



(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 I758290 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：106115050

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 05 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/004 (2006.01)**G03F7/075 (2006.01)****G03F7/022 (2006.01)****G03F7/039 (2006.01)****G02F1/1333 (2006.01)****H05B33/22 (2006.01)****H01L51/50 (2006.01)**

(30)優先權：2016/05/19 南韓

10-2016-0061371

2017/03/28 南韓

10-2017-0039208

(71)申請人：南韓商羅門哈斯電子材料韓國公司 (南韓) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：梁鍾韓 YANG, JONG HAN (KR)；許槿 HUH, GEUN (KR)；權眞 KWON, JIN (KR)；羅鍾昊 NA, JONG-HO (KR)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 201217909A

TW 201224645A

TW 201522511A

TW 201615757A

WO 2016/052268A1

審查人員：黃珈菱

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

感光性樹脂組合物及其製備之固化膜

(57)摘要

本發明提供一種感光性樹脂組合物及一種由其製備之固化膜。所述感光性樹脂組合物包含就氫氧化四甲銨之水溶液而言具有不同溶解速率之兩種或更多種矽氧烷聚合物的混合物。所述組合物保持高透明度及高敏感度，其為含有矽氧烷聚合物之組合物的優點，且具有極佳耐化學性，由此提供在後處理中具有極佳穩定性的固化膜。

The present invention provides a photosensitive resin composition and a cured film prepared therefrom. The photosensitive resin composition includes a mixture of two or more siloxane polymers having different dissolution rates with respect to an aqueous solution of tetramethylammonium hydroxide. The composition keeps high transparency and high sensitivity, which are advantages of a composition containing a siloxane polymer, and has excellent chemical resistance, thereby providing a cured film having excellent stability in a post-processing.

I758290

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

感光性樹脂組合物及由其製備之固化膜

PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND CURED
FILM PREPARED THEREFROM

【中文】

本發明提供一種感光性樹脂組合物及一種由其製備之固化膜。所述感光性樹脂組合物包含就氫氧化四甲銨之水溶液而言具有不同溶解速率之兩種或更多種矽氧烷聚合物的混合物。所述組合物保持高透明度及高敏感度，其為含有矽氧烷聚合物之組合物的優點，且具有極佳耐化學性，由此提供在後處理中具有極佳穩定性的固化膜。

【英文】

The present invention provides a photosensitive resin composition and a cured film prepared therefrom. The photosensitive resin composition includes a mixture of two or more siloxane polymers having different dissolution rates with respect to an aqueous solution of tetramethylammonium hydroxide. The composition keeps high transparency and high sensitivity, which are advantages of a composition containing a siloxane polymer, and has excellent chemical resistance, thereby providing a cured film having excellent stability in a post-processing.

【代表圖】

【本案指定代表圖】： 無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

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)

感光性樹脂組合物及由其製備之固化膜

PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND CURED
FILM PREPARED THEREFROM

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種感光性樹脂組合物及一種由其製備之固化膜。更特定言之，本發明係關於一種具有高透明度及極佳耐化學性之感光性樹脂組合物，及一種可用於液晶顯示器或有機發光（EL）顯示器中的由其製備之固化膜。

【先前技術】

【0002】 一般而言，透明的平坦化膜出於絕緣之目的形成於薄膜電晶體（TFT）基板上以防止在液晶顯示器或有機 EL 顯示器中透明電極與資料線之間接觸。經由在資料線附近置放透明的像素電極，可增加面板之孔隙比且可獲得高亮度/解析度。為了形成此類透明的平坦化膜，採用數個處理步驟以賦予特異性圖案輪廓，且由於需要較少處理步驟，正型感光性樹脂組合物廣泛用於此方法中。特別地，含有矽氧烷聚合物之正型感光性樹脂組合物係熟知為具有高耐熱性、高透明度及低介電常數的材料。

【0003】 韓國早期公開專利公開案第 2006-059202 號揭示一種包含以下之組合物：含有以 20 莫耳%或更小量比率之酚性羥基的矽氧烷聚合物、其中相對於酚性羥基之鄰位或對位中不含甲基的二疊氮醌化合物及含有醇性羥基之化合物及/或

含有羰基之環化合物作為溶劑，其中自所述組合物製備之固化膜具有至少 95%透射率且滿足特異性色度座標。

【0004】 然而，使用含有此類矽氧烷組合物之習知正型感光性組合物製備的平坦化膜或採用相同平坦化膜之顯示裝置可具有諸如以下限制：當固化膜浸沒於用於後處理之溶劑、酸、鹼及其類似物中或與其接觸時，膜自基板膨脹或剝離。另外，根據對高敏感度的要求增加且為了減少處理時間，用於後處理的溶劑、酸、鹼金屬及其類似物之濃度變得比之前高，且對可形成具有良好耐化學性之固化膜的感光性樹脂組合物之要求增加。

【發明內容】

技術難題

【0005】 因此，本發明之目標為提供一種感光性樹脂組合物，其可形成對用於後處理中之化學物質（溶劑、酸、鹼金屬及其類似物）具有極佳耐化學性的高度透明固化膜，且亦提供一種用於液晶顯示器或有機 EL 顯示器中的由其製備之固化膜。

問題之解決方案

【0006】 本發明提供一種感光性樹脂組合物，其包括：

(A)就氫氧化四甲銨之水溶液而言具有不同溶解速率之兩種或更多種矽氧烷聚合物的混合物，

(B) 1,2-二疊氮醌化合物，及

(C) 環氧化合物，

其中所述 (A) 矽氧烷聚合物之混合物包括 (A-1) 第一矽氧烷聚合物，當預固化時就 2.38 wt%氫氧化四甲銨之水溶

液而言其具有 400 至 2,000 Å/sec 之溶解速率；及 (A-2) 第二矽氧烷聚合物，當預固化時就 1.5 wt% 氫氧化四甲銨之水溶液而言其具有 1,900 至 8,000 Å/sec 之溶解速率。

本發明之有利效應

【0007】 本發明之感光性樹脂組合物包含就氫氧化四甲銨 (TMAH) 之水溶液而言具有不同溶解速率之兩種或更多種矽氧烷聚合物的混合物，且當與具有相同程度之溶解速率的單一矽氧烷聚合物相比時，可保持習知高敏感度特性且滿足極佳耐化學性。亦即，由於使用具有不同溶解速率之兩種或更多種矽氧烷聚合物，本發明之感光性樹脂組合物可產生良好保持率及高解析度，由此形成具有耐化學性及高敏感度之固化膜。

【0008】 因此，由其製備之固化膜可適用作構成液晶顯示器或有機 EL 顯示器之膜。

【圖式簡單說明】

【0009】 無

【實施方式】

【0010】 根據本發明之感光性樹脂組合物包含 (A) 就 TMAH 之水溶液而言具有不同溶解速率之兩種或更多種矽氧烷聚合物的混合物，(B) 1,2-二疊氮醌化合物及 (C) 環氧化合物，且可視情況進一步包含 (D) 溶劑及/或 (E) 界面活性劑。

【0011】 下文將詳細說明感光性樹脂組合物之各組分。

【0012】 在本發明中，「(甲基)丙烯醯基」意謂「丙烯醯基」及/或「甲基丙烯醯基」，且「(甲基)丙烯酸酯」意謂「丙烯酸

酯」及/或「甲基丙烯酸酯」。

(A) 矽氧烷聚合物之混合物

【0013】 矽氧烷聚合物（聚矽氧烷）之混合物為在預固化之後就 TMAH 之水溶液而言具有不同溶解速率之兩種或更多種矽氧烷聚合物的混合物。此類矽氧烷聚合物可經由暴露及顯影方法形成正型圖案。可基於就 TMAH 之水溶液而言的溶解度比較矽氧烷聚合物之溶解度，且就 TMAH 之水溶液而言具有高溶解度之矽氧烷聚合物可用作原料用於製備具有高敏感度之矽氧烷樹脂。

