



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104520347 B

(45)授权公告日 2016.09.28

(21)申请号 201380041912.7

(72)发明人 D·C·法尔 裘再明

(22)申请日 2013.07.16

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104520347 A

代理人 陈长会

(43)申请公布日 2015.04.15

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C08G 18/67(2006.01)

61/681,393 2012.08.09 US

C08G 18/78(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.02.06

C08G 18/79(2006.01)

C08G 18/28(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/050586 2013.07.16

(56)对比文件

CN 101395191 A,2009.03.25,

TW 200508270 ,2005.03.01,

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/025498 EN 2014.02.13

US 2011008733 A1,2011.01.13,

CN 102498156 A,2012.06.13,

(73)专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

审查员 陈涛

权利要求书2页 说明书24页

(54)发明名称

可光致固化的组合物

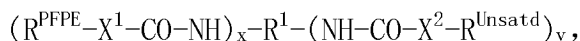
(57)摘要

本发明公开了一种可光致固化的组合物,所述组合物包含光致抗蚀剂组分和烯键式不饱和全氟聚醚。所述组合物实现从光致抗蚀剂中更容易地剥离光掩模。

1. 一种可光致固化的组合物, 所述可光致固化的组合物包含:

a) 光致抗蚀剂组分, 和

b) 由下式表示的全氟聚醚化合物:



其中

R^{PFPE} 表示全氟聚醚基团,

X^1 和 X^2 独立地为 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NR^2-$, 其中 R^2 为 H 或 C_1 - C_4 烷基,

R^1 为多异氰酸酯的残基,

R^{Unsatd} 为包含烯键式不饱和聚合型基团的部分,

下标 x 和 y 各自独立地为 1 至 3, 以及

c) 自由基光引发剂。

2. 根据权利要求 1 所述的可光致固化的组合物, 所述可光致固化的组合物包含相对于 100 重量份的光致抗蚀剂组分 0.1 至 5 重量份的全氟聚醚化合物。

3. 根据权利要求 1 所述的可光致固化的组合物, 其中所述光致抗蚀剂组分为阻焊剂。

4. 根据权利要求 1 所述的可光致固化的组合物, 其中所述全氟聚醚基团 R^{PFPE} 由下式表示:

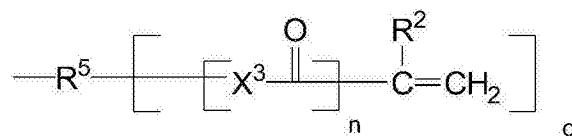
$R_f^1-O-R_f^2-(R_f^3)_q-$, 其中 R_f^1 表示全氟化的烷基基团, R_f^2 表示 C_1 - C_4 全氟化的亚烷氧基基团或它们的混合, R_f^3 表示全氟化的亚烷基基团, 并且 q 为 0 至 1。

5. 根据权利要求 4 所述的可光致固化的组合物, 其中 R_f^1 为包含一种或多种全氟化的重复单元的一价全氟烷基基团或全氟烷氧基基团, 所述一种或多种全氟化的重复单元选自 $F-C_nF_{2n}-$ 、 $F-CF(Z)-$ 、 $F-CF(Z)C_nF_{2n}-$ 、 $F-C_nF_{2n}CF(Z)-$ 、 $F-CF_2CF(Z)-$ 、以及它们的组合, 其中 n 为 1 至 4, 并且 Z 为全氟烷基基团或全氟烷氧基基团。

6. 根据权利要求 4 所述的可光致固化的组合物, 其中所述全氟氧亚烷基基团选自下列中的一种或多种: $-(CF_2-CF_2-O)_r-$ 、 $-(CF(CF_3)-CF_2-O)_s-$ 、 $-(CF_2CF_2-O)_r-(CF_2O)_t-$ 、 $-(CF_2CF_2CF_2CF_2-O)_u$ 和 $-(CF_2-CF_2-O)_r-(CF(CF_3)-CF_2-O)_s-$, 其中 r 、 s 、 t 和 u 中的每一个各自为 1 至 50 的整数。

7. 根据权利要求 1 所述的可光致固化的组合物, 其中 R^{PFPE} 基团与 R^{Unsatd} 基团的当量比率为 1:1 至 1:10。

8. 根据权利要求 1 所述的可光致固化的组合物, 其中 R^{Unsatd} 由下式表示:



其中

X^3 为 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NR^2-$,

R^2 为 H 或 C_1 - C_4 烷基,

R^5 为多价亚烷基或亚芳基基团或它们的组合, 所述亚烷基基团任选地包含一个或多个链状氧原子,

n 为 0 或 1, 并且

o 为 1 至 5。

9. 根据权利要求1所述的可光致固化的组合物,所述可光致固化的组合物还包含基于100重量份的光致抗蚀剂组分5至40重量份的量的热固性树脂。

10. 一种多层制品,所述多层制品包括:

a) 金属基础基底,

b) 光掩模,

c) 设置在它们之间的权利要求1所述的可光致固化的组合物的层。

11. 根据权利要求10所述的多层制品,所述多层制品还包括设置在所述光掩模的表面上的硬质涂层。

12. 一种多层制品,所述多层制品包括:

a) 印刷电路板基底,

b) 在所述基底表面上的权利要求1所述的组合物的固化及显影层。

可光致固化的组合物

背景技术

[0001] 在印刷电路工业中,透明基底上带有电路图案的感光掩模或钢网被称为光掩模。这种钢网提供表示电路精细的复合图像,光致抗蚀剂可通过按设计选择性地暴露于受控照射。随着较高分辨率和较小PCB尺寸的技术的发展,图像通常由紧密间隔地在一起的许多细线和接合点组成。在其制备印刷电路板的应用中,将光掩模面朝下设置在光致抗蚀剂层上,并且通过光掩模使光致抗蚀剂暴露于光(通常为UV光),随后使光掩模与暴露的光致抗蚀剂层分离制备接触印刷。按照这种方式,单个光掩模可重复地用于制备多个接触印刷。

[0002] 持续使用光掩模会在光掩模表面上产生细小的刮伤和磨损。光掩模设置在其上的光致抗蚀剂通常被层合在铜片(或其它气相沉积的铜基底)上,并且当将光掩模从一处光致抗蚀剂转移到下一处光致抗蚀剂时,铜片的细小毛刺或毛边可引起刮伤。光掩模还被频繁地使用软布来擦拭以确保其无粉尘和棉绒。当在整个光掩模的表面擦拭灰尘的微粒时,灰尘的微粒能够引起刮伤。鉴于在正常使用期间光掩模表面上的这种普遍的磨损和撕裂,因此必须频繁地检查光掩模以确保线条的连续性。根据基底的尺寸和复杂情况,这种微观检测可花费2到3个小时。

[0003] 理想的是,光掩模必须能从暴露的光致抗蚀剂中干净地移除以防止光致抗蚀剂到光掩模的任何转移并且使光掩模的污染最小化。多种保护光掩模的方法已得到描述。

[0004] 由于光掩模易刮伤并且在光掩模的正常使用期间磨损是个严重的问题,因此通常采用具有剥离性能的保护膜和外涂层来保护光掩模并且允许光掩模的重复使用。例如,将涂布有各种压敏粘合剂的聚硅氧烷膜层合到光掩模的载像表面以保护图像并且提供从光致抗蚀剂的顺畅剥离。然而,由于层合工艺所需的厚度和最小化的保护,层合膜可引起光学畸变并且仅可用于需要有限分辨率的PCB。此外,聚硅氧烷膜相对柔软并因此仅提供有限的刮伤保护。

[0005] 可通过使用液体组合物涂布光掩模的表面来获得更薄且更硬的保护性涂层。然后,使薄液体涂层硬化以产生具有改善的耐刮伤性的所需保护性涂层。由于具有耐磨性,已使用环氧硅烷和丙烯酸酯(例如聚氨酯丙烯酸酯)作为保护性硬涂层。然而,许多这些保护性外涂层的剥离特性有限,因此即使当使用额外增滑剂时,其仍会粘着至光致抗蚀剂表面,特别是当存在诸如高粘度阻焊油墨的粘性光致抗蚀剂材料时。

[0006] U.S. 2011/008733和U.S. 2011/027702(Qiu等人)描述了一种为实现对光致抗蚀剂的改善的耐久剥离,施用于光掩模的具有减小的表面能的硬质涂层组合物,该硬质涂层组合物包含(a)一种或多种环氧硅烷化合物、(b)一种或多种环氧官能化的全氟聚醚丙烯酸酯低聚物和(c)光酸产生剂。于2011年10月19日提交的申请人的共同未决申请U.S.S.N. 61/549138描述了用于光掩模保护和剥离性能的硬质涂层组合物,所述硬质涂层组合物包含(a)环氧硅烷化合物、(b)反应性有机硅添加剂和(c)光酸产生剂。

[0007] 使光掩模从光致抗蚀剂更容易剥离以反复使用的替代方法是具有低表面能的光致抗蚀剂,这可通过在光致抗蚀剂中使用低表面能添加剂来实现。

发明内容

[0008] 考虑到前文所述,我们认识到存在光致抗蚀剂组合物的需要,所述光致抗蚀剂组合物可通过暴露于光化辐射而固化,即使当存在粘性材料例如高粘度阻焊层时,也容易地从光掩模剥离。

[0009] 本发明提供了低表面能光致抗蚀剂组合物,该组合物包含具有可固化的(甲基)丙烯酰基团的全氟聚醚氨基甲酸酯化合物。当与基于丙烯酸酯光致抗蚀剂组合物化合时,该制剂能够使得如下制备电路成为可能:使光掩模固定在光致抗蚀剂层上,使光致抗蚀剂层与光掩模一起暴露于高强度光,从包含共聚物的光致抗蚀剂层容易地移除光掩模,并且在用于最终产品诸如印刷电路板的正常条件下,使光暴露的光致抗蚀剂显影。具有低表面能特性的保护性阻焊层可为印刷电路板提供改善的防潮性和抗液性。

