

(2)

石版印刷法亦盛行利用雷射光之研究報告。

另外，已知之雷射光為紫外光至紅外光之各種光源，但就輸出力、安定性、感光能力及成本等觀點，又以氬離子雷射、氮離子雷射、YAG雷射及半導體雷射等發自可視光至紅外光領域之光為佳，例如利用波長488nm之氬離子雷射、波長532nm之FD-YAG雷射之石版印刷法已實用化。

但，利用該可視雷射光形成圖像之方法於黃色燈下的光安全性差，而限用於紅色燈照明般暗室環境下之作業上，又，相對於近年來雷射技術的快速進步，能於利用黃色燈照明之明亮環境下作業，且安定發振於藍紫色領域之半導體雷射的技術，會因輸出力低於其他可視光領域且光敏性光阻劑之靈敏度不足，而比較直接描繪法下更無法實用化於石版印刷法。

又，歐洲專利申請公開第1148387號說明書曾揭示，支持物上具有390至430nm之波長域中具光譜靈敏度極大峰值，且波長410nm及450nm下可形成圖像之最小曝光量為特定範圍的光聚合性之光敏性組成物層的光敏性平版印刷版，及該光敏性組成物層之膜厚不得超過2  $\mu\text{m}$ 。

但，該光敏性組成物作為光敏性光阻劑時，特別是形成於被加工基板上而作為乾膜光阻材料用之光敏性光阻劑層的膜厚會超過10  $\mu\text{m}$ ，又，近年來隨著配線線幅微小化，點配線板與製造過程中電鍍步驟亦要求厚電鍍層時，對藍紫色領域之靈敏度仍有改良空間。另外，上述先前方法使用可視光至紅外光領域之雷射光的光敏層，會因

(3)

膜厚而降低靈敏度，因此很難研發具均衡靈敏度及膜厚之材料。

有鑑於先前技術，本發明之目的為，提供具有對藍紫色領域之雷射光具高靈敏度，且即使增加膜厚仍不會降低靈敏度之藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，及形成該光阻圖像之方法。

### 【發明內容】

#### 發明之揭示

本發明者們發現，使用紫色雷射光時，特別是所使用之光阻劑層具特定吸光度之情形下，即使增加光阻劑層之厚度仍不會降低靈敏度，因此可形成厚光阻劑層之圖像形成材料，且該圖像形成材料較佳為使用含特定敏化劑之感光性組成物，而完成本發明。

即，本發明之要旨係特徵為，被加工基板上具藍紫色雷射光敏性光阻劑層之圖像形成材料中，光敏性光阻劑層之膜厚為10  $\mu\text{m}$ 以上，且對波長405nm與1  $\mu\text{m}$ 膜厚之吸光度為0.3以下的具藍紫色雷射光敏性光阻劑層之圖像形成材料，及特徵為，假性支持物上具有構成藍紫色雷射光敏性光阻劑層用光性組成物層之乾膜光阻材料，及特徵為，利用波長320至450nm雷射光掃描前述圖像形成材料之光敏性光阻劑層，曝光後進行顯像處理之光阻圖像形成方法。

又，構成上述圖像形成材料之藍紫色雷射光敏性光

(6)

的極大值。

又，本發明之具藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料中，光敏性光阻劑層上具有保護層時，該光敏性光阻劑層為，波長410nm下能形成圖像之最小曝光量 $[S_{410}]$ 為10,000  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下之物，較佳為200  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下之物，更佳為100  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 之物，特佳為50  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下之物。該最小曝光量 $[S_{410}]$ 超過前述範圍時，曝光時間雖會因雷射光源之曝光強度而異，但會拉長而降低實用性。

本發明之具藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料中，光敏性光阻劑層上不具保護層時，該光敏性光阻劑層為，波長410nm下能形成圖像之最小曝光量 $[S_{410}]$ 為10,000  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下之物，較佳為5,000  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下之物，更佳為2,000  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下之物。該最小曝光量 $[S_{410}]$ 超過前述範圍時，曝光時間雖會因雷射光源之曝光強度而異，但會拉長而降低實用性。

又，該最小曝光量 $[S_{410}]$ 之下限愈小愈好，但無論光敏性光阻劑層上具有或不具保護層，一般為1  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以上，又以2.5  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以上較具實用性。

本發明之具藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料中，光敏性光阻劑層之上述 $[S_{410}]$ 對波長450nm下能形成圖像的最小曝光量 $[S_{450} (\mu\text{J}/\text{cm}^2)]$ 之比值 $[S_{410}/S_{450}]$ 較佳為0.1以下，更佳為0.05以下。該比值 $[S_{410}/S_{450}]$ 超過前述範圍時，藍紫色雷射光敏性與黃色燈下之光安全性將難兩立。

又，本發明之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像

(7)

形成材料中，光敏性光阻劑層較佳為，波長超過450nm且低於650nm之各波長下能形成圖像的最小曝光量

$[S_{450-650} (\mu J/cm^2)]$ ，對波長450nm下能形成圖像之最小曝光量  $[S_{450} (\mu J/cm^2)]$  的比值  $[S_{450-650}/S_{450}]$  超過1之物，該  $[S_{450-650}/S_{450}]$  低於前述範圍時，藍紫色雷射光敏性與黃色燈下光安全性將難兩立。

上述波長410nm下能形成圖像之最小曝光量  $[S_{410}]$ 、波長450nm下能形成圖像之最小曝光量  $[S_{450}]$ 及波長超過450nm且低於650nm之各波長下能形成圖像的最小曝光量比值  $[S_{450-650}]$  係指，上述利用光譜靈敏度測定裝置測定光譜靈敏度極大峰值之方法中，由圖像高度求取能形成圖像之曝光能量時，改變顯像液種類、顯像溫度、顯像時間等顯像條件而決定最適當顯像條件下形成圖像時之最小曝光量，該最適當顯像條件一般係採用pH11至14之鹼顯像液，以溫度25℃浸漬0.5至3分鐘。

又，本發明之具藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料為，被加工基板上具藍紫色雷射光敏性光阻劑層之物，其中，該光敏性光阻劑層之膜厚較佳為10  $\mu m$ 以上，更佳為15  $\mu m$ 以下且200  $\mu m$ 以下，特佳為100  $\mu m$ 以下。該光敏性光阻劑層之膜厚低於10  $\mu m$ 時，將無法於被加工基板上以充分厚度進行電鍍或蝕刻，又，該光敏性光阻劑層之膜厚超過前述較佳範圍時，會降低光阻靈敏度。

先前使用可視光至紅外光領域之雷射的光敏層，會因增加膜厚而降低靈敏度，故很難發現符合均衡膜厚與

(8)

靈敏度要求之材料，而無法使 $10\ \mu\text{m}$ 以上膜厚之光阻劑層實用化。但，本發明者們發現，使用紫色雷射時，特別是所使用之光阻劑層具特定吸光度之情形下，既使增加光阻劑層之膜厚，仍不會降低靈敏度，因此能形成光阻劑層之膜厚高的圖像形成材料。

即，光敏性光阻劑層對波長 $405\text{nm}$ 之每 $1\ \mu\text{m}$ 膜厚的吸光度為 $0.3$ 以下，較佳為 $0.25$ 以下，特佳為 $0.1$ 以下。對每 $1\ \mu\text{m}$ 膜厚之下限為 $0.001$ 以上，更佳為 $0.005$ 以上。

一般增加光敏性光阻劑層之膜厚會降低光阻靈敏度，但就基板加工生產量而言，又以因膜厚而改變靈敏度程度較小者為佳。即，該光敏性光阻劑層較佳為，以曝光波長下膜厚 $10\ \mu\text{m}$ 時之靈敏度為 $S1$ ，及以膜厚 $20\ \mu\text{m}$ 時之靈敏度為 $S2$ 時， $S2/S1$ 為 $1$ 以上 $5$ 以下，特佳為 $2$ 以下，其下限可為 $1$ 以上。 $S2/S1$ 為該範圍時，變動膜厚所產生的靈敏度變化程度較小，因此，既使被加工基板上有一段差，仍可形成良好圖像。本發明之光阻靈敏度係指，利用藍紫色雷射使該光敏性層曝光再顯像時，能使光阻塗膜厚得到 $90\%$ 以上殘膜率之最小曝光量。

本發明形成光敏性光阻劑層用之感光組成物較佳為，

(1) 該組成物所形成之光敏性光阻劑層的膜厚 (D)，與利用波長 $390$ 至 $430\ \mu\text{m}$ 之雷射光掃描該膜厚 (D) 的光敏性光阻劑層，曝光後進行顯像處理而能解像之最小線幅 (L) 的比值 (D/L) 之最大值為 $1.0$ 以上，且

(2) 該光敏性光阻劑層之波長 $410\text{nm}$ 下能形成圖像的

(9)

最小曝光量  $[S_{410} \mu\text{J}/\text{cm}^2]$  為  $10,000 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  以下

。又，能解像之最小線幅 (L) 會因光敏性光阻劑層之膜厚而變動。因此，前述最大值係指，改變光敏性光阻劑層之膜厚測定最小線幅 (L)，求取 D/L 後所得複數 D/L 之最大值。該最大值較佳為 1.3 以上，更佳為 2.0 以上。D/L 雖愈高愈好，但一般為 10 以下。另外， $[S_{410} (\mu\text{J}/\text{cm}^2)]$  之較佳範圍同上述。

又，本發明形成光敏性光阻劑層用之光敏性組成物較佳為，

(1) 該組成物所形成的光敏性光阻劑層之膜厚 (D)，與利用波長 390 至 430nm 之雷射光掃描該膜厚 (D) 的光敏性光阻劑層，曝光後進行顯像處理而能解像之最小線幅 (L) 的比值 (D/L) 之最大值為 1.0 以上，且

(2) 達成該 D/L 之曝光量為  $20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  以下。

D/L 之較佳範圍同上述。又，達成該 D/L 之曝光量較佳為  $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  以下。達成該 D/L 之曝光量的下限愈小愈好，但一般為  $1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  以上，又以  $2.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  以下較實用。

本發明之具藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料中，構成光敏性光阻劑層之光敏性組成物的組成可為，符合上述光譜靈敏度特性或膜厚者，並無特別限制，且可為負型或正型。適用之負型如，光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 及化學加強型負型光敏性組成物 (N2)，又，適用之正型如，化學加強型正型光敏性組成物 (P1)

(10)

[N1. 光聚合性負型光敏性組成物]

光聚合性負型較佳為，由含下列 (N1-1)、(N1-2) 及 (N1-3) 成分之光聚合性光敏性組成物所形成。

(N-1) 乙烯性不飽和化合物

(N-2) 敏化劑

(N-3) 光聚合引發劑

本發明構成光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 用之 (N-1) 成分的乙烯性不飽和化合物為，光敏性組成物接受活性光線照射時，可利用含後述 (N-3) 成分之光聚合引發劑的光聚合引發系作用進行加成聚合，而依情況使分子內至少具有1個交聯、硬化狀自由基聚合性之乙烯性不飽和鍵的化合物。

本發明之乙烯性不飽和化合物可為，分子內具有1個乙烯性不飽和鍵之化合物，具體例如，(甲基)丙烯酸[又，本發明之「(甲基)丙烯」係指「丙烯」及/或[甲基丙烯]]、巴豆酸、異巴豆酸、馬來酸、衣康酸、檸康酸等不飽和羧酸及其烷基酯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯基醯胺、苯乙烯等，但就聚合性、交聯性及擴大所得曝光部與非曝光部對顯像液之溶解性差異等觀點，又以分子內具有2個以上乙烯性不飽和鍵之化合物為佳，特佳為該不飽和鍵來自(甲基)丙烯醯氧基之丙烯酸酯化合物。

分子內具有2個以上乙烯性不飽和鍵之化合物的代表例如，不飽和羧酸與聚羥基化合物之酯類、含(甲基)丙烯

(11)

醯氧基磷酸酯類、羥基（甲基）丙烯酸酯化合物與聚異氰酸酯化合物之尿烷（甲基）丙烯酸酯類、（甲基）丙烯酸或羥基（甲基）丙烯酸酯化合物與環氧化合物之環氧（甲基）丙烯酸酯類等。

該酯類之具體例如，上述不飽和羧酸與乙二醇、聚乙二醇（加成數2至14）、丙二醇、聚丙二醇（加成數2至14）、三甲二醇、四甲二醇、新戊二醇、六甲二醇、九甲二醇、三羥甲基乙烷、四羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、二季戊四醇、山梨糖醇及其環氧乙烷加成物、環氧丙烷加成物、二乙醇胺、三乙醇胺等脂肪族聚羥基化合物之反應物，其具體例如，乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、二乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、四乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、九乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、四甲二醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、六甲二醇二（甲基）丙烯酸酯、九甲二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三（甲基）丙烯酸酯、四羥甲基乙烷三（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、加成三羥甲基丙烷環氧乙烷之三（甲基）丙烯酸酯、丙三醇二（甲基）丙烯酸酯、丙三醇三（甲基）丙烯酸酯、加成丙三醇環氧丙烷之三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇二（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇二（甲基）丙烯酸酯、



(12)

二季戊四醇三 (甲基) 丙烯酸酯、二季戊四醇四 (甲基) 丙烯酸酯、二季戊四醇五 (甲基) 丙烯酸酯、二季戊四醇六 (甲基) 丙烯酸酯、山梨糖醇三 (甲基) 丙烯酸酯、山梨糖醇四 (甲基) 丙烯酸酯、山梨糖醇五 (甲基) 丙烯酸酯、山梨糖醇六 (甲基) 丙烯酸酯等及同樣之巴豆酸酯、異巴豆酸酯、馬來酸酯、衣康酸酯、檸康酸酯等。

又，該酯類如，上述不飽和羧酸與對苯二酚、間苯二酚、焦棓酚、雙酚 F、雙酚 A 等芳香族聚羥基化合物，或其環氧乙烷加成物、含環氧丙基化合物加成物之反應物，具體例如，對苯二酚二 (甲基) 丙烯酸酯、間苯二酚二 (甲基) 丙烯酸酯、焦棓酚三 (甲基) 丙烯酸酯、雙酚 A 二 (甲基) 丙烯酸酯、雙酚 A 雙[氧基伸乙基 (甲基) 丙烯酸酯]、雙酚 A 雙[三氧基伸乙基 (甲基) 丙烯酸酯]、雙酚 A 雙[五氧基伸乙基 (甲基) 丙烯酸酯]、雙酚 A 雙[六氧基伸乙基 (甲基) 丙烯酸酯]、雙酚 A 雙[環氧丙基醚 (甲基) 丙烯酸酯]等，另如上述不飽和羧酸與三 (2-羥基乙基) 異氰酸酯等雜環式聚羥基化合物之反應物，具體例如，三 (2-羥基乙基) 異氰酸酯之二 (甲基) 丙烯酸酯、三 (甲基) 丙烯酸酯等，又，不飽和羧酸與多價羧酸與聚羥基化合物之反應物，具體例如，(甲基) 丙烯酸與酞酸與乙二醇之縮合物、(甲基) 丙烯酸酯與馬來酸與二乙二醇之縮合物、(甲基) 丙烯酸酯與對苯二甲酸與季戊四醇之縮合物、(甲基) 丙烯酸與己二酸與丁二醇與甘油之縮合物等。

該含 (甲基) 丙烯醯氧基之磷酸酯類，具體例如，(甲

(13)

基) 丙烯醯氧基乙基磷酸酯、雙[(甲基) 丙烯醯氧基乙基] 磷酸酯、(甲基) 丙烯醯氧基乙二醇磷酸酯等，又，可單獨使用或使用其混合物。

該尿烷 (甲基) 丙烯酸酯類之具體例如，羥基甲基 (甲基) 丙烯酸酯、羥基乙基 (甲基) 丙烯酸酯、甘油二 (甲基) 二 (甲基) 丙烯酸酯、季戊四醇三 (甲基) 丙烯酸酯、四羥甲基乙烷三 (甲基) 丙烯酸酯等羥基 (甲基) 丙烯酸酯化合物與六伸甲基二異氰酸酯、2, 4, 4'-三甲基六伸甲基二異氰酸酯、賴胺酸甲基酯二異氰酸酯、賴胺酸甲基酯三異氰酸酯、二聚物酸二異氰酸酯、1, 6, 11-十一烷三異氰酸酯、1, 3, 6-六伸甲基三異氰酸酯、1, 8-二異氰酸酯-4-異氰酸酯甲基辛烷等脂肪族聚異氰酸酯，或環己烷二異氰酸酯、二甲基環己烷二異氰酸酯、4, 4'-伸甲基雙 (環己基異氰酸酯)、異佛爾酮二異氰酸酯、二環庚烷三異氰酸酯等脂環式聚異氰酸酯，或 p-伸苯基二異氰酸酯、2, 4-甲苯二異氰酸酯、2, 6-甲苯二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯、四甲基苯二甲基二異氰酸酯、4, 4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、聯甲苯胺二異氰酸酯、1, 5-萘二異氰酸酯、三 (異氰酸酯苯基甲烷)、三 (異氰酸酯苯基) 硫磷酸酯等芳香族聚異氰酸酯或異氰尿酸等雜環式聚異氰酸酯等聚異氰酸酯化合物之反應物等。

該環氧(甲基) 丙烯酸酯類之具體例如，(甲基) 丙烯酸或上述羥基(甲基) 丙烯酸酯化合物與 (聚) 乙二醇聚縮水甘油醚、(聚) 丙二醇聚縮水甘油醚、(聚) 四甲二醇聚

(14)

縮水甘油醚、(聚)五甲二醇聚縮水甘油醚、(聚)新戊二醇聚縮水甘油醚、(聚)六甲二醇聚縮水甘油醚、(聚)三羥甲基丙烷聚縮水甘油醚、(聚)甘油聚縮水甘油醚、(聚)山梨糖醇聚縮水甘油醚等脂肪族聚環氧化合物，或苯酚酚醛清漆聚環氧化合物、溴化苯酚酚醛清漆聚環氧化合物、(o-、m-、p-)甲酚酚醛清漆聚環氧化合物、雙酚A聚環氧化合物、雙酚F聚環氧化合物等芳香族聚環氧化合物，或山梨糖醇酐聚縮水甘油醚、三縮水甘油基異氰尿酸酯、三縮水甘油基三(2-羥基乙基)異氰尿酸等雜環或環氧化合物等聚環氧化合物之反應物等。

該其他乙烯性不飽和化合物如，除了上述以外之伸乙基雙(甲基)丙烯酸基醯胺等(甲基)丙烯酸基醯胺類、酞酸二烯丙酯等烯丙酯類、二乙烯基酞酸酯等含乙烯基化合物類等。該乙烯性不飽和化合物可單獨使用或2種以上併用。

本發明的上述(N1-1)成分之乙烯性不飽和化合物較佳為，酯(甲基)丙烯酸酯類、含(甲基)丙烯酸醯氧基磷酸酯類、尿烷(甲基)丙烯酸酯類，又以酯(甲基)丙烯酸酯類為佳，該酯(甲基)丙烯酸酯類中更佳為聚乙二醇、聚丙二醇或雙酚A之聚環氧乙烷加成物等具聚氧基伸烷基及具2個以上(甲基)丙烯酸醯氧基之酯(甲基)丙烯酸酯類。

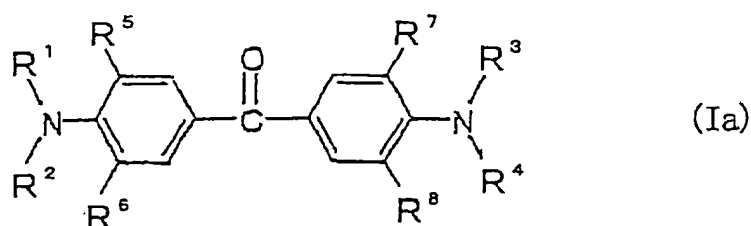
本發明構成光聚合性負型光敏性組成物(N1)用(N1-2)成分之敏化劑較佳為，能有效吸引波長320至450nm之藍紫色領域的光線，且波長405nm之莫耳吸光係數( $\epsilon$ )為100以上，較佳為1,000以上，更佳為10,000以上且100,000

(15)

以下，又以具有能將激光能量傳送給後述 (N1-3) 成分之光聚合引發劑以使光聚合引發劑分解，而產生誘引 (N1-1) 成分之上述乙烯性不飽和化合物聚合用活性自由基之敏化機能的光吸收色素為佳。

本發明作為 (N1-2) 成分之敏化劑用的光吸收色素如，二烷基胺基苯系化合物，其中又以二烷基胺基二苯甲酮等化合物，對苯環上的胺基具有 p-位碳原子取代基用之雜環基的二烷基胺基苯系化合物。

該二烷基胺基二苯甲酮系化合物較佳為下列一般式 (Ia) 所示之物。



[式 (Ia) 中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 各自獨立為烷基， $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及 $R^8$ 各自獨立為烷基或氫原子，又， $R^1$ 與 $R^2$ 、 $R^3$ 與 $R^4$ ， $R^1$ 與 $R^5$ 、 $R^2$ 與 $R^6$ 、 $R^3$ 與 $R^7$ 及 $R^4$ 與 $R^8$ 可各自獨立形成含氮雜環]

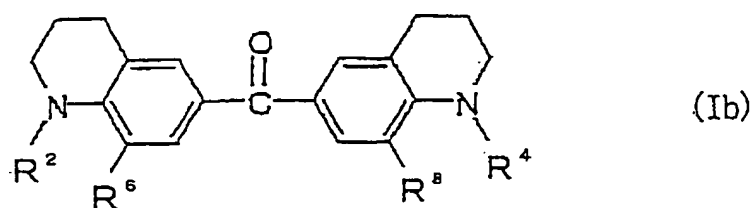
式 (Ia) 中； $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 之烷基碳數，及 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及 $R^8$ 之烷基碳數較佳為 1 至 6，又，形成含氮雜環時較佳為 5 或 6 員環，特佳為 6 員環。本發明又以形成含氮雜環之化合物為佳。

一般式 (Ia) 所示化合物中，未形成含氮雜環之具體例

(16)

如，4，4'-雙（二甲基胺基）二苯甲酮、4，4'-雙（二乙基胺基）二苯甲酮等。

一般式（1a）所示化合物中，形成含氮雜環之物較佳為，形成四氫化喹啉環之化合物，更佳為下列一般式（1b）所示之物。



[式（1b）中， $R^2$ 及 $R^4$ 各自獨立為可具取代基之烷基， $R^6$ 及 $R^8$ 各自獨立為可具取代基之烷基或氫原子，又， $R^2$ 與 $R^6$ 、 $R^4$ 與 $R^8$ 可各自獨立形成含氮雜環，且二個四氫化喹啉環可具有其他取代基]

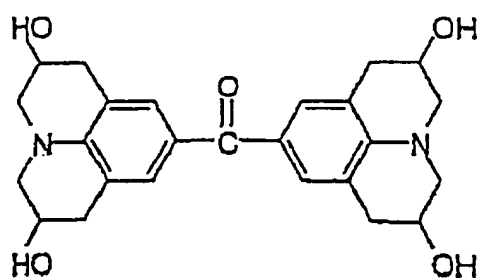
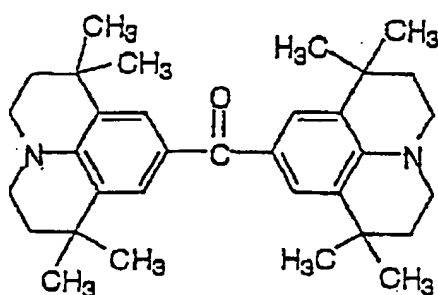
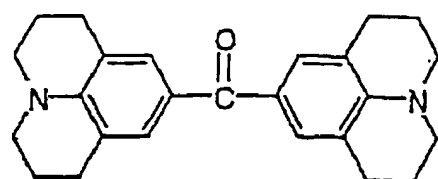
式（1b）中， $R^2$ 及 $R^4$ 之烷基碳數、 $R^6$ 及 $R^8$ 之烷基碳數較佳為1至6，又， $R^2$ 與 $R^6$ 、 $R^4$ 與 $R^8$ 形成含氮雜環時較佳為5或6員環，更佳為6員環，特佳為 $R^2$ 與 $R^6$ 之四氫化喹啉環，及 $R^4$ 與 $R^8$ 之四氫化喹啉環各自形成氮雜三環（judolidine）。

又，式（1b）中 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 及 $R^8$ 之烷基的取代基如，烷氧基、鹼基、鹼氧基、烷基氧羰基、芳基、芳氧基、烷基硫基、芳基硫基、胺基、羥基、鹵原子等，又，2個四氫化喹啉環之取代基如，烷基、烷氧基、鹼基、鹼氧基、烷基氧羰基、芳基、芳氧基、烷基硫基、芳基硫基、胺

(17)

基、羥基、鹵原子等，此時，兩個苯環上對羰基之 *o*-位碳原子們可介有伸烷基、亞胺基、烷基亞胺基、氧原子或硫原子鍵結形成環構造。

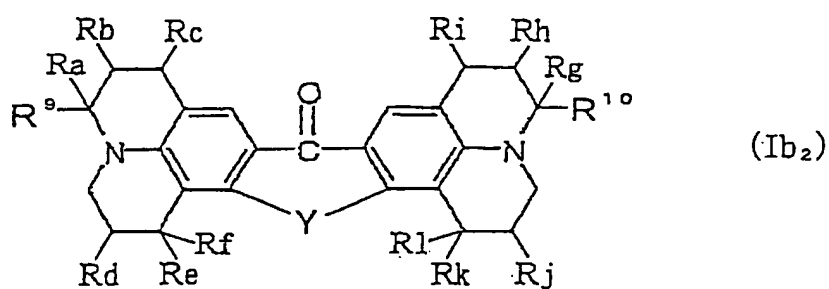
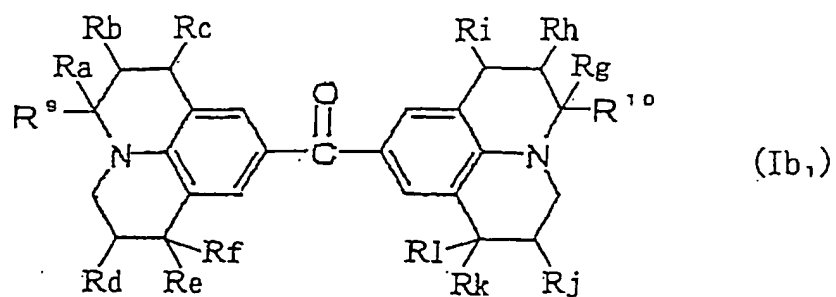
一般式 (Ib) 所示化合物之具體例如下列構造的化合物。



又，一般式 (Ib) 所示化合物中特佳為，兩個四氫化喹啉環之 2-位上具有取代基用之烷基的化合物，該烷基之碳數較佳為 1 至 10，特佳為 1 至 6。其具體例如，2-位之烷基為  $R^9$  及  $R^{10}$ ，又，一般式 (Ib) 之苯環上對羰基的 *o*-位碳原子們未形成環構造時， $R_a$  至  $R_c$  附於具取代基之碳原子

(18)

上如下列一般式 (Ib1) 所示，或一般式 (Ib) 之苯環上對羰基之 o-位碳原子們形成環構造時，以 Y 爲介基使 R<sub>a</sub> 至 R<sub>f</sub> 附於具取代基之碳原子上如下列一般式 (Ib2) 所示，下列表 1 所示之物。



(19)

表 1

	R <sup>o</sup>	Ra	Rb	Rc	Rd	Re	Rf	R <sup>1o</sup>	Rg	Rh	Ri	Rj	Rk	Rl	Y
Ib <sub>1</sub> -1	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	—
Ib <sub>1</sub> -2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	—
Ib <sub>1</sub> -3	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	—
Ib <sub>1</sub> -4	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	—
Ib <sub>1</sub> -5	CH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	—
Ib <sub>1</sub> -6	CH <sub>3</sub>	H	H	H	COOCH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	COOCH <sub>3</sub>	H	H	—
Ib <sub>1</sub> -7	CH <sub>3</sub>	H	H	H	OH	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	OH	H	H	—
Ib <sub>1</sub> -8	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Cl	H	H	—
Ib <sub>1</sub> -9	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—
Ib <sub>1</sub> -10	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	H	H	H	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	H	H	H	H	H	—



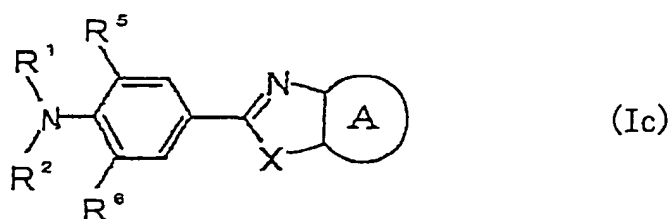
(20)

表 1 ( 續 )

	R°	Ra	Rb	Rc	Rd	Re	Rf	R <sup>1°</sup>	Rg	Rh	Ri	Rj	Rk	RI	Y
Ib <sub>2</sub> - 1	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	O 或 S
Ib <sub>2</sub> - 2	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	
Ib <sub>2</sub> - 3	CH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	
Ib <sub>2</sub> - 4	CH <sub>3</sub>	H	H	H	COOCH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	COOCH <sub>3</sub>	H	H	
Ib <sub>2</sub> - 5	CH <sub>3</sub>	H	H	H	OH	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	OH	H	H	
Ib <sub>2</sub> - 6	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Cl	H	H	
Ib <sub>2</sub> - 7	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
Ib <sub>2</sub> - 8	C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	H	H	H	H	H	H	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	H	H	H	H	H	

(21)

又，對苯環上胺基的 p-位碳原子具有取代基用之雜環基的二烷基胺基苯系化合物中，該雜環基較佳為，含氮原子、氧原子或硫原子之 5 或 6 員環，特佳為具縮合苯環之 5 員環，該二烷基胺基苯系化合物特佳為，下列一般式 (Ic) 所示之物。



[式 (Ic) 中， $R^1$  及  $R^2$  各自獨立為烷基， $R^5$  及  $R^6$  各自獨立為烷基或氫原子，又， $R^1$  與  $R^2$ 、 $R^1$  與  $R^5$ 、 $R^2$  與  $R^6$  可各自獨立形成含氮雜環，X 為氧原子、硫原子、二烷基伸甲基、亞胺基或烷基亞胺基，環 A 為可具取代基之芳香族環]

式 (Ic) 中， $R^1$  及  $R^2$  之烷基碳數、 $R^5$  及  $R^6$  之烷基碳數較佳為 1 至 6，又，形成含氮雜環時較佳為 5 或 6 員環，特佳為 6 員環。本發明又以形成含氮雜環之化合物為佳。X 為二烷基伸甲基時，烷基碳數較佳為 1 至 6，為烷基亞胺基時，烷基碳數較佳為 1 至 6。環 A 較佳為苯環。

