



(10) 授权公告号 CN 111198480 B

(45) 授权公告日 2025.02.11

(21) 申请号 201911132148.X

(22) 申请日 2019.11.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111198480 A

(43) 申请公布日 2020.05.26

(30) 优先权数据
2018-216419 2018.11.19 JP

(73) 专利权人 信越化学工业株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 丸山仁 大和田保

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038
专利代理师 何杨

(51) Int.Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

G02B 1/111 (2015.01)

(56) 对比文件

JP 2010026360 A, 2010.02.04

JP 2012032673 A, 2012.02.16

CN 107556480 A, 2018.01.09

审查员 胡秋萍

权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

感光性树脂组合物、图案形成方法和减反射膜

(57) 摘要

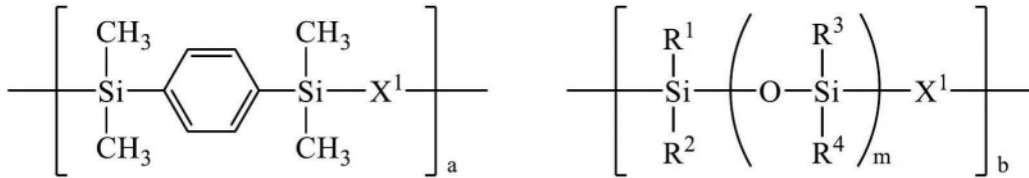
本发明涉及感光性树脂组合物、图案形成方法和减反射膜。本发明提供了感光性树脂组合物,其包含(A)含酸可交联的基团的有机硅树脂,(B)光致产酸剂,和(C)中空二氧化硅。感光性树脂组合物具有令人满意的可靠性、挠曲性、光刻法分辨率和耐光性,同时保持减反射膜的功能。

1. 感光性树脂组合物,其包含:

- (A) 含酸可交联的基团的有机硅树脂,
 (B) 光致产酸剂,和
 (C) 中空二氧化硅,

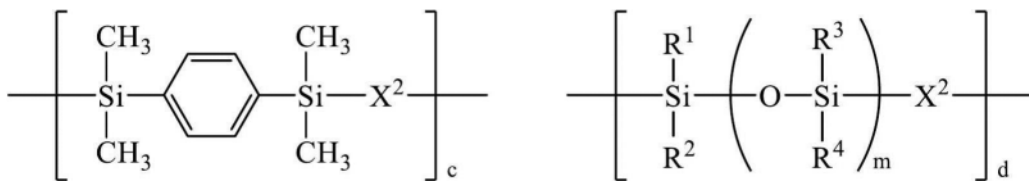
其中所述酸可交联的基团为环氧基,

组分 (A) 为由具有下式 (A1) 至 (A6) 的重复单元构成的有机硅树脂:



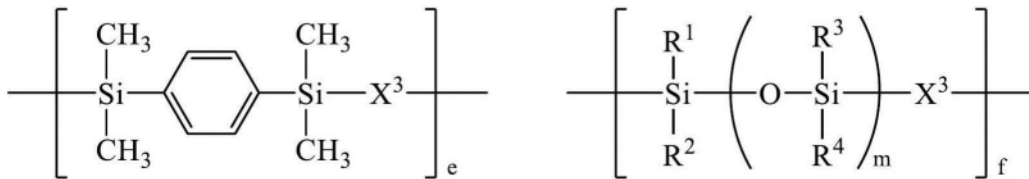
(A1)

(A2)



(A3)

(A4)

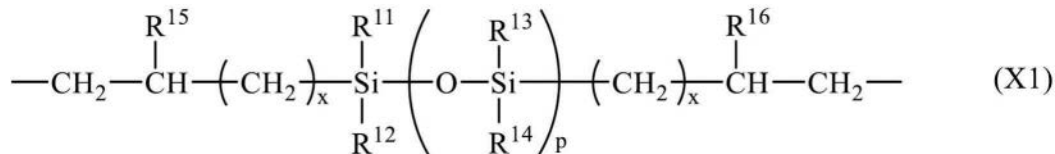


(A5)

(A6)

其中, R^1 至 R^4 各自独立地为任选含有杂原子的 C_1 - C_{20} 一价烃基, m 独立地为 1 至 600 的整数, 前提是当 m 为至少 2 的整数时, 基团 R^3 任选相同或不同和基团 R^4 任选相同或不同, a 、 b 、 c 、 d 、 e 和 f 为以下范围内的数: $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, $0 \leq d \leq 1$, $0 \leq e \leq 1$, $0 \leq f \leq 1$, $0 < c+d+e+f \leq 1$ 并且 $a+b+c+d+e+f=1$,

X^1 为具有式 (X1) 的二价基团:



其中, R^{11} 至 R^{14} 各自独立地为任选含有杂原子的 C_1 - C_{20} 一价烃基, p 为 1 至 600 的整数, 前提是当 p 为至少 2 的整数时, 基团 R^{13} 任选相同或不同和基团 R^{14} 任选相同或不同, R^{15} 和 R^{16} 各自独立地为氢或甲基, x 各自独立地为 0 至 7 的整数,

X^2 为具有式 (X2) 的二价基团:

感光性树脂组合物、图案形成方法和减反射膜

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本非临时申请根据美国法典第35卷第119节(a)款要求2018年11月19日于日本提交的第2018-216419号专利申请的优先权,所述专利申请的全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及感光性树脂组合物、图案形成方法和减反射膜。

背景技术

[0004] 随着光学器件的广泛使用,目前需要将某些光学性能赋予透明材料,典型地通过在其表面上形成减反射膜来赋予减反射功能。虽然通常通过蒸镀或溅射形成减反射膜,但是对通过廉价的湿涂技术形成减反射膜的需求不断增加。在湿涂中,使用有机硬涂层剂如丙烯酸系树脂和硬涂层剂如硅烷化合物。

[0005] 经常需要具有低反射率的减反射膜。通过将作为低反射率材料的二氧化硅中空微粒分散在基质中以配制成膜组合物,涂布并固化该组合物,从而形成具有低反射率的透明膜的技术是已知的(参见专利文献1和2)。除了低反射率之外,减反射膜还必须满足一些其它要求。一个要求是足够的膜强度以改进可靠性。第二个要求是膜的微加工能力,因为更多的光学器件需要微制造。第三个要求是膜耐受由于来自大功率光学器件的光引起的变色。

[0006] 引文列表

[0007] 专利文献1:JP-A 2012-137636

[0008] 专利文献2:JP-A 2003-292831

发明内容

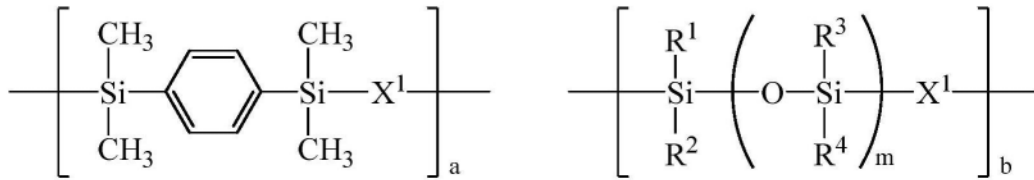
[0009] 本发明的目的在于提供感光性树脂组合物,其具有令人满意的可靠性(粘合性和抗开裂性)、挠曲性、光刻法分辨率和耐光性,同时保持减反射膜的功能。另一目的在于提供使用该感光性树脂组合物的图案形成方法以及具有减反射功能的感光性树脂组合物的固化的膜。

[0010] 本发明人已发现,包含含酸可交联的基团的有机硅树脂、光致产酸剂和中空二氧化硅的感光性树脂组合物易于形成膜,所产生的膜展现出改进的耐光性和改进的微加工性质如分辨率,并且因此具备令人满意的可靠性(粘合性和抗开裂性)和挠曲性,同时保持减反射膜的功能。

[0011] 在一个方面,本发明提供了感光性树脂组合物,其包含(A)含酸可交联的基团的有机硅树脂、(B)光致产酸剂和(C)中空二氧化硅。

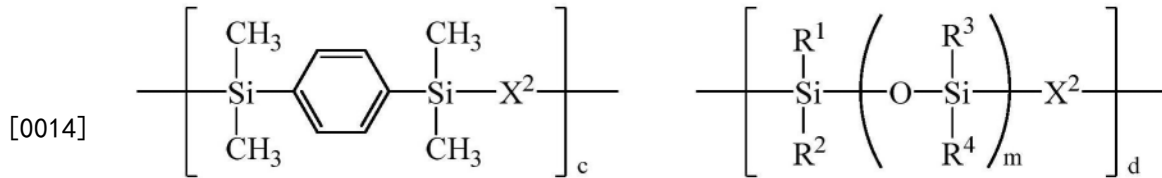
[0012] 典型地,酸可交联的基团为环氧基、氧杂环丁烷基团或乙烯基醚基团。

[0013] 在优选的实施方案中,组分(A)为包含具有下式(A1)至(A6)的重复单元的有机硅树脂。



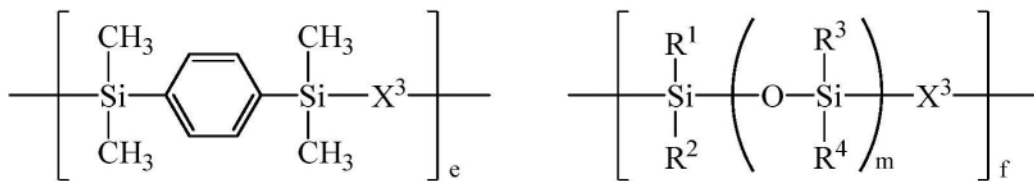
(A1)

(A2)



(A3)

(A4)

