



- (21)申請案號：110134414 (22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 15 日
- (51)Int. Cl. : C07F7/18 (2006.01) C08G77/24 (2006.01)
 G03F7/075 (2006.01) G03F7/039 (2006.01)
 G03F7/004 (2006.01) H01L21/027 (2006.01)
- (30)優先權：2020/09/16 日本 2020-155706
- (71)申請人：日商中央硝子股份有限公司(日本)CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED (JP)
 日本
- (72)發明人：增淵毅 MASUBUCHI, TAKASHI (JP)；片村友大 KATAMURA, TOMOHIRO
 (JP)；山中一廣 YAMANAKA, KAZUHIRO (JP)
- (74)代理人：許世正
- (56)參考文獻：
 TW 201439109A TW 201527890A
 TW 201938572A
- 審查人員：呂易理
- 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：3 共 67 頁

(54)名稱

含矽單體混合物、聚矽氧烷、樹脂組成物、光敏性樹脂組成物、固化膜、固化膜的製造方法、圖案
 固化膜及圖案固化膜的製造方法

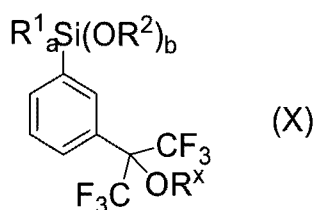
(57)摘要

提供聚合反應速度快且具有良好的儲存穩定性之聚矽氧烷。或者，提供包含此聚矽氧烷之混合
 物、樹脂組成物、光敏性樹脂組成物、固化膜或圖案固化膜。或者，提供包含此聚矽氧烷之混合
 物、樹脂組成物、光敏性樹脂組成物、固化膜或圖案固化膜的製造方法。提供一種混合物，其包含
 由下述通式 (X) 所示之第 1 含矽單體與由下述通式 (Y) 所示之第 2 含矽單體。在將 A 定為前述
 第 1 含矽單體之含量，將 B 定義為前述第 2 含矽單體之含量時，滿足

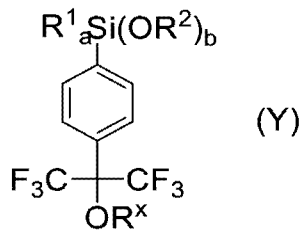
$$B / (A + B) > 0.04$$

之關係。

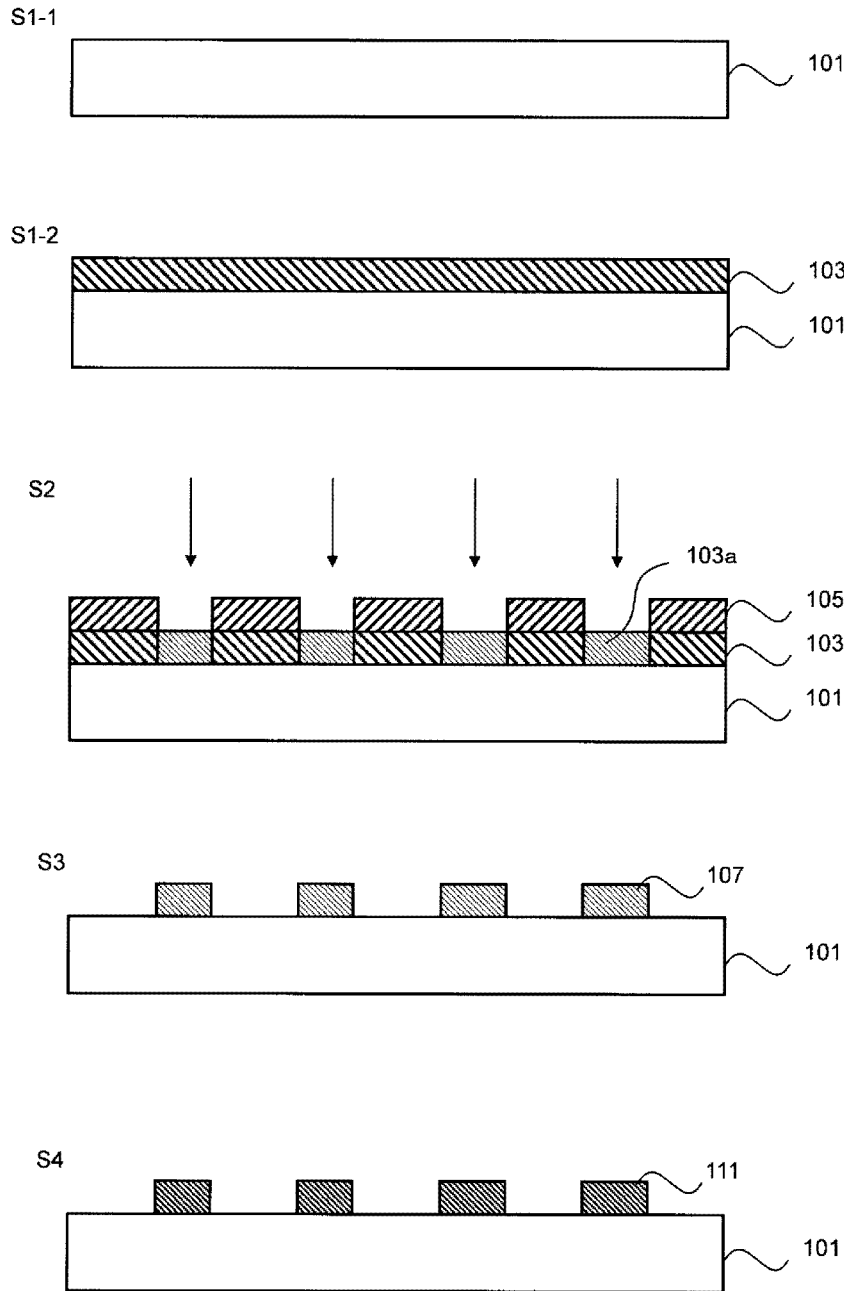
[化 1]



[化 2]



指定代表圖：



【圖 1】

符號簡單說明：

S1-1, S1-2: 第 1 工序

S2: 第 2 工序

S3: 第 3 工序

S4: 第 4 工序

101: 基材

103: 光敏性樹脂膜

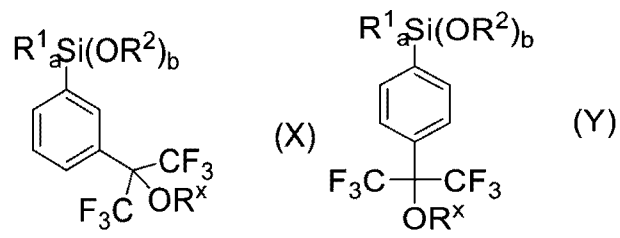
103a: 曝光部

105: 光罩

107: 圖案樹脂膜

111: 圖案固化膜

特徵化學式：





I877415

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含矽單體混合物、聚矽氧烷、樹脂組成物、光敏性樹脂組成物、固化膜、固化膜的製造方法、圖案固化膜及圖案固化膜的製造方法

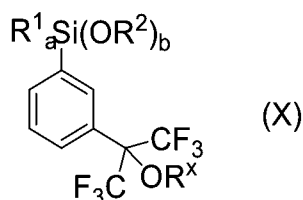
【中文】

提供聚合反應速度快且具有良好的儲存穩定性之聚矽氧烷。或者，提供包含此聚矽氧烷之混合物、樹脂組成物、光敏性樹脂組成物、固化膜或圖案固化膜。或者，提供包含此聚矽氧烷之混合物、樹脂組成物、光敏性樹脂組成物、固化膜或圖案固化膜的製造方法。提供一種混合物，其包含由下述通式（X）所示之第 1 含矽單體與由下述通式（Y）所示之第 2 含矽單體。在將 A 定為前述第 1 含矽單體之含量，將 B 定義為前述第 2 含矽單體之含量時，滿足

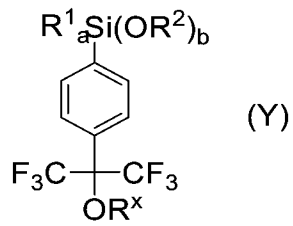
$$B / (A + B) > 0.04$$

之關係。

〔化 1〕



〔化 2〕



【指定代表圖】 圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

S1-1,S1-2:第 1 工序

S2:第 2 工序

S3:第 3 工序

S4:第 4 工序

101:基材

103:光敏性樹脂膜

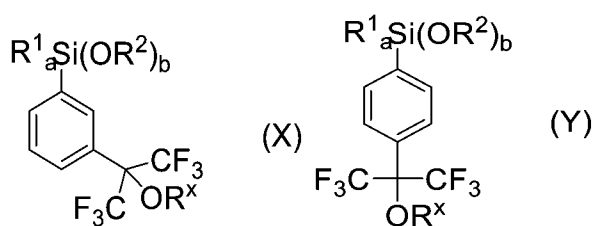
103a:曝光部

105:光罩

107:圖案樹脂膜

111:圖案固化膜

【特徵化學式】



CG20P014TW(2021TWP4051)

第 2 頁，共 2 頁（發明摘要）

【發明說明書】

【中文發明名稱】 含矽單體混合物、聚矽氧烷、樹脂組成物、光敏性樹脂組成物、固化膜、固化膜的製造方法、圖案固化膜及圖案固化膜的製造方法

【技術領域】

【0001】 本揭露係關於能夠利用作為各種光學器件或光敏性材料、密封材等的含矽單體混合物、包含含有矽氧烷鍵結之高分子化合物的樹脂組成物、光敏性樹脂組成物、固化膜及圖案固化膜，以及此等之製造方法。

【先前技術】

【0002】 包含矽氧烷鍵結之高分子化合物（以下有時亦稱為聚矽氧烷），利用其高耐熱性及透明性等，使用作為液晶顯示器或有機 EL 顯示器的塗覆材料、影像感測器的塗覆材，還有半導體領域中的密封材。並且，聚矽氧烷由於具有高的氧電漿耐受性，故亦使用作為多層光阻的硬遮罩材料。為了將聚矽氧烷作為能夠圖案化之光敏性材料使用，要求聚矽氧烷可溶於鹼性顯影液等鹼性水溶液。作為使聚矽氧烷可溶於鹼性顯影液之手段，可列舉：使用聚矽氧烷中之矽醇基或於聚矽氧烷中導入酸性基。作為此種酸性基，可列舉：酚基、羧基及氟甲醇基等。

【0003】 專利文獻 1 揭露了使用矽醇基作為對鹼性顯影液之

可溶性基的聚矽氧烷。另一方面，專利文獻 2 揭露了具備酚基之聚矽氧烷。專利文獻 3 揭露了具備羧基之聚矽氧烷。並且，專利文獻 4 揭露了具備六氟異丙醇基（2-羥基-1,1,1,3,3,3-六氟異丙基〔 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 〕）之聚矽氧烷。藉由與光酸產生劑或具有醌二疊氨基之光敏性化合物組合，此等聚矽氧烷可使用作為正型光阻組成物。

【0004】 與正型光阻組成物關聯之專利文獻 4 及 5 所揭露之具備六氟異丙醇基（2-羥基-1,1,1,3,3,3-六氟異丙基〔 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 〕）的聚矽氧烷具有良好的透明性、耐熱性及耐酸性。是故，該聚矽氧烷所奠基之圖案結構有望作為各種元件內之永久結構體。

【0005】 『專利文獻』

《專利文獻 1》：日本專利公開第 2012-242600 號公報

《專利文獻 2》：日本專利公開第 H4-130324 號公報

《專利文獻 3》：日本專利公開第 2005-330488 號公報

《專利文獻 4》：日本專利公開第 2015-129908 號公報

《專利文獻 5》：日本專利公開第 2014-156461 號公報

【發明內容】

【0006】 於一實施型態中，其課題之一在於提供聚合反應速度快且具有良好的儲存穩定性之聚矽氧烷。或者，其課題之一在於提供係為此聚矽氧烷之原料之含矽單體混合物、包含此聚矽氧

烷之樹脂組成物、光敏性樹脂組成物、固化膜或圖案固化膜。或者，其課題之一在於提供包含此聚矽氧烷之樹脂組成物、光敏性樹脂組成物、固化膜或圖案固化膜的製造方法。

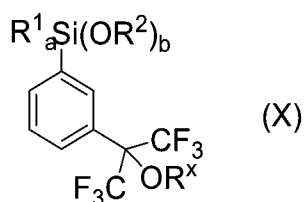
【0007】本發明人為解決上述課題而潛心研究的結果，發現一種含矽單體混合物，其係包含由下述通式（X）所示之第 1 含矽單體與由下述通式（Y）所示之第 2 含矽單體之混合物，其特徵在於

在將 A 定為前述第 1 含矽單體之含量，將 B 定為前述第 2 含矽單體之含量時，以莫耳比計滿足

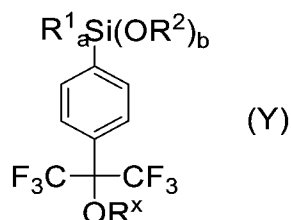
$$B / (A + B) > 0.04$$

之關係。

〔化 1〕



〔化 2〕



【0008】通式（X）中，在有多個 R¹ 的情況下，R¹ 分別獨立選自由氫原子、碳數 1~10 的直鏈狀之烷基、碳數 3~10 的分枝狀之烷基、碳數 3~10 的環狀之烷基、碳數 2~10 的直鏈狀之烯

CG20P014TW(2021TWP4051)

基、碳數 3~10 的分枝狀之烯基、碳數 3~10 的環狀之烯基及苯基而成之群組。烷基、烯基或苯基中之所有氫原子可為氟原子所取代，亦可不取代。並且，烷基、烯基或苯基中之一部分之氫原子亦可為氟原子所取代。

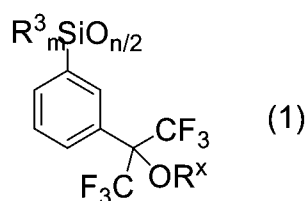
【0009】 在有多個 R^2 的情況下， R^2 分別獨立為碳數 1~5 的直鏈狀之烷基或碳數 3~5 的分枝狀之烷基，烷基中之所有氫原子可為氟原子所取代，亦可不取代。並且，烷基中之一部分之氫原子亦可為氟原子所取代。

【0010】 R^x 為氫原子或酸不穩定性基。a 為 0~2 之整數，b 為 1~3 之整數， $a + b = 3$ 。

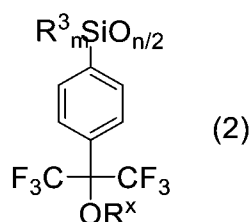
【0011】 通式 (Y) 中， R^1 、 R^2 、 R^x 、a 及 b 與前述通式 (X) 相同。

