

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

化合物、光可固化組成物、及藉由使用該光可固化組成物製造圖案膜、光學組件、電路板、電子組件之方法，及經固化之產物

Compound, photocurable composition, and methods for producing patterned film, optical component, circuit board, electronic component by using the photocurable composition, and cured product

【技術領域】

[0001]本發明關於一種化合物、一種光可固化組成物及用於製造圖案膜之方法、及藉由使用該光可固化組成物之光學組件、經固化之產物、電路板及電子組件。

【先前技術】

[0002]光(奈米)印記法係用於在基板(諸如加工處理基板)上製造圖案光阻膜的技術之一。

[0003]包括長照射步驟之光(奈米)印記法具有低生產力的缺點。若從經固化光阻分離模型所需之力(脫模力)大，會發生各種不同問題，諸如圖案中之瑕疵及從工作台卸除基板所造成的對準精確性劣化。

[0004]為了克服此等缺點，日本專利早期公開案第2010-114209號揭示一種將氫施體添加至光可固化組成物以改善光固化速率的光(奈米)印記法。

[0005]日本專利早期公開案第 2007-084625 號揭示一種將以氟為底質之界面活性劑添加至光可固化組成物以降低脫模力的技術。然而，需要進一步改善光固化速率以改善生產力，以及需要可進一步降低與模型之脫模力的技術。

引用列表

專利文獻

[0006]

[PTL 1]日本專利早期公開案第 2010-114209 號

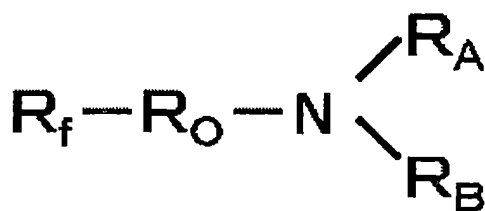
[PTL 2]日本專利早期公開案第 2007-084625 號

【發明內容】

[0007]本發明提供通式(1)所表示之化合物。

[0008]

[化學式 1]



通式 (1)

[0009]在通式(1)中， R_f 表示至少一部分係經氟取代之烷基， R_o 表示氧伸烷基或氧伸烷基之重複結構， N 表示氮原子， R_A 表示烷基，及 R_B 表示烷基或氫原子。

[0010]本發明可提供具有高選擇性的能以較少之力從模型脫離的經固化之產物的光可固化組成物、實現此等性

質之化合物，及用於藉由使用該光可固化組成物製造膜、光學組件、電路板及電子組件的方法。

【圖式簡單說明】

[0011]

[圖 1A]圖 1A 係顯示根據本發明一實施態樣之用於製造膜的方法之實例的示意橫斷面圖。

[圖 1B]圖 1B 包括顯示根據本發明一實施態樣之用於製造膜的方法之實例的示意橫斷面圖。

[圖 1C]圖 1C 包括顯示根據本發明一實施態樣之用於製造膜的方法之實例的示意橫斷面圖。

[圖 1D]圖 1D 係顯示根據本發明一實施態樣之用於製造膜的方法之實例的示意橫斷面圖。

[圖 1E]圖 1E 係顯示根據本發明一實施態樣之用於製造膜的方法之實例的示意橫斷面圖。

[圖 1F]圖 1F 係顯示根據本發明一實施態樣之用於製造膜的方法之實例的示意橫斷面圖。

[圖 2]圖 2 顯示配備有照射構件之減弱全反射紅外線光譜儀的示意圖。

【實施方式】

[0012]茲參考圖式詳細說明本發明的實施態樣。該等實施態樣不限制本發明之範圍。以下所述之實施態樣係根據熟悉本技術之人士的常識受到在本發明主旨範圍內之改

變、修改、改良等，且此等改變等係在本發明範圍內。

[0013]根據一實施態樣之光可固化組成物含有組分(A)、組分(B)及組分(C)：

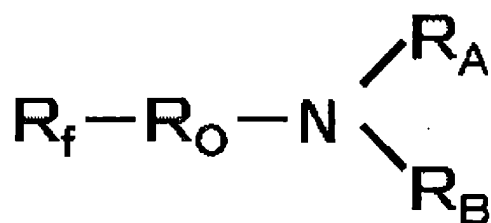
(A)可聚合化合物

(B)光聚合引發劑

(C)以下通式(1)所表示之氫施體。

[0014]

[化學式 2]



通式 (1)

[0015]在通式(1)中， R_f 表示至少一部分係經氟取代之烷基， R_o 表示氧伸烷基或氧伸烷基之重複結構， N 表示氮原子， R_A 表示烷基，及 R_B 表示烷基或氫原子。

[0016]該等組分之詳細說明如下。

[組分(A)：可聚合化合物]

[0017]組分(A)為可聚合化合物。在此實施態樣及本發明中，可聚合化合物為與從光聚合引發劑(下述之組分(B))產生的聚合因子(諸如自由基)反應且因鏈反應(聚合反應)而形成聚合物化合物之膜的化合物。

[0018]可聚合化合物之實例包括可自由基聚合化合物。用作組分(A)之可聚合化合物可由一種可聚合化合物或二或多種可聚合化合物構成。

[0019]可自由基聚合化合物可為具有一或多個丙烯醯基或甲基丙烯醯基之化合物。

[0020]具有一個丙烯醯基或甲基丙烯醯基之單官能甲基丙烯基化合物的實例包括但不局限於(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基-2-甲基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-苯氧基-2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸 2-苯基苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 4-苯基苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-(2-苯基苯基)-2-羥丙酯、經 EO 改質之(甲基)丙烯酸對異丙苯基酚酯、(甲基)丙烯酸 2-溴苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2,4-二溴苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2,4,6-三溴苯氧基乙酯、經 EO 改質之(甲基)丙烯酸苯氧酯、經 PO 改質之(甲基)丙烯酸苯氧酯、(甲基)丙烯酸聚氧伸乙基壬基苯醚酯、(甲基)丙烯酸異茨酯、(甲基)丙烯酸 1-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸莖酯、(甲基)丙烯酸三環癸烷酯 (tricyclodecanyl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸二環戊烷酯 (dicyclopentanyl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸 4-丁基環己酯、丙烯醯基嗎啉、(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯 (amyl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸三級

丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯(pentyl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸異戊酯(isoamyl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙酯己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸十一酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸異硬脂酯、(甲基)丙烯酸苯甲酯、(甲基)丙烯酸四氫呋喃甲酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基二乙二醇酯、一(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、一(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙二醇酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯、二丙酮(甲基)丙烯醯胺、異丁氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、三級辛基(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙胺基乙酯、(甲基)丙烯酸 7-胺基-3,7-二甲基辛酯、N,N-二乙基(甲基)丙烯醯胺及 N,N-二甲胺基丙基(甲基)丙烯醯胺。

[0021]單官能甲基丙烯基化合物之市售產物的實例包括但不局限於 ARONIX M101、M102、M110、M111、M113、M117、M5700、TO-1317、M120、M150 及 M156(Toagosei Co., Ltd.之產品)、MEDOL 10、MIBDOL 10、CHDOL 10、MEDOL 30、MEDOL 30、MIBDOL 30、CHDOL 30、LA、IBXA、2-MTA、HPA 及 Viscoat #150、

#155、#158、#190、#192、#193、#220、#2000、#2100
 及#2150(Osaka Organic Chemical Industry Ltd.之產品)、
 LIGHT ACRYLATE BO-A、EC-A、DMP-A、THF-A、
 HOP-A、HOA-MPE、HOA-MPL、PO-A、P-200A、NP-
 4EA 及 NP-8EA 及 EPOXY ESTER M-600A(Kyoeisha
 Chemical Co., Ltd.之產品)、KAYARAD TC110S、R-564
 及 R-128H(NIPPON KAYAKU Co. Ltd.之產品)、NK
 ESTER AMP-10G 及 AMP-20G(Shin-Nakamura Chemical
 Co., Ltd.之產品)、FA-511A、512A 及 513A(Hitachi
 Chemical Co., Ltd.之產品)、PHE、CEA、PHE-2、PHE-
 4、BR-31、BR-31M 及 BR-32(Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co.,
 Ltd.之產品)、VP(BASF 之產品)及 ACMO、DMAA 及
 DMAPAA(KOHJIN Holdings Co., Ltd.之產品)。

[0022]具有二或多個丙烯醯基或甲基丙烯醯基之多官
 能(甲基)丙烯酸化合物的實例包括但不局限於二(甲基)丙
 烯酸三羥甲丙烷酯、三(甲基)丙烯酸三羥甲丙烷酯、經
 EO 改質之三(甲基)丙烯酸三羥甲丙烷酯、經 PO 改質之三
 (甲基)丙烯酸三羥甲丙烷酯、經 EO、PO 改質之三(甲基)
 丙烯酸三羥甲丙烷酯、三(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、四(甲
 基)丙烯酸新戊四醇酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲
 基)丙烯酸四乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、二
 (甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,4-丁二醇
 酯、二(甲基)丙烯酸 1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊
 二醇酯、三聚異氰酸三(甲基)丙烯酸參(2-羥乙基)酯、三