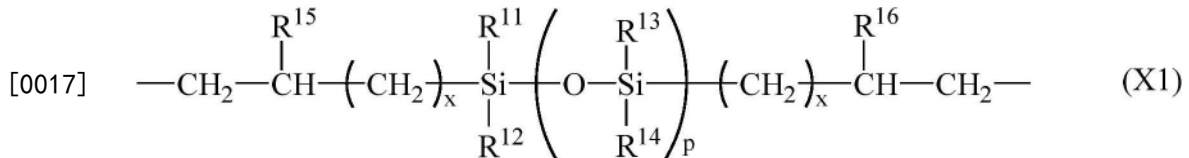


(A5)

(A6)

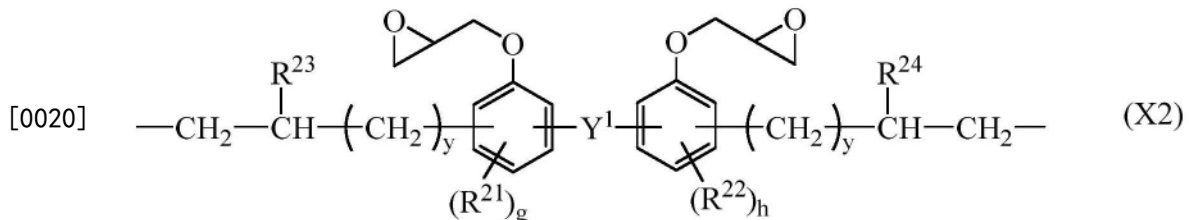
[0015] 其中, R^1 至 R^4 各自独立地为可以含有杂原子的 C_1 - C_{20} 一价烃基, m 各自独立地为1至600的整数, 条件是当 m 为至少2的整数时, 基团 R^3 可以相同或不同且基团 R^4 可以相同或不同, a 、 b 、 c 、 d 、 e 和 f 为以下范围内的数: $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $0 \leq e \leq 1$ 、 $0 \leq f \leq 1$ 、 $0 < c+d+e+f \leq 1$ 并且 $a+b+c+d+e+f=1$ 。

[0016] X^1 为具有式(X1)的二价基团:



[0018] 其中, R^{11} 至 R^{14} 各自独立地为可以含有杂原子的 C_1 - C_{20} 一价烃基, p 为1至600的整数, 条件是当 p 为至少2的整数时, 基团 R^{13} 可以相同或不同且基团 R^{14} 可以相同或不同, R^{15} 和 R^{16} 各自独立地为氢或甲基, x 各自独立地为0至7的整数。

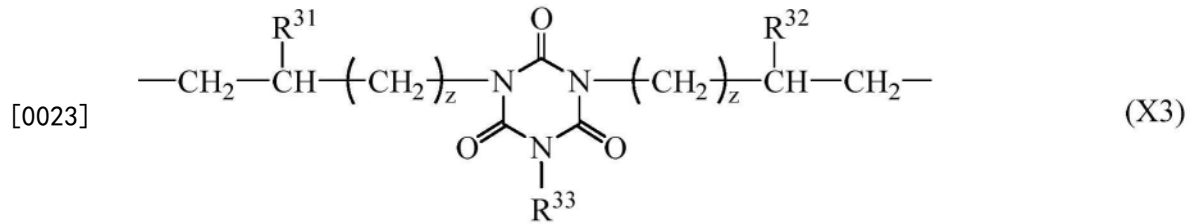
[0019] X^2 为具有式(X2)的二价基团:



[0021] 其中, Y^1 为单键、亚甲基、丙烷-2,2-二基、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2,2-二基或苄-9,9-二基, R^{21} 和 R^{22} 各自独立地为 C_1 - C_4 烷基或烷氧基, 条件是当 g 为2时, 基团 R^{21} 可以相同或不同, 当 h 为2时, 基团 R^{22} 可以相同或不同, R^{23} 和 R^{24} 各自独立地为氢或甲基, y 各自独立地为0

至7的整数,g和h各自独立地为0、1或2。

[0022] X³为具有式(X3)的二价基团:



[0024] 其中,R³¹和R³²各自独立地为氢或甲基,z各自独立地为0至7的整数,R³³为可以含有酯键或醚键的C₁-C₈一价烃基,或具有式(X3-1)的一价基团:



[0026] 其中,R³⁴为可以含有酯键或醚键的C₁-C₈二价烃基。

[0027] 在优选的实施方案中,中空二氧化硅(C)具有至多1μm的平均粒度。还优选地,中空二氧化硅(C)以组合物的20至90重量%的量存在。

[0028] 感光性树脂组合物可以另外包含(D)交联剂、(E)抗氧化剂和/或(F)溶剂。

[0029] 在另一方面,本发明提供了图案形成方法,其包括以下步骤:

[0030] (i) 将上文定义的感光性树脂组合物涂布至基底上,以在其上形成感光性树脂膜,

[0031] (ii) 将感光性树脂膜曝光至辐射,和

[0032] (iii) 将经曝光的树脂膜用显影剂显影。

[0033] 在另外的方面,本发明提供了制备减反射膜的方法,其包括上文定义的图案形成方法,所述减反射膜包括经图案化的感光性树脂膜。

[0034] 在另外的方面,本发明提供了包括上文定义的感光性树脂组合物的减反射膜。

[0035] 本文中还可能考虑了包括上文定义的减反射膜的制品。

[0036] 本发明的有益效果

[0037] 可以有效地涂布包含特定的含酸可交联的基团的有机硅树脂、光致产酸剂和中空二氧化硅的感光性树脂组合物,以形成膜。所述膜起减反射膜的作用,展现出耐光性和改进的微加工性质如分辨率,并且因此具备令人满意的可靠性(粘合性和抗开裂性)和挠曲性。

具体实施方式

[0038] 如本文中所使用,标记(Cn-Cm)意指每个基团含有n至m个碳原子的基团。“任选(的)”或“任选地”意指随后描述的事件或状况可以或不发生,并且描述包括其中发生所述事件或状况的情形以及其中不发生的情形。PAG表示光致产酸剂。

[0039] 感光性树脂组合物

[0040] 本发明的一个实施方案为感光性树脂组合物,其包含(A)含酸可交联的基团的有机硅树脂、(B)光致产酸剂和(C)中空二氧化硅。

[0041] (A)含酸可交联的基团的有机硅树脂

[0042] 作为组分(A)的含酸可交联的基团的有机硅树脂为具有酸可交联的基团的硅氧烷结构的树脂。如本文中所使用,酸可交联的基团是指在酸的作用下能够形成化学键的基团。

[0050] 一价芳族烃基可以含有杂原子。具体而言,部分或全部氢原子可以被 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷硫基、 C_6-C_{20} 芳氧基或 C_6-C_{20} 芳硫基取代。

[0051] 合适的 C_1-C_{10} 烷氧基包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、环丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、环丁氧基、正戊氧基、环戊氧基、正己氧基、环己氧基、正庚氧基、正辛氧基、正壬氧基、正癸氧基、降冰片氧基和金刚烷氧基。

[0052] 合适的 C_1-C_{10} 烷硫基包括甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、环丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、环丁硫基、正戊硫基、环戊硫基、正己硫基、环己硫基、正庚硫基、正辛硫基、正壬硫基、正癸硫基、降冰片硫基和金刚烷硫基。

[0053] 合适的 C_6-C_{20} 芳氧基包括苯氧基、2-甲基苯氧基、3-甲基苯氧基、4-甲基苯氧基、2-乙基苯氧基、3-乙基苯氧基、4-乙基苯氧基、4-叔丁基苯氧基、4-丁基苯氧基、二甲基苯氧基、萘氧基、联苯氧基和三联苯氧基。

[0054] 合适的 C_6-C_{20} 芳硫基包括苯硫基、2-甲基苯硫基、3-甲基苯硫基、4-甲基苯硫基、2-乙基苯硫基、3-乙基苯硫基、4-乙基苯硫基、4-叔丁基苯硫基、4-丁基苯硫基、二甲基苯硫基、萘硫基、联苯硫基和三联苯硫基。

[0055] 合适的取代的芳基包括2-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、4-甲氧基苯基、2-乙氧基苯基、3-乙氧基苯基、4-乙氧基苯基、3-叔丁氧基苯基、4-叔丁氧基苯基、联苯氧基苯基和联苯硫基苯基。

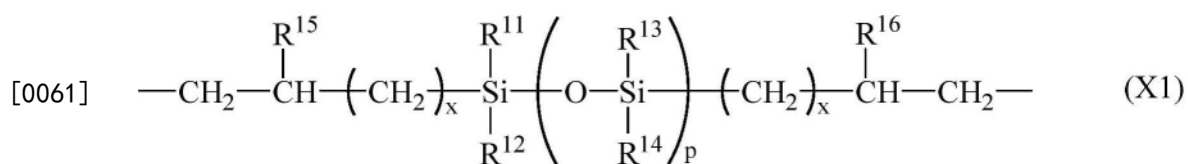
[0056] 一价脂族烃基优选具有1至10个碳原子,更优选1至8个碳原子。一价芳族烃基优选具有6至14个碳原子,更优选6至10个碳原子。

[0057] 前述基团中, R^1 至 R^4 优选选自甲基、乙基、正丙基和苯基,更优选甲基和苯基。

[0058] 在式(A2)、(A4)和(A6)中, m 各自独立地为1至600,优选1至300,并且更优选1至100的整数。

[0059] 在式(A1)至(A6)中, a 、 b 、 c 、 d 、 e 和 f 为以下范围内的数: $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $0 \leq e \leq 1$ 、 $0 \leq f \leq 1$ 、 $0 < c+d+e+f \leq 1$ 并且 $a+b+c+d+e+f=1$;优选 $0.2 \leq a+c+e \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq b+d+f \leq 0.8$ 、 $0 \leq a+b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c+d \leq 0.7$ 、 $0 < e+f \leq 1$ 并且 $a+b+c+d+e+f=1$;更优选 $0.3 \leq a+c+e \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq b+d+f \leq 0.7$ 、 $0 \leq a+b \leq 0.6$ 、 $0 \leq c+d \leq 0.4$ 、 $0.4 \leq e+f \leq 1$ 并且 $a+b+c+d+e+f=1$ 。

