

公告本

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：95125120

※申請日期：95年07月10日

※IPC分類：603F 7/039, 7/035, 7/022, 7/004,
H01L 21/027

一、發明名稱：

(中) 正型感光性樹脂組成物及由其所得之硬化膜

(英) Positive type photosensitive resin composition and cured film
manufactured therefrom

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 日產化學工業股份有限公司

(英) NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

代表人：(中) 1. 藤本修一郎

(英) 1. FUJIMOTO, NOBUICHIRO

地 址：(中) 日本國東京都千代田區神田錦町三丁目七番地一

(英) 7-1, Kandanishiki-cho 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 畑中真

(英) HATANAKA, TADASHI

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 | ； 2005/07/25 ； 2005-214589 | ☒ 有主張優先權 |
| 2. 日本 | ； 2005/12/19 ； 2005-364886 | ☒ 有主張優先權 |
| 3. 日本 | ； 2006/01/18 ； 2006-010383 | ☒ 有主張優先權 |

五、中文發明摘要

發明之名稱：正型感光性樹脂組成物及由其所得之硬化膜

本發明提供一種，高感度且未曝光部份之膜變薄量極少，於形成膜後經高溫燒成或光阻剝離液處理均能維持高透過率、亦無膜厚減小之正型感光性樹脂組成物，及獲得該樹脂組成物之製造方法，以及適合於各種顯示器之膜材料的硬化膜。

一種正型感光性樹脂組成物，其特徵為含有：

(A)成份：具有熱交聯反應及熱硬化反應所需之官能基，且數量平均分子量為 2,000~30,000 之鹼可溶性樹脂、

(B)成份：1 分子中具有 2 個以上乙烯醚基之化合物、

(C)成份：1 分子中具有 2 個以上嵌段異氰酸酯基之化合物、

(D)成份：光酸產生劑、

(E)溶劑。

又，將上述成份混合，在較室溫高之溫度下保存所需要的期間之該正型感光性樹脂組成物的製造方法。以及使用如此之正型感光性樹脂組成物而得的硬化膜。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

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：無

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關，正型感光性樹脂組成物及其製造方法，使用該樹脂組成物之圖型形成方法、以及由該樹脂組成物而得之硬化膜者。更詳細而言，本發明係有關，適合於顯示器材料之用途的感光性樹脂組成物及其製造方法、以及使用該樹脂組成物之圖型形成方法、由該樹脂組成物成份而得之硬化膜、及使用該硬化膜之各種材料者。

【先前技術】

一般上，在薄膜晶體(TFT)型液晶顯示元件、有機 EL 元件等顯示元件中，設置有形成圖型之電極保護膜、平坦化膜、絕緣膜等。形成此等膜之材料，即使感光性樹脂組成物之中，具有以獲得圖型形狀所必要之至少的步驟數，而具有充分的平坦性為特徵之感光性樹脂組成物，比以往更廣泛使用。

又，上述之此等膜，要求耐熱性、耐溶劑性、長時間燒成耐性等製程耐性優越；與基底之密著性良好；具有以符合使用目的之各種製程條件形成圖型的廣闊製程界限；再加上，高感度、且高透明性、及顯像後之膜不勻極少等諸特性。因此，從要求特性之點而言，以往之上述感光性樹脂組成物，廣泛使用含有蔡禎二迭氮基化合物之樹脂。

如此之感光性樹脂材料的要求特性中，感度為重要特性之一。感度之提升，在顯示器元件等工業上生產中，可

(2)

大幅度縮短其生產時間之故，於液晶顯示器之需要量顯著增大的現況，感度成爲此種感光性樹脂材料所要求的最重要特性之一。

但是，含有上述之萘醌二迭氮基化合物的以往之感光性樹脂材料，在感度方面並非能充分滿足者。藉由材料中之聚合物，雖可提高對鹼顯像液之溶解性、亦能提升感度，但此方法有其界限，亦引起未曝光部份溶解，使殘膜率降低，其成爲大型顯示器用基板之膜不勻的原因，是其缺點。

因此，目前以感光性樹脂材料之高感度爲目的，有甚多的專利申請提出。例如，有至少含有鹼可溶性樹脂、與特定之聚羥基化合物及其衍生物的感放射線性樹脂組成物之提案(例如參照專利文獻 1)。但是，此提案材料，感光劑的對稱性高之故，儲存穩定性等有问题。

又，有含有鹼可溶性酚樹脂與感放射線性化合物之正型感放射線性樹脂組成物(例如參照專利文獻 2)、及含有特定之鹼可溶性樹脂與醌二迭氮基化合物之正型感光性樹脂組成物(例如參照專利文獻 3)的提案。但是，此等係在黏合劑聚合物中使用酚醛樹脂之故，透明性、及在長時間燒成時之穩定性有问题。

如上所述，開發滿足其他之特性、且具有所期望之水準的高感度之感光性樹脂組成物，非常困難；僅以以往之組合，難以獲得滿足的感光性樹脂組成物。

又，一般上，含有萘醌二迭氮基化合物之以往之感光

(3)

性樹脂組成物中，為防止曝光顯像之後由於蔡醌二迭氮基化合物所造成的硬化膜之著色化及透明性之降低，而進行光漂白；經此光漂白步驟所得之膜，在 250℃ 之高溫下予以燒成時，光透過率降入而著色；又，在比其低之溫度，例如 230℃ 下進行長時間之燒成，光透過率亦下降(著色)；進而，由於光阻剝離液之胺系溶液等的藥品處理，產生光透過率降低而透明性惡化之問題。含有蔡醌二迭氮基化合物之以往的感光性樹脂材料，在耐熱性及耐藥品性之點有問題(例如參照專利文獻 4)。

另一方面，高感度、高解像度之感光性材料，以往開發化學增強型光阻。經開發作為半導體用光阻之以往的化學增強型光阻，雖可適應於較 i 線短波長的光源(KrF、ArF)、能形成更微細的圖型，但在膜硬化時所使用之高溫下、或光阻剝離液之存在下，保護基之鍵結部或酯鍵結之熱交聯部容易分解，耐熱性及耐藥品性顯著降低，幾乎完全不可能利用為永久膜(例如參照專利文獻 5)。又，為可予以熱硬化，而導入環氧類或胺基塑料類之交聯系於化學增強型光阻，藉由曝光自光阻中之光酸產生劑(PAG)產生的酸之影響，進行曝光部份的交聯，造成新的與未曝光部份之溶解對比消失的問題之故，對交聯系之化學增強型光阻的導入，極為困難。

專利文獻 1：特開平 4-211255 號公報

專利文獻 2：特開平 9-006000 號公報

專利文獻 3：特開平 8-044053 號公報

(4)

專利文獻 4：特開平 4-352101 號公報

專利文獻 5：美國專利第 5,075,199 號說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

本發明鑑於上述各項問題，為解決如此之課題，提供具有充分高感度、且顯像之際全無未曝光部份的膜變薄量、於其上形成膜後在高溫下進行燒成亦可維持高透過率、且曝露於光阻剝離液(胺系溶液)處理亦不產生膜厚之減少及透過率之降低的正型感光性樹脂組成物；及，以提供使用該正型感光性樹脂組成物之圖型形成方法，尤其形成解像度優異之圖型形成方法為課題。又，本發明以提供，獲得具有如此之特性的上述正型感光性樹脂組成物之製造方法為課題。

進而，本發明以提供，使用如此的正型感光性樹脂組成物而得之硬化膜，即使經高溫燒成或光阻剝離液(胺系溶液)處理，亦不降低透過率、可維持高透明性、為耐熱性及耐藥品性優越之硬化膜；以及，使用如此的硬化膜所製成之各種元件，材料為課題。

[課題之解決手段]

本發明的同仁，為解決上述之課題，經深入探討不斷研究之結果，發現本發明並完成。即，

第 1 觀點為，一種正型感光性樹脂組成物，其特徵為

(5)

含有下述(A)成份、(B)成份、(C)成份、(D)成份及(E)溶劑

(A)成份：具有在與(B)成份之化合物間引起熱交聯反應所需之官能基、及在與(C)成份之化合物間引起熱硬化反應致膜硬化所需之官能基、且數量平均分子量為 2,000 乃至 30,000 的鹼可溶性樹脂、

(B)成份：1 分子中具有 2 個以上乙烯醚基之化合物、

(C)成份：1 分子中具有 2 個以上嵌段異氰酸酯基之化合物、

(D)成份：光酸產生劑、

(E)溶劑。

第 2 觀點，如第 1 觀點記載之正型感光性樹脂組成物，其中該熱交聯反應所需之官能基為選自羧基及酚性羥基所成群之至少一種；又，該使膜硬化所需之官能基為選自酚性羥基以外之羥基及具有活性氫之胺基所成群的至少一種。

第 3 觀點：如第 1 或第 2 觀點記載之正型感光性樹脂組成物，其中以該(A)成份 100 質量份為基準，含有 1~80 質量份之該(B)成份、1~80 質量份之該(C)成份、及 0.5~80 質量份之該(D)成份。

第 4 觀點，如第 1~3 觀點中任一項記載之正型感光性樹脂組成物，其中尚含有(F)成份之該(A)成份以外的其他鹼可溶性樹脂。

第 5 觀點，如第 1~4 觀點中任一項記載之正型感光性

樹脂組成物，其中尚含有(G)成份之以該(A)成份 100 質量份作基準，為 0.001~5 質量份之胺化合物。

第 6 觀點，如第 1~5 觀點中任一項記載之正型感光性樹脂組成物，其中尚含有(H)成份之界面活性劑 0.2 質量%以下。

第 7 觀點，一種圖型形成方法，其特徵為包含：

將如第 1~6 觀點中任一項記載之正型感光性樹脂組成物，塗佈於半導體基板之步驟、

在該塗佈面上介著圖型光罩照射紫外線之步驟、

將該塗佈顯像，在半導體基板上形成圖型之步驟、及相對於該圖型形成面，進行使膜硬化所需之曝光後烘烤之步驟。

第 8 觀點，如第 7 觀點記載之圖型形成方法，其中該紫外線為具有 i、g 線及 h 線中至少一種的波長之光。

第 9 觀點，如第 7 觀點記載之圖型形成方法，其中該紫外線為 ArF、KrF 或 F₂ 雷射光。

第 10 觀點，一種正型感光性樹脂組成物之製造方法，其步驟為將上述(A)成份、(B)成份、(C)成份、(D)成份及(E)溶劑混合，藉由將該混合溶液在較室溫高之溫度下保存所需要之期間，多少進行下述之熱交聯反應，予以製造含有(A)成份~(D)成份，再加上(A)成份與(B)成份之交聯體的正型感光性樹脂組成物，

(A)成份：具有在與(B)成份之化合物間引起熱交聯反應所需之官能基、及在與(C)成份之化合物間引起熱硬化

(7)

反應致膜硬化所需之官能基、且數量平均分子量為 2,000 乃至 30,000 的鹼可溶性樹脂、

(B)成份：1 分子中具有 2 個以上乙烯醚基之化合物、

(C)成份：1 分子中具有 2 個以上嵌段異氰酸酯基之化合物、

(D)成份：光酸產生劑、

(E)溶劑。

第 11 觀點，如第 10 觀點記載之正型感光性樹脂組成物之製造方法，其中將該混合溶液在 30~70℃ 之溫度下保存 2 小時~5 天。

第 12 觀點，如第 10 或第 11 觀點記載之正型感光性樹脂組成物的製造方法，其中該(A)成份之熱交聯反應所需的官能基，為選自羧基及酚性羥基所成群之至少一種；又，該使膜硬化所需之官能基，為選自酚性羥基以外之羥基及具有活性氫之胺基所成群的至少一種。

第 13 觀點，如第 10~12 觀點中任一項記載之正型感光性樹脂組成物的製造方法，其中以該(A)成份 100 質量份為基準，含有 1~80 質量份之該(B)成份、1~80 質量份之該(C)成份、及 0.5~80 質量份之該(D)成份。

第 14 觀點，如第 10~13 觀點中任一項記載之正型感光性樹脂組成物的製造方法，其中尚含有(F)成份之該(A)成份以外的其他鹼可溶性樹脂。

第 15 觀點，如第 10~14 觀點中任一項記載之正型感光性樹脂組成物的製造方法，其中尚含有(G)成份之以該

(8)

(A)成份 100 質量份作基準，為 0.001~5 質量份之胺化合物。

第 16 觀點，如第 10~15 觀點中任一項記載之正型感光性樹脂組成物的製造方法，其中尚含有 0.2 質量%以下之(H)成份的界面活性劑。

第 17 觀點，一種硬化膜，其特徵為使用藉由如第 1~6 觀點中任一項記載之正型感光性樹脂組成物、或如第 10~16 觀點中任一項記載之方法，所製造之正型感光性樹脂組成物而得。

第 18 觀點，一種液晶顯示元件，其特徵為具有如第 17 觀點記載之硬化膜。

第 19 觀點，一種液晶顯示器用陣列平坦化膜，其特徵為由第 17 觀點記載之硬化膜所成。

第 20 觀點，一種層間絕緣膜，其特徵為由第 17 觀點記載之硬化膜所成。

第 21 觀點，一種微透鏡，其特徵為由第 17 觀點記載之硬化膜所成。

[發明之功效]

依本發明時，藉由在與含有乙烯醚基的化合物之間予以熱交聯，且在與含有嵌段異氰酸酯基的化合物之間進行膜的熱硬化之組成的正型感光性樹脂組成物，可獲得具有充分高感度，且於顯像之際未曝光部份之膜變薄量非常小，於其上形成膜後例如在 250℃ 之高溫下燒成(或例如在

230℃ 下長時間燒成)亦可維持高透過率，且曝露於光阻剝離液(胺系溶液)處理，亦不產生膜厚之減少及透過率之降低的效果。

又，藉由本發明，使用上述正型感光性樹脂組成物進行圖型形成時，可獲得優異解像度之圖型(微細的圖型尺寸)。

又，依本發明，藉由使用如此之正型感光性樹脂組成物而得之硬化膜，即使經高溫(250℃)燒成或光阻剝離液(胺系溶液)處理，亦不降低透過率、可維持高透明性，為耐熱性及耐藥品性優越之硬化膜；因而可獲得適合使用於以往化學增強型光阻所不能被採用之 TFT 型液晶元件的陣列平坦化膜等之液晶或有機 EL 顯示器的各種膜材料之用途、以及微透鏡等用途的效果。

進而，依本發明之製造法，可獲得在與含有乙烯醚基的化合物之間予以熱交聯，且在與含有嵌段異氰酸酯基的化合物之間進行膜的熱硬化之組成，且多少含有鹼可溶性樹脂與含有乙烯醚基之化合物的交聯體之正型感光性樹脂組成物；該組成物與使用萘醌二迭氮基化合物等以往之方法比較，更優越；與不含上述交聯體之正型感光性樹脂組成物相比，可達成感度提升，同時在顯像之際未曝光部份的膜變薄量非常小，於其上形成膜後，例如在 250℃ 之高溫下燒成(或例如在 230℃ 下長時間燒成)亦可維持高透過率，且曝露於光阻剝離液(胺系溶液)處理，亦不產生膜厚之減少及透過率的降低。

(10)

又，藉由本發明之製法，可提供適合於以往化學增強型光阻所不能被採用之 TFT 型液晶元件的陣列平坦化膜等之液晶或有機 EL 顯示器的各種膜材料之用途、以及微透鏡等用途的硬化膜，能使正型感光性樹脂組成物之製造大為有利。

[發明之實施形態]

[正型感光性樹脂組成物]

本發明之正型感光性樹脂組成物，係含有：

- (A)成份之鹼可溶性樹脂、
- (B)成份之具有乙烯醚基的化合物、
- (C)成份之具有嵌段異氰酸酯基的化合物、
- (D)成份之光酸產生劑、及
- (E)溶劑；且因應需求含有：
- (F)成份之其他的鹼可溶性樹脂、
- (G)成份之胺化合物、或
- (H)成份之界面活性劑的組成物。

又，藉由本發明之方法所製造的正型感光性樹脂組成物，除後述之(A)成份與(B)成份的交聯體以外，含有上述(A)成份乃至(E)溶劑、及因應需求之(F)成份乃至(H)成份。

還有，(A)成份及(B)成份之配合比例，係以在配合階段之配合量為基準而決定者；配合後，保存於升高之溫度下，多少進行熱交聯反應；在形成(A)成份與(B)成份之交

(11)

