



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101103311 B

(45) 授权公告日 2011.05.04

(21) 申请号 200580021433.4

(22) 申请日 2005.06.24

(30) 优先权数据

190478/2004 2004.06.28 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.12.27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2005/012164 2005.06.24

(87) PCT申请的公布数据

W02006/001518 EN 2006.01.05

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 芝昭二 服田麻纪 桧野悦子

石仓宏惠

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 陈昕

(56) 对比文件

WO 02/097002 A1, 2002.12.05, 权利要求 1, 说明书第 7 页第 24 行至第 32 行, 第 8 页第 1 行至第 15 行, 第 10 页, 第 11 页第 1 行至第 7 行, 第 17 页第 10 行至第 29 行.

WO 2004023213 A1, 2004.03.18, 全文.

CN 1104585 A, 1995.07.05, 全文.

JP 昭 60-161973 A, 1985.08.23, 全文.

JP 昭 63-221121 A, 1988.09.14, 全文.

JP 特开平 9-77757 A, 1997.03.25, 全文.

CN 1145855 A, 1997.03.26, 权利要求 1 至权利要求 2, 权利要求 5, 权利要求 7, 权利要求 11, 说明书第 5 页第 18 行至第 24 行, 第 6 页第 1 行至第 7 行, 第 8 页第 20 行至第 24 行, 第 9 页第 1 行至第 23 行, 第 11 页实施例 1, 第 12 页至第 13 页实施例 2, 第 17 页表 2 实施例 2, 附图 1 至附图 8.

JP 昭 64-9216 A, 1989.01.12, 全文.

审查员 周明新

(51) Int. Cl.

G03F 7/038 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08G 59/00 (2006.01)

C08G 59/18 (2006.01)

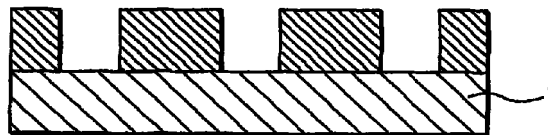
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页

(54) 发明名称

阳离子可光致聚合环氧树脂组合物, 使用该组合物的微细结构构件以及微细结构构件的制造方法

(57) 摘要

阳离子可光致聚合环氧树脂组合物包括环氧树脂、阳离子光致聚合引发剂、阳离子聚合抑制剂和具有氟代烷基基团并且在其末端具有取代基的化合物, 其中该取代基允许与该环氧树脂的环氧基发生交联反应。该阳离子可光致聚合环氧树脂组合物还包括热阳离子聚合催化剂。



CN 101103311 B

1. 阳离子可光致聚合环氧树脂组合物, 包含:

环氧当量为 2000 或更少的环氧树脂;

阳离子光致聚合引发剂;

至少一种选自三乙醇胺、三异丙醇胺、N-乙基二乙醇胺、2-二乙基氨基乙醇胺、二异丙醇胺、N,N-二乙基-3-氨基苯酚和二乙醇胺中的胺化合物;和

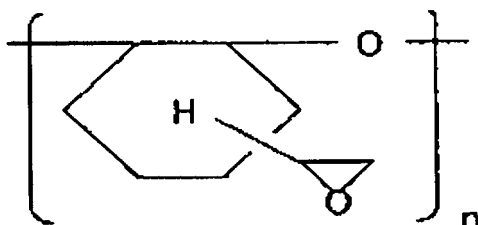
具有氟代烷基基团并且在其末端还具有 2 个以上羟基基团的化合物,

热阳离子聚合催化剂。

2. 根据权利要求 1 的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物, 其特征在于该环氧树脂是具有氧环己烷骨架的多官能化环氧树脂。

3. 根据权利要求 2 的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物, 其特征在于该环氧树脂具有由通式 1 表示的结构,

通式 1

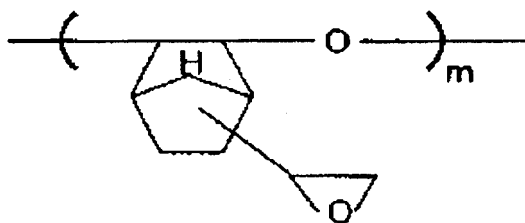


在该通式中, n 表示正整数。

4. 根据权利要求 1 的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物, 其特征在于该胺化合物为三乙醇胺。

5. 根据权利要求 1 的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物, 其特征在于该环氧树脂具有由通式 2 表示的结构,

通式 2



在该通式中, m 表示正整数。

6. 根据权利要求 1 的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物, 其特征在于相对于该阳离子光致聚合引发剂, 以 0.5wt% 到 4wt% 包含该胺化合物。

7. 根据权利要求 1 的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物, 其特征在于该环氧树脂具有 2000 或更低的环氧当量。

8. 根据权利要求 7 的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物, 其特征在于该环氧树脂是在常温下是固体物质。

