



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202334286 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：111135483

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 20 日

(51)Int. Cl.：

*C08G77/14 (2006.01)**C08G77/20 (2006.01)**G03F7/075 (2006.01)**G03F7/038 (2006.01)**H01L51/52 (2006.01)**H01L51/54 (2006.01)*

(30)優先權：2021/10/15 美國

63/255,974

(71)申請人：美商陶氏有機矽公司 (美國) DOW SILICONES CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：傅 鵬飛 FU, PENG-FEI (US)；張宇燦 JANG, WONBUM (KR)；艾爾 約翰 ELL, JOHN (US)；鄭勉和 CHUNG, MYUNHWA (KR)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

高折射率光阻組成物

(57)摘要

一種含有光固化樹脂之組成物，該光固化樹脂具有 3000-50000 道爾頓之重量平均分子量、至少攝氏 100 度之玻璃轉移溫度且含有下列矽氧烷單元：50-80 莫耳百分比之($\text{HSiO}_{3/2}$)、10 至 30 莫耳百分比之($\text{R}^*\text{SiO}_{3/2}$)、10 至 40 莫耳百分比之($\text{Ar}^*\text{SiO}_{3/2}$)、及 20.0 莫耳百分比或更少的 Si-OZ 含量，其中莫耳百分比值係相對於該光固化樹脂中之矽原子的莫耳數， R^* 係光固化基團， Ar^* 在每次出現時係選自經鹵素取代之芳基及聚芳基之群組；Z 在每次出現時係選自氫及烷基，且下標 x 及 y 在每次出現時獨立地係一或 2。

A composition contains a photocurable resin that has a weight-average molecular weight of 3000-50000 Daltons, a glass transition temperature of at least 100 degrees Celsius and contains the following siloxane units: 50-80 mole-percent ($\text{HSiO}_{3/2}$), 10 to 30 mole-percent ($\text{R}^*\text{SiO}_{3/2}$), 10 to 40 mole-percent ($\text{Ar}^*\text{SiO}_{3/2}$), and 20.0 mole-percent or less of Si-OZ content, where mole-percent values are relative to moles of silicon atoms in the photocurable resin, R^* is a photocurable group, Ar^* in each occurrence is selected from a group of halogen-substituted aryl groups and polyaryl groups; Z in each occurrence is selected from hydrogen and alkyl groups, and subscripts x and y are independently in each occurrence either one or 2.

【發明摘要】

【中文發明名稱】 高折射率光阻組成物

【英文發明名稱】 HIGH REFRACTIVE INDEX PHOTORESIST

COMPOSITION

【中文】

一種含有光固化樹脂之組成物，該光固化樹脂具有3000-50000道爾頓之重量平均分子量、至少攝氏100度之玻璃轉移溫度且含有下列矽氧烷單元：50-80莫耳百分比之($\text{HSiO}_{3/2}$)、10至30莫耳百分比之($\text{R}^*\text{SiO}_{3/2}$)、10至40莫耳百分比之($\text{Ar}^*\text{SiO}_{3/2}$)、及20.0莫耳百分比或更少的Si-OZ含量，其中莫耳百分比值係相對於該光固化樹脂中之矽原子的莫耳數， R^* 係光固化基團， Ar^* 在每次出現時係選自經鹵素取代之芳基及聚芳基之群組；Z在每次出現時係選自氫及烷基，且下標x及y在每次出現時獨立地係一或2。

【英文】

A composition contains a photocurable resin that has a weight-average molecular weight of 3000-50000 Daltons, a glass transition temperature of at least 100 degrees Celsius and contains the following siloxane units: 50-80 mole-percent ($\text{HSiO}_{3/2}$), 10 to 30 mole-percent ($\text{R}^*\text{SiO}_{3/2}$), 10 to 40 mole-percent ($\text{Ar}^*\text{SiO}_{3/2}$), and 20.0 mole-percent or less of Si-OZ content, where mole-percent values are relative to moles of silicon atoms in the photocurable resin, R^* is a photocurable group, Ar^* in each occurrence is selected from a group of halogen-substituted aryl groups and polyaryl

groups; Z in each occurrence is selected from hydrogen and alkyl groups, and subscripts x and y are independently in each occurrence either one or 2.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 高折射率光阻組成物

【英文發明名稱】 HIGH REFRACTIVE INDEX PHOTORESIST

COMPOSITION

【技術領域】

【0001】 本發明係關於光阻樹脂、包含該光阻樹脂之負光阻組成物、及用於使用該負光阻組成物之方法。

【先前技術】

【0002】 存在兩種用於製造光學發光二極體(OLED)顯示器之方法。第一種方法係圖案化相對較低折射率(RI)負光阻組成物，以在二極體像素上產生透鏡片，且接著用相對較高RI平坦化聚合物填充透鏡片之周圍區域。第二種可能的方法係圖案化相對較高RI光阻組成物，以在RGB二極體像素上產生透鏡片，且接著用較低RI平坦化聚合物填充透鏡片之周圍區域。行業中需要用於使用此第二種方法製備OLED顯示器之光阻組成物，但第二種方法具有挑戰性。

【0003】 第二種方法面臨的挑戰是發現具有足夠高的RI的光阻樹脂，該足夠高的RI能夠形成具有適用於製造透鏡片的足夠高的RI的負光阻組成物。透鏡材料之相對較高的RI負光阻組成物與相對較低平坦化聚合物之間的RI差應為至少0.10。典型平坦化聚合物具有1.45之RI（本文中之RI值係在632 nm及攝氏21-23度下量測），因此負光阻組成物必須具有至少1.55之RI。適合的光阻樹脂能夠調配成可旋塗於基材上的可接受之負光阻組成物，因此光阻樹脂必須具有大於3,000道爾頓及100,000道爾頓或更小，較佳在5,000至20,000道爾頓之範圍

內的重量平均分子量，由此其可形成均勻塗層。光阻樹脂之玻璃轉移溫度(Tg)亦必須比光阻樹脂之烘烤溫度高至少攝氏10度(°C)，由此使得光阻樹脂不具有黏性且缺乏所需的機械性質，其意謂光阻樹脂之玻璃轉移溫度應為100°C或更高。光阻樹脂必須係可光固化的，尤其可經由光罩而光固化成一圖案，並且亦必須可溶於顯影劑材料，諸如四甲基氫氧化銨(TMAH)溶液中以移除未固化的材料，從而留下圖案固化材料。

【0004】 需要提供一種光阻樹脂，該光阻樹脂可滿足用作根據第二種方法製造OLED顯示器的光阻樹脂之要求。

【發明內容】

【0005】 本發明提供適用於製備負光阻組成物之光阻樹脂，該負光阻組成物符合用作藉由下列步驟來製造OLED顯示器之光阻的要求：首先將負光阻組成物在RGB二極體像素上圖案化成透鏡片，且接著用較低RI平坦化聚合物平坦化，以及用於製造此類OLED顯示器之方法。

【0006】 本發明係研究如何製備具有足夠高的RI之光阻樹脂以適用作具有1.55或更高的RI之負光阻組成物中之光阻樹脂的結果，其中光阻樹脂具有在3,000至50,000道爾頓之範圍內的重量平均分子量、至少100°C的Tg且顯示在TMAH溶液中之溶解性。此外，光阻樹脂（及負光阻組成物）實現此等特性，同時含有相對於矽原子含量小於20.0莫耳百分比（莫耳%）的Si-OZ含量，並且甚至可在1.0莫耳%或更低的Si-OZ含量下實現此等特性，其中「Si-OZ」係指結合於矽原子的羥基及烷氧基。其他光阻樹脂含有較高量的Si-OH，以在鹼性顯影劑溶液中實現溶解性。本發明係研究需要哪些官能基之組合來制備此類光阻

第2頁，共 32 頁(發明說明書)