聚異氰酸參(丙烯醯氧基)酯、二(甲基)丙烯酸雙(經甲基)三環癸烷酯、五(甲基)丙烯酸二新戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二新戊四醇酯、經 EO 改質之 2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基)苯基)丙烷、經 PO 改質之 2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基)苯基)丙烷及經 EO、PO 改質之 2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基)苯基)丙烷。

[0023]多官能(甲基)丙烯酸化合物之市售產物的實例包括 YUPIMER UV SA1002 及 SA2007(Mitsubishi Chemical Corporation 之產品)、Viscoat #195、#230、#215、#260、#335HP、#295、#300、#360、#700、GPT 及 3PA(Osaka Organic Chemical Industry Ltd.之產品)、LIGHT ACRYLATE 4EG-A、9EG-A、NP-A、DCP-A、BP-4EA、BP-4PA、TMP-A、PE-3A、PE-4A 及 DPE-6A(Kyoeisha Chemical Co., Ltd.之產品)、KAYARAD PET-30、TMPTA、R-604、DPHA、DPCA-20、-30、-60、-120、HX-620、D-310 及 D-330(NIPPON KAYAKU Co. Ltd.之產品)、ARONIX M208、M210、M215、M220、M240、M305、M309、M310、M315、M325 及 M400(Toagosei Co., Ltd.之產品)及 Ripoxy VR-77、VR-60 及 VR-90(Showa Highpolymer Co., Ltd.之產品)。

[0024]在上述化合物群組中，「(甲基)丙烯酸酯」係指丙烯酸酯及具有醇殘基之等效甲基丙烯酸酯。「(甲基)丙烯醯基」係指丙烯醯基及具有醇殘基之等效甲基丙烯醯基。EO 代表環氧乙烷。經 EO 改質之化合物 A 係指其中

化合物 A 之(甲基)丙烯酸殘基係經由環氧乙烷基之嵌段結構鍵結至該化合物 A 的醇殘基之化合物。PO 代表環氧丙烷。經 PO 改質之化合物 B 係指其中化合物 B 之(甲基)丙烯酸殘基係經由經由環氧丙烷基之嵌段結構鍵結至該化合物 B 的醇殘基之化合物。

[組分(B)：光聚合引發劑]

[0025]組分(B)為光聚合引發劑。

[0026]在此實施態樣及本發明中，光聚合引發劑為在感應到特定波長之光時產生聚合因子(自由基)的化合物。特別是，光聚合引發劑經光(諸如紅外線、可見光、紫外線、遠紫外線、X 射線及帶電荷粒子束(諸如電子束)等輻射)照射時產生自由基(自由基產生劑)。更明確地說，光聚合引發劑為經具有例如在 190 至 700 nm 範圍內之波長的光照射時產生自由基之光聚合引發劑。

[0027]用作組分(B)之光聚合引發劑可由一種光聚合引發劑或二或多種光聚合引發劑構成。

[0028]自由基產生劑之實例包括經取代或未經取代之 2,4,5-三芳基咪唑二聚體，諸如 2-(鄰氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚體、2-(鄰氯苯基)-4,5-二(甲氧基苯基)咪唑二聚體、2-(鄰氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚體及 2-(鄰或對甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚體；二苯甲酮衍生物，諸如二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二胺基二苯甲酮(Michler 氏酮)、N,N'-四乙基-4,4'-二胺基二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二

甲胺基二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮及 4,4'-二胺基二苯甲酮；芳族酮衍生物，諸如 2-苯甲基-2-二甲胺基-1-(4-嗎啉苯基)-丁酮-1、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基-丙-1-酮；醌，諸如 2-乙基蒽醌、菲醌、2-三級丁基蒽醌、八甲基蒽醌、1,2-苯蒽醌、2,3-苯蒽醌、2-苯基蒽醌、2,3-二苯基蒽醌、1-氯蒽醌、2-甲基蒽醌、1,4-萘醌、9,10-菲醌、2-甲基-1,4-萘醌及 2,3-二甲基蒽醌；安息香醚衍生物，諸如安息香甲醚、安息香乙醚及安息香苯醚；安息香衍生物，諸如安息香、甲基安息香、乙基安息香及丙基安息香；苯甲基衍生物，諸如苯甲基二甲基縮酮；吡啶衍生物，諸如 9-苯基吡啶及 1,7-雙(9,9'-吡啶基)庚烷；N-苯基甘胺酸衍生物，諸如 N-苯基甘胺酸；苯乙酮衍生物，諸如苯乙酮、3-甲基苯乙酮、苯乙酮苯甲基縮酮、1-羥基環己基苯基酮及 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮；噻噸酮衍生物，諸如噻噸酮、二乙基噻噸酮、2-異丙基噻噸酮及 2-氯噻噸酮；以及吡酮、萘酮、苯甲醛、萘、蒽醌、三苯胺、吡啶、1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙-1-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、氧化 2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦及氧化雙-(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基苯基膦。

[0029]自由基產生劑之市售產品的實例包括但不局限於 Irgacure 184、369、651、500、819、907、784 及 2959、CGI-1700、-1750 及 -1850、CG24-61、Darocur 1116 及 1173、Lucirin TPO、LR8893 及 LR8970(BASF 之

產品)及 EBECRYL P36(UCB 之產品)。

[0030]在光可固化組成物中用作組分(B)之光聚合引發劑相對於用作組分(A)之可聚合化合物的總重之摻合比為 0.01 重量%或更多及 10 重量%或更少，較佳為 0.1 重量%或更多及 7 重量%或更少。

[0031]當光聚合引發劑相對於可聚合化合物之總重的摻合比為 0.01 重量%或更多時，獲致令人滿意的固化。在 10 重量%或更少之摻合比下，從光可固化組成物獲得之經固化之產物可展現良好機械性質。

[組分(C)：氫施體]

[0032]組分(C)為氫施體。

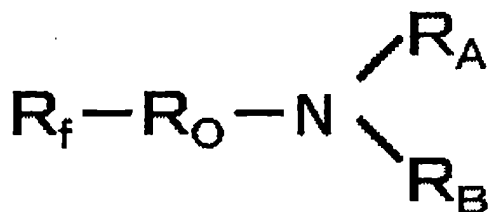
[0033]在此實施態樣及本發明中，氫施體為與從用作組分(B)之光聚合引發劑所產生的引發自由基或在聚合作用傳播終端之自由基反應以提供具有較高反應性及加速組分(A)聚合的化合物。

[0034]與氫施體密切相關之組分(C)可藉由比較使用組分(C)時與不使用時的光可固化組成物之聚合速率且確認含有組分(C)之光可固化組成物展現較高聚合速率予以確認。

[0035]用作組分(C)之氫施體為以下通式(1)所表示之化合物。

[0036]

[化學式 3]



通式 (1)

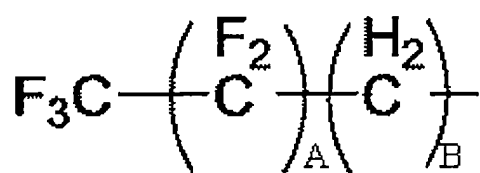
[0037]在通式(1)中， R_f 表示至少一部分係經氟取代之烷基， R_O 表示氧伸烷基或氧伸烷基之重複結構， N 表示氮原子， R_A 表示烷基，及 R_B 表示烷基或氫原子。

[0038]通式(1)中之 R_f 代表至少一部分經氟取代之烷基。 R_f 可為全部氫原子係經氟取代之烷基或部分氫原子係經氟取代之烷基。

[0039]部分氫原子係經氟取代之烷基的實例為以下式通式(2)所表示之基團。

[0040]

[化學式 4]



通式 (2)

[0041]通式(2)中， A 代表 1 或更大及 25 或更小之整數，而 B 代表 1 或更大及 25 或更小之整數。

[0042]至於代表通式(1)中之氧伸烷基或氧伸烷基之重複結構的 R_O ，該氧伸烷基之實例包括氧伸乙基及氧伸丙基，及氧伸烷基之重複結構的實例包括氧伸乙基之重複結構及氧伸丙基之重複結構。氧伸乙基或氧伸乙基之重複結構的具體實例包括以下通式(3)所表示之二價基團，及氧

伸丙基或氧伸丙基之重複結構的具體實例包括以下通式(4)所表示之二價基團：



(其中 a 代表 1 或更大及 100 或更小之整數)



(其中 b 代表 1 或更大及 100 或更小之整數)

[0043]通式(1)所表示之氫施體具有用作氫給予基團的二級或三級胺基，及因而加速為可聚合化合物之組分(A)的聚合。氫施體因具有 R_f 基(a 至少一部分經氟取代的烷基)作為疏油性段及 R_o 基(氧伸烷基或氧伸烷基之重複結構)作為親油段，故推測其具有界面活性劑功能。因此，組分(C)表現得如同一般界面活性劑，及分離模型及該光可固化組成物之間的界面且在使用下述實施態樣之光可聚合組成物製造圖案膜的方法中之放置步驟(1)或模型接觸步驟(2)的該模型及該光可固化組成物之間形成非常薄的脫離層。該脫離層係不可聚合且該層中之分子不彼此共價鍵結。如此，在該脫離層與該光可固化組成物層或該脫離層內部之間的界面發生分離，且藉由該光可固化組成物之聚合所形成的經固化之膜可輕易地從該模型脫離。

