



(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 I507818 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：100125769

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 21 日

(51)Int. Cl. : G03F7/022 (2006.01)

G03F7/039 (2006.01)

G02F1/13 (2006.01)

(71)申請人：臺灣永光化學工業股份有限公司(中華民國)EVERLIGHT CHEMICAL INDUSTRIAL CORPORATION (TW)

臺北市大安區敦化南路2段77號6樓

(72)發明人：藍偉仁 LAN, WEI JEN (TW)；黃新義 HUANG, HSIN YI (TW)；黃祺煜 HUANG, CHI YU (TW)；葉子瑋 YEH, TZU TANG (TW)

(74)代理人：陳昭誠

(56)參考文獻：

CN 1768303A

CN 101794073A

審查人員：游瀚霆

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 19 頁

(54)名稱

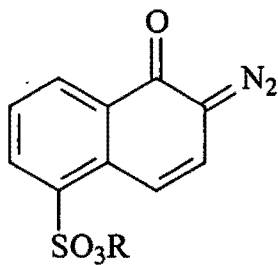
低溫多晶矽之液晶顯示器製程用之正型感光樹脂組成物

POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR LTPS-LCD MANUFACTURING PROCESS

(57)摘要

本發明係提供一種正型感光樹脂組成物，其係包括鹼可溶性酚醛樹脂、兩種感光化合物、界面活性劑及溶劑。本發明之正型感光樹脂組成物適用於液晶顯示器製程，俾減少光阻之殘留。

Provided is a positive photosensitive resin composition, comprising an alkali-soluble novolak resin, two kinds of photosensitive compounds, a surfactant, and solvent whereby decrease the remaining photoresist after developing step during LTPS-LCD manufacturing process.



公告本

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：100125161
100. 7. 21

G03F7/22 (2006.01)

※申請日：100. 7. 21

※IPC 分類：

7/39 (2006.01)

G02F 1/13 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

低溫多晶矽之液晶顯示器製程用之正型感光樹脂組成物

POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR
LTPS-LCD MANUFACTURING PROCESS

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種正型感光樹脂組成物，其係包括鹼可溶性酚醛樹脂、兩種感光化合物、界面活性劑及溶劑。本發明之正型感光樹脂組成物適用於液晶顯示器製程，俾減少光阻之殘留。

三、英文發明摘要：

Provided is a positive photosensitive resin composition, comprising an alkali-soluble novolak resin, two kinds of photosensitive compounds, a surfactant, and solvent whereby decrease the remaining photoresist after developing step during LTPS-LCD manufacturing process.

四、指定代表圖：本案無圖式。

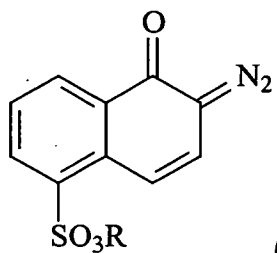
(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

(13.0003)

(13.0003)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(I)，其中，該 R 為 H 或 Cl。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種正型感光樹脂組成物，尤其是適用於低溫多晶矽之液晶顯示器製程之正型感光樹脂組成物。

【先前技術】

感光樹脂組成物係用於積體電路或液晶顯示器(LCD)之圖案化製程中，俾於曝光顯影後形成光阻圖案。以低溫多晶矽(Low Temperature Poly Silicon, LTPS)製程生產的薄膜電晶體液晶顯示器(Thin Film Transistor Liquid Crystal Display, TFT-LCD)而言，相較於傳統非晶矽(Amorphous Silicon, a-S)製程生產的 TFT-LCD，具備低耗電、高反應速度、高解析度與高亮度等優點，因此廣泛的使用於智慧型手機、與車用面板等平面顯示器上。此外，觸控面板(Touch Panel)已廣泛運用於日常生活中，產品的需求持續升溫，造成製造商必須提高產能與良率來滿足消費者的需求。