9. 根据权利要求 1 的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物, 其特征在于该阳离子光致聚合引发剂是至少一种选自芳族铈盐和芳族碘鎓盐的材料。

10. 根据权利要求 1 的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物, 其特征在于相对于该阳离

子光致聚合引发剂,以 0.1wt%到 20wt%包含该胺化合物。

11. 根据权利要求 1 的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物,其特征在于相对于该环氧树脂,将该具有氟代烷基基团并且在其末端还具有 2 个以上羟基基团的化合物的添加量设置在 1wt%到 50wt%范围内。

12. 根据权利要求 1 的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物,其特征在于该热阳离子聚合催化剂是三氟甲磺酸铜。

13. 根据权利要求 1 的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物,其特征在于相对于该阳离子光致聚合引发剂,以 0.01wt%到 50wt%的量包含该热阳离子聚合催化剂。

14. 在基材上形成的微细结构构件,其作为根据权利要求 1 的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物的固化物来制备。

15. 在基材上形成的微细结构构件的制造方法,包括以下步骤:

将阳离子可光致聚合环氧树脂组合物溶剂涂覆在该基材上;

通过光刻方法使该阳离子可光致聚合环氧树脂组合物图形化;和

在 150°C 或更高的温度下,在已被图形化的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物上进行热加工以致热聚合,

该阳离子可光致聚合环氧树脂组合物包含:

环氧当量为 2000 或更少的环氧树脂;

阳离子光致聚合引发剂;

至少一种选自三乙醇胺、三异丙醇胺、N-乙基二乙醇胺、2-二乙基氨基乙醇胺、二异丙醇胺、N,N-二乙基-3-氨基苯酚和二乙醇胺中的胺化合物;和

具有氟代烷基基团并且在其末端还具有 2 个以上羟基基团的化合物,

热阳离子聚合催化剂。

16. 根据权利要求 15 的在基材上形成的微细结构构件的制造方法,其特征在于该胺化合物为三乙醇胺。

17. 根据权利要求 15 的在基材上形成的微细结构构件的制造方法,其特征在于相对于该阳离子光致聚合引发剂,以 0.5wt%到 4wt%包含该胺化合物。

阳离子可光致聚合环氧树脂组合物,使用该组合物的微细结构构件以及微细结构构件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环氧树脂组合物,更具体地说,涉及阳离子可光致聚合环氧树脂组合物,其优选用来通过使用光刻方法在待加工的基材上形成微细结构构件如喷墨加热器。本发明还涉及使用此种环氧树脂组合物的微细结构构件以及此种微细结构构件的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着科技的发展,在各种领域中存在对微细结构构件的需求,并且已经积极地进行了与装置如微致动器、电子设备并且光学装置有关的相关研究。例如,各种小尺寸传感器、微探针、薄膜磁头、喷墨头等已投入实际使用。对于此类微细结构构件的制造方法而言,已使用了例如压模、干蚀刻和光刻法的各种方法,在这些方法之中,使用光敏树脂材料通过光刻法形成图形具有的优点在于在高精度下容易获得高展弦比的所需形状。待用于光刻法的光刻胶主要分为负型光刻胶和正型光刻胶,并且具体来说,当形成此类用作基材上的一部分的结构构件时,令人希望地,主要使用负型光刻胶。此外,从使用目的考虑,

[0003] * 当该微细结构构件要求抗化学药品性能时和

[0004] * 当该微细结构构件需要在较厚的为数微米到数十微米的膜厚度下使用时,通常使用阳离子可聚合树脂材料,该材料使用环氧树脂、乙烯基醚化合物等作为其基础成分。

[0005] 一般而言,当通过使用环氧基光敏树脂材料形成微细结构构件时,使用阳离子可聚合环氧树脂或环氧低聚物或由阳离子光致聚合引发剂,例如光酸发生剂制造的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物。在此类阳离子可光致聚合环氧树脂组合物中,通过曝光产生酸,并且通过使用该酸作为催化剂通过在曝光之后(PEB)的加热过程,环氧基的开环聚合开始进行。在这种情况下,构图性能往往受各种环境因素不利地影响,例如该酸向未曝光部分的扩散、空气中的碱性组分和该树脂接触的表面的状态。因此,试图形成更精细的图形,往往产生分辨率和尺寸控制性能的降低。

[0006] 例如,对于化学放大型的负型光刻胶而言,为了解决与上述问题相似的问题,已提出了一种方法,其中,例如让光刻胶首先包含具有使酸失活的作用的物质,以防止在已曝光部分产生的酸扩散超过必要的程度(日本专利申请公开号 H05-127369、日本专利申请公开号 H05-232706、日本专利申请公开号 H09-325496)。

