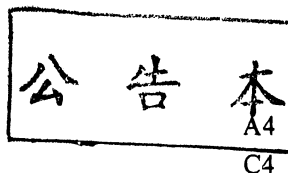


申請日期	87.12.30
案 號	87121851
類 別	G03F 7/022, 7/023, 7/024



(以上各欄由本局填註)

557415

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	含有無機質之感光性樹脂組成物以及無機圖案形成方法
	英 文	INORGANIC SUBSTANCE CONTAINING PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND FORMATION METHOD OF INORGANIC PATTERN
二、發明 人	姓 名	1. 花畑 誠 2. 安田 德元
	國 籍	日本國
	住、居所	1. 2. 日本國京都府京都市下京區中堂寺南町17京都 研究園區關西新技術研究所股份有限公司內
三、申請人	姓 名 (名稱)	關西新技術研究所股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市中央區平野町4丁目1-2
	代 表 人 姓 名	石丸 公生

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

日 本 國 (地 區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☒有 ☐無主張優先權
1998年1月7日 特 願 平 10-1252 (主 張 優 先 權)

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

[技術領域]

本發明係有關在形成微細無機圖案上有用的含有無機質之感光性樹脂組成物以及其製造方法，與無機圖案之形成方法。

[技術背景]

至於無機圖案之形成材料，已知有於感光性樹脂內填充無機微粒子之感光性漿料。以此種感光性漿料塗布於基材上，介由指定的光罩(掩膜)對塗膜進行圖案曝光，顯影後，經煅燒使有機質成分消失而形成無機圖案。於此種感光性漿料內，係被要求可高度填充無機成分，且具有高靈敏度及高解析度。然而，於感光性漿料中，無機微粒子之濃度(填充率)與感光特性(靈敏度或解析度等)有相反的關係。因此，若無機微粒子之填充率較小，則在進行去除有機成分之加熱煅燒時，其體積收縮大，無機圖案會自基片剝離，使附著性降低，同時圖案形狀變化且解析度降低。另一方面，若提高無機微粒子之含有率時，由於對無機粒子曝光的光線會被吸收、反射或散射，而靈敏度變低，同時解析度亦降低。因此，以前述感光性漿料，欲高精度的形成高矩形性且高長徑比之微細的無機圖案實有困難。

為使無機微粒子之分散性提高並改善靈敏度或解析度，乃有對無機粒子進行表面處理一事被提出。然而，分散性仍不足，曝光部及非曝光部之對比(對顯影液之溶解性差異)小，並不足以改善其解析度。

因此，本發明之目的，係提供一種即使含有較多量之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

無機成分，亦可形成高靈敏度及解析度無機圖案之含有無機質之感光性樹脂組成物及其製造方法，與無機圖案之形成方法。

本發明之另一目的，係提供在形成高長徑比，高矩形性之無機圖案上有用的含有無機質之感光性樹脂組成物及其製造方法，與無機圖案之形成方法。

[發明之揭示]

本發明人等，為達成前述目的經精心檢討的結果，發現若將感光性樹脂、加水分解聚合性有機金屬化合物、與具有反應性或感光性等官能基之無機微粒子加以組合，可使無機成分之分散性提高，則即使高度填充無機成分亦可保持高靈敏度及解析度，而完成本發明。

亦即，本發明之含有無機質之感光性樹脂組成物，係由(A)感光性有機寡聚物或聚合物、(B)加水分解聚合性有機金屬化合物或其縮合物及(C)具有官能基之無機填料所構成。前述(A)感光性有機寡聚物或聚合物，係由寡聚物或聚合物與感光劑所構成，(B)加水分解聚合性有機金屬化合物，係可由含矽化物或具有感光性基之矽烷偶合劑或該等的縮合物等所構成。前述(C)無機填料之官能基可為感光性基，(C)無機填料為平均粒子徑2至100nm之單分散的膠態二氧化矽亦可。

於本發明，亦包含有：將(A)感光性有機寡聚物或聚合物、(B)加水分解聚合性有機金屬化合物或其縮合物及(C)具有官能基之無機填料混合，製造含無機質之感光性樹

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

脂組成物的方法，以及將前述含無機質之感光性樹脂組成物塗布於基材上，經曝光、顯影、形成圖案後，燬燒而形成無機圖案之方法。

實施發明的最佳形式

[感光性聚合物]

(A)感光性有機寡聚物或聚合物(以下簡稱為感光性聚合物)，係可為(A1)本身具有感光性之寡聚物或聚合物，亦可為(A2)由寡聚物或聚合物與感光劑構成之感光性樹脂組成物。通常，多利用後者的感光性樹脂組成物(A2)。

(A1)具有感光性之寡聚物或聚合物，可例示如含有重氮鎂鹼基之聚合物、含有疊氮基之聚合物、具有聚桂皮酸乙烯酯等桂皮醯基或亞桂皮基等光二量化型官能基之聚合物等。

(A2)至於構成感光性聚合物之寡聚物或聚合物，可使用具有極性或非極性基之各種聚合物。較宜的感光性聚合物，係含有極性基，例如羥基、烷氧基、羧基、酯基、醚基、碳酸酯基、醯胺基或N-取代醯胺基($-NGC(O)-$, $>NC(O)-$ 等)、腈基、縮水甘油基、鹵原子。感光性聚合物可為具有(甲基)丙烯醯基、烯丙基等聚合性基之聚合性寡聚物或聚合物。