【0012】 並且，提供一種聚矽氧烷，其包含由下述通式 (1) 所示之結構單元 (1) 與由下述通式 (2) 所示之結構單元 (2)。

〔化 3〕



〔化 4〕



通式 (1) 中，在有多個 R^3 的情況下， R^3 分別獨立選自由氫原子、碳數 1~10 的直鏈狀之烷基、碳數 3~10 的分枝狀之烷基、碳數 3~10 的環狀之烷基、碳數 2~10 的直鏈狀之烯基、碳數 3~10 的分枝狀之烯基、碳數 3~10 的環狀之烯基、苯基、經基、碳數 1~5 的直鏈狀之烷氧基及碳數 3~5 的分枝狀之烷氧基而成之群組。烷基、烯基、苯基、烷氧基中之所有氫原子可為氟原子所取代，亦可不取代。並且，烷基、烯基、苯基、烷氧基中之一部分之氫原子亦可為氟原子所取代。

R^x 為氫原子或酸不穩定性基。

m 為 0 以上且未達 3 之數， n 為超過 0 且 3 以下之數， $m+n=3$ 。

通式 (2) 中， R^3 、 R^x 、 m 及 n 與前述通式 (1) 相同。

【0013】 並且，提供一種圖案固化膜的製造方法，其包含：

將光敏性樹脂組成物塗布於基材上形成光敏性樹脂膜之膜形成工序、

將光敏性樹脂膜曝光之曝光工序、

將後曝光之光敏性樹脂膜顯影以形成圖案樹脂膜之顯影工序，以及

藉由將圖案樹脂膜加熱將圖案樹脂膜做成圖案固化膜之固化工序。

【0014】 光敏性樹脂組成物亦可包含：

於上已述之聚矽氧烷作為（A）成分；

選自由醜二疊氮化合物、光酸產生劑、光鹼產生劑及光自由基產生劑而成之群組之至少 1 種光敏劑作為（B）成分；與溶劑作為（C）成分。

【0015】 根據本發明之一實施型態，可提供聚合反應速度快且具有良好的儲存穩定性之聚矽氧烷。或者，提供係為此聚矽氧烷之原料之含矽單體混合物、包含此聚矽氧烷之樹脂組成物、光敏性樹脂組成物、固化膜或圖案固化膜。或者，提供包含此聚矽氧烷之樹脂組成物、光敏性樹脂組成物、固化膜或圖案固化膜的製造方法。

【圖式簡單說明】

【0016】 〈圖 1〉係說明本發明之一實施型態相關之圖案固化膜 111 之製造方法的示意圖。

【0017】 〈圖 2〉係繪示本發明之一實施例相關之聚矽氧烷的反應時間與重量平均分子量之關係的圖。

【0018】 〈圖 3〉係繪示本發明之一實施例相關之聚矽氧烷的保存時間與重量平均分子量之關係的圖。

【實施方式】

【0019】 以下說明本發明之實施型態相關之用於光學部件的聚矽氧烷、係為此聚矽氧烷之原料之含矽單體混合物（以後有時單純記載為「混合物」。）、包含此聚矽氧烷之樹脂組成物、光

敏性樹脂組成物、固化膜、圖案固化膜及此等的製造方法。惟本發明之實施型態並非受以下所示之實施型態及實施例的記載內容所限定解釋者。此外本說明書中於數值範圍的說明中之「X~Y」之標示，除非另有特別註記，否則表示為 X 以上且 Y 以下。

【0020】 使係為原料之含矽單體聚合反應而獲得聚矽氧烷後，以往的聚矽氧烷通常會在冷藏下儲存。雖然聚合反應的速度愈快會變得愈能夠提升生產效率，但藉由本發明人之研究，明白若含矽單體的聚合反應速度快，則即使在冷藏下，所獲得之聚矽氧烷的儲存時之穩定性有時候亦會變得不足。

【0021】 於在本說明書中之基（基團）的標示中，未標記取代或無取代之標示包含不具有取代基者與具有取代基者之兩者。例如所謂「烷基」，不僅包含不具有取代基之烷基（無取代烷基），亦包含具有取代基之烷基（取代烷基）。

【0022】 在本說明書中，「環狀之烷基」不僅包含單環結構，亦包含多環結構。「環烷基」亦同。

【0023】 在本說明書中「（甲基）丙烯酸」之標示表示包含丙烯酸與甲基丙烯酸之兩者的概念。關於「（甲基）丙烯酸酯」等類似的標示亦同。

【0024】 在本說明書中之「有機基」之詞語，除非另有特別註記，否則意謂自有機化合物去除 1 個以上之氫原子的基團。舉例而言，所謂「1 價的有機基」，表示自任意有機化合物去除 1 個

氫原子的基團。

【0025】 本說明書中，有時將由 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 所示之六氟異丙醇基標示為「HFIP 基」。

【0026】 1：混合物

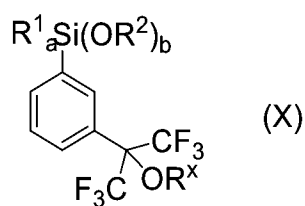
【0027】 以下記載係為實施型態之一的混合物。

【0028】 本實施型態相關之混合物包含由下述通式 (X) 所示之含矽單體與由下述通式 (Y) 所示之含矽單體。在將本實施型態相關之混合物所包含之由通式 (X) 所示之含矽單體的含量定為 A，將由通式 (Y) 所示之含矽單體的含量定義為 B 時，本實施型態相關之混合物以莫耳比計滿足

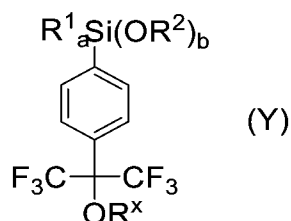
$$B / (A + B) > 0.04$$

之關係。

〔化 5〕



〔化 6〕



【0029】 藉由使含矽單體 (Y) 適量混合於含矽單體 (X)，本實施型態相關之混合物可提升聚合反應的反應速度。含矽單體

CG20P014TW(2021TWP4051)

(X) 在間位具有龐大的 HFIP 基，含矽單體 (Y) 在對位具有龐大的 HFIP 基。此等之中，在含矽單體 (Y) 中，推測由於 HFIP 基存在於距離矽原子較遠的對位，故矽原子易於遭受由親核試劑所致之親核攻擊，易於發生水解反應或聚縮合反應（透過脫水形成矽氧烷鍵結）。

【0030】 是故， $B / (A + B)$ 的值良佳亦可為 0.05 以上，較佳亦可為 0.1 以上。並且，若為混合物，則上限值並非特別受限者，但亦可為例如 0.95 以下。並且，在獲得於後所述之聚矽氧烷的良好儲存穩定性之目的上，以 0.9 以下為佳。

【0031】 在含矽單體 (X) 中，在有多個 R^1 的情況下， R^1 分別獨立選自由氫原子、碳數 1~10 的直鏈狀之烷基、碳數 3~10 的分枝狀之烷基、碳數 3~10 的環狀之烷基、碳數 2~10 的直鏈狀之烯基、碳數 3~10 的分枝狀之烯基、碳數 3~10 的環狀之烯基及苯基而成之群組。此外，烷基、烯基或苯基中之所有氫原子可為氟原子所取代，亦可不取代。或者，烷基、烯基或苯基中之一部分氫原子亦可為氟原子所取代。

【0032】 在有多個 R^2 的情況下， R^2 分別獨立為碳數 1~5 的直鏈狀之烷基或碳數 3~5 的分枝狀之烷基。此外，烷基中之所有氫原子可為氟原子所取代，亦可不取代。或者，烷基中之一部分之氫原子亦可為氟原子所取代。

【0033】 R^x 為氫原子或酸不穩定性基。a 為 0~2 之整數，b

為 1~3 之整數，滿足

$$a + b = 3$$

的關係。

【0034】 作為酸不穩定性基，可列舉例如：烷氧羰基、縮醛基、矽基及醯基等。

【0035】 作為烷氧羰基，可示例：三級丁氧羰基、三級戊氧羰基、甲氧羰基、乙氧羰基及異丙氧羰基等。

【0036】 作為縮醛基，可列舉：甲氧甲基、乙氧乙基、丁氧乙基、環己氧乙基、苄氧乙基、苄乙氧乙基、乙氧丙基、苄氧丙基、苄乙氧丙基、乙氧丁基及乙氧異丁基等。並且，亦可使用對羥基加成有乙烯醚基之縮醛基。

【0037】 作為矽基，可列舉例如：三甲基矽基、乙基二甲基矽基、甲基二乙基矽基、三乙基矽基、異丙基二甲基矽基、甲基二異丙基矽基、三異丙基矽基、三級丁基二甲基矽基、甲基二(三級丁基)矽基、三(三級丁基)矽基、苯基二甲基矽基、甲基二苯基矽基及三苯基矽基等。

【0038】 作為醯基，可列舉：乙醯基、丙醯基、丁醯基、庚醯基、己醯基、戊醯基、三甲基乙醯基、異戊醯基、月桂醯基、肉豆蔻醯基、棕櫚醯基、硬脂醯基、草醯基、丙二醯基、丁二醯基、戊二醯基、己二醯基、庚二醯基、辛二醯基、壬二醯基、癸二醯基、丙烯醯基、丙炔醯基、甲基丙烯醯基、巴豆醯基、油醯基、

順丁烯二醯基、反丁烯二醯基、中康醯基、樟腦二醯基、苯甲醯基、酞醯基、異酞醯基、對酞醯基、萘甲醯基、甲苯甲醯基、氫阿托醯基、阿托醯基、桂皮醯基、呋喃甲醯基、噻吩甲醯基、菸鹼醯基及異菸鹼醯基等。

【0039】 再者，亦可使用一部分或全部的氫原子由氟原子所取代之此等酸不穩定性基。

【0040】 在含矽單體 (Y) 中， R^1 、 R^2 、 R^x 、a 及 b 的定義與在通式 (X) 中之 R^1 、 R^2 、 R^x 、a 及 b 的定義相同。

【0041】 含矽單體 (X) 的製造方法並不特別受限。以下說明典型的製造方法。

【0042】 由通式 (X) 所示之化合物為眾所周知，舉例而言，以專利文獻 5 所記載的方法為參考，可合成由通式 (X) 所示之化合物。

【0043】 其次，由通式 (Y) 所示之化合物為眾所周知，舉例而言，以專利文獻 5 所記載的方法為參考，可合成由通式 (Y) 所示之化合物。

【0044】 於一實施型態中，混合物亦可包含溶媒等。

【0045】 只要係不會與由通式 (X) 所示之化合物及由通式 (Y) 所示之化合物反應者，溶媒即不特別受限，可使用：戊烷、己烷、庚烷、辛烷、甲苯等烴系溶媒；四氫呋喃、二乙基醚、二丁基醚、二異丙基醚、甲基三級丁基醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,4-

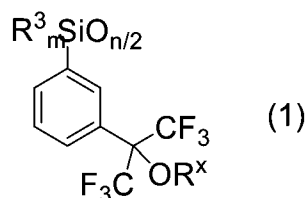
二氧吡、丙二醇一甲基醚等醚系溶媒；甲醇、乙醇、1-丙醇、異丙醇、1-丁醇等醇系溶媒；乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸丙二醇一甲基醚酯等酯系溶媒；丙酮、甲基乙基酮、甲基三級丁基酮、環己酮等酮系溶媒；二氯甲烷、氯仿等氯系溶媒；Novec 7200、Novec 7000、Novec 7100 及 Novec 7300(以上為 3M Japan Limited. 製)等氟系溶媒。此等溶媒可單獨使用，或者亦可混合使用。

【0046】 2：聚矽氧烷

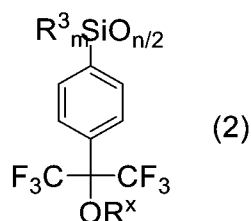
【0047】 以下記載本實施型態的聚矽氧烷。

【0048】 本實施型態相關之聚矽氧烷包含由下述通式(1)所示之結構單元(1)與由下述通式(2)所示之結構單元(2)。

〔化 7〕



〔化 8〕



【0049】 於一實施型態中，聚矽氧烷亦可為包含結構單元(1)及結構單元(2)兩者之共聚物的聚矽氧烷。

【0050】 藉由使用上述含矽單體混合物，在酸性觸媒下或鹼性觸媒下將通式(X)中之「OR²」的部分與通式(Y)中之「OR²」

的部分水解使矽醇基產生，並將 2 個以上之該矽醇基脫水縮合，可獲得本實施型態相關之共聚物的聚矽氧烷。或者，透過將所產生的矽醇基與「 $\text{Si}-\text{OR}^2$ 」部分之縮合反應，亦可獲得本實施型態相關之共聚物的聚矽氧烷。並且，於使用上述含矽單體混合物以外，由通式 (X) 中「 OR^2 」部分與通式 (Y) 中「 OR^2 」部分變換為鹵素之鹵矽烷，亦可透過相同的反應獲得本實施型態相關之共聚物的聚矽氧烷。在使用烷氧矽烷與鹵矽烷的混合物的情況下，亦同樣可獲得本實施型態相關之共聚物的聚矽氧烷。

【0051】 此外，將上述含矽單體混合物水解／聚縮合時，該含矽單體混合物亦可以經溶媒稀釋之液體的形式來供應。舉例而言，日本專利公開第 2013-224279 記載了在水解縮合以獲得用於形成光阻下層膜之指定的含矽化合物時，可以有機溶劑稀釋係為其原料之單體。於本發明中可使用於稀釋之溶媒並不特別受限，但以與於上已述之「本發明之混合物亦可包含的溶媒」相同為佳。

【0052】 如上述在「1：混合物」中所記載，可推想在含矽單體 (Y) 中由於 HFIP 基存在於對位，故聚合反應速度提升。使用此含矽單體 (Y) 形成聚矽氧烷後，亦包含上述對位之 HFIP 基作為結構單元 (2)。藉由本發明人之研究，明白僅使用含矽單體 (Y) 作為製造聚矽氧烷時的材料之單體的聚矽氧烷，在冷藏下儲存時的穩定性有降低的傾向。並且，明白若於包含結構單元 (2) 之聚矽氧烷包含 HFIP 基存在於間位之結構單元 (1)，則可抑制儲存

穩定性的降低。此可想見係由於結構單元(1)所包含之 HFIP 基存在於間位，故立體阻礙變得較對位體還大，抑制儲存中之矽醇彼此的縮合反應，防止了重量平均分子量 (M_w) 的增加。

【0053】 本實施型態相關之聚矽氧烷包含結構單元(1)即可，其含量並非特別受限者。舉例而言，在將聚矽氧烷中之結構單元(1)之豐度比定為 (A_a)，將前述聚矽氧烷中之結構單元(2)之豐度比定為 (B_b) 時，在本實施型態相關之聚矽氧烷中，以莫耳比計， $B_b / (A_a + B_b)$ 亦可為 0.95 以下。並且，若為 0.9 以下，由於儲存穩定性更為提升，故為佳。

【0054】 並且，如前所述，因獲得聚矽氧烷時的聚合速度良好，故結構單元(1)的豐度比 (A_a) 與結構單元(2)的豐度比 (B_b)，以莫耳比計，亦可滿足 $B_b / (A_a + B_b) > 0.04$ 。以 $B_b / (A_a + B_b) \geq 0.05$ 為佳。