[0044]由於通式(1)所表示之氫施體具有二級或三級胺基，常用作模型材料之石英的羥基與該二級或三級胺基形成離子鍵。此大概是經固化之產物可在使用下述實施態樣之光可聚合組成物製造圖案膜的方法中之脫模步驟(4)中該脫離層的層狀界面以較對低之脫模力從模型脫離的原

因。

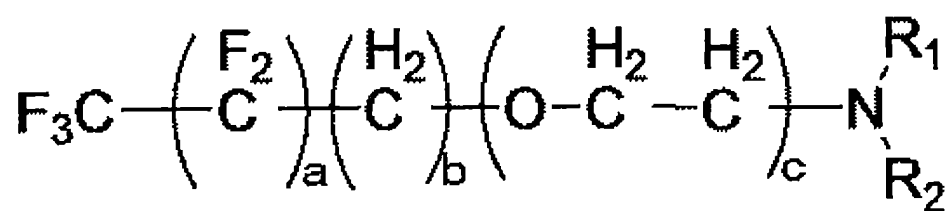
[0045] 通式(1)中之 R_A 所表示的烷基可為直鏈或環狀，但較佳為直鏈，及更佳為具有 1 至 5 個碳原子之直鏈烷基。通式(1)中之 R_B 可代表氫原子或烷基，但較佳係如 R_A 中一般代表可為直鏈或環狀之烷基。 R_B 較佳代表直鏈烷基，及更佳為具有 1 至 5 個碳原子之直鏈烷基。 R_A 及 R_B 中之該具有 1 至 5 個碳原子的直鏈烷基的實例包括甲基、乙基、丙基、丁基及戊基。

[0046] R_B 較佳代表烷基，原因係當通式(1)所表示之氫施體具有三級胺基時，使為可聚合化合物之組分(A)加速聚合的加速效應較高。

[0047] 通式(1)所表示之氫施體的具體實例包括以下通式(5)所表示之化合物。

[0048]

[化學式 5]



通式 (5)

[0049] 在通式(5)中， a 代表在 1 至 25 範圍內之整數， b 代表在 0 至 25 範圍內之整數， c 代表在 1 至 25 範圍內之整數， R_1 代表烷基，且 R_2 代表烷基或氫。

[0050] 在通式(5)中， a 代表在 1 至 25 範圍內之整數，及較佳係在 1 至 10 範圍內之整數。又， b 代表在 0 至 25

範圍內之整數，較佳係在 1 至 25 範圍內之整數，及更佳係在 1 至 5 範圍內之整數。在通式(5)中，c 代表在 1 至 25 範圍內之整數，及較佳係在 1 至 10 範圍內之整數。當 a、b 及 c 各自獨立地代表在 1 至 10 範圍內之整數時，可輕易地合成通式(5)所表示的化合物。當 b 代表在 1 至 5 範圍內之整數時尤其特別。

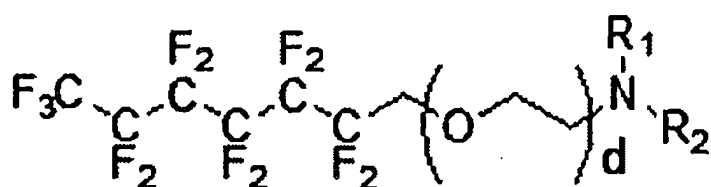
[0051]在通式(5)中，R₂ 較佳代表烷基(換言之，通式(5)所表示之化合物較佳為三級胺基)，及更佳係具有 1 至 5 個碳原子之烷基。此係因為如前文所探討，當 R₁ 及 R₂ 各代表烷基，特別是具有 1 至 5 個碳原子之直鏈烷基時，加速組分(A)聚合之效應係加強。

[0052]例如，R₁ 及 R₂ 可各代表直鏈烷基或環狀烷基。該具有 1 至 5 個碳原子的直鏈烷基的實例包括甲基、乙基、丙基、丁基及戊基。

[0053]通式(5)所表示之化合物的具體實例包括以下通式(6)所表示之化合物及以下通式(7)所表示之化合物。

[0054]

[化學式 6]

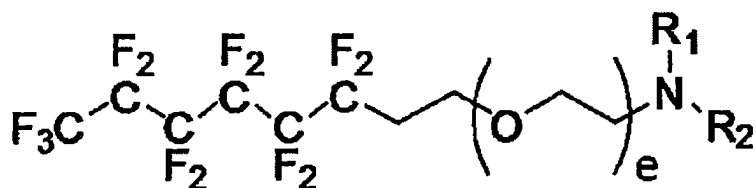


通式 (6)

[0055]在通式(6)中，d 代表在 1 至 10 範圍內之整數，且 R₁ 及 R₂ 各代表烷基。

[0056]

[化學式 7]



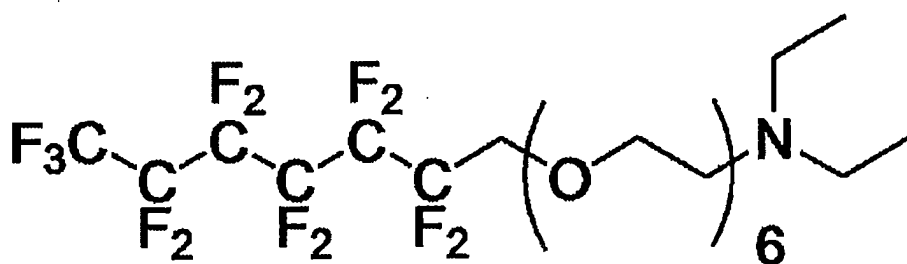
通式 (7)

[0057]在通式(7)中，e 代表在 1 至 10 範圍內之整數，且 R₁ 及 R₂ 各代表烷基。

[0058]通式(6)所表示之化合物的具體實例為以下式(A)所表示之化合物，及通式(7)所表示之化合物的具體實例係以下式(B)所表示之化合物。

[0059]

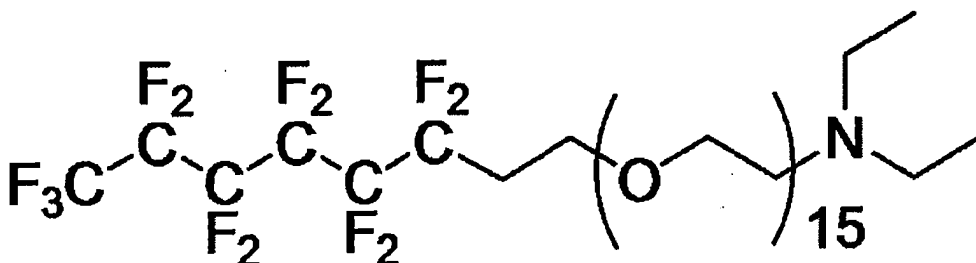
[化學式 8]



式 (A)

[0060]

[化學式 9]

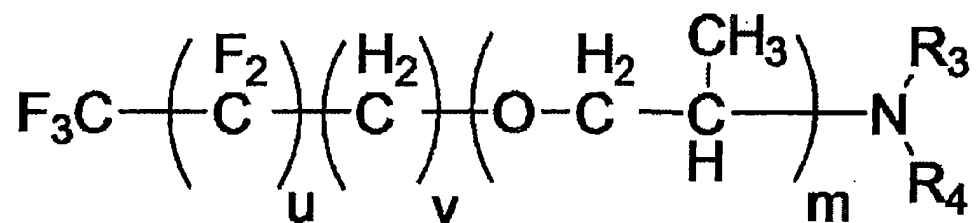


式 (B)

[0061]通式(1)所表示之氫施體可為以下通式(8)所表示之化合物。

[0062]

[化學式 10]



通式 (8)

[0063]在通式(8)中，u 代表在 1 至 25 範圍內之整數，v 代表在 0 至 25 範圍內之整數，m 代表在 1 至 25 範圍內之整數，R₃ 代表烷基，且 R₄ 代表烷基或氫。

[0064]在通式(8)中，u、v 及 m 較佳係各自獨立地代表在 1 至 10 範圍內之整數，及更佳係在 1 至 5 範圍內之整數。

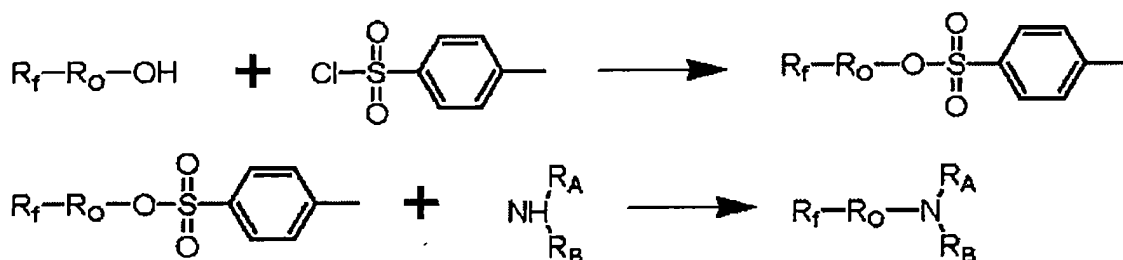
[0065]此係因為當 u、v 及 m 各自獨立地代表在 1 至 10 範圍內之整數及特別是當 v 代表在 1 至 5 範圍內之整數時，變得更容易合成通式(8)所表示之化合物。