樹脂且尤其需要各官能基的哪些濃度範圍來實現此等特性之結果。特定言之，發現需要SiH含量以實現鹼性顯影劑溶液溶解性。

【0007】 此外，可避免在組成物中存在小型矽烷分子（重量平均分子量小於500道爾頓）及/或在有機聚合物主鏈上具有側接矽烷基之有機樹脂，從而防止與此類分子相關之潛在釋氣問題污染光學透鏡。在固化期間，小型矽烷分子可在烘烤期間或在暴露於光期間釋氣。類似地，具有側基矽烷基之有機樹脂可在固化期間在烘烤或暴露於光期間經歷矽烷基裂解，且裂解之基團可釋氣。釋氣分子係不合需要的，因為其會污染過程中之其他組分。幸運地，本發明之樹脂及組成物可不含小型矽烷分子及/或具有側接矽烷基之有機樹脂。

【0008】 在第一態樣中，本發明係包含光固化樹脂之組成物，其中該光固化樹脂具有在3,000-50,000道爾頓之範圍內之重量平均分子量、至少攝氏100度之玻璃轉移溫度且包含下列矽氧烷單元：50-80莫耳百分比之($\text{HSiO}_{3/2}$)、10至30莫耳百分比之($\text{R}^*\text{SiO}_{3/2}$)、10至40莫耳百分比之($\text{Ar}^*\text{SiO}_{3/2}$)，及小於20.0莫耳百分比之Si-OZ含量，其中莫耳百分比值係相對於光固化樹脂中之矽原子之莫耳， R^* 係光固化基團， Ar^* 在每次出現時係選自經鹵素取代之芳基及聚芳基之群組；Z在每次出現時係選自氫及烷基，且下標x及y在每次出現時獨立地係一或2。組成物可係負光阻組成物，其包含10至50重量百分比的如前述技術方案中任一項之光阻樹脂、一至3重量百分比的一濃度之光起始劑、及49-89重量百分比的溶劑，其中重量百分比係相對於光阻組成物重量。光固化樹脂可具有1.0莫耳百分比或更低的Si-OZ含量。

【0009】 在第二態樣中，本發明係用於使用如第一態樣之負光阻組成物版本製備光學發光二極體顯示器之方法，該方法包含下列步驟：(a)提供包含多個二極體之基材；(b)將負光阻組成物塗覆於包含多個二極體像素之基材上；(c)使駐留於二極體像素上的負光阻組成物暴露於光，以固化負光阻組成物中之光阻樹脂，從而在二極體像素上形成透鏡片；(d)用鹼水溶液洗去未暴露/未固化之負光阻組成物；(e)在基材及透鏡片上施加平坦化聚合物；及(f)固化該平坦化聚合物。

【0010】 本發明之光阻樹脂及負光阻劑組成物適用於根據本發明之方法製備OLED物品。

【圖式簡單說明】 無

【實施方式】

【0011】 測試方法係指當測試方法編號未指明日期時，截至本文之優先權日期為最新的測試方法。對測試方法之提及含有提及測試協會及測試方法編號兩者。下列測試方法縮寫及識別符適用於本文中：ASTM係指ASTM國際標準組織(ASTM International)方法；EN係指歐洲標準(European Norm)；DIN係指德國標準化學會(Deutsches Institut für Normung)；ISO係指國際化標準組織(International Organization for Standards)；及UL係指保險商實驗室(Underwriters Laboratory)。

【0012】 藉由商標標識的產品係指在本文之優先權日期可根據彼等商標獲得的組成物。

【0013】 「多個（種）」意謂兩個（種）或更多個（種）。「及/或」意謂「及，或作為替代例」。除非另外指示，否則所有範圍包括端值。除非另有說明，否則所有重量百分比(wt%)值係相對於組成物重量且所有體積百分比(vol%)值係相對於組成物體積。

【0014】 矽氧烷單元在本申請案中具有下列術語，其中各 $O_{1/2}$ 對應於與另一矽氧烷單元共用且在該另一矽氧烷單元中亦用 $O_{1/2}$ 標識之氧。舉例而言，具有化學結構 $(R_3SiO_{1/2})_2$ 之分子對應於 $R_3SiOSiR_3$ ，其中各矽氧烷單元之 $O_{1/2}$ 對應於單一氧原子。「Q」型矽氧烷單元具有化學結構 $(SiO_{4/4})$ ，意謂其係經由氧附接至四個其他矽氧烷單元之矽原子。「T」型矽氧烷單元具有化學結構 $(RSiO_{3/4})$ ，其中R係附接至矽原子之氫、烴基或某一其他基團，該矽原子經由氧原子附接至三個其他矽氧烷單元。「D」型矽氧烷單元具有化學結構 $(RR'SiO_{3/4})$ ，其中R及R'之各者係附接至矽原子之氫、烴基或某一其他基團，該矽原子經由氧原子附接至兩個其他矽氧烷單元。「M」型矽氧烷單元具有化學結構 $(RR'R''SiO_{1/2})$ ，其中R、R'及R''係附接至矽原子之氫、烴基或其他基團，該矽原子經由氧原子附接至另一矽氧烷單元。

【0015】 使用核磁共振(NMR)光譜分析判定樹脂結構。使用Varian XL-400光譜儀記錄NMR光譜。針對內部溶劑共振參考 1H 、 ^{13}C 及 ^{29}Si 光譜之化學偏移且相對於四甲基矽烷報告。

【0016】 除非另有說明，否則「分子量」係指重量平均分子量。使用Waters 600泵、Waters 717自動取樣器及Waters 410微差折射器，藉由凝膠滲透

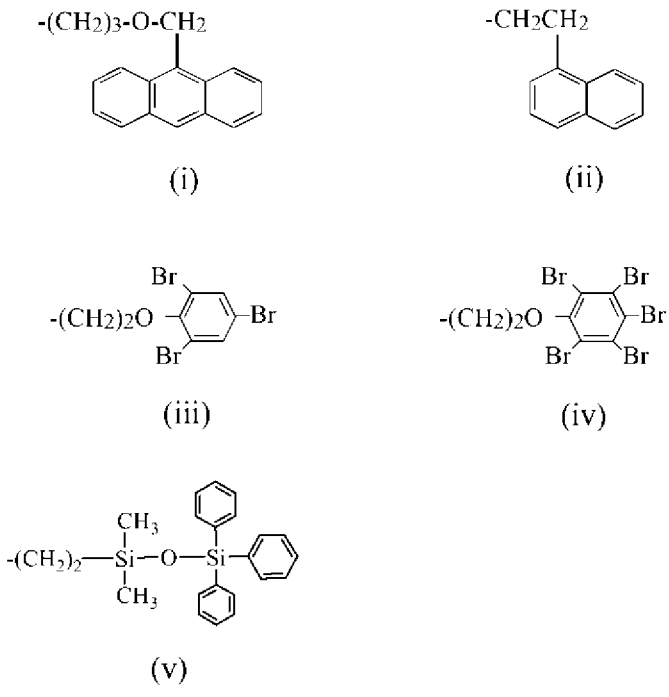
層析(gel permeation chromatography, GPC)判定重量平均分子量及多分散性(PDI)。

【0017】 使用DSC-Q2000儀器，藉由將6-10毫克乾燥樹脂（在真空烘箱中在80°C及133帕斯卡（一毫米汞）下乾燥10小時之樹脂）裝載至樣本皿中，並且以每分鐘10°C的速率自23°C升高至200°C來判定樹脂之玻璃轉移溫度(Tg)。

【0018】 本發明之組成物包含光固化樹脂且可由光固化樹脂組成。光固化樹脂包含下列矽氧烷單元且可由其組成： $(\text{HSiO}_{3/2})$ 、 $(\text{R}^*\text{SiO}_{3/2})$ 、 $(\text{Ar}^*\text{SiO}_{3/2})$ 及視情況選用之 $(\text{ZO})_x(\text{R}^*)\text{SiO}_{(3-x)/2}$ 及/或 $(\text{ZO})_y(\text{Ar}^*)\text{SiO}_{(3-y)/2}$ 單元，其中：

R^* 為光固化基團且較佳在每次出現時係獨立地選自由下列組成之群組：含有環氧基之基團、含有丙烯酸酯基之基團、丙烯醯氧基、乙烯基醚基團、及乙烯基。期望地，各 R^* 基團在每次出現時係獨立地選自由下列組成之群組：環氧基環己基乙基（「CHEp」基團）、縮水甘油氧基丙基（「Ep」基團）、及甲基丙烯酰氧基丙基（「MA」基團）。在相同分子內，各 R^* 基團可相同或其可為不同的。

