



(10) 申请公布号 CN 119317873 A

(43) 申请公布日 2025.01.14

(21) 申请号 202380039555.4

(22) 申请日 2023.04.12

(30) 优先权数据

17/664,037 2022.05.18 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.11.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2023/018298 2023.04.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/224746 EN 2023.11.23

(71) 申请人 佳能株式会社

地址 日本

(72) 发明人 万芬 刘卫军 T·B·斯达霍维克

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038

专利代理师 王海宁

(51) Int.Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/027 (2006.01)

G03F 7/033 (2006.01)

G09D 11/101 (2006.01)

G07D 209/82 (2006.01)

G08F 2/50 (2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

光固化性组合物

(57) 摘要

光固化性组合物可包含聚合性材料和至少一种光引发剂,其中所述聚合性材料包含至少30重量%量的多官能乙烯基苯单体,基于所述聚合性材料的总重量,并且所述至少一种光引发剂包括酯化合物。该光固化性组合物可适应于在23°C下形成光固化层后的UV收缩率不大于4.0%;并且在350°C下对光固化层进行烘烤处理后的热收缩率不大于3.5%。

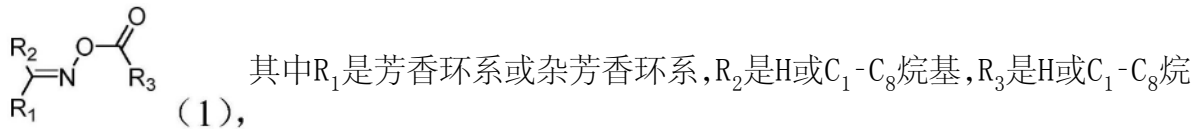
1. 光固化性组合物, 包含聚合性材料和至少一种光引发剂, 其中所述聚合性材料包含至少30重量%量的至少一种多官能乙烯基苯单体, 基于所述聚合性材料的总重量;

所述至少一种光引发剂包括肟酯化合物; 并且

所述光固化性组合物适应于在23°C下形成光固化层后的UV收缩率不大于4.0%。

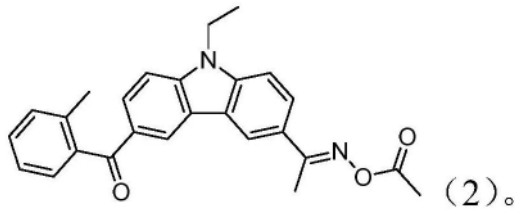
2. 根据权利要求1所述的光固化性组合物, 其中所述光固化性组合物适应于由所述光固化性组合物形成的光固化层在350°C下烘烤处理后的热收缩率不大于3.5%, 所述烘烤处理包括在N<sub>2</sub>环境下在温度为350°C的不锈钢板上烘烤所述光固化层2分钟。

3. 根据权利要求1所述的光固化性组合物, 其中所述肟酯化合物具有式(1)的结构:

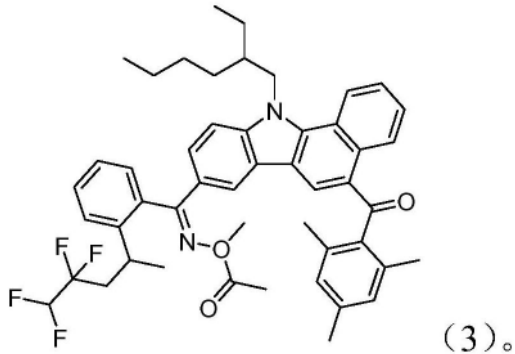


基。

4. 根据权利要求3所述的光固化性组合物, 其中所述肟酯化合物包括式(2)的结构:



5. 根据权利要求3所述的光固化性组合物, 其中所述肟酯化合物包括式(3)的结构:



