (b1-27) 的光酸产生剂不包含选自噻吨酮骨架、9, 10- 二烷氧基蒽骨架或蒽醌骨架的有机基团并且其中 R_1 至 R_3 的所有构成原子仅包含 1 个氧原子。比较例 4 使用包含铈盐 (b1-28) 的光酸产生剂 (作为组分 (b) 的替代物) 进行, 所述包含铈盐 (b1-28) 的光酸产生剂不包含选自噻吨酮骨架、9, 10- 二烷氧基蒽骨架或蒽醌骨架的有机基团并且其中 R_1 至 R_3 的所有构成原子不包含氧原子。

[0084] < 评价 >

[0085] (感光度)

[0086] 使用示于图 1 的掩模, 负型抗蚀图案通过转印模型图案而形成, 所述模型图案具有设计尺寸为 20 微米 (长轴) $\times$ 16 微米 (短轴) 的椭圆喷嘴口图案和沿着短轴横跨椭圆的宽度为 3 微米的桥线图案 (bridge line pattern) (在图 1 中由 c 表示)。当形成该图案时, 在曝光量在 500-20, 000 J/m² 的范围内逐渐改变的情况下进行 i 线曝光, 并确定形成具有设计尺寸的图案所需要的曝光量。

[0087] (成型精度)

[0088] 当确定分辨率时, 使用扫描电子显微镜 (SEM) 观察桥线图案与椭圆交叉的部分。沿着桥线图案的边缘, 从如果抗蚀图案根据掩模图案的设计形成将形成的半月形的端部 (在图 1 中由 a 表示) 引出虚拟直线。成型精度 (以微米为单位) 定义为引出的虚拟直线至桥线图案与实际显影图案交叉的点的长度 (在图 1 中由 b 表示)。如果实际显影图案到达半月形的端部 (图 1 中的 a), 则成型精度将为 0 微米, 这是指所述图案与实际尺寸一致。然而, 随着成型精度劣化, 固化的材料残留在半月形的端部 (图 1 中的 a)。因此, 通过固化材料扩散程度来确定成型精度。

[0089] (吸光率)

[0090] 关于吸光度评价, 首先如下所示制备两种组合物。

[0091] < 组合物 1 >

[0092] 如上所述获得的感光性树脂组合物。

[0093] < 组合物 2 >

[0094] 除了不添加组分 (b) 以外, 通过如上所述的相同方法获得感光性树脂组合物。

[0095] 接着, 使用旋涂仪将组合物 1 和 2 各自施涂至石英玻璃支持材料并且接着通过在 90 摄氏度下预烘焙 5 分钟来干燥, 从而各自获得厚度为约 20 微米的树脂组合物层 1 和 2。各个树脂组合物层 1 和 2 的吸光度 (单位为 Abs) 使用分光光度计型号 U-3300 (商品名, 由 Hitachi Ltd. 制造) 在波长为 365nm 下测量。也测量各个树脂组合物层 1 和 2 的厚度 (单位为微米)。由组分 (b) 吸收的波长 365nm 的光的量与由感光性树脂组合物吸收的波长 365nm 的光的量的比例根据下式由测量结果计算。计算值称为吸光率 (单位为 %)。

[0096] < 计算式 >

[0097] 吸光率 = { [(树脂组合物层 1 的吸光度 / 树脂组合物层 1 的厚度) - (树脂组合物层 2 的吸光度 / 树脂组合物层 2 的厚度)] / (树脂组合物层 1 的吸光度 / 树脂组合物层 1 的厚度) } $\times$ 100

[0098] 结果归纳于表 1。

[0099] [表 1]

[0100]

	组分	实施例		
		1	2	3
组分(a)	a-1	100	-	-
	a-2	-	100	100
	a-3	-	-	-
组分(b)	b1-1/b2-12	5	5	-
	b1-2/b2-11	-	-	5
	b1-18/b2-1	-	-	-
	b1-16/b2-2	-	-	-
	b1-14/b2-22	-	-	-
	b1-27/b2-23	-	-	-
	b1-28/b2-1	-	-	-
组分(c)	c-1	0.25	-	0.25
组分(d)	d-1	10	10	10
敏化剂	e-1	-	-	-
吸光率(%)		85	82	83
曝光量(J/m ²)		3500	1000	4000
成型精度(微米)		< 0.5	2.0	< 0.5

[0101] [表 2]

[0102]