[0007] 在喷墨头领域,一般而言,喷头在其使用期间总是与油墨(即,一般而言,主要地由水组成的并且不是中性的油墨)接触。因此,在具有大记录宽度的喷头的情况下,强烈需要具有低的吸水性的材料,该材料作为喷墨头的构成构件在抗油墨性能、机械性能和对基材的粘附性方面是优越的。为了解决上述问题,在日本专利申请公开号 H08-290572 中,本发明申请人已公开喷墨头的一种制造方法,其中喷墨头的构成构件由树脂组合物的固化物形成,该树脂组合物包含可固化环氧化合物、含碳氟化合物的化合物和固化剂,且含碳氟化合物的化合物的含量设置在 1 到 50wt%。在上述专利公报中,通过干蚀刻形成油墨供应口,在该干蚀刻中使用氧等离子体。

[0008] 为了进一步改进构图性能此外还改进例如抗油墨性能和对基材的粘附性的性能,本发明发明人进行了一种图形形成方法,其中让具有使酸失活作用的物质和碳氟化合物包含在阳离子可光致聚合环氧树脂中,该阳离子可光致聚合环氧树脂具有阳离子可聚合环氧树脂和阳离子光致聚合引发剂。结果,发现没有获得所需的性能并且在未曝光部分和已曝光部分之间的界面(曝光界面)上以深度方向观察到弧坑形孔,结果是相反的,构图性能进一步恶化。

发明内容

[0009] 本发明已经根据上述新发现进行了设计,并且其目的是提供新型阳离子可光致聚合环氧树脂组合物,该组合物可以进一步改进构图性能,此外还改进例如抗油墨性能和对基材的粘附性的性能。

[0010] 此外,本发明的另一个目的是提供其它有关的发明例如由上述树脂组合物的固化物制造的微细结构构件和制造此类构件的方法。

[0011] 为了达到上述目的,本发明的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物的特征在于包含:环氧树脂,阳离子光致聚合引发剂,阳离子聚合的抑制剂,具有氟代烷基基团,并且在其末端还具有取代基的化合物(其中该取代基允许与该环氧树脂的环氧基发生交联反应),和热阳离子聚合催化剂。

[0012] 此外,本发明的微细结构构件,其是在基材上形成的微细结构构件,其特征在于该微细结构构件作为上述阳离子可光致聚合环氧树脂组合物的固化物来制备。

[0013] 本发明微细结构构件的制造方法是在基材上形成的微细结构构件的制造方法,该方法包括以下步骤:将阳离子可光致聚合环氧树脂组合物溶剂涂覆在基材上,通过光刻方法使该阳离子可光致聚合环氧树脂组合物图形化(patterning),和在150°C或更高的温度下通过进行加热过程将已图形化的该阳离子可光致聚合环氧树脂组合物热聚合。

[0014] 通过使用本发明的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物,可以形成这样一种图形,其在抗化学药品性能和机械强度方面是优越的并且甚至在数 μm 到数十 μm 的厚膜情况下也没有裙座。此外,因为获得了保证尺寸稳定性的改进的工艺边缘,所以可以稳定地形成微细结构构件,该结构构件具有合乎需要的具有良好再现性的图形形状。

[0015] 附图简述

[0016] 图1A、1B、1C和1D是示意性示出根据本发明的微细结构构件的制造方法的说明图。

[0017] 图2A和2B是说明在使用常规方法形成的微细结构构件中产生的镗孔和裙座的剖面示意图。

具体实施方式

[0018] 将详细说明根据本发明的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物和通过使用此类环氧树脂组合物形成微细结构构件的方法。

[0019] (1) 阳离子可光致聚合环氧树脂组合物的说明

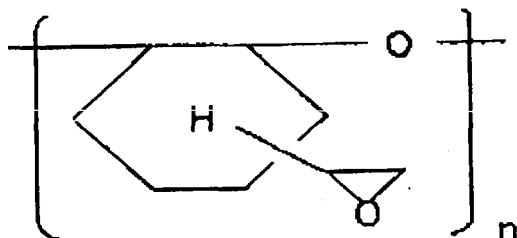
[0020] 将详细说明包含在该树脂组合物中的材料。

[0021] 环氧树脂

[0022] 对于形成基础成分 (base) 的环氧树脂而言,可以使用树脂,例如通常已知的双酚 A 型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂和具有氧环己烷骨架的环氧树脂,它们在日本专利申请公开号 S60-161973、日本专利申请公开号 S63-221121、日本专利申请公开号 S64-9216 和日本专利申请公开号 H02-140219 中进行了公开,并且尤其优选使用具有氧环己烷骨架的多官能化环氧树脂,该氧环己烷骨架具有以下通式表示的结构。

[0023] 通式 1

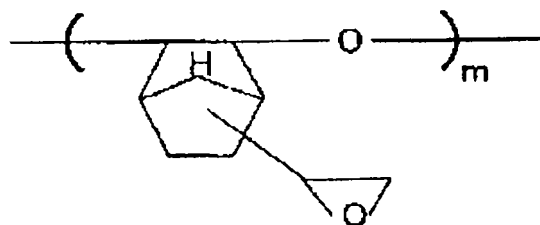
[0024]