為了要提高產能，遂要求電晶體黃光微影製程用的正型光阻(Positive Photoresist)需進一步提升光阻曝光的感光度(Exposure Dose)。一般而言，係透過改變鹼可溶樹脂的分子量或調整鹼性溶解速率(Alkaline Dissolution Rate, ADR)的高低來提升光阻的感光度，但往往造成線路密集區域或圖案化層之高低落差大的製程中，容易導致光阻殘留。此外，雖然以往使用如 125(msec,顯影 15sec)高曝光能量操作時，光阻殘留較不嚴重，但當欲降低曝光能量至低於 100 或 95(msec,顯影 15sec)時，光阻殘留的問題已無法

符合製程標準。

相關之技術領域中，第 I285789 號台灣專利揭露一種正型光阻組成物，目的在於解決含非二苯基酮系之感光化合物的光阻組成物在保存性安定性不足的問題。該專利係透過添加酚式羥基化合物及抗還原劑來改善光阻組成物之保存性安定性，卻未討論光阻殘留的問題。

第 I326801 號台灣專利揭露另一種正型光阻組成物，目的在於提升焦點深度(Depth of Focus, DOF)，其係透過添加分子量小於 1000 之酚式羥基化合物以提升 DOF，亦未揭露如何改善光阻之殘留。

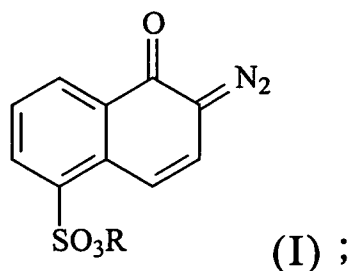
因此，仍需開發一種可減少光阻殘留之正型感光樹脂組成物，以滿足產業的需求。

【發明內容】

鑒於上述習知技術之缺點，本發明提供一種液晶顯示器製程用之正型感光樹脂組成物，包括：

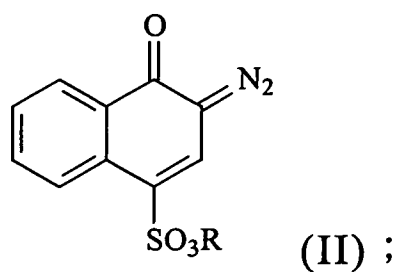
(A) 鹼可溶性酚醛樹脂，其重量平均分子量為 3000 至 8000；

(B) 第一感光化合物，係式(I)化合物與第一酚化合物之酯化產物，其中，該 R 為 H 或 Cl，



(C) 第二感光化合物，係式(II)化合物與第二酚化合

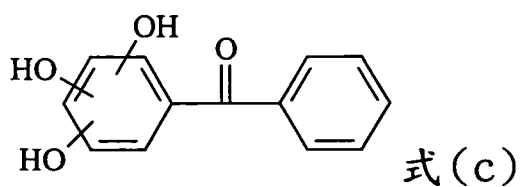
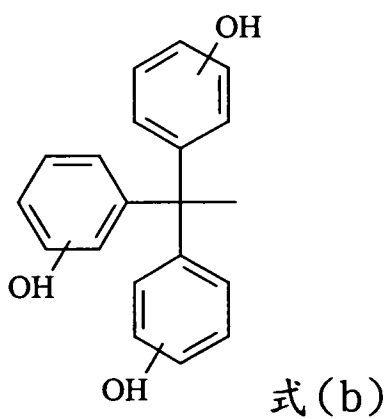
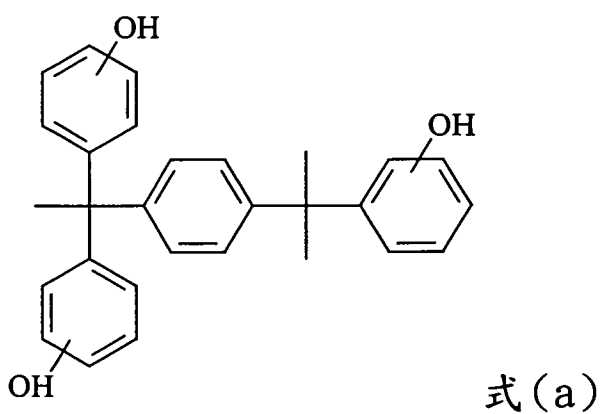
物之酯化產物，其中，該 R 為 H 或 Cl，