	组分	实施例		
		4	5	6
组分(a)	a-1	100	100	-
	a-2	-	-	100
	a-3	-	-	-
组分(b)	b1-1/b2-12	-	-	-
	b1-2/b2-11	-	-	-
	b1-18/b2-1	5	-	-
	b1-16/b2-2	-	5	-
	b1-14/b2-22	-	-	5
	b1-27/b2-23	-	-	-
	b1-28/b2-1	-	-	-
组分(c)	c-1	0.25	0.25	0.25
组分(d)	d-1	10	10	10
敏化剂	e-1	-	-	-
吸光率(%)		85	86	82
曝光量(J/m ²)		3500	3500	4000
成型精度(微米)		< 0.5	< 0.5	< 0.5

[0103] [表3]

[0104]

	组分	实施例		
		7	8	9
组分(a)	a-1	-	-	-
	a-2	-	-	-
	a-3	100	100	100
组分(b)	b1-1/b2-12	5	5	2.5
	b1-2/b2-11	-	-	-
	b1-18/b2-1	-	-	-
	b1-16/b2-2	-	-	-
	b1-14/b2-22	-	-	-
	b1-27/b2-23	-	-	-
	b1-28/b2-1	-	-	-
组分(c)	c-1	0.25	0.25	0.25
组分(d)	d-1	20	20	-
敏化剂	e-1	-	0.10	0.20
吸光率(%)		96	78	52
曝光量(J/m ²)		3000	2500	2500
成型精度(微米)		< 0.5	1.5	1.8

[0105] [表 4]

[0106]

	组分	比较例			
		1	2	3	4
组分(a)	a-1	100	100	-	-
	a-2	-	-	100	100
	a-3				
组分(b)	b1-1/b2-12	-	-	-	-
	b1-2/b2-11	-	-	-	-
	b1-18/b2-1	-	-	-	-
	b1-16/b2-2	-	-	-	-
	b1-14/b2-22	-	-	-	-
	b1-27/b2-23	5	5	5	-
	b1-28/b2-1	-	-	-	5
组分(c)	c-1	0.25	-	0.25	-
组分(d)	d-1	10	10	10	-
敏化剂	e-1	-	-	0.32	1
吸光率(%)		86	85	48	1
曝光量(J/m ²)		11000	4000	8000	4000
成型精度(微米)		2.5	3.0	3.5	4.0

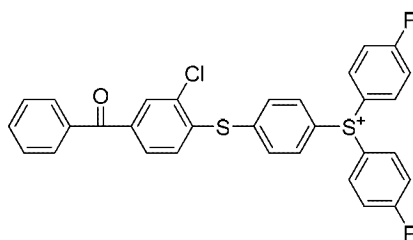
[0107] (a-1): 具有环氧当量为 210 和软化点为 68 摄氏度的 EPICLON N-865(商品名, 由 DIC Corporation 制造)

[0108] (a-2): 具有环氧当量为 210 和软化点为 70 摄氏度的 JER 157S70(商品名, 由 Japan Epoxy Resins Co., Ltd. 制造)

[0109] (a-3): 具有环氧当量为 180 和软化点为 85 摄氏度的 EHPE3150(商品名, 由 DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD 制造) (b1-27):

[0110] [化学式 9]

[0111]



[0112] (b1-28): 三苯基铈盐

[0113] (c-1): 4-氨基吡啶

[0114] (d-1): 1-萘酚

[0115] 在实施例 1-9 中, 用 4,000J/m²以下的小的曝光量成功地形成液滴排出口的模型

图案。此时，成型精度如 2.0 微米以下一样精细。

[0116] 相比之下，当如在比较例 1-4 中由式 (b1) 表示的阳离子部分结构仅包含一个氧原子或者不包含氧原子时，高感光度，具体地，小的曝光量和精细的成型精度两者均不令人满意。当通过组分 (b) 的曝光光的吸光率如在比较例 3 和 4 中那样低时，具体地当吸光率小于 50% 时，观察到成型精度的降低。

[0117] 如上所述，使用根据本发明的示例性实施方案的感光性树脂组合物能够进行具有高感光度和高成型精度的图案化。因此，根据本发明的示例性实施方案的感光性树脂组合物适于在 MEMS 和其它系统的各种微细加工器件生产中使用。

[0118] 尽管已经参考示例性实施方案描述了本发明，但是要理解的是本发明不限于公开的示例性实施方案。以下权利要求的范围要符合最宽泛的解释以覆盖所有改进、等同的结构和功能。