[0060] 在式(A1)和(A2)中, X^1 为具有式(X1)的二价基团。

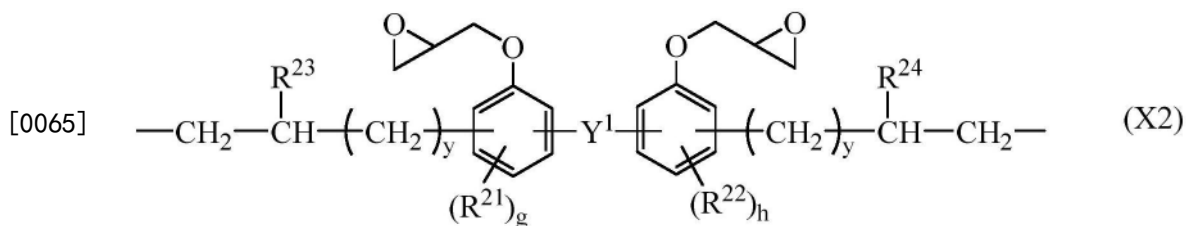


[0062] 在式(X1)中, R^{11} 至 R^{14} 各自独立地为可以含有杂原子的 C_1-C_{20} 一价烃基,和 p 为1至600的整数。当 p 为至少2的整数时,基团 R^{13} 可以相同或不同且基团 R^{14} 可以相同或不同。 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地为氢或甲基,和 x 各自独立地为0至7的整数。在式(X1)的基团中,当包括至少两个硅氧烷单元时,该硅氧烷单元可以全部相同或可以包括至少两个不同的硅氧烷单元。当包括至少两个不同的硅氧烷单元(即, p 为至少2的整数)时,该硅氧烷单元可以无规或交替地键合,或可以包括多个各自由相同硅氧烷单元组成的嵌段。

[0063] 可以含有杂原子的一价烃基可以为直链、支链或环状的并且其实例如上文对 R^1 至

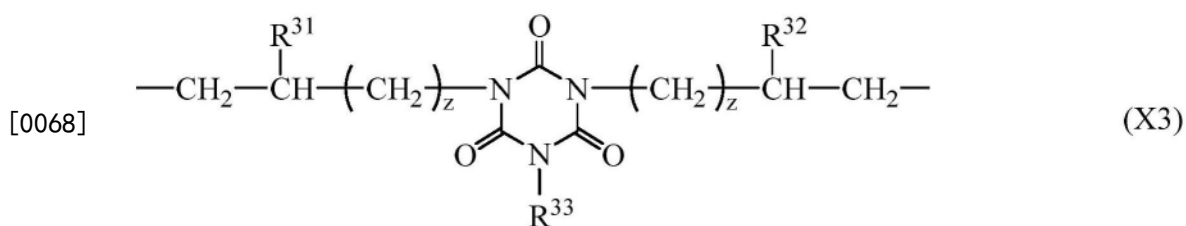
R⁴所示例。其中,R¹¹至R¹⁴优选选自甲基、乙基、正丙基和苯基,更优选甲基和苯基。

[0064] 在式(A3)和(A4)中,X²为具有式(X2)的二价基团。



[0066] 在式(X2)中,Y¹为单键、亚甲基、丙烷-2,2-二基、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2,2-二基或苄-9,9-二基。R²¹和R²²各自独立地为C₁-C₄烷基或烷氧基,g和h各自独立地为0、1或2。当g为2时,基团R²¹可以相同或不同。当h为2时,基团R²²可以相同或不同。R²³和R²⁴各自独立地为氢或甲基,y各自独立地为0至7的整数。

[0067] 在式(A5)和(A6)中,X³为具有式(X3)的二价基团。



[0069] 在式(X3)中,R³¹和R³²各自独立地为氢或甲基,和z各自独立地为0至7的整数。

[0070] 在式(X3)中,R³³为可以含有酯键或醚键的C₁-C₈一价烃基,或具有式(X3-1)的一价基团。



[0072] 一价烃基可以为直链、支链或环状的并且其实例包括烷基如甲基、乙基和正丙基,和芳基如苯基。尤其是优选甲基和苯基,其中最优选的是甲基。在一价基团中,酯键或醚键可以插入碳原子之间。

[0073] 在式(X3-1)中,R³⁴为可以含有酯键或醚键的C₁-C₈二价烃基。二价烃基可以为直链、支链或环状的并且其实例包括烷烃二基,如亚甲基、亚乙基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,2-二基、丁烷-1,3-二基和丁烷-1,4-二基。其中,优选亚甲基和亚乙基,最优选的是亚甲基。在二价烃基中,酯键或醚键可以插入碳原子之间。

[0074] R³³优选为甲基、苯基或缩水甘油基,更优选甲基或缩水甘油基。

[0075] 重复单元(A1)至(A6)可以无规或嵌段地键合。含酸可交联的基团的有机硅树脂优选具有30至80重量%的有机硅(硅氧烷单元)含量。

[0076] 含酸可交联的基团的有机硅树脂优选具有3,000至500,000,更优选5,000至200,000的重均分子量(Mw)。在本公开通篇中,相对于聚苯乙烯标样通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用四氢呋喃(THF)作为洗脱剂测量Mw。

[0077] 例如可以以标准方式通过混合必要量的含乙烯基的化合物和含氢甲硅烷基的有机硅化合物(对应于在有机硅树脂中的相关份额)并且进行氢化硅烷化反应来制备有机硅

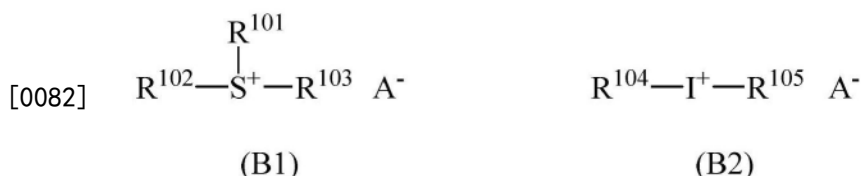
树脂(A)。

[0078] 含酸可交联的基团的有机硅树脂可以单独或以两种或更多种混合使用。

[0079] (B) 光致产酸剂

[0080] 作为组分(B)的光致产酸剂没有特别限制,只要其在曝光时分解产生酸,优选其在曝光至波长190至500nm的光时分解产生酸。PAG(B)充当固化催化剂。合适的PAG包括鎇盐、重氮甲烷衍生物、乙二醇衍生物、 β -酮砜衍生物、二砜衍生物、硝基苄基磺酸酯衍生物、磺酸酯衍生物、亚胺基磺酸酯衍生物、磺酸肟衍生物、亚氨基磺酸酯衍生物和三嗪衍生物。

[0081] 示例性鎇盐包括具有式(B1)的鎇盐和具有式(B2)的碘鎇盐。



[0083] 在式(B1)和(B2)中, R^{101} 至 R^{105} 各自独立地为任选被取代的 C_1 - C_{12} 烷基、任选被取代的 C_6 - C_{12} 芳基或任选被取代的 C_7 - C_{12} 芳烷基。 A^- 为非亲核性反离子。

[0084] 烷基可以为直链、支链或环状的并且包括例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、正戊基、环戊基、环己基、降冰片基和金刚烷基。芳基包括苯基、萘基和联苯基。芳烷基包括苄基和苯乙基。这些基团上的合适的取代基包括氧代,直链、支链或环状 C_1 - C_{12} 烷氧基,直链、支链或环状 C_1 - C_{12} 烷基, C_6 - C_{24} 芳基, C_7 - C_{25} 芳烷基, C_6 - C_{24} 芳氧基和 C_6 - C_{24} 芳硫基。

[0085] R^{101} 至 R^{105} 的优选实例包括任选被取代的烷基,如甲基、乙基、丙基、丁基、环己基、降冰片基、金刚烷基和2-氧代环己基;任选被取代的芳基,如苯基、萘基,联苯基,邻甲氧基苯基、间甲氧基苯基或对甲氧基苯基,乙氧基苯基,间叔丁氧基苯基或对叔丁氧基苯基,2-甲基苯基、3-甲基苯基或4-甲基苯基,乙基苯基,4-叔丁基苯基,4-丁基苯基,二甲基苯基,三联苯基,联苯基,氧基苯基和联苯基硫苯基;和任选被取代的芳烷基,如苄基和苯乙基。这些之中更优选的是任选被取代的芳基和任选被取代的芳烷基。

[0086] 非亲核性反离子的实例包括卤离子,如氯离子和溴离子;氟代烷烃磺酸根离子,如三氟甲磺酸根、1,1,1-三氟乙烷磺酸根和九氟丁烷磺酸根;芳基磺酸根离子,如甲苯磺酸根、苯磺酸根、4-氟苯磺酸根和1,2,3,4,5-五氟苯磺酸根;烷烃磺酸根离子,如甲磺酸根和丁磺酸根;氟代烷烃磺酰亚胺离子,如三氟甲烷磺酰亚胺;氟代烷烃磺酰基甲基化物离子(methide ion),如三(三氟甲烷磺酰基)甲基阴离子;和硼酸根离子,如四苯基硼酸根和四(五氟苯基)硼酸根。

[0087] 示例性重氮甲烷衍生物包括具有式(B3)的化合物。

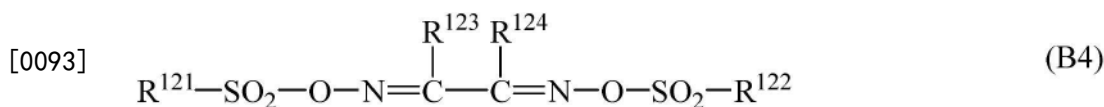


[0089] 在式(B3)中, R^{111} 和 R^{112} 各自独立地为 C_1 - C_{12} 烷基或卤代烷基、任选被取代的 C_6 - C_{12} 芳基或 C_7 - C_{12} 芳烷基。

