



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201345882 A

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：102115857

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 03 日

(51)Int. Cl. : C07C251/64 (2006.01)

G03F7/031 (2006.01)

G02B5/20 (2006.01)

(30)優先權：2012/05/03 南韓

10-2012-0047095

(71)申請人：韓國化學研究院 (南韓) KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY (KR)

南韓

三養E M S 股份有限公司 (南韓) SAMYANG EMS CO., LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：辛承林 SHIN, SEUNG RIM (KR)；全根 JUN, KUN (KR)；申鍾一 SHIN, JONG IL (KR)；朴壽烈 PARK, SOO YOUL (KR)；安慶龍 AN, KYOUNG LYONG (KR)；李相悟 LEE, SANG OH (KR)；文奉錫 MOON, BONG SEOK (KR)；吳泉林 OH, CHUNRIM (KR)；崔雅滿 CHOI, ANAM (KR)；蘇仁永 SO, IN-YOUNG (KR)

(74)代理人：陳翠華

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 38 頁

(54)名稱

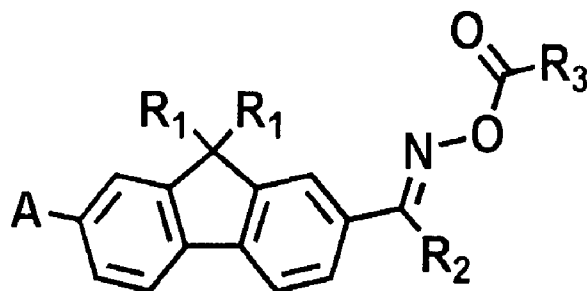
新穎茚芴酯化合物、含彼之光聚合起始劑及光阻組合物

NOVEL FLUORENE OXIME ESTER COMPOUND, PHOTOPOLYMERIZATION INITIATOR AND PHOTORESIST COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)摘要

一種新穎茚芴酯化合物、含彼之光聚合起始劑及光阻組合物。

[化學式 1]





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201345882 A

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：102115857

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 03 日

(51)Int. Cl.：

C07C251/64 (2006.01)

G03F7/031 (2006.01)

G02B5/20 (2006.01)

(30)優先權：2012/05/03

南韓

10-2012-0047095

(71)申請人：韓國化學研究院 (南韓) KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY (KR)

南韓

三養 E M S 股份有限公司 (南韓) SAMYANG EMS CO., LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：辛承林 SHIN, SEUNG RIM (KR)；全根 JUN, KUN (KR)；申鍾一 SHIN, JONG IL (KR)；朴壽烈 PARK, SOO YOUL (KR)；安慶龍 AN, KYOUNG LYONG (KR)；李相悟 LEE, SANG OH (KR)；文奉錫 MOON, BONG SEOK (KR)；吳泉林 OH, CHUNRIM (KR)；崔雅滿 CHOI, ANAM (KR)；蘇仁永 SO, IN-YOUNG (KR)

(74)代理人：陳翠華

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 38 頁

(54)名稱

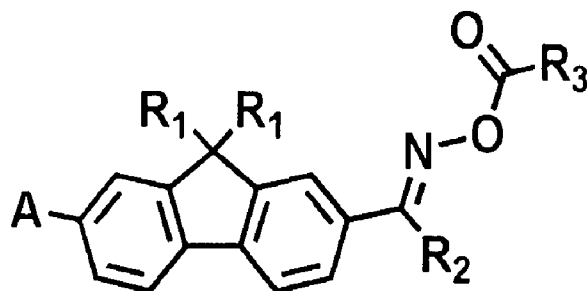
新穎萸肟酯化合物、含彼之光聚合起始劑及光阻組合物

NOVEL FLUORENE OXIME ESTER COMPOUND, PHOTOPOLYMERIZATION INITIATOR AND PHOTORESIST COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)摘要

一種新穎萸肟酯化合物、含彼之光聚合起始劑及光阻組合物。

[化學式 1]



發明摘要

※ 申請案號：102115857

※ 申請日：102年5月3日

※ I P C 分類：

C07C 251/64 (2006.01)
G03F 7/631 (2006.01)
G03B 5/56 (2006.01)

【發明名稱】 新穎茚芴酯化合物、含彼之光聚合起始劑及光阻組合物 / NOVEL FLUORENE OXIME ESTER COMPOUND, PHOTOPOLYMERIZATION INITIATOR AND PHOTORESIST COMPOSITION CONTAINING THE SAME

【中文】

一種新穎茚芴酯化合物、含彼之光聚合起始劑及光阻組合物。

【英文】

Provided are a novel fluorene oxime ester compound, and a photopolymerization initiator and a photoresist composition containing the same.

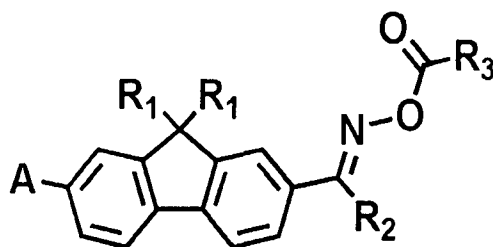
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

[化學式1]



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】 新穎茚芴酯化合物、含彼之光聚合起始劑及光阻組合物 / NOVEL FLUORENE OXIME ESTER COMPOUND, PHOTOPOLYMERIZATION INITIATOR AND PHOTORESIST COMPOSITION CONTAINING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種新穎茚芴酯化合物、及含該化合物之光聚合起始劑及含該化合物之光阻組合物。

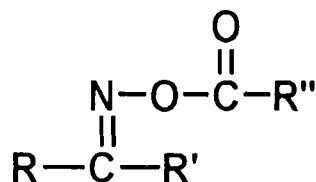
【先前技術】

【0002】 作為光阻組合物中所用之光聚合起始劑的一般實例，已知有多種類型如苯乙酮衍生物、二苯甲酮衍生物、三吡啉衍生物、二咪唑衍生物、醯基膦氧化物 (acylphosphine oxide) 衍生物、芴酯衍生物等。彼等中，芴酯衍生物的優點在於，它們在吸收紫外線之後係呈現出幾乎無色，並具有高的自由基產生效率，與光阻組合物之原料優異的相容性，以及穩定性。然而，最早開發的芴衍生物在進行圖案曝光過程時，具有低的光引發效率和特別低的敏感性，使得曝光劑量應當增加，從而降低生產率。

【0003】 因此，透過發展具有優異光敏性的光聚合起始劑，即使是少量的光聚合起始劑也能實現足夠的敏感性，使得成本可以降低，且由於優異的敏感性亦可以減少曝光劑量，從而可以提高生產率。

【0004】 可使用多種肟酯衍生物作為光阻組合物中的光起始劑，且已知由下化學式2所示者。

[化學式2]



【0005】 在具有肟酯基團的光起始劑的情況中，在化合物之R、R'和R''處導入適當的取代基，很容易合成能夠調整光起始劑的吸收區域的各種光起始劑。

【0006】 肟酯化合物可提供優異的聚合作用，且以365至435奈米的光照射光阻組合物來固化具有不飽和鍵的可聚合化合物，從而可使該肟酯化合物的效用延伸至黑色矩陣（black matrix）、彩色過濾器、柱狀間隙物（column spacer）、可撓性絕緣膜、塗料層（overcoat）用之光阻組合物等。

【0007】 因此，仍然需要有一種新穎的光起始劑，其能夠對365至435奈米等之長波長的光源具有高敏感性，且具優異的光聚合反應性，由於高熱穩定性和儲存穩定性而可易於製造，易於操作，以及滿足工業的要求如溶劑（丙二醇單甲基醚乙酸酯（PGMEA））中令人滿意的溶解度，以能適合各種目的。

【0008】 目前，主要已進行的研究是用於薄膜顯示器如液晶裝置、或有機發光二極體（OLED）等的光阻組合物，更具體而言，是研究含有能夠經鹼性顯影劑溶液顯影以形成圖案之高敏感性光

起始劑的光阻組合物，作為液晶裝置（如薄膜電晶體液晶顯示器（TFT-LCD））的有機絕緣膜、柱狀間隙物、紫外線（UV）塗料層、紅色、綠色、藍色（R.G.B）彩色光阻、黑色矩陣等。

【0009】 一般而言，為了形成圖案使用的阻劑組合物，較佳使用含有黏合劑樹脂的光阻組合物、具有烯系不飽和鍵的多官能性單體、及光起始劑。

【0010】 然而，在使用現有光起始劑以形成圖案的情況中，敏感性在形成圖案的曝光過程期間是低的，使得光起始劑的使用量或曝光劑量應該增加。因此，仍有的問題是光罩在曝光過程期間可能受污染，由於光起始劑經熱交聯分解之後所產生的副產物而降低產量，由於增加曝光劑量所致增加曝光過程時間而降低生產率，因此已努力進行解決這些問題。

【0011】 [相關技術文獻]

【0012】 [專利文獻]

（專利文獻1）日本專利特許公開第2001-302871號（2001年10月31日）

（專利文獻2）PCT WO02/100903（2002年12月19日）

（專利文獻3）日本專利特許公開第2006-160634號（2006年6月22日）

（專利文獻4）日本專利特許公開第2005-025169號（2005年1月27日）

（專利文獻5）日本專利特許公開第2005-242279號（2005年9

月8日)

(專利文獻6) PCT WO07/071497 (2007年6月28日)

(專利文獻7) PCT WO08/138733 (2008年11月20日)

(專利文獻8) PCT WO08/078686 (2008年7月3日)