至於含有羥基之聚合物及其衍生物，可例示如聚乙醇系聚合物、聚乙烯縮醛、乙烯-乙醇共聚物、酚樹脂、酚醛清漆樹脂、羥甲基三聚氰胺該等之衍生物(例如，縮醛化物或六甲氧基甲基三聚氰胺)；至於含有羧基之聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

合物及其衍生物，可例示有：含（甲基）丙烯酸、順丁烯二酸酐、伊康酸等聚合性不飽和羧酸之均聚物或共聚物及此等之酯類等；至於含有酯基之聚合物，可例示有：含有醋酸乙烯酯等之乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯等之（甲基）丙烯酸酯等單體之均聚物或共聚物（例如聚醋酸乙烯酯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、（甲基）丙烯酸系樹脂等）、飽和聚酯、不飽和聚酯、乙烯酯樹脂、苯二甲酸二烯丙酯樹脂、纖維素酯等。具有醚基之聚合物、例如包含有：聚氧化烯、聚烷二醇、聚乙烯醚、矽樹脂等；至於含有碳酸酯基之聚合物，可例示有：雙酚 A 型聚碳酸酯等。

至於具有前述鹽胺基或取代鹽胺基之聚合物，可例示有：聚嗎唑啉、聚伸烷基亞胺之 N-鹽基化物（對應於前述聚嗎唑啉之聚合物、例如有 N-乙鹽胺、N-聚丙鹽胺基等 N-鹽基胺基之聚合物）；聚乙烯基吡咯烷酮及其衍生物；聚胺酯系聚合物；聚脲；耐綸或聚鹽胺系聚合物；具有縮二脲鍵結之聚合物；具有脲基甲酸酯鍵結之聚合物、明膠等的蛋白類等。

至於前述聚嗎唑啉之單體，可舉出有：2-嗎唑啉，於嗎唑啉環之 2-位置上具有取代基的 2-取代-2-嗎唑啉（例如具有 C₁₋₄烷基、二氯甲基、三氯甲基、五氟乙基等鹵烷基、苯基、4-甲基苯基、4-氯苯基等取代基之苯基，其有 C₁₋₄烷氧基-巰基等取代基之嗎唑啉類）等。聚嗎唑啉可為均聚物亦可為共聚物，聚嗎唑啉可一種或二種以上混合使用。再者，聚嗎唑啉亦可為於其他聚合物上以嗎唑啉接枝聚

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

合的共聚物。於前述聚胺酯系聚合物中，包含例如由聚異氰酸酯（例如甲苯二異氰酸酯、乙撐二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯等）、與多元醇（例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、丙三醇等多元醇；二乙二醇、聚乙二醇、二丙二醇、聚丙二醇等聚醚多元醇；聚酯多元醇等）反應而生成的聚胺酯；而聚脲中，包含例如由聚異氰酸酯與多元胺（例如乙二胺、二乙三胺）反應而生成的聚合物等；而於耐綸或聚醯胺系聚合物中，包含例如採用內醯胺成分、二羧酸成分或二胺成分之聚醯胺（耐綸 66、耐綸 6、耐綸 610、耐綸 611、耐綸 612 或其改質耐綸等）、聚（甲基）丙烯醯胺系聚合物、聚胺基酸等。且，聚醯胺亦包含有星芒枝狀體（Star burst denerimer）（D.A. Tomalia. et. al., Polymer Journal, 17, 117 (1985)）。

具有縮二脲鍵結之聚合物，包括由前述聚異氰酸酯與具有胺酯鍵結之化合物反應而生成之聚合物，具有脲基甲酸脂鍵結之聚合物、包含由前述聚異氰酸與具有尿素鍵結之化合物反應而生成的聚合物。

具有腈基之聚合物，包含丙烯腈系聚合物、而具有縮水甘油基之聚合物，例如可例示有：環氧樹脂、（甲基）丙烯酸縮水甘油酯之均聚物或共聚物等。含有鹵素之聚合物，例如包含有聚氯乙烯、氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、偏二氯乙烯系聚合物、氯化聚丙烯等。

至於其他的有機聚合物，例如可舉出有：聚乙烯、聚丙烯、羧基改質聚烯烴等聚烯烴系樹脂；聚苯乙烯、苯乙

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(6)

烯-丙烯腈共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物等
苯乙烯系樹脂等。此等可單獨使用亦可合併二種以上使用。

於具有聚合性基之聚合性寡聚物內，可例示有：聚乙
烯酚衍生物、(甲基)丙烯酸環氧基酯(例如由環氧樹脂及(甲
基)丙烯酸反應等而生成的樹脂)、聚酯(甲基)丙烯酸酯
、不飽和聚酯樹脂、聚胺酯(甲基)丙烯酸酯[例如由二醇
成分(聚烷二醇或聚醚二醇等)與二異氰酸酯(2,4-甲苯二
異氰酸酯等)以及含有羥基之聚合性單體(甲基丙烯酸2-羥
乙酯，N-羥甲基丙烯醯胺等)反應生成之物；由具有羥基
及聚合性不飽和基之化合物((甲基)丙烯酸羥乙基酞酯、
三羥甲基丙烷二烯丙基醚等)及二異氰酸酯(二甲苯異氰酸
酯，2,4-二甲苯二異氰酸酯等)進行胺酯反應之生成物等]
、聚合性聚乙烯醇系聚合物(例如：由聚乙烯醇及N-羥甲
基丙烯醯胺反應之生成物等)、聚醯胺系聚合物[例如由多
元羧酸或其酸酐(1,2,4,5-苯四甲酸二酐等)及含有羥基之
聚合性單體(烯丙基醇等)反應而生成的含有羧基之酯、及
必要時，用於將羧基轉換成醯鹵基的鹵化劑(硫醯氯等)、
與二胺(p,p'-二胺基二苯基醚等)反應而生成的預聚物、
含有羧基之聚合物(聚(甲基)丙烯酸或順丁烯二酸之共聚
物、乙烯-順丁烯二酐共聚物等)與含有胺基之聚合性單體
(烯丙基胺等)反應之生成物等]、矽氧樹脂型聚合物等。
構成(A2)之寡聚物或聚合物較佳者包含有胺酯(甲基)丙烯
酸酯等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