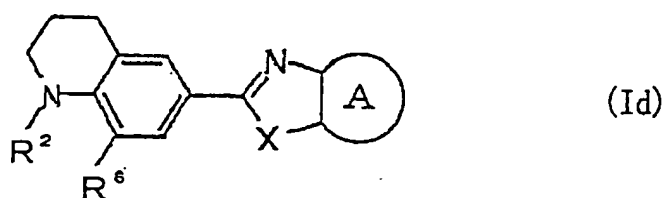
上述一般式 (Ic) 所示化合物中，未形成含氮雜環之具體例如，2- (p-二甲基胺基苯基) 苯并噁唑、2- (p-二甲基胺基苯基) 苯并 [4, 5] 苯并噁唑、2- (p-二甲基胺基苯

(22)

基) 苯并[6, 7]苯并噁唑、2-(p-二甲基胺基苯基) 苯并噁唑、2-(p-二乙基胺基苯基) 苯并噁唑、2-(p-二甲基胺基苯基) 苯并咪唑、2-(p-二乙基胺基苯基) 苯并咪唑、2-(p-二甲基胺基苯基)-3, 3-二甲基-3H-吡啶、2-(p-二乙基胺基苯基)-2, 3-二甲基-3N-吡啶等。

上述一般式 (Ic) 所示化合物以外之對苯環上胺基的 p-位碳原子具取代基用之雜環基的二烷基胺基苯系化合物中，未形成含氮雜環之物如，2-(p-二甲基胺基苯基) 吡啶、2-(p-二乙基胺基苯基) 吡啶、2-(p-二甲基胺基苯基) 喹啉、2-(p-二乙基胺基苯基) 喹啉、2-(p-二甲基胺基苯基) 嘧啶、2-(p-二乙基胺基苯基) 嘧啶、2, 5-雙 (p-二乙基胺基苯基)-1, 3, 4-噁二唑、2, 5-雙 (p-二乙基胺基苯基)-1, 3, 4-噁二唑等。

又，上述一般式 (Ic) 所示化合物中，形成含氮雜環之物較佳為，形成四氫化喹啉環之化合物，更佳為下列一般式 (Id) 所示之物。



[式 (Id) 中， $R^2$  為可具取代基之烷基， $R^6$  為可具取代基之烷基或氫原子，又， $R^2$  與  $R^6$  可形成全氮雜環，X 為二烷基伸甲基、亞胺基、烷基亞胺基、氧原子或硫原子，環 A 為可具取代基之芳香族環，又，四氫化喹啉環可具其他

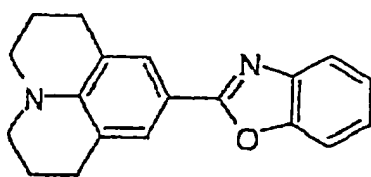
(23)

取代基]

式 (Id) 中， $R^2$  之烷基碳數、 $R^6$  之烷基碳數較佳為 1 至 6，又， $R^2$  與  $R^6$  形成含氮雜環時較佳為 5 或 6 員環，更佳為 6 員環， $R^2$  與  $R^6$  特佳為形成四氫化喹啉環及氮雜三環。 $X$  為二烷基伸甲基或烷基亞胺基時，烷基碳數較佳為 1 至 6。環 A 較佳為苯環。

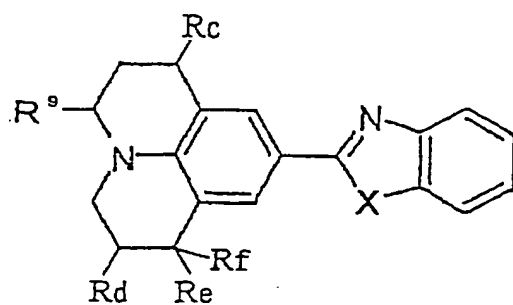
又，式 (Id) 中， $R^2$  及  $R^6$  之烷基的取代基如，烷氧基、醯基、醯氧基、烷基氧羰基、芳基、芳氧基、烷基硫基、芳基硫基、胺基、羥基或鹵原子等，又，四氫化喹啉環之其他取代基如，烷基、烷氧基、醯基、醯氧基、烷基氧羰基、芳基、芳氧基、烷基硫基、芳基硫基、胺基、羥基或鹵原子等。

上述一般式 (Id) 所示化合物之具體例如，下列構造之化合物。



又，上述一般式 (Id) 所示化合物中特佳為，四氫化喹啉環的 2-位具烷基取代基之化合物，該烷基碳數較佳為 1 至 10，特佳為 1 至 6。其具體例如，2-位之烷基為  $R^9$ ，且  $R^c$  至  $R^f$  附於其取代基之碳原子上如一般式 (Id1) 所示下列表 2 所示之物。

(24)

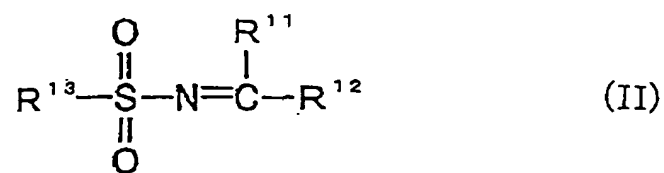


(Id<sub>1</sub>)

表 2

	R <sup>9</sup>	R <sub>c</sub>	R <sub>d</sub>	R <sub>e</sub>	R <sub>f</sub>	X
Id <sub>1</sub> - 1	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 或 NH 或 O 或 S
Id <sub>1</sub> - 2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	
Id <sub>1</sub> - 3	CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	
Id <sub>1</sub> - 4	CH <sub>3</sub>	H	COOCH <sub>3</sub>	H	H	
Id <sub>1</sub> - 5	CH <sub>3</sub>	H	OH	H	H	
Id <sub>1</sub> - 6	CH <sub>3</sub>	H	Cl	H	H	
Id <sub>1</sub> - 7	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
Id <sub>1</sub> - 8	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	H	H	H	

又，本發明 (N1-2) 成分之敏化劑用的光吸收色素如，具有磺醯亞胺基化合物，其中又以下列一般式 (II) 所示之物為佳。



(25)

[式 (II) 中， $R^{11}$  及  $R^{12}$  各自獨立為氫原子或隨意之取代基， $R^{13}$  為隨意之取代基]

式 (II) 中， $R^{11}$  及  $R^{12}$  較佳為，氫原子；甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、*n*-戊基等碳數 1 至 18 之直鏈或支鏈狀烷基；環丙基、環戊基、環己基、金剛基等碳數 3 至 18 之環烷基；乙烯基、丙烯基、己烯基等碳數 2 至 18 之直鏈或支鏈狀鏈烯基；環戊烯基、己烯基等碳數 3 至 18 之環鏈烯基；1-苯基乙烯基、2-苯基乙烯基、2-苯基丙烯基、1- ( $\alpha$ -苯基) 乙烯基、2- ( $\alpha$ -萘基) 乙烯基、1- ( $\beta$ -萘基) 乙烯基、2- ( $\beta$ -萘基) 乙烯基等碳數 8 至 18 之芳基鏈烯基；2-噻嗪基、2-吡啶基、呋喃基、噻唑基、苯并噻唑基、嗎啉基、吡咯烷基、四氫化噻吩二氧化物基等飽和或不飽和雜環基；苯基、甲苯基、二甲苯基、茚基等碳數 6 至 18 之芳基；苄基、苯乙基等碳數 7 至 20 之芳烷基；乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、戊醯基、異戊醯基等碳數 2 至 18 之直鏈或支鏈狀醯基；甲氧基、乙氧基、*n*-丙氧基、異丙氧基、*n*-丁氧基、*sec*-丁氧基、*tert*-丁氧基等碳數 1 至 18 之直鏈或支鏈狀烷氧基；丙烯基氧基、丁烯基氧基、戊烯基氧基等碳數 3 至 18 之直鏈或支鏈狀鏈烯基氧基；甲基硫基、乙基硫基、*n*-丙基硫基、*n*-丁基硫基、*sec*-丁基硫基、*tert*-丁基硫基等碳數 1 至 18 之直鏈或支鏈狀烷基硫基；胺基；羥基；甲醯基；磺酸基；羧基；-COR 所示醯氧基；-NRR'所示胺基；-NHCOR 所示醯基胺基；-NHCOOR 所示

(26)

胺基甲酸酯基； $-\text{NH}\text{SOOR}$  所示磺醯胺基； $-\text{COOR}$  所示羧酸酯基； $-\text{CONRR}'$  所示胺基甲醯基； $-\text{SOONRR}'$  所示胺磺醯基； $-\text{SO}_2\text{OR}$  所示磺酸酯基等，又， $\text{R}^{13}$  之基較佳如，前述基及 $-\text{N}=\text{CRR}'$  所示亞胺基等。

上述基中， $\text{R}$  及  $\text{R}'$  較佳如，甲基、乙基、丙基、異丙基、 $n$ -丁基、 $\text{sec}$ -丁基、 $\text{tert}$ -丁基、 $n$ -庚基等碳數 1 至 18 之直鏈或支鏈狀烷基；環丙基、環戊基、環己基、金剛基等碳數 3 至 18 之環烷基；乙烯基、丙烯基、己烯基等碳數 2 至 18 之直鏈或支鏈狀鏈烯基；環戊烯基、環己烯基等碳數 3 至 18 之環鏈烯基；2-噁嗪基、2-吡啶基、呋喃基、噻唑基、苯并噻唑基、嗎啉基、吡咯烷基、四氫化噻吩二氧化物基等飽和或不飽和雜環基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等碳數 6 至 18 之芳基等。

又， $\text{R}^{11}$  至  $\text{R}^{13}$  所示之基所含的烷基、環烷基、鏈烯基、環鏈烯基、雜環基、芳基等可具有取代基，例如甲氧基、乙氧基、 $n$ -丙氧基、異丙氧基、 $n$ -丁氧基、 $\text{sec}$ -丁氧基、 $\text{tert}$ -丁氧基等碳數 1 至 10 之烷氧基；甲氧基甲氧基、乙氧基甲氧基、丙氧基甲氧基、乙氧基乙氧基、丙氧基乙氧基、甲氧基丁氧基等碳數 2 至 12 之烷氧基烷氧基；甲氧基甲氧基甲氧基、甲氧基甲氧基乙氧基、甲氧基乙氧基甲氧基、乙氧基乙氧基甲氧基等碳數 3 至 15 之烷氧基烷氧基；烯丙基氧基；苯基、甲苯基、二甲苯基等碳數 6 至 12 之芳基（其可受取代基取代）；苯氧基、甲苯氧基、二甲苯氧基、萘氧基等碳數 6 至 12 之芳氧基；

(27)

乙醯基、丙醯基等醯基；氰基；硝基；羥基；四氫化呋喃基；胺基；N，N-二甲基胺基、N，N-二乙基胺基等碳數 1 至 10 之烷基胺基；甲基磺醯胺基、乙基磺醯胺基、n-丙基磺醯胺基等碳數 1 至 6 之烷基磺醯胺基；氟原子、氯原子、溴原子等鹵原子；甲氧基羰基、乙氧基羰基、n-丁氧基羰基等碳數 2 至 7 之烷氧基羰基；甲基羰基氧基、乙基羰基氧基、n-丙基羰基氧基、異丙基羰基氧基、n-丁基羰基氧基等碳數 2 至 7 之烷氧基羰基氧基；甲氧基羰基氧基、乙氧基羰基氧基、n-丙氧基羰基氧基、異丙氧基羰基氧基、n-丁氧基羰基氧基等碳數 2 至 7 之烷氧基羰基氧基等。

該取代基中， $R^{11}$  至  $R^{13}$  為烷基、環烷基或環鏈烯基時又以烷氧基或烷氧基烷氧基為佳，又， $R^{11}$  至  $R^{13}$  為鏈烯基、雜環基、芳基時又以烷氧基、烷氧基烷氧基、芳基、胺基、烷基胺基、氰基或羥基為佳。

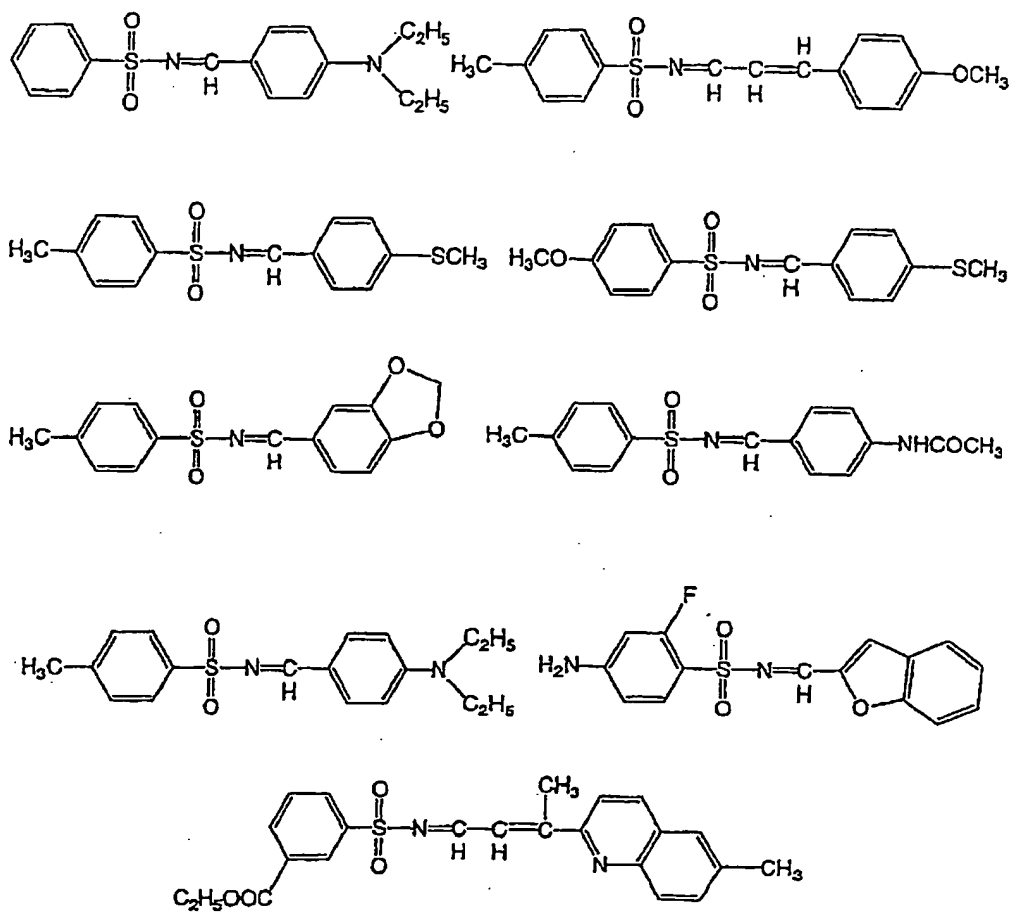
上述一般式 (II) 所示化合物較佳為， $R^{11}$ 、 $R^{12}$  及  $R^{13}$  中 1 個以上為鏈烯基、環鏈烯基、芳基鏈烯基、雜環基、芳基或醯基之化合物，更佳為  $R^{11}$ 、 $R^{12}$  及  $R^{13}$  中 1 個以上為可具取代基之不飽和和雜環基或可取代之芳基的化合物，特佳為  $R^{11}$  為氫原子、 $R^{12}$  及  $R^{13}$  各自獨立為可具取代基之不飽和雜環基或可取代之芳基的化合物，最佳為  $R^{12}$  為具可受烷基等取代之胺基的苯基之化合物。

一般式 (II) 所示化合物之分子量一般為 200 以上，較佳為 2,000 以下，更佳為 1,000 以下，一般式 (II) 所

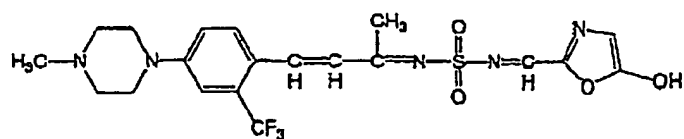
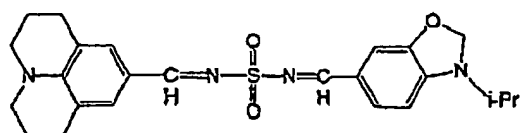
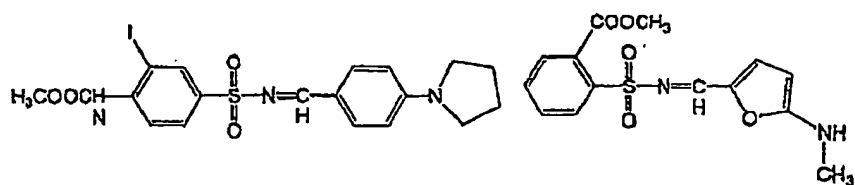
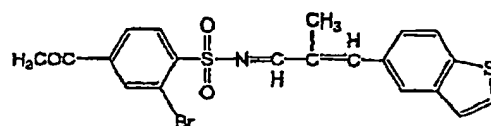
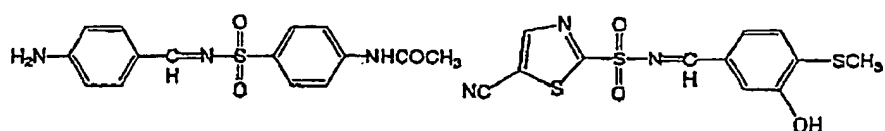
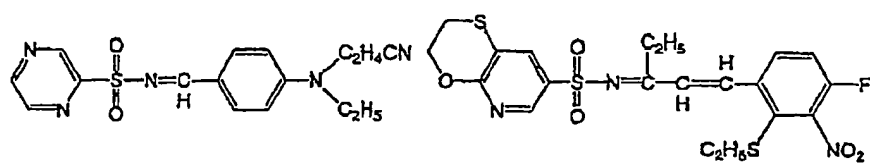
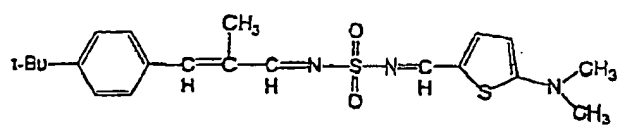
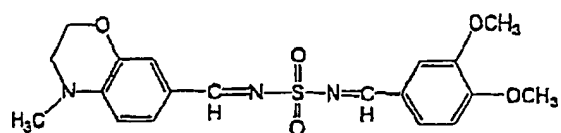


(28)

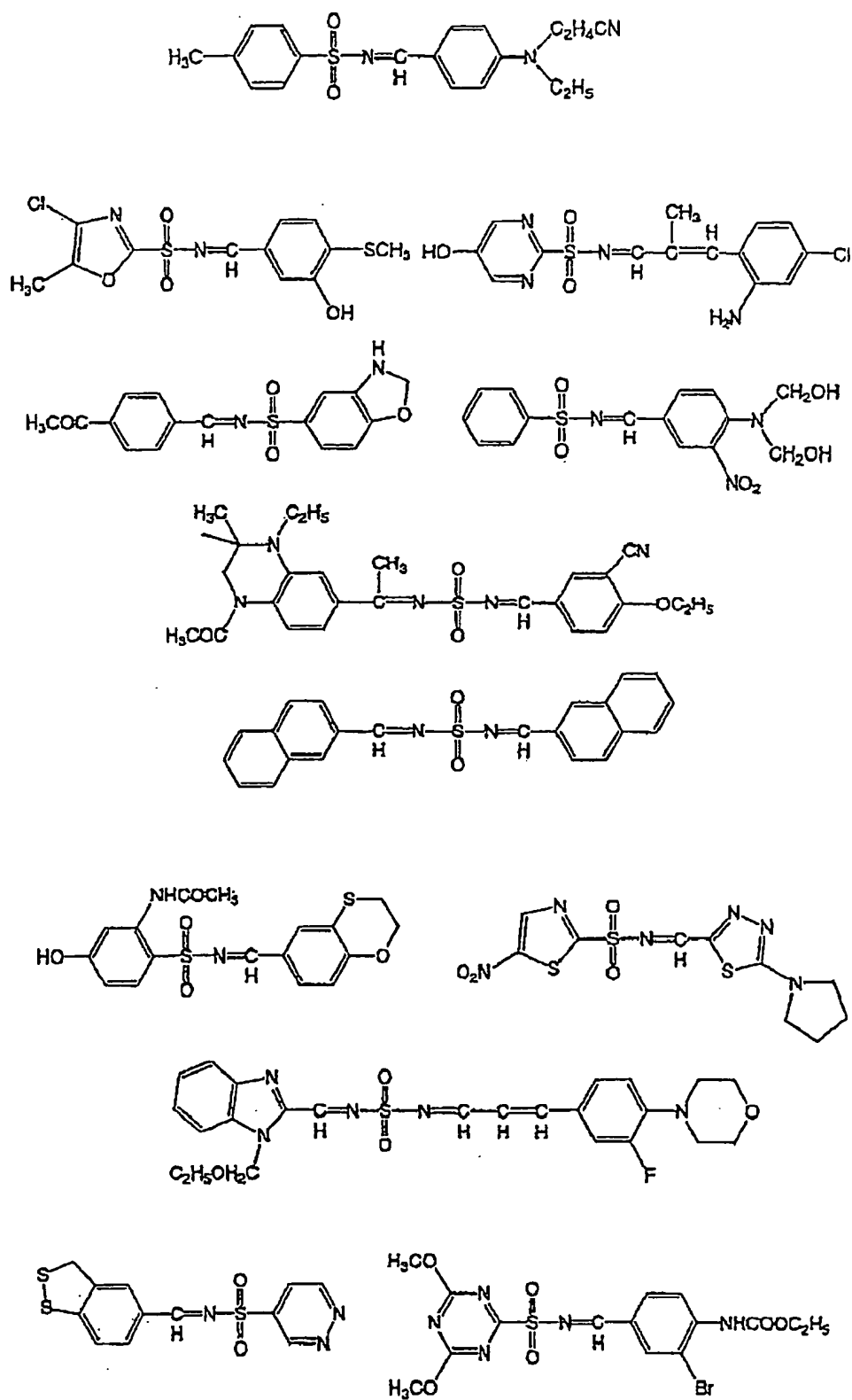
示化合物之具體例如下所示。



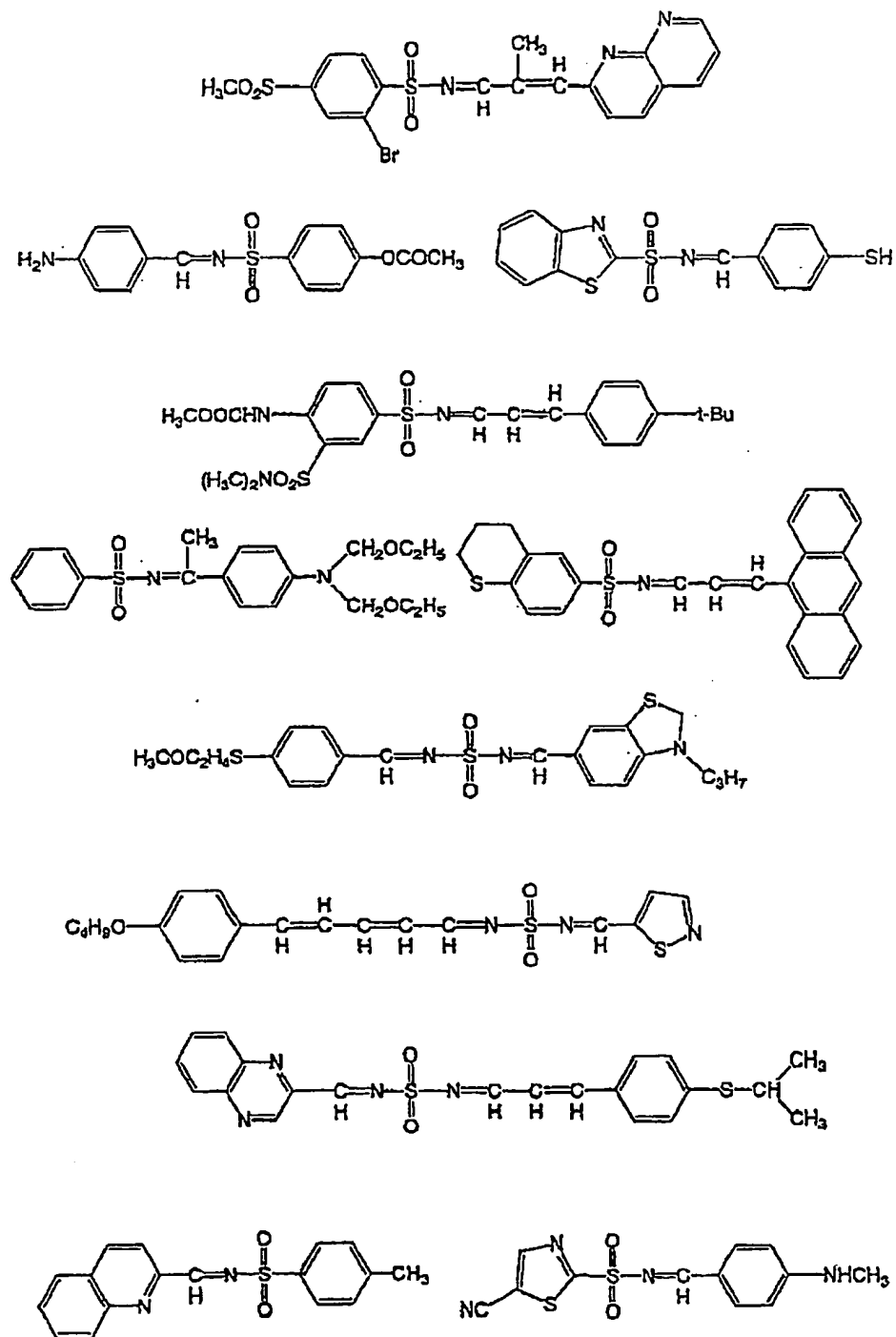
(29)



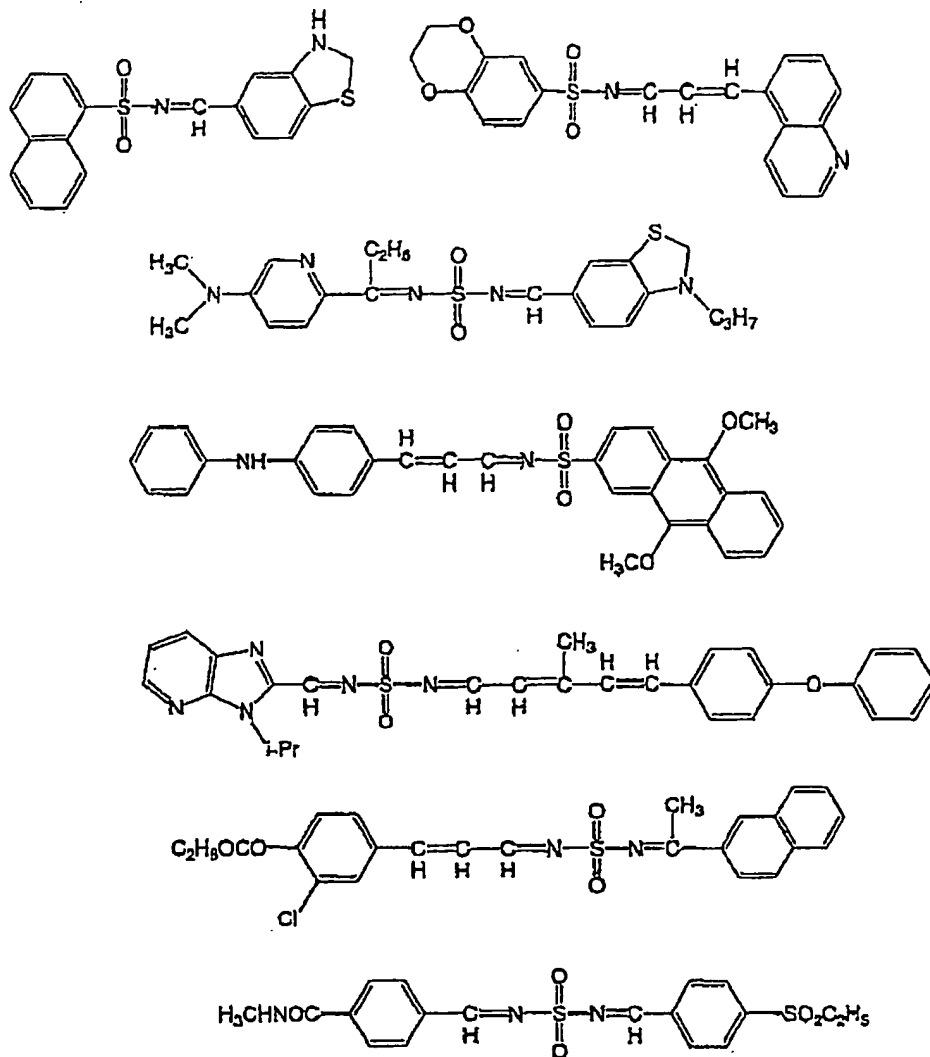
(30)



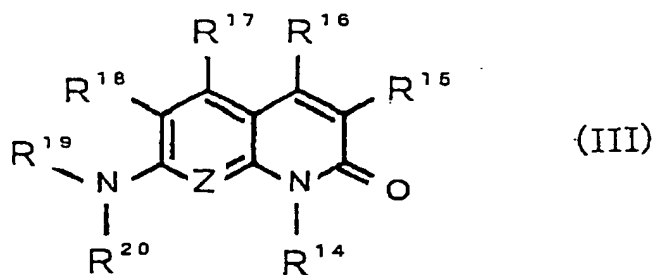
(31)



(32)



又，本發明作為 (N1-2) 成分之敏化劑用的光吸收色素如，萘二酮系化合物或 2-噁啉酮系化合物，其中又以下列一般式 (III) 所示之物為佳。



(33)

[式 (IV) 中，Z 爲氮原子或 C-R<sup>21</sup>，R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup> 及 R<sup>21</sup> 各自獨立爲氫原子或隨意之取代基，又，R<sup>18</sup> 與 R<sup>19</sup>、R<sup>19</sup> 與 R<sup>20</sup>、R<sup>20</sup> 與 R<sup>21</sup> 可各自獨立形成含氮雜環，R<sup>15</sup> 與 R<sup>18</sup> 可鄰接相互鍵結成爲環]