(專利文獻9) PCT WO09/081483 (2009年7月2日)

【發明內容】

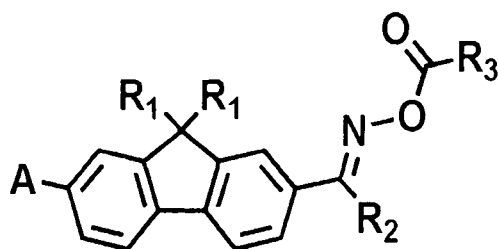
【0013】 [技術問題]

【0014】 本發明之一目的係提供一種新穎蒾肟酯化合物、含彼之光聚合起始劑、及能夠具有更高的敏感性同時降低含該新穎蒾肟酯化合物之該光聚合起始劑之使用的光阻組合物。

【0015】 [解決方案]

【0016】 在一般性方面中，提供一種下化學式1表示之化合物、及一種含該化合物之光聚合起始劑、及一種含該化合物之光阻組合物。

【0017】 [化學式1]



【0018】 在化學式1中， R_1 至 R_3 各自獨立為氫、鹵素、 (C_1-C_{20}) 烷基、 (C_6-C_{20}) 芳基、 (C_1-C_{20}) 烷氧基、 (C_6-C_{20}) 芳基 (C_1-C_{20}) 烷基、羥基 (C_1-C_{20}) 烷基、羥基 (C_1-C_{20}) 烷氧基 (C_1-C_{20}) 烷基、或 (C_3-C_{20}) 環烷基；以及

【0019】 A為氫、 (C_1-C_{20}) 烷基、 (C_6-C_{20}) 芳基、 (C_1-C_{20}) 烷氧基、 (C_6-C_{20}) 芳基 (C_1-C_{20}) 烷基、羥基 (C_1-C_{20}) 烷基、羥基 (C_1-C_{20}) 烷氧基 (C_1-C_{20}) 烷基、 (C_3-C_{20}) 環烷基、胺基、硝基、氰基、或羥基。

【0020】 如本文所述，術語「烷基」、「烷氧基」、及包括「烷基」部分之其他取代基係包括直鏈型和分支鏈型二種，術語「環烷基」係包括多環烴以及單環烴。本文所述術語「芳基」，其係從芳香烴中去除一個氫原子而形成的有機基團，可包括單環或稠合環，各環中含有適當為4至7個環原子，且較佳為5或6個環原子，且包含其中透過一個或多個單鍵鏈結之複數芳基的環。術語「羥基烷基」意指其中一羥基鍵結至烷基（如上定義者）的OH-烷基，及術語「羥基烷氧基烷基」意指其中一烷氧基鍵結至羥基烷基的羥基烷基-*o*-烷基。

【0021】 此外，「 (C_1-C_{20}) 烷基」較佳可為 (C_1-C_{10}) 烷基，更佳為 (C_1-C_6) 烷基。「 (C_6-C_{20}) 芳基」較佳可為 (C_6-C_{18}) 芳基。「 (C_1-C_{20}) 烷氧基」較佳可為 (C_1-C_{10}) 烷氧基，更佳為 (C_1-C_4) 烷氧基。「 (C_6-C_{20}) 芳基 (C_1-C_{20}) 烷基」較佳可為 (C_6-C_{18}) 芳基 (C_1-C_{10}) 烷基，更佳為 (C_6-C_{18}) 芳基 (C_1-C_6) 烷基。「羥基 (C_1-C_{20}) 烷基」較佳可為羥基 (C_1-C_{10}) 烷基，更佳為羥基 (C_1-C_6) 烷基。「羥基 (C_1-C_{20}) 烷氧基 (C_1-C_{20}) 烷基」較佳可為羥基 (C_1-C_{10}) 烷氧基 (C_1-C_{10}) 烷基，更佳為羥基 (C_1-C_4) 烷氧基 (C_1-C_6) 烷基。「 (C_3-C_{20}) 環烷基」較佳可為 (C_3-C_{10}) 環烷基。

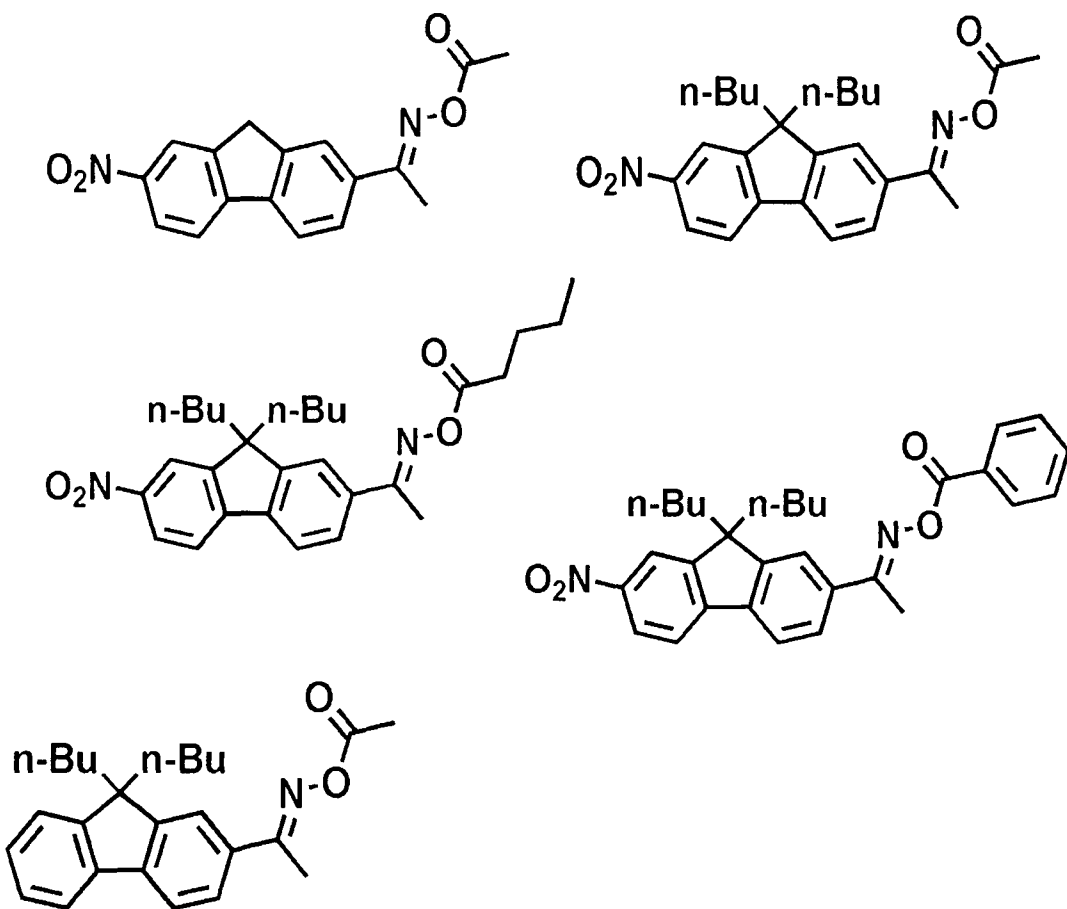
【0022】 詳細地， R_1 至 R_3 各自獨立可為氫、溴、氯、碘、甲

基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、正戊基、異戊基、正己基、異己基、苯基、萘基、聯苯基、聯三苯基、蒽基、茚基、菲基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、三級丁氧基、羥基甲基、羥基乙基、羥基-正丙基、羥基-正丁基、羥基-異丁基、羥基-正戊基、羥基-異戊基、羥基-正己基、羥基-異己基、羥基甲氧基甲基、羥基甲氧基乙基、羥基甲氧基丙基、羥基甲氧基丁基、羥基乙氧基甲基、羥基乙氧基乙基、羥基乙氧基丙基、羥基乙氧基丁基、羥基乙氧基戊基、或羥基乙氧基己基；以及

【0023】 A可為氫、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、苯基、萘基、聯苯基、聯三苯基、蒽基、茚基、菲基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、羥基甲基、羥基乙基、羥基丙基、羥基丁基、羥基甲氧基甲基、羥基甲氧基乙基、羥基甲氧基丙基、羥基甲氧基丁基、羥基乙氧基甲基、羥基乙氧基乙基、羥基乙氧基丙基、羥基乙氧基丁基、胺基、硝基、氰基、或羥基，但其不限於此。