【0055】 在結構單元(1)中，在有多個 R^3 的情況下， R^3 分別獨立選自由氫原子、碳數 1~10 的直鏈狀之烷基、碳數 3~10 的分枝狀之烷基、碳數 3~10 的環狀之烷基、碳數 2~10 的直鏈狀之烯基、碳數 3~10 的分枝狀之烯基、碳數 3~10 的環狀之烯基、苯基、羥基、碳數 1~5 的直鏈狀之烷氧基及碳數 3~5 的分枝狀之烷氧基而成之群組。烷基、烯基、苯基、烷氧基中之所有氫原子可為氟原子所取代，亦可不取代。並且，烷基、烯基、苯基、烷氧基中之一部分之氫原子亦可為氟原子所取代。

【0056】 R^x 為氫原子或酸不穩定性基。 m 為 0 以上且未達 3 之數， n 為超過 0 且 3 以下之數， 滿足

$$m + n = 3$$

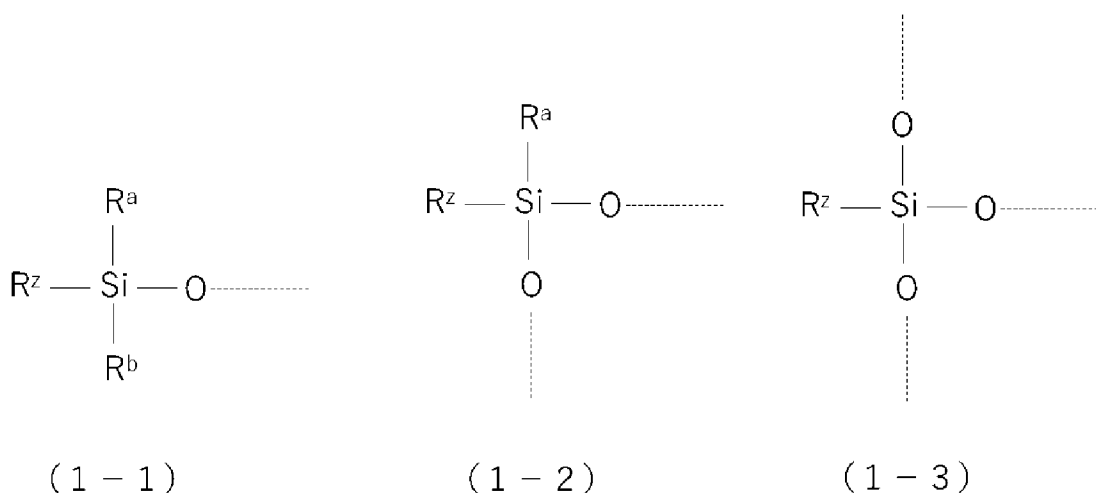
的關係。此外，作為酸不穩定性基，可使用於上已述之酸不穩定性基。

【0057】 在結構單元 (2) 中， R^3 、 R^x 、 m 及 n 的定義，與已在結構單元 (1) 中說明之 R^3 、 R^x 、 m 及 n 的定義相同。

【0058】 此外，結構單元 (1) 及結構單元 (2) 中的 $O_{n/2}$ 一般使用作為聚矽氧烷化合物之標示。以下式 (1-1) 表示 n 為 1 的情況。式 (1-2) 表示 n 為 2 的情況。式 (1-3) 表示 n 為 3 的情況。在 n 為 1 的情況下，在聚矽氧烷中結構單元 (1) 及結構單元 (2) 位於聚矽氧烷鏈的末端。

【0059】

〔化 9〕

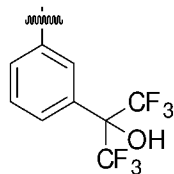


【0060】 通式 (1-1) ~ (1-3) 中， R^z 為以下式 (R^z-1) 或式 (R^z-2)。

CG20P014TW(2021TWP4051)

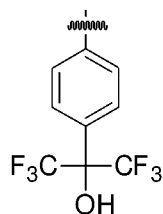
【0061】 R^a 、 R^b 分別獨立與通式 (1) 中之 R^3 同義。虛線表示與 Si 原子的原子鍵。

[化 10]



(R^z-1)

[化 11]

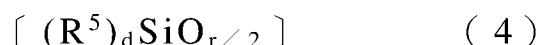


(R^z-2)

波線部分表示與 Si 原子之鍵結。

【0062】 進行聚縮合時，亦可使與含矽單體 (X) 或含矽單體 (Y) 相異之含矽單體存在於反應系統中。藉此，可獲得包含三種成分以上的共聚物。茲進一步說明包含三種成分以上的共聚物。

【0063】 於一實施型態中，聚矽氧烷可更包含由下述通式 (3) 所示之結構單元 (3) 及由下述通式 (4) 所示之結構單元 (4) 之至少一種。



【0064】 通式 (3) 中， R^y 為包含環氧基、氧呔基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基或內酯基之任一者的碳數 1~30 之一價的有機基。

【0065】 通式 (3) 中， R^4 為氫原子、鹵素、碳數 1 以上且 3 以下的烷基、苯基、羥基、碳數 1 以上且 5 以下的烷氧基或碳數 1 以上且 3 以下的氟烷基。

【0066】 c 為 1 以上且 3 以下之數， p 為 0 以上且未達 3 之數， q 為超過 0 且 3 以下之數，滿足

$$c + p + q = 4$$

的關係。

【0067】 於此，在由通式 (3) 所示之結構單元 (3) 中， c 、 p 及 q 以理論值而言， c 為 1~3 之整數， p 為 0~3 之整數， q 為 0~3 之整數。並且， $c + p + q = 4$ 意謂理論值之總和為 4。然而，舉例而言，在透過 ^{29}Si NMR 量測獲得之值中，由於 c 、 p 及 q 分別係以平均值之形式來獲得，故該平均值之 c 亦可為四捨五入成為 1 以上且 3 以下之小數、 p 亦可為四捨五入成為 0 以上且 3 以下之小數（其中 $p < 3.0$ ）， q 亦可為四捨五入成為 0 以上且 3 以下之小數（其中 $q \neq 0$ ）。

【0068】 有多個 R^y 或 R^4 時，分別獨立選擇於上已述之取代基之任一者作為 R^y 或 R^4 。

【0069】 通式 (4) 中， R^5 為選自由鹵基、烷氧基及羥基而成之群組之取代基。

【0070】 d 為 0 以上且未達 4 之數， r 為超過 0 且 4 以下之數，滿足

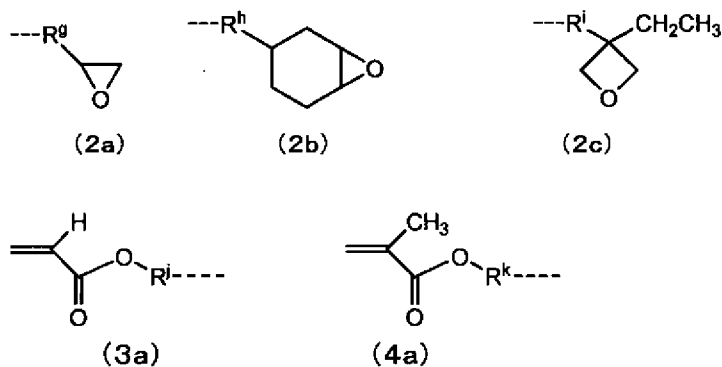
$$d + r = 4$$

的關係。

【0071】 並且，在由通式(4)所示之結構單元(4)中，作為理論值， d 為 0~4 之整數、 r 為 0~4 之整數。並且， $d + r = 4$ 意謂理論值之總和為 4。然而，舉例而言，在透過 ^{29}Si NMR 量測獲得之值中，由於 d 及 r 分別係以平均值之形式來獲得，故該平均值之 d 亦可為四捨五入成為 0 以上且 4 以下之小數（其中 $d < 4.0$ ）， r 亦可為四捨五入成為 0 以上且 4 以下之小數（其中 $r \neq 0$ ）。

【0072】 於一實施型態中，聚矽氧烷之一價的有機基 R^y 亦可為由下述通式(2a)、(2b)、(2c)、(3a)或(4a)所示之基。

〔化 12〕



【0073】 通式(2a)、(2b)、(2c)、(3a)或(4a)中， R^g 、 R^h 、 R^i 、 R^j 及 R^k 分別獨立表示連結基或二價的有機基。並且，虛線表示原子鍵。

【0074】 於此，在 R^g 、 R^h 及 R^i 為二價的有機基的情況下，作

為二價的有機基，可舉出例如碳數 1~20 的伸烷基，亦可包含 1 個或其以上之形成了醚鍵之部位。在碳數為 3 以上的情況下，該伸烷基亦可分枝，分離的碳彼此亦可連結形成環。在伸烷基為 2 個以上的情況下，亦可於碳一碳之間插入氧而包含 1 個或其以上之形成了醚鍵之部位，作為二價的有機基，此等為良佳例。

【0075】 結構單元 (3) 中，在 R^y 為由通式 (2a)、(2b)、(2c) 所示之情況下，若要以係為原料之烷氧矽烷來示例尤佳者，可列舉：3-環氧丙氧丙基三甲氧基矽烷（信越化學工業股份有限公司製，產品名：KBM-403）、3-環氧丙氧丙基三乙氧基矽烷（同上，產品名：KBE-403）、3-環氧丙氧丙基甲基二乙氧基矽烷（同上，產品名：KBE-402）、3-環氧丙氧丙基甲基二甲氧基矽烷（同上，產品名：KBM-402）、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷（同上，產品名：KBM-303）、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三乙氧基矽烷、8-環氧丙氧辛基三甲氧基矽烷（同上，產品名：KBM-4803）、[(3-乙基-3-氧咀基)甲氧基]丙基三甲氧基矽烷及[(3-乙基-3-氧咀基)甲氧基]丙基三乙氧基矽烷等。

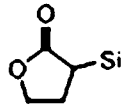
【0076】 通式 (3a) 或 (4a) 中，作為在 R^j 及 R^k 為二價的有機基之情況下的良佳例，可再次列舉已在 R^g 、 R^h 、 R^i 、 R^j 及 R^k 中作為良佳之基列舉者。

【0077】 結構單元 (3) 中，在 R^y 為由通式 (3a)、(4a) 所示之情況下，若要以係為原料之烷氧矽烷示例尤佳者，可列舉：

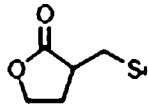
3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷（信越化學工業股份有限公司製，產品名：KBM-503）、3-甲基丙烯醯氧丙基三乙氧基矽烷（同上，產品名：KBE-503）、3-甲基丙烯醯氧丙基甲基二甲氧基矽烷（同上，產品名：KBM-502）、3-甲基丙烯醯氧丙基甲基二乙氧基矽烷（同上，產品名：KBE-502）、3-丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷（同上，產品名：KBM-5103）及 8-甲基丙烯醯氧辛基三甲氧基矽烷（同上，產品名：KBM-5803）等。

【0078】 在 R^y 基包含內酯基的情況下，若要將 R^y 基以 R^y-Si 的結構標示，以 R^y 基為選自接下來之式（5-1）～（5-20）、式（6-1）～（6-7）、式（7-1）～（7-28）或式（8-1）～（8-12）之基為佳。

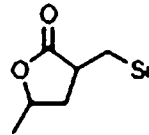
〔化 13〕



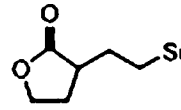
(5-1)



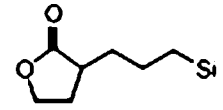
(5-2)



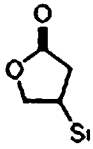
(5-3)



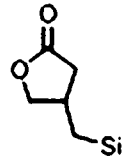
(5-4)



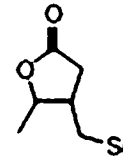
(5-5)



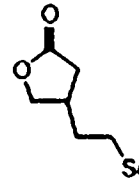
(5-6)



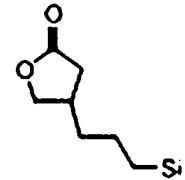
(5-7)



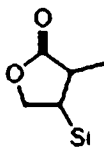
(5-8)



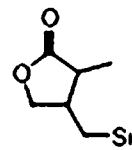
(5-9)



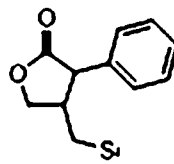
(5-10)



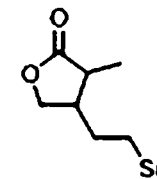
(5-11)



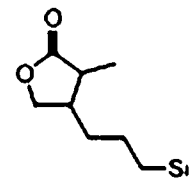
(5-12)



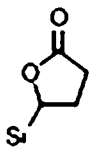
(5-13)



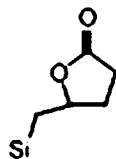
(5-14)



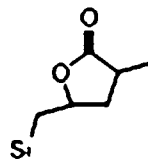
(5-15)



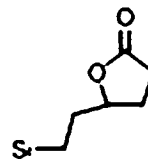
(5-16)



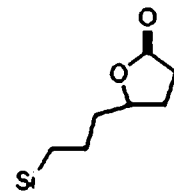
(5-17)



(5-18)

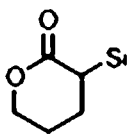


(5-19)

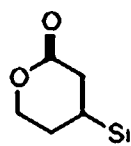


(5-20)

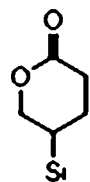
[化 14]



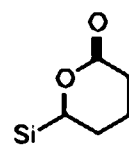
(6-1)



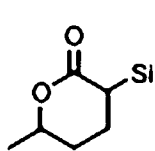
(6-2)



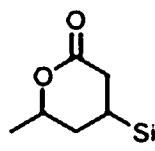
(6-3)



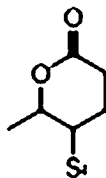
(6-4)



(6-5)