[0090] 烷基可以为直链、支链或环状的并且其实例如上文对 R^{101} 至 R^{105} 所示例。卤代烷基的实例包括烷基三氟甲基、1,1,1-三氟乙基、1,1,1-三氯乙基和九氟丁基。

[0091] 任选被取代的芳基的实例包括苯基;烷氧基苯基,如2-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基或4-甲氧基苯基,2-乙氧基苯基、3-乙氧基苯基或4-乙氧基苯基,3-叔丁氧基苯基或4-叔丁氧基苯基;烷基苯基,如2-甲基苯基、3-甲基苯基或4-甲基苯基,乙基苯基,4-叔丁基苯基,4-丁基苯基和二甲基苯基;和卤代芳基如氟苯基、氯苯基和1,2,3,4,5-五氟苯基。芳烷基的实例包括苄基和苯乙基。

[0092] 示例性乙二脞衍生物包括具有式(B4)的化合物。



[0094] 在式(B4)中, R^{121} 至 R^{124} 各自独立地为 C_1 - C_{12} 烷基或卤代烷基、任选被取代的 C_6 - C_{12} 芳基或 C_7 - C_{12} 芳烷基。 R^{123} 和 R^{124} 可以键合在一起以与它们所连接的碳原子形成环。在成环的情况下, R^{123} 与 R^{124} 键合以形成 C_1 - C_{12} 直链或支链的亚烷基。

[0095] 烷基、卤代烷基、任选被取代的芳基和芳烷基的实例如上文对 R^{111} 和 R^{112} 所示例。直链或支链的亚烷基的实例包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基和亚己基。

[0096] 铷盐的实例包括二苯基碘铷三氟甲磺酸盐、(对叔丁氧基苯基)苯基碘铷三氟甲磺酸盐、二苯基碘铷对甲苯磺酸盐、(对叔丁氧基苯基)苯基碘铷对甲苯磺酸盐、三苯基铷三氟甲磺酸盐、(对叔丁氧基苯基)二苯基铷三氟甲磺酸盐、双(对叔丁氧基苯基)苯基铷三氟甲磺酸盐、三(对叔丁氧基苯基)铷三氟甲磺酸盐、三苯基铷对甲苯磺酸盐、(对叔丁氧基苯基)二苯基铷对甲苯磺酸盐、双(对叔丁氧基苯基)苯基铷对甲苯磺酸盐、三(对叔丁氧基苯基)铷对甲苯磺酸盐、三苯基铷九氟丁烷磺酸盐、三苯基铷丁烷磺酸盐、三甲基铷三氟甲磺酸盐、三甲基铷对甲苯磺酸盐、环己基甲基(2-氧代环己基)铷三氟甲磺酸盐、环己基甲基(2-氧代环己基)铷对甲苯磺酸盐、二甲基苯基铷三氟甲磺酸盐、二甲基苯基铷对甲苯磺酸盐、二环己基苯基铷三氟甲磺酸盐、二环己基苯基铷对甲苯磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘铷六氟磷酸盐、二苯基(4-硫基苯氧基苯基)铷六氟铋酸盐、[4-(4-联苯基硫基)苯基]-4-联苯基苯基铷三(三氟甲烷磺酰基)甲基化物、三苯基铷四(氟苯基)硼酸盐、三[4-(4-乙酰基苯基)硫基苯基]铷四(氟苯基)硼酸盐、三苯基铷四(五氟苯基)硼酸盐和三[4-(4-乙酰基苯基)硫基苯基]铷四(五氟苯基)硼酸盐。

[0097] 重氮甲烷衍生物的实例包括双(苯磺酰基)重氮甲烷、双(对甲苯磺酰基)重氮甲烷、双(二甲苯磺酰基)重氮甲烷、双(环己基磺酰基)重氮甲烷、双(环戊基磺酰基)重氮甲烷、双(正丁基磺酰基)重氮甲烷、双(异丁基磺酰基)重氮甲烷、双(仲丁基磺酰基)重氮甲烷、双(正丙基磺酰基)重氮甲烷、双(异丙基磺酰基)重氮甲烷、双(叔丁基磺酰基)重氮甲烷、双(正戊基磺酰基)重氮甲烷、双(异戊基磺酰基)重氮甲烷、双(仲戊基磺酰基)重氮甲烷、双(叔戊基磺酰基)重氮甲烷、1-环己基磺酰基-1-(叔丁基磺酰基)重氮甲烷、1-环己基磺酰基-1-(叔戊基磺酰基)重氮甲烷和1-叔戊基磺酰基-1-(叔丁基磺酰基)重氮甲烷。

[0098] 乙二脞衍生物的实例包括双-0-(对甲苯磺酰基)- α -二甲基乙二脞、双-0-(对甲苯磺酰基)- α -二苯基乙二脞、双-0-(对甲苯磺酰基)- α -二环己基乙二脞、双-0-(对甲苯磺酰基)-2,3-戊二酮乙二脞、双-0-(对甲苯磺酰基)-2-甲基-3,4-戊二酮乙二脞、双-0-(正丁烷磺酰基)- α -二甲基乙二脞、双-0-(正丁烷磺酰基)- α -二苯基乙二脞、双-0-(正丁烷磺酰基)- α -二环己基乙二脞、双-0-(正丁烷磺酰基)-2,3-戊二酮乙二脞、双-0-(正丁烷磺酰基)-2-

甲基-3,4-戊二酮乙二醇、双-0-(甲烷磺酰基)- α -二甲基乙二醇、双-0-(三氟甲烷磺酰基)- α -二甲基乙二醇、双-0-(1,1,1-三氟乙烷磺酰基)- α -二甲基乙二醇、双-0-(叔丁烷磺酰基)- α -二甲基乙二醇、双-0-(全氟辛烷磺酰基)- α -二甲基乙二醇、双-0-(环己烷磺酰基)- α -二甲基乙二醇、双-0-(苯磺酰基)- α -二甲基乙二醇、双-0-(对氟苯磺酰基)- α -二甲基乙二醇、双-0-(对叔丁基苯磺酰基)- α -二甲基乙二醇、双-0-(二甲苯磺酰基)- α -二甲基乙二醇和双-0-(樟脑磺酰基)- α -二甲基乙二醇。

[0099] β -酮砜衍生物的实例包括2-环己基羰基-2-(对甲苯磺酰基)丙烷和2-异丙基羰基-2-(对甲苯磺酰基)丙烷。

[0100] 二砜衍生物的实例包括二苯基二砜和二环己基二砜。

[0101] 硝基苄基磺酸酯衍生物的实例包括2,6-二硝基苄基对甲苯磺酸酯和2,4-二硝基苄基对甲苯磺酸酯。

[0102] 磺酸酯衍生物的实例包括1,2,3-三(甲烷磺酰氧基)苯、1,2,3-三(三氟甲烷磺酰氧基)苯和1,2,3-三(对甲苯磺酰氧基)苯。

[0103] 亚胺基磺酸酯衍生物的实例包括邻苯二甲酰亚胺基三氟甲磺酸酯、邻苯二甲酰亚胺基甲苯磺酸酯、5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺基三氟甲磺酸酯、5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺基甲苯磺酸酯、5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺基正丁基磺酸酯和N-三氟甲基磺酰氧基萘基酰亚胺。

[0104] 典型的磺酸酯衍生物为 α -(苯硫氧基亚氨基)-4-甲基苯基乙腈。

[0105] 亚氨基磺酸酯衍生物的实例包括(5-(4-甲基苯基)磺酰氧基亚氨基)-5H-噻吩-2-亚基)-(2-甲基苯基)乙腈和(5-(4-(4-甲基苯基磺酰氧基)苯基磺酰氧基亚氨基)-5H-噻吩-2-亚基)-(2-甲基苯基)乙腈以及2-甲基-2-[(4-甲基苯基)磺酰基]-1-[(4-甲基苯基)-1-丙烷]。

[0106] 作为PAG,优选的是鎓盐,其中更优选的是铈盐。

[0107] 优选地,PAG(B)以按每100重量份的组分(A)计0.05至20重量份,更优选0.2至5重量份的量使用。在所述范围内的PAG的量确保了充分的光固化性。为了获得本发明的透明性和耐光性特性,吸光性PAG(B)的量在确保光固化性的范围内尽可能小。PAG可以单独或混合使用。

[0108] (C)中空二氧化硅

[0109] 组分(C)为来源于硅化合物或有机硅化合物的二氧化硅颗粒形式的中空二氧化硅,即在其表面和/或内部具有空间或孔的二氧化硅颗粒。中空二氧化硅起低折射率试剂的作用,以将减反射效果赋予经固化的膜。

[0110] 中空或囊状二氧化硅可以采取球状、链状、针状、盘状、薄片状、棒状、纤维状或不规则的形状,其中优选的是球状或针状形状。球形中空二氧化硅应当优选具有1至1,000nm,更优选5至500nm,甚至更优选10至100nm的平均粒度。当平均粒度在该范围内时,球状纳米颗粒对于将透明性赋予经固化的膜是有效的。如本文中所使用,平均粒度可以通过基于激光衍射方法的粒度分布测量系统测定为重均值 D_{50} (对应于50%的累积重量的颗粒直径,或中值直径)。中空二氧化硅可以为结晶、溶胶或凝胶形式。

[0111] 如果必要,则可以将中空二氧化硅用硅烷偶联剂进行表面处理,然后使用。表面处理是优选的,因为经表面处理的中空二氧化硅与有机硅树脂(A)更相容。于是能够获得不易

