



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201224645 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：099141704

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 01 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/004 (2006.01)

C08G77/04 (2006.01)

C08K5/42 (2006.01)

G02B1/12 (2006.01)

(71)申請人：奇美實業股份有限公司 (中華民國) CHI MEI CORPORATION (TW)

臺南市仁德區三甲里三甲子 59 之 1 號

(72)發明人：吳明儒 WU, MING JU (TW)；施俊安 SHIH, CHUN AN (TW)

(74)代理人：高玉駿；楊祺雄

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 43 頁

(54)名稱

光硬化性聚矽氧烷組成物及其所形成之基材保護膜

PHOTO-CURING POLYSILOXANE COMPOSITION AND PROTECTING FILM FORMED THEREFROM

(57)摘要

本發明係有關一種光硬化性聚矽氧烷組成物，包含聚矽氧烷高分子(A)、鄰蔡醌二疊氮磺酸酯(B)及溶劑(C)，其中，以凝膠滲透色層分析法測試該聚矽氧烷高分子(A)之分子量分佈，將分子量介於 400 ~ 100,000 之訊號作積分，以分子量及累積重量百分率繪圖求得積分分子量分佈曲線，該聚矽氧烷高分子(A)的分子量介於 10,000 ~ 80,000 者佔 25 ~ 60 wt%，且該聚矽氧烷高分子(A)之分子量在 800 以下之寡聚物的含量佔光硬化性聚矽氧烷組成物之 0 ~ 10 wt%。本發明亦提供一種具有後烤後圖案不易塌陷等特性之保護膜及一具有該保護膜的元件。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種光硬化性組成物及由其所形成之膜，特別是指一種適用於形成液晶顯示器(LCD)、有機電激發光顯示器(Organic Electro-luminescence Display)等之基板用平坦化膜、層間絕緣膜或光波導路之芯材或包覆材等之保護膜之光硬化性聚矽氧烷組成物、由此光硬化性聚矽氧烷組成物所形成之保護膜及具有此保護膜之元件。

【先前技術】

近年來，在半導體工業、液晶顯示器或有機電激發光顯示器等領域中，隨著尺寸的日益縮小化，對於微影製程中所需之圖案的微細化更甚要求。為了達到微細化的圖案，一般是透過具有高解析及高感度的正型感光性材料經曝光及顯影後而形成，其中，以聚矽氧烷高分子為成分的正型感光性材料較無法在由濃度較低之鹼性水溶液所構成之稀薄顯影液下形成較佳微細化之圖案，這是因為聚矽氧烷高分子為疏水性，無法有效地與濃度較低之鹼性水溶液作用。

日本特開 2008-107529 號揭示一種可形成高透明度之硬化膜的感光性樹脂組成物。該組成物中使用含環氧丙烷基或丁二酸酐基之聚矽氧烷高分子，其於共聚合時經開環反應形成親水性的結構，雖可於稀薄鹼性顯影液下得到高溶解性，然而，該感光性樹脂組成物所形成之保護膜在經過後烤後，其所形成之圖案卻有易發生塌陷之問題的發生。

由上述可知，目前仍有需要發展出一種可在由濃度較低之鹼性水溶液所構成之顯影液下使用，且後續所形成的保護膜在經過後烤後能形成不易塌陷圖案的感光性樹脂組成物。

【發明內容】

因此，本發明之第一目的，即在提供一種具有適當軟化點且顯影性佳之光硬化性聚矽氧烷組成物，其後續所形成的保護膜在經過後烤後，能形成不易塌陷的圖案。

於是，本發明光硬化性聚矽氧烷組成物，包含聚矽氧烷高分子(A)、鄰苯醌二疊氮磺酸酯(B)及溶劑(C)，其中，以凝膠滲透色層分析法測試該聚矽氧烷高分子(A)之分子量分佈，將分子量介於 400~100,000 之訊號作積分，以分子量及累積重量百分率繪圖求得積分分子量分佈曲線，該聚矽氧烷高分子(A)的分子量介於 10,000~80,000 者佔 25~60 wt%，且該聚矽氧烷高分子(A)之分子量在 800 以下之寡聚物的含量佔光硬化性聚矽氧烷組成物之 0~10 wt%。

本發明光硬化性聚矽氧烷組成物透過將具有 10,000~80,000 分子量之聚矽氧烷高分子(A)的含量控制在 25~60 wt%，且該聚矽氧烷高分子(A)之分子量在 800 以下之寡聚物的含量為 0~10 wt%時，可使得該聚矽氧烷高分子(A)具有適當的軟化點，而讓該光硬化性聚矽氧烷組成物在經過高溫烘烤時具備不易流動且易成型的特點，後續更可形成不易塌陷且具有較佳微細化的圖案。

本發明之第二目的，即在提供一種適用於作為液晶顯

示器、有機電激發光顯示器等之薄膜電晶體基板用平坦化膜、層間絕緣膜或光波導路之芯材或包覆材等之保護膜。

本發明保護膜係將一上述之光硬化性聚矽氧烷組成物塗佈於一基材上，再經預烤、曝光、顯影及後烤處理後所形成。

本發明之第三目的，即在提供一種具有上述保護膜的元件。

本發明具有保護膜的元件包含一基材以及形成於該基材上之保護膜。

本發明之功效在於該光硬化性聚矽氧烷組成物藉由使用聚矽氧烷高分子(A)、鄰苯醌二疊氮磺酸酯(B)及溶劑(C)，並且控制該聚矽氧烷高分子(A)及其寡聚物的分子量分佈及含量，以讓該光硬化性聚矽氧烷組成物可具有較佳顯影性及適當軟化點。且透過該光硬化性聚矽氧烷組成物所形成之保護膜更具備不易塌陷且較佳微細化的圖案。

【實施方式】

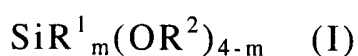
本發明光硬化性聚矽氧烷組成物，包含聚矽氧烷高分子(A)、鄰苯醌二疊氮磺酸酯(B)及溶劑(C)，其中，以凝膠滲透色層分析法測試該聚矽氧烷高分子(A)之分子量分佈，將分子量介於 400~100,000 之訊號作積分，以分子量及累積重量百分率繪圖求得積分分子量分佈曲線，該聚矽氧烷高分子(A)的分子量介於 10,000~80,000 者佔 25~60 wt%，且該聚矽氧烷高分子(A)之分子量在 800 以下之寡聚物的含量佔光硬化性聚矽氧烷組成物之 0~10 wt%。

以下將逐一對各個成份進行詳細說明：

[聚矽氧烷高分子(A)]

該聚矽氧烷高分子(A)的構造並無特別地限制，較佳地，該聚矽氧烷高分子(A)可選擇地使用矽烷單體、聚矽氧烷或矽烷單體與聚矽氧烷之組合進行加水分解及部分縮合而製得。

該矽烷單體包含但不限於由下式(I)所示的矽烷單體：



式(I)中， R^1 表示氫原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 烷基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ 烯基或 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ 芳基，該烷基、烯基及芳基中任一者可選擇地含有取代基，當 m 為 2 或 3 時，每個 R^1 為相同或不同。烷基例如但不限於甲基、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-環氧丙氧基、2-(3,4-環氧環己基)乙基、3-胺丙基、3-巰丙基、3-異氰酸丙基、2-環氧丙烷基丁氧基丙基、3-戊二酸酐丙基、3-丁二酸酐丙基、2-丁二酸酐乙基等。烯基例如但不限於乙烯基、3-丙烯醯氧基丙基、3-甲基丙烯醯氧基丙基等。芳基包含但不限於苯基、甲苯基[tolyl]、對-羥基苯基、1-(對-羥基苯基)乙基、2-(對-羥基苯基)乙基、4-羥基-5-(對-羥基苯基羧氧基)戊基 [4-hydroxy-5-(p-hydroxyphenylcarbonyloxy)pentyl]、萘基[naphthyl]等。

R^2 表示氫原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烷基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 醯基或 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ 芳基，該烷基、醯基及芳基中任一者可選擇地含有取代基，當 $4-m$ 為 2、3 或 4 時，每個 R^2 為相同或不同。烷基

例如但不限於甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基等。
 鹽基例如但不限於乙鹽基。芳基例如但不限於苯基。

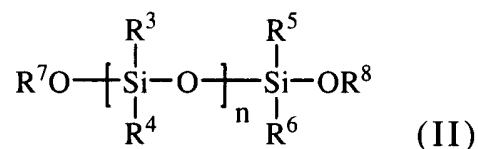
式(I)中， m 表示 0 至 3 之間的整數， $m=0$ 時表示矽烷單體為四官能性矽烷， $m=1$ 時表示矽烷單體為三官能性矽烷， $m=2$ 時表示矽烷單體為二官能性矽烷， $m=3$ 時則表示矽烷單體為單官能性矽烷。