式 (III) 中，R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup> 及 R<sup>21</sup> 較佳如，氫原子；甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、n-庚基等碳數 1 至 18 之直鏈或支鏈狀烷基；環丙基、環戊基、環己基、金剛基等碳數 3 至 18 之環烷基；乙烯基、丙烯基、己烯基等碳數 2 至 18 之直鏈或支鏈狀鏈烯基；環戊烯基、環己烯基等碳數 3 至 18 之環鏈烯基；2-噻吩基、2-吡啶基、呋喃基、噻唑基、苯并噻唑基、嗎啉基、吡咯烷基、四氫化噻吩二氧化物基等飽和或不飽和雜環基；苯基、甲苯基、二甲苯基、茱基等碳數 6 至 18 之芳基；苄基、苯乙基等碳數 7 至 20 之芳烷基；乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、戊醯基、異戊醯基等碳數 2 至 18 之直鏈或支鏈狀醯基；甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、異丙氧基、n-丁氧基、sec-丁氧基、tert-丁氧基等碳數 1 至 18 之直鏈或支鏈狀烷氧基；丙烯基氧基、丁烯基氧基、戊烯基氧基等碳數 3 至 18 之直鏈或支鏈狀鏈烯基氧基；甲基硫基、乙基硫基、n-丙基硫基、n-丁基硫基、sec-丁基硫基、tert-丁基硫基等碳數 1 至 18 之直鏈或支鏈狀烷基硫基；氮原子、氯原子、溴原子等鹵原子；硝基；氰基；羥基；甲醯基；磺酸基；羧基；-OCOR 所示醯氧基；-NRR'所示胺基；-NHCOR 所示醯基胺

(34)

基； $-\text{NHCOOR}$  所示胺基甲酸酯基； $-\text{NHSOOR}$  所示磺醯胺基； $-\text{COOR}$  所示羧酸酯基； $-\text{CONRR}'$  所示胺基甲醯基； $-\text{SOONRR}'$  所示胺磺醯基； $-\text{SO}_2\text{OR}$  所示磺酸酯基等。

上述基中， $R$  及  $R'$  較佳如，甲基、乙基、丙基、異丙基、 $n$ -丁基、 $\text{sec}$ -丁基、 $\text{tert}$ -丁基、 $n$ -庚基等碳數 1 至 18 之直鏈或支鏈狀烷基；環丙基、環戊基、環己基、金剛基等碳數 3 至 18 之環烷基；乙烯基、丙烯基、己烯基等碳數 2 至 18 之直鏈或支鏈狀鏈烯基；環戊烯基、環己烯基等碳數 3 至 18 之環鏈烯基；2-噻吩基、2-吡啶基、呋喃基、噻唑基、苯并噻唑基、嗎啉基、吡咯烷基、四氫化噻吩二氧化物基等飽和或不飽和雜環基；苯基、甲苯基、二甲苯基、茚基等碳數 6 至 18 之芳基等。

又， $R^{14}$  至  $R^{21}$  所示之基所含的烷基、環烷基、鏈烯基、環鏈烯基、雜環基、芳基等可具取代基，該取代基同上述  $R^{11}$  至  $R^{13}$  的烷基、環烷基、鏈烯基、環鏈烯基、雜環基、芳基等之取代基，例如，碳數 1 至 10 之烷氧基；碳數 2 至 12 之烷氧基烷氧基；碳數 3 至 15 之烷氧基烷氧基烷氧基；碳數 6 至 12 之芳基；碳數 6 至 12 之芳基氧基；醯基；氰基；硝基；羥基；四氫化呋喃基；胺基；碳數 1 至 10 之烷基胺基；碳數 1 至 6 之烷基磺醯胺基；鹵原子；碳數 2 至 7 之烷氧基羰基；碳數 2 至 7 之烷氧基羰基氧基；碳數 2 至 7 之烷氧基羰基氧基等。

一般式 (II) 中， $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$  及  $R^{21}$  又以各自獨立為氫原子、烷基、環烷基、鏈烯基、環鏈烯基、雜

(35)

環基、芳基、芳烷基、醯基、烷氧基、鏈烯基氧基、烷基  
 硫基、鹵原子、硝基、氰基、羥基、甲醯基、磺酸基、羧  
 基、胺基、醯基胺基、胺基甲酸酯基、磺醯胺基、羧酸酯  
 基、胺基甲醯基、胺磺醯基、磺酸酯基等為佳，更佳為氫  
 原子、烷基、鏈烯基、雜環基、芳基、芳烷基、醯基、烷  
 氧基、烷基硫基、鹵原子、硝基、氰基、羥基、羧基、胺  
 基、醯基胺基、胺基甲酸酯基、磺醯胺基、羧酸酯基、胺  
 基甲醯基等，特佳為氫原子、碳數 1 至 6 之烷基、碳數 2  
 至 18 之鏈烯基、碳數 6 至 18 之芳基、碳數 7 至 18 之芳  
 烷基、碳數 2 至 15 之醯基、碳數 1 至 6 之烷氧基、碳數  
 1 至 6 之氟烷基、碳數 1 至 6 之氟烷氧基、碳數 1 至 6 之  
 氧烷基硫基、鹵原子、硝基、氰基、取代氰基、羧酸酯基  
 等。又，其可鄰接相互鍵結成環構造。

該  $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$  及  $R^{21}$  中， $R^{14}$  各自獨立為氫  
 原子、烷基、環烷基、鏈烯基、環鏈烯基、芳基、雜環基  
 、芳烷基或醯基， $R^{15}$  至  $R^{18}$  各自獨立為上述任何基， $R^{17}$   
 及  $R^{21}$  最佳為氫原子。

又，為了具有藍紫色領域之光源下能敏化的吸收光譜  
 ， $R^{16}$ 、 $R^{19}$  及  $R^{20}$  較佳為隨意之取代基，其中， $R^{16}$  較佳  
 為烷基、環烷基、鏈烯基、環鏈烯基、雜環基、芳基、芳  
 烷基、烷氧基、鏈烯基氧基、烷基硫基、鹵原子、硝基、  
 氰基、羥基、甲醯基、磺酸基、羧基、胺基、醯基胺基、  
 胺基甲酸酯基、磺醯胺基、羧酸酯基、胺基甲醯基、胺磺  
 醯基、磺酸酯基，又以烷基、鏈烯基、芳基或芳烷基為佳



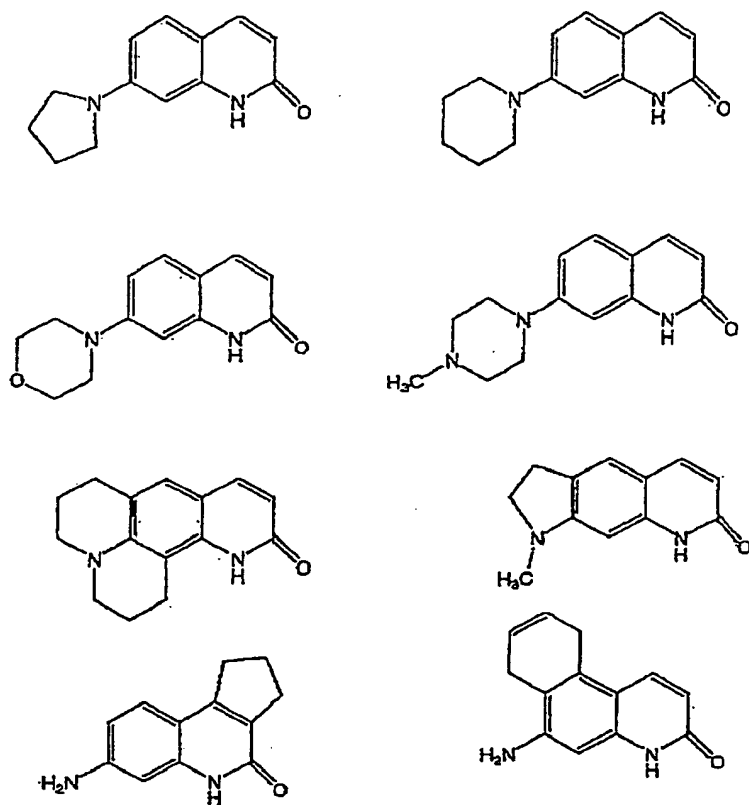
(36)

， $R^{19}$  及  $R^{20}$  可為，使  $-NR^{19}R^{20}$  之胺基成為供電子性基的取代基，較佳為各自獨立之烷基、鏈烯基、芳烷基或醯基，特佳係  $R^{16}$  為碳數 1 至 6 之烷基或碳數 6 至 18 之芳基， $R^{19}$  及  $R^{20}$  各自獨立為碳數 1 至 6 之烷基。

上述一般式 (III) 所示之化合物中， $R^{18}$  與  $R^{19}$ 、 $R^{19}$  與  $R^{20}$ 、 $R^{20}$  與  $R^{21}$  及  $R^{15}$  至  $R^{18}$  相互鄰接鍵結成環時，其例如， $R^{18}$  與  $R^{19}$ 、 $R^{20}$  與  $R^{21}$  及  $R^{15}$  至  $R^{18}$  相互鄰接縮合於基本骨架之喹啉環或萘二酮環，或形成飽和或不飽和之含氮雜環或烴環，或  $R^{19}$  與  $R^{20}$  鍵結形成哌啶基、吡咯烷基等之含氮雜環及另含氧原子之嗎啉基等雜環基，或  $R^{18}$  與  $R^{19}$ 、 $R^{20}$  與  $R^{21}$  鍵結形成氮雜三環等。又，所形成之環可具取代基。

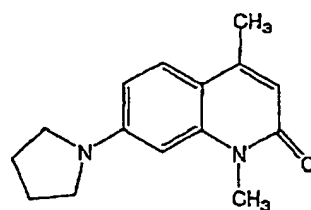
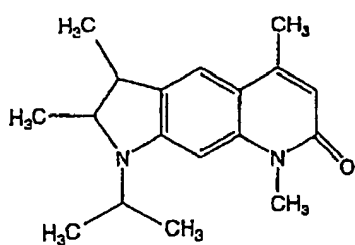
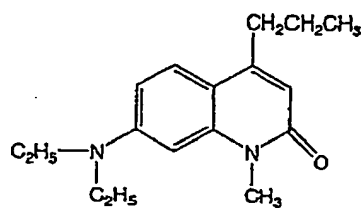
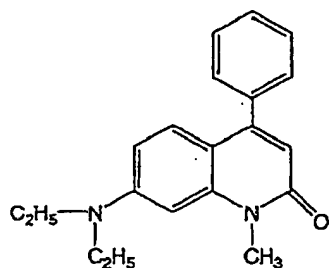
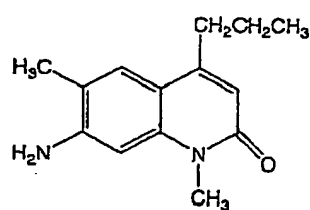
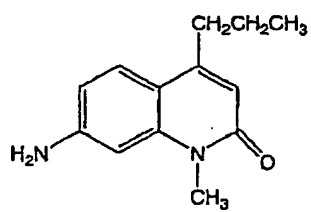
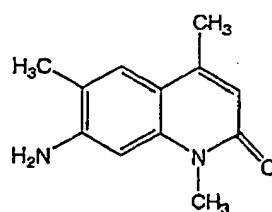
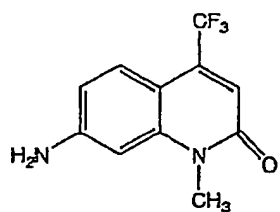
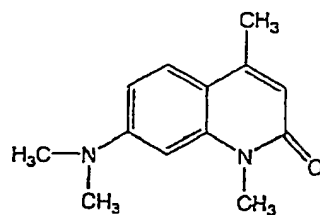
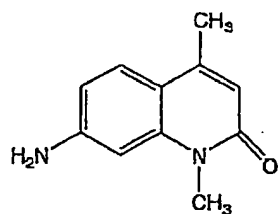
所形成之環如下列構造例。又，該構造中，所形成之環構造可具隨意之取代基，或相當於上述一般式 (III) 之  $R^{14}$  至  $R^{21}$  部位中氫原子所示之部位可具隨意的取代基。

(37)

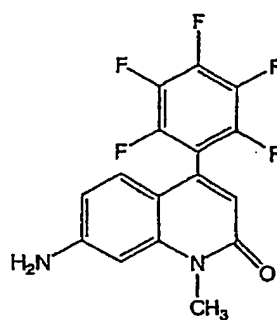
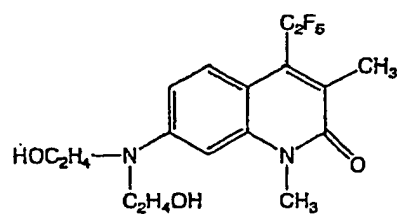
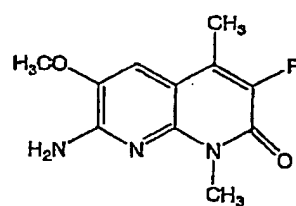
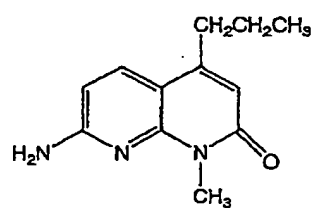
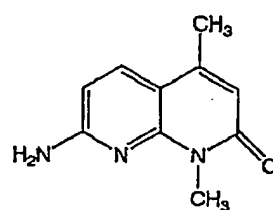
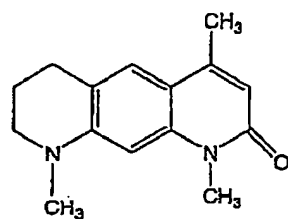
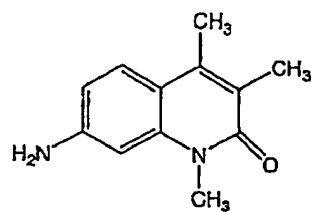
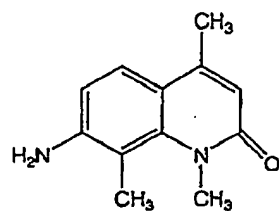
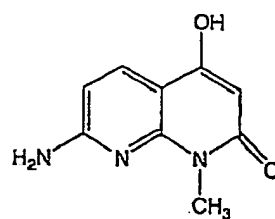
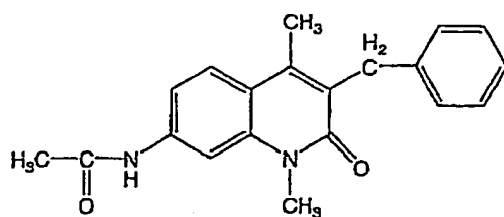


上述一般式 ( III ) 所示化合物之分子量一般為 200 以上，較佳為 2,000 以下，更佳為 1,000 以下。上述一般式 ( II ) 所示化合物之具體例如下所示。

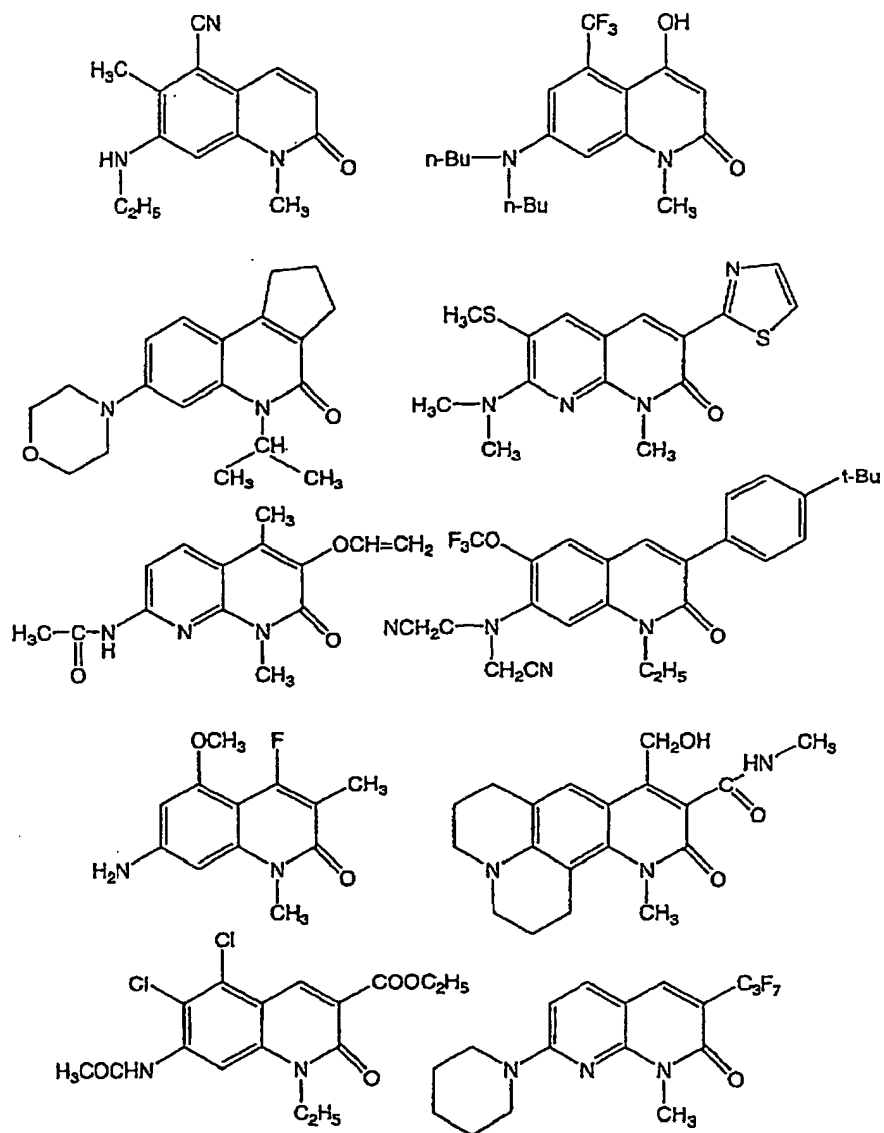
(38)



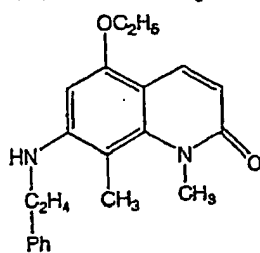
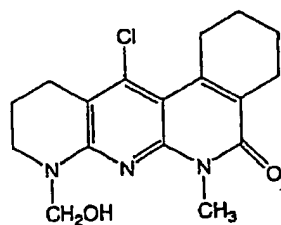
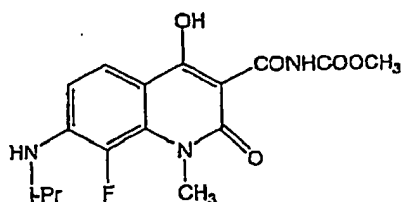
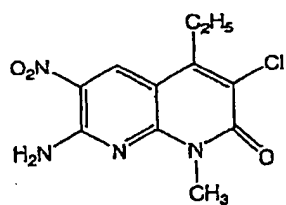
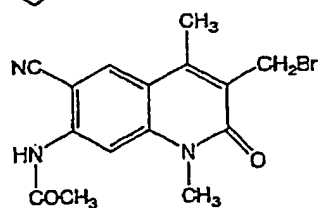
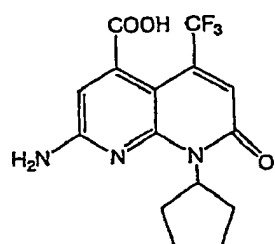
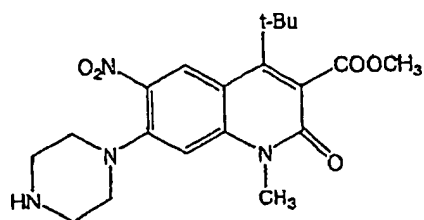
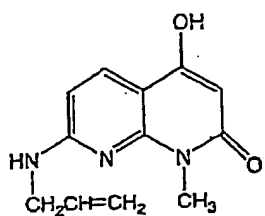
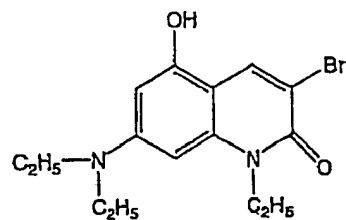
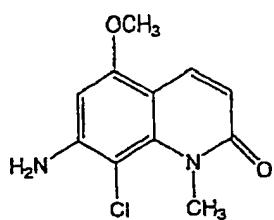
(39)



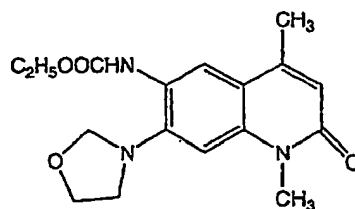
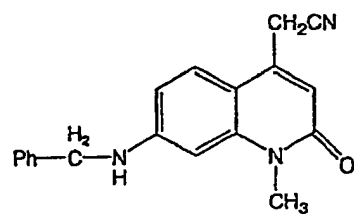
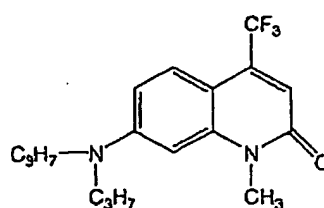
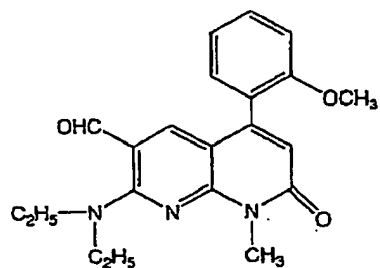
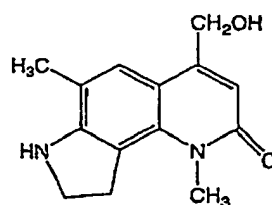
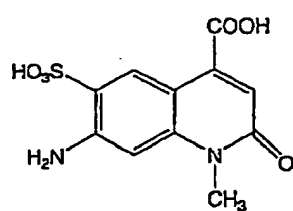
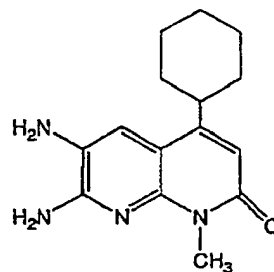
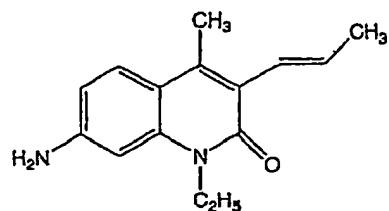
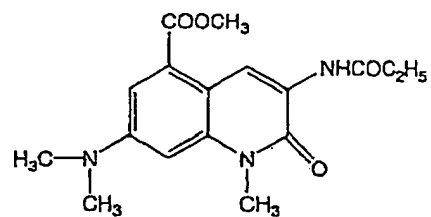
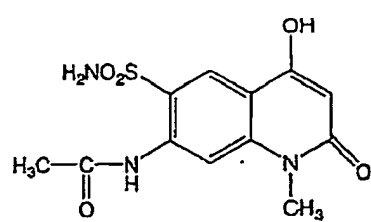
(40)



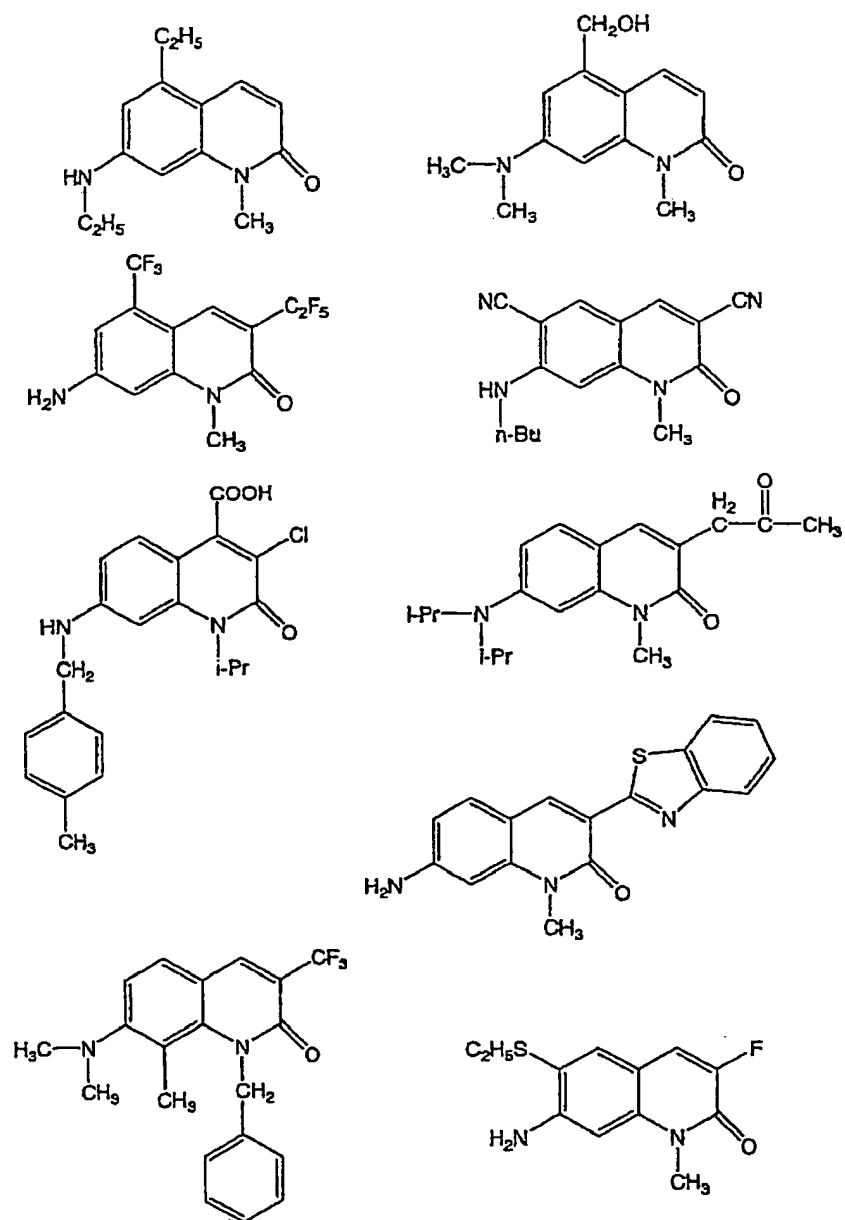
(41)



(42)

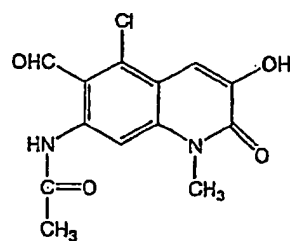
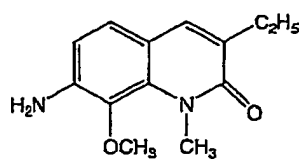
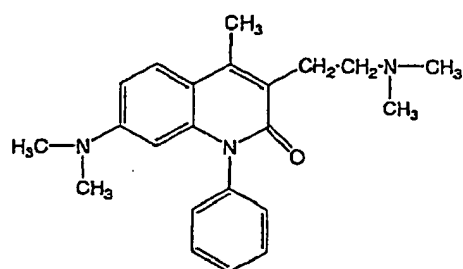
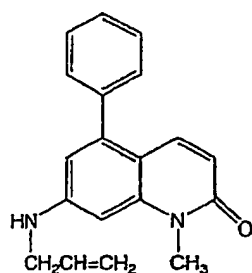
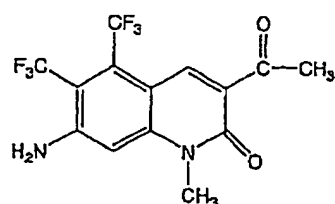
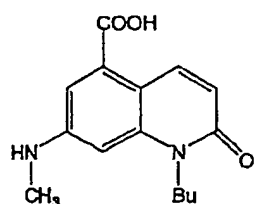
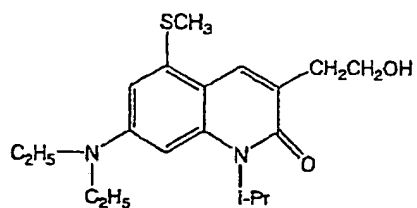
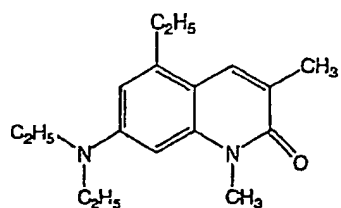


(43)

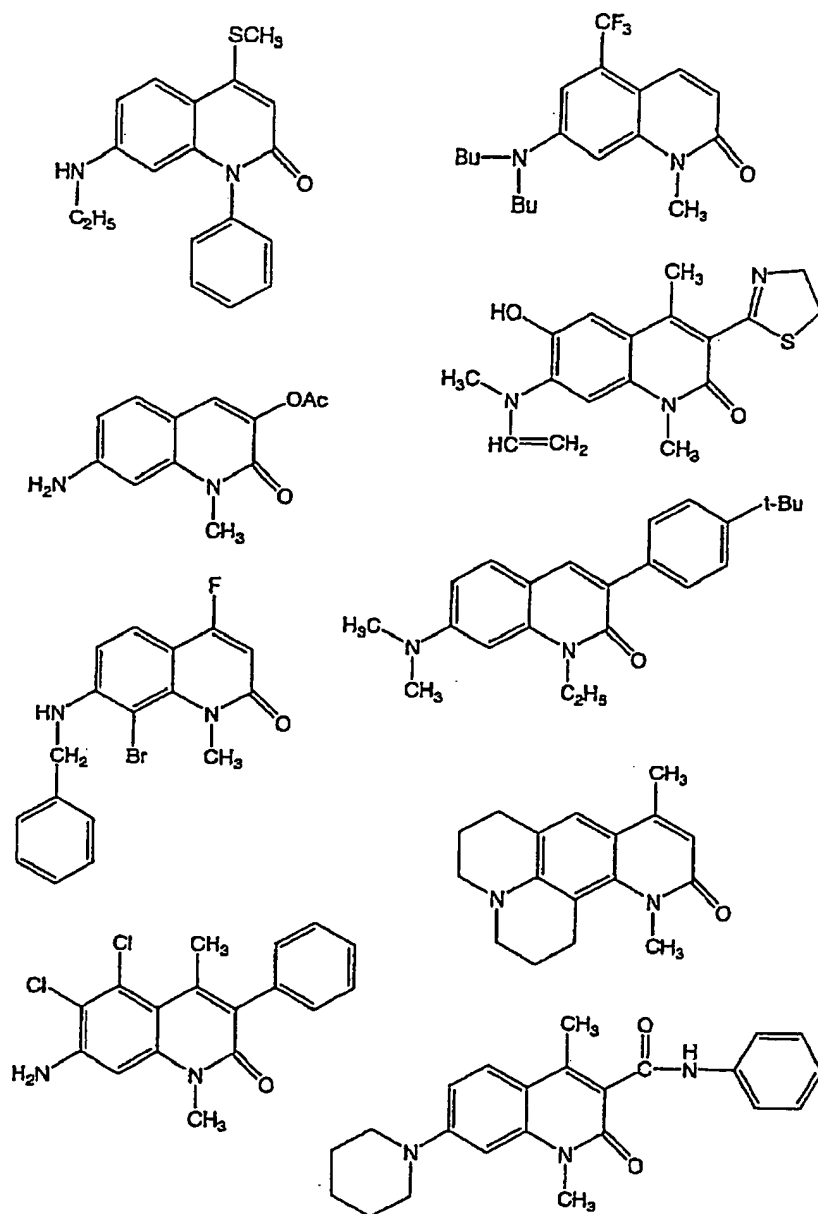




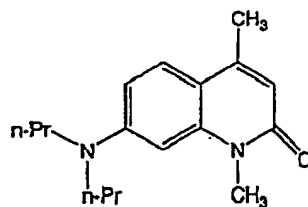
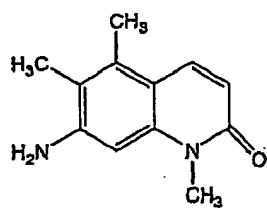
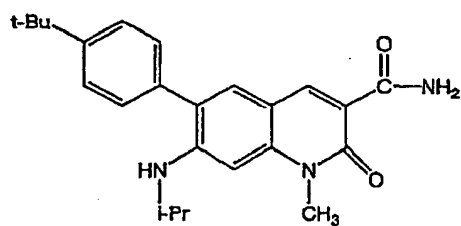
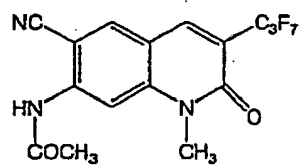
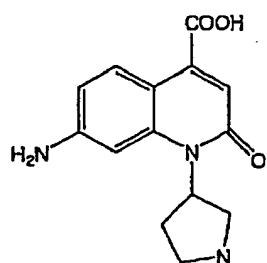
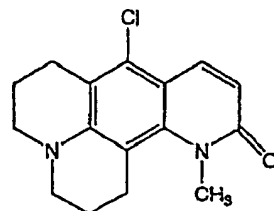
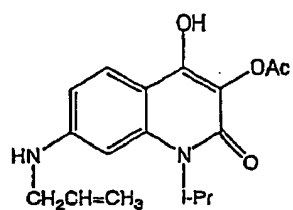
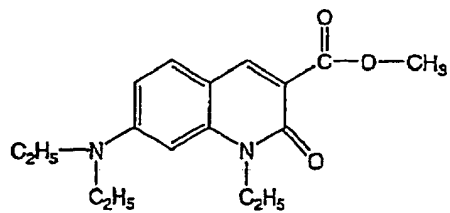
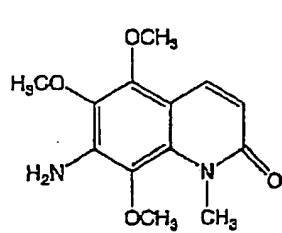
(44)