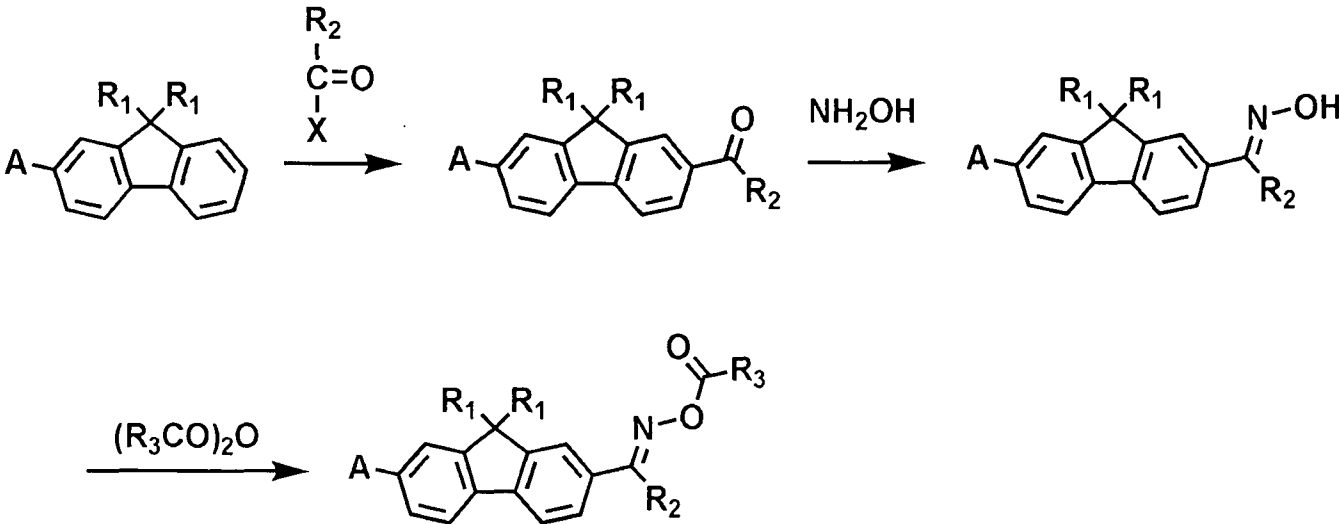
【0024】 更詳細地， R_1 可為氫或正丁基； R_2 可為甲基；以及 R_3 可為甲基、正丁基、或苯基。

【0025】 根據本發明之蒽酐酯化合物之代表性實例可包括下列化合物，但本發明並不限於下列化合物。



【0026】 根據本發明之化學式1表示之茚三酮酯化合物可如下方案1所示般製備。

【0027】 [方案1]



【0028】 在方案1中， R_1 至 R_3 和 A 分別具有如化學式1中定義之相同定義，及 X 為鹵素。

【0029】 根據本發明，化學式1表示之蒾肱酯化合物可包含於光阻組合物中作為光聚合起始劑。

【0030】 根據本發明之光阻組合物可包含化學式1表示之蒾肱酯化合物、丙烯系聚合物或在其側鏈上具有丙烯系不飽和鍵的丙烯系聚合物、具有烯系不飽和鍵的可聚合化合物、溶劑等，因而具有優異的控制圖案特性及薄膜性質如耐熱性、耐化學性等。

【0031】 丙烯系聚合物是包括下列單體的共聚物，該單體之實例包括甲基(甲基)丙烯酸酯、乙基(甲基)丙烯酸酯、丙基(甲基)丙烯酸酯、丁基(甲基)丙烯酸酯、戊基(甲基)丙烯酸酯、己基(甲基)丙烯酸酯、環己基(甲基)丙烯酸酯、庚基(甲基)丙烯酸酯、辛基(甲基)丙烯酸酯、壬基(甲基)丙烯酸酯、癸基(甲基)丙烯酸酯、月桂基(甲基)丙烯酸酯、十二基(甲基)丙烯酸酯、十四基(甲基)丙烯酸酯、十六基(甲基)丙烯酸酯、異茨基(甲基)丙烯酸酯、金剛烷基(甲基)丙烯酸酯、二環戊基(甲基)丙烯酸酯、二環戊烯基(甲基)丙烯酸酯、苯甲基(甲基)丙烯酸酯、2-甲氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、順丁烯二酸、順丁烯二酐、順丁烯二酸單烷基酯、單烷基伊康酸酯、單烷基反丁烯二酸酯 (fumarate)、環氧丙基丙烯酸酯、環氧丙基甲基丙烯酸酯、3,4-環氧基丁基(甲基)丙烯酸酯、2,3-環氧基環己基(甲基)丙烯酸酯、3,4-環氧基環己基甲基(甲基)丙烯酸酯、3-甲基氧坦 (oxetane) -3-甲基(甲基)丙烯酸酯、3-乙基氧坦-3-甲基(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙醯氧基苯乙烯 (acetoxystyrene)、

N-甲基馬來亞醯胺、*N*-乙基馬來亞醯胺、*N*-丙基馬來亞醯胺、*N*-丁基馬來亞醯胺、*N*-環己基馬來亞醯胺、(甲基)丙烯醯胺、*N*-甲基(甲基)丙烯醯胺等。彼等中，可單獨使用一種單體，或可一起使用其至少二種單體。

【0032】 在其側鏈上具有丙烯系不飽和鍵的丙烯系聚合物可為由環氧樹脂與含有羧酸之丙烯系共聚物的加成反應而獲得的共聚物。作為一實例，可使用黏合劑樹脂，其可由環氧樹脂（如環氧丙基丙烯酸酯、環氧丙基甲基丙烯酸酯、3,4-環氧基丁基(甲基)丙烯酸酯、2,3-環氧基環己基(甲基)丙烯酸酯、3,4-環氧基環己基甲基(甲基)丙烯酸酯等）與含有羧酸之丙烯系共聚物的加成反應而獲得，該丙烯系共聚物係由含有羧酸的丙烯系單體（如丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸單烷基酯等）與選自下列之至少二個單體在40至180℃進行共聚合而獲得：烷基(甲基)丙烯酸酯如甲基(甲基)丙烯酸酯、己基(甲基)丙烯酸酯等，環己基(甲基)丙烯酸酯，異茨基(甲基)丙烯酸酯，金剛烷基(甲基)丙烯酸酯，二環戊基(甲基)丙烯酸酯，二環戊烯基(甲基)丙烯酸酯，苯甲基(甲基)丙烯酸酯，2-甲氧基乙基(甲基)丙烯酸酯，2-乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯，苯乙烯， α -甲基苯乙烯，乙醯氧基苯乙烯，*N*-甲基馬來亞醯胺，*N*-乙基馬來亞醯胺，*N*-丙基馬來亞醯胺，*N*-丁基馬來亞醯胺，*N*-環己基馬來亞醯胺，(甲基)丙烯醯胺，*N*-甲基(甲基)丙烯醯胺等。

【0033】 作為另一實例，在其側鏈上具有丙烯系不飽和鍵的

丙烯系聚合物可爲由羧酸與含有環氧基之丙烯系共聚物的加成反應所得的共聚物，且可使用黏合劑樹脂，其由含有羧酸的丙烯基單體（如丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸單烷基酯等）與含有環氧基的丙烯系共聚物的加成反應而獲得；該丙烯系共聚物係藉由共聚合一含環氧基的丙烯基單體如環氧丙基丙烯酸酯、環氧丙基甲基丙烯酸酯、3,4-環氧基丁基(甲基)丙烯酸酯、2,3-環氧基環己基(甲基)丙烯酸酯、3,4-環氧基環己基甲基(甲基)丙烯酸酯等與選自下列之至少二種或更多種單體在40至180℃進行共聚合而獲得：烷基(甲基)丙烯酸酯如甲基(甲基)丙烯酸酯、己基(甲基)丙烯酸酯等，環己基(甲基)丙烯酸酯，異茨基(甲基)丙烯酸酯，金剛烷基(甲基)丙烯酸酯，二環戊基(甲基)丙烯酸酯，二環戊烯基(甲基)丙烯酸酯，苯甲基 (甲基)丙烯酸酯，2-甲氧基乙基(甲基)丙烯酸酯，2-乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯，苯乙烯， α -甲基苯乙烯，乙醯氧基苯乙烯，*N*-甲基馬來亞醯胺，*N*-乙基馬來亞醯胺，*N*-丙基馬來亞醯胺，*N*-丁基馬來亞醯胺，*N*-環己基馬來亞醯胺，(甲基)丙烯醯胺，*N*-甲基(甲基)丙烯醯胺等。

【0034】 爲了控制圖案特性及賦予薄膜性質如耐熱性、耐化學性等，使用丙烯系聚合物或在其側鏈上具有丙烯系不飽和鍵的丙烯系聚合物作爲光阻組合物的黏合劑樹脂，以100重量%的光阻組合物計，其含量較佳可使用3至50重量%。此外，其平均分子量較佳可爲2,000至300,000，更佳爲4,000至100,000，且其分散度較佳可爲1.0至10.0。

【0035】 根據本發明之光阻組合物中，具有烯系不飽和鍵的可聚合化合物可在形成圖案時經光反應而交聯，從而有助於形成該圖案，以及可在高溫加熱時交聯，從而賦予耐化學性和耐熱性。具有烯系不飽和鍵的可聚合化合物，以100莫耳的光阻組合物計，其含量可為0.001至40莫耳。在過量添加具有烯系不飽和鍵的可聚合化合物的情況中，交聯度可能會過高，使得圖案的延展性可能會降低。該具有烯系不飽和鍵的可聚合化合物之具體實例可包括(甲基)丙烯酸之烷基酯，如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯等、環氧丙基(甲基)丙烯酸酯、具有2至14個環氧乙烷基的聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、具有2至14個環氧乙烷基的聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、具有2至14個環氧丙烷基的丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、雙酚A二環氧丙基醚丙烯酸之加成物、 β -羥乙基(甲基)丙烯酸酯之鄰苯二甲酸二酯、 β -羥乙基(甲基)丙烯酸酯之二異氰酸甲苯之加成物、經酯化多元醇與 α,β -不飽和羧酸所得之化合物如三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、多元環氧丙基化合物的丙烯酸加成物如三羥甲基丙烷三環氧丙基醚丙烯酸加成物等。可單獨使用該可聚合化合物、或使用其二或更多種之混合物。

