



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I611268 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：103105399

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 19 日

(51)Int. Cl. : G03F7/075 (2006.01)

C08G77/04 (2006.01)

C08K5/3437 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2013/02/20 日本

JP 2013-31345

(71)申請人：A Z 電子材料盧森堡有限公司 (盧森堡) AZ ELECTRONIC MATERIALS
(LUXEMBOURG) S. A. R. L. (LU)

盧森堡

(72)發明人：橫山大志 YOKOYAMA, DAISHI (JP)；田代裕治 TASHIRO, YUJI (JP)；野中敏
章 NONAKA, TOSHIKI (JP)；平原衣梨 HIRAHARA, ERI (JP)；帕洛斯基 喬
治 PAWLOWSKI, GEORGE (DE)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

TW 201139380A1

TW 201239531A1

TW 201300957A1

JP 2007-193318A

JP 2012-155200A

審查人員：羅佳凌

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：1 共 53 頁

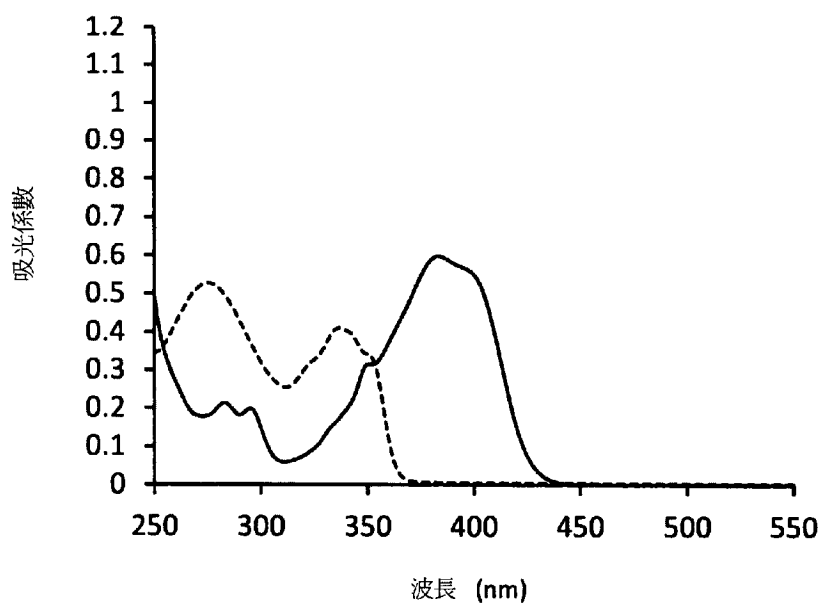
(54)名稱

負型感光性矽氧烷組成物、硬化膜之製造方法及硬化膜

(57)摘要

本發明之課題係提供一種具有高感度與高殘膜率特性的感光性矽氧烷組成物，其係高解析度、高抗熱性、高透明性，不致提高交聯劑或矽氧烷化合物之分子量，而可抑制熱硬化中易於發生的熱下垂。本發明之解決方法係一種負型感光性聚矽氧烷組成物，其特徵為包含(I)聚矽氧烷、(II)藉由照射放射線而釋出酸的芳香族鹽亞胺化合物、以及(III)溶劑。

指定代表圖：



第 1 圖

入，配線上的信號延遲成為問題。藉由影像資訊之重寫(rewriting)速度(訊框頻率(frame frequency))之上升，而使信號對 TFT 之輸入時間變短。但是即使藉由使配線寬擴張而降低配線電阻(wiring resistance)，來改善應答速度，卻因高解析化等之要求而有配線寬之擴張的限制。因此有提案藉由將配線厚度加大，來解決信號延遲的問題(參照非專利文獻 1)。

【0004】此種 TFT 基板用平坦化膜材料之一，已知有以聚矽氧烷化合物及硬化助劑為主之負型感光性材料。此種聚矽氧烷化合物，係將具有二官能的官能基的矽烷化合物，例如二烷基二烷氧基矽烷在觸媒之存在下加以聚合者。但是，在使用此種聚矽氧烷化合物之情形，有在成膜製程中發生脫氣之情況。在此產生的氣體係源自在高溫化產生的有機基的分解物，由於相對於有機 EL 元件之發光效率或壽命，多有不良影響，故使用上就不能說是最適的材料。又，產生的分解物有介電率增高的可能性，因絕緣膜所致的寄生電容(parasitic capacitance)增大，故消耗電力變大，結果是產生液晶元件驅動信號之延遲(signal delay)等，而對畫質品質造成問題。即使在介電率大的絕緣材料，例如可藉由加大膜厚來減小容量，不過要形成均勻的厚膜之膜，通常有困難，材料使用量亦增多並不佳(參照專利文獻 3)。

【0005】藉由將含有二官能至四官能的矽烷化合物，例如含有 2 至 4 個烷氧基的矽烷化合物予以聚合而得之含有非晶形結構之聚矽氧烷化合物的負型感光性組成

物，因聚矽氧烷化合物之分子量分布的擴大，故缺乏成膜後之殘膜率，膜之硬化速度亦緩慢地進行，故必須是多量的曝光量。又，爲了維持燒成後之圖案形狀，而必須有更多的酸產生劑，故傾向於使穿透率大幅衰減(參照專利文獻 4)。

【0006】又，先前所使用的酸產生劑，例如具有銻鹽陽離子結構的離子性酸產生劑，一般在高溫爲穩定，多爲熱分解溫度 350℃ 以上之物。因此，若欲將含有此種酸產生劑的組成物在比較低的溫度硬化時，即使聚矽氧烷化合物之硬化溫度低，只要在酸產生劑之分解溫度以下就會有未分解物殘留的可能性。此種殘留物因有帶來耐光性衰退等之影響的危險性，故吾人期望可在更低溫下利用的酸產生劑。

先行技術文獻

專利文獻

【0007】

專利文獻 1 日本專利第 2933879 號說明書

專利文獻 2 日本特開 2006-236839 號公報

專利文獻 3 日本特開 2009-276777 號公報

專利文獻 4 日本特開 2006-18249 號公報

專利文獻 5 日本再表 2006-073021 號公報

專利文獻 6 日本特開 2011-190333 號公報

非專利文獻

【0008】

非專利文獻 1 IMID/IDMC/ASIA DISPLAY 2008 Digest(9 頁-12 頁)

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】本發明係根據上述情事而完成者，其係提供一種具有高感度・高殘膜率特性的負型感光性矽氧烷組成物，其為高解析度、高抗熱性、高透明性，不含可成為丙烯醯基般的聚合位置的有機基，並使用以反應系統控制分子量區域而合成的矽氧烷化合物，可抑制熱硬化中易於發生的熱下垂(heat sagging)。又，本發明之其他目的在於提供由上述負型感光性矽氧烷組成物所形成的 TFT 基板用平坦化膜、層間絕緣膜等之硬化膜，及含該硬化膜的固體成像元件、抗反射薄膜、抗反射板、光學過濾器、高亮度發光二極體、觸控面板、太陽能電池、光波導(optical waveguide)等光學元件或半導體元件。

[解決課題之方法]

【0010】本發明之負型感光性矽氧烷組成物之特徵在於包含

(I)聚矽氧烷、

(II)藉由照射放射線而釋出酸的芳香族醯亞胺化合物、以及

(III)溶劑而成者。

【0011】本發明之硬化膜之製造方法係包含將該負型感光性矽氧烷組成物塗布於基板上而形成塗膜，並將塗膜曝光、加熱而成者。

【0012】又，本發明之硬化膜之特徵為由該負型感光性矽氧烷組成物所形成。

【0013】又，本發明之元件之特徵為具備該硬化膜而成。

[發明效果]

【0014】本發明之負型感光性矽氧烷組成物具有高感度、高解析度，又所得的硬化膜具有優良的抗熱性、抗藥品性、環境耐受度、透明性、殘膜率，亦無熱下垂所致之解析度降低。而且，因平坦性、電絕緣特性優異，故在以使用於液晶顯示元件或有機 EL 顯示元件等顯示器的背板(backplane)之薄膜電晶體(TFT)基板用平坦化膜或半導體元件之層間絕緣膜為首，可適當使用於固體成像顯示元件、抗反射薄膜、抗反射板、光學濾光器、高亮度發光二極體、觸控面板、太陽能電池等之中的絕緣膜或透明保護膜等之各種膜形成材料，進一步可適當使用作為光波導等光學元件。

【圖式簡單說明】

【0015】

第 1 圖表示在實施例 1 及比較例 1 所使用的芳香族醯亞胺化合物之紫外可見吸收光譜圖。

【實施方式】

[實施發明之形態]

負型感光性聚矽氧烷組成物

【0016】本發明之負型感光性矽氧烷組成物之特徵為至少包含：聚矽氧烷，其對氫氧化四甲銨水溶液(以下稱為 TMAH 水溶液)，具有特定溶解速度；芳香族醯亞胺化合物，其係作為光酸產生劑，吸收放射線、尤其是波長

為 405nm 或 436nm 之光而產生酸者；及溶劑。下面就本發明之負型感光性矽氧烷組成物所使用之特定的聚矽氧烷、芳香族醯亞胺化合物及溶劑，依順序詳細說明。

(I)聚矽氧烷

【0017】本發明之組成物含有聚矽氧烷作為主成分。聚矽氧烷係指包含 Si-O-Si 鍵的聚合物，不過在本發明，除了未經取代之無機聚矽氧烷以外，亦包含經有機基取代基取代的有機聚矽氧烷，稱為聚矽氧烷。此種聚矽氧烷係一般具有矽醇基或烷氧基矽烷基者。此種矽醇基及烷氧基矽烷基係指將羥基及烷氧基直接鍵結於形成矽氧烷骨架的矽之意。在此，吾人認為矽醇基及烷氧基矽烷基，除了使用組成物形成硬化膜時，有促進硬化反應之作用以外，亦有助於與後述之含有矽之化合物的反應。因此，較佳為聚矽氧烷具有該等之基。

【0018】在本發明所使用的聚矽氧烷，其結構並無特別限定，可依目的選自任意之物。聚矽氧烷之骨架結構，因應鍵結於矽原子的氧數，可分類為聚矽氧骨架(鍵結於矽原子之氧原子數為 2)、倍半矽氧烷骨架(鍵結於矽原子之氧原子數為 3)及二氧化矽骨架(鍵結於矽原子之氧原子數為 4)。在本發明中，該等可為任一種。聚矽氧烷分子亦可為包含該等骨架結構的複數個組合者。

【0019】又，在使用有機聚矽氧烷之情形，其所包含的取代基只要不損及本發明效果，則可選自任意之物。以此種取代基而言，可列舉不含構成矽氧烷結構之 Si-O 鍵的取代基，具體言之，可列舉烷基、烯基、羥烷基及芳基等。

【0020】此外，在不損及本發明效果之範圍，亦可使矽醇基或烷氧基矽烷基以外之反應性基，例如使羧基、磺醯基、胺基等包含於矽氧烷樹脂中，由於該等反應性基，一般有使塗布組成物之保存穩定性劣化的傾向，故較佳為反應性基少者。具體言之，相對於鍵結於矽原子的氫或取代基之總數，較佳為 10mol%以下，特佳為全部不含。

【0021】又，本發明之組成物係用以藉由於基材上的塗布、影像式 (imagelike) 曝光及顯影而形成硬化膜之物。因此，必須在經曝光之部分及未曝光之部分對溶解性產生差異。在本發明中，係藉由在經曝光的部分引起硬化反應，在顯影液成為不溶性而形成影像。因此，在未曝光部分中之聚矽氧烷，對顯影液需具有一定以上的溶解性。吾人認為例如，只要是所形成的被膜的對 2.38% 氫氧化四甲銨 (以下，稱為 TMAH) 水溶液之溶解速度為 50 Å/秒以上，則可進行曝光-顯影之負型圖案之形成。但是，因藉由顯影條件所要求之溶解性不同，故因應顯影條件的聚矽氧烷應予適切地選擇。

【0022】但是，若僅選擇溶解速度快的聚矽氧烷，則亦會產生圖案形狀之變形、殘膜率降低、透過率衰退等的問題。為了改良此種問題，可使用將溶解速度慢的聚矽氧烷加以組合的聚矽氧烷混合物。