聯體的情況，形成交聯體之(A)成份、與未交聯的(A)成份之和為(A)成份的配合量；同樣的，形成交聯體之(B)成份、與未交聯的(B)成份之和為(B)成份的配合量。

各成份之詳細情況說明如下。

<A 成份>

(A)成份係，樹脂之構造中具有：

在與(B)成份之具乙烯醚基的化合物間，引起熱交聯反應所需之官能基、及

在與(C)成份之具嵌段異氰酸酯基的化合物間，引起熱硬化反應致膜硬化所需之官能基，且

聚苯乙烯換算之數量平均分子量(以下稱為數量平均分子量)為 2,000~30,000 的鹼可溶性樹脂。

熱交聯反應所需之官能基係，在提高之溫度下與(B)成份的化合物中之乙烯醚基反應，在與(B)成份的化合物之間進行熱交聯，形成光阻膜之基；其代表性的官能基為選自羧基及酚性羥基所成群之至少一種。

又，膜硬化所需之官能基係，上述(A)成份及(B)成份之熱交聯體(於曝光部份，熱交聯體進而離解為脫交聯體)，在更提高之溫度下與(C)成份的化合物之間，嵌段部份介著離解之異氰酸酯基進行交聯反應，使膜硬化之基；其代表性的官能基為選自酚性羥基以外之羥基及具有活性氫之胺基所成群的至少一種。於此，所謂具有活性氫之胺基，係指藉由反應釋放氫的 1 級或 2 級胺基之意。因此，醯

(12)

胺基不具活性氫之故，不屬於具有活性氫之胺基。

(A)成份之樹脂，以具有如此之構造的鹼可溶性樹脂為佳，構成樹脂之高分子的主鏈骨架及側鏈之種類沒有特別的限制。

不過，(A)成份之樹脂，數量平均分子量為 2,000~30,000 之範圍內者。數量平均分子量為超過 30,000 之過大者時，容易產生顯像殘渣、感度大為降低；另一方面，數量平均分子量未達 2,000 時，顯像之際造成相當量的未曝光部份之膜變薄量，有硬化不足的情況。

(A)成份之鹼可溶性樹脂有，例如丙烯酸系樹脂、聚羥基苯乙烯系樹脂等。尤其，丙烯酸系樹脂透明性高之故，更為適合。

又，本發明中可使用由複數種單體聚合而得之共聚物(以下稱為特定共聚物)所成的鹼可溶性樹脂作為(A)成份。此情況，(A)成份之鹼可溶性樹脂，可為複數種之特定共聚物的摻合物。

即，上述之特定共聚物，係以：

具有熱交聯反應所需之官能基的單體，即至少一種適當選自具有羧基及酚性羥基中之至少一種的單體所成群的單體、與

具有膜硬化所需之官能基的單體，即至少一種適當選自具有酚性羥基以外之羥基及具活性氫的胺基之至少一種的單體所成群之單體，

為必要構成單位所形成之共聚物；其數量平均分子量為

(13)

2,000~30,000 者。

上述之「具有羧基及酚性羥基中之至少一種的單體」，包含具有羧基之單體、具有酚性羥基之單體，及具有羧基及酚性羥基之雙方的單體。此等單體，不限定於具有一個羧基或酚性羥基者，可具有複數個。

又，上述之「具有酚性羥基以外之羥基及具活性氫的胺基之至少一種的單體」，包含具有酚性羥基以外之羥基的單體、具有具活性氫之胺基的單體、及具有酚性羥基以外之羥基及具有具活性的胺基之雙方的單體。此等單體，不限定於具有一個酚性羥基以外之羥基或具活性氫之胺基者，可具有複數個。

上述單體之具體例列舉如下，並非限定於此等者。

具有羧基之單體有，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、單-[2-(丙烯醯基氧)乙基]苯二甲酸酯、單-[2-(甲基丙烯醯基氧)乙基]苯二甲酸酯、N-(羧基苯基)順丁烯二酸縮亞胺、N-(羧基苯基)甲基丙烯醯胺、N-(羧基苯基)丙烯醯胺等。

具有酚性羥基之單體有，例如羥基苯乙烯、N-(羥基苯基)丙烯醯胺、N-(羥基苯基)甲基丙烯醯胺、N-(羥基苯基)順丁烯二酸縮亞胺等。

具有酚性羥基以外之羥基的單體有，例如 2-羥基乙基丙烯酸酯、2-羥基丙基丙烯酸酯、5-丙烯醯基氧-6-羥基冰片烯-2-羧基-6-內酯、2-羥基乙基甲基丙烯酸酯、2-羥基丙基甲基丙烯酸酯、5-甲基丙烯醯基氧-6-羥基冰片烯-

(14)

2-羧基-6-內酯等。

進而，具有具活性氫之胺基的單體有，例如 2-胺基乙基丙烯酸酯、2-胺基甲基甲基丙烯酸酯等。

又，特定共聚物，可為以具有熱交聯反應所需之官能基的單體、及具有膜硬化所需之官能基的單體以外之單體(以下稱為其他單體)，為構成單位所形成的共聚物。

其他單體，具體而言，可與具有羧基及酚性羥基中之至少一種的單體、及具有酚性羥基以外的羥基以及具活性氫之胺基中的至少一種之單體進行共聚合者時，在不損及(A)成份的範圍，沒有特別的限制。

其他單體之具體例有，例如丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物、順丁烯二酸縮亞胺化合物、丙烯腈、順丁烯二酸酐、苯乙烯化合物及乙烯基化合物等。

丙烯酸酯化合物有，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸苄基酯、丙烯酸萘基酯、丙烯酸蒽基酯、丙烯酸蒽基甲基酯、丙烯酸苯基酯、丙烯酸 2,2,2-三氟乙基酯、丙烯酸叔丁基酯、丙烯酸環己基酯、丙烯酸異冰片基酯、丙烯酸 2-甲氧基乙基酯、甲氧基三乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸 2-乙氧基乙基酯、丙烯酸四氫糠基酯、丙烯酸 3-甲氧基丁基酯、丙烯酸 2-甲基-2-金剛基酯、丙烯酸 2-丙基-2-金剛基酯、丙烯酸 8-甲基-8-三環癸基酯、及丙烯酸 8-乙基-8-三環癸基酯等。

甲基丙烯酸酯化合物有，例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸苄基酯、甲

(15)

基丙烯酸萘基酯、甲基丙烯酸蔥基酯、甲基丙烯酸蔥基甲基酯、甲基丙烯酸苯基酯、甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙基酯、甲基丙烯酸叔丁基酯、甲基丙烯酸環己基酯、甲基丙烯酸異冰片基酯、甲基丙烯酸 2-甲氧基乙基酯、甲氧基三乙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙基酯、甲基丙烯酸四氫糠基酯、甲基丙烯酸 3-甲氧基丁基酯、甲基丙烯酸 2-甲基-2-金剛基酯、甲基丙烯酸 2-丙基-2-金剛基酯、甲基丙烯酸 8-甲基-8-三環癸基酯、及甲基丙烯酸 8-乙基-8-三環癸基酯等。

乙烯基化合物有，例如乙烯基醚、甲基乙烯基醚、苄基乙烯基醚、2-羥基乙基乙烯基醚、苯基乙烯基醚、及丙基乙烯基醚等。

苯乙烯化合物有，例如苯乙烯、甲基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯等。

順丁烯二酸縮亞胺化合物有，例如順丁烯二酸縮亞胺、N-甲基順丁烯二酸縮亞胺、N-苯基順丁烯二酸縮亞胺、及 N-環己基順丁烯二酸縮亞胺等。

獲得本發明中所使用之特定共聚物的方法，沒有特別的限制，例如將：

至少一種適當選自具有羧基及酚性羥基中之至少一種單體所成群的單體、與

至少一種適當先自具有酚性羥基以外之羥基及具活性氫的胺基之至少一種單體所成群的單體、及

因應需求之上述單體以外的單體、以及

(16)

因應需求之聚合引發劑，等加入溶劑中，藉由於 50~110℃ 之溫度下進行聚合反應而得。此際所使用之溶劑，為可溶解構成特定共聚物之單體及特定共聚物者時，沒有特別的限制。具體例有後述之(E)溶劑中所記載的溶劑等。

如此而得之特定共聚物，通常將此特定共聚物溶解於溶劑為溶液之狀態。

又，將上述而得之特定共聚物的溶液，在攪拌下投入二乙醚或水等進行再沉澱，將生成之沉澱物過濾・洗淨後，在常壓或減壓下，進行常溫或加熱乾燥，可獲得特定聚合物之粉體。藉由如此之操作，可去除與特定共聚物共存之聚合引發劑或未反應單，其結果即得精製之特定共聚物的粉末。以一次之操作不能充分精製之情況，將所得粉末再溶解於溶劑，重覆進行上述之操作為佳。

本發明中，可原狀直接使用特定共聚物之粉體，亦可將其粉體再溶解於後述之(E)溶劑，作為溶液之狀態使用。

<B 成份>

(B)成份係 1 分子中具有 2 個以上乙烯醚基之化合物。此係，在 1 分子中具有 2 個以上的於慣用之預熱溫度下，可與(A)成份的鹼可溶性樹脂進行熱交聯之乙烯醚基的化合物為佳，其種類及構造沒有特別的限制。

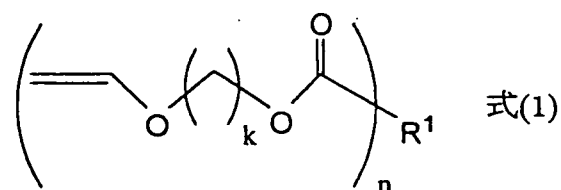
此(B)成份之化合物，與(A)成份的鹼可溶性樹脂熱交

(17)

聯之後，在光酸產生劑之存在下藉由曝光產生酸，自(A)成份之鹼可溶性樹脂分離(脫交聯)，其後使用鹼顯像液顯像與(A)成份之鹼可溶性樹脂同時去除。因此，此種化合物，一般上使用乙烯基醚型化學增強型光阻之成份中所使用的乙烯基醚系化合物等。使用如此之化合物的情況，有藉由改變該化合物之配合量以調整熱交聯密度，能控制所形成之膜的形狀之優點。

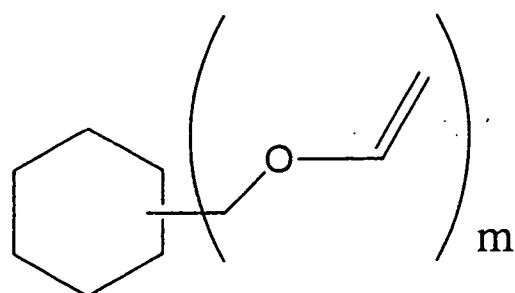
又，(B)成份之化合物，在上述乙烯基醚系化合物中，從曝光部份的顯像全無殘膜或殘渣之點而言，以式(1)及式(2)所示之化合物更適合

【化 1】



(式中，n 為 2~10 之整數；k 為 1~10 之整數；R¹ 為 n 價之有機基)。

【化 2】



(式中，m 為 2~10 之整數)。

(18)

式(1)中之 n ，為 1 分子中的乙烯醚基之數， n 以 2~4 之整數較佳。又，式(2)之 m 亦為 1 分子中的乙烯醚基之數， m 以 2~4 之整數較佳。

式(1)及式(2)所示之化合物的具體有，雙(4-(乙烯氧基甲基)環己基甲基)戊二酸酯、三(乙二醇)二乙烯基醚、己二酸二乙烯基酯、二乙二醇二乙烯基醚、三(4-(乙烯氧基)丁基偏苯三酸酯、雙(4-(乙烯氧基)丁基)對苯二甲酸酯、雙(4-(乙烯氧基)丁基)異苯二甲酸酯、及環己烷二甲醇二乙烯基醚等。

又，(B)成份之化合物，相對於(A)成份之鹼可溶性樹脂 100 質量份，為 1~80 質量份，較佳為使用 5~40 質量份之比例。(B)成份之化合物的使用量未達該範圍之下限時，未曝光部份之膜變薄量甚為顯著、圖型之浮凸形狀不良；另一方面，(B)成份之化合物的使用量超過該範圍之上限時，膜之感度大為降低，在顯像後之圖型間產生殘渣。

<C 成份>

(C)成份係 1 分子中具有 2 個以上嵌段異氰酸酯基之化合物。此係，在 1 分子中具有 2 個以上之，可在與(B)成份的化合物之間進行熱交聯或進而在與其之間進行脫交聯、相對於由(A)成份的鹼可溶性樹脂所成之膜，例如於慣用之後加熱溫度可進行熱硬化的嵌段異氰酸酯基之化合物為佳，其種類及構造沒有特別的限制。

此(C)成份之化合物，1 分子中具有 2 個以上之以異

(19)

氰酸酯基(-NCO)為適當的保護基嵌段之嵌段異氰酸酯基，曝露於熱硬化之際的高溫時，保護基(嵌段部份)進行熱離解而脫離，介著生成之異氰酸酯基，在(A)成份之鹼可溶性樹脂中的熱硬化所需之官能基(例如酚性羥基以外之羥基及具活性氫之胺基)相互之間，進行交聯反應。例如 1 分子中具有 2 個以上式(3)所示之基(此基可為相同或相異者)的化合物等。

【化3】



(式中， R^2 為嵌段部之有機基)。

1 分子中具有 2 個以上之嵌段異氰酸酯基之(C)成份的化合物，可藉由例如相對於 1 分子中具有 2 個以上異氰酸酯基之化合物，以適當的嵌段劑作用而得。

1 分子中具有 2 個以上異氰酸酯基之化合物有，例如異氰爾酮二異氰酸酯 1,6-六亞甲基二異氰酸酯、亞甲基雙(4-環己基異氰酸酯)、三甲基六亞甲基二異氰酸酯等，又此等之二聚物、三聚物，或此等與二醇類、三醇類、二胺類、三胺類之反應物等。

嵌段劑有，例如甲醇、乙醇、異丙醇、正丁醇、2-乙氧基己醇、2-N,N-二甲基胺基乙醇、2-乙氧基乙醇、環己基等醇類；苯酚、鄰-硝基苯酚、對-氯苯酚、鄰-、間-或對-甲酚等酚類； ϵ -己內醯胺等內醯胺類；丙酮肟、甲乙

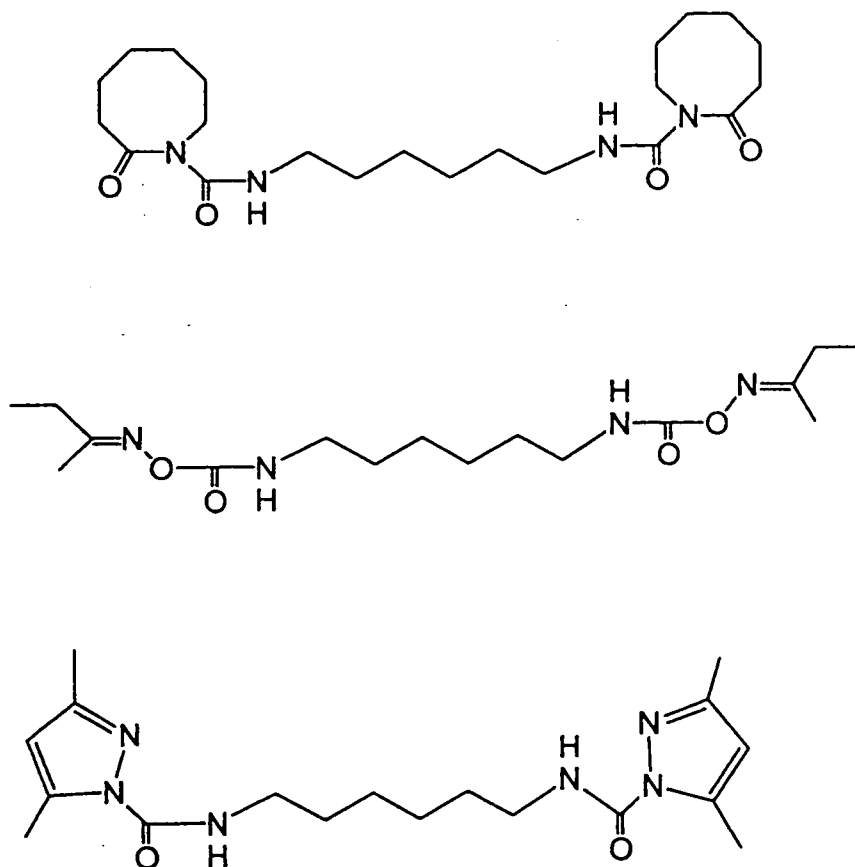
(20)