[0010] “丙烯酰”以一般意义使用,并且不仅指丙烯酸的衍生物,还分别指胺衍生物、硫醇衍生物和醇衍生物;

[0011] “(甲基)丙烯酰”包括丙烯酰基团和甲基丙烯酰基团两者;即,包括酯、硫酯和酰胺两者在内。

[0012] “烷基”是指具有1至约28个、优选1至12个碳原子的直链或支链的、环状或无环的饱和一价烃基,例如甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、戊基等等。

[0013] “亚烷基”是指具有一至约十二个碳原子的直链饱和二价烃基或具有三至约十二个碳原子的支链饱和二价烃基,如亚甲基、亚乙基、亚丙基、2-甲基亚丙基、亚戊基、亚己基等。

[0014] “杂烷基”包括具有一个或多个独立地选自S、P、Si、O和N的杂原子的直链、支链和环状烷基基团,所述烷基基团具有未取代的和取代的烷基基团。除非另外指明,所述杂烷基基团通常包含1至20个碳原子。“杂烷基”为下文所述“包含一个或多个S、N、O、P、或Si原子的烃基”的子集。如本文所用,“杂烷基”的例子包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、3,6-二氧杂庚基、3-(三甲基甲硅烷基)-丙基、4-二甲基氨基丁基等等。除非另外指明,杂烷基基团可为一价或多价的,即一价杂烷基或多价杂亚烷基。

[0015] “芳基”是包含6-18个环原子的芳族基团并可包含任选的稠环,所述稠环可为饱和的、不饱和的或芳族的。芳基基团的例子包括苯基、萘基、联苯、菲基和蒽基。杂芳基为含有1-3个杂原子诸如氮、氧或硫的芳基并可以包含稠环。杂芳基基团的一些例子为吡啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、~~噻~~唑基、咪唑基、吡啶基、苯并呋喃基和苯并噻唑基。除非另外指明,芳基和杂芳基基团可为一价或多价的,即一价芳基或多价亚芳基。

[0016] “(杂)烃基”包括烃基烷基和芳基基团,以及杂烃基杂烷基和杂芳基基团,后者包含一种或多种链状氧杂原子,诸如醚或氨基基团。杂烃基可任选地包含一种或多种链状(链中的)官能团,所述官能团包括酯、酰胺、脲、氨基甲酸酯和碳酸酯官能团。除非另外指明,非聚合的(杂)烃基基团通常包含1至60个碳原子。除了以上对于“烷基”、“杂烷基”、“芳基”和“杂芳基”所述的那些外,如本文所用,此类杂烃基的一些例子还包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、4-二苯基氨基丁基、2-(2'-苯氧基乙氧基)乙基、3,6-二氧杂庚基、3,6-二氧杂己基-6-苯基。

[0017] “多异氰酸酯”是指含有平均多于一个、优选为两个或更多个附接到多价有机基团

的异氰酸酯基团-NCO的化合物,例如六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲和异氰脲酸酯等等。

[0018] “残基”是指初始有机分子在反应之后剩余的部分。例如,多异氰酸酯诸如六亚甲基二异氰酸酯的残基为-C₆H₁₂-。

[0019] “全氟烷基”基本上具有上面给出的“烷基”的含义,不同的是该烷基的所有或基本上所有的氢原子均被氟原子取代,并且碳原子的数目为1至约12个,如全氟丙基、全氟丁基、全氟辛基等。

[0020] “全氟亚烷基”基本上具有“亚烷基”的含义,不同的是亚烷基的所有或基本上所有的氢原子均被氟原子取代,例如全氟亚丙基、全氟亚丁基、全氟亚辛基等等。

[0021] “全氟氧烷基”基本上具有“氧烷基”的含义,不同的是氧烷基的所有或基本上所有的氢原子均被氟原子取代,并且碳原子的数目为3至约100个,例如CF₃CF₂OCF₂CF₂-、CF₃CF₂O(CF₂CF₂O)₃CF₂CF₂-、C₃F₇O(CF(CF₃)CF₂O)_sCF(CF₃)CF₂-,其中s为(例如)约1至约50等等。

[0022] “全氟氧亚烷基”基本上具有“氧亚烷基”的含义,不同的是氧亚烷基的所有或基本上所有氢原子均被氟原子取代,并且全氟氧亚烷基单元碳原子的数目为1至10个,并且全氟聚醚碳原子的总数为5至约100个,例如全氟氧亚烷基的单元选自-CF₂OCF₂-、-[CF₂-O]_r-、-[CF₂-CF₂-O]_r-、-[CF(CF₃)-CF₂-O]_r-或它们的组合、-[CF₂-CF₂-O]_r-[CF(CF₃)-CF₂-O]_s-;其中r和s为(例如)1至50的整数。

具体实施方式

[0023] 本发明提供了可光致固化的组合物,该组合物包含:

[0024] a)光致抗蚀剂组分,

[0025] b)由下式表示的全氟聚醚化合物:

[0026] (R^{PFPE}-X¹-CO-NH)_x-R¹-(NH-CO-X²-R^{Unsatd})_y, I

[0027] 其中

[0028] R^{PFPE}表示含有全氟聚醚的基团,

[0029] X¹和X²独立地为-O-、-S-或-NR²-,其中R²为H或C₁-C₄烷基,

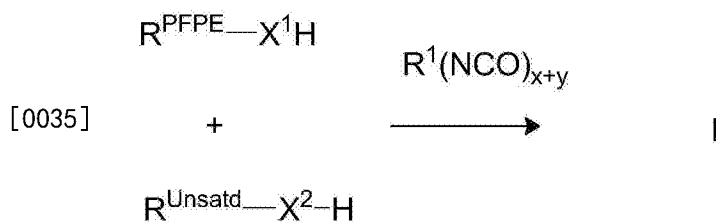
[0030] R¹为化合价为x+y的多异氰酸酯的残基,

[0031] R^{Unsatd}为包含烯键式不饱和聚合型基团的部分,

[0032] 下标x和y各自独立地为1至6,以及

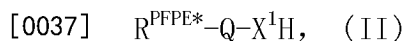
[0033] c)光引发剂。

[0034] 式I的全氟聚醚化合物可通过使具有两个或更多个异氰酸酯基团的多异氰酸酯与1)具有亲核异氰酸酯反应性官能团的全氟聚醚化合物,和2)具有亲核异氰酸酯反应性官能团的烯键式不饱和化合物反应来制备,如以下方案中所指出的那样:



[0036] 式I的全氟聚醚化合物部分地包含多异氰酸酯化合物与至少一种亲核全氟聚醚化

合物的反应产物,所述亲核全氟聚醚化合物具有单官能全氟聚醚基团,和至少一个亲核异氰酸酯反应性官能团。这种化合物包括由下式表示的那些化合物:



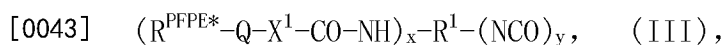
[0038] 其中

[0039] R^{PFPE*} 为式I的 R^{PFPE} 基团的一价全氟聚醚基团,

[0040] Q 为二价亚烷基基团,所述亚烷基任选地包含一个或多个链状(处于链中的)氮原子或氧原子,并且任选地包含一个或多个磺酰胺官能团、羧基官能团或羧基官能团,优选地, Q 选自 $-CH_2-$ 、 $-C(O)NR^2CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2OCH_2CH_2-$ 、 $-CF_2OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 和 $-CH_2OCH_2CH_2-$;

[0041] X^1H 为异氰酸酯反应性基团,其中 X^1 选自 $-O-$ 、 $-NR^2-$ 或 $-S-$,其中 R^2 为H或 C_1-C_4 烷基。

[0042] 关于式I和II,亲核全氟聚醚化合物(II)与多异氰酸酯的异氰酸酯基团之间的反应生成由下式表示的连接脲、硫脲或氨基甲酸酯的含氟基团:

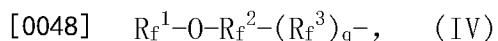


[0044] 其中 X^1 选自 $-O-$ 、 $-NR^2-$ 或 $-S-$,其中 R^2 为H或 C_1-C_4 烷基, x 为1-6并且 $(x+y)$ 为起始多异氰酸酯的异氰酸酯基团的数目。一种此类反应示于式III中,并且可以设想与另外的异氰酸酯基团的反应。

[0045] 式I至III的全氟聚醚基团可包含直链或支链的全氟氧亚烷基或全氟氧烷基或者它们的任意组合。全氟聚醚基团是一价的,并且完全氟化的基团通常是优选的,但也可以存在氢原子或其它卤原子作为取代基,前提条件是对于每两个碳原子,上述任一种原子的存在数目不超过一个。

[0046] 另外优选的是,任何全氟聚醚基团都包含至少约40重量%的氟,更优选至少约50重量%的氟。一价 R^{PFPE*} 基团的终端部分通常为完全氟化的,优选地包含至少三个氟原子,例如 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $(CF_3)_2N-$ 、 $(CF_3)_2CF-$ 、 SF_5CF_2- 。一般来讲, R^{PFPE*} 基团具有至少500、优选至少800的平均 M_w 。

[0047] 可用的全氟聚醚全氟聚醚基团对应于下式:



[0049] 其中 R_f^1 表示全氟烷基基团, R_f^2 表示 C_1-C_4 全氟亚烷基氧基基团或其混合物, R_f^3 表示全氟亚烷基基团,并且 q 为0至1。