[0066]在通式(8)中，R₃ 及 R₄ 較佳係各代表烷基，及更佳係具有 1 至 5 個碳原子之烷基。

[0067]例如，R₃ 及 R₄ 可各代表直鏈烷基或環狀烷基。該具有 1 至 5 個碳原子的烷基的實例包括甲基、乙基、丙基、丁基及戊基。通式(1)所表示之化合物可藉由例如以下合成反應式合成。通式(5)、(6)、(7)、(8)、(9)及(10)以及式(A)及(B)所表示之化合物亦可以相同方式合成。

[0068]

[化學式 11]



[0069]通式(1)所表示之化合物(C)可由二或多個通式(1)所表示的氫施體構成。以下通式(9)所表示之化合物自然為通式(1)所表示的化合物中之一者：



其中 Rf_1 代表僅由氟及碳原子所構成的基團或僅由氟、碳及氫原子所構成的基團， Rc 代表由選自聚環氧乙烷基、聚環氧丙烷基及伸烷基中至少一者所構成的基團，且 X 代表胺基。

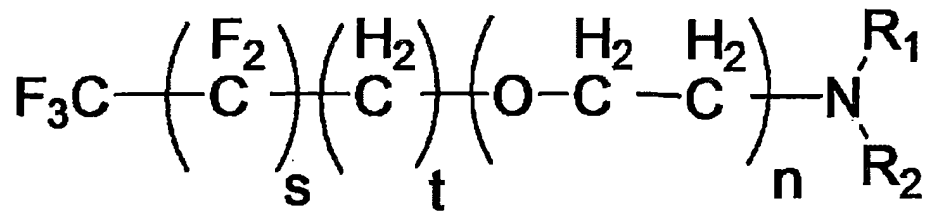
[0070]通式(9)中之聚氧伸烷基的具體實例包括聚環氧乙烷基及聚氧伸丙基。聚環氧乙烷基之具體實例包括以上通式(3)所表示的二價基團，及聚環氧丙烷基之具體實例包括以上通式(4)所表示的二價基團。

[0071]在通式(9)中， X 可為一級、二級或三級胺基，但較佳為二級或三級胺基。此係因為二級胺基及三級胺基比一級胺基具有更高聚合加速效應。

[0072]通式(9)所表示之氫施體的實例包括以下通式(10)所表示之化合物。

[0073]

[化學式 12]



通式 (10)

[0074]在通式(10)中，s 代表在 1 至 25 範圍內之整數，t 及 n 各自獨立地代表在 0 至 25 範圍內之整數，其中 t 及 n 中至少一者代表 1 或更大之整數，R₁ 代表烷基，及 R₂ 代表烷基或氫。

[0075]在根據此實施態樣之光可固化組成物中用作組分(C)的氫施體相對於用作組分(A)之可聚合化合物的總重之摻合比可為 0.001 重量%或更多及 10 重量%或更少。氫施體相對於用作組分(A)之可聚合化合物的總重之摻合比較佳為 0.002 重量%或更多及 5 重量%或更少，更佳為 0.005 重量%或更多及 3 重量%或更少。若摻合比少於 0.001 重量%，無法展現充分聚合加速效應。在超過 10 重量%之摻合比之下，於固化後所獲得之經光固化的產物之機械強度會不足。

[其他添加劑]

[0076]此實施態樣之光可固化組成物除了上述組分(A)、組分(B)及組分(C)之外，只要本發明之效應不受損害，其可視目的含有添加劑。該等添加劑之實例包括脫模劑、界面活性劑、敏化劑、抗氧化劑、溶劑及聚合物組

分。

[0077]敏化劑經由能或電子之交換而加速光自由基聚合的引發反應，且係添加以加速聚合反應及改善反應轉化率之化合物。敏化劑之實例為敏化染料。

[0078]敏化染料係藉由吸收特定波長之光而激發且與用作組分(B)之引發劑相互作用的化合物。該交互作用係指例如能或電子從呈受激態之敏化染料遷移至用作組分(B)之光聚合引發劑。

[0079]敏化染料之具體實例包括但不局限於蔥衍生物、蔥醌衍生物、芘衍生物、芘衍生物、呋啉衍生物、二苯甲酮衍生物、噻噸酮衍生物、吡喃衍生物、香豆素衍生物、啡噻吡衍生物、樟腦醌衍生物、吡啶染料、硫代吡喃鎊鹽(thiopyrylium salt)染料、部花青素染料、喹啉染料、苯乙烯基喹啉染料、酮基香豆素染料、硫吡啶染料、吡啶染料、氧雜菁(oxonol)染料、花青染料、玫瑰紅染料及吡喃鎊鹽染料。

[0080]該等敏化劑可單獨使用或作為混合物合併使用。

[0081]此實施態樣之光可固化組成物可含有除組分(C)以外之已知氫施體作為添加劑，諸如描述於日本專利早期公開案第 2010-114209 號者。

[0082]此種氫施體之具體實例包括但不局限於胺化合物，諸如 N-丁胺、二正丁胺、三正丁基膦、烯丙基硫脲、三級苯甲基異硫脲鹽對甲苯亞磺酸酯(s-

benzylisothiuronium-p-toluene sulfinate)、三乙胺、甲基丙烯酸二乙基一乙酯、三仲乙基四胺、4,4'-雙(二烷胺基)二苯甲酮、N,N-二甲胺基苯甲酸乙酯、N,N-二甲胺基苯甲酸異戊酯、戊基-4-二甲胺基苯甲酸酯、三乙醇胺及 N-苯基甘胺酸；及巰基化合物，諸如 2-巰基-N-苯基苯并咪唑及巰基丙酸酯。

[0083]在此實施態樣之光可固化組成物含有除組分(C)以外之氫施體作為添加劑的情況下，該氫施體可為一種氫施體或二或多種氫施體。

[0084]在此實施態樣之光可固化組成物含有敏化劑及/或除組分(C)以外之氫施體作為添加劑的情況下，其含量相對於用作組分(A)之可聚合化合物的總重較佳為 0 重量%或更多及 20 重量%或更少，更佳為 0.1 重量%或更多及 5.0 重量%或更少，及最佳為 0.2 重量%或更多及 2.0 重量%或更少。在 0.1 重量%或更多之敏化劑含量下，可更有效地展現聚合加速效應。在 5.0 重量%或更少之敏化劑含量下，構成經光固化之產物的聚合物化合物的分子量可充分提高，及可抑制溶解失敗及貯存安定性劣化。

[0085]組分(A)、組分(B)及組分(C)之比可經由紅外線光譜術、紫外線可見光光譜法、熱解氣相層析術質譜法等分析藉由固化此實施態樣之光可固化組成物所獲得的經光固化之產物來測定。因此，可測定該光可固化組成物中之組分(A)、組分(B)及組分(C)的比。

[摻合光可固化組成物時之溫度]

[0086]在製備此實施態樣之光可固化組成物中，至少組分(A)、組分(B)及組分(C)係在特定溫度條件下混合及溶解。更明確地說，混合及溶解係在 0 度(攝氏)至 100 度(攝氏)之範圍內的溫度下進行。

[光可固化組成物之黏度]

[0087]此實施態樣之光可固化組成物的黏度就 23 度(攝氏)下除了溶劑以外之組分的混合物之黏度而言，較佳為 1 cP 或更大及 100 cP 或更小，更佳為 5 cP 或更大及 50 cP 或更小，及最佳為 6 cP 或更大及 20 cP 或更小。

[0088] 當光可固化組成物之黏度為 100 cP 或更小時，於使該光可固化組成物與模型接觸程序期間，該模型上之細微圖案的凹處可在相對短時間內被該組成物填充，及因而減少填充失敗造成的圖案瑕疵。當該黏度為 1 cP 或更高時，該光可固化組成物可更均勻地施用，或在使該光可固化組成物與模型接觸程序當中，可抑制該光可固化組成物從該模型的邊緣流出。

[光可固化組成物之表面張力]

[0089]此實施態樣之光可固化組成物的表面張力就 23 度(攝氏)下除了溶劑以外之組分的混合物之表面張力而言，較佳為 5 mN/m 或更大及 70 mN/m 或更小，更佳為 7 mN/m 或更大及 35 mN/m 或更小，及最佳為 10 mN/m 或更

大及 32 mN/m 或更小。在低於 5 mN/m 之表面張力下，在使該光可固化組成物與模型接觸程序期間以該組成物填充模型上之細微圖案之凹處會花費長時間。在高於 70 mN/m 之表面張力下，表面平滑度及平坦度會變差。

