



(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 I628233 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：103122672

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 01 日

(51)Int. Cl. : *C08L83/04 (2006.01)* *C08K3/10 (2006.01)*
C08K3/34 (2006.01) *C08K5/28 (2006.01)*
G03F7/008 (2006.01) *G03F7/039 (2006.01)*
G02B1/00 (2006.01)

(30)優先權：2013/07/02 日本 2013-138754

(71)申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72)發明人：內田圭一 UCHIDA, KEIICHI (JP)；鴨川政雄 KAMOGAWA, MASAO (JP)；諏訪
 充史 SUWA, MITSUHIITO (JP)；谷口千香 TANIGUCHI, CHIKA (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

TW 201033289A

TW 201224645A

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 70 頁

(54)名稱

正型感光性樹脂組成物、硬化膜以及光學元件

POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, CURED FILM, AND OPTICAL DEVICE

(57)摘要

本發明的正型感光性樹脂組成物的特徵在於含有：(a)藉由將特定的有機矽烷與具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷水解並進行局部縮合而合成的聚矽氧烷；(d)選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及鋇化合物中的一種以上的金屬化合物的粒子，或選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及鋇化合物中的一種以上的金屬化合物與矽化合物的複合粒子；(b)萘醌二疊氮化合物；以及(c)溶劑。

The positive photosensitive resin composition of the invention is characterized by including: (a) polysiloxane synthesized by hydrolyzing particular organosilane and organosilane having a carboxyl group and/or a dicarboxylic acid anhydride structure, and conducting partial condensation; (d) particles of a metal compound selected from at least one of an aluminum compound, a tin compound, a titanium compound, and a zirconium compound, or composite particles of a metal compound and a silicon compound, in which the metal compound is selected from at least one of an aluminum compound, a tin compound, a titanium compound, and a zirconium compound; (b) a naphthoquinone diazide compound; and (c) a solvent.

率及透明性的矽氧烷系樹脂組成物（例如參照專利文獻 7）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 [專利文獻 1]日本專利特開 2006-293337 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2008-24832 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2003-75997 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2006-312717 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開 2001-81404 號公報

[專利文獻 6]日本專利特開 2007-246877 號公報

[專利文獻 7]國際公開第 2011/040248 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

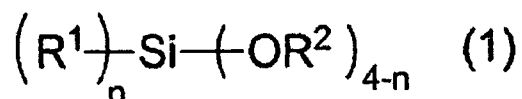
【0008】 以前的兼具高折射率與高透明性的專利文獻 5 或專利文獻 6 的材料在為非感光性的情況下，必須藉由蝕刻法來進行圖案形成，故作業步驟煩雜，而且有配線部因蝕刻時的化學液或電漿而劣化的課題。因此，本發明者等人對感光性材料進行了研究。然而，專利文獻 7 的材料無法於室溫下的長期保管後將曝光的感度、解析度保持得高。另外，於 200℃～220℃的低溫固化的情況下並無硬化膜的耐溶劑性，因而需要高的固化溫度。即，於生產性方面有課題。本發明的目的在於開發出一種正型感光性樹脂組成物，該正型感光性樹脂組成物不會損及高折射率、高透明性的特性，即便於室溫下的長期保管後亦於曝光時保持高感度、高解

析度，且即便進行低溫固化，圖案形成後的解析性、耐溶劑性亦優異。

[用以解決課題之手段]

【0009】 爲了解決所述課題，本發明具有以下構成。即，一種正型感光性樹脂組成物，其特徵在於含有：(a) 聚矽氧烷，其是藉由將下述通式(1)所表示的有機矽烷與具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷水解並進行局部縮合而合成；(d) 選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及鉍化合物中的一種以上的金屬化合物的粒子，或選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及鉍化合物中的一種以上的金屬化合物與矽化合物的複合粒子；(b) 萘醌二疊氮化合物；以及(c) 溶劑；

【0010】

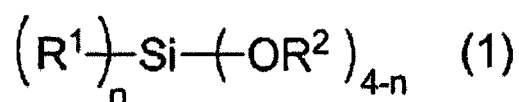


【0011】 (所述通式(1)中， R^1 表示氫、碳數1~10的烷基、碳數2~10的烯基或碳數6~16的芳基； R^2 表示氫、碳數1~6的烷基、碳數2~6的醯基或碳數6~16的芳基； n 表示0~3的整數；於 n 爲2以上的情形時，多個 R^1 可分別相同亦可不同；另外，於 n 爲2以下的情形時，多個 R^2 可分別相同亦可不同)。

或者，一種正型感光性樹脂組成物，其特徵在於含有：(a') 含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷，其是藉由在選自鋁化合

物、錫化合物、鈦化合物及鋇化合物中的一種以上的金屬化合物的粒子的存在下，或選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及鋇化合物中的一種以上的金屬化合物與矽化合物的複合粒子的存在下，將下述通式（1）所表示的有機矽烷與具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷水解並進行局部縮合而合成；（b）萘醌二疊氮化合物；以及（c）溶劑；

【0012】



【0013】（所述通式（1）中， R^1 表示氫、碳數 1～10 的烷基、碳數 2～10 的烯基或碳數 6～16 的芳基； R^2 表示氫、碳數 1～6 的烷基、碳數 2～6 的醯基或碳數 6～16 的芳基； n 表示 0～3 的整數；於 n 為 2 以上的情形時，多個 R^1 可分別相同亦可不同；另外，於 n 為 2 以下的情形時，多個 R^2 可彼此相同亦可不同）。

[發明的效果]

【0014】根據本發明的感光性組成物，可提供一種正型感光性組成物，其不會損及高折射率、高透明性的特性，即便於室溫下的長期保管後亦於曝光時具有高感度，且即便藉由低溫固化亦可獲得圖案形成後的解析性、耐溶劑性優異的硬化膜。

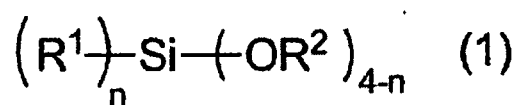
【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0015】 本發明的感光性組成物為正型感光性樹脂組成物，其特徵在於含有：(a) 聚矽氧烷，其是藉由將下述通式(1)所表示的有機矽烷與具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷水解並進行局部縮合而合成；(d) 選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及鉬化合物中的一種以上的金屬化合物的粒子，或選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及鉬化合物中的一種以上的金屬化合物與矽化合物的複合粒子；(b) 萘醌二疊氮化合物；以及(c) 溶劑。

【0016】

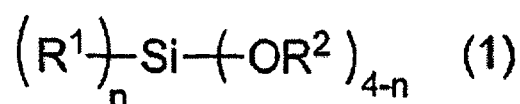


【0017】 (所述通式(1)中， R^1 表示氫、碳數1~10的烷基、碳數2~10的烯基或碳數6~16的芳基。 R^2 表示氫、碳數1~6的烷基、碳數2~6的鹽基或碳數6~16的芳基。 n 表示0~3的整數。於 n 為2以上的情形時，多個 R^1 可分別相同亦可不同。另外，於 n 為2以下的情形時，多個 R^2 可分別相同亦可不同)

或者，本發明的感光性組成物為一種正型感光性樹脂組成物，其特徵在於含有：(a') 含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷，其是藉由在選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及鉬化合物中的一種以上的金屬化合物的粒子的存在下，或選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及鉬化合物中的一種以上的金屬化合物與矽化合

物的複合粒子的存在下，將下述通式（1）所表示的有機矽烷與具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷水解並進行局部縮合而合成；（b）萘醌二疊氮化合物；以及（c）溶劑。

【0018】



【0019】 所述通式（1）中， R^1 表示氫、碳數 1~10 的烷基、碳數 2~10 的烯基或碳數 6~16 的芳基。 R^2 表示氫、碳數 1~6 的烷基、碳數 2~6 的醯基或碳數 6~16 的芳基。 n 表示 0~3 的整數。於 n 為 2 以上的情形時，多個 R^1 可分別相同亦可不同。另外，於 n 為 2 以下的情形時，多個 R^2 可分別相同亦可不同。

【0020】 本發明的正型感光性樹脂組成物含有（d）選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及鉍化合物中的一種以上的金屬化合物的粒子，或選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及鉍化合物中的一種以上的金屬化合物與矽化合物的複合粒子（以下一併稱為含金屬化合物的粒子）。

【0021】 於本發明的正型感光性樹脂組成物的一態樣中，如後述般含有聚矽氧烷，該聚矽氧烷為含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷。藉由使用含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷，可獲得分散穩定性非常優異的正型感光性樹脂組成物。可認為其原因在於：基質的聚矽氧烷與含金屬化合物的粒子結合。其結合狀態可

藉由利用掃描式電子顯微鏡或穿透式電子顯微鏡對含金屬化合物的粒子與聚矽氧烷的邊界部分進行觀察而知曉。於兩者結合的情形時兩者界面不明確。

【0022】 含金屬化合物的粒子例如可列舉：鋁、錫、鈦或鋇的氧化物、硫化物、氫氧化物等金屬化合物的粒子，或該些金屬化合物與矽化合物的複合粒子等。金屬化合物可為一種，亦可將多種混合。

【0023】 金屬化合物與矽化合物的複合粒子可列舉：於氧化矽化合物存在下合成金屬化合物的粒子而成的氧化矽-金屬化合物複合粒子、使金屬化合物的粒子與矽烷偶合劑反應而成的表面經矽烷被覆的金屬化合物的粒子等。

【0024】 該等中，較佳為鈦化合物的粒子、鋇化合物的粒子、或者鈦化合物或鋇化合物與矽化合物的複合粒子。另外，亦可含有該些粒子的兩種以上。藉由含有如上所述的含金屬化合物的粒子，可使硬化膜具有高的折射率。

【0025】 關於含金屬化合物的粒子的例子，市售的無機粒子可列舉：氧化錫-氧化鈦粒子的「奧普雷克（Optolake）TR-502」、「奧普雷克（Optolake）TR-504」，氧化矽-氧化鈦複合粒子的「奧普雷克（Optolake）TR-503」、「奧普雷克（Optolake）TR-513」、「奧普雷克（Optolake）TR-520」、「奧普雷克（Optolake）TR-527」、「奧普雷克（Optolake）TR-528」、「奧普雷克（Optolake）TR-529」、「奧普雷克（Optolake）TR-543」、「奧普雷克（Optolake）TR-544」、「奧

普雷克 (Optolake) TR-550」, 氧化鈦粒子的「奧普雷克 (Optolake) TR-505」(以上為商品名, 觸媒化成工業 (股) 製造), 氧化鋯粒子 (高純度化學研究所 (股) 製造), 氧化錫-氧化鋯粒子 (觸媒化成工業 (股) 製造), 氧化錫粒子 (高純度化學研究所 (股) 製造) 等。

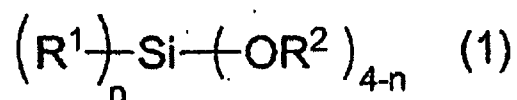
【0026】 就抑制厚膜形成時的龜裂產生的觀點而言, 含金屬化合物的粒子的數量平均粒徑較佳為 1 nm 以上。另外, 就進一步提高硬化膜對可見光的透明性的觀點而言, 較佳為 200 nm 以下, 更佳為 70 nm 以下。此處, 含金屬化合物的粒子的數量平均粒徑通常可藉由氣體吸附法或動態光散射法、X 射線小角散射法、利用穿透式電子顯微鏡或掃描式電子顯微鏡來直接測定粒徑的方法等來測定。然而, 本發明中是指藉由動態光散射法所測定的值。所使用的設備並無特別限定, 可列舉動態光散射高度計 DLS-8000 (大塚電子 (股) 製造) 等。

【0027】 於本發明的正型感光性組成物中, 相對於所述通式 (1) 所表示的有機矽烷與具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷的合計量 100 重量份, 含金屬化合物的粒子較佳為 10 重量份以上、500 重量份以下。藉此可維持正型感光性樹脂組成物的高的感度、解析度, 並且進一步提高硬化膜的透射率、折射率。

【0028】 本發明的正型感光性樹脂組成物含有 (a) 藉由將下述通式 (1) 所表示的有機矽烷與具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷水解並進行局部縮合而合成的聚矽氧烷 (以下有時稱為 (a))

聚矽氧烷)。

【0029】



【0030】 所述通式(1)中， R^1 表示氫、碳數1~10的烷基、碳數2~10的烯基或碳數6~16的芳基。 R^2 表示氫、碳數1~6的烷基、碳數2~6的醯基或碳數6~16的芳基。 n 表示0~3的整數。設想四官能四甲氧基矽烷(Tetramethoxysilane, TMOS)、四官能四乙氧基矽烷(Tetraethoxysilane, TEOS)。於 n 為2以上的情形時，多個 R^1 可分別相同亦可不同。另外，於 n 為2以下的情形時，多個 R^2 可分別相同亦可不同。

【0031】 於本發明的正型感光性樹脂組成物的一態樣中，含有(a')藉由在含金屬化合物的粒子的存在下，將下述通式(1)所表示的有機矽烷與具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷水解並進行局部縮合而合成的含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷(以下有時稱為(a')含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷)。以下，有時將(a)聚矽氧烷與(a')含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷一併稱為聚矽氧烷。

【0032】



【0039】 關於 R^1 含有縮合多環式芳香族烴基的所述通式 (1) 所表示的有機矽烷的相對於來源於有機矽烷的聚矽氧烷總體的 Si 原子莫耳數之 Si 原子莫耳比，可測定聚矽氧烷的 ^{29}Si -核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 光譜，根據鍵結有縮合多環式芳香族烴基的 Si 的峰值面積與未鍵結縮合多環式芳香族烴基的 Si 的峰值面積之比而求出。

【0040】 通式 (1) 的 n 表示 0~3 的整數。 $n=0$ 的情形為四官能性矽烷， $n=1$ 的情形為三官能性矽烷， $n=2$ 的情形為二官能性矽烷， $n=3$ 的情形為單官能性矽烷。