【0014】 同時，倘若固化膜由在約 230℃ 溫度下後固化包含矽氧烷聚合物之感光性樹脂組合物而形成，則要求對氧化銦鋅（IZO）之蝕刻溶液或在形成有機膜之後使用的再製溶液具有耐化學性。在不確保耐化學性的情況下，蝕刻溶液或再製溶液可滲透至固化膜中以誘發固化膜膨脹。儘管再進行後固化時，固化膜之厚度可復原回至膨脹之前的初始厚度，但可在沈積於有機膜上之無機膜，諸如 IZO 中出現產生裂痕之缺陷。如上文所描述，蝕刻溶液或再製溶液可易於滲透至使用就 TMAH 之水溶液而言具有高溶解度之矽氧烷聚合物形成的固化膜中，且其難以滿足高敏感度及良好耐化學性。

【0015】 在本發明中，使用兩種或更多種類型之矽氧烷聚合物，其中將相對於 1.5 wt% TMAH 之水溶液具有顯著快速溶解速率的至少一種矽氧烷聚合物與相對於 2.38 wt% TMAH 之水溶液具有常見溶解速率的至少一種矽氧烷聚合物混合。舉例而言，矽氧烷聚合物之混合物（A）包含（A-1）第一矽氧烷聚合物，在預固化之後就 2.38 wt% TMAH 之水溶液而言

其具有 400 至 2,000 Å/sec 之溶解速率；及 (A-2) 第二矽氧烷聚合物，在預固化之後就 1.5 wt% TMAH 之水溶液而言其具有 1,900 至 8,000 Å/sec 之溶解速率。

【0016】 可如下量測就 TMAH 之水溶液而言，單一矽氧烷聚合物及矽氧烷聚合物之混合物的溶解速率：將矽氧烷聚合物樣本添加至丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA，溶劑)，使得固體含量為 17 wt%，且在室溫下使用攪拌器攪拌且溶解 1 小時以製備矽氧烷聚合物溶液。接著，使用移液管在潔淨室中在 $23.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 溫度及 $50 \pm 5.0\%$ 濕度之條件下將因此製備之 3 cc 矽氧烷聚合物溶液滴落在厚度為 $525\ \mu\text{m}$ 之 6 吋矽晶圓中心部分上，且旋塗晶圓，得到厚度為 $2 \pm 0.1\ \mu\text{m}$ 之塗佈膜。接著，將矽晶圓在加熱板上在 105°C 下加熱 90 秒以移除溶劑，且使用光譜橢圓偏光計 (Woollam Co.) 量測固化膜之膜厚度。藉由使用 2.38 wt% TMAH 之水溶液或 1.5 wt% TMAH 之水溶液藉由薄膜分析儀 (TFA-11CT, Shinyoung Co.) 量測相對於溶解時間之厚度而自具有固化膜之矽晶圓量測溶解速率。

【0017】 矽氧烷聚合物 (第一矽氧烷聚合物、第二矽氧烷聚合物及其類似物) 包含矽烷化合物及/或其水解產物之縮合物。在此情況下，矽烷化合物或其水解產物可為單官能至四官能矽烷化合物。因此，矽氧烷聚合物可包含選自以下 Q、T、D 及 M 型之矽氧烷結構單元。

- Q 型矽氧烷結構單元：包含矽原子及四個相鄰氧原子之矽氧烷結構單元，其可衍生自例如四官能矽烷化合物或具有四個可水解基團之矽烷化合物之水解產物。

- T 型矽氧烷結構單元：包含矽原子及三個相鄰氧原子之

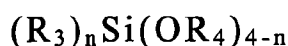
矽氧烷結構單元，其可衍生自例如三官能矽烷化合物或具有三個可水解基團之矽烷化合物之水解產物。

- D 型矽氧烷結構單元：包含矽原子及兩個相鄰氧原子之矽氧烷結構單元，其可衍生自例如雙官能矽烷化合物或具有兩個可水解基團之矽烷化合物之水解產物。

- M 型矽氧烷結構單元：包含矽原子及一個相鄰氧原子之矽氧烷結構單元，其可衍生自例如單官能矽烷化合物或具有一個可水解基團之矽烷化合物之水解產物。

【0018】 舉例而言，矽氧烷聚合物可包含至少一個衍生自由下式 2 表示之矽烷化合物的結構單元。特定言之，第一矽氧烷聚合物和第二矽氧烷聚合物中之每一者可為由下式 2 表示之矽烷化合物及/或其水解產物之縮合物。

[式 2]



【0019】 在式 2 中， R^3 可為具有 1 至 12 個碳原子之烷基、具有 2 至 10 個碳原子之烯基或具有 6 至 15 個碳原子之芳基，其中，倘若複數個 R^3 存在於同一分子中，則各 R^3 可相同或不同，倘若 R^3 為烷基、烯基或芳基，則氫原子可部分或完全經取代，且 R^3 可包含含有雜原子之結構單元；

R_4 為氫、具有 1 至 6 個碳原子之烷基、具有 2 至 6 個碳原子之醯基或具有 6 至 15 個碳原子之芳基，其中倘若複數個 R_4 存在於同一分子中，則各 R_4 可相同或不同，倘若 R_4 為烷基、醯基或芳基，則氫原子可部分或完全經取代；且

n 為整數 0 至 3。

【0020】 包含具有雜原子之結構單元的 R_3 之實例可包含

醚、酯及硫化物。

【0021】 矽烷化合物可為四官能矽烷化合物，其中 n 為 0；三官能矽烷化合物，其中 n 為 1；雙官能矽烷化合物，其中 n 為 2；及單官能矽烷化合物，其中 n 為 3。

【0022】 矽烷化合物之特定實例可包含例如四官能矽烷化合物，四乙醯氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丁氧基矽烷、四苯氧基矽烷、四苯甲氧基矽烷及四丙氧基矽烷；如三官能矽烷化合物，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、乙基三丁氧基矽烷、丁基三甲氧基矽烷、五氟苯基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、 d^3 -甲基三甲氧基矽烷、九氟丁基乙基三甲氧基矽烷、三氟甲基三甲氧基矽烷、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、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、對羥基苯基三甲氧基矽烷、1-(對羥基)乙基三甲氧基矽烷、2-(對羥基)乙基三甲氧基矽烷、4-羥基-5-(對羥基苯基羰氧基)戊基三甲氧基矽烷、三氟甲基三乙氧基矽烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙

基三乙氧基矽烷、[(3-乙基-3-氧雜環丁烷基)甲氧基]丙基三甲氧基矽烷、[(3-乙基-3-氧雜環丁烷基)甲氧基]丙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷及 3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸；如雙官能矽烷化合物，二甲基二乙醯氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、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、二丁基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、(3-縮水甘油氧基丙基)甲基二甲氧基矽烷、(3-縮水甘油氧基丙基)甲基二乙氧基矽烷、3-(2-胺基乙胺基)丙基二甲氧基甲基矽烷、3-胺基丙基二乙氧基甲基矽烷、3-氯丙基二甲氧基甲基矽烷、3-巰基丙基二甲氧基甲基矽烷、環己基二甲氧基甲基矽烷、二乙氧基甲基乙烯基矽烷、二甲氧基甲基乙烯基矽烷及二甲氧基二對甲苯基矽烷、；及如單官能矽烷化合物，三甲基甲氧基矽烷、三甲基乙氧基矽烷、三丁基甲氧基矽烷、三丁基乙氧基矽烷、(3-縮水甘油氧基丙基)二甲基甲氧基矽烷及(3-縮水甘油氧基丙基)二甲基乙氧基矽烷。

【0023】 四官能矽烷化合物中較佳的為四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷及四丁氧基矽烷；在三官能矽烷化合物中較佳的為甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三異丙氧基矽烷、甲基三丁氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、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、乙基三丁氧基矽烷、丁基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷及 2-(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧基矽烷；在雙官能矽烷化合物中較佳的為二甲基二甲氧基矽烷、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、二丁基二甲氧基矽烷及二甲基二乙氧基矽烷。

【0024】 此類矽烷化合物可單獨或以其兩者或更多者之組合形式使用。

【0025】 用於製備由式 2 表示之矽烷化合物之水解產物或其縮合物的條件不受特定限制。舉例而言，所需水解產物或縮合物可藉由以下方法製備：將式 2 之矽烷化合物稀釋於溶劑，諸如乙醇、2-丙醇、丙酮及乙酸丁酯中；向其中添加反應所必需的水及催化劑、酸（例如鹽酸、乙酸、硝酸、草酸及其類似物）或鹼（例如氨、三乙胺、環己胺、TMAH 及其類似物）；且接著攪拌因此獲得之混合物以完成水解聚合反應。

