



(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 I475325 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：100121229 (22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 17 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/075 (2006.01)** **C07D407/12 (2006.01)**  
**H01L21/027 (2006.01)** **H01L33/00 (2010.01)**

(30)優先權：2010/06/18 日本 2010-139535

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)  
 日本

(72)發明人：田上昭平 TAGAMI, SHOHEI (JP)；櫻井孝冬 SAKURAI, TAKATO (JP)；加藤英  
 人 KATO, HIDETO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：  
 US 2004/0186202A1 US 2005/0261390A1

審查人員：王宗偉

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 34 頁

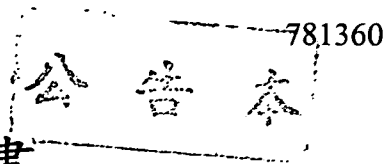
## (54)名稱

含矽伸苯基之光硬化性組成物、使用其之圖型形成方法及藉此方法所得之光半導體元件

## (57)摘要

本發明之課題為提供一種在廣域波長下可形成微細圖型，並且於圖型形成後可提供高透明且高耐光性之被膜之含矽伸苯基之光硬化性組成物，使用其之圖型形成方法及藉此方法所得之光半導體元件。

其解決手段為一種含有(A)特定之兩末端脂環式環氧改性矽伸苯基及(C)因照射波長 240~500nm 之光而產生酸之光酸產生劑的含矽伸苯基之光硬化性組成物；包含(i)將該組成物於基板上進行製膜之步驟、(ii)經由光罩以波長 240~500nm 之光進行曝光之步驟與因應必要在曝光後進行加熱之步驟及(iii)在顯像液中進行顯像之步驟與因應必要於顯像後在 120~300°C 之範圍之溫度下進行後硬化之步驟的圖型形成方法；藉由該方法形成圖型而得之光半導體元件。該組成物更亦可含有(B)特定之含環氧基之有機矽化合物。



# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100121229

G03F 7/075 (2006.01)

C07D 407/12 (2006.01)

※申請日：100年06月17日

※IPC分類：H01L 21/027 (2006.01)

H01L 33/00 (2010.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

含矽伸苯基之光硬化性組成物、使用其之圖型形成方法及藉此方法所得之光半導體元件

## 二、中文發明摘要：

本發明之課題為提供一種在廣域波長下可形成微細圖型，並且於圖型形成後可提供高透明且高耐光性之被膜之含矽伸苯基之光硬化性組成物，使用其之圖型形成方法及藉此方法所得之光半導體元件。

其解決手段為一種含有(A)特定之兩末端脂環式環氧改性矽伸苯基及(C)因照射波長240~500nm之光而產生酸之光酸產生劑的含矽伸苯基之光硬化性組成物；包含(i)將該組成物於基板上進行製膜之步驟、(ii)經由光罩以波長240~500nm之光進行曝光之步驟與因應必要在曝光後進行加熱之步驟及(iii)在顯像液中進行顯像之步驟與因應必要於顯像後在120~300℃之範圍之溫度下進行後硬化之步驟的圖型形成方法；藉由該方法形成圖型而得之光半導體元件。該組成物更亦可含有(B)特定之含環氧基之有機矽化合物。

三、英文發明摘要：

Summary

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含矽伸苯基之光硬化性組成物、使用其之圖型形成方法及藉此方法所得之光半導體元件者，特別係由其之透明性、耐光性、耐熱性，可有用於發光二極體（LED）等之發光元件；光二極體、光學感應器、CMOS影像感測器等之受光元件；光波導路等之光傳送裝置等為代表之光學裝置的含矽伸苯基之光硬化性組成物、使用其之圖型形成方法及藉此方法所得之光半導體元件。

### 【先前技術】

至今，LED、COMS 影像感測器等為代表之各種光學裝置主要係使用環氧樹脂作為密封保護材料。其中多數係使用具有高透明性與耐光性者之環氧改性聚矽氧樹脂，亦存在有對矽伸苯基骨格導入脂環式環氧基之類型（專利文獻 1）。但，此等並非係可在  $10\mu\text{m}$  程度下可進行微細加工之材料。近年來各種光學裝置中必須施行微細加工者眾多。進行此般微細加工時，至今使用以環氧樹脂系材料為代表之各種光阻材料，但此等之耐光性不充分，若在較弱之光之裝置中則無問題，但在使用較強之光之裝置中則有散發氣體、變色等之問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 日本特公平 8-32763 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

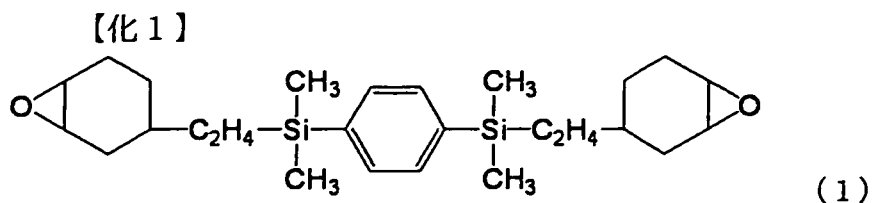
本發明係有鑑於上述情事所完成者，係以提供在廣域波長下可形成微細之圖型，並且於圖型形成後可提供高透明且高耐光性之被膜的含矽伸苯基之光硬化性組成物、使用其之圖型形成方法及藉此方法所得之光半導體元件為目的。

[用以解決課題之手段]

本發明者為了達成上述目的而重複精心探討之結果，發現含有特定之脂環式環氧改性矽伸苯基化合物之後述光硬化性組成物，可在廣域波長之光下曝光且可在不受到氧化性損傷之情況下容易地形成硬化物，又，藉由後述之圖型形成方法可形成微細之圖型，更且，藉由上述之光硬化性組成物及圖型形成方法所得之光半導體元件，其透明性及耐光性皆為優異，進而完成了本發明。

即，本發明第一係提供一種含矽伸苯基之光硬化性組成物，其係含有

(A) 下述式(1)：





(iii) 在顯像液中進行顯像之步驟，或在顯像液中進行顯像並於顯像後以 120~300°C 之範圍之溫度進行後硬化之步驟。

本發明第三係提供藉由上述方法形成圖型而得之光半導體元件。

#### [發明之效果]

藉由使用含有特定之脂環式環氧改性矽伸苯基化合物之本發明之光硬化性組成物，可以廣域波長之光進行曝光，且在不受到氧化性損傷之狀態下可容易地形成薄膜，又，可形成 10  $\mu$  m 以下之微細圖型，並且，由此組成物所得之硬化被膜，其透明性、耐光性及耐熱性皆優良，可適宜使用光學裝置等之保護、密封用途。