【0041】 通式 (1) 所表示的有機矽烷的具體例可列舉：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四乙醯氧基矽烷、四苯氧基矽烷等四官能性矽烷；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、甲基三正丁氧基矽烷、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、乙基三正丁氧基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷、正丁基三甲氧基矽烷、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、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、對羥基苯基三甲氧基矽烷、1-(對羥基苯基)乙基三甲氧基矽烷、2-(對羥基苯基)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-氧雜環丁基)甲氧基]丙基三甲氧基矽烷、[(3-乙基-3-氧雜環丁基)甲氧基]丙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸、1-萘基三甲氧基矽烷、1-萘基三乙氧基矽烷、1-萘基三正丙氧基矽烷、2-萘基三甲氧基矽烷、1-蒎基三甲氧基矽烷、9-蒎基三甲氧基矽烷、9-菲基三甲氧基矽烷、9-蒾基三甲氧基矽烷、2-蒾基三甲氧基矽烷、1-茈基三甲氧基矽烷、2-茈基三甲氧基矽烷、5-茈基三甲氧基矽烷等三官能性矽烷；二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二甲基二乙醯氧基矽烷、二正丁基二甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、(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、二(1-萘基)二甲氧基矽烷、二(1-萘基)二乙氧基矽烷等二官能性矽烷；三甲基甲氧基矽烷、三正丁基乙氧基矽烷、(3-縮水甘油氧基丙基)二甲基甲氧基矽烷、(3-縮水甘油氧基丙基)二甲基乙氧基矽烷等單官能性矽烷。亦可使用該些有機矽烷的兩種以上。

【0042】 該些有機矽烷中，就提高聚矽氧烷合成時的水解性、縮合反應性，進一步提高硬化膜的耐龜裂性或硬度的觀點而言，可較佳地使用三官能性矽烷。進而，較佳為 R^1 為縮合多環式芳香族

烴基的 1-萘基三甲氧基矽烷、1-萘基三乙氧基矽烷、1-萘基三正丙氧基矽烷、2-萘基三甲氧基矽烷、1-蒎基三甲氧基矽烷、9-蒎基三甲氧基矽烷、9-菲基三甲氧基矽烷、9-蒾基三甲氧基矽烷、2-蒾基三甲氧基矽烷、2-蒾酮基三甲氧基矽烷、1-芘基三甲氧基矽烷、2-茚基三甲氧基矽烷、5-茚基三甲氧基矽烷等。

【0043】 本發明的正型感光性組成物中的聚矽氧烷是藉由將具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷水解並使其局部縮合而合成。藉由在聚矽氧烷中含有羧基，可提高鹼溶解性（顯影性），抑制顯影後的殘餘，於室溫下的長期保管後亦將曝光時的感度、解析度保持得高。

【0044】 於本發明的正型感光性樹脂組成物中，關於所述具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷的含有比，以相對於來源於有機矽烷的聚矽氧烷總體的 Si 原子莫耳數之 Si 原子莫耳比計，較佳為 5 mol%以上、30 mol%以下。若為該範圍內，則可獲得耐溶劑性良好、且於室溫下的長期保管後亦具有高感度、高解析度的膜。

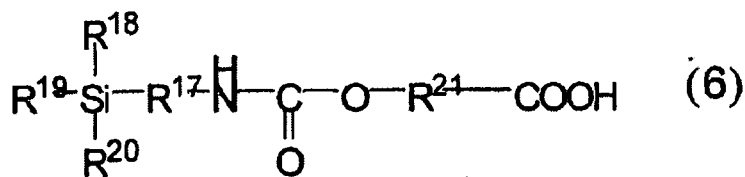
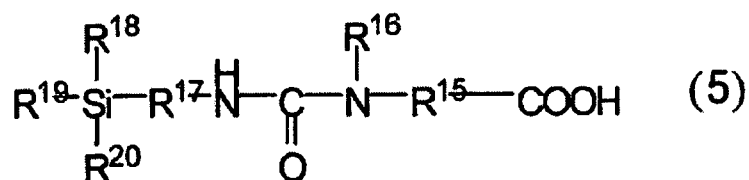
【0045】 關於聚矽氧烷中的羧基的含量，例如可測定聚矽氧烷的 ^{29}Si -核磁共振光譜，根據鍵結有羧基的 Si 的峰值面積與未鍵結羧基的 Si 的峰值面積之比而求出。另外，於 Si 與羧基並未直接鍵結的情形時，由 ^1H -核磁共振光譜根據來源於羧基的峰值與除了矽烷醇基以外的其他峰值之積分比來算出聚矽氧烷總體的羧基含量，結合所述 ^{29}Si -核磁共振光譜的結果而間接地算出鍵結的羧基的含量。除此以外，亦可由 ^1H -核磁共振光譜算出羧基與矽烷醇基之比

率後，測定酸值，藉此算出羧基的含量。

【0046】 對構成聚矽氧烷的具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷化合物加以具體說明。

【0047】 具有羧基的有機矽烷化合物例如可列舉：下述通式（5）所表示的含脲基的有機矽烷化合物或下述通式（6）所表示的含胺基甲酸酯基的有機矽烷化合物。亦可使用該些化合物的兩種以上。

【0048】



【0049】 所述式中， R^{15} 、 R^{17} 及 R^{21} 表示碳數 1~20 的二價有機基。 R^{16} 表示氫原子或碳數 1~3 的烷基。 $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{20}$ 可分別相同亦可不同，表示碳數 1~6 的烷基、碳數 1~6 的烷氧基、苯基、苯氧基、碳數 2~6 的烷基羰氧基或該等的取代體。其中， $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{20}$ 中至少一個為烷氧基、苯氧基或乙醯氧基。

【0050】 所述通式（5）、通式（6）中的 R^{15} 及 R^{21} 的較佳例可列舉：亞甲基、伸乙基、伸正丙基、伸正丁基、伸苯基、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 等烴基。該些基團中，就耐熱性的觀

點而言，較佳為伸苯基、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 等具有芳香族環的烴基。

【0051】 就反應性的觀點而言，所述通式(5)中的 R^{16} 較佳為氫或甲基。

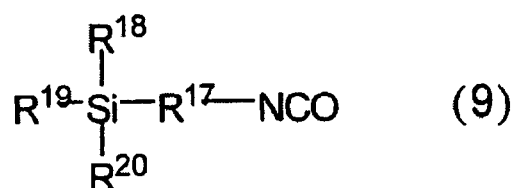
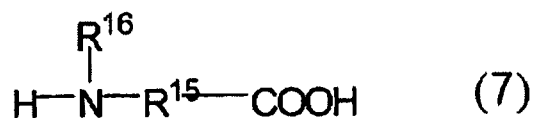
【0052】 所述通式(5)、通式(6)中的 R^{17} 的具體例可列舉：亞甲基、伸乙基、伸正丙基、伸正丁基、伸正戊基等烴基，或氧基亞甲基、氧基伸乙基、氧基伸正丙基、氧基伸正丁基、氧基伸正戊基等。該些基團中，就合成的容易性的觀點而言，較佳為亞甲基、伸乙基、伸正丙基、伸正丁基、氧基亞甲基、氧基伸乙基、氧基伸正丙基、氧基伸正丁基。

【0053】 所述通式(5)、通式(6)中的 $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{20}$ 中，烷基的具體例可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基等。就合成的容易性的觀點而言，較佳為甲基或乙基。另外，烷氧基的具體例可列舉：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基等。就合成的容易性的觀點而言，較佳為甲氧基或乙氧基。另外，取代體的取代基可列舉甲氧基、乙氧基等。具體可列舉 1-甲氧基丙基、甲氧基乙氧基等。

【0054】 所述通式(5)所表示的含脲基的有機矽烷化合物可由下述通式(7)所表示的胺基羧酸化合物、及下述通式(9)所表示的含異氰酸酯基的有機矽烷化合物藉由公知的脲化反應而獲得。另外，所述通式(6)所表示的含胺基甲酸酯基的有機矽烷化合物可由下述通式(8)所表示的羧基羧酸化合物、及下述通式(9)所表示的含異氰酸酯基的有機矽烷化合物藉由公知的胺基甲酸酯

化反應而獲得。

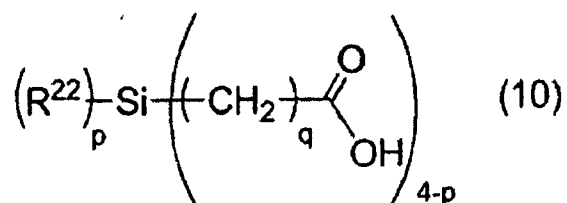
【0055】



【0056】 所述式中， R^{15} 、 R^{17} 及 R^{21} 表示碳數 1~20 的二價有機基。 R^{16} 表示氫原子或碳數 1~3 的烷基。 $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{20}$ 表示碳數 1~6 的烷基、碳數 1~6 的烷氧基、苯基、苯氧基、碳數 2~6 的烷基羰氧基或該等的取代體。其中， $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{20}$ 中至少一個為烷氧基、苯氧基或乙醯氧基。 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{21}$ 的較佳例如上文中關於通式 (5) ~ 通式 (6) 中的 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{21}$ 所說明般。

【0057】 具有羧基的有機矽烷化合物的其他具體例可列舉通式 (10) 所表示的化合物。

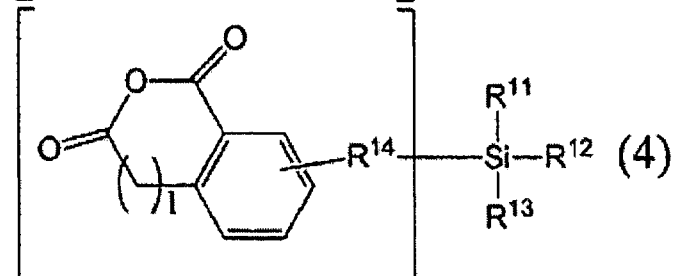
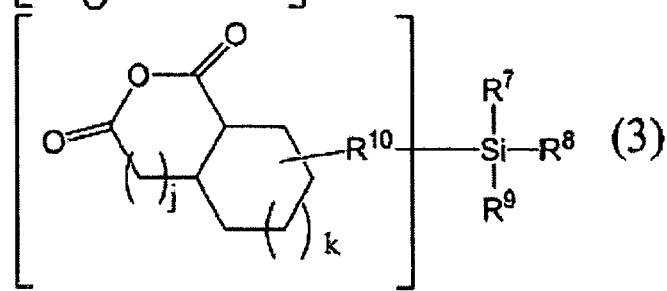
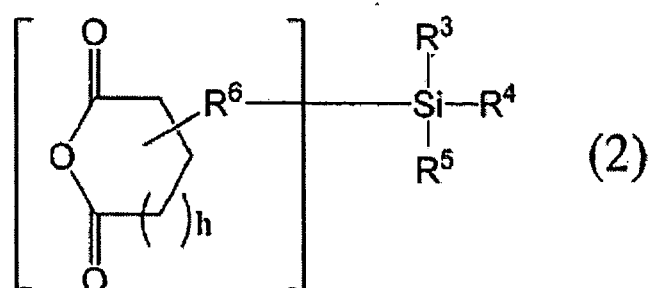
【0058】



【0059】 所述式中， R^{22} 表示碳數 1~6 的烷基、碳數 1~6 的烷氧基、苯基、苯氧基、碳數 2~6 的烷基羰氧基或該等的取代體。其中，多個 R^{22} 可相同亦可不同，至少一個為烷氧基、苯氧基或乙醯氧基。p 表示 1~3 的整數。q 表示 2~20 的整數。

【0060】 具有二羧酸酐結構的有機矽烷化合物的具體例可列舉下述通式 (2) ~ 通式 (4) 的任一個所表示的有機矽烷化合物。亦可使用該些化合物的兩種以上。

【0061】

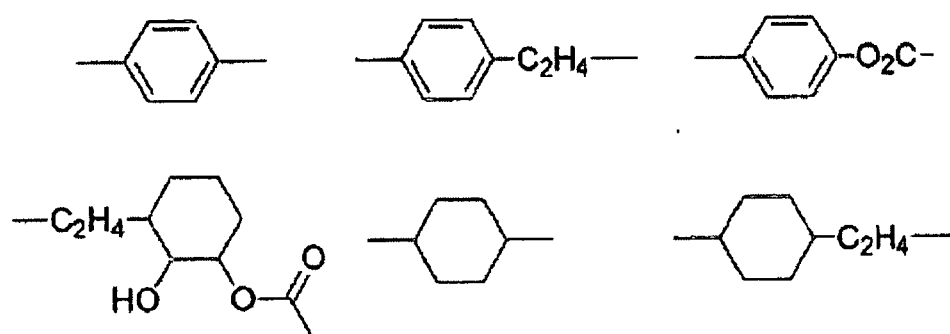


【0062】 所述通式 (2) ~ 通式 (4) 中， $R^3 \sim R^5$ 、 $R^7 \sim R^9$ 及 R^{11}

$\sim R^{13}$ 表示碳數 1~6 的烷基、碳數 1~6 的烷氧基、苯基、苯氧基或碳數 2~6 的烷基羰氧基。 R^6 、 R^{10} 及 R^{14} 表示單鍵或碳數 1~10 的鏈狀脂肪族烴基、碳數 3~16 的環狀脂肪族烴基、碳數 2~6 的烷基羰氧基、羰基、醚基、酯基、鹽胺基、碳數 6~16 的芳香族基或具有該些基團的任一個的二價基。該些基團的氫原子可經碳數 1~10 的烷基、碳數 2~10 的烯基、碳數 6~16 的芳基、碳數 2~6 的烷基羰氧基、羥基、胺基、羧基或硫醇基所取代。 h 、 j 、 k 及 l 表示 0~3 的整數。

【0063】 R^6 、 R^{10} 及 R^{14} 的具體例可列舉： $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ 、 $-O-$ 、 $-C_3H_6OCH_2CH(OH)CH_2O_2C-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CONH-$ 、以下列舉的有機基等。