酮肟、甲異丁酮肟、環己酮肟、苯乙酮肟、二苯甲酮肟等肟類；吡唑、3,5-二甲基吡唑、3-甲基吡唑等吡唑類；十二烷硫醇、苯硫醇等硫醇類等。

(C)成份之化合物，在後加熱溫度之較高溫，介著嵌段部份之熱離解產生的異氰酸酯基，進行交聯反應；在預熱溫度之較低溫，不進行異氰酸酯基基的交聯之故，嵌段部份之離解溫度，高於預熱溫度甚多者，例如 120~230℃者，作為(C)成份之化合物甚為適合。

如此之(C)成份的化合物，有例如下述之具體例。

【化4】



式中，異氰酸酯化合物係由異佛爾酮三異氰酸酯所衍

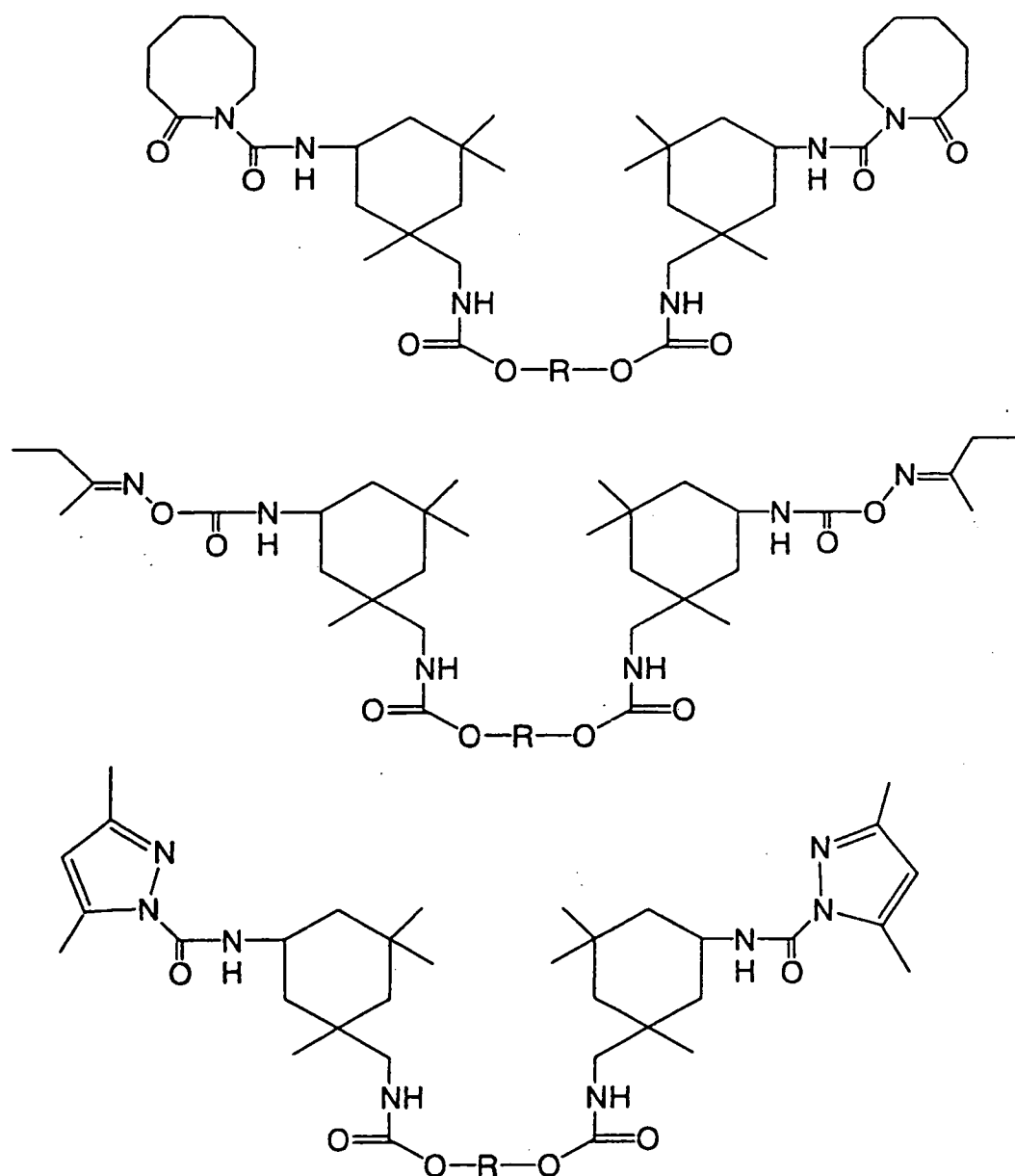
(21)

生者。

(C)成份之化合物，從耐熱性、塗膜性之點而言較為適合，如此之化合物有下述列舉者。

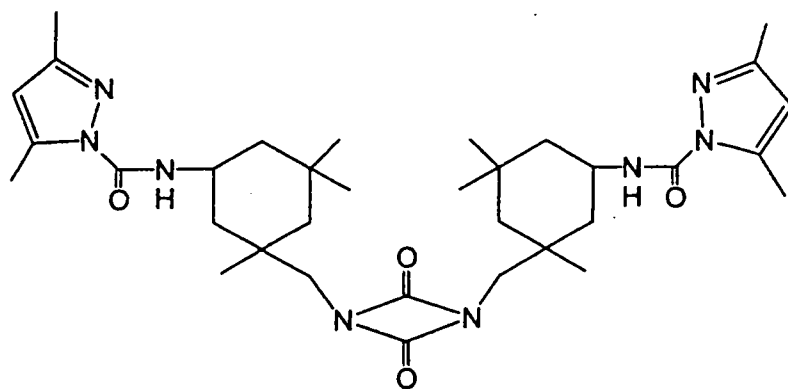
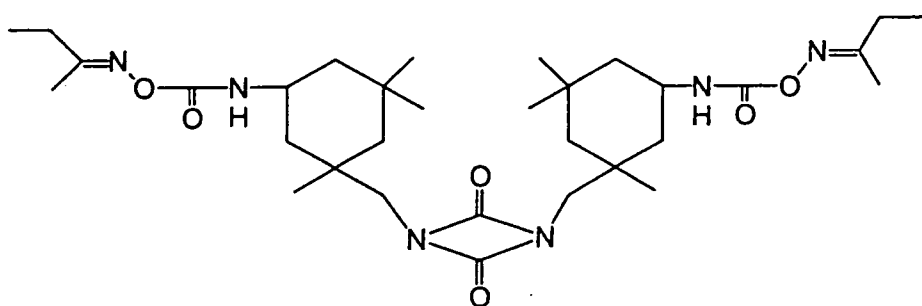
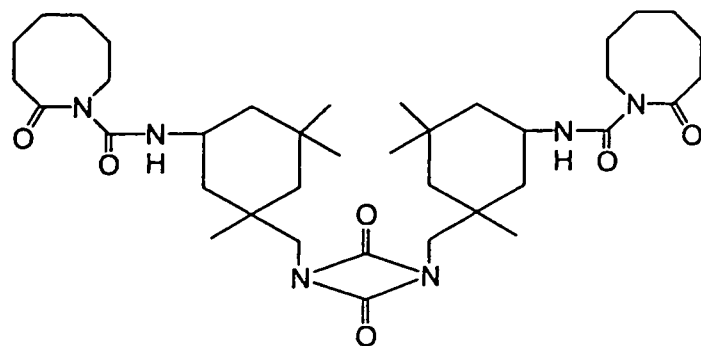
下述式中之 R 為有機基。

【化5】



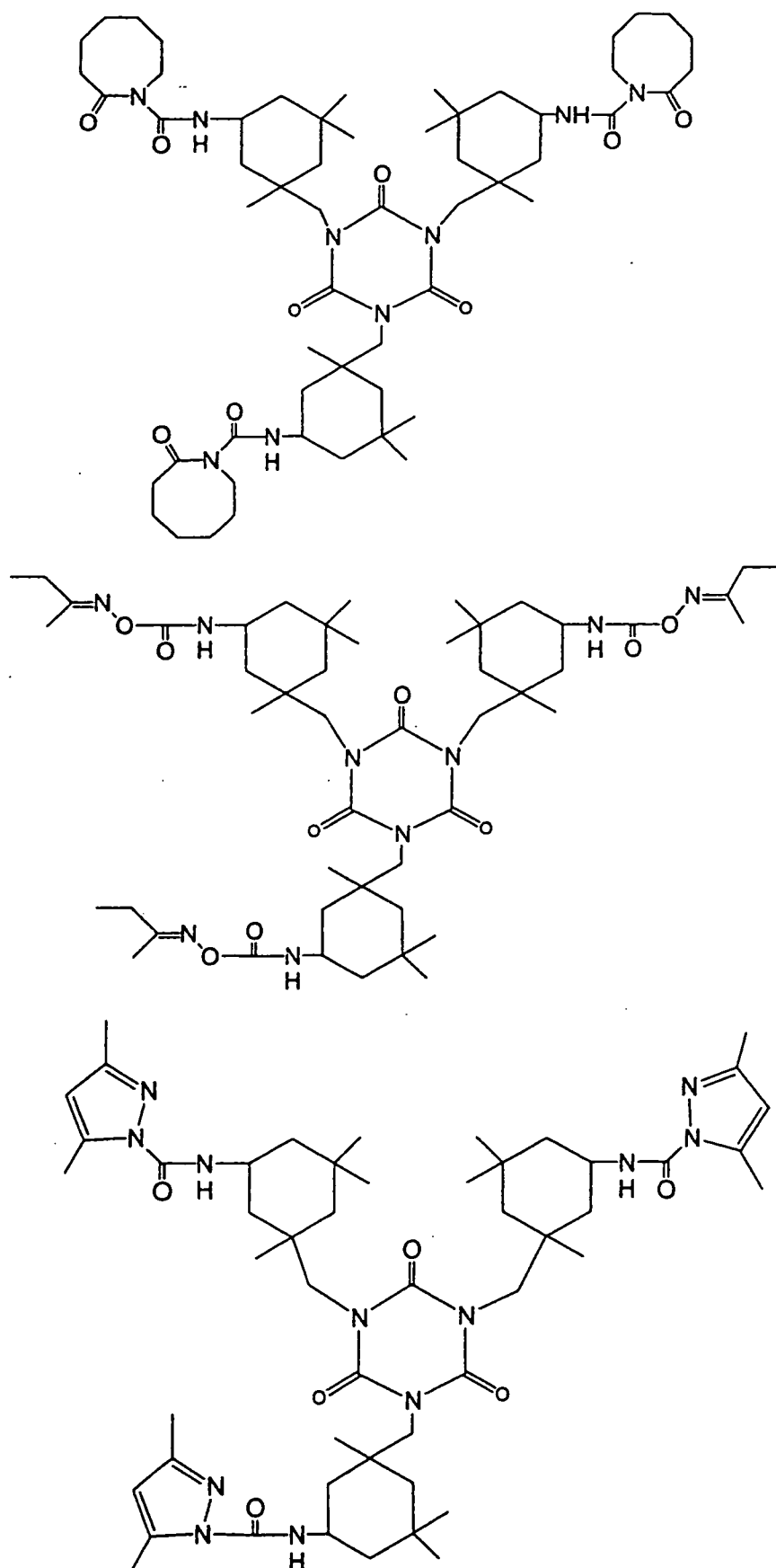
(22)

【化 6】



(23)

【化7】



(24)

本發明中，(C)成份之化合物，可一種單獨使用，亦可二種以上組合使用。

又，(C)成份之化合物，相對於(A)成份之鹼可溶性樹脂 100 質量份，為 1~80 質量份，較佳為使用 5~40 質量份之比例。(C)成份之化合物的使用量未達該範圍之下限時，熱硬化不充分，不能獲得滿足之硬化膜；另一方面，(C)成份之化合物的使用量超過該範圍之上限時，顯像不足，產生顯像殘渣。

<D 成份>

(D)成份，係光酸產生劑(PAG)。此係，藉由照射曝光中所使用之光(g、h、i 線等紫外線，ArF、KrF、F₂ 雷射光或電子線等)，直接或間接產生酸(磺酸類、羧酸類等)之物質，具有如此之性質者時，其種類及構造沒有特別的限制。

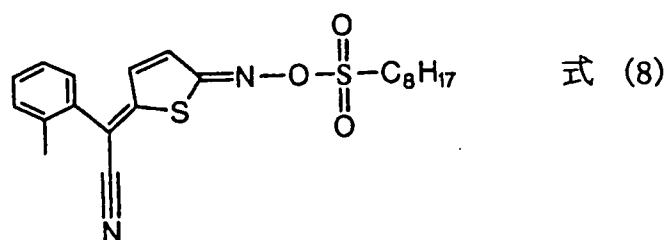
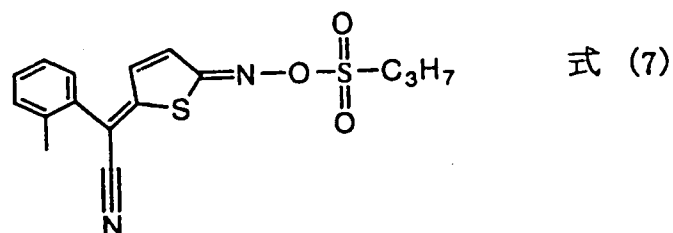
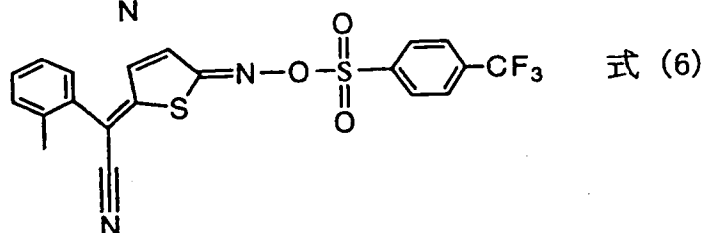
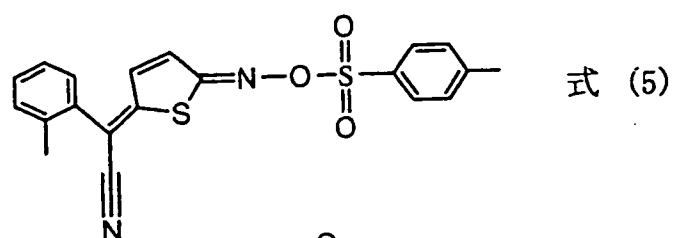
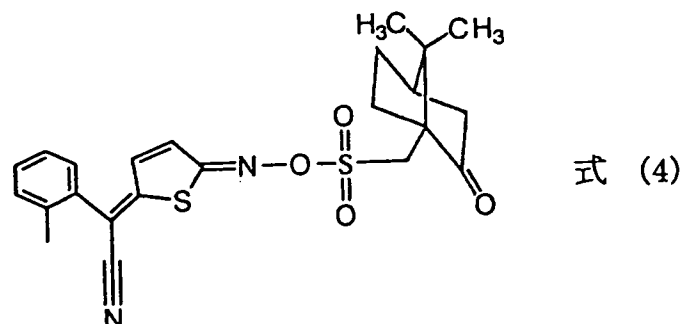
(D)成份之光酸產生劑有，例如重氮甲烷化合物、鎘鹽化合物、磺鹽亞胺化合物、二碘系化合物、磺酸衍生物化合物、硝基苄基化合物、苯偶姻甲苯磺酸酯化合物、鐵-芳烴錯合物、含有鹵素之三嗪化合物、苯乙酮衍生物化合物、及含有氰基之肟磺鹽酯化合物等。以往既知或早期以來所使用之光酸產生劑，均沒有特別的限制，可使用於本發明。還有，本發明中，(D)成份之光酸產生劑，可一種單獨使用或二種以上組合使用。

如此之光酸產生劑的具體例有下述者。此等化合物係

(25)

甚多可使用之光酸產生劑中的少數例，當然並非限定於此等者。

【化8】

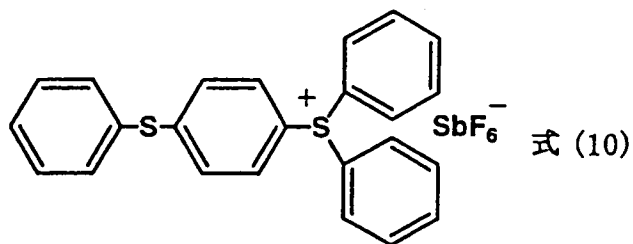
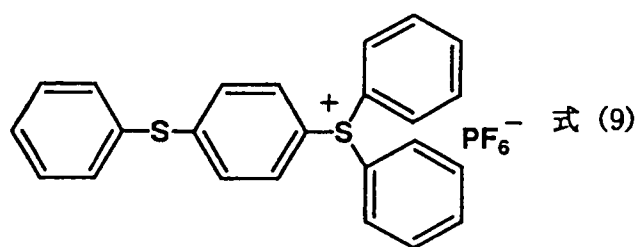