白化和更透明的经固化的膜。

[0112] 中空二氧化硅是商业上可得的,例如以商品名**Thrulya®**系列得自JGC C&C的二氧化硅有机溶胶,以商品名**TMPS®**系列得自Taiyo Kagaku Co.,Ltd.的介孔二氧化硅,和以商品名**SiliNax®**系列得自Nittetsu Mining Co.,Ltd.的中空二氧化硅。

[0113] 组分(C)的适当的量基于组分(A)至(C)的总重量计为20至90重量%,更优选30至70重量%。当组分(C)的量为至少20wt%时,能够获得折射率低、具有减反射功能的膜。当组分(C)的量为至多90wt%时,不存在组合物损失流动性和变得不便成型而留下未填充的空腔或空隙的风险。作为组分(C)的中空二氧化硅可以单独或混合使用。

[0114] (D) 交联剂

[0115] 感光性树脂组合物可以另外包含(D)交联剂。交联剂与组分(A)上的环氧基反应以促进图案形成并且用于增加经光固化的树脂膜的强度。

[0116] 交联剂优选选自每个分子中具有平均至少两个环氧基、脂环族环氧基或氧杂环丁烷基团的化合物。优选这样的化合物为具有100至20,000,更优选200至10,000的Mw的低或高分子量化合物。具有至少100的Mw的化合物提供充分的光固化,而具有至多20,000的Mw的化合物并不使经光固化的组合物的耐热性恶化。

[0117] 组分(D)的量按每100重量份的组分(A)为0至100重量份,并且当使用时,优选为0.5至100重量份,更优选1至50重量份。当组分(D)的量为至少0.5份时,能够获得在曝光时的充分固化。当组分(D)的量为至多100份时,组分(A)在组合物中的份额并没有如此减少,使固化的组合物显现期望的效果。组分(D)可以单独或混合使用。

[0118] (E) 抗氧化剂

[0119] 感光性树脂组合物可以另外含有(E)抗氧化剂作为添加剂,其对于改进耐热性是有效的。抗氧化剂优选选自受阻酚化合物和受阻胺化合物。

[0120] 尽管本文中使用的受阻酚化合物没有特别限制,但是优选下文列出的受阻酚化合物。

[0121] 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯(商品名IRGANOX 1330)、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(商品名Sumilizer BHT)、2,5-二叔丁基氢醌(商品名Nocrac NS-7)、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚(商品名Nocrac M-17)、2,5-二叔戊基氢醌(商品名Nocrac DAH)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)(商品名Nocrac NS-6)、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙酯(商品名IRGANOX 1222)、4,4'-硫基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)(商品名Nocrac 300)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)(商品名Nocrac NS-5)、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)(商品名Adeka Stab A0-40)、2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(商品名Sumilizer GM)、2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苄基)乙基]-4,6-二叔戊基苯基丙烯酸酯(商品名Sumilizer GS)、2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)苯酚]、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)(商品名Seenox 226M)、4,6-双(辛硫基甲基)-邻甲酚(商品名IRGANOX 1520L)、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚)、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸十八烷基酯(商品名IRGANOX 1076)、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苄基)丁烷(商品名Adeka Stab A0-30)、四[亚甲基-(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]甲烷(商品名Adeka Stab A0-60)、三乙二醇双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苄基)丙酸酯](商品名IRGANOX 245)、2,4-双(正辛硫基)-6-(4-羟基-3,

5-二叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪(商品名IRGANOX 565)、N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)(商品名IRGANOX 1098)、1,6-己二醇-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](商品名IRGANOX 259)、2,2-硫基-二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](商品名IRGANOX 1035)、3,9-双[2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]-1,1-二甲基乙基]2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷(商品名Sumilizer GA-80)、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰尿酸酯(商品名IRGANOX 3114)、双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸乙酯)钙/聚乙烯蜡50/50混合物(商品名IRGANOX 1425WL)、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸异辛酯(商品名IRGANOX 1135)、4,4'-硫基双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)(商品名Sumilizer WX-R)、6-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙氧基]-2,4,8,10-四叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧磷杂七环(dioxaphosphepin)(商品名Sumilizer GP)等。

[0122] 尽管本文中使用的受阻胺化合物没有特别限制,但是优选下文列出的受阻胺化合物。

[0123] p,p'-二辛基二苯基胺(商品名IRGANOX 5057)、苯基- α -萘基胺(商品名Nocrac PA)、聚(2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉)(商品名Nocrac 224,224-S)、6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉(商品名Nocrac AW)、N,N'-二苯基-对亚苯基二胺(商品名Nocrac DP)、N,N'-二- β -萘基-对亚苯基二胺(商品名Nocrac White)、N-苯基-N'-异丙基-对亚苯基二胺(商品名Nocrac 810NA)、N,N'-二烯丙基-对亚苯基二胺(商品名Nonflex TP)、4,4'-(α,α -二甲基苄基)二苯基胺(商品名Nocrac CD)、p,p-甲苯磺酰基氨基二苯基胺(商品名Nocrac TD)、N-苯基-N'-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙基)-对亚苯基二胺(商品名Nocrac G1)、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对亚苯基二胺(商品名Ozonon 35)、N,N'-二仲丁基-对亚苯基二胺(商品名Sumilizer BPA)、N-苯基-N'-1,3-二甲基丁基-对亚苯基二胺(商品名Antigene 6C)、烷基化的二苯基胺(商品名Sumilizer 9A)、1-(2-羟基乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基琥珀酸二甲酯缩聚物(商品名Tinuvin 622LD)、聚[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]-1,3,5-三嗪-2,4-二基][(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]](商品名CHIMASSORB 944)、N,N'-双(3-氨基丙基)亚乙基二胺-2,4-双[N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基]-6-氯-1,3,5-三嗪缩合物(商品名CHIMASSORB 119FL)、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(商品名Tinuvin 123)、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(商品名Tinuvin 770)、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-2-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2-正丁基丙二酸酯(商品名Tinuvin 144)、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(商品名Tinuvin 765)、四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)1,2,3,4-丁烷四甲酸酯(商品名LA-57)、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)1,2,3,4-丁烷四甲酸酯(商品名LA-52)、1,2,3,4-丁烷四甲酸与1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶醇和1-十三醇的酯化的混合物(商品名LA-62)、1,2,3,4-丁烷四甲酸与2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇和1-十三醇的酯化的混合物(商品名LA-67)、1,2,3,4-丁烷四甲酸与1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶醇和3,9-双(2-羟基-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷的酯化的混合物(商品名LA-63P)、1,2,3,4-丁烷四甲酸与2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇和3,9-双(2-羟基-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷的酯化的混合物(商品名LA-68LD)、(2,2,6,6-四亚甲基-4-哌啶基)-2-亚丙基甲酸酯(商品名Adeka Stab LA-82)、(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-2-亚丙基甲酸酯(商品名Adeka Stab LA-87)等。

[0124] 只要发明的益处不受影响,所使用的组分(E)的量没有特别限制。当使用时,组分(E)的量优选为树脂组合物的0.01至1重量%。抗氧化剂可以单独或混合使用。

[0125] (F) 溶剂

[0126] 可以向感光性树脂组合物中添加(F)溶剂,从而促进涂布操作。本文中使用的溶剂(F)没有特别限制,只要组分(A)至(E)和其它添加剂(稍后描述)可溶或可分散在其中。

[0127] 优选的溶剂为有机溶剂。有机溶剂的示例性、非限制性实例包括酮,如环己酮、环戊酮和甲基-2-正戊基酮;醇,如3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇和1-乙氧基-2-丙醇;醚,如丙二醇单甲醚(PGME)、乙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、乙二醇单乙醚、丙二醇二甲醚和二乙二醇二甲醚;和酯,如丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单乙醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸叔丁酯、丙酸叔丁酯和丙二醇单叔丁基醚乙酸酯和 γ -丁内酯。这些溶剂可以单独或以两种或更多种的组合使用。

[0128] 这些溶剂中,优选乳酸乙酯、环己酮、环戊酮、PGMEA、 γ -丁内酯及其混合物,PAG最易溶于其中。

[0129] 出于树脂组合物的粘度和相容性的观点,优选以按每100重量份组合的组分(A)和(C)计200至20,000重量份,更优选250至10,000重量份,并且特别是350至3,500重量份的量使用溶剂(F)。

[0130] 其它添加剂

[0131] 除了前述组分以外,感光性树脂组合物可以含有任选的添加剂,例如通常用于改进涂料性质的表面活性剂,和硅烷偶联剂。

[0132] 优选的表面活性剂为非离子型表面活性剂,例如氟化学表面活性剂,如全氟烷基聚氧亚乙基乙醇,氟化的烷基酯,全氟烷基胺氧化物和氟化的有机硅氧烷化合物。这些表面活性剂是商业上可得的。说明性的实例包括来自3M的**Fluorad®**FC-430,来自AGC Seimi Chemical Co.,Ltd.的**Surflon®**S-141和S-145,来自Daikin Industries Ltd.的**Unidyne®**DS-401、DS-4031和DS-451,来自DIC Corp.的**Megaface®**F-8151,和来自Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.的X-70-093。优选的表面活性剂为Fluorad FC-430和X-70-093。只要本发明的益处不受影响,表面活性剂的量没有特别限制。当使用时,表面活性剂的量优选为树脂组合物的0.01至1重量%。

[0133] 硅烷偶联剂的引入对于增强树脂组合物对被粘物的粘合性是有效的。合适的硅烷偶联剂包括环氧硅烷偶联剂和芳族氨基硅烷偶联剂。硅烷偶联剂可以单独或混合使用。只要本发明的益处不受影响,所使用的硅烷偶联剂的量没有特别限制。当使用时,硅烷偶联剂的量优选为树脂组合物的0.01至5重量%。