【0036】 此外，使用茱萸酯化合物作為根據本發明之光阻組

合物中的光起始劑的含量，是能增加透明度和最小化曝光劑量所用之含量，以100重量%的光阻組合物計，該蒽酐酯化合物之有效使用量為0.01至10重量%，較佳為0.1至5重量%。

【0037】 再者，根據本發明之光阻組合物，若有需要，可更包含具有環氧基或胺基的矽系化合物作為黏著輔助劑。

【0038】 該矽系化合物可進一步包括在光阻組合物中，以在固化之後改善銦錫氧化物（ITO）電極與光阻組合物之間的黏著力及增加耐熱性。作為具有環氧基或胺基的矽系化合物，有(3-環氧丙氧基丙基)三甲氧基矽烷、(3-環氧丙氧基丙基)三乙氧基矽烷、(3-環氧丙氧基丙基)甲基二甲氧基矽烷、(3-環氧丙氧基丙基)甲基二乙氧基矽烷、(3-環氧丙氧基丙基)二甲基甲氧基矽烷、(3-環氧丙氧基丙基)二甲基乙氧基矽烷、3,4-環氧基丁基三甲氧基矽烷、3,4-環氧基丁基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三乙氧基矽烷、胺基丙基三甲氧基矽烷等。可單獨使用該矽系化合物，或使用其二或更多種之混合物。

【0039】 以100重量%的光阻組合物計，該具有環氧基或胺基的矽系化合物的含量可為0.0001至3重量%。

【0040】 此外，若有需要，根據本發明之光阻組合物可更包含具有相容性的添加劑如光敏劑、熱聚合抑制劑、消泡劑、整平劑等。

【0041】 使用根據本發明之光阻劑以形成圖案的方法可如下

文進行。將溶解於適合溶劑中的光阻組合物的溶液，經旋轉塗佈施用到基材上，並透過光罩而暴露於紫外線。然後，將該基材以鹼性顯影劑溶液顯影。在此情況中，較佳是藉由以100重量%的光阻組合物計，添加10至95重量%的溶劑，控制黏度在1至50厘泊（cps）的範圍。

【0042】考慮到與黏合劑樹脂、光起始劑、和其他化合物的相容性，溶劑的實例包括乙酸乙酯、乙酸丁酯、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲基乙基醚、甲基甲氧基丙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯（EEP）、乳酸乙酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯（PGMEA）、丙二醇甲基醚丙酸酯（PGMEP）、丙二醇甲基醚、丙二醇丙基醚、甲基賽珞蘇乙酸酯（methyl cellosolve acetate）、乙基賽珞蘇乙酸酯、二乙二醇乙酸甲酯、二乙二醇乙酸乙酯、丙酮、甲基異丁基酮、環己酮、二甲基甲醯胺（DMF）、N,N-二甲基乙醯胺（DMAc）、N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）、 γ -丁內酯、二乙醚、乙二醇二甲醚、二甘二甲醚、四氫呋喃（THF）、甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、甲基賽珞蘇、乙基賽珞蘇、二乙二醇甲醚、二乙二醇乙醚、二丙二醇甲醚、甲苯、二甲苯、己烷、庚烷、辛烷等。可單獨使用該溶劑，或使用其二或更多種之混合物。

【0043】 [有益效果]

【0044】根據本發明之茱萸酯化合物作為光阻組合物之光起始劑，即使是少量仍可具有顯著優異的敏感性，並具有優異的物理性質如殘餘膜厚度（residual film thickness）、圖案穩定性、耐

化學性、延展性等，使得於曝光過程和後烘烤過程期間在薄膜電晶體液晶顯示器（TFT-LCD）製造過程中，可以最小化從光起始劑所產生的逸氣作用，這可以降低污染，從而使得能夠最小化由於污染將生成的缺陷。

【圖式簡單說明】

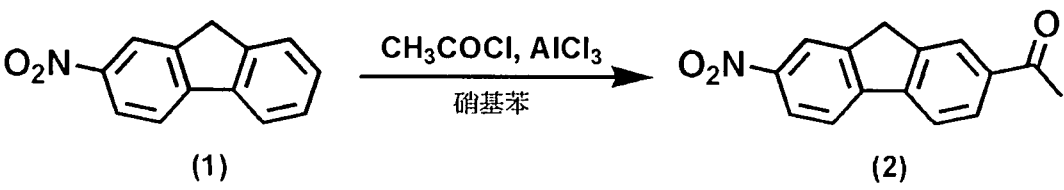
無。

【實施方式】

【0045】 下文中，將參考實施例和比較例詳細說明根據本發明之代表性化合物。然而，本發明之實施例可以幾種不同的形式修改，且本發明之範圍並不被解釋為限制於下述實施例。相反的，係提供實施例以使本揭露將更為詳盡與完整，且對本領域中具有通常知識者而言，將完全傳達本發明之概念。

【0046】 [實施例1] 1-(9,9-*H*-7-硝基茚-2-基)-乙酮肟-*O*-乙酸酯之製備

【0047】 反應1. 1-(9,9-*H*-7-硝基茚-2-基)-乙酮之合成



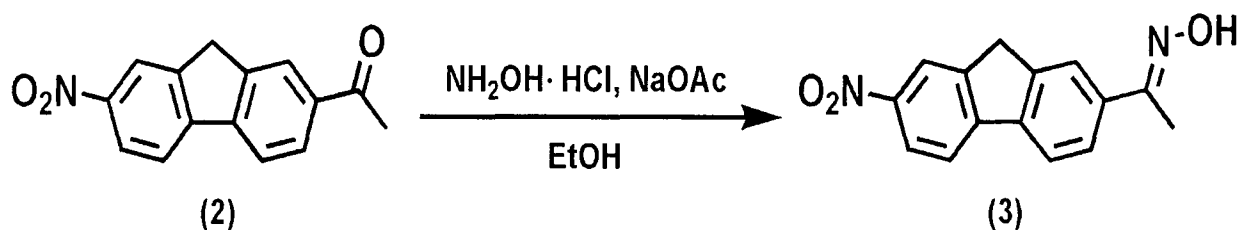
【0048】 將5.0克的2-硝基茚（1）（23.7毫莫耳）溶解於100毫升的無水硝基苯及於其內加入6.31克的無水氯化鋁（47.4毫莫耳）之後，使反應混合物加熱至45℃，及於其中緩慢地加入2.79克的乙

醯氯（35.5毫莫耳）溶解於30毫升的無水硝基苯的溶液歷時30分鐘，接著在65℃攪拌1小時。然後將反應混合物冷卻至室溫，及於其內加入70毫升的蒸餾水，並攪拌30分鐘，接著過濾產物。將所得固體產物分散於50毫升的醚中，並在室溫攪拌30分鐘，接著過濾及乾燥，從而獲得5.08克的1-(9,9-*H*-7-硝基茚-2-基)-乙酮（2）（84.7%），呈淺黃色產物。

【0049】 ^1H NMR(δ ppm; DMSO- d_6) : 2.64(3H, s), 4.18(2H, s), 8.06(1H, dd), 8.21-8.32(4H, m), 8.51(1H, d)

【0050】 MS(m/e):253

【0051】 反應2. 1-(9,9-*H*-7-硝基茚-2-基)-乙酮肟的合成



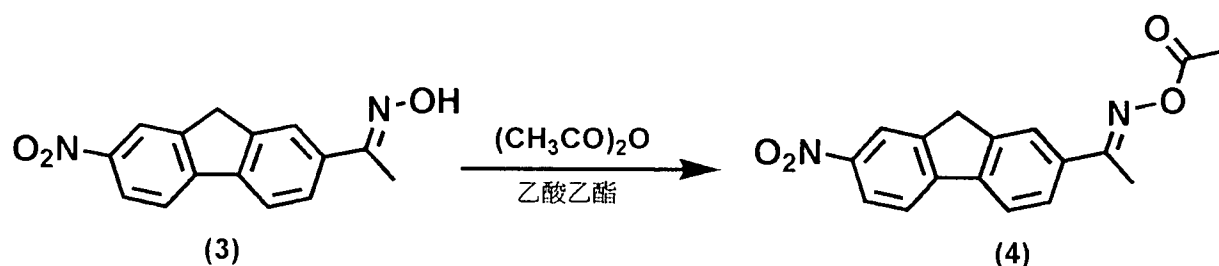
【0052】 將1.5克的1-(9,9-*H*-7-硝基茚-2-基)-乙酮（2）（5.92毫莫耳）分散於30毫升的乙醇及於其內加入0.49克的脛胺鹽酸鹽（7.1毫莫耳）及0.58克的乙酸鈉（7.0毫莫耳）之後，將反應混合物緩慢地加熱並回流2小時。使反應混合物冷卻至室溫及於其內加入20毫升的蒸餾水，接著攪拌30分鐘。將所得固體過濾及以蒸餾水清洗數次，接著乾燥，從而獲得1.38克的1-(9,9-*H*-7-硝基茚-2-基)-乙酮肟（3）（86.8%），呈淺灰色產物。

【0053】 ^1H NMR(δ ppm; DMSO- d_6) : 2.21(3H, s), 4.09(2H, s), 7.76(1H, dd), 7.93(1H, s), 8.05(1H, d), 8.12(1H, d), 8.28(1H, dd),

8.43(1H, d), 11.32(1H, s)

