



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107957656 B

(45)授权公告日 2020.09.04

(21)申请号 201610986426.8

(22)申请日 2016.11.09

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107957656 A

(43)申请公布日 2018.04.24

(30)优先权数据
105133600 2016.10.18 TW

(73)专利权人 台湾永光化学工业股份有限公司
地址 中国台湾台北市敦化南路2段77号6楼

(72)发明人 徐淑屏 林伯南 蓝大钧 张志毅
林昭文

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
代理人 任岩

(51)Int.Cl.

G03F 7/075(2006.01)

(56)对比文件

TW I539237 B,2016.06.21
JP 2006018249 A,2006.01.19
CN 102918460 A,2013.02.06

审查员 胡欢

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

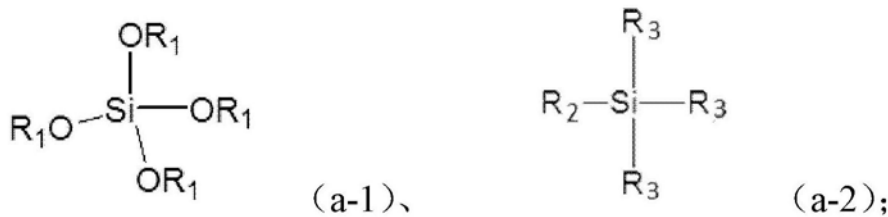
负型感光性树脂组合物及其用途

(57)摘要

一种负型感光性树脂组合物,包括:(A)10至50重量百分比的聚硅氧烷化合物;(B)0.1至30重量百分比的硅酸酯低聚物;(C)0.1至10重量百分比的光酸产生剂,其中该光酸产生剂的阴离子部分由五氟苯基硼酸盐所构成;以及(D)余量溶剂。以及一种前述负型感光性树脂组合物的用途。

1. 一种负型感光性树脂组合物,包括:

(A) 10至50重量百分比的聚硅氧烷化合物,其由如下式(a-1)及(a-2)所示的硅氧烷单体聚合而成;



其中,R₁各自独立地为C₁₋₆的烷基;

R₂为C₆₋₂₀的环烷基或C₆₋₂₀的芳基;以及

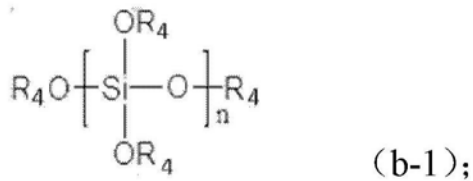
R₃各自独立地选自由C₁₋₆的烷氧基及芳氧基所组成的组;

(B) 0.1至30重量百分比的硅酸酯低聚物;

(C) 0.1至10重量百分比的光酸产生剂,其中该光酸产生剂的阴离子部分由五氟苯基硼酸盐所构成;以及

(D) 余量溶剂。

2. 如权利要求1所述的树脂组合物,其中,(B)该硅酸酯低聚物如下式(b-1)所示:



其中,R₄各自独立地为C₁₋₆的烷基;以及

n为2至10的整数。

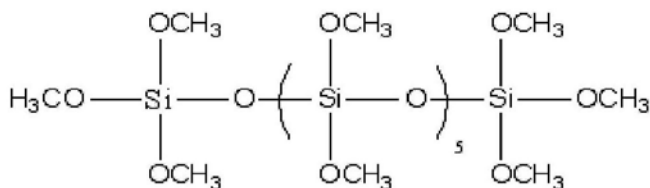
3. 如权利要求1所述的树脂组合物,其中,(A)该聚硅氧烷化合物由如式(a-1)及(a-2)所示的硅氧烷单体聚合而成,其中,基于该单体占(A)该聚硅氧烷化合物的总重量比,式(a-1)所示的硅氧烷单体占30至70%、式(a-2)所示的硅氧烷单体占30至70%。

4. 如权利要求1所述的树脂组合物,其中,基于该单体占(A)该聚硅氧烷化合物的总重量比,式(a-1)所示的硅氧烷单体占40至60%、式(a-2)所示的硅氧烷单体占40至60%。