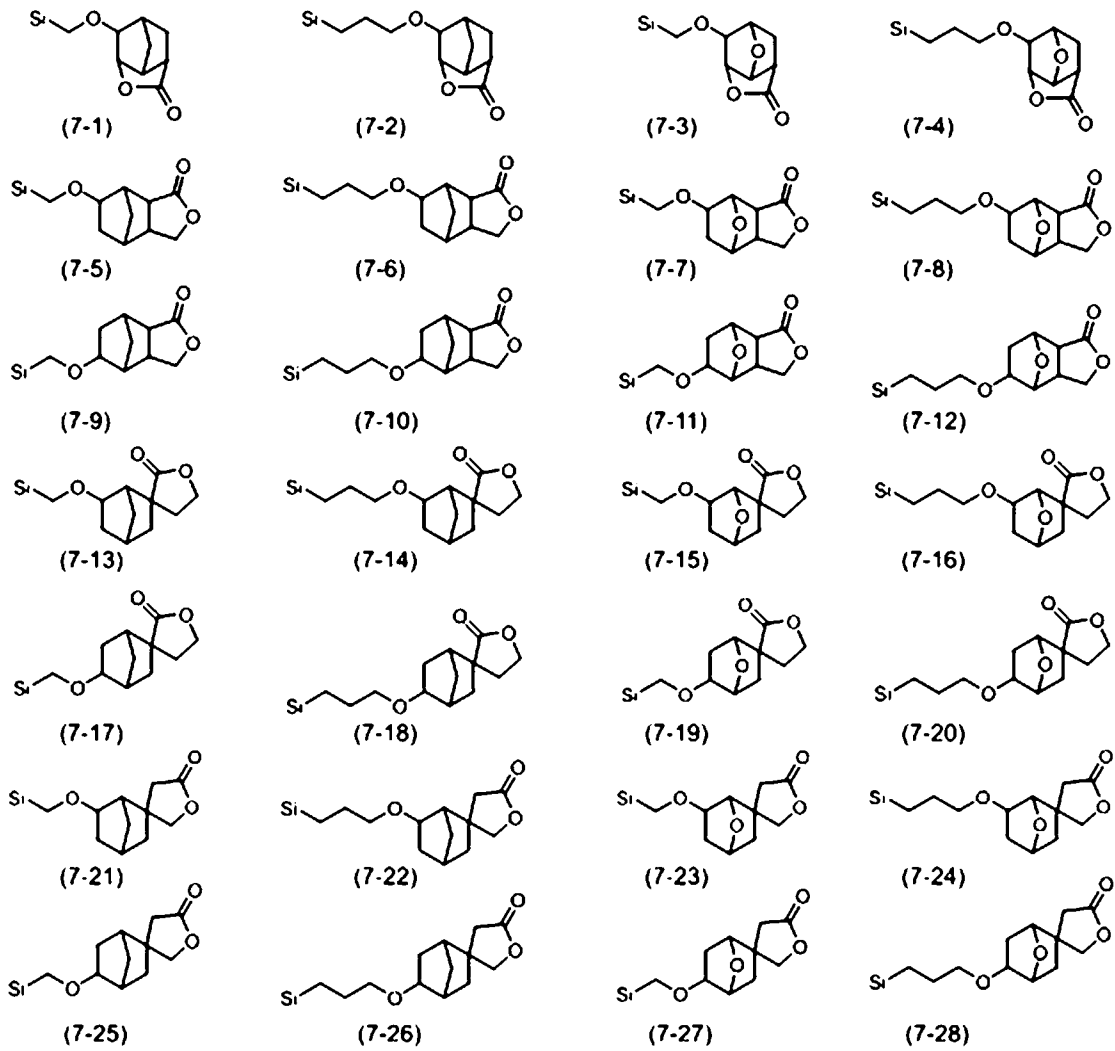


(6-6)

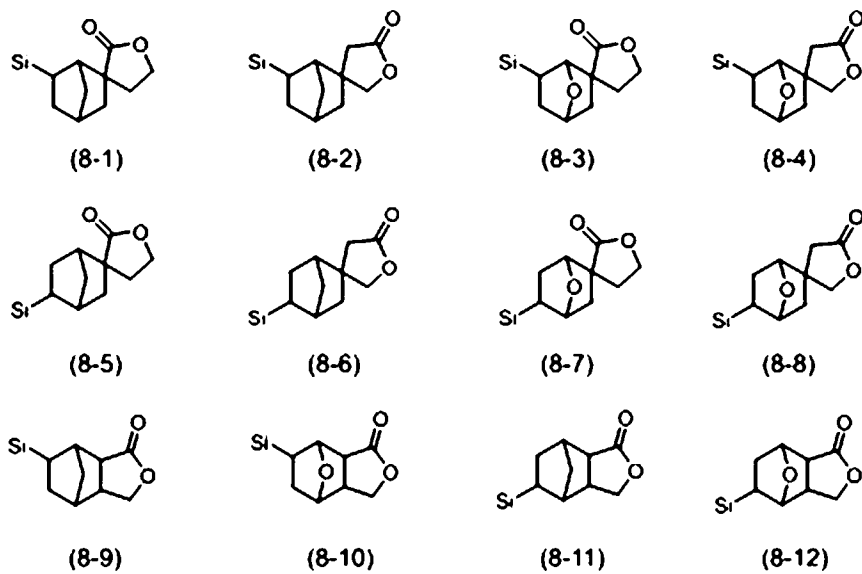


(6-7)

[化 15]



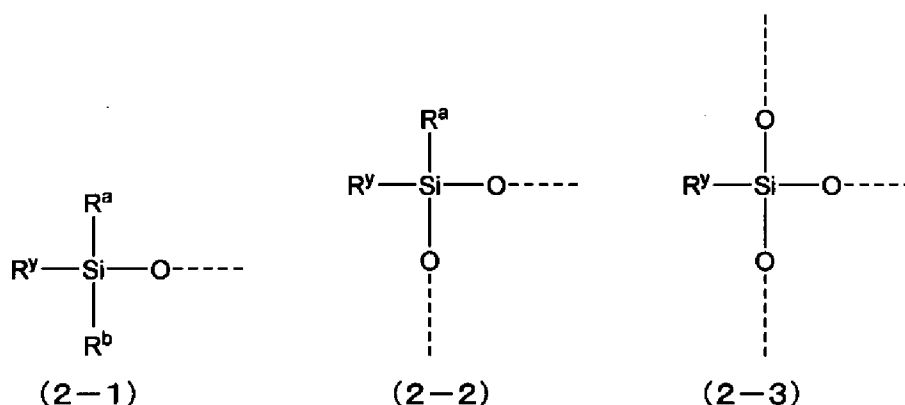
[化 16]



【0079】 通式 (3) 中的 $O_{q/2}$ 如同上述，以下的通式 (2-1) 表示 q 為 1 的情況，通式 (2-2) 表示 q 為 2 的情況，通式 (2-3) 表示 q 為 3 的情況。在 q 為 1 的情況下，在聚矽氧烷中通式 (3) 之結構單元位於聚矽氧烷鏈的末端。

【0080】

[化 17]

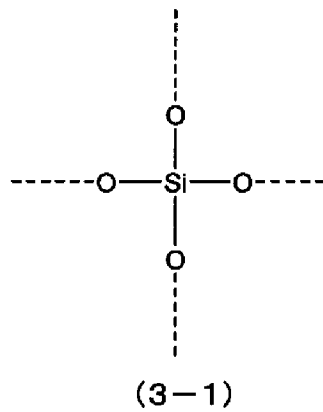


【0081】 通式中， R^y 與通式 (3) 中之 R^y 同義， R^a 、 R^b 分別獨立與通式 (3) 中之 R^y 、 R^4 同義。虛線表示與其他 Si 原子的原子鍵。

【0082】 針對通式 (4) 中之 $O_{r/2}$ ， $r=4$ 時的 $O_{r/2}$ 表示以下通式 (3-1)。通式 (3-1) 中，虛線表示與 Si 原子之原子鍵。

【0083】

[化 18]



【0084】 由上述通式 (3-1) 所示之 $O_{4/2}$ 一般稱為 Q4 單元，表示 Si 原子的 4 個原子鍵全部形成矽氧烷鍵結之結構。在上述中雖記載了 Q4，但通式 (4) 亦可包含如同以下所示之 Q0、Q1、Q2、Q3 單元能夠水解／聚縮合之基的原子鍵。並且，通式 (4) 具有選自由 Q1～Q4 單元而成之群組之至少一者即可。

【0085】 Q0 單元：Si 原子的 4 個原子鍵全為能夠水解／聚縮合之基（鹵基、烷氧基或羥基等，或得形成矽氧烷鍵結之基）之結構。

【0086】 Q1 單元：Si 原子的 4 個原子鍵中之 1 者形成矽氧烷鍵結，剩餘的 3 者全為上述能夠水解／聚縮合之基之結構。

【0087】 Q2 單元：Si 原子的 4 個原子鍵中之 2 者形成矽氧烷鍵結，剩餘的 2 者全為上述能夠水解／聚縮合之基之結構。

【0088】 Q3 單元：Si 原子的 4 個原子鍵中之 3 者形成矽氧烷鍵結，剩餘的 1 者為上述能夠水解／聚縮合之基之結構。

【0089】 由通式 (4) 所示之結構單元 (4) 由於具有最大限度排除有機成分之相近於 SiO_2 結構，故可對所獲得之圖案固化膜賦

CG20P014TW(2021TWP4051)

予化學抗性、耐熱性、透明性或有機溶劑抗性。

【0090】 由通式(4)所示之結構單元(4)可透過將四烷氧基矽烷、四鹵基矽烷(例如：四氯矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四正丙氧基矽烷及四異丙氧基矽烷等)或此等之寡聚物作為原料並將其水解後聚合來獲得(參照後述「聚合方法」)。

【0091】 作為寡聚物，可列舉：矽酸酯 40(平均 5 聚物，多摩化學工業股份有限公司製)、矽酸乙酯 40(平均 5 聚物，Colcoat Co. Ltd.製)、矽酸酯 45(平均 7 聚物，多摩化學工業股份有限公司製)、M 矽酸酯 51(平均 4 聚物，多摩化學工業股份有限公司製)、矽酸甲酯 51(平均 4 聚物，Colcoat Co. Ltd.製)、矽酸甲酯 53A(平均 7 聚物，Colcoat Co. Ltd.製)、矽酸乙酯 48(平均 10 聚物，Colcoat Co. Ltd.製)及 EMS-485(矽酸乙酯與矽酸甲酯之混合品，Colcoat Co. Ltd.製)等矽酸酯化合物。就操作容易之觀點而言，合宜使用矽酸酯化合物。

【0092】 在將本實施型態相關之聚矽氧烷之整體以 Si 原子計定為 100 莫耳%時，結構單元(1)及/或結構單元(2)之以 Si 原子計的比例以總和為 1~100 莫耳%為佳。並且，較佳亦可為 1~80 莫耳%，更佳亦可為 2~60 莫耳%，尤佳亦可為 5~50 莫耳%。

【0093】 並且，於在結構單元(1)及/或結構單元(2)之外還包含結構單元(3)及/或結構單元(4)的情況下，各結構單

元之以 Si 原子計的比例分別以下述範圍為佳：結構單元（3）為 0~80 莫耳%，結構單元（4）為 0~90 莫耳%（其中結構單元（3）與結構單元（4）總和為 1~90 莫耳%）。並且，結構單元（3）較佳亦可為 2~70 莫耳%，更佳亦可為 5~40 莫耳%。並且，結構單元（4）較佳亦可為 5~70 莫耳%，更佳亦可為 5~40 莫耳%之範圍。並且，結構單元（3）與結構單元（4）的總和較佳亦可為 2~70 莫耳%，更佳亦可為 5~60 莫耳%之範圍。

【0094】 並且，亦可包含總和為 1~100 莫耳%之結構單元（1）及／或結構單元（2）以及結構單元（3）及／或結構單元（4）之 Si 原子。良佳亦可為 2~80 莫耳%，較佳亦可為 5~60 莫耳%為。

【0095】 Si 原子的莫耳%，舉例而言，能夠自 ^{29}Si NMR 的尖峰面積比求出。

【0096】 [其以外之結構單元（任意成分）]

【0097】 在本實施型態相關之聚矽氧烷中，在於前已述之各結構單元之外，亦可以對溶劑的溶解性或做成圖案固化膜時的耐熱性、透明性等之調整為目的包含含有 Si 原子之其他結構單元（以下有時記載為「任意成分」）。作為該任意成分，可列舉例如：氯矽烷或烷氧矽烷。此外，有時將氯矽烷、烷氧矽烷稱為「其他 Si 單體」。

【0098】 作為氯矽烷，具體上可示例：二甲基二氯矽烷、二乙基二氯矽烷、二丙基二氯矽烷、二苯基二氯矽烷、雙(3,3,3-三氟

丙基)二氯矽烷、甲基(3,3,3-三氟丙基)二氯矽烷、甲基三氯矽烷、乙基三氯矽烷、丙基三氯矽烷、異丙基三氯矽烷、苯基三氯矽烷、甲基苯基三氯矽烷、三氟甲基三氯矽烷、五氟乙基三氯矽烷及 3,3,3-三氟丙基三氯矽烷等。

【0099】 作為烷氧矽烷，具體上可示例：二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二甲基二丙氧基矽烷、二甲基二苯氧基矽烷、二乙基二甲氧基矽烷、二乙基二乙氧基矽烷、二乙基二丙氧基矽烷、二乙基二苯氧基矽烷、二丙基二甲氧基矽烷、二丙基二乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、二苯基二苯氧基矽烷、雙(3,3,3-三氟丙基)二甲氧基矽烷、甲基(3,3,3-三氟丙基)二甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、異丙基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基苯基二乙氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、丙基三乙氧基矽烷、異丙基三乙氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、乙基三丙氧基矽烷、丙基三丙氧基矽烷、異丙基三丙氧基矽烷、苯基三丙氧基矽烷、甲基三異丙氧基矽烷、乙基三異丙氧基矽烷、丙基三異丙氧基矽烷、異丙基三異丙氧基矽烷、苯基三異丙氧基矽烷、三氟甲基三甲氧基矽烷、五氟乙基三甲氧基矽烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷及 3,3,3-三氟丙基三乙氧基矽烷。

【0100】 上述任意成分可單獨使用，亦可混合 2 種以上使用。

【0101】 其中，就提高所獲得之圖案固化膜的耐熱性與透明性之目的而言，以苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、甲基苯基二甲氧基矽烷及甲基苯基二乙氧基矽烷為佳；就提高所獲得之圖案固化膜的柔軟性、防止破裂之目的而言，以二甲基二甲氧基矽烷及二甲基二乙氧基矽烷為佳。

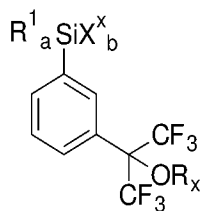
【0102】 在將本實施型態相關之聚矽氧烷之整體之 Si 原子定為 100 莫耳%時，任意成分所包含之 Si 原子的比例並非特別受限者，但舉例而言亦可為 0~99 莫耳%，良佳亦可為 0~95 莫耳%，較佳亦可為 10~85 莫耳%。

【0103】 本實施型態相關之聚矽氧烷的分子量之範圍，以重量平均分子量計亦可為 500~50000，以 800~40000 為佳，以 1000~30000 為更佳。該分子量能夠透過調整觸媒的量或聚合反應的溫度做成期望之範圍內。

【0104】 〈聚矽氧烷的製造方法〉

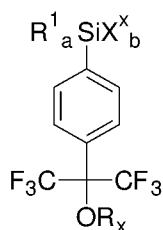
【0105】 其次，針對用以獲得本實施型態相關之聚矽氧烷的聚合方法予以說明。針對結構單元（1）、結構單元（2），可藉由使用了由通式（X）及通式（Y）所示之烷氧矽烷或由通式（9）及通式（10）所示之鹵矽烷的水解聚縮合反應，獲得期望之聚矽氧烷。在混合使用烷氧矽烷與鹵矽烷的情況下亦同。因此，本實施型態相關之聚矽氧烷亦為水解聚縮物。

〔化 19〕



(9)

〔化 20〕



(10)