#### 【實施方式】

以下，進一步詳細說明關於本發明。

#### 〔(A) 成分〕

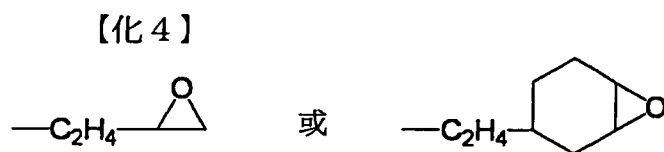
(A) 成分為上述式(1)所示之兩末端脂環式環氧改性矽伸苯基。(A) 成分係例如合成例 1 中所示般，係可依循常法以莫耳比 2/1 使 1,2-環氧基-4-乙烯基環己烷與 1,4-雙(二甲基矽基)苯進行矽氫化反應而製造。

#### 〔(B) 成分〕

(B) 成分為上述一般式 (2) 所表示之含環氧基之有機矽化合物。(B) 成分係為任意成分，可配合於本發明之光硬化性組成物，且亦可不配合。(B) 成分可單獨使用 1 種亦可將 2 種以上併用。

上述一般式 (2) 中，R 獨立為氫原子或 1 價之有機基，通常至少 1 個，較佳為 20 莫耳% 以上之 R 含有環氧基。含有環氧基之 R 若在上述一般式 (2) 中 1 個都不存在時，則 (A) 成分與 (B) 成分之交聯則不會進行。R 可互相為相同亦可為相異。

R 可舉出氫原子、碳原子數 1 至 8 之 1 價烴基或下述式：



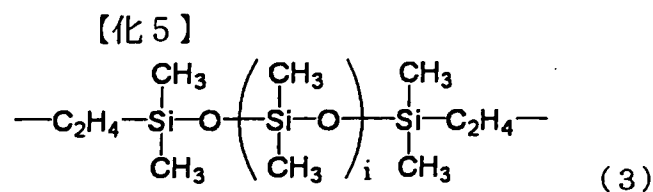
所表示之含環氧基之有機基等。作為碳原子數 1 至 8 之 1 價烴基之 R，例如可舉出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等之烷基；環戊基、環己基等之環烷基；苯基等之芳基；苈基、苈乙基等之芳烷基。由可容易取得原料之觀點，以甲基、乙基、苯基為佳。藉有使 R 選自上述中，變得容易同時得到透明性與圖型性。

上述一般式 (2) 中，a、b 及 c 為 0 以上之整數。只要 a 為 0 以上之整數則無特別限定，典型為 0~10 之整數。又，只要 b 為 0 以上之整數則無特別限定，典型為 0~10 之整數。並且，只要 c 為 0 以上之整數則無特別限定，典型為 0~10 之整數。a、b 或 c 所表示之重複單位並

無各自連續之必要，且亦無上述所示配置之順序之必要，可互相以不同順序連接。a、b 或 c 所表示之重複單位存在複數時，此等之重複單位可互相為相同，亦可為相異。

上述一般式 (2) 中，d 為 0 以上之整數，e 為 1 以上之整數。只要 d 為 0 以上之整數則無特別限定，典型為 0~15 之整數。又，e 只要為 1 以上之整數則無特限定，典型為 1~8 之整數。

上述一般式 (2) 中，W、X 及 Y 為 2 價之有機基。W、X 及 Y 可各自互相為相同亦可為相異。W、X 及 Y 係以下述一般式 (3)：



(式中，i 為 0~10 之整數)

所表示之 2 價之有機基為佳。上述一般式 (3) 所表示之 2 價之有機基，係例如將在兩末端具有乙烯基之對應之直鏈二甲基矽氧烷作為原料而生成。

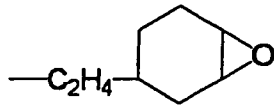
上述一般式 (3) 中，i 為 0~10 之整數，更典型為 0~1 之整數。

上述一般式 (2) 中，f、g 及 h 為 0 或 1。以 a 所表示之重複單位之一個係位於上述一般式 (2) 之右端時，f 係以 0 為佳，而同單位在位於上述一般式 (2) 之右端以外之位置時，f 係以 1 為佳。同樣地，以 b 表示之重複單位之一個係位於上述一般式 (2) 之右端時，g 係以 0 為



所表示之 2 價之有機基時，R 並不同時為下述式：

【化 9】



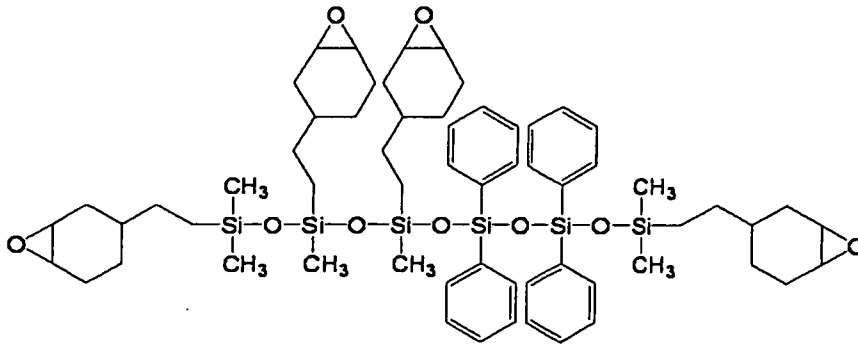
所表示之含環氧基之有機基)

所表示之含環氧基之有機矽化合物。

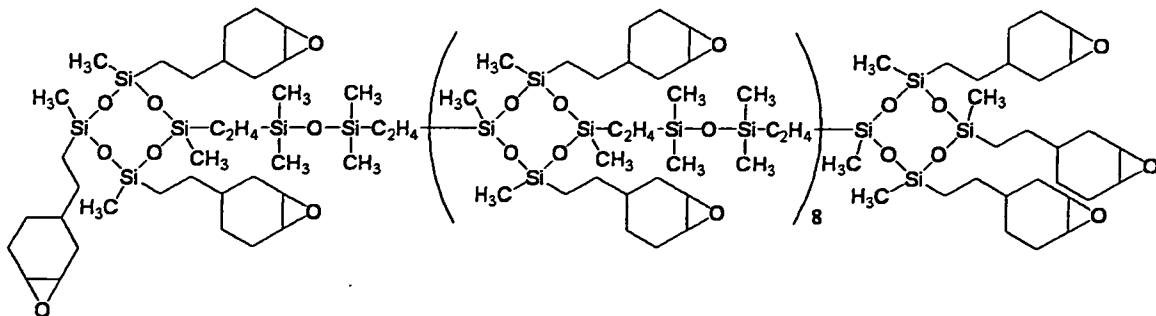
上述一般式 (2') 中，Z 所表示之 2 價之有機基，例如使該 2 價之有機基將含有補捉 2 個氫原子之 SiH 基 (即，於兩末端鍵結矽原子之氫原子) 之有機矽化合物作為原料而生成。