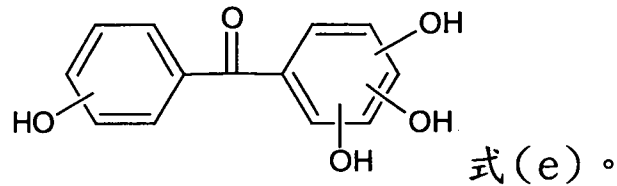
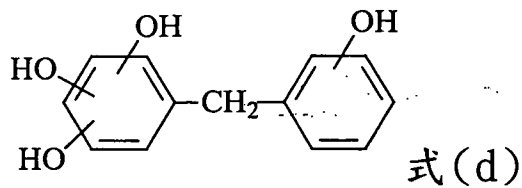


(D) 界面活性劑；以及

(E) 溶劑。

根據本發明一具體實施例，該第一酚化合物和第二酚化合物係獨立選自下式(a)、(b)、(c)、(d)或(e)化合物





本發明之正型感光樹脂組成物，藉由鹼可溶性酚醛樹脂、及至少兩種不同萘醌二疊氮磺酸化物與酚化合物形成的感光化合物之組合，特別適用於液晶顯示器製程中，俾減少所形的各圖案化層上的光阻殘留問題。

【實施方式】

以下係藉由特定的具體實施例說明本發明之實施方式，熟習此技藝之人士可由本說明書所揭示之內容瞭解本發明之其他優點與功效。本發明也可藉由其他不同的具體實施例加以施行或應用，本說明書中的各項細節亦可基於不同觀點與應用，在不悖離本創作之精神下進行各種修飾與變更。

本發明之適用於低溫多晶矽之液晶顯示器製程之正型感光樹脂組成物係包括：

- (A) 鹼可溶性酚醛樹脂；
- (B) 第一感光化合物；
- (C) 第二感光化合物；
- (D) 界面活性劑；以及
- (E) 溶劑。

不同於一般用於半導體積體電路製程的光阻組成物中分子量高達 8000 以上的樹脂，用於本發明之正型感光樹脂組成物(A)鹼可溶性酚醛樹脂的重量平均分子量以 3000 至 8000 為佳，配合使用本發明中之(B)第一感光化合物及(C) 第二感光化合物，可減少光阻殘留。

本文所使用之「重量平均分子量」，係利用凝膠滲透層析(GPC)測量四氫呋喃(THF)溶劑中樣品相對於聚苯乙烯標準品之測量值。

正型感光樹脂組成物中，(A)鹼可溶性酚醛樹脂的含量，以正型感光樹脂組成物的總重為基準，為 10 至 30wt%，較佳為 15 至 25wt%。

鹼可溶性酚醛樹脂可以習知方法由，例如，使用具有酚系羥基之芳香族化合物(以下，簡稱「酚類」)和醛類進行加成縮合反應而製得。上述鹼可溶性酚醛樹脂的製備方法為本領域具有通常知識者所熟知，故不再贅述。

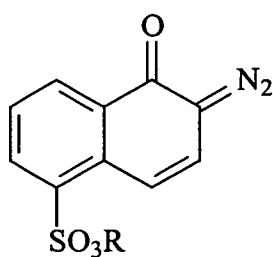
酚類的實例包括(但不限於)苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、鄰乙基苯酚、間乙基苯酚、對乙基苯酚、鄰丁基苯酚、間丁基苯酚、對丁基苯酚、2,3-二甲苯酚、2,4-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、3,4,5-三甲基苯酚、對苯基苯酚、間苯二酚、氫醌、氫醌-甲基醚、焦棓酚(pyrogallol)、間苯三酚(phloroglucinol)、羥基聯苯、雙酚 A、五倍子酸、五倍子酸酯、 α -萘酚及 β -萘酚等。醛類的實例包括(但不限於)甲醛、多聚甲醛、糠醛、