【0106】 在通式(9)及通式(10)中， R^1 、 a 及 b 與通式(X)相同， X^x 為鹵素原子。

【0107】 針對結構單元(3)，可藉由使用了上述所示例之烷氧矽烷等的水解聚縮合反應，獲得期望之聚矽氧烷。

【0108】 針對結構單元(4)，可藉由使用了上述所示例之烷氧矽烷或鹵矽烷等的水解聚縮合反應，獲得期望之聚矽氧烷。

【0109】 本水解聚縮合反應可透過在鹵矽烷類(良佳為氯矽烷)及烷氧矽烷之水解及縮合反應中之一般的方法進行。

【0110】 若要舉出具體例，首先，在室溫下(係謂不特別加熱或冷卻之環境溫度，通常約為 15°C 以上且約 30°C 以下。下同。)採取指定量之鹵矽烷類及烷氧矽烷於反應容器內後，將用以將鹵矽烷類及烷氧矽烷水解之水、用以使聚縮合反應進行之觸媒、依期望之反應溶媒加入反應容器內製備反應溶液。此時的反應材料

之放入順序並不受限於此，可以任意順序放入來製備反應溶液。並且，在併用其他 Si 單體的情況下，可如同前述鹵矽烷類及烷氧矽烷加入反應容器內。

【0111】 隨後，藉由一邊攪拌此反應溶液，一邊於指定時間、指定溫度下使水解及縮合反應進行，可獲得本實施型態相關之聚矽氧烷。水解縮合所需的時間雖亦取決於觸媒的種類，但通常為 3 小時以上且 24 小時以下，反應溫度為室溫（例如 25°C）以上且 200°C 以下。在進行加熱的情況下，為了防止反應系統中之未反應原料、水、反應溶媒及／或觸媒蒸餾至反應系統外，以將反應容器做成封閉系統或裝配冷凝器等回流裝置來使反應系統回流為佳。反應後，就本實施型態相關之聚矽氧烷的操作之觀點而言，以去除反應系統內殘存的水、生成的醇及觸媒為佳。水、醇、觸媒的去除可透過萃取作業來進行，亦可將甲苯等不會對反應造成負面影響的溶媒加入至反應系統內並以迪安—斯達克管來共沸去除。

【0112】 在水解及縮合反應中使用的水量並不特別受限。就反應效率的觀點而言，相對於係為原料之烷氧矽烷及鹵矽烷類所含有之水解性基（烷氧基及鹵素原子基）的總莫耳數，在水解及縮合反應中使用的水量以 0.5 倍以上且 5 倍以下為佳。

【0113】 用以使聚縮合反應進行之觸媒並無特別限制，但可良佳使用酸觸媒、鹼觸媒。作為酸觸媒之具體例，可列舉：鹽酸、

硝酸、硫酸、氟酸、磷酸、乙酸、草酸、三氟乙酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、樟腦磺酸、苯磺酸、對甲苯磺酸、甲酸、順丁烯二酸、丙二酸或丁二酸等多元羧酸或者其酐等。作為鹼觸媒之具體例，可列舉：三乙基胺、三丙基胺、三丁基胺、三戊基胺、三己基胺、三庚基胺、三辛基胺、二乙基胺、三乙醇胺、二乙醇胺、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉及氫氧化四甲銨等。相對於係為原料之烷氧矽烷及鹵矽烷類所含有之水解性基（烷氧基及鹵素原子基）的總莫耳數，觸媒的使用量以 1.0×10^{-5} 倍以上且 1.0×10^{-1} 倍以下為佳。

【0114】 在水解及縮合反應中，未必需要使用反應溶媒，可混合原料化合物、水、觸媒來水解縮合。另一方面，在使用反應溶媒的情況下，其種類並非特別受限者。其中，就對原料化合物、水、觸媒的溶解性之觀點而言，以極性溶媒為佳，以醇系溶媒為更佳。具體而言，可列舉：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、二丙酮醇及丙二醇一甲基醚等。作為在使用反應溶媒之情況下的使用量，可以使用使水解縮合反應於均勻系統進行所需的任意量。並且，亦可將於後所述之溶劑使用於反應溶媒。

【0115】 3：樹脂組成物

【0116】 於一實施型態中，可提供包含聚矽氧烷與溶劑的樹脂組成物。作為樹脂組成物所包含之溶劑，可示例選自由乙酸丙二醇一甲基醚酯、丙二醇一甲基醚、環己酮、乳酸乙酯、 γ -丁內

酯、二丙酮醇、二乙二醇二甲醚、甲基異丁基酮、乙酸-3-甲氧丁酯、2-庚酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮、二醇類及二醇醚類及二醇醚酯類而成之群組之至少 1 種化合物。

【0117】 作為二醇、二醇醚、二醇醚酯的具體例，可列舉：DAICEL 股份有限公司製的 CELTOL（註冊商標）、東邦化學工業股份有限公司製的 HISOLVE（註冊商標）等。具體而言，可列舉：乙酸環己酯、二丙二醇二甲基醚、二乙酸丙二酯、二丙二醇甲基正丙基醚、乙酸二丙二醇甲基醚酯、二乙酸-1,4-丁二酯、二乙酸-1,3-丁二酯、二乙酸-1,6-己二酯、乙酸-3-甲氧丁酯、乙酸乙二醇一丁基醚酯、乙酸二乙二醇一乙基醚酯、乙酸二乙二醇一丁基醚酯、三乙酸甘油酯、1,3-丁二醇、丙二醇正丙基醚、丙二醇正丁基醚、二丙二醇甲基醚、二丙二醇乙基醚、二丙二醇正丙基醚、二丙二醇正丁基醚、三丙二醇甲基醚、三丙二醇正丁基醚、三乙二醇二甲基醚、二乙二醇甲基丁基醚、三丙二醇二甲基醚及三乙二醇二甲基醚，但並非受限於此等者。

【0118】 於一實施型態中，樹脂組成物所包含之溶劑的量，以 40 質量%以上且 95 質量%以下為佳，以 50 質量%以上且 90 質量%以下為較佳。藉由將溶劑的含量做成上述範圍內，會變得易於以適當的膜厚將均勻的樹脂膜塗布成膜。並且，溶劑亦可自上述溶媒組合 2 種以上使用。

【0119】〔添加劑（任意成分）〕

【0120】於一實施型態中，樹脂組成物於不顯著損及塗布液的優異之特性的範圍內可含有下述成分作為添加劑。

【0121】舉例而言，在提升塗布性、調平性、成膜性、保存穩定性或消泡性等之目的上，亦可包含界面活性劑等添加劑。具體而言，可列舉係為市售的界面活性劑之 DIC 股份有限公司製的商品名 MEGAFAC，產品編號 F142D、F172、F173 或 F183；3M Japan Limited.製的商品名 FLUORAD，產品編號 FC-135、FC-170C、FC-430 或 FC-431；AGC Seimi Chemical 股份有限公司製的商品名 SURFLON，產品編號 S-112、S-113、S-131、S-141 或 S-145；或 Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd.製，商品名 SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032 或 SF-8428。

【0122】在添加此等界面活性劑的情況下，將聚矽氧烷定為 100 質量份時，界面活性劑的摻合量以定為 0.001 質量份以上且 10 質量份以下為佳。此外，MEGAFAC 為 DIC 股份有限公司之氟系添加劑（界面活性劑／表面改質劑）的商品名，FLUORAD 為 3M Japan Limited.製之氟系界面活性劑的商品名及 SURFLON 為 AGC Seimi Chemical 之氟系界面活性劑的商品名，各自已註冊商標。

【0123】可在提升所獲得之固化膜或圖案固化膜的化學抗性之目的上摻合固化劑作為其他成分。作為該固化劑，可示例：三

CG20P014TW(2021TWP4051)

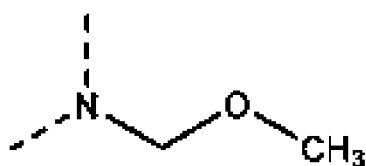
第 33 頁，共 55 頁（發明說明書）

聚氰胺固化劑、脲樹脂固化劑、多元酸固化劑、異氰酸酯固化劑或環氧基固化劑。該固化劑可想見主要與結構單元(3)及/或結構單元(4)之「-OH」反應形成交聯結構。

【0124】 具體而言，可示例：二異氰酸異佛酮酯、二異氰酸六亞甲酯、二異氰酸甲苯酯或二異氰酸二苯甲烷酯等異氰酸酯類及其異三聚氰酸酯、嵌段異氰酸酯或縮二脲體等；烷基化三聚氰胺、經甲基三聚氰胺、亞胺基三聚氰胺等三聚氰胺樹脂或脲樹脂等胺基化合物；或透過雙酚 A 等多元酚與表氯醇的反應獲得之具有 2 個以上的環氧基之環氧基固化劑。具體而言，以具有由式(11)所示之結構的固化劑為較佳，具體上可列舉由式(11a)~(11d)所示之三聚氰胺衍生物或脲衍生物(Sanwa Chemical Co., Ltd.製)(此外，式(11)中，虛線意謂原子鍵)。

【0125】

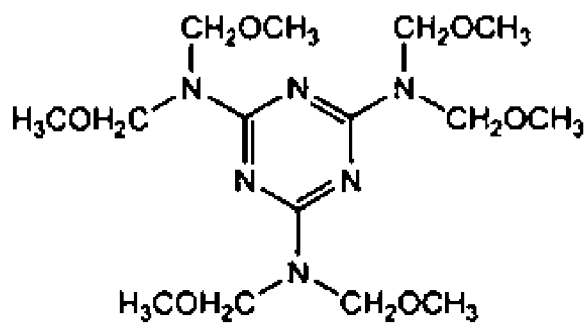
[化 21]



(11)

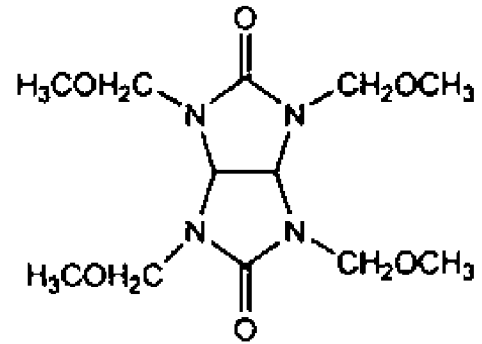
【0126】

[化 22]



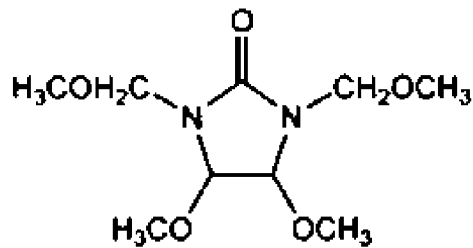
NIKALAC MW-30HM

(11a)



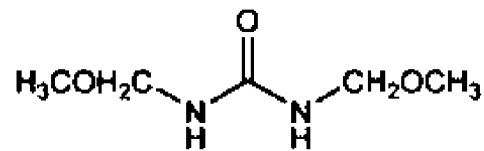
NIKALAC MX-270

(11b)



NIKALAC MX-280

(11c)



NIKALAC MX-290

(11d)

【0127】 在添加此等固化劑的情況下，將聚矽氧烷定為 100 質量份時，固化劑的摻含量以定為 0.001 質量份以上且 10 質量份以下為佳。

【0128】 4：固化膜

【0129】 於一實施型態中，提供將聚矽氧烷固化形成之固化膜。並且，於一實施型態中，提供將樹脂組成物固化形成之固化膜。此等實施型態相關之固化膜可使用作為液晶顯示器或有機 EL 顯示器的塗覆材料、影像感測器的塗覆材、半導體領域中的密封材、多層光阻的硬遮罩材料。

【0130】 5：固化膜的製造方法

【0131】 於一實施型態中，提供將聚矽氧烷或樹脂組成物固化形成之固化膜。透過將本實施型態相關之聚矽氧烷塗布於基材上後，以 100~350°C 之溫度加熱，可形成固化膜。或者，透過將本實施型態相關之樹脂組成物塗布於基材上後，以 100~350°C 之溫度加熱，可形成固化膜。

【0132】 6：光敏性樹脂組成物

【0133】 於一實施型態中，提供光敏性樹脂組成物，其包含：於上已述之實施型態相關之聚矽氧烷作為 (A) 成分；選自由醌二疊氮化合物、光酸產生劑、光鹼產生劑及光自由基產生劑而成之群組之至少 1 種光敏劑作為 (B) 成分；與溶劑作為 (C) 成分。

【0134】 作為 (A) 成分之聚矽氧烷由於已於上敘述，故省略詳細的說明。於此，茲說明 (B) 成分及 (C) 成分。

【0135】 (B) 光敏劑

【0136】 作為光敏劑，可使用例如選自由萘醌二疊氮、光酸產生劑、光鹼產生劑及光自由基產生劑而成之群組之至少 1 種，但並非受限於此等者。

【0137】 茲針對萘醌二疊氮予以說明。萘醌二疊氮化合物若曝光則會放出氮分子並分解，於分子內生成羧酸基，故會提升光敏性樹脂膜對鹼性顯影液的溶解性。並且，在未曝光部位中，萘醌二疊氮化合物會抑制光敏性樹脂膜的鹼溶解性。是故，透過使

用含有萘醌二疊氮化合物之光敏性樹脂組成物，可在未曝光部位與曝光部位中產生對鹼性顯影液之溶解性的差異，形成正型的圖案。

【0138】 萘醌二疊氮化合物係例如具有 1,2-醌二疊氮基等醌二疊氮基之化合物。作為 1,2-醌二疊氮化合物，可列舉例如：1,2-萘醌-2-二疊氮-4-磺酸、1,2-萘醌-2-二疊氮-5-磺酸、1,2-萘醌-2-二疊氮-4-磺醯氯及 1,2-萘醌-2-二疊氮-5-磺醯氯。透過使用醌二疊氮化合物，可獲得對係為一般的紫外線之水銀燈的 i 線（波長 365 nm）、h 線（波長 405 nm）、g 線（436 nm）敏感之正型的光敏性樹脂組成物。

【0139】 作為萘醌二疊氮化合物的市售品，可列舉：東洋合成工業股份有限公司製的 NT 系列、4NT 系列、PC-5 及三寶化學研究所股份有限公司製的 TKF 系列、PQ-C 等。

【0140】 本光敏性樹脂組成物中之作為光敏劑的萘醌二疊氮之摻含量未必有所限制，但將本實施型態相關之聚矽氧烷定為 100 質量份時，作為光敏劑的萘醌二疊氮之摻含量，舉例而言，以 2 質量份以上且 40 質量份以下為佳，以 5 質量份以上且 30 質量份以下為更佳。藉由使用適量之萘醌二疊氮，可易於兼顧充分的圖案化性能與組成物的儲存穩定性。

【0141】 茲針對光酸產生劑予以說明。光酸產生劑係藉由光線照射產生酸之化合物。藉由在曝光部位中產生的酸促進矽醇縮

合反應亦即溶膠凝膠聚合反應，可實現由鹼性顯影液所致之溶解速度的顯著降低亦即對鹼性顯影液的耐受性。並且，於在本實施型態相關之聚矽氧烷內具有環氧基或氧坦基的情況下，由於能夠促使各自的固化反應進行故為佳。另一方面，於未曝光部中不會發生此作用，未曝光部會因鹼性顯影液而溶解，形成對應曝光部位的形狀之負型的圖案。