[0050] 典型的一价全氟烷基基团 R_f^1 为 $CF_3-CF_2-CF_2-$,并且典型的二价全氟亚烷基 R_f^2 为 $-CF_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-$ 或 $-CF(CF_3)CF_2-$ 。全氟亚烷基氧基基团 R_f^3 的例子包括: $-CF_2-CF_2-O-$ 、 $-CF(CF_3)-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-CF(CF_3)-O-$ 、 $-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-$ 、 $-CF(CF_3)-O-$ 、和 $-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ 。

[0051] 全氟亚烷基氧基基团 R_f^2 可由相同的全氟氧亚烷基单元组成,或者由不同的全氟氧亚烷基单元的混合物组成。当全氟氧亚烷基由不同的全氟亚烷基氧单元构成时,它们可以无规构型、交替构型的形式存在,或者它们可作为嵌段物的形式存在。全氟化聚(氧化烯)基团的典型例子包括: $-[CF_2-O]_r-$;

[0052] $-[CF_2-CF_2-O]_r-$; $-[CF(CF_3)-CF_2-O]_s-$; $-[CF_2CF_2-O]_r-[CF_2O]_t-$; $-[CF_2CF_2CF_2CF_2-O]_u$ 和 $-[CF_2-CF_2-O]_r-[CF(CF_3)-CF_2-O]_s-$; 其中每个 r 、 s 、 t 和 u 各自为1至50、优选2至25的整数。对应于式(IV)的优选全氟氧烷基基团为 $CF_3-CF_2-CF_2-O-[CF(CF_3)-CF_2O]_s-CF(CF_3)CF_2-$, 其中

s为2至25的整数。

[0053] 全氟氧烷基和全氟氧亚烷基化合物可通过六氟环氧丙烷的低聚化而获得,该低聚化导致产生端碳酰氟基团。该碳酰氟可通过本领域技术人员熟知的反应转化成酸、酯、碘或醇。然后可以根据已知的程序使碳酰氟或由其衍生的酸、酯或醇进一步反应,从而引入所需的异氰酸酯反应性基团。

[0054] 例如,酸、酰基氟或酯可被还原成 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 基团(使用例如 LiAlH_4 、 NaBH_4),该基团可为合适的异氰酸酯反应性官能团,或羟基基团可进一步转化成另一个异氰酸酯反应性基团或用环氧乙烷单元扩展。

[0055] $\text{PFPE}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}+\text{NaBH}_4\rightarrow\text{PFPE}-\text{CH}_2\text{OH}$ 或

[0056] $\text{PFPE}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}+\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\rightarrow\text{PFPE}-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 或

[0057] $\text{PFPE}-\text{C}(\text{O})\text{F}+\text{硫酸乙烯酯}+\text{M}^+\text{F}^-\rightarrow\text{PFPE}-\text{CF}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。

[0058] 酸、酰基氟或酯可转化成碘,碘可与烯烃诸如乙烯反应以产生 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{I}$,其可通过文献中熟知的亲核试剂取代而转化成异氰酸酯反应性官能团:

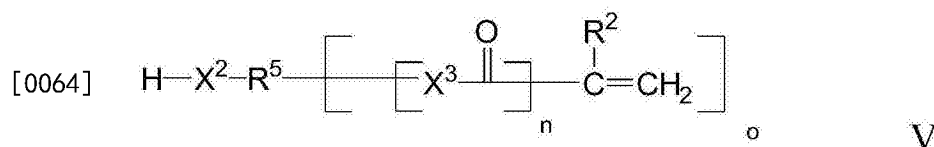
[0059] $\text{PFPE}-\text{C}(\text{O})\text{F}+\text{LiI}\rightarrow\text{PFPE}-\text{I}\rightarrow\text{PFPE}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}\rightarrow\text{PFPE}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{X}^1\text{H}$

[0060] $\text{PFPE}-\text{CO}_2\text{Ag}+\text{I}_2\rightarrow\text{PFPE}-\text{I}$

[0061] 关于式I至IV,单官能全氟聚醚化合物包括一元醇、单硫醇和单胺。可用的含氟单官能化合物的代表性例子包括以下: $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$; $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SH}$; $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 等等、以及它们的混合物。如果需要的话,可以使用其它异氰酸酯反应性官能团代替所描述的那些官能团。

[0062] 式I的全氟聚醚化合物部分地包含多异氰酸酯化合物与至少一种亲核烯键式不饱和化合物的反应产物,所述亲核烯键式不饱和化合物的每个分子具有至少一个伯亲核异氰酸酯反应性基团或仲亲核异氰酸酯反应性基团,以及至少一个烯键式不饱和和自由基聚合性基团,包括乙烯基、烯丙基和(甲基)丙烯酰基基团。在优选的实施例中,烯键式不饱和基团为(甲基)丙烯酰基,包括(甲基)丙烯酸酯、(甲基)硫丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺基团。

[0063] 烯键式不饱和化合物由以下通式表示:



[0065] 其中

[0066] X^2 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{NR}^2-$,

[0067] R^2 为H或 C_1-C_4 烷基,

[0068] R^5 为多价亚烷基基团或亚芳基基团或它们的组合,所述亚烷基基团任选地包含一个或多个链状氧原子;

[0069] n为0或1,并且

[0070] o为1至5。

[0071] 优选地,烯键式不饱和化合物的烯键式不饱和基团为(甲基)丙烯酸酯基团,包括(甲基)丙烯酸酯、(甲基)硫丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺。这些示于式V中,其中 $n=1$ 。最优选地,烯键式不饱和基团为丙烯酸酯基团:“亲核(甲基)丙烯酸酯化合物”。

[0072] 可用的亲核(甲基)丙烯酸酯化合物包括例如选自以下的(甲基)丙烯酸酯化合物:(a)包含单(甲基)丙烯酸酯的化合物,诸如羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇单(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化脂族单(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇单(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化己二醇单(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇单(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性的新戊二醇羟基特戊酸(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性的新戊二醇羟基特戊酸单(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化双酚A单(甲基)丙烯酸酯、羟基新戊醛改性的三羟甲基丙烷单(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇单(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇单(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇单(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇单(甲基)丙烯酸酯;(b)包含多丙烯酰基的化合物,诸如甘油二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三(甲基)丙烯酸酯(例如,乙氧基化的三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯)、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化二(甲基)丙烯酸酯(例如,丙氧基化(3)二(甲基)丙烯酸甘油酯、丙氧基化(5.5)二(甲基)丙烯酸甘油酯、丙氧基化的(3)三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化(6)三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯)、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯,包含较高官能度(甲基)丙烯酰基的化合物,诸如二-三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯和二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。

[0073] 此类化合物可从很多供应商商购获得,供应商例如宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer Company, Exton, Pennsylvania);佐治亚州士麦那UCB化学公司(UCB Chemicals Corporation, Smyrna, Georgia);和威斯康辛州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin)。其它可用的丙烯酸酯材料包括含有二羟基乙内酰脲部分的聚丙烯酸酯,例如U.S. 4,262,072(Wendling等人)中所述。

[0074] 关于示例性亲核(甲基)丙烯酰化合物,应当理解,可以使用对应的(甲基)丙烯酰胺和(甲基)硫丙烯酸酯。

[0075] 亲核(甲基)丙烯酰化合物(部分(甲基)丙烯酸酯化多元醇)的制备中可用的多元醇包括具有约2至约18个碳原子和2至5个、优选2至4个羟基基团的脂族多元醇、脂环族多元醇或烷醇取代的芳烃多元醇、或它们的混合物。

[0076] 可用的(甲基)丙烯酸酯化多元醇的例子包括1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-1,6-己二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、甘油、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、三羟甲基乙烷、季戊四醇、对环己二醇、甘露醇、山梨糖醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-戊二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,4-苯二甲醇的单或聚(甲基)丙烯酰衍生物,以及聚烷氧基化的双酚A衍生物,前提条件是至少有一个游离羟基基团与多异氰酸酯的异氰酸酯基团反应。

[0077] 可用于制备本发明的含氟化合物的多异氰酸酯化合物包含附接到多价有机基团(R^1)的异氰酸酯基团,所述多价有机基团可包括多价脂族、脂环族或芳族部分;或附接到缩二脲、异氰脲酸酯、或脲二酮、或它们的混合物的多价脂族、脂环族或芳族部分。优选的多官

能异氰酸酯化合物包含平均至少两个异氰酸酯(-NCO)基团。包含至少两个-NCO基团的化合物优选包含连接-NCO基团的二价或三价脂族、脂环族、芳脂族或芳族基团。脂族二价或三价基团是优选的。

[0078] 合适的聚异氰酸酯化合物的代表性例子包括本文所限定的聚异氰酸酯化合物的异氰酸酯官能化衍生物。衍生物的例子包括(但不限于)那些选自以下的衍生物:脲、缩二脲、脲基甲酸酯、异氰酸酯化合物的二聚物和三聚物(如脲二酮和异氰脲酸酯)以及它们的混合物。任何合适的有机多异氰酸酯,如脂族、脂环族、芳脂族或芳族多异氰酸酯,可以单独使用或者以两种或更多种有机多异氰酸酯的混合物使用。

[0079] 脂族聚异氰酸酯化合物通常提供比芳族化合物更好的光稳定性。另一方面,与脂族多异氰酸酯化合物相比,芳族多异氰酸酯化合物通常更经济,并且与亲核试剂的反应性更高。合适的芳族多异氰酸酯化合物包括但不限于选自2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、2,6-甲苯二异氰酸酯、TDI与三羟甲基丙烷的加合物(可以Desmodur™ CB从宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司(Bayer Corporation, Pittsburgh, Pa.)商购获得)、TDI的异氰脲酸酯三聚物(可以Desmodur™ IL从宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司(Bayer Corporation, Pittsburgh, Pa.)商购获得)、二苯甲烷4,4'-二异氰酸酯(MDI)、二苯甲烷2,4'-二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、1,3-亚苯基二异氰酸酯、1-甲氧基-2,4-亚苯基二异氰酸酯、1-氯苯基-2,4-二异氰酸酯的那些化合物,以及它们的混合物。