【0019】 Ar^* 係選自由經鹵素取代之芳基及聚芳基組成之群組。理想地，各 Ar^* 基團在每次出現時係獨立地選自由具有下列化學結構(i)-(v)之基團組成之群組：

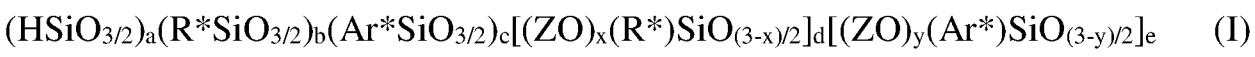


【0020】 在本文中為了方便起見，對於以上Ar*基團，化學結構使用下列縮寫：(i)係「An」，(ii)係「Naph」，(iii)係「TBP」，(iv)係「PBP」；及(v)係「TPS」。

【0021】 Z在每次出現時係獨立地選自氫及烷基。理想地，烷基具有一或多個且可具有2個或更多、3個或更多、4個或更多、5個或更多、甚至6個或更多的碳原子，同時通常含有8個或更少、7個或更少、6個或更少、5個或更少、4個或更少、3個或更少、甚至2個或更少的碳原子。理想地，Z在每次出現時係獨立地選自由氫、甲基及乙基組成之群組。

【0022】 下標x及y在每次出現時獨立地係1或2。

【0023】 本發明之光阻樹脂宜具有下列平均化學結構(I)：



其中：

R^* 、 Ar^* 、 Z 以及下標 x 及 y 係如先前所定義。

【0024】 下標 a 係樹脂中之 $(HSiO_{3/2})$ 矽氧烷單元相對於樹脂中之矽氧烷單元之總莫耳數之平均莫耳比，並且具有0.50或更大之值且可係0.60或更大，甚至0.70或更大，同時通常係0.80或更小，且可係0.70或更小，或甚至0.60或更小。

【0025】 下標 b 係樹脂中之 $(R^*SiO_{3/2})$ 矽氧烷單元對於樹脂中之矽氧烷單元之總莫耳數之平均莫耳比，並且具有0.10或更大之值，且可係0.15或更大、0.20或更大，甚至0.25或更大，同時係0.30或更小、0.25或更小、0.20或更小，或甚至0.15或更小。

【0026】 下標 c 係樹脂中之 $(Ar^*SiO_{3/2})$ 矽氧烷單元相對於樹脂中之矽氧烷單元之總莫耳數之平均莫耳比，並且具有0.10或更大之值且可具有0.20或更大，甚至0.30或更大之值，同時通常具有0.40或更小、0.30或更小、或甚至0.20或更小之值。

【0027】 下標 d 係樹脂中之 $(ZO)_x(R^*)SiO_{(3-x/2)}$ 矽氧烷單元之平均比率，並且下標 e 係樹脂中之 $(ZO)_y(Ar^*)SiO_{(3-y/2)}$ 矽氧烷單元之平均莫耳比，其中下標 d 及 e 之總和具有零或更大之值且可係大於零、0.001或更大、甚至0.005或更大，並且同時通常足夠低，使得以樹脂中之 Si 原子之莫耳數計，總 $Si-OZ$ 含量係20莫耳%或更小、18莫耳%或更小、16莫耳%或更小、14莫耳%或更小、12莫耳%或更小、10莫耳%或更小、8莫耳%或更小、6莫耳%或更小、4莫耳%或更小、2.0莫耳%或更小、理想地1.0莫耳%或更小、甚至0.5莫耳%或更小、或甚至0.1莫耳%

第8頁，共 32 頁(發明說明書)

或更小。一般而言，相對於樹脂中之矽氧烷單元之總莫耳數，下標d及e之總和係0.20或更小、0.18或更小、0.16或更小、0.15或更小、0.12或更小、0.10或更小、0.08或更小、0.06或更小、0.04或更小、0.03或更小、0.02或更小且理想地係0.01或更小，且可係0.005或更小，甚至0.001或更小。下標x及y在每次出現時獨立地係一或2。

【0028】 下標a、b、c、d及e之值之總和係1.00（亦即理想的是， $a+b+c+d+e=1.00$ ）。

【0029】 光阻樹脂及整體組成物可不含不飽和碳-碳鍵（亦即，碳-碳雙鍵及參鍵）。

【0030】 理想地，組成物係負光阻組成物，其包含下列或由下列組成：光阻、光起始劑、溶劑及視情況選用之至多2 wt%之額外添加劑。

【0031】 相對於負光阻組成物重量，負光阻組成物通常包含10 wt%或更多且可含有20 wt%或更多、30 wt%或更多、甚至40 wt%或更多之濃度之光阻樹脂，同時通常包含50 wt%或更少且可包含40 wt%或更少、30 wt%或更少、甚至20 wt%或更少之光阻樹脂。

【0032】 相對於負光阻組成物重量，負光阻組成物通常包含一重量%或更多，或2 wt%或更多，同時通常3 wt%或更少且可包含2 wt%或更少之濃度之光起始劑。

【0033】 當光固化基團R*係含有環氧基之基團或乙烯基醚基團時，光起始劑係陽離子光起始劑（亦稱為光酸產生劑或PAG）。陽離子光起始劑係在暴露於光時經歷光化分解之化學物質。當分解時，產生活性陽離子物種和陰離子

物種。換言之，陽離子光起始劑包含活性陽離子物種及陰離子物種。在某些實施例中，陽離子物種包括鎢鹽。鎢鹽可包括二芳基鎢鹽、三芳基鎢鹽或四芳基鎢鹽。在一些實施例中，陰離子物種係選自 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 及 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 之群組。PAG之實例包括六氟銻酸雙(4-十二基苯基)鎢；六氟銻酸(對十二基苯基)(對甲基苯基)鎢；肆(五氟苯基)硼酸(對異丙基苯基)(對甲基苯基)鎢；硝酸二苯基鎢、六氟磷酸二苯基鎢、三氟甲磺酸(4-氟苯基)二苯基鎢、三氟甲磺酸N-羥基萘二甲醯亞胺、三氟甲磺酸(4-碘苯基)二苯基鎢、三氟甲磺酸(4-甲氧基苯基)二苯基鎢、三氟甲磺酸(4-苯氧基苯基)二苯基鎢、六氟磷酸三芳基鎢、全氟-1-丁烷磺酸三苯基鎢、三氟甲磺酸三苯基鎢、全氟-1-丁烷磺酸參(4-三級丁基苯基)鎢、全氟-1-丁烷磺酸雙(4-三級丁基苯基)鎢、及雙對甲苯磺酸(4-三級丁基苯基)鎢。

【0034】 當光固化基團 R^* 係含有丙烯酸酯基之基團、丙烯氧基或乙烯基時。光起始劑係自由基光起始劑。自由基光起始劑係在暴露於光時經歷光化分解之化學物質。在此分解後，產生活性自由基以誘導含有丙烯酸酯基之基團、丙烯氧基或乙烯基之聚合。自由基光起始劑不受限制且可選自用於促進交聯反應之任何已知的自由基型光起始劑。(b)光起始劑之實例包括二乙氧基苯乙酮(DEAP)、安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香異丙基醚、二乙氧基吡喃酮(diethoxyxanthone)、氯-9-氧硫吡喃酮(chloro-thioxanthone)、偶氮-雙異丁腈、N-甲基二乙醇胺二苯基酮4,4'-雙(二甲胺基)二苯基酮、二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮、1-羥基環己基-苯基-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-咪啉基丙-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-羥基-

2-甲基-丙-1-酮、2-苯甲基-2-二甲基胺基-1-(4-咪啉基苯基)丁-1-酮、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮、2-二甲基胺基-2-(4-甲基-苯甲基)-1-(4-咪啉-4-基-苯基)-丁-1-酮、及其組合。

【0035】 相對於負光阻組成物重量之重量%，負光阻組成物通常包含49 wt%或更大、50 wt%或更大、60 wt%或更大、70 wt%或更大、80 wt%或更大，同時通常89 wt%或更小、80 wt%或更小、70 wt%或更小、60 wt%或更小或甚至50 wt%或更小之濃度之溶劑。適合的溶劑之實例包括甲基乙基酮(MEK)、甲基異丁基酮(MIBK)、2-庚酮、甲基戊基酮(MAK)、環戊酮、環己酮、乳酸烷基酯（如乳酸乙酯）、1,2-丙二醇單甲基醚單乙酸酯(PGMEA)、烷二醇單烷基酯、乙酸丁酯、2-乙氧基乙醇、及3-乙氧基丙酸乙酯。