6. 根据权利要求1所述的光固化性组合物, 还包含至少0.05重量%的4-叔丁基邻苯二酚(TBC)。

7. 根据权利要求1所述的光固化性组合物, 其中所述肟酯化合物的量为至少1重量%且不大于7重量%, 基于所述光固化性组合物的总重量。

8. 根据权利要求1所述的光固化性组合物, 其中所述至少一种光引发剂还包括不是肟酯化合物的光引发剂。

9. 根据权利要求1所述的光固化性组合物, 其中所述聚合性材料的量为至少85重量%, 基于所述光固化性组合物的总重量。

10. 根据权利要求1所述的光固化性组合物, 其中所述多官能乙烯基苯单体包括至少三个乙烯基。

11. 根据权利要求10所述的光固化性组合物, 其中所述多官能乙烯基苯单体是包括三

个乙烯基的联苯化合物。

12. 根据权利要求1所述的光固化性组合物,其中所述聚合性材料还包括至少一种多官能丙烯酸酯单体。

13. 根据权利要求12所述的光固化性组合物,其中所述多官能丙烯酸酯单体包括至少一个丙烯酸酯基团和至少一个乙烯基。

14. 根据权利要求12所述的光固化性组合物,其中所述多官能乙烯基苯单体和所述多官能丙烯酸酯单体的总量为至少85重量%,基于所述聚合性材料的总重量。

15. 根据权利要求12所述的光固化性组合物,其中所述多官能乙烯基苯单体与所述多官能丙烯酸酯单体的重量%比率在2:1至1:2的范围内。

16. 根据权利要求1所述的光固化性组合物,其中所述光固化性组合物的粘度不大于50mPa·s。

17. 在基底上形成光固化层的方法,该方法包括:

在基底上施加光固化性组合物的层,其中所述光固化性组合物包含聚合性材料和至少一种光引发剂,所述聚合性材料包含至少30重量%量的至少一种多官能乙烯基苯单体,基于所述聚合性材料的总重量;并且所述至少一种光引发剂包括肟酯化合物;

使所述光固化性组合物与模板或覆盖层接触;

用光照射所述光固化性组合物以形成光固化层;和

从光固化层去除模板或覆盖层。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中用UV光照射所述光固化性组合物,并且形成所述光固化层之后的UV收缩率不大于4.0%。

19. 根据权利要求17所述的方法,其中所述光固化层在350°C下烘烤处理之后具有不大于3.5%的热收缩率,所述烘烤处理包括在温度为350°C的不锈钢板上在N<sub>2</sub>下烘烤光固化层2分钟。

20. 制造制品的方法,该方法包括:

在基底上施加光固化性组合物的层,其中所述光固化性组合物包含聚合性材料和至少一种光引发剂,所述聚合性材料包含至少30重量%量的至少一种多官能乙烯基苯单体,基于所述聚合性材料的总重量;并且所述至少一种光引发剂包括肟酯化合物;

使所述光固化性组合物与模板或覆盖层接触;

用光照射所述光固化性组合物以形成光固化层;

从光固化层去除模板或覆盖层;

在基底上形成图案;

对其上已在形成中形成图案的基底进行处理;以及

由在该处理中处理过的基底制造制品。

## 光固化性组合物

### 技术领域

[0001] 本公开涉及光固化性组合物,特别涉及适用于喷墨适应性平坦化的光固化性组合物。

### 背景技术

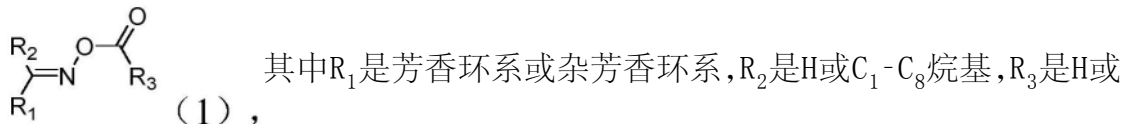
[0002] 喷墨适应性平坦化(IAP)是通过在基底表面上喷射光固化性组合物的液滴并使平坦的覆盖层(superstrate)与所添加的液体直接接触以形成平坦液体层来使基底(例如含有电子电路的晶片)表面平坦化的方法。该平坦液体层典型在UV光曝光下凝固,并在去除覆盖层之后获得平的表面,该表面可经受后续的加工步骤,例如烘烤、蚀刻和/或另外的沉积步骤。需要改进的IAP材料,从而导致具有高热稳定性的平坦固化层。

### 发明内容

[0003] 在一个实施方案中,光固化性组合物可包含聚合性材料和至少一种光引发剂,其中所述聚合性材料包含至少30重量%量的至少一种多官能乙烯基苯单体,基于所述聚合性材料的总重量;所述至少一种光引发剂包括肟酯化合物;并且所述光固化性组合物适应于在23°C下形成光固化层后的UV收缩率不大于4.0%。