[光可固化組成物中之雜質]

[0090]此實施態樣之光可固化組成物中的雜質含量愈低愈好。此處，「雜質」係指除了組分(A)、組分(B)、組分(C)及上述添加劑以外之組分。

[0091]該光可固化組成物因此可經由純化步驟獲得。該純化步驟之實例係使用過濾器的過濾作用。

[0092]在進行使用過濾器之過濾作用當中，將例如組分(A)、組分(B)、組分(C)及視需要使用的添加劑混合，然後經由孔徑為 0.001 微米或更大及 5.0 微米或更小之過濾器過濾所得之混合物。該過濾作用可以多階段進行或複數許多次。濾液可再次過濾。用於過濾之過濾器可為例如聚乙烯樹脂過濾器、聚丙烯樹脂過濾器、氟樹脂過濾器或耐綸(nylon)樹脂過濾器，但不局限於該等過濾器。

[0093]此純化步驟之進行移除光可固化組成物中之雜質(諸如粒子)。因此能夠防止藉由固化光可固化組成物所獲得之經光固化的產物中因雜質(諸如粒子)所致之不想要的的不規則所形成之圖案中的瑕疵。

[0094]在使用此實施態樣之光可固化組成物製造半導體積體電路的情況下，應儘可能避免將含有金屬原子之雜

質(金屬雜質)夾帶至光可固化組成物中以免抑制產物的操作。在該情況下，光可固化組成物中之金屬雜質濃度較佳為 10 ppm 或更低及更佳為 100 ppb 或更低。

[0095]其次，茲描述根據一實施態樣之製造圖案膜的方法。

[0096]圖 1A 至 1F 係顯示根據此實施態樣之用於製造圖案膜的方法之實例的示意橫斷面圖。

[0097]該根據此實施態樣之用於製造圖案膜的方法包括：

(1) 將上述實施態樣之光可固化組成物放置於基板上之放置步驟；

(2) 使該光可固化組成物與模型接觸之模型接觸步驟；

(3) 以光照射該光可固化組成物之照射步驟；及

(4) 將在步驟(3)中所獲得之經固化之產物從該模型脫離的脫模步驟。

[0098]該根據此實施態樣之用於製造圖案膜的方法利用光印記技術。

[0099]藉由根據此實施態樣之用於製造圖案膜的方法所獲得之膜較佳具有尺寸為 1 nm 至 10 nm 之圖案，及更佳具有尺寸為 10 nm 至 100 微米之圖案。此處應注意的是使用光形成具有奈米尺寸(1 nm 或更大及 100 nm 或更小)圖案(凹處及凸處)的圖案形成技術稱之為光(奈米)印記法。該根據此實施態樣之用於製造圖案膜的方法利用光

(奈米)印記技術。

[0100]茲將逐一說明上述步驟。

[放置步驟(1)]

[0101]如圖 1A 所示，在該步驟(放置步驟)中，將與上述根據該實施態樣之光可固化組成物相同的光可固化組成物 1 放置(施用)在基板 2 上以形成塗膜。

[0102]該放置有光可固化組成物 1 之基板 2 係加工處理基板，且通常為矽晶圓。

[0103]該基板 2 不局限於矽晶圓，及可自由地選自半導體裝置之基板，諸如由以下所構成者：鋁、鈦-鎢合金、鋁-矽合金、鋁-銅-矽合金、氧化矽及氮化矽。可使用已經歷表面處理(例如矽烷偶合處理、矽氮烷處理、有機薄膜沉積等)以改善對光可固化組成物之黏著性的基板作為基板 2(加工處理基板)。

[0104]用於將此實施態樣之光可固化組成物放置在基板 2 上的方法之實例包括噴墨法、浸塗法、氣刀塗覆法、淋幕式塗覆法、線棒塗覆法、凹版塗覆法、擠出塗覆法、旋塗法或狹縫掃描塗覆法。圖案轉移接收層(塗膜)的厚度視用途而不同，但為例如 0.01 微米或更大及 100.0 微米或更小。

[使光可固化組成物與模型接觸之模型接觸步驟(2)]

[0105]其次，如圖 1B 所示，將用於轉移圖案形狀之

具有原始圖案的模型 3 與在先前步驟(放置步驟)中由光可固化組成物 1 所形成的塗膜接觸。由於進行此使光可固化組成物 1 與模型 3 接觸的步驟(圖 1B, (b-1)部分), 在模型 3 之表面上的細微圖案中之凹處係經該由光可固化組成物 1 所構成的塗膜(或該塗膜的一些部分)填充。如此, 形成填充該模型之細微圖案的塗膜 4(圖 1B, (b-2)部分)。

[0106]因次一步驟(照射步驟)之故, 模型 3 係由透光材料所構成。構成該模型 3 之材料的實例包括玻璃、石英、光透明樹脂(諸如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)及聚碳酸酯樹脂)、透明金屬氣相沉積之膜、撓性膜(諸如聚二甲基矽氧烷)、經光固化之膜及金屬膜。在使用光透明樹脂作為構成模型 3 之材料的情況下, 較佳係選擇不溶解於該光可固化組成物 1 中所含的溶劑中之樹脂。與光可固化組成物接觸之模型 3 的表面較佳為親水性, 原因係其變得更容易在該表面與用作組分(C)之氫施體中的 Rf 基、二級胺基及三級胺基之間形成極性鍵。更佳地, 該表面係由石英構成。

[0107]模型 3 可在光可固化組成物與模型接觸之步驟前經表面處理以改善該光可固化組成物 1 與該模型 3 的表面之間的脫離性質。表面處理法之實例係將脫離劑施用至模型的表面以形成脫離劑層之方法。施用至模型之表面的脫離劑之實例包括矽脫離劑、氟脫離劑、聚乙烯脫離劑、聚丙烯脫離劑、石蠟脫離劑、褐煤脫離劑及棕櫚蠟脫離劑。例如, 市售施用型脫離劑(諸如由 Daikin Industries

Ltd.所製造之 OPTOOL DSX)適於使用。該等脫離劑可單獨使用或組合使用。其中，以氟脫離劑特佳。

[0108]如圖 1B 之(b-1)部分所示，在該步驟(模型接觸步驟)中，在使光可固化組成物 1 與模型 3 接觸中施用於該光可固化組成物 1 的壓力無特別限制，但經常在 0.1 MPa 至 100 MPa 之範圍內，較佳係在 0.1 MPa 至 50 MPa 之範圍內，更佳係在 0.1 MPa 至 30 MPa 之範圍內，及最佳係在 0.1 MPa 至 20 MPa 之範圍內。

[0109]該步驟中，光可固化組成物 1 與模型 3 接觸之時間無特別限制，但通常在 0.1 秒至 600 秒之範圍內，較佳係在 0.1 秒至 300 秒之範圍內，更佳係在 0.1 秒至 180 秒之範圍內，及最佳係在 0.1 秒至 120 秒之範圍內。

[0110]該步驟可在空氣氣氛、減壓氣氛或惰性氣體氣氛中進行。因可避免氧及濕氣對於光固化反應的負面影響之故，以減壓氣氛及惰性氣體氣氛特佳。可用以在惰性氣體氣氛中進行該步驟的惰性氣體之實例包括氮、二氧化碳、氬、氫、各種不同氟碳化物或此等之任何混合物。在由特別的氣體(包括空氣)所構成之氣氛中進行該步驟的情況下，壓力可在 0.0001 大氣壓至 10 大氣壓之範圍內。

[0111]模型接觸步驟可在由含有可凝結氣體所構成之氣氛(下文可稱為「可凝結氣氛」)中進行。在本發明及說明書中，可凝結氣體係指在模型接觸步驟中光可固化組成物 1(形狀轉移接收層)接觸模型 3(圖 1B(b-1)部分)之前作為氣體存在氣氛中，但在當該光可固化組成物 1(形狀轉移

接收層)與該模型 3 接觸且該氣氛中之該氣體與該塗膜(或該塗膜的一些部分)一起填充該模型 3 上的細微圖案之凹處以及該模型及該基板之間間隙時所施加的壓力所產生之毛細管壓力而變凝結及液化的氣體。

[0112]當該模型接觸步驟在由含有可凝結氣體之氣體所構成的氣氛中進行時，填充該細微圖案之凹處的氣體液化，氣泡消失，及因而該光可固化組成物可高度填充該細微圖案。該可凝結氣體可溶解於該光可固化組成物中。

[0113]該可凝結漿體之沸點可為不高於模型接觸步驟之氣氛溫度的任何溫度，但較佳在 -10 度(攝氏)至 23 度(攝氏)之範圍內，及更佳在 10 度(攝氏)至 23 度(攝氏)之範圍內。在該範圍內，提高該可凝結氣體所致之填充性質的效應進一步加強。