【0036】 負光阻組成物可包含額外的添加劑，諸如選自敏化劑、界面活性劑及淬滅劑中之任一者或超過一者之任何組合。敏化劑適用於藉由在第一波長下吸收輻射且在將所發射的配比轉移至光起始劑之第二波長下發射輻射來增強光起始劑之活性。界面活性劑適用於改良基材或基材上之底層上的組成物之塗層之均勻性。淬滅劑包括鹼性材料，諸如有機胺。適合的淬滅劑包括US2003/0017415之第306段至第315段中列出的化合物、US8148043中提及的有機鹼添加劑以及US10990012中發現的氧胺。特定實例包括三級芳基胺，諸如2-(2-胺基苯基)-異吡啶-1,3-二酮；1-(2-((1H-1,2,3-苯并三唑-1-基甲基)胺基)苯基)乙酮；1-((2,3-二甲基-苯基胺基)-甲基)-吡咯啉-2,5-二酮；1-(2-甲基-4-苯基胺基-3,4-二氫-2H-喹啉-1-基)-庚-1-酮；2-((3-氟-4-甲基-苯基胺基)-甲基)-酚、N,N-二乙基苯胺；三(1-甲基-乙醇-2-基)-胺；三(2-(3'-甲基丁氧基)乙基)-胺；三(2-(己

氧基)乙基)-胺；三(2-(甲氧基甲氧基)乙基1)-胺。相對於負光阻組成物重量，額外添加劑之組合濃度可為零重量%或更高，甚至一重量%或更高，同時通常為2 wt%或更低，或甚至一重量%或更低。

【0037】 本發明之方法為一種用於製備光學發光二極體顯示器之方法，其中該方法包含以下步驟：(a)提供包含多個二極體像素之基材，諸如矽晶圓；(b)將本文中所描述之負光阻組成物塗佈至基材上，該基材包含多個二極體像素；(c)使駐留於二極體像素上之負光阻組成物暴露於光，以固化負光阻組成物中之光阻樹脂，從而在二極體像素上形成透鏡片；(d)用鹼水溶液洗去未暴露/未固化之負光阻組成物；(e)在基材及透鏡片上施加平坦化聚合物；及(f)固化該平坦化聚合物。

【0038】 步驟(b)宜包括將本發明之負光阻組成物旋塗至基材上。用於將負光阻組成物施加至基材上之替代性適合的方法包括噴霧塗佈、浸漬塗佈、狹縫塗佈及凹板印刷式塗佈。

【0039】 步驟(c)宜包括使負光阻組成物經由遮罩暴露於光，以選擇性地將負光阻組成物的某些部分暴露於光，從而引起負光阻組成物中之暴露於光之光阻之固化。較佳地，遮罩僅允許暴露駐留於二極體像素上的負光阻組成物部分，使得二極體像素上之光阻固化成透鏡片。

【0040】 步驟(d)係在步驟(c)之後發生且涉及自基材洗去未固化的負光阻組成物，從而僅留下經固化之部分。用鹼水溶液完成沖洗。理想的是，鹼水溶液包含有含四甲基氫氧化銨之水（2.35 wt%至2.62 wt%濃度）。鹼水溶液之其他實例係膽鹼、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨、乙基

胺、丙基胺、二乙基胺、二丙基胺、三乙基胺、甲基二乙基胺、乙基二甲基胺、三乙醇胺、吡咯、哌啶、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯、及1,5-二氮雜雙環[4.3.0]-5-壬烯。

【0041】 平坦化聚合物係可固化聚合物，其施加於基材上的經固化之光阻上且填充經固化之光阻部分之間的空間以在基材上形成平坦表面。平坦化聚合物可藉由旋塗、噴霧塗佈、浸塗塗布、狹縫塗佈或凹板印刷式塗佈來施加。在施加平坦化聚合物之後，將其固化以在基材上形成經固化的聚合塗層。

【0042】 經固化之平坦化聚合物宜具有比負光阻組成物之RI低至少0.1的RI。經固化或未經固化之負光阻組成物及光阻樹脂具有1.55或更高且可係1.60或更高、1.65或更高之RI。使用632奈米光在21-23°C下藉由橢圓偏光術判定RI。

實例

【0043】 表1鑑別用於製備以下實例之材料。

表1

組分	來源
烯丙基環氧丙基醚	Sigma-Aldrich
1,2-環氧化 4-乙烯基-1-環己烯	Sigma-Aldrich
9-(羥甲基)蒽	Sigma-Aldrich
氫氧化鈉	Sigma-Aldrich
3-溴丙烯	Sigma-Aldrich
乙烯基萘	Sigma-Aldrich
9-乙烯基蒽	Sigma-Aldrich
1,1-二甲基-3,3,3-三苯基-1-乙烯基二矽氧烷	Gelest
三氯矽烷	Sigma-Aldrich

2,4,6-三溴苯基烯丙基醚	Sigma-Aldrich
五溴苯基烯丙基醚	Sigma-Aldrich
1,4-丁二醇乙烯基醚	Sigma-Aldrich
甲苯	Sigma-Aldrich
丙二醇甲基醚乙酸酯(「PGMEA」)	Sigma-Aldrich
卡斯特鉑催化劑(Karstedt's Platinum catalyst)	Gelest
肆(五氟苯基)硼酸(對異丙基苯基)(對甲基苯基)鎂	Gelest
三乙氧基矽烷	Gelest
1-萘基三甲氧基矽烷	Gelest
二月桂酸二丁基錫(「DBTDL」)	Gelest
光起始劑 1 (C ₂₆ H ₂₇ O ₃ P)	可以 IRGACURE™ 819 自 BASF 獲得
(3-環氧丙基氧基丙基)三甲氧基矽烷	可以 DOWSIL™ Z-6040 自 The Dow Chemical Company 獲得
甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷	可以 DOWSIL™ Z-6030 自 The Dow Chemical Company 獲得
肆(五氟苯基)硼酸(對異丙基苯基)(對甲基苯基)鎂	Gelest

IRGACURE為巴斯夫股份公司（BASF SE company）之商標。DOWSIL為陶氏化學公司之商標。

氫倍半矽氧烷(HSQ)樹脂合成

【0044】 在甲苯中，在存在濃硫酸的情況下，根據以下文獻中的教示使用三氯矽烷之受控水解來製備HSQ樹脂：Frye, C.L.; Collins, W.T.; J. Am. Chem. Soc. 92(19); 1970, 5586-5588。HSQ樹脂具有2,200之重量平均分子量及2.78之多分散性指數。相對於矽之莫耳數，經基及烷氧基之莫耳數小於0.1 wt%。

9-烯丙基蒽合成

【0045】 藉由使208.3 g 9-(羥甲基)蒽(Sigma-Aldrich)、121.0 g 2-溴丙烯(Sigma-Aldrich)及1.5 g 氫氧化鈉在500 g 甲苯中在70°C下反應6小時來製備9-烯丙基蒽(CAS目錄號125340-11-6)。在6小時後，將混合物冷卻至25°C並且用乙酸中和且接著過濾。在40°C下藉由旋轉蒸發器移除揮發物。在乙醇中再結晶成黃色結晶粉末。¹H-NMR (CDCl₃): d 8.42 (m, 3H), 8.02 (d, 2H), 7.50 (m, 4H), 6.10 (m, 1H), 5.41 (s, 2H), 5.38 (d, 1H), 5.25 (d, 1H), 4.20 (d, 2H)。

(3-(蒽-9-基甲氧基)丙基)三乙氧基矽烷合成

【0046】 藉由使9-烯丙基氧基蒽(22.2 g)與三乙氧基矽烷(16.5 g)在存在卡斯特鉑催化劑(0.02 g)之情況下，在甲苯(100g)中在60°C下反應3小時來制備(3-(蒽-9-基甲氧基)丙基)三乙氧基矽烷。在反應完成後，添加0.5 g 活性炭且攪拌30分鐘。冷卻至25°C且經由0.4微米膜過濾器過濾。藉由旋轉蒸發器(40°C/100帕斯卡)移除揮發物，得到澄清且淺黃棕色的液體。¹H-NMR (CDCl₃): d .8.61 (s, 2H), 8.45 (d, 2H), 8.20 (d, 2H), 7.70 (m, 4H), 5.68 (s, 2H), 4.62 (m, 8H), 4.05 (2H), 1.42 (2H), 1.28 (9H), 0.56 (2H)。