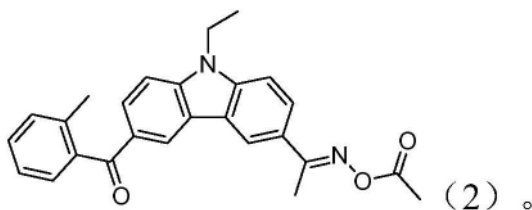
[0004] 在另一实施方案中,所述光固化性组合物可适应于由光固化性组合物形成的光固化层在350°C下烘烤处理后的热收缩率不大于3.5%,所述烘烤处理包括在N<sub>2</sub>环境下在温度为350°C的不锈钢板上烘烤所述光固化层2分钟。

[0005] 在一方面,所述光固化性组合物的肟酯化合物可具有式(1)的结构:

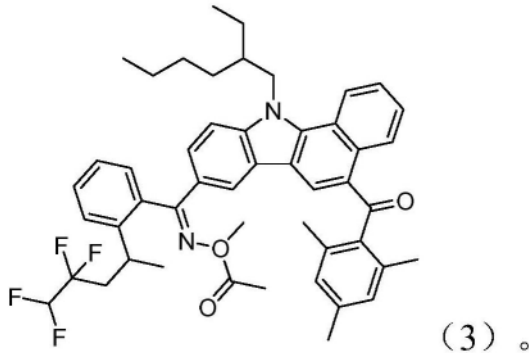


C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基。

[0006] 在一个特定方面,肟酯化合物可包括式(2)的结构:



[0007] 在另一特定方面,所述光固化性组合物的肟酯化合物可包括式(3)的结构:



[0008] 在一个实施方案中,所述光固化性组合物还可包含至少0.05重量%的4-叔丁基邻苯二酚(TBC)。

[0009] 在光固化性组合物的另一实施方案中,脘酯化合物的量可为至少1重量%且不大于7重量%,基于所述光固化性组合物的总重量。

[0010] 在某些方面,所述至少一种光引发剂还可包括不是脘酯化合物的光引发剂。

[0011] 在光固化性组合物的另一方面,所述聚合性材料的量可为至少85重量%,基于所述光固化性组合物的总重量。

[0012] 在一个实施方案中,所述聚合性材料的多官能乙烯基苯单体可包括至少三个乙烯基。在某些方面,所述多官能乙烯基苯单体可为包括三个乙烯基的联苯化合物。

[0013] 在所述光固化性组合物的另一实施方案中,聚合性材料还可包括至少一种多官能丙烯酸酯单体。在某些特定方面,多官能丙烯酸酯单体可包括至少一个丙烯酸酯基团和至少一个乙烯基。

[0014] 在所述光固化性组合物的又一方面,多官能乙烯基苯单体和多官能丙烯酸酯单体的总量可为至少85重量%,基于所述聚合性材料的总重量。

[0015] 在另一方面,所述光固化性组合物的聚合性材料可具有在2:1至1:2范围内的多官能乙烯基苯单体与多官能丙烯酸酯单体的重量%比率。

[0016] 在另一方面,所述光固化性组合物的粘度可不大于50mPa·s。

[0017] 在一个实施方案中,在基底上形成光固化层的方法可包括:在基底上施加光固化性组合物的层,其中所述光固化性组合物包含聚合性材料和至少一种光引发剂,所述聚合性材料包含至少30重量%量的至少一种多官能乙烯基苯单体,基于所述聚合性材料的总重量;并且所述至少一种光引发剂包括脘酯化合物;使所述光固化性组合物与模板或覆盖层接触;用光照射所述光固化性组合物以形成光固化层;和从光固化层去除模板或覆盖层。

[0018] 在该方法的一方面,可用UV光照射所述光固化性组合物,并且形成光固化层之后的UV收缩率可以不大于4.0%。

[0019] 在该方法的另一方面,光固化层在350°C下烘烤处理之后可具有不大于3.5%的热收缩率,所述烘烤处理包括在温度为350°C的不锈钢板上在N<sub>2</sub>下烘烤所述光固化层2分钟。

[0020] 在另一实施方案中,制造制品的方法可包括:在基底上施加光固化性组合物的层,其中所述光固化性组合物包含聚合性材料和至少一种光引发剂,所述聚合性材料包含至少30重量%量的至少一种多官能乙烯基苯单体,基于所述聚合性材料的总重量;并且所述至少一种光引发剂包括脘酯化合物;使所述光固化性组合物与模板或覆盖层接触;用光照射所述光固化性组合物以形成光固化层;从光固化层去除模板或覆盖层;在基底上形成图案;