[0114]在模型接觸步驟之氣氛溫度下的可凝結氣體之蒸氣壓力可為不超過在該模型接觸步驟期間所施加的模型壓力之任何壓力，及較佳在 0.1 至 0.4 MPa 之範圍內。在該範圍內，該填充性質進一步加強。在該氣氛溫度下大於 0.4 MPa 之蒸氣壓力下，不一定可獲致消除氣泡的效果。若在該氣氛溫度下該蒸氣壓力小於 0.1 MPa，必須降低壓力，且該系統往往變複雜。模型接觸步驟之氣氛溫度可為任何溫度，但較佳在 20 度(攝氏)至 25 度(攝氏)之範圍內。

[0115]可凝結氣體之實例包括氟碳化合物，例如氟氯碳化合物(CFC)(諸如三氯氟甲烷)、氟碳化合物(FC)、氫氯氟碳

化物(HCFC)、氫氟碳化物(HFC)(諸如 1,1,1,3,3-五氟丙烷($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、HFC-245fa 或 PFP)及氫氟醚(HFE)(諸如五氟乙基甲醚($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 或 HFE-245mc)。

[0116]從該模型接觸步驟中於 20 度(攝氏)或更高及 25 度(攝氏)或更低之氣氛溫度下的高填充性質觀點來看，在該等可凝結氣體當中，以 1,1,1,3,3-五氟丙烷(在 23 度(攝氏)下之蒸氣壓力：0.14 MPa，沸點：15 度(攝氏))、三氟甲烷(在 23 度(攝氏)下之蒸氣壓力：0.1056 MPa，沸點：24 度(攝氏))及五氟乙基甲醚為佳。亦從安全性觀點來看，以 1,1,1,3,3-五氟丙烷特佳。

[0117]該等可凝結氣體可單獨使用或作為混合物合併使用。該含有可凝結氣體之氣體可單獨由可凝結氣體或含有可凝結氣體及非可凝結氣體的氣體混合物構成。

[0118]該非可凝結氣體之實例包括空氣、氮、二氧化碳、氦及氬。從填充性質之觀點來看，待與可凝結氣體混合的非可凝結氣體可為氮。該待與可凝結氣體混合之非可凝結氣體較佳為氮，原因係在模型接觸步驟中當該氣氛中之氣體(可凝結氣體及氮)與該塗膜(或該塗膜的一些部分)一起填充該模型 3 上的細微圖案之凹處時，該可凝結氣體液化同時氮通過該模型，從而加強填充性質。

[以光照射光可固化組成物之照射步驟(3)]

[0119]其次，如圖 1C 所示，與模型接觸之光可固化組成物的部分(特別是填充模型 3 之細微圖案的塗膜 4)係

使用光透過該模型 3 照射(見(c-1)部分)。如此，填充模型之細微圖案且使用光透過該模型 3 照射的塗膜 4 轉變成經固化之膜 6(圖 1C(c-2)部分)。

[0120]照射構成填充該模型 3 之細微圖案的塗膜 4 之光可固化組成物 1 的光係根據該光可固化組成物 1 之敏感波長來選擇。特別是，可使用具有在約 150 nm 至約 400 nm 範圍內之波長的紫外線、X 射線、電子束等。

[0121]其中，照射光可固化組成物 1 之光(輻射 5)較佳為紫外線。此係因為許多市售固化助劑(光聚合引發劑)對紫外線敏感。此處，紫外光之光源實例包括高壓水銀燈、超高壓水銀燈、低壓水銀燈、深 UV 燈、碳弧燈、化學燈、金屬鹵素燈、氙燈、KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射及 F₂ 準分子雷射。其中，以超高壓水銀燈尤佳。待使用之光源數可為一或多個。照射可在填充該模型之細微圖案的塗膜 4 之全部或一些部分上進行。

[0122]照射可間歇地進行二或多次或連續在所有部分上進行。或者，A 區可在第一照射程序中照射，然後與 A 區不同之 B 區可在第二照射程序中照射。

[0123]該步驟中，在以光照射下之光可固化組成物的聚合反應速率亦可提高。

[0124]可測量光可固化組成物藉由照射之聚合反應速率，例如使用圖 2 所示的配備有照射構件之減弱全反射紅外線光譜儀。

[0125]參考圖 2，光可固化組成物 14 係放置於該減弱

全反射紅外線光譜儀之金鋼石 ATR 晶體 13 與石英玻璃 15 之間。該光可固化組成物 14 在使光透過該石英玻璃 15 照射時固化。將紅外線 11 施加至該金鋼石 ATR 晶體 13，及使用偵測器 12 偵測到在該金鋼石 ATR 晶體 13 上方之數微米範圍內發生的衰減波 16。每秒獲得數個至數十個光可固化組成物 14 之減弱全反射紅外線光譜。

[0126]如此，經固化之光可固化組成物或在固化過程中之光可固化組成物的紅外線光譜可即時獲得。光可固化組成物之聚合反應速率可藉由追蹤所獲得之紅外線光譜中屬於組分(A)之可聚合官能基的峰強度變化來提高。

[從模型脫離經固化之產物的脫模步驟(4)]

[0127]其次，經固化之膜 6 係從模型 3 脫離以形成在基板 2 上具有特定圖案形狀之經固化之膜 7。

[0128]在該步驟(脫模步驟)中，如圖 1D 所示，使經固化之膜 6 從模型 3 脫離。在步驟(3)(照射步驟)中於模型 3 上所形成之細微圖案的相反圖案構成圖案經固化之膜 7 的圖案。

[0129]用於使經固化之膜 6 從模型 3 脫離的方法可為在脫離期間不會實質上破壞該經固化之膜 6 的部分之任何方法。其條件亦不受限制。例如，基板 2(加工處理基板)可經固定，且從該基板 2 移開該模型 3 以進行脫離。或者，該模型 3 可經固定，且可從該模型 3 移開該基板 2 以進行脫離。模型 3 及基板 2 二者可以相反方向移動以進行

脫離。

[0130]當模型接觸步驟係在可凝結氣體氣氛中進行時，當使經固化之膜從模型脫離的程序期間該經固化之膜與該模型之間的界面之壓力降低時，已液化之可凝結氣體轉變成氣體。因此，往往加強降低脫模力的效應。

[0131]具有所希望之凹處/凸處圖案形狀(衍生自模型 3 上之凹處及凸處之圖案形狀)的經固化之膜可經由包括上述步驟(1)至(4)的製造方法獲得。該經固化之膜可用作光學組件，例如夫瑞乃透鏡(Fresnel lens)或繞射晶格(該膜亦可用作光學組件的一部分)。此種情況下，該光學組件可至少包括基板 2 及在該基板 2 上之圖案經固化之膜 7。

[移除部分經固化之膜的殘留膜移除步驟(5)]

[0132]雖然脫模步驟(4)中所獲得之經固化之膜具有特定圖案形狀，但部分該膜有時會殘留在應該形成該圖案形狀之處以外的區(下文，此膜部分亦稱為「殘留膜」)。此種情況下，如圖 1E 所示，將該等區中待移除之經固化之膜(殘留膜)從所獲得的圖案經固化之膜移除，以獲得具有所希望之凹處/凸處圖案形狀(衍生自模型 3 之凹處及凸處之圖案形狀)的經固化之圖案 8。

[0133]用於移除殘留膜之方法的實例係藉由蝕刻移除形成經固化之膜 7 的凹處之膜(殘留膜)，以曝露該經固化之膜 7 的圖案之凹處的基板 2 之表面。

[0134]用於移除經固化之膜 7 的凹處之膜的蝕刻方法

無特別限制，且可使用已知方法，例如乾式蝕刻法。可使用本技術中已知之乾式蝕刻設備。用於乾式蝕刻之源氣體係根據該經固化之膜(其係待蝕刻之膜)的元素組成而經適當選擇。該源氣體之實例包括鹵素氣體(諸如 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 CCl_2F_2 、 CCl_4 、 CBrF_3 、 BCl_3 、 PCl_3 、 SF_6 及 Cl_2)、含氧氣體(諸如 O_2 、 CO 及 CO_2)、惰性氣體(諸如 He 、 N_2 及 Ar 及 H_2 及 NH_3)。該等氣體可作為混合物合併使用。

[0135]具有所希望之凹處/凸處圖案形狀(衍生自模型 3 之凹處及凸處之圖案形狀)的經固化之圖案 8 可藉由包括上述步驟(1)至(5)的製造方法獲得。亦可獲得具有上述經固化之圖案的物件。在經固化之圖案 8 係用以加工處理基板 2 的情況下，進行以下基板加工處理步驟(步驟(6))。

[0136]經固化之圖案 8 可用作光學部件(或光學部件之一部分)，諸如繞射晶格或偏振板，以獲得光學組件。此種情況下，該光學組件可至少包括基板 2 及在該基板 2 上之經固化圖案 8。

[基板加工處理步驟(6)]

[0137]具有藉由根據此實施態樣之用於製造圖案膜的方法所獲得之凹處/凸處圖案形狀的經固化之圖案 8 可用作包括在電子組件(諸如半導體裝置，例如 LSI、系統 LSI、DRAM、SDRAM、RDRAM 或 D-RDRAM)中的中間層絕緣膜之膜。該經固化之圖案 8 亦可用作製造半導體裝置之程序中的光阻膜。