該矽烷單體包含但不限於(1) 四官能性矽烷：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四乙鹽氧基矽烷[tetraacetoxysilane]、四苯氧基矽烷等；(2) 三官能性矽烷：甲基三甲氧基矽烷[methyltrimethoxysilane 簡稱 MTMS]、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-丙烯鹽氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯鹽氧基丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯鹽氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯鹽氧基丙基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷[phenyltrimethoxysilane 簡稱 PTMS]、苯基三乙氧基矽烷[phenyltriethoxysilane 簡稱 PTES]、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-羥基苯基羧氧基)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-胺丙基三甲氧基矽烷、3-胺丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙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、3-巰丙基三甲氧基矽烷、2-環氧丙烷基丁氧基丙基三苯氧基矽烷、由東亞合成所製造之市售品(2-環氧丙烷基丁氧基丙基三甲氧基矽烷，商品名 TMSOX；2-環氧丙烷基丁氧基丙基三乙氧基矽烷，商品名 TESOX)、2-丁二酸酐乙基三甲氧基矽烷、3-丁二酸酐丙基三苯氧基矽烷、由信越化學所製造之市售品(3-丁二酸酐丙基三甲氧基矽烷，商品名 X-12-967)、由 WACKER 公司所製造之市售品(3-丁二酸酐丙基三乙氧基矽烷，商品名 GF-20)、3-戊二酸酐丙基三甲氧基矽烷 [3-trimethoxysilylpropyl glutaric anhydride 簡稱 TMSG]、3-戊二酸酐丙基三乙氧基矽烷、3-戊二酸酐丙基三苯氧基矽烷等；(3) 二官能性矽烷：二甲基二甲氧基矽烷 [dimethyldimethoxysilane 簡稱 DMDMS]、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、二異丙氧基-二(2-環氧丙烷基丁氧基丙基)矽烷 [diisopropoxy-di(2-oxetanylbutoxypropyl)silane 簡稱 DIDOS]、二(3-環氧丙烷基戊基)二甲氧基矽烷、二丙基丁二酸酐二正丁氧基矽烷、二乙基丁二酸酐二甲氧基矽烷；(4) 單官能性矽烷：三甲基甲氧基矽烷、三正丁基乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基二甲基甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基二甲基乙氧基矽烷、二(2-環氧丙烷基丁氧基戊基)2-環氧丙烷基戊基乙氧基矽烷、三(2-環氧丙烷基戊基)甲

氧基矽烷、三丙基丁二酸酐苯氧基矽烷、二乙基丁二酸酐甲基甲氧基矽烷等。上述之各種矽烷單體可單獨一種使用或混合多種使用。

該聚矽氧烷包含但不限於由下式(II)所示之聚矽氧烷：



式(II)中， R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 分別表示氫原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 烷基、 $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ 烯基或 $\text{C}_6\sim\text{C}_{15}$ 芳基，該烷基、烯基及芳基中任一者可選擇地含有取代基，當 n 為 $2\sim 1000$ 時，每個 R^3 為相同或不同，且每個 R^4 為相同或不同。烷基例如但不限於甲基、乙基、正丙基等。烯基例如但不限於乙烯基、丙烯醯氧基丙基、甲基丙烯醯氧基丙基等。芳基例如但不限於苯基、甲苯基、萘基等。

R^7 及 R^8 分別表示氫原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 醯基或 $\text{C}_6\sim\text{C}_{15}$ 芳基，該烷基、醯基及芳基中任一者可選擇地含有取代基。烷基例如但不限於甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基等。醯基例如但不限於乙醯基。芳基例如但不限於苯基。

式(II)中， n 是介於 1 至 1000 之間。較佳地， n 是介於 3 至 300 之間。更佳地， n 是介於 5 至 200 之間。

該聚矽氧烷包含但不限於 1,1,3,3-四甲基-1,3-二甲氧基二矽氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙氧基二矽氧烷、1,1,3,3-四乙基-1,3-二乙氧基二矽氧烷、Gelest 公司製矽烷醇末端聚矽氧烷之市售品[商品名如 DM-S12(分子量 400~700)、

DMS-S15(分子量 1500~2000)、DMS-S21(分子量 4200)、DMS-S27(分子量 18000)、DMS-S31(分子量 26000)、DMS-S32(分子量 36000)、DMS-S33(分子量 43500)、DMS-S35(分子量 49000)、DMS-S38(分子量 58000)、DMS-S42(分子量 77000)、PDS-9931(分子量 1000~1400)等]等。上述各種聚矽氧烷可單獨一種使用或混合多種使用。

該矽烷單體與聚矽氧烷混合使用時，其混合比率並無特別限制。較佳地，該矽烷單體與聚矽氧烷之 Si 原子莫耳數比是介於 100:0~50:50 之間。

該聚矽氧烷高分子(A)除了可由上述之矽烷單體及/或聚矽氧烷進行加水分解及部分縮合而製得外，亦可混合二氧化矽[silicon dioxide]粒子進行共聚合反應。該二氧化矽之平均粒徑並無特別的限制，其平均粒徑是介於 2nm~250nm 之間。較佳地，其平均粒徑是介於 5nm~200nm 之間。更佳地，其平均粒徑是介於 10nm~100nm 之間。

該二氧化矽粒子可例如由觸媒化成公司所製造之市售品[商品名如 OSCAR 1132(粒徑 12nm；分散劑為甲醇)、OSCAR 1332(粒徑 12nm；分散劑為正丙醇)、OSCAR 105(粒徑 60nm；分散劑為 γ -丁內酯)、OSCAR 106(粒徑 120nm；分散劑為二丙酮醇)等]、由扶桑化學公司所製造之市售品[商品名如 Quartron PL-1-IPA(粒徑 13nm；分散劑為異丙酮)、Quartron PL-1-TOL(粒徑 13nm；分散劑為甲苯)、Quartron PL-2L-PGME(粒徑 18nm；分散劑為丙二醇單甲醚)、Quartron PL-2L-MEK(粒徑 18nm；分散劑為甲乙酮)]

等]、由日產化學公司所製造之市售品[商品名如 IPA-ST(粒徑 12nm；分散劑為異丙醇)、EG-ST(粒徑 12nm；分散劑為乙二醇)、IPA-ST-L(粒徑 45nm；分散劑為異丙醇)、IPA-ST-ZL(粒徑 100nm；分散劑為異丙醇)等]。上述各種二氧化矽粒子可單獨一種使用或混合多種使用。

該二氧化矽粒子與該矽烷單體及/或聚矽氧烷混合時，並無使用量的限制。較佳地，該二氧化矽粒子之 Si 原子莫耳數與該聚矽氧烷高分子之 Si 原子莫耳數比為 1~50%之間。

該加水分解及部份縮合可使用一般的方法。例如，在矽烷單體及/或聚矽氧烷、二氧化矽粒子等混合物中添加溶劑、水，或選擇性地可進一步添加觸媒，接著於 50~150°C 下加熱攪拌 0.5~120 小時。攪拌中，必要時可藉由蒸餾除去副產物(醇類、水等)。

上述溶劑並沒有特別限制，可與本發明光硬化性聚矽氧烷組成物中所含之溶劑(C)為相同或不同。較佳地，基於矽烷單體及/或聚矽氧烷的總重為 100 克，該溶劑的添加量為 15~1200 克。更佳地，該溶劑的添加量為 20~1100 克。又更佳地，該溶劑的添加量為 30~1000 克。

基於混合物中所含之可水解基團為 1 莫耳，該用於水解之水的添加量為 0.5~2 莫耳。

該觸媒沒有特別的限制，較佳地，該觸媒是選自於酸觸媒或鹼觸媒。該酸觸媒包含但不限於鹽酸、硝酸、硫酸、氟酸、草酸、磷酸、醋酸、三氟醋酸、蟻酸、多元羧

酸或其酐、離子交換樹脂等。該鹼觸媒包含但不限於二乙胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、三己胺、三庚胺、三辛胺、二乙醇胺、三乙醇胺、氫氧化鈉、氫氧化鉀、含有胺基的烷氧基矽烷、離子交換樹脂等。

較佳地，基於矽烷單體及/或聚矽氧烷的總重為 100 克，該觸媒的添加量為 0.005~15 克。更佳地，該觸媒的添加量為 0.01~12 克。又更佳地，該觸媒的添加量為 0.05~10 克。