对其上已在形成中形成图案的基底进行处理;以及由在该处理中处理过的基底制造制品。

### 具体实施方式

[0021] 提供下列描述以帮助理解本文公开的教导并且下列描述将关注于该教导的具体实施方式和实施方案。提供这种关注以帮助描述该教导,而不应被解释为对该教导的范围或适用性的限制。

[0022] 除非另有限定,本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义。材料、方法和实例仅是说明性的而并不意图是限制性的。在本文没有描述的程度,关于具体材料和加工操作的许多细节是常规的并且可在压印和光刻领域内的教科书和其它来源中找到。

[0023] 如本文使用的,术语“包含”、“包含有”、“包括”、“包括有”、“有”、“具有”或它们的任何其它变型意图涵盖非排他性包括。例如,包含一系列特征的工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些特征而是可包括未明确列出的其它特征或此类工艺、方法、制品或设备固有的其它特征。

[0024] 如本文使用的,并且除非相反地明确说明,“或”是指“兼或”而不是“异或”。例如,条件A或B满足以下任一项:A为真(或存在)且B为假(或不存在),A为假(或不存在)且B为真(或存在),以及A和B都为真(或存在)。

[0025] 此外,使用“一个”或“一种”来描述本文所述的要素和元件。这样做仅仅为了方便并且给出本发明范围的一般意义。该描述应被解读为包括一个/种或至少一个/种,并且单数也包括复数,除非其明显表示其它含义。

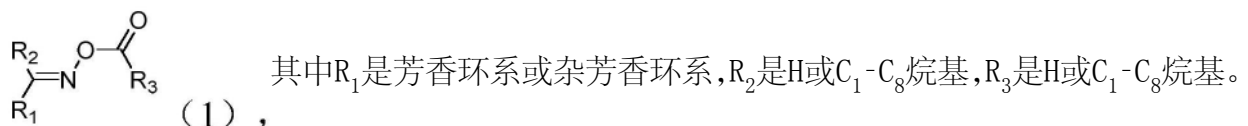
[0026] 本公开涉及一种光固化性组合物,其包含聚合性材料和光引发剂,其中所述光引发剂可包括肟酯化合物,并且所述聚合性材料可包含至少30重量%量的多官能乙烯基苯单体。

[0027] 本公开的光固化性组合物因具有低粘度、固化期间的低收缩率和极高的热稳定性从而具有可用于喷墨适应性平坦化(IAP)处理的优点。

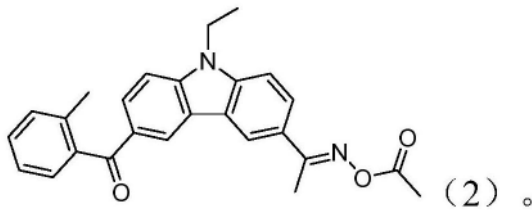
[0028] 在一个实施方案中,本公开的光固化性组合物可适应于在形成光固化层后在23°C下的UV收缩率可为不大于4.0%,或不大于3.5%,或不大于3.0%。

[0029] 在另一实施方案中,由光固化性组合物形成的光固化层在350°C下烘烤处理后的收缩率不大于3.5%,该烘烤处理包括在温度为350°C的不锈钢板上烘烤光固化层2分钟。在其它方面,在350°C下烘烤处理后的线性收缩率可不大于3.0%,不大于2.5%,不大于2.0%,不大于1.5%,或不大于1.0%,或不大于0.5%。

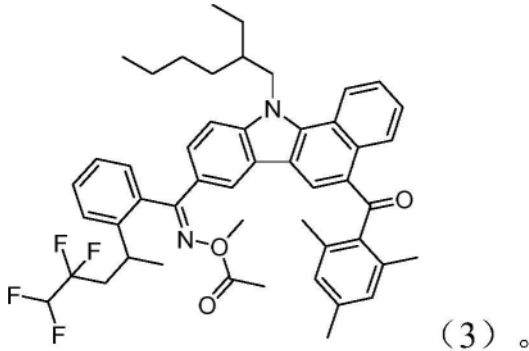
[0030] 在一个实施方案中,光引发剂的肟酯化合物可具有式(1)的结构:



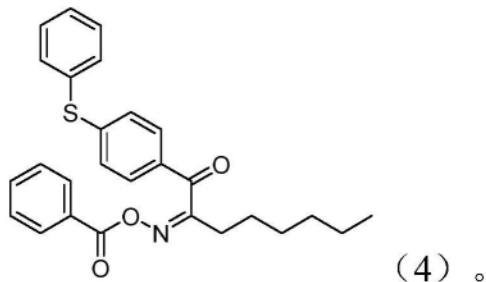
[0031] 在一个特定实施方案中,所述肟酯化合物可具有式(2)的结构:



[0032] 在另一个特定实施方案中,所述脲酯化合物可具有式(3)的结构:



[0033] 在又一特定方面,所述脲酯化合物可具有式(4)的结构:



[0034] 光引发剂的脲酯化合物的量可为至少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%,基于光固化性组合物的总重量。在另一方面,脲酯化合物的量可为不大于10重量%,或不大于8重量%,或不大于7重量%,或不大于6重量%,或不大于5重量%,或不大于4重量%,基于光固化性组合物的总重量。光引发剂的脲酯化合物的量可为介于上述最小数字和最大数字中的任何数字之间的值。

[0035] 在某些方面,所述光固化性组合物的光引发剂还可包括至少一种不是脲酯化合物的光引发剂。

[0036] 所述光固化性组合物的聚合性材料可以是该组合物的主要量。在一个实施方案中,所述聚合性材料的量可为至少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%,基于光固化性组合物的总重量。

[0037] 如本文所使用的,术语聚合性材料的多官能乙烯基苯是指含有一个或多个苯环以及至少两个直接连接到所述一个或多个苯环的乙烯基的聚合性单体。在某些方面,多官能乙烯基苯可包含至少三个乙烯基或至少四个乙烯基。在特定方面,多官能乙烯基苯单体可包含两个苯环和连接到该苯环的三个乙烯基。此类单体的非限制性实例可为3,4',5-三乙烯基-1,1'联苯(3VPH)。

[0038] 在一个实施方案中,多官能乙烯基苯单体的量可以为至少30重量%,例如至少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%，基于聚合性材料的总重量。在另一方面，多官能乙烯基苯单体的量可不大于98重量%，或不大于95重量%，或不大于90重量%，或不大于80重量%，或不大于70重量%，或不大于60重量%，或不大于50重量%，基于聚合性材料的总重量。多官能乙烯基苯单体的量可为介于上述最小数字和最大数字中的任何数字之间的值。

[0039] 在另一实施方案中，聚合性材料还可包含多官能丙烯酸酯单体。在一方面，多官能丙烯酸酯单体可包括至少两个丙烯酸酯基团、或至少三个丙烯酸酯基团或至少四个丙烯酸酯基团。在另一方面，多官能丙烯酸酯单体可包括至少一个丙烯酸酯基团和至少一个乙烯基。如本文所使用的，术语丙烯酸酯单体是指取代和非取代的丙烯酸酯单体。取代的丙烯酸酯单体的非限制性实例可以是C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸酯或乙基丙烯酸酯。此外，如本文所使用的，术语“乙烯基”并不是指作为丙烯酸酯基团的一部分而是本身为官能团的乙烯基。

[0040] 在特定方面，多官能丙烯酸酯单体可包括一个丙烯酸酯基团和两个乙烯基以及芳香环结构，例如一个或多个苯环。

[0041] 多官能丙烯酸酯单体的量可为至少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%，基于聚合性材料的总重量。在另一方面，多官能丙烯酸酯单体的量可为不大于70重量%，或不大于60重量%，或不大于50重量%，基于聚合性材料的总重量。多官能丙烯酸酯单体的量可为介于上述最小数字和最大数字中的任何数字之间的值。

[0042] 在一方面，聚合性材料可基本上由多官能乙烯基苯单体和多官能丙烯酸酯单体组成。在特定方面，多官能乙烯基苯单体与多官能丙烯酸酯单体的重量%比率可以在2:1至1:2的范围内，或在1.5:1至1:1.5的范围内。如本文所使用的，基本上由多官能乙烯基苯单体和多官能丙烯酸酯单体组成意指不超过1重量%的聚合性材料包括其它类型的聚合性单体、低聚物或聚合物。

[0043] 在其它方面，除多官能乙烯基苯单体和多官能丙烯酸酯单体之外，所述聚合性材料还可包括其它类型的聚合性化合物，例如单官能单体、或聚合性低聚物、或聚合性聚合物。其它聚合性化合物的量可为至少1重量%，或至少5重量%，或至少10重量%，基于聚合性材料的总重量。在另一方面，其它聚合性化合物的量可不大于30重量%，或不大于20重量%，或不大于15重量%，或不大于10重量%。