[0025] (在该通式中, n 表示正整数)

[0026] 通式 2

[0027]



[0028] (在该通式中, m 表示正整数)

[0029] 因为所得的环氧树脂发挥高的阳离子可聚合性能并且与双酚 A 型环氧树脂和酚醛清漆型环氧树脂相比容易提供高的交联密度,所以可以获得在抗化学药品性能和机械强度方面优越的固化物。此外,因为所得的环氧树脂在其结构中不包含芳环,所以它在光透射性能方面是优越的并适合用作厚膜。

[0030] 对于该环氧树脂的环氧当量而言,优选使用环氧当量为 2000 或更少,更优选 1000 或更少的那些化合物。当环氧当量超过 2000 时,在固化反应过程中交联密度会降低,结果是固化物的 T_g 或热变形温度降低,有时会引起其对基材的粘附性和抗化学药品性能的问题。此外,为了提供良好的构图性能,该环氧树脂在常温下优选保持固态。

[0031] 阳离子光致聚合引发剂

[0032] 对于光致聚合引发剂而言,可以使用鎘盐、硼酸盐、三嗪化合物、偶氮化合物、过氧化物等,出于对灵敏性、稳定性、反应性和溶解性的考虑,优选使用芳族鎘盐和芳族碘鎘盐。对于芳族鎘盐而言,可以使用,例如从 Midori Kagaku Co., Ltd. 商购的 TPS-102、103、105, MDS-103、105、205、305, DTS-102、103 和从 Asahi Denka Co., Ltd. 商购的 SP-170、172, 对于芳族碘鎘盐而言,可以使用从 Midori Kagaku Co., Ltd. 商购的 DPI-105、MPI-103、105, BBI-101、102、103、105 等。引发剂可以在这些之中适当地选择,这取决于待使用的曝光波长。此外,添加量可以设置到合乎需要的添加量使得达到目的灵敏度和交联密度,并且具体来说,令人希望地,相对于环氧树脂,将添加量设置在 0.1 到 7wt%。此外,如果有必要的话,例如,可以向其中添加从 Asahi Denka Co., Ltd. 商购的 SP-100 等作为波长增强剂。此外,

可以混合和使用多种这些。

[0033] 阳离子光致聚合抑制剂

[0034] 阳离子光致聚合抑制剂是指降低酸催化剂作用的物质,并且一般而言,使用碱性化合物。对于碱性物质而言,可以使用能用作质子受体的化合物,即含非共价电子对的化合物。更具体地说,列出含原子例如氮,硫和磷原子的化合物,并且在这些之中,优选使用含氮化合物。

[0035] 对于含氮化合物而言,具体来说,优选使用胺化合物。更具体地说,它们的实例包括:叔胺例如三苯基胺、三乙醇胺、三异丙醇胺、N,N-二乙基-3-氨基苯酚、N-乙基二乙醇胺和2-二乙基氨基乙醇胺;仲胺例如二乙醇胺、二异丙醇胺和N-甲基苄基胺;嘧啶化合物和其衍生物,例如嘧啶、2-氨基嘧啶、4-氨基嘧啶和5-氨基嘧啶;吡啶化合物和其衍生物,例如吡啶、甲基吡啶和2,6-二甲基吡啶;和氨基苯酚和其衍生物例如2-氨基苯酚和3-氨基苯酚。

[0036] 归因于这些胺化合物的聚合抑制优选经过细微水平地设置,满足不损害已曝光部分中的聚合反应并满足足够地降低在未曝光部分中的酸催化剂的作用。为此,待使用的胺化合物的碱性和添加量优选经调节满足提供目标灵敏度和分辨率。具体来说,因为碱性较弱的那些化合物例如叔胺更容易进行调节,所以更优选使用这些化合物。

[0037] 对于这些碱性物质的添加量而言,虽然不加以特别限制,因为这取决于化合物的碱性程度,但是相对于阳离子光致聚合引发剂的含量,优选设置在0.1到20wt%的范围中,更优选为0.5到4wt%。当碱性物质的添加量过小时,在未曝光部分中不会获得足够的效果。此外,当量过大时,在已曝光部分往往发生固化抑制。在这种情况下,虽然可以通过增加曝光剂量来解决该问题,然而,这一方法引起曝光生产节拍降低,出于对生产率的考虑,它因此不能提供实用的方法。