[0138]在經固化之圖案 8 係用作光阻膜的情況下，只有藉由蝕刻步驟(5)曝露出表面之基板部分(圖 1E 中之區 9)係經蝕刻或離子植入，及在該基板上形成電子部件。如此，可獲得根據經固化之圖案 8 的圖案形狀由基板 2 及電路結構 10(圖 1F)構成且可用於半導體裝置等的電路板。該經固化之圖案 8 係作為遮罩。用以控制電路板的控制機構可提供至該電路板，以形成電子組件，諸如顯示器、相機或醫療設備。類似地，經固化之圖案 8 可用作光阻膜，且可藉由進行蝕刻或離子植入獲得光學組件。

[0139]應注意製備電路板或電子組件時，經固化之圖案 8 最終可從經加工處理之基板移除。然而，包括該經固化之圖案 8 作為該組件一部分的結構亦較佳。

[實施例]

[0140]本發明茲將藉由不限制本發明技術範圍的實施例進一步詳細描述。

[實施例 1]

[0141]

(1)光可固化組成物(a-1)之製備

[0142]首先，將組分(A)、組分(B)、組分(C)及下述界面活性劑組分摻合以製備光可固化組成物。

[0143]

(1-1)組分(A)：總計 100 重量份

<A-1>丙烯酸異苧酯(商品名：IB-XA，由 Kyoisha Chemical Co., Ltd.製造)：61.6 重量份

<A-2>(2-甲基-2-乙基-1,3-二噁啉-4-基)甲基丙烯酸酯(商品名：MEDOL-10，由 Osaka Organic Chemical Industry Ltd.所製)：10 重量份

<A-3>二丙烯酸己二醇酯(商品名：Viscoat #230，由 Osaka Organic Chemical Industry Ltd.製造)：22.4 重量份

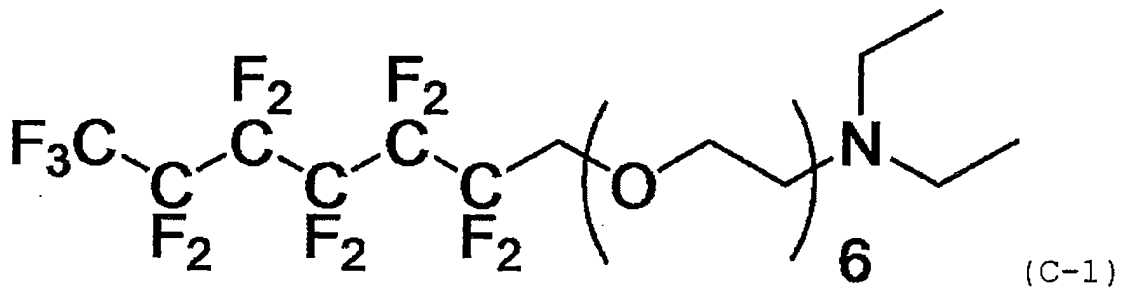
[0144] (1-2)組分(B)：總計 3 重量份

<B-1> Irgacure 651(由 BASF 製造)：3 重量份

[0145] (1-3)組分(C)：以下式(C-1)表示之氫施體 NIT-34：0.5 重量份

[0146]

[化學式 13]



[0147] (1-4)界面活性劑組分：十五乙二醇單-1H,1H,2H,2H-全氟辛醚(F(CF₂)₆CH₂CH₂(OCH₂CH₂)₁₅OH，由 DIC Corporation 製造)：1.1 重量份

[(2)藉由減弱全反射紅外線光譜法評估光聚合速率]

[0148]取樣約 10 微升之光可固化組成物(a-1)並滴至在減弱全反射紅外線光譜儀上的金鋼石 ATR 晶體上以形

成塗膜。然後將具有 1 mm 厚度之石英玻璃置於光可固化組成物(a-1)之塗膜上。

[0149]將來自配備有超高壓水銀燈之 UV 光源的光透過下述干涉濾波器及石英玻璃施加至塗膜 10 秒。該照射中所使用之干涉濾波器為 VPF-25C-10-15-31300(由 Sigma Koki Co., Ltd.製造)。用於照射之 UV 光為具有 313 ± 5 nm 波長的單一波長紫外線，且照度為 1 mW/cm^2 。在該照射步驟中，光可固化組成物中之組分(A)中所含的丙烯酸(acryl group)之數量減少的速率(組分(A)之聚合反應速率)係藉由以下方法評估。

[0150]於開始照射塗膜的同時，開始測量減弱全反射紅外線光譜測量，且於持續照射時每秒獲得資料 2.7 次。於 810 cm^{-1} 之屬於組分(A)中的丙烯酸峰之面積強度(area intensity)在照射開始之後立刻觀察到變成初始值一半所需的最小曝露(半衰曝光)為 9.3 mJ/cm^2 。該值小於下述對照實例 1 之光可固化組成物(b-1)及對照實例 2 之光可固化組成物(b-2)的值。換言之，由於光可固化組成物(a-1)比起該光可固化組成物(b-1)及(b-2)係在短曝光時間內符合需求地固化，使用光可固化組成物(a-1)的光奈米印記法可被視為具有高生產力。

[(3)脫模力之測量]

[0151]藉由下述方法測量脫模力。

[(3-1)放置步驟]

[0152]在具有厚度為 3 nm 之黏著促進層作為黏著層的 300nm 矽晶圓上，藉由噴墨法滴落總計 1440 滴(每滴為 11 pL)之光可固化組成物(a-1)液滴。該等液滴係以實質上彼此相等之間距滴落在長度為 26 mm 及寬度為 33 mm 之範圍內。

[(3-2)模型接觸步驟及照射步驟]

[0153]在矽晶圓上之光可固化樹脂組成物(a-1)中形成 28 nm 線-線距(line-and-space, L/S)圖案，且使未經歷表面處理的石英模型(長度為 26 mm 及寬度為 33 mm)形成與該光可固化組成物(a-1)接觸。

[0154]在使石英模型與光可固化組成物(a-1)接觸後 30 秒，使用配備有 200 W 水銀氙燈之 UV 光源(EXECURE 3000，由 HOYA CANDEO OPTRONICS CORPORATION 製造)將 UV 光透過該石英模型施加至該光可固化組成物。在施加 UV 光時，在該 UV 光源與該石英模型之間插入選擇性透射波長為 313 ± 5 nm 的光之干涉濾波器(VPF-50C-10-25-31300，由 Sigma Koki Co., Ltd.製造)。直接在該石英模型下方之該 UV 光的波長為 313 nm 之光的照度為 38.5 mW/cm^2 。該 UV 光在該等條件下施加 0.75 秒。

[(3-3)脫模步驟]

[0155]其次，以 0.5 mm/s 拉出該石英模型以使經光固

化之膜該模型脫離。使經固化之膜從該模型脫離所需的力係藉由使用小型張力/壓縮負荷元(LUR-A-200NSA1，由Kyowa Electronic Instruments Co., Ltd.製造)測量。在實際測量中，在相同條件下進行脫模力測量 3 次並從該等測量資料計算平均值。因此，平均脫模力為 59.0 N。此係低於從下述對照實例 1 中之光可固化組成物(b-1)所製備的經光固化之產物的平均脫模力。

[對照實例 1]

[0156]如實施例 1 中製備光可固化組成物(b-1)，但不添加組分(C)(氫施體)。

[0157]光可固化組成物(b-1)之光聚合速率係如實施例 1 般測量。半衰曝光為 13.8 mJ/cm^2 。

[0158]從光可固化組成物(b-1)獲得之經光固化之產物的平均脫模力係如實施例 1 般測量。平均脫模力為 63.4 N。

[對照實例 2]

[0159]如實施例 1 般製備光可固化組成物(b-2)，但添加 0.5 重量份之已知氫施體 N-苯基甘胺酸代替組分(C)(氫施體)。

[0160]光可固化組成物(b-2)之光聚合速率係如實施例 1 般評估。半衰曝光為 11.7 mJ/cm^2 。

[0161]雖然已參考範例實施態樣描述本發明，但應瞭

解本發明不限於所揭示之範例實施態樣。

以下申請專利範圍應符合最廣義解釋以包括所有此等修改及均等結構及功能。

【符號說明】

[0162]

1/14：光可固化組成物

● 2：基板

3：模型

4：塗膜

5：輻射

6/7：經固化之膜

8：經固化之圖案

9：區

10：電路結構

● 11：紅外線

12：偵測器

13：金鋼石 ATR 晶體

15：石英玻璃

16：衰減波

I649297

發明摘要

公告本

※申請案號：103116083

※申請日：103年05月06日

※IPC分類：

C07C217/08(2006.01)

C08K5/17(2006.01)

C08F2/50(2006.01)

B29C59/02(2006.01)

H01L21/312(2006.01)

H01L21/027(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

化合物、光可固化組成物、及藉由使用該光可固化組成物製造圖案膜、光學組件、電路板、電子組件之方法，及經固化之產物

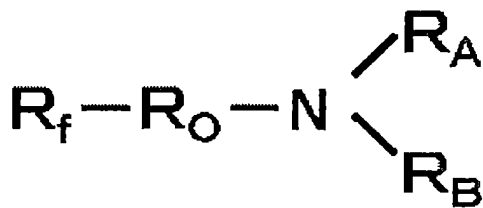
Compound, photocurable composition, and methods for producing patterned film, optical component, circuit board, electronic component by using the photocurable composition, and cured product

【中文】

本發明提供一種化合物，其提高光可固化組成物之光固化速率及降低使經固化之產物從模型脫模的力道。

一種化合物係由通式(1)所表示：

[化學式 1]



通式 (1)

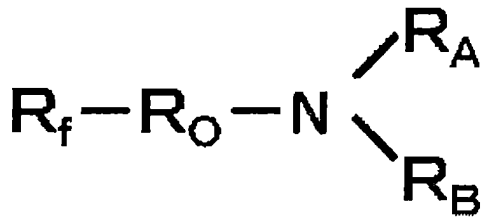
其中 R_f 表示至少一部分係經氟取代之烷基， R_o 表示氧伸烷基或氧伸烷基之重複結構， N 表示氮原子， R_A 表示烷基，及 R_B 表示烷基或氫原子。

【英文】

A compound that increases the photocuring rate of a photocurable composition and reduces the force for releasing a cured product from a mold is provided.)