基於安定性的觀點，經加水分解及部份縮合後所製得的聚矽氧烷高分子(A)以不含副產物(如醇類或水)、觸媒為佳，因此所製得之聚矽氧烷高分子(A)可選擇性地進行純化。純化方法並無特別限制，較佳地，可以疏水性溶劑稀釋聚矽氧烷高分子(A)，接著以蒸發器濃縮經水洗滌數回的有機層以除去醇類或水。另外，可使用離子交換樹脂除去觸媒。

使用凝膠滲透色層分析法測試該聚矽氧烷高分子(A)之分子量分佈，將分子量介於 400~100,000 之訊號作積分，以分子量及累積重量百分率繪圖求得積分分子量分佈曲線，該聚矽氧烷高分子(A)的分子量介於 10,000~80,000 者佔 25~60 wt%。較佳地，該分子量介於 10,000~80,000 者佔 28~60 wt%。更佳地，該分子量介於 10,000~80,000 者佔 30~60 wt%。

當該聚矽氧烷高分子(A)之分子量介於 10,000~80,000 者佔 25 wt%以下時，則會發生後烤後圖案塌陷之問題。

當該聚矽氧烷高分子(A)之分子量介於 10,000~80,000 者佔 60 wt%以上時，則會有顯影性不佳之問題，特別是以低濃度之顯影液(如 0.4 wt%之氫氧化四甲銨)進行顯影時，易發生無法顯影形成圖案之問題發生。

使用氣相層析法測試該光硬化性聚矽氧烷組成物的成分含量，該聚矽氧烷高分子(A)之分子量在 800 以下之寡聚物的含量佔光硬化性聚矽氧烷組成物之 0~10 wt%。較佳地，該聚矽氧烷高分子(A)之分子量在 800 以下之寡聚物的含量佔光硬化性聚矽氧烷組成物之 0.001~9 wt%。更佳地，該聚矽氧烷高分子(A)之分子量在 800 以下之寡聚物的含量佔光硬化性聚矽氧烷組成物之 0.001~8 wt%。

當該聚矽氧烷高分子(A)之分子量在 800 以下之寡聚物的含量佔光硬化性聚矽氧烷組成物之 10 wt%以上時，則會發生後烤後圖案塌陷問題，主要是因為低分子量之聚矽氧烷高分子(A)會有較低的軟化點，使得經高溫烘烤後易流動而不易成型。

較佳地，該聚矽氧烷高分子(A)之鹼溶解速率範圍為 100~1500 Å/sec。更佳地，該聚矽氧烷高分子(A)之鹼溶解速率範圍為 150~1400 Å/sec。又更佳地，該聚矽氧烷高分子(A)之鹼溶解速率範圍為 200~1300 Å/sec。當該聚矽氧烷高分子(A)之鹼溶解速率為 100~1500 Å/sec 時，則該圖案可維持原有良好形狀不變形並增加顯影性。

[鄰萘醌二疊氮磺酸酯(B)]

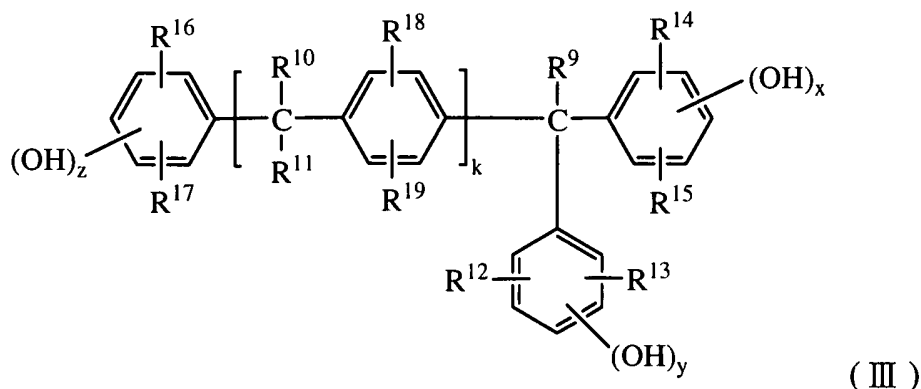
該光硬化性聚矽氧烷組成物中之鄰萘醌二疊氮磺酸酯

(B)沒有特別的限制，可選用一般習知所使用的。該鄰萘醌二疊氮磺酸酯(B)是可為完全酯化或部份酯化的酯化物。較佳地，該鄰萘醌二疊氮磺酸酯(B)係由鄰萘醌二疊氮磺酸或其鹽類與羥基化合物反應所製得。更佳地，該鄰萘醌二疊氮磺酸酯(B)係由鄰萘醌二疊氮磺酸或其鹽類與多元羥基化合物反應所製得。

該鄰萘醌二疊氮磺酸包含但不限於鄰萘醌二疊氮-4-磺酸、鄰萘醌二疊氮-5-磺酸、鄰萘醌二疊氮-6-磺酸等。該鄰萘醌二疊氮磺酸之鹽類例如但不限於鄰萘醌二疊氮磺酸鹵鹽。

該羥基化合物包含但不限於(以下各種羥基化合物可以單獨一種使用或混合多種使用)：

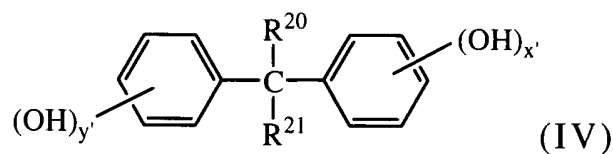
- (1) 羥基二苯甲酮類化合物，例如但不限於 2,3,4-三羥基二苯甲酮、2,4,4'-三羥基二苯甲酮、2,4,6-三羥基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮、2,4,2',4'-四羥基二苯甲酮、2,4,6,3',4'-五羥基二苯甲酮、2,3,4,2',4'-五羥基二苯甲酮、2,3,4,2',5'-五羥基二苯甲酮、2,4,5,3',5'-五羥基二苯甲酮、2,3,4,3',4',5'-六羥基二苯甲酮等。
- (2) 羥基芳基類化合物，例如但不限於由下式(III)所示之羥基芳基類化合物：



式(III)中， $R^9 \sim R^{11}$ 表示氫原子或低級之烷基； $R^{12} \sim R^{17}$ 表示氫原子、鹵素原子、低級之烷基、低級之烷氧基(alkoxy)、低級之脂烯基(alkenyl)以及環烷基(cycloalkyl)； R^{18} 及 R^{19} 表示氫原子、鹵素原子及低級之烷基； x 、 y 及 z 表示 1 至 3 之整數； k 表示 0 或 1。上式(III)所示之羥基芳基類化合物例如但不限於三(4-羥基苯基)甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-3-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-3-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-3,4-二羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-3,4-二羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-2,4-二羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-2,4-二羥基苯基甲烷、雙(4-羥基苯基)-3-甲氧基-4-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-4-羥基苯基)-3-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-4-羥基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-4-羥基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-4-羥基-6-甲基苯基)-2-羥基苯基甲

烷、雙(3-環己基-4-羥基-6-甲基苯基)-3-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-4-羥基-6-甲基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-4-羥基-6-甲基苯基)-3,4-二羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-6-羥基苯基)-3-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-6-羥基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-6-羥基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-6-羥基-4-甲基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-6-羥基-4-甲基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-6-羥基-4-甲基苯基)-3,4-二羥基苯基甲烷、1-[1-(4-羥基苯基)異丙基]-4-[1,1-雙(4-羥基苯基)乙基]苯、1-[1-(3-甲基-4-羥基苯基)異丙基]-4-[1,1-雙(3-甲基-4-羥基苯基)乙基]苯等。

- (3) (羥基苯基)烴類化合物，例如但不限於由下式(IV)所示之(羥基苯基)烴類化合物：



式(IV)中， R^{20} 及 R^{21} 表示氫原子或低級烷基； x' 及 y' 表示1至3之整數。該式(IV)所示之(羥基苯基)烴類化合物例如但不限於2-(2,3,4-三羥基苯基)-2-(2',3',4'-三羥基苯基)丙烷、2-(2,4-二羥基苯基)-2-(2',4'-二羥基苯基)丙烷、2-(4-羥基苯基)-2-(4'-羥基苯基)丙烷、雙(2,3,4-三羥基苯基)甲烷、雙(2,4-二羥基苯基)甲烷等。

- (4) 其他芳香族羥基類化合物，例如但不限於苯酚、對-甲氧基苯酚、二甲基苯酚、對苯二酚、雙酚A、萘酚、鄰苯二酚、1,2,3-苯三酚甲醚、1,2,3-苯三酚-1,3-二甲基醚、