【0142】 若要具體示例光酸產生劑，可列舉：銻鹽、鏷鹽、磺醯基重氮甲烷、N-磺醯氧基醯亞胺或肟-O-磺酸酯。此等光酸產生劑可單獨使用，亦可併用 2 種以上。作為市售品之具體例，可列舉：商品名：Irgacure 290、Irgacure PAG121、Irgacure PAG103、Irgacure CGI1380、Irgacure CGI725（以上為美國 BASF 公司製）；商品名：PAI-101、PAI-106、NAI-105、NAI-106、TAZ-110、TAZ-204（以上為 Midori Kagaku Co., Ltd.製）；商品名：CPI-200K、CPI-210S、CPI-101A、CPI-110A、CPI-100P、CPI-110P、CPI-310B、CPI-100TF、CPI-110TF、HS-1、HS-1A、HS-1P、HS-1N、HS-1TF、HS-1NF、HS-1MS、HS-1CS、LW-S1、LW-S1NF（以上為三亞普羅股份有限公司製）；商品名：TFE-三吶、TME-三吶或 MP-三吶（以上為 Sanwa Chemical Co., Ltd.製），但並非受限於此等者。

【0143】 本光敏性樹脂組成物中之作為光敏劑的光酸產生劑之摻含量未必有所限制，但將本實施型態相關之聚矽氧烷定為 100 質量份時，作為光敏劑的光酸產生劑之摻含量，舉例而言，

以 0.01 質量份以上且 10 質量份以下為佳，以 0.05 質量份以上且 5 質量份以下為更佳。藉由使用適量之光酸產生劑，可易於兼顧充分的圖案化性能與組成物的儲存穩定性。

【0144】 其次，針對光鹼產生劑予以說明。光鹼產生劑係藉由光線照射產生鹼（陰離子）之化合物。在曝光部位中產生之鹼會使溶膠凝膠反應進行，可實現由鹼性顯影液所致之溶解速度的顯著降低亦即對鹼性顯影液的耐受性。另一方面，未曝光部不會發生此作用，會因鹼性顯影液而溶解，形成對應曝光部位的形狀之負型的圖案。

【0145】 若要具體示例光鹼產生劑，可列舉醯胺、胺鹽等。作為市售品的具體例，可列舉：商品名：WPBG-165、WPBG-018、WPBG-140、WPBG-027、WPBG-266、WPBG-300、WPBG-345（以上為富士軟片和光純藥股份有限公司製）；2-(9-側氧吡-2-基)丙酸-1,5,7-三氮雙環[4.4.0]癸烯鹽（2-(9-Oxoxanthen-2-yl)propionic Acid 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene Salt）、2-(9-側氧吡-2-基)丙酸（2-(9-Oxoxanthen-2-yl)propionic Acid）、苯乙酮-O-苯甲肟（Acetophenone O-Benzoyloxime）、環己基胺基甲酸-2-硝基苄酯（2-Nitrobenzyl Cyclohexylcarbamate）、環己基胺基甲酸-1,2-雙(4-甲氧基苯基)-2-氧乙酯（1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-2-oxoethyl Cyclohexylcarbamate）（以上為東京化成工業股份有限公司製）；及商品名：EIPBG、EITMG、EINAP、NMBC（以上為 Eiweiss 股

CG20P014TW(2021TWP4051)

份有限公司製)，但並非限定於此等者。

【0146】 此等光酸產生劑及光鹼產生劑可單獨或混合 2 種以上使用，亦可與其他化合物組合使用。

【0147】 作為與其他化合物之組合，具體上可列舉：與 4,4'-雙(二甲基胺基)二苯基酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯基酮、甲基二乙醇胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、4-(二甲基胺基)苯甲酸乙酯及 4-(二甲基胺基)苯甲酸-2-乙基己酯等胺的組合並進一步將氯化二苯基鎂等鎂鹽組合於其者、與甲基藍等色素及胺組合者等。

【0148】 本光敏性樹脂組成物中之作為光敏劑的光鹼產生劑之摻含量未必有所限制，但將本實施型態相關之聚矽氧烷定為 100 質量份時，作為光敏劑的光鹼產生劑之摻含量，舉例而言，以 0.01 質量份以上且 10 質量份以下為佳，以 0.05 質量份以上且 5 質量份以下為更佳。透過以揭示於此之量使用光鹼產生劑，可更進一步優化所獲得之圖案固化膜的化學抗性或組成物的儲存穩定性等之平衡。

【0149】 並且，本光敏性樹脂組成物亦可更含有敏化劑。藉由含有敏化劑，於曝光處理中促進光敏劑的反應，提升敏感度或圖案解析度。

【0150】 敏化劑並不特別受限，但以使用會因熱處理而汽化的敏化劑或會因光線照射而褪色的敏化劑為佳。此敏化劑需對在曝光處理中之曝光波長（例如 365 nm（i 線）、405 nm（h 線）、

436 nm (g 線)) 擁有光吸收，但由於若就此殘存於圖案固化膜會於可見光領域存在吸收，故透明性會降低。於此，為了防止由敏化劑所致之透明性的降低，所使用之敏化劑以會在熱固化等熱處理中汽化之化合物或會因於後所述之漂白曝光等光線照射而褪色之化合物為佳。

【0151】 作為上述會因熱處理而汽化的敏化劑及會因光線照射而褪色的敏化劑之具體例，可列舉：3,3'-羰基雙(二乙基胺基香豆素)等香豆素；9,10-蒽醌等蒽醌；二苯基酮、4,4'-二甲氧基二苯基酮、苯乙酮、4-甲氧基苯乙酮、苯甲醛等芳族酮；聯苯、1,4-二甲基萘、9-萘酮、萘、菲、聯伸三苯、芘、蒽、9-苯基蒽、9-甲氧基蒽、9,10-二苯基蒽、9,10-雙(4-甲氧基苯基)蒽、9,10-雙(三苯基矽基)蒽、9,10-二甲氧基蒽、9,10-二乙氧基蒽、9,10-二丙氧基蒽、9,10-二丁氧基蒽、9,10-二戊氧基蒽、2-三級丁基-9,10-二丁氧基蒽及 9,10-雙(三甲基矽基乙炔基)蒽等縮合芳族；等。作為可於商業上取得的敏化劑，可舉出 ANTHRACURE (川崎化成工業股份有限公司製) 等。

【0152】 在添加此等敏化劑的情況下，相對於本實施型態相關之聚矽氧烷 100 質量份，其摻含量以定為 0.001 質量份以上且 10 質量份以下為佳。

【0153】 並且，上述敏化劑要分別單獨使用或混合二種以上使用，所屬技術領域中具有通常知識者因應用途、使用環境及限

制適當判斷即可。

【0154】 7：圖案固化膜

【0155】 於一實施型態中，提供具有由光敏性樹脂組成物固化成之圖案結構的圖案固化膜。並且，圖案結構亦可具備圖案尺寸為 500 μm 以下的凹凸結構。此外，本說明書中之所謂「圖案固化膜」，係於曝光工序之後顯影形成圖案並使所獲得之圖案固化的固化膜。

【0156】 8：圖案固化膜的製造方法

【0157】 圖 1 係說明本發明之一實施型態相關之負型之圖案固化膜 111 之製造方法的示意圖。本實施型態相關之圖案固化膜 111 的製造方法可包含接下來的第 1~4 工序。此外，在圖 1 中繪示了負型的圖案固化膜 111，但本發明亦能夠使用於正型的圖案固化膜。

第 1 工序：將光敏性樹脂組成物塗布於基材 101 上形成光敏性樹脂膜 103 之膜形成工序。

第 2 工序：將光敏性樹脂膜 103 曝光之曝光工序。

第 3 工序：將曝光後之光敏性樹脂膜顯影以形成圖案樹脂膜 107 之顯影工序。

第 4 工序：藉由將前述圖案樹脂膜加熱將前述圖案樹脂膜做成圖案固化膜 111 之固化工序。

【0158】 [第 1 工序]

【0159】 準備基材 101（工序 S1-1）。作為塗布本實施型態相關之光敏性樹脂組成物之基材 101，可因應所形成之圖案固化膜的用途選自矽晶圓、金屬、玻璃、陶瓷、塑膠製的基材。具體上可列舉例如：矽、氮化矽、玻璃、聚醯亞胺（凱通）、聚對酞酸乙二酯、聚碳酸酯及聚萘二甲酸乙二酯等作為使用於半導體或顯示器等之基材。並且，基材 101 亦可於其表面具有矽、金屬、玻璃、陶瓷或樹脂等任意層體，所謂「基材上」，可為基材表面，亦可為中介該層體。

【0160】 作為往基材 101 上塗布本實施型態相關之光敏性樹脂組成物之方法，可使用旋塗法、浸塗法、噴塗法、棒塗法、塗布機、噴墨法或輥塗法等眾所周知的塗布方法而無特別限制。

【0161】 之後，藉由使塗布有光敏性樹脂組成物之基材 101 乾燥，可獲得光敏性樹脂膜 103（工序 S1-2）。乾燥處理只要可去除溶劑至所獲得之光敏性樹脂膜 103 不會輕易發生流動或變形之程度即可，舉例而言，在 80~120°C、30 秒以上且 5 分鐘以下之條件下加熱即可。

【0162】 〔第 2 工序〕

【0163】 其次，將在第 1 工序中獲得之光敏性樹脂膜 103 用以形成目標之圖案的期望之形狀的遮光板（光罩）105 遮光，進行將光線照射至光敏性樹脂膜 103 的曝光處理，藉此獲得曝光後之光敏性樹脂膜 103（工序 S2）。曝光後之光敏性樹脂膜 103

包含係為經曝光之部分的曝光部 103a 與未曝光的部分。

【0164】 曝光處理可使用眾所周知的方法。作為光源，可使用光源波長為 10 nm～600 nm 之範圍的光線。若要具體示例，可使用低壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、KrF 準分子雷射（波長 248 nm）、ArF 準分子雷射（波長 193 nm）或 EUV 光（波長 13.5 nm）等。曝光量可配合所使用之光敏劑的種類或量、製造工序等調節，雖非特別受限者，但為 1～10000 mJ/cm² 的程度，以 10～5000 mJ/cm² 的程度為佳。

【0165】 曝光後，亦可視需求於顯影工序之前進行曝光後加熱。曝光後加熱的溫度以 60～180℃，曝光後加熱的時間以 30 秒～10 分鐘為佳。

【0166】 [第 3 工序]

【0167】 其次，透過將在第 2 工序中獲得之曝光後之光敏性樹脂膜 103 顯影，可去除曝光部 103a 以外的部分，形成具有期望之形狀的圖案之膜（以下有時稱為「圖案樹脂膜」）107（工序 S3）。此外，在圖 1 中雖獲得了負型的圖案固化膜 111，但在正型的圖案固化膜的情況下，透過顯影去除曝光部 103a 並以遮光板 105 遮光之光敏性樹脂膜 103 會成為圖案樹脂膜。

【0168】 所謂顯影，係透過使用鹼性的溶液作為顯影液來溶解、清洗去除未曝光部或曝光部而形成圖案。如前所述，在獲得負型的圖案樹脂膜的情況下將未曝光部溶解及清洗去除，在獲得

正型的圖案樹脂膜的情況下將曝光部溶解及清洗去除。

【0169】 作為所使用之顯影液，只要係可以指定之顯影法去除期望之光敏性樹脂膜者，即非特別受限者。具體而言，可列舉：使用無機鹼、1 級胺、2 級胺、3 級胺、醇胺、4 級銨鹽及此等之混合物的鹼性水溶液。

【0170】 更具體而言，可列舉：氫氧化鉀、氫氧化鈉、氨、乙胺、二乙基胺、三乙基胺、三乙醇胺及氫氧化四甲銨(簡稱:TMAH)等的鹼性水溶液。其中，以使用 TMAH 水溶液為佳，尤其良佳為使用 0.1 質量%以上且 5 質量%以下之 TMAH 水溶液，以使用 2 質量%以上且 3 質量%以下之 TMAH 水溶液為較佳。

【0171】 作為顯影法，可使用浸漬法、窪坑法、噴灑法等眾所周知的方法。顯影時間亦可為 0.1 分鐘以上且 3 分鐘以下，以 0.5 分鐘以上且 2 分鐘以下為佳。之後，視需求進行清洗、潤洗、乾燥等，可於基材 101 上形成目標之圖案樹脂膜 107。

【0172】 並且，以形成圖案樹脂膜 107 後對圖案樹脂膜 107 進一步進行漂白曝光為佳。目的在於藉由使殘存於圖案樹脂膜 107 中之光敏劑光降解來提升最終獲得之圖案固化膜 111 的透明性。漂白曝光可進行與第 2 工序相同的曝光處理。

【0173】 [第 4 工序]

【0174】 其次，透過加熱處理在第 3 工序中獲得之圖案樹脂膜(包含經漂白曝光之圖案樹脂膜)107，獲得最終的圖案固化膜

111 (工序 S4)。藉由加熱處理變得能夠使在聚矽氧烷中作為未反應性基殘存之烷氧基或矽醇基縮合。並且，在殘留有光敏劑的情況下，變得能夠藉由熱分解來去除。

【0175】 作為此時的加熱溫度，以 80°C 以上且 400°C 以下為佳，以 100°C 以上且 350°C 以下為較佳。加熱處理時間亦可為 1 分鐘以上且 90 分鐘以下、以 5 分鐘以上且 60 分鐘以下為佳。藉由將加熱溫度定為上述範圍內，可充分進行縮合或固化反應、光敏劑的熱分解，獲得期望之化學抗性、耐熱性、透明性。並且，能夠抑制聚矽氧烷的熱分解或所形成之膜的龜裂（破裂），可獲得對基材之密合性良好的膜。藉由此加熱處理，可於基材 101 上形成目標之圖案固化膜 111。

【0176】 [光學部件]

【0177】 於上已述之固化膜或圖案固化膜可利用作為抗反射膜、透鏡、光波導、遮光膜或平坦化膜。並且，抗反射膜、透鏡、光波導、遮光膜或平坦化膜能夠利用於固體成像元件或顯示裝置。

【0178】 作為具有該固體成像元件之電子設備，可列舉：攝影機、數位相機、附相機功能之行動電話、影印機、遊戲機及自動門等。

【0179】 作為具有該固體成像元件之成像裝置，可列舉：內視鏡相機、顯微鏡、利用紅外線之受光的醫療用相機、車輛用攝影機、監視攝影機、人物驗證攝影機及工業用攝影機。

【0180】 作為該顯示裝置，可列舉：液晶顯示器、有機 EL 顯示器、量子點顯示器及微型 LED 顯示器等。

【0181】 『實施例』

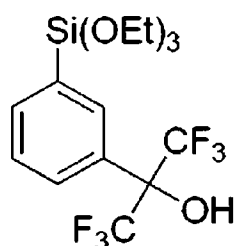
【0182】 以下，藉由實施例進一步具體說明本發明，但本發明只要不超出其要旨，即非受限於以下實施例者。