【0026】 藉由式 2 之矽烷化合物之水解聚合反應所獲得的縮合物（矽氧烷聚合物）之重量平均分子量較佳在 500 至 50,000 範圍內且在此範圍內，感光性樹脂組合物在顯影劑中可具有所需的成膜特性、溶解度及溶解速率。

【0027】 可視情況無限制地選擇用於製備水解產物或其縮合物的溶劑及酸或鹼催化劑之類別或量。水解聚合反應可在 20°C 或更小之低溫下進行，但反應亦可藉由加熱或回流促進。反應所需時間可根據矽烷單體之種類或濃度、反應溫度及其類似者改變。一般而言，獲得重量平均分子量為約 500 至 50,000 之縮合物所需的反應時間在 15 分鐘至 30 天範圍內；然而在本發明中反應時間不限於此。

【0028】 矽氧烷聚合物可包含線性矽氧烷結構單元（亦即 D 型矽氧烷結構單元）。線性矽氧烷結構單元可衍生自雙官能矽烷化合物，例如由式 2 之矽烷化合物，其中 n 為 2。特定言之，以 Si 原子之莫耳計，矽氧烷聚合物可包含以 0.5 至 50 莫

耳%且較佳 1 至 30 莫耳%之量的衍生自式 2 之矽烷化合物其中 n 為 2 的結構單元。在此範圍內，固化膜可維持恆定硬度且展現可撓性，由此進一步改良耐外部應力破裂性。

【0029】 矽氧烷聚合物可包含衍生自式 2 之矽烷化合物其中 n 為 1 的結構單元（亦即 T 型結構單元）。舉例而言，以 Si 原子之莫耳計，矽氧烷聚合物可包含以 40 至 85 莫耳%且較佳 50 至 80 莫耳%比率之衍生自式 2 之矽烷化合物其中 n 為 1 的結構單元。在所述莫耳範圍內，感光性樹脂組合物可更加有利於形成更加精確的圖案。

【0030】 另外，考慮到固化膜之硬度、敏感度及保持率，矽氧烷聚合物可較佳包含衍生自具有芳基之矽烷化合物的結構單元。舉例而言，以 Si 原子之莫耳計，矽氧烷聚合物可包含 30 至 70 莫耳%且較佳 35 至 50 莫耳%之莫耳比之衍生自具有芳基之矽烷化合物的結構單元。在所述範圍內，矽氧烷聚合物與 1,2-二疊氮醌化合物（B）之相容性良好，且因此可防止敏感性過度降低同時使固化膜達到更加有利的透明度。衍生自具有芳基作為 R_3 之矽烷化合物的結構單元可為衍生自以下之結構單元：式 2 之矽烷化合物其中 R_3 為芳基，較佳為式 2 之矽烷化合物其中 n 為 1 且 R_3 為芳基，且尤其為式 2 之矽烷化合物其中 n 為 1 且 R_3 為苯基（亦即 T-苯基型結構單元）。

【0031】 矽氧烷聚合物可包含衍生自其中 n 為 0 的式 2 之矽烷化合物結構單元（亦即 Q 型結構單元）。舉例而言，以 Si 原子之莫耳計，矽氧烷聚合物可包含以 10 至 40 莫耳%或 15 至 35 莫耳%之莫耳比之衍生自其中 n 為 0 的式 2 之矽烷化合物的結構單元。在所述莫耳範圍內，感光性樹脂組合物可

在形成圖案期間在鹼性水溶液中以適當程度維持其溶解度，由此防止由溶解度降低或組合物之溶解度急劇增加引起的任何缺陷。

【0032】 如本文所用，術語「以 Si 原子之莫耳計之莫耳%」係指特異性結構單元中所含 Si 原子之莫耳數目相對於構成矽氧烷聚合物之所有結構單元中所含 Si 原子之莫耳總數的百分比。

【0033】 矽氧烷聚合物中矽氧烷單元之莫耳量可由 Si-NMR、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、IR、TOF-MS、元素分析、灰分測定及其類似技術之組合量測。舉例而言，為了量測具有苯基之矽氧烷單元之莫耳量，在全部矽氧烷聚合物上進行 Si-NMR 分析，接著分析苯基結合之 Si 峰面積及苯基未結合之 Si 峰面積，且可因此由其間峰面積比率計算莫耳量。

【0034】 以不包含溶劑之總固體含量計，本發明之感光性樹脂組合物可包含以 50 至 95 wt% 且較佳 65 至 90 wt% 之量比率之矽氧烷聚合物。在所述範圍內，樹脂組合物可以適合水準維持其顯影性，由此製備具有經改良之膜保持率及圖案解析度的固化膜。

【0035】 以矽氧烷聚合物之混合物總量計，矽氧烷聚合物之混合物可包含以 1 至 40 wt% 且較佳 1 至 20 wt% 之量比率之第二矽氧烷聚合物 (A-2)。在所述範圍內，樹脂組合物可以適合水準維持其顯影性，由此製備具有經改良之膜保持率及圖案解析度的固化膜。

【0036】 以矽氧烷聚合物之混合物總量計，矽氧烷聚合物之混合物可包含呈 60 至 99 wt% 且較佳 80 至 99 wt% 之量比率

之第一矽氧烷聚合物 (A-1)。在所述範圍內，樹脂組合物可以適合水準維持其顯影性，由此製備具有經改良之膜保持率及圖案解析度的固化膜。

(B) 1,2-二疊氮醌化合物

【0037】 根據本發明之感光性樹脂組合物包含 1,2-二疊氮醌化合物 (B)。1,2-二疊氮醌化合物可為光阻領域中用作感光劑的任何化合物。

【0038】 1,2-二疊氮醌化合物之實例可包含酚性化合物與 1,2-苯醌二疊氮-4-磺酸或 1,2-苯醌二疊氮-5-磺酸之酯；酚性化合物與 1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸或 1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸之酯；其中酚性化合物之羥基經胺基取代之化合物與 1,2-苯醌二疊氮-4-磺酸或 1,2-苯醌二疊氮-5-磺酸之磺胺；其中酚性化合物之羥基經胺基取代之化合物與 1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸或 1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸之磺胺；(2-重氮-1-醯萘-5-磺醯基氯化物)之酯。以上化合物可單獨或以其兩者或更多者之組合形式使用。

【0039】 酚性化合物之實例可包含 2,3,4-三羥基二苯甲酮、2,4,6-三羥基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮、2,3,3',4'-四羥基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮、雙(2,4-二羥基苯基)甲烷、雙(對羥苯基)甲烷、三(對羥苯基)甲烷、1,1,1-三(對羥苯基)乙烷、雙(2,3,4-三羥基苯基)甲烷、2,2-雙(2,3,4-三羥基苯基)丙烷、1,1,3-參(2,5-二甲基-4-羥苯基)-3-苯基丙烷、4,4'-[1-[4-[1-[4-羥基苯基]-1-甲基乙基]苯基]亞乙基]雙酚、雙(2,5-二甲基-4-羥苯基)-2-羥基苯基甲烷、3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺雙茛-5,6,7,5',6',7'-己醇、2,2,4-三甲基-7,2',4'-三羥基黃烷及

其類似物。

【0040】 1,2-二疊氮醌化合物之更特定實例可包含 2,3,4-三羥基二苯甲酮與 1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸之酯、2,3,4-三羥基二苯甲酮與 1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸之酯、4,4'-[1-[4-[1-[4-羥基苯基]-1-甲基乙基]苯基]亞乙基]雙酚與 1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸之酯、4,4'-[1-[4-[1-[4-羥基苯基]-1-甲基乙基]苯基]亞乙基]雙酚與 1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸之酯、(2-重氮-1-醯萘-5-磺醯基氯化物)酯與 4,4'-[1-[4-[1-(4-羥基)-1-甲基乙基]苯基]亞乙基]雙[苯酚]及其類似物。以上化合物可單獨或以其兩者或更多者之組合形式使用。藉由使用前述較佳化合物，可改良感光性樹脂組合物之透明度。