3,4,5-三羥基苯甲酸、部份酯化或部份醚化之 3,4,5-三羥基苯甲酸等。

其中，該羥基化合物以 2,3,4-三羥基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮為較佳。上述各種羥基化合物可單獨一種或混合複數種使用。

該鄰萘醌二疊氮磺酸或其鹽類與羥基化合物之反應通常在二氧雜環己烷[dioxane]、N-吡咯烷酮[N-pyrrolidone]、乙醯胺[acetamide]等有機溶媒中進行，同時在三乙醇胺、鹼金屬碳酸鹽或鹼金屬碳酸氫鹽等鹼性縮合劑存在下進行較有利。

較佳地，該鄰萘醌二疊氮磺酸酯(B)之酯化度在 50%以上，亦即以該羥基化合物中之羥基總量為 100mol%計，該羥基化合物中有 50mol%以上之羥基與鄰萘醌二疊氮磺酸或其鹽類進行酯化反應。更佳地，該鄰萘醌二疊氮磺酸酯(B)之酯化度在 60%以上。

較佳地，基於聚矽氧烷高分子(A)含量為 100 重量份，該鄰萘醌二疊氮磺酸酯(B)之含量是 0.5~80 重量份。更佳地，該鄰萘醌二疊氮磺酸酯(B)之含量是 1~50 重量份。又更佳地，該鄰萘醌二疊氮磺酸酯(B)之含量是 2~30 重量份。

[溶劑(C)]

該光硬化性聚矽氧烷組成物中之溶劑種類並沒有特別限制，其中，以含醇式羥基[alcoholic hydroxyl]之化合物、含羰基之環狀化合物或此等一組合為較佳。

該含醇式羥基之化合物包含但不限於丙酮醇[acetol]、3-羥基-3-甲基-2-丁酮、4-羥基-3-甲基-2-丁酮、5-羥基-2-戊酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮[二丙酮醇，diacetone alcohol 簡稱 DAA]、乳酸乙酯、乳酸丁酯、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚[propylene glycol monoethyl ether 簡稱 PGEE]、丙二醇單正丙醚、丙二醇單正丁醚、丙二醇單第三丁醚、3-甲氧基-1-丁醇、3-甲基-3-甲氧基-1-丁醇或此等一組合。其中，以二丙酮醇、乳酸乙酯、丙二醇單乙醚為較佳。上述各種含醇式羥基之化合物可單獨一種或混合複數種使用。

該含羰基之環狀化合物包含但不限於 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯、碳酸丙烯酯、N-甲基吡咯烷酮、環己酮、環庚酮或此等一組合。其中，以 γ -丁內酯、N-甲基吡咯烷酮、環己酮為較佳。上述各種含羰基之環狀化合物可單獨一種或混合複數種使用。

當該含醇式羥基之化合物與含羰基之環狀化合物混合使用時，其重量比率沒有特別限制。較佳地，該含醇式羥基之化合物與該含羰基之環狀化合物的重量比為 99/1 至 50/50。更佳地，該含醇式羥基之化合物與該含羰基之環狀化合物的重量比為 95/5 至 60/40。值得一提的是，當該溶劑(C)中該含醇式羥基之化合物與含羰基之環狀化合物的重量比為 99/1 至 50/50 時，該聚矽氧烷高分子(A)中未反應的矽烷醇基不易產生縮合反應而降低貯藏安定性，且其與該鄰苯醌二疊氮磺酸酯(B)之相溶性佳，於塗佈成膜時不易有白化的現象，可維持該保護膜之透明性。

在不損及本發明的效果範圍內，亦可以含有其他溶劑。該其他溶劑包含但不限於(1) 酯類：醋酸乙酯、醋酸正丙酯、醋酸異丙酯、醋酸正丁酯、醋酸異丁酯、丙二醇單甲基醚醋酸酯[propylene glycol monomethyl ether acetate 簡稱 PGMEA]、3-甲氧基-1-醋酸丁酯、3-甲基-3-甲氧基-1-醋酸丁酯等；(2) 酮類：甲基異丁酮、二異丙酮、二異丁酮等；(3) 醚類：二乙醚、二異丙醚、二正丁醚、二苯醚等。

該溶劑(C)的使用量沒有特別限制。基於聚矽氧烷高分子(A)含量為 100 重量份，該溶劑(C)之含量是 50~1200 重量份。較佳地，該溶劑(C)之含量是 80~1000 重量份。更佳地，該溶劑之含量是 100~800 重量份。

[添加劑(D)]

該光硬化性聚矽氧烷組成物選擇性地可進一步添加添加劑(D)，其包含但不限於增感劑、熱酸發生劑、密著助劑、界面活性劑、溶解促進劑、消泡劑或此等一組合。

該增感劑的種類並無特別的限制，較佳地，該增感劑是使用含有酚式羥基[phenolic hydroxyl]之化合物，例如但不限於(1) 三苯酚型化合物：如三(4-羥基苯基)甲烷、雙(4-羥基-3-甲基苯基)-2-羥基苯基甲烷[bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)-2-hydroxyphenylmethane]、雙(4-羥基-2,3,5-三甲基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-3-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-3,5-甲基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯

基)-3-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-3,4-二羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-3,4-二羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-2,4-二羥基苯基甲烷、雙(4-羥基苯基)-3-甲氧基-4-羥基苯基甲烷、雙(5-環己基-4-羥基-2-甲基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(5-環己基-4-羥基-2-甲基苯基)-3-羥基苯基甲烷、雙(5-環己基-4-羥基-2-甲基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(5-環己基-4-羥基-2-甲基苯基)-3,4-二羥基苯基甲烷等；(2) 雙苯酚型化合物：如雙(2,3,4-三羥基苯基)甲烷、雙(2,4-二羥基苯基)甲烷、2,3,4-三羥基苯基-4'-羥基苯基甲烷、2-(2,3,4-三羥基苯基)-2-(2',3',4'-三羥基苯基)丙烷、2-(2,4-二羥基苯基)-2-(2',4'-二羥基苯基)丙烷、2-(4-羥基苯基)-2-(4'-羥基苯基)丙烷、2-(3-氟基-4-羥基苯基)-2-(3'-氟基-4'-羥基苯基)丙烷、2-(2,4-二羥基苯基)-2-(4'-羥基苯基)丙烷、2-(2,3,4-三羥基苯基)-2-(4'-羥基苯基)丙烷、2-(2,3,4-三羥基苯基)-2-(4'-羥基-3',5'-二甲基苯基)丙烷等；(3) 多核分枝型化合物：如 1-[1-(4-羥基苯基)異丙基]-4-[1,1-雙(4-羥基苯基)乙基]苯、1-[1-(3-甲基-4-羥基苯基)異丙基]-4-[1,1-雙(3-甲基-4-羥基苯基)乙基]苯等；(4) 縮合型苯酚化合物：如 1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷等；(5) 多羥基二苯甲酮類：如 2,3,4-三羥基二苯甲酮、2,4,4'-三羥基二苯甲酮、2,4,6-三羥基二苯甲酮、2,3,4-三羥基-2'-甲基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮、2,4,2',4'-四羥基二苯甲酮、2,4,6,3',4'-五羥基二苯甲酮、2,3,4,2',4'-五羥基二苯甲酮、2,3,4,2',5'-五羥基

二苯甲酮、2,4,6,3',4',5'-六羥基二苯甲酮、2,3,4,3',4',5'-六羥基二苯甲酮等或(6) 上述各種類之一組合。

較佳地，基於聚矽氧烷高分子(A)含量為 100 重量份，該增感劑之含量是 5~50 重量份。更佳地，該增感劑之含量是 8~40 重量份。又更佳地，該增感劑之含量是 10~35 重量份。

該熱酸發生劑包含但不限於 4-羥基苯基二甲基鎂[4-hydroxyphenyldimethylsulfonium]、苄基-4-羥基苯基甲基鎂、2-甲基苄基-4-羥基苯基甲基鎂、2-甲基苄基-4-乙醯基苯基甲基鎂、2-甲基苄基-4-苯甲醯氧基苯基甲基鎂及該等之甲烷磺酸鹽[methanesulfonates]、三氟甲烷磺酸鹽、樟腦磺酸鹽、對-甲苯磺酸鹽等、由三新化學工業所製造之市售品[商品名如：SI-60、SI-80、SI-100、SI-110、SI-145、SI-150、SI-60L、SI-80L、SI-100L、SI-110L、SI-145L、SI-150L、SI-160L、SI-180L]或此等一組合。其中，以 4-羥基苯基二甲基鎂、苄基-4-羥基苯基甲基鎂、2-甲基苄基-4-羥基苯基甲基鎂、2-甲基苄基-4-乙醯基苯基甲基鎂、2-甲基苄基-4-苯甲醯氧基苯基甲基鎂及該等之甲烷磺酸鹽、三氟甲烷磺酸鹽、樟腦磺酸鹽、對-甲苯磺酸鹽等為較佳。上述各種熱酸發生劑可單獨一種或混合複數種使用。