二苯基碘鎘氯化物、二苯基碘鎘三氟甲烷磺酸酯、二

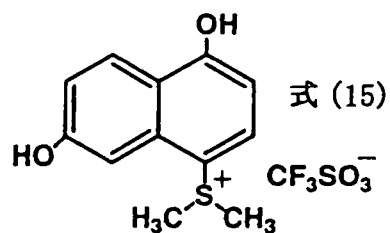
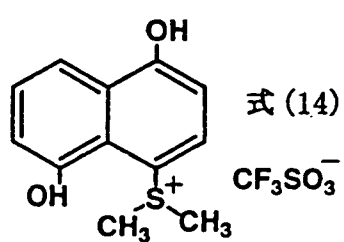
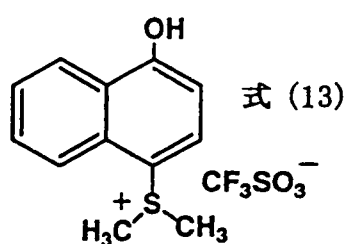
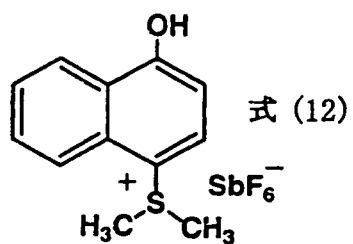
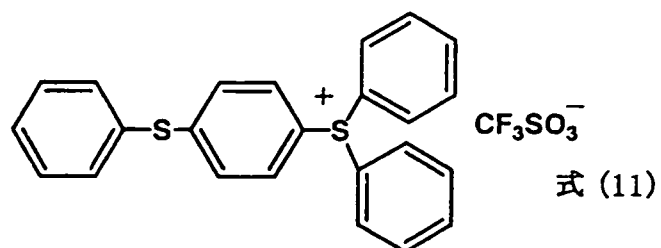
(26)

苯基碘鎗甲磺醯酯、二苯基碘鎗甲磺醯酯、二苯基碘鎗
 溴化物、二苯基碘鎗四氟硼酸酯、二苯基碘鎗六氟銻酸酯
 、二苯基碘鎗六氟砷酸酯、雙(對-叔丁基苯基)碘鎗六氟
 磷酸酯、雙(對-叔丁基苯基)碘鎗甲磺醯酯、雙(對-叔丁基
 苯基)碘鎗甲磺醯酯、雙(對-叔丁基苯基)碘鎗三氟甲烷
 磺酸酯、雙(對-叔丁基苯基)碘鎗四氟硼酸酯、雙(對-叔丁
 基苯基)碘鎗氯化物、雙(對-氯苯基)碘鎗氯化物、雙(對-
 氯苯基)碘鎗四氟硼酸酯、三苯基鎳氯化物、三苯基鎳溴
 化物、三苯基鎳三氟甲烷磺酸酯、三(對-甲氧基苯基)鎳
 四氟硼酸酯、三(對-甲氧基苯基)鎳六氟磷酸酯、三(對-乙
 氧基苯基)鎳四氟硼酸酯、三苯基鎂氯化物、三苯基鎂溴
 化物、三(對-甲氧基苯基)鎂四氟硼酸酯、三(對-甲氧基苯
 基)鎂六氟硼酸酯、三(對-乙氧基苯基)鎂四氟硼酸酯、

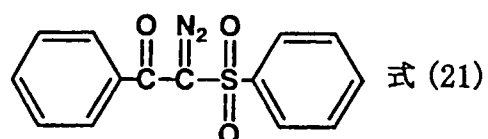
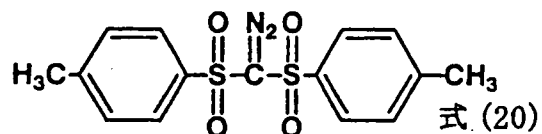
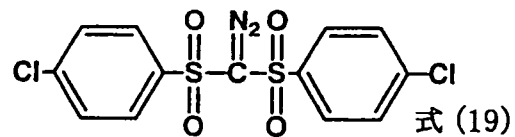
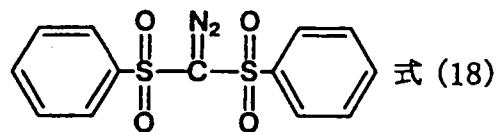
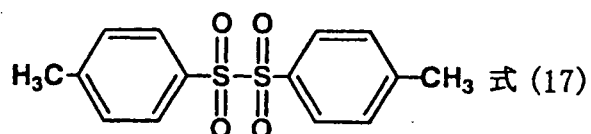
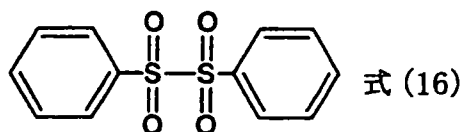
【化9】



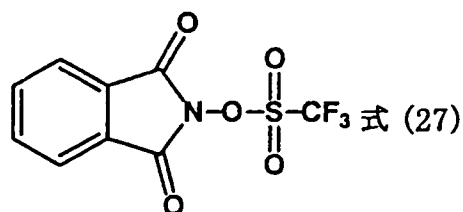
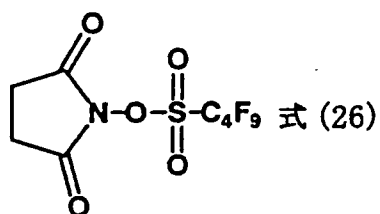
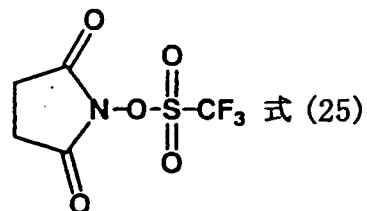
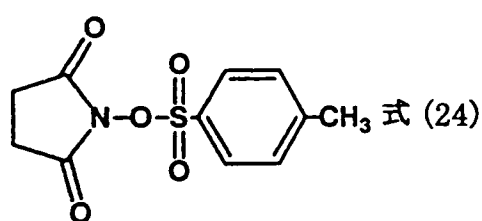
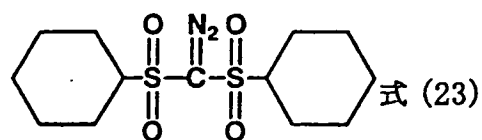
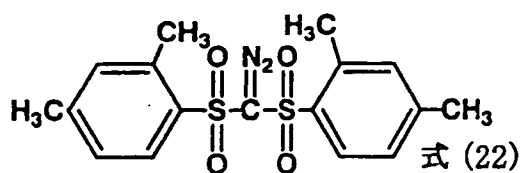
(27)



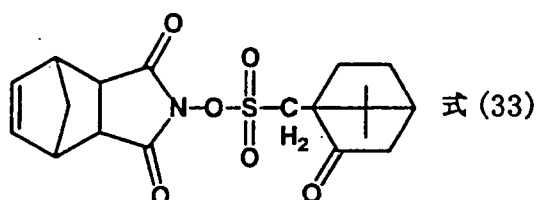
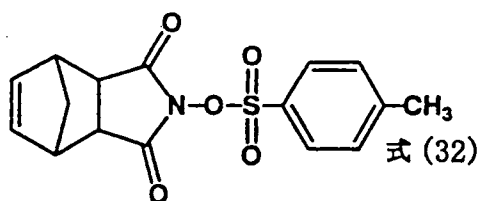
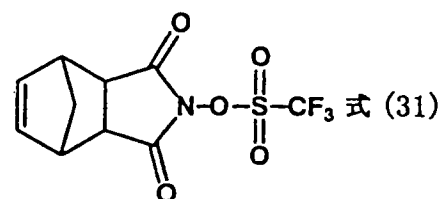
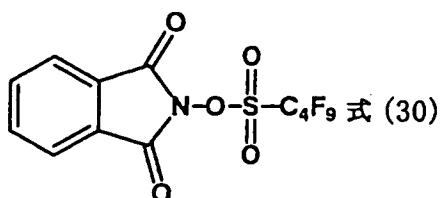
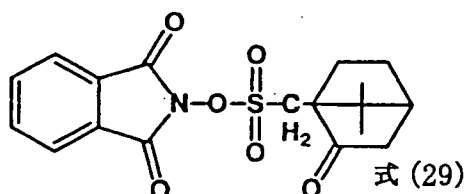
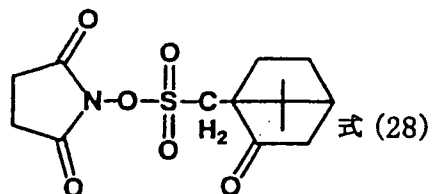
【化 10】



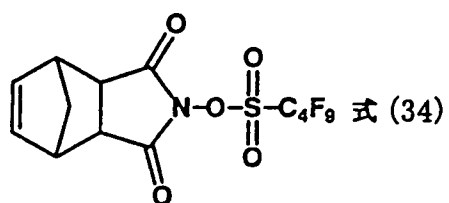
(28)



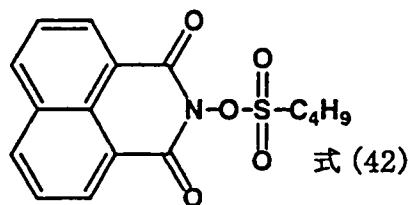
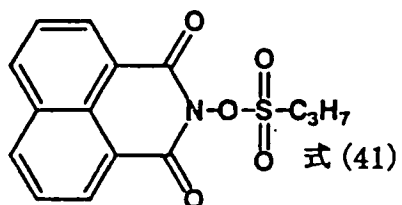
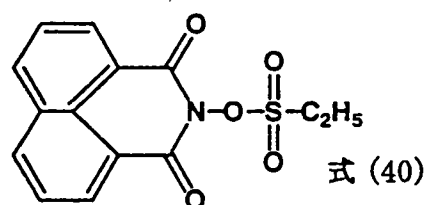
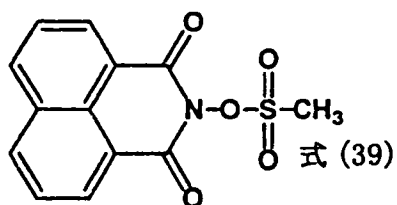
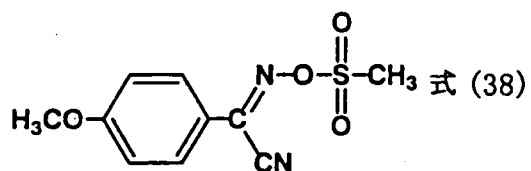
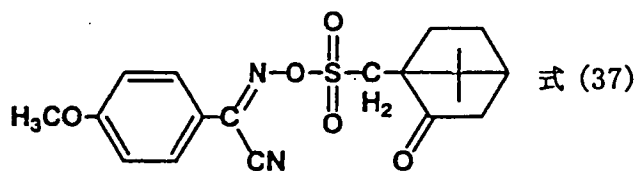
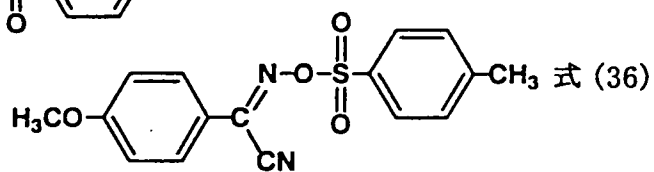
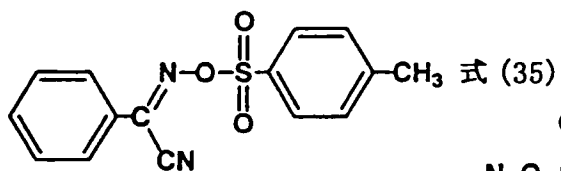
【化 1 1】



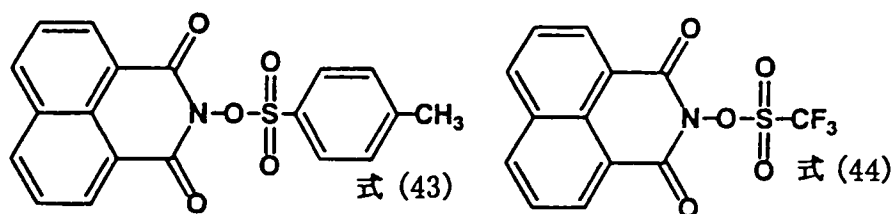
(29)



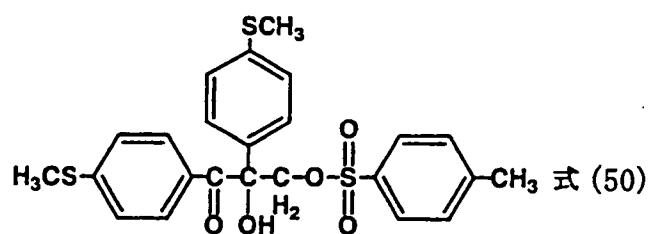
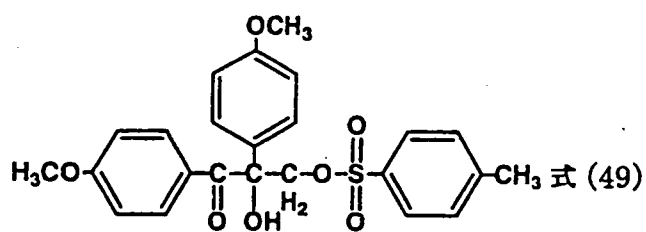
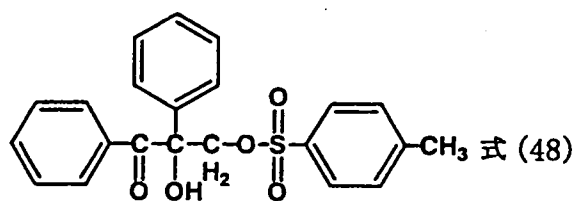
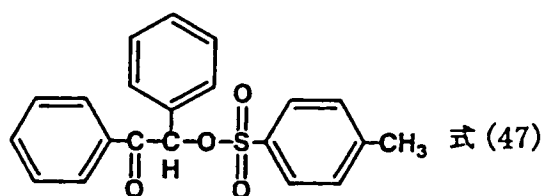
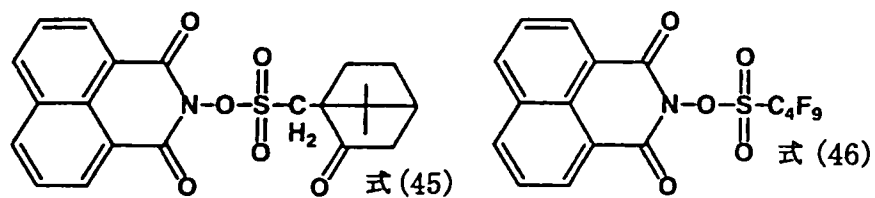
【化 1 2】



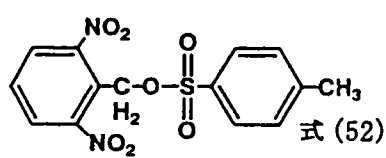
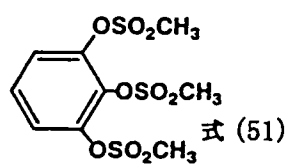
(30)