[0080] 可用的脂环族多异氰酸酯化合物的例子包括但不限于选自二环己基甲烷二异氰酸酯(H₁₂MDI,可以Desmodur™从宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司(Bayer Corporation, Pittsburgh, Pa.)商购获得)、4,4'-异丙基-双(环己基异氰酸酯)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、环丁烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷1,3-二异氰酸酯、环己烷1,4-二异氰酸酯(CHDI)、1,4-环己烷双(亚甲基异氰酸酯)(BDI)、二聚酸二异氰酸酯(可从拜耳公司(Bayer)商购获得)、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷(H₆XDI)、3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯的那些化合物,以及它们的混合物。

[0081] 可用的脂族多异氰酸酯化合物的例子包括但不限于选自四亚甲基1,4-二异氰酸酯、六亚甲基1,4-二异氰酸酯、六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI)、八亚甲基1,8-二异氰酸酯、1,12-二异氰酸根合十二烷、2,2,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)、2-甲基-1,5-五亚甲基二异氰酸酯、二聚二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯的脲、六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI)的缩二脲(以Desmodur™ N-100和N-3200得自宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司(Bayer Corporation, Pittsburgh, Pa.))、HDI的异氰脲酸酯(可以Desmodur^Ô N-3300和Desmodur™ N-3600从宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司(Bayer Corporation, Pittsburgh, Pa.)商购获得)、HDI的异氰脲酸酯与HDI的脲二酮的共混物(可以Desmodur™ N-3400从宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司(Bayer Corporation, Pittsburgh, Pa.)商购获得)的那些化合物,以及它们的混合物。

[0082] 可用的芳脂族多异氰酸酯的例子包括但不限于选自间四甲基苯二甲基二异氰酸酯(m-TMXDI)、对四甲基苯二甲基二异氰酸酯(p-TMXDI)、1,4-苯二甲基二异氰酸酯(XDI)、1,3-苯二甲基二异氰酸酯、对(1-异氰酸根合乙基)苯基异氰酸酯、间(3-异氰酸根合丁基)苯基异氰酸酯、4-(2-异氰酸根合环己基-甲基)苯基异氰酸酯的那些化合物,以及它们的混合物。

[0083] 一般来讲,优选的多异氰酸酯包括选自四亚甲基1,4-二异氰酸酯、六亚甲基1,4-二异氰酸酯、六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI)、八亚甲基1,8-二异氰酸酯、1,12-二异氰酸根合十二烷、六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI)的缩二脲(以Desmodur™ N-100和N-3200得自宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司(Bayer Corporation,Pittsburgh,Pa.))、HDI的异氰脲酸酯(可以Desmodur™ N-3300和Desmodur™ N-3600从宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司(Bayer Corporation,Pittsburgh,Pa.)商购获得)、HDI的异氰脲酸酯与HDI的脲二酮的共混物(可以Desmodur™ N-3400从宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司(Bayer Corporation,Pittsburgh,Pa.)商购获得)等等的那些化合物,以及它们的混合物。

[0084] 一般来讲,在装入催化剂后,在氮气下将多异氰酸酯、亲核全氟聚醚化合物II、亲核硅烷化合物和溶剂加入干燥的反应容器中以制备溶液。在充分混合的情况下加热反应混合物,加热的温度和时间应足以使反应发生。可以任何添加顺序使用或同时使用亲核全氟聚醚化合物和亲核烯键式不饱和化合物。可通过从反应溶液监测IR中约 2100cm^{-1} 处的异氰酸酯峰的消失来确定反应的进程。

[0085] 根据反应条件(如,反应温度和/或所使用的多异氰酸酯),可以使用多达反应混合物的约0.5重量%的催化剂含量以实现与异氰酸酯的缩合反应,但通常可以使用约0.00005至约0.5重量%,优选0.02至0.1重量%。一般来说,如果亲核基团是胺基,则没有必要使用催化剂。

[0086] 合适的催化剂包括(但不限于)叔胺和锡化合物。可用的锡化合物的例子包括锡II和锡IV盐,例如辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二-2-乙基己酸二丁基锡和二丁基氧化锡。适用的叔胺化合物的例子包括:三乙胺、三丁胺、三亚乙基二胺、三丙胺、双(二甲基氨基乙基)醚、诸如乙基吗啉和2,2'-二吗啉基二乙基醚之类的吗啉化合物、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO,Aldrich Chemical Co.(Milwaukee,Wis.))和1,8-二氮杂二环[5.4.0.]十一碳-7-烯(DBU,Aldrich Chemical Co.(Milwaukee,Wis.))。锡化合物是优选的。如果使用酸催化剂,则优选反应后将其从产物中清除或中和。已发现,催化剂的存在会不利地影响接触角性能。

[0087] 亲核全氟聚醚化合物 $\text{R}^{\text{PFPE}}-\text{X}^1\text{H}(\text{II})$ 以可用异氰酸酯官能团总量的1%至约50%摩尔当量的量使用,优选地以可用异氰酸酯官能团总量的5%至约30%摩尔当量的量使用。亲核不饱和化合物可以可用异氰酸酯官能团总量的99%至约50%摩尔当量的量使用,优选地以可用异氰酸酯官能团总量的55%至约95%摩尔当量的量使用。 R^{PFPE} 基团与 R^{Unsatd} 基团的当量比率为1:1至1:10。

[0088] 相对于100重量份的光致抗蚀剂组分,可光致固化的组合物通常包含0.1至5重量份的式I的全氟聚醚硅烷化合物。优选地,最小化添加的全氟聚醚化合物,以不影响任何目前应用的光致抗蚀剂要求的性能和特性,除了在平板印刷工艺中实现改善光掩模的剥离的低表面能和实现持久的顶部焊料保护性涂层的最终拒水性和拒油性之外。

[0089] 光致抗蚀剂组合物是半导体光刻技术领域熟知的,并且在以引用方式并入本文中的许多出版物中有所描述,所述出版物包括DeForest,Photoresist Materials and Processes,McGraw-Hill Book Company,New York,Chapter 2,1975(DeForest,《光致抗蚀剂材料和工艺》,纽约的麦格劳-希尔图书公司,第2章,1975年)和Moreau,Semiconductor Lithography,Principles,Practices and Materials,Plenum Press,New York,Chapters

2and 4,1988(Moreau,《半导体光刻技术、原理、实践和材料》,纽约的普雷纳姆出版社,第2章和第4章,1988年)。

[0090] 可用的光致抗蚀剂还可以包括:正性光致抗蚀剂,其包括在曝光之后可溶于碱性显影剂中的聚合物;和负性光致抗蚀剂,其在曝光之后发生交联并变得不可溶解。多种光敏聚合物可用于光致抗蚀剂中。例子包括但不限于甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯与丙烯酸的共聚物,苯乙烯与马来酸酐异丁酯的共聚物等等。光致抗蚀剂的厚度通常为约1 μ m至约50 μ m。随后通过掩模或光掩模使光致抗蚀剂暴露于紫外线等,使抗蚀剂的被暴露部分交联。光致抗蚀剂的未暴露部分随后用适当溶剂显影直至获得所需图案。对于负性光致抗蚀剂,暴露部分是交联的,然后用适当溶剂显影光致抗蚀剂的未暴露部分。所有在光刻技术工艺中使用光掩模用于生成的图案的光致抗蚀剂均需要从光致抗蚀剂剥离光掩模。

[0091] 示例性的负性光致抗蚀剂包括UVN 30(可从罗门哈斯电子材料公司(Rohm and Haas Electronic Materials)商购获得),和FUTURREX负性光致抗蚀剂,例如NR9-1000P和NR9-3000PY(可从美国新泽西州富兰克林的Futurrex公司(Futurrex, Franklin, NJ)商购获得)。

[0092] 合适的正性工作的光致抗蚀剂通常含有两种组分,即光敏化合物和成膜聚合物。光敏化合物在暴露于辐射时经历光化学改变。已知采用聚合物的单组分系统在暴露于辐射时发生断链。通常在双组分光致抗蚀剂系统中采用的光敏化合物是由邻醌二叠氮磺酸形成的酯,尤其是萘醌二叠氮化物的磺酸酯。这些酯是本领域熟知的,并且在DeForest,出处同上的第47-55页和Moreau,出处同上的第34-52页中有所描述。用于制备此类化合物的光敏化合物和方法在美国专利No.3,046,110、No.3,046,112、No.3,046,119、No.3,046,121、No.3,106,465、No.4,596,763和No.4,588,670中公开,它们全部以引用方式并入本文中。示例性的正性光致抗蚀剂包括UV5光致抗蚀剂和Shipley 1813光致抗蚀剂(两者均得自美国马萨诸塞州马尔堡(Marlborough, Mass.)的罗门哈斯电子材料公司)。

[0093] 最常与正性工作的光致抗蚀剂结合使用的聚合物,例如邻醌二叠氮化物,是作为热塑性酚醛树脂已知的碱可溶的苯酚甲醛树脂。含有此类聚合物的光致抗蚀剂组合物在U.S.4,377,631和4,404,272中有所描述。如在U.S.3,869,292中所公开,与光敏化合物结合使用的另一类聚合物是乙烯基酚的均聚物和共聚物。本发明的方法尤其用于正性工作的光致抗蚀剂组合物(诸如含有乙烯基酚的光致抗蚀剂组合物)的纯化。