前述之(A1)(A2)感光性聚合物，必要時，亦可與具有光聚合性基之聚合性單體或寡聚物併用。聚合性單體或寡聚體，包含有單官能性或多官能性的光聚合性化合物。至於光聚合性化合物所具有之光聚合性基，可例示有：(甲基)丙烯鹽基、丙烯鹽胺基、烯丙基、乙烯醚基、乙烯硫醚基、乙烯胺基、縮水甘油基、乙炔性不飽和基等。

至於單官能性光聚合性化合物，可例示有：(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯等(甲基)丙烯酸烷酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸芳酯、(甲基)甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸卡父醇酯、(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯、(甲基)甲基丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯鹽胺、N-羥甲基(甲基)丙烯鹽胺、N-二丙酮(甲基)丙烯鹽胺、N,N'-甲撐二(甲基)丙烯鹽胺、苯乙烯、(甲基)丙烯腈、醋酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮等。

至於多官能性光聚合性化合物，例如可例示如二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊基二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯等。再者，亦可使用四(甲基)丙烯酸四羥

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

甲基甲烷酯、2,2,5,5-四羥基甲基環戊酮之(甲基)丙烯酸酯、酞酸二縮水甘油之(甲基)丙烯酸酯、N,N,N',N'-肆(β -羥乙基)乙二胺之(甲基)丙烯酸酯、三丙三醇與丙烯酸甲酯之酯交換反應的生成物、胺酯型(甲基)丙烯酸酯、多元羧酸之不飽和酯、不飽和酸鹽胺與無機酸形成之酯及金屬鹽、具有乙炔性不飽和基之單體、具有縮水甘油基之單體等。

胺酯型丙烯酸酯，可列舉有：聚異氰酸酯(2,4-二甲苯二異氰酸酯等)與含有羥基之單體(甲基丙烯酸2-羥乙基酯等)反應之生成物、使聚異氰酸酯(2,4-二甲苯二異氰酸酯等)之一部分的異氰酸酯基與含有羥基之單體(甲基丙烯酸2-羥乙基酯等)反應後再使殘餘的異氰酸酯基與烷醇胺(三乙醇胺等)反應所得之反應生成物、使聚異氰酸酯(2,4-二甲苯二異氰酸酯等)與含有羥基之單體(甲基丙烯酸2-羥乙基酯等)反應而得的反應生成物等。

至於多元羧酸之不飽和酯，可例示有：多元羧酸(酞酸、苯偏三酸、苯均四酸等)經含有羥基之單體(烯丙醇、甲基丙烯酸2-羥乙基酯等)酯化的多官能性單體，例如，酞酸二烯丙酯、異酞酸二烯丙酯、順丁烯二酸二烯丙酯、氯橋酸二烯丙酯、己二酸二烯丙酯、二羥乙酸二烯丙酯、三聚氰酸三烯丙酯、二乙二醇雙烯丙基碳酸酯、甲基丙烯酸2-羥乙基酯之酞酸酯、烯丙基醇之苯偏三甲酸酯、對一羥苯甲酸以(甲基)丙烯鹽基酯化，再進行加成反應使成為以含環氧基之單體(甲基丙烯酸縮水甘油酯)加成的化合物等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

至於不飽和酸醯胺，例如 N,N'-伸甲基雙丙烯醯胺、伸己基雙丙烯醯胺等伸烷基雙丙烯醯胺之外，可例示有：多元胺及不飽和酸之縮合物、具有羥基之不飽和醯胺（例如 N-羥甲基丙烯醯胺）與多元羧酸、多元環氧基等之反應生成物等。再者，亦包含有在 N-羥甲基丙烯醯胺之酸性化合物存在下的反應生成物、1,3,3-三甲基-1-丙烯醯胺甲基-5-丙烯醯胺基環己烷、六氫-1,3,5-三丙烯基-S-三吡，N-丙烯醯基羥基乙基順丁烯二醯亞胺、ε-己內醯胺與伸丁二胺反應而得的寡聚物與氯化丙烯酸反應而得的雙丙烯醯胺、N,N'-雙 Lε-丙烯醯基羥乙)苯胺，N-羥甲基丙烯醯胺與二乙二醇二縮水甘油醚之反應生成物等。

至於與無機酸之酯或金屬鹽，可例示有：丙烯酸鋅及醇溶性聚醯胺樹脂、磷酸之雙(甲基丙烯酸 2-羥乙酯)酯等。

至於具有乙炔性不飽和基之單體，可舉出有：由蒽醌與 1-甲氧基丁-3-烯合成的 9-(W-甲氧基丁烯基)蒽醌，2,4-己二烯-1,6-二醇與異氰酸酯己酯反應而得的胺酯等。