【0064】



【0065】 所述通式 (2) 所表示的有機矽烷化合物的具體例可列舉：3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸酐、3-三乙氧基矽烷基丙基琥珀酸酐、3-三苯氧基矽烷基丙基琥珀酸酐等。所述通式 (3) 所表示的有機矽烷化合物的具體例可列舉 3-三甲氧基矽烷基丙基環己基

二羧酸酐等。所述通式（4）所表示的有機矽烷化合物的具體例可列舉 3-三甲氧基矽烷基丙基鄰苯二甲酸酐等。

【0066】 本發明的聚矽氧烷是藉由使通式（1）所表示的有機矽烷與具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷等單體進行水解及局部縮合而合成。此處，所謂局部縮合是指，並非使水解物的 Si-OH 全部縮合，而是於所得的聚矽氧烷中殘存一部分 Si-OH。只要為後述通常的縮合條件，則通常 Si-OH 局部殘存，於本發明中，殘存的 Si-OH 量並無限制。除了通式（1）或具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷以外，亦可進一步使用其他有機矽烷。水解及局部縮合時可使用通常的方法。例如可列舉：於有機矽烷混合物中添加溶劑、水及視需要的觸媒，於 50℃～150℃ 下加熱攪拌 0.5 小時～100 小時左右的方法等。攪拌中，視需要亦可藉由蒸餾將水解副產物（甲醇等醇）或縮合副產物（水）蒸餾去除。

【0067】 所述反應溶劑並無特別限制，通常可使用與後述（c）溶劑相同者。相對於有機矽烷等單體 100 重量份，溶劑的添加量較佳為 10 重量份～1500 重量份。另外，相對於水解性基 1 莫耳，用於水解反應的水的添加量較佳為 0.5 莫耳～5 莫耳。

【0068】 視需要而添加的觸媒並無特別限制，可較佳地使用酸觸媒、鹼觸媒。酸觸媒的具體例可列舉：鹽酸、硝酸、硫酸、氫氟酸、磷酸、乙酸、三氟乙酸、甲酸、多元羧酸或其酸酐、離子交換樹脂。鹼觸媒的具體例可列舉：三乙胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、三己胺、三庚胺、三辛胺、二乙胺、三乙醇胺、二乙醇胺、

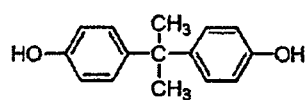
氫氧化鈉、氫氧化鉀、具有胺基的烷氧基矽烷、離子交換樹脂。
相對於有機矽烷等單體 100 重量份，觸媒的添加量較佳為 0.01 重量份～10 重量份。

【0069】 另外，就組成物的儲存穩定性的觀點而言，較佳為水解、局部縮合後的聚矽氧烷溶液中不含所述觸媒，視需要可進行觸媒的去除。去除方法並無特別限制，就操作的簡便性及去除性的方面而言，較佳為水清洗及/或離子交換樹脂的處理。所謂水清洗是指以下方法：利用適當的疏水性溶劑將聚矽氧烷溶液稀釋後，以水清洗幾次而獲得有機層，利用蒸發器等將所得的有機層濃縮。所謂利用離子交換樹脂的處理，是指使聚矽氧烷溶液與適當的離子交換樹脂接觸的方法。

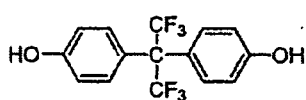
【0070】 本發明的正型感光性組成物含有（b）萘醌二疊氮化合物。藉由含有萘醌二疊氮化合物，顯示出利用顯影液將曝光部去除的正型感光性。萘醌二疊氮化合物較佳為萘醌二疊氮磺酸與具有酚性羥基的化合物形成酯鍵而成的化合物。

【0071】 具有酚性羥基的化合物的具體例可列舉以下化合物（均可由本州化學工業（股）製造獲取）。

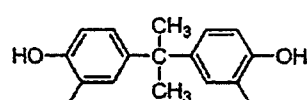
【0072】



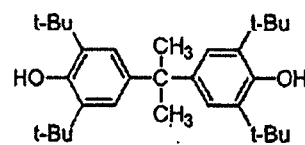
雙酚A



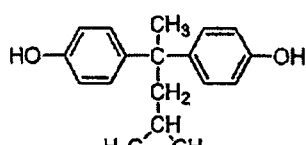
BisP-AF



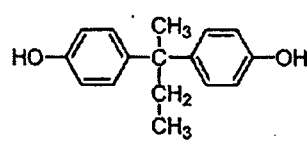
BisOTBP-A



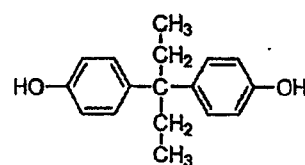
Bis26B-A



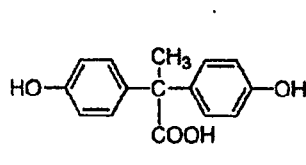
BisP-MIBK



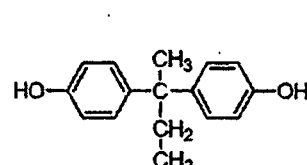
BisP-B



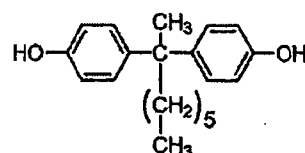
BisP-DEK



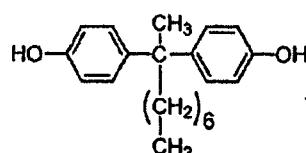
BisP-PR



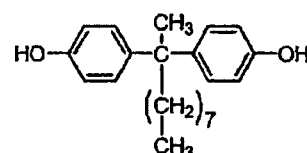
BisP-LV



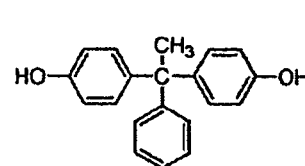
BisP-OT



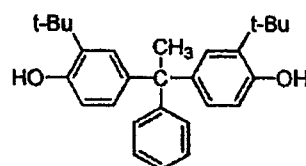
BisP-NO



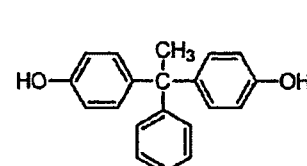
BisP-DE



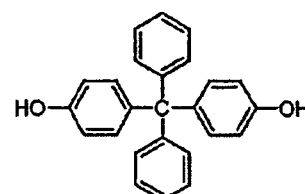
BisP-AP



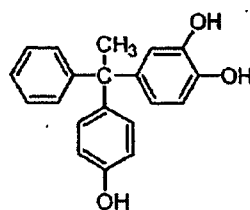
BisOTBP-AP



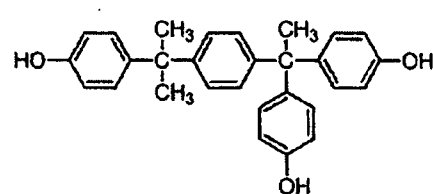
TrisP-HAP



BisP-DP

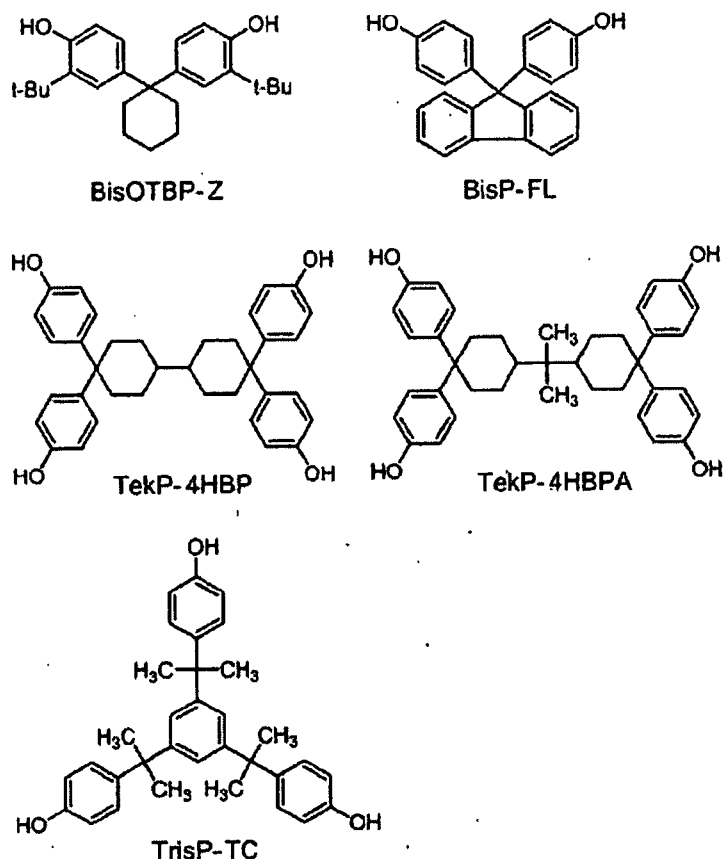


Phcc-AP



TrisP-PA

【0073】



【0074】 萘醌二疊氮化合物可藉由具有酚性羥基的化合物與萘醌二疊氮磺醯氯（naphthoquinone diazide sulfonic acid chloride）的公知的酯化反應而合成。作為原料的萘醌二疊氮磺醯氯可使用 4-萘醌二疊氮磺醯氯或 5-萘醌二疊氮磺醯氯。4-萘醌二疊氮磺醯氯化合物於 i 射線（波長為 365 nm）區域內具有吸收，故適於 i 射線曝光。另外，5-萘醌二疊氮磺醯氯化合物於廣範圍的波長區域內存在吸收，故適於廣範圍的波長下的曝光。較佳為根據曝光波長來選擇 4-萘醌二疊氮磺醯氯化合物、5-萘醌二疊氮磺醯氯化合物。亦可將 4-萘醌二疊氮磺醯氯化合物與 5-萘醌二疊氮磺醯氯化合物組合使用。

【0075】 本發明的正型感光性樹脂組成物中的（b）萘醌二疊氮

製造)，NBX-15、FTX-218、DFX-18（尼奧斯（Neos）（股）製造）等氟系界面活性劑；畢克（BYK）-333、畢克（BYK）-301、畢克（BYK）-331、畢克（BYK）-345、畢克（BYK）-307（日本畢克化學（BYK Chemie Japan）（股）製造）等矽酮系界面活性劑；聚環氧烷系界面活性劑、聚(甲基)丙烯酸酯系界面活性劑等。亦可使用該些界面活性劑的兩種以上。

【0082】 進而，本發明的正型感光性樹脂組成物視需要亦可含有矽烷偶合劑、交聯劑、交聯促進劑、增感劑、熱自由基產生劑、溶解促進劑、溶解抑制劑、穩定劑、消泡劑等添加劑。

【0083】 進而，對使本發明的正型感光性樹脂組成物硬化而獲得硬化膜的方法舉例進行說明。

【0084】 藉由旋塗或狹縫塗佈等公知的方法將本發明的正型感光性樹脂組成物塗佈於基板上，使用熱板、烘箱等加熱裝置進行加熱（預烘烤）。預烘烤較佳為在 $50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內進行 30 秒鐘～30 分鐘。預烘烤後的膜厚較佳為 $0.1\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ 。

【0085】 預烘烤後，使用步進機（stepper）、鏡面投影遮罩對準儀（Mirror Projection Mask Aligner，MPA）、平行光遮罩對準儀（Parallel Light Mask Aligner，PLA）等紫外可見曝光機，介隔所需的遮罩以 $10\ \text{J}/\text{m}^2 \sim 4000\ \text{J}/\text{m}^2$ 左右（波長 365 nm 曝光量換算）進行圖案曝光。

【0086】 曝光後，藉由顯影將曝光部溶解去除，獲得正型圖案。圖案的解析度較佳為 $8\ \mu\text{m}$ 以下。顯影方法較佳為利用噴淋

(shower)、浸漬、浸置等方法於顯影液中浸漬 5 秒鐘～10 分鐘。顯影液可使用公知的鹼顯影液，例如可列舉：鹼金屬的氫氧化物、碳酸鹽、磷酸鹽、矽酸鹽、硼酸鹽等無機鹼，2-二乙基胺基乙醇、單乙醇胺、二乙醇胺等胺類，氫氧化四甲基銨 (Tetramethylammonium hydroxide, TMAH)、膽鹼等四級銨鹽的水溶液等。亦可使用該等的兩種以上。另外，顯影後較佳為以水進行淋洗，視需要亦可利用熱板、烘箱等加熱裝置於 $50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內進行脫水乾燥烘烤。

【0087】 其後，較佳為使用 PLA 等紫外可見曝光機對整個面以 $100 \text{ J/m}^2 \sim 20,000 \text{ J/m}^2$ 左右（波長 365 nm 曝光量換算）進行曝光（漂白曝光 (bleaching exposure)）。藉由進行漂白曝光，可將顯影膜中殘存的未反應的萘醌二疊氮化合物光分解，進一步提高所得的硬化膜的透明性。

【0088】 對經漂白曝光的膜視需要利用熱板、烘箱等加熱裝置於 $50^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內進行 30 秒鐘～30 分鐘加熱（軟烘烤）後，利用熱板、烘箱等加熱裝置於 $150^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內加熱 30 秒鐘～2 小時左右，即進行固化，藉此獲得硬化膜。

【0089】 就圖案形成的生產性的觀點而言，本發明的正型感光性樹脂組成物較佳為曝光時的感度為 1500 J/m^2 以下，更佳為 1000 J/m^2 以下。此種高感度例如可藉由含有以下聚矽氧烷的正型感光性樹脂組成物而容易地獲得，所述聚矽氧烷使用具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷。