[0094] 负性工作的抗蚀剂组合物也可根据本发明纯化,且在本领域是熟知的。所述光致抗蚀剂组合物在暴露于辐射时通常发生无规交联,从而形成不同溶解度的区域。此类抗蚀剂通常包含聚合物和光引发剂。一类负性工作的光致抗蚀剂包括例如聚乙烯基肉桂酸酯,如由R.F.Kelly,在Proc.Second Kodak Semin.Micro Miniaturization,Kodak Publication P-89,1966,p.31(第二柯达研讨会,微小型化的会议记录,柯达出版物,P-89,1966年,第31页)中所公开的。其它负性光致抗蚀剂包括美国专利No.2,716,102中公开的聚乙烯基肉桂酸酯醋酸酯、U.S.2,940,853中公开的叠氮化物环化橡胶、U.S.3,149,975中公开的聚甲基丙烯酸甲酯/四丙烯酸酯、U.S.4,180,404中公开的聚酰亚胺甲基丙烯酸甲酯和U.S.4,148,655中公开的聚乙烯基酚叠氮化物。

[0095] 用于本发明目的的另一类光致抗蚀剂是在U.S.5,034,304(Feely,EP申请No.0232972)中公开的那些正性和负性的酸硬化抗蚀剂。这些光致抗蚀剂包括酸硬化聚合

物和卤化、有机、光酸发生化合物。

[0096] 特定光致抗蚀剂是用作永久性保护性涂层用于印刷线路板的阻焊剂。因为作为永久绝缘的阻焊剂关于耐湿性、耐电化学迁移、耐热休克、耐热性和耐化学性加上良好的硬度、粘附力和长储存寿命的要求,组合物通常包括热固性和光固性组分两者,并且相应地可能需要苛刻的定形条件,这导致最粘性的光致抗蚀剂之一用于光掩模剥离。阻焊剂包括公开于下述专利中的那些:U.S.4,888,269(Sato等人)、U.S.4,902,726(Hayashi等人)、U.S.5,009,982(Kamayachi等人)、U.S.5,055,378(Miyamura等人)、U.S.5,061,744(Ogitani等人)、U.S.5,753,722(Itokawa等人)、U.S.5,948,514(Komori等人)和U.S.7,601,228(Nishina等人),所述专利各自以引用的方式并入本文。特别要关注的是公开于U.S.5,770,347(Saitoh等人)、U.S.5,753,722(Itokawa等人)和U.S.5,948,514(Komori等人)中的那些可光致固化的和热固性组合物,其可与有机硅-聚醚嵌段共聚物化合,以产生在照射后从光掩模干净地和容易地除去的光致抗蚀剂。阻焊剂例如从太阳油墨制造株式会社(Taiyo Ink Mfg.Co.Ltd.)商购可得。

[0097] 如果需要,则光致抗蚀剂组合物的可光致固化的组合物还可包含尤其是用于阻焊层的热固性树脂,从而得到具有更佳粘附力的更坚韧的涂层。热固性树脂可包含选自氨基树脂、环碳酸酯化合物、封闭异氰酸酯和环氧树脂的一种或多种成员。

[0098] 例如,有用的氨基树脂包括此类甲基化的三聚氰胺树脂如以商标名称NIKALAC MW-30、NIKALAC MW-30M、NIKALAC MW-22、NIKALAC MW-22A、NIKALAC MS-11和NIKALAC MX-750销售的三和化工有限公司(Sanwa Chemicals Co.,Ltd.)的产品,以及以商标名称Cymel 300、Cymel 301和Cymel 350销售的三井东压有限公司(Mitsui-Cytec LTD.)的产品;此类混合的烷基化的三聚氰胺树脂,如以商标名称NIKALAC MX-40和NIKALAC MX-470销售的三和化工有限公司的产品,以及以商标名称Cymel 238、Cymel 235和Cymel 232销售的三井东压有限公司的产品;此类亚氨基型三聚氰胺树脂,如以商标名称Cymel 325、Cymel 327和Cymel XV-514销售的三井东压有限公司的产品;此类苯并胍胺型氨基树脂,如以商标名称NIKALAC BL-60和NIKALAC BX-4000销售的三和化工有限公司的产品,此类尿素型氨基树脂,如以商标名称NIKALAC MX-121和NIKALAC MX-201销售的三和化工有限公司的产品;此类具有烯键式不饱和键的三聚氰胺树脂,如以商标名称NIKALAC MX-302销售的三和化工有限公司的产品,以及这些氨基树脂与N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺的反应产物。在这些氨基树脂中,与氨基(-NH₂)的活性氢原子中的每一个结合的平均甲醛量适当地不小于65%,优选不小于80%。如果该平均量小于65%,则由于给定氨基树脂的自缩合,组合物的可显影性将过低。对由氨基与甲醛反应形成的羟甲基实现的平均烷化程度适当地不小于70%,优选不小于90%。如果该平均烷化程度小于70%,则无法获得涂层膜的良好可显影性,因为在干燥步骤过程中固化反应趋向于进行并且热雾化趋向于发生。满足上述要求的氨基树脂具有众多交联点,并且对涂层膜赋予更完美的特性,包括例如NIKALAC MW-30、NIKALAC MW-30M、NIKALAC MW-22、NIKALAC MW-22A、NIKALAC MX-40、NIKALAC MX-301、Cymel 300、Cymel 301,以及三聚氰胺树脂与N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺的反应产物。

[0099] 通过二氧化碳气体与环氧树脂反应获得的化合物被包括在上述环碳酸酯化合物中。上文提及的环氧树脂包括此类熟知的环氧化合物,如双酚A型、氢化双酚A型、双酚F型、双酚S型、酚热塑性酚醛树脂型、甲酚热塑性酚醛树脂型、基于双酚A的热塑性酚醛树脂型、

双酚型和双二甲酚型的缩水甘油醚；三缩水甘油异氰脲酸酯；和缩水甘油胺例如N,N,N',N'-四缩水甘油甲基二甲苯二胺和N,N,N',N'-四缩水甘油双氨基甲基环己烷。在上文引用的其它环氧树脂中，从涂层膜的可显影性和手指的无粘性触摸观点看来，此类粉状环氧树脂如双二甲酚二缩水甘油醚和三缩水甘油异氰脲酸酯证明为可取的。由这些环氧树脂产生的环碳酸酯化合物可单独或以两种或更多种成员的混合物形式使用。

[0100] 例如，上文提及的封闭异氰酸酯包括脞封闭产物（它的异氰酸酯基团由脞封闭的化合物）、己内酰胺封闭产物和此类熟知的二异氰酸酯的二甲基胺封闭产物，如甲苯基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛乐酮二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯和萘二异氰酸酯。这些封闭异氰酸酯可单独或以两种或更多种成员的混合物形式使用。

[0101] 当环氧树脂用作上文提及的热固性组分时，可使用此类熟知的环氧树脂中的任一种，如双酚A型、氢化双酚A型、双酚F型、双酚S型、酚热塑性酚醛树脂型、甲酚热塑性酚醛树脂型、基于双酚A的热塑性酚醛树脂型、双酚型和双二甲酚型的环氧树脂；脂环族环氧树脂；聚乙二醇或聚丙二醇的二缩水甘油醚；和三缩水甘油异氰脲酸酯。环氧树脂可单独或以两种或更多种成员的混合物形式使用。从涂层膜的可显影性观点看来，除了上文引用的环氧树脂以外，此类粉状环氧树脂如三缩水甘油异氰脲酸酯证明为可取的。此外，从干燥涂层膜的反应性、可溶性和寿命的观点看来，相对于S-三嗪主链的平面，具有其三个环氧基团在一个方向中取向的高熔点型三缩水甘油异氰脲酸酯证明在其它种类三缩水甘油异氰脲酸酯中是特别优选的。

[0102] 基于100重量份的光致抗蚀剂，待掺入组合物中的热固性组分的量期望在5至40重量份、优选10至30重量份的范围内。如果基于100重量份的可光致固化的树脂，热固性组分的量小于5重量份，则无法容易获得固化的涂层膜预期表现的特有特性，例如对基底的粘附性、耐焊接温度性和耐化学性。相反，如果该量超过40重量份，则除高熔点环氧树脂外的热固性组分将具有在获得无粘性涂层膜中造成困难的缺点。

[0103] 光致抗蚀剂组合物可任选包括稀释剂例如水或有机溶剂。有机溶剂的实例包括醇类，例如甲醇、乙醇、异丙醇等；酯类，例如乙酸乙酯、乳酸乙酯等；环醚，例如四氢呋喃、二氧六环等；酮类，例如丙酮、甲基乙基酮等；亚烷基二醇醚或酯，例如乙二醇乙醚、乙二醇乙醚乙酸酯、乙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯等；溶纤剂、卡必醇、溶纤剂乙酸酯、卡必醇乙酸酯和芳香烃。除了上文提及的有机溶剂以外，水溶性有机溶剂证明为特别可取的。基于100重量份的上文描述的光致抗蚀剂，待使用的有机溶剂的量期望不超过50重量份、优选不超过30重量份。通常，溶剂通过在涂布后施加热而除去。

[0104] 本发明的光致抗蚀剂组合物可任选在其中掺入另外的可光致聚合的单体。例如，在本文中有用的可光致聚合的单体包括含羟基的丙烯酸酯，例如2-羟乙基丙烯酸酯、2-羟丁基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯和五丙烯酸二戊赤藓醇酯；丙烯酰胺衍生物例如丙烯酰胺和N-羟甲基丙烯酰胺；水溶性丙烯酸酯例如聚乙二醇二丙烯酸酯和聚丙二醇二丙烯酸酯；丙烯酸酯例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和四丙烯酸季戊四醇酯；和对应于上文提及的丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯。这些可光致聚合的单体可单独或以两种或更多种成员的混合物形式使用。除了上文提及的可光致聚合的单体以外，含亲水性基团的（甲基）丙烯酸酯证明在组合物的液体稳定性方面是特别可取的，并且多官能（甲基）丙烯酸酯证明在光固化特性方面是特别可取的。此外，此类大分子化合物如聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、羧甲基纤维素、聚乙