A compound is represented by general formula (1):

[Chem. 1]



General formula (1)

where R_f represents an alkyl group at least part of which is substituted with fluorine, R_o represents an oxyalkylene group or a repeated structure of an oxyalkylene group, N represents a nitrogen atom, R_A represents an alkyl group, and R_B represents an alkyl group or a hydrogen atom.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：光可固化組成物

2：基板

3：模型

4：塗膜

5：輻射

6/7：經固化之膜

8：經固化之圖案

9：區

10：電路結構

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

圖式

圖 1A

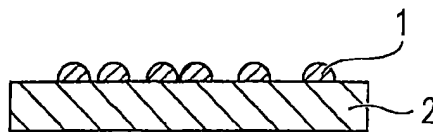


圖 1B

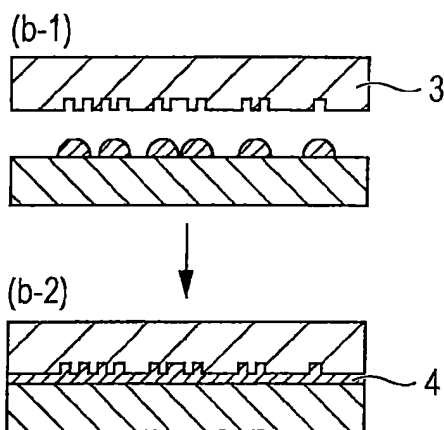


圖 1C

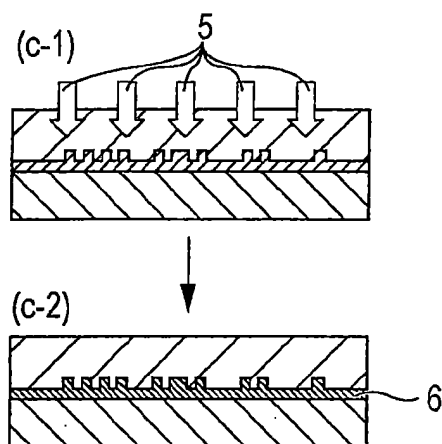


圖 1D

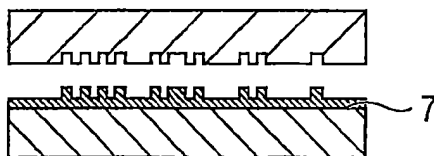


圖 1E

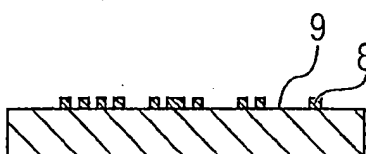


圖 1F

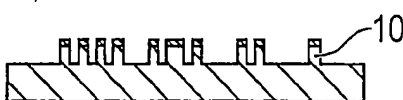
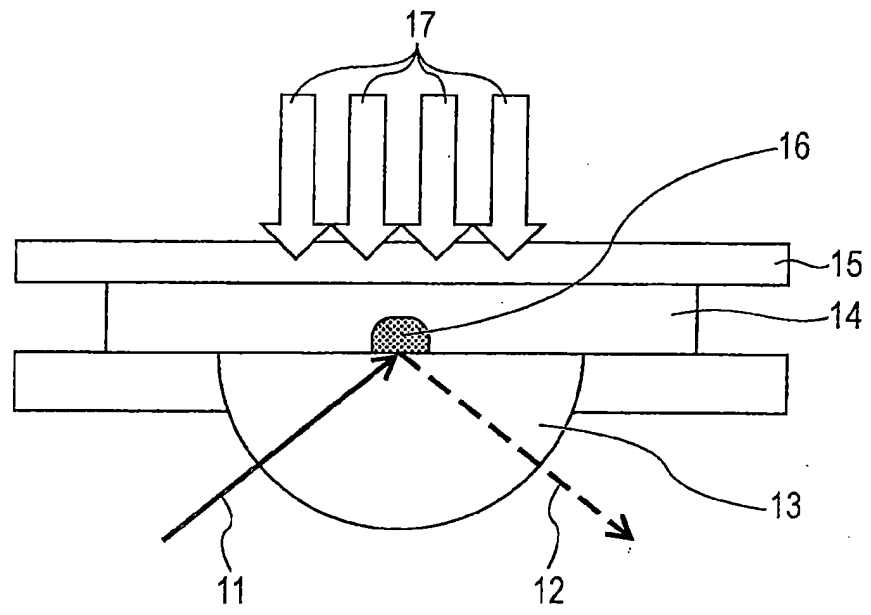


圖 2



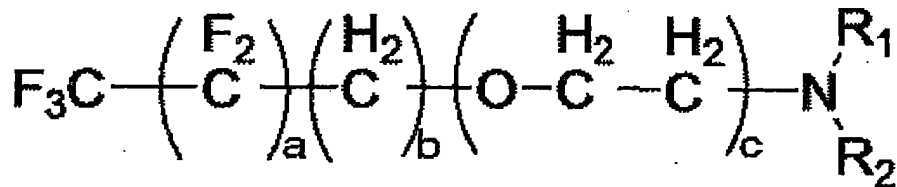
第 103116083 號

民國 107 年 10 月 9 日修正

申請專利範圍

1. 一種光可固化組成物，其包含：
 - 組分(A)，其為可聚合化合物；
 - 組分(B)，其為光聚合引發劑；及
 - 組分(C)，其為氫施體且由以下通式(5)所表示：

[化學式 5]



通式 (5)

其中 a 表示在 1 至 25 範圍中之整數，b 表示在 0 至 25 範圍中之整數，c 表示在 1 至 25 範圍中之整數，R₁ 及 R₂ 各表示烷基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之光可固化組成物，其中 R₀ 表示氧伸乙基或氧伸丙基之重複結構。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之光可固化組成物，其中 R_B 表示烷基。

4. 一種用於製造圖案膜之方法，該方法包括：

將如申請專利範圍第 1 項之光可固化組成物放置於基板上之放置步驟；

使該光可固化組成物與具有原始圖案之模型接觸以供轉移圖案形狀的模型接觸步驟；

以光照射該光可固化組成物以形成經固化之膜的照射步驟；及

第 103116083 號

民國 107 年 10 月 9 日修正

使該經固化之膜從該模型脫離的脫模步驟。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該模型之原始圖案表面具有羥基。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該模型之原始圖案表面係由石英構成。

7. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該模型接觸步驟係在由含有可凝結氣體之氣體所構成的氣氛中進行。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該含有可凝結氣體之氣體為含有氮及該可凝結氣體的氣體混合物。

9. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之方法，其中該可凝結氣體為 1,1,1,3,3-五氟丙烷。

10. 一種用於製造光學組件之方法，該方法包括：

藉由如申請專利範圍第 4 至 9 項中任一項之方法在基板上獲得圖案膜的步驟。

11. 一種用於製造光學組件之方法，該方法包括：

藉由如申請專利範圍第 4 至 9 項中任一項之方法獲得圖案膜的步驟；及

藉由使用該獲得之圖案膜的圖案形狀作為遮罩來蝕刻或離子植入該基板之步驟。

12. 一種用於製造電路板之方法，該方法包括：

藉由如申請專利範圍第 4 至 9 項中任一項之方法獲得圖案膜的步驟；

藉由使用該獲得之圖案膜的圖案形狀作為遮罩來蝕刻或離子植入該基板之步驟；及

第 103116083 號

民國 107 年 10 月 9 日修正

在該基板上形成電子部件之步驟。

13. 一種用於形成電子組件之方法，該方法包括：

藉由如申請專利範圍第 12 項之方法獲得電路板的步驟；及

將該電路板連接至控制機構以控制該電路板之步驟。

14. 一種經固化之產物，其係藉由固化如申請專利範圍第 3 項之光可固化組成物而獲得。