【0090】 曝光時的感度可藉由以下方法求出。使用旋塗機將正型感光性樹脂組成物以任意的轉速旋塗於矽晶圓上，使用熱板於 120℃ 下進行 3 分鐘預烘烤，製作膜厚為 1 μm 的預烘烤膜。使用 PLA（佳能（Canon）（股）製造的 PLA-501F），藉由超高壓水銀燈並介隔感度測定用的具有 1 μm ~10 μm 的線與間隙（line and space）圖案的灰階遮罩（gray-scale mask）對預烘烤膜進行曝光後，使用自動顯影裝置（瀧澤產業（股）製造的 AD-2000）並利用 2.38 重量%TMAH 水溶液進行 60 秒鐘噴淋顯影，繼而以水淋洗 30 秒鐘。求出於所形成的圖案中以 1 比 1 的寬度解析 10 μm 的線與間隙圖案的曝光量作為感度。

【0091】 另外，本發明的正型感光性樹脂組成物為了形成微細孔圖案，較佳為固化後的解析度為 10 μm 以下，更佳為 5 μm 以下。此種解析度例如可藉由含有以下聚矽氧烷的正型感光性樹脂組成物而容易地獲得，所述聚矽氧烷使用具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷。

【0092】 固化後的解析度可藉由以下方法來求出。與求出所述曝光時的感度的方法同樣地，求出以 1 比 1 的寬度解析 10 μm 的線與間隙圖案的曝光量作為感度。其後，使用熱板於 220℃ 下進行 5 分鐘固化而製作硬化膜，求出感度下的最小圖案尺寸作為固化後解析度。

【0093】 使本發明的正型感光性樹脂組成物硬化而成的硬化膜較佳為波長 400 nm 下的每 1 μm 膜厚的光透射率為 90%以上，進

而佳為 92%以上。此種高透射率例如可藉由使用透明性高的聚矽氧烷作為樹脂成分的正型感光性樹脂組成物而容易地獲得。

【0094】 硬化膜的波長 400 nm 下的每 1 μm 膜厚的透射率可藉由以下方法來求出。使用旋塗機將正型感光性樹脂組成物以任意的轉速旋塗於丹帕斯 (Tempax) 玻璃板上，使用熱板於 100°C 下進行 3 分鐘預烘烤。其後，作為漂白曝光，使用 PLA 對膜整個面使超高壓水銀燈以 5000 J/m² (波長 365nm 曝光量換算) 進行曝光，使用熱板於大氣中於 220°C 下熱硬化 5 分鐘而製作膜厚為 1 μm 的硬化膜。使用島津製作所 (股) 製造的 MultiSpec-1500 來測定所得硬化膜的紫外可見吸收光譜，求出波長 400 nm 下的透射率。作為其他方法，可藉由大塚電子 (股) 製造的分光橢圓儀 FE5000 來測定對象硬化膜的各波長下的消光係數、膜厚，藉由下述式而求出所述透射率。

$$\text{透射率} = \exp(-4\pi kt/\lambda)$$

其中，k 表示消光係數，t 表示膜厚， λ 表示測定膜厚。

【0095】 本發明的正型感光性樹脂組成物及硬化膜可較佳地用於固體攝像元件、光學濾光片、顯示器等光學元件。更具體可列舉：固體攝像元件等中形成的聚光用微透鏡、白色 (透明) 彩色濾光片或光波導、作為光學濾光片而設置的抗反射膜、顯示器用薄膜電晶體 (Thin Film Transistor, TFT) 基板的平坦化材料、液

晶顯示器等的彩色濾光片及其保護膜、移相器 (Phase Shifter) 等。該等中，因可兼具高透明性與高折射率，故可尤佳地用作形成於固體攝像元件上的聚光用微透鏡、白色 (透明) 彩色濾光片或將聚光用微透鏡與光感測器部相連的光波導。另外，亦可用作半導體裝置的緩衝塗層、層間絕緣膜或各種保護膜。本發明的正型感光性樹脂組成物無需利用蝕刻法來進行圖案形成，故可實現作業的簡化，可避免由蝕刻化學液或電漿所致的配線部的劣化。

[實施例]

【0096】 以下，列舉實施例對本發明加以更具體說明，但本發明不限定於該些實施例。將合成例及實施例中所用的化合物中使用簡稱者示於以下。

PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯

DAA：二丙酮醇

聚矽氧烷溶液的固體成分濃度是藉由以下方法而求出。於鋁杯中秤取聚矽氧烷溶液 1.5 g，使用熱板於 250℃ 下加熱 30 分鐘而使液體成分蒸發。對加熱後的鋁杯中殘留的固體成分進行秤量，求出聚矽氧烷溶液的固體成分濃度。

【0097】 合成例 1 含羧基的矽烷化合物 (A) 的合成

於 300 ml 的茄形燒瓶中添加對胺基苯甲酸 23.23 g、丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA) 209.05 g，於室溫下攪拌 30 分鐘而使對胺基苯甲酸溶解。於所得的溶液中添加異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷 46.53 g、二月桂酸二丁基錫 1.19 g，於 70℃ 的油浴中攪拌 1 小時。

其後放置冷卻至室溫為止，利用玻璃過濾器來濾取所析出的固體並加以乾燥，獲得含羧基的矽烷化合物（A）。產量為 46.7 g。

【0098】 合成例 2 含羧基的矽烷化合物（B）的合成

於 300 ml 的茄形燒瓶中添加對羥基苯甲酸 23.39 g、PGMEA 210.5 g，於室溫下攪拌 30 分鐘而使對羥基苯甲酸溶解。於所得的溶液中添加異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷 46.53 g、二月桂酸二丁基錫 1.19 g，於 40℃ 的油浴中攪拌 3 小時。其後放置冷卻至室溫為止，利用玻璃過濾器來濾取所析出的固體並加以乾燥，獲得含羧基的矽烷化合物（B）。產量為 42.4 g。

【0099】 合成例 3 含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液（PS-1）的合成

於 500 ml 的三口燒瓶中添加甲基三甲氧基矽烷 8.17 g (0.06 mol)、苯基三甲氧基矽烷 19.83 g (0.10 mol)、含羧基的矽烷化合物（A）15.37 g (0.04 mol)、作為 20.6 重量%的氧化鈦-氧化矽複合粒子甲醇分散液的「奧普雷克（Optolake）」TR-550（商品名，日揮觸媒化成（股）製造，數量平均粒徑為 15 nm）147.03 g（相對於有機矽烷完全縮合的情形的重量（30.29 g）100 重量份，粒子含量為 100 重量份）、DAA 112.50 g，一面於室溫下攪拌一面用 10 分鐘添加於水 11.52 g 中溶解有磷酸 0.217 g（相對於添加單體而為 0.50 重量%）的磷酸水溶液。再者，數量平均粒徑是使用動態光散射高度計 DLS-8000（大塚電子（股）製造）等藉由動態光散射法來測定。其後，將燒瓶浸漬於 40℃ 的油浴中並攪拌 60 分鐘後，用

30 分鐘將油浴升溫至 115℃ 為止。升溫開始 1 小時後溶液的內溫達到 100℃，然後加熱攪拌 2 小時（內溫為 100℃～110℃），獲得聚矽氧烷溶液（PS-1）。再者，於升溫及加熱攪拌中，以 0.05 l（升）/分鐘來流通氮氣。將反應中作為副產物的甲醇、水合計 127.21 g 餾出。所得的含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液（PS-1）的固體成分濃度為 33 重量%。

【0100】 合成例 4 含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液（PS-2）的合成

於 500 ml 的三口燒瓶中添加甲基三甲氧基矽烷 8.17 g（0.06 mol）、苯基三甲氧基矽烷 19.83 g（0.10 mol）、含羧基的矽烷化合物（B）15.41 g（0.04 mol）、作為 20.6 重量%的氧化鈦-氧化矽複合粒子甲醇分散液的「奧普雷克（Optolake）」TR-550（商品名，日揮觸媒化成（股）製造）147.23 g（相對於有機矽烷完全縮合的情形的重量（30.33 g）100 重量份，粒子含量為 100 重量份）、DAA 112.65 g，一面於室溫下攪拌一面用 10 分鐘添加於水 11.52 g 中溶解有磷酸 0.217 g（相對於添加單體而為 0.50 重量%）的磷酸水溶液。其後，與合成例 3 同樣地進行加熱攪拌而獲得聚矽氧烷溶液（PS-2）。將反應中作為副產物的甲醇、水合計 127.35 g 餾出。所得的含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液（PS-2）的固體成分濃度為 34 重量%。

【0101】 合成例 5 含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液（PS-3）的合成

於 500 ml 的三口燒瓶中添加甲基三甲氧基矽烷 8.17 g (0.06 mol)、苯基三甲氧基矽烷 19.83 g (0.10 mol)、4-三甲氧基矽烷基丁酸 8.32 g (0.04 mol)、作為 20.6 重量%的氧化鈦-氧化矽複合粒子甲醇分散液的「奧普雷克 (Optolake)」TR-550 (商品名，日揮觸媒化成(股)製造) 112.84 g (相對於有機矽烷完全縮合的情形的重量(23.25 g)100 重量份，粒子含量為 100 重量份)、DAA 86.34 g，一面於室溫下攪拌一面用 10 分鐘添加於水 11.52 g 中溶解有磷酸 0.182 g (相對於添加單體而為 0.50 重量%)的磷酸水溶液。其後，與合成例 3 同樣地進行加熱攪拌而獲得聚矽氧烷溶液(PS-3)。將反應中作為副產物的甲醇、水合計 102.78 g 餾出。所得的含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-3) 的固體成分濃度為 35 重量%。

【0102】 合成例 6 含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-4) 的合成

於 500 ml 的三口燒瓶中添加甲基三甲氧基矽烷 8.17 g (0.06 mol)、苯基三甲氧基矽烷 19.83 g (0.10 mol)、3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 10.49 g (0.04 mol)、作為 20.6 重量%的氧化鈦-氧化矽複合粒子甲醇分散液的「奧普雷克 (Optolake)」TR-550 (商品名，日揮觸媒化成(股)製造) 123.37 g (相對於有機矽烷完全縮合的情形的重量(25.42 g)100 重量份，粒子含量為 100 重量份)、DAA 94.40 g，一面於室溫下攪拌一面用 10 分鐘添加於水 11.52 g 中溶解有磷酸 0.192 g (相對於添加單體而為 0.50 重量%)的磷酸

水溶液。其後，與合成例 3 同樣地進行加熱攪拌而獲得聚矽氧烷溶液 (PS-4)。將反應中作為副產物的甲醇、水合計 110.30 g 餾出。所得的含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-4) 的固體成分濃度為 33 重量%。

【0103】 合成例 7 含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-5) 的合成

於 500 ml 的三口燒瓶中添加甲基三甲氧基矽烷 12.26 g (0.09 mol)、苯基三甲氧基矽烷 19.83 g (0.10 mol)、3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 2.62 g (0.01 mol)、作為 20.6 重量%的氧化鈦-氧化矽複合粒子甲醇分散液的「奧普雷克 (Optolake)」TR-550 (商品名，日揮觸媒化成 (股) 製造) 102.38 g (相對於有機矽烷完全縮合的情形的重量 (21.09 g) 100 重量份，粒子含量為 100 重量份)、DAA 78.34 g，一面於室溫下攪拌一面用 10 分鐘添加於水 10.98 g 中溶解有磷酸 0.174 g (相對於添加單體而為 0.50 重量%) 的磷酸水溶液。其後，與合成例 3 同樣地進行加熱攪拌而獲得聚矽氧烷溶液 (PS-5)。將反應中作為副產物的甲醇、水合計 95.30 g 餾出。所得的含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-5) 的固體成分濃度為 33 重量%。

【0104】 合成例 8 含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-6) 的合成

於 500 ml 的三口燒瓶中添加甲基三甲氧基矽烷 10.90 g (0.08 mol)、苯基三甲氧基矽烷 19.83 g (0.10 mol)、3-三甲氧基矽烷基

丙基琥珀酸 5.25 g (0.02 mol)、作為 20.6 重量%的氧化鈦-氧化矽複合粒子甲醇分散液的「奧普雷克 (Optolake)」TR-550 (商品名, 日揮觸媒化成 (股) 製造) 109.38 g (相對於有機矽烷完全縮合的情形的重量 (22.53 g) 100 重量份, 粒子含量為 100 重量份)、DAA 83.69 g, 一面於室溫下攪拌一面用 10 分鐘添加於水 11.16 g 中溶解有磷酸 0.180 g (相對於添加單體而為 0.50 重量%) 的磷酸水溶液。其後, 與合成例 3 同樣地進行加熱攪拌而獲得聚矽氧烷溶液 (PS-6)。將反應中作為副產物的甲醇、水合計 100.30 g 餾出。所得的含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-6) 的固體成分濃度為 33 重量%。

【0105】 合成例 9 含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-7) 的合成

於 500 ml 的三口燒瓶中添加甲基三甲氧基矽烷 5.45 g (0.04 mol)、苯基三甲氧基矽烷 19.83 g (0.10 mol)、3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 15.74 g (0.06 mol)、作為 20.6 重量%的氧化鈦-氧化矽複合粒子甲醇分散液的「奧普雷克 (Optolake)」TR-550 (商品名, 日揮觸媒化成 (股) 製造) 137.37 g (相對於有機矽烷完全縮合的情形的重量 (28.30 g) 100 重量份, 粒子含量為 100 重量份)、DAA 105.11 g, 一面於室溫下攪拌一面用 10 分鐘添加於水 11.88 g 中溶解有磷酸 0.205 g (相對於添加單體而為 0.50 重量%) 的磷酸水溶液。其後, 與合成例 3 同樣地進行加熱攪拌而獲得聚矽氧烷溶液 (PS-7)。將反應中作為副產物的甲醇、水合計 120.30 g 餾出。