實例1：

【0047】 實例(Ex) 1具有以下結構(I)之形式之平均化學結構：



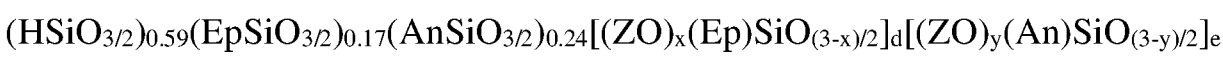
其中藉由GPC判定，該材料具有4,920之重量平均分子量及3.05之多分散性(PDI)，且Si-OZ含量小於一莫耳%。

【0048】 按以下方式製備Ex 1：向三公升燒瓶中添加1000公克(g) HSQ樹脂溶液，其係由含75 wt% HSQ樹脂之25 wt%甲苯組成，其中重量%係相對於HSQ樹脂溶液重量。添加107.8 g烯丙基環氧丙基醚、331.6 g 9-(經甲基)蒽及0.080 g卡斯特鉑催化劑。在80°C下攪拌混合物且藉由¹H核磁共振(NMR)光譜法監測反應。在80°C下攪拌6小時後，將10 g活性碳添加至溶液中且在80°C下再攪拌一小時，且接著冷卻至25°C。經由0.45微米聚四氟乙烯(PTFE)過濾器過濾溶液且使用旋轉蒸發器（40°C/133帕斯卡）將溶劑更換成PGMEA。將所得PGMEA溶液稀釋至30 wt%固體（非揮發性物質含量，「NVC」，在120°C下歷時30分鐘）且接著經由0.2微米PTFE過濾器過濾以獲得最終產物。儲存於高密度聚乙烯瓶中。該溶液主要係實例1，但亦含有少量的以下游離異構化單體-0.6 wt% A及1.5 wt% B，以¹H NMR判定：



實例2：

【0049】 實例2具有以下結構(I)之形式之平均化學結構：



其中藉由GPC判定，該材料具有4,857之重量平均分子量及3.03之PDI，且Si-OZ含量小於一莫耳%。

【0050】 除了使用100公克(g) HSQ樹脂溶液（25 wt%於甲苯中）、10.78 g烯丙基環氧丙基醚、33.16 g 9-(羥甲基)蒽、0.024 g卡斯特鉑催化劑及2.0 g活性碳以外，與實例1類似地製備實例2。

【0051】 儲存於高密度聚乙烯瓶中。該溶液主要係實例2，但亦含有少量的游離異構化單體A (0.5 wt%)及游離異構化單體B (1.3 wt%)，以¹H NMR判定。

實例3：

【0052】 實例3具有以下結構(I)之形式之平均化學結構：



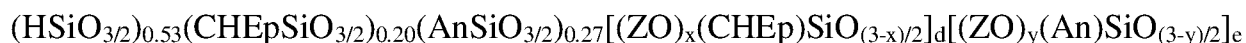
其中藉由GPC判定，該材料具有5,554之重量平均分子量及3.12之PDI，且Si-OZ含量小於一莫耳%。

【0053】 除了使用500毫升燒瓶以及100公克(g) HSQ樹脂溶液（25 wt%於甲苯中）、10.78 g烯丙基環氧丙基醚、19.91 g 9-(羥甲基)蒽、0.024 g卡斯特鉑催化劑及2.0 g活性碳以外，以與實例1類似的方式製備實例3。

【0054】 儲存於高密度聚乙烯瓶中。該溶液主要係實例2，但亦含有少量的游離異構化單體A (0.5 wt%)及游離異構化單體B (1.0 wt%)，以¹H NMR判定。

實例4：

【0055】 實例4具有以下結構(I)之形式之平均化學結構：



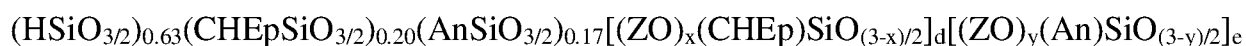
其中藉由GPC判定，該材料具有7,821之重量平均分子量及4.50之PDI，且Si-OZ含量小於一莫耳%。

【0056】 除了使用500毫升燒瓶以及100公克(g) HSQ樹脂溶液（25 wt%於甲苯中）、替代烯丙基環氧丙基醚之10.78 g 1,2-環氧化4-乙基-1-環己烯、33.16 g 9-(羥甲基)蒽、0.024 g卡斯特鉑催化劑及2.0 g活性碳以外，以與實例1類似的方式製備實例4。

【0057】 儲存於高密度聚乙烯瓶中。該溶液主要係實例2，但亦含有少量的游離異構化單體B (1.7 wt%)，以¹H NMR判定。

實例5：

【0058】 實例5具有以下結構(I)之形式之平均化學結構：



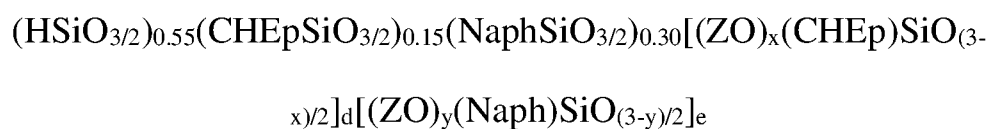
其中藉由GPC判定，該材料具有33,966之重量平均分子量及18.65之PDI，且Si-OZ含量小於一莫耳%。

【0059】 除了使用500毫升燒瓶以及100公克(g) HSQ樹脂溶液（25 wt%於甲苯中）、替代烯丙基環氧丙基醚之10.78 g 1,2-環氧化4-乙烯基-1-環己烯、22.12 g 9-(羥甲基)蒽、0.024 g卡斯特鉑催化劑及2.0 g活性碳以外，以與實例1類似的方式製備實例5。

【0060】 儲存於高密度聚乙烯瓶中。該溶液主要係實例2，但亦含有少量的游離異構化單體B (1.0 wt%)，以¹H NMR判定。

實例6：

【0061】 實例6具有以下結構(I)之形式之平均化學結構：

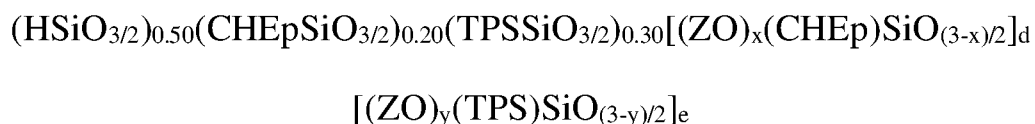


其中藉由GPC判定，該材料具有9,538之重量平均分子量及3.31之PDI，且Si-OZ含量小於一莫耳%。

【0062】 除了使用250毫升燒瓶以及100公克(g) HSQ樹脂溶液（25 wt%於甲苯中）、替代烯丙基環氧丙基醚之8.79 g 1,2-環氧化4-乙烯基-1-環己烯、21.84 g 9-(羥甲基)蒽、0.024 g卡斯特鉑催化劑及2.0 g活性碳以外，以與實例1類似的方式製備實例6。儲存於高密度聚乙烯瓶中。

實例7：

【0063】 實例7具有以下結構(I)之形式之平均化學結構：

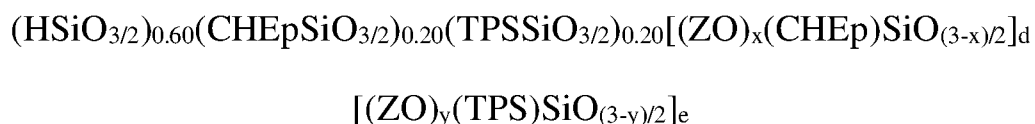


其中藉由GPC判定，該材料具有9,264之重量平均分子量及9.00之PDI，且Si-OZ含量小於一莫耳%。

【0064】 除了使用250毫升燒瓶以及50.00公克(g) HSQ樹脂溶液（25 wt% 於甲苯中）、替代烯丙基環氧丙基醚之8.84 g 1,2-環氧化4-乙烯基-1-環己烯、替代9-(羥甲基)蒽之25.51 g 1,1,-二甲基-3,3,3-三苯基-1-乙烯基二矽氧烷、0.024 g 卡斯特鉑催化劑及2.0 g 活性碳以外，以與實例1類似的方式製備實例7。儲存於高密度聚乙烯瓶中。