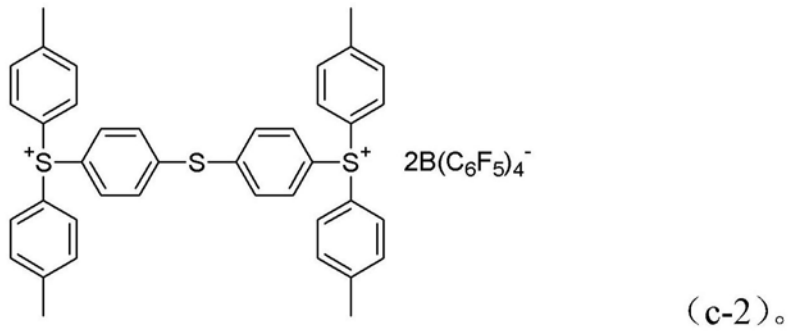
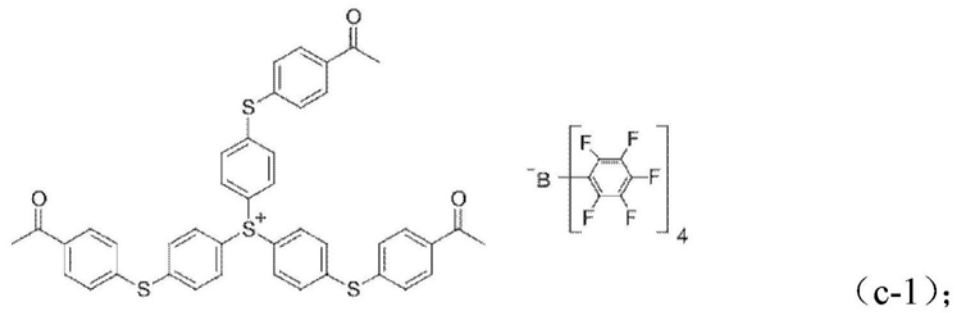
5. 如权利要求1所述的树脂组合物,其中,(A)该聚硅氧烷化合物中,如式(a-1)所示的硅氧烷单体为四乙氧基硅烷。

6. 如权利要求1所述的树脂组合物,其中,(A)该聚硅氧烷化合物中,如式(a-2)所示的硅氧烷单体为苯基三甲氧基硅烷。

7. 如权利要求2所述的树脂组合物,其中,式(b-1)所示的该硅酸酯低聚物如下式所示:



8. 如权利要求1所述的树脂组合物,其中,(C)该光酸产生剂如式(c-1)至(c-2)任一所示的五氟苯基硼酸盐:



9. 如权利要求1所述的树脂组合物,其中,(A)该聚硅氧烷化合物的分子量为1000~8000克/摩尔。

10. 一种如权利要求1至9任意一项所述的负型感光性树脂组合物的用途,用于低温烘烤固化工艺,其中,低温是指150℃以下。

11. 如权利要求10所述的用途,其中,温度为80~150℃。

负型感光性树脂组合物及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种负型感光性树脂组合物,尤其是涉及一种适用于低温工艺的负型感光性树脂组合物。

背景技术

[0002] 在显示面板以及触控面板的制备过程中,向来以正型或负型等各种感光性树脂组合物作为材料,并利用其感光特性进行图案化以及硬化该树脂组合物以形成钝化层、保护层或绝缘层等构件。

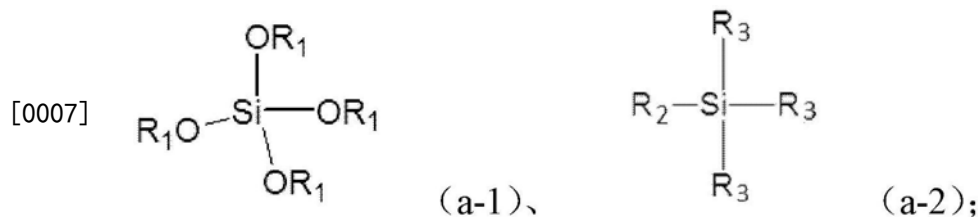
[0003] 作为面板构件的透明导电层(如氧化铟锡,ITO)被要求须达到高透明化与高导电性的性质;且有别于外挂式触控面板,较轻薄的内嵌式触控技术(On-Cell),须在较低的烘烤固化温度下操作(例如120℃)。然而,目前已知以丙烯酸树脂为主体的感光性树脂组合物,在120℃烘烤固化温度后,其硬度变为 $\leq 1H$ 及信赖性明显下降至0B;故丙烯酸树脂材料在低温工艺后硬度、耐蚀刻性等状况已不符合现行要求。