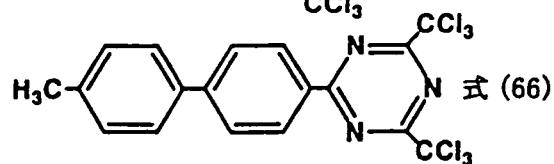
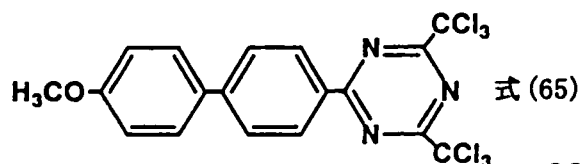
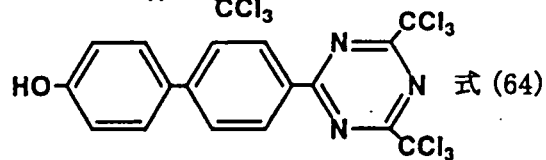
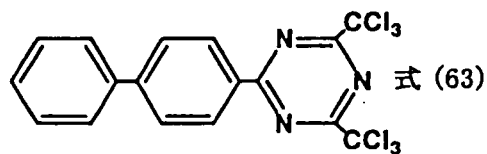
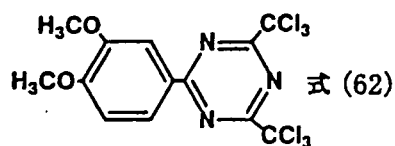
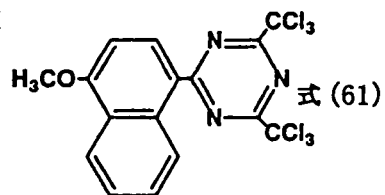
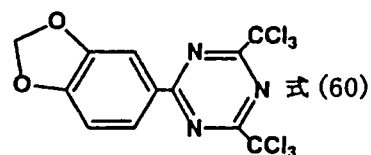
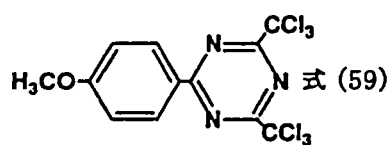
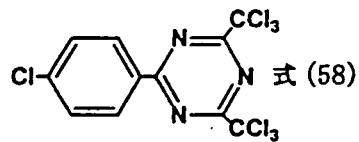
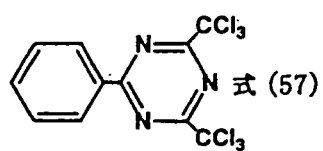
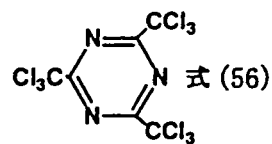
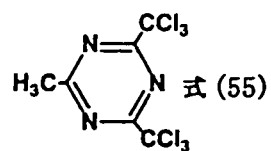
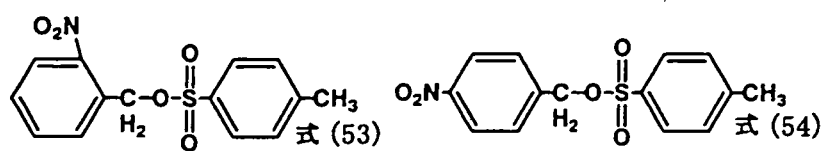
【化 1 3】



【化 1 4】

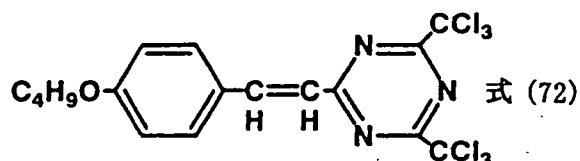
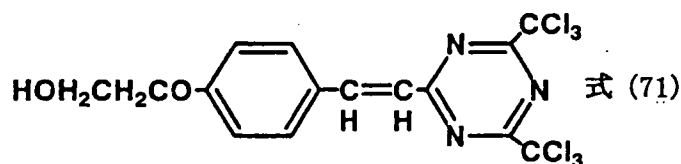
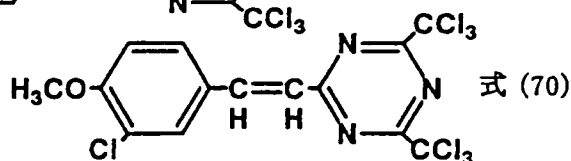
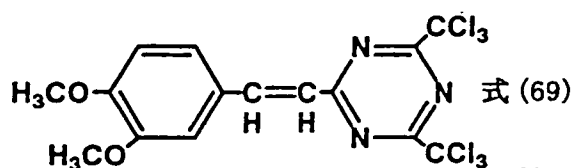
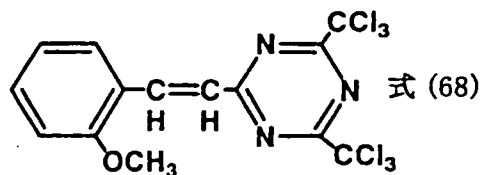
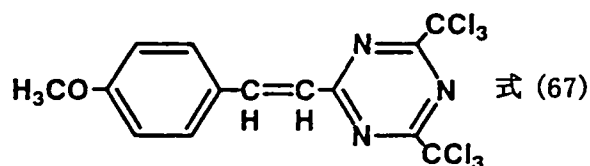


(31)



(32)

【化 15】



本發明中，可單獨使用一種選自下述所成群之光酸產生劑，亦可使用二種以上選自上述所成群之光酸產生的組合。

又，(D)成份之光酸產生劑，相對於(A)成份之鹼可溶性樹脂 100 質量份，為 0.5~80 質量份，較佳為使用 1~30 質量份之比例。(D)成份之光酸產生劑的使用量未達該範圍之下限時，曝光之際，經熱交聯之(B)成份的化合物，不能充分進行自(A)成份之鹼可溶性樹脂離解，難以獲得所期望之圖型的浮凸；另一方面，(D)成份之光酸產生劑

(33)

的使用量超過該範圍之上限時，正型感光性樹脂之儲存穩定性劣化。

<E 溶劑>

本發明中所使用之(E)溶劑，係可將(A)成份~(D)成份溶解，且可溶解因應需求而添加之後述的(F)成份~(H)成份等者，為具有如此之溶解能的溶劑時，其種類及構造等沒有特別的限制。

如此之(E)溶劑有，例如乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、丙二醇、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲乙酮、環戊酮、環己酮、2-庚酮、 γ -丁內酯、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙基、羥基乙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、及N-甲基吡咯烷酮等。

此等溶劑可一種單獨、或二種以上組合使用。

此等(E)溶劑之中，從塗膜性良好，且安全性高之觀點而言，以丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、2-庚酮、丙二醇丙醚、丙二醇丙醚乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯等更為適合。此等溶劑，一般使用為光阻材料所需之溶劑

(34)

<F 成份>

(F)成份，係(A)成份以外之其他的鹼可溶性樹脂。本發明之正型感光性樹脂組成物中，在不損及本發明的效果之範圍，尚可含有(A)成份以外之其他的鹼可溶性樹脂。

(F)成份，相對於(A)成份之 100 質量份，以含有 1~90 質量份為佳。

如此之(F)成份有，例如(A)成份以外之丙烯酸系樹脂及經基苯乙烯系樹脂、苯酚酚醛樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺先驅物、聚醯亞胺樹脂等。

<G 成份>

(G)成份係胺化合物。本發明之正型感光性樹脂組成物中，以提升其儲存穩定性為目的，且在不損及本發明之效果的範圍，尚可含有胺化合物。

(G)成份之胺化合物沒有特別限制，有例如三乙醇胺、三丁醇胺、三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三異丙胺、三正丁胺、三叔丁胺及三吡二環辛烷等 3 級胺，或吡啶及 4-二甲基胺基吡啶等芳香族胺等；又，進而有苄基胺及正丁胺等 1 級胺，或二乙胺及二正丁胺等 2 級胺等。

(G)成份之胺化合物，可一種單獨或二種以上組合使用。

使用胺化合物之情況，其含量，相對於(A)成份之鹼

(35)

可溶性樹脂 100 質量份，例如為 0.001~5 質量份，又，依情況而異為 0.005~1 質量份，較佳為 0.01~0.5 質量份。

(G)成份之胺化合物的使用量未達該範圍之下限時，正型感光性樹脂組成物之儲存穩定性不能充分提高；另一方面，(G)成份之胺化合物的使用量超過該範圍之上限時，正型感光性樹脂組成物之感度有降低的情況。

<H 成份>

(H)成份係界面活性劑。本發明之正型感光性樹脂組成物中，以提升其塗佈性為目的，且在不損及本發明之效果的範圍，尚可含有界面活性劑。

(H)成份之界面活性劑沒有特別的限制，有例如氟系界面活性劑、矽系界面活性劑、非離子系界面活性劑等。此等界面活性劑，可使用例如住友 3M 股份有限公司製、大日本油墨化學工業股份有限公司製、或旭硝子股份有限公司製等市售品。此等市售品容易取得之故，甚為適合，其具體例有，耶夫脫普 EF301、EF303、FF352(傑姆口股份有限公司製)、美加華庫 F171、F173(大日本油墨化學工業股份有限公司製)、夫洛拉多 FC430、FC431(住友 3M 股份有限公司製)、阿薩喜加多 AG710、薩夫龍 S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子股份有限公司製)等氟系界面活性劑等。

(H)成份之界面活性劑，可一種單獨、或二種以上組合使用。

(36)

使用界面活性劑之情況，其含量，在正型感光性樹脂組成物 100 質量%中，通常為 0.2 質量%以下，較佳為 0.1 質量%以下。(H)成份之界面活性劑的使用量，即使設定於超過 0.2 質量%之量，上述塗佈性之改良效果鈍化，經濟上沒有效果。

<其他添加劑>

進而，本發明之正型感光性樹脂組成物，在不損及本發明的效果之範圍，因應需求可含有流變性調整劑、矽烷偶合劑等黏著輔助劑、顏料、染料、儲存穩定劑、消泡劑、或多元酚、多元羧酸等溶解促進劑等。

<正型感光性樹脂組成物>

本發明之正型感光性樹脂組成物，係含有(A)成份之鹼可溶性樹脂、(B)成份之具乙烯醚基的化合物、(C)成份之具嵌段異氰酸酯基的化合物、(D)成份之光酸產生劑及(E)溶劑，且尚可含有因應需求之分別的(F)成份之其他的鹼可溶性樹脂、(G)成份之胺化合物、(H)成份之界面活性劑，以及其他添加劑中之一種以上的組成物。

其中，本發明之正型感光性樹脂組成物的較佳之例，如下述之說明。

[1]：以(A)成份 100 質量份為基準，含有 1~80 質量份之(B)成份、1~80 質量份之(C)成份、及 0.5~80 質量份之(D)成份，此等成份溶解於(E)溶劑所成的正型感光性樹脂組

(37)

成物。

[2]：上述[1]之組成物中，尚含有相對於(A)成份 100 質量份為 1~90 質量份之(F)成份的正型感光性樹脂組成物。

[3]：上述[1]或[2]之組成物中，尚含有以(A)成份 100 質量份作基準，為 0.001~5 質量份之(G)成份的正型感光性樹脂組成物。

[4]：上述[1]、[2]或[3]之正型感光性樹脂組成物中，尚含有 0.2 質量%以下之(H)成份的正型感光性樹脂組成物。

本發明之正型感光性樹脂組成物中固形份的比例，在各成份均勻溶解於溶劑之範圍，沒有特別的限制，例如 1~80 質量%、又例如 5~60 質量%、或 10~50 質量%。於此，所謂固形份，係自正型感光性樹脂組成物的全成份扣除(E)溶劑之意。

[正型感光性樹脂組成物之製造方法]

本發明之正型感光性樹脂組成物的調製方法，沒有特別的限制，其調製方法有，例如將(A)成份(鹼可溶性樹脂)溶解於溶劑，於此溶液中以所定之比例混合(B)成份(1 分子中具有 2 個以上乙烯醚基之化合物)、(C)成份(1 分子中具有 2 個以上嵌段異氰酸酯基之化合物)、(D)成份(光酸產生劑)及(H)成份(界面活性劑)，成為均勻之溶液的方法；或在此調製方法之適當階段，進而添加因應需求之(G)成份(胺化合物)、(F)成份(其他之可溶性樹脂)及/或其他的添加劑，予以混合之方法等。

(38)

本發明之正型感光性樹脂組成物的調製，可直接使用在(E)溶劑中進行聚合反應而得之特定共聚物的溶液；此情況，與上述同樣的，在此(A)成份之溶液中加入(B)成份、(C)成份等，於調成均勻溶液之際，以濃度調整為目的，亦可追加(E)溶劑。此時，在特定共聚物之形成過程所使用之(E)溶劑，與正型感光性樹脂組成物調製時之濃度調整所使用的(E)溶劑，可為相同者亦可為相異者。

調製成之正型感光性樹脂組成物的溶液，以採用孔徑為 $0.2\mu\text{m}$ 程度之過濾網過濾後使用為佳。

在較佳之上述調製方法中，藉由將含有(A)成份~(E)溶劑、及因應需求之(F)成份~(H)成份的混合溶液，在比室溫高之溫度下保持所需要的時間，多少進行下述之熱交聯反應；除(A)成份~(E)溶劑、及因應需求之(F)成份~(H)成份以外，以獲得含有(A)成份與(B)成份之交聯體的正型感光性樹脂組成物為佳。

更佳為，藉由將該混合溶液於 $30\sim 70^{\circ}\text{C}$ 之溫度下保持 2 小時至 5 天，除(A)成份~(E)溶劑、及因應需求之(F)成份~(H)成份以外，可獲得含有(A)成份與(B)成份之交聯體的正型感光性樹脂組成物。

藉由以該溫度及時間條件予以調整，所得樹脂組成物之均勻性提高；藉此，在供給其後的成膜步驟之際，光酸產生劑可高效率分散於膜中，隨之飛躍提升所得膜的感度。

攪拌溫度高於 70°C 時，進行交聯反應或硬化反應，

(39)

致組成物不均勻，所得膜之感度大為降低；又，比 30℃ 低時，不能獲得均勻性、難以提升感度。

[塗膜、圖型形成及硬化膜之製作方法]

將本發明之正型感光性樹脂組成物，藉由旋轉塗佈、流延塗佈、滾筒塗佈、縫隙塗佈、在縫隙連續旋轉塗佈、噴墨塗佈等，塗佈於半導體基板之上(例如，矽/二氧化矽被覆基板，矽氮化物基板，被覆金屬例如鋁、鉬、鉻等之基板，玻璃基板，石英基板，ITO 基板等)；其後，藉由以加熱板或烘箱等予以預備乾燥，可形成塗膜。之後，將此塗膜予以加熱處理，即形成正型感光性樹脂膜。

此加熱處理之條件，採用適當選自例如溫度 70~160℃、時間 0.3~60 分鐘之範圍的加熱溫度及加熱時間。加熱溫度及加熱時間，較佳為 80~140℃、0.5~10 分鐘。

又，由正型感光性樹脂組成物所形成的正型感光性樹脂膜之膜厚，例如為 0.1~50 μm 、又例如 0.3~30 μm 、進而例如 0.5~10 μm 。

又，所形成之正型感光性樹脂膜，藉由形成時之加熱處理，使(B)成份之具有乙烯醚基的化合物交聯於(A)成份之樹脂，成為難溶於鹼顯像液之膜。此情況，加熱處理溫度比上述之溫度範圍的下限低時，熱交聯不足，致未曝光部份產生膜變薄量。又，加熱處理溫度超過上述溫度範圍之上限時，一旦形成之熱交聯部份再度被切斷，引起未曝光部份之膜變薄量。

由本發明之正型感光性樹脂組成物所形成的正型感光性樹脂膜，使用具有所定之圖型的光罩，藉由照射紫外線、ArF、KrF、F₂雷射光等進行曝光時，藉由自正型感光性樹脂膜中所含(D)成份之光酸產生劑(PAG)產生的酸之作用，該膜中之曝光部份成為可溶於鹼性顯像液者。

上述曝光，以藉由具有至少一種 i 線、g 線及 h 線中的波長之光、或 ArF、KrF 或 F₂ 雷射之光進行為佳。

接著，進行相對於正型感光性樹脂膜之曝光後烘烤(PEB)。此情況之加熱條件，採用適當選自溫度 80~150℃、時間 0.3~60 分鐘之範圍的加熱溫度及加熱時間。

其後，使用鹼性顯像液進行顯像。藉此，去除正型感光性樹脂膜中之曝光部份，形成圖型之浮凸。

所使用之鹼性顯像液有，例如氫氧化鉀、氫氧化鈉等鹼金屬氫氧化物之水溶液；氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、膽鹼等氫氧化第 4 級銨之水溶液；乙醇胺、丙基胺、乙烯二胺等胺水溶液等鹼性水溶液。此等顯像液中尚可添加界面活性劑等。

上述之中，一般使用 0.1~2.38 質量%之氫氧化四乙基銨的水溶液，作為光阻之顯像液；本發明之感光性樹脂組成物亦使用此鹼性顯像液，不引起膨潤等問題，可予以良好的顯像。

又，顯像方法可採用盛液法、浸漬法、搖動浸漬法等之任一方法。此際之顯像時間，通常為 15~180 秒。

顯像後，相對於正型感光性樹脂膜藉由流水進行例如

(41)

20~90 秒之洗淨；接著，使用壓縮空氣或壓縮氮氣或旋壓予以風乾，去除基板上之水份，即得形成圖型之膜。

接著，相對於如此圖型形成膜，藉由進行為熱硬化之後加熱，具體的藉由使用加熱板、烘箱等予以加熱，即得耐熱性、透明性、平坦化性、低吸水性、耐藥品性等均優越，具有良好的浮凸圖型之膜。

