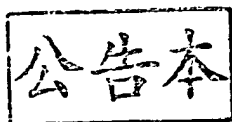


(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

760444



發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95109885

※申請日期：95 年 03 月 22 日

※IPC 分類：

G03F 7/004, 7/021, 7/022
7/023

一、發明名稱：

(中) 感光性樹脂組成物
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 信越化學工業股份有限公司
(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川千尋

(英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO

地 址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號

(英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 中西鐵雄
(英) NAKANISHI, TETSUO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 菅生道博
(英) SUGO, MICHIMIRO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 山本昭
(英) YAMAMOTO, AKIRA

國 籍：(中) 日本

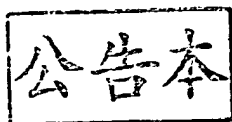
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

760444



發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95109885

※申請日期：95 年 03 月 22 日

※IPC 分類：

G03F 7/004, 7/021, 7/022
7/023

一、發明名稱：

(中) 感光性樹脂組成物
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 信越化學工業股份有限公司

(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川千尋

(英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO

地 址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號

(英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 中西鐵雄

(英) NAKANISHI, TETSUO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 菅生道博

(英) SUGO, MICHIMIRO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 山本昭

(英) YAMAMOTO, AKIRA

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2005/03/23 ; 2005-083940 ☒有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關適用於感光性樹脂組成物用矯正劑之含有（聚）甘油改性聚矽氧之感光性樹脂組成物，更詳細者係有關可適用於光阻、蝕刻光阻、顏料分散光阻之含有感光性樹脂組成物用矯正劑，被廣泛利用於電子產業、印刷產業等各種領域之感光性樹脂組成物。

【先前技術】

先前技術於電子產業、印刷產業、塗料、油墨產業、金屬加工產業等各種領域中，大幅使用樹脂成份、光啓發劑、增感劑、交聯劑等所成之感光性樹脂組成物。其具體用途之主體有金屬之部份蝕刻用光阻、LSI等精密電子回路製作用光阻、印刷用樹脂版之製作用材料、網版印刷用油墨、濾色片製造用著色光阻等。近來伴隨精密電子回路之微細化、高密度化等，針對感光性樹脂組成物，積極開發更高感度、高解像度為目的之製品。

該感光性樹脂組成物中，於顯像處理時除去曝光部，取得正模型之正型與顯像處理時去除未曝光部，取得負模型之負型兩種。通常，相較於正型，其負型之感度、與基板之密合性、耐藥性均較良好，而，相較於負型，其正型之解像度、乾蝕刻耐性較為良好。

通常，光阻圖案之製作係由基板之表面處理、光阻之塗佈、預烘焙、曝光、顯像、後段烘培，基底基板之蝕刻

(2)

、及光阻之剝離（洗淨）步驟所成，而，依各步驟之條件，其光阻之解像性、殘膜特性、尺寸控制性、密合性等均有極大變化。

做為光阻之塗佈方法者如：旋轉塗佈、噴嘴塗層、滾輥塗層、浸漬塗層等方法，而，由其塗佈膜厚之均勻性、安定性面視之，目前最理想者為旋轉塗佈法。

光阻之塗佈膜厚依其光阻溶液中之溶劑種類、溶劑含量、光阻固形份之種類與含量，該固形份之黏著等而有極大變動。光阻之塗佈膜厚變動直接影響製品之尺寸。又，光阻塗佈膜表面之均勻性受其光阻溶液之表面張力、黏度、溶劑之揮發性等而影響。

最近，被研討使光阻之塗佈膜厚更受高度控制，改善塗佈膜厚之均勻性，使光阻塗佈步驟環境改觀，同時對於高沸點溶劑之使用、矯正劑（平滑劑）之添加進行討論。塗佈光阻時，其矯正劑主要使用非離子性界面活性劑、或聚醚改性聚矽氧、氟聚醚共同改性聚矽氧等聚矽氧系界面活性劑。

以相關技術文獻為例，如：專利文獻 1 中揭示有含烷氧基金屬、脂肪酸酯系、醯胺系等非離子性界面活性劑之光阻圖型平滑化材料。

又，專利文獻 2 中揭示含有選自具有聚矽氧系界面活性劑、氟系界面活性劑及氟原子之聚矽氧系界面活性劑之界面活性劑的感光性樹脂組成物。

〔專利文獻 1〕特開 2004-87900 號公報

(3)

〔專利文獻2〕特開2004-4531號公報

【發明內容】

惟，既存之非離子性界面活性劑、聚醚改性聚矽氧與感光性樹脂組成物用之溶劑之互溶性不足，且，用於感光性樹脂組成物為矯正劑時，亦無法發揮充份降低表面張力能、表面平滑能。

因此，以氟聚醚共同改性聚矽氧取代此做為感光性樹脂組成物用矯正劑使用之，惟，此出現氟取代烷基之安全性問題，因此，被要求另尋替代品。

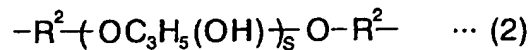
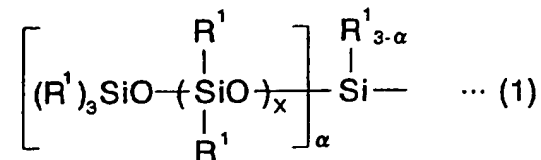
本發明之課題係提供一種與感光性樹脂組成物用溶劑之互溶性良好，表面張力降低能力、表面平滑能力高、且安定性高之含有感光性樹脂組成物用矯正劑之感光性樹脂組成物，亦即，易擴散於基材上之展延性佳，可均勻塗佈呈無塗佈斑點產生之均勻且安全性高的感光性樹脂組成物。

本發明者為解決上述課題，進行精密研討後結果發現，將（聚）甘油結構導入聚矽氧主鏈，使此做為感光性樹脂組成用矯正劑使用後，可解決上述課題，基於此發現，重覆進行各種討論，進而完成本發明。

亦即，本發明為含有下式（1）所示之有機聚矽氧烷殘基之構成單位A、與下式（2）所示之（聚）甘油衍生物殘基之構成單位B呈A-B-A鍵結所成之0.01～20重量%（聚）甘油改性聚矽氧之感光性樹脂組成物者。

(4)