[0134] 图案形成方法

[0135] 本发明的另一实施方案为使用上文定义的感光性树脂组合物的图案形成方法,所述方法包括以下步骤:

[0136] (i) 将感光性树脂组合物涂布至基底上,以在其上形成感光性树脂膜,

[0137] (ii) 将感光性树脂膜曝光至辐射,和

[0138] (iii) 将经曝光的树脂膜用显影剂显影。

[0139] 在步骤(i)中,将感光性树脂组合物涂布至基底上,以在其上形成感光性树脂膜。

基底的实例包括硅晶片、玻璃晶片、石英晶片、塑料电路板基底和陶瓷电路板基底。

[0140] 涂布技术可以为任意公知的技术,例如浸涂、旋涂和辊涂。可以为特定目的适当地选择涂布重量,优选使得形成具有1至5,000nm,更优选50至4,000nm的厚度的树脂膜。

[0141] 出于改进基底表面上的膜厚度的均匀性的目的,可以使用预润湿技术,即,可以将溶剂的液滴施加至基底表面,然后涂布感光性树脂组合物。优选的溶剂包括醇如异丙醇(IPA),酮如环己酮,和二醇如丙二醇单甲醚(PGME)。还可以将用于感光性树脂组合物中的溶剂用于预润湿。

[0142] 在此时,如果必要,为了有效的光固化反应,则可以将涂料预烘焙以蒸发掉溶剂等。预烘焙可以例如在40至140°C进行1分钟至约1小时。

[0143] 接下来在步骤(ii)中,将感光性树脂膜曝光至辐射。曝光辐射优选具有10至600nm,更优选190至500nm的波长。辐射的实例包括来自发射辐射的单元的各种波长的辐射,特别是UV辐射,如g线、h线或i线和深UV(248nm、193nm)。特别优选的是248至436nm的波长的辐射。适当的曝光剂量为10至10,000mJ/cm²。

[0144] 曝光可以通过光掩模完成。本文中使用的掩模可以为例如以期望的图案穿过的那种。尽管光掩模的材料没有特别限制,但是优选能够屏蔽在上述波长范围内的辐射的材料。例如优选的是具有铬的遮光膜的掩模。

[0145] 下一步骤可以为曝光后烘焙(PEB),其对于增强显影感光性是有效的。PEB例如在40至150°C进行0.5至10分钟。PEB诱导在树脂膜的经曝光的区域中的交联,形成不溶于显影剂或有机溶剂中的不溶图案。

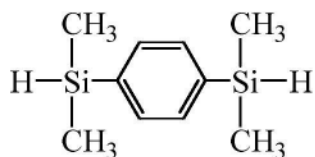
[0146] 曝光或PEB之后的步骤(iii)在于将经曝光的树脂膜用显影剂显影以形成图案。优选的显影剂为有机溶剂,例如醇如异丙醇(IPA),酮如环己酮,和二醇如丙二醇单甲醚(PGME)。还可以将用于感光性树脂组合物中的溶剂用于显影。显影以常规的方式例如通过将经曝光的膜浸入显影剂中而进行。通过在基于有机溶剂的显影剂中显影,溶解掉树脂膜的未曝光的区域,生成图案。如果需要的话,显影之后是洗涤、冲洗和干燥。以该方式获得具有期望的图案的树脂膜。

[0147] 在步骤(iv)中,可以将图案化的膜在烘箱或热板中在优选100至250°C,更优选150至220°C的温度后固化。现在使用本发明的感光性树脂组合物,能够获得具有优异的膜性质的树脂膜,甚至从在大约200°C的相对低的温度后固化也是如此。出于基底粘合性、耐热性、强度、电学性质和结合强度的观点而优选100至250°C的后固化温度,因为该温度范围对于增加树脂膜的交联密度和去除任何残留的挥发性物质是有效的。后固化时间优选为10分钟至10小时,更优选10分钟至3小时。在后固化之后,树脂膜典型地具有1至200μm,优选5至50μm的厚度。通过这些步骤,能够获得期望的减反射膜。

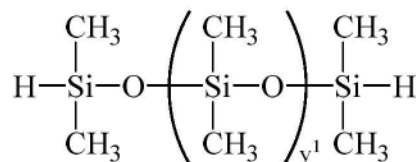
[0148] 实施例

[0149] 在下文通过说明而非通过限制给出本发明的实施例。值得注意的是,重均分子量(M_w)相对于单分散的聚苯乙烯标样通过GPC在包括TSKgel Super HZM-H(Tosoh Corp.)柱、流量0.6mL/min、洗脱剂THF和柱温40°C的条件下进行测量。所有份数为按重量计(pbw)。

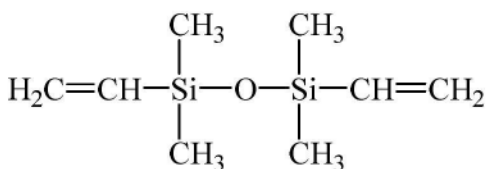
[0150] 如下体现用于实施例和对比例中的化合物(S-1)至(S-5)。



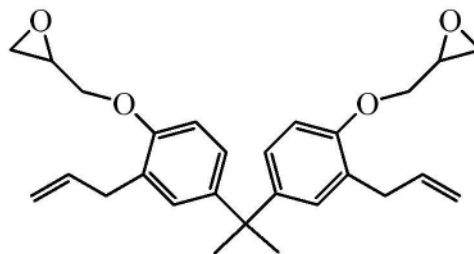
(S-1)



(S-2)

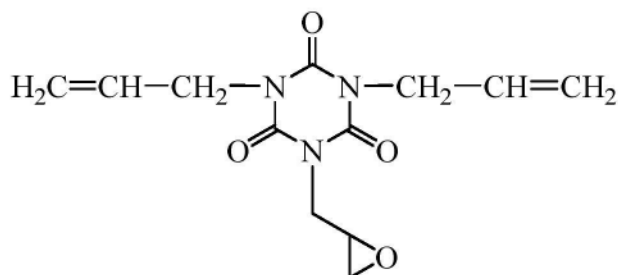


(S-3)



(S-4)

[0151]



(S-5)

[0152] [1]含酸可交联的基团的有机硅树脂的合成

[0153] 合成实施例1

[0154] 树脂A-1的合成

[0155] 向配备有搅拌器、温度计、氮气吹扫管线和回流冷凝器的3L烧瓶装入265.0g (1.00mol) 化合物 (S-5), 然后装入2,000g甲苯并且在70°C加热。之后添加1.0g的氯铂酸甲苯溶液 (Pt浓度0.5重量%), 并且用1小时滴加164.9g (0.85mol) 化合物 (S-1) 和453.0g (0.15mol) 化合物 (S-2) ($y^1=40$, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) (总氢甲硅烷基/总烯基=1/1, 按摩尔比计)。在完成滴加之后, 将反应溶液在100°C加热并且熟化6小时。在真空中将甲苯从反应溶液中馏除, 生成树脂A-1。通过¹H-NMR和²⁹Si-NMR光谱法 (Bruker Corp.) 和GPC分析树脂A-1的结构。树脂A-1具有65,000的Mw和51.3重量%的有机硅含量。

[0156] 合成实施例2

[0157] 树脂A-2的合成

[0158] 向配备有搅拌器、温度计、氮气吹扫管线和回流冷凝器的3L烧瓶装入111.6g (0.60mol) 化合物 (S-3) 和156.8g (0.40mol) 化合物 (S-4), 然后装入2,000g甲苯并且在70°C加热。之后添加1.0g的氯铂酸甲苯溶液 (Pt浓度0.5重量%), 并且用1小时滴加135.8g (0.70mol) 化合物 (S-1) 和906.0g (0.30mol) 化合物 (S-2) ($y^1=40$, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) (总氢甲硅烷基/总烯基=1/1, 按摩尔比计)。在完成滴加之后, 将反应溶液在100°C加热并且熟化6小时。在真空中将甲苯从反应溶液中馏除, 生成树脂A-2。通过¹H-NMR和

²⁹Si-NMR光谱法 (Bruker Corp.) 和GPC分析树脂A-2的结构。树脂A-2具有55,000的Mw和77.7重量%的有机硅含量。

[0159] 合成实施例3

[0160] 树脂A-3的合成

[0161] 向配备有搅拌器、温度计、氮气吹扫管线和回流冷凝器的3L烧瓶装入111.6g (0.60mol) 化合物(S-3)和106.0g (0.40mol) 化合物(S-5),然后装入2,000g甲苯并且在70°C加热。之后添加1.0g的氯铂酸甲苯溶液(Pt浓度0.5重量%),并且用1小时滴加174.6g (0.90mol) 化合物(S-1)和302.0g (0.10mol) 化合物(S-2) ($y^1=40$, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) (总氢甲硅烷基/总烯基=1/1,按摩尔比计)。在完成滴加之后,将反应溶液在100°C加热并且熟化6小时。在真空中将甲苯从反应溶液中馏除,生成树脂A-3。通过¹H-NMR和²⁹Si-NMR光谱法 (Bruker Corp.) 和GPC分析树脂A-3的结构。树脂A-3具有50,000的Mw和59.6重量%的有机硅含量。

[0162] 合成实施例4

[0163] 树脂A-4的合成

[0164] 向配备有搅拌器、温度计、氮气吹扫管线和回流冷凝器的3L烧瓶装入392.0g (1.00mol) 化合物(S-4),然后装入2,000g甲苯并且在70°C加热。之后添加1.0g的氯铂酸甲苯溶液(Pt浓度0.5重量%),并且用1小时滴加155.2g (0.80mol) 化合物(S-1)和317.0g (0.20mol) 化合物(S-2) ($y^1=20$, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) (总氢甲硅烷基/总烯基=1/1,按摩尔比计)。在完成滴加之后,将反应溶液在100°C加热并且熟化6小时。在真空中将甲苯从反应溶液中馏除,生成树脂A-4。通过¹H-NMR和²⁹Si-NMR光谱法 (Bruker Corp.) 和GPC分析树脂A-4的结构。树脂A-4具有23,000的Mw和36.7重量%的有机硅含量。