至於具有縮水甘油基之單體，例如可舉出有：雙酚-A-二縮水甘油醚。

具有光聚合性基之聚合性單體或寡聚物之使用量，對前述感光性聚合物 100 重量份，為 5 至 500 重量份，宜於 10 至 300 重量份之範圍內選擇。

前述(A2)感光性聚合物之感光劑，因應感光性樹脂組成物之型式，可使用各種光增感劑或光聚合引發劑等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

感光劑，因應感光性聚合物之種類（正片型或負片型），可自慣用的感光劑或增感劑，例如重氮鎔塩（重氮鎔塩、雙重氮鎔塩、多重氮鎔塩等）、醌二疊氮類（二偶氮苯醌衍生物、二偶氮萘醌衍生物等）、疊氮化合物、吡喃鎔塩、噁吡喃鎔塩、光二量化增感劑、光聚合引發劑〔例如酮類（乙醯苯酮、丙醯苯酮、蒽醌、9-氧二苯并硫吡喃、二苯基酮或此等之衍生物）、安息香醚或其衍生物（安息香甲醚等）、氧化醯基磷等〕等加以選擇。

感光劑使用量，例如對感光聚合物 1 至 100 重量份，係在 0.1 至 20 重量份，宜在 1 至 10 重量份之範圍內選擇。

〔加水分解聚合性有機金屬化合物或其縮合物〕

(B) 加水分解聚合性有機金屬化合物或其縮合物通常係包含鹼土類金屬、過渡金屬、稀土類金屬、或週期表第Ⅲ至Ⅴ族金屬元素。較宜的金屬元素，係週期表第Ⅲb族，第Ⅳa族及第Ⅳb族金屬元素，例如鋁、鈦、銦、矽、尤指鋁及矽（其中更指矽）。此等金屬可於前述化合物或縮合物內單獨存在或二種以上併存。

至於加水分解聚合性基，可例示如甲氧基、乙氧基丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、戊氧基、己氧基等 C₁-10 烷氧基、鹵原子（溴、氯原子等），C₁-4 烷氧基、特別是甲氧基、乙氧基、丙氧基（其中以甲氧基、乙氧基）為宜。前述化合物或縮合物，可具有一個或數個相異的加水分解聚合性基。且，為賦與縮合性或聚合性，加水分解聚合性有機金屬化合物通常具有二個以上的加水分解聚合性

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(12)

佳的化合物，可例示有：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷等四C₁₋₄烷氧基矽烷，甲基三甲氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷等單C₁₋₄烷基三C₁₋₄烷氧基矽烷，二甲基二乙氧基矽烷等二C₁₋₄烷基二C₁₋₄烷氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷等單芳香基三C₁₋₄烷氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷等二芳香基二C₁₋₄烷氧基矽烷等。

前述有機金屬化合物，以具有感光性基者為宜，感光性基包含前述例示之感光性基（重氮鎂鹽基、疊氮基、桂皮鹽基、亞桂皮基、聚合性基等）、特別是聚合性基（（甲基）丙烯鹽基、烯丙基、乙烯基等）。

至於具有聚合性基之加水分解聚合性有機金屬化合物可例示如具有聚合性基之矽烷化合物、例如，具有（甲基）丙烯鹽基及加水分解性基之化合物[N-（3-（甲基）丙烯氧-2-羥丙基）-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-（甲基）丙烯氧丙基二甲基甲氧基矽烷、3-（甲基）丙烯氧丙基二甲基乙氧基矽烷、3-（甲基）丙烯基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-（甲基）丙烯氧丙基三甲氧基矽烷、3-（甲基）丙烯氧丙基甲基雙（三甲基矽氧基）矽烷、3-（甲基）丙烯氧丙基參（三甲基矽氧基）矽烷、3-（甲基）丙烯氧基丙基參（甲氧乙氧）矽烷、3-（甲基）丙烯氧基丙基甲基二氯矽烷、3-（甲基）丙烯氧基丙基三氯矽烷、3-（甲基）丙烯氧基丙基二甲基氯矽烷、（甲基）丙烯氧基丙烯基三甲氧基矽烷等]、具有烯丙基及加水分解性基之化合物[烯丙基三氯矽烷、烯丙基三乙氧基矽

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(13)

烷、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基參(三甲基矽氧基)矽烷等]、具有乙烯基及加水分解性基之化合物[乙烯基二甲基氯矽烷、乙烯基二甲基乙氧基矽烷、乙烯基乙基二氯矽烷、乙烯基甲基雙(甲基乙基酮羥亞胺)矽烷、乙烯基甲基雙(三甲基矽氧基)矽烷、乙烯基甲基二乙醯氧基矽烷、乙烯基甲基二氯矽烷、乙烯基甲基二乙基矽烷、烯基三乙醯氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三異丙氧基矽烷、乙烯基參一第三丁氧基矽烷、乙烯基三甲基矽烷、乙烯基三苯氧基矽烷、乙烯基參(第三丁基過氧基)矽烷、乙烯基參異丙氧基矽烷、乙烯基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷等]、KBM1003(商品名；信越化學工業股份有限公司製造)、KBM1063(商品名；信越化學工業股份有限公司製造)、KBM1103(商品名；信越化學工業股份有限公司製造)、KBM1403(商品名；信越化學工業股份有限公司製造)、KBM503(商品名；信越化學工業股份有限公司製造)、KBM502(商品名；信越化學工業股份有限公司製造)、KBM5103(商品名；信越化學工業股份有限公司製造)、KBM5102(商品名；信越化學工業股份有限公司製造)、KBM5403(商品名；信越化學工業股份有限公司製造)等。