較佳地，基於聚矽氧烷高分子(A)含量為 100 重量份，該熱酸發生劑之含量是 0.01~10 重量份。更佳地，該熱酸發生劑之含量是 0.03~8 重量份。又更佳地，該熱酸發生劑之含量是 0.05~5 重量份。

該密著助劑包含但不限於三聚氰胺(melamine)化合物及矽烷系化合物等，其作用在於增加光硬化性聚矽氧烷組成物與含半導體材料之基材間的密著性。該三聚氰胺之市售品例如但不限於三井化學所製造之商品名為 Cymel-300 及 Cymel-303 等，三和化學所製造之商品名為 MW-30MH、MW-30、MS-11、MS-001、MX-750 及 MX-706 等。該矽烷系化合物例如但不限於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、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-氯丙基甲基二甲氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-硫醇基丙基三甲氧基矽烷、由信越化學公司所製造之市售品(商品名如 KMB403)等。

當使用三聚氰胺化合物做為密著助劑時，較佳地，基於聚矽氧烷高分子(A)含量為 100 重量份，該三聚氰胺化合物之含量是 0~20 重量份。更佳地，該三聚氰胺化合物之含量是 0.5~18 重量份。又更佳地，該三聚氰胺化合物之含量是 1.0~15 重量份。

當使用矽烷系化合物作為密著助劑時，較佳地，基於聚矽氧烷高分子(A)含量為 100 重量份，該矽烷系化合物之含量是 0~2 重量份。更佳地，該矽烷系化合物之含量是

0.05~1 重量份。又更佳地，該矽烷系化合物之含量是 0.1~0.8 重量份。

該界面活性劑包含但不限於陰離子系、陽離子系、非離子系、兩性、聚矽氧烷系、氟系或此等一組合。該界面活性劑之具體例如：(1) 聚環氧乙烷烷基醚類：聚環氧乙烷十二烷基醚等；(2) 聚環氧乙烷烷基苯基醚類：聚環氧乙烷辛基苯基醚、聚環氧乙烷壬基苯基醚等；(3) 聚乙二醇二酯類：聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬酸酯等；(4) 山梨糖醇酐脂肪酸酯類；(5) 經脂肪酸改質之聚酯類；及(6) 經三級胺改質之聚胺基甲酸酯類等。市售商品如 KP(信越化學工業製)、SF-8427 (Toray Dow Corning Silicon 製)、Polyflow(共榮社油脂化學工業製)、F-Top(Tochem Product Co., Ltd.製)、Megaface(DIC 製)、Fluorade(住友 3M 製)、Surflon(旭硝子製)、SINOPOL E8008(中日合成化學製)、F-475(DIC 製)或此等一組合。

較佳地，基於聚矽氧烷高分子(A)含量為 100 重量份，該界面活性劑之含量是 0.5~50 重量份。更佳地，該界面活性劑之含量是 1~40 重量份。又更佳地，該界面活性劑之含量是 3~30 重量份。

該消泡劑之具體例如：Surfynol MD-20、Surfynol MD-30、EnviroGem AD01、EnviroGem AE01、EnviroGem AE02、Surfynol DF 110D、Surfynol 104E、Surfynol 420、Surfynol DF 37、Surfynol DF 58、Surfynol DF 66、Surfynol DF 70、Surfynol DF 210(Air products 製)等。

較佳地，基於聚矽氧烷高分子(A)含量 100 重量份，該消泡劑之含量是 1~10 重量份。更佳地，該消泡劑之含量是 2~9 重量份。又更佳地，該消泡劑之含量是 3~8 重量份。

該溶解促進劑包含但不限於 N-羥基二羧基醯亞胺化合物(N-hydroxydicarboxylic imide)或含酚式羥基之化合物。該溶解促進劑之具體例如鄰苯醌二疊氮磺酸酯(B)中所使用之含酚式羥基之化合物。

較佳地，基於聚矽氧烷高分子(A)含量為 100 重量份，該溶解促進劑之含量是 1~20 重量份。更佳地，該溶解促進劑之含量是 2~15 重量份。又更佳地，該溶解促進劑之含量是 3~10 重量份。

該光硬化性聚矽氧烷組成物的製法是將聚矽氧烷高分子(A)、鄰苯醌二疊氮磺酸酯(B)及溶劑(C)放置於攪拌器中攪拌，使其均勻混合成溶液狀態，必要時可添加增感劑、熱酸發生劑、密著助劑、界面活性劑、消泡劑、溶解促進劑等添加劑(D)。

本發明保護膜可以藉由旋轉塗佈、流延塗佈或輥式塗佈等塗佈方法，將該光硬化性聚矽氧烷組成物塗佈在一基材上，再經預烤(prebake)方式將溶劑去除而形成一預烤塗膜。其中，預烤之條件，依各成分之種類、配合比率而異，通常為溫度在 70~110°C 間，進行 1~15 分鐘。預烤後，將該塗膜於光罩下進行曝光，曝光所使用之光線，以 g 線、h 線、i 線等之紫外線為佳，而紫外線照射裝置可為(超)

高壓水銀燈及金屬鹵素燈。然後於 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的溫度下浸漬於一顯影液中，歷時 15 秒～5 分鐘，以去除不要之部分而形成特定的圖案。該顯影液之具體例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸鉀、碳酸氫鉀、矽酸鈉、甲基矽酸鈉[sodium methylsilicate]、氨水、乙胺、二乙胺、二甲基乙醇胺、氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、膽鹼、吡咯、哌啶及 1,8-二氮雜二環-[5,4,0]-7-十一烯等之鹼性化合物。

該顯影液的作用在於將光硬化性聚矽氧烷組成物經由曝光後所定義的特定圖案顯現出來。顯影液的濃度太高會使得特定圖案損毀或造成特定圖案的解析度變差；濃度太低會造成顯影不良導致特定圖案無法成型或者曝光部分之組成物殘留，故濃度的多寡會影響後續該光硬化性聚矽氧烷組成物經曝光後之特定圖案的形成。於是，本發明能提供一種能適用於不同濃度的鹼性顯影液的光硬化性聚矽氧烷組成物，且該組成物經硬化後所形成的圖案不易受顯影液的濃度影響。

較佳地，該顯影液的濃度是介於 0.001～10 wt%之間。更佳地，該顯影液的濃度是介於 0.005～5 wt%之間。又更佳地，該顯影液的濃度是介於 0.01～1 wt%之間。

本發明之具體例是使用 2.38%的氫氧化四甲銨的顯影液及 0.4%的氫氧化四甲銨的顯影液。其中，2.38%的顯影液是目前普遍被業界所使用的，而低於 2.38%的顯影液為視應用端的需求來搭配使用。本發明光硬化性聚矽氧烷組成物不

僅可搭配目前業界所使用的顯影液，且即使在後續應用需使用濃度更低的顯影液下，本發明光硬化性聚矽氧烷組成物也能形成良好的微細化圖案。

使用上述鹼性化合物所構成之顯影液時，通常於顯影後以水洗淨，再以壓縮空氣或壓縮氮氣風乾。接著，使用熱板或烘箱等加熱裝置進行後烤(postbake)處理。後烤溫度通常為 100~250°C，其中，使用熱板之加熱時間為 1 分鐘~60 分鐘，使用烘箱之加熱時間為 5 分鐘~90 分鐘。經過以上之處理步驟後即可形成一保護膜。

該基材可選自於應用在液晶顯示器中的無鹼玻璃、鈉鈣玻璃、強化玻璃(Pyrex 玻璃)、石英玻璃或表面上已附著透明導電膜的玻璃等之基材及用於固體攝影元件等之光電變換元件基板(如：矽基板)等。

該具有保護膜之元件包含一如上所述之保護膜及上述之基材。

該具有保護膜的元件包含但不限於顯示元件、半導體元件或光波導路等。

本發明將就以下實施例來作進一步說明，但應瞭解的是，該等實施例僅為例示說明之用，而不應被解釋為本發明實施之限制。

<實施例>

[聚矽氧烷高分子(A)的製備]