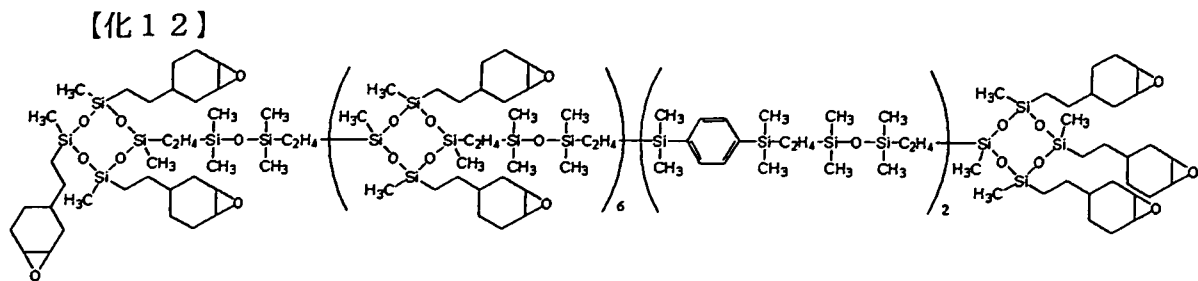
(B) 成分之具體例係如所以下所示之構造。

【化 10】



【化 11】





藉由添加 (B) 成分，所得之組成物之黏度調節變得更容易且變得可更容易得到必要之膜厚，並可更有效果地提升所得之硬化物之柔軟性。

(B) 成分之添加量係相對於 (A) 成分 100 質量份而言較佳為 0.5~900 質量份，更佳為 10~200 質量份。該添加量若在 0.5~900 質量份之範圍內，可在維持 (B) 成分之含環氧基之有機矽化合物與 (C) 成分之光酸產生劑之良好相溶性之狀態下，充分得到 (B) 成分所成之效果。又，(B) 成分並非受限於單 1 種類者，亦可將複數種類予以併用。

(B) 成分例如係可依循常法將對應 (B) 成分中之各部分的含乙烯基化合物與含 SiH 基之有機矽化合物以必要量進行混合，藉由使其矽氫化反應而製造。

〔 (C) 成分 〕

(C) 成分係為因照射波長 240~500nm 之光而產酸之光酸產生劑，而使用作為硬化觸媒。此般酸產生劑，例如可舉出鎢鹽、重氮甲烷衍生物、乙二肼衍生物、 $\beta$ -酮基砒衍生物、二砒衍生物、硝基苄基磺酸鹽衍生物、磺酸酯衍生物、醯亞胺-基-磺酸鹽衍生物、肼磺酸鹽衍生物、亞

胺基磺酸鹽衍生物、三嗪衍生物等。

上述鎂鹽例如可舉出下述一般式(4)所表示之化合物。



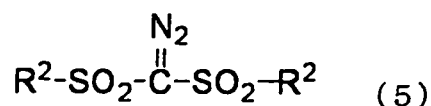
(式中， $R^1$ 表示可具有取代基之碳原子數 1~12 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基、碳原子數 6~12 之芳基或碳原子數 7~12 之芳烷基， $M^+$ 表示鎂或鈣， $K^-$ 表示非親核性相對離子， $h$ 表示 2 或 3)

身為烷基之  $R^1$ ，例如可舉出甲基、乙基、丙基、丁基、環己基、2-酮基環己基、降莖基、金剛烷基等。又，身為芳基之  $R^1$ ，例如可舉出 o-、m-或 p-甲氧基苯基、乙氧基苯基、m-或 p-tert-丁氧基苯基等之烷氧基苯基；2-、3-或 4-甲基苯基、乙基苯基、4-tert-丁基苯基、4-丁基苯基、二甲基苯基等之烷基苯基等。又，身為芳烷基之  $R^1$ ，例如可舉出苺基、苺乙基等。

$K^-$ 之非親核性相對離子可舉出氯化物離子、溴化物離子等之鹵化物離子；三氟甲烷磺酸鹽、1,1,1-三氟乙烷磺酸鹽、九氟丁烷磺酸鹽等之氟烷基磺酸鹽；甲苯磺酸鹽、苯磺酸鹽、4-氟苯磺酸鹽、1,2,3,4,5-五氟苯磺酸鹽等之芳基磺酸鹽；甲磺酸鹽、丁烷磺酸鹽等之烷基磺酸鹽；六氟磷酸離子；氟化烷基氟磷酸離子等。

重氮甲烷衍生物可舉出下述一般式(5)所表示之化合物。

【化 1 3】

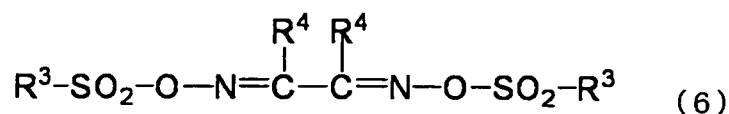


(式中， $\text{R}^2$  表示可為相同亦可為相異之碳原子數 1~12 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或鹵化烷基、碳原子數 6~12 之芳基或鹵化芳基、或碳原子數 7~12 之芳烷基)

身為烷基之  $\text{R}^2$ ，例如可舉出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、環戊基、環己基、降莖基、金剛烷基等。又，身為鹵化烷基之  $\text{R}^2$ ，例如可舉出三氟甲基、1,1,1-三氟乙基、1,1,1-三氯乙基、九氟丁基等。身為芳基之  $\text{R}^2$ ，例如可舉出苯基；o-、m-或 p-甲氧基苯基、乙氧基苯基、m-或 p-tert-丁氧基苯基等之烷氧基苯基；2-、3-或 4-甲基苯基、乙基苯基、4-tert-丁基苯基、4-丁基苯基、二甲基苯基等之烷基苯基等。身為鹵化芳基之  $\text{R}^2$ ，例如可舉出氟苯基、氯苯基、1,2,3,4,5-五氟苯基等。身為芳烷基之  $\text{R}^2$ ，例如可舉出苄基、苯乙基等。

乙二肼衍生物可舉出下述一般式 (6) 所表示之化合物。

【化 1 4】



(式中， $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  各自表示可為相同亦可為相異之碳原子數 1~12 之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基或鹵化烷基、碳原子數 6~12 之芳基或鹵化芳基、或碳原子數 7~12 之芳烷基。又， $\text{R}^4$  亦可彼此互相鍵結而形成環狀構造，形成環