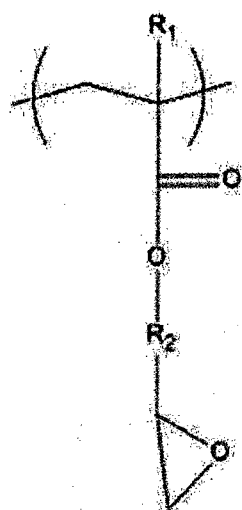
【0041】 以 100 重量份矽氧烷聚合物之混合物 (A) 計，1,2-二疊氮醌化合物可以 1 至 40 重量份且較佳 3 至 20 重量份範圍內之量包含於感光性樹脂組合物中。在所述量範圍內，樹脂組合物可更加易於形成無諸如粗糙的塗佈膜表面及在顯影後在圖案之底部部分處有浮渣之缺陷的圖案。

(C) 環氧化合物

【0042】 本發明之感光性樹脂組合物使用環氧化合物以及矽氧烷聚合物以使增加矽氧烷黏合劑之內部密度，從而改良由其製備之固化膜的耐化學性。

【0043】 環氧化合物 (C) 可包含下式 1 之重複單元。

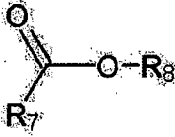
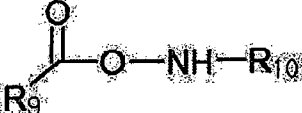
[式 1]



在式 1 中，

R_1 為氫或 C_{1-4} 烷基；

R_2 為 C_{1-10} 伸烷基、 C_{6-10} 伸芳基、 C_{3-10} 環伸烷基、 C_{3-10}

伸雜環烷基、 C_{2-10} 伸雜烷基、 R_5-O-R_6 、 或
 ；且

R_5 至 R_{10} 各自獨立地為 C_{1-10} 伸烷基。

【0044】 在式 1 中， R_1 之特定實例可包含氫、甲基、乙基、丙基、正丁基、異丁基及第三丁基，且較佳包含氫或甲基。

【0045】 R_2 之特定實例可包含亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸壬基、伸癸基、伸苯基、 $-C_2H_4-O-C_2H_4-$ 、 $-C_4H_8-O-C_4H_8-$ 、 $-C_4H_8-O-CH_2-$ 、 $-C_4H_8-O-C_2H_4-$ 、 $-C_2H_4-O-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-COO-C_2H_4-$ 、 $-C_4H_8-COO-C_4H_8-$ 、 $-C_4H_8-COO-CH_2-$ 、 $-C_4H_8-COO-C_2H_4-$ 、 $-C_2H_4-COO-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-COONH-C_2H_4-$ 及 $-C_2H_4-CH(OH)-C_2H_4-$ ，且較佳包含亞甲基或 $-C_4H_8-O-CH_2-$ 。

【0046】 本文中所用之術語「同源寡聚物」意謂具有用於聚合反應之相同重複單元的寡聚物，除非另外指出，否則包含兩種或更多種類型之式 1 重複單元的情況，且包含 90 wt% 或更多式 1 重複單元的情況。本發明之環氧化合物 (C) 可為在形成式 1 重複單元之單體之間的同源寡聚物。

【0047】 本發明中使用之包含式 1 重複單元的化合物可利用熟知方法合成。

【0048】 環氧化合物可額外包含衍生自除式 1 結構單元 (重複單元) 以外之單體的結構單元。

【0049】 衍生自除式 1 結構單元以外之單體的結構單元之特定實例可包含衍生自以下之結構單元：苯乙烯；具有烷基取代基之苯乙烯，諸如甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、三甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、二乙基苯乙烯、三乙基苯乙烯、丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、己基苯乙烯、庚基苯乙烯及辛基苯乙烯；具有鹵素之苯乙烯，諸如氟苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯及碘苯乙烯；具有烷氧基取代基之苯乙烯，諸如甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯及丙氧基苯乙烯；對羥基- α -甲基苯乙烯、乙醯基苯乙烯；含有芳環之烯系不飽和化合物，諸如二乙烯基苯、乙烯基苯酚、鄰乙烯基苄基甲醚、間乙烯基苄基甲醚及對乙烯基苄基甲醚；不飽和羧酸酯，諸如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-氯丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基

丁酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、 α -羥基甲基丙烯酸甲酯、 α -羥基甲基丙烯酸乙酯、 α -羥基甲基丙烯酸丙酯、 α -羥基甲基丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-甲氧基丁酯、乙氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三丙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)甲醚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 2-苯氧基乙酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、對壬基苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、對壬基苯氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氟丙酯、(甲基)丙烯酸 1,1,1,3,3,3-六氟異丙酯、(甲基)丙烯酸八氟戊酯、(甲基)丙烯酸十七氟癸酯、(甲基)丙烯酸三溴苯酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊氧基乙酯及(甲基)丙烯酸環戊烯氧基乙酯；具有 *N*-乙烯基之三級胺，諸如 *N*-乙烯吡咯啉酮、*N*-乙烯吡啶及 *N*-乙烯嗎啉；不飽和醚，諸如乙烯基甲醚及乙烯基乙醚；不飽和醚，諸如烯丙基縮水甘油醚及 2-甲基烯丙基縮水甘油醚；不飽和醯亞胺，諸如 *N*-苯基順丁烯二醯亞胺、*N*-(4-氯苯基)順丁烯二醯亞胺、*N*-(4-羥苯基)順丁烯二醯亞胺及 *N*-環己基順丁烯二醯亞胺。衍生自以上例示性化合物之結構單元可單獨或呈兩者或更多者之組合形式包含於環氧化合物中。較佳地，考慮到可聚合性，苯乙烯類化合物為較佳的。特定言之，就耐化學性而言，更佳的為環氧化合物藉由不使用衍生自此等化合物中含有羧基之單體的結構單元而不含有羧基。

【0050】 以構成環氧化合物之總結構單元計，可以 1 至 70 莫耳%且更佳 10 至 60 莫耳%之莫耳比包含衍生自除式 1 結構

單元以外之單體的結構單元。在所述較佳範圍內，固化膜可具有期望的硬度。

【0051】 環氧化合物之重量平均分子量可較佳為 100 至 30,000 且更佳為 1,000 至 15,000。在環氧化合物之重量平均分子量為 100 或更多的情況下，薄膜之硬度可得以改良，且在重量平均分子量為 30,000 或更小的情況下，固化膜可具有均一厚度，其適用於其上平坦化任何步驟。重量平均分子量意謂使用聚苯乙烯標準物且藉由凝膠滲透層析法（gel permeation chromatography; GPC，使用四氫呋喃作為溶離劑）來量測的重量平均分子量。

【0052】 在本發明之感光性樹脂組合物中，以 100 重量份矽氧烷聚合物之混合物（A）計，環氧化合物（C）可以 1 至 40 重量份且較佳 5 至 27 重量份之量包含於感光性樹脂組合物中。在所述量範圍內，可改良感光性樹脂組合物之敏感度及耐化學性。

（D）溶劑

【0053】 可藉由將以上組分與溶劑混合來製備呈液相組合物形式的本發明之感光性樹脂組合物。溶劑可為例如有機溶劑。

【0054】 以感光性樹脂組合物之總重量計，在本發明之感光性樹脂組合物中溶劑之量不受特別限制，但可經調節以具有 10 至 70 wt%，且較佳 15 至 60 wt% 固體含量。

【0055】 固體含量意謂不包含溶劑之本發明之樹脂組合物中的構成組分。在溶劑之量在所述量範圍內的情況下，可順利進行塗佈，且可維持合適程度之流動性。

【0056】 本發明之溶劑可為可溶解各組分且化學穩定的任何溶劑，非限制性地且可包含例如醇、醚、二醇醚、乙二醇烷基醚乙酸酯、二乙二醇、丙二醇單烷基醚、丙二醇烷基醚乙酸酯、丙二醇烷基醚丙酸酯、芳族烴、酮、酯及其類似物。

【0057】 溶劑之特定實例可包含甲醇、乙醇、四氫呋喃、二噁烷、甲基乙二醇乙酸乙醚、乙基乙二醇乙酸乙醚、乙醯乙酸乙酯、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇乙基甲醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚、丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯、二丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇丁醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、環戊酮、環己酮、2-庚酮、 γ -丁內酯、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羥基乙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、2-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、*N,N*-二甲基甲醯胺、*N,N*-二甲基乙醯胺、*N*-甲基吡咯啉酮及其類似物。