[其中，式 (1) 中， R^1 代表互為獨立之被鹵素所取代亦可之碳數 1~10 之烷基、環烷基、芳基或芳烷基、 x 為 0~100 之整數、 α 為 1 或 2。又，式 (2) 之 R^2 代表互為獨立之碳數 2~11 之伸烷基、 s 為 1~11 之整數。]



本發明感光性樹脂組成物係與感光性樹脂組成物用溶劑之互溶性良好、具高度界面活性作用、表面平滑作用之所定結構之 (聚) 甘油改性聚矽氧之含有感光性樹脂組成物用矯正劑，易擴散於基材上之展延性良好，可均勻呈不產生塗佈斑點之均勻塗層，且安全性高之極具效益性者。

【實施方式】

[發明實施之最佳形態]

本發明感光性樹脂組成物之特徵係含有感光性樹脂組成物用矯正劑之該構成單位 A 與構成單位 B 呈 A-B-A 鍵結所成之 (聚) 甘油改性聚矽氧 (以下稱 ABA 型 (聚) 甘油改性聚矽氧。)。ABA 型 (聚) 甘油改性聚矽氧之構成單位 A 為該式 (1) 所示之有機聚矽氧烷殘基。

該式 (1) 中， R^1 代表互為獨立之被鹵素取代亦可之碳數 1~10 之烷基、環烷基、芳基、或芳烷基。此等例如：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、

(5)

壬基、癸基等烷基；環戊基、環己基等環烷基；苯基、甲苯基等之芳基；苄基、苄乙基、等之芳烷基；三氟丙基、壬氟辛基等之以鹵素取代該烴基之部分氫之基、之例、較佳者為甲基、乙基、丙基及丁基。

該式(1)中， x 為 $0 \sim 100$ 之整數、較佳者為 $0 \sim 20$ 之整數、更佳者為 $0 \sim 10$ 之整數。 α 為 1 或 2。

此構成單位 A 之有機聚矽氧烷殘基其有關 ABA 型(聚)甘油改性聚矽氧之製法如後述，如可由具有氫矽基(Si-H)基之 α -有機氫化聚矽氧烷誘導於單末端。

ABA 型(聚)甘油改性聚矽氧之構成單位 B 為該式(2)所示之(聚)甘油衍生物殘基。

該式(2)中， R^2 係互為獨立之碳數 $2 \sim 11$ 之伸烷基，如：乙烯、三甲撐基、四甲撐基、五甲撐基、六甲撐基、庚甲撐基、辛甲撐基、等直鏈伸烷基；丙烯基、乙基乙烯基、2-甲基三甲撐基、2-甲基四甲撐基等支鏈伸烷基之例，由其做為感光性樹脂組成物用矯正劑之效果、製造容易性等面觀之，又以碳數 $2 \sim 5$ 之直鏈伸烷基較佳、更佳者為 3、亦即、三甲撐基。

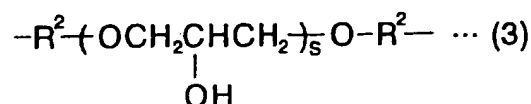
又， s 為 $1 \sim 11$ 之整數、較佳者為 $1 \sim 8$ 之整數、更佳者為 $2 \sim 4$ 之整數。

該式(2)之(聚)甘油衍生物殘基之骨架結構其所有甘油可以末端 OH 基所聚合之直鏈狀者，亦可以鍵結於甘油二級碳之 OH 基所聚合之支鏈狀者。

惟，考量做為感光性樹脂組成物用矯正劑之效果、製

(6)

造容易性等面觀之，構成單位 B 特別以下式 (3) 所示直鏈狀之 (聚) 聚甘油衍生物殘基為較佳者。另外，式 (3) 中， R^2 為三甲撐基、 s 為 1~8 之整數。



該式 (1) 中之 x 與式 (2) 及 (3) 中之 s 組合並未特別限定，可任意組合，一般，做為感光性樹脂組成物用矯正劑者， α 為 1 時， x 為 0~10 之整數， s 為 3 或 4 之組合、 α 為 2 時、 x 為 0~5 之整數、 s 為 3 或 4 之組合為特別理想者。

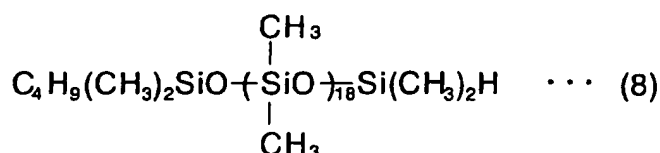
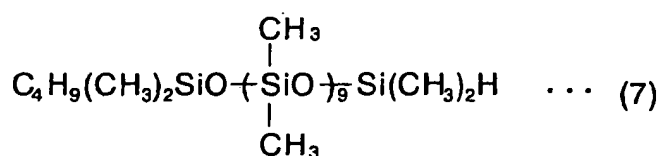
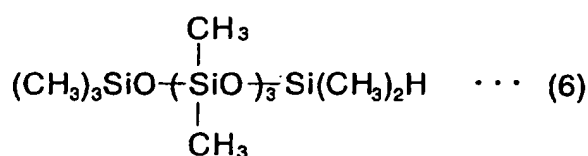
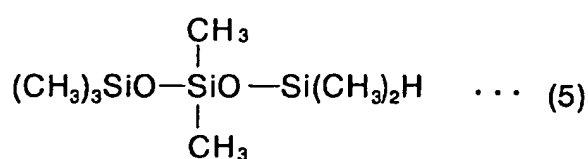
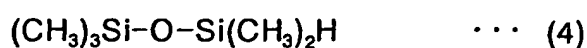
構成單位 B 之 (聚) 甘油衍生物殘基係如後述可由 1 分子中具有 2 個烯基 (碳數 2~11)、特別是烯丙基之 (聚) 甘油衍生物進行誘導。

ABA 型 (聚) 甘油改性聚矽氧係可使單末端具有氫矽基之 α -有機氫化聚矽氧烷與 1 分子中具有 2 個烯基 (碳數 2~11) 之 (聚) 甘油衍生物藉由該 α -有機氫化聚矽氧烷之氫矽基與該 (聚) 甘油衍生物之烯基之莫耳比 (SiH 基 / 烯基) 為 0.5 以上、未達 1.5、較佳者為 0.8 以上、未達 1.2 進行加成反應後合成之。