所得的含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-7) 的固體成分濃度為 33 重量%。

【0106】 合成例 10 含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-8) 的合成

於 500 ml 的三口燒瓶中添加甲基三甲氧基矽烷 17.71 g (0.13 mol)、苯基三甲氧基矽烷 9.92 g (0.05 mol)、3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 5.25 g (0.02 mol)、作為 20.6 重量%的氧化鈦-氧化矽複合粒子甲醇分散液的「奧普雷克 (Optolake)」TR-550 (商品名, 日揮觸媒化成 (股) 製造) 94.31 g (相對於有機矽烷完全縮合的情形的重量 (19.43 g) 100 重量份, 粒子含量為 100 重量份)、DAA 72.16 g, 一面於室溫下攪拌一面用 10 分鐘添加於水 11.16 g 中溶解有磷酸 0.164 g (相對於添加單體而為 0.50 重量%) 的磷酸水溶液。其後, 與合成例 3 同樣地進行加熱攪拌而獲得聚矽氧烷溶液 (PS-8)。將反應中作為副產物的甲醇、水合計 89.53 g 餾出。所得的含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-8) 的固體成分濃度為 33 重量%。

【0107】 合成例 11 含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-9) 的合成

於 500 ml 的三口燒瓶中添加甲基三甲氧基矽烷 13.62 g (0.10 mol)、苯基三甲氧基矽烷 15.86 g (0.08 mol)、3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 5.25 g (0.02 mol)、作為 20.6 重量%的氧化鈦-氧化矽複合粒子甲醇分散液的「奧普雷克 (Optolake)」TR-550 (商品名,

日揮觸媒化成（股）製造）103.35 g（相對於有機矽烷完全縮合的情形重量（21.29 g）100 重量份，粒子含量為 100 重量份）、DAA 79.08 g，一面於室溫下攪拌一面用 10 分鐘添加於水 11.16 g 中溶解有磷酸 0.174 g（相對於添加單體而為 0.50 重量%）的磷酸水溶液。其後，與合成例 3 同樣地進行加熱攪拌而獲得聚矽氧烷溶液（PS-9）。將反應中作為副產物的甲醇、水合計 96.00 g 餾出。所得的含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液（PS-9）的固體成分濃度為 33 重量%。

【0108】 合成例 12 含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液（PS-10）的合成

於 500 ml 的三口燒瓶中添加苯基三甲氧基矽烷 27.76 g（0.14 mol）、3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 15.74 g（0.06 mol）、作為 20.6 重量%的氧化鈦-氧化矽複合粒子甲醇分散液的「奧普雷克（Optolake）」TR-550（商品名，日揮觸媒化成（股）製造）149.43 g（相對於有機矽烷完全縮合的情形重量（30.78 g）100 重量份，粒子含量為 100 重量份）、DAA 114.33 g，一面於室溫下攪拌一面用 10 分鐘添加於水 11.88 g 中溶解有磷酸 0.218 g（相對於添加單體而為 0.50 重量%）的磷酸水溶液。其後，與合成例 3 同樣地進行加熱攪拌而獲得聚矽氧烷溶液（PS-10）。將反應中作為副產物的甲醇、水合計 128.92 g 餾出。所得的含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液（PS-10）的固體成分濃度為 33 重量%。

【0109】 合成例 13 含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液

(PS-11) 的合成

於 500 ml 的三口燒瓶中添加甲基三甲氧基矽烷 21.79 g (0.16 mol)、苯基三甲氧基矽烷 39.66 g (0.20 mol)、3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 10.49 g (0.04 mol)、作為 20.6 重量%的氧化鈦-氧化矽複合粒子甲醇分散液的「奧普雷克 (Optolake)」TR-550 (商品名, 日揮觸媒化成(股)製造) 109.38 g (相對於有機矽烷完全縮合的情形的重量 (45.07 g) 100 重量份, 粒子含量為 50 重量份)、DAA 125.54 g, 一面於室溫下攪拌一面用 10 分鐘添加於水 22.32 g 中溶解有磷酸 0.360 g (相對於添加單體而為 0.50 重量%) 的磷酸水溶液。其後, 與合成例 3 同樣地進行加熱攪拌而獲得聚矽氧烷溶液 (PS-11)。將反應中作為副產物的甲醇、水合計 122.44 g 餾出。所得的含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-11) 的固體成分濃度為 34 重量%。

【0110】 合成例 14 含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-12) 的合成

於 500 ml 的三口燒瓶中添加甲基三甲氧基矽烷 10.90 g (0.08 mol)、苯基三甲氧基矽烷 19.83 g (0.10 mol)、3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 5.25 g (0.02 mol)、作為 20.6 重量%的氧化鈦-氧化矽複合粒子甲醇分散液的「奧普雷克 (Optolake)」TR-550 (商品名, 日揮觸媒化成(股)製造) 218.76 g (相對於有機矽烷完全縮合的情形的重量 (22.53 g) 100 重量份, 粒子含量為 200 重量份)、DAA 125.54 g, 一面於室溫下攪拌一面用 10 分鐘添加於水 11.16 g 中溶

解有磷酸 0.180 g (相對於添加單體而為 0.50 重量%) 的磷酸水溶液。其後，與合成例 3 同樣地進行加熱攪拌而獲得聚矽氧烷溶液 (PS-12)。將反應中作為副產物的甲醇、水合計 178.47 g 餾出。所得的含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-12) 的固體成分濃度為 33 重量%。

【0111】 合成例 15 含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-13) 的合成

於 500 ml 的三口燒瓶中添加甲基三甲氧基矽烷 5.45 g (0.04 mol)、苯基三甲氧基矽烷 9.92 g (0.05 mol)、3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 2.62 g (0.01 mol)、作為 20.6 重量%的氧化鈦-氧化矽複合粒子甲醇分散液的「奧普雷克 (Optolake)」TR-550 (商品名，日揮觸媒化成(股)製造) 218.76 g (相對於有機矽烷完全縮合的情形的重量 (22.53 g) 100 重量份，粒子含量為 100 重量份)、DAA 104.62 g，一面於室溫下攪拌一面用 10 分鐘添加於水 5.58 g 中溶解有磷酸 0.090 g (相對於添加單體而為 0.50 重量%) 的磷酸水溶液。其後，與合成例 3 同樣地進行加熱攪拌而獲得聚矽氧烷溶液 (PS-13)。將反應中作為副產物的甲醇、水合計 167.40 g 餾出。所得的含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-13) 的固體成分濃度為 33 重量%。

【0112】 合成例 16 含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-14) 的合成

於 500 ml 的三口燒瓶中添加甲基三甲氧基矽烷 10.90 g (0.08

mol)、苯基三甲氧基矽烷 15.86 g (0.08 mol)、3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 5.25 g (0.02 mol)、1-萘基三甲氧基矽烷 4.97 g (0.02 mol)、作為 20.6 重量%的氧化鈦-氧化矽複合粒子甲醇分散液的「奧普雷克 (Optolake)」TR-550 (商品名, 日揮觸媒化成(股)製造) 114.24 g (相對於有機矽烷完全縮合的情形的重量 (22.53 g) 100 重量份, 粒子含量為 400 重量份)、DAA 87.41 g, 一面於室溫下攪拌一面用 10 分鐘添加於水 11.16 g 中溶解有磷酸 0.185 g (相對於添加單體而為 0.50 重量%) 的磷酸水溶液。其後, 與合成例 3 同樣地進行加熱攪拌而獲得聚矽氧烷溶液 (PS-14)。將反應中作為副產物的甲醇、水合計 103.78 g 餾出。所得的含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-14) 的固體成分濃度為 33 重量%。

【0113】 合成例 17 含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-15) 的合成

於 500 ml 的三口燒瓶中添加甲基三甲氧基矽烷 10.90 g (0.08 mol)、苯基三甲氧基矽烷 9.92 g (0.05 mol)、3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 5.25 g (0.02 mol)、1-萘基三甲氧基矽烷 12.42 g (0.05 mol)、作為 20.6 重量%的氧化鈦-氧化矽複合粒子甲醇分散液的「奧普雷克 (Optolake)」TR-550 (商品名, 日揮觸媒化成(股)製造) 121.53 g (相對於有機矽烷完全縮合的情形的重量 (25.04 g) 100 重量份, 粒子含量為 100 重量份)、DAA 92.99 g, 一面於室溫下攪拌一面用 10 分鐘添加於水 11.16 g 中溶解有磷酸 0.192 g (相對於添加單體而為 0.50 重量%) 的磷酸水溶液。其後, 與合成例 3

同樣地進行加熱攪拌而獲得聚矽氧烷溶液 (PS-15)。將反應中作為副產物的甲醇、水合計 108.99 g 餾出。所得的含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-15) 的固體成分濃度為 33 重量%。

【0114】 合成例 18 含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-16) 的合成

於 500 ml 的三口燒瓶中添加甲基三甲氧基矽烷 10.90 g (0.08 mol)、3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 5.25 g (0.02 mol)、1-萘基三甲氧基矽烷 24.84 g (0.10 mol)、作為 20.6 重量%的氧化鈦-氧化矽複合粒子甲醇分散液的「奧普雷克 (Optolake)」TR-550 (商品名, 日揮觸媒化成 (股) 製造) 121.53 g (相對於有機矽烷完全縮合的情形的重量 (25.04 g) 100 重量份, 粒子含量為 100 重量份)、DAA 102.28 g, 一面於室溫下攪拌一面用 10 分鐘添加於水 11.16 g 中溶解有磷酸 0.205 g (相對於添加單體而為 0.50 重量%) 的磷酸水溶液。其後, 與合成例 3 同樣地進行加熱攪拌而獲得聚矽氧烷溶液 (PS-16)。將反應中作為副產物的甲醇、水合計 117.67 g 餾出。所得的含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-16) 的固體成分濃度為 33 重量%。

【0115】 合成例 19 含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-17) 的合成

於 500 ml 的三口燒瓶中添加甲基三甲氧基矽烷 5.45 g (0.04 mol)、3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 5.25 g (0.02 mol)、1-萘基三甲氧基矽烷 34.77 g (0.14 mol)、作為 20.6 重量%的氧化鈦-氧化

矽複合粒子甲醇分散液的「奧普雷克 (Optolake)」TR-550 (商品名, 日揮觸媒化成 (股) 製造) 155.45 g (相對於有機矽烷完全縮合的情形的重量 (32.02 g) 100 重量份, 粒子含量為 100 重量份)、DAA 118.94 g, 一面於室溫下攪拌一面用 10 分鐘添加於水 11.16 g 中溶解有磷酸 0.227 g (相對於添加單體而為 0.50 重量%) 的磷酸水溶液。其後, 與合成例 3 同樣地進行加熱攪拌而獲得聚矽氧烷溶液 (PS-17)。將反應中作為副產物的甲醇、水合計 133.23 g 餾出。所得的含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-17) 的固體成分濃度為 33 重量%。

【0116】 合成例 20 含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-18) 的合成

於 500 ml 的三口燒瓶中添加甲基三甲氧基矽烷 19.07 g (0.14 mol)、3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 5.25 g (0.02 mol)、1-萘基三甲氧基矽烷 9.93 g (0.04 mol)、作為 20.6 重量%的氧化鈦-氧化矽複合粒子甲醇分散液的「奧普雷克 (Optolake)」TR-550 (商品名, 日揮觸媒化成 (股) 製造) 101.01 g (相對於有機矽烷完全縮合的情形的重量 (20.81 g) 100 重量份, 粒子含量為 100 重量份)、DAA 77.29 g, 一面於室溫下攪拌一面用 10 分鐘添加於水 11.16 g 中溶解有磷酸 0.171 g (相對於添加單體而為 0.50 重量%) 的磷酸水溶液。其後, 與合成例 3 同樣地進行加熱攪拌而獲得聚矽氧烷溶液 (PS-18)。將反應中作為副產物的甲醇、水合計 94.32 g 餾出。所得的含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-18) 的固體成

分濃度爲 33 重量%。

【0117】 合成例 21 含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-19) 的合成

於 500 ml 的三口燒瓶中添加甲基三甲氧基矽烷 13.62 g (0.10 mol)、苯基三甲氧基矽烷 19.83 g (0.10 mol)、作爲 20.6 重量%的氧化鈦-氧化矽複合粒子甲醇分散液的「奧普雷克 (Optolake)」TR-550 (商品名, 日揮觸媒化成 (股) 製造) 95.39 g (相對於有機矽烷完全縮合的情形的重量 (19.65 g) 100 重量份, 粒子含量爲 100 重量份)、DAA 72.99 g, 一面於室溫下攪拌一面用 10 分鐘添加於水 10.80 g 中溶解有磷酸 0.167 g (相對於添加單體而爲 0.50 重量%) 的磷酸水溶液。其後, 與合成例 3 同樣地進行加熱攪拌而獲得聚矽氧烷溶液 (PS-19)。將反應中作爲副產物的甲醇、水合計 90.30 g 餾出。所得的含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-19) 的固體成分濃度爲 34 重量%。

【0118】 合成例 22 聚矽氧烷溶液 (PS-20) 的合成

於 500 ml 的三口燒瓶中添加甲基三甲氧基矽烷 27.24 g (0.20 mol)、苯基三甲氧基矽烷 49.58 g (0.25 mol)、3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 13.12 g (0.05 mol)、DAA 104.62 g, 一面於室溫下攪拌一面用 10 分鐘添加於水 27.90 g 中溶解有磷酸 0.450 g (相對於添加單體而爲 0.50 重量%) 的磷酸水溶液。其後, 與合成例 3 同樣地進行加熱攪拌而獲得聚矽氧烷溶液 (PS-20)。將反應中作爲副產物的甲醇、水合計 55.35 g 餾出。所得的含有含金屬化合物的

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】 正型感光性樹脂組成物、硬化膜以及光學元件

POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION,
CURED FILM, AND OPTICAL DEVICE

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種正型感光性樹脂組成物，該正型感光性樹脂組成物適於製作要求高透明性及高折射率的固體攝像元件等中形成的聚光用微透鏡、白色（透明）彩色濾光片或連接光感測器部的光波導（optical waveguide），且經紫外-可見光線曝光的部分溶解在鹼性水溶液中。