【0023】此種聚矽氧烷混合物，例如係包含：

第一聚矽氧烷 (Ia)，其中預烘烤後之膜對 5 重量 % 氫氧化四甲銨水溶液為可溶，其溶解速度為 3,000 Å/秒以下；及

聚矽氧烷(Ib)，其中預烘烤後之膜對 2.38 重量%氫氧化四甲銨水溶液之溶解速度為 150Å/秒以上。

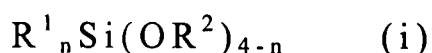
茲就該等聚矽氧烷加以說明。

(a)第一聚矽氧烷

【0024】第一聚矽氧烷(Ia)係預烘烤後之膜對 5 重量%氫氧化四甲銨水溶液為可溶，其溶解速度一般為 3,000Å/秒以下，較佳為 2,000Å/秒以下之聚矽氧烷，單獨係對 2.38%TMAH 水溶液為難溶性之物。

【0025】該第一聚矽氧烷係在鹼性觸媒的存在下，將選自包含三烷氧基矽烷及四烷氧基矽烷之群組中的矽烷化合物(ia)予以水解、縮合而得。

【0026】選自包含使用作為原料的三烷氧基矽烷及四烷氧基矽烷之群組中的矽烷化合物(ia)，可使用任意之物，可使用例如下述通式(i)所示之物。



(式中， R^1 表示任意的亞甲基可被氧取代的碳數 1 至 20 之直鏈狀、分支狀或者環狀烷基、或在碳數 6 至 20 使任意的氫被氟取代的芳基；n 為 0 或 1； R^2 表示碳數 1 至 5 之烷基)。

【0027】在通式(i)，以 R^1 而言，可列舉例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、三級丁基、正己基、正癸基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、3,3,3-三氟丙基、環己基、苯基及甲苯基等。尤其是 R^1 為甲基之化合物，因原料易於取得，硬化後的膜硬度高，具有高藥物抗性故佳。又，苯基由於會提高對該聚矽氧烷溶劑之溶解度，並使硬化膜難以皸裂(crack)故佳。

【0028】一方面，在通式(i)，以 R^2 而言，可列舉例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基等。在通式(i)， R^2 包含複數個，不過各自之 R^2 可為相同或相異。

【0029】以上述通式(i)所示之三烷氧基矽烷化合物之具體例而言，可列舉例如甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三異丙氧基矽烷、甲基三正丁氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙基三異丙氧基矽烷、乙基三正丁氧基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷、正丁基三甲氧基矽烷、正丁基三乙氧基矽烷、正己基三甲氧基矽烷、正己基三乙氧基矽烷、癸基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、三氟甲基三甲氧基矽烷、三氟甲基三乙氧基矽烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷等。在該等中，甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷，係易於取得的較佳化合物。

【0030】又，以在上述通式(i)所示之四烷氧基矽烷化合物之具體例而言，可列舉例如四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、四丁氧基矽烷等，其中以四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷等反應性高較佳。

【0031】使用於第一聚矽氧烷(Ia)之製造的矽烷化合物(ia)，可為一種，亦可組合二種以上使用。在此，使用四烷氧基矽烷作為矽烷化合物(ia)時，傾向於減低圖案下陷。吾人認為此係因聚矽氧烷之交聯密度增加之故。但是，四烷氧基矽烷之調配比過多時會有感度降低之可能性。因此，在使用四烷氧基矽烷作為聚矽氧烷(Ia)之原料

的情形，相對於三烷氧基矽烷與四烷氧基矽烷的總莫耳數，其調配比較佳為 0.1 至 40 莫耳%，更佳為 1 至 20 莫耳%。

【0032】使用於本發明之聚矽氧烷(Ia)，較佳係在鹼性觸媒存在下，藉由將上述矽烷化合物予以水解、縮合來製造之物。

【0033】例如，能夠在包含有機溶劑、鹼性觸媒及水的反應溶劑中，滴下矽烷化合物或矽烷化合物之混合物，加以水解及縮合反應，可依照需要進行使用中和或洗淨的精製，或濃縮後，可依照需要藉由將反應溶劑取代成為所期望之有機溶劑，而製造。

【0034】以使用於反應溶劑之有機溶劑而言，可列舉例如己烷、甲苯、二甲苯、苯等烴系溶劑；二乙醚、四氫呋喃等醚系溶劑；乙酸乙酯、丙二醇單甲基乙基乙酸酯等酯系溶劑；甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、1,3-二丙醇等醇系溶劑；丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮等酮系溶劑，該等有機溶劑可單獨使用，或者組合複數種使用。又，有機溶劑之使用量，一般係矽烷化合物之混合液的 0.1 至 10 重量倍，較佳為 0.5 至 2 重量倍。

【0035】實施水解及縮合反應的反應溫度一般為 0 至 200℃，較佳為 10 至 60℃。此時，滴下之矽烷化合物之溫度與反應溶劑溫度可為相同或相異。反應時間，因矽烷化合物之種類等而不同，不過通常為數十分鐘至數十小時，較佳為 30 分鐘以上。水解及縮合反應中之各種條件，在考慮反應規模、反應容器大小、形狀等，例如，

藉由設定鹼性觸媒量、反應溫度、反應時間等，而可獲得適合於作為目的的用途的物性。

【0036】以鹼性觸媒而言，可列舉三乙胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、三己胺、三庚胺、三辛胺、二乙胺、三乙醇胺、二乙醇胺、具有胺基之烷氧基矽烷等有機鹼；氫氧化鈉、氫氧化鉀等無機鹼；陰離子交換樹脂或氫氧化四丁銨、氫氧化四乙銨、氫氧化四甲銨等四級銨鹽等。相對於矽烷化合物之混合物，觸媒量較佳為 0.0001 至 10 莫耳倍。使用此種鹼觸媒所合成的聚矽氧烷，其特徵為經 150℃ 以上之溫度時硬化開始加速，燒成後亦無產生圖案下陷，而可維持漂亮形狀。

【0037】水解度可藉由添加於反應溶劑的水之添加量來調整。一般是相對於矽烷化合物之水解性烷氧基，將水在 0.01 至 10 莫耳倍，較佳為 0.1 至 5 莫耳倍之比例予以反應為理想。水的添加量較上述範圍過少時，則水解度減低，且組成物之被膜形成變困難，故不佳，一方面，過多時則易於產生凝膠化，且保存穩定性不良故不佳。又，使用之水較佳為離子交換水或蒸餾水。

【0038】反應完成後，使用酸性化合物作為中和劑將反應溶液製成中性或者弱酸性亦可。以酸性化合物之例而言，可列舉磷酸、硝酸、硫酸、鹽酸或氫氟酸等無機酸或乙酸、三氟乙酸、甲酸、乳酸、丙烯酸、草酸、順丁烯二酸、琥珀酸或檸檬酸之多元羧酸及其酐、對甲苯磺酸或甲烷磺酸等之磺酸等有機酸。又，亦可使用陽離子交換樹脂予以中和。

【0039】中和劑之量，因應反應後的反應溶液之 pH 可適宜選擇，不過相對於鹼性觸媒，較佳為 0.5 至 1.5 莫耳倍，更佳為 1 至 1.1 莫耳倍。又，在使用陽離子交換樹脂之情形，較佳為含於陽離子交換樹脂的離子基數目設在該範圍內。

【0040】中和後的反應溶液可因應必要性，亦可加以洗淨、精製。洗淨方法無特別限定，例如在中和後之反應溶液添加疏水性有機溶劑與可依照需要而添加水，加以攪拌，在聚矽氧烷中接觸有機溶劑，至少溶解聚矽氧烷(Ia)於疏水性有機溶劑相。此時以疏水性有機溶劑而言，係使用溶解聚矽氧烷(Ia)且與水不混合的化合物。與水不混合係指將水與疏水性有機溶劑充分混合後，予以靜置時，分離成為水相及有機相之意。

【0041】以較佳的疏水性有機溶劑而言，可列舉二乙醚等醚系溶劑；乙酸乙酯等酯系溶劑；丁醇等對水缺乏溶解性的醇系溶劑；甲乙酮、甲基異丁基酮等酮系溶劑；甲苯、二甲苯等芳香族系溶劑等。使用於洗淨的疏水性有機溶劑，可為與作為反應溶劑所使用的有機溶劑相同，亦可為相異，又，混合二種以上使用亦可。藉由此種洗淨，而在反應過程中使用的鹼性觸媒、中和劑以及由中和產生的鹽，進一步為反應之副產成物的醇或水的大部分含於水層，並可自有機層被實質地除去。洗淨次數可因應必要性加以變更。

【0042】洗淨時之溫度，並無特別限定，較佳為 0℃ 至 70℃，更佳為 10℃ 至 60℃。又，分離水相及有機相

的溫度也還是無特別限定，較佳為 0℃ 至 70℃，由縮短分液時間的觀點來看，更佳為 10℃ 至 60℃。

【0043】藉由此種洗淨，會有改良組成物之塗布性或保存穩定性之情形。

【0044】洗淨後之反應溶液，亦可照樣添加於本發明之組成物，可依照需要以濃縮去除溶劑或為殘存的反應之副產物的醇或水，可變更濃度，或進一步將溶劑取代成其他溶劑。在實施濃縮之情形，可在常壓(大氣壓)或減壓下實施，濃縮度係藉由控制餾出量而可任意地變更。濃縮時的溫度一般為 30 至 150℃，較佳為 40 至 100℃。又，藉由適時添加所期望之溶劑，進一步濃縮，而可進行溶劑取代，以成為目的溶劑組成。

【0045】藉由以上方法，可製造使用於本發明之矽氧烷樹脂組成物的聚矽氧烷(Ia)。

(b)第二聚矽氧烷

【0046】第二聚矽氧烷係預烘烤後之膜對 2.38 重量% 氫氧化四甲銨水溶液為可溶，其溶解速度為 150Å/秒以上，較佳為 500Å/秒以上的聚矽氧烷。

【0047】該聚矽氧烷(Ib)，可在酸性或者鹼性觸媒存在下，將選自包含三烷氧基矽烷及四烷氧基矽烷的群組中的矽烷化合物(ib)予以水解、縮合來製造。

【0048】在此，該製造方法之條件可使用與聚矽氧烷(Ia)之製造方法相同的方法。但是以反應觸媒而言，除了鹼性觸媒以外可使用酸性觸媒。又，為了達成目的之溶解速度，反應溶劑，尤其是水的添加量、反應時間、反應溫度等之條件可適切地調製。

【0049】矽烷化合物(ib)可與作為聚矽氧烷(Ia)之原料使用的矽烷化合物(ia)相同或相異。在此，作為矽烷化合物(ib)係使用四烷氧基矽烷時，則傾向於使圖案下陷減低。

【0050】此外，作為第一聚矽氧烷(Ia)之原料，在使用比較多量的四烷氧基矽烷之情形，作為第二聚矽氧烷(Ib)之原料，較佳為四烷氧基矽烷之調配比低者。此係因為，作為全體的四烷氧基矽烷之調配比高時，則產生矽烷化合物析出，或有所形成的被膜感度降低之情形。因此，相對於為聚矽氧烷(Ia)及(Ib)之原料的矽烷化合物(ia)及(ib)的總莫耳數，四烷氧基矽烷的調配比，較佳為 1 至 40 莫耳%，更佳為 1 至 20 莫耳%。

【0051】又，在聚矽氧烷(Ib)之製造，可使用酸性觸媒作為觸媒。以可使用的酸性觸媒而言，可列舉鹽酸、硝酸、硫酸、氫氟酸、磷酸、乙酸、三氟乙酸、甲酸、多元羧酸或者其酐。觸媒添加量，雖視酸之強度而定，不過較佳為對矽烷化合物之混合物，為 0.0001 至 10 莫耳倍。

【0052】在使用酸性觸媒於聚矽氧烷(Ib)之製造之情形，與使用鹼性觸媒之情形相同，在反應完成後中和反應溶液亦可。在該情形，鹼性化合物可使用作為中和劑。以使用於中和的鹼性化合物之例而言，可列舉三乙胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、三己胺、三庚胺、三辛胺、二乙胺、三乙醇胺或二乙醇胺等有機鹼；氫氧化鈉或氫氧化鉀等無機鹼；氫氧化四丁銨、氫氧化四乙銨、氫氧