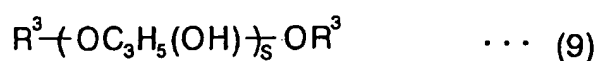
做為單末端具有氫矽基之 α -有機氫化聚矽氧烷者如：上述之 H 鍵結於有機聚矽氧烷殘基之構成單位 A，以 AH 所示之化合物例。如：下式 (4) ~ (8) 所示依序可使用： MM^H 、 MD_1M^H 、 MD_3M^H 、 $M^{C^4H^9}D_9M^H$ 、 $M^{C^4H^9}D_{18}M^H$ 。惟，本明細書中 $(H_3C)_3SiO_{1/2}$ 基記為 M、 $(H_3C)_2SiO$ 基

(7)

記爲 D、M 及 D 中之甲基其一爲氫之單位分別記爲 MH 及 DH。又，M 及 D 中之甲基一被取代基 R 取代之單位分別記爲 MR 及 DR。



另外，做爲 1 分子中具有 2 個烯基之（聚）甘油衍生物例者如，上述之構成單位 B 中，以乙烯基、烯丙基、異丙烯基、2-甲基烯丙基、3-丁烯基等碳數 2~11 之烯基取代 R^2 之伸烷基，亦即，可使用下式（9）所示者。另外，式（9）中， R^3 互爲獨立之碳數 2~11 之烯基、s 爲 1~11 之整數。

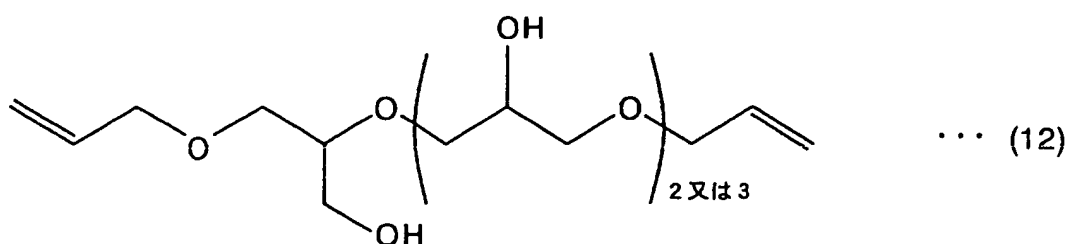
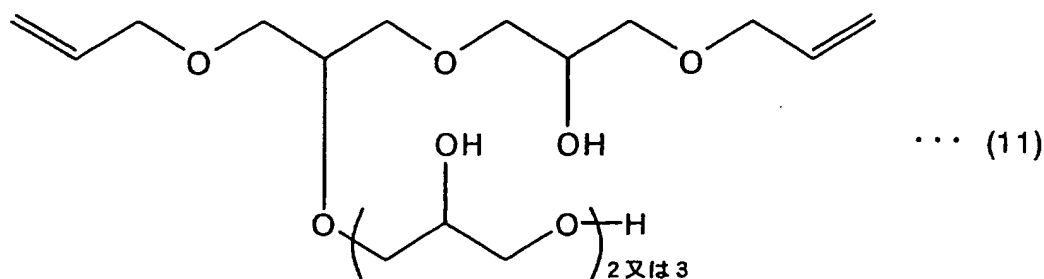
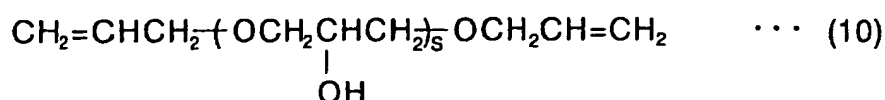


由可提高與構成單位 A 之反應性，且控制副產物之生成面觀之，此烯基之雙鍵於末端爲較佳者，特別是烯丙

(8)

基為最佳。

具體而言，做為 1 分子中具有 2 個烯基之（聚）甘油衍生物者可使用下式（10）（s 為 1~11 之整數）所示之（聚）甘油衍生物、及下式（11）及下式（12）所示之具有甘油骨架及三甘油骨架者。



1 分子中具有 2 個烯基之（聚）甘油衍生物如：氫氧化鉀、氫氧化鈉等之鹼觸媒之存在下，甘油或二甘油、三甘油等聚甘油與烯丙基縮水甘油醚等反應，反應後中和鹼之後，餾去低沸份取得。此時反應溫度控制於 60~120℃ 者宜。

為使 α -有機氫化聚矽氧烷之氫矽基與（聚）甘油衍生物之 2 個烯基易於反應， α -有機氫化聚矽氧烷與（聚）甘油衍生物之加成反應於鉑系觸媒或鎳系觸媒之存在下進行者宜。理想之觸媒例如：氯化鉑酸、醇改性氯化鉑酸、氯化鉑酸-乙烯矽氧烷錯化合物等例。觸媒之使用量以

(9)

有效觸媒之最小量者宜，一般以鉑或銨量為 50ppm 以下者宜，特別以 20ppm 以下為最佳。

該加成反應，於必要時亦可於有機溶劑中進行。做為有機溶劑者如：甲醇、乙醇、2-丙醇、丁醇等脂肪族醇、甲苯、二甲苯等芳香族烴基、n-戊烷、n-己烷、環己烷等脂肪族或脂環式烯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等鹵化烴等例。

該加成反應中亦可添加生育酚、2,6-二-第三-丁基-p-甲酚（BHT）等抗氧化劑。又，為控制氫矽基與 OH 基間之副反應，使用乙酸鈉、乙酸鉀等 pH 調整劑者宜。更於該加成反應後，藉由公知之方法去除弱鹽酸之烯丙醚基、或進氫化反應之烷基化亦可。

該加成反應之反應條件並未特別限定，一般，於迴流下反應 1～10 小時者宜。又，反應溫度以 50～120℃ 為宜。該加成反應之反應率可藉由該反應系之氫氣產生量、紅外線吸收光譜輕易確定之。如上述進行加成反應，只要達到目的之加成反應率，必要時依常法餾去反應溶媒，取得目的之 ABA 型（聚）甘油改性聚矽氧。

本發明感光性樹脂組成物除感光性樹脂組成物用矯正劑之該 ABA 型（聚）甘油改性聚矽氧與樹脂成份、光啓發劑、增感劑、交聯劑等之外，必要時，亦含染料、顏料、界面活性劑、安定劑等各種添加物。

該樹脂成份並未特別限定，通常可由漆用酚醛樹脂、聚醯亞胺聚矽氧樹脂、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚

(10)