【0183】 於以下實施例中，除非另有特別註記，否則將一部分化合物標示如下。

【0184】 PGMEA：乙酸丙二醇一甲基醚酯

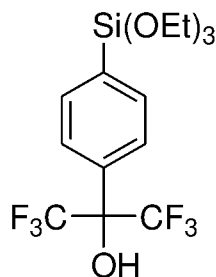
【0185】 HFA-Si（間位體）：由以下化學式所示之化合物

〔化 23〕



【0186】 HFA-Si（對位體）：由以下化學式所示之化合物

〔化 24〕



【0187】 茲針對使用於各種量測之裝置或量測條件予以說明。

【0188】 (凝膠滲透層析法 (GPC))

【0189】 使用東曹股份有限公司製的高速 GPC 裝置，設備名 HLC-8320GPC，量測以聚苯乙烯換算之重量平均分子量。

【0190】 實施例 1 (間位體 / 對位體 = 95 / 5)

【0191】 首先，混合 HFA-Si (間位體) (0.95 g, 2.3 mmol) 與 HFA-Si (對位體) (0.05 g, 0.12 mmol)，獲得呈表 1 所記載的間位體 / 對位體之比率的含矽單體混合物。

【0192】 其次，於前述混合物加入純水 (0.14 g, 7.6 mmol) 與乙酸 (0.004 g, 0.07 mmol)，於 40°C 下攪拌 1 小時，於 70°C 下攪拌 1 小時，於 100°C 下攪拌 3 小時。其次，添加環己酮 (5 g)、純水 (1 g) 實施水洗、分液。以蒸發器蒸餾掉所獲得之有機層的環己酮，獲得 3 g 之固體成分濃度 33 wt% 的聚矽氧烷溶液 1。

【0193】 以 GPC 量測分子量之結果，重量平均分子量 (Mw) 為 1850。於 GPC 之 RI 中未確認到原料 (HFA-Si (間位體) 與 HFA-Si (對位體) 的總和) 的尖峰，轉換率為 100%。

【0194】 實施例 2 (間位體 / 對位體 = 90 / 10)

【0195】 首先，混合 HFA-Si (間位體) (0.90 g, 2.2 mmol) 與 HFA-Si (對位體) (0.10 g, 0.24 mmol)，獲得呈表 1 所記載的間位體 / 對位體之比率的含矽單體混合物。

【0196】 其次，於前述混合物加入純水 (0.14 g, 7.6 mmol) 與乙酸 (0.004 g, 0.07 mmol)，於 40°C 下攪拌 1 小時，於 70°C

下攪拌 1 小時，於 100°C 下攪拌 3 小時。其次，添加環己酮 (5 g)、純水 (1 g) 實施水洗、分液。以蒸發器蒸餾掉所獲得之有機層的環己酮，獲得 3 g 之固體成分濃度 33 wt% 的聚矽氧烷溶液 2。

【0197】 以 GPC 量測分子量之結果，重量平均分子量 (Mw) 為 1850。於 GPC 之 RI 中未確認到原料 (HFA-Si (間位體) 與 HFA-Si (對位體) 的總和) 的尖峰，轉換率為 100%。

【0198】 實施例 3 (間位體 / 對位體 = 75 / 25)

【0199】 首先，混合 HFA-Si (間位體) (0.75 g, 1.8 mmol) 與 HFA-Si (對位體) (0.25 g, 0.62 mmol)，獲得呈表 1 所記載的間位體 / 對位體之比率的含矽單體混合物。

【0200】 其次，於前述混合物加入純水 (0.14 g, 7.6 mmol) 與乙酸 (0.004 g, 0.07 mmol)，於 40°C 下攪拌 1 小時，於 70°C 下攪拌 1 小時，於 100°C 下攪拌 3 小時。其次，添加環己酮 (5 g)、純水 (1 g) 實施水洗、分液。以蒸發器蒸餾掉所獲得之有機層的環己酮，獲得 3 g 之固體成分濃度 33 wt% 的聚矽氧烷溶液 3。以 GPC 量測分子量之結果，重量平均分子量 (Mw) 為 1920。於 GPC 之 RI 中未確認到原料 (HFA-Si (間位體) 與 HFA-Si (對位體) 的總和) 的尖峰，轉換率為 100%。

【0201】 實施例 4 (間位體 / 對位體 = 50 / 50)

【0202】 首先，混合 HFA-Si (間位體) (0.5 g, 1.2 mmol) 與 HFA-Si (對位體) (0.5 g, 1.2 mmol)，獲得呈表 1 所記載的

間位體／對位體之比率的含矽單體混合物。

【0203】 其次，於前述混合物加入純水（0.14 g，7.6 mmol）與乙酸（0.004 g，0.07 mmol），於 40°C 下攪拌 1 小時，於 70°C 下攪拌 1 小時，於 100°C 下攪拌 3 小時。其次，添加環己酮（5 g）、純水（1 g）實施水洗、分液。以蒸發器蒸餾掉所獲得之有機層的環己酮，獲得 3 g 之固體成分濃度 33 wt% 的聚矽氧烷溶液 4。以 GPC 量測分子量之結果，重量平均分子量（M_w）為 1950。於 GPC 之 RI 中未確認到原料（HFA-Si（間位體）與 HFA-Si（對位體）的總和）的尖峰，轉換率為 100%。

【0204】 實施例 5（間位體／對位體 = 25／75）

【0205】 首先，混合 HFA-Si（間位體）（1.0 g，2.4 mmol）與 HFA-Si（對位體）（3.0 g，7.4 mmol），獲得呈表 1 所記載的間位體／對位體之比率的含矽單體混合物。

【0206】 其次，於前述混合物加入純水（0.56 g，31.0 mmol）與乙酸（0.02 g，0.37 mmol），於 40°C 下攪拌 1 小時，於 70°C 下攪拌 1 小時，於 100°C 下攪拌 3 小時。其次，添加環己酮（10 g）、純水（5 g）實施水洗、分液。以蒸發器蒸餾掉所獲得之有機層的環己酮，獲得 10 g 之固體成分濃度 33 wt% 的聚矽氧烷溶液 5。以 GPC 量測分子量之結果，重量平均分子量（M_w）為 2210。於 GPC 之 RI 中未確認到原料（HFA-Si（間位體）與 HFA-Si（對位體）的總和）的尖峰，轉換率為 100%。

【0207】 實施例 6 (間位體 / 對位體 = 5 / 95)

【0208】 首先，混合 HFA-Si (間位體) (0.25g, 0.62mmol) 與 HFA-Si (對位體) (4.75g, 7.4mmol)，獲得呈表 1 所記載的間位體 / 對位體之比率的含矽單體混合物。

【0209】 其次，於前述混合物加入純水 (0.70 g, 38.8 mmol) 與乙酸 (0.02 g, 0.37 mmol)，於 40°C 下攪拌 1 小時，於 70°C 下攪拌 1 小時，於 100°C 下攪拌 3 小時。其次，添加環己酮 (10 g)、純水 (5 g) 實施水洗、分液。以蒸發器蒸餾掉所獲得之有機層的環己酮，獲得 12 g 之固體成分濃度 33 wt% 的聚矽氧烷溶液 6。以 GPC 量測分子量之結果，重量平均分子量 (Mw) 為 2500。於 GPC 之 RI 中未確認到原料 (HFA-Si (間位體) 與 HFA-Si (對位體) 的總和) 的尖峰，轉換率為 100%。

【0210】 比較例 1 (間位體 / 對位體 = 100 / 0)

【0211】 首先，準備 HFA-Si (間位體) (1.0 g, 2.5 mmol)。

【0212】 其次，於前述含矽單體加入純水 (0.14 g, 7.6 mmol) 與乙酸 (0.004 g, 0.07 mmol)，於 40°C 下攪拌 1 小時，於 70°C 下攪拌 1 小時，於 100°C 下攪拌 3 小時。其次，添加環己酮 (5 g)、純水 (1 g) 實施水洗、分液。以蒸發器蒸餾掉所獲得之有機層的環己酮，獲得 3 g 之固體成分濃度 33 wt% 的聚矽氧烷溶液 7。以 GPC 量測分子量之結果，重量平均分子量 (Mw) 為 1500。由 GPC 之 RI 之原料 (HFA-Si (間位體) 與 HFA-Si (對位體) 的總和)

CG20P014TW(2021TWP4051)

第 51 頁，共 55 頁 (發明說明書)

的尖峰與聚合物尖峰的面積%算出的轉換率為 25%。

【0213】 針對各實施例及比較例的聚矽氧烷，在自反應開始 3 小時後之由原料轉成聚矽氧烷的轉換率與重量平均分子量的量測結果揭示於表 1。

〔表 1〕

	間位體 / 對位體之比率	轉換率 (%)	重量平均分子量 (Mw)
實施例 1	95 / 5	100	1800
實施例 2	90 / 10	100	1820
實施例 3	75 / 25	100	1890
實施例 4	50 / 50	100	1830
實施例 5	25 / 75	100	2180
實施例 6	5 / 95	100	2470
比較例 1	100 / 0	20	1400

【0214】 如表 1 所示，可了解透過加入 HFA-Si (對位體)，轉換率與重量平均分子量較比較例 1 更為上升。

【0215】 並且，針對各實施例及比較例的聚矽氧烷，反應時間與重量平均分子量的關係繪示於圖 1。比較例 1 的聚矽氧烷之重量平均分子量小亦可由圖得知。由表 1 及圖 1 的結果雖不明白詳細的理由，但可推測由於 HFA-Si (對位體) 的立體阻礙小，故水解快速，存在於系統內之擁有 HFIP 基的矽醇會如觸媒般運作而使轉換率變快，重量平均分子量亦變高。

【0216】 實施例 7

【0217】 將 1 g 之實施例 5 之聚矽氧烷溶液放入至小瓶，以

冰箱保存。自保存開始起於 1 日後、4 日後以 GPC 量測重量平均分子量 (Mw)。結果 1 日後為 Mw 2230，4 日後為 Mw 2250。

【0218】 實施例 8

【0219】 將 1 g 之實施例 6 之聚矽氧烷溶液放入至小瓶，以冰箱保存。自保存開始起於 1 日後、4 日後以 GPC 量測重量平均分子量 (Mw)。結果 1 日後為 Mw 2450，4 日後為 Mw 2500。

【0220】 比較例 2 (間位體 / 對位體 = 0 / 100)

【0221】 加入 HFA-Si (對位體) (5.0 g, 12.3 mmol)、純水 (0.7 g, 38.8 mmol)、乙酸 (0.02 g, 0.37 mmol)，於 40°C 下攪拌 1 小時，於 70°C 下攪拌 1 小時，於 100°C 下攪拌 3 小時。其次，添加環己酮 (12 g)、純水 (5 g) 實施水洗、分液。以蒸發器蒸餾掉所獲得之有機層的環己酮，獲得 10 g 之固體成分濃度 33 wt% 的聚矽氧烷溶液 8。以 GPC 量測分子量之結果，重量平均分子量 (Mw) 為 2480。

【0222】 將 1 g 之比較例 2 之聚矽氧烷溶液 8 投入至小瓶，以冰箱保存。自保存開始起於 1 日後、4 日後以 GPC 量測重量平均分子量 (Mw)。結果 1 日後為 Mw 2580、4 日後為 Mw 2800。

【0223】 針對實施例 7、8 及比較例 2 之聚矽氧烷，保存時間與重量平均分子量的關係繪示於圖 2。雖不明白詳細的理由，但可了解比較例 2 之聚矽氧烷即使以冰箱儲存，分子量亦會增加，儲存穩定性不佳。推測恐怕係因僅由對位體而成之聚矽氧烷的

HFIP 基之立體阻礙小，於儲存中會進行聚縮合之故。

【0224】 由以上結果可明白，藉由使用上述第 1 含矽單體的含量與上述第 2 含矽單體的含量滿足於上已述之指定比率之本發明的含矽單體混合物，聚合反應性良好，亦即本發明之聚矽氧烷的重量平均分子量（ M_w ）高且儲存穩定性亦良好。

【0225】 透過本發明獲得之含矽單體（X）與含矽單體（Y）的混合物，聚合物樹脂的合成原料之外，作為聚合物的改質劑、無機化合物的表面處理劑、各種耦合劑、有機合成的中間原料實為有用。並且，包含結構單元（1）與結構單元（2）之聚矽氧烷及透過其獲得之膜體由於可溶於鹼性顯影液、具備圖案化性能且耐熱性與透明性優異，故可使用於半導體用保護膜、平坦化材料及微透鏡材料、用於觸控面板之絕緣性保護膜、液晶顯示器 TFT 平坦化材料、光波導之核心或包層的形成材料、用於電子束之光阻、多層光阻中間膜、下層膜及抗反射膜等。在此等用途之內使用於顯示器或影像感測器等光學系部件的情況下，可在調整折射率之目的上以任意比例混合使用聚四氟乙烯、矽石、氧化鈦、氧化鋯或氟化鎂等微粒子。

【符號說明】

【0226】

101：基材

103：光敏性樹脂膜

103a：曝光部

CG20P014TW(2021TWP4051)

105：光罩

107：圖案樹脂膜

111：圖案固化膜

【發明申請專利範圍】

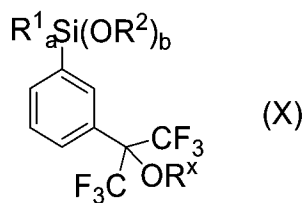
【請求項1】 一種含矽單體混合物，其係包含由下述通式 (X) 所示之第 1 含矽單體與由下述通式 (Y) 所示之第 2 含矽單體之混合物，其中

在將 A 定為前述第 1 含矽單體之含量，將 B 定為前述第 2 含矽單體之含量時，以莫耳比計滿足

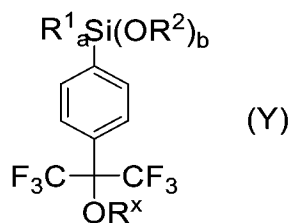
$$B / (A + B) > 0.04$$

之關係，

〔化 1〕



〔化 2〕



(前述通式 (X) 中，在有多個 R¹ 的情況下，R¹ 分別獨立選自由氫原子、碳數 1~10 的直鏈狀之烷基、碳數 3~10 的分枝狀之烷基、碳數 3~10 的環狀之烷基、碳數 2~10 的直鏈狀之烯基、碳數 3~10 的分枝狀之烯基、碳數 3~10 的環狀之烯基及苯基而成之群組，前述烷基、前述烯基或前述苯基中之所有氫原子為氟

原子所取代或不取代，或者前述烷基、前述烯基或前述苯基中之一部分之氫原子為氟原子所取代；

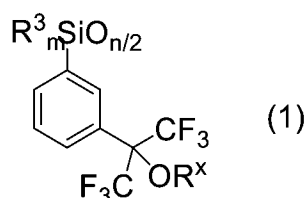
在有多個 R^2 的情況下， R^2 分別獨立為碳數 1~5 的直鏈狀之烷基或碳數 3~5 的分枝狀之烷基，前述烷基中之所有氫原子為氟原子所取代或不取代，或者前述烷基中之一部分之氫原子為氟原子所取代；