【0054】 MS(*m/e*):268

【0055】 反應3. 1-(9,9-*H*-7-硝基芴-2-基)-乙酮肟-*O*-乙酸酯的合成



【0056】 將 1.20 克的 1-(9,9-*H*-7-硝基芴-2-基)-乙酮肟 (3) (4.47毫莫耳) 分散於 50 毫升的乙酸乙酯及於其內加入 0.69 克的無水乙酸 (6.76毫莫耳) 之後，將反應混合物緩慢地加熱並回流 3 小時。之後，使反應混合物冷卻至室溫及依序以 20 毫升的飽和碳酸氫鈉水溶液及 20 毫升的蒸餾水清洗。然後，將以無水硫酸鎂乾燥回收的有機層且在減壓下蒸餾溶劑所得的產物，以 20 毫升的甲醇再結晶，從而獲得 1.22 克的 1-(9,9-*H*-7-硝基芴-2-基)-乙酮肟-*O*-乙酸酯 (4) (87.9%)，呈淺黃色產物。

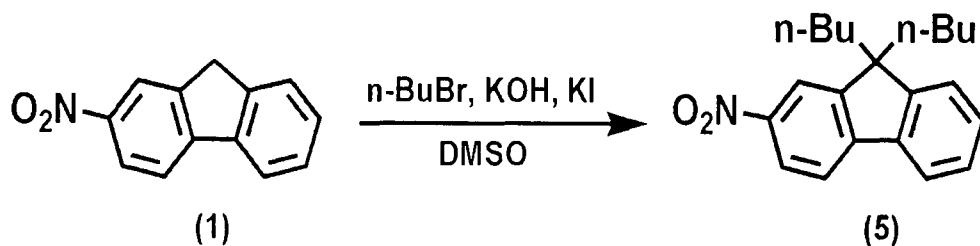
【0057】 ^1H NMR(δ ppm; DMSO- d_6) : 2.24(3H, s), 2.43(3H, s), 4.16(2H, s), 7.88(1H, d), 8.08(1H, s), 8.16-8.28(3H, m), 8.32(1H, dd), 8.48(1H, s)

【0058】 UV(λ_{max}): 337 nm

【0059】 MS(*m/e*):310

【0060】 [實施例 2] 1-(9,9-二-正丁基-7-硝基芴-2-基)-乙酮肟-*O*-乙酸酯的製備

【0061】 反應1. 9,9-二-正丁基-2-硝基茚的合成

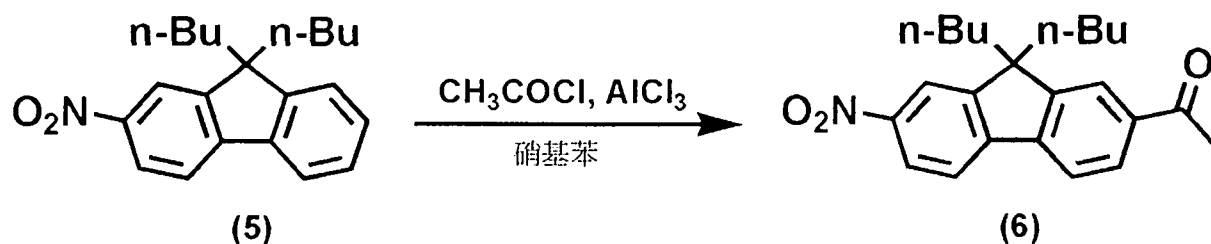


【0062】 在氮氣氛下，將12.66克的2-硝基茚(1)(60毫莫耳)、21.0克的氫氧化鉀(0.3莫耳，純度：80%)、及1.01克的碘化鉀(6毫莫耳)溶解於200毫升的無水二甲基亞砜，並使反應溫度維持在15℃。然後，於其內緩慢地加入33毫升的正-溴丁烷(0.3莫耳)歷時2小時，接著在15℃攪拌1小時。之後，將200毫升的蒸餾水加入該反應混合物中並攪拌約30分鐘，產物以300毫升的二氯甲烷萃取，且該經萃取的有機層以100毫升的蒸餾水清洗3次。然後，以無水硫酸鎂乾燥經回收的有機層，在減壓下蒸餾溶劑。所得產物使用矽膠管柱層析法純化(沖提液：二氯甲烷：正己烷=20：1)，從而獲得15.4克的9,9-二-正丁基-2-硝基茚(5)(79.5%)，呈淺黃色產物。

【0063】 $^1\text{H NMR}(\delta \text{ ppm}; \text{CDCl}_3)$: 0.52-0.61(4H, m), 0.66(6H, t), 1.07(4H, sex), 2.00-2.06(4H, m), 7.38-7.42(3H, m), 7.77-7.80(2H, d), 8.20(1H, d), 8.26(1H, dd)

【0064】 $\text{MS}(m/e)$: 323

【0065】 反應2. 1-(9,9-二-正丁基-7-硝基茚-2-基)-乙酮的合成

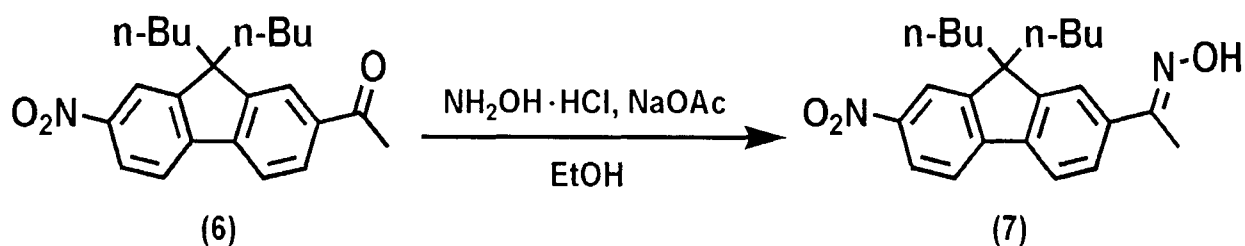


【0066】 將7.0克的9,9-二-正丁基-2-硝基茱(5)(21.7毫莫耳)溶解於200毫升的無水硝基苯及於其內加入5.77克的無水氯化鋁(43.4毫莫耳)之後，使反應混合物加熱至45℃，及於其中緩慢地加入3.40克的乙醯氯(43.3毫莫耳)溶解於40毫升的無水硝基苯的溶液歷時1小時，接著在65℃攪拌1小時。之後，使反應混合物冷卻至室溫，於其內加入100毫升的蒸餾水並攪拌約30分鐘，接著該產物以200毫升的二氯甲烷萃取。經萃取的有機層依序以100毫升的飽和碳酸氫鈉水溶液及100毫升的蒸餾水清洗。然後，將以無水硫酸鎂乾燥回收的有機層及在減壓下蒸餾溶劑所得的固體產物，分散於少量的醚中並在室溫攪拌30分鐘，接著過濾及乾燥，從而獲得5.44克的1-(9,9-二-正丁基-7-硝基茱-2-基)-乙酮(6)(68.7%)，呈淺黃色產物。

【0067】 ^1H NMR(δ ppm; $\text{DMSO}-d_6$) : 0.36-0.40(4H, m), 0.56(6H, t), 0.96(4H, sex), 2.04-2.13(4H, m), 2.62(3H, s), 8.00-8.05(2H, m), 8.10-8.18(2H, m), 8.24-8.27(1H, m), 8.36(1H, s)

【0068】 MS(m/e):365

【0069】 反應3. 1-(9,9-二-正丁基-7-硝基茱-2-基)-乙酮肟的合成

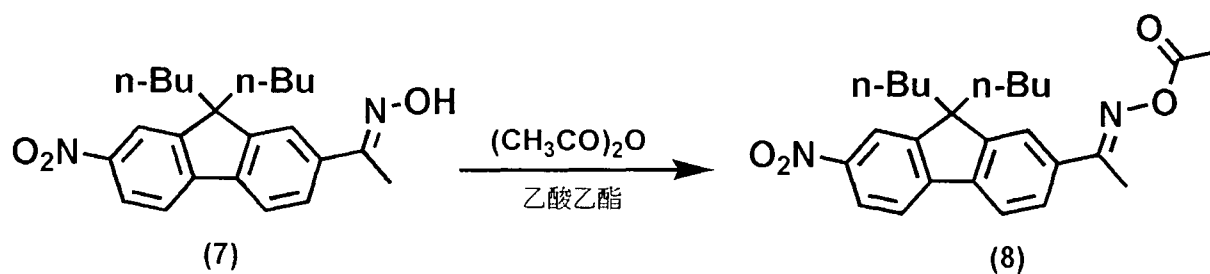


【0070】 將5.0克的1-(9,9-二-正丁基-7-硝基芴-2-基)-乙酮(6) (13.7毫莫耳)分散於150毫升的乙醇及於其內加入1.04克的羥胺鹽酸鹽(15.1毫莫耳)及1.24克的乙酸鈉(15.1毫莫耳)之後，將反應混合物緩慢地加熱及迴流1小時。使反應混合物冷卻至室溫及於其內加入100毫升的蒸餾水。然後，將攪拌反應混合物約30分鐘所得之固體產物過濾及以蒸餾水清洗數次，接著乾燥，從而獲得4.89克的1-(9,9-二-正丁基-7-硝基芴-2-基)-乙酮肟(7)(93.9%)，呈淺黃色產物。

【0071】 ^1H NMR(δ ppm; DMSO- d_6): 0.38-0.48(4H, m), 0.59(6H, t), 0.98(4H, sex), 1.99-2.18(4H, m), 2.21(3H, s), 7.69(1H, dd), 7.80(1H, s), 7.99(1H, d), 8.08(1H, d), 8.25(1H, dd), 8.33(1H, d), 11.33(1H, s)