後加熱，一般上採用以選自溫度 140~250℃ 之範圍的加熱溫度，在加熱板上之情況為 5~30 分鐘、在烘箱之情況為 30~90 分鐘予以處理的方法。

藉由如此之後加熱，可獲得作為目標之具有良好的圖型形狀之硬化膜。

如上所述，藉由本發明之正型感光性樹脂組成物，可形成具有充分高感度，且顯像之際未曝光部份的膜變薄量非常小，具有微細的圖型之塗膜。

又，由此塗膜而得之硬化膜，為耐熱性、耐溶劑性、透明性優越者。

又，此種硬化膜，例如作為液晶顯示器用陣列平坦化膜使用之情況，在其後之步驟的金屬蒸鍍之際，曝露於較高溫(例如 250℃)之加熱下，因情況而異之高溫(例如 230℃)的長時間燒成，或蝕刻後的光阻剝離之際，置於與單乙醇胺(MEA)等胺系溶液之光阻剝離液的接觸下。因此，要求硬化膜，相對於高溫燒成(或長時間燒成)、或相對於光阻剝離液(胺系溶液)處理之高耐性。

藉由本發明而得之硬化膜，即使經高溫燒成(或長時

(42)

間燒成)、或經光阻剝離液(胺系溶液)處理,為透過率不降低,可維持高透明性、膜厚全不下降、耐熱性及耐藥品性優越之硬化膜;因此,不但 TFT 型液晶元件之陣列平坦化膜,亦適合於液晶或有機 EL 顯示器中之各種膜之用途,例如層間絕緣膜、保護膜、絕緣膜、反射膜下側之凹凸膜等。進而,亦適合使用為選擇硬化膜之形狀時的微透鏡。

【實施方式】

[實施例]

舉實施例更詳細說明本發明如下;本發明並非限定於此等實施例者。

[實施例中使用之符號]

實施例中使用之符號如下述說明。

MAA: 甲基丙烯酸

MMA: 甲基丙烯酸甲酯

HEMA: 甲基丙烯酸 2-羥基乙基酯

CHMI: N-環己基順丁烯二酸縮亞胺

NHPMA: N-羥基苯基甲基丙烯酸醯胺

PEMA: 單-[2-(甲基丙烯酸醯基氧)乙基]苯二甲酸酯

AIBN: 偶氮雙異丁腈

PGMEA: 丙二醇單甲醚乙酸酯

PGME: 丙二醇單甲醚

(43)

PAG1：吉巴特殊化學品股份有限公司製 CGI 1397(商品名)

PAG2：密洛利化學股份有限公司製 TPS 105(商品名)

PVE1：三(4-(乙烯基氧)丁基)偏苯三酸酯

PVE2：三乙二醇二乙烯基醚

PVE3：1,4-環己烷二甲醇二乙烯基醚

NCO1：德古薩 AG 公司製 VESTAGON(註冊商標)B 1065

NCO2：德古薩 AG 公司製 VESTAGON(註冊商標)BF 1540

R30：大日本油墨化學工業股份有限公司製美和華庫 R-30

MEA：單乙醇胺

GT4：賴樹魯化學工業股份有限公司製 GT-401

MPTS： γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷

P200：東洋合成工業股份有限公司製 p-200(商品名)

藉由 4,4'-[1-[4-[1-(4-羥基苯基)1-甲基乙基]苯基]亞乙基]雙酚 1 莫耳、與 1,2-萘醌-2-雙迭氮基-5-磺醯基氯化物 2 莫耳之縮反應所合成的感光劑。

[數量平均分子量及重量平均分子量之測定]

依下述之合成例而得的鹼可溶性樹脂(特定共聚物)之數量平均分子量及重量平均分子量，係採用日本分光股份有限公司製之 GPC 裝置(Shodex(註冊商標)筒柱 KF803L 及 KF804L)，溶出溶劑四氫呋喃以流量 1ml/分鐘在筒柱中(筒柱溫度 40℃)流通進行溶提之條件測定。還有，下述之數量平均分子量(以下稱為 M_n)及重量平均分子量(以下稱為 M_w)，係以聚苯乙烯換算值表示。

(44)

[特定共聚物之合成]

<合成例 1>

使用(A)成份之構成特定共聚物的單體成份 MAA 15.5g、CHMI 35.3g、HEMA 25.5g、MMA 23.7g，使用自由基聚合引發劑之 AIBN 5g，藉由將此等在溶劑 PGMEA 200g 中，於 60~100℃ 進行聚合反應，即得 M_n 4,100、 M_w 7,600 之(A)成份(特定共聚物)的溶液(特定共聚物濃度：27.5 質量%)(P1)。

<合成例 2~6>

使用下述表 1 中之合成例 2~6 各欄記載的單體成份及溶劑，替代合成例 1 所使用之單體成份及溶劑，藉由依與合成例 1 同樣之方法及條件進行聚合反應，即得(A)成份(特定共聚物)之各溶液(P2~P6)。又，測定所得各特定共聚物之 M_n 爲 M_w 。

合成例 1~6 中所使用之各單體成份及分子量的測定結果如表 1 所示。

(45)

[表 1]

		合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6
特定共聚物溶液		P1	P2	P3	P4	P5	P6
單體	MAA(g)	15.5	13.5		17.5		15.5
	CHMI(g)	35.3	11.8		35.3		35.7
	HEMA(g)	25.5	25.5	26.0	25.5		
	MMA(g)	23.7	49.2		21.7	26.0	49.2
	NHPMA(g)			41.2		41.2	
	PEMA(g)			32.6		32.6	
溶劑*1	PGMEA(g)	200	200		200		200
	PGME(g)			200		200	
數量平均分子量(Mn)		4,100	4,200	4,800	4,200	4,800	4,200
重量平均分子量(Mw)		7,600	7,300	9,300	7,300	8,700	7,500
特定共聚物濃度(質量%)		27.5	40.5	23.0	32.5	23.0	28.0

*1：特定共聚物中所使用之溶劑

[正型感光性樹脂組成物之製造及性能試驗：1]

<實施例 1~10、比較例 1~4>

依表 2 所示之組成，在(A)成份之溶液中，以所定之比例混合(B)成份、(C)成份、(D)成份及(E)溶劑、進而(G)成份~(H)成份，藉由在室溫下攪拌 3 小時成為均勻之溶液，即調製成各實施例及比較例之正型感光性樹脂組成物。

<比較例 5>

(46)

在作為鹼可溶性樹脂溶液之合成例 1 所得的特定共聚物溶液 (P1) 5.5 g 中，分別添加 1,2-醌二迭氮基化合物之 P200(1.1 g)、環氧系交聯性化合物之 GT4(1.1 g)、界面活性劑之 R30(0.0039 g)、密著助劑之 MPTS(0.25 g)、溶劑之 PGMEA(25.6 g)，藉由將此混合物在室溫下攪拌 8 小時成為均勻溶液，即調成比較 5 之正型感光性樹脂組成物

(47)

[表 2]

	(A)成份之溶 液(g)	(B)成份 (g)	(C)成份 (g)	(D)成份 (g)	(E)成份(g)	(G)成 份(g)	(H)成份 (g)
實施例 1	P1 20.0	PVE1 1.11	NCO1 0.55	PAG1 0.28	PGMEA 2.9	-	R30 0.0037
實施例 2	P1 20.0	PVE1 0.83	NCO1 0.55	PAG1 0.28	PGMEA 2.8	-	R30 0.0036
實施例 3	P1 20.0	PVE1 0.56	NCO1 0.55	PAG1 0.28	PGMEA 1.6	-	R30 0.0034
實施例 4	P1 20.0	PVE1 1.11	NCO1 0.83	PAG1 0.28	PGMEA 3.5	-	R30 0.0039
實施例 5	P1 20.0	PVE1 1.11	NCO2 0.55	PAG1 0.28	PGMEA 2.9	-	R30 0.0037
實施例 6	P1 20.0	PVE1 1.11	NCO1 0.55	PAG1 0.28	PGMEA 2.9	TEA 0.055	R30 0.0038
實施例 7	P2 13.6	PVE1 1.11	NCO1 0.55	PAG1 0.28	PGMEA 9.3	-	R30 0.0037
實施例 8	P3 23.9	PVE1 1.11	NCO1 0.55	PAG1 0.28	PGME/PGMEA 0.57/3.3	-	R30 0.0037
實施例 9	P1 20.0	PVE2 1.11	NCO1 0.55	PAG1 0.28	PGMEA 2.9	-	R30 0.0037
實施例 10	P1 20.0	PVE3 1.11	NCO1 0.55	PAG1 0.28	PGMEA 2.9	-	R30 0.0037
比較例 1	P5 23.9	PVE1 1.11	NCO1 0.55	PAG1 0.28	PGME/PGMEA 0.57/3.3	-	R30 0.0037
比較例 2	P6 19.6	PVE1 1.11	NCO1 0.55	PAG1 0.28	PGMEA 3.3	-	R30 0.0037
比較例 3	P1 20.0	PVE1 1.11	-	PAG1 0.28	PGMEA 1.6	-	R30 0.0034
比較例 4	P1 20.0	-	NCO1 0.55	PAG1 0.28	PGMEA 0.3	-	R30 0.0032

(48)

就所得實施例 1~10、比較例 1~5 之各正型感光性樹脂組成物，依下述之方法，分別就感度、膜變薄量(未曝光部份)、高溫燒成後之光透過率(透明性)、MEA 處理後之光透過率、MEA 耐性及尺寸精確度之各項目進行評估。

還有，由正型感光性樹脂組成物獲得硬化膜之際，就比較例 5 而言，在顯像後，後加熱之前的階段，進行漂白；另一方面，就實施例 1~10 及比較例 1~4 而言，不進行該漂白，在曝光後顯像前之階段，進行曝光後烘烤(PEB)；關於此點，兩者之評估方法，有如下述的相異之處。

[感光之評估]

<實施例 1~10、比較例 1~4>

採用旋轉塗佈器將正型感光性樹脂組成物、塗佈於矽晶圓上後，在溫度 120℃ 之加熱板上進行 120 秒的預熱，形成膜厚 2.5 μ m 之塗膜。膜厚係採用 FILMETRICS 公司製 F20 測定。此塗膜，藉由吉牙濃公司製之紫外線照射裝置 PLA-600FA 照射在 365nm 之光強度為 5.5mW/cm² 的紫外線一定時間，接著在溫度 110℃ 之加熱板上進 120 秒的曝光後烘烤(PEB)。其後在 0.4 質量%之氫氧化四甲基胺(以下稱為 TMAH)水溶液中，浸漬 60 秒進行顯像後，以超純水進行 20 秒之流水洗淨。以曝光部份無溶解殘留之最低曝光量(mJ/cm²)為感度。

(49)

<比較例 5>

採用旋轉塗佈器將正型感光性樹脂組成物，塗佈於矽晶圓上後，在溫度 120°C 之加熱板上進行 120 秒的預熱，形成膜厚 $2.5\mu\text{m}$ 之塗膜。膜厚係採用 FILMETRICS 公司製 F20 測定。此塗膜，藉由吉牙濃公司製之紫外線照射裝置 PLA-600FA 照射在 365nm 之光強度為 $5.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外線一定時間。其後在 0.4 質量%之 TMAH 水溶液中，浸漬 60 秒進行顯像後，以超純水進行 20 秒之流水洗淨。以曝光部份無溶解殘留之最低曝光量 (mJ/cm^2) 為感度。

[膜變薄量之評估]

採用旋轉塗佈器將正型感光性樹脂組成物，塗佈於矽晶圓上後，在溫度 120°C 之加熱板上進行 120 秒的預熱，形成膜厚 $2.5\mu\text{m}$ 之塗膜。將此膜浸漬於 0.4 質量%TMAH 水溶液中 60 秒後，以超純水進行 20 秒之流水洗淨。接著，測定此膜之厚度，評估由於顯像之未曝光部份的膜變薄量之程度。此評估中之膜厚，係採用 FILMETRICS 公司製之 F20 測定。

[高溫燒成後之光透過率(透明性)的評估]

<實施例 1~10，比較例 1~4>

採用旋轉塗佈器將正型感光性樹脂組成物塗佈於石英基板上後，在溫度 120°C 之加熱板上進行 120 秒的預熱，形成膜厚 $2.5\mu\text{m}$ 之塗膜。將此塗膜浸漬於 0.4 質量

(50)

%TMAH 水溶液中 60 秒後，以超純水進行 20 秒之流水洗淨。接著藉由於 230℃ 加熱 30 分鐘進行後加熱，形成膜厚 1.9 μm 之硬化膜。採用紫外線可見分光光度計(島津製作所股份有限公司製 SIMADSU UV-2550 型)，測定此硬化膜在 400nm 之波長的透過率。進而將此塗膜在 250℃ 加熱 30 分鐘後，測定在 400nm 之波長的透過率。此評估中之膜厚，係採用 FILMETRICS 公司製之 F20 測定。

<比較例 5>

採用旋轉塗佈器將正型感光性樹脂組成物塗佈於石英基板上後，在溫度 120℃ 之加熱板上進行 120 秒的預熱，形成膜厚 2.4 μm 之塗膜。將此塗膜浸漬於 0.4 質量 %TMAH 水溶液中 60 秒後，以超純水進行 20 秒之流水洗淨。此塗膜，藉由吉牙濃公司製之紫外線照射裝置 PLA-600FA，以 800 mJ/cm^2 照射在 365nm 之光強度為 5.5 mW/cm^2 的紫外線(光漂白)，接著藉由於 230℃ 加熱 30 分鐘進行後加熱，形成膜厚 1.9 μm 之硬化膜。採用紫外線可見分光光度計(島津製作所股份有限公司製之 UV-2550 型)，測定此硬化膜在 400nm 之波長的透過率。進而將此塗膜在 250℃ 加熱 30 分鐘後，測定在 400nm 之波長的透過率。此評估中之膜厚，係採用 FILMETRICS 公司製之 F20 測定。

[MEA 處理後之光透過率及 MEA 耐性之評估]

(51)

<實施例 1~10、比較例 1~4>

採用旋轉塗佈器將正型感光性樹脂組成物塗佈於石英基板上後，在溫度 120℃ 之加熱板上進行 120 秒的預熱，形成膜厚 2.5 μm 之塗膜。將此塗膜浸漬於 0.4 質量 %TMAH 水溶液中 60 秒後，以超純水進行 20 秒之流水洗淨。接著藉由在 230℃ 加熱 30 分鐘進行後加熱，形成膜厚 1.9 μm 之硬化膜。將此塗膜浸漬於加熱至 60℃ 之單乙醇胺中 20 分鐘後，以純水洗淨 20 秒。接著在溫度 180℃ 之加熱板上乾燥 10 分鐘後，進行膜厚測定及採用紫外線可見分光光度計(島津製作所股份有限公司製之 SIMADSU UV-2550 型)，測定在 400nm 之波長的透過率。此評估中之膜厚，係採用 FILMETRICS 公司製之 F20 測定。後加熱後之膜厚與 MEA 處理、乾燥後之膜厚無改變者為 MEA 耐性 ○，減少者為 ×。

<比較例 5>

採用旋轉塗佈器將正型感光性樹脂組成物塗佈於石英基板上後，在溫度 120℃ 之加熱板上進行 120 秒的預熱，形成膜厚 2.4 μm 之塗膜。將此塗膜浸漬於 0.4 質量 %TMAH 水溶液中 60 秒後，以超純水進行 20 秒之流水洗淨。此塗膜，藉由吉牙濃公司製之紫外線照射裝置 PLA-600FA，以 800 mJ/cm^2 照射在 365nm 之光強度為 5.5 mW/cm^2 的紫外線(光漂白)，接著藉由於 230℃ 加熱 30 分鐘進行後加熱，形成膜厚 1.9 μm 之硬化膜。將此塗膜浸漬

(52)

於加熱至 60°C 之單乙醇胺中 20 分鐘後，以純水洗淨 20 秒。接著在溫度 180°C 之加熱板上乾燥 10 分鐘後，進行膜厚測定及採用紫外線可見分光光度計(島津製作所股份有限公司製之 SIMADSU UV-2550 型)，測定在 400nm 之波長的透過率。此評估中之膜厚，係採用 FILMETRICS 公司製之 F20 測定。後加熱後之膜厚與 MEA 處理、乾燥後之膜厚無改變者為 MEA 耐性 ○，減少者為 ×。

[尺寸精確度]