化四甲銨等之四級銨鹽等。可使用陰離子交換樹脂。中和劑之量，可為與使用鹼性觸媒之情形相同。因應反應後的反應溶液的 pH，可適宜選擇，不過對酸性觸媒，較佳為 0.5 至 1.5 莫耳倍，更佳為 1 至 1.1 莫耳倍

【0053】如上述，可製造使用於本發明之矽氧烷樹脂組成物的聚矽氧烷(Ib)。

【0054】聚矽氧烷(Ib)之對 2.38%TMAH 水溶液之溶解速度，如後述，必須為 150Å/秒以上，較佳為 500Å/秒以上。聚矽氧烷(Ib)之對 2.38%TMAH 水溶液的溶解速度小於 150Å/秒時，為了將聚矽氧烷(Ia)及(Ib)之混合物對 2.38%TMAH 水溶液之溶解速度設為 50 至 5,000Å/秒，有必要將為難溶性的聚矽氧烷(Ia)之含量盡可能減少，不過聚矽氧烷(Ia)之含量少時，要防止圖案之熱下垂變得困難。

(c)聚矽氧烷混合物(I)

【0055】本發明可使用包含上述聚矽氧烷(Ia)與聚矽氧烷(Ib)的聚矽氧烷混合物(I)。聚矽氧烷(Ia)與聚矽氧烷(Ib)之調配比並無特別限定，不過較佳為含於聚矽氧烷混合物(I)的聚矽氧烷(Ia)/聚矽氧烷(Ib)之重量比為 1/99 至 80/20，更佳為 20/80 至 50/50。

【0056】只要是聚矽氧烷(Ia)對 5%TMAH 水溶液之溶解速度為 3,000Å/秒以下，聚矽氧烷(Ib)對 2.38%TMAH 水溶液之溶解速度為 150Å/秒以上，則未溶殘留(remaining)或感度降低之問題不再顯著，不過因應由本發明之負型感光性矽氧烷組成物所形成之硬化膜的膜厚

或顯影時間等，亦可適宜設定聚矽氧烷混合物(I)對 2.38%TMAH 水溶液之溶解速度。聚矽氧烷混合物(I)之溶解速度，可藉由改變聚矽氧烷(Ia)及(Ib)之混合比例來調整，雖因負型感光性矽氧烷組成物所含感光劑之種類或添加量而不同，例如只要是膜厚為 0.1 至 10 μm (1,000 至 100,000Å)，則較佳為相對於 2.38%TMAH 水溶液的溶解速度為 50 至 5,000Å/秒。

(d)相對於 TMAH 水溶液之鹼溶解速度

【0057】在本發明中，聚矽氧烷(Ia)及(Ib)各自相對於 TMAH 水溶液，具有特定溶解速度。聚矽氧烷對 TMAH 水溶液之溶解速度，可以如下述進行測定。將聚矽氧烷稀釋於丙二醇單甲基醚乙酸酯(以下稱為 PGMEA)成為 35 重量%，在室溫以攪拌棒攪拌 1 小時同時予以溶解。在溫度 $23.0\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、濕度 $50\pm 5.0\%$ 的環境下之潔淨室內，在 4 英吋、厚度 525 μm 的矽晶圓上使用吸量管，將已調製的聚矽氧烷溶液滴下至 1cc 矽晶圓之中央部，進行旋轉塗布以成為 $2\pm 0.1\mu\text{m}$ 之厚度，其後藉由在 100 $^{\circ}\text{C}$ 的熱板上加熱 90 秒鐘，以除去溶劑。以分光橢圓對稱計(J.A.Woollam 公司製)，進行塗布膜的膜厚測定。

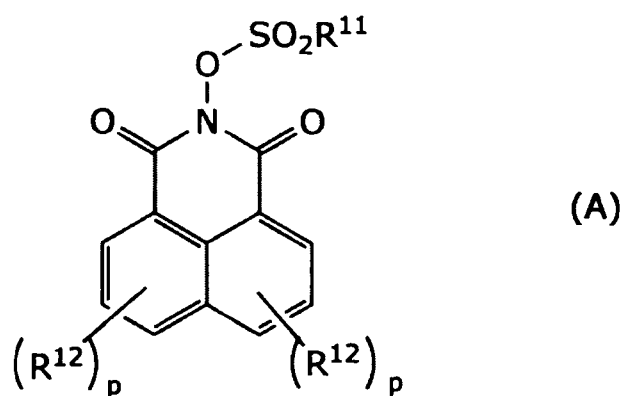
【0058】其後在調整成 $23.0\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 之裝入預定濃度的 100ml 之 TMAH 水溶液的直徑 6 英吋的玻璃培養皿中平穩地浸漬具有該膜的矽晶圓後，予以靜置，測定使被膜消失為止之時間。溶解速度，係自晶圓端部除以 10mm 內側部分之膜消失為止之時間而求得。溶解速度顯著地緩慢之情形，在將晶圓於 TMAH 水溶液浸漬一定時間

後，藉由在 200℃ 之熱板上加熱 5 分鐘，而除去在溶解速度測定中於膜中所擷取的水分後，藉由進行膜厚測定，將浸漬前後之膜厚變化量於浸漬時間除去，而計算溶解速度。上述測定法進行 5 次，將所得值之平均設為聚矽氧烷之溶解速度。

(II) 芳香族醯亞胺化合物

【0059】本發明之負型感光性聚矽氧烷組成物，其特徵之一為使用吸收放射線而產生酸的芳香族醯亞胺化合物作為光酸產生劑，其係吸收作為光酸產生劑之放射線而產生酸。雖然先前所使用的離子性酸產生劑，例如鎢鹽化合物之熱分解溫度一般為 350℃ 以上，而相對於此，芳香族醯亞胺化合物卻有在 200℃ 左右之低溫度開始熱分解的特徵。因此，較使用先前之酸產生劑的組成物更低的溫度的成膜為可行。接著，此種芳香族醯亞胺化合物，與先前的酸產生劑比較，因可吸收更長波長之光，例如吸收 g 線或 h 線而產生酸，故可在此種波長區域改良硬化性組成物之感度。再者，因芳香族醯亞胺化合物的溶解性相對地高，故組成物之調製為容易，又，附著於硬化膜的化合物因洗淨而可容易地除去。接著，化合物之合成亦簡便，由成本之觀點來看，為較佳之物。

【0060】在本發明中，在使用作為光酸產生劑的芳香族醯亞胺化合物中，較佳之物係具有下述式(A)所示結構之物。



(式中， R^{11} 係碳數 1 至 7 之脂肪族基、碳數 6 至 18 之芳香族基、或該等氫原子一部分或全部以鹵素原子取代的基；

R^{12} 係各自獨立地為鹵素原子、碳數 1 至 10 之脂肪族基、碳數 6 至 18 之芳香族基，該脂肪族基及芳香族基可經取代或未經取代，又，亦可含有雜原子；

p 係各自獨立地表示 0 至 3 之數， p 之總計為 1 以上， p 為 2 以上時，二個以上之 R^{12} 可互相連接，形成環狀結構)。

【0061】式(A)中， R^{11} 係碳數 1 至 7 之脂肪族基、碳數 6 至 18 之芳香族基或該等氫原子一部分或全部以鹵素原子取代的基。在此，以鹵素原子而言，可列舉氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。又以該烷基而言，亦可為直鏈狀、分支鏈狀或環狀烷基中之任一種。具體言之，可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基或庚基。再者，以芳基而言，具體言之，可列舉苯基或甲苯基。

【0062】式(A)中， R^{12} 係氫、鹵素原子、碳數 1 至 10 的脂肪族基、碳數 6 至 18 的芳香族基，該脂肪族基及芳香族基可經取代或未經取代，又，雜原子，例如亦可含

有氧原子、氮原子或硫原子等。又， p 為各自 1 以上 0 至 3 的數，而式(A)所示的化合物係含有 1 個以上取代基 R^{12} ， p 之總計為 1 以上。此外，亦可為二個以上之 R^{12} 互相連接而形成環狀結構。又， p 為 2 以上之情形，二個 p 各自較佳為 1 以上。

【0063】以鹵素原子而言，可列舉氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

以脂肪族基而言，可列舉烷基、烯基等，又，亦可列舉以雜原子所取代的烷氧基等。

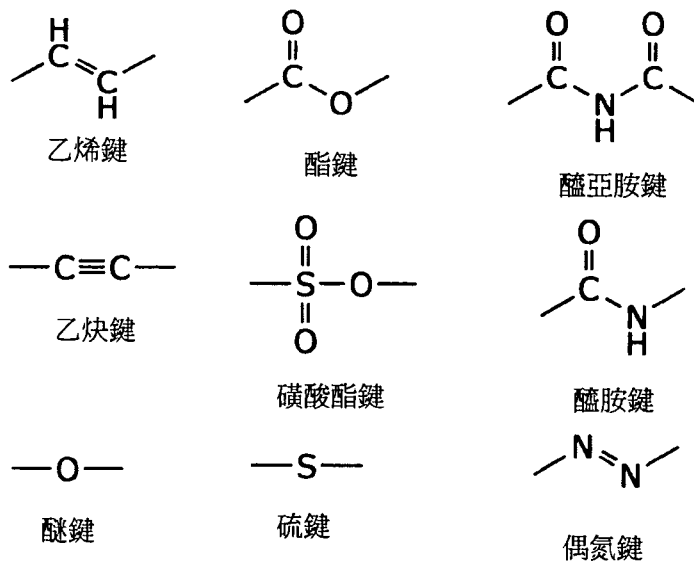
【0064】以脂肪族基而言，較佳可使用碳數 1 至 10 之烷基。烷基亦可被鹵素原子取代。以此種烷基之具體例而言，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、異戊基、二級戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、三氟甲基、五氟乙基等。又，亦可使用以碳數 1 至 10 之烷氧基或鹵素原子所取代的烷氧基。以具體例而言，可列舉甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、正戊氧基、正辛氧基、正癸氧基、三氟甲氧基、五氟乙氧基等。

【0065】又，以芳香族基而言，可使用經取代或未經取代的苯基。具體言之，可列舉苯基、鄰甲苯基、間甲苯基、對甲苯基、鄰乙基苯基、間乙基苯基、對乙基苯基、對(正丙基)苯基、對(異丙基)苯基、對(正丁基)苯基、對(異丁基)苯基、對(二級丁基)苯基、對(三級丁基)苯基、對(正戊基)苯基、對(異戊基)苯基、對(三級戊基)苯