[0004] 有鉴于此,目前亟需一种新颖的负型感光性树脂组合物,其除了可在低温下完全固化外,且所形成的膜具有高透明性、高耐化学药品性及高硬度等优异特性,以应用于具有高透明及高导电特性的半导体工艺,如内嵌式触控面板工艺上。

发明内容

[0005] 本发明的主要目的在于提供一种负型感光性树脂组合物,其特别适用于低温烘烤固化,且所形成的膜具有耐化学药品及高硬度的特性。

[0006] 本发明的负型感光性树脂组合物,可包括:(A) 10至50重量百分比的聚硅氧烷化合物,其系由多种单体所聚合而成,其中,该些单体系包括如下式(a-1)及(a-2)所示的硅氧烷单体;



[0008] 其中, R_1 系各自独立为 C_{1-6} 烷基; R_2 系 C_{6-20} 环烷基或 C_{6-20} 芳基;以及 R_3 系各自独立选自 C_{1-6} 烷氧基、以及芳氧基所组成的群组;

[0009] (B) 0.1至30重量百分比的硅酸酯低聚物(silicate oligomer);

[0010] (C) 0.1至10重量百分比的光酸产生剂,其中该光酸产生剂的阴离子部分由五氟苯基硼酸盐所构成;以及

[0011] (D) 余量溶剂。

[0012] 在本发明所提供的上述负型感光性树脂组合物中,(A) 该聚硅氧烷化合物作为树脂组合物的主要成分,而用在聚合(A) 该聚硅氧烷化合物的单体中,必须至少包括如式(a-

1) 及 (a-2) 所示的单体。特别是, 聚硅氧烷化合物不包括含酸酐基团的硅氧烷单体。其中, 式 (a-1) 所示的单体包括四个连接于硅原子上的烷氧基, 可提供彼此缩合聚合的交联点, 而提升成膜硬度及耐化特性; 而式 (a-2) 所示的单体, 除了可与式 (a-1) 所示的单体进行交联外, 更可提升成膜的透明度。另外, 通过曝光 (C) 该光酸产生剂所产生的酸, 可进一步使得 (A) 该聚硅氧烷化合物进行缩合反应, 以提高其树脂组合物的交联密度, 由此改善膜可靠性不良的问题。再者, 为了增加本发明的负型感光性树脂组合物的耐化性 (如对于 ITO 蚀刻液的耐蚀刻性), 本发明是在该树脂组合物中提供 (B) 该硅酸酯低聚物作为交联剂, 亦通过 (C) 光酸产生剂曝光时所产生的酸, 更进一步地与 (A) 该聚硅氧烷化合物交联, 以达到更大的交联密度。

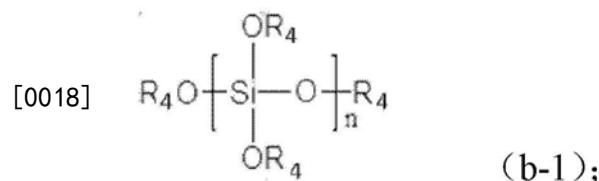
[0013] 在本发明的负型感光性树脂组合物中, 式 (a-1) 所示的硅氧烷单体中, R_1 可各自独立地为 C_{1-6} 的烷基, 且 R_1 优选各自独立地为 C_{1-3} 的烷基。在本发明的一具体实施例中, 式 (a-1) 所示的硅氧烷单体为四乙氧基硅烷。

[0014] 在本发明的负型感光性树脂组合物中, 式 (a-2) 所示的硅氧烷单体中, R_2 可为 C_{6-20} 的环烷基或 C_{6-20} 的芳基, 优选为 C_{6-12} 的环烷基或 C_{6-12} 的芳基, 进一步优选为环己烷基或苯基, 且最优选为苯基。此外, R_3 可各自独立地选自由 C_{1-6} 的烷氧基及 C_{6-20} 的芳氧基组成的组, 优选为各自独立地选自由 C_{1-3} 的烷氧基及 C_{6-12} 的芳氧基组成的组, 且更优选地为各自独立地为 C_{1-3} 的烷氧基。在本发明的一具体实施例中, 式 (a-2) 所示的硅氧烷单体为苯基三甲氧基硅烷。