[0044] 在特定方面，所述光固化性组合物可以基本上不含马来酰亚胺单体。基本上不含马来酰亚胺单体在本文中意指不超过0.5重量%的聚合性材料可为马来酰亚胺单体。在另一方面，所述光固化性组合物可以不含马来酰亚胺单体。

[0045] 为了稳定光固化性组合物中的多官能乙烯基苯单体（防止储存期间的非合意聚合），可以向组合物中加入合适的稳定剂。在一方面，光固化性组合物可包括至少0.05重量%量的4-叔丁基邻苯二酚（TBC）作为稳定剂，基于光固化性组合物的总重量。在某些方面，TBC的量可为至少0.1重量%，或至少0.2重量%，或至少0.3重量%，基于光固化性组合物的总重量。在另一方面，TBC的量可不大于1重量%，或不大于0.5重量%、或不大于0.3重量%、或不大于0.2重量%，基于光固化性组合物的总重量。

[0046] 在某些实施方案中，本公开的光固化性组合物可以基本上不含溶剂。

[0047] 如本文所用，如果没有另外说明，术语溶剂是指能够溶解或分散所述聚合性单体、

但在光固化性组合物的光固化期间自身不聚合的化合物。术语“基本上不含溶剂”在本文中意指溶剂的量不大于5重量%，基于光固化性组合物的总重量。在某些特定方面，溶剂的量可不大于3重量%，不大于2重量%，不大于1重量%，或者光固化性组合物可以不含溶剂，但不可避免的杂质除外。

[0048] 在另一方面，光固化性组合物和本公开可包含高于5重量%量的溶剂，基于光固化性组合物的总重量。在特定方面，溶剂的量可为至少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%，基于光固化性组合物的总重量。在另一方面，溶剂的量可不大于40重量%，或不大于30重量%，或不大于20重量%，或不大于10重量%，基于光固化性组合物的总重量。

[0049] 在一个实施方案中，本公开的固化性组合物可以具有低粘度，这可以允许在IAP应用中使用这些组合物。在一方面，所述固化性组合物在23°C温度下的粘度可为不大于50mPa·s，例如不大于40mPa·s，或不大于30mPa·s，不大于20mPa·s，不大于15mPa·s，或不大于10mPa·s。在另一方面，粘度可为至少5mPa·s，或至少7mPa·s。本文所用的所有粘度值都是指在给定温度下用Brookfield方法测量的粘度。

[0050] 在又一方面，所述光固化性组合物可含有至少一种任选添加剂。任选添加剂的非限制性实例可为表面活性剂、分散剂、稳定剂、共溶剂、引发剂、抑制剂、染料或它们的任何组合。

[0051] 在另一实施方案中，本公开涉及一种叠层体，其包含基底和覆盖所述基底的光固化层，其中所述光固化层可由上述光固化性组合物形成。

[0052] 在某些方面，叠层体还可包括位于基底和固化层之间的一个或多个层，例如粘合层。

[0053] 本公开还涉及一种形成光固化层的方法。该方法可包括在基底上方施加上述的光固化性组合物；使所述光固化性组合物与模板或覆盖层接触；用光照射所述光固化性组合物以形成光固化层；和从光固化层去除模板或覆盖层。

[0054] 在一方面，可用波长在250nm至760nm之间的光进行光照射。在优选方面，可用波长在300nm和450nm之间的光进行光照射。

[0055] 基底和凝固(光固化)层可经受额外的加工以形成期望制品，例如包括蚀刻过程以便将图像转印到基底，其对应于在凝固层和/或凝固层下方的图案层中的一者或两者中的图案。基底可进一步经受用于器件(制品)制造的已知步骤和工艺，包括例如固化、氧化、层形成、沉积、掺杂、平坦化、蚀刻、可成形材料去除、切割、键合、和封装等。在某些方面，可以加工基底以制备多种制品(器件)。

[0056] 固化层被进一步用作半导体器件的层间绝缘膜，例如LSI、系统LSI、DRAM、SDRAM、RDRAM或D-RDRAM，或作为半导体制造工艺中使用的抗蚀剂膜。

[0057] 如实施例中进行进一步证实的，令人惊讶地发现，包括肟酯化合物作为光引发剂和多官能乙烯基苯作为聚合性材料的一部分的某些组合的光固化性组合物可非常适合于IAP加工。可以平衡对IAP加工而言重要的参数，例如低粘度、UV固化速度、UV固化期间的低收缩率，从而获得平坦表面以及高的热稳定性，以便在350°C、或400°C、或甚至450°C的温度下进行下游工艺。