烯醇缩甲醛树脂和聚乙烯基乙缩醛树脂(它们为水溶性树脂)可用作保护性胶体。保护性胶体的使用有效改善组合物的液体稳定性。同样为了改善组合物的液体稳定性的目的,可使用表面活性剂。从电绝缘特性、耐电蚀性和液体稳定性的观点看来,表面活性剂期望为具有HLB(亲水-亲脂平衡)值不小于13的非离子类型。

[0105] 任选地,此类熟知和广泛使用的无机填充剂如硫酸钡、滑石、二氧化硅、氧化铝和氢氧化铝可用于增强本发明的组合物的特有特性的目的,例如固化涂层膜对基底的粘附性、硬度和耐焊接温度性。基于100重量份的光致抗蚀剂组合物,待使用的无机填充剂的量期望在不超过100重量份、优选5至50重量份的范围内。此外,根据场合需要,可使用熟知和广泛使用的添加剂,例如彩色颜料、热聚合抑制剂、固化催化剂、增稠剂、止泡剂、均化剂和偶联剂。

[0106] 组合物的聚合或固化可通过在光引发剂的存在下使组合物暴露于光能来实现。这些光引发剂的使用浓度可以是每100重量份光致抗蚀剂组分中约0.0001至约3.0重量份(pbw),优选地约0.001至约1.0重量份,并且更优选地约0.005至约0.5重量份。

[0107] 可用的光引发剂包括已知可用于光固化自由基单体的那些。示例性的光引发剂包括苯偶姻及其衍生物,例如 α -甲基苯偶姻; α -苄基苯偶姻; α -烯丙基苯偶姻; α -苄基苯偶姻;苯偶姻醚,例如苯偶酰二甲基缩酮(例如来自美国新泽西州弗洛勒姆帕克的BASF公司(BASF, Florham Park, NJ)的“IRGACURE 651”)、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻正丁基醚;苯乙酮及其衍生物例如2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(例如来自美国新泽西州弗洛勒姆帕克的BASF公司(BASF, Florham Park, NJ)的“DAROCUR 1173”)和1-羟基环己基苯基酮(例如来自美国新泽西州弗洛勒姆帕克的BASF公司(BASF, Florham Park, NJ)的“IRGACURE 184”);2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮(例如来自美国新泽西州弗洛勒姆帕克的BASF公司(BASF, Florham Park, NJ)的“IRGACURE 907”);2-苄基-2-(二甲氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮(例如来自美国新泽西州弗洛勒姆帕克的BASF公司(BASF, Florham Park, NJ)的“IRGACURE 369”)和氧化膦衍生物例如乙基-2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸酯(例如来自美国新泽西州弗洛勒姆帕克的BASF公司(BASF, Florham Park, NJ)的“TPO-L”)和可从新泽西州弗洛勒姆帕克的BASF公司(BASF, Florham Park, NJ)商购获得的Irgacure 819(苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦)。

[0108] 其它可用的光引发剂例如包括新戊偶姻(pivaloin)乙醚、茴香偶姻乙醚、蒽醌(例如,蒽醌、2-乙基蒽醌、1-氯蒽醌、1,4-二甲基蒽醌、1-甲氧基蒽醌或苯并蒽醌)、卤代甲基三嗪、二苯甲酮及其衍生物,碘𬝓盐和铈盐、钛络合物例如双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基)-双[2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基]钛(例如得自美国新泽西州弗洛勒姆帕克的BASF公司(BASF, Florham Park, NJ)的“CGI 784DC”);卤代甲基硝基苯(例如4-溴甲基硝基苯)、单酰基膦和双酰基膦(例如“IRGACURE1700”、“IRGACURE 1800”、“IRGACURE 1850”和“DAROCUR4265”)。

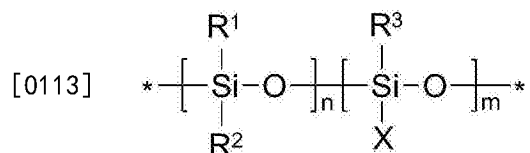
[0109] 可光致固化的组合物可用优选在250至500纳米波长中的激活紫外线或可见光辐射进行照射,以聚合组分。UV光源可以有两种类型:1)光强度相对低的光源,诸如黑光,其在280至400纳米的波长范围内一般提供10mW/cm²或更小的强度(如根据美国国家标准与技术研究院(United States National Institute of Standards and Technology)认可的程序,例如用弗吉尼亚州斯特林电子仪表技术公司(Electronic Instrumentation &

Technology, Inc., in Sterling, VA) 制造的 UVIMAP™ UM 365L-S 辐射计测量, 和 2) 光强度相对高的光源, 诸如中压和高压汞弧灯、无极汞灯、发光二极管、汞氙气灯、激光器、LED 紫外光源等等, 其在 320–390nm 的波长范围内一般提供在 10 至 5000mW/cm² 之间的强度 (如根据美国国家标准与技术研究院认可的程序, 例如用弗吉尼亚州斯特林电子仪表技术公司 (Electronic Instrumentation & Technology, Inc., in Sterling, VA) 制造的 PowerPuck™ 辐射计测量)。

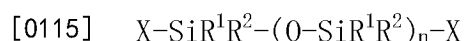
[0110] 可光致固化的组合物通常使用光掩模进行固化, 以仅固化可光致固化的组合物的所选择的部分。通常使用计算机辅助设计 (CAD) 系统来制备光掩模以为基于目标蓝图或数据的暴露设备准备数据。然后, 该数据被用于将设计图案 (例如, 电路图案) 直接写到乳胶照相干板上, 所述乳胶照相干板已通过在光学透明的基底 (例如, 玻璃基底、熔融二氧化硅或聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚碳酸酯、或聚甲基丙烯酸甲酯基底) 上形成光敏乳胶层的膜表面进行制备。光学透明的基底通常具有低雾度 (例如小于约 5% 或甚至小于约 2%), 并为可见光和紫外光基本上透明的 (即, 它们通常允许 95% 或更高 (优选 98% 或更高) 的通过率)。

[0111] 然后对在其上具有图案的照相干板进行显影、固定、水洗和干燥。接下来, 可检查缺陷, 必要时进行修整。光敏乳胶层通常包含卤化银乳胶或重氮乳胶。因此, 膜表面是相对柔软并容易刮伤或留下痕迹的, 相应地, 需要特别小心以防止任何刮伤。还可使用铬金属吸收膜。

[0112] 如果需要, 则光掩模还可包含防粘涂层, 以进一步改善从包含固化和未固化部分两者的光致抗蚀剂剥离性能, 以避免或减少任何可能的损害并减少污染, 加上耐久的保护性硬质涂层, 以改善耐刮擦和耐磨性。因此, 光掩模还可包含例如 U.S. 2010/048751 (Qiu, 以引用方式并入) 中所述的涂层, 所述涂层包含环氧硅烷和式 M^FM^EM^S 的低聚物, 其中 M^F 是氟化 (甲基) 丙烯酸酯, M^E 包含环氧 (甲基) 丙烯酸酯, 并且 M^S 包含硅烷 (甲基) 丙烯酸酯。作为另外一种选择, 光掩模可包含例如 US 2010/048757 (Qiu, 以引用方式并入) 中所述的涂层, 所述涂层包含环氧硅烷和式 M^FM^EM^A 的低聚物, 其中 M^F 是氟化 (甲基) 丙烯酸酯, M^E 包含环氧 (甲基) 丙烯酸酯, 并且 M^A 包含 (甲基) 丙烯酸酯。作为另外一种选择, 光掩模可包含例如于 2011 年 10 月 19 日提交的申请人的共同未决申请 U.S. S.N. 61/549138 (Qiu) 中所述的硬质涂层, 所述硬质涂层包含 (a) 环氧硅烷化合物、(b) 反应性有机硅添加剂和 (c) 光酸产生剂。该反应性有机硅添加剂具有下述通式结构之一:



[0114] 或



[0116] 其中:

[0117] R¹、R² 和 R³ 独立地为含取代或不含取代的 C₁–C₆ 烷基或芳族基团;

[0118] X 为选自下述的可固化基团: –OH、–OR、–OC(O)R、–OSiY¹Y²Y³、–CH₂CH₂–L–SiY¹Y²Y³ 和 R₃CO–, 其中 R 为 C₁–C₄ 烷基, L 为二价连接基团, 并且 Y¹、Y² 和 Y³ 独立地选自 C₁–C₆ 烷基和 OR, 并且

至少一个Y为选自-OH、-OC(O)R和-OR的可固化基团,并且n为至少2,m为至少1,前提条件是反应性有机硅添加剂的重均分子量(M_w)不超过约4200。

[0119] 光致抗蚀剂涂层组合物可与稀释剂组合至适用于所选涂布方法的粘度,并且通过此类方法如喷涂、帘式涂布、丝网印刷或辊涂而施用于基底。施用的组合物层可干燥以蒸发组合物中含有的稀释剂,并且获得具有减少的粘性的涂层膜。除了其它涂布方法以外,可特别有利地使用喷涂法和帘式涂布法。有利地,使涂布的可光致固化的组合物暴露于热,以蒸发溶剂,并在包含热固性组分的实施例中,部分固化组合物。

[0120] 感光掩模或光掩模通常可通过真空层合而固定到涂布的可光致固化的组合物上。使涂布的可光致固化的组合物通过在其中形成的具有预定图案的光掩模而选择性地暴露于光化辐射,例如紫外线辐射。例如,有利地用于光固化组合物目的的光源的例子包括低压汞灯、中压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、氙气灯和金属卤化物灯等。激光束可用作光化辐射用于涂层膜的暴露。除此之外,电子束、 α 射线、 β 射线、伽马射线、X射线和中子射线同样是有用的。