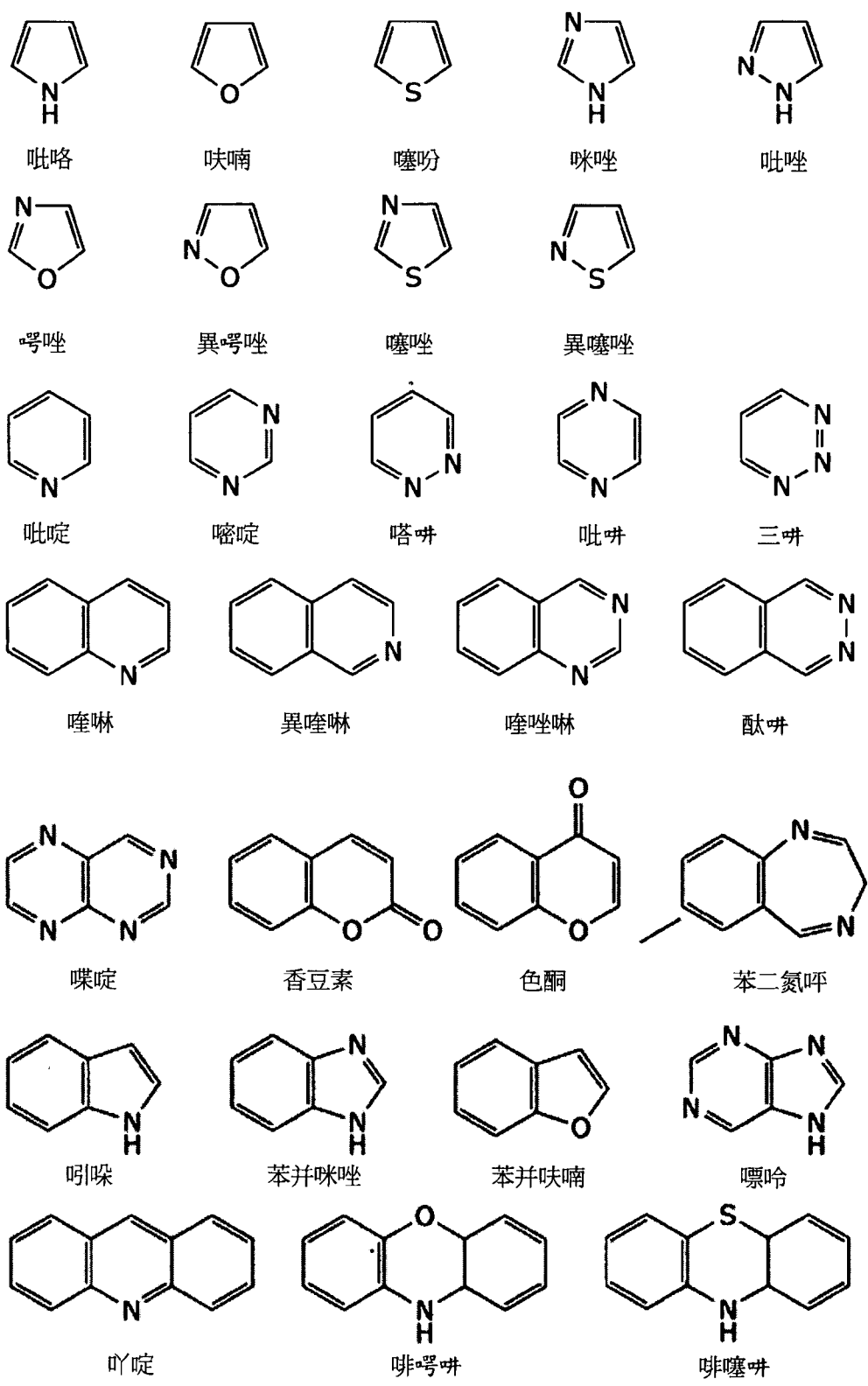
基、鄰甲氧基苯基、間甲氧基苯基、對甲氧基苯基、鄰乙氧基苯基、間乙氧基苯基、對乙氧基苯基、對(正丙氧基)苯基、對(異丙氧基)苯基、對(正丁氧基)苯基、對(異丁氧基)苯基、對(二級丁氧基)苯基、對(三級丁氧基)苯基、對(正戊氧基)苯基、對(異戊氧基)苯基、對(三級戊氧基)苯基、對氯苯基、對溴苯基、對氟苯基、2,4-二氯苯基、2,4-二溴苯基、2,4-二氟苯基、2,4,6-二氯苯基、2,4,6-三溴苯基、2,4,6-三氟苯基、五氯苯基、五溴苯基、五氟苯基、對聯苯基(parabiphenylyl)等。該等中最佳為苯基。

【0066】又，作為芳香族基，可使用經取代或未經取代之萘基。具體言之，可列舉萘基、2-甲基-1-萘基、3-甲基-1-萘基、4-甲基-1-萘基、5-甲基-1-萘基、6-甲基-1-萘基、7-甲基-1-萘基、8-甲基-1-萘基、1-甲基-2-萘基、3-甲基-2-萘基、4-甲基-2-萘基、5-甲基-2-萘基、6-甲基-2-萘基、7-甲基-2-萘基、8-甲基-2-萘基等。

【0067】其他，以芳香族基而言，亦可使用聯苯基、三苯甲基、苯乙烯基、二苯乙烯基、苯乙炔基、萘基、芴基(fluorenyl)、蒽基、菲基等。又，以含有雜原子之芳基而言，並無特別限定，不過具體言之，可列舉將下述化合物予以官能基化之物。



【0068】又，取代基 R^{12} 亦可含有 2 價的連結基 L，且經由連結基 L 而鍵結於式(A)之芳香族醯亞胺骨架。在此，L 可任意選擇，例如可使用伸烷基、伸烯基(alkenylene)、伸炔基、乙烯鍵、乙炔鍵、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、醯亞胺鍵、醯胺鍵、偶氮鍵或硫(sulfido)鍵等。



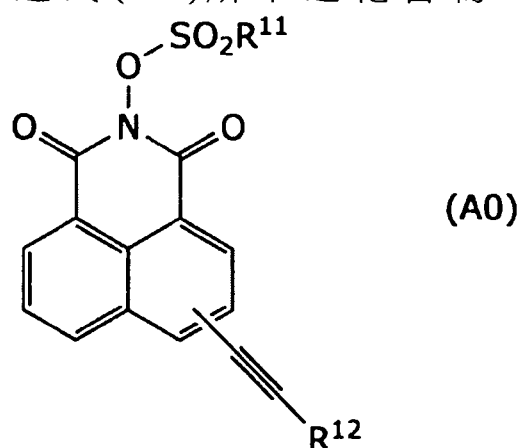
【0069】以上述伸烷基而言，並無特別限定，具體言之，可列舉亞甲基、亞甲氧基亞甲基、氟亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基等。

【0070】以伸烯基而言，並無特別限定，具體言之，可列舉伸乙烯基、1-甲基伸乙烯基、伸丙烯基、1-伸丁烯基、2-伸丁烯基、1-伸戊烯基、2-伸戊烯基等。

【0071】以伸炔基而言，並無特別限定，具體言之，可列舉伸乙炔基、伸丙炔基、伸丁炔基等。

【0072】又，連結基 L 亦可含有氧原子或硫原子等雜原子，又亦可被鹵素原子所取代。

【0073】該式(A)所示芳香族醯亞胺化合物中，特佳為 L 為乙炔鍵之下述式(A0)所示之化合物。

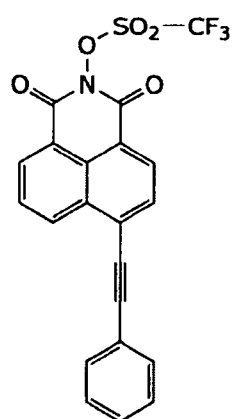


(式中， R^{11} 及 R^{12} 係如前述)。

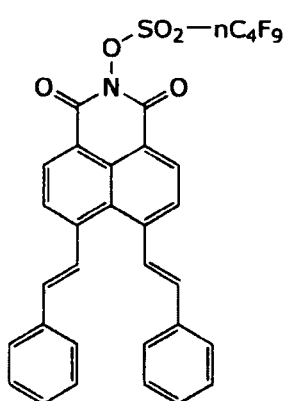
【0074】在使用於本發明之光酸產生劑中，式(A0)所示之芳香族醯亞胺化合物，相對於 g 線(435nm)及 h 線(405nm)，亦可作為高感度且高效率的酸產生劑作用，可使用作為對通用有機溶劑的溶解性亦良好的化合物。

【0075】上述式(A0)所示之化合物中， R^{12} 為苯基、萘基、蒽基、氟苯基、甲基苯基、甲氧苯基、苯氧苯基、吡啶基、噻吩基等，由合成之觀點來看為較佳之物。其中特佳的結構，可列舉以上述式(A0)之 R^{12} 被苯基所取代之物。

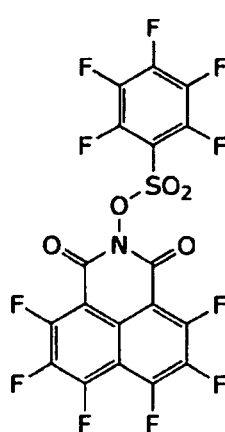
【0076】此種化合物中，較佳之物可列舉下述之物。



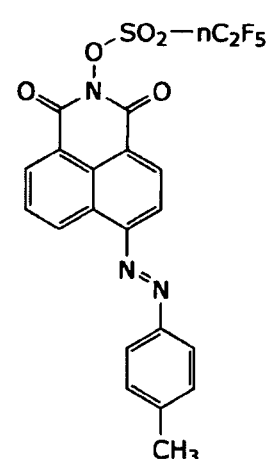
(A-1)



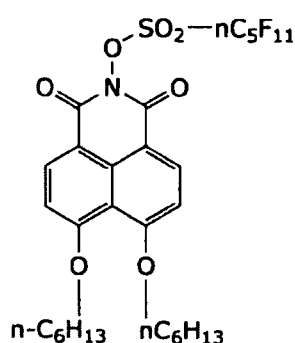
(A-2)



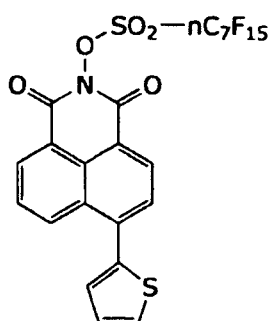
(A-3)



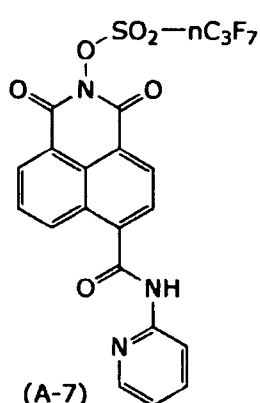
(A-4)



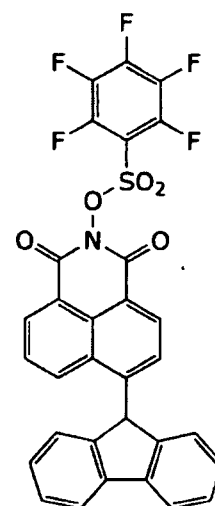
(A-5)



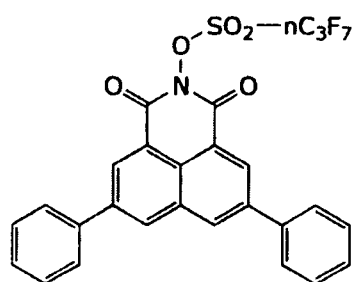
(A-6)



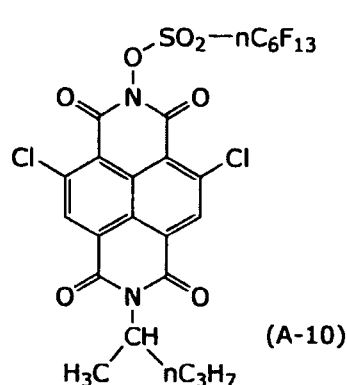
(A-7)



(A-8)



(A-9)



(A-10)

【0077】又，該等芳香族醯亞胺化合物可單獨或混合使用。芳香族醯亞胺化合物，可藉由使圖案形狀堅固，或增強顯影對比，來改良解析度。使用於本發明之芳香族醯亞胺化合物係在照射放射線時加以分解而釋出酸的光酸產生劑，其中該酸係將組成物予以光硬化的活性物

質。以使用本發明之組成物形成硬化膜之情形所使用的放射線而言，可列舉可見光、紫外線、紅外線、X 射線、電子束、 α 線或 γ 線等，並無特別限定。但是，紫外光，尤其是 g 線(波長 436nm)或 h 線(波長 405nm)可適當使用。另一方面，使用於本發明的芳香族醯亞胺化合物，較佳為在 400 至 440nm 之波長區域中吸光係數高者。具體言之，在測定紫外可見吸收光譜之情形，更佳為在 400 至 440nm 的任一波長中之吸光係數較 365nm 中之吸光係數更高之物。此外，此處紫外可見吸收光譜係使用二氯甲烷作為溶劑進行測定。測定裝置並無特別限定，不過可使用例如 Varian Cary 4000 型紫外・可見分光光度計(Agilent 科技公司製)來測定。