實例8：

【0065】 實例8具有以下結構(I)之形式之平均化學結構：

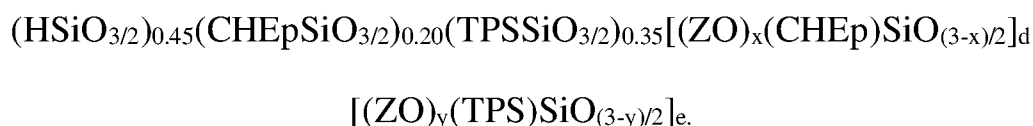


其中藉由GPC判定，該材料具有13,538之重量平均分子量及5.98之PDI，且Si-OZ含量小於一莫耳%。

【0066】 除了使用250毫升燒瓶以及50.00公克(g) HSQ樹脂溶液、替代烯丙基環氧丙基醚之5.84 g 1,2-環氧化4-乙烯基-1-環己烯、替代9-(羥甲基)蒎之17.02 g 1,1,-二甲基-3,3,3-三苯基-1-乙烯基二矽氧烷、0.024 g卡斯特鉑催化劑及2.0 g活性碳以外，以與實例1類似的方式製備實例8。儲存於高密度聚乙烯瓶中。

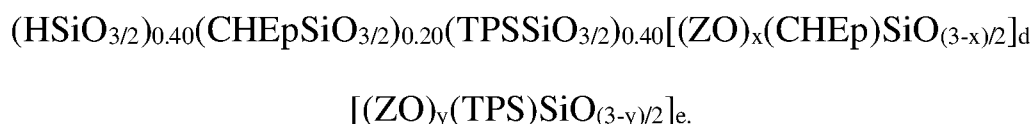
實例9：

【0067】 實例9具有以下結構(I)之形式之平均化學結構：



【0068】 除了使用29.80 g 1,1,-二甲基-3,3,3-三苯基-1-乙烯基二矽氧烷、2.0 g活性碳以外，以與實例8類似之方式製備實例9。實例9具有9562之重量平均分子量及4.32之多分散性，且相對於矽原子濃度之Si-OZ含量小於1.0 mol%。

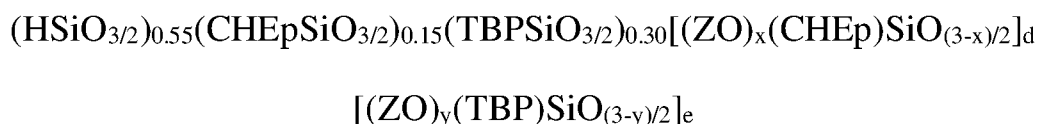
實例10：



【0069】 除了使用34.04 g 1,1,-二甲基-3,3,3 -三苯基-1-乙基二矽氧烷、2.0 g活性碳以外，以與實例8類似之方式製備實例10。實例9具有9728之重量平均分子量及4.56之多分散性，且相對於矽原子濃度之Si-OZ含量小於1.0 mol%。

實例11：

【0070】 實例11具有以下結構(I)之形式之平均化學結構：

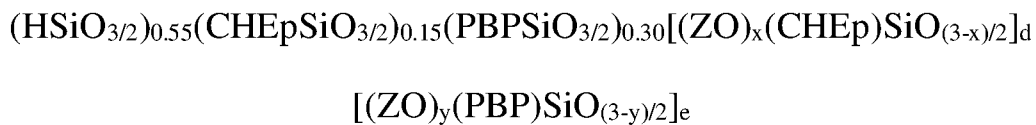


其中該材料具有8,350之重量平均分子量及3.12之PDI，且Si-OZ含量小於一莫耳%。

【0071】 除了使用250毫升燒瓶以及100.00公克(g) HSQ樹脂溶液（25 wt%於甲苯中）、替代烯丙基環氧丙基醚之8.79 g 1,2-環氧化4-乙基-1-環己烯、替代9-(羥甲基)蒽之54.40 g 2,4,6-三溴苯基烯丙基醚、0.024 g卡斯特鉑催化劑及2.0 g活性碳以外，以與實例1類似之方式製備實例11。儲存於高密度聚乙烯瓶中。

實例12：

【0072】 實例12具有以下結構(I)之形式之平均化學結構：



其中藉由GPC判定，該材料具有8,215之重量平均分子量及3.08之PDI，且Si-OZ含量小於一莫耳%。

【0073】 除了使用250毫升燒瓶以及100.00公克(g) HSQ樹脂溶液（25 wt%於甲苯中）、替代烯丙基環氧丙基醚之8.79 g 1,2-環氧化4-乙炔基-1-環己烯、替代9-(羥甲基)蒽之74.85 g五溴苯基烯丙基醚、0.024 g卡斯特鉑催化劑及2.0 g活性碳以外，以與實例1類似之方式製備實例12。儲存於高密度聚乙烯瓶中。

實例13：

【0074】 實例13具有以下結構(I)之形式之平均化學結構：



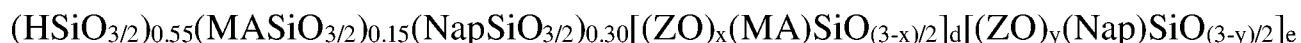
其中SiOZ含量係12.5 mol%，藉由GPC判定，材料具有17,027之重量平均分子量及5.89之PDI。

【0075】 藉由在500毫升燒瓶中組合50 g PGMEA、20.0 g (3-(蒽-9-基甲氧基)丙基)三乙氧基矽烷、12.4 g三氯矽烷及6.21 g甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基矽烷來製備實例13。在攪拌下，在20°C下經一小時時段向此混合物中添加200公克PGMEA及6.61 g水之溶液。在添加完成之後，在20°C下繼續攪拌2小時。

將所得樹脂溶液轉移至1公升分離漏斗中且用100毫升去離子水洗滌。丟棄相分離之水。將剩餘的渾濁溶液轉移至1公升梨形燒瓶中且添加約20 g乙醇。使用旋轉蒸發器在40°C及500帕斯卡壓力下汽提溶液，用PGMEA稀釋至30 wt%固體，且接著經由0.20微米PTFE過濾器過濾，得到實例13。儲存於HDPE瓶中。

實例14：

【0076】 實例14具有以下結構(I)之形式之平均化學結構：



其中Si-OZ含量係10.9 mol%，藉由GPC判定，材料具有11,884之重量平均分子量及6.53之PDI。

【0077】 藉由在500毫升燒瓶中組合50 g PGMEA、5.0 g 1-萘基三甲氧基矽烷、9.93 g三氯矽烷及10.0 g甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基矽烷來製備實例14。在攪拌下，在20°C下經一小時時段向此混合物中添加200公克PGMEA及5.27 g水之溶液。在添加完成之後，在20°C下繼續攪拌2小時。將所得樹脂溶液轉移至1公升分離漏斗中且用100毫升去離子水洗滌。丟棄相分離之水。將剩餘的渾濁溶液轉移至1公升梨形燒瓶中且添加約20 g乙醇。使用旋轉蒸發器在40°C及500帕斯卡壓力下汽提溶液，用PGMEA稀釋至30 wt%固體，且接著經由0.20微米PTFE過濾器過濾，得到實例14。儲存於HDPE瓶中。

實例15：

【0078】 實例15具有以下結構(I)之形式之平均化學結構：

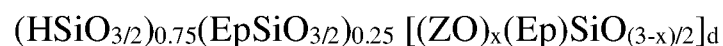


其中「VE」對應於 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$ ，Si-OZ含量係7.8 mol%，藉由GPC判定，材料具有5,946之重量平均分子量及3.34之PDI。