[0119] 本申请要求 2010 年 2 月 5 日提交的日本专利申请 2010-024681 的优先权，在此将其整体引入以作参考。

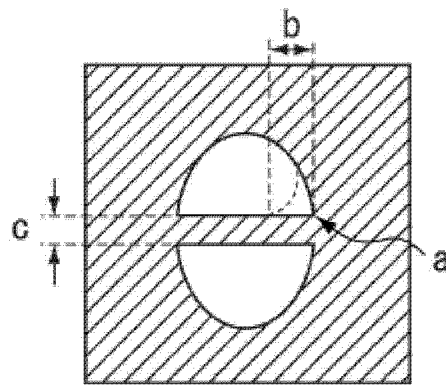


图 1

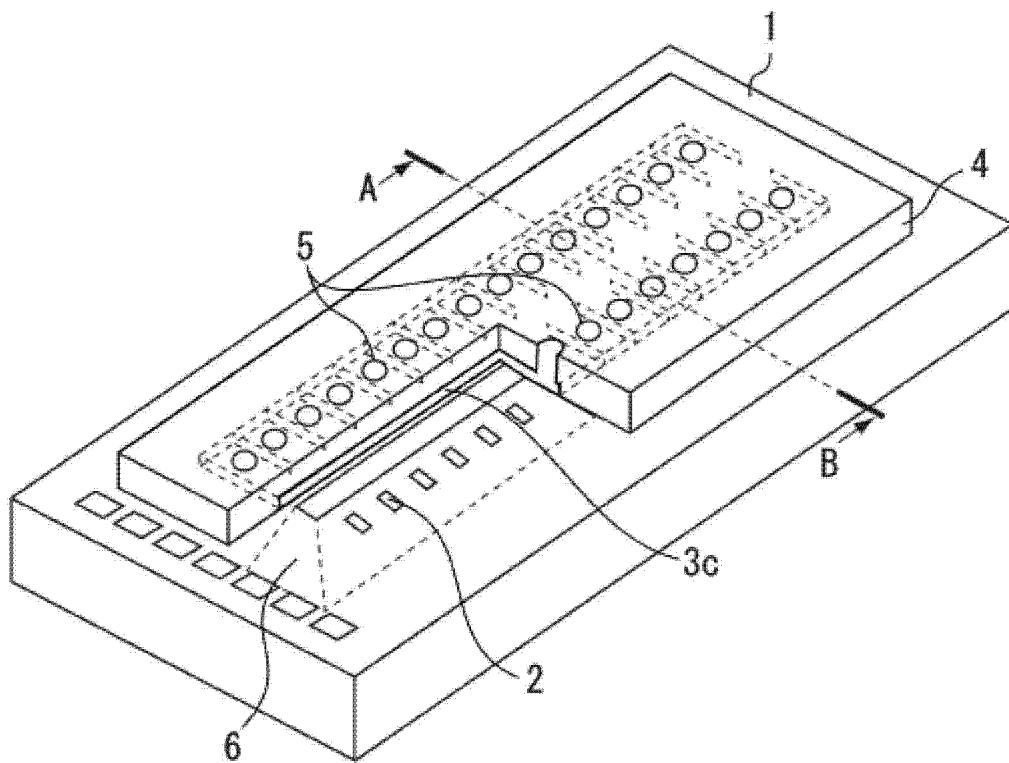


图 2