【0058】 在所述化合物中，乙二醇烷基醚乙酸酯、二乙二醇、丙二醇單烷基醚、丙二醇烷基醚乙酸酯、酮及其類似物較佳，且二乙二醇二甲醚、二乙二醇乙基甲醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙

二醇甲醚乙酸酯、2-甲氧基丙酸甲酯、 γ -丁內酯、4-羥基-4-甲基-2-戊酮及其類似物為尤其較佳的。

【0059】 以上例示性溶劑可單獨或以其兩者或更多者之組合形式使用。

(E) 界面活性劑

【0060】 根據增強其可塗佈性之需要，本發明之感光性樹脂組合物可進一步包含界面活性劑。

【0061】 界面活性劑之種類不受限制，但較佳為氟類界面活性劑、矽類界面活性劑、非離子型界面活性劑及其類似物。

【0062】 界面活性劑之特定實例可包含氟類界面活性劑及矽類界面活性劑，諸如由道康寧東麗株式會社 (Dow Corning Toray Co., Ltd) 製造之 FZ-2122；由 BM CHEMIE Co., Ltd. 製造之 BM-1000 及 BM-1100；由 Dai Nippon Ink Kagaku Kogyo Co., Ltd. 製造之 Megapack F-142 D、F-172、F-173 及 F-183；由住友 3M 株式會社 (Sumitomo 3M Ltd.) 製造之 Florad FC-135、FC-170 C、FC-430 及 FC-431；由旭硝子株式會社 (Asahi Glass Co., Ltd.) 製造之 Sufron S-112、S-113、S-131、S-141、S-145、S-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105 及 SC-106；由 Shinakida Kasei Co., Ltd. 製造之 Eftop EF301、EF303 及 EF352；由 Toray Silicon Co., Ltd. 製造之 SH-28 PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428、DC-57 及 DC-190；非離子型界面活性劑，諸如聚氧伸乙基烷基醚，諸如聚氧伸乙基月桂基醚、聚氧伸乙基硬脂基醚及聚氧伸乙基油基醚，聚氧伸乙基芳基醚，諸如聚氧伸乙基辛基苯基醚及聚氧伸乙基壬基苯基醚，及聚氧伸乙基二烷基酯，諸如聚氧

伸乙基二月桂酸酯及聚氧伸乙基二硬脂酸酯；及有機矽氧烷聚合物 KP341(由 Shin-Etsu Kagaku Kogyo Co., Ltd.製造)、(甲基)丙烯酸酯類共聚物 Polyflow 第 57 號及第 95 號(Kyoei Yuji Kagaku Kogyo Co., Ltd.) 及其類似物。

【0063】 此等界面活性劑可單獨或以其兩者或更多者之組合形式使用。

【0064】 以感光性樹脂組合物中 100 重量份矽氧烷聚合物之混合物 (A) 計，界面活性劑 (E) 可以 0.001 至 5 重量份且較佳 0.05 至 3 重量份之量含有。在所述量範圍內，可改良塗層之特性及組合物之平整性。

【0065】 此外，只要並非不利地影響感光性樹脂組合物之物理特性，則可額外包含其他添加劑組分。

【0066】 本發明之感光性樹脂組合物可用作正型感光性樹脂組合物。

【0067】 特定言之，在本發明中，藉由使用就 TMAH 之水溶液而言具有不同溶解速率之兩種或更多種矽氧烷聚合物之混合物，當與具有相同程度之溶解速率的單一矽氧烷聚合物相比時，可維持習知特性且可滿足極佳耐化學性。另外，由於使用兩種或更多種具有不同溶解速率之矽氧烷聚合物，本發明之感光性樹脂組合物可誘發極佳保持率及高解析度，且因此可形成具有耐化學性及高敏感度之固化膜。

【0068】 本發明亦提供由感光性樹脂組合物形成之固化膜。

【0069】 可利用在本領域中之熟知方法，例如經由在基板上塗佈感光性樹脂組合物且將其固化之方法形成固化膜。

【0070】塗佈可藉由包含旋塗法、狹縫塗佈法、滾塗法、網板印刷法、塗覆器方法及其類似方法之方法塗佈至所需厚度，例如 2 至 25 μm 厚度。

【0071】特定言之，對於感光性樹脂組合物之固化，例如塗佈於基板上之組合物可在例如 60 至 130 $^{\circ}\text{C}$ 溫度下經受預烘烤以移除溶劑；接著使用具有所需圖案之光掩模曝露於光；且使用顯影劑，例如 TMAH 溶液經受顯影以在塗佈膜上形成圖案。曝光可以 10 至 200 mJ/cm^2 之曝光率基於 200 至 500 nm 之波長帶中 365 nm 之波長進行。作為用於曝光（輻射）之光源，可使用低壓汞燈、高壓汞燈、超高壓汞燈、金屬鹵化物燈、氬氣雷射等；且若需要亦可使用 X 射線、電子束等。

【0072】接著，必要時，具有圖案之塗佈膜例如在 150 至 300 $^{\circ}\text{C}$ 之溫度下進行後烘烤 10 分鐘至 5 小時以製造所需固化膜。因此圖案化之固化膜在耐化學性、黏著性、耐熱性、透明度、介電性、耐溶劑性、耐酸性及耐鹼金屬性方面具有極佳物理特性。

【0073】因此，當組合物經歷熱處理或浸沒於溶劑、酸、鹼及其類似物中或與其接觸時，固化膜具有極佳透光率而無表面粗糙度。因此，固化膜可有效地用作平坦化膜用於液晶顯示器或有機 EL 顯示器之 TFT 基板；有機 EL 顯示器之分隔物；半導體裝置之層間介電；光波導之核心或包覆材料及其類似物。

【0074】另外，本發明提供包含固化膜作為保護膜之電子部件。

本發明之模式

【0075】 在下文中，將參考實例詳細解釋本發明。然而，提供此等實例僅為說明本發明，且本發明之範圍不限於此。

【0076】 在以下實例中，藉由凝膠滲透層析法（GPC）使用聚苯乙烯標準物來測定重量平均分子量。

合成實例 1：第一矽氧烷聚合物（A-1-1）之合成

【0077】 向配備有回流冷凝器之反應器中添加 20 wt% 苯基三甲氧基矽烷、30 wt% 甲基三甲氧基矽烷、20 wt% 四乙氧基矽烷及 15 wt% 純水，且向其中添加 15 wt% 丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA），接著在 0.1 wt% 草酸催化劑存在下攪拌且回流混合物 8 小時，且加以冷卻。接著，用 PGMEA 稀釋反應物直至固體含量為 30 wt% 為止，且藉由 GPC 分析。因此，使用聚苯乙烯標準物因此合成之第一矽氧烷聚合物（A-1-1）之重量平均分子量為 9,000 至 13,000 Da。

【0078】 利用在揭示內容中上文所提及之方法來量測因此合成之矽氧烷聚合物就 TMAH 之水溶液而言的溶解速率，且其在預固化之後就 2.38 wt% TMAH 之水溶液而言的溶解速率為 1,959.5 Å/sec。

合成實例 2：第一矽氧烷聚合物（A-1-2）之合成

【0079】 向配備有回流冷凝器之反應器中添加 40 wt% 苯基三甲氧基矽烷、15 wt% 甲基三甲氧基矽烷、20 wt% 四乙氧基矽烷及 20 wt% 純水，且向其中添加 5 wt% PGMEA，接著在 0.1 wt% 草酸催化劑存在下劇烈攪拌且回流混合物 8 小時，且加以冷卻。接著，用 PGMEA 稀釋反應物直至固體含量為 40 wt% 為止，且藉由 GPC 分析。因此，使用聚苯乙烯標準物因此合成之第一矽氧烷聚合物（A-1-2）之重量平均分子量為

5,000 至 10,000 Da。

【0080】 利用在揭示內容中上文所提及之方法來量測因此合成之矽氧烷聚合物就 TMAH 之水溶液而言的溶解速率，且其在預固化之後就 2.38 wt% TMAH 之水溶液而言的溶解速率為 1,483.8 Å/sec。