[0165] 合成实施例5

[0166] 树脂A-5的合成

[0167] 向配备有搅拌器、温度计、氮气吹扫管线和回流冷凝器的3L烧瓶装入274.4g (0.70mol) 化合物(S-4)和79.5g (0.30mol) 化合物(S-5),然后装入2,000g甲苯并且在70°C加热。之后添加1.0g的氯铂酸甲苯溶液(Pt浓度0.5重量%),并且用1小时滴加58.2g (0.30mol) 化合物(S-1)和1109.5g (0.70mol) 化合物(S-2) ($y^1=20$, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) (总氢甲硅烷基/总烯基=1/1,按摩尔比计)。在完成滴加之后,将反应溶液在100°C加热并且熟化6小时。在真空中将甲苯从反应溶液中馏除,生成树脂A-5。通过¹H-NMR和²⁹Si-NMR光谱法 (Bruker Corp.) 和GPC分析树脂A-5的结构。树脂A-5具有42,000的Mw和72.9重量%的有机硅含量。

[0168] 合成实施例6

[0169] 树脂A-6的合成

[0170] 向配备有搅拌器、温度计、氮气吹扫管线和回流冷凝器的3L烧瓶装入55.8g (0.30mol) 化合物(S-3)、117.6g (0.30mol) 化合物(S-4)和106.0g (0.40mol) 化合物(S-5),然后装入2,000g甲苯并且在70°C加热。之后添加1.0g的氯铂酸甲苯溶液(Pt浓度0.5重量%),并且用1小时滴加135.8g (0.70mol) 化合物(S-1)和475.5g (0.30mol) 化合物(S-2) ($y^1=20$, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) (总氢甲硅烷基/总烯基=1/1,按摩尔比计)。在完成滴加之后,将反应溶液在100°C加热并且熟化6小时。在真空中将甲苯从反应溶液中馏

除,生成树脂A-6。通过¹H-NMR和²⁹Si-NMR光谱法(Bruker Corp.)和GPC分析树脂A-6的结构。树脂A-6具有31,000的Mw和59.6重量%的有机硅含量。

[0171] 对比合成实施例1

[0172] 丙烯酸系树脂1的合成

[0173] 向配备有搅拌器、温度计、氮气吹扫管线和回流冷凝器的烧瓶装入70g PGME和70g 甲苯。在氮气气氛下,将烧瓶在80°C加热。在将反应温度保持在80±2°C的同时,用4小时持续滴加90g甲基丙烯酸甲酯、10g甲基丙烯酸和2,2'-偶氮双(异丁腈)。在滴加之后,在80±2°C继续搅拌6小时,生成丙烯酸系树脂1的溶液。丙烯酸系树脂1具有50,000的Mw。

[0174] [2]感光性树脂组合物的制备和评价

[0175] 实施例1至14和对比例1至18

[0176] 在室温通过根据表1至4中所示的配方组合各个组分,搅拌,混合和溶解,制备实施例1至14和对比例1至18的感光性树脂组合物。

[0177] 表1

组分 (pbw)	实施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
[0178] (A)有机硅树脂	A-1	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-2	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-3	-	-	100	-	-	-	-	-	-	100
	A-4	-	-	-	100	-	-	-	-	100	-
	A-5	-	-	-	-	100	-	-	100	-	-
	A-6	-	-	-	-	-	100	100	-	-	-
(B)光致产酸剂	B-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
(C)中空二氧化硅	C-1	140	140	140	-	-	-	300	-	60	-
	C-2	-	-	-	140	140	140	-	300	-	60

[0179] (D)交联剂	D-1	30	-	-	30	-	-	30	-	-	30
	D-2	-	30	-	-	30	-	-	30	-	-
	D-3	-	-	30	-	-	30	-	-	30	-
(E)抗氧化剂	E-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	E-2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(F)溶剂	环己酮	5,153	5,153	5,153	5,153	5,153	5,153	8,193	8,193	3,633	3,633

[0180] 表2

组分 (pbw)		实施例				对比例	
		11	12	13	14	1	2
(A)有机硅树脂	A-1	-	100	-	-	100	-
	A-2	100	-	-	-	-	-
	A-3	-	-	-	-	-	-
	A-4	-	-	-	-	-	-
	A-5	-	-	-	-	-	-
	A-6	-	-	100	100	-	100
(B)光致产酸剂	B-1	5	1	1	1	1	-
(C)中空二氧化硅	C-1	140	-	140	-	-	-
	C-2	-	140	-	140	-	140
(D)交联剂	D-1	-	-	90	-	30	-
	D-2	30	-	-	-	-	30
	D-3	-	30	-	-	-	-
(E)抗氧化剂	E-1	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1
	E-2	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1
(F)溶剂	环己酮	5,229	5,149	6,293	4,583	2,493	5,134

[0182] 表3

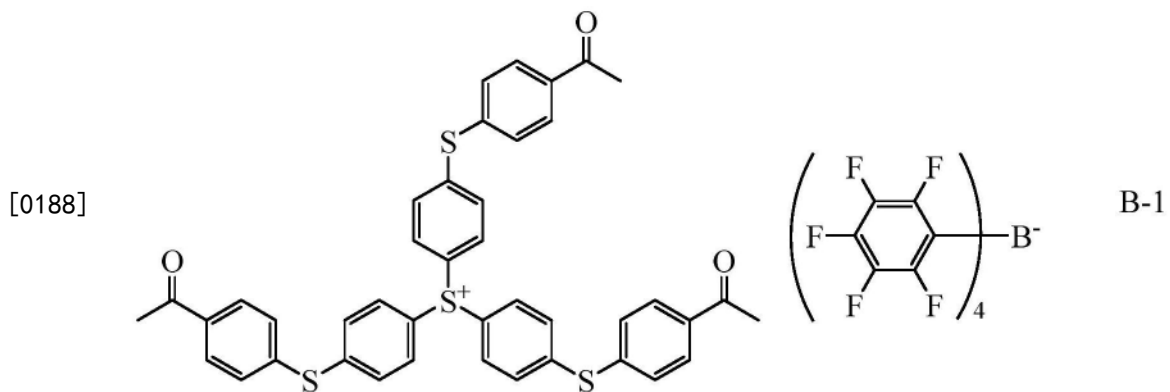
组分 (pbw)		对比例							
		3	4	5	6	7	8	9	10
丙烯酸系树脂	丙烯酸系树脂 1	50	50	100	-	50	50	50	50
	丙烯酸系树脂 2	50	50	-	100	50	50	50	50
光聚合引发剂	Irgacure OXE02	1	1	1	1	2	2	1	1
中空二氧化硅	C-1	100	-	100	-	45	240	-	-
	C-2	-	100	-	100	-	-	45	240
抗氧化剂	E-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-
	E-2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-
溶剂	甲基乙基酮	3,823	3,823	3,823	3,823	2,797	6,502	2,774	6,479

[0184] 表4

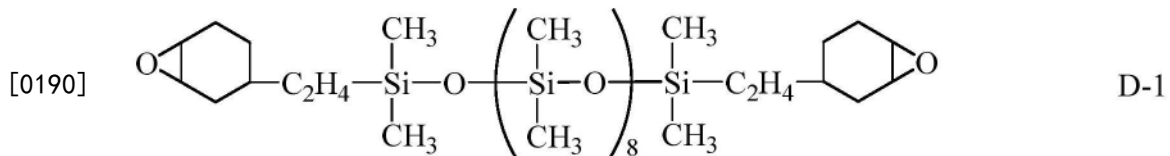
组分 (pbw)		对比例							
		11	12	13	14	15	16	17	18
硅烷化合物	四乙氧基硅烷	90	90	90	90	90	90	90	50
	(3,3,3-三氟丙基)三乙氧基硅烷	10	10	10	10	10	10	10	50
聚合催化剂	0.02 mol/L HCl	1	1	1	1	1	1	1	1
中空二氧化硅	C-1	100	-	100	240	45	-	-	100
	C-2	-	100	-	-	-	240	45	-
抗氧化剂	E-1	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	E-2	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
溶剂	异丙醇	3,823	3,823	3,819	6,483	2,778	6,483	2,778	3,823

[0186] 在表1至4中,中空二氧化硅C-1为Taiyo Kagaku Co.,Ltd.的TMPS-1.5(平均粒度8.8 μm)和中空二氧化硅C-2为JGC C&C的ThruIya 4320(平均粒度60 μm)。四乙氧基硅烷和(3,3,3-三氟丙基)三乙氧基硅烷可得自Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.。光致产酸剂B-1、交联剂D-1至D-3、抗氧化剂E-1和E-2、丙烯酸系树脂2和Irgacure OXE02如下所体现。

[0187] 光致产酸剂B-1



[0189] 交联剂D-1(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.)

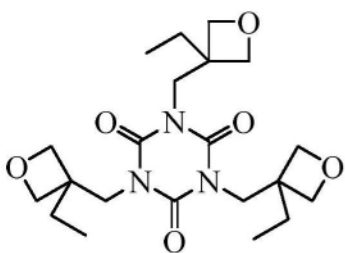


[0191] 交联剂D-2(Shikoku Chemicals Corp.)



[0193] 交联剂D-3(Shikoku Chemicals Corp.)