且，加水分解聚合性有機金屬化合物或其縮合物可單獨使用或二種以上混合使用。又，加水分解聚合性有機金屬化合物亦可使用已預縮合的縮合物。尤其，具有感光性基(尤其聚合性基)之加水分解聚合性有機金屬化合物，可與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

非感光性(聚合性)之加水分解聚合性有機金屬化合物縮合後使用。例如，可使用由具有(甲基)丙烯醯基等聚合性基之烷氧基矽烷化合物及烷氧基矽烷化合物縮合之具有感光性基之縮合物。再者，為調整交聯密度或生成物之特性等，可添加三烷基單烷氧基矽烷等亦可進行縮合。

加水分解聚合性有機金屬化合物，係利用燬燒而構成無機相。且為提高貯存安定性，及保護加水分解性基(例如矽烷醇基)、可添加保護劑(例如，第三丁醇、異丙醇等醇)或使之反應(醚化等)亦可。又，藉由中和等操作亦可有效降低成為加水分解觸媒之酸或鹼(例如，塩酸、氨等)的濃度。

[具有官能基之無機填料]

(C)具有官能基之無機填料，係可由無機微粒子(C1)及導入於此無機微粒子之官能基(C2)所構成。

至於無機微粒子(C1)，因應無機圖案之機能可使用諸如金屬單體、無機氧化物、無機碳酸塩、無機硫酸塩、磷酸塩等各種微粒子。至於無機氧化物、可例示有二氧化矽(膠體二氧化矽、氣溶矽等)，氧化鋁、氧化鈦、氧化鋅、氧化鋅、鈦酸鋁、鋰酸鋁、氧化錫、氧化銻、 In_2O_3 - SnO_2 等，碳酸塩可例示有碳酸鈣、碳酸鎂等，硫酸塩，可例示有硫酸鋁、硫酸鈣等。磷酸塩包含磷酸鈣、磷酸鎂等。

無機微粒子之形狀，不限於球狀，亦可為橢圓形狀、扁平狀、棒狀或纖維狀。無機微粒子之平均粒徑，因應於無機圖案之微細化之程度等例如可於 1nm 至 $10\mu\text{m}$ ，宜於

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(15)

5nm至5 μ m之範圍內選擇，欲形成微細的無機圖案，以採用由BET法以測得平均粒徑約為2至100nm(宜為5至50nm，更宜為7至30nm)之已單分散的無機微粒子(尤指膠體二氧化矽)為較有利。已單分散的無機微粒子(尤指膠體二氧化矽)係以有機溶膠(有機二氧化矽溶膠)方式銷售著，例如購自日產化學工業股份有限公司等之「Snowtex Colloidal Silica」，尤其是「Methanol Silicasol」。

無機填料，以具有反應性基或感光性基(尤指聚合性的感光性基)為官能基(C₂)者為宜。至於反應性基或感光性基，可例示有與前述相同的加水分解聚合性基或感光性基(尤指(甲基)丙烯鹽基、烯丙基、乙烯基等聚合性基)。前述官能基可利用無機微粒子(C₁)及具有前述加水分解聚合性基及/或感光性基之有機金屬化合物(尤指前述加水分解聚合性有機金屬化合物、其中有矽烷偶合劑或鈦偶合劑等)間之反應，以表面接枝聚合法，CVD法等，將其導至無機微粒子(C₁)內。

至於具有加水分解聚合性基及/或感光性基之有機金屬化合物，可使用前述(B)加水分解聚合性金屬化合物或其縮合物(尤指含矽之有機化合物)等，以具有前述例示的感光性基之加水分解聚合性有機金屬化合物(尤指具有聚合性基之矽烷化合物)為宜。

於無機填料(C)中，對無機微粒子(C₁)而言，官能基(C₂)之導入量，以具有官能基之化合物換算，對無機微粒子(C₁)100重量份為0.1至100重量份，宜為0.5至50重量份

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(16)

，更宜為可自1至20重量份之範圍內。

[各成分之比例]

於本發明之感光性樹脂組成物、前述(A)至(C)成分之比例，係在不損及靈敏度、無機圖案之解析度或耐熱性等之範圍予以選擇，通常以固形分換算，成分(C)之量較前述成分(A)(B)之合計量為多 $[(A+B)<C]$ 。例如，以固形分換算(不包括由燬燒所生成的成分(縮合水或醇等))、對(A)感光性有機寡聚物或聚合物1重量份，(B)加水分解聚合性有機金屬化合物或其縮合物為1至25重量份(宜為2至20重量份，更宜為5至15重量份)，尤其在由成分(A)(B)(C)構成的組成物中，成分(C)之含有量為，例如50至90重量%，宜為50至90重量%。

含有無機質之感光性樹脂組成物，視必要可含有光反應促進劑(聚合促進劑等)，例如二烷基胺基苯甲酸或其衍生物、三苯基膦、三烷基膦等。再者，於組成物內亦可添加抗氧化劑等安定劑、可塑劑、界面活性劑、溶解促進劑、染料或顏料等著色劑等各種添加劑。再者，感光性樹脂組成物為改善塗布性等作業性，亦可含有溶劑(水、醇類、二醇類、2-乙氧乙醇類、酮類、酯類、醚類、鹽胺類、烴類等有機溶劑)。