实施例

[0058] 以下非限制性实施例说明本文描述的构思。

[0059] 实施例1

[0060] 制备光固化性IAP组合物

[0061] 制备第一组光固化性组合物,其包含50重量份的3,3'-二乙烯基联苯(DVBP)、50重量份的间二甲苯二丙烯酸酯(MXDA)、1重量份的非离子氟表面活性剂FS 3100(来自杜邦)、0.3重量份的4-叔丁基邻苯二酚(TBC)以及1或2重量份的光引发剂。通过使用不同类型和数量的脲酯光引发剂来改变组合物。

[0062] 使用以下的脲酯光引发剂:OXE01(参见上面的结构4);OXE02(参见上面的结构2)和OXE03(参见上面的结构3)。比较组合物C1和C2含有对适用于IAP加工的光固化性组合物而言众所周知并且不是脲酯的典型光引发剂:Irgacure 819和907。

[0063] 表1示出了第一组光固化性组合物的概要。

[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收缩率[%]	2.60	4.0	3.70	4.00	4.00	4.30	4.9
热收缩率[%]			22.92	9.77	9.12	10.63	
诱导时间[s]	15	105	11.5	25.6	50	4.4	17.9
固化时间[s]	76	319	31.1	184	373	9.6	48.5
粘度[mPa·s]	13	13	13	13	13	13	13

[0065] 通过组合以下成分来制备第二组光固化性组合物:40重量份的3,4',5-三乙烯基-1,1'-联苯(3VPH)、60重量份的丙烯酸3,5-二乙烯基苄基酯(DVBA)、1重量份的非离子氟表面活性剂FS 3100(来自杜邦)、0.5重量份的TBC和不同类型和数量的光引发剂。光引发剂的类型与第一组光固化性组合物中的相同,不同之处在于作为比较例进一步使用Irgacure 907。通过使用2、4和6重量份的光引发剂来改变光引发剂的量,基于光固化性组合物的总重量。

[0066] 在表2中可以看到第二组的光固化性组合物的概要。

[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 收缩率 [%]	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
热收缩率 [%]	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
诱导时间 [s]	13.5	46.4	103	14.5	17.5	225	28.4	198	3.5	17.1	3.5	12	3.3	11
固化时间 [s]	32.9	195	555	28.7	38.9	795	57	446	8.2	67	6.7	47.7	6.9	38.6
粘度 [mPa·s]	14	14	4	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14

[0068] 通过使用60重量%的MXDA和35重量%的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯以及1重量%的表面活性剂FS2000M1的组合作为聚合性单体,制备了另一组比较光固化性组合物。光引发剂变为2重量%和4重量%量的OXE02和Irgacure 907。在表3中可以看到这些组合物和测试结果的概要。

[0069] 表3:

	C9	C10	C11
OXE02		2	
Irgacure 907	2		4
UV收缩率 [%]	5.8	4.7	4.6
热收缩率 [%]	7.08	5.65	4.55
粘度 [mPa·s]	17	17	17

[0070] UV收缩率

[0071] 使用与UV固化系统和加热器连接的Anton Paar MCR-301流变仪固化所述光固化性组合物。用带有365nm波段滤光片的汞UV灯照射样品。光强度设置为38mW/cm<sup>2</sup>,在室温(23℃)下进行UV照射。

[0072] 在开始UV照射之前,将玻璃板和测量单元之间的距离减小到0.1mm的间隙。在UV照射开始时,光引发剂产生的自由基被抗蚀剂中存在的抑制剂消耗,因此在所有抑制剂都消失之前,储能模量(storage modulus)不会增加。该时间段被记录为诱导时间。继续UV照射,直到获得1×10<sup>7</sup>Pa的储能模量。

[0073] 在固化之前,光固化性组合物的层厚度为35微米,通过跟踪UV固化期间的层厚度变化来观察收缩率。根据以下方程式以百分比UV收缩率(S<sub>uv</sub> [%])来计算UV收缩率(本文中也称为线性收缩率): $S_{uv} = (T_p - T_c) / T_p$ ,其中T<sub>p</sub>是UV固化前的光固化性组合物的液膜厚度,T<sub>c</sub>是固化后的光固化膜的厚度(当达到1×10<sup>7</sup>Pa的储能模量时)。