[0015] 此外, 在本发明的负型感光性树脂组合物中, (A) 该聚硅氧烷化合物由如式 (a-1) 及 (a-2) 所示的硅氧烷单体聚合而成。其中, 式 (a-1) 及 (a-2) 所示的硅氧烷单体的比例并无特殊限制。例如, 基于该单体占 (A) 该聚硅氧烷化合物的总重量比, 式 (a-1) 所示的硅氧烷单体可占 30 至 70%、式 (a-2) 所示的硅氧烷单体可占 30 至 70%; 较佳地, 式 (a-1) 所示的硅氧烷单体占 40 至 60%、式 (a-2) 所示的硅氧烷单体占 40 至 60%。

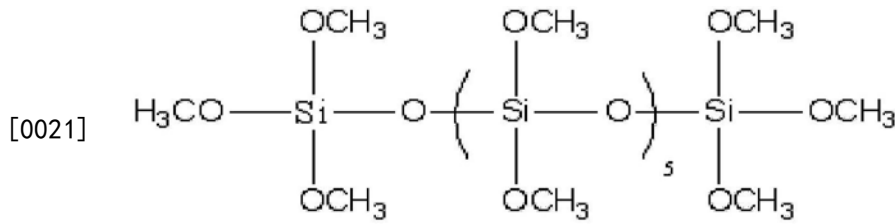
[0016] 再者, 在本发明的负型感光性树脂组合物中, (A) 该聚硅氧烷化合物的分子量可为 1000~8000 克/摩尔, 优选为 1000~6000 克/摩尔, 且更优选为 1500~4500 克/摩尔。

[0017] 在本发明的负型感光性树脂组合物中, (B) 该硅酸酯低聚物的种类并无特殊限制, 可如下式 (b-1) 所示:

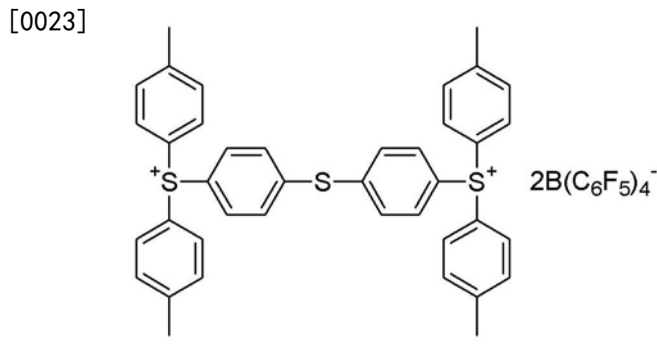
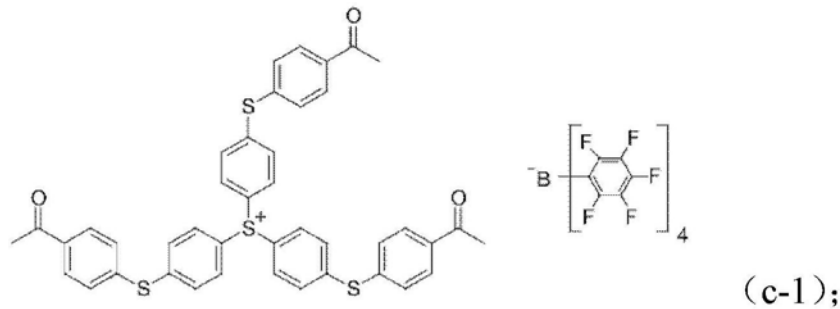


[0019] 其中, R_4 各自独立地为 C_{1-6} 的烷基; 以及 n 为 2 至 10 的整数。

[0020] 在本发明的一具体实施例中, 式 (b-1) 所示的该硅酸酯低聚物为甲基硅酸酯 (methyl silicate), 其如下式所示:



[0022] 此外,在本发明的负型感光性树脂组合物中,(C)该光酸产生剂的种类并无特殊限制,只要其为包含强酸的五氟苯基硼酸盐阴离子部分即可;例如,可为如式(c-1)至(c-2)任一所示的五氟苯基硼酸盐:



[0024] 在本发明的负型感光性树脂组合物中,溶剂的含量为负型感光性树脂组合物中其他成分的残量,残量以负型感光性树脂组合物的总量为计,扣除其他成分的含量后的剩余含量。

[0025] 此外,本发明更提供一种前述负型感光性树脂组合物的用途,用于低温烘烤固化工艺,其中,低温是指150℃以下。优选地,温度为60~150℃;更优选地,温度为80~150℃。