【0072】 MS(m/e):380

【0073】 反應4. 1-(9,9-二-正丁基-7-硝基芴-2-基)-乙酮肟-*O*-乙酸酯的合成



【0074】 將1.50克的1-(9,9-二-正丁基-7-硝基芴-2-基)-乙酮肟

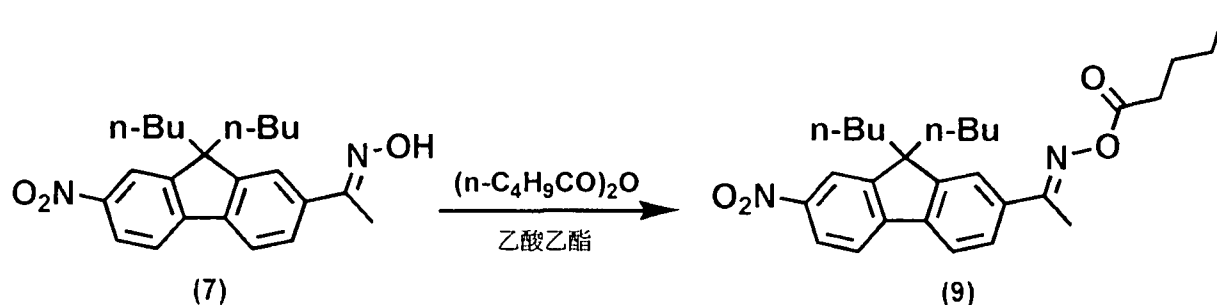
(7) (39.5毫莫耳) 分散於30毫升的乙酸乙酯及於其內加入0.45克的無水乙酸 (4.4毫莫耳) 之後，將反應混合物緩慢地加熱及回流3小時。使反應混合物冷卻至室溫，並依序以100毫升的飽和碳酸氫鈉水溶液及100毫升的蒸餾水清洗。然後，將以無水硫酸鎂乾燥回收的有機層及在減壓下蒸餾溶劑所得的產物，以20毫升的甲醇再結晶，從而獲得1.23克的1-(9,9-二-正丁基-7-硝基茱-2-基)-乙酮肟-O-乙酸酯 (8) (73.8%)，呈淺黃色產物。

【0075】 ^1H NMR(δ ppm; CDCl_3): 0.48-0.58(4H, m), 0.67(6H, t), 1.08(4H, sex), 2.03-2.09(4H, m), 2.30(3H, s), 2.47(3H, s), 7.77-7.84(4H, m), 8.22(1H, d), 8.26(1H, dd)

【0076】 UV(λ_{max}): 345 nm

【0077】 MS(m/e):422

【0078】 [實施例3] 1-(9,9-二-正丁基-7-硝基茱-2-基)-乙酮肟-O-戊酸酯的製備



【0079】 將1.50克的1-(9,9-二-正丁基-7-硝基茱-2-基)-乙酮肟 (7) (39.5毫莫耳) 分散於30毫升的乙酸乙酯及於其內加入0.88克的無水戊酸 (4.7毫莫耳) 之後，將反應混合物緩慢地加熱及回流3小時。使反應混合物冷卻至室溫，並依序以100毫升的飽和碳酸氫鈉水溶液及100毫升的蒸餾水清洗。然後，將以無水硫酸鎂乾燥回

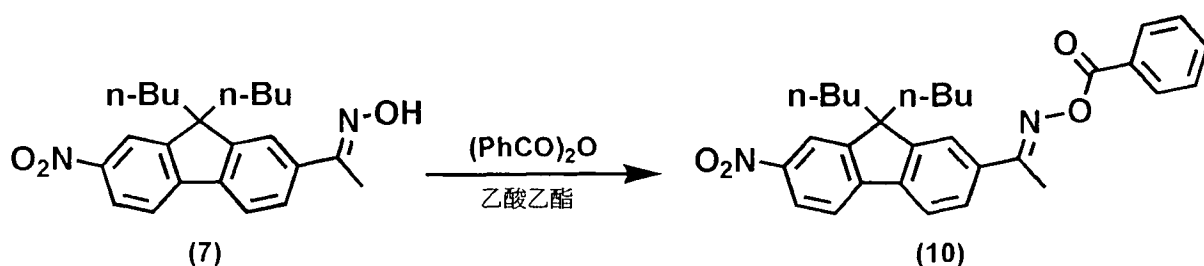
收的有機層及在減壓下蒸餾溶劑所得的產物，以20毫升的甲醇再結晶，從而獲得0.91克的1-(9,9-二-正丁基-7-硝基芴-2-基)-乙酮肟-O-戊酸酯（9）（49.7%），呈淺黃色產物。

【0080】 ^1H NMR(δ ppm; CDCl_3): 0.49-0.61(4H, m), 0.68(6H, t), 0.96(3H, t), 1.05(4H, sex), 1.45(2H, sex), 1.74(2H, quint), 2.03-2.11(4H, m), 2.46(3H, s), 2.55(2H, t), 7.78-7.86(4H, m), 8.22(1H, d), 8.28(1H, dd)

【0081】 UV(λ_{max}): 345 nm

【0082】 MS(m/e):464

【0083】 [實施例4] 1-(9,9-二-正丁基-7-硝基芴-2-基)-乙酮肟-O-苯酸酯的製備



【0084】 將1.50克的1-(9,9-二-正丁基-7-硝基芴-2-基)-乙酮肟（7）（39.5毫莫耳）分散於30毫升的乙酸乙酯及於其內加入1.07克的無水苯酸（4.7毫莫耳）之後，將反應混合物緩慢地加熱及回流3小時。使反應混合物冷卻至室溫，並依序以100毫升的飽和碳酸氫鈉水溶液及100毫升的蒸餾水清洗。然後，將以無水硫酸鎂乾燥回收的有機層及在減壓下蒸餾溶劑所得的產物，以20毫升的甲醇再結晶，從而獲得1.71克的1-(9,9-二-正丁基-7-硝基芴-2-基)-乙酮肟-O-苯酸酯（10）（89.4 %），呈淺綠色產物。

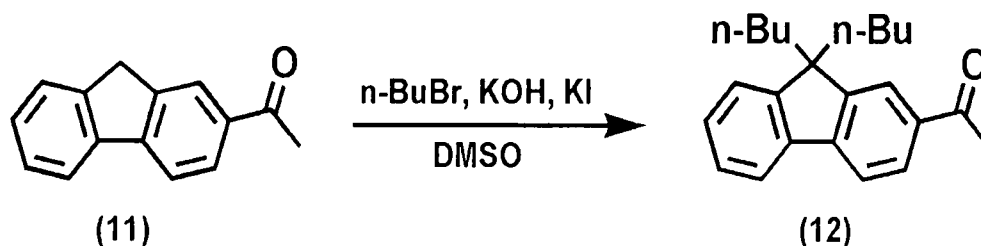
【0085】 ^1H NMR(δ ppm; $\text{DMSO}-d_6$): 0.39-0.51(4H, m), 0.60(6H, t), 1.02(4H, sex), 2.10-2.21(4H, m), 2.60(3H, s), 7.48(1H, t), 7.61(2H, t), 7.89-7.98(3H, m), 8.09-8.18(3H, m), 8.28(1H, dd), 8.38(1H, d)

【0086】 UV(λ_{max}): 346 nm

【0087】 MS(m/e): 484

【0088】 [實施例5] 1-(9,9-二-正丁基芴-2-基)-乙酮肟-*O*-乙酸酯的製備

【0089】 反應1. 1-(9,9-二-正丁基芴-2-基)-乙酮的合成



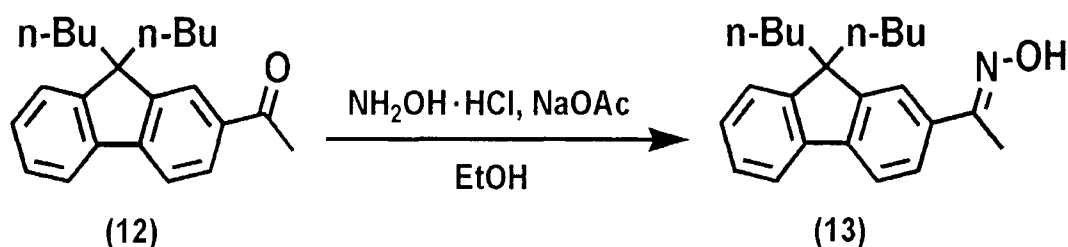
【0090】 在氮氣氛下，將15.9克的2-乙醯基芴（11）（76.4毫莫耳）、18.9克的氫氧化鉀（0.27莫耳，純度：80%）、及1.26克的碘化鉀（7.6毫莫耳）溶解於350毫升的無水二甲基亞碲，並使反應溫度維持在15℃。然後，於其內緩慢地加入33毫升的正-溴丁烷（0.3莫耳）歷時2小時，接著在15℃攪拌1小時。之後，將20毫升的蒸餾水加入該反應混合物中並攪拌約30分鐘，產物以300毫升的二氯甲烷萃取，且經萃取的有機層以100毫升的蒸餾水清洗3次。然後，以無水硫酸鎂乾燥回收的有機層，且在減壓下蒸餾溶劑。所得產物使用矽膠管柱層析法純化（展開溶劑：二氯甲烷：正己烷=15：1），從而獲得22.2克的1-(9,9-二-正丁基芴-2-基)-乙酮（12）