<製備例 1>

在一容積 500 毫升之三頸燒瓶中，加入二甲基二甲氧

基矽烷(簡稱 DMDMS) 78.0 克(0.65mol)、苯基三甲氧基矽烷(簡稱 PTMS) 63.4 克(0.32mol)、3-丁二酸酐丙基三乙氧基矽烷[商品名為「GF-20」, 下面以商品名簡稱之] 9.1 克(0.03mol)及丙二醇單乙醚(簡稱 PGEE) 200 克, 並於室溫下一邊攪拌一邊於 30 分鐘內添加草酸水溶液(0.25 克草酸/75 克 H_2O)。接著, 將燒瓶浸漬於 30°C 的油浴中並攪拌 30 分鐘, 然後於 30 分鐘內將油浴升溫至 120°C , 待溶液的內溫達到 100°C 時, 持續加熱攪拌進行聚縮合 5 小時。將溶液降至室溫後, 加入丙酮 2000 克並持續攪拌 30 分鐘, 經由過濾方式將沉澱物取出後, 再利用蒸餾方式將溶劑移除, 可得聚矽氧烷高分子(A-1)。

<製備例 2>

在一容積 500 毫升之三頸燒瓶中, 加入 DMDMS 78 克(0.65mol)、苯基三乙氧基矽烷(簡稱 PTES) 50.4 克(0.21mol)、2-環氧丙烷基丁氧基丙基三甲氧基矽烷[商品名為「TMSOX」, 下面以商品名簡稱之] 38.9 克(0.14mol)及 PGEE 200 克, 並於室溫下一邊攪拌一邊於 30 分鐘內添加草酸水溶液(0.30 克草酸/75 克 H_2O)。接著, 將燒瓶浸漬於 30°C 的油浴中並攪拌 30 分鐘, 然後於 30 分鐘內將油浴升溫至 120°C , 待溶液的內溫達到 105°C 時, 持續加熱攪拌進行聚縮合 6 小時。將溶液降至室溫後, 加入乙苯 1800 克並持續攪拌 30 分鐘, 然後過濾取出沉澱物, 經由過濾方式將沉澱物取出後, 再利用蒸餾方式將溶劑移除, 可得聚矽氧烷高分子(A-2)。

<製備例 3>

在一容積 500 毫升之三頸燒瓶中，加入 DMDMS 84.0 克(0.70mol)、PTMS 45.5 克(0.23mol)、3-戊二酸酐丙基三甲氧基矽烷(簡稱 TMSG) 19.3 克(0.07mol)及 PGEE 200 克，並於室溫下一邊攪拌一邊於 30 分鐘內添加草酸水溶液(0.35 克草酸/75 克 H_2O)。接著，將燒瓶浸漬於 $30^{\circ}C$ 的油浴中並攪拌 30 分鐘，然後於 30 分鐘內將油浴升溫至 $120^{\circ}C$ ，待溶液的內溫達到 $105^{\circ}C$ 時，持續加熱攪拌進行聚縮合 6 小時。將溶液降至室溫後，加入丙酮 1500 克並持續攪拌 30 分鐘，經由過濾方式將沉澱物取出後，再利用蒸餾方式將溶劑移除，可得精製之聚矽氧烷高分子，再將該聚矽氧烷高分子溶於溶劑丙二醇單乙醚 200 克中，於室溫下持續攪拌至完全溶解形成均勻溶液，接著加入異丙苯 1500 克，持續攪拌 30 分鐘後，經由過濾方式將沉澱物取出後，再利用蒸餾方式將溶劑移除，可得精製之聚矽氧烷高分子(A-3)。

<製備例 4>

在一容積 500 毫升之三頸燒瓶中，加入 DMDMS 84.0 克(0.70mol)、PTMS 29.7 克(0.15mol)、PTES 28.8 克(0.12mol)、「GF-20」9.2 克(0.03mol)、PGEE 100 克及二丙酮醇(簡稱 DAA) 100 克，並於室溫下一邊攪拌一邊於 30 分鐘內添加草酸水溶液(0.40 克草酸/75 克 H_2O)。接著，將燒瓶浸漬於 $30^{\circ}C$ 的油浴中並攪拌 30 分鐘，然後於 30 分鐘內將油浴升溫至 $120^{\circ}C$ ，待溶液的內溫達到 $110^{\circ}C$ 時，持續加熱攪拌進行聚縮合 5 小時。將溶液降至室溫後，加入丙酮

1500 克並持續攪拌 30 分鐘，經由過濾方式將沉澱物取出後，再利用蒸餾方式將溶劑移除，可得精製之聚矽氧烷高分子，再將該聚矽氧烷高分子溶於丙二醇單乙醚 200 克中，於室溫下持續攪拌至完全溶解形成均勻溶液，接著加入丙酮 1500 克，持續攪拌 30 分鐘後，經由過濾方式將沉澱物取出後，再利用蒸餾方式將溶劑移除，可得精製之聚矽氧烷高分子(A-4)。

< 製備例 5 >

在一容積 500 毫升之三頸燒瓶中，加入甲基三甲氧基矽烷(簡稱 MTMS) 102.0 克(0.75mol)、PTMS 19.8 克(0.10mol)、二異丙氧基-二(2-環氧丙烷基丁氧基丙基)矽烷(簡稱 DIDOS) 69.0 克(0.15mol)及 PGEE 200 克，並於室溫下一邊攪拌一邊於 30 分鐘內添加草酸水溶液(0.40 克草酸/75 克 H₂O)。接著，將燒瓶浸漬於 30°C 的油浴中並攪拌 30 分鐘，然後於 30 分鐘內將油浴升溫至 120°C，待溶液的內溫達到 105°C 時，持續加熱攪拌進行聚縮合 6 小時。將溶液降至室溫後，加入異丙苯 1500 克並持續攪拌 30 分鐘，經由過濾方式將沉澱物取出後，再利用蒸餾方式將溶劑移除，接著加入丙酮 2000 克，持續攪拌 30 分鐘後，經由過濾方式將沉澱物取出後，再利用蒸餾方式將溶劑移除，可得精製之聚矽氧烷高分子(A-5)。

< 製備例 6 >

在一容積 500 毫升之三頸燒瓶中，加入 MTMS 97.9 克(0.72mol)、PTMS 31.7 克(0.16mol)、「GF-20」27.4 克

(0.09mol)、「DMS-S27」540 克(0.03mol)及 PGEE 200 克，並於室溫下一邊攪拌一邊於 30 分鐘內添加草酸水溶液(0.35 克草酸/75 克 H₂O)。接著，將燒瓶浸漬於 30°C 的油浴中並攪拌 30 分鐘，然後於 30 分鐘內將油浴升溫至 120°C，待溶液的內溫達到 110°C 時，持續加熱攪拌進行聚縮合 6 小時。將溶液降至室溫後，加入乙苯 2000 克並持續攪拌 30 分鐘，經由過濾方式將沉澱物取出後，再利用蒸餾方式將溶劑移除，接著再加入乙苯 1800 克，持續攪拌 30 分鐘後，經由過濾方式將沉澱物取出後，再利用蒸餾方式將溶劑移除，可得精製之聚矽氧烷高分子(A-6)。

<製備例 7>

在一容積 500 毫升之三頸燒瓶中，加入 MTMS 102.0 克(0.75mol)、PTES 36.0 克(0.15mol)、「TMSOX」25.1 克(0.09mol)、「DMS-S27」180 克(0.01mol)及 PGEE 200 克，並於室溫下一邊攪拌一邊於 30 分鐘內添加草酸水溶液(0.45 克草酸/75 克 H₂O)。接著，將燒瓶浸漬於 30°C 的油浴中並攪拌 30 分鐘，然後於 30 分鐘內將油浴升溫至 120°C，待溶液的內溫達到 110°C 時，持續加熱攪拌進行聚縮合 6 小時。將溶液降至室溫後，加入丙酮 1500 克並持續攪拌 30 分鐘，經由過濾方式將沉澱物取出後，再利用蒸餾方式將溶劑移除，可得精製之聚矽氧烷高分子(A-7)。

<製備例 8>

在一容積 500 毫升之三頸燒瓶中，加入 DMDMS 84.0 克(0.70mol)、PTMS 47.5 克(0.24mol)、「GF-20」18.3 克

(0.06mol)及 PGEE 200 克，並於室溫下一邊攪拌一邊於 30 分鐘內添加草酸水溶液(0.35 克草酸/75 克 H₂O)。接著，將燒瓶浸漬於 30°C 的油浴中並攪拌 30 分鐘，然後於 30 分鐘內將油浴升溫至 120°C，待溶液的內溫達到 105°C 時，持續加熱攪拌進行聚縮合 6 小時後，利用蒸餾方式將溶劑移除，可得聚矽氧烷高分子(A-8)。