【0079】 藉由在500毫升燒瓶中組合100 g HSQ樹脂（25 wt%於甲苯中）、33.16 g 9-烯丙基氧基蒽及0.016 g卡斯特鉑催化劑來製備實例15。在80°C下攪拌混合物4小時，且隨後冷卻至23°C。過濾溶液且接著添加8.22 g 1,4-丁二醇乙基醚及0.5 g DBTDL。在60°C下攪拌3小時且接著添加2.0 g活性炭。再攪拌一小時且接著冷卻至25°C。過濾溶液且真空汽提。添加PGMEA以形成固體於PGMEA中之30 wt%溶液。經由0.2微米PTFE過濾器過濾溶液，得到實例15。儲存於HDPE瓶中。

比較實例A：

【0080】 比較實例(Comp Ex) A具有以下結構(I)之形式之平均化學結構：

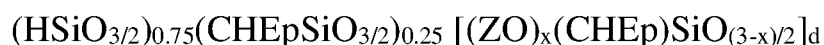


其中對於x之所有值，下標d小於0.01，藉由GPC判定，材料具有7,034之重量平均分子量及3.21之PDI。

【0081】 在一公升燒瓶中，藉由添加200 g HSQ樹脂溶液（25 wt%於甲苯中）、32.3 g烯丙基環氧丙基醚及0.24 g卡斯特鉑催化劑來製備比較實例A。在80°C下攪拌混合物兩小時。將5 wt%活性炭添加至溶液中且在23°C下繼續混合一小時。過濾溶液且進行真空汽提，且將溶劑更換成PGMEA以形成30 wt%樹脂溶液。樹脂溶液經由0.2微米PTFE過濾器過濾且儲存於高密度聚乙烯瓶中。

比較實例B：

【0082】 比較實例B具有以下結構(I)之形式之平均化學結構：



其中對於x之所有值，下標d小於0.01，藉由GPC判定，材料具有10,520之重量平均分子量及4.76之PDI。

【0083】 除了使用500毫升燒瓶、100 g HSQ樹脂溶液（25 wt%於甲苯中）、替代烯丙基環氧丙基醚之14.6 g 1,2-環氧化4-乙基-1-環己烯及0.12 g卡斯特鉑催化劑以外，以與比較實例A類似之方式製備比較實例B。

比較實例C：

【0084】 比較實例C具有以下結構(I)之形式之平均化學結構：

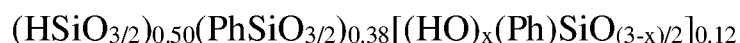


其中「ST」係-CH₂CH₂Ph且Ph係苯基，對於x之所有值，下標d小於0.01，藉由GPC判定，材料具有7,520之重量平均分子量及4.76之PDI。

【0085】 除了使用500毫升燒瓶、100 g HSQ樹脂（25 wt%於甲苯中）、替代烯丙基環氧丙基醚之11.7 g 1,2-環氧化4-乙烯基-1-環己烯以及9.82 g 苯乙烯及0.12 g 卡斯特鉑催化劑以外，以與比較實例A類似之方式製備比較實例C。

比較實例D：

【0086】 比較實例D具有以下結構(I)之形式之平均化學結構：



其中「Ph」係指苯基且藉由GPC判定，比較實例D具有21,800之重量平均分子量及3.16之PDI，且Si-OZ含量係12.0 mol%。

【0087】 根據US7756384中之教示，藉由氯矽烷之水解來製備比較實例D。

比較實例E：

【0088】 比較實例E具有以下結構(I)之形式之平均化學結構：



其中「Ph」係指苯基且藉由GPC判定，比較實例E具有2,430之重量平均分子量及1.55之PDI，且SiOOZ含量係28.0 mol%。

【0089】 根據US7,756,384中之教示，藉由18.69 g甲基三氯矽烷及26.44 g 苯基二氯矽烷之水解來製備比較實例E。

比較實例F：

【0090】 比較實例F係比較實例D與3-環氧丙基氧基丙基)三甲氧基矽烷之摻合物。藉由將呈於PGMEA中之30 wt%溶液形式之8 g比較實例D與2 g (3-環氧丙基氧基丙基)三甲氧基矽烷組合且在25°C下混合以形成均質混合物來製備。

實例16：

【0091】 在100毫升高密度聚乙烯瓶中，藉由摻合40 g實例1及10 g比較實例1以形成均質混合物來製備實例16。

實例及比較實例之表徵

【0092】 表徵負光阻組成物中之實例及比較實例之各者。

【0093】 藉由將各實例及比較實例之20 g樣本與0.06 g肆(五氟苯基)硼酸(對異丙基苯基)(對甲基苯基)鎢（其係光酸產生劑(PAG)）組合來製備實例1-12及實例16之各者以及各比較實例之負光阻組成物。混合直至PAG溶解。經由0.2微米PTFE過濾器過濾混合物以獲得負光阻組成物，該負光阻組成物包含有含30 wt%樹脂及1 wt% PAG之PGMEA溶劑。

【0094】 藉由經由以下步驟形成組成物來製備實例13-15之負光阻組成物：向樹脂之30 wt%溶液中添加3 wt%光起始劑1且混合以形成均質溶液，且接著經由0.2微米PTFE過濾器過濾，得到負光阻組成物，該負光阻組成物包含有含30 wt%樹脂及1 wt%光起始劑1之PGMEA。

【0095】 除非另有說明，否則以每分鐘1500轉之旋轉速率、5000之加速度及20秒之時間將各負光阻組成物旋塗至標準單側4吋拋光低電阻晶圓或雙側拋光傅立葉轉換紅外(FTIR)晶圓上。使用Karl Suss CT62旋塗機。在90°C下預烘烤晶圓60秒，接著使用熔融UV裝置進行寬帶紫外線(UV)照射（0.5焦耳/平方公尺）。在90°C下預烘烤經旋塗之晶圓60秒。

【0096】 按以下方式表徵負光阻組成物塗層：在UV照射之前的「剛旋塗之後(as spun)」以及在藉由UV照射而“固化後”及烘烤後。

【0097】 **玻璃轉移溫度(T_g)**.量測乾燥樹脂樣本之 T_g 。藉由在真空中，在80°C及133帕斯卡壓力下乾燥樹脂10小時來製備樹脂之乾燥樹脂樣本。使用DSC-Q2000儀器，使用6-10毫克樹脂及每分鐘10°C之斜坡溫度在23°C至200°C之範圍內量測乾燥樹脂之 T_g 。

【0098】 **塗層品質**.若塗層不含明顯缺陷且係均勻的，則其係「優良」的。若塗層具有可見缺陷、不均勻及具有黏性表面，則其係「不良」的。

【0099】 **塗覆厚度**.使用來自J.A. Woollam Company之橢圓偏光儀，用具有在200至900奈米的範圍內之波長的光源藉由橢圓偏光術判定塗佈厚度。厚度判定為在經塗佈之晶圓上之9次量測結果之平均值。亦判定9次量測結果之標準偏差(SD)。

【0100】 折射率.在量測塗層厚度的同時藉由橢圓偏光術判定折射率

(RI)。使用用於量測橢圓偏光術之程序在固化之前及之後量測RI，但報告在632奈米之光波長下量測之RI。

【0101】 溶劑及顯影劑溶解性.判定塗層在PGMEA及TMAH兩者中之溶

解性。對於PGMEA，在旋塗（在Karl Suss CT62旋塗機上，1500轉/分鐘，5000加速度，20秒）的同時用約20毫升PGMEA沖洗經塗佈之晶圓。在沖洗之前及之後量測塗層厚度，且將溶解性報告為由沖洗引起之塗層厚度損失百分比。對於TMAH，在30°C下用TMAH水溶液(2.8 wt% TMAH)浸泡經塗佈之晶圓5分鐘。在浸泡之前及之後量測塗層厚度且將溶解性報告為由浸泡引起之塗層厚度損失百分比。至少98.0%之損失指示在該溶劑中之溶解性。