(90.8%)，呈淺黃色液體。

【0091】 ^1H NMR(δ ppm; CDCl_3): 0.50-0.59(4H, m), 0.64(6H, t), 1.06(4H, sex), 1.98-2.06(4H, m), 2.66(3H, s), 7.33-7.38(3H, m), 7.73-7.77(2H, m), 7.94-7.97(2H, m)

【0092】 MS(m/e):320

【0093】 反應2. 1-(9,9-二-正丁基芴-2-基)-乙酮肟的合成

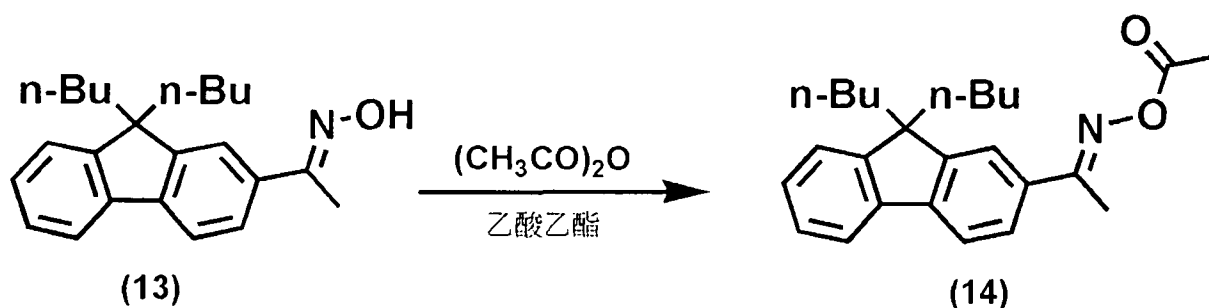


【0094】 將5.45克的1-(9,9-二-正丁基芴-2-基)-乙酮 (12) (17毫莫耳)分散於50毫升的乙醇中及於其內加入1.42克的肟胺鹽酸鹽 (20.4毫莫耳) 及1.67克的乙酸鈉 (20.4毫莫耳) 之後，將反應混合物緩慢地加熱及回流1小時。使反應混合物冷卻至室溫，及於其內加入100毫升的蒸餾水並攪拌約30分鐘。然後，該產物以200毫升的乙酸乙酯萃取，並依序以飽和碳酸氫鈉水溶液及100毫升的蒸餾水清洗，且以無水硫酸鎂乾燥回收的有機層，接著在減壓下蒸餾溶劑。乾燥所得固體產物，從而獲得4.97克的1-(9,9-二-正丁基芴-2-基)-乙酮肟 (13) (87.3%)，呈淺黃色產物。

【0095】 ^1H NMR(δ ppm; CDCl_3): 0.56-0.64(4H, m), 0.68(6H, t), 1.06(4H, sex), 1.96-2.05(4H, m), 2.37(3H, s), 7.32-7.38(3H, m), 7.59-7.64(2H, m), 7.69-7.75(2H, m), 8.45(1H, br.s)

【0096】 MS(m/e):335

【0097】 反應3. 1-(9,9-二-正丁基芴-2-基)-乙酮肟-*O*-乙酸酯的合成



【0098】 將2.01克的1-(9,9-二-正丁基芴-2-基)-乙酮肟 (13) (6.0毫莫耳) 分散於50毫升的乙酸乙酯及於其內加入0.91克的無水乙酸(8.9毫莫耳)之後，將反應混合物緩慢地加熱及回流1小時。使反應混合物冷卻至室溫，並依序以100毫升的飽和碳酸氫鈉水溶液及100毫升的蒸餾水清洗。然後，將以無水硫酸鎂乾燥回收的有機層及在減壓下蒸餾溶劑所得的固體產物，以25毫升的甲醇再結晶，從而獲得2.03克的1-(9,9-二-正丁基芴-2-基)-乙酮肟-*O*-乙酸酯 (14) (89.7%)，呈淺黃色產物。

【0099】 ^1H NMR(δ ppm; CDCl_3): 0.53-0.59(4H, m), 0.65(6H, t), 1.06(4H, sex), 1.96-2.04(4H, m), 2.29(3H, s), 2.45(3H, s), 7.34-7.35(3H, m), 7.70-7.74(4H, m)

【0100】 UV(λ_{max}): 323 nm

【0101】 MS(m/e):377

【0102】 [實施例6] 黏合劑樹脂的製備

【0103】 a) 黏合劑樹脂1的製備

【0104】 將200毫升的丙二醇甲基醚乙酸酯及1.5克的偶氮二

異丁腈（AIBN）加入500毫升的聚合反應器之後，於其內以20：20：40：20的莫耳比率加入甲基丙烯酸、環氧丙基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、及二環戊基丙烯酸酯，以使單體的固體含量為40重量%。之後，聚合該反應混合物，同時在70℃氮氣氛下攪拌它們5小時，從而製造黏合劑樹脂1，其為丙烯系聚合物。經證實，如上述製造之共聚物具有平均分子量為25,000及分散度為2.0。

【0105】 b) 黏合劑樹脂2的製備

【0106】 將200毫升的丙二醇甲基醚乙酸酯及1.0克的AIBN加入500毫升的聚合反應器之後，於其內以40：20：20：20的莫耳比率加入甲基丙烯酸、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、及環己基甲基丙烯酸酯，以使單體的固體含量為40重量%。之後，聚合該反應混合物，接著在70℃氮氣氛下攪拌5小時，從而合成共聚物。以100莫耳之整個單體的固體含量計，將0.3克的*N,N*-二甲基苯胺及20莫耳的環氧丙基甲基丙烯酸酯加入此反應器中，並在100℃攪拌10小時，從而製造黏合劑樹脂2，其為在其側鏈上具有丙烯系不飽和鍵的丙烯系聚合物。經證實，如上述製造之共聚物具有平均分子量為20,000及分散度為2.1。

【0107】 [實施例7至16] 光阻組合物之製備

【0108】 根據下表1所示組分及含量，將黏合劑樹脂1或2；光反應化合物；化合物8、9、10、或14（作為光起始劑）；以及FC-430（購自3M的整平劑，0.1重量%）依序加入配備有UV-保護層及攪拌器的反應器中，並在室溫下攪拌。之後，於其內加入丙二醇甲

基醚乙酸酯（PGMEA）作為溶劑，以使整個含量為100重量%，從而製造光阻組合物。

【0109】 [實施例17] 用於黑色矩陣之光阻組合物之製備

【0110】 將20重量%的黏合劑樹脂1、10重量%的二新戊四醇六丙烯酸酯、0.5重量%的化合物9、50重量%的碳黑（以固體含量為25重量%分散於PGMEA）、以及0.1重量%的FC-430（購自3M的整平劑）依序加入配備有UV-保護層及攪拌器的反應器中，並在室溫下攪拌。之後，於其內加入PGMEA作為溶劑，以使整個含量為100重量%，從而製造用於黑色矩陣之光阻組合物。

【0111】 [實施例18] 紅色光阻劑組合物之製備

【0112】 紅色光阻劑組合物係以如實施例17的相同方法製備，除了使用50重量%的具有固體含量為25重量%的顏料紅色177（P.R. 177）分散溶液，而不是使用碳黑。

【0113】 [表 1]

實施例	黏合劑樹脂 （重量%）	光反應化合物 （重量%）	光起始劑 （重量%）	添加劑 （重量%）
7	1 （40）	二新戊四醇六丙烯酸酯（20）	化合物 8 （0.5）	FC-430 （0.1）
8	1 （40）	新戊四醇三丙烯酸酯（20）	化合物 9 （0.5）	FC-430 （0.1）
9	1 （40）	三羥甲基丙烷三丙	化合物 10	FC-430 （0.1）



		烯酸酯（10） 乙二醇二丙烯酸酯 （10）	（0.5）	
10	1（40）	二新戊四醇五丙烯酸酯（20）	化合物 14 （0.5）	FC-430 （0.1）
11	1（40）	雙酚A二環氧丙基 醚丙烯酸加成物 （20）	化合物 8 （0.5）	FC-430 （0.1）
12	2（40）	三羥甲基丙烷三丙烯酸酯（20）	化合物 9 （0.5）	FC-430 （0.1）
13	2（40）	新戊四醇三丙烯酸酯（20）	化合物 10 （0.5）	FC-430 （0.1）
14	2（40）	乙二醇二甲基丙烯酸酯（20）	化合物 14 （0.5）	FC-430 （0.1）
15	1（20） 2（20）	二新戊四醇四丙烯酸酯（20）	化合物 8 （0.5）	FC-430 （0.1）
16	1（20） 2（20）	新戊四醇四丙烯酸酯（20）	化合物 9 （0.5）	FC-430 （0.1）
17	2（20）	二新戊四醇六丙烯酸酯（10）	化合物 9 （0.5）	FC-430 （0.1） 碳黑 （50）

18	2 (20)	二新戊四醇六丙烯 酸酯 (10)	化合物 9 (0.5)	FC-430 (0.1) P.R.177 (50)
----	--------	---------------------	----------------	------------------------------------

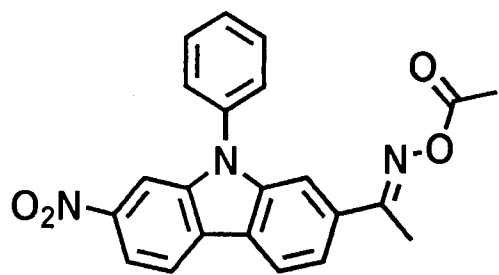
【0114】 [比較例1] 光阻組合物之製備

【0115】 光阻組合物係以如實施例7的相同方法製備，除了使用1,2-辛二酮-1-[4-(苯基硫基)苯基]-2-(O-苯甲醯基胍)作為光起始劑，而不是使用化合物8。