【0078】此外，可依照需要組合芳香族醯亞胺化合物以外之光酸產生劑使用。

【0079】芳香族醯亞胺化合物之添加量，因其化合物分解而產生之活性物質種類、產生量、所要求之感度・曝光部及未曝光部之溶解對比，而最適量為不同，不過對 100 重量份的聚矽氧烷，較佳為 0.001 至 10 重量份，更佳為 0.01 至 5 重量份。添加量較 0.001 重量份少時，因曝光部與未曝光部之溶解對比過低，會有不具添加效果之情形。一方面，芳香族醯亞胺化合物之添加量較 10 重量份多的情形，在所形成之被膜產生龜裂，或因芳香族醯亞胺化合物分解所致的著色變得顯著，故會有被膜之無色透明性降低之情形。又，添加量增多時因熱分解，造成硬化物之電絕緣性劣化或氣體釋出之原因，會有後

步驟成為問題之情形。再者，會有被膜之相對於將單乙醇胺等製成主劑般之光阻剝離液的耐受度降低之情形。

(III)溶劑

【0080】本發明之負型感光性矽氧烷組成物係含有溶劑而成。該溶劑，只要是將前述聚矽氧烷、芳香族鹽亞胺化合物及可依照需要添加的添加劑予以均勻地溶解或分散之物則無特別限定。以可使用於本發明之溶劑之例而言，可列舉乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丙基醚、乙二醇單丁基醚等乙二醇單烷基醚類；二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丙醚、二乙二醇二丁醚等二乙二醇二烷基醚類；甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯等乙二醇烷基醚乙酸酯類；丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單丙基醚乙酸酯等丙二醇烷基醚乙酸酯類；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴類；甲乙酮、丙酮、甲基戊基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮類；乙醇、丙醇、丁醇、己醇、環己醇、乙二醇、甘油等醇類；乳酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯等酯類； γ -丁內酯等環狀酯類等。該等中，由取得容易性、處理容易性及聚合物之溶解性等觀點觀之，較佳為使用丙二醇烷基醚乙酸酯類或酯類。此等溶劑，係各自單獨使用或組合二種以上使用，其使用量因塗布方法或塗布後膜厚之要求而不同。

【0081】負型感光性矽氧烷組成物之溶劑含有率，因應塗布組成物之方法等而可任意地調整。例如，藉由噴

灑塗布而塗布組成物之情形，亦可使負型感光性矽氧烷組成物中溶劑之比例設為 90 重量%以上。又，在大型基板之塗布所使用的縫隙塗布，通常為 60 重量%以上，較佳為 70 重量%以上。本發明之負型感光性矽氧烷組成物的特性，並非因溶劑之量而有大幅變化。

(IV) 添加劑

【0082】本發明之負型感光性矽氧烷組成物，可依照需要亦可含有其他添加劑。以此種添加劑而言，可列舉顯影液溶解促進劑、渣滓除去劑、密接增強劑、聚合抑制劑、消泡劑、界面活性劑或增感劑等。

【0083】顯影液溶解促進劑或渣滓除去劑係調整對所形成的被膜之顯影液的溶解性，又，係具有防止在顯影後於基板上使渣滓殘留的作用。作為此種添加劑，可使用冠醚。作為冠醚，具有最單純的結構之物，係通式 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ 所示者。在本發明中較佳之物係該等中， n 為 4 至 7 之物。冠醚構成環的原子總數為 x ，其中所含的氧原子數為 y ，稱為 x -冠- y -醚。在本發明中，較佳為 $x=12、15、18$ 或 21 、 $y=x/3$ 的冠醚，以及選自包含該等苯并縮合物及環己基縮合物之群組中之物。更佳的冠醚之具體例有 21-冠-7-醚、18-冠-6-醚、15-冠-5-醚、12-冠-4-醚、二苯并-21-冠-7-醚、二苯并-18-冠-6-醚、二苯并-15-冠-5-醚、二苯并-12-冠-4-醚、二環己基-21-冠-7-醚、二環己基-18-冠-6-醚、二環己基-15-冠-5-醚及二環己基-12-冠-4-醚。在本發明中，該等中最佳是選自 18-冠-6-醚、15-冠-5-醚中之物。對 100 重量份的聚矽氧烷，

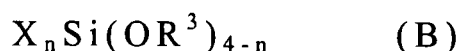
其添加量較佳為 0.05 至 15 重量份，更佳為 0.1 至 10 重量份。

【0084】密接增強劑，在使用本發明之負型感光性矽氧烷組成物形成硬化膜時，因燒成後施加的應力，而具有防止圖案剝離的效果。以密接增強劑而言，較佳為咪唑類或矽烷偶合劑等，在咪唑類中，較佳為 2-羥基苯并咪唑、2-羥乙基苯并咪唑、苯并咪唑、2-羥基咪唑、咪唑、2-氫硫基咪唑、2-胺基咪唑，特別好用為 2-羥基苯并咪唑、苯并咪唑、2-羥基咪唑、咪唑。

【0085】矽烷偶合劑可適當使用周知之物，可例示環氧基矽烷偶合劑、胺基矽烷偶合劑、氫硫基矽烷偶合劑等，具體言之，較佳為 3-環氧丙氧丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧丙基三乙氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺乙基)-3-胺丙基三乙氧基矽烷、3-胺丙基三甲氧基矽烷、3-胺丙基三乙氧基矽烷、3-脲丙基三乙氧基矽烷、3-氯丙基三乙氧基矽烷、3-氫硫基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸丙基三乙氧基矽烷(3-isocyanatopropyltriethoxysilane)等。該等可單獨使用或組合複數種使用，相對於 100 重量份的聚矽氧烷，其添加量較佳為 0.05 至 15 重量份。

【0086】又，作為矽烷偶合劑亦可使用具有酸基的矽烷化合物、矽氧烷化合物等。以酸基而言，可列舉羧基、酸酐基、酚性羥基等。在包含羧基或酚性羥基般之一元酸基的情形，較佳為單一之含有矽之化合物具有複數個酸基。

【0087】以此種矽烷偶合劑的具體例而言，可列舉下述通式(B)所示之化合物：

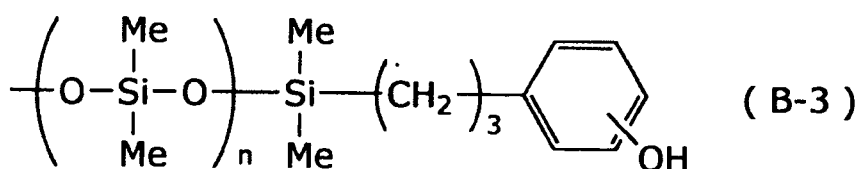
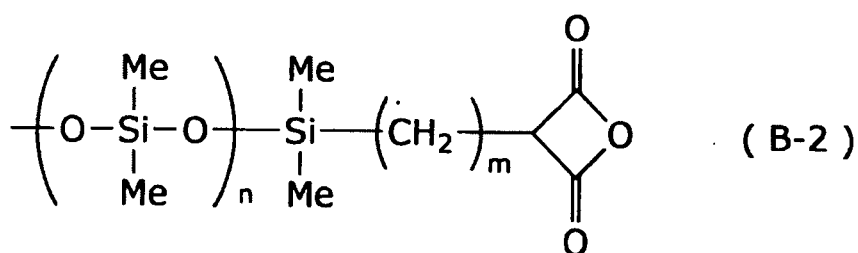
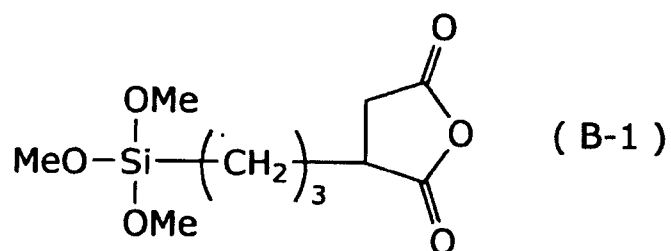


或者將該等作為聚合單位的聚合物。此時，可組合複數個 X 或 R^3 不同之聚合單位來使用。

【0088】式中，以 R^3 而言，可列舉烴基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基等烷基。通式(A)中， R^3 包含複數種，不過各自之 R^3 可為相同或相異。

【0089】以 X 而言，可列舉硫醇、磷、硼酸酯、羧基、酚、過氧化物、硝基、氰基、磺酸基及醇基等之具有酸基之物，以及將該等酸基以乙醯基、芳基、戊基、苄基、甲氧甲基、甲磺醯基(mesyl)、三甲苯基、三甲氧基矽烷基、三乙氧基矽烷基、三異丙基矽烷基或三苯甲基等所保護之物、酸酐基。

【0090】該等中， R^3 為甲基、X 為具有羧酸酐基之物，例如較佳為含有酸酐基之聚矽氧。更具體言之，較佳為以下述通式(B-1)所示之化合物(X-12-967C(商品名、信越化學工業股份有限公司製))或在聚矽氧等含有矽之聚合物末端或側鏈含有相當於該等結構的聚合物。又，在二甲基聚矽氧之末端部賦予硫醇、磷、硼酸酯、羧基、酚基、過氧化物、硝基、氰基及磺酸基等酸基的化合物亦佳。以此種化合物而言，可列舉下述通式(B-2)及(B-3)所示之化合物(X-22-2290AS 及 X-22-1821(均為商品名、信越化學工業股份有限公司製))。



【0091】在矽烷偶合劑含有聚矽氧結構之情形，分子量過大時，會有與組成物中所含的聚矽氧烷之互溶性缺乏，無法提高對顯影液之溶解性，在膜內殘留反應性基，並無法保持可耐受後步驟的藥液抗性等不良影響之可能性。因此，含有矽之化合物的重量平均分子量，較佳為 5000 以下，更佳為 4,000 以下。此外，相當於(B-1)的聚合物，較佳為重量平均分子量為 1,000 以下的比較小之物，不過在其他重複單位含有聚矽氧結構的聚合物之情形，較佳為重量平均分子量 1,000 以上。又，在使用具有酸基之矽烷化合物、矽氧烷化合物等作為矽烷偶合劑之情形，相對於 100 重量份的聚矽氧烷，其添加量較佳為 0.01 至 15 重量份。

【0092】以聚合抑制劑而言，可添加試硝酸靈(nitron)衍生物、氮氧化物(nitroxide)自由基衍生物，例如氫醌、甲氫醌、丁氫醌等之氫醌衍生物。該等可單獨或組合複數種使用，相對於 100 重量份的聚矽氧烷，其添加量較佳為 0.1 至 10 重量份。

【0093】以消泡劑而言，可列舉醇(C₁至₁₈)、油酸或硬脂酸等之高級脂肪酸；單月桂酸甘油酯等之高級脂肪酸酯、聚乙二醇(PEG)(Mn200至10,000)、聚丙二醇(PPG)(Mn200至10,000)等聚醚；二甲基聚矽氧油、烷基改性聚矽氧油、氟聚矽氧油等聚矽氧化合物；及在下述表示詳細內容之有機矽氧烷系界面活性劑。該等可單獨使用或組合複數種使用，相對於聚矽氧烷之合計 100 重量份，其添加量較佳為 0.1 至 3 重量份。

【0094】又，在本發明之負型感光性矽氧烷組成物可因應需要包含界面活性劑。界面活性劑，目的為提高塗布特性、顯影性等而添加。以在本發明可使用的界面活性劑而言，可列舉例如非離子系界面活性劑、陰離子系界面活性劑、兩性界面活性劑等。

【0095】以上述非離子系界面活性劑而言，可列舉例如聚氧乙烯烷基醚，例如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯十六基醚等聚氧乙烯烷基醚類；或聚氧乙烯脂肪酸二酯、聚氧脂肪酸單酯、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚合物、乙炔醇、乙炔二醇、乙炔醇之聚乙氧化物、乙炔二醇之聚乙氧化物等乙炔二醇衍生物；含有氟之界面活性劑，例如 Fluorad(商品名、住友 3M 股份有限

公司製)、Megafac(商品名、DIC 股份有限公司製)、Sulfron(商品名、旭玻璃股份有限公司製)、或有機矽氧烷界面活性劑,例如 KP341(商品名、信越化學工業股份有限公司製)等。以該乙炔二醇而言,可列舉 3-甲基-1-丁炔-3-醇、3-甲基-1-庚炔-3-醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇等。