<實施例 1~10，比較例 1~4>

採用旋轉塗佈器將正型感光性樹脂組成物塗佈於矽晶圓上後，在溫度 120°C 之加熱板上進行 120 秒的預熱，形成膜厚 $2.5\mu\text{m}$ 之塗膜。膜厚係採用 FILMETRICS 公司製 F20 測定。此塗膜，藉由吉牙濃公司製之紫外線照射裝置 PLA-600FA，介著 $8\mu\text{m}$ 之線與空間圖型的光罩，以 $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射在 365nm 之光強度為 $5.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外線，接著在 110°C 之加熱板上進行 120 秒的曝光後烘烤(PEB)。其後浸漬於 0.4 質量 % 之 TMAH 水溶液中 60 秒進行顯像後，以超純水進行 20 秒之流水洗淨。其後在 230°C 之加熱板上 30 分鐘進行後加熱。採用掃描式電子顯微鏡(以下稱為 SEM)觀測所形成之圖型的剖面，測定線寬度。圖型寬度維持 $8\mu\text{m}$ 者為 ○、圖型寬度擴大或縮小不能維持 $8\mu\text{m}$ 者為 ×。

(53)

<比較例 5>

採用旋轉塗佈器將正型感光性樹脂組成物塗佈於矽晶圓上後，在溫度 120°C 之加熱板上進行 120 秒的預熱，形成膜厚 $2.5\mu\text{m}$ 之塗膜。膜厚係採用 FILMETRICS 公司製 F20 測定。此塗膜，藉由吉牙濃公司製之紫外線照射裝置 PLA-600FA，介著 $8\mu\text{m}$ 之線與空間圖型的光罩，以 $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 照射在 365 nm 之光強度為 $5.5\text{ mW}/\text{cm}^2$ 的紫外線。其後浸漬於 0.4 質量 % 之 TMAH 水溶液中 60 秒進行顯像後，以超純水進行 20 秒之流水洗淨。其後，在 230°C 之加熱板上 30 分鐘進後加熱。採用 SEM 觀測所形成之圖型的剖面，測定線寬度。圖型寬度維持 $8\mu\text{m}$ 者為 ○、圖型寬度擴大或縮小不能維持 $8\mu\text{m}$ 者為 ×。

[評估結果]

進行上述評估之結果，如表 3 所示。

(54)

[表 3]

	感度 (mJ/cm ²)	膜變薄量※ (μm)	透過率(%)			MEA 耐性	尺寸精 確度
			230℃/30 分	250℃/30 分	MEA 處理後		
實施例 1	23	無	91	91	91	○	○
實施例 2	23	無	91	91	91	○	○
實施例 3	23	無	91	91	91	○	○
實施例 4	30	無	91	91	91	○	○
實施例 5	27	無	91	91	91	○	○
實施例 6	35	無	90	90	90	○	○
實施例 7	23	無	91	91	91	○	○
實施例 8	23	無	90	90	90	○	○
實施例 9	23	無	91	91	91	○	○
實施例 10	23	無	91	91	91	○	○
比較例 1	23	無	90	90	90	×	×
比較例 2	23	無	91	91	91	×	×
比較例 3	23	無	90	90	90	×	×
比較例 4	23	消失	-	-	-	×	×
比較例 5	80	0.2	92	85	86	○	○

※所謂「無膜變薄量」，係指由測定結果顯示無膜變薄量之意

由表 3 之結果判定，實施例 1~10 均為高感度、未曝光部份無膜變薄量，於 250℃(或 230℃)30 分鐘之高溫燒成後的光透過率之降低極小，可維持高透明性、進而在

(55)

MEA 處理後透過率之降低亦小，係具有優越之 MEA 耐性及尺寸精確度者。

相反的，比較例 1~3，藉由在 230℃ 30 分鐘的後加熱，圖型形成膜回流，不能獲得所期望形狀及尺寸之圖型。又，不形成圖型之膜，在 230℃ 30 分鐘的後加熱之後，進行 MEA 處理時造成膜變薄量。MEA 處理後之膜厚，比 MEA 處理前之膜厚約減少 25%。還有，表 3 中之「MEA 處理後之透過率」，係 MEA 處理後產生膜變薄量之膜的數值。

就比較例 4 而言，由於顯像膜溶解而消失。

進而，就比較例 5 而言，顯像之際未曝光部份的膜變薄量為 0.2 μ m。於 230℃ 30 分鐘的後加熱之後，膜之透過率為 91%；進而於 250℃ 進行 30 分鐘之燒成時，膜之透過率降至 85%。又，於 230℃ 30 分鐘的後加熱之後，進行 MEA 處理時，膜之透過率由 91%降至 86%。

[正型感光性樹脂組成物之製造及性能試驗：2]

<實施例 11~13、比較例 6~9>

依表 4 所示之組成，藉由在與作為(A)成份之溶液的，上述合成例同樣進行而得之特定共聚物的溶液中(P1、P4 及 P6)，以所定之比例混合(B)成份、(C)成份、(D)成份及(E)溶劑，進而(H)成份，在室溫下攪拌 3 小時成為均勻的溶液，調製成各實施例及各比較例之正型感光性樹脂組成物。

(56)

[表 4]

	(A)成份之溶液 (g)	(B)成份 (g)	(C)成份 (g)	(D)成份 (g)	(E)成份 (g)	(H)成份 (g)
實施例 11	P1 20.0	PVE1 0.83	NCO2 0.55	PAG2 0.22	PGMEA 17.8	R30 0.0025
實施例 12	P4 16.9	PVE1 0.83	NCO1 0.55	PAG2 0.22	PGMEA 20.9	R30 0.0025
實施例 13	P1 20.0	PVE1 0.83	NCO2 0.55	PAG2 0.19	PGMEA 18.0	R30 0.0025
比較例 6	P6 19.6	PVE1 1.11	NCO1 0.55	PAG2 0.28	PGMEA 19.8	R30 0.0037
比較例 7	P1 20.0	PVE1 1.11	-	PAG2 0.28	PGME 16.9	R30 0.0034
比較例 8	P1 20.0	-	NCO1 0.55	PAG2 0.28	PGMEA 14.3	R30 0.0032
比較例 9	P1 20.0	-	GT4 1.1	P200 1.1	PGMEA 20.6	R30 0.0039

就所得實施例 11~13 及比較例 6~9 之各正型感光性樹脂組成物，依下述之方法，分別就膜變薄量(未曝光部份)、解像度、MEA 處理後膜厚改變之各項目進行評估。

[膜變薄量之評估]

採用旋轉塗佈器將正型感光性樹脂組成物塗佈於矽晶圓上後，在溫度 110℃ 之加熱板上進行 120 秒的預熱形成膜厚 0.5 μm 之塗膜。將此塗膜浸漬於 0.4 質量% TMAH 水溶液中 60 秒後，以超純水進行 20 秒之流水洗淨。接著，測定此膜之厚度，評估由於顯像之未曝光部份的膜變薄量

之程度。此評估中之膜厚係採用 FILMETRICS 公司製之 F20 測定。

[解像度]

採用旋轉塗佈器將 KrF 用反射防止膜溶液(日產化學工業股份有限公司製，商品名 DUV-30J)塗佈於矽晶圓上後，在 205℃ 之加熱板上進行 60 秒的燒成，形成膜厚 140nm 之反射防止膜。採用旋轉塗佈器，在此反射防止膜上塗佈正型感光性樹脂組成物後，在溫度 110℃ 之加熱板上進行 90 秒的燒成，形成膜厚 0.5μm 之塗膜。將此塗膜，以 KrF 塗分子雷射縮小投影曝光裝置(尼控股份有限公司製 NSR-201A)介著線與空間圖型之光罩照射 10 mJ/cm²，接著在 110℃ 之加熱板上進行 90 秒的曝光後烘烤(PEB)。其後，浸漬於 0.4 質量%之 TMAH 水溶液中 60 秒，進行顯像後，以超純水進行 20 秒之流水洗淨。其後，在 230℃ 之加熱板上進行 30 分鐘的後加熱。以掃描式顯微鏡(以下稱為 SEM)觀測所形成之圖型的剖面，測定線寬度。以在圖型間無殘渣的光罩尺寸解像之最小圖型尺寸為解像度。

[MEA 耐性之評估]

採用旋轉塗佈器將正型感光性樹脂組成物塗佈於石英基板上後，在溫度 110℃ 之加熱板上進行 90 秒的預熱，形成膜厚 0.5μm 之塗膜。將此塗膜浸漬於 0.4 質量%之

(58)

TMAH 水溶液中 60 秒後，以超純水進行 20 秒之流水洗淨。接著，藉由在 230℃ 加熱 30 分鐘進行後加熱，形成膜厚 0.4 μ m 之硬化膜。將此塗膜浸漬於加熱至 60℃ 之單乙醇胺中 20 分鐘後，以純水洗淨 20 秒。接著在溫度 180℃ 之加熱板上乾燥 10 分鐘後，測定膜厚。此評估中之膜厚，係採用 FILMETRICS 公司製之 F20 測定。後加熱之後之膜厚與 MEA 處理、乾燥後之膜厚無改變者為 MEA 耐性 ○、減少者為 ×。

[評估之結果]

進行上述評估之結果，如表 5 所示。

[表 5]

	膜變薄量 [※] (μ m)	解像度 (μ m)	MEA 耐性
實施例 1	無	0.25	○
實施例 2	無	0.25	○
實施例 3	無	0.25	○
比較例 6	無	-	×
比較例 7	無	-	×
比較例 8	消失	-	×
比較例 9	0.2	-	○

※ 初期膜厚：0.5 μ m

※ 所謂「無膜變薄量」係指由測定結果顯示無膜變薄量之意

(59)

由表 5 所示之結果可判定，實施例 11~13 均為高解像度、未曝光部份無膜變薄量，係具有優越 MEA 耐性者。

相反的，比較例 6 及 7，藉由在 230℃ 30 分鐘的後加熱，圖型形成膜回流，不能獲得光罩尺寸之圖型。又，不形成圖型之膜，在 230℃ 30 分鐘的後加熱之後，進行 MEA 處理時造成膜變薄量。MEA 處理後之膜厚，比處理之膜厚約減少 25%。

比較例 8，由於顯像，膜溶解而消失。

進而，就比較例 9 而言，顯像之際未曝光部份的膜變薄量為 0.2 μ m，曝光部份不能形成完全不溶解之圖型。

[正型感光性樹脂組成物之製造及性能試驗：3]

<實施例 14~18>

依表 6 所示之組成，藉由在與作為(A)成份之溶液的合成例 1 同樣進行而得之特定共聚物的溶液中(P1)，以所定之比例混合(B)成份、(C)成份、(D)成份及(E)溶劑、進而(H)成份，在 35℃ 下攪拌 3 天成為均勻的溶液，調製成各實施例之正型感光性樹脂組成物。

<實施例 19>

依與表 6 所示之實施例 16 同樣的組成，藉由在與作為(A)成份之合成例 1 同樣進行而得之特定共聚物的溶液中(P1)，以所定之比例混合(B)成份、(C)成份、(D)成份及(E)溶劑，進而(H)成份，在 60℃ 下攪拌 3 小時成為均勻的

(60)

溶液，調製成正型感光性樹脂組成物。

<實施例 20>

依與表 6 所示之實施例 16 同樣的組成，藉由在與作為(A)成份之合成例 1 同樣進行而得之特定共聚物的溶液中(P1)，以所定之比例混合(B)成份、(C)成份、(D)成份及(E)溶劑，進而(H)成份，在 50℃下攪拌 3 小時成為均勻的溶液，調製成正型感光性樹脂組成物。

<實施例 21>

依與表 6 所示之實施例 16 同樣的組成，藉由在與作為(A)成份之合成例 1 同樣進行而得之特定共聚物的溶液中(P1)，以所定之比例混合(B)成份、(C)成份、(D)成份及(E)溶劑，進而(H)成份，在 50℃下攪拌 9 小時成為均勻的溶液，調製成正型感光性樹脂組成物。

<比較例 10~13>

依表 6 所示之組成，藉由在與作為(A)成份之溶液的上述合成例同樣進行而得之特定共聚物的溶液中(P1、P5及 P6)，以所定之比例混合(B)成份、(C)成份、(D)成份及(E)溶劑、進而(H)成份，在室溫下攪拌 3 小時成為均勻的溶液，調製成各比較例之正型感光性樹脂組成物。

(61)

[表 6]

	(A)成份之 溶液(g)	(B)成 份(g)	(C)成份 (g)	(D)成份 (g)	(E)成份 (g)	(H)成份 (g)
實施例 14	P1 15	PVE1 0.83	NCO1 0.41	PAG1 0.21	PGMEA 5.75	R30 0.0028
實施例 15	P1 15	PVE1 0.42	NCO1 0.41	PAG1 0.21	PGMEA 4.07	R30 0.0026
實施例 16	P1 15	PVE1 0.21	NCO1 0.41	PAG1 0.21	PGMEA 3.23	R30 0.0025
實施例 17	P1 15	PVE1 0.21	NCO1 0.41	PAG1 0.17	PGMEA 3.1	R30 0.0025
實施例 18	P1 15	PVE1 0.21	NCO1 0.41	PAG1 0.13	PGMEA 3.0	R30 0.0025
實施例 19	P1 15	PVE1 0.21	NCO1 0.41	PAG1 0.21	PGMEA 3.23	R30 0.0025
實施例 20	P1 15	PVE1 0.21	NCO1 0.41	PAG1 0.21	PGMEA 3.23	R30 0.0025
實施例 21	P1 15	PVE1 0.21	NCO1 0.41	PAG1 0.21	PGMEA 3.23	R30 0.0025
比較例 10	P5 23.9	PVE1 1.11	NCO1 0.55	PAG1 0.28	PGME/PGMEA 0.57/3.3	R30 0.0037
比較例 11	P6 19.6	PVE1 1.11	NCO1 0.55	PAG1 0.28	PGMEA 3.3	R30 0.0037
比較例 12	P1 20	PVE1 1.11	-	PAG1 0.28	PGME 1.6	R30 0.0034
比較例 13	P1 20	-	NCO1 0.55	PAG1 0.28	PGMEA 0.3	R30 0.0032

<比較例 14>

將替代(A)成份之溶液的合成例 1 所得特定共聚物溶

(62)

液 (P1)20g、(C)成份之作爲 1,2-醌二迭氮基化合物的 P200(1.1g)、替代(B)成份之作爲環氧系交聯性化合物的 GT4(1.1g)、(G)成份之作爲界面活性劑的 R30(0.0039g)、作爲密著助劑之 MPTS(0.25g)、溶劑之 PGMEA(10.6g)，混合，藉由將此混合物在室溫下攪拌 8 小時成爲均勻的溶液，調製成比較例 14 之正型感光性樹脂組成物。

就所得實施例 14~21 及比較例 10~14 之各正型感光性樹脂組成物，以下述之方法，分別就感度、膜變薄量(未曝光部份)、高溫燒成後之光透過率(透明性)、MEA 處理後之光透過率、MEA 耐性及尺寸精確度之各項目進行評估。

還有，由正型感光性樹脂組成物獲得硬化膜之際，就比較例 14 而言，在顯像後，後加熱之前的階段，進行漂白；另一方面，就實施例 14~21 及比較例 10~13 而言，不進行該漂白，在曝光後顯像前之階段，進行曝光後烘烤(PEB)；關於此點，兩者之評估方法有如下述的相異之處。

[感度之評估]

<實施例 14~21、比較例 10~13>

採用旋轉塗佈器將正型感光性樹脂組成物塗佈於矽晶圓上後，在溫度 110℃ 之加熱板上進行 120 秒的預熱，形成膜厚 2.5 μ m 之塗膜。膜厚係採用 FILMETRICS 公司製 F20 測定。此塗膜，藉由吉牙濃公司製之紫外線照射裝置

(63)

PLA-600FA，照射在 365nm 之光強度為 5.5 mW/cm^2 的紫外線一定時間，接著在溫度 110°C 之加熱板上進 120 秒的曝光後烘烤(PEB)。其後，浸漬於 0.4 質量%TMAH 水溶液中 60 秒進行顯像後，以超純水進行 20 秒之流水洗淨。以曝光部份無溶解殘留之最低曝光量(mJ/cm^2)為感度。

<比較例 14>

採用旋轉塗佈器將正型感光性樹脂組成物塗佈於矽晶圓上後，在溫度 110°C 之加熱板上進行 120 秒的預熱，形成膜厚 $2.5\mu\text{m}$ 之塗膜。膜厚係採用 FILMETRICS 公司製 F20 測定。此塗膜，藉由吉牙濃公司製之紫外線照射裝置 PLA-600FA，照射在 365nm 之光強度為 5.5 mW/cm^2 的紫外線一定時間。其後，浸漬於 0.4 質量%之 TMAH 水溶液中 60 秒進行顯像後，以超純水進行 20 秒之流水洗淨。以曝光部份無溶解殘留之最低曝光量(mJ/cm^2)為感度。