本發明含有無機質之感光性樹脂組成物，係藉由慣用的方法，例如將(A)感光性聚合物，(B)加水分解聚合性有機金屬化合物或其縮合物及具有(C)官能基之無機填料混合而予製備。含有無機質之感光性樹脂組成物，通常含有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(17)

溶劑(尤指醇類等親水性溶劑)。各成分(A)至(C)可同時混合,亦可依適當順序混合。且,各成分(A)至(C)以分別為溶劑或分散體之情形居多。

於本發明之圖案形成方法,係將前述含有無機質之感光性樹脂組成物塗布於基體上,形成感光層後,對指定的圖案曝光並顯影而形成圖案,其次,利用燬燒,可形成解析度及長徑比較大的矩形之無機圖案。

至於基體,因應無機圖案之特性或用途可由金屬、玻璃、陶瓷、塑膠等適當加以選擇,亦可為矽晶圓等基片。且,基體亦可利用,例如前述矽烷偶合劑(具有聚合性基之加水分解聚合性矽烷偶合劑等)等預先進行表面處理。

塗布可利用慣用的塗布方法,例如旋塗法,浸沾法,澆鑄法等進行,視必要時,藉由乾燥去除溶劑可形成感光層。圖案曝光,係介由指定的光罩、利用照射光線或曝光而進行。至於光線,因應無機圖案之微細度等可利用各種光線(例如鹵燈、高壓水銀燈、UV燈、激發體雷射、電子束、X射線等放射光等),通常可利用波長100至500nm之光線,尤其是紫外線等。且,曝光能量係因應前述含有無機質之感光性樹脂組成物之感光特性(光硬化性等)而予選擇,曝光時間通常由0.1秒至20分鐘之範圍內選擇。

圖案曝光之後,以慣用的方法使感光層顯影,可形成高解析度之圖案。於顯影時、因應前述含有無機質之感光性樹脂組成物之種類(尤指負片型或正片型)可使用各種顯影液(水、鹼性溶液、有機溶劑、或此等之混合液等)。顯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(18)

影法並無特別限制，例如可採用藥葉(半月形)法、浸沾法、噴布法等。

且，由含有無機質之感光性樹脂組成物之塗布至圖案形成的步驟中，可用適當的溫度加熱處理塗膜(感光層)。例如，在曝光後，視必要時亦可進行加熱處理。又，將由顯影而形成的圖案加熱處理，再供煅燒步驟亦可。

煅燒係在適當的溫度，例如300至1000℃進行，宜為約400至600℃之溫度。煅燒，因應無機圖案之特性，可在惰性氣體籠罩或含有氧氣之氣體(空氣等)籠罩下進行，在常壓或必要時亦可於減壓下進行。在煅燒時溫度可階段性或連續性升溶。煅燒時間並未予特別限制，可於1至24小時，尤其是5至24小時之範圍內選擇。利用此種煅燒，可形成無機化的微細的圖案，無機質圖案對基體之附著性亦高。

本發明含有無機質之感光性樹脂組成物(感光性組成物)，係以感光性有機/無機混成材料作成，其作用兼具有機質及無機質之長處。因此，在形成絕緣性、介電性、導電性、透明性、耐熱性、硬度、耐磨耗性、強度等方面優越的無機圖案上係有用的。又，可適用於諸如絕緣性電子組件(例如形成於電漿顯示面板之背面基片的阻隔壁等)、印刷版材料、紫外線硬化塗料或油墨等各種用途。

[產業上之可利用性]

於本發明，即使無機成份之含有量較多，亦可形成高靈敏度及解析度之無機圖案。因此可用於形成高長徑比、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(19)

高矩形性之無機圖案。

[實施例]

以下以實施例更詳細的說明本發明，惟本發明並非受此等實施例所限定者。

[實施例1]

1. 含有無機質之感光性樹脂組成物之製備

(1) 感光聚合物(有機成分)之製備

於50℃下，使共聚合耐綸(Toray股份有限公司製造，CM8000)2g溶解於甲醇8g中，俟冷卻至室溫後添加安息香甲醚0.12g，伸甲基雙丙烯醯胺0.4g，攪拌至成均勻透明為止。

(2) 加水分解聚合性有機金屬化合物(無機成分)之製備

在室溫下將四乙氧基矽烷10.4g及3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷13.95g及0.05N之鹽酸水溶液6.3g攪拌1小時以進行加水分解反應。

(3) 有機/無機混成溶液之製備

將上述步驟(1)所得的有機成分溶液7.11g及前述步驟(2)所得的無機成分溶液12.89g在室溫下混合，而製備有機/無機混成溶液。

(4) 含有感光性二氧化矽微粒子之分散體之製備

於二氧化矽微粒子(日產化學工業股份有限公司製造，Methanol Silicasol，平均粒徑10至20nm，固形分30重量%)25g內加入3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷1.275g、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(20)

甲醇 111g, 藉由在室溫下攪拌 24 小時, 於二氧化矽微粒子之表面上導入感光性基。其後, 調整甲醇含有量使粒子之固形分重量調整為 30 重量%。

(5) 感光性二氧化矽之 C^{13} -NMR 光譜測定

為確認感光性基已導入至二氧化矽微粒子之表面上, 採用日本電子股份有限公司製造 JNM-GSX270 C^{13} -NMR 測定裝置, 在固體狀態測定感光性二氧化矽微粒子之光譜, 其結果, 發現有源自 3-甲基丙烯氧丙基三甲氧基矽烷之丙基 (10, 16, 24 ppm), 甲氧基 (50 ppm)、甲基 (66 ppm)、羰基 (168 ppm) 之碳原子吸收, 而確認有感光性基被導至二氧化矽微粒子之表面上。