[0026] 已知的丙烯酸树脂在低温烘烤固化反应后,因反应不足,而有硬度及可靠性不佳的问题。因此,本发明提供一种负型感光性树脂组合物,其可作为新一代绝缘层透明光阻剂,且特别适用于低温工艺上;特别是,本发明的负型感光性树脂组合物在低温烘烤固化后,所形成的膜具有高交联密度,且所形成的膜具有极佳透明性、良好的耐化学药品特性及耐UV特性,以及高硬度,可应用在具有高透明及高导电特性的半导体工艺上。举例而言,当应用在触控面板上时,以本发明的负型感光性树脂组合物所形成的膜具有良好的耐化特性,对于ITO蚀刻液等化学药品可靠性稳定;且因所形成的膜具有极佳透明性,而可用在触控面板用的透明绝缘层上。

具体实施方式

[0027] 以下通过特定的具体实施例说明本发明的实施方式,熟习此技艺的人士可由本说

说明书所公开的内容轻易地了解本发明的其他优点与功效。本发明也可通过其他不同的具体实施例加以施行或应用,本说明书中的各项细节亦可针对不同观点与应用,在不悖离本发明创作的精神下进行各种修饰与变更。

[0028] 合成例-聚硅氧烷化合物

[0029] 在本合成例中,依照下表1所示的组成配方,配制A-1至A-5的聚硅氧烷化合物。其中,配制方法约略如下所述。

[0030] 取硅氧烷单体及乙酸丙二醇单甲基醚酯(PGMEA)在室温中进行搅拌并缓缓滴入磷酸水溶液54克(0.216克 H_3PO_4 溶于54克水中),升温至110℃进行一缩合聚合反应,反应时间为2小时。反应完成后,使用蒸馏方式除去醇与水。合成后的重量平均分子量(MW)及多分布指数(polydispersity index,PDI)如表1所示。

[0031] 表1

硅氧烷单体 (mol %)	合成例 A-1	合成例 A-2	合成例 A-3	合成例 A-4	合成例 A-5
TEOS	40 mol% (83.20 g)	50 mol% (104.00 g)	60 mol% (124.80 g)	-	-
PTMS	60 mol% (118.98 g)	50 mol% (99.15 g)	40 mol% (79.32 g)	60 mol% (118.98 g)	60 mol% (118.98 g)
STES	--	--	--	10 mol% (30.44 g)	10 mol% (30.44 g)
[0032] MTMS	--	--	--	30 mol% (40.92g)	22.5 mol% (30.63g)
IBTMS	--	--	--	--	7.5 mol% (13.37g)
PGMEA	172g	172g	172 g	172 g	172 g
分子量 (MW)	1,970	3,356	4,077	3,336	2,235
多分布指数 (PDI)	1.51	1.86	2.20	1.89	1.52

[0033] TEOS:四乙氧基硅烷(Tetraethyl orthosilicate), $C_8H_{20}O_4Si$,CAS号:78-10-4

[0034] PTMS:苯基三甲氧基硅烷(Phenyltrimethoxysilane), $C_9H_{14}O_3Si$,CAS号:2996-92-1

[0035] MTMS:甲基三甲氧基硅烷(Methyltrimethoxysilane), $C_4H_{12}O_3Si$,CAS号:1185-55-3

[0036] IBTMS:异丁基三甲氧基硅烷(Isobutyl(trimethoxy)silane), $C_7H_{18}O_3Si$,CAS号:18395-30-7

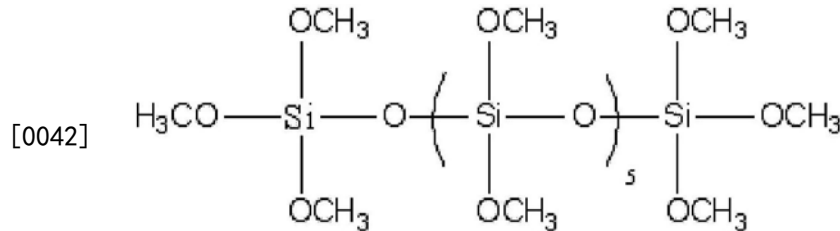
[0037] STES:二氢-3-[3-(三乙氧基硅基)丙基]呋喃-2,5-二酮((3-Triethoxysilylpropyl)succinic anhydride), $C_{13}H_{24}O_6Si$,CAS号:93642-68-3