烯烴碼、聚乙烯苯酚、聚乙烯乙酸酯等、先行技術公知者適當選取使用之。

做為該光啓發劑、增感劑者，並未特別限定，通常可由蒽醌系化合物、二苯甲酮、苯乙酮系化合物、苯偶因系化合物、噻噸酮系化合物、香豆素系化合物、苯甲酸酯類等、先行技術公知者適當選取使用之。

作為上述交聯劑雖無特別限定，但可適當地選自蜜胺系化合物、尿素化合物等過去公知者。

使用本發明感光性樹脂組成物時，將該組成物溶於有機溶劑後使用之。做為該有機溶劑者只要對於該組成物具充份溶解度，具良好塗膜性之溶媒即可，未特別限定，均可使用。如：甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯等溶纖劑系溶媒、丙二醇單甲醚、丙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇二甲醚、丙二醇單乙醚乙酸酯等丙二醇系溶媒、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯等酯系溶媒、己醇、二丙酮醇等醇系溶媒、環己酮、甲基戊酮等酮系溶媒、甲基苯醚、二乙二醇二甲醚性溶媒或此等混合溶媒等例。

該有機溶劑之使用量對於本發明感光性樹脂組成物中固形成份（漆用酚醛樹脂率）總量以重量比計為1～20倍，特別為1～15倍之範圍最佳。

ABA型（聚）甘油改性聚矽氧之含量對於本發明感光性樹脂組成物以0.01～20重量%者宜。當ABA型（聚

(11)

）甘油改性聚矽氧含量未達 0.01 重量 % 時，則 ABA 型（聚）甘油改性聚矽氧之界面張力降低效果將不足。反之，超出 20 重量 % 則 ABA 型（聚）甘油改性聚矽氧將無法充份溶解。

該 ABA 型（聚）甘油改性聚矽氧亦可適用於感光性樹脂組成物用矯正劑任意之正型及負型之感光性樹脂組成物。

使用本發明感光性樹脂組成物形成光阻圖型時，可採用公知之微影技術進行之。其 1 例係首先以旋轉塗層等方法將溶於有機溶劑之本發明感光性樹脂組成物塗佈於聚矽氧晶圓或藉由濺射、鍍敷後形成金屬膜之聚矽氧晶圓等基板上，於 $80 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 、 $50 \sim 600$ 秒之條件下進行預烘焙，形成厚度 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、較佳者為 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、更佳者為 $10 \sim 25 \mu\text{m}$ 之光阻膜。

接著，於該光阻膜上覆蓋為形成目的圖型之光罩，使 i 線、g 線等波長 500nm 以下之高能量線或電子線進行曝光量 $1 \sim 5,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、較佳為 $100 \sim 2,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之照射。之後於必要時，於熱板上以 $60 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、 $1 \sim 10$ 分鐘、較佳者 $80 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、 $1 \sim 5$ 分鐘，對於光阻膜進行後曝光烘烤（PEB）亦可。

再使用 0.1 ~ 5 重量 %、較佳者為 2 ~ 3 重量 % 四甲銨氫氧化物（TMAH）等鹼水溶液之顯像液，以 0.5 ~ 20 分鐘，較佳者為 1 ~ 10 分鐘，依浸漬法（dip 法）、（puddle 法）、噴塗法（spray 法）等常法顯像後，於基板

(12)

上形成目的之光阻圖型。另外，顯像後亦可再進行 50～100℃、10～600 秒之後烘焙。

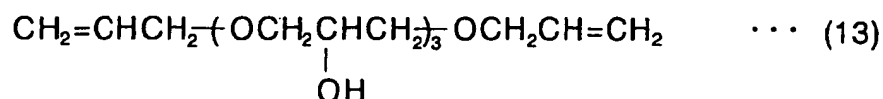
再使形成光阻圖型之基板添加氧電漿等之拋光後，去除光阻圖型上微小之光阻殘渣，同時使光阻表面進行親水化處理，再進行電解或無電解鍍敷後，可於基板上取得金屬圖型。另外，鍍敷種類如：Au、Cu、Fe、Ni 等例，又，其膜厚以 1～40 μm、特別以 5～20 μm 為最佳。

〔實施例〕

以下以實施例為例，進行本發明詳細之說明，惟本發明未受限於此。

〔1 分子中具有 2 個烯丙基之聚甘油衍生物的調製〕

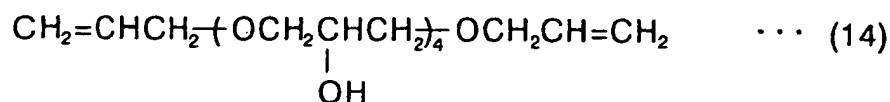
藉由上述方法，調製 1 分子中具有 2 個烯丙基之聚甘油衍生物（以下稱二烯丙基化聚甘油）。亦即，氫氧化鉀觸媒之存在下，使單甘油 1ml 與烯丙基縮水甘油醚 2ml 於 60～120℃ 下反應，再中和該觸媒，餾去低沸份後，調製下式（13）所示之 1 分子中具有 2 個烯丙基之三甘油二烯丙醚。



所得三甘油二烯丙醚為黏度 330 mm²/s、羥基價 523 KOHmg/g、不飽和度 6.13 meq/g 之淡黃色液狀物。該羥基價及不飽和度幾乎如理論值（分別為 525、6.24）。

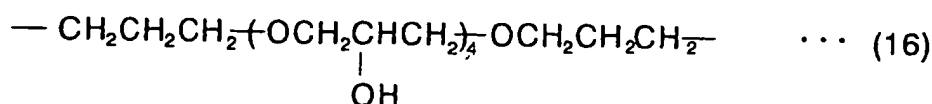
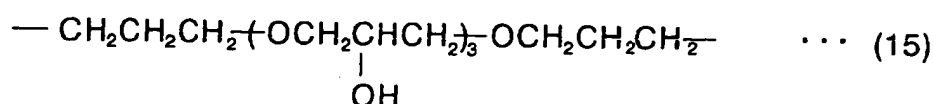
(13)

又，以二甘油取代單甘油之外，與上述相同，調製下式（14）所示 1 分子中具 2 個烯丙基之四甘油二烯丙醚。所得四甘油二烯丙醚為黏度 $1.397\text{mm}^2/\text{s}$ 、羥基價 533KOHmg/g 、不飽和度 5.05meq/g 之淡黃色液狀物。