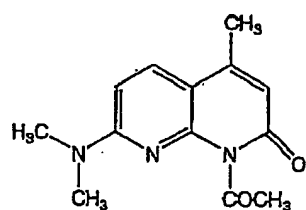
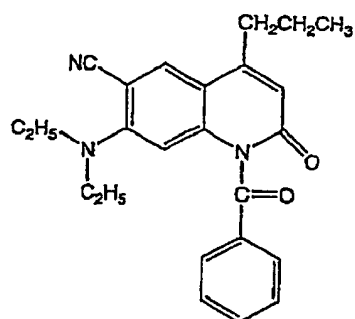
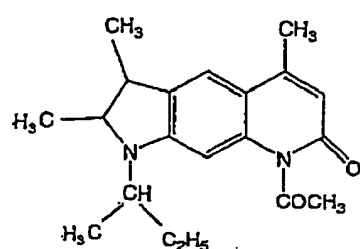
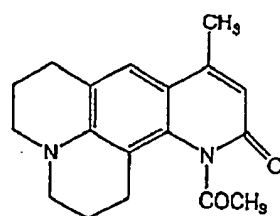
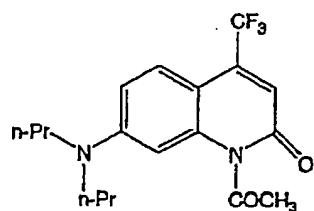
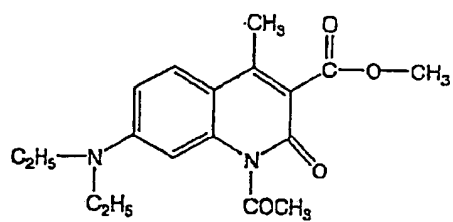
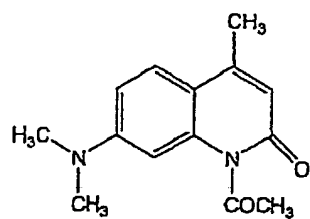


(45)

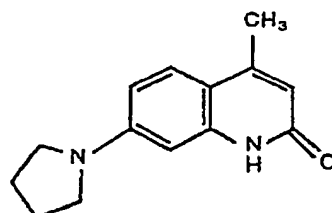
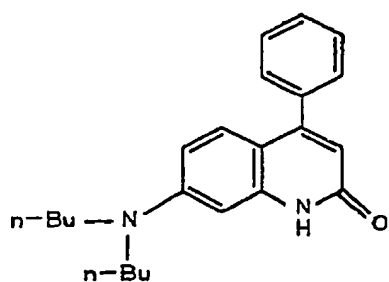
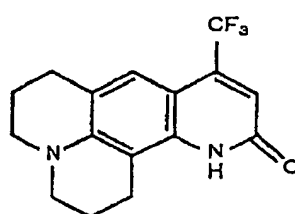
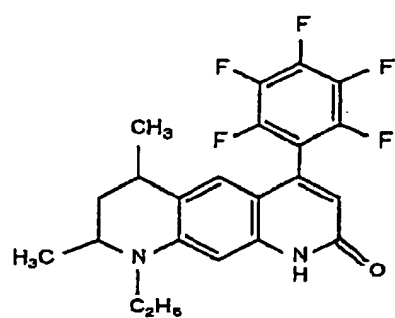
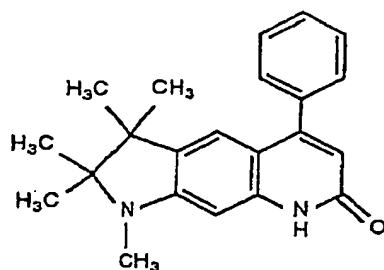
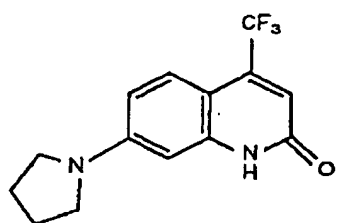
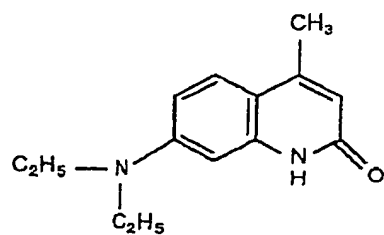
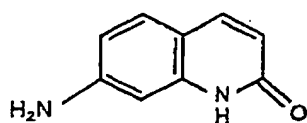


(46)

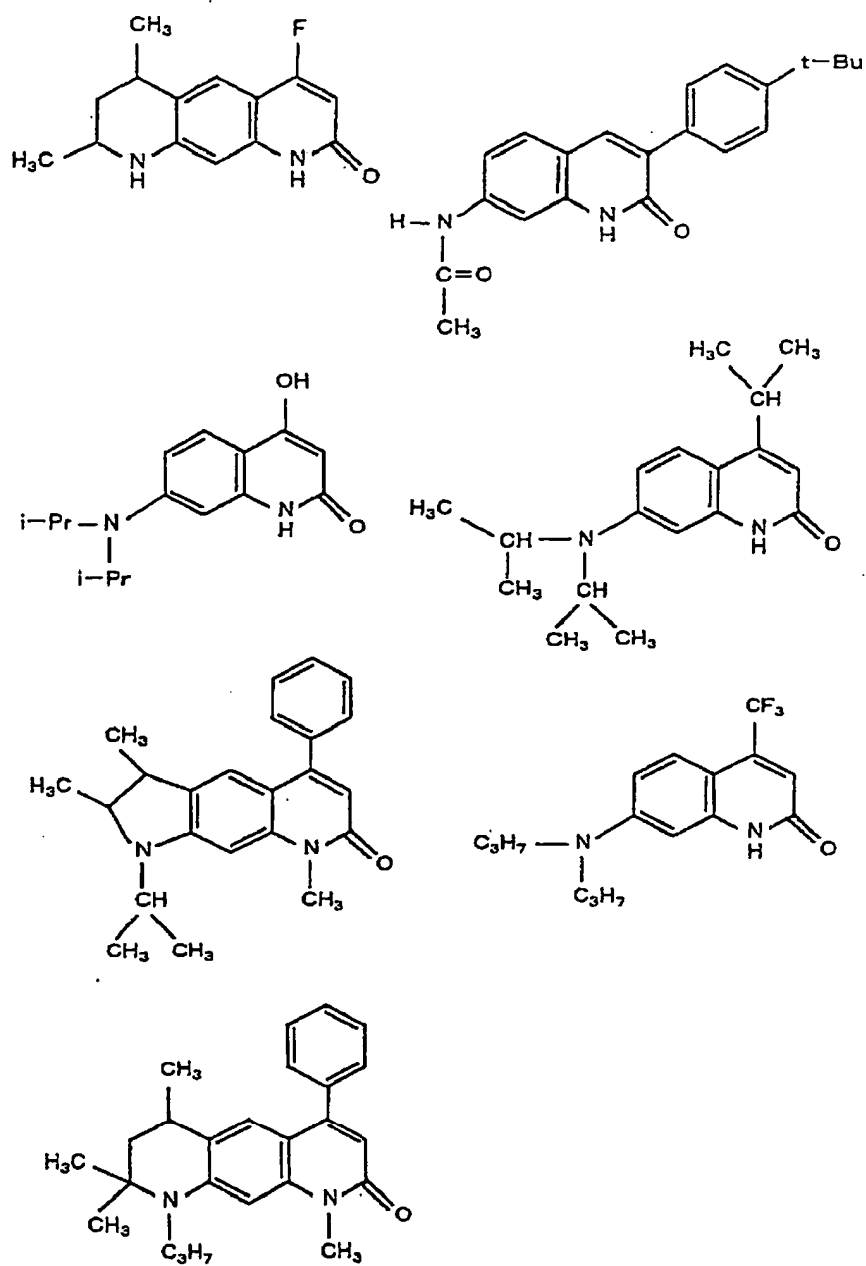




(48)

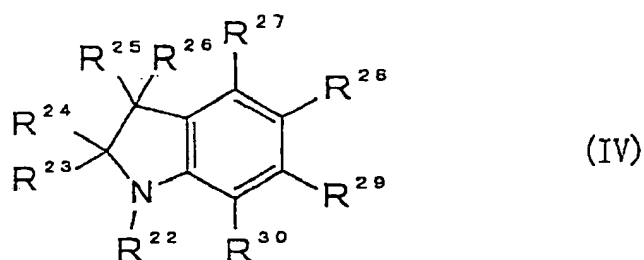


(49)



又，本發明作為 (N1-2) 成分之敏化劑用的光吸收色素如吡啶滿系化合物，其中又以下列一般式 (IV) 所示之物為佳。

(50)



[ 式 ( IV ) 中， $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 及  $R^{30}$  各自獨立為氫原子或隨意之取代基，又， $R^{22}$  與  $R^{23}$ 、 $R^{22}$  與  $R^{30}$  可各自獨立形成含氮雜環， $R^{23}$  至  $R^{30}$  可相互鄰接成環 ]

式 ( IV ) 中， $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 及  $R^{30}$  較佳為氫原子；甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、*n*-庚基等碳數 1 至 18 之直鏈或支鏈狀烷基；環丙基、環戊基、環己基、金剛基等碳數 3 至 18 之環烷基；乙烯基、丙烯基、己烯基等碳數 2 至 18 之直鏈或支鏈狀鏈烯基；環戊烯基、環己烯基等碳數 3 至 18 之環狀鏈烯基；2-噻嗪基、2-吡啶基、呋喃基、噻唑基、苯并噻唑基、嗎啉基、吡咯烷基、四氫化噻吩二氧化物基等飽和或不飽和雜環基；苯基、甲苯基、二甲苯基、茚基等碳數 6 至 18 之芳基；苄基、苯乙基等碳數 7 至 20 之芳烷基；乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、戊醯基、異戊醯基等碳數 2 至 18 之直鏈或支鏈狀醯基；甲氧基、乙氧基、*n*-丙氧基、異丙氧基、*n*-丁氧基、*sec*-丁氧基、*tert*-丁氧基等碳數 1 至 18 之直鏈或支鏈狀烷氧基；丙烯基氧基、丁烯基氧基、戊烯基氧基等碳數 3 至 18 之直鏈或支鏈狀鏈烯基氧基；甲基硫基、乙基硫基、*n*-丙基硫基

(51)

、*n*-丁基硫基、*sec*-丁基硫基、*tert*-丁基硫基等碳數 1 至 18 之直鏈或支鏈狀烷基硫基；氟原子、氯原子、溴原子等鹵原子；硝基；氰基；羥基；甲醯基；磺酸基；羧基；-OCOR 所示醯基氧基；-NRR'所示胺基；-NHCOR 所示醯基胺基；-NHCOOR 所示胺基甲酸酯基；-NHSOOR 所示磺醯胺基；-COOR 所示羧酸酯基；-CONRR'所示胺基甲醯基；-SOONRR'所示胺磺醯基；-SO<sub>2</sub>OR 所示磺酸酯基；-SO<sub>2</sub>R 所示磺醯基；後述一般式 (IV) 所示之基等。

上述基中，R 及 R'較佳為，同上述之烷基、環烷基、鏈烯基、環鏈烯基、雜環基、芳基、芳烷基、醯基、烷氧基、鏈烯基氧基、烷基硫基、氰基、及甲氧基羰基、乙氧基羰基、*n*-丙氧基羰基、*tert*-丁氧基羰基、苯氧基羰基、苄基氧基羰基等碳數 2 至 18 之羧酸酯基等。

上述一般式 (IV) 中，氮原子上之取代基 R<sup>22</sup> 較佳為氫原子、烷基、環烷基、鏈烯基、環鏈烯基、雜環基、芳基、芳烷基、醯基、羥基、磺醯基等，更佳為氫原子、烷基、鏈烯基、環鏈烯基、芳基等。

又，一般式 (IV) 中，含氮 5 員環上之取代基 R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup> 及 R<sup>26</sup> 較佳為各自獨立之氫原子、烷基、環烷基、鏈烯基、環鏈烯基等，其中，R<sup>23</sup> 及 / 或 R<sup>24</sup> 更佳為烷基、環烷基。

一般式 (IV) 中，苯環上之取代基 R<sup>27</sup> 及 R<sup>30</sup> 較佳為各自獨立之氫原子、烷基、環烷基、鏈烯基、環鏈烯基、雜環基、芳基、芳烷基、醯基、烷氧基、鏈烯基氧基、烷基硫基



(52)

、鹵原子、硝基、羥基、磺酸基、羧基、胺基、醯基胺基、胺基甲酸酯基、磺醯胺基、羧酸酯基、胺基甲醯基、胺磺醯基、磺酸酯基、磺醯基等，更佳為氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、烷基硫基、硝基、羥基、胺基等。

一般式 (IV) 中，苯環上之取代基  $R^{28}$  及  $R^{29}$  較佳為各自獨立之氫原子、烷基、環烷基、鏈烯基、環鏈烯基、雜環基、芳基、芳烷基、醯基、烷氧基、鏈烯基氧基、烷基氧基、鹵原子、硝基、羥基、胺基、醯基胺基及下列一般式 (IV') 所示之基等， $R^{29}$  更佳為氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、烷基硫基、胺基、醯基胺基等， $R^{28}$  更佳為下列一般式 (IV') 所示之基。

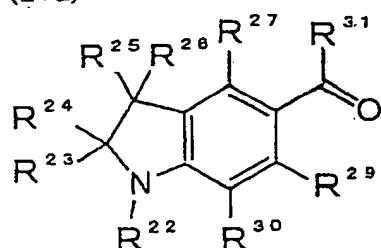


[式 (IV') 中， $R^{31}$  為氫原子或隨意之取代基， $n$  為 2 價隨意之原子或取代基，又， $R^{31}$  與  $R^{27}$ 、 $R^{31}$  與  $R^{29}$  可各自獨立相互鍵結成環]

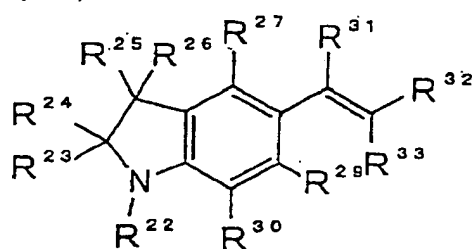
一般式 (IV') 中， $W$  較佳為氧原子、硫原子、取代或非取代之伸甲基、取代或非取代之亞胺基等，更佳為氧原子、取代或非取代之伸甲基、取代或非取代之亞胺基等，又， $W$  為氧原子、取代或非取代之伸甲基、取代或非取代之亞胺基時，該化合物如下列一般式 (IV a)、(IV b)、(IV c)、(IV d) 及 (IV e) 所示之化合物。

(53)

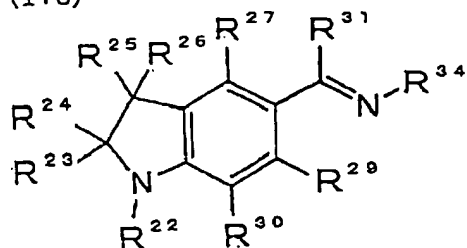
(IVa)



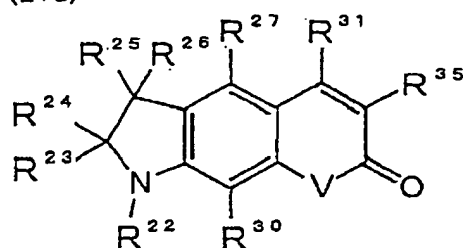
(IVb)



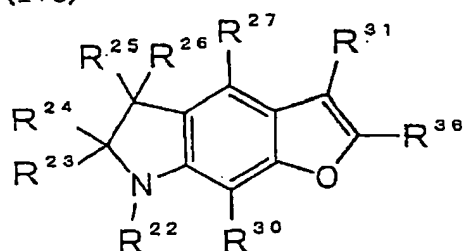
(IVc)



(IVd)



(IVe)



[式 (IV a) 、 (IV b) 、 (IV c) 、 (IV d) 及 (IV e) 中 ,  
 $R^{22}$  、  $R^{23}$  、  $R^{24}$  、  $R^{25}$  、  $R^{26}$  、  $R^{27}$  、  $R^{29}$  及  $R^{30}$  同上述式 (IV) ,  $R^{31}$   
 、  $R^{32}$  、  $R^{33}$  、  $R^{34}$  、  $R^{35}$  及  $R^{36}$  為氫原子或隨意之取代基 , V 為  
 氧原子或 N- $R^{37}$  ,  $R^{37}$  為氫原子或隨意之取代基 。 ]

上述式 (IV a) 、 (IV b) 、 (IV c) 、 (IV d) 及 (IV e) 中 ,  $R^{31}$  、  
 $R^{32}$  、  $R^{33}$  、  $R^{34}$  、  $R^{35}$  、  $R^{36}$  及 (IV d) 中之  $R^{37}$  如 , 一般式 (IV)  
 中  $R^{22}$  、  $R^{23}$  、  $R^{24}$  、  $R^{25}$  、  $R^{26}$  、  $R^{27}$  、  $R^{28}$  、  $R^{29}$  及  $R^{30}$  較佳之基。  
 其中 ,  $R^{31}$  之基較佳為 , 式 (IV a) 、 (IV b) 、 (IV c) 、  
 (IV d) 及 (IV e) 各不同之下列表 3 所示之基。又 , 下列表

(54)

中，O 表示較佳之取代基，◎ 代表特佳之取代基。

(55)

表 3 ( $R^{31}$  較佳之基)

	(IVa)	(IVb)	(IVc)	(IVd)	(IVe)
氫原子		⊙	⊙	⊙	⊙
烷基	○	⊙	⊙	⊙	⊙
環烷基	○	⊙	⊙	⊙	⊙
鏈烯基	⊙	○	○	○	○
環鏈烯基	⊙	○	○	○	○
雜環基	⊙	○	○	○	⊙
芳基	⊙	⊙	○	⊙	⊙
芳烷基					
醯基		○	○	⊙	○
烷氧基	○	○	⊙	⊙	⊙
鏈烯基氧基	○	○	○	○	○
烷基硫基	○	○	⊙	○	⊙
鹵原子					
硝基					
氰基					
羥基		○			
甲醯基					
磺酸基					
羧基		○	○	○	○
醯基氧基	○			⊙	○
胺基	○			○	○
醯基胺基					
胺基甲酸酯基					
礚醯胺基					
羧酸酯基				○	○
胺基甲醯基					
胺磺醯基					
磺酸酯基					
磺醯基				○	○

(56)

又，上述式 (IV b) 、 (IV c) 、 (IV d) 及 (IV e) 中， $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$  及  $R^{36}$  如，同上述一般式 (IV) 中  $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$  及  $R^{30}$  較佳之基，其中，各自較佳之基如下列表 4 所示。又，下列表中，○代表較佳之取代基，◎代表特佳之取代基。

(57)

表 4 ( $R^{32}$  至  $R^{36}$  較佳之基)

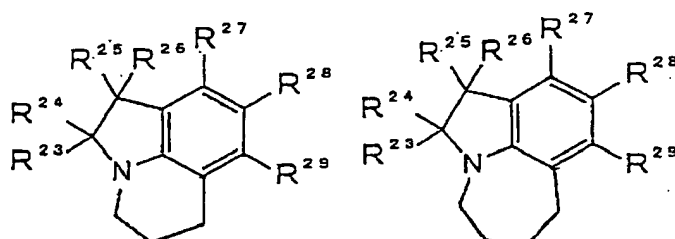
	(IVb)		(IVd)	(IVd)	(IVe)
	$R^{32}$	$R^{33}$	$R^{34}$	$R^{35}$	$R^{36}$
氫原子	◎	◎	◎	◎	◎
烷基	◎	◎	○	◎	◎
環烷基	◎	◎	○	◎	◎
鏈烯基	◎	◎	◎	○	○
環鏈烯基	◎	◎	◎	○	○
雜環基	○	○	○	◎	◎
芳基	○	○	◎	◎	◎
芳烷基	○	○	○	○	
醯基	◎	◎	○	◎	○
烷氧基	○	○	○	○	◎
鏈烯基氧基	○	○	○	○	○
烷基硫基	○	○	○	○	◎
鹵原子				○	
硝基					
氰基	◎	◎		○	
羥基			◎		
甲醯基					
磺酸基				○	
羧基	○			◎	○
醯基氧基	○	○			○
胺基			○	○	○
醯基胺基			○	○	
胺基甲酸酯基					
磺醯胺基				○	
羧酸酯基	◎	◎		◎	○
胺基甲醯基					
胺磺醯基					
磺酸酯基				○	
磺醯基	○	○	◎	○	○

(58)

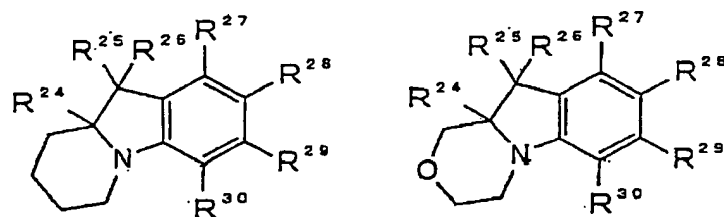
又，一般式 (IV d) 中，V 爲  $N-R^{31}$  時， $R^{31}$  較佳爲氫原子、碳數 1 至 18 之直鏈或支鏈狀烷基、碳數 1 至 18 之直鏈或支鏈狀醯基等，其中特佳爲氫原子或烷基。

上述一般式 (IV) 中， $R^{22}$  與  $R^{23}$ 、 $R^{22}$  與  $R^{30}$  可形成含氮雜環，又， $R^{23}$  至  $R^{30}$  可相互鄰接鍵結成環構造，具體例如下所示。

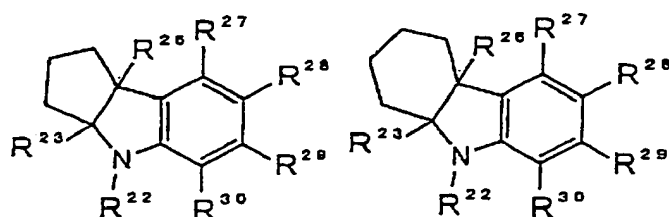
[ $R^{22}$  與  $R^{30}$  形成環之例]



[ $R^{22}$  與  $R^{23}$  形成環之例]

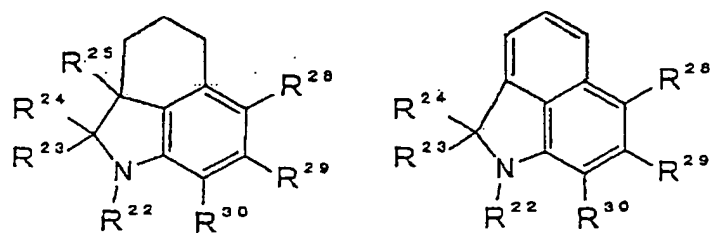


[ $R^{24}$  與  $R^{25}$  形成環之例]

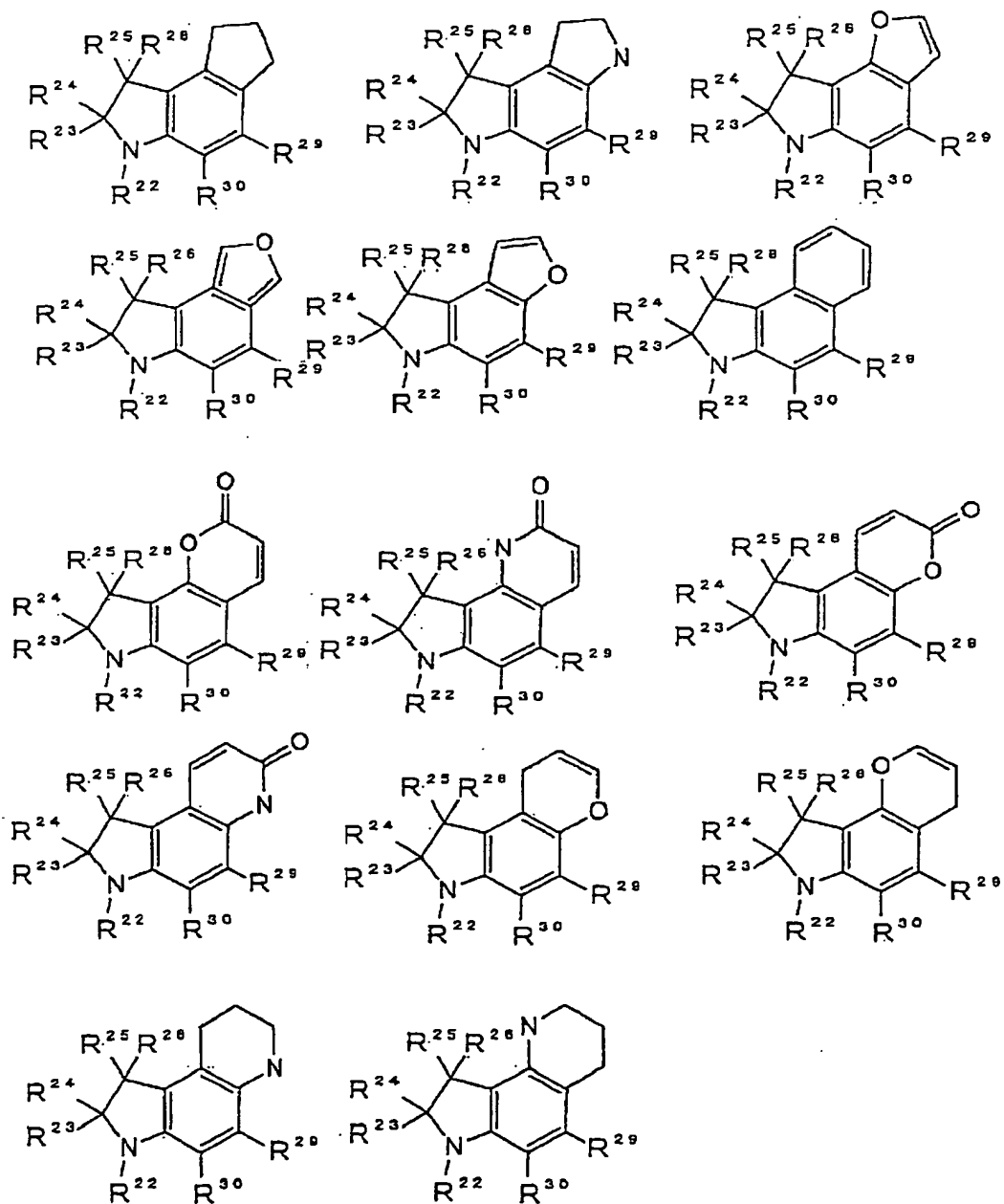


(59)

[ $R^{25}$  與  $R^{26}$  形成環之例]