[0038] 实施例及比较例-负型感光性树脂组合物

[0039] 在本发明的实施例及比较例中,依照下表2所示的组成配方,配制实施例1至4及比较例1至5的负型感光性树脂组合物。其中,配制方法约略如下所述。

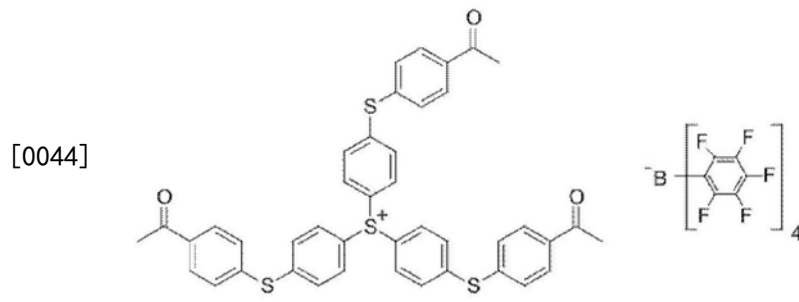
[0040] 将聚硅氧烷化合物、硅酸酯低聚物、光酸产生剂,以及溶剂依照表2所示的组成配方配制成实施例1至4及比较例1至5的感光性树脂组合物,其中,所使用的聚硅氧烷化合物为由上述合成例所制备的聚硅氧烷化合物A-1至A-5。所使用的硅酸酯低聚物为甲基硅酸酯53A(B-1)。而使用的光酸产生剂为Irgacure290(C-1)、TR-PAG-21608(C-2)、Omnicat432(C-3)及Irgacure PAG 121(C-4)。其中,甲基硅酸酯53A及所使用的光酸产生剂对应的化学式如下所示:

[0041] 甲基硅酸酯53A(MS-53A): $C_{10}H_{30}O_{13}Si_4$ 、CAS号:12002-26-5;



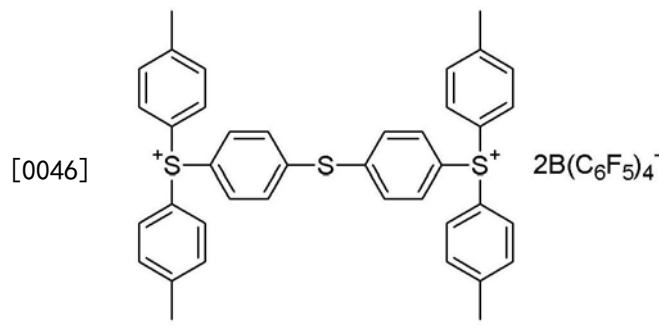
;

[0043] 光酸产生剂Irgacure 290: CAS号:1203809-92-0;



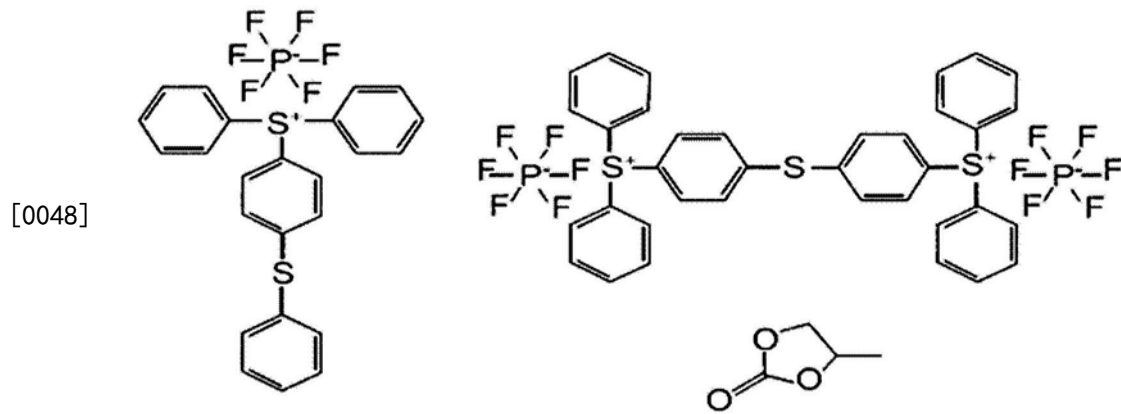
;

[0045] 光酸产生剂TR-PAG-21608;



;