[ABA 型聚甘油改性聚矽氧之調製]

利用所調製之二烯丙基化聚甘油，調製如表 1 所示之 No.1~11 之 ABA 型聚甘油改性聚矽氧。該調製係於備有攪拌機、溫度計及迴流管之反應器中置入 α -有機氫化聚矽氧之氫矽基與二烯丙基化聚甘油衍生物之烯丙基莫耳比（SiH 基／烯丙基）為 1.0 量之二烯丙基化聚甘油與溶劑（異丙醇）與有效量之觸媒（氯化鉑酸），再滴下表 1 所示各 α -有機氫化聚矽氧，同時進行加成反應後，使反應液於減壓下 100°C 進行蒸餾，餾去溶劑。另外，於調製之 ABA 型聚甘油改性聚矽氧 No.1~11 中，分別之構成單位 A 係由表 1 所示之各 α -有機氫化聚矽氧失去 1 氫原子產生 1 價之基、構成單位 B 其 No.1~7 為下式（15）所示之基、No.8~11 為下式（16）所示之基。



其中具體說明有關 ABA 型聚甘油改性聚矽氧 No.3 之

(14)

調製，置入三甘油二烯丙醚 100g 與異丙醇 300g 及氯化鉑酸 0.5 重量%之異丙醇溶液 0.05g，進行攪拌，同時於 60℃ 滴入有機氫化聚矽氧 ($\text{MD}_3\text{M}^{\text{H}}$) 210g，進行反應後，加熱熟化 3 小時，使反應混合物於減壓下 100℃ 進行蒸餾，藉由餾去異丙醇後，調製 ABA 型聚甘油改性聚矽氧 No.3。同樣的，調製不同於矽氧烷聚合度及甘油聚合度之其他 No. 之 ABA 型聚甘油改性聚矽氧。

針對所得 ABA 型聚甘油改性聚矽氧 No.3，以重氫仿做為溶劑，以 ^{29}Si -NMR 進行分析後，於 7.52ppm 與 7.11ppm 以 1 對 1 之比藉由 Me_3SiO -基與 $-\text{CH}_2\text{Me}_2\text{SiO}$ -基觀測記號，確定矽氧烷結構由表 1 所示之 α -有機氫化聚矽氧 ($\text{MD}_3\text{M}^{\text{H}}$) 失去 1 氫原子產生 1 價基。

又，以 ^1H -NMR 進行分析後，由對於 $-\text{CH}_2\text{Me}_2\text{SiO}$ -基之 0.5ppm 記號積分值 2H 其 Me_3SiO -基及 $-\text{Me}_2\text{SiO}$ -基之 0.1ppm 記號積分值為 33H，確定對於烯丙基 1 莫耳為鍵結 $\text{MD}_3\text{M}^{\text{H}}$ 1 莫耳。

又，由對於 $-\text{CH}_2\text{Me}_2\text{SiO}$ -基之 0.5ppm 記號之積分值 2H 其含羟基之氫的聚甘油鏈之記號 (m、3.3~3.9ppm) 積分值為 11H，確定對於聚甘油鏈為鍵結 2 莫耳矽氧烷。

針對 No.3 以外之 No. 之 ABA 型聚甘油改性聚矽氧相同之分析結果，矽氧烷結構係由表 1 所示各 α -有機氫化聚矽氧失去 1 氫原子產生 1 價基、被確定各 α -有機氫化聚矽氧對於烯丙基 1 莫耳為鍵結 1 莫耳，另外，對於聚甘油鏈為鍵結 2 莫耳聚氧烷。

(15)

更由 KBr 板法之 IR 測定結果，於 $3,400\text{cm}^{-1}$ 附近之 OH 伸縮振動強烈吸收所見，確定所調製 ABA 型聚甘油改性聚矽氧 No.3 為具有聚甘油基之化合物（圖 1）。對於 No.3 以外之 No.之 ABA 型聚甘油改性聚矽氧亦確定同樣具有聚甘油基之化合物。

[ABA 型聚甘油改性聚矽氧 No.1 ~ 11]

測定所調製 11 種 ABA 型聚甘油改性聚矽氧特性之結果示於表 1。

另外，動黏度係藉由佳能芬斯克黏度計、比重藉由浮出計測法，折射率藉由 Abbe 折射計分別測定之。

[表 1]

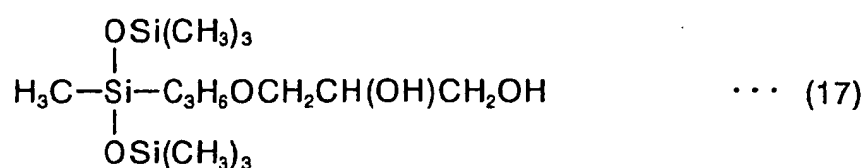
ABA 型聚甘油 改性聚矽氧 No.	有機氫化 聚矽氧烷	二烯丙基 化聚甘油	甘油含量 (重量%)	動黏度 (25°C , $\text{mm}^2/\text{秒}$)	比重 (25°C)	折射率 (25°C)
1	MM^{H}	↑	52	487	1.0040	1.4513
2	$\text{MD}_1\text{M}^{\text{H}}$	↑	42	310	0.9960	1.4378
3	$\text{MD}_3\text{M}^{\text{H}}$	↑	33	160	0.9850	1.4193
4	$\text{MD}_9\text{M}^{\text{H}}$	↑	17	142	0.9772	1.4195
5	$\text{M}^{\text{n-Bu}}\text{D}_{18}\text{M}^{\text{H}}$	↑	10	83	0.9732	1.4120
6	$\text{M}^{\text{n-Bu}}\text{D}_{40}\text{M}^{\text{H}}$	↑	5	211	0.9750	1.4098
7	$\text{M}^{\text{n-Bu}}\text{D}_{60}\text{M}^{\text{H}}$	↑	3	279	0.9750	1.4072
8	MM^{H}	四甘油 二烯丙醚	57	1710	1.0310	1.4564
9	$\text{MD}_3\text{M}^{\text{H}}$	↑	38	829	1.0090	1.4362
10	$\text{MD}_9\text{M}^{\text{H}}$	↑	20	456	0.9865	1.4223
11	$\text{M}^{\text{n-Bu}}\text{D}_{18}\text{M}^{\text{H}}$	↑	12	149	0.9780	1.4131