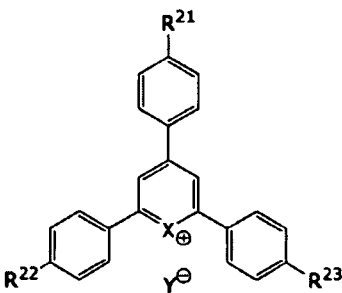
【0096】又,以陰離子系界面活性劑而言,可列舉烷基二苯基醚二磺酸之銨鹽或有機胺鹽、烷基二苯基醚磺酸之銨鹽或有機胺鹽、烷基苯磺酸之銨鹽或有機胺鹽、聚氧乙烯烷基醚硫酸之銨鹽或有機胺鹽、烷基硫酸之銨鹽或有機胺鹽等。

【0097】再者,以兩性界面活性劑而言,可列舉 2-烷基-N-羧甲基-N-羥乙基咪唑鎧甜菜鹼、月桂酸醯胺丙基羥基磺甜菜鹼等。

【0098】該等界面活性劑可單獨使用,或混合二種以上使用,相對於本發明之負型感光性矽氧烷組成物,其調配量通常為 50 至 2,000ppm,較佳為 100 至 1,000ppm。

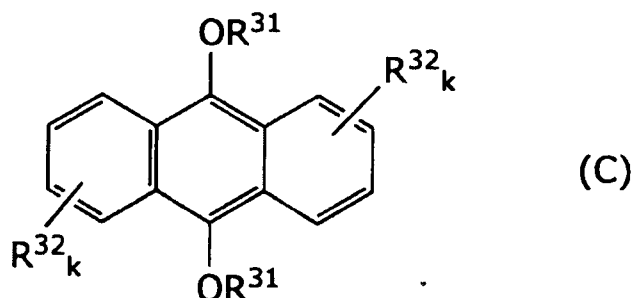
【0099】又,在本發明之負型感光性矽氧烷組成物,可因應需要添加增感劑。以在本發明之負型感光性矽氧烷組成物可較佳使用的增感劑而言,可列舉香豆素、香豆素酮及該等衍生物、硫基吡喃鎧鹽(thiopyrylium salt)、乙醯苯類等,具體言之,可列舉對雙(鄰甲基苯乙炔基)苯、7-二甲基胺基-4-甲基喹啉酮-2,7-胺基-4-甲基

香豆素、4,6-二甲基-7-乙基胺基香豆素、2-(對二甲胺基苯乙烯基)-吡啶基甲基碘化物、7-二乙胺基香豆素、7-二乙胺基-4-甲基香豆素、2,3,5,6-1H,4H-四氫-8-甲基喹啉并-<9,9a,1-gh>香豆素、7-二乙胺基-4-三氟甲基香豆素、7-二甲胺基-4-三氟甲基香豆素、7-胺基-4-三氟甲基香豆素、2,3,5,6-1H,4H-四氫喹啉并-<9,9a,1-gh>香豆素、7-乙胺基-6-甲基-4-三氟甲基香豆素、7-乙胺基-4-三氟甲基香豆素、2,3,5,6-1H,4H-四氫-9-碳乙氧基喹啉并-<9,9a,1-gh>香豆素、3-(2'-N-甲基苯并咪唑基)-7-N,N-二乙胺基香豆素、N-甲基-4-三氟甲基-N-六氫吡啶基-<3,2-g>香豆素、2-(對二甲胺基苯乙烯基)-苯并噻唑基乙基碘化物、3-(2'-苯并咪唑基)-7-N,N-二乙胺基香豆素、3-(2'-苯并噻唑基)-7-N,N-二乙胺基香豆素、以及下述化學式所示之吡喃鎨鹽及硫基吡喃鎨鹽等增感色素。藉由添加增感色素，而使用了高壓汞燈(360 至 430nm)等廉價光源的圖案化爲可行。相對於 100 重量份的聚矽氧烷，其添加量較佳爲 0.05 至 15 重量份，更佳爲 0.1 至 10 重量份。



X	R ₁	R ₂	R ₃	Y
S	OC ₄ H ₉	H	H	BF ₄
S	OC ₄ H ₉	OCH ₃	OCH ₃	BF ₄
S	H	OCH ₃	OCH ₃	BF ₄
S	N(CH ₃) ₂	H	H	ClO ₂
O	OC ₄ H ₉	H	H	SbF ₆

【0100】又，作為增感劑亦可使用含有蒽骨架之化合物。具體言之，可列舉下述通式(C)所示之化合物。



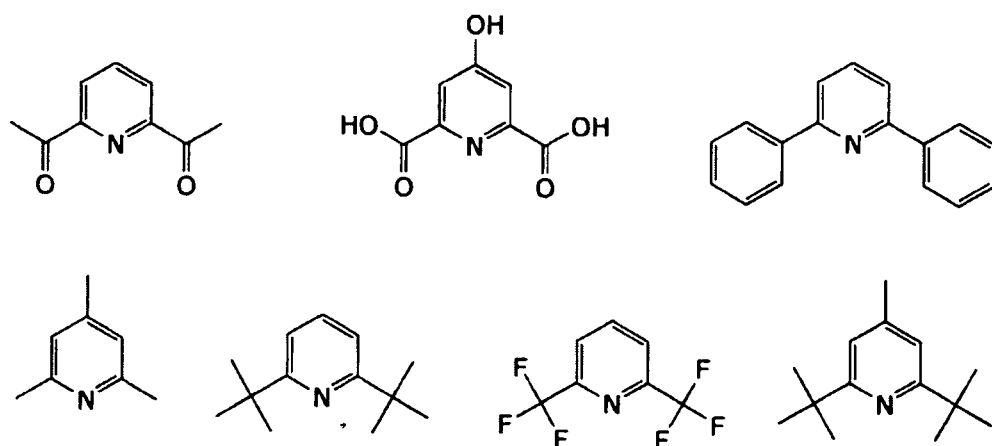
式中， R^{31} 係各自獨立地表示選自包含烷基、芳烷基、烯丙基、羥烷基、烷氧基烷基、環氧丙基及鹵素化烷基之群組中的取代基；

R^{32} 係各自獨立地表示選自包含氫原子、烷基、烷氧基、鹵素原子、硝基、磺酸基、羥基、胺基及碳烷氧基之群組中的取代基；

k 係各自獨立地選自 0、1 至 4 的整數。

【0101】具有此種蒽骨架之增感劑，亦揭示於專利文獻 5 或 6 等。在使用具有此種蒽骨架之增感劑的情形，相對於 100 重量份的聚矽氧烷，其添加量較佳為 0.01 至 5 重量份。

【0102】又，在本發明之負型感光性矽氧烷組成物，可因應需要添加穩定劑。以穩定劑而言，雖可從一般所使用之物任意選擇使用，不過在本發明之組成物中，因芳香族胺穩定化的效果高故佳。此種芳香族胺中，較佳為吡啶衍生物，特佳為在 2 號位置及 6 號位置具有體積比較膨大的取代基。具體言之，可列舉下述之物。



硬化膜的形成方法

【0103】本發明之硬化膜之形成方法係包含將該負型聚矽氧烷感光性組成物塗布於基板表面，使其加熱硬化而成者。硬化膜的形成方法若依照步驟順序說明者，係如下述。

(1)塗布步驟

【0104】首先，將前述負型感光性聚矽氧烷組成物塗布於基板。本發明中的感光性聚矽氧烷組成物之塗膜形成，作為感光性組成物之塗布方法可以先前周知的任意方法來進行。具體言之，可從浸漬塗布、輥塗布、棒塗布、毛刷塗布(*brush coating*)、噴灑塗布、刮刀塗布、流動塗布、旋轉塗布、及縫隙塗布等任意地選擇。又以塗布組成物的基材而言，可使用矽基板、玻璃基板、樹脂薄膜等適當的基材。在該等基材，亦可依照需要形成各種半導體元件等。在基材為薄膜之情形，亦可利用凹版印刷塗布。亦可依照所期望在塗膜後另行設置乾燥步驟。又，可依照需要重複一次或兩次以上塗布步驟，將所形成的塗膜膜厚作成所期望之物。

(2)預烘烤步驟

【0105】藉由塗布負型感光性矽氧烷組成物，而形成塗膜後，因將該塗膜乾燥，且減少塗膜中之溶劑殘存量，故較佳為將該塗膜予以預烘烤(前加熱處理)。預烘烤步驟，一般在 50 至 150℃，較佳為在 90 至 120℃ 之溫度，於熱板之情形實施 10 至 300 秒鐘，較佳為 30 至 120 秒鐘，在潔淨烤爐之情形，可實施 1 至 30 分鐘。

(3)曝光步驟

【0106】在形成塗膜後，在其塗膜表面進行光照射。使用於光照射的光源，係可使用在圖案形成方法中先前所使用的任意之物。以此種光源而言，可列舉高壓汞燈、低壓汞燈、金屬鹵素、氙等燈或雷射二極體、LED 等。以照射光而言，通常可使用 g 線、h 線、i 線等紫外線。除了半導體般的超微細加工，在數 μm 至數十 μm 之圖案化，使用 360 至 430nm 之光(高壓汞燈)為一般。其中，在液晶顯示裝置之情形，多為使用 430nm 之光。在此種情形，若將增感色素組合於本發明之負型感光性矽氧烷組成物，則有利之處係如上述。照射光之能量，雖依光源或塗膜之膜厚而定，不過一般為 10 至 2000mJ/cm²，較佳為 20 至 1000mJ/cm²。照射光能量低於 10mJ/cm² 時，會無法獲得充分的解析度，相反地，高於 2000mJ/cm² 時，則曝光過多，會有招致暈光作用發生之情形。

【0107】為了使光照射成圖案狀，可使用一般的光罩。此種光罩可自周知之物任意地選擇。照射時之環境，

並無特別限定，不過一般設成周圍環境(大氣中)或氮氣環境較佳。又，在基板表面全面形成膜之情形，則亦可在基板表面全面進行光照射。在本發明中，圖案膜亦包含在此種基板表面全面形成膜的情形。

(4)曝光後加熱步驟

【0108】曝光後，因於曝光處產生的反應引發劑，而促進膜內聚合物間反應，故可依照需要進行曝光後加熱(曝光後烘烤(Post Exposure Baking))。該加熱處理並非用以使塗膜完全地硬化而進行，係進行至在顯影後僅使所期望之圖案殘留於基板上，並使其以外的部分以顯影除去。

【0109】在曝光後進行加熱之情形，可使用熱板、烤爐、或加熱爐(furnace)等。由於因光照射而產生的曝光區域之酸擴散至未曝光區域並不佳，故不應使加熱溫度過度地高。由此種觀點觀之，以曝光後的加熱溫度之範圍而言，較佳為 40℃ 至 150℃，更佳為 60℃ 至 120℃。為了控制組成物之硬化速度，可依照需要，適用階段性加熱。又，加熱時之環境並無特別限定，不過目的在控制組成物之硬化速度，可選自氮等之惰性氣體中、真空下、減壓下、氧氣中等。又，為了更高度地維持晶圓面內溫度歷程(temperature history)的均勻性，加熱時間較佳為一定以上，又為了抑制已產生的酸之擴散，則較佳為不過度地長者。由此種觀點可知，加熱時間較佳為 20 秒至 500 秒，更佳為 40 秒至 300 秒。

(5)顯影步驟

【0110】曝光後，可依照需要進行曝光後加熱，其後將塗膜予以顯影處理。以顯影時所使用的顯影液而言，可使用的顯影液係先前周知感光性矽氧烷組成物之顯影所使用的任意的顯影液。在本發明中，爲了特定聚矽氧烷之溶解速度，則使用 TMAH 水溶液，不過形成硬化膜時使用之顯影液並非限定於此。以較佳顯影液而言，可列舉氫氧化四烷基銨、膽鹼、鹼金屬氫氧化物、鹼金屬偏矽酸鹽(水合物)、鹼金屬磷酸鹽(水合物)、氨水、烷基胺、烷醇胺、雜環式胺等之爲鹼性化合物之水溶液的鹼顯影液，特佳的鹼顯影液係氫氧化四甲銨水溶液。該等鹼顯影液亦可因應需要，進一步含有甲醇、乙醇等水溶性有機溶劑、或者界面活性劑。顯影方法亦可自先前周知的方法任意地選擇。具體言之，可列舉對顯影液之浸漬(dipping)、浸置式(puddle)、沖洗、縫隙、壓蓋塗布、噴灑等方法。藉由該顯影，而可獲得圖案，在以顯影液進行顯影後，較佳爲進行水洗。