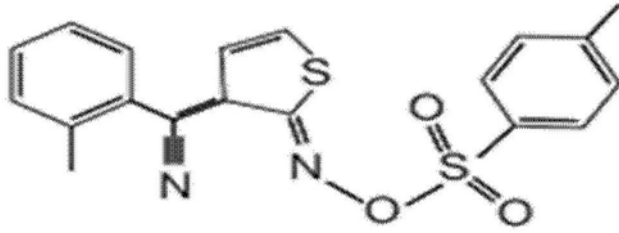
[0047] 光酸产生剂Omnicat432: CAS号:104558-95-4;



;

[0049] 光酸产生剂Irgacure PAG 121;

[0050]



[0051] 测试例

[0052] 首先,准备一基材,并以去离子水及丙酮清洁该基材表面。接着,将上述实施例1至4及比较例1至5所制备的负型感光性树脂组合物以旋转涂布方式分别均匀涂布在该基材上。接着,在90℃下软烤5分钟,并使用一掩膜,直接以超高压水银灯(曝光能量:230mJ/cm²)对上述涂布在基材表面的负型感光性树脂组合物进行曝光。接着,以2.38%TMAH显影液进行显影60秒。在120℃下,进行30分钟的硬烤。最后,在25℃下以二次水清洗基板及该光阻层,从而获得所需的样本,而样本厚度为1.5μm。

[0053] <硬度>

[0054] 上述试验例所制得的样本按照JIS K-5400-1990的8.4.1铅笔画痕硬度试验测定所得样本的铅笔硬度。硬度的测量以铅笔硬度作为单位,其结果如表2所示。

[0055] <耐蚀刻测试>

[0056] 将上述试验例所制得的样本在40℃下浸于王水中历时160秒;而后,在60℃下浸于剥除液N-300(乙醇胺Ethanolamine 30%+二乙二醇单丁醚Diethylene glycol monobutyl ether70%)中历时135秒。其耐蚀刻测试的评估结果如表2所示。其中,耐蚀刻测试的评估为:优良◎、佳○、不良X。

[0057] 表2(单位:克)

[0058]

感光性树脂		实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	比较 例 1	比较 例 2	比较 例 3	比较 例 4	比较 例 5
光酸产生剂	C-1	0.4	0.4	0.4	--	--	--	--	0.4	0.4
	C-2	--	--	--	0.4	--	--	--	--	--
	C-3	--	--	--	--	0.4	0.8	--	--	--
	C-4	--	--	--	--	--	--	0.4	--	--
聚硅氧烷 化合物	A-1	--	25	--	--	--	--	--	--	--
	A-2	25	--	--	25	25	25	25	--	--
	A-3	--	--	25	--	--	--	--	--	--
	A-4	--	--	--	--	--	--	--	25	--
	A-5	--	--	--	--	--	--	--	--	25
交联剂 (B-1)		13	13	13	13	13	13	13	13	13
溶剂 PGMEA		61.3	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3
硬度		4H	4H	4H	4H	4H	3H	3H	2H	2H
耐酸		◎	○	○	◎	X	X	X	X	X

[0059] 如实施例1至4及比较例4至5的结果所示,当使用包含TEOS及PTMS的聚硅氧烷化合

物配制负型感光性树脂组合物(实施例1至4),所形成的膜同时具有较佳的硬度及耐蚀刻特性。此外,如实施例1至4及比较例1至3的结果所示,当使用阴离子部分由五氟苯基硼酸盐所构成的光酸产生剂(实施例1至4),所形成的膜同时具有较佳耐蚀刻特性。

[0060] 通过以上的测试结果,可清楚理解,当使用由特定硅氧烷单体形成的聚硅氧烷化合物及由五氟苯基硼酸盐所构成的光酸产生剂以制备本发明的负型感光性树脂组合物时,在低温(150℃以下)进行烘烤固化时,所形成的膜不仅具有透明度外,更兼具有高硬度及高耐化特性。因此,本发明所提供的负型感光性树脂组合物可做为新一代绝缘层透明光阻剂,举例而言,可应用于触控面板绝缘层(OC1)与保护层(OC2),该产品具有基材密着性佳、易显影及耐湿、耐蚀刻等良好的特性。

[0061] 上述实施例仅是为了方便说明而举例而已,本发明所主张的权利范围自应以权利要求所要求的保护范围为准,而非仅限于上述实施例。