苯甲醛、硝基苯甲醛及乙醛等。

於一具體實施例中，用於本發明之正型感光樹脂組成物的(A)鹼可溶性酚醛樹脂中苯基重複單元上之該甲基可與羥基係可形成間位關係(meta)或對位關係(para)，且該鹼可溶性酚醛樹脂(A)可由兩種以上的酚醛樹脂混合而得，例如，可由第一酚醛樹脂與第二酚醛樹脂組成本發明之鹼可溶性酚醛樹脂(A)。

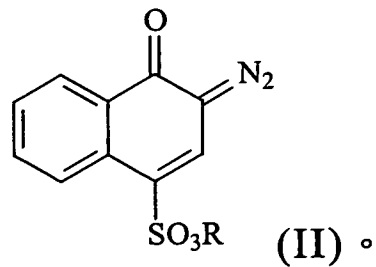
用於本發明之正型感光樹脂組成物的感光化合物，係為萘醌二疊氮磺酸化物與具有1個以上之苯酚性氫氧基化合物反應，例如，1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸或1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸與苯酚性氫氧基化合物之完全酯化合物，部份酯化化合物者。

本發明組成物中，係包括至少兩種感光化合物。較佳實施例中，包括第一感光化合物，係式(I)化合物與第一酚化合物之酯化產物，其中，該R為H或Cl，



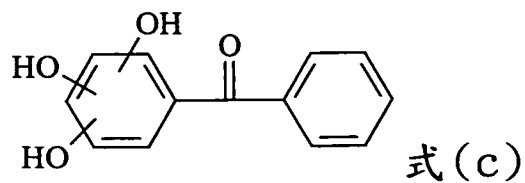
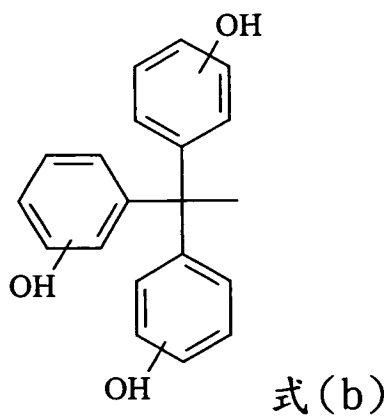
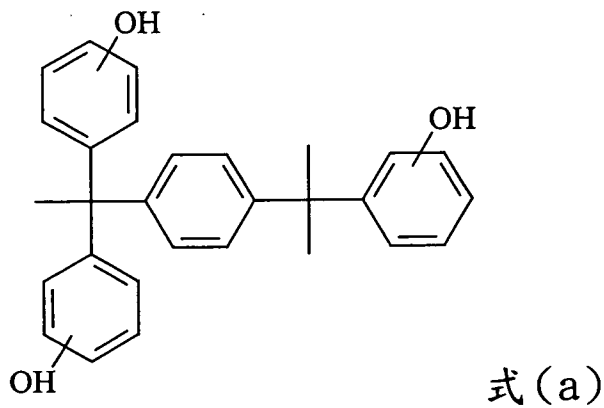
(I)；以及

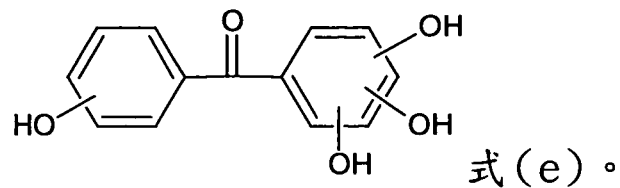
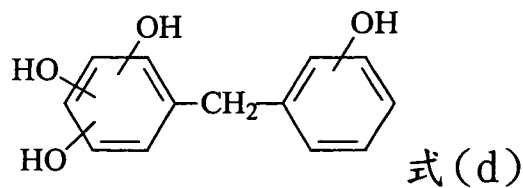
第二感光化合物，係式(II)化合物與第二酚化合物之酯化產物，其中，該R為H或Cl，