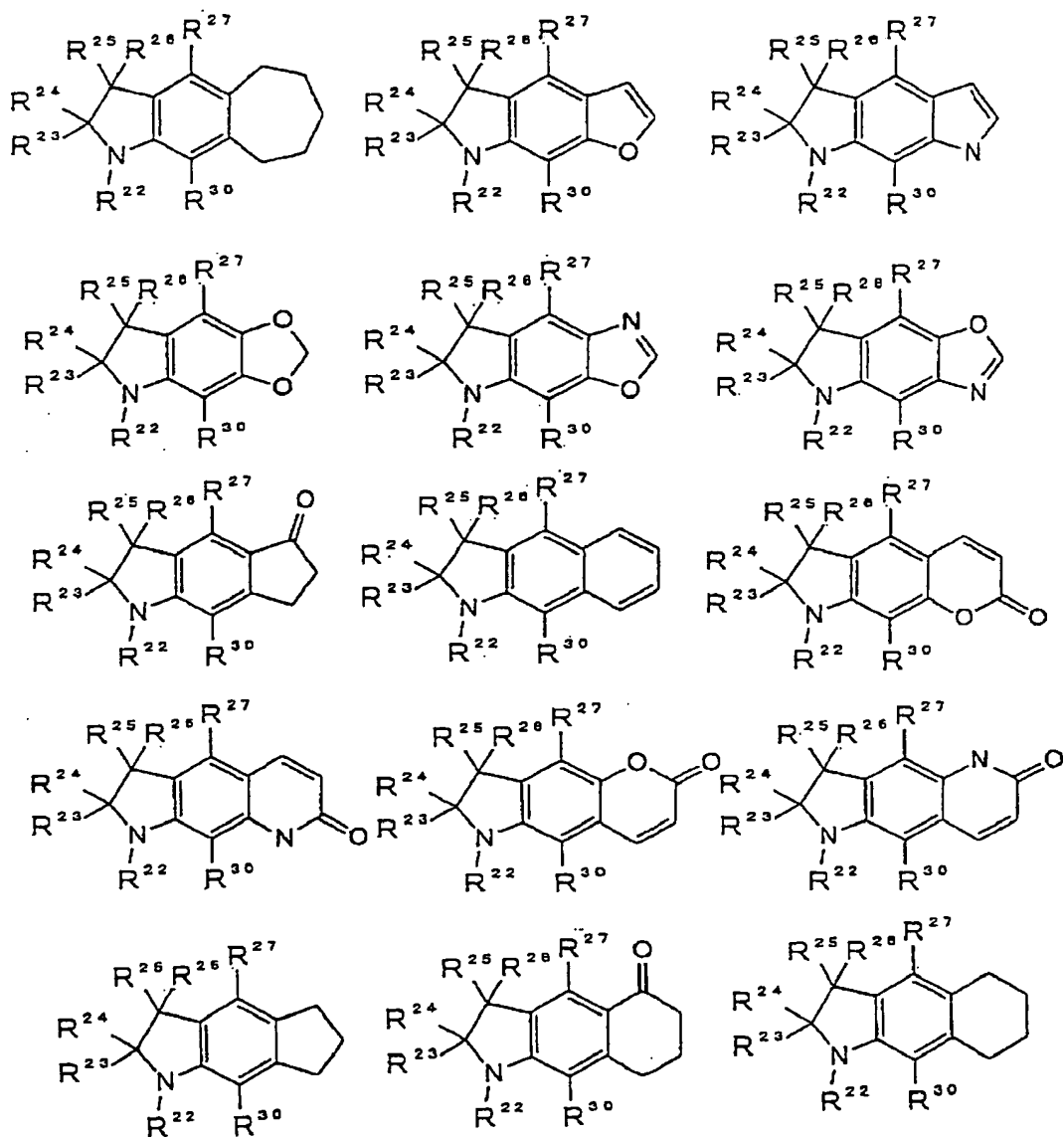
[ $R^{27}$  與  $R^{28}$  形成環之例]





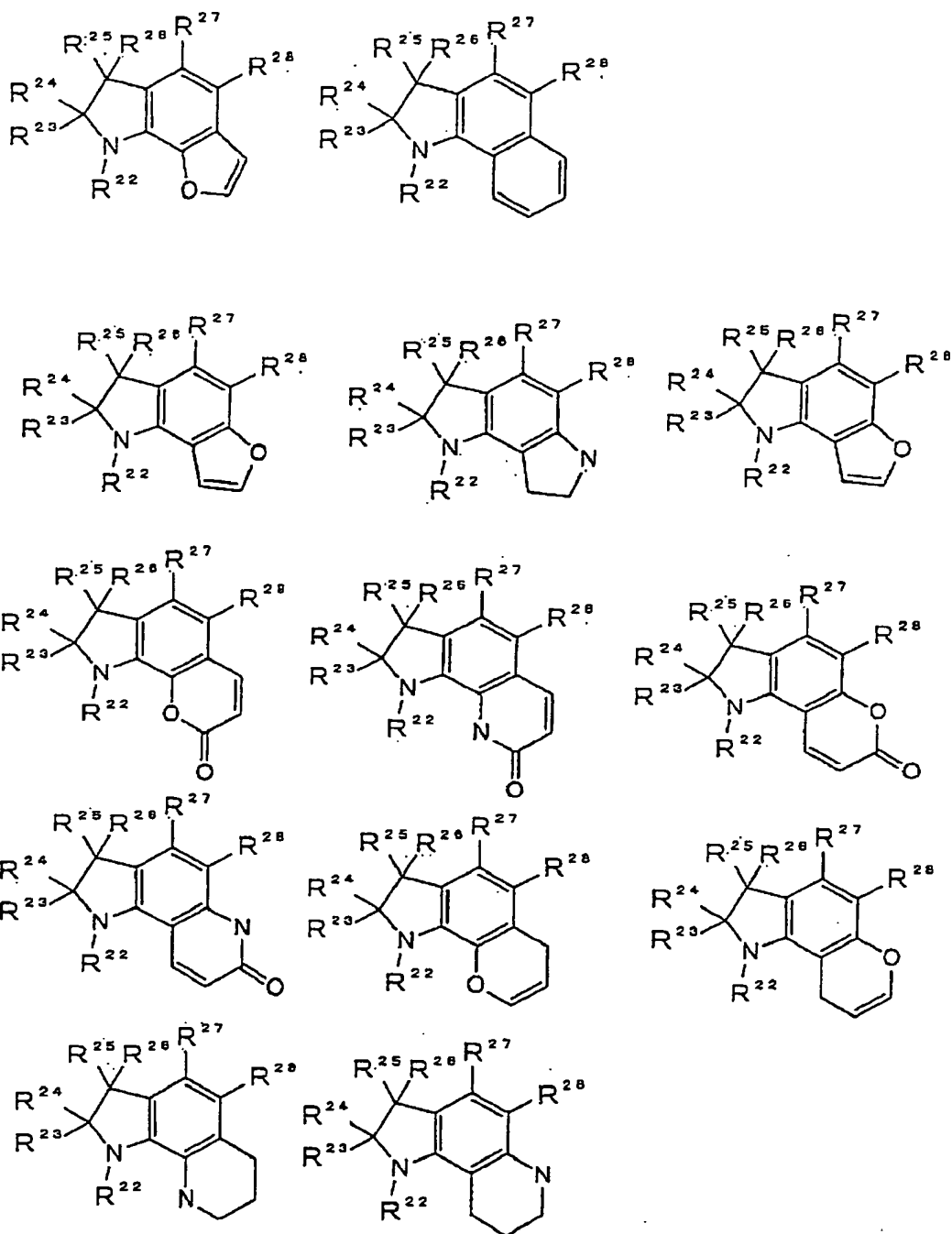
(60)

[ $R^{25}$  與  $R^{29}$  形成環之例]



(61)

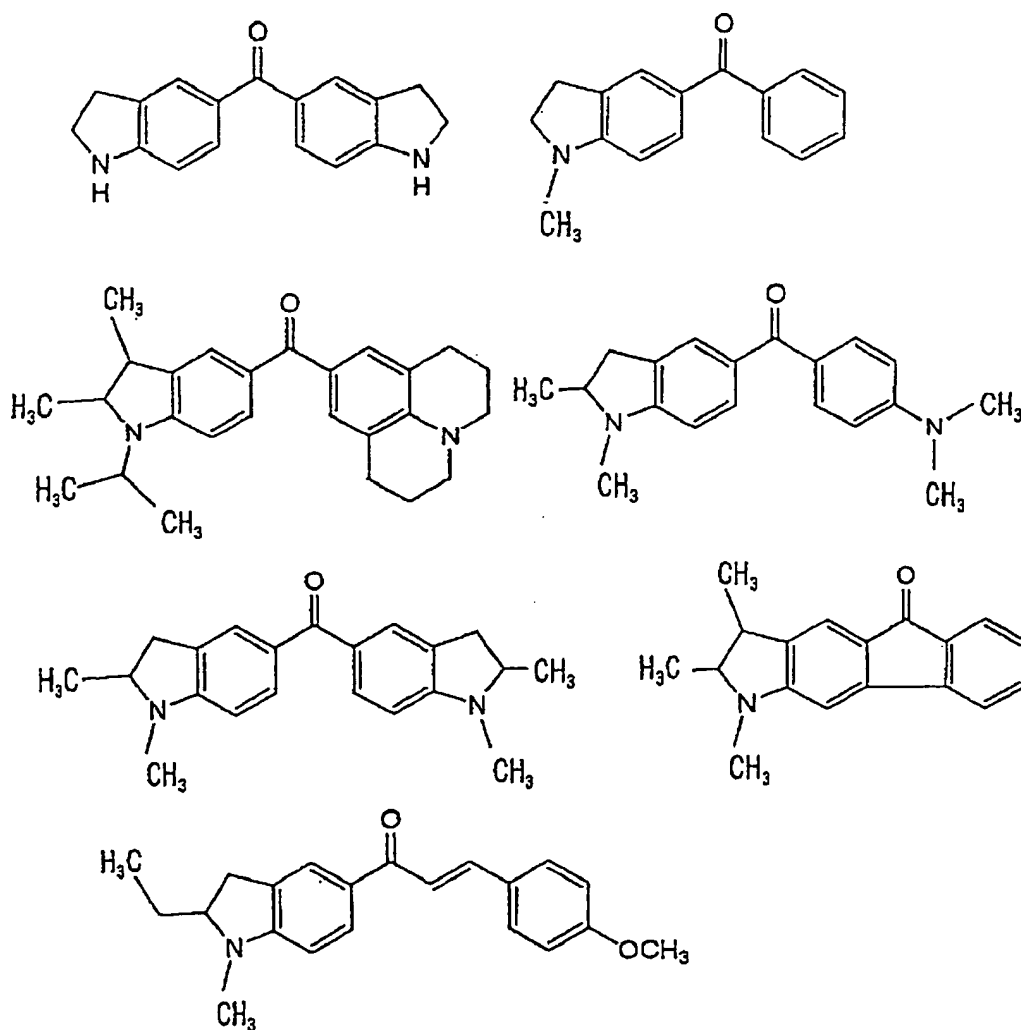
[ $R^{29}$  與  $R^{30}$  形成環之例]



上述一般式 (IV) 所示化合物之分子量一般為 200 以上，較佳為 2,000 以下，更佳為 1,000 以下。又，一般式 (IV) 所示化合物之具體例中，一般式 (IV a)、(IV b)、(IV c)、(IV d) 及 (IV e) 各自如下列化合物。

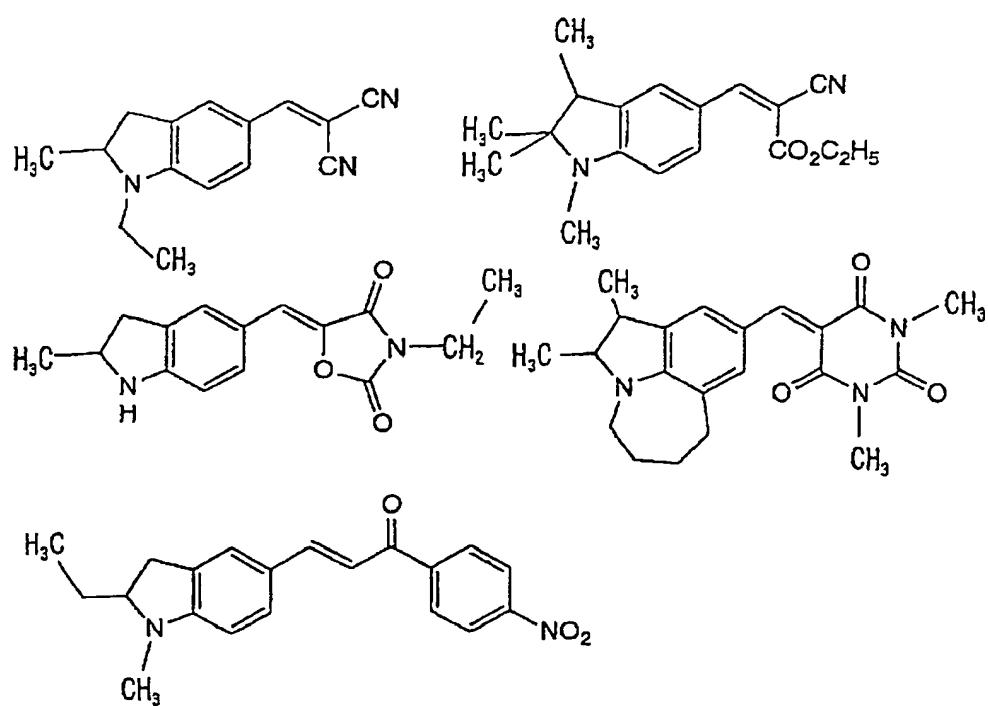
(62)

[一般式 (IV a) 所示化合物]



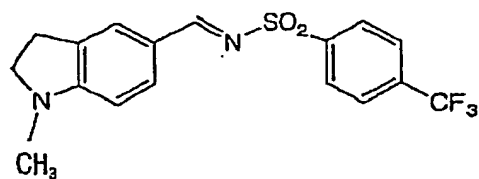
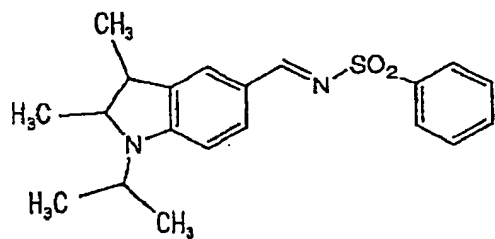
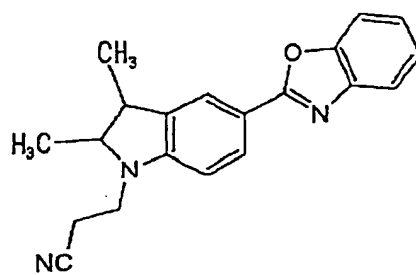
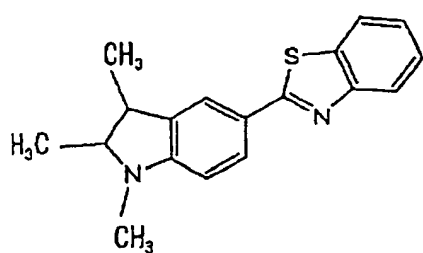
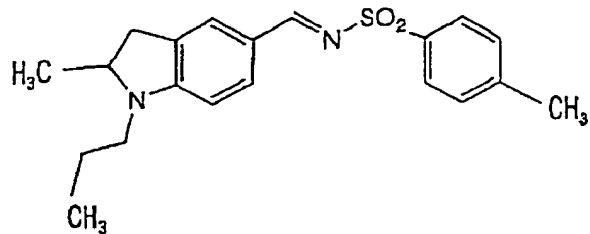
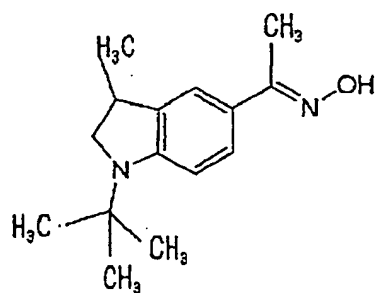
(63)

[一般式 (IV b) 所示化合物]



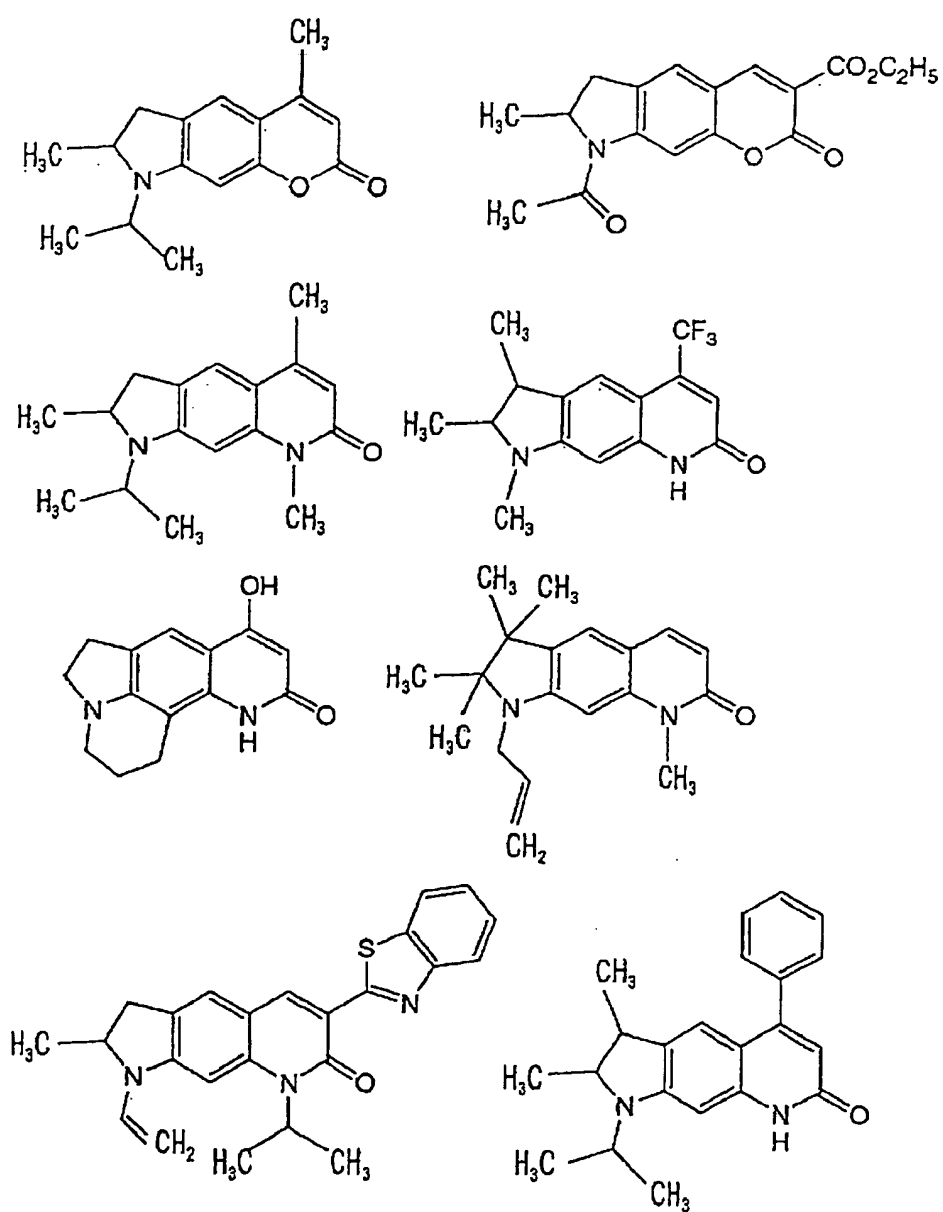
(64)

[一般式 (IV c) 所示化合物]



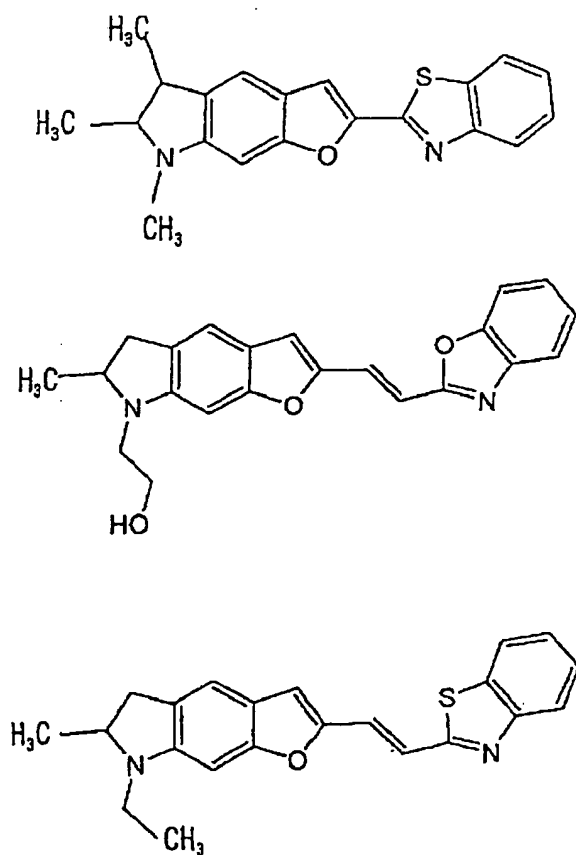
(65)

[一般式 (IV d) 所示化合物]



(66)

[一般式 (IV e) 所示化合物]



本發明係由光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 構成圖像形成材料中藍紫色雷射光光敏性光阻劑層時，圖 (N1-2) 成分之敏化劑含有上述二烷基胺基苯系化合物、含磺醯亞胺基化合物、2-萘二酮系化合物、2-喹啉酮系化合物或吡啶滿系化合物，故即使厚膜仍不會降低靈敏度，且可形成解像性優良之光阻圖像。

本發明構成光聚合性負型光敏性組成物用 (N1-3) 成分之光聚合引發劑為，與上述 (N1-2) 成分之敏化劑等共存下，利用光照射時能接受敏化劑之光激能量而產生自由基，以

(67)

使上述 (N1-1) 成分之乙烯性不飽和化合物聚合的活性化化合物用之自由基引發劑，例如，六芳基聯二咪唑系化合物、二茂鐵系化合物、鹵化烴衍生物、二芳基碘鎂鹽及有機過氧化物等。其中就光敏性組成物用時之靈敏度、對基板之密合性及保存安定性等方面，較佳為六芳基聯二咪唑系化合物或二茂鈦系化合物，特佳為六芳基聯二咪唑系化合物。

該六芳基聯二咪唑系化合物之具體例如，2，2'-雙 (o-氯苯基) -4，4'，5，5'-四苯基聯二咪唑、2，2'-雙 (o-氯苯基) -4，4'，5，5'-四 (p-甲基苯基) 聯二咪唑、2，2'-雙 (o-氯苯基) -4，4'，5，5'-四 (p-甲氧基苯基) 聯二咪唑、2，2'-雙 (o-氯苯基) -4，4'，5，5'-四 (p-乙氧基羰基苯基) 聯二咪唑、2，2'-雙 (o-氯苯基) -4，4'，5，5'-四 (p-氯苯基) 聯二咪唑、2，2'-雙 (o-氯苯基) -4，4'，5，5'-四 (o，p-二氯苯基) 聯二咪唑、2，2'-雙 (o-二氯苯基) -4，4'，5，5'-四 (o，p-二氯苯基) 聯二咪唑、2，2'-雙 (o-氯苯基) -4，4'，5，5'-四 (p-氟苯基) 聯二咪唑、2，2'-雙 (o-氯苯基) -4，4'，5，5'-四 (o，p)-二溴苯基) 聯二咪唑、2，2'-雙 (o-溴苯基) -4，4'，5，5'-四 (o，p-二氯苯基) 聯二咪唑、2，2'-雙 (o-溴苯基) -4，4'，5，5'-四 (p-碘苯基) 聯二咪唑、2，2'-雙 (o-溴苯基) -4，4'，5，5'-四 (o-氯-p-甲氧基苯基) 聯二咪唑、2，2'-雙 (o-氯苯基) -4，4'，5，5'-四 (p-氯萘基) 聯二咪唑等。其中又以六苯基聯二咪唑化合物為佳，更佳為鍵結於咪唑環上 2，2'-位之苯環的 o-位受鹵原子取代之物，



(68)

特佳爲鍵結於咪唑環上 4, 4', 5, 5'-位之苯環不受取代或受鹵原子、烷氧基羰基取代之物。又，該六芳基聯二咪唑系化合物可併用，例如利用 Bull. Chem. Soc. Japan: 33, 565 (1960)、J. Org. Chem.: 36, 2262 (1971) 等所揭示之方法所合成的聯二咪唑系化合物。

另外，先前已知之作爲光敏性組成物中光聚合引發劑用之六芳基二咪唑系化合物爲，熔點 190 °C 以上，例如 196 至 202 °C，且波長 154 Å 之 X 線折射光譜中布雷格角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) 9.925 ° 具有最大折射峰值之物，但就對塗布溶劑之溶解性、光敏性組成物中之分散安定性等方面，本發明之六芳基二咪唑系化合物較佳爲熔點 180 °C 以下，更佳爲 175 °C 以下，且波長 1.54 Å 之 X 線折射光譜中布雷格角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) 21.16 ° 具有最大折射峰值之物，該較佳之六芳基聯二咪唑系化合物如，2, 2'-雙 (o-氯苯基) -4, 4', 5, 5'-四苯基聯二咪唑、2, 2'-雙 (o, p-二氯苯基) -4, 4', 5, 5'-四苯基聯二咪唑、2, 2'-雙 (o-溴苯基) -4, 4', 5, 5'-四苯基聯二咪唑、2, 2'-雙 (o, p-二氯苯基) -4, 4', 5, 5'-四 (p-甲氧基苯基) 聯二咪唑等，其中特佳爲，2, 2'-雙 (o-氯苯基) -4, 4', 5, 5'-四苯基聯二咪唑、2, 2'-雙 (o, p-二氯苯基) -4, 4', 5, 5'-四 (p-甲氧基苯基) 聯二咪唑。

上述二茂鐵系化合物之具體例如，二環戊二烯基鈦二氯化物、二戊二烯基鈦聯苯、二環戊二烯基鈦雙 (2, 4-二氟苯酯)、二環戊二烯基鈦雙 (2, 6-二氟苯酯)、二環戊二烯

(69)

基鈦雙 (2, 4, 6-三氟苯酯)、二環戊二烯基鈦雙 (2, 3, 5, 6-四氟苯酯)、二環戊二烯基鈦雙 (2, 3, 4, 5, 6-五氟苯酯)、二 (甲基環戊二烯基) 鈦雙 (2, 4-二氟苯酯)、二 (甲基環戊二烯基) 鈦雙 (2, 6-二氟苯酯)、二 (甲基環戊二烯基) 鈦雙 (2, 4, 6-三氟苯酯)、二 (甲基環戊二烯基) 鈦雙 (2, 3, 5, 6-四氟苯酯)、二 (甲基環戊二烯基) 鈦雙 (2, 3, 4, 5, 6-五氟苯酯)、二環戊二烯基鈦雙 [2, 6-二氟-3- (1-吡咯基) 苯酯] 等。其中又以具有二環戊二烯基構造及聯苯構造之鈦化合物為佳，特佳為聯苯環之 o-位受鹵原子取代之物。

本發明上述光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 中 (N1-1) 成分之乙烯性不飽和化合物、(N1-2) 成分之敏化劑及 (N1-3) 成分之光聚合引發劑的各自含量對 (N1-1) 成分之乙烯性不飽和化合物 100 重量份，(N1-2) 成分之敏化劑較佳為 0.05 至 20 重量份，更佳為 0.1 至 10 重量份。又，(N1-3) 成分之光聚合引發劑較佳為 1 至 60 重量份，更佳為 5 至 40 重量份。

本發明之上述光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 為了提升對基板之光敏性光阻劑層用時的形成性及顯像性等目的，除了上述 (N1-1)、(N1-2) 及 (N1-3) 成分以外，較佳為另含高分子結合劑 (N1-4) 成分，該高分子結合劑如，(甲基) 丙烯酸、(甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯腈、(甲基) 丙烯醯胺、馬來酸、苯乙烯、乙酸乙烯、偏氯二烯、馬來醯胺等單獨或共聚物，及聚醯胺、聚酯、聚醚、聚尿

(70)

烷、聚乙炔基丁縮醛、聚乙炔醇、聚乙炔基吡咯烷酮、乙酸纖維素等，其中就鹼顯像性等方面，又以含羧基乙炔系樹脂為佳。

該含羧基乙炔系樹脂之具體例如，（甲基）丙烯酸、巴豆酸、異巴豆酸、馬來酸、馬來酸酐、衣康酸、樟康酸等不飽和羧酸，或苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、羥基苯乙烯、甲基（甲基）丙烯酸酯、乙基（甲基）丙烯酸酯、丙基（甲基）丙烯酸酯、丁基（甲基）丙烯酸酯、戊基（甲基）丙烯酸酯、己基（甲基）丙烯酸酯、十二基（甲基）丙烯酸酯、2-乙基己基（甲基）丙烯酸酯、羥基甲基（甲基）丙烯酸酯、羥基乙基（甲基）丙烯酸酯、環氧丙基（甲基）丙烯酸酯、苄基（甲基）丙烯酸酯、N，N-二甲基胺基乙基（甲基）丙烯酸酯、N-（甲基）丙烯醯基嗎啉、（甲基）丙烯腈、（甲基）丙烯基醯胺、N-羥甲基（甲基）丙烯基醯胺、N，N-二甲基（甲基）丙烯基醯胺、N，N-二甲基胺基乙基（甲基）丙烯基醯胺、乙酸乙炔等與乙炔化合物之共聚物等，又，該含羧基乙炔系樹脂較佳為，酸值 30 至 250KOH · mg/g，且聚苯乙烯換算所得重量平均分子量為 1,000 至 300,000。

其中就作為負型光敏性組成物（N1）之高分子結合劑用較佳為，含有來自苯乙烯系單體、（甲基）丙烯酸酯系單體及（甲基）丙烯酸之各單體的構成重覆單位之共聚物，該共聚物較佳為，來自苯乙烯系單體、（甲基）丙烯酸酯系單體及（甲基）丙烯酸之各單體的構成重覆位各自為

(71)

3 至 30 莫耳 %、10 至 70 莫耳 % 及 10 至 60 莫耳 %，又以各自為 5 至 25 莫耳 %、20 至 60 莫耳 % 及 15 至 55 莫耳 % 為佳。

上述共聚物之苯乙烯單體的具體例如，苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、 $\alpha$ -乙基苯乙烯等  $\alpha$ -取代烷基苯乙烯；o-甲基苯乙烯、m-甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、2,5-二甲基苯乙烯等核取代烷基苯乙烯；o-羥基苯乙烯、m-羥基苯乙烯、p-羥基苯乙烯、二羥基苯乙烯等核取代羥基苯乙烯；p-氯苯乙烯、p-溴苯乙烯、二溴苯乙烯等核取代鹵化苯乙烯等，又，丙烯酸酯系單體之具體例如，甲基（甲基）丙烯酸酯、乙基（甲基）丙烯酸酯、丙基（甲基）丙烯酸酯、n-丁基（甲基）丙烯酸酯、i-丁基（甲基）丙烯酸酯、己基（甲基）丙烯酸酯、2-乙基己基（甲基）丙烯酸酯、辛基（甲基）丙烯酸酯等（甲基）丙烯酸之較佳為碳數 1 至 12，更佳為碳數 1 至 8 之烷基酯，或環氧丙基（甲基）丙烯酸酯、苄基（甲基）丙烯酸酯、胺基乙基（甲基）丙烯酸酯、N,N-二甲基胺基乙基（甲基）丙烯酸酯等取代烷基酯等。

上述共聚物除了來自苯乙烯系單體、（甲基）丙烯酸酯系單體及（甲基）丙烯酸之各單體和構成重覆單位外，可另含來自例如巴豆酸、異巴豆酸、馬來酸、馬來酸酐、衣康酸、檸康酸等不飽和羧酸；（甲基）丙烯腈、（甲基）丙烯基醯胺、N-羥甲基（甲基）丙烯基醯胺、N,N-二甲基（甲基）丙烯基醯胺、N,N-二甲基胺基乙基（甲基）

(72)

丙烯基醯胺等（甲基）丙烯酸衍生物；乙酸乙烯、氯乙烯等乙烯化合物等能共聚之其他單體的構成重覆單位，又，該來自其他單體之構成重覆單位含量較佳為，共聚物全體之 10 莫耳 % 以下。該共聚物又以酸值 30 至 250 mg · KOH/g 且聚苯乙烯換算所得之重量平均分子為 1,000 至 300,000 為佳。