(16)

〔表面張力降低能及互溶性之確定〕

爲檢測所得 ABA 型聚甘油改性聚矽氧之表面張力降低能，於做爲光阻用溶劑使用之 Solfain-MP (3-甲氧基丙酸甲酯、商品名、昭和電工公司製) 使添加表 2 所示量 (0.1 重量%、1 重量%、10 重量%) 之該 ABA 型聚甘油改性聚矽氧 No.1、No.4、No.8、No.10 時之 25℃ 時之表面張力，以威廉密式之表面張力計進行測定 (協和界面化學公司製、全自動界面張力系 CBVP-Z 型)。

又，爲檢測 ABA 型聚甘油改性聚矽氧與光阻用溶劑之互溶性，於做爲光阻用溶劑使用之乳酸乙酯中以目測判定分別添加 20 重量%之該 ABA 型聚甘油改性聚矽氧 No.1、No.4、No.8、No.10，對於乳酸乙酯之溶解性。又，以氟聚醚共同改性聚矽氧：X-70-193 (信越化學工業公司製、商品名) 爲比較化合物 1，以下式 (17) 所示化合物爲比較化合物 2，相同條件下進行測定之。其結果示於表 2。



(17)

〔 表 2 〕

樣品	Sorfain-MP(29.6mN /m) 之表面張力(mN /m)			對於乳酸乙 酯之溶解性
	0.1 重量%	1 重量%	10 重量%	
比較化合物 1	25.0	-	20.7	透明溶解
比較化合物 2	29.5	29.7	26.9	↑
ABA 型聚甘油改性聚矽氧 No.1	28.5	26.2	24.3	↑
ABA 型聚甘油改性聚矽氧 No.4	23.1	21.9	21.2	↑
ABA 型聚甘油改性聚矽氧 No.8	29.0	26.7	24.9	↑
ABA 型聚甘油改性聚矽氧 No.10	23.4	22.2	21.4	↑

由表 2 所示結果證明 ABA 型聚甘油改性聚矽氧 No.1、No.4、No.8、No.10 均明顯降低 Sorfain-MP 之表面張力，附與矯正性。特別是聚甘油改性聚矽氧 No.10 不僅未具氟官能基，相較於具高度降低表面張力能之氟聚醚共同改性聚矽氧之比較化合物 1，仍顯示相當之表面張力降低能。另外，聚甘油改性聚矽氧 No.1、No.4、No.8、No.10、對於乳酸乙酯之互溶性均為良好者。

以下，調製實際之光阻溶液後，確定本發明之感光性樹脂組成物之效果。

〔 1,2-萘醌二疊氮磺醯酯基所取代之漆用酚醛樹脂 (X) 之合成 〕

於裝置攪拌機、冷凝管、溫度計之 3 口燒瓶中，置入

(18)

P-甲酚 75.5g (0.7 莫耳)、m-甲酚 32.5g (0.3 莫耳)、37 重量%甲醛水溶液 52.3g (0.59 莫耳)及縮聚觸媒之草酸 2 水合物 0.30g (2.40×10^{-3} 莫耳)，將該燒瓶浸漬於油浴，使內溫保持 100℃，進行 1 小時縮聚。結束反應後，加入 500ml 之甲基異丁酮，攪拌 30 分鐘後，分離水層，使甲基異丁酮層所萃取之生成物以 300ml 純水進行水洗 5 次、分液後，以蒸發器於 4mmHg、150℃ 下進行減壓剝離，之後，取得重量平均分子量 (Mw) 6,200 之漆用酚醛樹脂 (X) (87g)。

另外，重量平均分子量之測定係使用 GPC 柱體 (東曹公司製、G-2000H6 · 2 根、G-3000H6 · 1 根、G-4000H6 · 1 根)，以流量 1.5ml/分鐘，溶出溶媒 THF、柱體溫度 40℃ 下進行之。

再於遮光下，裝有攪拌機、滴入漏斗、冷凝管、溫度計之 3 口燒瓶中，使上述漆用酚醛樹脂 (X) 120g (1 莫耳)、1,2-萘醌二疊氮磺醯氯化物 26.8g (0.10 莫耳)、二氧陸圓 400ml 溶解後，使三乙胺 10.1g (0.10 莫耳)於內溫不超出 30℃ 下進行滴入。之後，進行熟化 1 小時，注入 0.1N 鹽酸水 5,000ml 中，濾別再沈澱物，更溶於 800g 之乙酸乙酯、進行水洗、分液後，40℃ 下進行減壓剝離，去除溶劑，真空乾燥後，取得 1,2-萘醌二疊氮磺醯酯化漆用酚醛樹脂 (Y) (140g)。

所得漆用酚醛樹脂 (Y)，由 NMR 分析結果確定漆用酚醛樹脂中羥基之氫原子之 10% 為 1,2-萘醌二疊氮磺醯酯

(19)

化。

〔甲基乙烯醚-馬來酸單烷酯共聚物（Z）之合成〕

於裝有攪拌機、滴入漏斗、冷凝管、溫度計之 3 口燒瓶中，使重量平均分子量（Mw）約 150,000 之甲基乙烯醚／馬來酸酐共聚物：Gantrez（ISP 公司製、商品名）100g 溶於甲醇 4,000g 後，於 60～65℃ 下迴流下進行反應約 2 小時。反應後，餾去甲醇，取得重量平均分子量（Mw）約 200,000 之甲基乙烯醚馬來酸單甲酯共聚物（Z）135g。

〔實施例 1〕

將被 1,2-萘醌二疊氮磺醯酯基取代之漆用酚醛樹脂（Y）10g 溶於乳酸乙酯 40g，再將 2g 之重量平均分子量（Mw）約 200,000 之甲基乙烯醚-馬來酸單甲酯共聚物（Z）、及做為矯正劑之表 3 所示矯正劑 0.05g 進行混合後，溶解，以 0.2 μ m 之孔徑膜濾器進行過濾，調製光阻溶液。

再於 6 inch 之聚矽氧晶圓上以濺射蒸鍍之基板上，於 2,000rpm／30 秒之條件下利用轉子塗佈上述光阻溶液，於熱板上以 120℃／300 秒進行預烘烤，形成厚度 3 μ m 之光阻膜。