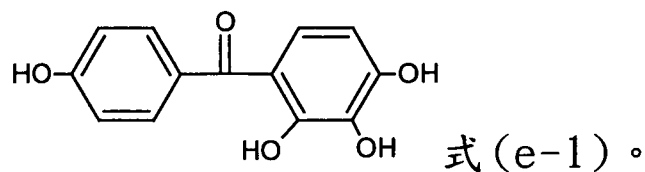
比例上，該第一感光化合物與第二感光化合物重量比為 98:2 至 10:90，並以 98:2 至 60:40 為佳，更佳為 90:10 至 80:20。

於一具體實施例中，該第一酚化合物和 second 酚化合物係獨立選自下式 (a)、(b)、(c)、(d) 或 (e) 化合物，





於較佳實施例中，該第一酚化合物和第二酚化合物皆為式(e-1)化合物



於一較佳實施例中，本發明之第一感光化合物係由 3 莫耳之 2-疊氮-1-萘酚-5-磺酰氯 (2-Diazo-1-naphthone-5-sulfonyl chloride) 與 1 莫耳之 2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮 (2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone, 式(e-1)) 之酯化反應生成物(5-DNQ)；本發明之第一感光化合物係由 3 莫耳之 2-疊氮-1-萘酚-4-磺酰氯 (2-Diazo-1-naphthone-4-sulfonyl chloride) 與 1 莫耳之 2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮 (2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone, 式(e-1)) 之酯化反應生成物(4-DNQ)。

根據本發明一具體實施例，本發明之正型感光樹脂組成物包括界面活性劑，以提昇流平性，界面活性劑的種類繁多，且不限於特定種類，界面活性劑的實例包括

MEGAFAC R-08(商品名，大日本油墨化學工業(股)製)、FLUORAD FC-430、FC-431(商品名，住友 3M(股)製)、EFTOP EF 122A、EF122B、EF122C、EF126(商品名，TOCHEM PRODUCT(股)製)等氟系界面活性劑、XR-104 等。以該正型感光樹脂組成物的總重為基準，該界面活性劑的含量為 0.001 至 0.1wt%。

根據本發明一具體實施例，正型感光樹脂組成物通常使用溶劑以調製成液狀組成物而使用。正型感光樹脂組成物所使用之溶劑並無特別限定，只要可將正型感光樹脂組成物的成分分散或溶解，而不與這些成分起反應。

根據本發明一具體實施例，正型感光樹脂組成物中，以正型感光樹脂組成物的總重為基準，溶劑的含量為 50 至 90wt%，較佳為 65 至 85wt%，更佳為 70 至 80wt%。

溶劑的實例包括(但不限於)醚類，例如，乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單正丙醚、乙二醇單正丁醚、二甘醇單甲醚、二甘醇單乙醚、二甘醇單正丙醚、二甘醇單正丁醚、三甘醇單甲醚、三甘醇單乙醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單正丙醚、丙二醇單正丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單正丙醚、二丙二醇單正丁醚、二丙二醇單甲醚、三丙二醇單乙醚、二甘醇二甲醚、二甘醇甲基乙醚、二甘醇二乙醚及四氫呋喃等；酮類，例如，甲基乙基酮、環己酮、2-庚酮及 3-庚酮等；酯類，例如，乙二醇單甲醚醋酸酯、乙二醇單乙醚醋酸酯、二甘醇單甲醚醋酸酯、二甘醇單乙醚醋酸酯、丙二醇單甲