【先前技術】

【0002】 近年來，伴隨著數位照相機（digital camera）或帶有照相機的行動電話等的急速發展，要求固體攝像元件的小型化、高畫素化。固體攝像元件的小型化會導致感度降低，故於光感測器部與彩色濾光片部之間或彩色濾光片部的上部配置聚光用微透鏡，或於彩色濾光片部上形成白色（透明）彩色濾光片，或於光感測器部與彩色濾光片部之間形成光波導，由此將光有效地聚光，防止元件感度的降低。該聚光用微透鏡、白色（透明）彩色濾光片或光波導的通常的製作方法可列舉以下方法：藉由乾式蝕刻（dry etching）對由化學氣相沈積（Chemical Vapor Deposition，

CVD) 法等所形成的無機膜進行加工的方法、或塗佈樹脂並進行加工的方法。前一方法難以獲得最適於聚光用微透鏡、白色(透明)彩色濾光片或光波導的 1.65~2.00 的折射率,故目前後一方法受到關注。即,需求折射率高的樹脂組成物。

【0003】 迄今為止,例如已提出:一種感光性矽氧烷組成物,含有聚矽氧烷、醌二疊氮化合物、溶劑及熱交聯性化合物(例如參照專利文獻 1);或一種高折射率材料,其是由含有具有芳香族烴基的矽氧烷化合物的組成物所得(例如參照專利文獻 2)。然而,該些材料難以獲得具有充分高的折射率的硬化膜。

【0004】 另外已提出:一種正型感光性樹脂組成物,含有聚醯胺酸、具有酚性烴基的化合物、醌二疊氮化合物及無機粒子(例如專利文獻 3);或一種矽酮共聚物,具有含有酚單元的倍半矽氧烷(silsesquioxane)及縮合多環式烴基(例如參照專利文獻 4)。然而,因聚醯胺酸或酚性烴基著色,故有透明性降低的課題。

【0005】 關於兼具高的折射率與透明性的材料,已揭示有以下組成物:一種塗佈組成物,含有有機矽烷、矽氧烷寡聚物及金屬氧化物的微粒子及/或溶膠(例如參照專利文獻 5);或一種矽氧烷系樹脂組成物,其是將金屬氧化物粒子與烷氧基矽烷共聚合而成(例如參照專利文獻 6)。該些材料為非感光性,故於形成圖案時,通常藉由使用化學液的濕式蝕刻法或使用電漿的乾式蝕刻法來進行加工。

【0006】 另外,已提出有一種具有由正型感光性所得的高的折射

【0033】 所述通式(1)中， R^1 表示氫、碳數1~10的烷基、碳數2~10的烯基或碳數6~16的芳基。 R^2 表示氫、碳數1~6的烷基、碳數2~6的醯基或碳數6~16的芳基。 n 表示0~3的整數。設想四官能 TMOS、四官能 TEOS。於 n 為 2 以上的情形時，多個 R^1 可分別相同亦可不同。另外，於 n 為 2 以下的情形時，多個 R^2 可分別相同亦可不同。

【0034】 烷基、烯基、芳基、醯基均可經取代，取代基的具體例可列舉：羥基、烷氧基、環氧基、氧雜環丁基、氟基、胺基、巯基、異氰酸酯基、丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、羧基等。再者，所述烷基、烯基、芳基、醯基的碳數中不包括取代基所含的碳數。烷基及其取代體的具體例可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、正己基、正癸基、三氟甲基、3,3,3-三氟丙基、3-縮水甘油氧基丙基、2-(3,4-環氧環己基)乙基、[(3-乙基-3-氧雜環丁基)甲氧基]丙基、3-胺基丙基、3-巯基丙基、3-異氰酸酯丙基等。烯基及其取代體的具體例可列舉乙烯基等。芳基及其取代體的具體例可列舉：苯基、甲苯基、對羥基苯基、作為縮合多環式芳香族烴基的萘基、菲基、蒽基、芘基、茚基、茕基等。醯基及其取代體的具體例可列舉乙醯基等。

【0035】 就進一步提高與後述(b)萘醌二疊氮化合物的相容性的觀點而言，較佳為通式(1)所表示的有機矽烷的 R^1 含有碳數6~16的芳基。

【0036】 進而，聚矽氧烷中鍵結於作為芳基的 R^1 的 Si 原子含量較佳為來源於有機矽烷的 Si 原子總含量中的 30 mol%（莫耳百分比）以上，更佳為 40 mol%以上。藉由含有 30 mol%以上，可抑制硬化膜製作時的塗佈、乾燥、熱硬化步驟等中的聚矽氧烷與（b）萘醌二疊氮化合物的相互分離，容易地形成均勻的硬化膜。

【0037】 另外，就進一步提高硬化膜的折射率或感度、解析度的觀點而言，更佳為碳數 6~16 的芳基的一部分或全部為縮合多環式芳香族烴基。即，更佳為通式（1）所表示的有機矽烷的 R^1 含有縮合多環式芳香族烴基。藉由含有具有高的 π 電子密度的縮合多環式芳香族烴基，可對硬化膜賦予高的折射率。另外，藉由與萘醌二疊氮的相互作用，於顯影時表現出抑制未曝光部的溶解的效果，故曝光部/未曝光部的對比度變大。藉此可進一步提高感度，進而可抑制由微小的溶解殘餘所致的解析度降低。縮合多環式芳香族烴基可列舉萘基、蒽基、菲基、蒾基、芘基、茚基、芘基等。

【0038】 聚矽氧烷中，關於所述通式（1）所表示的有機矽烷中 R^1 含有縮合多環式芳香族烴基的有機矽烷之含有比，以相對於來源於有機矽烷的聚矽氧烷總體的 Si 原子莫耳數之 Si 原子莫耳比計，較佳為 10 mol%以上。藉由含有 10 mol%以上，可進一步提高正型感光性樹脂組成物的感度、解析度，可進一步提高硬化膜的折射率。另一方面，就抑制顯影時的微小的溶解殘餘，進一步提高正型感光性樹脂組成物的解析度的觀點而言，較佳為 60 mol%以下，更佳為 50 mol%以下。

為第 103122672 號中文說明書無劃線修正頁

修正日期:103 年 9 月 16 日

化合物的含量並無特別限制，相對於（a）聚矽氧烷與含金屬化合物的粒子的合計 100 重量份或相對於（a'）含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷 100 重量份，較佳為 1 重量份以上，更佳為 3 重量份以上。另外，就抑制與聚矽氧烷的相容性降低、或熱硬化時的分解所致的著色，進一步提高正型感光性樹脂組成物或硬化膜的透明性的觀點而言，較佳為 30 重量份以下，更佳為 20 重量份以下。

【0076】 本發明的正型感光性樹脂組成物含有（c）溶劑。溶劑並無特別限制，較佳為具有醇性羥基的化合物。若使用具有醇性羥基的溶劑，則可提高聚矽氧烷與（b）萘醌二疊氮化合物的溶解性，進一步提高由正型感光性樹脂組成物所得的塗佈膜的透明性。

【0077】 具有醇性羥基的溶劑並無特別限制，較佳為大氣壓下的沸點為 110℃～250℃的化合物。若沸點為 110℃以上，則塗佈膜形成時的乾燥可適度地進行，可容易地獲得表面外觀良好的塗佈膜。另一方面，若沸點為 250℃以下，則容易去除溶劑。

【0078】 具有醇性羥基的溶劑的具體例可列舉：丙酮醇（acetol，沸點：147℃）、3-羥基-3-甲基-2-丁酮（沸點：140℃）、4-羥基-3-甲基-2-丁酮（沸點：73℃）、5-羥基-2-戊酮（沸點：144℃）、4-羥基-4-甲基-2-戊酮（二丙酮醇）（沸點：166℃）、乳酸乙酯（沸點：151℃）、乳酸丁酯（沸點：186℃）、丙二醇單甲醚（沸點：118℃）、丙二醇單乙醚（沸點：132℃）、丙二醇單正丙醚（沸點：約 150℃）、丙二醇單正丁醚（沸點：170℃）、二乙二醇單甲醚（沸

點：194℃）、二乙二醇單乙醚（沸點：202℃）、二丙二醇單甲醚（沸點：約 190℃）、3-甲氧基-1-丁醇（沸點：161℃）、3-甲基-3-甲氧基-1-丁醇（沸點：174℃）等。亦可含有該些溶劑的兩種以上。

【0079】 另外，亦可與所述溶劑一起或代替所述溶劑而含有其他溶劑。其他溶劑可列舉：乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、3-甲氧基-1-丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基-1-丁基乙酸酯、乙醯乙酸乙酯等酯類；甲基異丁基酮、二異丙基酮、二異丁基酮、乙醯丙酮等酮類；二乙醚、二異丙醚、二正丁醚、二苯醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇二甲醚等醚類； γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯、碳酸伸丙酯、N-甲基吡咯啉酮、環戊酮、環己酮、環庚酮等。

【0080】 本發明的正型感光性樹脂組成物中的（c）溶劑的含量並無特別限制，相對於（a）聚矽氧烷與含金屬化合物的粒子的合計 100 重量份、或相對於（a'）含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷 100 重量份，較佳為 100 重量份～2,000 重量份的範圍。

【0081】 爲了提高塗佈時的流動性，本發明的正型感光性樹脂組成物亦可含有各種氟系界面活性劑、矽酮系界面活性劑等各種界面活性劑。界面活性劑的種類並無特別限制，例如可使用：「美佳法（Megafac）（註冊商標）」F142D、「美佳法（Megafac）」F172、「美佳法（Megafac）」F173、「美佳法（Megafac）」F183、「美佳法（Megafac）」F445、「美佳法（Megafac）」F470、「美佳法（Megafac）」F475、「美佳法（Megafac）」F477（以上為大日本油墨化學工業（股）

粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-20) 的固體成分濃度為 34 重量%。

【0119】 合成例 23 聚矽氧烷溶液 (PS-21) 的合成

於 500 ml 的三口燒瓶中添加甲基三甲氧基矽烷 27.24 g (0.20 mol)、苯基三甲氧基矽烷 49.58 g (0.25 mol)、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷 12.32 g (0.05 mol)、DAA 101.47 g，一面於室溫下攪拌一面用 10 分鐘添加於水 27.00 g 中溶解有磷酸 0.446 g (相對於添加單體而為 0.50 重量%) 的磷酸水溶液。其後，與合成例 3 同樣地進行加熱攪拌而獲得聚矽氧烷溶液 (PS-21)。將反應中作為副產物的甲醇、水合計 55.35 g 餾出。所得的含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-21) 的固體成分濃度為 33 重量%。

【0120】 將合成例 3～合成例 23 的組成匯總示於表 1、表 2 中。

【0121】 [表 1]

[表 1]

	金屬化合物粒子含量 (相對於聚矽氧烷 100 重量份的 固體成分重量份)	聚矽氧烷成分中的有機矽烷化合物構成比		
		具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷 (莫耳比)	其他 (莫耳比)	
合成例 3	含金屬化合物粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-1)	TR-550 (100 重量份)	含羧基的矽烷化合物 (A) (20)	甲基三甲氧基矽烷 (30) 苯基三甲氧基矽烷 (50)
合成例 4	含金屬化合物粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-2)	TR-550 (100 重量份)	含羧基的矽烷化合物 (B) (20)	甲基三甲氧基矽烷 (30) 苯基三甲氧基矽烷 (50)
合成例 5	含金屬化合物粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-3)	TR-550 (100 重量份)	4-三甲氧基矽烷基丁酸 (20)	甲基三甲氧基矽烷 (30) 苯基三甲氧基矽烷 (50)
合成例 6	含金屬化合物粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-4)	TR-550 (100 重量份)	3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 (20)	甲基三甲氧基矽烷 (30) 苯基三甲氧基矽烷 (50)
合成例 7	含金屬化合物粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-5)	TR-550 (100 重量份)	3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 (5)	甲基三甲氧基矽烷 (45) 苯基三甲氧基矽烷 (50)
合成例 8	含金屬化合物粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-6)	TR-550 (100 重量份)	3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 (10)	甲基三甲氧基矽烷 (40) 苯基三甲氧基矽烷 (50)
合成例 9	含金屬化合物粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-7)	TR-550 (100 重量份)	3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 (30)	甲基三甲氧基矽烷 (20) 苯基三甲氧基矽烷 (50)
合成例 10	含金屬化合物粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-8)	TR-550 (100 重量份)	3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 (10)	甲基三甲氧基矽烷 (65) 苯基三甲氧基矽烷 (25)
合成例 11	含金屬化合物粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-9)	TR-550 (100 重量份)	3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 (10)	甲基三甲氧基矽烷 (50) 苯基三甲氧基矽烷 (40)
合成例 12	含金屬化合物粒子的聚矽氧烷溶液	TR-550	3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸	- 苯基三甲氧基矽烷

爲第 103122672 號中文說明書無劃線修正頁
修正日期:103 年 9 月 16 日

	(PS-10)	(100 重量份)	(30)	(40)	(70)	
合成例 13	含金屬化合物粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-11)	TR-550 (50 重量份)	3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 (10)	甲基三甲氧基矽烷 (40)	苯基三甲氧基矽烷 (50)	

【0122】 [表 2]

[表 2]