狀構造時之 R<sup>4</sup> 表示碳原子數 1~6 之直鏈狀或分支狀伸烷基)

作為烷基、鹵化烷基、芳基、鹵化芳基或芳烷基之上述 R<sup>3</sup> 及 R<sup>4</sup>，可舉出上述 R<sup>2</sup> 所例示者等。作為伸烷基之 R<sup>4</sup>，可舉出亞烷基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基等。

(C) 成分之光酸產生劑可具體地舉出，例如三氟甲烷磺酸二苯基鎳、三氟甲烷磺酸 (p-tert-丁氧基苯基) 苯基鎳、p-甲苯磺酸二苯基鎳、p-甲苯磺酸 (p-tert-丁氧基苯基) 苯基鎳、三氟甲烷磺酸三苯基鎳、三氟甲烷磺酸 (p-tert-丁氧基苯基) 二苯基鎳、三氟甲烷磺酸雙 (p-tert-丁氧基苯基) 苯基鎳、三氟甲烷磺酸參 (p-tert-丁氧基苯基) 鎳、p-甲苯磺酸三苯基鎳、p-甲苯磺酸 (p-tert-丁氧基苯基) 二苯基鎳、p-甲苯磺酸雙 (p-tert-丁氧基苯基) 苯基鎳、p-甲苯磺酸參 (p-tert-丁氧基苯基) 鎳、九氟丁烷磺酸三苯基鎳、丁烷磺酸三苯基鎳、三氟甲烷磺酸三甲基鎳、p-甲苯磺酸三甲基鎳、三氟甲烷磺酸環己基甲基 (2-酮基環己基) 鎳、p-甲苯磺酸環己基甲基 (2-酮基環己基) 鎳、三氟甲烷磺酸二甲基苯基鎳、p-甲苯磺酸二甲基苯基鎳、三氟甲烷磺酸二環己基苯基鎳、p-甲苯磺酸二環己基苯基鎳、雙 (4-tert-丁基苯基) 鎳六氟磷酸鹽、二苯基 (4-硫苯氧基苯基) 鎳六氟鎳酸鹽等之鎳鹽；

雙 (苯磺醯基) 重氮甲烷、雙 (p-甲苯磺醯基) 重氮甲烷、雙 (荳磺醯基) 重氮甲烷、雙 (環己基磺醯基) 重

氮甲烷、雙（環戊基磺醯基）重氮甲烷、雙（*n*-丁基磺醯基）重氮甲烷、雙（異丁基磺醯基）重氮甲烷、雙（*sec*-丁基磺醯基）重氮甲烷、雙（*n*-丙基磺醯基）重氮甲烷、雙（異丙基磺醯基）重氮甲烷、雙（*tert*-丁基磺醯基）重氮甲烷、雙（*n*-戊基磺醯基）重氮甲烷、雙（異戊基磺醯基）重氮甲烷、雙（*sec*-戊基磺醯基）重氮甲烷、雙（*tert*-戊基磺醯基）重氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-（*tert*-丁基磺醯基）重氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-（*tert*-戊基磺醯基）重氮甲烷、1-*tert*-戊基磺醯基-1-（*tert*-丁基磺醯基）重氮甲烷等之重氮甲烷衍生物；

雙-*o*-（*p*-甲苯磺醯基）- $\alpha$ -二甲基乙二醇、雙-*o*-（*p*-甲苯磺醯基）- $\alpha$ -二苯基乙二醇、雙-*o*-（*p*-甲苯磺醯基）- $\alpha$ -二環己基乙二醇、雙-*o*-（*p*-甲苯磺醯基）-2,3-戊二酮乙二醇、雙-（*p*-甲苯磺醯基）-2-甲基-3,4-戊二酮乙二醇、雙-*o*-（*n*-丁烷磺醯基）- $\alpha$ -二甲基乙二醇、雙-*o*-（*n*-丁烷磺醯基）- $\alpha$ -二苯基乙二醇、雙-*o*-（*n*-丁烷磺醯基）- $\alpha$ -二環己基乙二醇、雙-*o*-（*n*-丁烷磺醯基）-2,3-戊二酮乙二醇、雙-*o*-（*n*-丁烷磺醯基）-2-甲基-3,4-戊二酮乙二醇、雙-*o*-（甲烷磺醯基）- $\alpha$ -二甲基乙二醇、雙-*o*-（三氟甲烷磺醯基）- $\alpha$ -二甲基乙二醇、雙-*o*-（1,1,1-三氟乙烷磺醯基）- $\alpha$ -二甲基乙二醇、雙-*o*-（*tert*-丁烷磺醯基）- $\alpha$ -二甲基乙二醇、雙-*o*-（全氟辛烷磺醯基）- $\alpha$ -二甲基乙二醇、雙-*o*-（環己烷磺醯基）- $\alpha$ -二甲基乙二醇、雙-*o*-（苯磺醯基）- $\alpha$ -二甲基乙二醇、雙-*o*-（*p*-氟苯磺

醯基) -  $\alpha$  - 二甲基乙二肼、雙 - o - ( p-tert-丁基苯磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二肼、雙 - o - ( 荏磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二肼、雙 - o - ( 樟腦磺醯基 ) -  $\alpha$  - 二甲基乙二肼等之乙二肼衍生物；

$\alpha$  - ( 苯銻氧基亞胺基 ) - 4-甲基苯基乙腈等之肼磺酸鹽衍生物；2-環己基羰基 - 2- ( p-甲苯磺醯基 ) 丙烷、2-異丙基羰基 - 2- ( p-甲苯磺醯基 ) 丙烷等之  $\beta$  - 酮基磺衍生物；

二苯基二磺、二環己基二磺等之二磺衍生物；

p-甲苯磺酸 2,6-二硝基苄基、p-甲苯磺酸 2,4-二硝基苄基等之硝基苄基磺酸鹽衍生物；

1,2,3-參 ( 甲烷磺醯氧基 ) 苯、1,2,3-參 ( 三氟甲烷磺醯氧基 ) 苯、1,2,3-參 ( p-甲苯磺醯氧基 ) 苯等之磺酸酯衍生物；

酞醯亞胺 - 基 - 三氟甲烷磺酸鹽、酞醯亞胺 - 基 - 甲苯磺酸鹽、5-降苧烯 2,3-二羧基醯亞胺 - 基 - 三氟甲烷磺酸鹽、5-降苧烯 2,3-二羧基醯亞胺 - 基 - 甲苯磺酸鹽、5-降苧烯 2,3-二羧基醯亞胺 - 基 - n-丁基磺酸鹽、n-三氟甲基磺醯氧基萘基醯亞胺等之醯亞胺 - 基 - 磺酸鹽衍生物等。