以上製備例 1~8 所使用之矽烷單體、聚矽氧烷、溶劑及觸媒的用量及反應條件係整理於下表 1 中。

[光硬化性聚矽氧烷組成物的製備]

<實施例 1>

將 100 重量份的製備例 3 的聚矽氧烷高分子(A-3)、15 重量份的 1-[1-(4-羥基苯基)異丙基]-4-[1,1-雙(4-羥基苯基)乙基]苯(TPPA)與鄰苯醌二疊氮-5-磺酸所形成之鄰苯醌二疊氮磺酸酯(商品名 DPAP200，DKC 製，平均酯化度為 67%)，加入 400 重量份的二丙酮醇及 100 重量份的 N-甲基吡咯烷酮之混合溶劑中，以搖動式攪拌器攪拌均勻後，即可製得一本發明的光硬化性聚矽氧烷組成物。以下記之各檢測項目進行評價，所得結果如表 2 所示。

<實施例 2~8 及比較例 1~4>

實施例 2~8 及比較例 1~4 是以與實施例 1 相同的步驟來製備該光硬化性聚矽氧烷組成物，不同的地方在於：改變原料的種類及其使用量，該原料的種類及其使用量如表 2 所示。該等光硬化性聚矽氧烷組成物以下記各檢測項目進行評價，所得結果如表 2 所示。

【檢測項目】**1.聚矽氧烷高分子(A)之分子量分佈**

使用凝膠滲透色層分析法(GPC)，並依以下的條件測定聚矽氧烷高分子(A)的分子量分佈。其中，於 GPC 的測定範圍中，將分子量介於 400~100,000 之訊號(intensity)作積分，以分子量為橫軸及累積重量百分率為縱軸繪圖，可求得積分分子量分佈曲線(integral molecular weight distribution curve)，如圖 1 所例示。由圖 1 分別計算出聚矽氧烷高分子(A)中，該聚矽氧烷高分子(A)的分子量介於 10,000~80,000 者之累積重量百分率(wt%)。

[GPC 的測定條件]

裝置：717 plus (Waters 製)

管柱：79911GP-501、79911GP-502、79911GP-503、
79911GP-504 (Agilent Technologies 製)

檢出器：2414 RI Detector (Waters 製)

移動相：四氫呋喃

流量：1.0 mL/min

注射量：100 μ L

測定溫度：40°C

測定時間：60 分鐘

分子量標準：聚苯乙烯

2.寡聚物的含量分析

將該光硬化性聚矽氧烷組成物溶解在丙酮後，透過具有火焰離子化檢測器(FID)之氣相層析儀(GC)(Hewlett

Packard 公司製造；型號 5890A)進行分析及測量，單位為 wt%。

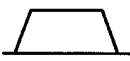
3.鹼溶解速率(Alkali Dissolve Rate, ADR)

將該聚矽氧烷高分子(A)以旋轉塗佈的方式，塗佈在一 100mm × 100mm 之玻璃基材上，然後於 110°C 溫度下預烤 2 分鐘形成一 8μm 預烤塗膜，接著將該塗膜分別浸漬於 23°C 之 2.38%氫氧化四甲銨的顯影液及 0.4%氫氧化四甲銨的顯影液中 30 秒後，以光學膜厚計量測膜厚(δ_d)，並經下式計算即可得到鹼溶解速率。

$$\text{鹼溶解速率}(\text{\AA}/\text{sec})=[(80000)-(\delta_d)]/30$$

4.後烤後圖案的觀測

將該光硬化性聚矽氧烷組成物以旋轉塗佈的方式，塗佈在一 100mm × 100mm 之玻璃基材上，然後於 110°C 溫度下預烤 2 分鐘形成一預烤塗膜。接著將該塗膜於光罩下，以紫外光(曝光機型號為 AG500-4N；M&R Nano Technology 製)曝光量為 90mJ/cm²照射，然後分別浸漬於 23°C 之 2.38%氫氧化四甲銨的顯影液及 0.4%氫氧化四甲銨的顯影液中 1 分鐘，並以純水洗淨，再於烘箱中以 230°C 後烤 60 分鐘後，以掃描式電子顯微鏡觀察圖案的塌陷狀態。

○：圖案未塌陷，其外觀為：

△：圖案已開始塌陷，其外觀為：

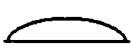
×：圖案嚴重塌陷，其外觀為：

表1

製備例	組成物													反應溫度 (℃)	聚縮合時間 (小時)
	矽烷單體/聚矽氧烷(mol)									溶劑(g)		觸媒(g)			
	MTMS	DMDMS	PTMS	PTES	GF-20	TMSG	TMSOX	DIDOS	DMS-S27	PGEE	DAA	水	草酸		
A-1	--	0.65	0.32	--	0.03	--	--	--	--	200	--	75	0.25	100	5
A-2	--	0.65	--	0.21	--	--	0.14	--	--	200	--	75	0.30	105	6
A-3	--	0.70	0.23	--	--	0.07	--	--	--	200	--	75	0.35	105	6
A-4	--	0.70	0.15	0.12	0.03	--	--	--	--	100	100	75	0.40	110	5
A-5	0.75	--	0.10	--	--	--	--	0.15	--	200	--	75	0.40	105	6
A-6	0.72	--	0.16	--	0.09	--	--	--	0.03	200	--	75	0.35	110	6
A-7	0.75	--	--	0.15	--	--	0.09	--	0.01	200	--	75	0.45	110	6
A-8	--	0.70	0.24	--	0.06	--	--	--	--	200	--	75	0.35	105	6

「--」表示無添加。

表2

成份		實施例								比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
聚矽氧烷高分子 (A) (重量份)	A-1	--	--	--	--	--	--	--	--	100	--	--	--
	A-2	--	--	--	--	90	--	--	--	--	100	--	--
	A-3	100	--	--	--	--	70	--	--	--	--	--	--
	A-4	--	100	--	--	--	30	--	50	--	--	--	--
	A-5	--	--	100	--	10	--	20	--	--	--	--	--
	A-6	--	--	--	100	--	--	--	--	--	--	--	--
	A-7	--	--	--	--	--	--	80	--	--	--	100	--
	A-8	--	--	--	--	--	--	--	50	--	--	--	100
鄰苯醌二疊氮磺酸酯 (B) (重量份)	B-1	15	10	30	5	10	25	15	10	15	15	15	15
	B-2	--	--	--	--	5	--	--	--	--	--	--	--
溶劑 (C) (重量份)	C-1	400	450	350	300	600	--	200	300	400	400	400	400
	C-2	100	50	150	200	--	800	--	--	100	100	100	100
	C-3	--	--	--	50	--	--	--	200	--	--	--	--
添加劑 (D) (重量份)	D-1	--	--	3	--	--	--	1	--	--	--	--	--
	D-2	--	--	--	--	0.3	--	0.2	--	--	--	--	--
評價項目	聚矽氧烷高分子(A)之分子量 介於10,000~80,000含量 (wt%)	29	37	45	54	25	31	59	33	18	23	62	29
	聚矽氧烷高分子(A)之分子量 在800以下之寡聚物含量 (wt%)	4	5	2	3	5	4	6	9	12	6	7	14
	鹼溶解速率(Å/sec)	1423	904	1467	225	1302	1267	360	1158	1131	1284	86	1418
	後烤圖案形狀(經2.38%的顯影 液顯影)	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
	後烤圖案形狀(經0.4%的顯影 液顯影)	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	—	×

B-1 1-[1-(4-羥基苯基)異丙基]-4-[1,1-雙(4-羥基苯基)乙基]苯與鄰苯醌二疊氮、5-磺酸所形成之鄰苯醌二疊氮磺酸酯

B-2 2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮與鄰苯醌二疊氮、5-磺酸所形成之鄰苯醌二疊氮磺酸酯

C-1 二丙酮醇 (DAA, Diacetone alcohol)

C-2 N-甲基吡咯烷酮 (NMP, n-methyl pyrrolidone)

C-3 丙二醇單甲基醚醋酸酯 (PGMEA, propylene glycol monomethyl ether acetate)