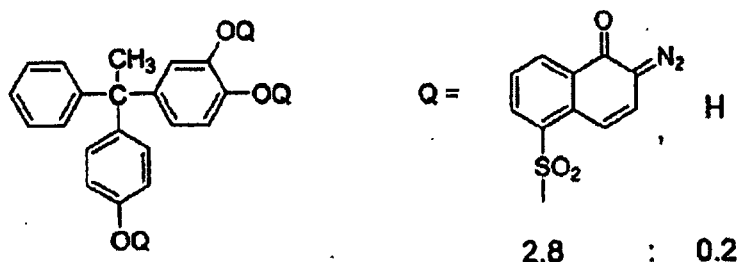
		金屬化合物粒子含量 (相對於聚矽氧烷 100 重量份 的固體成分重量份)	聚矽氧烷成分中的有機矽烷化合物構成比		
			具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機 矽烷 (莫耳比)	其他 (莫耳比)	
合成例 14	含金屬化合物粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-12)	TR-550 (200 重量份)	3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 (10)	甲基三甲氧基矽烷 (40)	苯基三甲氧基矽烷 (50)
合成例 15	含金屬化合物粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-13)	TR-550 (400 重量份)	3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 (10)	甲基三甲氧基矽烷 (40)	苯基三甲氧基矽烷 (50)
合成例 16	含金屬化合物粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-14)	TR-550 (100 重量份)	3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 (10)	甲基三甲氧基矽烷 (40)	1-萘基三甲氧基矽烷 (10)
合成例 17	含金屬化合物粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-15)	TR-550 (100 重量份)	3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 (10)	甲基三甲氧基矽烷 (40)	1-萘基三甲氧基矽烷 (25)
合成例 18	含金屬化合物粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-16)	TR-550 (100 重量份)	3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 (10)	甲基三甲氧基矽烷 (40)	1-萘基三甲氧基矽烷 (50)
合成例 19	含金屬化合物粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-17)	TR-550 (100 重量份)	3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 (10)	甲基三甲氧基矽烷 (20)	1-萘基三甲氧基矽烷 (70)
合成例 20	含金屬化合物粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-18)	TR-550 (100 重量份)	3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 (10)	甲基三甲氧基矽烷 (70)	1-萘基三甲氧基矽烷 (20)
合成例 21	含金屬化合物粒子的聚矽氧烷溶液 (PS-19)	TR-550 (100 重量份)		甲基三甲氧基矽烷 (50)	苯基三甲氧基矽烷 (50)
合成例 22	聚矽氧烷溶液 (PS-20)		3-三甲氧基矽烷基丙基琥珀酸 (10)	甲基三甲氧基矽烷 (40)	苯基三甲氧基矽烷 (50)

爲第 103122672 號中文說明書無劃線修正頁
修正日期:103 年 9 月 16 日

合成例 23	聚矽氧烷溶液 (PS-21)	-	-	甲基三甲氧基矽烷 (40)	苯基三甲氧基矽烷 (50)	2-(3,4-環氧環己基) 乙基三甲氧基矽烷 (10)
-----------	-------------------	---	---	------------------	------------------	-----------------------------------

【0123】 合成例 24 萘醌二疊氮化合物 (QD-1) 的合成

乾燥氮氣流下，使 Ph-cc-AP-MF (商品名，本州化學工業(股)製造) 15.32 g (0.05 mol) 及 5-萘醌二疊氮磺醯氯 37.62 g (0.14 mol) 溶解於 1,4-二噁烷 450 g 中，調整為室溫。於其中以體系內不成為 35℃ 以上的方式滴加已與 1,4-二噁烷 50 g 混合的三乙胺 15.58 g (0.154 mol)。滴加後於 30℃ 下攪拌 2 小時。將三乙基胺鹽過濾，將濾液投入至水中。其後，藉由過濾來收集所析出的沈澱。利用真空乾燥機使該沈澱乾燥，獲得下述結構的萘醌二疊氮化合物 (QD-1)。

【0124】**【0125】 合成例 25 萘醌二疊氮化合物 (QD-2) 的合成**

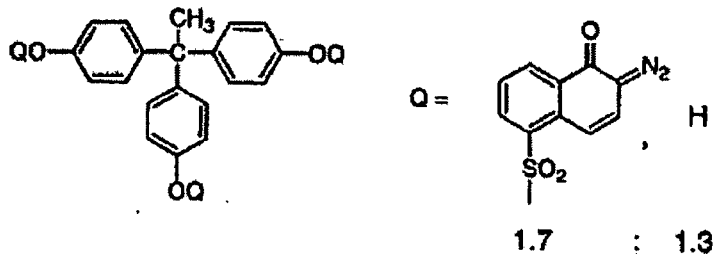
乾燥氮氣流下，使 TrisP-HAP (商品名，本州化學工業(股)製造) 15.32 g (0.05 mol) 及 5-萘醌二疊氮磺醯氯 22.84 g (0.085 mol) 溶解於 1,4-二噁烷 450 g 中，調整為室溫。於其中以體系內不成為 35℃ 以上的方式滴加已與 1,4-二噁烷 50 g 混合的三乙胺 9.46 g (0.0935 mol)。滴加後於 30℃ 下攪拌 2 小時。將三乙基胺鹽過濾，將濾液投入至水中。其後，藉由過濾來收集所析出的沈

為第 103122672 號中文說明書無劃線修正頁

修正日期:103 年 9 月 16 日

澱。利用真空乾燥機使該沈澱乾燥，獲得下述結構的萘醌二疊氮化合物（QD-2）。

【0126】



【0127】 各實施例、比較例中的組成物的感光特性及硬化膜特性的評價是藉由以下方法來進行。再者，下述（1）～（5）、（7）的評價中使用矽晶圓基板，（6）的評價中使用丹帕斯（Tempax）玻璃基板。

【0128】 （1）膜厚測定

使用 Lambda Ace STM-602（商品名，大日本網屏（Dainippon Screen）製造），以 1.70 的折射率來測定預烘烤膜及硬化膜的厚度。

【0129】 （2）殘膜率的算出

殘膜率是依照以下的式子算出。

$$\text{殘膜率}(\%) = \text{顯影後的未曝光部膜厚} \div \text{預烘烤膜的膜厚} \times 100。$$

【0130】 （3）感光感度的算出

顯影後，將以 1 比 1 的寬度形成 10 μm 的線與間隙圖案的曝

光量（以下將其稱為最適曝光量）作為感光感度，對剛製備出組成物後所製作的硬化膜（6 吋矽晶圓上）及將組成物於室溫下保管 1 個月後所製作的硬化膜（6 吋矽晶圓上）分別進行測定。

【0131】 （4）解析度的算出

將最適曝光量下的顯影後的最小圖案尺寸作為顯影後解析度、固化後的最小圖案尺寸作為固化後解析度，對剛製備出組成物後所製作的硬化膜（6 吋矽晶圓上）及將組成物於室溫下保管 1 個月後所製作的硬化膜（6 吋矽晶圓上）分別進行測定。

【0132】 （5）折射率的算出

使用大塚電子（股）製造的分光橢圓儀 FE5000，對在 6 吋矽晶圓上製作的硬化膜測定 22℃ 下的 550 nm 的折射率及膜厚。

【0133】 （6）光透射率的測定

使用 MultiSpec-1500（商品名，島津製作所（股）製造），首先僅測定丹帕斯（Tempax）玻璃基板，將其紫外可見吸收光譜作為參照物。繼而，於丹帕斯（Tempax）玻璃基板上以膜厚成為約 1 μm 的方式形成組成物的硬化膜（未進行圖案曝光），利用單光束（single beam）對該樣品進行測定，求出藉由朗伯（Lambert）法則將波長 400 nm 下的光透射率換算成每 1 μm 膜厚所得者，將所得者與參照物的差異作為硬化膜的光透射率。

【0134】 （7）耐溶劑性評價

關於在 6 吋矽晶圓上製作的硬化膜，於 PGMEA 溶劑中於 25℃ 下浸漬 2 分鐘，於其前後的殘膜率為 99% 以上時判定為良好。再

者，殘膜率是依照以下的式子算出。

殘膜率（%）=PGMEA 溶劑浸漬後膜厚÷PGMEA 溶劑浸漬前膜厚×100。

【0135】 實施例 1

將合成例 3 中所得的聚矽氧烷溶液（PS-1）69.49 g、合成例 24 中所得的萘醌二疊氮化合物（QD-1）2.06 g、DFX-18（氟系界面活性劑，尼奧斯（Neos）（股）製造）100 ppm、DAA 13.44 g 及 PGMEA 14.70 g 於黃色燈下混合、攪拌而製成均勻溶液後，利用 0.20 μm 的過濾器進行過濾而製備組成物 1。

【0136】 於剛製備出組成物 1 後使用旋塗機（三笠（Mikasa）（股）製造的 1H-360S）旋塗於 6 吋矽晶圓上後，使用熱板（大日本網屏製造（股）製造的 SCW-636）於 100℃ 下加熱 3 分鐘，製作膜厚為 1.0 μm 的預烘烤膜。使用 PLA（佳能（Canon）（股）製造的 PLA-501F），藉由超高壓水銀燈並介隔感度測定用的灰階遮罩來對預烘烤膜進行圖案曝光後，使用自動顯影裝置（瀧澤產業（股）製造的 AD-2000）並利用 2.38 重量%TMAH 水溶液進行 90 秒鐘噴淋顯影，繼而以水進行 30 秒鐘淋洗。其後，作為漂白曝光，使用 PLA（佳能（Canon）（股）製造 PLA-501F）對膜整個面使超高壓水銀燈以 5000 J/m²（波長 365 nm 曝光量換算）進行曝光。其後，使用熱板於 220℃ 下固化 5 分鐘而製作硬化膜（6 吋矽晶圓上）。

【0137】 另外，使用將組成物 1 於室溫下保管 1 個月後所得的組成物，除此以外，與上文所述同樣地製作硬化膜（6 吋矽晶圓上）。

【0138】 另外，代替將組成物 1 旋塗於 6 吋矽晶圓上而將組成物 1 旋塗於丹帕斯（Tempax）玻璃基板上，除此以外，與上文所述同樣地製作硬化膜（丹帕斯（Tempax）玻璃基板上）。

【0139】 將組成物的組成示於表 3 中，將感光特性及硬化膜特性的評價結果示於表 5 中。

實施例 2～實施例 25、比較例 1～比較例 3

與組成物 1 同樣地製備表 3、表 4 所示的組成的組成物 2～組成物 28。使用所得的各組成物，與實施例 1 同樣地製作硬化膜。將評價結果示於表 5、表 6 中。

【0140】 [表 3]

[表 3]

		含金屬化合物粒子的聚矽 氧烷溶液添加量	萘醌二疊氮化合物添加量 (相對於含有金屬化合物粒子的聚矽氧烷 100 重量份的固體成分重量份)	其他添加劑	溶劑添加量
實施例 1	組成物 1	PS-1 : 69.49 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g
實施例 2	組成物 2	PS-2 : 69.49 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g
實施例 3	組成物 3	PS-3 : 69.49 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g
實施例 4	組成物 4	PS-4 : 69.49 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g
實施例 5	組成物 5	PS-5 : 69.49 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g
實施例 6	組成物 6	PS-6 : 69.49 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g
實施例 7	組成物 7	PS-7 : 69.49 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g
實施例 8	組成物 8	PS-8 : 69.49 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g
實施例 9	組成物 9	PS-9 : 69.49 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g
實施例 10	組成物 10	PS-10 : 69.49 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g

為第 103122672 號中文說明書無劃線修正頁

修正日期:103 年 9 月 16 日

實施例 11	組成物 11	PS-11 : 69.49 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g
實施例 12	組成物 12	PS-12 : 69.49 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g
實施例 13	組成物 13	PS-13 : 69.49 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g
實施例 14	組成物 14	PS-14 : 69.49 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g

【0141】 [表 4]

[表 4]

	含金屬化合物粒子的聚矽 氧烷溶液添加量	萘醌二疊氮化合物添加量 (相對於含金屬化合物粒子的聚矽氧烷 100 重量份的固體成分重量份)	其他添加劑	溶劑添加量
實施例 15	組成份 15 PS-15 : 69.49 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g
實施例 16	組成份 16 PS-16 : 69.49 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g
實施例 17	組成份 17 PS-17 : 69.49 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g
實施例 18	組成份 18 PS-18 : 69.49 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g
實施例 19	組成份 19 PS-6 : 72.84 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 0.96 g (4 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 11.28 g PGMEA : 14.72 g
實施例 20	組成份 20 PS-6 : 65.87 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 3.26 g (15 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 15.79 g PGMEA : 14.68 g
實施例 21	組成份 21 PS-6 : 60.60 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 5.00 g (25 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 19.20 g PGMEA : 14.65 g
實施例 22	組成份 22 PS-6 : 69.49 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 0.92 g (4 重量份) 萘醌二疊氮化合物 (QD-2) : 1.15 g (5 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g
實施例 23	組成份 23 PS-16 : 69.49 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-1) : 0.92 g (4 重量份) 萘醌二疊氮化合物 (QD-2) : 1.15 g (5 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g
實施例 24	組成份 24 PS-6 : 69.49 g	萘醌二疊氮化合物 (QD-2) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g



實施例 25	組成物 25	PS-16 : 69.49 g	蔡醯二疊氮化合物 (QD-2) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g
比較例 1	組成物 26	PS-19 : 69.49 g	蔡醯二疊氮化合物 (QD-1) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g
比較例 2	組成物 27	PS-20 : 69.49 g	蔡醯二疊氮化合物 (QD-1) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g
比較例 3	組成物 28	PS-21 : 69.49 g	蔡醯二疊氮化合物 (QD-1) : 2.06 g (9 重量份)	DFX-18 : 30 ppm	DAA : 13.44 g PGMEA : 14.70 g

【0142】 [表 5]

[表 5]

	組成物	感光特性						硬化膜特性				
		預烘烤膜的膜厚 (μm)	殘膜率 (%)	剛製備出組成物後		製備出組成物後保管1個月		硬化膜的膜厚 (μm)	固化後解析度 (μm)	折射率 (550 nm)	光透射率 (%) [1 μm 換算]	耐溶劑性
				感光感度 (J/m^2)	顯影後解析度 (μm)	感光感度 (J/m^2)	顯影後解析度 (μm)					
實施例 1	組成物 1	1.0	97	900	3	900	3	0.96	3	1.75	96	良好
實施例 2	組成物 2	1.0	97	900	3	900	3	0.96	3	1.75	96	良好
實施例 3	組成物 3	1.0	98	850	3	850	3	0.97	3	1.75	96	良好
實施例 4	組成物 4	1.0	98	800	3	800	3	0.97	3	1.75	96	良好
實施例 5	組成物 5	1.0	99	900	3	900	3	0.98	3	1.75	96	良好
實施例 6	組成物 6	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.75	96	良好
實施例 7	組成物 7	1.0	98	600	3	600	3	0.97	3	1.75	95	良好
實施例 8	組成物 8	1.0	98	750	2	750	2	0.97	2	1.73	96	良好
實施例 9	組成物 9	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.75	96	良好
實施例 10	組成物 10	1.0	98	500	5	500	5	0.97	5	1.76	95	良好
實施例 11	組成物 11	1.0	98	650	3	650	3	0.97	3	1.70	95	良好
實施例 12	組成物 12	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.86	96	良好
實施例 13	組成物 13	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.95	95	良好
實施例 14	組成物 14	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.76	96	良好