醚醋酸酯、丙二醇單甲醚醋酸酯(PGMEA)、2-羥基丙酸甲
 酸、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、3-甲氧基
 丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙
 氧基丙酸乙酯、乙氧基醋酸乙酯、羥基醋酸乙酯、2-羥基
 -3-甲基丁酸甲酯、3-甲基-3-甲氧基丁基醋酸酯、3-甲基
 -3-甲氧基丁基丙酸酯、醋酸乙酯、醋酸正丙酸、醋酸異丙
 酯、醋酸正丁酯、醋酸異丁酯、甲酸正戊酸、醋酸異戊酯、
 丙酸正丁酯、丁酸乙酯、丁酸正丙酯、丁酸異丙酯、丁酸
 正丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸正丙酯、乙醯
 醋酸甲酯、乙醯醋酸乙酯及2-羥基丁酸乙酯等；芳香族
 類，例如，甲苯及二甲苯等；醯胺族類，例如，N-甲基吡
 咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺及N,N-二甲基乙醯胺等。根據
 本發明一具體實施例，可使用至少一種上述溶劑。

此外，上述溶劑亦可與苜基乙醚、二-正己醚、乙睛
 丙酮、異佛爾酮、己酸、庚酸、1-辛醇、1-萘醇、苜醇、
 醋酸苜酯、苜甲酸乙酯、草酸二乙酯、馬來酸二乙酯、 γ -
 丁內酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、乙二醇單苜醚醋酸酯
 等高沸點溶劑併用。

根據本發明一具體實施例，正型感光樹脂組成物可視
 需要加入添加劑。添加劑的實例包括(但不限於)色素、染
 料(dyes)、溶解抑制劑(dissolution inhibitors)、熱聚
 合物抑制劑、增稠劑、防沫劑、增感劑(sensitizers)、抗
 氧化劑及偶聯劑。正型感光樹脂組成物中，添加劑的含量，
 以正型感光樹脂組成物的總重為基準，通常不超過5 wt%。

實施例

感光樹脂組成物的製備

實施例 1

取(A)鹼可溶性酚醛樹脂、(B) 第一感光化合物、(C) 第二感光化合物、(D)界面活性劑及(E) 溶劑，配成感光樹脂組成物，將上述各成份混合均勻，然後以 $0.2\ \mu\text{m}$ 的過濾器過濾此溶液，光阻劑組成物配方製備完成。以下接著說明各實施例及比較例使用之成分，配比則紀錄於表一。

實施例 1 及 2 之鹼可溶性酚醛樹脂：重量平均分子量為 4866； TR40B30G 與 TR40B80G 混合，旭有機材工業株式會社

比較例 1 之鹼可溶性酚醛樹脂：重量平均分子量為 4980； TR40B30G 與 TR40B80G 混合，旭有機材工業株式會社

比較例 2 之鹼可溶性酚醛樹脂：重量平均分子量為 4707； TR40B30G 與 TR40B80G 混合，旭有機材工業株式會社

比較例 3 之鹼可溶性酚醛樹脂：重量平均分子量為 4616； TR40B30G 與 TR40B80G 混合，旭有機材工業株式會社

第一感光化合物：5-DNQ，MIPHOTO PAC430，Miwom

第二感光化合物：4-DNQ，MIPHOTO 4PAC430，Miwom

界面活性劑：MEGAFAC R-08(商品名，大日本油墨化學工業(股)製)

溶劑：丙二醇單甲醚醋酸酯(Propylene glycol 1-methyl

ether 2-acetate, PGMEA)

表一

實施例	鹼可溶性酚醛樹脂(wt%)	第一感光化合物(wt%)	第二感光化合物(wt%)	界面活性劑(wt%)	溶劑(wt%)
實施例1	20	4.5	0.5	0.01	74.99
實施例2	20	4	1	0.01	74.99
比較例1	20	5	無	0.01	75
比較例2	20	5	無	0.01	75
比較例3	20	5	無	0.01	75