以膜厚測定系統之 NanoSpec 6100（Nano metrix・japan 公司製、商品名）測定所得之光阻膜之膜厚分佈。結果示於表 3。

由此結果，顯示使用 ABA 型聚甘油改性聚矽氧之光

(20)

阻膜為平坦性（膜厚均勻性）良好者。

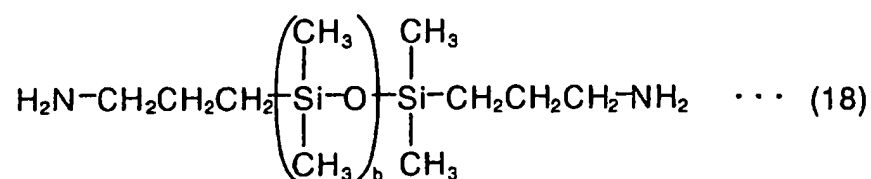
[表 3]

矯正劑	最小膜厚 (Å)	最大膜厚 (Å)	平均膜厚 (Å)	標準偏差 (Å)
KF-643	29202	29886	29565	298.5
X-70-193	30830	31234	31104	160.9
ABA 型聚甘油改性聚矽氧 No.4, 5*	30002	30312	30097	125.9
ABA 型聚甘油改性聚矽氧 No.10	28730	29055	28863	92

*ABA 型聚甘油改性聚矽氧 No.4, 5 之 1:1 (重量) 混合物

[聚醯亞胺聚矽氧樹脂之合成]

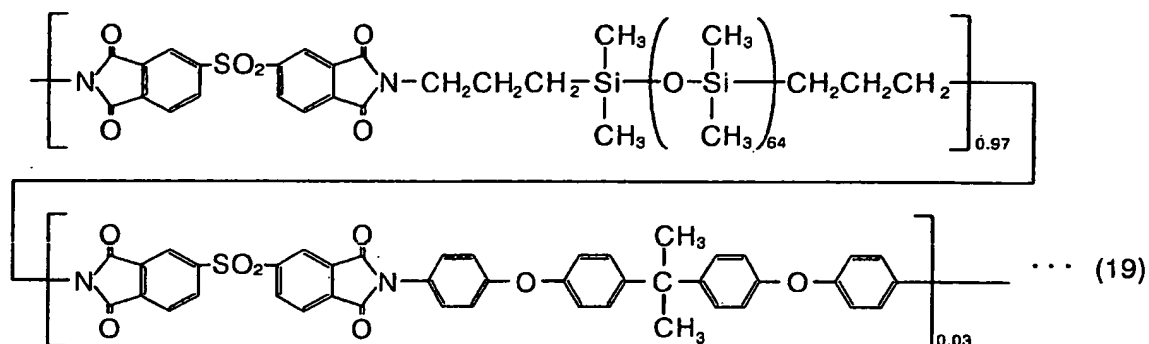
於備有攪拌機、溫度計及氮取代裝置之燒瓶內置入 3,3',4,4'-二苯磺四羧酸二酐 35.8g (0.1 莫耳) 及 n-甲基-2-吡咯烷酮 300g。再將下式 (18) 所示之二胺基矽氧烷 (其中, b 之平均為 64) 14.7g (0.003 莫耳) 及 2,2-雙〔4-(4-胺基苯氧基) 苯基〕丙烷 39.8g (0.097 莫耳) 調節反應系溫度於未超出 50℃, 同時加入上述燒瓶中。加入, 更於室溫下攪拌 10 小時。



再於該燒瓶裝上附有水份受容器之迴流冷卻器, 加入二甲苯 30g, 昇溫至 150℃, 維持該溫度 6 小時, 取得黃

(21)

褐色溶液。將該所得黃褐色溶液冷卻至室溫（25℃），投入甲醇中再沈澱。乾燥所得沈澱物，取得具有下式（19）所示之重覆單位之聚醯亞胺聚矽氧樹脂（數平均分子量（ M_n ）31,000）。



〔實施例 2〕

將所得聚醯亞胺聚矽氧樹脂 10g 溶於環己酮 30g，再加入 0.04g 之表 4 所示矯正劑進行混合後，以 0.2 μm 孔徑之膜濾器過濾，調製光阻溶液。另外，表 4 之 KF-643（信越化學工業公司製、商品名）為聚醚改性三聚氧烷、X-70-193（信越化學工業公司製、商品名）為氟聚醚共同改性聚矽氧。

接著，於 6 inch 聚矽氧晶圓上，利用旋轉塗層於 1,500 ppm / 60 秒之條件下塗佈該光阻溶液，於熱板上以 120℃ / 120 秒進行熱處理後，形成厚度約 9 μm 之光阻膜。

NanoSpec 6100（上述）測定所得光阻膜之膜厚分佈結果如表 4 所示。由此結果顯示使用 ABA 型聚甘油改性聚矽氧之光阻膜為良好平坦性（膜厚均勻性）。

(22)

[表 4]

矯正劑	最小膜厚 (Å)	最大膜厚 (Å)	平均膜厚 (Å)	標準偏差 (Å)
KF-643	92741	93936	93403	431.1
X-70-193	87717	88687	88104	335.2
ABA 型聚甘油改性聚矽氧 No.4, 5*	88410	89001	88782	264.8
ABA 型聚甘油改性聚矽氧 No.10	93176	93855	93469	192.2

*ABA 型聚甘油改性聚矽氧 No.4, 5 之 1:1 (重量) 混合物

【 圖 式 簡 單 說 明 】

[圖 1] 代表 ABA 型聚甘油改性聚矽氧 No.3 之 IR 圖表。

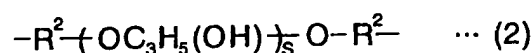
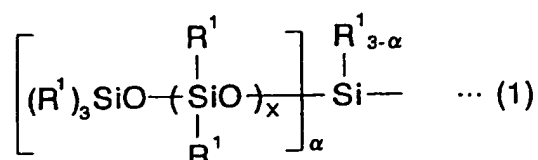
五、中文發明摘要

發明之名稱：感光性樹脂組成物

本發明係提供一種含有與感光性樹脂組成物用溶劑之互溶性良好，表面張力降低能力、表面平滑能力高，且安全性高之感光性樹脂組成物用矯正劑之感光性樹脂組成物。

含有下式(1)所示之有機聚矽氧烷殘基之構成單位 A 與下式(2)所示之(聚)甘油衍生物殘基之構成單位 B 呈 A-B-A 鍵結所成之 0.01~20 重量%(聚)甘油改性聚矽氧。