合成實例 3：第二矽氧烷聚合物 (A-2-1) 之合成

【0081】 向配備有回流冷凝器之反應器中添加 20 wt% 苯基三甲氧基矽烷、30 wt% 甲基三甲氧基矽烷、20 wt% 四乙氧基矽烷及 15 wt% 純水，且向其中添加 15 wt% PGMEA，接著在 0.1 wt% 草酸催化劑存在下劇烈攪拌且回流混合物 7 小時，且加以冷卻。接著，用 PGMEA 稀釋反應物直至固體含量為 30 wt% 為止，且藉由 GPC 分析。因此，使用聚苯乙烯標準物因此合成之第二矽氧烷聚合物 (A-2-1) 之重量平均分子量為 8,000 至 14,000 Da。

【0082】 利用在揭示內容中上文所提及之方法來量測因此合成之矽氧烷聚合物就 TMAH 之水溶液而言的溶解速率，且其在預固化之後就 1.5 wt% TMAH 之水溶液而言的溶解速率為 1,921.7 Å/sec。

合成實例 4：第二矽氧烷聚合物 (A-2-2) 之合成

【0083】 向配備有回流冷凝器之反應器中添加 20 wt% 苯基三甲氧基矽烷、30 wt% 甲基三甲氧基矽烷、20 wt% 四乙氧基矽烷及 15 wt% 純水，且向其中添加 15 wt% PGMEA，接著在 0.1 wt% 草酸催化劑存在下劇烈攪拌且回流混合物 9 小時，且加以冷卻。接著，用 PGMEA 稀釋反應物直至固體含量為 30 wt% 為止，且藉由 GPC 分析。因此，使用聚苯乙烯標準物

因此合成之第二矽氧烷聚合物 (A-2-2) 之重量平均分子量為 13,000 至 19,000 Da。

【0084】 利用在揭示內容中上文所提及之方法來量測因此合成之矽氧烷聚合物就 TMAH 之水溶液而言的溶解速率，且其在預固化之後就 1.5 wt% TMAH 之水溶液而言的溶解速率為 7,648.3 Å/sec。

合成實例 5：第一矽氧烷聚合物 (A-1-3) 之合成

【0085】 向配備有回流冷凝器之反應器中添加 40 wt% 苯基三甲氧基矽烷、15 wt% 甲基三甲氧基矽烷、20 wt% 四乙氧基矽烷及 20 wt% 純水，且向其中添加 5 wt% PGMEA，接著在 0.1 wt% 草酸催化劑存在下劇烈攪拌且回流混合物 6 小時，且加以冷卻。接著，用 PGMEA 稀釋反應物直至固體含量為 40 wt% 為止，且藉由 GPC 分析。因此，使用聚苯乙烯標準物因此合成之第一矽氧烷聚合物 (A-1-3) 之重量平均分子量為 5,500 至 10,000 Da。

【0086】 利用在揭示內容中上文所提及之方法來量測因此合成之矽氧烷聚合物就 TMAH 之水溶液而言的溶解速率，且其在預固化之後就 2.38 wt% TMAH 之水溶液而言的溶解速率為 480 Å/sec。

合成實例 6：矽氧烷聚合物之合成

【0087】 向配備有回流冷凝器之反應器中添加 40 wt% 苯基三甲氧基矽烷、15 wt% 甲基三甲氧基矽烷、20 wt% 四乙氧基矽烷及 20 wt% 純水，且向其中添加 5 wt% PGMEA，接著在 0.1 wt% 草酸催化劑存在下劇烈攪拌且回流混合物 5 小時，且加以冷卻。接著，用 PGMEA 稀釋反應物直至固體含量為 40

wt%為止，且藉由 GPC 分析。因此，使用聚苯乙烯標準物因此合成之矽氧烷聚合物之重量平均分子量為 5,000 至 10,000 Da。

【0088】 利用在揭示內容中上文所提及之方法來量測因此合成之矽氧烷聚合物就 TMAH 之水溶液而言的溶解速率，且其在預固化之後就 2.38 wt% TMAH 之水溶液而言的溶解速率為 100 Å/sec 或更小。

合成實例 7：第二矽氧烷聚合物 (A-2-3) 之合成

【0089】 向配備有回流冷凝器之反應器中添加 20 wt% 苯基三甲氧基矽烷、30 wt% 甲基三甲氧基矽烷、20 wt% 四乙氧基矽烷及 15 wt% 純水，且向其中添加 15 wt% PGMEA，接著在 0.1 wt% 草酸催化劑存在下劇烈攪拌且回流混合物 7 小時，且加以冷卻。接著，用 PGMEA 稀釋反應物直至固體含量為 30 wt% 為止，且藉由 GPC 分析。因此，使用聚苯乙烯標準物因此合成之第二矽氧烷聚合物 (A-2-3) 之重量平均分子量為 10,000 至 15,000 Da。

【0090】 利用在揭示內容中上文所提及之方法來量測因此合成之矽氧烷聚合物就 TMAH 之水溶液而言的溶解速率，且其在預固化之後就 1.5 wt% TMAH 之水溶液而言的溶解速率為 4,358.4 Å/sec。

合成實例 8：環氧化合物 (C) 之合成

【0091】 三頸燒瓶裝備有冷卻冷凝器且安置於配備有自動溫度調節器之攪拌器上。接著，將由甲基丙烯酸縮水甘油酯 (100 莫耳%) 組成之 100 重量份單體、10 重量份 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)及 100 重量份 PGMEA 置於燒瓶中，且向其

中注射氮氣。接著，緩慢攪拌溶液，且將溶液之溫度增加至 80℃，且維持 5 小時以合成重量平均分子量為約 6,000 至 10,000 Da 之環氧化合物。接著，向其中添加 PGMEA 以將其固體含量調整為 20 wt%。

實例及比較實例：製備感光性樹脂組合物

【0092】 使用在合成實例中製備之化合物製備根據以下實例及比較實例之感光性樹脂組合物。

【0093】 在以下實例及比較實例中，以下化合物用作額外組分：

- 1,2-二疊氮醌化合物 (B)：TPA-517 (2-重氮-1-醌萘-5-磺醌基氯化物之酯)，美源商事株式會社 (Miwon Commercial Co., Ltd.)。
- 溶劑 (D-1)：PGMEA，Chemtronics Co., Ltd.。
- 溶劑 (D-2)： γ -丁內酯 (GBL)，巴斯夫株式會社 (BASF Co., Ltd.)。
- 界面活性劑 (E)：矽類調平界面活性劑，FZ-2122，道康寧東麗株式會社。

實例 1

【0094】 以 95 wt% 合成實例 1 之第一矽氧烷聚合物 (A-1-1) 與 5 wt% 合成實例 3 之第二矽氧烷聚合物 (A-2-1) 的 100 重量份混合物 (黏合劑) 計，將 20.8 重量份合成實例 8 之環氧化合物 (C)、4.8 重量份 1,2-二疊氮醌化合物 (B) 及 0.1 重量份界面活性劑 (E) 均勻混合，且溶解於溶劑 (D-1 (PGMEA) : D-2 (GBL) = 93:7 重量) 中，使得固體含量為 17 wt%。將因此獲得之產物攪拌 1 至 2 小時，且用孔隙直徑為

0.2 μm 之膜濾器過濾，獲得固體含量為 17 wt% 之感光性樹脂組合物。

實例 2

【0095】 以 90 wt% 合成實例 2 之第一矽氧烷聚合物 (A-1-2) 與 10 wt% 合成實例 3 之第二矽氧烷聚合物 (A-2-1) 的 100 重量份混合物 (黏合劑) 計，將 26.5 重量份合成實例 8 之環氧化合物 (C)、6.1 重量份 1,2-二疊氮醌化合物 (B) 及 0.1 重量份界面活性劑 (E) 均勻混合，且溶解於溶劑 (D-1 (PGMEA) : D-2 (GBL) = 93:7 重量) 中，使得固體含量為 17 wt%。將因此獲得之產物攪拌 1 至 2 小時，且用孔隙直徑為 0.2 μm 之膜濾器過濾，獲得固體含量為 17 wt% 之感光性樹脂組合物。