特性之評估：

測試上述實施例及比較例所得之感光樹脂組成物於曝光顯影後的殘留情況。

將感光樹脂組成物以旋轉塗佈機(TEL MK-Vz)均勻塗佈於基材(底層)上，該基材的實例包括玻璃基板(如 ITO 玻璃)或矽晶片等。針對不同的被圖案化(待圖案化)層，所述基材亦可為如硼(B)、鋁(Al)、鋁釹(Al-Nd)、鉬鋁鉬(Mo-Al-Mo)或鈦鋁鈦(Ti-Al-Ti)之金屬層；如砷(As)、硼(B)或磷(P)之離子植入(implant)層。

經塗佈後之感光樹脂組成物薄膜經過熱板的加熱處理(軟烤，溫度：90~110°C，時間：90~120 秒)，得到厚度約 1.0 至 2.0um 之光阻薄膜。使用曝光機(Nikon1755i7a)之光源經過光罩後照射在光阻薄膜上，曝光機光源以 i 線(365nm)為主。對該曝光後之光阻薄膜施予曝光後烘烤((PEB)，溫度：90~110°C，時間：90~120 秒)，接著以 2.38wt% 之氫氧化四甲基銨顯影液進行顯影作業。並以掃描式電子

顯微鏡觀察(Hitachi S-4200 FE-SEM)不欲的光阻殘留情
況。

測試結果示於下表二。

表二

No.	曝光能量 Eth [msec,顯 影 15sec]	基材		
		ITO	鋁層	硼層
比較例 1	95	殘留	殘留	殘留
比較例 2	90	殘留	殘留	殘留
比較例 3	83	殘留	殘留	殘留
實施例 1	91	無殘留	無殘留	無殘留
實施例 2	89	無殘留	無殘留	無殘留

由表二可知，藉由鹼可溶性酚醛樹脂、及至少兩種不同萘醌二疊氮磺酸化物與酚化合物形成的感光化合物之組合，特別適用於液晶顯示器製程中，俾減少所形的各圖案化層上的光阻殘留問題。

上述實施例僅例示性說明本發明之組成物與製備方法，而非用於限制本發明。任何熟習此項技藝之人士均可在不違背本發明之精神及範疇下，對上述實施例進行修飾與改變。因此，本發明之權利保護範圍，應如後述之申請專利範圍所載。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