【0116】 [比較例2] 光阻組合物之製備

【0117】 光阻組合物係以如實施例7的相同方法製備，除了使用下化合物21作為光起始劑，而不是使用化合物8。

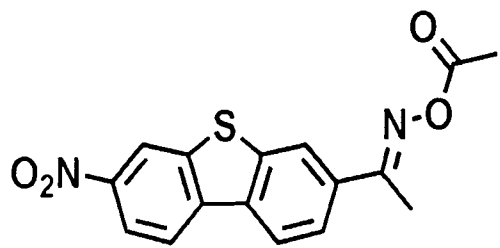
[化合物21]



【0118】 [比較例3] 光阻組合物之製備

【0119】 光阻組合物係以如實施例7的相同方法製備，除了使用下化合物22作為光起始劑，而不是使用化合物8。

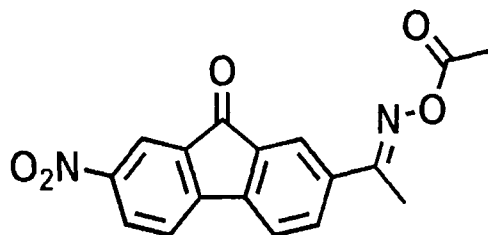
[化合物 22]



【0120】 [比較例4] 光阻組合物之製備

【0121】 光阻組合物係以如實施例7的相同方法製備，除了使用下化合物23作為光起始劑，而不是使用化合物8。

[化合物23]



【0122】 [實驗例] 光阻組合物之評估

【0123】 由實施例7至18及比較例1至4所製得之光阻組合物的評估係在玻璃基材上進行。測量光阻組合物的性能，如敏感度、殘餘膜厚度、圖案穩定性、耐化學性、延展性等，且將其結果顯示於下表2中。

【0124】 1) 敏感度

【0125】 將光阻劑旋轉塗佈到玻璃基板上並在100℃於加熱板上乾燥1分鐘之後，該經乾燥的光阻劑使用步進光罩 (step mask) 曝光，然後於0.04%的KOH水溶液中顯影。評估在其步進光罩圖案的厚度維持在80%的起始厚度時的暴露劑量為敏感度。

【0126】 2) 殘餘膜厚度

【0127】 使用旋轉塗佈機將光阻組合物塗佈至基材上並在100℃預烘烤1分鐘之後，將該經預烘烤的光阻劑在365奈米曝光，然後在230℃後烘烤20分鐘。然後，測量光阻劑膜在後烘烤之前及之後的厚度比率 (%)。

【0128】 3) 圖案穩定性

【0129】 將與光阻劑圖案形成的矽晶圓在孔圖案的垂直方向上切割，並使用電子顯微鏡觀察該圖案的橫截面。當圖案的側壁相對於基材在 55° 或更大的角度被豎直，若沒有觀察到膜厚度的減少時，該光阻組合物的圖案穩定性判定為「良好」，但若觀察到膜厚度的減少時，則圖案穩定性判定為「膜厚度的減少」。

【0130】 4)耐化學性

【0131】 使用旋轉塗佈機將光阻組合物塗佈到基材上，然後透過如預烘烤處理、後烘烤處理等的處理形成光阻膜。將所形成的光阻膜在 40°C 浸漬到剝除劑溶液10分鐘之後，觀察該光阻膜的透射率和厚度是否變化。當透射率和厚度的變化為2%或更低時，耐化學性判定為「良好」，但當透射率和厚度的變化為2%或更高時，耐化學性判定為「不佳」。

【0132】 5)延展性

【0133】 使用旋轉塗佈機將光阻組合物塗佈至基材上並在 100°C 預烘烤1分鐘之後，該經預烘烤的光阻劑在該光阻劑的敏感性下曝光，然後於KOH水溶液中顯影，以形成圖案（20微米 $\times$ 20微米）。將所形成的圖案在 230°C 後烘烤20分鐘，從而彼此交聯，並使用奈米壓痕器測量圖案的延展性。經奈米壓痕器所測量的結果，當以5克 $\cdot$ 力（5g $\cdot$ f）荷重的總變化量為500奈米或更大時，延展性判定為「良好」，但當總變化量為500奈米或更小時，延展性判定為「不佳」。

【0134】 [表2]

分類	敏感性 (毫焦耳／ 平方公分)	殘餘膜 厚度 (%)	圖案穩 定性	耐化學 性	延展性
實施例 7	40	91	良好	良好	良好
實施例 8	50	92	良好	良好	良好
實施例 9	45	91	良好	良好	良好
實施例 10	55	90	良好	良好	良好
實施例 11	35	93	良好	良好	良好
實施例 12	40	91	良好	良好	良好
實施例 13	40	91	良好	良好	良好
實施例 14	50	92	良好	良好	良好
實施例 15	30	93	良好	良好	良好
實施例 16	35	93	良好	良好	良好
實施例 17	60	90	良好	良好	良好
實施例 18	60	91	良好	良好	良好
比較例 1	200	87	膜厚度 的減少	不佳	良好
比較例 2	80	88	良好	不佳	不佳
比較例 3	120	84	膜厚度 的減少	不佳	良好

比較例 4	100	85	膜厚度的減少	不佳	良好
-------	-----	----	--------	----	----

【0135】 如表2所示，相較於不含萆基的化合物及使用化合物（比較例1至4）作為光聚合起始劑的光阻組合物，可理解根據本發明的萆肟酯化合物及使用該萆肟酯化合物作為光聚合起始劑的光阻組合物，具有顯著優異的敏感性和優異的物理性能，如殘餘膜厚度、圖案穩定性、耐化學性、和延展性等。因此，可以最小化在曝光過程及後烘烤過程期間在薄膜電晶體液晶顯示器（TFT-LCD）製造過程中從光起始劑所產生的逸氣作用，這可以降低污染，從而使得可以最小化由於污染將生成的缺陷。

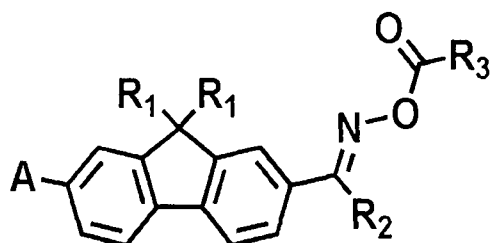
【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種茚芴酯化合物，其係由下化學式1表示：

[化學式1]



式中，

R_1 至 R_3 各自獨立為氫、鹵素、 (C_1-C_{20}) 烷基、 (C_6-C_{20}) 芳基、 (C_1-C_{20}) 烷氧基、 (C_6-C_{20}) 芳基 (C_1-C_{20}) 烷基、羥基 (C_1-C_{20}) 烷基、羥基 (C_1-C_{20}) 烷氧基 (C_1-C_{20}) 烷基、或 (C_3-C_{20}) 環烷基；以及

A為氫、 (C_1-C_{20}) 烷基、 (C_6-C_{20}) 芳基、 (C_1-C_{20}) 烷氧基、 (C_6-C_{20}) 芳基 (C_1-C_{20}) 烷基、羥基 (C_1-C_{20}) 烷基、羥基 (C_1-C_{20}) 烷氧基 (C_1-C_{20}) 烷基、 (C_3-C_{10}) 環烷基、胺基、硝基、氰基、或羥基。

2. 如請求項1所述之茚芴酯化合物，其中， R_1 至 R_3 各自獨立為氫、溴、氯、碘、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、正戊基、異戊基、正己基、異己基、苯基、萘基、聯苯基、聯三苯基、蒽基、茚基、菲基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、三級丁氧基、羥基甲基、羥基乙基、羥基-正丙基、羥基-正丁基、羥基-異丁基、羥基-正戊基、羥基-異戊基、羥基-正己基、羥基-異己基、羥基甲氧基甲基、羥基甲氧基乙基、羥基甲氧基丙基、羥基甲氧

基丁基、羥基乙氧基甲基、羥基乙氧基乙基、羥基乙氧基丙基、羥基乙氧基丁基、羥基乙氧基戊基、或羥基乙氧基己基；以及

A爲氫、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、苯基、萘基、聯苯基、聯三苯基、蒽基、茚基、菲基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、羥基甲基、羥基乙基、羥基丙基、羥基丁基、羥基甲氧基甲基、羥基甲氧基乙基、羥基甲氧基丙基、羥基甲氧基丁基、羥基乙氧基甲基、羥基乙氧基乙基、羥基乙氧基丙基、羥基乙氧基丁基、胺基、硝基、氰基、或羥基。

3. 如請求項1所述之茚酯化合物，其中， R_1 爲氫或正丁基； R_2 爲甲基；以及 R_3 爲甲基、正丁基、或苯基。
4. 一種光聚合起始劑，包含如請求項1至3項中任一項所述之茚酯化合物。
5. 一種光阻組合物，包含如請求項1至3項中任一項所述之茚酯化合物。
6. 如請求項5所述之光阻組合物，其中，以該光阻組合物計，該茚酯化合物的含量爲0.01至10重量%。
7. 一種用於黑色矩陣之光阻組合物，除了包含如請求項5所述之光阻組合物之外，更包含碳黑。
8. 一種用於彩色矩陣之光阻組合物，除了包含如請求項5所述之光阻組合物之外，更包含一彩色顏料分散溶液。