其他之含羧基乙烯系樹脂如，支鏈具有乙烯性不飽和鏈之含羧基乙烯系樹脂，該含羧基乙烯系樹脂之具體例如，含羧基聚合物與對該聚合物所具有之羧基為 5 至 10 莫耳 %，較佳為 30 至 70 莫耳 % 的烯丙基縮水甘油醚、縮水甘油基（甲基）丙烯酸酯、 $\alpha$ -乙基縮水甘油基（甲基）丙烯酸酯、縮水甘油基巴豆酸酯、縮水甘油基異巴豆酸酯、巴豆醯基縮水甘油醚、衣康酸單烷基單縮水甘油酯、富馬酸單烷基單縮水甘油酯、馬來酸單烷基單縮水甘油酯等脂肪族含環氧基不飽和化合物，或 3, 4-環氧環己基甲基（甲基）丙烯酸酯、2, 3-環氧環戊基甲基（甲基）丙烯酸酯、7, 8-環氧[三環[5.2.1.0]癸-2-基]氧基甲基（甲基）丙烯酸酯等脂環式含環氧基不飽和化合物反應而得之反應生成物；烯丙基（甲基）丙烯酸酯、3-烯丙基氧基-2-羥基丙基（甲基）丙烯酸酯、肉桂基（甲基）丙烯酸酯、巴豆醯基（甲基）丙烯酸酯、2-甲基烯丙基（甲基）丙烯酸酯、N, N-二烯丙基（甲基）丙烯基醯胺等具 2 種以上不飽和基之化合物，或乙烯基（甲基）丙烯酸酯、1-丙烯基（甲基）丙烯酸酯、乙烯基巴豆酸酯、乙烯基（甲基）烯丙基醯胺等具 2 種以上不飽和基之

(73)

化合物，與對該具不飽和基之化合物全體 10 至 90 莫耳%，較佳為 30 至 80 莫耳%的（甲基）丙烯酸等不飽和羧酸或不飽和羧酸酯共聚合而得之反應生成物等。

又，其他之含羧基乙烯系樹脂如，多價羧酸或其酐附加於環氧樹脂之  $\alpha$ ， $\beta$ -不飽和單羧酸加成物而得的含不飽和基及羧基之環氧樹脂。

該含不飽和基及羧基之環氧樹脂具體上為，附加環氧樹脂之環氧基開環附加  $\alpha$ ， $\beta$ -不飽和單羧酸之羧基而形成的介有酯鍵（-COO-）之乙烯性不飽和鍵，及此時所生成之羥基與多價羧酸或其酐的羧基反應而形成之介有酯鍵而殘存的羧基。

該環氧樹脂之具體例如，雙酚 A 環氧樹脂、雙酚 F 環氧樹脂、雙酚 S 環氧樹脂、苯酚酚醛清漆環氧樹脂、甲酚酚醛清漆環氧樹脂等，其中又以苯酚酚醛清漆環氧樹脂或甲酚酚醛清漆環氧樹脂為佳。又，該  $\alpha$ ， $\beta$ -不飽和單羧酸之具體例如，（甲基）丙烯酸、巴豆酸、馬來酸、富馬酸、衣康酸、檸康酸等，其中又以（甲基）丙烯酸為佳。該多價羧酸或其酐之具體例如，琥珀酸、馬來酸、衣康酸、富馬酸、四氫化酞酸、甲基四氫化酞酸、端伸甲基四氫化酞酸、甲基端伸甲基四氫化酞酸、六氫化酞酸、甲基六氫化酞酸及其酐等，其中又以馬來酸酐、四氫化酞酸酐或六氫化酞酸酐為佳，特佳為四氫化酞酸酐。

就作為光敏性組成物用時之靈敏度、解像性及對基板之密合性等方面，上述含不飽和基及羧基之環氧樹脂特佳為

(74)

，環氧樹脂為苯酚酚醛清漆環氧樹脂或甲酚酚醛清漆環氧樹脂，且  $\alpha$ ， $\beta$ -不飽和羧酸為（甲基）丙烯酸，多價羧酸或其酐為四氫化酞酸酐之物。又以酸值為 20 至 200 mg · KOH/g、重量平均分子量為 2,000 至 200,000 之物為佳。

本發明上述光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 中上述 (N1-4) 成分之高分子結合劑含量；對 (N1-1) 成分之乙烯性不飽和化合物 100 重量份較佳為 50 至 500 重量份，更佳為 70 至 200 重量份。

又，本發明上述光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 為提升了光聚合引發能力等，又以另含供氫性化合物 (N1-5) 成分為佳，該供氫性化合物如，2-巰基苯并噻唑、2-巰基苯并咪唑、2-巰基苯并噁唑、3-巰基-1, 2, 4-三唑、2-巰基-4(3H)-噻唑啉、 $\beta$ -巰基萘、乙二醇二硫丙酸酯、三羥甲基丙烷三硫丙酸酯、季戊四醇四硫丙酸酯等含巰基化合物類；己烷二噻茂、三羥甲基丙烷三巰基乙酸酯、季戊四醇四巰基丙酸酯等多官能噻茂化合物類；N, N-二烷基胺基安息香酸酯、N-苯基甘胺酸或其酯、其銨及鈉鹽等之鹽、其兩極離子化合物等之衍生物、苯基丙胺酸或其酯、其銨及鈉鹽等之鹽、其雙極離子化合物等衍生物等具芳香環之胺基酸或其衍生物等。本發明又以含巰基化合物類及胺基酸或其衍生物類為佳。

本發明上述光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 中，上述 (N1-5) 成分之供氫性化合物含量對 (N1-1) 成分之乙烯性不飽和化合物 100 重量份較佳為 1 至 50 重量份，更佳

(75)

為 10 至 40 重量份。

又，本發明上述光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 爲了提升作為光敏性組成物用時之保存安定性等，又以另含胺化合物 (N1-6) 成分爲佳，該胺化合物可爲脂肪族、脂環式或芳香族胺，且非限定爲單胺，可爲二胺、三胺等聚胺，又，可爲第 1 胺、第 2 胺或第 3 胺，但以  $pK_b7$  以下之物爲佳。該胺化合物之具體例如，丁基胺、二丁基胺、三丁基胺、戊基胺、二戊基胺、三戊基胺、己基胺、二己基胺、三己基胺、烯丙基胺、二烯丙基胺、三烯丙基胺、三乙醇胺、苄基胺、二苄基胺、三苄基胺等可受羥基或苯基取代之脂肪族胺，本發明又以三苄基胺爲佳。

本發明上述光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 中，上述 (N1-6) 成分之胺化合物含量對 (N1-1) 成分之乙烯性不飽和化合物 100 重量份較佳爲 1 至 20 重量份，更佳爲 5 至 10 重量份。

又，本發明上述光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 爲了提升對基板形成光敏性光阻劑層時的塗布性、光敏性光阻劑層之顯像性等，又以另含非離子性、陰離子性、陽離子性、兩性及氟系等之表面活性劑 (N1-7) 成分爲佳，其具體例中非離子性表面活性劑如，聚環氧乙烷烷基醚類、聚環氧乙烷聚環氧丙烷烷基醚類、聚環氧乙烷烷基苯基醚類、聚環氧乙烷烷基酯類、聚環氧乙烷脂肪酸酯類、甘油脂肪酸酯類、聚環氧乙烷甘油脂肪酸酯類、季戊四醇脂肪酸酯類、聚環氧乙烷季戊四醇脂肪酸酯類、山梨糖醇酐脂肪酸酯類、聚環氧



(76)

乙烷山梨糖醇酐脂肪酸酯類、山梨糖醇脂肪酸酯類、聚環氧乙烷山梨糖醇脂肪酸酯類；陰離子性表面活性劑如，烷基磺酸鹽類、烷基苯磺酸鹽類、烷基萘磺酸鹽類、聚環氧乙烷烷基醚磺酸鹽類、烷基硫酸鹽類、烷基硫酸酯鹽類、高級醇硫酸酯類、脂肪族醇硫酸酯鹽類、聚環氧乙烷烷基醚硫酸鹽類、聚環氧乙烷烷基苯基醚硫酸鹽類、烷基磷酸酯鹽類、聚環氧乙烷烷基醚磷酸鹽類、聚環氧乙烷烷基苯基醚磷酸鹽類等；陽離子性表面活性劑如，第4級銨鹽類、咪唑啉衍生物類、胺鹽類等；兩性表面活性劑如，甜菜鹼型化合物類、咪唑鎧鹽類、咪唑啉類、胺基酸類等。

本發明上述光聚合負型光敏性組成物 (N1) 中，上述 (N1-7) 成分之表面活性劑含量對 (N1-1) 成分之乙烯性不飽和化合物 100 重量份較佳為 0.1 至 10 重量份，更佳為 1 至 5 重量份。

又，本發明上述光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 為提升對基板之密合性等，可另含已知之作為矽烷偶合劑用的矽烷化合物 (N1-8) 成分，該矽烷化合物之具體例如，乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三 (2-甲氧基乙氧基) 矽烷、乙烯基三氯矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油基氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油基氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油基氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、2- (3, 4-環氧環己基) 乙基三甲氧基矽烷、2- (3, 4-環氧環己基) 乙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、

(77)

3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-[N-(2-胺基乙基)胺基]丙基三甲氧基矽烷、3-[N-(2-胺基乙基)胺基]丙基三乙氧基矽烷、3-[N-(2-胺基乙基)胺基]丙基甲基二甲氧基矽烷、3-[N-(2-胺基乙基)胺基]丙基甲基二乙氧基矽烷、3-(N-烯丙基-N-縮水甘油基胺基)丙基三甲氧基矽烷、3-(N-烯丙基-N-縮水甘油基胺基)丙基三乙氧基矽烷、3-(N,N-縮水甘油基胺基)丙基三甲氧基矽烷、3-(N,N-二縮水甘油基胺基)丙基三乙氧基矽烷、3-(N-苯基胺基)丙基三甲氧基矽烷、3-(N-苯基胺基)丙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-氯丙基三乙氧基矽烷等，或 N-縮水甘油基-N,N-雙[3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基]胺、N-縮水甘油基-N,N-雙[3-(三乙氧基甲矽烷基)丙基]胺、N-縮水甘油基-N,N-雙[3-(甲基二甲氧基甲矽烷基)丙基]胺、N-縮水甘油基-N,N-雙[3-(甲基二乙氧基甲矽烷基)丙基]胺等。

本發明上述光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 中，上述矽烷化合物 (N1-8) 成分之含量對 (N1-1) 成分之乙烯性不飽和化合物 100 重量份較佳為 10 重量份以下，更佳為 5 重量份以下。

又，本發明上述光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 可另含各種添加劑，例如，對 (N1-1) 成分之乙烯性不飽和化合物 100 重量份為 2 重量份以下之氫醌、p-甲氧基苯酚、2,6-二-t-丁基-p-甲酚等防熱聚合劑，及同為 20 重量份

(78)

以下之有機或無機染料所形成的著色劑，及同為 40 重量份以下之二辛基酞酸酯、二月桂基酞酸酯、三甲酚磷酸酯等可塑劑，及同為 10 重量份以下之三級胺、硫醇等靈敏度特性改善劑，及同為 30 重量份以下之色素先驅物。

[N2. 化學加強型負型光敏性組成物]

本發明構成光敏性光阻劑層用之光敏性組成物較佳為，由含有下列 (N2-1)、(N2-2) 及 (N2-3) 成分之化學加強型負型光敏性組成物 (N2) 所形成。

(N2-1) 鹼可溶性樹脂

(N2-2) 酸性條件下對鹼可溶性樹脂具作用性之交聯劑

(N2-3) 酸發生劑

本發明構成化學加強型負型光敏性組成物 (N2) 用之 (N2-1) 成分的鹼可溶性樹脂為，顯像時未曝光部為鹼可溶性，而能溶出於鹼顯像液之物，並無特別限制，例如一般之酚醛清漆樹脂及甲階樹脂等苯酚樹脂、聚乙烷基苯酚樹脂、聚丙烯酸、聚乙烯醇、苯乙烯-馬來酸酐樹脂或含丙烯酸、乙烯醇或乙烯苯酚之單體單位的聚合物或其衍生物等。其中又以含有具苯酚性羥基之聚合單位為佳，更佳為酚醛清漆樹脂或聚乙烷基苯酚樹脂。

該酚醛清漆樹脂如，酸觸媒下使苯酚、o-甲酚、m-甲酚、p-甲酚、2,5-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚、o-乙基苯酚、m-乙基苯酚、p-乙基苯酚、丙基苯酚、n-丁基苯酚、t-丁基

(79)

苯酚、1-萘酚、2-萘酚、4,4'-聯苯二酚、雙酚 A、焦兒茶酚、間苯二酚、氫醌、焦棣酚、1,2,4-苯三醇、氟山梨酚等苯酚類中至少 1 種，與甲醛、仲甲醛、乙醛、仲乙醛、丙醛、苯甲醛、糖醛等醛類，或丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮類中至少 1 種聚縮合而得之物，又，該甲階樹脂如，除了以鹼觸媒取代酸觸媒而使酚醛清漆樹脂聚縮合以外所得之聚縮合物。

該酚醛清漆樹脂較佳為 o-甲酚、m-甲酚、p-甲酚、2,5-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚及間苯二酚中所選出至少 1 種之苯酚類與甲醛、乙醛、丙醛等所選出至少 1 種之醛類聚縮合而得的樹脂，特佳為 m-甲酚:p-甲酚:2,5-二甲苯酚:3,5-二甲苯酚:間苯二酚之混合比率中莫耳比為 70 至 100:0 至 30:0 至 20:0 至 20:0 至 20 的苯酚類與醛類之甲醛聚縮合而得的酚醛清漆樹脂。又，利用凝膠滲透色譜所測得聚苯乙烯換算之重量平均分子量 (Mw) 較佳為 1,000 至 15,000，特佳為 1,500 至 10,000。

上述聚乙炔基苯酚樹脂如，存在自由基聚合引發劑或陽離子聚合引發劑下，使 o-羥基苯乙烯、m-羥基苯乙烯、p-羥基苯乙烯、二羥基苯乙烯、三羥基苯乙烯、四羥基苯乙烯、六羥基苯乙烯、2-(o-羥基苯基) 丙烯、2-(m-羥基苯基) 丙烯、2-(p-羥基苯基) 丙烯等羥基苯乙烯類之 1 種或 2 種以上，或另具有苯乙烯、烷基、烷氧基、醯基、醯氧基、烯丙基氧基、芳氧基、鹵原子等羥基以外之取代基的苯乙烯、(甲基) 丙烯酸、(甲基) 丙烯酸酯、馬來酸、馬來酸亞胺

(80)

等其他乙烯系化合物聚合或共聚合、或使該羥基苯乙烯類之羥基受 t-丁氧基羰基、吡喃基、呋喃基等保護基保護之苯乙烯衍生物類聚合或共聚合後脫保護基之物。

該聚乙烯基苯酚樹脂特佳為，不具羥基以外之取代基的羥基苯乙烯類所形成之物，又，利用凝膠滲透色譜所測得聚苯乙烯換算之重量平均分子量 (Mw) 較佳為 1,000 至 100,000，特佳為 1,500 至 50,000。

又，本發明構成化學加強型負型光敏性組成物 (N2) 用之 (N2-2) 成分的酸性條件下對鹼可溶性樹脂具作用性的交聯劑為，光敏性組成物接受活性光線時，鹼可溶性樹脂 (N2-1) 能形成交聯構造之物，該交聯劑可為，對所使用之鹼可溶性樹脂能產生交聯反應之物，並無特別限制，代表例如，官能基為羥甲基或具有至少 2 個其醇縮合改性的烷氧基甲基及乙酸基甲基等之胺基化合物等，例如，三聚氰胺與甲醛聚縮合而得之三聚氰胺樹脂、苯并鳥糞胺與甲醛聚縮合而得之苯并鳥糞胺樹脂、甘脲與甲醛聚縮合而得之甘脲樹脂、尿素與甲醛聚縮合而得之尿素樹脂，及三聚氰胺、苯并鳥糞胺、甘脲或尿素等 2 種以上與甲醛共聚縮合而得之樹脂，及前述樹脂之羥甲基經醇縮合改性的改性樹脂等。

具體之三聚氰胺樹脂及其改性樹脂如，三井 psytec 公司製「三美魯」(登記商標) 300、301、303、350、736、738、370、771、325、327、703、701、266、267、285、232、235、238、1141、272、254、202、1156、1158 及三和化學公司製「尼卡拉」(登記商標) E-2151、MW-100LM

(81)

、MX-750LM；苯并鳥糞胺樹脂及其改性樹脂如，「三美魯」（登記商標）1123、1125、1128；甘脲樹脂及其改性樹脂如，「三美魯」（登記商標）1170、1171、1174、1172 及「尼卡拉」（登記商標）MX-270；尿素樹脂及其改性樹脂如，三井 psytec 公司製「UFR」（登記商標）65、300 及「尼卡拉」（登記商標）MX-290 等。

又，交聯劑可為含環氧基化合物，該含氧基化合物如，構成所謂環氧樹脂之重覆單位用的聚羥基化合物與環氧氯丙烷反應而得之聚縮水甘油醚化合物、聚羧酸化合物與環氧氯丙烷反應而得之聚縮水甘油酯化合物、聚胺化合物與環氧氯丙烷反應而得之聚縮水甘油胺化合物等由低分子量物變為高分子量物之化合物。

該聚縮水甘油醚化合物之具體例如，聚乙二醇之二縮水甘油醚型環氧、雙（4-羥基苯基）之二縮水甘油醚型環氧、雙-（3，5-二甲基-4-羥基苯基）之二縮水甘油醚型環氧、雙酚 F 之二縮水甘油醚型環氧、雙酚 A 之二縮水甘油醚型環氧、四甲基雙酚 A 之二縮水甘油醚型環氧、附加環氧乙烷之雙酚 A 的二縮水甘油醚型環氧、苯酚酚醛清漆型環氧等，又，該聚縮水甘油醚化合物可導入殘存之羥基與酸酐或 2 價酸化合物反應而得之羧基。該聚縮水甘油酯化合物之具體例如，六氫化酞酸之二縮水甘油酯型環氧、酞酸之二縮水甘油酯型環氧等，該聚縮水甘油胺化合物之具體例如，雙（4-胺基苯基）甲烷之二縮水甘油胺型環氧、三聚異氰酸之三縮水甘油胺型環氧等。

(82)

含環氧基化合物之具體例如，東都化成公司製「YDPN-638、701、703、704」、「YH-434」及日本環氧樹脂公司製「埃皮科特 825、826、827、828、1001、1002、1003、1055、1004、1007、1009、1010」等。

本發明之交聯劑又以三聚氰胺樹脂或尿素樹脂為佳。

又，本發明構成化學加強型負型光敏性組成物 (N2) 用之 (N2-3) 成分的酸發生劑為，光敏性組成物接受活性光線照射時會產生酸發生劑為，光敏性組成物接受活性光線照射時會產生酸之活性化合物，該光酸發生劑如，鹵素取代鏈烷、鹵甲基化 s-三嗪衍生物等含鹵素化合物類或鎘鹽類、碘化合物類等。本發明又以鹵甲基化 s-三嗪衍生物或碘化合物類為佳。

該含鹵素化合物類中，鹵素取代鏈烷之具體例如，二氯甲烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二溴乙烷等。

又，該含鹵素化合物類中，鹵甲基化 s-三嗪衍生物之具體例如，2,4,6-三(單氯甲基)-s-三嗪、2,4,6-三(二氯甲基)-s-三嗪、2,4,6-三(三氯甲基)-s-三嗪、2-甲基-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-n-丙基-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -三氯乙基)-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-苯基-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-(p-甲氧基苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-(3,4-環氧苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-(p-氯苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-[1-(p-甲氧基苯基)-2,4-丁二烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-苯乙烯基-4,6-雙(三氯

(83)

甲基)-s-三嗪、2-(p-甲氧基苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-(p-甲氧基-m-羥基苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-(p-i-丙基氧基苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-(p-甲苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-(p-甲氧基萘基)-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-(p-乙氧基萘基)-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-(p-乙氧基羰基萘基)-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-苯基硫-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-苄基硫-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2,4,6-三(二溴甲基)-s-三嗪、2,4,6-三(三溴甲基)-s-三嗪、2-甲基-4,6-雙(三溴甲基)-s-三嗪、2-甲氧基-4,6-雙(三溴甲基)-s-三嗪等，其中又以雙(三鹵甲基)-s-三嗪爲佳，特佳爲2-甲基-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-苯基-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-(p-甲氧基苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-(3,4-環氧苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-[1-(p-甲氧基苯基)-2,4-丁二烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-(p-甲氧基苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-(p-甲氧基-m-羥基苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪、2-(p-i-丙基氧基苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-s-三嗪等。

又，該鎘鹽如，四甲基銨溴化物、四乙基銨溴化物等銨鹽；二苯基碘鎘六氟砷酸鹽、二苯基碘鎘四氟硼酸鹽、二苯基碘鎘 p-甲苯磺酸鹽、二苯基碘鎘苄磺酸鹽、二環己基碘鎘六氟砷酸鹽、二環己基碘鎘四氟硼酸鹽、二環己基碘鎘 p-甲苯磺酸鹽、二環己基碘鎘苄磺酸鹽等碘鎘鹽；三苯基



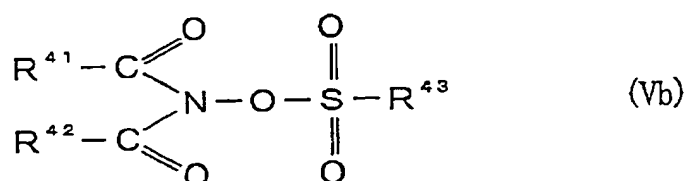
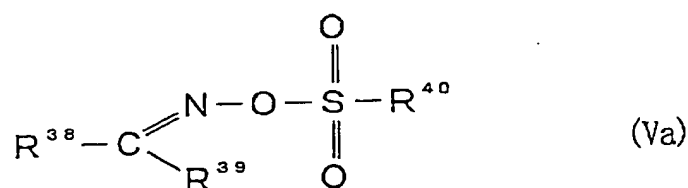
(84)

銦六氟砷酸鹽、三苯基銦四氟硼酸鹽、三苯基銦 p-甲苯磺酸鹽、三苯基銦茨磺酸鹽、三環己基銦六氟砷酸鹽、三環己基銦四氟硼酸鹽、三環己基銦 p-甲苯磺酸鹽、三環己基銦茨磺酸鹽等銦鹽等。

該硼化合物類之具體例如，雙（苯基磺醯）甲烷、雙（p-羥基苯基磺醯）甲烷、雙（p-甲氧基苯基磺醯）甲烷、雙（ $\alpha$ -萘基磺醯）甲烷、雙（ $\beta$ -萘基磺醯）甲烷、雙（環己基磺醯）甲烷、雙（t-丁基磺醯）甲烷、苯基磺醯（環己基磺醯）甲烷等雙（磺醯）甲烷化合物；苯基羰基（苯基磺醯）甲烷、萘基羰基（苯基磺醯）甲烷、苯基羰基（萘基磺醯）甲烷、環己基羰基（苯基磺醯）甲烷、t-丁基羰基（苯基磺醯）甲烷、苯基羰基（環己基磺醯）甲烷、苯基羰基（t-丁基羰基）甲烷等羰基（磺醯）甲烷化合物；雙（苯基磺醯）二偶氮甲烷、雙（p-羥基苯基磺醯）二偶氮甲烷、雙（p-甲氧基苯基磺醯）二偶氮甲烷、雙（ $\alpha$ -萘基磺醯）二偶氮甲烷、雙（ $\beta$ -萘基磺醯）二偶氮甲烷、雙（環己基磺醯）二偶氮甲烷、雙（t-丁基磺醯）二偶氮甲烷、苯基磺醯（環己基磺醯）二偶氮甲烷、雙（磺醯）二偶氮甲烷化合物、苯基羰基（苯基磺醯）二偶氮甲烷、萘基羰基（苯基磺醯）二偶氮甲烷、苯基羰基（萘基磺醯）二偶氮甲烷、環己基羰基（苯基磺醯）二偶氮甲烷、t-丁基羰基（苯基磺醯）二偶氮甲烷、苯基羰基（環己基磺醯）二偶氮甲烷、苯基羰基（t-丁基羰基）二偶氮甲烷等羰基（磺醯）二偶氮甲烷化合物；下列一般式（Va）

(85)

及 (Vb) 所示之物等。



[式 (Va) 、 (Vb) 中， $\text{R}^{38}$  、  $\text{R}^{39}$  、  $\text{R}^{41}$  及  $\text{R}^{42}$  各自獨立為氫原子或隨意之取代基， $\text{R}^{40}$  及  $\text{R}^{43}$  各自獨立為隨意之取代基，又，式 (Vb) 之  $\text{R}^{41}$  與  $\text{R}^{42}$  可形成含氮雜環。]

該  $\text{R}^{38}$  、  $\text{R}^{41}$  及  $\text{R}^{42}$  之基較佳如，氫原子；甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、n-庚基等碳數 1 至 18 之直鏈或支鏈狀烷基；環丙基、環戊基、環己基、金剛基等碳數 3 至 18 之環烷基；乙烯基、丙烯基、己烯基等碳數 2 至 18 之直鏈或支鏈狀鏈烯基；環戊烯基、環己烯基等碳數 3 至 18 之環鏈烯基；2-噻嗪基、吡啶基、呋喃基、噻唑基、苯并噻唑基、嗎啉基、吡咯烷基、四氫化噻吩二氧化物基等飽和或不飽和雜環基；苯基、甲苯基、二甲苯基、茱基等碳數 6 至 18 之芳基；苄基、苯乙基等碳數 7 至 20 之芳烷基；乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、戊醯基、異戊醯基等碳數 2 至 18 之直鏈

(86)

或支鏈狀醯基；甲氧基、乙氧基、*n*-丙氧基、異丙氧基、*n*-丁氧基、*sec*-丁氧基、*tert*-丁氧基等碳數 1 至 18 之直鏈或支鏈狀烷氧基；丙烯基氧基、丁烯基氧基、戊烯基氧基等碳數 3 至 18 之直鏈或支鏈狀鏈烯基氧基；甲基硫基、乙基硫基、*n*-丙基硫基、*n*-丁基硫基、*sec*-丁基硫基、*ter*-丁基硫基等碳數 1 至 18 之直鏈或支鏈狀烷基硫基；溴原子、氯原子、溴原子等鹵原子；硝基；氰基；羥基；甲醯基；磺酸基；羧基；-OCOR 所示醯氧基；-NRR'所示胺基；-NHCOR 所示醯基胺基；-NHCOOR 所示胺基甲酸酯基；-NHSOOR 所示磺醯胺基；-COOR 所示羧酸酯基；-CONRR'所示胺基甲醯基；-SOONRR'所示胺磺醯基；-SO<sub>2</sub>OR 所示磺酸酯基等（又，該 R，R'為烷基）。

該 R<sup>41</sup> 與 R<sup>42</sup> 可形成含氮雜環，又，該含氮雜環可與飽和或不飽和烴環或雜環等縮合。

該 R<sup>39</sup> 之基較佳如，氫原子；直鏈或支鏈狀烷基；環烷基；直鏈或支鏈狀鏈烷基；環鏈烯基；芳基；芳烷基；醯基；醯基氧基；烷基氧基羰基；芳基氧基羰基；硝基；氰基；羧基等，又，可另具有取代基。其中又以醯基、烷基氧基羰基、硝基、氰基為佳，特佳為烷基氧基羰基、氰基。

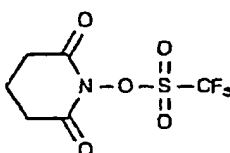
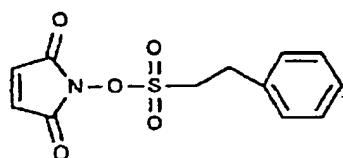
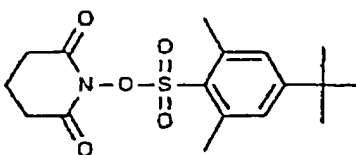
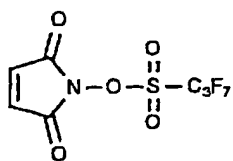
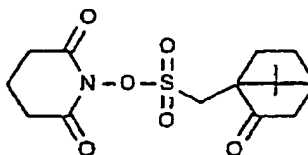
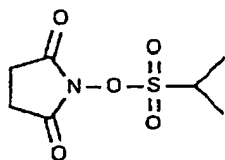
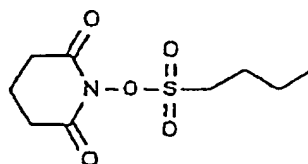
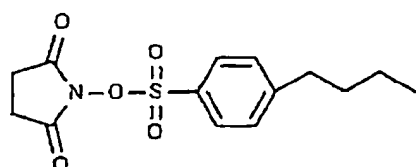
該 R<sup>40</sup> 與 R<sup>43</sup> 之基較佳如，直鏈或支鏈狀烷基；環烷基；直鏈或支鏈狀鏈烯基；環鏈烯基；雜環基；芳基；芳烷基；苄基等，又，該基內之氫原子可受氟原子取代，或另具有其他取代基。

(87)