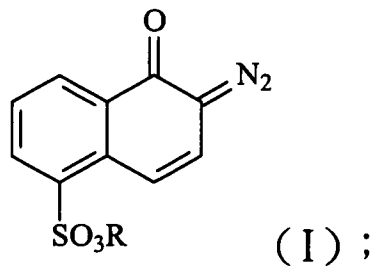
無。

七、申請專利範圍：

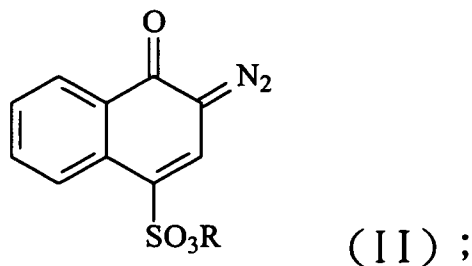
1. 一種低溫多晶矽之液晶顯示器製程用之正型感光樹脂組成物，包括：

(A) 鹼可溶性酚醛樹脂，其重量平均分子量為 3000 至 8000；

(B) 第一感光化合物，係式(I)化合物與第一酚化合物之酯化產物，其中，該 R 為 H 或 Cl，



(C) 第二感光化合物，係式(II)化合物與第二酚化合物之酯化產物，其中，該 R 為 H 或 Cl，

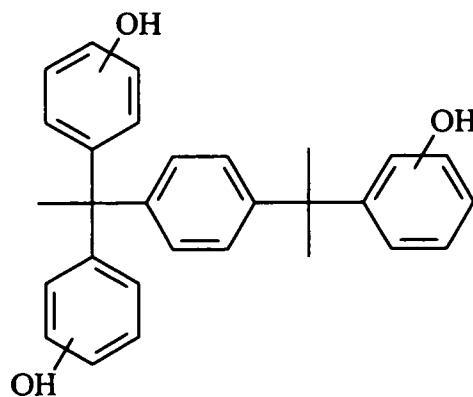


(D) 界面活性劑；以及

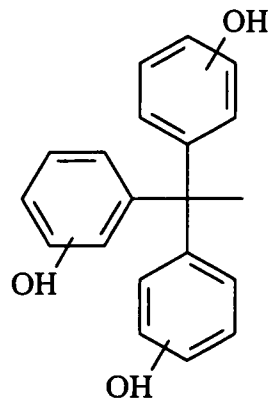
(E) 溶劑，其中，該第一感光化合物與第二感光化合物重量比為 98:2 至 10:90。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之低溫多晶矽之液晶顯示器製程用之正型感光樹脂組成物，其中，以該正型感光樹脂組成物的總重為基準，該鹼可溶性酚醛樹脂的含量為 10 至 30wt%。

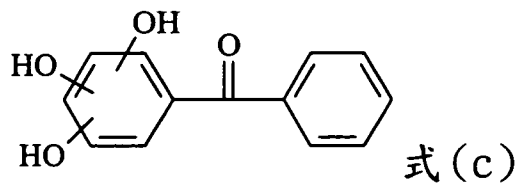
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之用之正型感光樹脂組成物，其中，以該正型感光樹脂組成物的總重為基準，該第一感光化合物與第二感光化合物的含量總和為 2 至 8wt%。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之低溫多晶矽之液晶顯示器製程用之正型感光樹脂組成物，其中，該第一感光化合物與第二感光化合物重量比為 98:2 至 60:40。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之低溫多晶矽之液晶顯示器製程用之正型感光樹脂組成物，其中，該第一感光化合物與第二感光化合物重量比為 90:10 至 80:20。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之低溫多晶矽之液晶顯示器製程用之正型感光樹脂組成物，其中，該第一酚化合物和 second 酚化合物係獨立選自下式(a)、(b)、(c)、(d)或(e)化合物



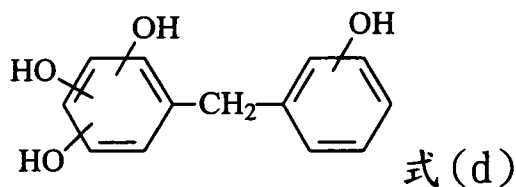
式(a)



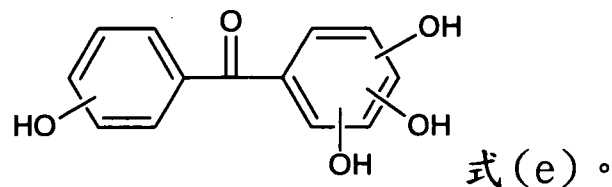
式(b)



式(c)

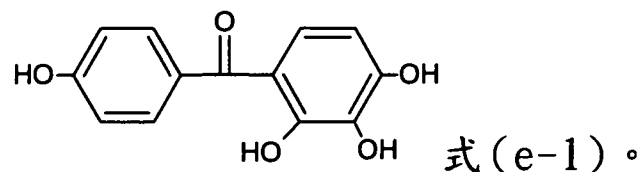


式(d)



式(e)。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之低溫多晶矽之液晶顯示器製程用之正型感光樹脂組成物，其中，該第一酚化合物和 second 酚化合物皆為式(e-1)化合物



式(e-1)。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之低溫多晶矽之液晶顯示器製程用之正型感光樹脂組成物，其中，以該正型感光樹脂組成物的總重為基準，該界面活性劑的含量為

0.001 至 0.1wt%。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之低溫多晶矽之液晶顯示器製程用之正型感光樹脂組成物，其中，以該正型感光樹脂組成物的總重為基準，該溶劑的含量為 65 至 85wt%。