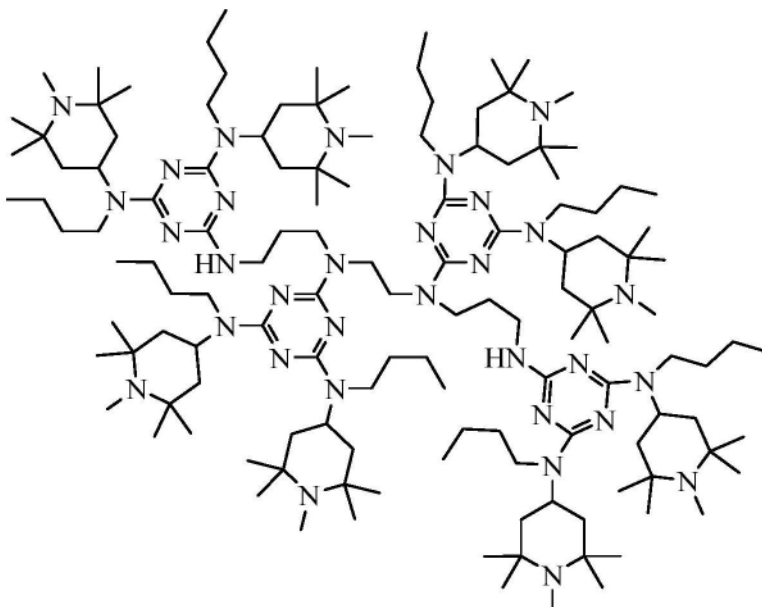
[0194]



D-3

[0195] 抗氧化剂E-1:Chimassorb 119FL(BASF)

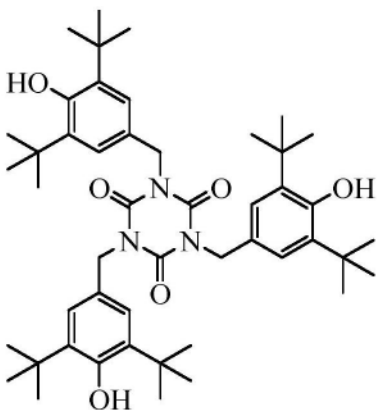
[0196]



E-1

[0197] 抗氧化剂E-2:Irganox 3114(BASF)

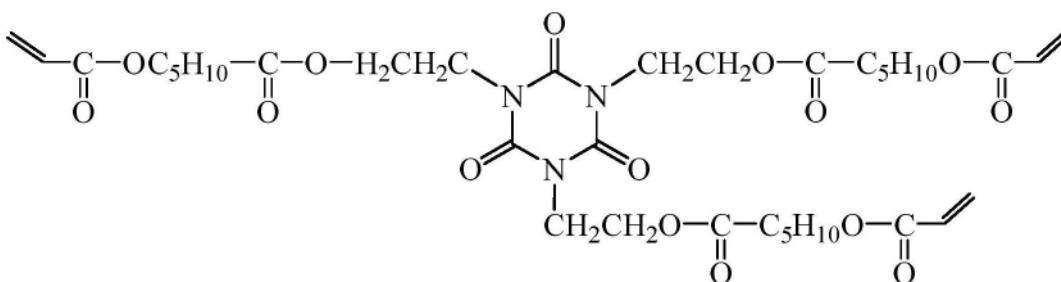
[0198]



E-2

[0199] 丙烯酸系树脂2:DPCA-20,Nippon Kayaku Co.,Ltd.(下式的ε-己内酯改性的二季戊四醇丙烯酸酯)

[0200]



[0201] Irgacure 0XE02:乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(0-

乙酰肟), BASF制

[0202] [3]树脂膜的评价

[0203] (1) 图案形成和评价

[0204] 使用旋涂机, 将每个感光性树脂组合物涂布至玻璃基底上, 从而形成 $3\mu\text{m}$ 厚的膜。将经涂布的基底安置在热板上并且在 110°C 加热干燥3分钟, 从而从组合物中蒸发掉溶剂。使用接触式光刻机(aligner)型曝光系统, 将感光性树脂膜通过适合于形成线-间隔图案和接触孔图案的掩模曝光至 365nm 的辐射。将树脂膜在热板上在 120°C 曝光后烘焙(PEB)3分钟, 然后冷却。通过将PGMEA喷雾60秒使树脂膜显影, 形成图案。

[0205] 将如上文经图案化的在基底上的感光性树脂膜在烘箱中进行后固化, 在其中将膜在 190°C 加热2小时, 同时将烘箱用氮气吹扫。在扫描电子显微镜(SEM)下, 在横截面中观察 $50\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 和 $10\mu\text{m}$ 的所产生的接触孔图案。将其中的孔穿过膜至底部的最小的孔图案记录为最大分辨率。当不能形成图案时, 将树脂膜在分辨率方面评级为“NG”。

[0206] (2) 可靠性(粘合性和抗开裂性)的评价

[0207] 通过在 $40,000\text{rpm}$ 的轴转速和 $20\text{mm}/\text{sec}$ 的切割速率运行具有切割刀片的切割锯(DISCO Corp.的DAD685), 将在(1)中经图案化和后固化的带有(实施例1至14和对比例1至18)的感光性树脂膜的基底切割成 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 的正方形块(测试样品)。使十个测试样品(对于每个实施例)经历重复在 -25°C 保持10分钟和在 125°C 保持10分钟的1,000个循环的热循环测试。在热循环测试之后, 观察树脂膜是否从基底剥离和树脂膜是否开裂。当没有样品剥离或开裂时, 这些样品被评级为“OK”, 当一个或多个样品剥离时, 这些样品被评级为“有剥离”, 当一个或多个样品开裂时, 这些样品被评级为“有开裂”。

[0208] (3) 挠曲性测试

[0209] 将如上文制备的树脂膜卷绕在直径 5mm 的轴上, 保持静止10秒, 并且解绕。在将卷绕/解绕操作重复10次之后检查膜的任何异常。将膜在没有改变时评级为“OK”, 在发现裂纹或开裂时评级为“NG”。

[0210] (4) 光反射率测量测试

[0211] 将膜样品在其背面上用砂纸摩擦几次并且用哑光黑色油漆涂布。通过使用分光光度计U-3310(Hitachi High-Tech Science Corp.)并且以 5° 的入射角引导波长 $400\text{-}700\text{nm}$ 的光, 测量正面上的反射率。将测量范围内的最小反射率(%)记录为光反射率。

[0212] (5) 光透射测试1

[0213] 使用旋涂机, 将每个感光性树脂组合物涂布至8英寸玻璃晶片上, 从而形成 $3\mu\text{m}$ 厚的树脂膜。将经涂布的晶片放置在热板上并且在 100°C 加热干燥5分钟, 从而从组合物中去除溶剂。

[0214] 使用Mask Aligner MA8(SUSS MicroTec AG), 将在玻璃晶片上的膜以其整个表面曝光至直接(即, 没有通过掩模)来自高压汞灯的波长 360nm 的光(整片曝光)。对膜进行PEB并且进入PGMEA中。然后将这些操作之后留下的膜在烘箱中在 190°C 加热2小时, 生成经固化的膜。使用分光光度计U-3900H(Hitachi High-Tech Science Corp.), 测量经固化的膜的波长 450nm 的光的透射率。

[0215] (6) 光透射测试2

[0216] 在烘箱中在 140°C 将如上文制备的在玻璃晶片上的树脂膜形式的样品连续曝光至

波长450nm和功率1W的激光辐射。在经过1,000小时之后,测量波长450nm的光的透射率。

[0217] 结果示于表5至7中。

[0218] 表5

		实施例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
树脂层厚度(μm)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
最大分辨率(μm)		10	10	10	10	10	10	20	20	10	10	10	10	10	10
光反射率(%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.2	0.8	0.8	0.5	0.5	0.6	0.5
[0219] 在 450 nm 的光透射率(%)	初始	97	97	97	97	97	97	95	95	99	99	97	97	98	97
	在 1,000 小时激光辐射之后	95	95	95	95	95	95	94	94	94	94	95	93	96	95
可靠性	剥离	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	开裂	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
挠曲性		OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

[0220] 表6

		对比例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
树脂层厚度(μm)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
最大分辨率(μm)		10	NG	50	50	50	50	50	50	50	50
光反射率(%)		4.3	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.9	0.3	0.9	0.3
[0221] 在 450 nm 的光透射率(%)	初始	100	97	95	95	95	95	97	93	97	93
	在 1,000 小时激光辐射之后	98	85	88	87	86	87	85	88	83	83
可靠性	剥离	有剥离	有剥离	有剥离	有剥离	有剥离	有剥离	有剥离	有剥离	有剥离	有剥离
[0222]	开裂	有开裂	有开裂	有开裂	有开裂	有开裂	有开裂	有开裂	有开裂	有开裂	有开裂
	挠曲性	OK	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG

[0223] 表7

		对比例							
		11	12	13	14	15	16	17	18
树脂层厚度(μm)		3	3	3	3	3	3	3	3
最大分辨率(μm)		NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG
光反射率(%)		0.6	0.6	0.6	0.3	0.9	0.3	0.9	0.6
在 450 nm 的光透射 率(%)	初始	96	96	96	94	98	94	98	96
	在 1,000 小时激光 辐射之后	89	89	84	89	87	89	86	89
可靠性	剥离	有剥 离	有剥 离	有剥 离	有剥 离	有剥 离	有剥 离	有剥 离	有剥 离
	开裂	有开 裂	有开 裂	有开 裂	有开 裂	有开 裂	有开 裂	有开 裂	有开 裂
挠曲性		NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG

[0225] 如由测试结果证实,在本发明范围内的感光性树脂组合物易于形成减反射膜。本发明的感光性树脂组合物的经固化的膜起减反射膜的作用,并且具有耐光性、优异的微加工性能因素如分辨率、令人满意的可靠性(粘合性、抗开裂性)以及挠曲性。

[0226] 通过引用将日本专利申请第2018-216419号并入本文中。

[0227] 尽管已对部分优选的实施方案进行了描述,但根据上述教导可对其进行许多变形和改变。因此可理解,在不脱离所附权利要求的范围的情况下可在具体描述以外实施本发明。