[0038] 此外,优选地,可以将两种或更多种这些碱性物质彼此混合,从而用来以均衡的方式提供各种性能。

[0039] 具有氟代烷基基团并且在其末端还具有取代基的化合物(该取代基允许与环氧基发生交联反应)。

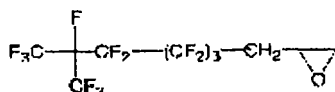
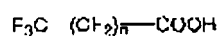
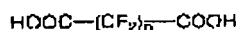
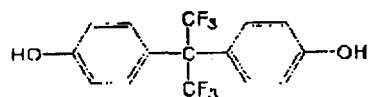
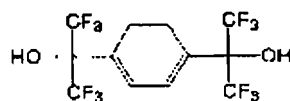
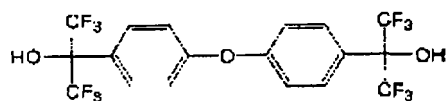
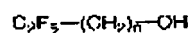
[0040] 微细结构构件,其在待通过使用本发明的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物加工的基材上形成,并基于以下前提来制备:不同于常规光刻胶,所得的构件按照原样用作构成构件例如一部分;因此,其性能例如抗水性、抗溶剂性能和机械强度需要根据其使用目的来增加。

[0041] 本发明的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物往往使已曝光部分中聚合反应受到抑制,虽然抑制程度轻微,但是这导致抗水性和抗溶剂性降低。为此,优选通过添加添加剂来改进耐水性和抗溶剂性。

[0042] 对于通过向环氧树脂添加添加剂来改进耐水性的方法而言,例如,日本专利申请公开号H08-290572已公开了一种方法,其中以1到50wt%的量将具有氟代烷基基团并且在其末端还具有取代基且该取代基允许与环氧基发生交联反应的化合物添加到可固化环氧化合物中从而降低该树脂的吸水性,而且耐水性也可以通过使用该发明中相同的方法来改进。对于具有氟代烷基基团并且在其末端还具有取代基且该取代基允许与环氧基发生交联反应的化合物的具体实例而言,列出以下化合物,但是本发明的实施方案不希望受到这些

的限制。

[0043]



[0044] (在这些通式中, n 表示 1 到 20 的正整数)

[0045] 添加量可以令人希望地根据目标耐水性和抗溶剂性设定,并且具体来说,优选在 1 到 50wt% 的范围内使用该化合物,出于与树脂的相容性的考虑,该范围优选设置为 1 到 30wt%。此外,为了增强机械强度,优选通过加热该化合物来加速交联反应;因此,更优选使用这样一种化合物,其具有羟基和在其末端发挥高交联反应性的环氧基。更优选地,将两个或更多羟基添加到该化合物的末端。

[0046] 热阳离子聚合催化剂

[0047] 在其中添加了具有氟代烷基基团并且在其末端还具有取代基的化合物的体系中,其中该取代基允许与环氧基发生交联反应,由于环氧树脂和具有氟代烷基基团并且在其末端还具有取代基且该取代基允许与环氧基发生交联反应的化合物之间反应性的差异,所以在已曝光部分的交联密度往往发生偏差,这导致已曝光界面上抗溶剂性能和构图性能降低。具体来说,因为阳离子聚合的抑制剂包含在本发明的树脂中,所以该体系对来自交联反应速度之间的差异和所得的抗溶剂性能和构图性能降低的影响更加敏感。结果是,具有氟代烷基基团并且在其末端还具有取代基的且该取代基允许与环氧基发生交联反应的化合物不会充分地反应,并往往在界面上沉积。为此,优选通过进行后处理改进交联密度,例如,可以采用这样一种方法,其结合使用热阳离子聚合催化剂。该阳离子光致聚合引发剂允许通过加热过程结合使用热阳离子聚合催化剂来增加交联密度。对于热阳离子聚合催化剂而言,可以添加并使用三氟甲磺酸铜(三氟甲烷磺酸铜(II))或抗坏血酸。具体来说,出于对环氧树脂的溶解性和反应性的考虑,有效地添加三氟甲磺酸铜,并且通过在 150°C 或更高的温度下进行热处理,可以大大地改进微细结构构件的交联密度,该微细结构构件形成于待通过使用本发明的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物加工的基材上。

[0048] 因为三氟甲磺酸铜即使单独地应用时也起热阳离子聚合引发剂作用,它的过多用量导致环氧树脂的聚合反应由于预烘烤过程或 PEB 过程中的加热而进行。此外,据推测,它的添加使热阳离子聚合反应加速,这归因于与上述芳族铊盐、芳族碘鎓等的相互作用;然而,当添加量过小时,该效果不会充分地发挥。对于三氟甲磺酸铜的添加量而言,虽然不加以特别限制,因为该效果会依赖于光致聚合引发剂的种类而不同,但是相对于阳离子光致

聚合引发剂的含量,其优选设定在 0.01 到 50wt% 的范围内。

[0049] 其它添加剂

[0050] 各种添加剂可以与本发明的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物一起使用,从而增加交联密度、改进被覆性、耐水性和抗溶剂性,增加柔韧性并且还改进对基材的粘附性。