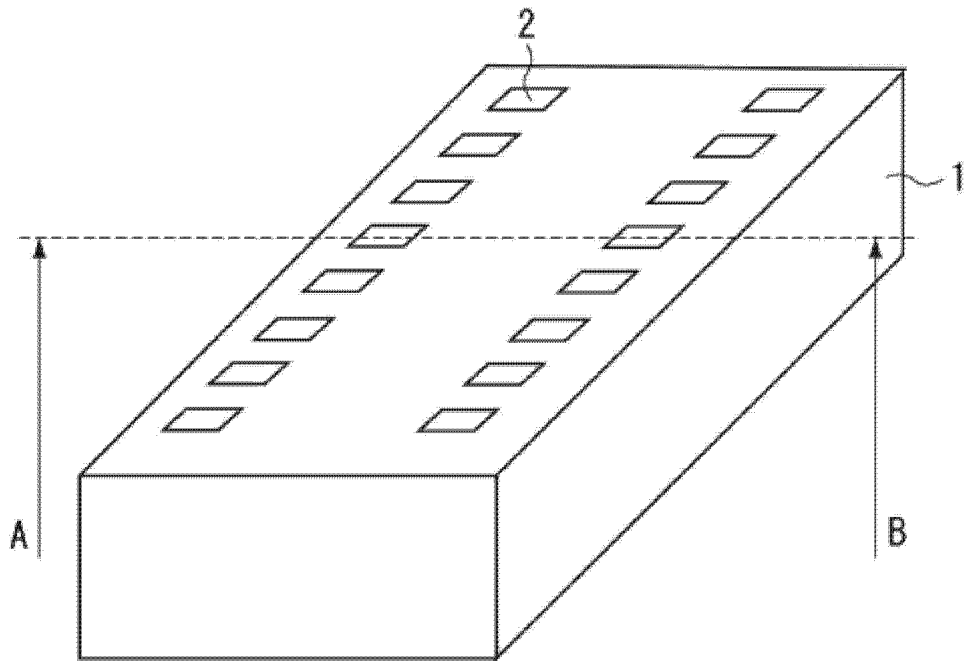


图 3

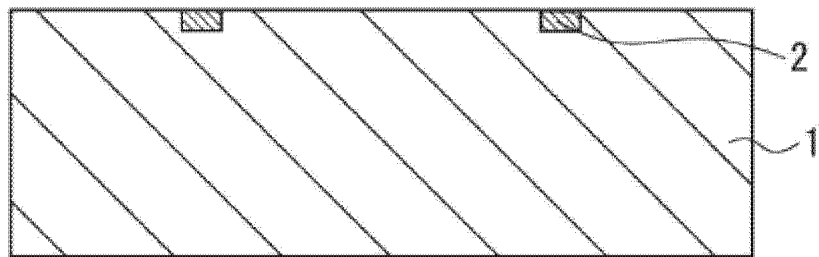


图 4A

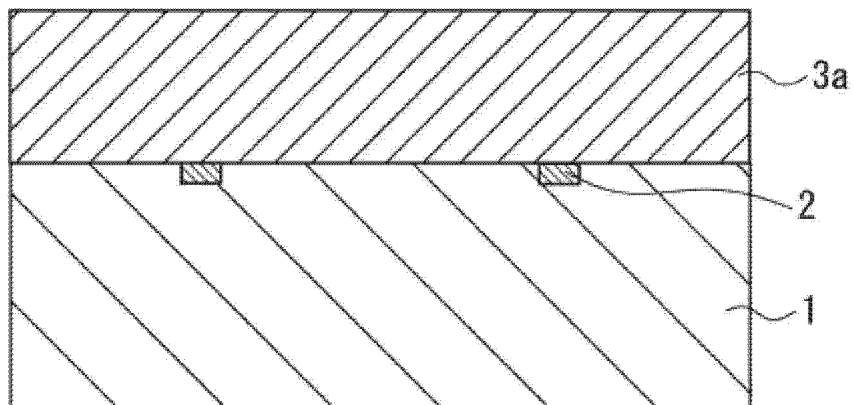


图 4B

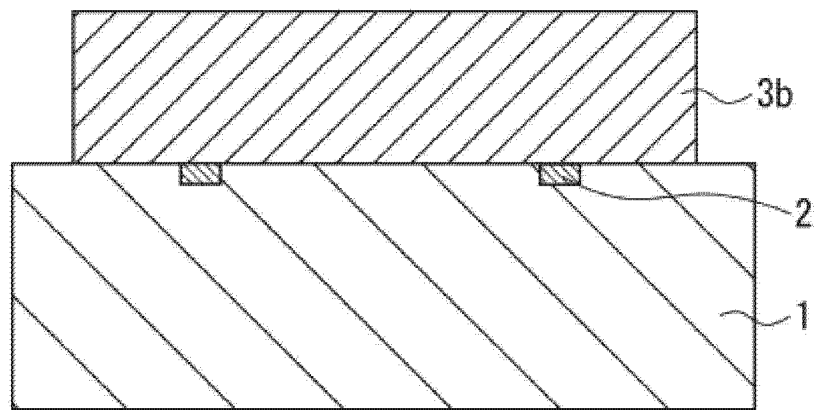