(6)加熱步驟

【0111】顯影後，藉由加熱將所得圖案膜予以硬化。在使用於加熱步驟的加熱裝置，可使用與使用於前述曝光後加熱之物相同之物。以在該加熱步驟中之加熱溫度而言，只要是進行塗膜之硬化的溫度，則並無特別限定，通常爲 150 至 400℃，較佳爲 200 至 350℃。在小於 150℃ 時，有殘存未反應之矽醇基之情形。若殘存矽醇基時，則硬化膜藥物抗性呈現不充分，會使硬化膜之介電率增

高。由此種觀點觀之，加熱溫度較佳為 150°C 以上。又，加熱時間並無特別限定，一般設為 10 分鐘至 24 小時，較佳為 30 分鐘至 3 小時。此外，該加熱時間係圖案膜之溫度達到所期望之加熱溫度之後之時間。通常，自加熱前溫度使圖案膜達到所期望之溫度之前，需要數分鐘至數小時。

【0112】如此所得之硬化膜，可達成優異的抗熱性、透明性、相對介電常數等。例如抗熱性為 400°C 以上，又效果膜之透光率為 95% 以上，相對介電常數亦為 4 以下，較佳為達成 3.3 以下。因此，具有在先前所使用的丙烯酸系材料所無的透光率、相對介電常數特性，作為平板面板顯示器 (FPD) 等，如前述般的各種元件之平坦化膜、低溫聚矽用層間絕緣膜或者 IC 晶片用緩衝塗布膜、透明保護膜等，在多方面可適當地利用。

【0113】以下列舉實施例、比較例，進一步具體說明本發明，惟本發明並非受該等實施例、比較例任何限定。
<合成例>

【0114】首先，本發明所使用的聚矽氧烷合成例係如下述所示。此外，在測定時，使用下述裝置及條件。

【0115】凝膠滲透層析術係使用 HLC-8220GPC 型高速 GPC 系統 (商品名、東曹股份有限公司製) 及 2 支 Super Multipore HZ-N 型 GPC 管柱 (商品名、東曹股份有限公司製) 進行測定。測定係將單分散聚苯乙烯作為標準試料，將四氫呋喃作為展開溶劑，在流量 0.6 毫升/分、管柱溫度 40°C 之分析條件下進行。

【0116】組成物之塗布係使用旋轉塗布機 MS-A100 型(商品名、Mikasa 股份有限公司製)，所形成的被膜厚度係使用膜厚計 VM-1200 型(商品名、Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd 製)測定。

<合成例 Ia-1>

【0117】在具備攪拌機、溫度計、冷卻管的燒瓶中，混合 36.5g 之 25 重量 %TMAH 水溶液、800ml 的異丙醇(以下稱為 IPA)及 2.0g 的水，調製反應溶劑，並維持在 10℃。又，調製 39.7g 的苯基三甲氧基矽烷、34.1g 的甲基三甲氧基矽烷、7.6g 的四甲氧基矽烷之混合溶液。於 10℃ 使用滴下漏斗將該混合溶液滴下至反應溶劑中，一面維持在 10℃，一面攪拌 2 小時後，添加 10%HCl 水溶液予以中和。在反應液中添加 400ml 的甲苯及 100ml 的水，予以振盪後，分離成 2 層。藉由將所得的有機層在減壓下濃縮而去除溶劑，並添加調整 PGMEA，以使濃縮物中固體成分濃度成為 40 重量 %後，調整含有聚矽氧烷(Ia-1)的溶液。所得的聚矽氧烷(Ia-1)之平均分子量(聚苯乙烯換算)為 2,700。將所得的聚矽氧烷溶液塗布於矽晶圓，以前述條件測定對 5%TMAH 水溶液之溶解速度後，其為 490Å/秒。

<合成例 Ia-2>

【0118】除了將反應時間變更為 4 小時以外，係使用與上述相同之方法，獲得矽氧烷聚合物(1a-2)。所得的聚矽氧烷(Ia-2)之平均分子量(聚苯乙烯換算)為 3,600。將所得的聚矽氧烷溶液塗布於矽晶圓，再以前述

條件測定對 5%TMAH 水溶液之溶解速度後，其為 180Å/秒。

<合成例 Ia-3>

【0119】除了將反應時間變更爲 6 小時以外，係使用與上述相同之方法，獲得矽氧烷聚合物(1a-3)。所得的聚矽氧烷(1a-3)之平均重量分子量(聚苯乙烯換算)爲 4,900。將所得的聚矽氧烷溶液塗布於矽晶圓，再以前述條件測定對 5%TMAH 水溶液之溶解速度後，其為 70Å/秒。

<合成例 Ib-1>

【0120】在具備攪拌機、溫度計、冷卻管的燒瓶中，混合 54.7g 之 25 重量%TMAH 水溶液、800ml 之 IPA 及 2.0g 的水，調製反應溶劑，並維持在 10℃。又，調整 39.7g 的苯基三甲氧基矽烷、34.1g 的甲基三甲氧基矽烷、7.6g 的四甲氧基矽烷之混合溶液。於 0 至 3℃ 使用滴下漏斗將該混合溶液滴下至反應溶劑中，在一面維持於 5℃ 以下，一面攪拌 2 小時後，添加 10%HCl 水溶液予以中和。在反應液中添加 400ml 的甲苯及 100ml 的水，經振盪後，分離成 2 層。藉由將所得的有機層在減壓下濃縮，而去除溶劑，再添加調整 PGMEA，以使濃縮物中固體成分濃度成爲 40 重量%後，調整含有聚矽氧烷(Ib-1)的溶液。所得的聚矽氧烷(Ib-1)之平均重量分子量(聚苯乙烯換算)爲 1,720。將所得之聚矽氧烷溶液塗布於矽晶圓，以前述條件測定對 2.38%TMAH 水溶液之溶解速度後，其為 4,830Å/秒。

<合成例 Ib-2>

【0121】除了將反應時間變更爲 6 小時以外，係使用與上述相同之方法，獲得矽氧烷聚合物(1b-2)。所得的聚矽氧烷(1b-2)之平均重量分子量(聚苯乙烯換算)爲 2,150。將所得之聚矽氧烷溶液塗布於矽晶圓，以前述條件測定對 2.38%TMAH 水溶液之溶解速度後，其爲 720Å/秒。

<實施例 1>

【0122】將聚矽氧烷(Ia-1)與聚矽氧烷(1b-1)，以混合比(30 重量%):(70 重量%)的比例混合。該聚矽氧烷混合物之預烘烤後對 2.38%TMAH 水溶液之溶解速度爲 2010Å/秒。調製該聚矽氧烷混合物使其成爲 35%的 PGMEA 溶液，並添加相對於聚矽氧烷爲 1.0 重量%之以該式(A-1)所示之光酸產生劑。又添加相對於聚矽氧烷爲 0.3 重量%之作爲界面活性劑之 KF-53(商品名、信越化學工業股份有限公司製)，獲得負型感光性矽氧烷組成物。

【0123】將該感光性矽氧烷組成物，以旋轉塗布塗布於矽晶圓上，塗布後在熱板上於 100℃ 進行 90 秒鐘預烘烤，調整成爲 2μm 膜厚。預烘烤後，使用 FX-604 型步進機(商品名，Nikon 股份有限公司製、NA=0.1)之 g、h 線曝光機，以 20mJ/cm² 曝光，將曝光後再加熱在熱板上於 100℃ 進行 90 秒烘烤，以 2.38%TMAH 水溶液進行 40 秒的靜置顯影、30 秒的使用水洗。其結果可獲得 5μm 之線與間隙(L/S)圖案及接觸孔(C/H)圖案。可確認在圖案上無殘渣等缺陷。

【0124】在圖案形成後，於 250℃ 進行燒成硬化，以光學顯微鏡觀察硬化後之圖案後，其保持著 5 μ m 之圖案。

【0125】又，就由該組成物所得之圖案，進行介電率測定。測定係使用 495 型汞探針 Cv 測定裝置(Solid State Measurement 公司製)。具體言之，係以汞探針法，以測定頻率 100KHz 實施 C-V 測定，並以所得的飽和電容來計算相對介電常數。在介電率測定中之測定試樣係以下述方式調製。以旋轉塗布將感光性矽氧烷組成物塗布於矽晶圓上，塗布後在熱板上於 100℃ 進行 90 秒鐘的預烘烤，並調整成 0.5 μ m 之膜厚。其後，使用 FX-604 型步進機(商品名、Nikon 股份有限公司製、NA=0.1)之 g、h 線曝光機，以在圖案形成時照射的曝光量(在實施例 1 情形為 20mJ/cm²)進行全面曝光後，將曝光後再加熱在熱板上於 100℃ 進行 90 秒鐘的烘烤，並浸漬於 2.38%TMAH 水溶液中 30 秒，進行以純水之水洗後，在 250℃ 進行 1 小時的燒成硬化。所得的硬化物之相對介電常數為 2.9。

<實施例 2>

【0126】除了將聚矽氧烷(Ia-1)與聚矽氧烷(Ib-1)之混合比變更為(10 重量%)：(90 重量%)以外，係與實施例 1 同樣地，獲得負型感光性矽氧烷組成物。該聚矽氧烷混合物之預烘烤後對 2.38%TMAH 水溶液之溶解速度為 4330Å/秒。

【0127】除了使用該組成物，將曝光量變更為 50mJ/cm² 以外，係與實施例 1 相同，進行圖案形成及燒成硬化。經觀察所得之圖案後，其保持著 5 μ m 之圖案。

但是，相較於實施例 1，以實用上無問題的等級使圖案稜線部帶圓形。

<實施例 3>

【0128】除了將聚矽氧烷(Ia-1)與聚矽氧烷(Ib-1)之混合比變更爲(60 重量%)：(40 重量%)以外，係與實施例 1 同樣地進行，獲得負型感光性矽氧烷組成物。該聚矽氧烷混合物之預烘烤後對 2.38%TMAH 水溶液的溶解速度爲 750Å/秒。

【0129】藉由使用該組成物，並將顯影時間變更爲 150 秒、燒成硬化變更爲 350℃，而獲得圖案。其結果，保持著無殘渣的 5μm 圖案。

<實施例 4>

【0130】除了使用聚矽氧烷(1b-2)來替代聚矽氧烷(Ib-1)，並將混合比變更爲(Ia-1)：(Ib-2)(10 重量%)：(90 重量%)以外，係與實施例 1 同樣地進行，獲得負型感光性矽氧烷組成物。該聚矽氧烷混合物之預烘烤後對 2.38%TMAH 水溶液的溶解速度爲 620Å/秒。

【0131】除了使用該組成物將顯影時間變更爲 150 秒鐘以外，係與實施例 1 相同，進行圖案形成及燒成硬化。觀察所得之圖案後，其保持著 5μm 之圖案。但是，相較於實施例 1，以實用上無問題的等級使圖案稜線部帶圓形。

<實施例 5>

【0132】除了使用聚矽氧烷(1a-2)來替代聚矽氧烷(Ia-1)，並將混合比變更爲(Ia-2)：(Ib-1)=(25 重量%)：(75

重量%)以外，係與實施例 1 同樣地進行，獲得負型感光性矽氧烷組成物。該聚矽氧烷混合物之預烘烤後對 2.38%TMAH 水溶液的溶解速度為 2105Å/秒。

【0133】使用該組成物，與實施例 1 相同，進行圖案形成及燒成硬化。觀察所得之圖案後，其保持著無殘渣的 5μm 圖案。

<實施例 6>

【0134】除了使用聚矽氧烷(1a-3)來替代聚矽氧烷(1a-1)，並將混合比變更爲(1a-3):(1b-1)=(15 重量%):(85 重量%)以外，係與實施例 1 同樣地進行，獲得負型感光性矽氧烷組成物。該聚矽氧烷混合物之預烘烤後對 2.38%TMAH 水溶液之溶解速度為 2175Å/秒。