實例 3

【0096】 以 97 wt% 合成實例 1 之第一矽氧烷聚合物 (A-1-1) 與 3 wt% 合成實例 4 之第二矽氧烷聚合物 (A-2-2) 的 100 重量份混合物 (黏合劑) 計，將 20.8 重量份合成實例 8 之環氧化合物 (C)、4.7 重量份 1,2-二疊氮醌化合物 (B) 及 0.1 重量份界面活性劑 (E) 均勻混合，且溶解於溶劑 (D-1 (PGMEA) : D-2 (GBL) = 93:7 重量) 中，使得固體含量為 17 wt%。將因此獲得之產物攪拌 1 至 2 小時，且用孔隙直徑為 0.2 μm 之膜濾器過濾，獲得固體含量為 17 wt% 之感光性樹脂組合物。

實例 4

【0097】 以 92 wt% 合成實例 2 之第一矽氧烷聚合物 (A-1-2) 與 8 wt% 合成實例 4 之第二矽氧烷聚合物 (A-2-2)

的 100 重量份混合物（黏合劑）計，將 26.5 重量份合成實例 8 之環氧化合物（C）、6.1 重量份 1,2-二疊氮醌化合物（B）及 0.1 重量份界面活性劑（E）均勻混合，且溶解於溶劑（D-1（PGMEA）：D-2（GBL）=93:7 重量）中，使得固體含量為 17 wt%。將因此獲得之產物攪拌 1 至 2 小時，且用孔隙直徑為 0.2 μm 之膜濾器過濾，獲得固體含量為 17 wt%之感光性樹脂組合物。

實例 5

【0098】 以 82 wt%合成實例 5 之第一矽氧烷聚合物（A-1-3）與 18 wt%合成實例 4 之第二矽氧烷聚合物（A-2-2）的 100 重量份混合物（黏合劑）計，將 26.1 重量份合成實例 8 之環氧化合物（C）、6.0 重量份 1,2-二疊氮醌化合物（B）及 0.1 重量份界面活性劑（E）均勻混合，且溶解於溶劑（D-1（PGMEA）：D-2（GBL）=93:7 重量）中，使得固體含量為 17 wt%。將因此獲得之產物攪拌 1 至 2 小時，且用孔隙直徑為 0.2 μm 之膜濾器過濾，獲得固體含量為 17 wt%之感光性樹脂組合物。

實例 6

【0099】 以 94 wt%合成實例 1 之第一矽氧烷聚合物（A-1-1）及 6 wt%合成實例 7 之第二矽氧烷聚合物（A-2-3）的 100 重量份混合物（黏合劑）計，將 20.8 重量份合成實例 8 之環氧化合物（C）、4.7 重量份 1,2-二疊氮醌化合物（B）及 0.1 重量份界面活性劑（E）均勻混合，且溶解於溶劑（D-1（PGMEA）：D-2（GBL）=93:7 重量）中，使得固體含量為 17 wt%。將因此獲得之產物攪拌 1 至 2 小時，且用孔隙直徑為

0.2 μm 之膜濾器過濾，獲得固體含量為 17 wt% 之感光性樹脂組合物。

比較實例 1

【0100】 以 100 重量份合成實例 1 之第一矽氧烷聚合物 (A-1-1) 計，將 20.7 重量份合成實例 8 之環氧化合物 (C)、4.7 重量份 1,2-二疊氮醌化合物 (B) 及 0.1 重量份界面活性劑 (E) 均勻混合，且溶解於溶劑 (D-1 (PGMEA):D-2 (GBL) =93:7 重量) 中，使得固體含量為 17 wt%。將因此獲得之產物攪拌 1 至 2 小時，且用孔隙直徑為 0.2 μm 之膜濾器過濾，獲得固體含量為 17 wt% 之感光性樹脂組合物。

比較實例 2

【0101】 以 100 重量份合成實例 1 之第一矽氧烷聚合物 (A-1-1) 計，將 4.1 重量份 1,2-二疊氮醌化合物 (B) 及 0.1 重量份界面活性劑 (E) 均勻混合，且溶解於溶劑 (D-1 (PGMEA):D-2 (GBL) =93:7 重量) 中，使得固體含量為 17 wt%。將因此獲得之產物攪拌 1 至 2 小時，且用孔隙直徑為 0.2 μm 之膜濾器過濾，獲得固體含量為 17 wt% 之感光性樹脂組合物。

比較實例 3

【0102】 以 79 wt% 合成實例 6 之矽氧烷聚合物與 21 wt% 合成實例 4 之第二矽氧烷聚合物 (A-2-2) 的 100 重量份混合物 (黏合劑) 計，將 20.9 重量份合成實例 8 之環氧化合物 (C)、4.8 重量份 1,2-二疊氮醌化合物 (B) 及 0.1 重量份界面活性劑 (E) 均勻混合，且溶解於溶劑 (D-1 (PGMEA):D-2 (GBL) =93:7 重量) 中，使得固體含量為 17 wt%。將因此獲得之產

物攪拌 1 至 2 小時，且用孔隙直徑為 $0.2\ \mu\text{m}$ 之膜濾器過濾，獲得固體含量為 17 wt% 之感光性樹脂組合物。

比較實例 4

【0103】 以 79 wt% 合成實例 6 之矽氧烷聚合物與 21 wt% 合成實例 4 之第二矽氧烷聚合物 (A-2-2) 的 100 重量份混合物 (黏合劑) 計，將 4.2 重量份 1,2-二疊氮醌化合物 (B) 及 0.1 重量份界面活性劑 (E) 均勻混合，且溶解於溶劑 (D-1 (PGMEA) : D-2 (GBL) = 93:7 重量) 中，使得固體含量為 17 wt%。將因此獲得之產物攪拌 1 至 2 小時，且用孔隙直徑為 $0.2\ \mu\text{m}$ 之膜濾器過濾，獲得固體含量為 17 wt% 之感光性樹脂組合物。

比較實例 5

【0104】 以 95 wt% 合成實例 1 之第一矽氧烷聚合物 (A-1-1) 與 5 wt% 合成實例 3 之第二矽氧烷聚合物 (A-2-1) 的 100 重量份混合物 (黏合劑) 計，將 4.2 重量份 1,2-二疊氮醌化合物 (B) 及 0.1 重量份界面活性劑 (E) 均勻混合，且溶解於溶劑 (D-1 (PGMEA) : D-2 (GBL) = 93:7 重量) 中，使得固體含量為 17 wt%。將因此獲得之產物攪拌 1 至 2 小時，且用孔隙直徑為 $0.2\ \mu\text{m}$ 之膜濾器過濾，獲得固體含量為 17 wt% 之感光性樹脂組合物。

實驗實例 1：敏感度之評價

【0105】 將實例及比較實例中獲得之組合物中之每一者藉由旋塗塗佈於玻璃基板上，且將塗佈基板在保持在 110°C 下之熱板上預烘烤 90 秒以移除溶劑且形成乾燥膜。乾燥膜經由具有由大小範圍介於 $2\ \mu\text{m}$ 至 $25\ \mu\text{m}$ 之方形孔洞組成之圖案的

掩模以 200 mJ/cm^2 之曝光率基於 365 nm 之波長使用對準器（模型名稱：MA6）曝露於光持續特定時段，其發射波長為 200 nm 至 450 nm 之光，且經由膠泥噴嘴在 23°C 下噴塗 $2.38 \text{ wt\%}$ TMAH 之水性顯影劑進行顯影。曝光膜接著在對流烘箱中在 230°C 下加熱 30 分鐘，獲得厚度為 $3.0 \text{ }\mu\text{m}$ 之固化膜。

【0106】 量測經由大小為 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 之掩模利用 40 mJ 曝光能量形成之孔洞圖案之臨界尺寸（CD，線寬： μm ）獲得的孔洞尺寸。若孔洞大小接近 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 或大於 $10 \text{ }\mu\text{m}$ ，則敏感度評價為良好，且若孔洞尺寸小於 $10 \text{ }\mu\text{m}$ ，則評價為不良。