(6) 含有無機質之感光性樹脂組成物(有機/無機/感光性微粒子混合液)之製備

在室溫下於前述步驟(3)製備的有機/無機混成溶液 20 g 中混入前述步驟(4)製備的含有感光性二氧化矽微粒子之分散體 25 g, 製備含有無機質之感光性樹脂組成物(有機/無機/感光性二氧化矽微粒子混合液)。

2. 圖案化

(1) 基板之前處理

於含有蒸餾水 5g 之乙醇溶液 95g 中, 加入 3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷 2g 及 0.05N 鹽酸溶液 0.05g 並在室溫攪拌 30 分鐘。

於此溶液中將作為基板之 pyrex 玻璃以 5.0 mm/sec 之浸沾拉提速度浸沾塗布後, 在 80℃ 之烘箱內加熱乾燥此基板

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(21)

15分鐘進行前處理。

(2)塗布

採用旋塗器(Milcasa股份有限公司製造1H-DX2型)將前述步驟1-(6)所製備的含無機質之感光性樹脂組成物，以500rpm/20秒塗布於經前述步驟(1)前處理的基板上。其次，乾燥後所得塗膜係無色透明，顯示出良好的成膜性。以電子顯微鏡測定膜厚時，為約10 μ m。

(3)曝光及顯影

以具有250w超高壓水銀燈之曝光裝置(Mikasa股份有限公司製造Mask aligner M-ZL型)介由測試光罩，對前述步驟(2)形成的塗膜(複合膜)進行5分鐘附著曝光。其後，用甲醇進行噴布顯影。以電子顯微鏡觀察顯影後的塗膜時，幾乎未發現由於顯影而引起的薄膜減少，確認出解度為10 μ m。

3. 由加熱煅燒形成無機膜

顯影後之圖案化膜在空氣中以自室溫經12小時升溫至570℃之條件煅燒。煅燒後，觀察膜之紅外線吸收光譜，幾無源自有機成分之吸收，而確認出幾乎已完全無機化。又，以電子顯微鏡觀察煅燒後之膜厚為約8 μ m。

[實施例2及比較例]

除改變實施例1中步驟1-(3)所製備的有機/無機混成溶液與步驟1-(4)所製備的含有感光性二氧化矽微粒子之分散體的配合比率外，餘與實施例1相同順序，將塗膜予以圖案化後加熱煅燒。合併實施例1之結果，示於下表。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(22)

表

	實施例 1	實施例 2	比較例
有機 / 無機混合 溶液 (g)	20	20	20
含有感光性二氧化 矽之分散體 (g)	25	50	0
基板與燬燒塗膜間 之附著性	良好	良好	幾乎剝離
燬燒後之圖案	良好	良好	無法觀察

由上表明顯可知，實施例與比較例相較，前者與基板間的附著性良好且以較高的精度形成矩形性良好的無機圖案。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 含有無機質之感光性樹脂組成物以及
無機圖案形成方法

將由(A)感光性聚合物、(B)加水分解聚合性有機金屬化合物或其縮合物及(C)具有官能基之無機填料所構成的含有無機質之感光性樹脂組成物塗布於基材上，經曝光、顯影而形成圖案後，煅燒，形成無機圖案。(A)感光性聚合物可由寡聚物或聚合物與感光劑構成，而(B)加水分解聚合性有機金屬化合物，亦可具有感光性基。無機填料亦可為平均粒子徑2至100nm之已單分散的膠體二氧化矽。各成分之比例次固形分換算，對(A)1重量分為(B)1至25重量份及(C)1至20重量份。採用前述樹脂組成物雖無機成分之含量較多，亦可形成高靈敏度且解析度優越的無機圖案。

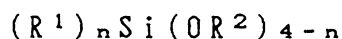
英文發明摘要(發明之名稱：)

五、發明說明(11)

基。

至於含鋁之有機金屬化合物、可例示有鋁酸三甲氧基酯、鋁酸三乙氧基酯、鋁酸三丙氧基酯等，而含鈦之化合物，可例示有：鈦酸三甲氧酯、鈦酸四甲氧酯、鈦酸三乙氧酯、鈦酸四乙氧酯、鈦酸四丙氧酯、鈦酸氯三甲氧酯、鈦酸氯三乙氧酯、鈦酸乙基三甲氧酯、鈦酸甲基三乙氧酯、鈦酸乙基三乙氧酯、鈦酸二乙基二乙氧酯、鈦酸苯基三甲氧酯、鈦酸三乙氧酯等，於含鉛之化合物，內例如含有對應於前述含鈦化合物之鉛酸酯。

含矽化合物，包含以下式表示的化合物。



(式中， R^1 為可具有取代基的碳數1至4之烷基或芳香基、 R^2 示碳數1至4之烷基， R^1 及 R^2 可相同亦可不同。 n 為0至2之整數)

至於含矽化合物，可例示有：三甲氧基矽烷、三乙氧基矽烷、三丙氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、丙基三乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二乙基二乙氧基矽烷、 γ -氯丙基三乙氧基矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基三乙氧基矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、苯基三丙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷等。此等化合物之中，較