【0135】使用該組成物，與實施例 1 相同，進行圖案形成及燒成硬化。觀察所得之圖案後，其保持著無殘渣的 5μm 之圖案。

<實施例 7>

【0136】除了將酸產生劑 A-1 變更爲酸產生劑 A-4 以外，係與實施例 1 同樣地進行，獲得負型感光性矽氧烷組成物。

【0137】使用該組成物，在實施例 1 進行圖案形成及燒成硬化。經觀察所得之圖案後，該組成物具有與實施例 1 之組成物同等的感度，又保持著 5μm 之圖案。此外，雖然爲些許，但可確認在燒成硬化中發生的膜損失持續減少。

<實施例 8>

【0138】除了將酸產生劑 A-1 變更爲酸產生劑 A-6 以外，係與實施例 1 同樣地進行，獲得負型感光性矽氧烷組成物。

【0139】除了使用該組成物，將曝光量變更爲 $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以外，係與實施例 1 相同，進行圖案形成及燒成硬化。經觀察所得之圖案後，其保持著 $5\mu\text{m}$ 之圖案。

<實施例 9>

【0140】相對於實施例 1 所記載的負型感光性矽氧烷化合物，添加相對於聚矽氧烷混合物總重量爲 0.1 重量% 之作爲穩定劑的 2,6-二-三級丁基-4-甲基吡啶(東京化成工業股份有限公司製)，獲得負型感光性矽氧烷組成物。

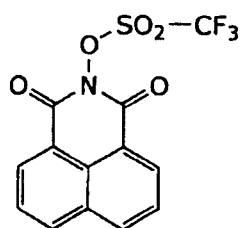
【0141】使用該組成物，在實施例 1 進行圖案形成及燒成硬化。經觀察所得之圖案後，該組成物具有與實施例 1 之組成物同等的感度，又保持著 $5\mu\text{m}$ 之圖案。進一步，吾人可知經評價該組成物於 40°C 之儲存穩定性後，相對於實施例 1 之組成物，可改良儲存穩定性。

<實施例 10>

【0142】除了僅將聚矽氧烷變更爲(Ib-2)以外，係與實施例 1 同樣地進行，獲得負型緩效性矽氧烷組成物。使用該組成物，在實施例 1 進行圖案形成及燒成硬化。經觀察所得之圖案後，該組成物具有與實施例 1 之組成物同等的感度，又，可獲得 $5\mu\text{m}$ 之線與間隙(L/S)圖案及接觸孔(C/H)圖案。

<比較例 1>

【0143】除了將酸產生劑 A-1 變更爲酸產生劑 A-X 以外，係與實施例 1 同樣地進行，獲得負型感光性矽氧烷組成物。此外，在實施例 1 及比較例 1 中，使用作爲酸產生劑的芳香族鹽亞胺化合物之二氯甲烷中紫外可見吸收光譜係如第 1 圖所示。酸產生劑 A-X 在波長 340nm 具有吸收波峰，不過有大部分不吸收波長 400nm 以上之光的特徵。



(A-X)

【0144】使用該組成物，並以與實施例 1 相同方法進行試驗後，將曝光後再加熱在熱板上於 100℃ 進行 90 秒烘烤，不過膜全部溶解在顯影液中，並無法獲得圖案。此係這是因爲光酸產生劑不吸收 g、h 線之光，故無曝光所致之酸之產生。

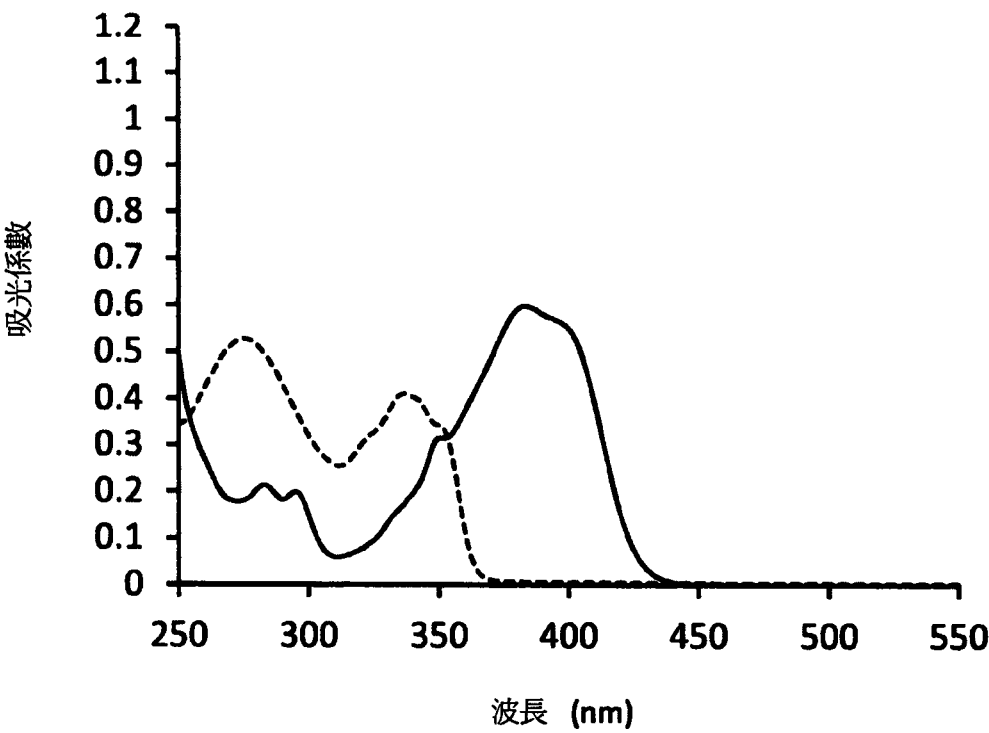
【0145】表 1

	聚矽氧烷混合物					曝光量 (mJ/cm ²)	顯影時間 (秒)	膜厚 (μm)	酸產生劑	備註
	聚矽氧烷 1	重量比 (%)	聚矽氧烷 2	重量比 (%)	對 TMAH 之 溶解性					
實施例 1	Ia-1	30	Ib-1	70	2010	20	40	2	A-1	
實施例 2	Ia-1	10	Ib-1	90	4330	50	40	2	A-1	
實施例 3	Ia-1	60	Ib-1	40	750	20	150	2	A-1	
實施例 4	Ia-1	10	Ib-2	90	620	20	150	2	A-1	
實施例 5	Ia-2	25	Ib-1	75	2105	20	40	2	A-1	
實施例 6	Ia-3	15	Ib-1	85	2175	20	40	2	A-1	
實施例 7	Ia-1	30	Ib-1	70	2010	20	40	2	A-4	
實施例 8	Ia-1	30	Ib-1	70	2010	40	40	2	A-6	
實施例 9	Ia-1	30	Ib-1	70	2010	20	40	2	A-1	添加穩定劑
實施例 10	-	-	Ib-2	100	720	20	40	2	A-1	
比較例 1	Ia-1	30	Ib-1	70	2010	20	40	2	A-X	

【符號說明】

無。

圖式



第 1 圖

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 1 圖。

【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】：

無。

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)

負型感光性矽氧烷組成物、硬化膜之製造方法及硬化膜

【技術領域】

【0001】本發明係關於負型感光性矽氧烷組成物。又，本發明係關於使用該負型感光性矽氧烷組成物之硬化膜之製造方法、由該負型感光性矽氧烷組成物所形成的硬化膜及具有該硬化膜的元件。

【先前技術】

【0002】近年來在顯示器、發光二極體、太陽電池等光學元件，有各式各樣的提案，其目的在提高光利用效率或節能。例如，已知有在液晶顯示器中，藉由將透明的平坦化膜在薄膜電晶體(以下稱為 TFT)元件上加以被覆形成，並在該平坦化膜上形成像素電極，而提高顯示裝置的開口率(numerical aperture)的方法(參照專利文獻 1)。就有機電場發光元件(以下有稱為「有機 EL 元件」)的構造而言，亦提出在形成於基板上的透明像素電極上蒸鍍形成發光層，並基於自基板側輸出發光的方式(底部發射)，採用在 TFT 元件之相反側輸出來自被覆形成於 TFT 元件上之平坦化膜上的透明畫素電極及其上之發光層的發光的方式(頂部發射)，藉此與液晶顯示器同樣地提升開口率的方法(參照專利文獻 2)。

【0003】又，伴隨顯示器之高解析化、大型化及高畫質化之需求增加，又，伴隨 3D 顯示等的嶄新的技術之導

發明摘要

※ 申請案號：103105399

※ 申請日：103/02/19

※IPC 分類：
G03F 7/075 (2006.01)
C08G 77/04 (2006.01)
C08K 5/3437 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

負型感光性矽氧烷組成物、硬化膜之製造方法及硬化膜

【中文】

本發明之課題係提供一種具有高感度與高殘膜率特性的感光性矽氧烷組成物，其係高解析度、高抗熱性、高透明性，不致提高交聯劑或矽氧烷化合物之分子量，而可抑制熱硬化中易於發生的熱下垂。

本發明之解決方法係一種負型感光性聚矽氧烷組成物，其特徵為包含(I)聚矽氧烷、(II)藉由照射放射線而釋出酸的芳香族醯亞胺化合物、以及(III)溶劑。

【英文】

無。

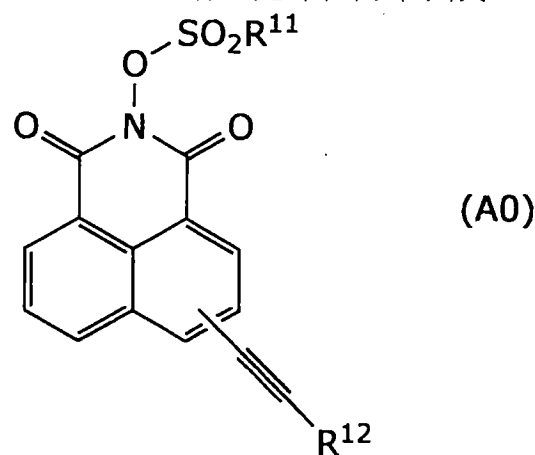
申請專利範圍

1. 一種負型感光性矽氧烷組成物，其特徵為包含聚矽氧烷、

以下述式(A0)表示之藉由照射放射線而釋出酸的芳香族鹽亞胺化合物、及

溶劑而成；且

包含相對於 100 重量份的聚矽氧烷而言為 0.001 至 10 重量份的該芳香族鹽亞胺化合物而成；



(式中， R^{11} 係碳數 1 至 7 之脂肪族基、碳數 6 至 18 之芳香族基或將該等的氫原子的一部分或全部以鹵素原子取代的基；

R^{12} 係各自獨立地為鹵素原子、碳數 1 至 10 之脂肪族基、碳數 6 至 18 之芳香族基，其中該脂肪族基及芳香族基可經取代或未經取代，又亦可含有雜原子)。

2. 如請求項 1 之負型感光性矽氧烷組成物，其中該聚矽氧烷係包含：

第一聚矽氧烷(Ia)，其中預烘烤後之膜對 5 重量% 氫氧化四甲銨水溶液為可溶，其溶解速度為 3,000 Å/秒以下；

聚矽氧烷 (Ib)，其中預烘烤後之膜對 2.38 重量 % 氫氧化四甲銨水溶液之溶解速度為 150Å/秒以上。

3. 如請求項 1 或 2 之負型感光性矽氧烷組成物，其中該芳香族醯亞胺化合物係 400 至 440nm 中任一波長之吸光係數較 365nm 之吸光係數更高者。
4. 如請求項 1 或 2 之負型感光性矽氧烷組成物，其進一步包含選自包含密接增強劑、聚合抑制劑、消泡劑、界面活性劑、矽烷偶合劑、穩定劑及光增感劑之群組中的添加劑而成。
5. 一種硬化膜之製造方法，其係包含於基板上塗布如請求項 1 至 4 中任一項之負型感光性矽氧烷組成物而形成塗膜，並將塗膜曝光、顯影而成者。
6. 如請求項 5 之硬化膜之製造方法，其不包含在顯影後用以使塗膜硬化的加熱步驟。
7. 一種硬化膜，其特徵為由如請求項 1 至 4 中任一項之負型感光性矽氧烷組成物所形成。
8. 如請求項 7 之硬化膜，其係元件形成用硬化膜。