【0102】 表2呈現實例之表徵且表3呈現比較實例之表徵。「ND」意謂未判定。

表2

樣本	剛旋塗後 或在固化 之後	Tg (°C)	塗層品 質	厚度(Å)	SD	RI	PGMA 溶 解性 (厚度損失 %)	TMAH 溶 解性(厚度 損失%)
實例 1	剛旋塗後	>150	良好	11,233	55	1.620	100	100
	在固化之後		良好	11,076	102	1.621	0.00	0.21
實例 2	剛旋塗後	>150	良好	11,159	12	1.598	100	100
	在固化之後		良好	11,050	31	1.593	0.00	0.11
實例 3	剛旋塗後	>150	良好	11,101	15	1.558	100	100
	在固化之後		良好	10,338	127	1.558	0.00	0.00
實例 4	剛旋塗後	135	良好	11,087	50	1.628	100	100
	在固化之後		良好	10,896	36	1.633	0.00	0.00
實例 5	剛旋塗後	137	良好	18,520	135	1.580	100	100

	在固化之後		良好	20,756	462	1.584	0.00	19.80
實例 6	剛旋塗後	>150	良好	11,245	37	1.575	100	100
	在固化之後		良好	11,250	59	1.570	0.67	1.20
實例 7	剛旋塗後	150	良好	12,950	56	1.570	100	97.00
	在固化之後		良好	12,887	120	1.578	0.00	1.47
實例 8	剛旋塗後	150	良好	12,976	34	1.551	100	100
	在固化之後		良好	12,948	37	1.550	0.00	0.17
實例 9	剛旋塗後	>150	良好	11,234	36	1.580	100	65.10
	在固化之後		良好	11,248	40	1.578	0.00	0.45
實例 10	剛旋塗後	>150	良好	11,356	46	1.585	100	20.10
	在固化之後		良好	11,420	32	1.583	0.00	0.35
實例 11	剛旋塗後	>150	良好	12,505	23	1.590	100	100
	在固化之後		良好	11,950	45	1.595	0.00	1.50
實例 12	剛旋塗後	>150	良好	10,235	28	1.620	100	100
	在固化之後		良好	10,321	42	1.625	0.00	1.10
實例 13	剛旋塗後	>150	良好	13,205	75	1.631	100	100
	在固化之後		良好	13,256	89	1.628	0.00	1.20
實例 14	剛旋塗後	>150	良好	10,546	45	1.584	100	100
	在固化之後		良好	10,567	78	1.591	0.00	0.00
實例 15	剛旋塗後	>150	良好	7,394	25	1.624	100	100
	在固化之後		良好	7,422	43	1.638	0.00	2.70
實例 16	剛旋塗後	>150	良好	11,101	15	1.577	100	100
	在固化之後		良好	10,293	49	1.577	0.00	0.40

表3

樣本	剛旋塗後或在固化之後	Tg (°C)	塗層品質	厚度 (Å)	SD	RI	PGMA 溶解性 (厚度損失 %)	TMAH 溶解性 (厚度損失 %)
比較實例 A	剛旋塗後	>150	良好	9,484	32	1.456	100	100
	在固化之後		良好	9,455	32	1.457	0.00	0.39
	剛旋塗後	>150	良好	13,056	78	1.451	100	100

比較實 例 B	在固化之後		良好	12,890	67	1.452	0.00	0.36
比較實 例 C	剛旋塗後	ND	良好	13,100	56	1.497	100	100
	在固化之後		良好	12,980	43	1.502	0.00	0.00
比較實 例 D	剛旋塗後	ND	良好	14,500	34	1.529	100	98.5
	在固化之後		良好	14,356	45	1.529	100	98.0
比較實 例 E	剛旋塗後	ND	良好	6,200	15	1.515	100	2.5
	在固化之後		良好	6,120	10	1.520	100	2.6
比較實 例 F	剛旋塗後	ND	不良	12,350	630	1.510	100	100
	在固化之後		不良	12,210	436	1.510	12.50	63.5

【符號說明】 無

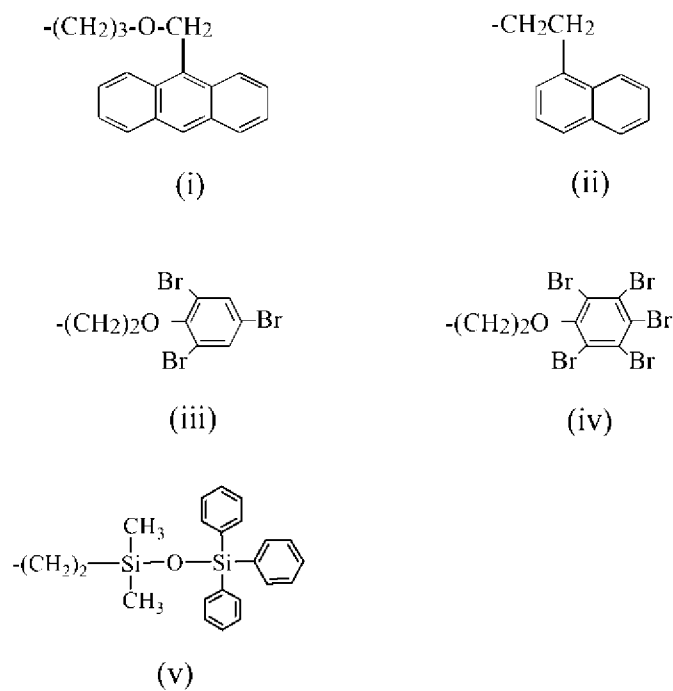
【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種包含光固化樹脂之組成物，其中該光固化樹脂具有在3,000至50,000道爾頓之範圍內之重量平均分子量、至少攝氏100度之玻璃轉移溫度且含有下列矽氧烷單元：50至80莫耳百分比之($\text{HSiO}_{3/2}$)、10至30莫耳百分比之($\text{R}^*\text{SiO}_{3/2}$)、10至40莫耳百分比之($\text{Ar}^*\text{SiO}_{3/2}$)、及20.0莫耳百分比或更少的Si-OZ含量，其中莫耳百分比值係相對於該光固化樹脂中之矽原子的莫耳數， R^* 係光固化基團， Ar^* 在每次出現時係選自經鹵素取代之芳基及聚芳基之群組；Z在每次出現時係選自氫及烷基，且下標x及y在每次出現時獨立地係一或2。

【請求項2】如請求項1之組成物，其中該樹脂進一步包含其中在每次出現時，該光固化基團係獨立地選自由下列組成之群組：含有環氧基之基團、含有丙烯酸酯基之基團、丙烯酰氧基、乙烯基醚基團及乙烯基。

【請求項3】如請求項2之組成物，其中該光固化基團在每次出現時係獨立地選自環氧基環己基乙基、縮水甘油氧基丙基及甲醯丙烯酰基側氧基丙基。

【請求項4】如前述請求項中任一項之組成物，其中 -Ar^* 基團在每次出現時係獨立地選自由具有下列化學結構(i)至(iv)之基團組成之群組：



【請求項5】如前述請求項中任一項之組成物，其中該組成物係負光阻組成物，其包含10至50重量百分比的如前述請求項中任一項之光阻樹脂、一至3重量百分比的一濃度之光起始劑、及49至89重量百分比的溶劑，其中重量百分比係相對於光阻組成物重量。

【請求項6】一種用於使用如請求項5之負光阻組成物製備光學發光二極體顯示器之方法，該方法包含以下步驟：

- (a) 提供包含多個二極體之基材；
- (b) 將如請求項5之負光阻組成物塗佈至該包含多個二極體像素之基材上；
- (c) 使駐留於該等二極體像素上的該負光阻組成物暴露於光，以固化該負光阻組成物中之光阻樹脂，以在該等二極體像素上形成透鏡片；
- (d) 用鹼水溶液洗去未暴露/未固化之負光阻組成物；

- (e) 在該基材及該等透鏡片上施加平坦化聚合物；及
- (f) 固化該平坦化聚合物。

【請求項7】如請求項6之方法，其中步驟(b)包括將如請求項5之負光阻組成物旋塗至該基材上。

【請求項8】如請求項6或請求項7之方法，其中步驟(c)包括使該負光阻組成物經由遮罩暴露於光，以選擇性地將該負光阻組成物的某些部分暴露於光，以引起該負光阻組成物中之暴露於該光之光阻之固化。

【請求項9】如請求項6至8中任一項之方法，其中該鹼水溶液包含四甲基氫氧化銨。

【請求項10】如請求項6至9中任一項之方法，其中該平坦化聚合物係具有比該經固化之光阻樹脂低至少0.1的折射率之可固化聚合物。