[其中，式(1)中， R^1 代表互為獨立之被鹵素所取代亦可之碳數 1~10 之烷基、環烷基、芳基或芳烷基、 x 為 0~100 之整數、 α 為 1 或 2。又，式(2)之 R^2 代表互為獨立之碳數 2~11 之伸烷基、 s 為 1~11 之整數。]



六、英文發明摘要

發明之名稱：

公告本

760444

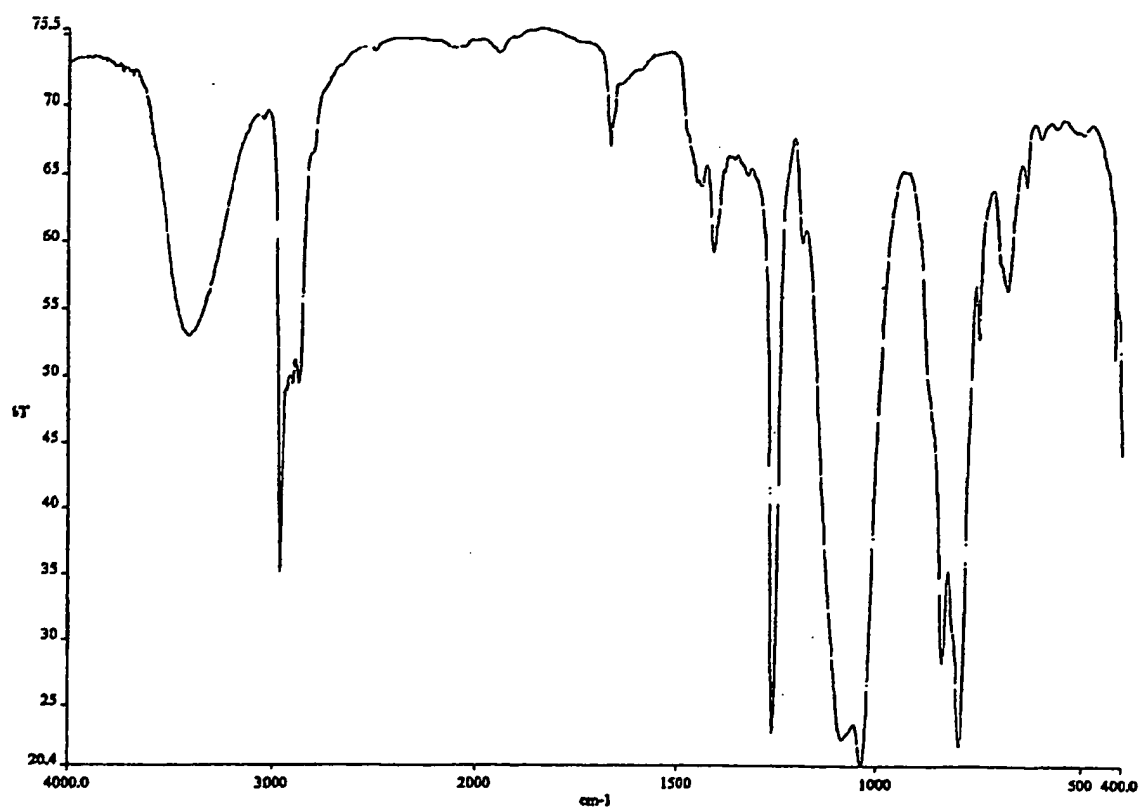


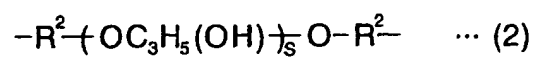
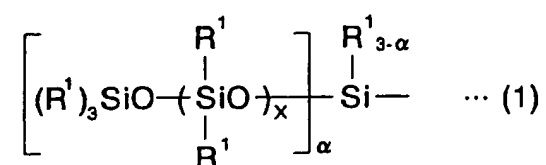
圖 1

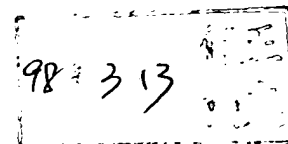
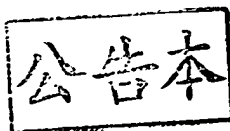
七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：





十、申請專利範圍

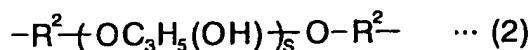
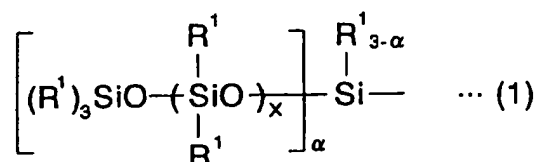
第 95109885 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 98 年 3 月 13 日修正

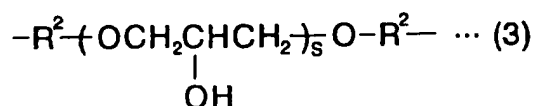
1. 一種感光性樹脂組成物，其特徵係含有下式 (1) 所示之有機聚矽氧烷殘基之構成單位 A、與下式 (2) 所示之 (聚) 甘油衍生物殘基之構成單位 B 呈 A-B-A 鍵結所成之 0.01~20 重量% (聚) 甘油改性聚矽氧；

[惟，式 (1) 之 R^1 代表互為獨立之被鹵素所取代亦可之碳數 1~10 之烷基、環烷基、芳基、或芳烷基、 x 為 0~100 之整數、 α 為 1 或 2，又，式 (2) 之 R^2 代表互為獨立之碳數 2~11 之伸烷基、 s 為 1~11 之整數]，



2. 如申請專利範圍第 1 項之感光性樹脂組成物，其中構成單位 B 為下式 (3) 所示之 (聚) 甘油衍生物殘基；

[惟，式 (3) 之 R^2 為三甲撐基、 s 為 1~8 之整數]



3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之感光性樹脂組成

物，其中感光性樹脂組成物為正型之光阻組成物。

4.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之感光性樹脂組成物，其中感光性樹脂組成物為負型之光阻組成物。

5.一種基板，其特徵係塗佈如申請專利範圍第 1 項之感光性樹脂組成物所成者。

6.一種感光性樹脂組成物用矯正劑，其特徵係以如申請專利範圍第 1 項之（聚）甘油改性聚矽氧為成份者。