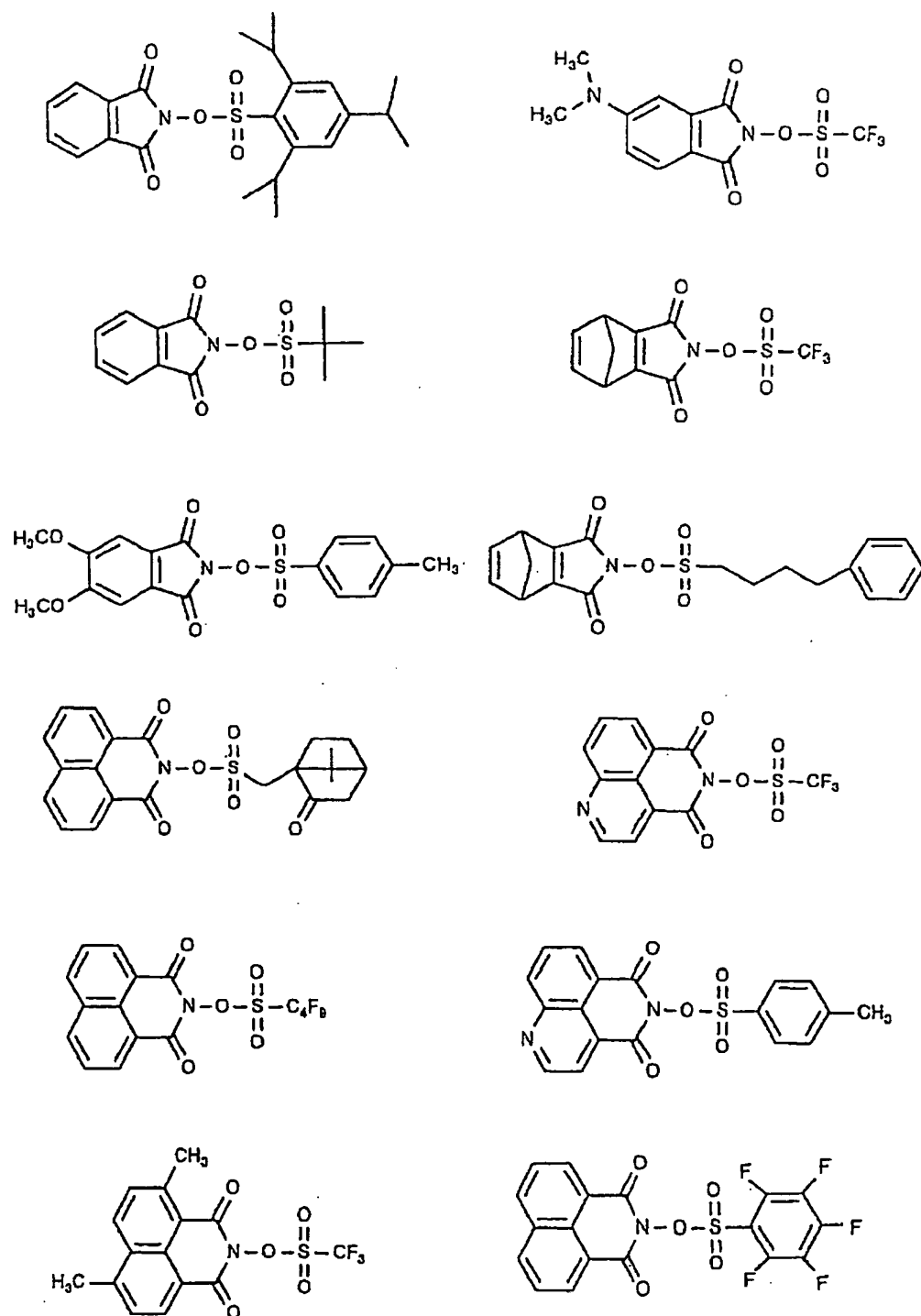
$R^{3i}$  至  $R^{4i}$  之上述基及  $R^{41}$  與  $R^{43}$  所形成之含氮雜環的取代基如，甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、異丙氧基、n-丁氧基、sec-丁氧基、tert-丁氧基等碳數 1 至 10 之烷氧基；甲氧基甲氧基、乙氧基甲氧基、丙氧基甲氧基、乙氧基乙氧基、丙氧基乙氧基、甲氧基丁氧基等碳數 2 至 12 之烷氧基烷氧基；甲氧基甲氧基甲氧基、甲氧基甲氧基乙氧基、甲氧基乙氧基甲氧基、乙氧基乙氧基甲氧基等碳數 3 至 15 之烷氧基烷氧基烷氧基；烯丙基氧基；苯基、甲苯基、二甲苯基等碳數 6 至 12 之芳基（又，可受取代基取代）；苯氧基、甲氧基氧基、二甲苯基氧基、萘基氧基等碳數 6 至 12 之芳基氧基；乙醯基、丙醯基等醯基；氰基；硝基；羥基；四氫化呋喃基；胺基；N，N-二甲基胺基、N，N-二乙基胺基等碳數 1 至 10 之烷基胺基；甲基磺醯胺基、乙基磺醯胺基、n-丙基磺醯胺基等碳數 1 至 6 之烷基磺醯胺基；氟原子、氯原子、溴原子等鹵原子；甲氧基羰基、乙氧基羰基、n-丁氧基羰基等碳數 2 至 7 之烷氧基羰基；甲基羰基氧基、乙基羰基氧基、n-丙基羰基氧基、異丙基羰基氧基、n-丁基羰基氧基等碳數 2 至 7 之烷基羰基氧基；甲氧基羰基氧基、乙氧基羰基氧基、n-丙氧基羰基氧基、異丙氧基羰基氧基、n-丁氧基羰基氧基等碳數 2 至 7 之烷氧基羰基氧基等，又，該基內之氫原子可受氟原子取代。

上述一般式 (Va) 及 (Vb) 所示磺化合物類中，特別是  $R^{41}$  與  $R^{43}$  形成含氮雜環之化合物的具體例如下所示。

(88)



(89)



本發明上述化學加強型負型光敏性組成物 (N2) 中

(90)

(N2-1) 成分之鹼可溶性樹脂、(N2-2) 成分之交聯劑與 (N2-3) 成分之光酸發生劑的各含量中，對 (N2-1) 成分之鹼可溶性樹脂 100 重量份的 (N2-2) 成分之交聯劑較佳為 1 至 80 重量份，更佳為 5 至 60 重量份，又，(N2-3) 成分之光酸發生劑較佳為 0.001 至 30 重量份，更佳為 0.005 至 10 重量份。

又，本發明上述化學加強型負型光敏性組成物 (N2) 除了 (N2-1)、(N2-2) 及 (N2-3) 成分外，為了提升光敏性光阻劑層用時之靈敏度等，又以含敏化劑 (N2-4) 成分為佳。該敏化劑 (N2-4) 成分較佳為，具有能有效吸收波長 320 至 450nm 之藍紫色領域的光線，且能將其光激能量傳達給 (N2-3) 成分之光酸發生劑而使光酸發生劑分解後產生能誘起利用 (N2-2) 成分之交聯劑使 (N2-1) 成分之鹼可溶性樹脂交聯的敏化機能之光吸收色素，該光吸收色素如，上述光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 之 (N1-2) 成分的敏化劑用光吸收色素例。又，該光吸收色素能使上述化學加強型光敏性組成物 (N2) 所構成的光敏性光阻劑層於即使膜厚下仍能抑制靈敏度下降，且可得解像性優良之光阻圖像。

本發明上述化學加強型負型光敏性組成物 (N2) 中 (N2-4) 成分之敏化劑含量，對 (2-1) 鹼可溶性樹脂 100 重量份較佳為 0.1 至 30 重量份，特佳為 0.5 至 20 重量份。

又，必要時，本發明上述化學加強型負型光敏性組成物 (N2) 可含有例如，塗布性改良劑、密合性改良劑、靈敏度

(91)

改良劑、敏脂化劑、著色劑、顯像型改良劑與光敏性組成物一般所使用之各種添加劑。

[P1. 化學加強型正型光敏性組成物]

本發明構成光敏性光阻劑層用之光敏性組成物較佳為，由含下列 (P1-1) 及 (P1-2) 成分之化學加強型正型光敏性組成物 (P1) 所形成。

(P1-1) 含酸分解性基樹脂

(P1-2) 酸發生劑

本發明構成化學加強型正型光敏性組成物 (P1) 用之 (P1-1) 成分的含酸分解性基樹脂為，光敏性組成物接受活性光線照射時，利用後述 (P1-2) 成分之光酸發生劑所產生的酸分解，而使樹脂本身具有賦予鹼可溶性之酸分解性基的樹脂，該酸分解性基之具體例如，甲氧基、乙氧基、i-丙氧基、t-丁氧基等碳數 1 至 15 之烷氧基；甲氧基甲氧基、二甲氧基甲氧基、乙氧基甲氧基、1-甲氧基乙氧基、1-乙氧基乙氧基、1-丙氧基乙氧基、1-t-丁氧基乙氧基、1-環己基氧基乙氧基、1-乙氧基丙氧基等碳數 2 至 15 之烷氧基烷氧基等醚型；甲氧基羰基氧基、乙氧基羰基氧基、n-丙氧基羰基氧基、i-丙氧基羰基氧基、n-丁氧基羰基氧基、t-丁氧基羰基氧基等 2 至 15 之烷氧基羰基氧基；乙氧基羰基氧基甲氧基、n-丙氧基羰基氧基甲氧基、i-丙氧基羰基氧基甲氧基、n-丁氧基羰基氧基甲氧基、t-丁氧基羰基氧基甲氧基等碳數 2 至 15 之烷氧基羰基氧基烷氧基等之碳酸酯型；三甲基矽



(92)

烷氧基、三甲氧基矽烷氧基等矽烷氧基等之矽烷醚型等至少末端具有烷氧基或矽烷氧基等之基，其中又以醚型之物為佳。

又，該含酸分解性基樹脂之具體例較佳如，上述化學加強型負型光敏性組成物 (N2) 中 (N2-1) 成分之鹼可溶性樹脂，例如，酚醛清漆樹脂、甲酚樹脂等苯酚樹脂及聚乙烯基苯酚樹脂等含苯酚性羥基樹脂之至少部分苯酚性羥基醚化或酯化而導入上述酸分解性基之樹脂，本發明又以酚醛清漆樹脂或聚乙烯基苯酚樹脂導入上述酸分解性基之樹脂為佳，特佳為聚乙烯基苯酚樹脂導入上述酸分解性基之樹脂。又，該含酸分解性基樹脂亦包含導入酸分解性基之樹脂及未導入之樹脂的混合物。

另外，含酸分解性基樹脂較佳如，含羧基乙烯系樹脂之至少部分羧基酯化而導入上述酸分解性基之樹脂。該含羧基乙烯系樹脂如，上述光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 中 (N1-4) 成分之高分子結合劑所列舉的含羧基乙烯系樹脂。

本發明構成化學加強型正型光敏性組成物 (P1) 用之 (P1-2) 成分的光酸發生劑為，光敏性組成物接受光照射時會產生酸之化合物，該光酸發生劑如，上述光學加強型負型光敏性組成物 (N2) 中 (N2-3) 成分之光酸發生劑所列舉的化合物，本發明又以鹵甲基化 s-三嗪衍生物或碘化合物類為佳。

本發明之上述化學加強型正型光敏性組成物 (P1) 中 (P1-1) 成分之含酸分解性基樹脂及 (P1-2) 成分之光酸發

(93)

生劑的含量中，對 (P1-1) 成分之含酸分解性基樹脂 100 重量份的 (P1-2) 成分之光酸發生劑較佳為 0.1 至 50 重量份，更佳為 0.5 至 20 重量份。

本發明上述化學加強型正型光敏性組成物 (P1) 除了 (P1-1) 及 (P1-2) 成分外，為了提升作為光敏性光阻劑層用時之靈敏度等，較佳為含有敏化劑 (P1-3) 成分。該敏化劑 (P1-3) 成分較佳為，具有能有效吸收波長 320 至 450nm 的藍紫色領域之光線，且能將其光激能量傳給 (P1-2) 成分之光酸發生劑以分解光酸發生劑，而引誘 (P1-1) 成分之含酸分解性基樹脂分解而產生酸之敏化機能的光吸收色素，該光吸收色素如，上述光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 中 (N1-2) 成分之敏化劑所列舉的光吸收色素。又，即使上述化學加強型正型光敏性組成物 (P1) 所構成之光敏性光阻劑層為厚膜，該光吸收色素仍能抑制靈敏度下降，且得到解像性優良之光阻圖像。

本發明上述化學加強型正型光敏性組成物 (P1) 中 (P1-3) 成分之敏化劑含量，對 (P1-1) 成分之含酸分解性基樹脂 100 重量份較佳為 1 至 30 重量份，更佳為 5 至 20 重量份。

又，本發明上述化學加強型正型光敏性組成物 (P1) 為了提升對基板形成光敏性光阻劑層時的塗布性及光敏性光阻劑層之顯像性等，可含有非離子性、陰離子性、陽離子性、兩性及氟系等表面活性劑 (P1-4) 成分，該表面活性劑如，上述光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 中 (N1-7) 成分

(94)

之表面活性劑所列舉之物，又，其含量對 (P1-1) 成分之含酸分解性基樹脂 100 重量份較佳為 0.1 至 10 重量，更佳為 1 至 5 重量份。

必要時，本發明上述化學加強型正型光敏性組成物 (P1) 可含有例如塗布性改良劑、密合性改良劑、靈敏度改良劑、敏脂化劑、著色劑、顯像性改良劑等光敏性組成物一般所使用的各種添加劑。

以上所說明的構成本發明圖像形成材料之光阻劑層用的光敏性組成物中，所使用之敏化劑為，上述一般式 (Ib) 或 (Id) 所示化合物中四氫化喹啉環之 2-位具有取代基用之烷基的化合物、上述一般式 (II) 所示化合物、上述一般式 (III) 所示化合物及上述一般式 (IV) 所示化合物群中所選出之化合物，因此，既使光阻劑層之膜厚為 10  $\mu\text{m}$  以上仍不會降低靈敏度，且能得到具有良好解像性及圖像形狀之光阻劑層的圖像形成材料。

本發明上述負型或正型光敏性組成物一般適用之形態為先將各成分溶解或分散於適合之溶劑，再將所得塗布液塗布於假性支持膜上，乾燥後必要時以被覆膜覆蓋所形成之光敏性組成物層表面，得所謂乾膜光阻材料，其後若以被覆膜覆蓋該乾膜光阻劑層之光敏性組成物層側時先剝離該被覆膜，再層合於被加工基板上，或者各成分先溶解或分散於適合之溶劑，再將所得塗布液直接塗布於被加工基板上，乾燥後得被加工基板上形成光敏性光阻劑層之圖像形成材料，其後利用波長 320 至 450nm 之藍紫色雷射光掃描該圖像形成材料

(95)

之光敏性光阻劑層，曝光後進行顯像處理以顯現圖像之圖像形成方法。

作為乾膜光阻材料用時所使用之假性支持膜如，聚對苯二甲酸乙二醇酯膜、聚亞胺膜、聚醯胺亞胺膜、聚丙烯膜、聚苯乙烯膜等已知之膜。此時，該膜若具有耐溶劑性及耐熱性等，可直接將光敏性組成物塗布於該假性支持膜上，乾燥後得乾膜光阻材料，又，該膜之耐溶劑性及耐熱性等較差時，可先於例如聚四氟乙烯膜、離型膜等具有離模性之膜上形成光敏性組成物層，再將耐溶劑性及耐熱性等較差之假性支持膜層合於該層上，其後剝離具離模性之膜，得乾膜光阻材料。又，所使用之被覆膜如，聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚四氟乙烯膜等已知之膜。

上述塗布液所使用之溶劑可為，對使用成分具充分溶解度且能賦予良好的塗膜性之物，並無特別限制，其例如，甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯等溶纖劑系溶劑；丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單丁基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單丁基醚之酸酯、二丙二醇二甲基醚等丙二醇系溶劑；乙酸丁酯、乙酸戊酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、二甲基草酸酯、丙酮酸乙酯、乙基-2-羥基丁酸酯、乙基乙醯乙酸酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯等酯系溶劑；庚醇、己醇、二丙酮醇、糠醇等醇系溶劑；環己酮、甲基戊基酮等酮系溶劑；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等高極性溶劑或其混合溶劑，又，可添

(97)

物表面上，加熱層壓前述金屬或氧化銦、氧化錫、氧化銦膠粘氧化錫等金屬氧化物等之金屬箔，或利用濺射、蒸鍍、電鍍等方法處理金屬，而得的形成厚 1 至 100  $\mu\text{m}$  之導電層的金屬層合板。

另外，本發明利用上述光聚合性負型光敏性組成物形成光敏性組成物層的圖像形成材料中，形成於被加工基板上的光敏性光阻劑層上，可形成光聚合性組成物防氧之聚合禁止作用的氧遮斷層，或爲了調整上述光譜靈敏度極大峰值之波長領域的光透過性調整層等保護層。

構成該氧遮斷層之物如，可溶於水及水與醇、四氫呋喃等水混合性有機溶劑之混合溶劑的水溶性高分子，或聚對苯二甲酸乙二醇酯等水不溶性高分子，具體例如，聚乙烯醇及其部分乙縮醛化物，其利用 4 級銨鹽等之陽離子改性物，其利用磺酸鈉等之陰離子改性物等衍生物，或聚乙烯吡咯烷酮、聚環氧乙烷、甲基纖維素、羧基甲基纖維素、羥基乙基纖維素、羥基丙基纖維素等。

其中就氧遮斷性等方面，較佳爲聚乙烯醇及其衍生物，又，就與光敏性光阻劑層之密合性等方面，較佳爲聚乙烯吡咯烷酮、乙烯吡咯烷酮-乙酸乙烯共聚物等之乙烯吡咯烷酮系聚合物。本發明所使用之氧遮斷層又以對聚乙烯醇或其衍生物 100 重量份混合 1 至 20 重量份，較佳爲 3 至 15 重量份之聚乙烯吡咯烷酮而得的混合物爲佳。

又，就賦予保存性等方面，氧遮斷層較佳爲含有琥珀酸等有機酸或伸乙基二胺四乙酸等有機酸鹽等，另外可含聚環

(98)

氧乙烷烷基苯基醚等非離子性、十二基苯磺酸鈉等陰離子性或烷基三甲基銨氯化物等陽離子性等表面活性劑，及消泡劑、色素、可塑劑、Ph 調整劑等，又，前者合計含量較佳為 10 重量 % 以下，更佳為 5 重量 % 以下。

該氧遮斷層係以，與水、水及水混合性有機溶劑之混合溶劑為溶液方式，利用上述光敏性光阻劑層之塗布法形成，其塗布量較佳為乾燥膜厚 1 至 10  $\text{g/m}^2$ ，更佳為 1.5 至 7  $\text{g/m}^2$ 。

構成光透過性調整層之物中，高分子結合劑如，香豆素系色素等可視領域之光吸收色素，又，此時之高分子結合劑可作為上述氧遮斷層所列舉之聚乙烯醇或其衍生物及聚乙烯吡咯烷酮系聚合物用，而成為同時具氧遮斷能及光透過性調整能之保護層。

所得之本發明具藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料可利用雷射掃描該光敏性光阻劑層，曝光後進行顯像處理，而形成光阻圖像。

該雷射曝光光源如，HeNe 雷射、氬離子雷射、YAG 雷射、HeCd 雷射、半導體雷射、紅寶石雷射等，特佳為能產生波長域 320 至 450nm 之藍紫色領域的雷射光光源，並無特別限制，具體例如，發振 410nm 之氮化銦鎵半導體雷射等。

上述掃描曝光方法並無特別限制，可為平面掃描曝光方式，外面轉筒掃描曝光方式、內面轉筒掃描曝光方式等，又，掃描曝光時，版面的雷射輸出光強度較佳為 100mW 至

(99)

100mW，更佳為 1  $\mu$ W 至 70 mW，發振波長較佳為 320 至 450nm，更佳為 390 至 430nm，特佳為 400 至 420nm，電子束光點徑較佳為 0.5 至 30  $\mu$ m，更佳為 1 至 20  $\mu$ m，掃描速度較佳為 50 至 500m/秒，更佳為 100 至 400m/秒，掃描密度較佳為 2,000dpi 以上，更佳為 4,000dpi 以上。

上述雷射掃描曝光後之顯像處理較佳為，使用含鹼成分及表面活性劑之水性顯像液。該鹼成分如，矽酸鈉、矽酸鉀、矽酸鋰、矽酸銨、偏矽酸鈉、偏矽酸鉀、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸鉀、第二磷酸鈉、第三磷酸鈉、第一磷酸銨、第三磷酸銨、硼酸鈉、硼酸鉀、硼酸銨等無機鹼鹽；單甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、單乙基胺、二乙基胺、三乙基胺、單異丙基胺、二異丙基胺、單丁基胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、單異丙醇胺、二異丙醇胺等有機胺化合物等，又，使用濃度為 0.1 至 5 重量%。

上述表面活性劑如，上述光聚合性負型光敏性組成物所列舉之表面活性劑，其中又以非離子性、陰離子性、兩性表面活性劑為佳，特佳為兩性表面活性劑之甜菜鹼型化合物。該表面活性劑之使用濃度較佳為 0.0001 至 20 重量%，更佳為 0.0005 至 10 重量%，特佳為 0.001 至 5 重量%。

必要時，顯像液可含有例如，異丙醇、苧醇、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、苯基溶纖劑、丙二醇、二丙酮醇等有機溶劑。又，顯像液之 pH 較佳為 9 至 14，更佳為 11 至 14。

(100)

顯像一般係利用，將曝光後之圖像形成材料浸漬於上述顯像液，或將霧狀顯像液噴在曝光後之圖像形成材料上等已知之顯像法，以較佳為 10 至 50 ℃，更佳為 15 至 45 ℃ 之溫度進行 5 秒至 10 分鐘。此時可預先以水等去除保護層，或顯像時去除。

## 【實施方式】

### [實施例]

下面將以實施例更具體說明本發明，但不超越本發明要旨下，非限於該例。又，以下實施例及比較例之圖像形成材的評估方法如下所示。

### <吸光度>

利用分光光度計（鳥津製作所公司製「UV-3100PC」）測定波長 405nm 下形成於玻璃基板上之乾燥膜厚為 10 μm 的光敏性光阻劑層之吸光度，再以膜厚除於該測定值，得每 1 μm 之吸光度。

### <光譜靈敏度之極大峰值>

利用折射分光照射裝置（那魯米公司製「RM-23」），將光源為氙燈（鳥西歐公司製「UI-501C」）之分光後波長 320 至 650nm 的光線，以橫軸方向設定為曝光波長直線化且縱軸方向變為曝光強度對數化之方式，照射所切出尺寸為 50 × 60 nm 之圖像形成材料樣品 10 秒，曝光後以各實施例



(101)

所記載之顯像條件進行顯像處理，得因應各曝光波長之靈敏度的圖像，再由該圖像高度算出能形成圖像之曝光能量，其後以橫軸為波長、縱軸為該曝光能量之倒數的方式標繪出所得光譜靈敏度曲線，所讀取之極大值。

$$< [S_{410}/S_{450}]、[S_{450-650}/S_{450}] >$$

同上述<光譜靈敏度之極大值>所記載的方法，以波長變化為 320 至 650nm 之方式曝光後，進行顯像處理時分別求取波長 410nm 下能形成圖像之最小曝光量  $[S_{410} (\text{mJ}/\text{cm}^2)]$ 、波長 450nm 下能形成圖像之最小曝光量  $[S_{450} (\text{mJ}/\text{cm}^2)]$  及波長超過 450nm 且 650nm 以下之各波長下能形成圖像的最小曝光量  $[S_{450-650} (\text{mJ}/\text{cm}^2)]$ ，再算出該比值  $[S_{410}/S_{450}]$  及  $[S_{450-650}/S_{450}]$ ，接著以下列基準評估。

<  $S_{410}/S_{450}$  之評估基準 >

- A:  $S_{410}/S_{450}$  為 0.03 以下。
- B:  $S_{410}/S_{450}$  超過 0.03 且 0.05 以下。
- C:  $S_{410}/S_{450}$  超過 0.05 且 0.1 以下。
- D:  $S_{410}/S_{450}$  超過 0.1。

<  $S_{450-650}/S_{450}$  之評估基準 >

- A:  $S_{450-650}/S_{450}$  超過 10。
- B:  $S_{450-650}/S_{450}$  超過 5 且 10 以下。

(102)

C:  $S_{450-650}/S_{450}$  超過 1 且 5 以下。

D:  $S_{450-650}/S_{450}$  為 1 以下。

<D/L>

改變光阻膜厚 (D) 利用上述<曝光靈敏度>之測定法進行雷射掃描曝光後，求取各光阻膜厚解像後之最小線幅 (L)，再算出該比值 D/L。又，以所得 D/L 之最大值時的靈敏度為 S3。

<曝光靈敏度>

利用雷射輸出力 5mW 之雷射光源（日亞化學工業公司製「NLHV500C」），以像面照度 2 mW、電子束光點徑 2.5  $\mu\text{m}$  且改變電子束掃描間隔及掃描速度的方式，對圖像形成材料之光敏性光阻劑層進行掃描曝光後，以各實施例所記載之顯像條件進行顯像處理顯現圖像後求取此時所得圖像中再現 10  $\mu\text{m}$  之線幅所需的最小曝光量作為靈敏度。

又，測定膜厚 10  $\mu\text{m}$  及膜厚 20  $\mu\text{m}$  時之上述靈敏度 (S1) 及 (S2)，再算出該比值 (S2/S1)。

<黃色燈下光安全性>

將圖像形成材料分別放置於黃色照明燈（遮斷波長約 470nm 以下之光線的條件）下 1 分鐘、2 分鐘、5 分鐘、10 分鐘、20 分鐘、30 分鐘後，同上述進行掃描曝光及顯像處理，再求取比較上述圖像產生變化之放置時間，接著以下列

(103)

基準評估。

A:20 分鐘以上

B:10 分鐘以上且低於 20 分鐘

C:1 分鐘以上且低於 10 分鐘

D:低於 1 分鐘

#### <光阻圖像>

觀察所得圖像中表所記載之膜厚再現所得之線幅及圖型形狀，再以算出「膜厚 ( $\mu\text{m}$ ) /再現所得之線幅 ( $\mu\text{m}$ )」值作為解像性基準。

#### <光敏性組成物塗布液之保存安定性>

將光敏性組成物塗布液保存於 20 °C 之暗室 7 天後，利用掃描型電子顯微鏡觀察所形成之光阻圖像中有無結晶狀析出物，再以下列基準評估。

A:完全無析出物，保存前後之靈敏度及圖像無變化。

B:無析出物，但保存後之靈敏度稍為下降。

C:有微量析出物，保存後之靈敏度下降。

#### 實施例 1-1

將作為光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 用之下列各成分加入甲基乙基酮 740 重量份及甲基溶纖劑 400 重量份之混合溶劑中，室溫下攪拌得塗布液後，利用棒塗布機將乾

(104)

乾燥膜厚為 10  $\mu\text{m}$  或 20  $\mu\text{m}$  之量塗布於玻璃基板上，170  $^{\circ}\text{C}$  下乾燥 2 分鐘後形成光敏性光阻劑層，接著利用棒塗布機將乾燥膜厚為 3  $\mu\text{m}$  的聚乙烯醇及聚乙烯吡咯烷酮之混合水溶液（聚乙烯醇：聚乙烯吡咯烷酮=95 重量%：5 重量%）量塗布於其上，50  $^{\circ}\text{C}$  下乾燥 3 分鐘後形成保護層（氧遮斷層），得光敏性圖像形成材料。

< (N1-1) 乙烯性不飽和化合物 >

(N1-1a) 下列化合物：10 重量份

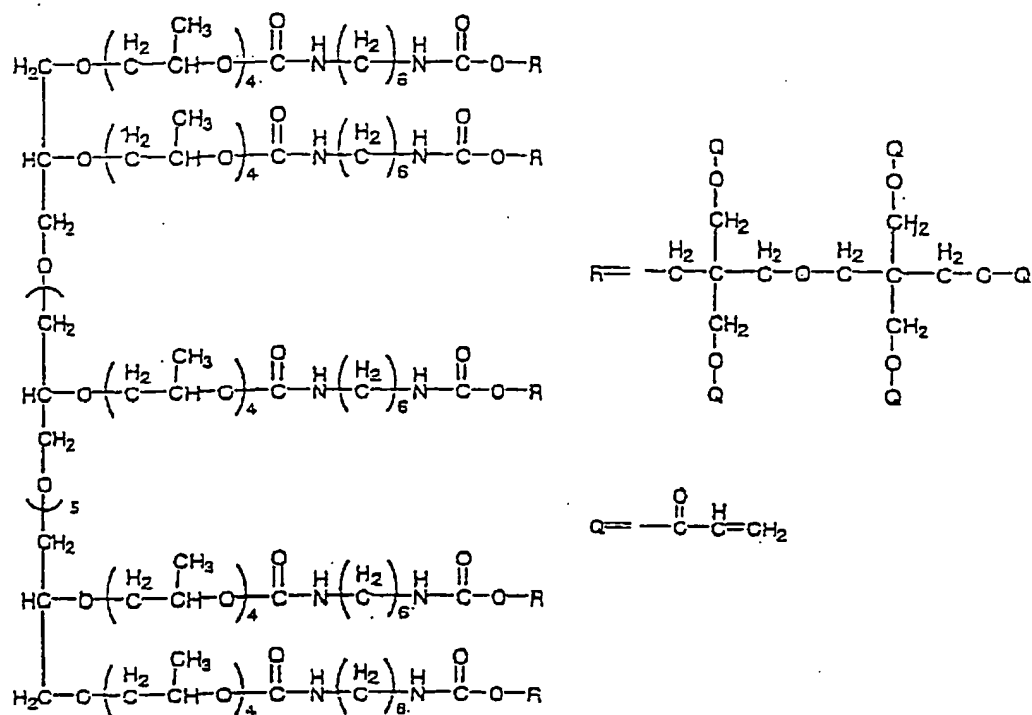
(N1-1b) 下列化合物：5 重量份

(N1-1c) 下列化合物：8 重量份

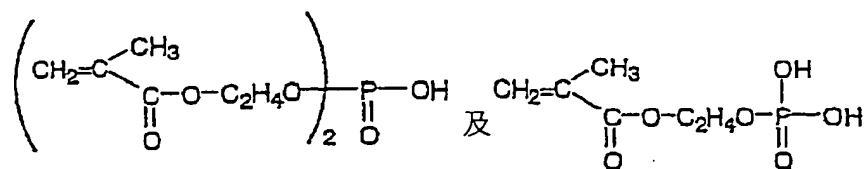
(N1-1d) 二季戊四醇六丙酸酯：22 重量份

(105)

(N1-1a)

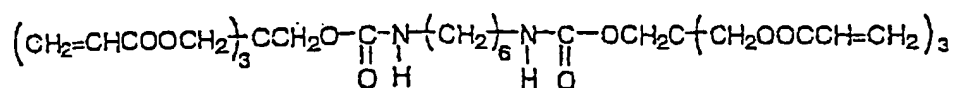


(N1-1b)



之 1 : 1 混合物

(N1-1c)



< (N1-2) 敏化劑 >

(N1-2a) 4, 4'-雙 (二甲基胺基) 二苯甲酮 (波長 404nm 下之莫耳吸光係數 14,540) : 9 重量份

< (N1-3) 光聚合引發劑 >

(106)

(N1-3) 2, 2-雙 (o-氯 苯 基) -4, 4', 5, 5'-四 苯 基 聯  
二 咪 唑 (熔 點 196 °C、波 長 1.54 Å 之 X 線 折 射 光 譜 中  
布 雷 格 角 ( $2\theta \pm 0.2$ )  $9.925^\circ$  具 有 最 大 折 射 峰 ):15 重 量 份

< (N1-4) 高 分 子 結 合 劑 >

(N1-4a) 苯 乙 烯 /  $\alpha$  -甲 基 苯 乙 烯 /丙 烯 酸 共 聚 物 (莫 耳  
比 55/15/30) 與 3, 4-環 氧 環 己 基 甲 基 丙 烯 酸 酯 反 應 而 得 之  
反 應 生 成 物 (50 莫 耳 %之 丙 烯 酸 成 分 與 環 氧 基 反 應 ):45 重  
量 份。