並且尚可舉出 ( 5- ( 4-甲基苯基 ) 磺醯氧基亞胺基 - 5H-噻吩 - 2-亞基 ) - ( 2-甲基苯基 ) 乙腈、( 5- ( 4- ( 4-甲基苯基磺醯氧基 ) 苯基磺醯氧基亞胺基 ) - 5H-噻吩 - 2-亞基 ) - ( 2-甲基苯基 ) - 乙腈等亞胺基磺酸鹽。此等之中，亦以鎊鹽、銻鹽系衍生物可適宜使用。

(C) 成分可單獨使用 1 種或將 2 種以上混合使用。

(C) 成分之配合量係相對於 (A) 成分 100 質量份或 (A) 成分與 (B) 成分之合計為 100 質量份而言，較佳為 0.05~20 質量份，更佳為 0.2~5 質量份，更較佳為 0.5~2 質量份。該配合量若在 0.05~20 質量份之範圍內時，可容易得到充分之光硬化性，又，亦可有效地防止由於酸產生劑自身之光吸收而導致厚膜之硬化性惡化。尚且，又為了得到本發明品之特徵之透明性、耐光性，具有光吸收之 (C) 成分之光酸產生劑之配合量，在不阻礙光硬化性之範圍內則越少越好。

#### 〔(D) 成分〕

本發明之光硬化性組成物因應必要亦可配合作為 (D) 成分之有機溶劑。有機溶劑係以可溶解上述之 (A) 成分之兩末端脂環式環氧改性矽伸苯基、(B) 成分之含環氧基之有機矽化合物、及 (C) 成分之光酸產生劑等之成分之溶劑為佳。(D) 成分可單獨使用 1 種或將 2 種以上組合使用。

(D) 成分之有機溶劑，例如可舉出環己酮、環戊酮、甲基-2-n-戊酮等之酮類；3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等之醇類；丙二醇單甲基醚、乙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚等之醚類；丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯

、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸 *tert*-丁酯、丙酸 *tert*-丁酯、丙二醇-單-*tert*-丁基醚乙酸酯、 $\gamma$ -丁內酯等之酯類；N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺等之醯胺類等。此等之中，特別係以光酸產生劑之溶解性最優異之環己酮、環戊酮、丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯及其 2 種以上之混合溶劑為佳。

(D) 成分之有機溶劑之使用量係相對於 (A) 成分與 (C) 成分之合計 100 質量份或 (A) ~ (C) 成分之合計 100 質量份而言，通常為 1~2000 質量份。特佳為 20~1000 質量份。該使用量若在 1~2000 質量份之範圍內，(A) 成分與 (C) 成分之相溶性或 (A) ~ (C) 成分之相溶性變得更加充分，又由於黏度不會變得過低，而所得之組成物變得更加容易塗佈。

[ 其他添加成分 ]

其他，本發明之光硬化性組成物除了上述各成分以外，更可配合添加成分。此般添加成分，可舉出防氧化劑之受阻胺類、受阻酚類。此等之化合物，只要在不損及硬化物之透明性的範圍內即可添加。

除此以外之添加成分，尚可添加 (A) 成分、(B) 成分以外之有機矽氧烷。藉由添加此等，可提升密著性，進行溶液黏度之調整，而可提升圖型形成時之作業性。此等之化合物只要在不使圖型性惡化、阻礙光硬化性、使透

明性降低之範圍即可添加。

〔組成物之製造方法〕

本發明之光硬化性組成物之調製係以通常之方法實行。例如，將上述（A）成分及（C）成分以及因應必要之上述（B）成分、（D）成分及其他之添加成分攪拌混合，其後，因應必要藉由將固形分以濾器等過濾而除去，即可調製成本發明之光硬化性組成物。

〔圖型形成方法〕

本發明之圖型形成方法係為使用上述光硬化性組成物者，其係含有

（i）將上述之光硬化性組成物塗佈於基板上或以其他之方法進行製膜之步驟、

（ii）經由光罩以波長 240~500nm 之光進行曝光之步驟，並且若有必要，於曝光後進行加熱之步驟（即所謂之 PEB 步驟）、及

（iii）在顯像液中進行顯像之步驟，並且若有必要，於顯像後在 120~300℃ 之範圍之溫度下施行後硬化之步驟（即所謂之硬烘烤步驟）

。藉此方法而可得到微細圖型。

本發明之圖型形成方法中，首先將上述光硬化性組成物塗佈於基板上。上述基板例如可舉出矽晶圓、玻璃晶圓、石英晶圓以外，尚可舉出塑膠製電路基板、陶瓷製電路

基板等。

塗佈法係可採用公知之微影技術而進行。例如，可藉由浸漬法、旋轉塗佈法、輥塗佈法等之手法進行塗佈。塗佈量可因應目的適宜選擇，以可使膜厚成爲  $0.1\sim 100\ \mu\text{m}$  之量爲佳。

於此，爲了使光硬化反應可有效率地進行，可因應必要藉由預備加熱使溶劑等預先揮發。預備加熱例如可在  $40\sim 140^\circ\text{C}$  中實行 1 分~1 小時間之程度。其次，經由光罩以波長  $240\sim 500\text{nm}$  之光進行曝光，而使其硬化。上述光罩例如只要係開孔成所期望之圖型者即可。尙且，光罩之材質係以可遮蔽上述波長  $240\sim 500\text{nm}$  之光者爲佳，例如可適宜使用鉻等，但並非係受此限定者。

作爲上述波長  $240\sim 500\text{nm}$  之光，例如由放射線產生裝置所產生之各種波長之光，例如可舉出 g 線、i 線等之紫外線光、遠紫外線光 ( $248\text{nm}$ ) 等。曝光量係以例如  $10\sim 5000\text{mJ}/\text{cm}^2$  爲佳。在此，因應必要爲了可更提高顯像感度，於曝光後亦可進行加熱處理。上述曝光後加熱處理例如可在  $40\sim 140^\circ\text{C}$  下施行 0.5~10 分鐘。

在上述曝光後或曝光後加熱後，以顯像液進行顯像。顯像液係爲作爲溶劑而使用之有機溶劑系顯像液，例如以異丙醇、丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯等爲佳。顯像係可藉由通常之方法，例如藉由使圖型形成物浸漬等而實行。其後，因應必要進行洗淨、淋洗、乾燥等，而可得到具有所期望之圖型的硬化被膜。尙且，關於圖型之

形成方法係既已如上述所述般，在並無形成圖型之必要時，例如僅欲單形成均勻被膜時，除不使用上述光罩以外，其他與上述圖型形成方法所述同樣之方法進行即可。又，因應必要亦可藉由將所得之圖型更使用烤箱或加熱板以 120~300℃、10 分鐘~10 小時之程度進行加熱，提升交聯密度，進而進行除去殘留之揮發成分之處理（後硬化）。