[膜變薄量之評估]

採用旋轉塗佈器將正型感光性樹脂組成物塗佈於矽晶圓上後，在溫度 110°C 之加熱板上進行 120 秒的預熱，形成膜厚 $2.5\mu\text{m}$ 之塗膜。將此膜浸漬於 0.4 質量%TMAH 水溶液中 60 秒後，以超純水進行 20 秒之流水洗淨。接著，測定此膜之厚度，評估由於顯像之未曝光部份的膜變薄量之程度。此評估中之膜厚，係採用 FILMETRICS 公司製之 F20 測定。

(64)

[高溫燒成後之光透明率(透明性)之評估]

<實施例 14~21、比較例 10~13>

採用旋轉塗佈器將正型感光性樹脂組成物塗佈於石英基板上後，在溫度 110°C 之加熱板上進行 120 秒的預熱，形成膜厚 $2.5\mu\text{m}$ 之塗膜。將此塗膜浸漬於 0.4 質量 %TMAH 水溶液中 60 秒後，以超純水進行 20 秒之流水洗淨。接著，藉由在 230°C 加熱 30 分鐘進行後加熱，形成膜厚 $1.9\mu\text{m}$ 之硬化膜。採用紫外線可見分光光度計(島津製作所股份有限公司製 SIMADSU UV-2500 型)，測定此硬化膜在 400nm 之波長的透過率。進而將此塗膜在 250°C 加熱 30 分鐘後，測定在 400nm 之波長的透過率。此評估中之膜厚，係採用 FILMETRICS 公司製 F20 測定。

<比較例 14>

採用旋轉塗佈器將正型感光性樹脂組成物塗佈於石英基板上後，在溫度 110°C 之加熱板上進行 120 秒的預熱，形成膜厚 $2.4\mu\text{m}$ 之塗膜。將此塗膜浸漬於 0.4 質量 %TMAH 水溶液中 60 秒後，以超純水進行 20 秒之流水洗淨。此塗膜，藉由吉牙濃公司製之紫外線照射裝置 PLA-600FA，以 $800\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 照射在 365nm 之光強度 $5.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外線(光漂白)，接著藉由在 230°C 加熱 30 分鐘進行後加熱，形成膜厚 $1.9\mu\text{m}$ 之硬化膜。採用紫外線可見分光光度計(島津製作所股份有限公司製 SIMADSU UV-2550 型)

(65)

，測定此硬化膜在 400nm 之波長的透過率。進而將此塗膜在 250℃ 加熱 30 分鐘後，測定在 400nm 之波長的透過率。此評估中之膜厚，係採用 FILMETRICS 公司製之 F20 測定。

[MEA 處理後之光透過率及 MEA 耐性之評估]

<實施例 14~21、比較例 10~13>

採用旋轉塗佈器將正型感光性樹脂組成物塗佈於石英基板上後，在溫度 110℃ 之加熱板上進行 120 秒的預熱，形成膜厚 2.5 μ m 之塗膜。將此塗膜浸漬於 0.4 質量 %TMAH 水溶液中 60 秒後，以超純水進行 20 秒之流水洗淨。接著藉由在 230℃ 加熱 30 分鐘進行後加熱，形成膜厚 1.9 μ m 之硬化膜。將此塗膜浸漬於加熱至 60℃ 之單乙醇胺中 20 分鐘後，以純水洗淨 20 秒。接著在溫度 180℃ 之加熱板上乾燥 10 分鐘後，進行膜厚測定及採用紫外線可見分光光度計(島津製作所股份有限公司製 SIMADSU UV-2550 型)，測定在 400nm 之波長的透過率。此評估中之膜厚，係採用 FILMETRICS 公司製之 F20 測定。後加熱後之膜厚與 MEA 處理、乾燥後之膜厚無改變者為 MEA 耐性○、減少者為×。

<比較例 14>

採用旋轉塗佈器將正型感光性樹脂組成物塗佈於石英基板上後，在溫度 110℃ 之加熱板上進行 120 秒的預熱，

(66)

形成膜厚 $2.4\mu\text{m}$ 之塗膜。將此膜厚浸漬於 0.4 質量 %TMAH 水溶液中 60 秒後，以超純水進行 20 秒之流水洗淨。此塗膜，藉由吉牙濃公司製之紫外線照射裝置 PLA-600FA，以 $800\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 照射在 365nm 之光強度為 $5.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外線(光漂白)，接著藉由在 230°C 加熱 30 分鐘進行後加熱，形成膜厚 $1.9\mu\text{m}$ 之硬化膜。將此塗膜浸漬於加熱至 60°C 之單乙醇胺中 20 分鐘後，以純水洗淨 20 秒。接著在溫度 180°C 之加熱板上乾燥 10 分鐘後，進行膜厚測定及採用紫外線可見分光光度計(島津製作所股份有限公司製 SIMADSU UV-2550 型)，測定在 400nm 之波長的透過率。此評估中之膜厚，係採用 FILMETRICS 公司製之 F20 測定。後加熱後之膜厚與 MEA 處理、乾燥後之膜厚無改變者為 MEA 耐性 ○、減少者為 ×。

[尺寸精確度]

<實施例 14~21、比較例 10~13>

採用旋轉塗佈器將正型感光性樹脂組成物塗佈於矽晶圓上後，在溫度 110°C 之加熱板上進行 120 秒的預熱，形成膜厚 $2.5\mu\text{m}$ 之塗膜。膜厚係採用 FILMETRICS 公司製 F20 測定。此塗膜，藉由吉牙濃公司製之紫外線照射裝置 PLA-600FA，介著 $8\mu\text{m}$ 之線與空間圖型的光罩，以 $40\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 照射在 365nm 之光強度為 $5.5\text{ mW}/\text{cm}^2$ 的紫外線，接著在溫度 110°C 之加熱板上進行 120 秒的曝光後烘烤(PEB)。其後浸漬於 0.4 質量 %之 TMAH 水溶液中 60 秒進

(67)

行顯像後，以超純水進行 20 秒之流水洗淨。其後，在 230℃ 之加熱板上 30 分鐘進行後加熱。採用掃描式電子顯微鏡(以下稱為 SEM)觀測所形成之圖型的剖面，測定線寬度。圖型寬度維持 8 μ m 者為○、圖型寬度擴大或縮小不能維持 8 μ m 者為×。

<比較例 14>

採用旋轉塗佈器將正型感光性樹脂組成物塗佈於矽晶圓上後，在溫度 110℃ 之加熱板上進行 120 秒的預熱，形成膜厚 2.5 μ m 之塗膜。膜厚係採用 FILMETRICS 公司製 F20 測定。此塗膜，藉由吉牙濃公司製之紫外線照射裝置 PLA-600FA，介著 8 μ m 之線與空間圖型的光罩，以 200 mJ/cm² 照射在 365nm 之光強度為 5.5 mW/cm² 的紫外線。其後浸漬於 0.4 質量 % 之 TMAH 水溶液中 60 秒進行顯像後，以超純水進行 20 秒之流水洗淨。其後在 230℃ 之加熱板上 30 分鐘進行後加熱。採用 SEM 觀測所形成之圖型的剖面，測定線寬度。圖型寬度維持 8 μ m 者為○、圖型寬度擴大或縮小不能維持 8 μ m 者為×。

[評估結果]

進行上述評估之結果，如表 7 所示。

又，相對於圖 1 之實施例 15、實施例 16、及比較例 14(DNQ 系)中之照射線量(mJ/cm²)的膜厚(μ m、曝光部份之溶解殘留的膜厚)，如圖所示。

(68)

[表 7]

	感度 (mJ/cm ²)	膜變薄量※ (μm)	透過率(%)			MEA 耐性	尺寸精確度
			230°C/30 分	250°C/30 分	MEA 處理後		
實施例 14	18	無	92	92	92	○	○
實施例 15	15	無	87	88	88	○	○
實施例 16	9	無	78	81	80	○	○
實施例 17	12	無	78	81	80	○	○
實施例 18	13	無	78	81	80	○	○
實施例 19	19	無	80	80	80	○	○
實施例 21	19	無	80	80	80	○	○
實施例 21	19	無	80	80	80	○	○
比較例 10	23	無	90	90	90	×	×
比較例 11	23	無	91	91	91	×	×
比較例 12	23	無	90	90	90	×	×
比較例 13	23	消失	-	-	-	×	×
比較例 14	80	0.2	92	85	86	○	○

※ 所謂「無膜變薄量」，係指由測定結果顯示無膜變薄量之意

由表 7 之結果判定，實施例 14~21 均為高感度、未曝光部份無膜變薄量、於 250°C (或 230°C) 30 分鐘之高溫燒成後的光透過率之降低極小、可維持高透明性、進而在 MEA 處理後透過率之降低亦小，係具有優越之 MEA 耐性及尺寸精確度者。

(69)

又，由圖 1 所示之結果可知，實施例 15 及實施例 16 之感度，比以往之萘醌二迭氮基系(DNQ)(比較例 14)更飛躍的提升。

相反的，比較例 10~12，藉由在 230℃ 30 分鐘的後加熱，圖型形成膜回流，不能獲得所期望形狀及尺寸之圖型。又，不能形成圖型之膜，在 230℃ 30 分鐘的後加熱之後，進行 MEA 處理時造成膜變薄量。MEA 處理後之膜厚，比 MEA 處理前之膜厚約減少 25%。還有，表 7 中之「MEA 處理後的透過率」，係 MEA 處理後產生膜變薄量之膜的數值。

就比較例 13 而言，由於顯像，膜溶解而消失。

進而，就比較例 14 而言，顯像之際未曝光部份的膜變薄量為 0.2 μ m。在 230℃ 30 分鐘的後加熱之後，膜之透過率為 92%；進而，在 250℃ 進行 30 分鐘之燒成時，膜之透過率降至 85%。又，於 230℃ 30 分鐘的後加熱之後，進行 MEA 處理時，膜之透過率由 92%降至 86%。

[產業上利用性]

本發明之正型感光性樹脂組成物，適合作為薄膜晶體(TFT)型液晶顯示元件、有機 EL 元件等各種顯示器中，形成保護膜、平坦化膜、絕緣膜等硬化膜之材料。尤其適合作為形成 TFT 型液晶元件之層間絕緣膜、濾色器之保護膜、陣列平坦化膜、反射型顯示器之反射膜下側的凹凸膜、有機 EL 元件之絕緣膜等的材料。進而，適合作為微透

(70)

鏡材料等各種電子材料。

【圖式簡單說明】

圖 1 為相對於照射線量 (mJ/cm^2) 之膜厚 (μm ，曝光部份之溶解殘留的膜厚) 的圖表。

十、申請專利範圍

1. 一種正型感光性樹脂組成物，其特徵為含有下述 (A)成份、(B)成份、(C)成份、(D)成份及(E)溶劑，

(A)成份：具有在與(B)成份之化合物間引起熱交聯反應所需之官能基、及在與(C)成份之化合物間引起熱硬化反應致膜硬化所需之官能基、且數量平均分子量為 2,000 乃至 30,000 之鹼可溶性樹脂、

(B)成份：1 分子中具有 2 個以上乙烯醚基之化合物、

(C)成份：1 分子中具有 2 個以上之嵌段異氰酸酯基之化合物、

(D)成份：光酸產生劑、

(E)溶劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項之正型感光性樹脂組成物，其中該熱交聯反應所需之官能基為選自羧基及酚性羥基所成群的至少一種；又，該使膜硬化所需之官能基為選自酚性羥基以外之羥基及具有活性氫之胺基所成群之至少一種。

3. 如申請專利範圍第 1 項之正型感光性樹脂組成物，其中尚含有(F)成份之該(A)成份以外之其他鹼可溶性樹脂。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之正型感光性樹脂組成物，其中以該(A)成份 100 質量份為基準，含有 1~80 質量份之該(B)成份、1~80 質量份之該(C)成份、及 0.5~80 質量份之該(D)成份。

5.如申請專利範圍第 4 項之正型感光性樹脂組成物，其中尚含有(G)成份之以該(A)成份 100 質量份作基準，為 0.001~5 質量份之胺化合物。

6.如申請專利範圍第 5 項之正型感光性樹脂組成物，其中尚含有(F)成份之該(A)成份以外之其他鹼可溶性樹脂。

7.如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之正型感光性樹脂組成物，其中於正型感光性樹脂組成物 100 質量%中，尚含有(H)成份之界面活性劑 0.2 質量%以下。

8.如申請專利範圍第 5 項之正型感光性樹脂組成物，其中於正型感光性樹脂組成物 100 質量%中，尚含有 0.2 質量%以下之(H)成份之界面活性劑。

9.一種圖型形成方法，其特徵為包含：

將如申請專利範圍第 1~8 項中任一項之正型感光性樹脂組成物，塗佈於半導體基板之步驟、與

在該塗佈面上介著圖型光罩照射紫外線之步驟、及

將該塗佈面顯像，在半導體基板上形成圖型之步驟、以及

相對於該圖型形成面，進行使膜硬化所需之曝光後烘烤之步驟。

10.如申請專利範圍第 9 項之圖型形成方法，其中該紫外線為具有 i、g 線及 h 線中至少一種的波長之光。

11.如申請專利範圍第 9 項之圖型形成方法，其中該紫外線為 ArF、KrF 或 F₂ 雷射光。

12.一種正型感光性樹脂組成物之製造方法，其特徵

為將下述 (A) 成份、(B) 成份、(C) 成份、(D) 成份及 (E) 溶劑混合，並根據在較室溫高之溫度下保存該混合溶液所需要之期間進行下述之熱交聯反應，以製造含有 (A) 成份~(D) 成份，再加上 (A) 成份與 (B) 成份之交聯體的正型感光性樹脂組成物，

(A) 成份：具有在與 (B) 成份之化合物間引起熱交聯反應所需之官能基、及在與 (C) 成份之化合物間引起熱硬化反應使膜硬化所需之官能基、且數量平均分子量為 2,000 乃至 30,000 的鹼可溶性樹脂、

(B) 成份：1 分子中具有 2 個以上乙烯醚基之化合物、

(C) 成份：1 分子中具有 2 個以上嵌段異氰酸酯基之化合物、

(D) 成份：光酸產生劑、

(E) 溶劑。

13. 如申請專利範圍第 12 項之正型感光性樹脂組成物之製造方法，其中將該混合溶液在 30~70℃ 之溫度下保存 2 小時~5 天。

14. 如申請專利範圍第 12 或 13 項之正型感光性樹脂組成物的製造方法，其中該 (A) 成份之熱交聯反應所需的官能基，為選自羧基及酚性羥基所成群之至少一種；又，該使膜硬化所需之官能基，為選自酚性羥基以外之羥基及具有活性氫之胺基所成群的至少一種。

15. 如申請專利範圍第 12 項之正型感光性樹脂組成物的製造方法，其中尚含有 (F) 成份之該 (A) 成份以外之其他

鹼可溶性樹脂。

16.如申請專利範圍第 12 或 13 項之正型感光性樹脂組成物之製造方法，其中以該(A)成份 100 質量份為基準，含有 1~80 質量份之該(B)成份、1~80 質量份之該(C)成份、及 0.5~80 質量份之該(D)成份。

17.如申請專利範圍第 16 項之正型感光性樹脂組成物的製造方法，其中尚含有(G)成份之以該(A)成份 100 質量份作基準，為 0.001~5 質量份之胺化合物。

18.如申請專利範圍第 17 項之正型感光性樹脂組成物的製造方法，其中尚含有(F)成份之該(A)成份以外之其他鹼可溶性樹脂。

19.如申請專利範圍第 12、第 13 或第 15 項之正型感光性樹脂組成物的製造方法，其中於正型感光性樹脂組成物 100 質量%中，尚含有 0.2 質量%以下之(H)成份的界面活性劑。

20.如申請專利範圍第 17 項之正型感光性樹脂組成物的製造方法，其中於正型感光性樹脂組成物 100 質量%中，尚含有 0.2 質量%以下之(H)成份的界面活性劑。

21.一種硬化膜，其特徵為使用藉由如申請專利範圍第 1~8 項中任一項之正型感光性樹脂組成物或如申請專利範圍第 12~20 項中任一項之方法製造之正型感光性樹脂組成物而得。

22.一種液晶顯示元件，其特徵為具有如申請專利範圍第 21 項之硬化膜。

23. 一種液晶顯示器用陣列平坦化膜，其特徵為由申請專利範圍第 21 項之硬化膜所成。

24. 一種層間絕緣膜，其特徵為由申請專利範圍第 21 項之硬化膜所成。

25. 一種微透鏡，其特徵為由申請專利範圍第 21 項之硬化膜所成。

圖1