D-1 界面活性劑：商品名 F-475, DIC 製

D-2 密著助劑：商品名 KBM403, 信越化學製

「--」表示無添加。

「—」表示無法顯影形成圖案。

由上述實施例 1~8 之測試結果可知，本發明的光硬化性聚矽氧烷組成物可適用於濃度較低(0.4~2.38%)之鹼性水溶液所構成之顯影液下使用，且後續所製得的保護膜在後烤後具有較佳的圖案形狀。反觀比較例 1，該聚矽氧烷高分子(A)的分子量介於 10,000~80,000 者佔 18 wt%且寡聚物的含量為 12 wt%；比較例 2 及 3 之聚矽氧烷高分子(A)的分子量介於 10,000~80,000 者分別佔 23 wt%及 62 wt%；比較例 4 之寡聚物的含量為 14 wt%，皆會使後烤後之圖案形狀產生塌陷，更證明該聚矽氧烷高分子(A)的分子量介於 10,000~80,000 者的含量應如本發明組成物控制在 25~60wt%，且該聚矽氧烷高分子(A)之分子量在 800 以下之寡聚物的含量佔光硬化性聚矽氧烷組成物之 0~10wt%。

綜上所述，本發明提供一具有適當軟化點且顯影性佳的光硬化性聚矽氧烷組成物。透過讓該光硬化性聚矽氧烷組成物經預烤、曝光、顯影及後烤處理後所形成之保護膜可具備較佳之形狀且所形成之圖案不易塌陷等特性，及該保護膜可適用於液晶顯示器或有機電激發光顯示器等所含的基材上。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍及發明說明內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1 是一曲線圖，說明本發明之聚矽氧烷高分子(A)於分子量分佈檢測時所使用之積分分子量分佈曲線圖，其中，橫向座標為分子量，縱向座標為累積重量百分率。

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

99141764

G03F 7/60 (2006.01)

※ 申請日：

99.12.1

※IPC 分類：C08G 77/60 (2006.01)

C08K 5/42

G02B 1/2 (2006.01)

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

光硬化性聚矽氧烷組成物及其所形成之基材保護膜

PHOTO-CURING POLYSILOXANE COMPOSITION AND
PROTECTING FILM FORMED THEREFROM

二、中文發明摘要：

本發明係有關一種光硬化性聚矽氧烷組成物，包含聚矽氧烷高分子(A)、鄰萘醌二疊氮磺酸酯(B)及溶劑(C)，其中，以凝膠滲透色層分析法測試該聚矽氧烷高分子(A)之分子量分佈，將分子量介於 400～100,000 之訊號作積分，以分子量及累積重量百分率繪圖求得積分分子量分佈曲線，該聚矽氧烷高分子(A)的分子量介於 10,000～80,000 者佔 25～60 wt%，且該聚矽氧烷高分子(A)之分子量在 800 以下之寡聚物的含量佔光硬化性聚矽氧烷組成物之 0～10 wt%。本發明亦提供一種具有後烤後圖案不易塌陷等特性之保護膜及一具有該保護膜的元件。

三、英文發明摘要：

This invention relates to a photo-curing polysiloxane composition comprising polysiloxane (A), o-naphthoquinonediazidesulfonic acid ester (B) and solvent (C), wherein the polysiloxane (A) has a weight percentage of from 25 wt% to 60 wt% with molecular weight of from 10,000 to 80,000, which is calculated by integral

molecular weight distribution curve obtained by plotting the cumulative weight percentage versus molecular weight falling within a range between 400 and 100,000 measured by gel permeation chromatography. And oligomers of the polysiloxane (A) has a weight percentage of from 0 wt% to 10 wt% with molecular weight of under 800, based on the photo-curing polysiloxane composition. This invention also provides a protecting film having a hard-collapsed profile after post-baked, and an element containing the protecting film.

七、申請專利範圍：

1. 一種光硬化性聚矽氧烷組成物，包含：

聚矽氧烷高分子(A)；

鄰苯醌二疊氮磺酸酯(B)；及

溶劑(C)；

其中，以凝膠滲透色層分析法測試該聚矽氧烷高分子(A)之分子量分佈，將分子量介於 400~100,000 之訊號作積分，以分子量及累積重量百分率繪圖求得積分分子量分佈曲線，該聚矽氧烷高分子(A)的分子量介於 10,000~80,000 者佔 25~60wt%，且該聚矽氧烷高分子(A)之分子量在 800 以下之寡聚物的含量佔光硬化性聚矽氧烷組成物之 0~10wt%。

2. 根據申請專利範圍第 1 項所述之光硬化性聚矽氧烷組成物，其中，該聚矽氧烷高分子(A)之鹼溶解速率是介於 100~1500 Å/sec 之範圍內。

3 根據申請專利範圍第 1 項所述之光硬化性聚矽氧烷組成物，其中，基於該聚矽氧烷高分子(A)含量為 100 重量份，該鄰苯醌二疊氮磺酸酯(B)之含量是 0.5~80 重量份，及該溶劑(C)之含量是 50~1200 重量份。

4. 根據申請專利範圍第 1 項所述之光硬化性聚矽氧烷組成物，其中，該聚矽氧烷高分子(A)之分子量在 800 以下之寡聚物的含量佔該光硬化性聚矽氧烷組成物之 0.001~9wt%。

5. 根據申請專利範圍第 1 項所述之光硬化性聚矽氧烷組成

物，其中，該聚矽氧烷高分子(A)之分子量在 800 以下之寡聚物的含量佔該光硬化性聚矽氧烷組成物之 0.001～8wt%。

6. 一種保護膜，係將一如申請專利範圍第 1 至 5 項中之任一項所述之光硬化性聚矽氧烷組成物塗佈於一基材上，再經預烤、曝光、顯影及後烤處理後所形成。
7. 一種具有保護膜的元件，包含一基材以及一如申請專利範圍第 6 項所述之保護膜。

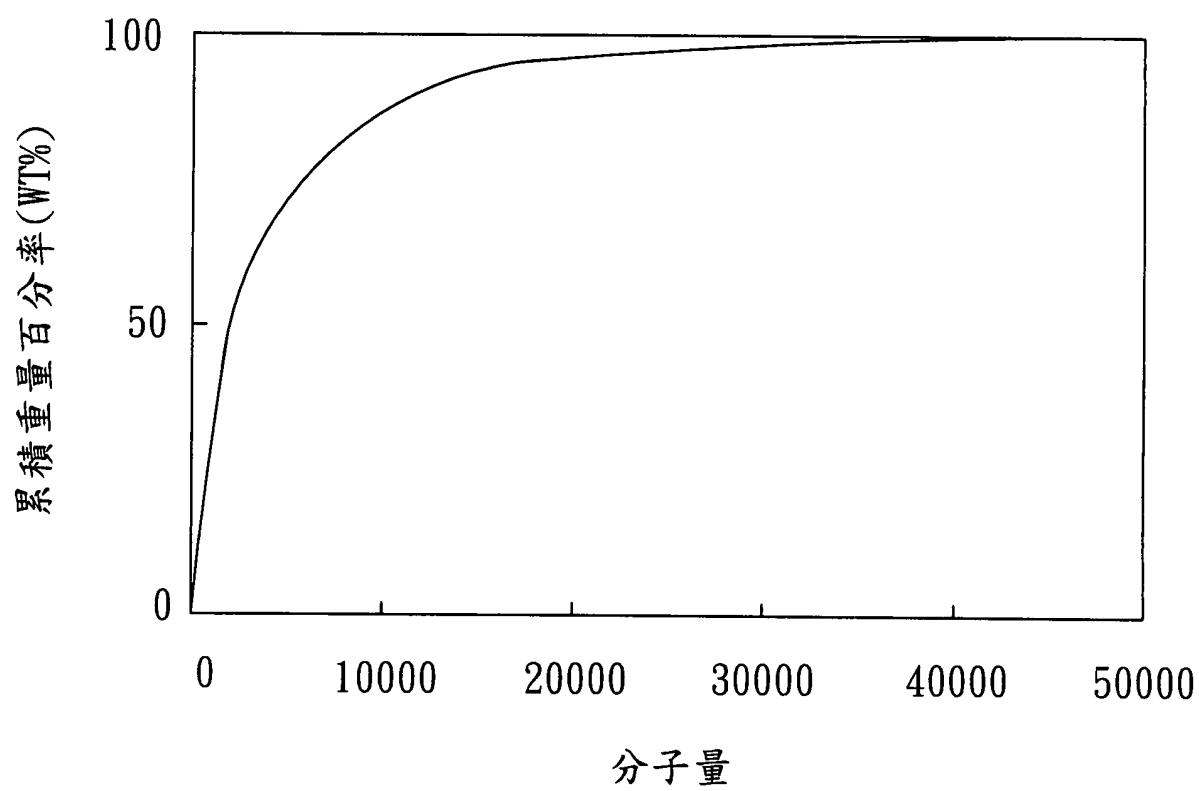


圖1

四、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

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無