[0121] 在暴露后,光掩模可无任何损害地从图案转移的包含固化和未固化的光致抗蚀剂两者的涂层移除,用于反复使用。使用本公开的可光致固化的组合物,光掩模可从暴露的可光致固化的组合物层,甚至从最硬的阻焊剂干净地和容易地移除。

[0122] 选择性地图案固化的涂层由合适的显影剂进行显影。对于负性抗蚀剂组合物,显影剂移除未暴露的区域。对于正性抗蚀剂组合物,显影剂移除暴露的区域。对于阻焊层,可对显影的涂层实施另外的加热和/或紫外线暴露步骤,以使涂层完全固化。如果光致抗蚀剂组合物还包含热固性树脂,则抗蚀剂膜随后通过加热至140至180°C范围内的温度而进行热固化,例如以使热固性组分进一步交联。

[0123] 因此,可获得在抗蚀剂预期的此类特性中优良、并且可在暴露后从光掩模干净地移除的可光致固化的组合物,所述特性诸如为对基底的粘附性、硬度、耐焊接温度、耐化学性、电绝缘特性和耐电蚀性。

[0124] 在一些实施例中,本发明提供了多层制品,该制品包括金属基底以及其至少一个表面上的可固化组合物的涂层。涂层可为未固化的、完全固化的或优选部分固化的。本发明还提供了制备带涂层的金属制品的方法,该方法包括通过物理气相沉积在金属或金属化基底的表面上形成可固化涂层的层。如本文所用,“金属或金属化基底”是指由在室温下为固态的金属和/或金属合金构成的基底。所述金属和/或金属合金可选自例如铬、铁、铝、铜、镍、锌、锡、不锈钢和黄铜等等及它们的合金。优选地,金属为铜。可通过使用本领域已知的PVD方法中的物理气相沉积(PVD)在基底(诸如玻璃基底或聚合物基底)的表面的至少一部分上形成金属层。

[0125] 实例

[0126] 材料

[0127] 表1原材料

[0128]

材料	说明	物源
N100	可以商品名“Desmodur N-100”多异氰酸酯商购获得，其为三异氰酸酯官能化缩二脲，源自 3 摩尔 1,6-六亚甲基二异氰酸酯与 1 摩尔水的反应	宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳聚合物公司 (Bayer Polymers LLC (Pittsburgh, PA))
N3300	可以商品名“Desmodur N-3300”异氰酸酯商购获得，其为三异氰酸酯官能化异氰脲酸酯，源自 3 摩尔 1,6-六亚甲基二异氰酸酯的三聚化	宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳聚合物公司 (Bayer Polymers LLC (Pittsburgh, PA))
MeFBSE	$C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$	3M 公司(3M Company), 如 US 6664354 中所述制备, 实例 2, 部分 A。
$C_6F_{13}C_2H_4OH$	$C_6F_{13}C_2H_4OH$	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)
HFPO-OH	$F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-C(O)NHCH_2CH_2OH$, 其中“a”具有 6.85 的平均值	3M 公司(3M Company), 如 US7718264 中所述制备, 制备例 4a
FBSEE	$C_4F_9SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$	3M 公司(3M Company), 如 US3,734,962 中所述

[0129]

		制备
SR444C	可以商品名“SR444C”商购获得的季戊四醇三丙烯酸酯	宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司 (Sartomer Company, Exton, PA)
PI	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O-Ph-C(O)C(OH)Me}_2$	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)

[0130] 表2阻焊层

[0131]

阻焊层	说明	物源
SM-1	阻焊层-1, PSR-4000 AUS308 (绿色) 与交联剂 CA-40 AUS308 (硬化剂) 的混合物 按重量计 70/30	用于制备 SM-1 的两种原料均可从日本东京的太阳油墨制造株式会社(Taiyo Ink Mfg. Co. Ltd., Tokyo, JP)商购获得。如根据“涂层制剂和制备”所述制备
SM-2	阻焊层-2), PSR-4000 AUS303 (绿色) 与交联剂 CA-40 AUS303 (硬化剂) 的混合物 按重量计 70/30	对于具有不同 AUS 油墨的 SM-1, 使用相同物源和程序。

[0132] 表3丙烯酸酯官能化HFPO-聚氨酯

[0133]

氟化 添加 剂	共混物比率或原材料	物源
FA-1	N100/MeFBSE/SR444C (30/15/15)	如 US7718264 的第 10 制备例中 所述制备, 其中 MeFBSE 替换 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$
FA-2	N100/ $C_6F_{13}C_2H_4OH$ /SR4 44C (30/15/15)	如 US7718264 的第 10 制备例中 所述制备
FA-3	N100/HFPO- OH/SR444C (100/10/95)	如 US7718264 的第 6 制备例中所 述制备, 但以不同比率制备;
FA-4a	N100/HFPO- OH/SR444C (100/15/90)	如 US7718264 的第 6 制备例中所 述制备
FA-4b	N100/HFPO-OH/SR- 444C (100/15/90)	FA-4a 的重复制备
FA-5	N3300/HFPO- OH/SR444C (100/25/75)	如 US7718264 的 5.9 制备例中所 述制备
FA-6	N100/HFPO- OH/FBSEE/SR444C (30/7.5/10/12.5)	如 US7718264 的第 12 制备例中 所述制备
FA-7	N100/HFPO- OH/SR444C/PI (30/10/10/10)	如 US7718264 的 5.11 制备例中所 述制备, 但以不同比率制备
FA-8	N100/HFPO-	如 US7718264 的 5.11 制备例中所

[0134]

	OH/SR444C/PI (30/5/15/10)	述制备
FA-9	N3300/HFPO- OH/SR444C (30/10/20)	如 US7718264 的 5.10 制备例中所述制备
FA-10	N3300/HFPO- OH/SR444C (30/15/15)	如 US7718264 的 5.11 制备例中所述制备
FA-11	N100/ HFPO- OH/MeFBSE/SR444C (100/25/25/50)	如 US7718264 的第 9 制备例中所述制备
FA-12	HFPO-C(O)NH- CEt(CH ₂ OC(O)NHC ₂ H ₄ OC(O)CMe=CH ₂) ₂	如 US7718264 的第 23 制备例中所述制备

[0135] 测试方法[0136] 剥离

[0137] 两次通过2kg橡胶辊,将2.54cm宽的“SCOTCH 610玻璃纸带(SCOTCH 610 CELLOPHANE TAPE)”(明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN))层合到样品涂层。利用“IMAS SP2000”(马萨诸塞州阿科德艾玛氏公司(IMASS Inc., Accord, MA))以180度的角度和2.3m/分钟的速度剥离带材5秒。测量剥离力。在21℃和50%相对湿度下进行测试。在不同位置处进行三次测量并且报告平均值。剥离增量%如下定义:

[0138] 剥离增量% = (剥离-C-剥离-E)/剥离-C × 100%

[0139] 其中,剥离-C为没有添加剂的情况下对照焊料油墨的剥离;而剥离-E为具有添加剂的情况下焊料油墨的剥离。

[0140] 再粘附

[0141] 两次通过2kg橡胶辊,将“剥离”测试中使用的带条剥离并层合到干净的不锈钢面板。使用“IMASS SP2000”以180度的角度和30cm/分钟的速度剥离带材10秒。测量剥离力。在21℃和50%相对湿度下进行测试。在不同位置处进行三次测量并且报告平均值。

[0142] 接触角

[0143] 用“KRUS DSA100”(德国汉堡的Cruss GmbH公司(Cruss GmbH, Hamburg, Germany))测量前进接触角、后退接触角和静态接触角。使用试剂级十六烷和去离子水,在视频接触角系统分析仪(“VCA-2500XE”,马萨诸塞州比勒利卡AST产品公司(AST Products, Billerica, MA))上进行测量。所报告的值为3滴液滴测量值的平均值,在液滴的右侧和左侧进行测量。

液滴体积对于静态接触角测量为5微升,并且对于前进和后退接触角测量为1-3微升。

[0144] 涂层制剂和制备

[0145] 根据来自日本东京的太阳油墨制造株式会社(Taiyo Ink Mfg.Co.Ltd.,Tokyo,JP)的技术数据表中所述的程序配制阻焊层。以70:30重量比在烧杯中用混合刮刀手动将预测量的油墨和交联剂(两者均可从太阳株式会社(Taiyo)商购获得)混合10-15分钟。然后,添加全氟聚醚添加剂并且另外混合10分钟。利用30号线材将混合的阻焊层涂布在涂有底漆的聚乙烯对苯二甲酸酯(PET)上。将涂层在80℃的烘箱中干燥10分钟,然后用H-灯泡紫外线以30ft/min在氮气下照射两次。然后,半沉降的阻焊层涂层可以用于剥离测试。

[0146] 具有丙烯酸酯官能化HFPO-聚氨酯的阻焊层

[0147] 以两种不同的焊料油墨配制具有可固化丙烯酸酯基团的不同氟化聚氨酯并且将其涂布在PET上,如“涂层制剂和制备”中所述。根据“剥离”测试所述测试半热固化/光固化涂层的剥离性能并且将结果汇总于表4中。实例CE1为将“3M SCOTCH 610条带(3M SCOTCH 610TAPE)”粘附在不锈钢上而不接触阻焊层,并且CE-2和CE-5为没有添加剂的情况下SM-2和SM-1阻焊层的受控剥离。所有制剂均示出平滑安静连续的剥离而没有任何“冲击”或不连续的有噪声剥离。如表4所示,具有丙烯酸酯官能化基团的所有全氟聚醚基聚氨酯都显示出阻焊层的剥离性能有了显著的改善。从短的全氟烷基化聚氨酯-丙烯酸酯添加剂(不同焊料油墨中的FA-1和FA-2;CE3、CE4、CE6和CE7)观察到有限的剥离性能。

[0148] 表4结果

[0149]