#### 〔光半導體元件〕

藉由上述方法由光硬化性組成物進行形成微細圖型，而可得到透明性、耐光性、耐熱性皆優之光半導體元件。如此般進行由上述光硬化性組成物所得之硬化被膜，其透明性、耐光性及耐熱性皆優，形成由該硬化被膜構成之微細圖型而得到之光半導體元件，可適宜使用於發光元件、受光元件、光傳送裝置等之光學裝置。

#### 〔實施例〕

以下，展示合成例、實施例及比較例更詳細地說明本發明，但本發明並非係受到下述實施例所限制者。

#### 〔合成例 1〕

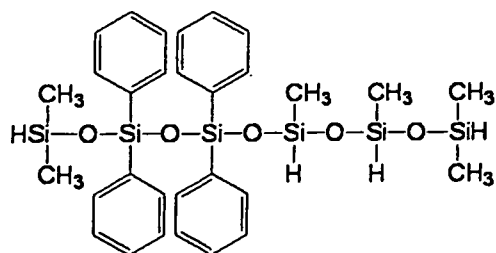
對具備有攪拌機、溫度計之燒瓶內投入 1,2-環氧基-4-乙烯基環己烷 49.7g (0.4 莫耳)、甲苯 500g、氯鉑酸之 2 質量%乙醇溶液 0.5g，使用油浴使內溫可成爲 70℃ 般地進行加熱攪拌。其次，以 20 分鐘滴入 1,4-雙(二甲

基矽基) 苯 38.9g (0.2 莫耳)。滴入結束後，以 90°C 攪拌 3 小時。反應結束後，使反應液在旋轉蒸氣器中進行加熱減壓處理 (50°C、1mmHg) 至餾分不出現為止，而得到 (A) 成分之兩末端脂環式環氧改性矽伸苯基 (A-1) 85g。

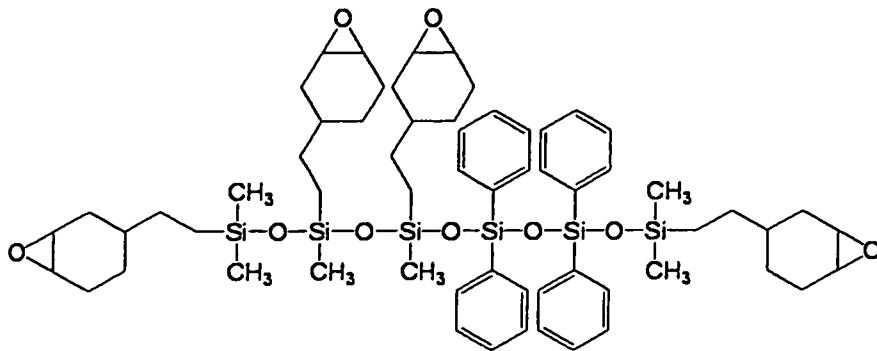
[ 合成例 2 ]

對具備有攪拌機、溫度計之燒瓶內，投入 1,2-環氧基-4-乙烯基環己烷 49.7g (0.4 莫耳)、甲苯 500g、氯鉑酸之 2 質量% 乙醇溶液 0.5g，使用油浴使內溫可成爲 70°C 般地進行加熱攪拌。其次，以 20 分鐘滴入平均構造爲下述式 (7) 所表示之有機矽氧烷 65.1g (0.1 莫耳)。滴入結束後，以 90°C 攪拌 3 小時。反應結束後，使反應液在旋轉蒸氣器中進行加熱減壓處理 (50°C、1mmHg) 至餾分不出現為止，而得到平均構造爲下述式 (8) 所表示之環氧改性矽氧烷化合物 (B-1) 110g。

【化 15】



【化16】

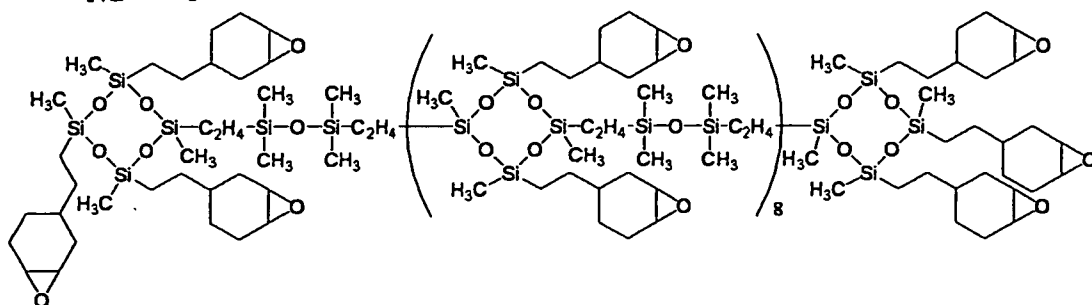


(8)

## 〔合成例3〕

對具備有攪拌機、溫度計之燒瓶內投入 1,2-環氧基-4-乙烯基環己烷 27.3g (0.22 莫耳)、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基丙烷二矽氧烷 16.8g (0.09 莫耳)、甲苯 500g、氯鉑酸之 2 質量% 乙醇溶液 0.5g，使用油浴使內溫可成爲 70℃ 般地進行加熱攪拌。接著，以 20 分鐘滴入 1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷 24.1g (0.1 莫耳)。滴入結束後，以 90℃ 攪拌 3 小時。反應結束後，使反應液在旋轉蒸氣器中進行加熱減壓處理 (50℃、1mmHg) 至餾分不出現爲止，而得到平均構造爲下述式 (9) 所表示之環氧改性矽氧烷化合物 (B-2) 65g。

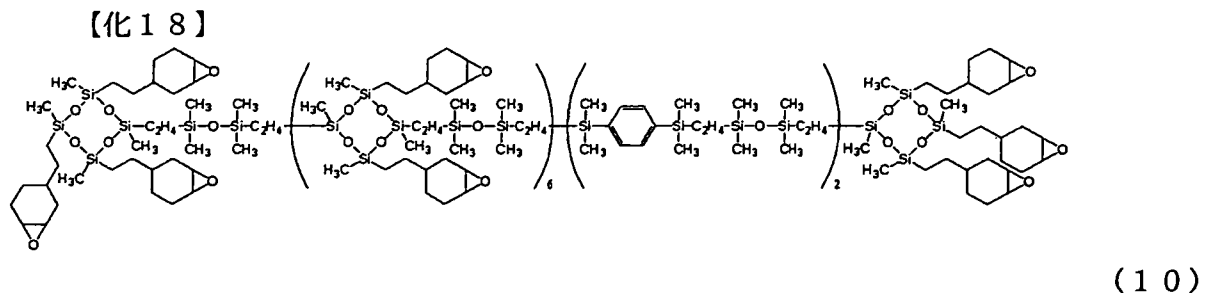
【化17】



(9)