[0074] 对于表1和表2中的光固化性组合物可以特别看出,在所有光引发剂浓度下,使用光引发剂OXE01、OXE02和OXE03制造的组合物在UV固化期间的收缩率均低于使用光引发剂Irgacure 819或Irgacure907的比较组合物(C1-C8)。

[0075] 可以进一步观察到,不包括多官能乙烯基单体与多官能丙烯酸酯单体的组合而是包括双官能丙烯酸酯MXDA与三官能丙烯酸酯单体的组合的比较组合物C9、C10和C11(参见表3)不具有期望的低UV收缩率;这些样品的UV收缩率大于4.5%。

[0076] 诱导时间和固化速度

[0077] 表1和表2中显示的其它比较是诱导时间(直到测量储能模量增加的时间)和固化时间(直到获得 $1 \times 10^7$ Pa的储能模量的时间)。可以看出,特别是含有脲酯光引发剂OXE01和OXE02的光固化性组合物在诱导时间和固化时间(直到获得 $1 \times 10^7$ Pa的储能模量)方面与含有光引发剂Irgacure 819和Irgacure 907的组合物相当。

[0078] 热收缩率

[0079] 根据以下程序测定热收缩率:

[0080] 首先,通过向空白熔凝石英模板上沉积500nm厚的光固化性组合物液膜来制备UV固化层。对于测量,使用上文描述的与Hamamatsu Lightningcure LC8 UV源连接的Anton Paar MCR-301流变仪。在365nm下以 $38\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光强度照射所述液膜263秒,这对应于 $10\text{J}/\text{cm}^2$ 的固化能量剂量。

[0081] 通过在氮气下将UV固化膜放置在温度为 $350^\circ\text{C}$ 的热板上两分钟,对光固化膜进行高温烘烤处理。用JA Woollam Spectroscopic Ellipsometer M-2000X-210测量烘烤前后的膜厚度。根据以下方程式计算热收缩率( $St$ ): $St = (T_u - T_b) / T_u$ ,其中 $T_u$ 是烘烤前的光固化膜厚度, $T_b$ 是烘烤后的膜厚度。

[0082] 在表1、2和3中汇总了测量的热收缩率值。可以看出,特别是表2中汇总的第二组光固化性组合物,如果使用光引发剂OXE02或OXE03,其具有低于3%的极低热收缩率。然而,如果单体组合不包括三官能乙烯基单体,而是包括三官能丙烯酸酯单体,则光引发剂OXE02不能实现低于4.5%的热收缩率,参见表3的C9、C10和C11。然而,与使用光引发剂Irgacure 907相比,在这组实验中使用光引发剂OXE02时的热收缩率也较低。

[0083] 使用含有三个乙烯基的联苯-苯单体(3VPH)和脲光引发剂OXE02或OXE03的组合获得了最佳结果,其中热收缩率始终低于3%。不受理论束缚,OXE02和OXE03脲酯型光引发剂的优势可能是由于在光固化期间形成了 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CH}_3$ 自由基所致。小的 $\text{CH}_3$ 自由基可以迁移到形成的聚合物网络中,从而到达隐藏在网络中的未反应 $\text{C}=\text{C}$ 基团;并且释放的 $\text{CO}_2$ 可能导致亚纳米孔的形成,这有助于防止聚合物网络在完全凝固之前坍塌。

[0084] 粘度

[0085] 使用Brookfield粘度计LVDV-II+Pro以200rpm测量光固化性组合物的粘度,其中主轴尺寸为#18且转速为135rpm。对于粘度测试,将约6-7ml的样品液体添加到样品室中,足以覆盖主轴头。在开始实际测量之前,将容纳在该室中的样品均衡约20分钟以达到 $23^\circ\text{C}$ 的期望测量温度。对于所有粘度测试,进行至少三次测量并计算平均值。

[0086] 本文描述的实施方案的详述和说明旨在提供各种实施方案的结构的一般理解。该详述和说明不意图充当使用本文所述的结构或方法的设备和系统的所有要素和特征的详尽和全面描述。不同的实施方案也可组合在单个实施方案中提供,并且相反地,为了简洁,在单个实施方案的场景中描述的各种特征也可独立地或以任何子组合提供。此外,提及范围中所述的值包括该范围内的每个和各个值。只有在阅读本说明书之后,技术人员才可清楚许多其它实施方案。可使用其它实施方案并且由本公开导出其它实施方案,使得可进行

结构替换、逻辑替换或其它改变而不脱离本公开的范围。因此,本公开应被认为是说明性的而非限制性的。