【0143】 [表 6]

[表 6]

		感光特性						硬化膜特性				
		組成物	預烘烤膜的膜厚 (μm)	殘膜率 (%)	剛製備出組成物後		製備出組成物後保管 1 個月		硬化膜的膜厚 (μm)	固化後解析度 (μm)	折射率 (550 nm)	光透射率 (%) [1 μm 換算]
感光感度 (J/m^2)	顯影後解析度 (μm)				感光感度 (J/m^2)	顯影後解析度 (μm)						
實施例 15	組成物 15	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.77	96	良好
實施例 16	組成物 16	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.79	96	良好
實施例 17	組成物 17	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.81	96	良好
實施例 18	組成物 18	1.0	98	650	3	650	3	0.97	3	1.76	96	良好
實施例 19	組成物 19	1.0	96	950	3	950	3	0.96	3	1.76	96	良好
實施例 20	組成物 20	1.0	98	600	3	600	3	0.96	3	1.75	96	良好
實施例 21	組成物 21	1.0	98	500	3	500	3	0.96	3	1.74	96	良好
實施例 22	組成物 22	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.76	97	良好
實施例 23	組成物 23	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.79	97	良好
實施例 24	組成物 24	1.0	98	800	3	800	3	0.97	3	1.76	97	良好
實施例 25	組成物 25	1.0	98	850	3	850	3	0.97	3	1.79	97	良好
比較例 1	組成物 26	1	95	2000	10	>4000	>50	0.855	10	1.75	97	不良
比較例 2	組成物 27	1	96	800	5	>3000	>50	0.864	5	1.53	97	良好
比較例 3	組成物 28	1	92	700	4	>3000	>50	0.874	4	1.53	97	良好

為第 103122672 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期:103 年 9 月 16 日

【符號說明】

【0144】

無。

發明摘要

※ 申請案號：103122672

※ 申請日：103/07/01

※IPC 分類：

C08L 83/04 (2006.01)
C08K 3/10 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08K 5/28 (2006.01)
G03F 7/008 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)
G02B 1/00 (2006.01)

【發明名稱】正型感光性樹脂組成物、硬化膜以及光學元件

POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION,
CURED FILM, AND OPTICAL DEVICE

【中文】

本發明的正型感光性樹脂組成物的特徵在於含有：(a) 藉由將特定的有機矽烷與具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷水解並進行局部縮合而合成的聚矽氧烷；(d) 選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及鋇化合物中的一種以上的金屬化合物的粒子，或選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及鋇化合物中的一種以上的金屬化合物與矽化合物的複合粒子；(b) 萘醌二疊氮化合物；以及 (c) 溶劑。

【英文】

The positive photosensitive resin composition of the invention is characterized by including: (a) polysiloxane synthesized by hydrolyzing particular organosilane and organosilane having a carboxyl group and/or a dicarboxylic acid anhydride structure, and conducting partial condensation; (d) particles of a metal compound selected from at least one of an aluminum compound, a tin compound, a titanium compound, and a zirconium compound, or composite

particles of a metal compound and a silicon compound, in which the metal compound is selected from at least one of an aluminum compound, a tin compound, a titanium compound, and a zirconium compound;(b) a naphthoquinone diazide compound; and (c) a solvent.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

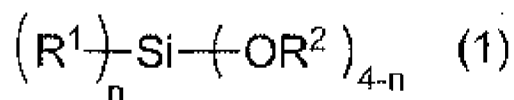
無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍

1. 一種正型感光性樹脂組成物，其特徵在於含有：(a) 聚矽氧烷，其是藉由將下述通式(1)所表示的有機矽烷與具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷水解並進行局部縮合而合成；(d) 選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及銻化合物中的一種以上的金屬化合物的粒子，或選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及銻化合物中的一種以上的金屬化合物與矽化合物的複合粒子；(b) 蔡醌二疊氮化合物；以及(c) 溶劑；

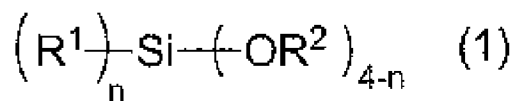


(所述通式(1)中， R^1 表示氫、碳數1~10的烷基、碳數2~10的烯基或碳數6~16的芳基； R^2 表示氫、碳數1~6的烷基、碳數2~6的醯基或碳數6~16的芳基； n 表示0~3的整數；於 n 為2以上的情形時，多個 R^1 可分別相同亦可不同；另外，於 n 為2以下的情形時，多個 R^2 可分別相同亦可不同)，

其中相對於所述通式(1)所表示的有機矽烷與具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷的合計量 100 重量份，所述選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及銻化合物中的一種以上的金屬化合物的粒子或選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及銻化合物中的一種以上的金屬化合物與矽化合物的複合粒子為 10 重量份以上、

500 重量份以下。

2. 一種正型感光性樹脂組成物，其特徵在於含有：(a') 含有含金屬化合物的粒子的聚矽氧烷，其是藉由在選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及銻化合物中的一種以上的金屬化合物的粒子的存在下，或選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及銻化合物中的一種以上的金屬化合物與矽化合物的複合粒子的存在下，將下述通式(1)所表示的有機矽烷與具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷水解並進行局部縮合而合成；(b) 萘醌二疊氮化合物；以及(c) 溶劑；



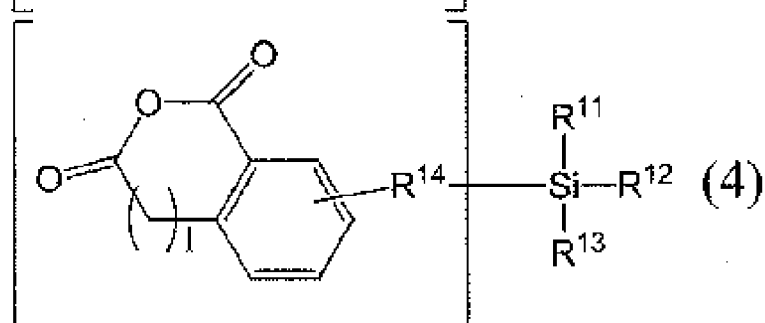
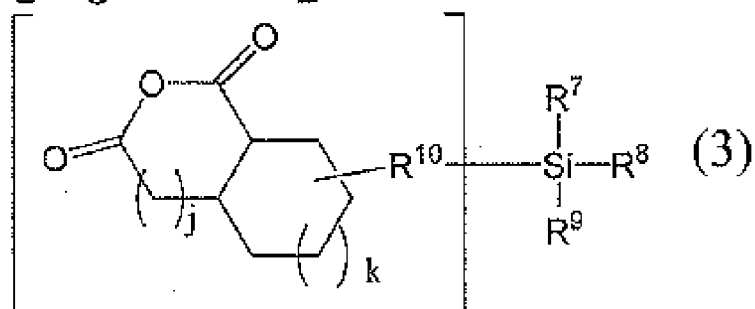
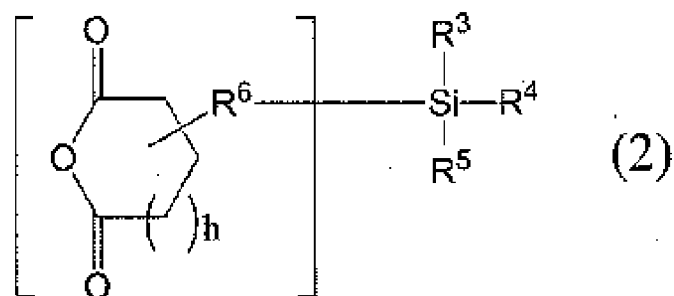
(所述通式(1)中， R^1 表示氫、碳數1~10的烷基、碳數2~10的烯基或碳數6~16的芳基； R^2 表示氫、碳數1~6的烷基、碳數2~6的醯基或碳數6~16的芳基； n 表示0~3的整數；於 n 為2以上的情形時，多個 R^1 可分別相同亦可不同；另外，於 n 為2以下的情形時，多個 R^2 可分別相同亦可不同)，

其中相對於所述通式(1)所表示的有機矽烷與具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷的合計量 100 重量份，所述選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及銻化合物中的一種以上的金屬化合物的粒子或選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及銻化合物中的

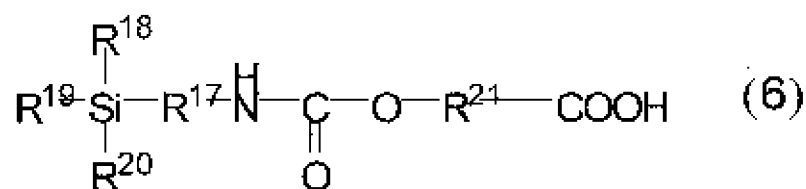
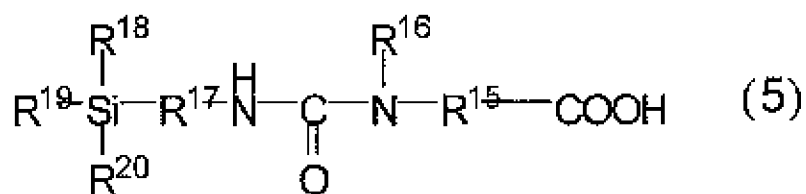
一種以上的金屬化合物與矽化合物的複合粒子為 10 重量份以上、500 重量份以下。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的正型感光性樹脂組成物，其中所述通式 (1) 所表示的有機矽烷的 R^1 含有縮合多環式芳香族烴基。

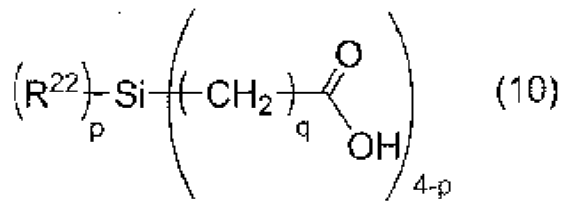
4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的正型感光性樹脂組成物，其中所述具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷為下述通式 (5)、通式 (6) 及通式 (10) 的任一個所表示的具有羧基的有機矽烷化合物或下述通式 (2) ~ 通式 (4) 的任一個所表示的二羧酸酐；



(所述通式(2)~通式(4)中， $R^3 \sim R^5$ 、 $R^7 \sim R^9$ 及 $R^{11} \sim R^{13}$ 表示碳數1~6的烷基、碳數1~6的烷氧基、苯基、苯氧基或碳數2~6的烷基羰氧基； R^6 、 R^{10} 及 R^{14} 表示單鍵或者碳數1~10的鏈狀脂肪族烴基、碳數3~16的環狀脂肪族烴基、碳數2~6的烷基羰氧基、羰基、醚基、酯基、醯胺基、碳數6~16的芳香族基、或具有該些基團的任一個的二價基；該些基團的氫原子可經碳數1~10的烷基、碳數2~10的烯基、碳數6~16的芳基、碳數2~6的烷基羰氧基、烴基、胺基、羧基或硫醇基所取代； h 、 j 、 k 及 l 表示0~3的整數)，



所述通式(5)、通式(6)中， R^{15} 、 R^{17} 及 R^{21} 表示碳數1~20的二價有機基； R^{16} 表示氫原子或碳數1~3的烷基； $R^{18} \sim R^{20}$ 可分別相同亦可不同，且 $R^{18} \sim R^{20}$ 表示碳數1~6的烷基、碳數1~6的烷氧基、苯基、苯氧基、碳數2~6的烷基羰氧基或該等的取代體，其中 $R^{18} \sim R^{20}$ 中至少一個為烷氧基、苯氧基或乙醯氧基，



所述通式（10）中， R^{22} 表示碳數 1～6 的烷基、碳數 1～6 的烷氧基、苯基、苯氧基、碳數 2～6 的烷基羰氧基或該等的取代體，其中，多個 R^{22} 可相同亦可不同，至少一個為烷氧基、苯氧基或乙醯氧基； p 表示 1～3 的整數； q 表示 2～20 的整數。

5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的正型感光性樹脂組成物，其中關於所述具有羧基及/或二羧酸酐結構的有機矽烷的含有比，以相對於來源於有機矽烷的聚矽氧烷總體的 Si 原子莫耳數之 Si 原子莫耳比計，所述含有比為 5 mol% 以上、30 mol% 以下。

6. 如申請專利範圍第 3 項所述的正型感光性樹脂組成物，其中所述通式（1）所表示的有機矽烷中，以相對於來源於有機矽烷的聚矽氧烷總體的 Si 原子莫耳數之 Si 原子莫耳比計， R^1 含有縮合多環式芳香族烴基的有機矽烷為 10 mol% 以上。

7. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的正型感光性樹脂組成物，其中所述選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及鉬化合物中的一種以上的金屬化合物的粒子或選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及鉬化合物中的一種以上的金屬化合物與矽化合物的複合粒子的數量平均粒徑為 1 nm～200 nm。

8. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的正型感光性樹脂組成物，其中所述選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及鉬化合物

中的一種以上的金屬化合物的粒子或選自鋁化合物、錫化合物、鈦化合物及銻化合物中的一種以上的金屬化合物與矽化合物的複合粒子為鈦化合物的粒子、銻化合物的粒子，或者鈦化合物或銻化合物與矽化合物的複合粒子。

9. 一種硬化膜，其是使如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述的正型感光性樹脂組成物硬化而成。

10. 一種光學元件，具備如申請專利範圍第 9 項所述的硬化膜。

particles of a metal compound and a silicon compound, in which the metal compound is selected from at least one of an aluminum compound, a tin compound, a titanium compound, and a zirconium compound;(b) a naphthoquinone diazide compound; and (c) a solvent.

【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。