图 4C

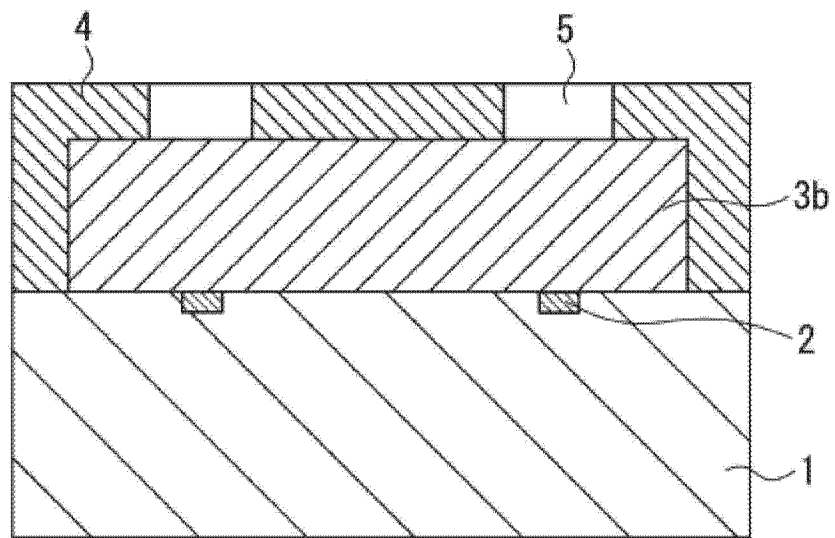


图 4D

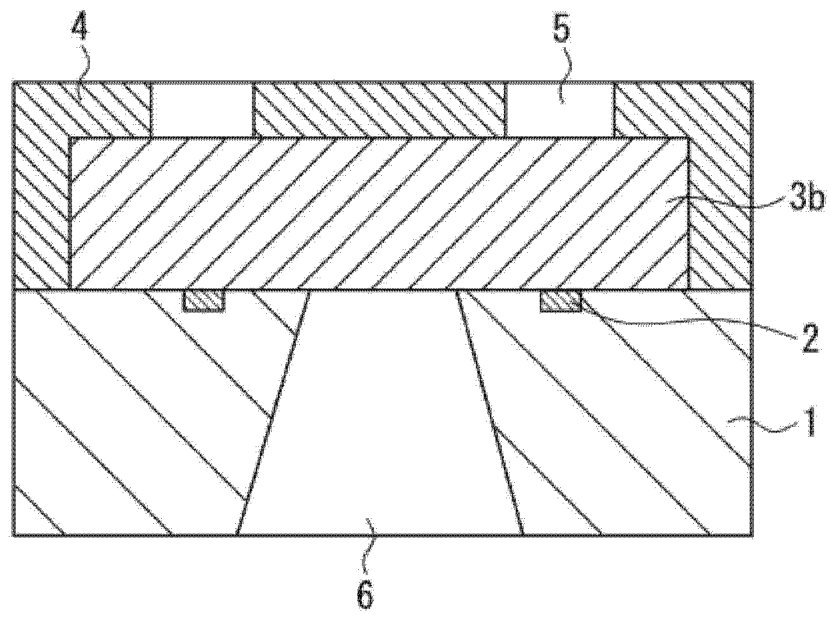


图 4E

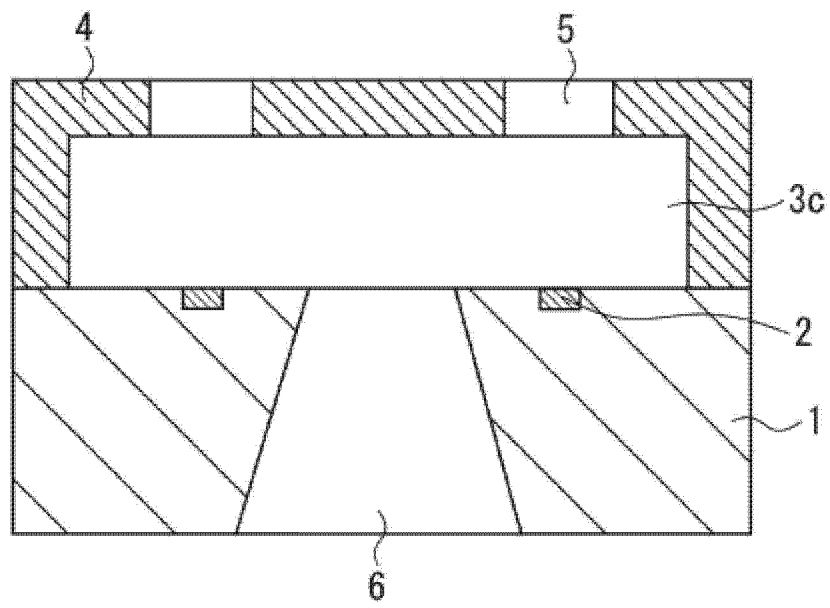


图 4F