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

91.8.30

公告

H3

附件二

第 87121851 號專利申請

年 月 日

修正

補完

申請專利範圍修正本

(91年8月30日)

1. 一種含有無機質之感光性樹脂組成物，係由(A)由寡聚物或聚合物、單官能性或多官能性的光聚合性化合物與感光劑所構成之感光性有機寡聚物或聚合物、(B)加水分解聚合性有機金屬化合物或其縮合物係由選自C₁₋₄烷氧基及鹵原子的至少二個加水分解聚合性基，與具有至少一個聚合性基之矽烷偶合劑或其縮合物及(C)由無機氧化物微粒子(C1)及經予導入此無機氧化物微粒子之(甲基)丙烯醯基(C2)構成，該無機氧化物微粒子之平均粒徑為1nm至10 μm，且係由(甲基)丙烯醯基官能基(C2)對無機氧化物微粒子(C1)之導入量，以具有官能基之化合物換算、對無機氧化物微粒子(C1)100重量份為0.1至100重量份之具有官能基之無機填料所構成；

其中以固形分換算計對(A)感光性有機寡聚物或聚合物1重量份而言，含有(B)有機金屬化合物或其縮合物0.5至25重量份及(C)具有官能基之無機填料0.5至20重量份。

2. 如申請專利範圍第1項之含有無機質之感光性樹脂組成物，其中(B)之有機金屬化合物係具有感光性基者。
3. 如申請專利範圍第2項之含有無機質之感光性樹脂組成物，其中之感光性基至少一種係由(甲基)丙烯醯基、烯丙基及乙烯基選出的聚合性基。

經濟部中央標準局員工福利委員會印製

4. 如申請專利範圍第1項之含有無機質之感光性樹脂組成物，其中無機氧化物微粒子(C1)為平均粒徑2至100nm之已單分散的膠體二氧化矽。
5. 如申請專利範圍第1項之含有無機質之感光性樹脂組成物，其中無機氧化物微粒子(C1)為平均粒徑5nm至50nm之已單分散的膠體二氧化矽。
6. 如申請專利範圍第1項之含有無機質之感光性樹脂組成物，其中(C)具有官能基之無機填料之量係較(A)感光性有機寡聚物或聚合物及(B)有機金屬化合物或其縮合物之合計量為多。
7. 如申請專利範圍第1項之含有無機質感光性樹脂組成物，其中以固形分換算計對(A)感光性有機寡聚物或聚合物1重量份而言，含有(B)有機金屬化合物或其縮合物1至25重量份及(C)具有官能基之無機填料1至20重量份。
8. 如申請專利範圍第1項之含有無機質之感光性樹脂組成物，其中(A)感光性有機寡聚物或聚合物、(B)有機金屬化合物或其縮合物及(C)具有官能基之無機填料之全量中，成分(C)之含有量為50至95重量%。
9. 如申請專利範圍第1項之含有無機質之感光性樹脂組成物，其中(A)感光性有機寡聚物或聚合物係由寡聚物或聚合物與感光劑以及單官能基或多官能基之光聚合化合物所構成，(B)加水分解聚合性有機金屬化合物或其縮合物係由選自C₁₋₄烷氧基及鹵原子的至少二個加水分解聚合性基、與具有至少二個聚合性基之矽烷偶合

劑或其縮合物，(C)具有官能基之無機填料為具有(甲基)丙烯酸基之平均粒徑7nm至30nm之已單分散的膠體二氧化矽，且對前述膠體二氧化矽而言(甲基)丙烯酸基官能基之導入量以具有官能基之化合物換算、對無機氧化物微粒子(C1)100重量份，為0.5至50重量份。

10.如申請專利範圍第1項之含有無機質之感光性樹脂組成物，以固形分換算計，對(A)感光性有機寡聚物或聚合物1重量份、含有(B)有機金屬化合物或其縮合物2至20重量份及(C)具有官能基之無機填料2至18重量份。

11.一種含有無機質之感光性組成物之製造方法，係將(A)感光性有機寡聚物或聚合物、(B)有機金屬化合物或其縮合物及(C)具有官能基之無機填料混合而成；其中，

(A)為由寡聚物或聚合物與單官能性或多官能性的光聚合性化合物與感光劑所構成之感光性有機寡聚物或聚合物、(B)加水分解聚合性有機金屬化合物或其縮合物係由選自C₁₋₄烷氧基及鹵原子的至少二個加水分解聚合性基，與具有至少一個聚合性基之矽烷偶合劑或其縮合物之加水分解聚合性有機金屬化合物或其縮合物及(C)由無機氧化物微粒子(C1)及經予導入此無機氧化物微粒子之(甲基)丙烯酸基(C2)構成，該無機氧化物微粒子之平均粒徑為1nm至10μm，且(甲基)丙烯酸基官能基(C2)對無機氧化物微粒子(C1)之導入量，以具有官能基之化合物換算、對無機氧化物微粒子(C1)100重量份為0.1至100重量份之具有官能基之無機填料所構成；

其中以固形分換算計對(A)感光性有機寡聚物或聚合物1重量份而言，含有(B)有機金屬化合物或其縮合物0.5至25重量份及(C)具有官能基之無機填料0.5至20重量份。

- 12.一種形成無機圖案之方法，係將申請專利範圍第1項之含有無機質之感光性樹脂組成物塗布於基體上，經曝光、顯影形成圖案後，經燬燒而成。