R^x 為氫原子或酸不穩定性基， a 為 0~2 之整數， b 為 1~3 之整數， $a + b = 3$ ；

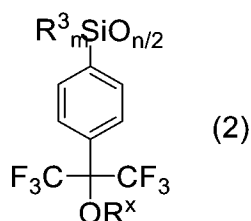
前述通式 (Y) 中， R^1 、 R^2 、 R^x 、 a 及 b 與前述通式 (X) 相同)。

【請求項2】 一種聚矽氧烷，其包含由下述通式 (1) 所示之結構單元 (1) 與由下述通式 (2) 所示之結構單元 (2)，

[化 3]



[化 4]



(前述通式 (1) 中，在有多個 R^3 的情況下， R^3 分別獨立選自由氫原子、碳數 1~10 的直鏈狀之烷基、碳數 3~10 的分枝狀

之烷基、碳數 3~10 的環狀之烷基、碳數 2~10 的直鏈狀之烯基、
 碳數 3~10 的分枝狀之烯基、碳數 3~10 的環狀之烯基、苯基、
 羥基、碳數 1~5 的直鏈狀之烷氧基及碳數 3~5 的分枝狀之烷氧
 基而成之群組，前述烷基、前述烯基、前述苯基、前述烷氧基中
 之所有氫原子為氟原子所取代或不取代，或者前述烷基、前述烯
 基、前述苯基、前述烷氧基中之一部分之氫原子為氟原子所取代；

R^x 為氫原子或酸不穩定性基；

m 為 0 以上且未達 3 之數， n 為超過 0 且 3 以下之數， $m+n=3$ ；

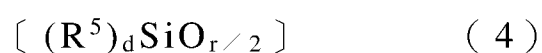
前述通式 (2) 中， R^3 、 R^x 、 m 及 n 與前述通式 (1) 相同)。

【請求項 3】 如請求項 2 所述之聚矽氧烷，其中將前述聚矽
 氧烷中之前述結構單元 (1) 之豐度比定為 Aa ，將前述聚矽氧烷
 中之前述結構單元 (2) 之豐度比定為 Bb 時，

前述聚矽氧烷以莫耳比計滿足下述關係：

$$Bb / (Aa + Bb) > 0.04。$$

【請求項 4】 如請求項 2 所述之聚矽氧烷，其更包含由下述
 通式 (3) 所示之結構單元 (3) 及由下述通式 (4) 所示之結構單
 元 (4) 之至少一者：



(前述通式(3)中， R^y 為包含環氧基、氧呔基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基或內酯基之任一者的碳數1~30之一價的有機基；

R^4 為氫原子、碳數1以上且3以下的烷基、苯基、羥基、碳數1以上且5以下的烷氧基或碳數1以上且3以下的氟烷基；

c 為1以上且3以下之數， p 為0以上且未達3之數， q 為超過0且3以下之數， $c+p+q=4$ ；

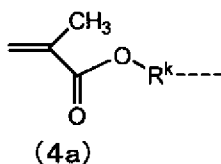
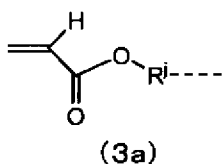
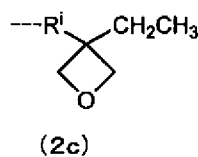
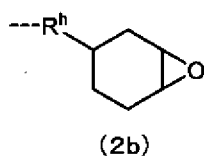
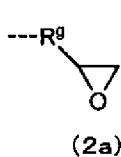
R^5 為選自由鹵基、烷氧基及羥基而成之群組的取代基；

d 為0以上且未達4之數， r 為超過0且4以下之數， $d+r=4$ ；

有多個 R^y 或 R^4 時，分別獨立選擇前述取代基之任一者)。

【請求項5】 如請求項4所述之聚矽氧烷，其中前述一價的有機基 R^y 為由下述通式(2a)、(2b)、(2c)、(3a)或(4a)所示之基：

[化5]



(前述通式(2a)、(2b)、(2c)、(3a)或(4a)中， R^g 、 R^h 、 R^i 、 R^j 及 R^k 分別獨立表示連結基或二價的有機基，虛線表示原子鍵)。

【請求項6】 一種樹脂組成物，其包含如請求項2至5之任一項所述之聚矽氧烷與溶劑。

【請求項7】 一種固化膜，其係將如請求項2至5之任一項所述之聚矽氧烷固化而成者。

【請求項8】 一種固化膜，其係將如請求項6所述之樹脂組成物固化而成者。

【請求項9】 一種固化膜的製造方法，其包含將如請求項2至5之任一項所述之聚矽氧烷塗布於基材上後，以 $100\sim 350^{\circ}\text{C}$ 之溫度加熱之工序。

【請求項10】 一種固化膜的製造方法，其包含將如請求項6所述之樹脂組成物塗布於基材上後，以 $100\sim 350^{\circ}\text{C}$ 之溫度加熱之工序。

【請求項11】 一種光敏性樹脂組成物，其包含：

如請求項2至5之任一項所述之聚矽氧烷作為(A)成分；
與

選自由醌二疊氮化合物、光酸產生劑、光鹼產生劑及光自由基產生劑而成之群組之至少1種光敏劑作為(B)成分；與

溶劑作為(C)成分。

【請求項12】 一種圖案固化膜，其具有由如請求項 11 所述之光敏性樹脂組成物固化成的圖案結構。

【請求項13】 如請求項 12 所述之圖案固化膜，前述圖案結構係圖案尺寸為 500 μm 以下之凹凸結構。

【請求項14】 一種圖案固化膜的製造方法，其係包含：

將光敏性樹脂組成物塗布於基材上形成光敏性樹脂膜之膜形成工序、

將前述光敏性樹脂膜曝光之曝光工序、

將曝光後之前述光敏性樹脂膜顯影以形成圖案樹脂膜之顯影工序，以及

藉由將前述圖案樹脂膜加熱將前述圖案樹脂膜做成圖案固化膜之固化工序；

之圖案固化膜的製造方法；其中

前述光敏性樹脂組成物包含：

如請求項 2 至 5 之任一項所述之聚矽氧烷作為（A）成分；

與

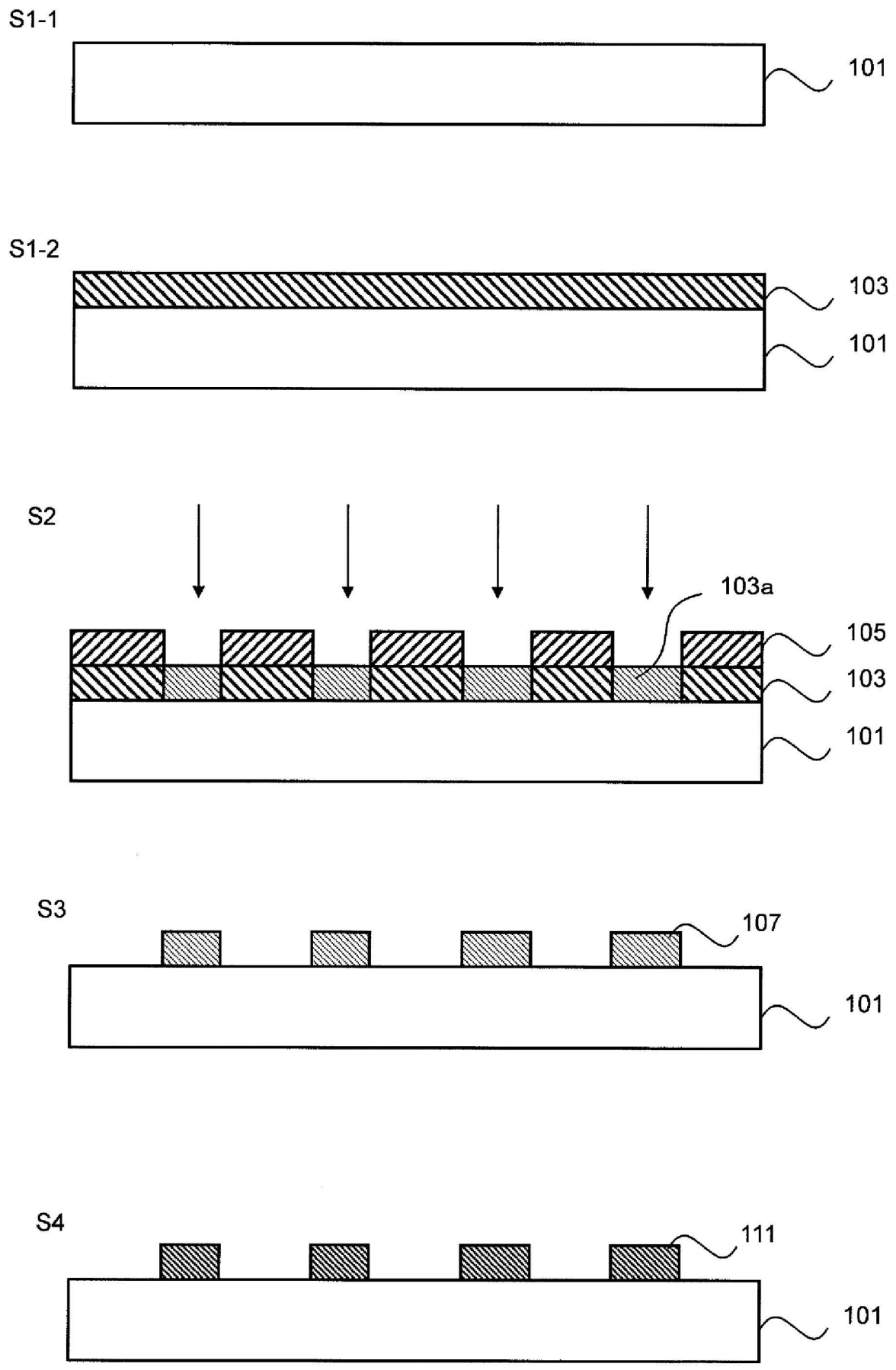
選自由醌二疊氮化合物、光酸產生劑、光鹼產生劑及光自由基產生劑而成之群組之至少 1 種光敏劑作為（B）成分；與

溶劑作為（C）成分。

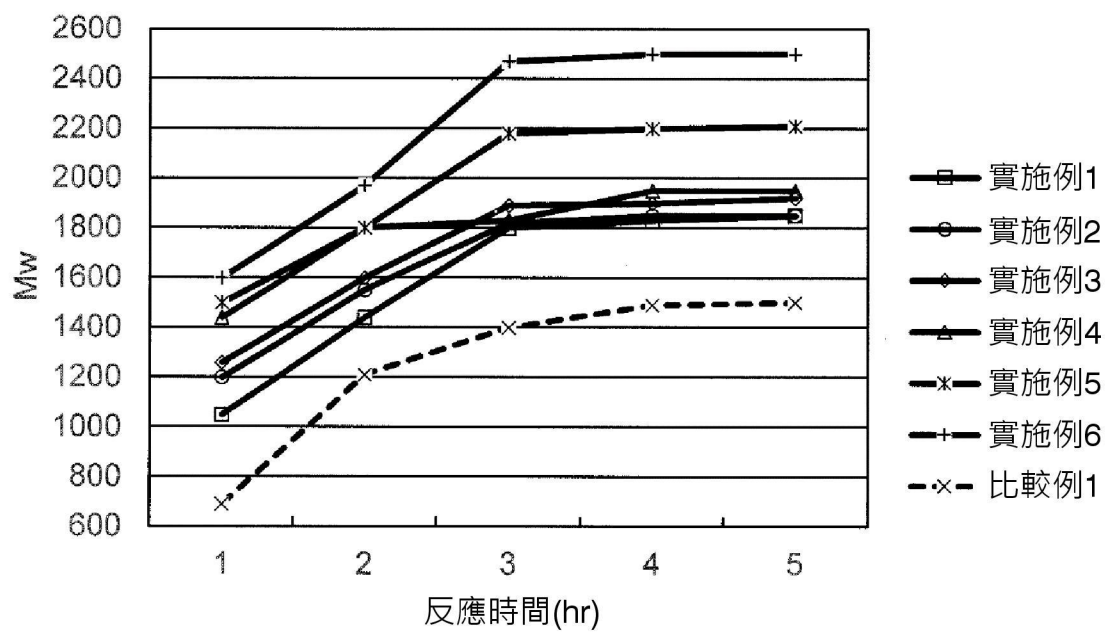
【請求項15】 如請求項 14 所述之圖案固化膜的製造方法，其中前述圖案固化膜具有圖案結構，所述圖案結構係圖案尺寸為 500 μm 以下之凹凸結構。

【請求項16】 如請求項 14 所述之圖案固化膜的製造方法，其中前述曝光工序之曝光所使用之光的波長為 10 nm \sim 600 nm。

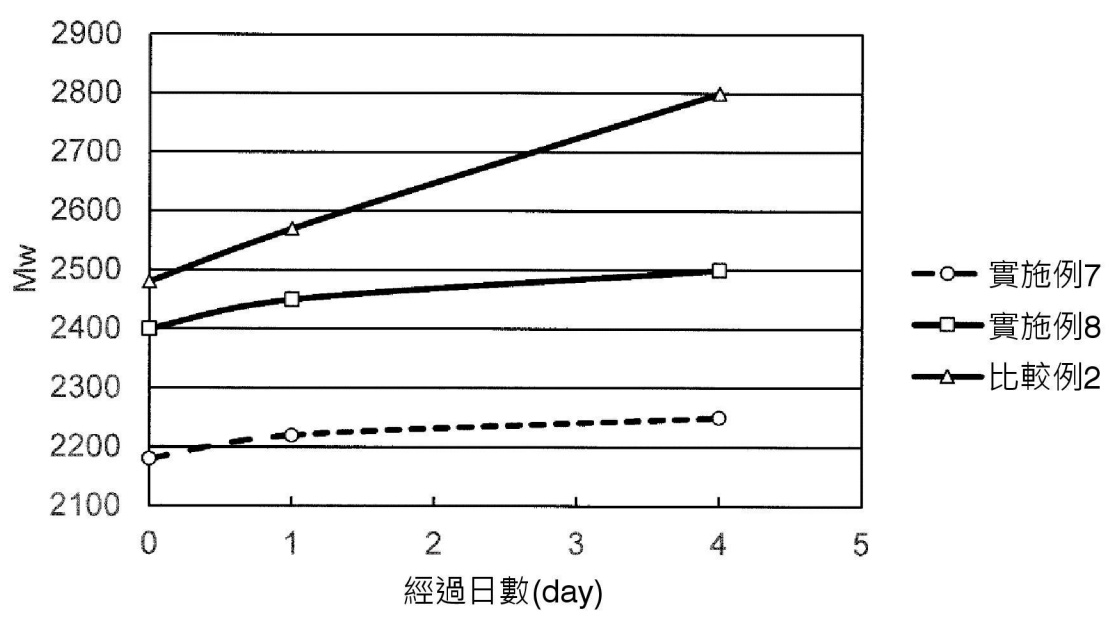
【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】



【圖 3】