[0051] 例如,可以添加硅烷偶联剂从而改进对基材的粘附性。

[0052] (2) 微细结构构件及其制造方法

[0053] 参照图 1A 到 1D 和图 2A 和 2B,以下描述将简要地说明本发明的微细结构构件及其制造方法。

[0054] 图 1A 到 1D 是说明图,它们示意性示出了根据本发明的微细结构构件的制造方法的剖视图。

[0055] 在本发明中,首先,制备其上将形成微细结构构件的基材 1,如图 1A 所示。通过使用例如硅和玻璃的材料形成基材。接下来,如图 1B 所示,将上述阳离子可光致聚合环氧树脂组合物溶剂涂覆在这一基材的表面上,以形成阳离子可光致聚合环氧树脂组合物的树脂层 2。接下来,如图 1C 所示,通过使用掩模 3 将带有该树脂层 2 的基材 1 曝光并显影以致使该树脂层 2 图形化。此后,让所得的基材经受在 150°C 或更高的温度下的加热过程处理,以致获得由阳离子可光致聚合环氧树脂组合物的固化物制成的精细结构构件 4,如图 1D 所示。

[0056] 在此,当不使用本发明的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物、通过使用通常使用的负型光刻胶经由图 1A 到 1D 所示的方法形成微细结构构件时,虽然外观会依赖于曝光条件以及光刻胶的组成而不同,但是,例如当曝光剂量变得不充分时,朝基材方向变窄的楔形物往往会出现。此外,例如当曝光剂量变得过量时,裙座部分往往会出现。当该精密构造图形用于制造具有微细结构的装置时,例如各种类型的喷墨记录头,这些现象对其性能产生不利影响。更具体地说,当曝光剂量在该基材的下部变得不充分时,或当由 PEB 引起的酸扩散变得不充分时,如图 2A 所示,镗孔部分 5 往往会在该图形下部出现,这导致具有反向梯形的图形。在此,当将曝光剂量增加以获得矩形图形时,允许通过从基材 1 反射的光引起未曝光部分反应,如图 2B 所示,产生裙座部分 6。此外,当从 PEB 到显影的过程中产生残留物质时,也会产生类似裙座部分,这归因于未曝光部分中的酸扩散。

[0057] 然而,当使用本发明的阳离子可光致聚合树脂组合物时,构图遇到的这些问题没有出现,并且可以改进性能,例如抗油墨性和对基材的粘附性。

[0058] 以下将通过使用具体的实施例和对比实施例详细地说明这些论点。

[0059] (实施例)

[0060] 本发明的实施例在下面示出:

[0061] 首先,制备以下指出的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物 1。

[0062] 树脂组合物 1

[0063] * 环氧树脂:EHPE-3150(由 Daicel Chemical Industries Ltd. 制造)
100 重量份

[0064] * 阳离子光致聚合引发剂:SP-170(由 AsahiDenka Co., Ltd. 制造)
1 重量份

[0065] * 阳离子聚合的抑制剂:三乙醇胺

参见表

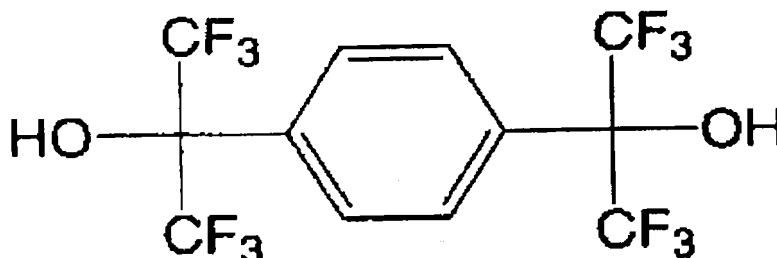
[0066] * 具有氟代烷基基团并且在其末端还具有取代基的且该取代基允许与环氧基发生交联反应的化合物；以下所示的化合物 1 参见表

[0067] * 热阳离子聚合催化剂：三氟甲烷磺酸铜 (II) (三氟甲磺酸铜)

[0068] 参见表

[0069] 化合物 1

[0070]



[0071] 将上述组合物溶于甲基异丁基酮以制备阳离子可光致聚合环氧树脂组合物的样品 (参见以下表)。通过使用旋涂法将样品中的每一个涂覆到硅基材上,并在 90°C 下预烘烤 180 秒以形成 20 μm 的膜厚度。接下来,通过使用 KrF 步进式光刻机在其上进行曝光过程以形成长度为 1cm,宽度为 5 μm 的线和空间图形,在 120°C 下进行了 PEB 过程之后,通过使用甲基异丁基酮将所得的图形显影,并用异丙醇实施清洗过程。如下所述,通过扫描电子显微镜观察所得的线和空间图形的剖面以证实裙座的存在或不存在以及已曝光界面的状态,并进行抗溶剂试验和比较溶胀度。结果在以下表中示出。

[0072] 在此,各个试验与评价的条件如下所述来进行:

[0073] (1) 对于裙座和已曝光界面的状态而言,在所得的线和空间部分切割该基材,并观察所切割的剖面。

[0074] (2) 对于已曝光界面而言,光滑界面评价为○,其上观察到粗糙部分和孔的界面评价为×。

[0075] (3) 对于抗溶剂性而言,以独立的方式用先前用于评价裙座和已曝光界面的状态的基材制备多个基材,它们在相同条件下形成,在用以下试验 1 和试验 2 处理每一个基材中之后,通过使用光学显微镜观察所得的图形。

[0076] 试验 1:在 2.38wt% 的 TMAH 水溶液中煮基材 1 小时。

[0077] 当基材和图形之间的界面的一部分具有剥离并导致在该基材的一部分上观察到干涉条纹时,所得的基材评价为△;当在基材和图形之间的整个界面观察到干涉条纹时,所得的基材评价为×;当没有观察到干涉条纹时,所得的基材评价为○。

[0078] 试验 2:将基材浸入维持在 80°C 的 NMP 中。

[0079] 当基材和图形之间的界面的一部分具有剥离并导致在该基材的一部分上观察到干涉条纹时,所得的基材评价为△;当在基材和图形之间的整个界面观察到干涉条纹时,所得的基材评价为×;当没有观察到干涉条纹时,所得的基材评价为○。

[0080] (4) 对于溶胀度而言,在完成上述试验 1 之后,测量线和空间之间的间隙,从而获得图形宽度的变化率。对于测量值而言,图形宽度的变化率与样品 1 号 (具有大溶胀度的那些) 的图形宽度变化率几乎在相同水平上的那些样品评价为×;图形宽度变化率比样品 1 号的图形宽度变化率小大约 30% 的那些样品评价为△;变化率小大约 40% 或更多的那些

样品评价为○。

[0081] 表

[0082]

编号	三乙醇胺 (重量 份)	化合物 1 (重量 份)	三氟甲磺 酸铜(重 量份)	曝光剂量 (J/m ²)	构图性 能(裙 座)	构图性 能(界面 状态)	抗溶剂 性(试验 1)	抗溶剂 性(试验 2)	溶胀度
1	0	0	0	300	存在	○	△	△	-
2	0	20	0	300	存在	○	△	○	○
3	0.02	10	0	1000	不存在	×	△	×	△
4	0.02	20	0	1000	不存在	×	△	△	○
5	0.02	10	0.002	1000	不存在	○	△	○	△
6	0.02	20	0.002	1000	不存在	○	○	○	○
7	0.015	15	0.015	800	不存在	○	○	○	○

[0083] 在本发明实施例中,观察到以下效果。

[0084] (1) 证实了通过添加用作阳离子聚合抑制剂的三乙醇胺,可以形成没有裙座的图形(样品 3 到 7)。

[0085] (2) 证实了通过将具有氟代烷基基团并且在其末端还具有取代基的且该取代基允许与环氧基发生交联反应的化合物添加到阳离子可光致聚合环氧树脂中,可以改进抗溶剂性(样品 3 到 7)。

[0086] (3) 当同时添加该化合物和用作阳离子聚合抑制剂的三乙醇胺时(样品 3 和 4),虽然可能改进抗溶胀性,但是在已曝光界面上观察到弧坑形孔。与此相对,进一步向其中添加三氟甲磺酸铜时(样品 5 到 7),在该界面上没有观察到孔从而提供优越的界面状态和优越抗溶胀性。

[0087] (4) 如上所述,在与本发明实施例有关的样品 5 到 7 中,证实了通过将三氟甲磺酸铜添加到阳离子可光致聚合环氧树脂中,该阳离子可光致聚合环氧树脂包含具有氟代烷基基团并且在其末端还具有取代基的且该取代基允许与环氧基发生交联反应的化合物,和阳离子聚合抑制剂,有可能获得在任何性能例如抗水性、抗溶剂性和构图性方面优越的固化物。

[0088] 在样品 3 和 4 中,在未曝光部分和已曝光部分之间的界面上在深度方向上观察到弧坑形孔的原因据推测是因为:由阳离子聚合抑制剂所引起的固化抑制的缺点被具有氟代烷基基团并且在其末端还具有取代基的且该取代基允许与环氧基发生交联反应的化合物加剧。当此类弧坑形孔在喷墨头的排出部分产生时,排出方向可能改变并且随体和薄雾可能增加;然而,根据本发明,因为形成了光滑界面,可以提供可以维持合乎需要的排出状态的喷墨头。此外,对于溶胀而言,假定如表所示的溶胀在排除口产生,排出体积的改变与其 3 次方成正比以致排出量的偏差与溶胀量的 1.5 次方成正比;因此,归因于溶胀的排出量的偏差可以降低到排出量的大约 20% 到 10%,该偏差通常对应于排出量的 30% 或更多。

[0089] 因为三氟甲磺酸铜的添加使改进具有氟代烷基基团并且在其末端还具有取代基的且该取代基允许与环氧基发生交联反应的化合物和该环氧树脂之间的交联密度成为可能,所以获得了这一效果。