實驗實例 2：評價耐化學性（膨脹厚度）

【0107】 藉由旋塗將實例及比較實例中所獲得之組合物中之每一者塗佈於玻璃基板上，且在保持在 110°C 下之熱板上預烘烤 90 秒，形成厚度為 $3.1 \text{ }\mu\text{m}$ 之乾燥膜。利用 $2.38 \text{ wt\%}$ TMAH 之水溶液經由膠泥噴嘴在 23°C 下使乾燥膜顯影 60 秒。接著，經顯影膜經由圖案掩模以 200 mJ/cm^2 之曝光率基於 365 nm 之波長使用對準器（模型名稱：MA6）曝露於光持續特定時段，其發射波長為 200 nm 至 450 nm 之光（漂白方法）。曝光膜接著在對流烘箱中在 230°C 下加熱 30 分鐘，獲得固化膜。固化膜之厚度（T1）使用非接觸類型厚度量測裝置（SNU Precision）量測。將再製化學物質（產品名稱：LT-360）引入恆定溫度浴，且隨後維持溫度在 50°C 下。將固化膜浸沒於浴槽中 2 分鐘，用去離子水洗滌，且移除再製化學物質之空氣。接著，量測固化膜之厚度（T2）。

【0108】 自量測值經由以下等式 1 評價耐化學性（在耐化學性之評價實驗之後，計算膨脹厚度）。

[等式 1]

膨脹厚度 (Å) = 在浸沒至再製化學物質中之後的膜厚度 (T2) - 在浸沒至再製化學物質中之前的膜厚度 (T1)

【0109】 若膨脹厚度小於 1,000 Å，則耐化學性識別為良好。

實驗實例 3：評估黏著性

【0110】 將實例及比較實例中獲得之感光性樹脂組合物中之每一者經由旋塗塗佈於玻璃基板上，且在保持在 110°C 下之熱板上預烘烤塗佈基板 90 秒以移除溶劑且形成乾燥膜。乾燥膜經由具有由大小範圍介於 1 μm 至 25 μm 之桿狀孔洞組成之圖案的掩模以 200 mJ/cm² 之曝光率基於 365 nm 之波長使用對準器（模型名稱：MA6）曝露於光持續特定時段，其發射波長為 200 nm 至 450 nm 之光，且經由膠泥噴嘴在 23°C 下噴塗 2.38 wt% TMAH 之水性顯影劑進行顯影。曝光膜接著在對流烘箱中在 230°C 下加熱 30 分鐘，獲得厚度為 3.0 μm 之固化膜。

【0111】 為了評價對因此形成之固化膜圖案的黏著性，圖案與間隔比為 1:1 且寬度範圍介於 1 μm 至 10 μm 之桿狀圖案的形狀使用光學顯微鏡（由奧林巴斯有限公司（Olympus Co., Ltd.）製造之 STM6-LM）觀測。亦即，若圖案化桿狀圖案之圖案之間的距離保持清晰且恆定，則圖案之黏著性識別為得以確保。觀測到的圖案大小愈小，則黏著性愈高。

【0112】 出於參考，在確保黏著性的最小圖案大小呈 4 μm 或更小的情況下黏著性為○，呈 6 μm 或更小時為△且呈 8 μm 或更小時為×。

[表 1]

	(A) 矽氧烷聚合物 (wt%)							在 TMAH 上之溶 解速率 (Å/sec)	(C) 環氧 化合 物(重 量份)	(B) 1,2-二 疊氮 醯化 合物(重 量份)	(D) 溶 劑(重量 比)		黏著 性 (μm)	敏感 度 (μm)	耐化學 性(膨 脹厚 度) (Å)
	合 成 實 例 1	合 成 實 例 2	合 成 實 例 3	合 成 實 例 4	合 成 實 例 5	合 成 實 例 6	合 成 實 例 7				D-1	D-2			
實例 1	95	0	5	0	0	0	0	2211.5	20.8	4.8	93	7	4	10.26	350.3
實例 2	0	90	10	0	0	0	0	2035.4	26.5	6.1	93	7	3	10.06	450.3
實例 3	97	0	0	3	0	0	0	2200.7	20.8	4.7	93	7	4	10.32	675.7
實例 4	0	92	0	8	0	0	0	2165.1	26.5	6.1	93	7	3	10.24	840.0
實例 5	0	0	0	18	82	0	0	2193.6	26.1	6.0	93	7	4	9.92	575.3
實例 6	94	0	0	0	0	0	6	2261.9	20.8	4.7	93	7	4	10.04	464.7
比較 實例 1	100	0	0	0	0	0	0	1959.5	20.7	4.7	93	7	4	6.62	1929.7
比較 實例 2	100	0	0	0	0	0	0	1959.5	0	4.1	93	7	8	11.90	2666.3
比較 實例 3	0	0	0	21	0	79	0	2179	20.9	4.8	93	7	6	10.94	1339.3
比較 實例 4	0	0	0	21	0	79	0	2179	0	4.2	93	7	無圖 案	無圖 案	無圖案
比較 實例 5	95	0	5	0	0	0	0	2211.5	0	4.2	93	7	無圖 案	無圖 案	無圖案

【0113】 如表 1 中展示，包含於本發明之範疇內的實例之組合物展現同樣良好的耐化學性、敏感度及黏著性。與其相反，不包含於本發明之範疇內的比較實例之組合物展現至少一個較差結果。

【符號說明】

【0114】

無

申請專利範圍

1. 一種感光性樹脂組合物，其包括：

(A) 就氫氧化四甲銨之水溶液而言具有不同溶解速率之兩種或更多種矽氧烷聚合物的混合物，

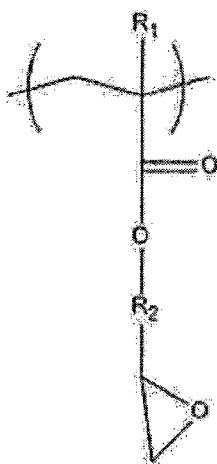
(B) 1,2-二疊氮醌化合物，及

(C) 環氧化合物，

其中所述 (A) 矽氧烷聚合物之混合物包括 (A-1) 第一矽氧烷聚合物，當預固化時就 2.38 wt% 氫氧化四甲銨之水溶液而言其具有 400 至 2,000 Å/sec 之溶解速率；及 (A-2) 第二矽氧烷聚合物，當預固化時就 1.5 wt% 氫氧化四甲銨之水溶液而言其具有 1,900 至 8,000 Å/sec 之溶解速率，其中以所述矽氧烷聚合物之混合物的總重量計，所述 (A) 矽氧烷聚合物之混合物包括 1 至 40 wt% 所述 (A-2) 第二矽氧烷聚合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的感光性樹脂組合物，其中所述 (C) 環氧化合物包括下式 1 之重複單元：

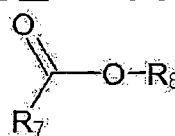
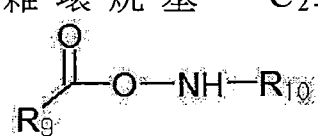
[式 1]



在式 1 中，

R_1 為氫或 C_{1-4} 烷基；

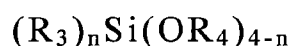
R_2 為 C_{1-10} 伸烷基、 C_{6-10} 伸芳基、 C_{3-10} 環伸烷基、 C_{3-10} 伸

雜環烷基、 C_{2-10} 伸雜烷基、 R_5-O-R_6 、 或
 ; 且

R_5 至 R_{10} 各自獨立地為 C_{1-10} 伸烷基。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述的感光性樹脂組合物，其中所述矽氧烷聚合物包括衍生自由下式 2 表示之矽烷化合物的結構單元：

[式 2]



在式 2 中， R_3 為具有 1 至 12 個碳原子之烷基、具有 2 至 10 個碳原子之烯基或具有 6 至 15 個碳原子之芳基，其中，倘若複數個 R_3 存在於同一分子中，則各 R_3 可相同或不同，倘若 R_3 為烷基、烯基或芳基，則氫原子可部分或完全經取代，且 R_3 可包含具有雜原子之結構單元，

R_4 為氫、具有 1 至 6 個碳原子之烷基、具有 2 至 6 個碳原子之醯基或具有 6 至 15 個碳原子之芳基，其中，倘若複數個 R_4 存在於同一分子中，則各 R_4 可相同或不同，倘若 R_4 為烷基、醯基或芳基，則氫原子可部分或完全經取代，且

n 為整數 0 至 3。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述的感光性樹脂組合物，其中所述矽氧烷聚合物包括衍生自其中 n 為 0 的式 2 之矽烷化合物的構成單元。