## 〔合成例 4〕

對具備有攪拌機、溫度計之燒瓶內投入 1,2-環氧基-4-乙炔基環己烷 22.4g (0.18 莫耳)、1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基丙烷二矽氧烷 16.8g (0.09 莫耳)、甲苯 500g、氯鉑酸之 2 質量% 乙醇溶液 0.5g, 使用油浴使內溫可成爲 70°C 般地進行加熱攪拌。接著, 以 20 分鐘滴入 1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷 19.2g (0.08 莫耳) 與 1,4-雙(二甲基矽基)苯 3.9 (0.02 莫耳) g。滴入結束後, 以 90°C 攪拌 3 小時。反應結束後, 使反應液在旋轉蒸氣器中進行加熱減壓處理 (50°C、1mmHg) 至餾分不出現爲止, 而得到平均構造爲下述式 (10) 所表示之環氧改性矽氧烷化合物 (B-3) 60g。



## 〔實施例 1~4〕

表 1 記載之組成 (數值之單位爲質量份) 配合 (A) 成分之於合成例 1 中所合成之兩末端脂環式環氧改性矽伸苯基、(B) 成分之於合成例 2~4 中所合成之環氧改性矽氧烷化合物、(C) 成分之光酸產生劑、(D) 成分之溶劑及其他添加物, 其後進行攪拌、混合、溶解後, 以 Teflon (登錄商標) 製 0.2 微米濾器進行精密過濾, 而

得到實施例 1~4 之光硬化性組成物。

對經過六甲基二矽氮烷進行初步處理之 6 吋矽晶圓 1 枚與 6 吋玻璃晶圓 1 枚，使用旋轉塗佈器，以表中記載之膜厚塗覆各實施例之組成物。爲了從組成物中去除溶劑，分別將矽晶圓及玻璃晶圓放置於加熱板，以 100℃ 加熱乾燥 2 分鐘。

經由具有由相等寬度之線寬與線距所構成之線寬度 1  $\mu\text{m}$  至 50  $\mu\text{m}$  爲止之組成的石英製遮罩，使用波長 365nm 之光以表 1 記載之曝光量照射已塗佈於矽晶圓之組成物。在此係使用 Nikon 製步進型曝光裝置 NSR-1755i7A。照射後，以 110℃ 加熱 2 分鐘後使其冷卻。

其後，使上述塗佈基板浸漬於丙二醇單甲基醚乙酸酯中 3 分鐘，而進行顯像。將此時已解像之線寬度記載於表 1。又，將顯像後之膜厚亦整合記載於表 1。

另一方面，對已塗佈於玻璃晶圓之組成物全面，不經由石英製遮罩，而使用 Suss 公司之光罩對準機 MA8，以高壓水銀燈作爲光源之光進行照射後，接續地實行曝光後之加熱、在丙二醇單甲基醚乙酸酯中之浸漬。將此操作後所殘留之被膜更以 180℃ 之烤箱中進行加熱 1 小時，而得到硬化被膜。測定此硬化被膜之波長 405nm 下之光穿透性。其結果係如表 2 所示。

[ 實施例 5 ]

將實施例 2 所使用之組成物與實施例 2 同樣地塗佈於

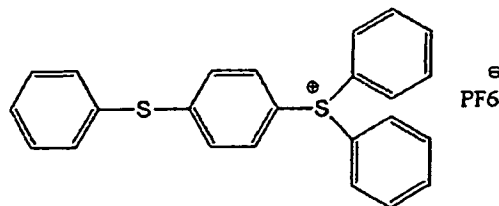
玻璃晶圓上，並施行全面曝光、曝光後加熱、顯像操作。其後，在 140°C 之加熱板上將塗佈面貼附於玻璃晶圓。於此操作後以 180°C 之烤箱進行加熱 1 小時，而得到由被玻璃晶圓挾入之硬化被膜所構成之樣本。將所得之樣本在 120°C 之烤箱中，連續照射 406nm、1mW 之雷射，並調查初期為 100% 時，因時間經過所造成之波長 405nm 下之光穿透量之變化。其結果係如圖 1 所示。

[表 1]

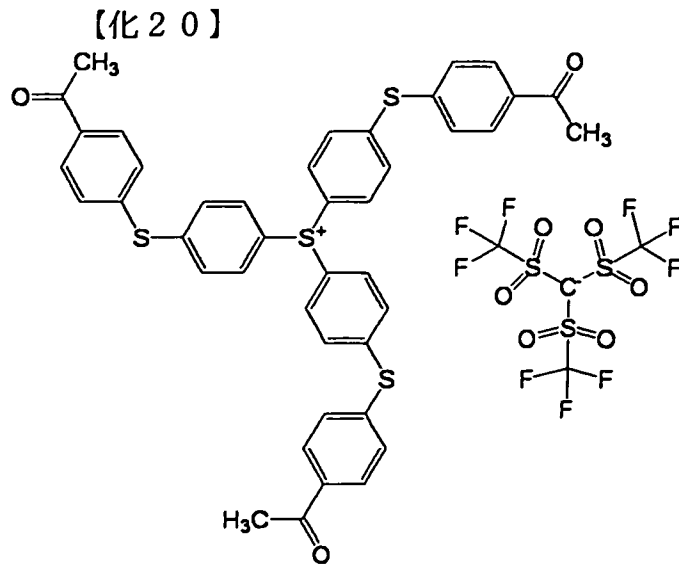
		(A) 成分	(B) 成分	(C) 成分	(D) 成分	添加劑	旋轉塗佈 後膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	顯像後 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	曝光量 (mJ)	解像性 ( $\mu\text{m}$ )
實 施 例	1	A-1 100		C-1 1	D-1 50	E-1 0.1 E-2 0.1	9.6	9.5	600	10
	2	A-1 50	B-1 50	C-1 1	D-1 30	E-1 0.1 E-2 0.1 E-3 20	9.0	9.0	600	10
	3	A-1 50	B-2 50	C-2 1	D-1 50	E-1 0.1 E-2 0.1	13.3	13.2	800	20
	4	A-1 50	B-3 50	C-2 1	D-1 60	E-1 0.1 E-2 0.1	9.8	9.8	800	20

C-1 :

【化 19】



C-2 :