[0090] 上述本发明阳离子可光致聚合环氧树脂组合物优选应用于上述喷墨头的流动通道形成材料。对于其中使用本发明材料的喷头的具体制造方法而言,列出,例如日本专利号

3143307 和日本专利号 3143308 中所公开的制造方法,其中光敏树脂材料用来形成中空结构构件从而制备油墨流动通道。此外,本发明的阳离子可光致聚合环氧树脂组合物具有优异的抗化学药品性能和机械强度以及良好的构图性能,可以应用于除了上述喷墨头之外的各种其它领域。

[0091] 本申请要求于 2004 年 6 月 28 日提交的日本专利申请号 2004-190478 的优先权,据此将该文献在此引入作为参考。

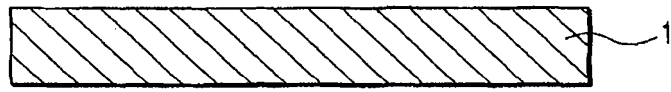


图 1A

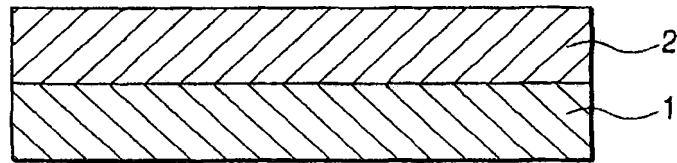


图 1B

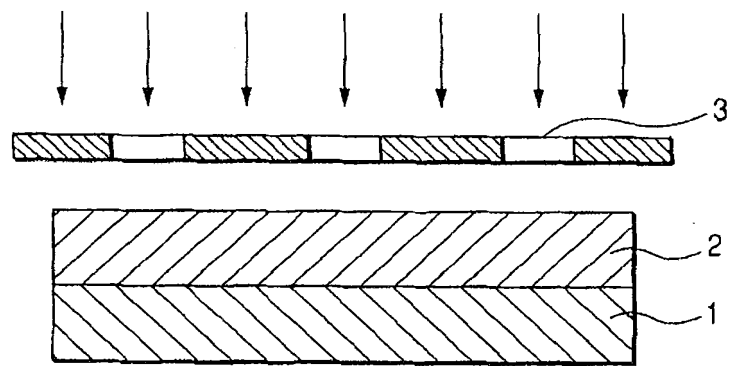


图 1C

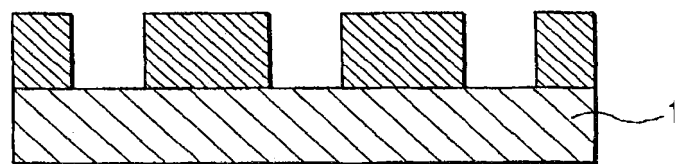


图 1D

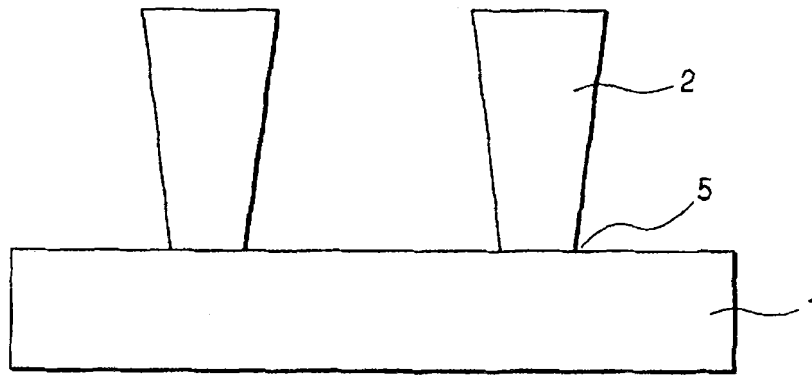


图 2A

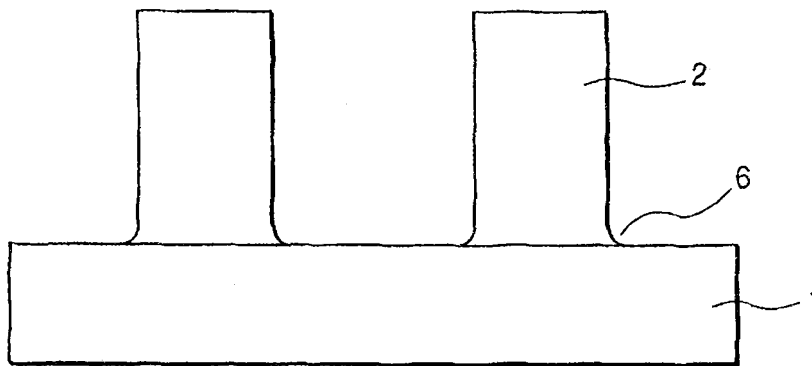


图 2B