实例	焊料油墨 (99 重量%)	添加剂 (1 重量%) (当量比率)	剥离 (g/in)	再粘附 (g/in)	剥离增量%
CE1	无	无	不适用	576	不适用
CE2	SM-2	无	660	418	对照
CE3	SM-2	FA-1	572	393	13
CE4	SM-2	FA-2	510	374	23
EX1	SM-2	FA-3	27	425	96
EX2	SM-2	FA-4a	8	439	99
EX3	SM-2	FA-4b	12	435	98
EX4	SM-2	FA-5	9	463	99
EX5	SM-2	FA-6	17	374	98
EX6	SM-2	FA-7	25	435	96
CE5	SM-1	无	760	418	对照
CE6	SM-1	FA-1	628	355	17
CE7	SM-1	FA-2	431	366	43
EX7	SM-1	FA-8	14	458	98
EX8	SM-1	FA-9	16	487	98

[0150]

EX9	SM-1	FA-10	22	482	97
EX10	SM-1	FA-11	17	457	98
EX11	SM-1	FA-12	22	414	97

[0151] 氟化聚氨酯添加剂的量对阻焊层剥离的影响

[0152] 为了较低的成本以及对焊料油墨初始特性的较小影响,研究添加剂量对剥离性能的影响以确定添加剂的最低水平。对焊料油墨中0.5%、0.25%和0.1%的添加剂水平进行配制、涂布和半固化,并且将代表性剥离结果汇总于表5中。

[0153] 如表5所示,具有丙烯酸酯官能化基团的全氟聚醚基聚氨酯显示出甚至0.1重量%的焊料油墨的剥离性能也有显著改善。

[0154] 表5

[0155]

实例	阻焊层 (重量%)	添加剂 (重量%)	剥离 (g/in)	再粘附 (g/in)	剥离增 量%
CE1	无	无	不适用	568	不适用
CE2	无	无	660	418	对照
EX12	SM-2, 99.90	FA-4a, 0.10	21	415	97
EX13	SM-2, 99.75	FA-4a, 0.25	12	432	98
EX14	SM-2, 99.50	FA-4a, 0.50	11	429	98

[0156] 焊料油墨与氟化聚氨酯添加剂的接触角

[0157] 要进一步确认氟化聚氨酯对焊料油墨的影响,针对选自表5中的制剂测量接触角并且将结果汇总于表6中。从表中清楚看出,氟化聚氨酯的存在提高了拒水性和拒油性两者,表明氟化链段到表面的迁移。

[0158] 表6接触角

[0159]

实例	制剂	水						十六烷					
		前进		后退		静态		前进		后退		静态	
		*L	*R	L	R	L	R	L	R	L	R	L	R
CE2	SM-2	88	89	41	42	87	87	14	15	8	9	13	12
EX12	SM-2 0.1% FA-4a	113	113	76	77	111	111	64	64	46	46	62	62
EX13	SM-2 0.25% FA-4a	109	109	76	77	102	101	65	65	50	51	62	61
EX14	SM-2 0.5% FA-4a	114	115	74	74	103	104	69	69	54	54	67	67

[0160] *L=左,R=右

[0161] 本发明利用以下实施例来说明:

[0162] 1.一种可光致固化的组合物,所述可光致固化的组合物包含:

[0163] a)光致抗蚀剂组分,和

[0164] b)由下式表示的全氟聚醚化合物:

[0165] $(R^{PFPE}-X^1-CO-NH)_x-R^1-(NH-CO-X^2-R^{Unsatd})_y$,

[0166] 其中

[0167] R^{PFPE} 表示全氟聚醚基团,

[0168] X^1 和 X^2 独立地为 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NR^2-$,其中 R^2 为H或 C_1-C_4 烷基,

[0169] R^1 为多异氰酸酯的残基,

[0170] R^{Unsatd} 为包含烯键式不饱和聚合型基团的部分,

[0171] 下标x和y各自独立为1至3,以及

[0172] c)光引发剂。

[0173] 2.根据实施例1所述的可光致固化的组合物,其中 R^{Unsatd} 包括乙烯基、烯丙基或(甲基)丙烯酰基基团。

[0174] 3.根据实施例1或2所述的可光致固化的组合物,所述可光致固化的组合物包含相对于100重量份的光致抗蚀剂组分0.1至5重量份的全氟聚醚化合物。

[0175] 4.根据前述实施例中任一项所述的可光致固化的组合物,其中所述光致抗蚀剂组分为正性光致抗蚀剂。

[0176] 5.根据前述实施例中任一项所述的可光致固化的组合物,其中所述光致抗蚀剂组分为负性光致抗蚀剂。

[0177] 6.根据前述实施例中任一项所述的可光致固化的组合物,其中所述光致抗蚀剂组分为阻焊剂。

[0178] 7.根据前述实施例中任一项所述的可光致固化的组合物,其中全氟聚醚基团 R^{PFPE} 由下式表示:

[0179] $R_f^1-O-R_f^2-(R_f^3)_q-$,其中 R_f^1 表示全氟化的烷基基团, R_f^2 表示 C_1-C_4 全氟化的聚亚烷氧基基团或它们的混合, R_f^3 表示全氟化的亚烷基基团,并且q为0至1。

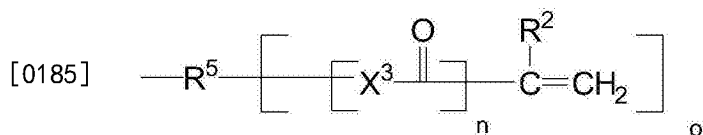
[0180] 8.根据实施例7所述的含氟化合物氨基甲酸酯,其中 R_f^1 为包含一种或多种全氟化的重复单元的一价全氟烷基基团,所述一种或多种全氟化的重复单元选自 $F-C_nF_{2n}-$ 、 $F-(CF(Z)-$ 、 $F-(CF(Z)C_nF_{2n}-$ 、 $F-C_nF_{2n}CF(Z)-$ 、 $F-CF_2CF(Z)-$ 、以及它们的组合,其中n为1至4,并且Z为全氟烷基基团或全氟烷氧基基团。

[0181] 9.根据实施例7所述的含氟化合物氨基甲酸酯,其中所述全氟氧亚烷基基团选自下列中的一种或多种: $-(CF_2-CF_2-O)_r-$ 、 $-(CF(CF_3)-CF_2-O)_s-$ 、 $-(CF_2CF_2-O)_r-(CF_2O)_t-$ 、 $-(CF_2CF_2CF_2CF_2-O)_u$ 和 $-(CF_2-CF_2-O)_r-(CF(CF_3)-CF_2-O)_s-$,其中r、s、t和u中的每一个各自为1至50的整数。

[0182] 10.根据实施例1-9所述的可光致固化的组合物,其中 R^{PFPE} 基团与 R^{Unsatd} 基团的当量比率为1:1至1:10。

[0183] 11.根据实施例1-10所述的可光致固化的组合物,其中 R^1 为具有x+y的化合价的亚烷基基团、亚芳基基团或它们的组合。

[0184] 12.根据实施例1-11所述的可光致固化的组合物,其中 R^{Unsatd} 由下式表示:



[0186] 其中

[0187] X^2 为-O-、-S-或-NR²-，

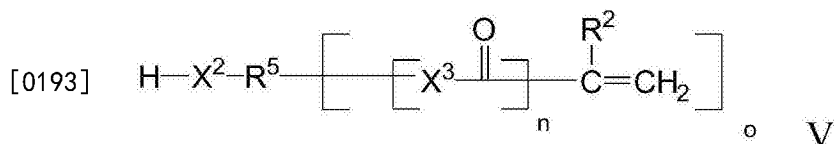
[0188] R²为H或C₁-C₄烷基，

[0189] R⁵为多价亚烷基或亚芳基基团或它们的组合，所述亚烷基基团任选地包含一个或多个链状氧原子，

[0190] n为0或1，并且

[0191] o为1至5。

[0192] 13. 根据实施例12所述的可光致固化的组合物，其中R^{unsatd}来源于由以下通式表示的部分(甲基)丙烯酸酯化的多元醇：



[0194] 其中

[0195] X^2 为-O-、-S-或-NR²-，

[0196] R²为H或C₁-C₄烷基，

[0197] R⁵为多价亚烷基或亚芳基基团或它们的组合，所述亚烷基基团任选地包含一个或多个链状氧原子，

[0198] n为0或1，并且

[0199] o为1至5。

[0200] 14. 根据实施例1至13所述的可光致固化的组合物，所述可光致固化的组合物还包含基于100重量份的光致抗蚀剂组分5至40重量份的量的热固性树脂。

[0201] 15. 一种多层制品，所述多层制品包括：

[0202] a) 金属基础基底，

[0203] b) 光掩模，

[0204] c) 设置在它们之间的实施例1-14中任一项所述的可光致固化的层的层。

[0205] 16. 一种多层制品，所述多层制品包括：

[0206] a) 印刷电路板基底，

[0207] b) 光掩模，

[0208] c) 设置在它们之间的实施例1-14中任一项所述的可光致固化的组合物的层。

[0209] 17. 根据实施例15或16所述的多层制品，其中所述可光致固化的层已通过热和/或光暴露被部分地固化。

[0210] 18. 根据实施例15或16所述的多层制品，所述多层制品还包括设置在所述光掩模的表面上的硬质涂层。

[0211] 19. 根据实施例17所述的部分地固化的组合物，所述部分地固化的组合物对3M™610条带具有小于100g/in(～39g/cm)的剥离值。

[0212] 20. 根据实施例17所述的部分地固化的组合物,所述部分地固化的组合物具有至少90°的静态水接触角和至少50°的静态十六烷接触角。

[0213] 21. 一种多层制品,所述多层制品包括:

[0214] a) 印刷电路板基底,

[0215] b) 在所述基底表面上的实施例1-14中任一项所述的组合物的固化及显影层。