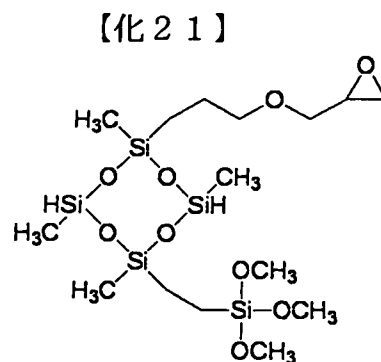


D-1：環戊酮

E-1：CHIMASSORB 119FL ( BASF JAPAN 公司製 )

E-2：IRGANOX 3114 ( BASF JAPAN 公司製 )

E-3：



[表 2]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4
(%,405nm) 光穿透率	99.9	99.7	99.1	99.2

由以上之結果可得知實施例 1~4 之組成物可形成線寬 10~20  $\mu$  m 之程度之微細圖型，且亦無膜減少，作為感光

性材料不僅顯示充分之特性，其硬化膜亦同時顯示高光穿透性，且，具有良好耐熱性及耐光性，可有用作為光學裝置用之材料。

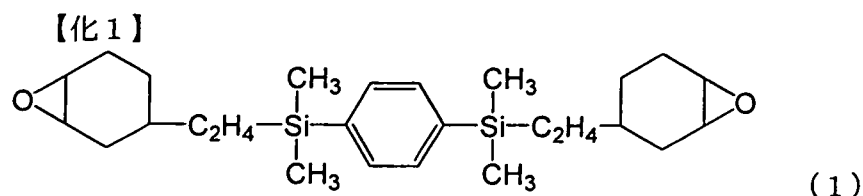
【圖式簡單說明】

[圖 1]係表示關於由被玻璃晶圓挾入之硬化被膜所構成之實施例 5 之樣本，調查其初期為 100% 時之時間經過所造成之光穿透量之變化結果之圖。

## 七、申請專利範圍：

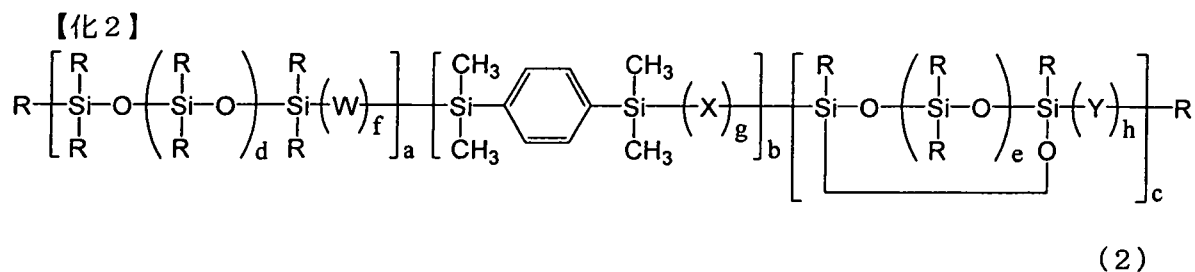
1. 一種光半導體元件用含矽伸苯基之光硬化性組成物，其係含有

(A) 下述式 (1)：

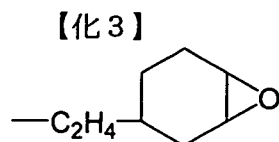


所表示之兩末端脂環式環氧改性矽伸苯基、

(B) 下述一般式 (2) 所表示之含環氧基之有機矽化合物：



(式中，R 獨立為氫原子或 1 價之有機基，至少 1 個 R 含有環氧基，a、b 及 c 為 0 以上之整數，d 為 0 以上之整數，e 為 1 以上之整數，W、X 及 Y 為 2 價之有機基，f、g 及 h 為 0 或 1；但，a 及 c 為 0，b 為 1，且，g 為 0 時，R 不同時為下述式：



所表示之含環氧基之有機基)、及

(C) 因照射波長 240~500nm 之光而產生酸之光酸產生劑。

2. 如請求項 1 之光半導體元件用含矽伸苯基之光硬化性組成物，其中相對於 (A) 成分 100 質量份，(C) 成分之添加量為 0.05~20 質量份。

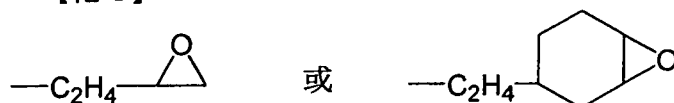
3. 如請求項 1 或 2 之光半導體元件用含矽伸苯基之光硬化性組成物，其中相對於 (A) 成分與 (C) 成分之合計 100 質量份，更含有 (D) 有機溶劑 1~2000 質量份。

4. 如請求項 1 之光半導體元件用含矽伸苯基之光硬化性組成物，其中相對於 (A) 成分 100 質量份，(B) 成分之添加量為 0.5~900 質量份；相對於 (A) 成分與 (B) 成分之合計 100 質量份，(C) 成分之添加量為 0.05~20 質量份。

5. 如請求項 1 或 4 之光半導體元件用含矽伸苯基之光硬化性組成物，其中相對於 (A) ~ (C) 成分之合計 100 質量份，更含有 (D) 有機溶劑 1~2000 質量份。

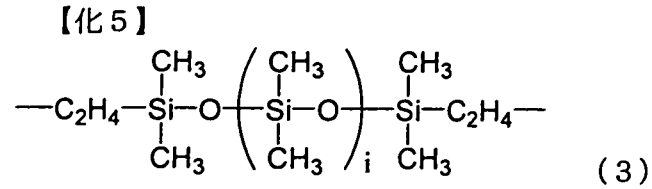
6. 如請求項 1 或 4 之光半導體元件用含矽伸苯基之光硬化性組成物，其係於上述一般式 (2) 中，R 獨立為氫原子、碳原子數 1 至 8 之 1 價烴基或下述式：

【化 4】



所表示之含環氧基之有機基，至少 1 個 R 含有環氧基。

7. 如請求項 1 或 4 之光半導體元件用含矽伸苯基之光硬化性組成物，其係於上述一般式 (2) 中，W、X 及 Y 為下述一般式 (3)：



(式中， $i$  為 0~10 之整數)

所表示之 2 價之有機基。

8. 一種圖型形成方法，其係含有以下之步驟：

(i) 在基板上將如請求項 1~7 中任一項之光硬化性組成物予以製膜之步驟、

(ii) 經由光罩以波長 240~500nm 之光進行曝光之步驟，或經由光罩以波長 240~500nm 之光進行曝光且於曝光後進行加熱之步驟、及

(iii) 在顯像液中進行顯像之步驟，或在顯像液進行顯像且於顯像後以 120~300℃ 之範圍之溫度進行後硬化之步驟。

9. 一種光半導體元件，其係藉由如請求項 8 之方法進行圖型形成所得者。

圖 1