< (N1-5) 供 氫 性 化 合 物 >

(N1-5a) 2-巯基苯并噻唑:5 重量份

(N1-5b) N-苯基甘胺酸苄基酯:10 重量份

< (N1-6) 胺 化 合 物 >

(N1-6a) 三苄基胺:10 重量份

< (N1-7) 表 面 活 性 劑 >

(N1-7a) 非 離 子 性 表 面 活 性 劑 (花 王 公 司 製 「 耶 曼 肯  
104P」 ):2 重 量 份

(N1-7b) 氟 系 表 面 活 性 劑 (旭 硝 子 公 司 製 「 S-381」 )  
:0.3 重 量 份

<其 他 >

(107)

銅酞菁顏料（可視圖劑）：4 重量份

分散劑（比克密公司製「Disperby K 161」）：2 重量份

其次以上述曝光靈敏度之評估方法所記載的條件，將所得光敏性圖像形成材料之光敏性光阻劑層掃描曝光，再水洗、剝離氧遮斷層，其後浸漬於 26 ℃ 之含碳酸鈉 0.1 重量%及陰離子性表面活性劑（花王公司製「佩雷斯 NBL」）0.1 重量%的水溶液中，60 秒後利用海綿擦拭 5 次以進行顯像處理，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著以上述方法評估光敏性光阻劑層之吸光度、光譜靈敏度之極大峰值、曝光靈敏度、「 $S_{410}/S_{450}$ 」及「 $S_{450-650}/S_{450}$ 」、黃色燈下光安全性、所得光阻圖像，結果如表 5 所示。又， $S_{410}$  為  $0.1 \text{ mJ/cm}^2$ 。

#### 實施例 1-2

將作為化學加強型負型光敏性組成物（N2）用之下列各成分加入丙二醇單甲基醚乙酸酯 300 重量份中，室溫下攪拌為塗布液後，將霧狀乾燥膜厚為  $10 \mu\text{m}$  或  $20 \mu\text{m}$  之量噴在玻璃基板上，90 ℃ 下乾燥 10 分鐘後形成光敏性光阻劑層，得光敏性圖像形成材料。

#### < (N2-1) 鹼可溶性樹脂 >

(N2-1a) 聚（P-羥基苯乙烯）（重量平均分子量 5,000）：100 重量份

#### < (N2-2) 交聯劑 >

(108)

(N2-2a) 甲氧基甲基化三聚氰胺 (三和肯密卡公司製「尼卡拉 E-2151」):50 重量份

< (N2-3) 光酸發生劑 >

(N2-3a) 2- (P-羧基乙醯氧基乙氧基苯乙烯基) -4, 6-雙 (三氯甲基) -S-三嗪:1 重量份

其次以上述曝光靈敏度之評估方法所記載的條件將所得光敏性圖像形成材料之光敏性光阻劑層掃描曝光，再以 100 °C 之烤箱加熱處理 10 分鐘，其後浸漬於 20 °C 之氫氧化鉀 1 重量 % 水溶液中 90 秒以進行顯像處理，得表面形成光阻圖像之被加工基板。同上述方法評估，又， $S_{410}$  為  $4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。光阻膜厚 (D) 為  $20\text{ }\mu\text{m}$  時，解像之最小線幅 (L) 為  $10\text{ }\mu\text{m}$ ，D/L 之最大值為 2.0。此時之靈敏度 S3 為  $7\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

#### 實施例 1-3

除了將 (N2-3) 光酸發生劑改為下列之物外，其他同實施例 1-2 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。 $S_{410}$  為  $4\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 。又，光阻膜厚 (D) 為  $20\text{ }\mu\text{m}$  時，解像後之最小線幅 (L) 為  $10\text{ }\mu\text{m}$ ，D/L 之最大值為 2.0。此時之靈敏度 S3 為  $11\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 。

(N2-3b) -2- (P-甲氧基苯乙烯基) -4, 6-雙 (三氯甲基) -S-三嗪

#### 實施例 1-4



(109)

除了以矽基板上鍍厚 1  $\mu\text{m}$  之銅的被加工基板取代玻璃基板外，其他同實施例 1-2 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。

#### 實施例 1-5

除了以矽基板上鍍厚 1  $\mu\text{m}$  之銅的被加工基板取代玻璃基板外，其他同實施例 1-3 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。

#### 實施例 1-6

將作為化學加強型正型光敏性組成物 (P1) 用之下列各成分加入丙二醇單甲基醚乙酸酯 640 重量份及甲基溶纖劑 240 重量份之混合溶劑中，室溫下攪拌為塗布液後，將霧狀乾燥膜厚為 10  $\mu\text{m}$  或 20  $\mu\text{m}$  之量噴在玻璃基板上，90  $^{\circ}\text{C}$  下乾燥 10 分鐘以形成光敏性光阻劑層，得光敏性圖像形成材料。

#### < (P1-1) 含酸分解性基樹脂 >

(P1-1a) 聚 (p-羥基苯乙烯) 之約 45 莫耳 % 的羥基酯化，而導入酸性分解基用之 1-乙氧基乙氧基的含酸分解性基樹脂 : 100 重量份

#### < (P1-2) 光酸發生劑 >

(P1-2a) 2-(p-甲氧基-m-羥基苯乙烯基)-4, 6-雙 (三氯

(110)

甲基)-s-三嗪:2 重量份

以上述曝光靈敏度之評估方法所記載的條件，將所得光敏性圖像形成材料之光敏性光阻劑層掃描曝光後，利用 90℃之烤箱加熱處理 2 分鐘，再浸漬於 20℃之氫氧化鈉 2 重量%水溶液中 90 秒以進行顯像處理，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。又， $S_{410}$  為  $15 \text{ mJ/cm}^2$ 。光阻膜厚 (D) 為  $20 \mu\text{m}$  時，解像後之最小線幅為  $10 \mu\text{m}$ ，D/L 之最大值為 2.0。此時之靈敏度 S3 為  $20 \text{ mJ/cm}^2$ 。

#### 實施例 1-7

除了以矽基板上鍍厚  $1 \mu\text{m}$  之銅的被加工基板取代玻璃基板外，其他同實施例 1-6 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。

#### 實施例 2-1

將作為光聚合性負型光敏性組成物用之下列各成分加入甲基乙基酮/異丙醇（重量比 8/2）之混合溶劑 100 重量份中，室溫下攪拌為塗布液後，利用塗布棍將乾燥膜厚為  $10 \mu\text{m}$  或  $20 \mu\text{m}$  之量塗布於假性支持膜用之聚對苯二甲酸乙二醇酯膜（厚  $19 \mu\text{m}$ ）上，再利用 90℃之烤箱乾燥 5 分鐘，接著將被覆膜用之聚乙烯膜（厚  $25 \mu\text{m}$ ）層合所形成之光敏性組成物層上，放置 1 天後得乾膜光阻劑。

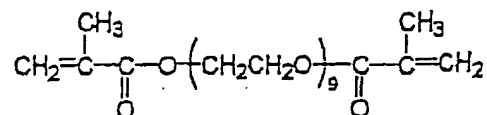
< (N1-1) 乙烯性不飽和化合物 >

(111)

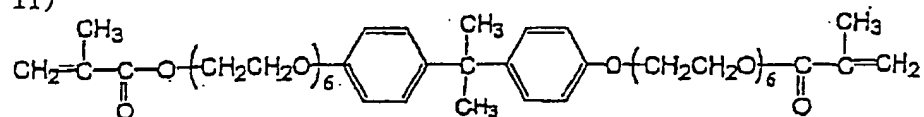
(N1-1e) 下列化合物:15 重量份

(N1-1f) 下列化合物:30 重量份

(N1-1e)



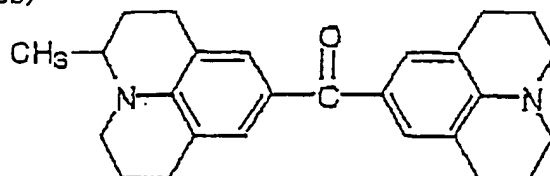
(N1-1f)



< (N1-2) 敏化劑 >

(N1-2b) 下列化合物 (波長 405nm 之莫耳吸光係數  
( $\epsilon$ ) 1,200):0.2 重量份

(N1-2b)



< (N1-3) 光聚合引發劑 >

(N1-3a) 2, 2'-雙 (o-氯苯基) -4, 4', 5, 5'-四苯基  
聯二咪唑 (熔點 196 °C, 波長 1.54 Å 之 X 線折射光譜中  
布雷格角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )  $9.925^\circ$  具有最大折射峰):15 重量  
份

< (N1-4) 高分子結合劑 >

(112)

(N1-4b) 甲基甲基丙烯酸酯/n-丁基丙烯酸酯/甲基丙烯酸共聚物 (莫耳比 45/15/40, 重量平均分子量 70,000) 與 3, 4-環氧環己基甲基丙烯酸酯反應而得之反應生成物 (甲基丙酸成分之 37.5 莫耳%的羧基與環氧基反應):48 重量份

< (N1-5) 供氫性化合物 >

(N1-5b) N-苯基甘胺酸苄基酯:3 重量份

(N1-5c) N-苯基甘胺酸之雙極離子化合物:2 重量份

另外, 利用住友 3M 公司製「斯克吉 SF」, 對貼合厚 35  $\mu\text{m}$  之銅箔的聚亞胺樹脂之銅層合基板 (厚 1.5mm, 大小 250mm $\times$ 200mm) 的銅箔表面進行磨光軸研磨, 水洗後以空氣流乾燥再整面, 其後以 60  $^{\circ}\text{C}$  烤箱預熱, 再利用手動式滾軸層壓機以滾軸溫度 100  $^{\circ}\text{C}$ 、滾軸壓 0.3MPa、層壓速度 1.5m/分之方式, 將上述所得乾膜光阻劑剝離聚乙烯膜時之剝離面層壓於銅層合基板之銅箔上, 得銅層合基板上形成光敏性圖像形成材料。

以上述曝光靈敏度之評估方法所記載的條件, 將所得光敏性圖像形成材料之光敏性光阻劑層掃描曝光後, 剝離聚對苯二甲酸乙二醇酯膜, 再以 0.15MPa 方式吹附顯像液用 32  $^{\circ}\text{C}$  之碳酸鈉 1 重量%水溶液以進行噴霧顯像處理, 得表面形成光阻圖像之被加工基板。以上述方法評估此時之光敏性光阻劑層的吸光度、光譜靈敏度之極大峰值、曝光靈敏度、 $[S_{410}/S_{450}]$ 及  $[S_{450-650}/S_{450}]$ 、黃色燈下光安全性、所得光阻圖

(113)

像，結果如表 5 所示。又， $S_{410}$  為  $1.1 \text{ mJ/cm}^2$ 。光阻膜厚 (D) 為  $25 \text{ }\mu\text{m}$  時，解像後之最小線幅 (L) 為  $10 \text{ }\mu\text{m}$ ，D/L 之最大值為 2.5。此時之靈敏度 S3 為  $0.9 \text{ mJ/cm}^2$ 。

#### 實施例 2-2

除了將 (N1-4) 高分子結合劑改為下列之物外，其他同實施例 2-1 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。又， $S_{410}$  為  $1.0 \text{ mJ/cm}^2$ 。光阻膜厚 (D) 為  $25 \text{ }\mu\text{m}$  時，解像後之最小線幅 (L) 為  $10 \text{ }\mu\text{m}$ ，D/L 之最大值為 2.5。此時之靈敏度 S3 為  $0.7 \text{ mJ/cm}^2$ 。

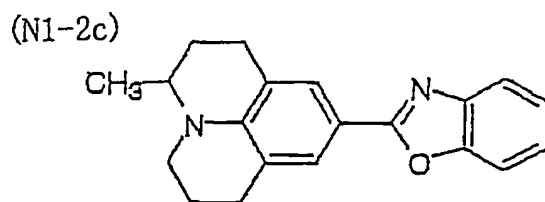
(N1-4c) 苯乙烯/甲基甲基丙烯酸酯/n-丁基丙烯酸酯/甲基丙烯酸共聚物 (莫耳比 15/45/15/25，重量平均分子量 70,000，酸值  $140\text{KOH} \cdot \text{mg/g}$ )

#### 實施例 2-3

除了將 (N1-2) 敏化劑改為下列之物外，其他同實施例 2-1 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。又， $S_{410}$  為  $1.6 \text{ mJ/cm}^2$ 。光阻膜厚 (D) 為  $25 \text{ }\mu\text{m}$  時，解像後之最小線幅 (L) 為  $10 \text{ }\mu\text{m}$ ，D/L 之最大值為 2.5。此時之靈敏度 S3 為  $1.0 \text{ mJ/cm}^2$ 。

(N1-2c) 下列化合物 (波長  $405\text{nm}$  之莫耳吸光係數 100)

(114)



#### 實施例 2-4

除了未使用 (N1-5) 供氫性化合物用之 N-苯基甘胺酸苄基酯及 N-苯基甘胺酸之雙極離子化合物外，其他同實施例 2-2 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板，接著進行相同評估。又， $S_{410}$  為  $1.5 \text{ mJ/cm}^2$ 。光阻膜厚 (D) 為  $25 \text{ }\mu\text{m}$  時，解像後之最小線幅 (L) 為  $10 \text{ }\mu\text{m}$ ，D/L 之最大值為 2.5。此時之靈敏度 S3 為  $1.0 \text{ mJ/cm}^2$ 。

#### 實施例 2-5

除了將 (N1-3) 光聚合引發劑改為下列之物外，其他同實施例 2-2 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。又， $S_{410}$  為  $0.6 \text{ mJ/cm}^2$ 。光阻膜厚 (D) 為  $25 \text{ }\mu\text{m}$  時，解像後之最小線幅 (L) 為  $10 \text{ }\mu\text{m}$ ，D/L 之最大值為 2.5。此時之靈敏度 S3 為  $0.5 \text{ mJ/cm}^2$ 。

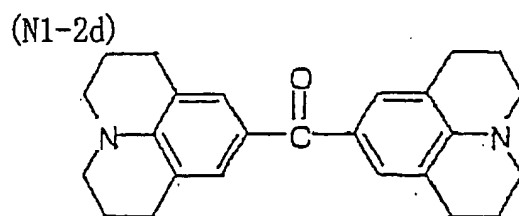
(N1-3b) 2, 2'-雙 (o-氯苯基) -4, 4', 5, 5'-四苯基聯二咪唑 (熔點  $172 \text{ }^\circ\text{C}$ ，波長  $1.54 \text{ }\text{\AA}$  之 X 線折射光譜中布雷格角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )  $> 1.16^\circ$  具有最大折射峰值)

#### 實施例 2-6

(115)

除了將 (N1-2) 敏化劑改為下列之物外，其他同實施例 2-1 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。又， $S_{410}$  為  $1.8 \text{ mJ/cm}^2$ 。光阻膜厚 (D) 為  $25 \text{ }\mu\text{m}$  時，解像後之最小線幅 (L) 為  $10 \text{ }\mu\text{m}$ ，D/L 之最大值為 2.5。此時之靈敏度 S3 為  $1.3 \text{ mJ/cm}^2$ 。

(N1-2d) 下列化合物 (波長  $405\text{nm}$  之莫耳吸光係數 ( $\epsilon$ ) 1,300)

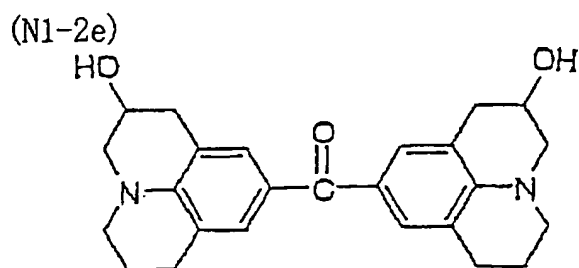


#### 實施例 2-7

除了將 (N1-2) 敏化劑改為下列之物外，其他同實施例 2-1 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。又， $S_{410}$  為  $2.4 \text{ mJ/cm}^2$ 。光阻膜厚 (D) 為  $25 \text{ }\mu\text{m}$  時，解像後之最小線幅 (L) 為  $10 \text{ }\mu\text{m}$ ，D/L 之最大值為 2.5。此時之靈敏度 S3 為  $1.6 \text{ mJ/cm}^2$ 。

(N1-2e) 下列化合物 (波長  $405\text{nm}$  之莫耳吸光係數 ( $\epsilon$ ) 1,300)

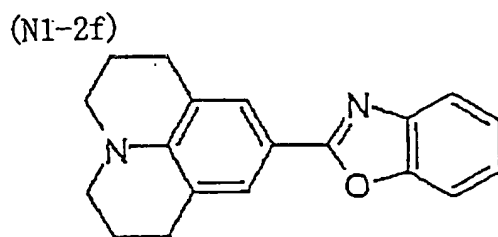
(116)



## 實施例 2-8

除了將 (N1-2) 敏化劑改為下列之物外，其他同實施例 2-1 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。又， $S_{410}$  為  $2.0 \text{ mJ/cm}^2$ 。光阻膜厚 (D) 為  $25 \text{ }\mu\text{m}$  時，解像後之最小線幅 (L) 為  $10 \text{ }\mu\text{m}$ ，D/L 之最大值為 2.5。此時之靈敏度 S3 為  $1.4 \text{ mJ/cm}^2$ 。

(N1-2f) 下列化合物 (波長  $405\text{nm}$  之莫耳吸光係數 ( $\epsilon$ ) 100)



## 實施例 3-1

將作為化學加強型負型光敏性組成物 (N2) 用之下列各成分加入丙二醇單甲基醚乙酸酯 290 重量份中，室溫下攪拌為塗布液後，將霧狀乾燥膜厚為  $10 \text{ }\mu\text{m}$  或  $20 \text{ }\mu\text{m}$  之量噴在玻璃基板上，再以  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  乾燥 10 分鐘以形成光敏性光阻



(117)

劑層，得光敏性圖像形成材料。

< (N2-1) 鹼可溶性樹脂 >

(N2-1a) 聚 (p-羥基苯乙烯) (重量平均分子量 5,000) :100 重量份

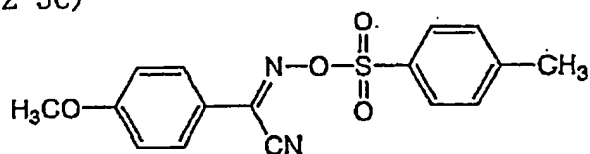
< (N2-2) 交聯劑 >

(N2-2a) 甲氧基甲基化三聚氰胺 (三和化學公司製「尼卡拉 E-2151」) :50 重量份

< (N2-3) 光酸發生劑 >

(N2-3c) 下列化合物 :5 重量份

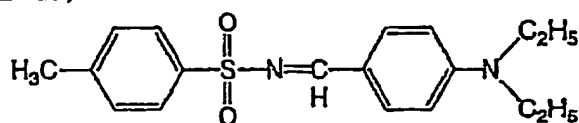
(N2-3c)



< (N2-4) 敏化劑 >

(N2-4a) 下列化合物 (波長 405nm 之莫耳吸光係數 32,500) :1 重量份

(N2-4a)



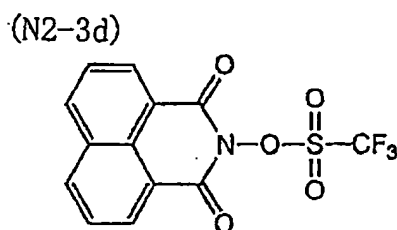
(118)

以上述曝光靈敏度之評估方法所記載的條件，將所得光敏性圖像形成材料之光敏性光阻劑層掃描曝光後，利用 100℃ 之烤箱加熱處理 10 分鐘，再浸漬於 20℃ 之氫氧化鉀 0.5 重量 % 水溶液中 60 秒以進行顯像處理，得表面形成光阻圖像之被加工基板。以上述方法評估此時之光敏性光阻劑層的吸光度、光譜靈敏度之極大峰值、曝光靈敏度、 $[S_{410}/S_{450}]$  及  $[S_{450-650}/S_{450}]$ 、黃色燈下光安全性、所得光阻圖像，結果如表 5 所示。

### 實施例 3-2

除了將 (N2-3) 光酸發生劑改為下列之物外，其他同實施例 3-1 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。

(N2-3d) 下列化合物



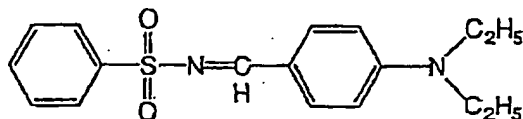
### 實施例 3-3

除了將 (N2-4) 敏化劑改為下列之物外，其他同實施例 3-2 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。

(119)

(N2-4b) 下列化合物 (波長 405nm 之莫耳吸光係數 51.600)

(N2-4b)



## 實施例 3-4

將作為光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 用之下列各成分加入甲基乙基酮/異丙醇 (重量比 8/2) 之混合溶劑 100 重量份中，室溫下攪拌為塗布液後，利用塗布棍將乾燥膜厚為 10  $\mu\text{m}$  或 20  $\mu\text{m}$  之量塗布於假性支持膜用之聚對苯二甲酸乙二醇酯膜 (厚 19  $\mu\text{m}$ ) 上，再利用 90  $^{\circ}\text{C}$  之烤箱乾燥 5 分鐘，其後將被覆膜用之聚乙烯膜 (厚 25  $\mu\text{m}$ ) 層合所形成之光敏性組成物層上，放置 1 天後得乾膜光阻劑。

## &lt; (N1-1) 乙烯性不飽和化合物 &gt;

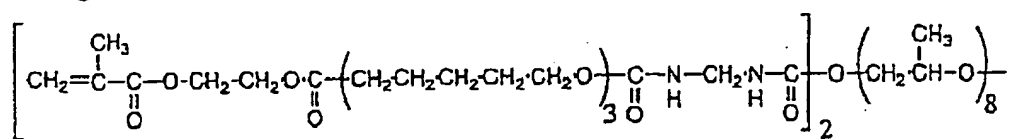
(N1-1e) 上述化合物 11.5 重量份

(N1-1g) 下列化合物 10 重量份

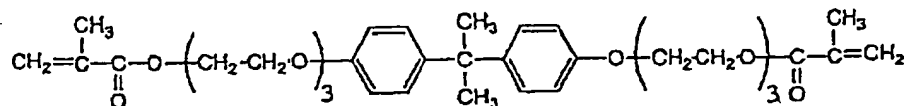
(N1-1h) 下列化合物 23.5 重量份

(120)

(N1-1g)



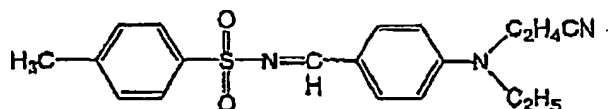
(N1-1h)



< (N1-2) 敏化劑 >

(N2-2g) 下列化合物 (波長 405nm 之莫耳吸光係數 7,320):0.6 重量份

(N1-2g)



< (N1-3) 光聚合引發劑 >

(N1-3a) 2, 2'-雙 (o-氯苯基) -4, 4', 5, 5'-四苯基聯二咪唑 (熔點 196 °C, 波長 1.54 Å 之 X 線折射光譜中布雷格角 (2θ ± 0.2°) 9.925° 具有最大折射峰值):12 重量份

< (N1-4) 高分子結合劑 >

(N1-4c) 苯乙烯/甲基甲基丙烯酸酯/2-羥基乙基甲基丙烯酸酯/甲基丙烯酸共聚物 (莫耳比 10/50/20/20, 重量平均分子量 68,000, 酸值 129KOH · mg/g):55 重量份

(121)

< (N1-5) 供氫性化合物 >

(N1-5c) N-苯基甘胺酸之雙極離子化合物:0.2 重量份

<其他>

無色結晶紫色試劑 ( Leuco Crystal Violet ) :0.4 重量份

9-苯基甘胺酸:0.2 重量份

另外，利用住友 3M 公司製「斯克吉 SF」對貼合厚 35  $\mu\text{m}$  之銅箔的聚亞胺樹脂之銅層合基板（厚 1.5mm，大寸 250mm $\times$ 200mm）的銅箔表面進行磨光軸研磨，水洗後以空氣流乾燥再整面，其後以 60  $^{\circ}\text{C}$  之烤箱預熱，再利用手動式滾軸層壓和以滾軸溫度 100  $^{\circ}\text{C}$ 、滾軸壓 0.3MPa、層壓速度 1.5m/分之方式，將上述所得乾膜光阻劑剝離聚乙烯膜之剝離面層壓於銅層合基板之銅箔上，得銅層合基板上形成光敏性光阻劑層之光敏性圖像形成材料。

以上述曝光靈敏度之評估方法所記載的條件，將所得光敏性圖像形成材料之光敏性光阻劑層掃描曝光後，再以 0.15MPa 方式吹附顯像液用 30  $^{\circ}\text{C}$  之碳酸鈉 0.7 重量%水溶液，以進行噴霧顯像處理，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。

#### 實施例 4-1

將作為化學加強型負型光敏性組成物 (N2) 用之下列各成分加入丙二醇單甲基醚乙酸酯 290 重量份中，室溫下

(122)

攪拌為塗布液後，將霧狀乾燥膜厚為 10  $\mu\text{m}$  或 20  $\mu\text{m}$  之量噴在玻璃基板上，再以 90  $^{\circ}\text{C}$  乾燥 10 分鐘以形成光敏性光阻劑層，得光敏性圖像形成材料。

< (N2-1) 鹼可溶性樹脂 >

(N2-1a) 聚 (p-羥基苯乙烯) (重量平均分子量 5,000) :100 重量份

< (N2-2) 交聯劑 >

(N2-2a) 甲氧基甲基化三聚氰胺 (三和化學公司製「尼卡拉 E-2151」) :50 重量份

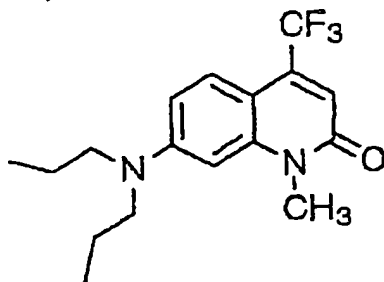
< (N2-3) 光酸發生劑 >

(N2-3c) 上述化合物 :5 重量份

< (N2-4) 敏化劑 >

(N2-4c) 下列化合物 (波長 405nm 之莫耳吸光係數 14,200) :1 重量份

(N2-4c)



(123)

以上述曝光靈敏度之評估方法所記載的條件，將所得光敏性圖像形成材料之光敏性光阻劑層掃描曝光後，利用 100 °C 之烤箱加熱處理 10 分鐘，再浸漬於 20 °C 之氫氧化鉀 0.5 重量 % 水溶液中 60 秒以進行顯像處理，得表面形成光阻圖像之被加工基板。以上述方法評估此時之光敏性光阻劑層的吸光度、光譜靈敏度之極大峰值、曝光靈敏度、 $[S_{410}/S_{450}]$  及  $[S_{450-650}/S_{450}]$ 、黃色燈下光安全性、所得光阻圖像，結果如表 5 所示。

#### 實施例 4-2

除了將 (N2-3) 敏化劑改為下列之物外，其他同實施例 4-1 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。

(N2-3) 上述化合物

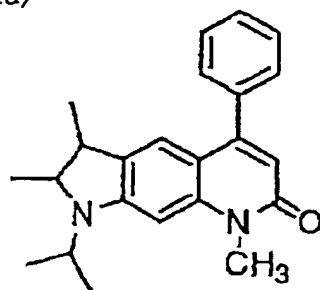
#### 實施例 4-3

除了將 (N2-4) 敏化劑改為下列之物外，其他同實施例 4-1 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。

(N2-4d) 下列化合物 (波長 405nm 之莫耳吸光係數 4,300)

(124)

(N2-4d)



## 實施例 4-4

除了將 (N2-3) 光酸發生劑改爲下列之物外，其他同實施例 4-3 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。

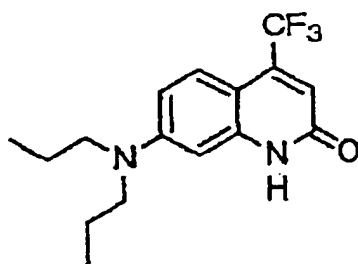
(N2-3d) 上述化合物

## 實施例 4-5

除了將 (N2-4) 敏化劑改爲下列之物外，其他同實施例 4-1 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進相同評估。

(N2-4e) 下列化合物 (波長 405nm 之莫耳吸光係數 11,200):1 重量份

(N2-4e)



## 實施例 4-6



(125)

除了將 (N2-3) 光酸發生劑改爲下列之物外，其他同實施例 4-5 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。

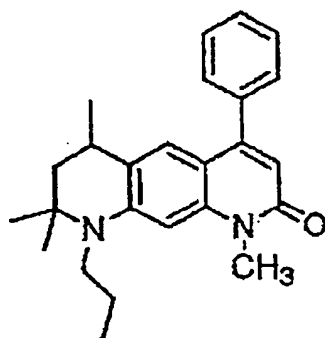
(N2-3d) 上述化合物

#### 實施例 4-7

除了將 (N2-4) 敏化劑改爲下列之物外，其他同實施例 4-1 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。

(N2-4f) 下列化合物 (波長 405nm 之莫耳吸光係數 5,300)

(N2-4f)



#### 實施例 4-8

除了以矽基板上鍍厚 1  $\mu\text{m}$  之銅的被加工基板取代玻璃基板外，其他同實施例 4-5 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。

#### 實施例 4-9

(126)

將作為光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 用之下列各成加入甲基乙基酮/異丙醇 (重量比 8/2) 之混合溶劑 100 重量份中，室溫下攪拌為塗布液後，利用塗布輥將乾燥膜厚為 10  $\mu\text{m}$  或 20  $\mu\text{m}$  之量塗布於假性支持膜用之聚對苯二甲酸乙二醇酯膜 (厚 19  $\mu\text{m}$ ) 上，再以 90  $^{\circ}\text{C}$  之烤箱乾燥 5 分鐘，其後將被覆膜用之聚乙烯膜 (厚 25  $\mu\text{m}$ ) 層合於所形成之光敏性組成物層上，放置 1 天後得乾膜光阻劑。

< (N1-1) 乙烯性不飽和化合物 >

(N1-1e) 上述化合物:11.5 重量份

(N1-1g) 上述化合物:10 重量份

(N1-1h) 上述化合物:23.5 重量份

< (N1-2) 敏化劑 >

(N1-2h) 同上述 (N2-4e) 之化合物 (波長 405nm 之莫耳吸光係數 11,200):0.6 重量份

< (N1-3) 光聚合引發劑 >

(N1-3a) 2, 2'-雙 (o-氯苯基) -4, 4', 5, 5'-四苯基聯二咪唑 (熔點 196  $^{\circ}\text{C}$ ，波長 1.54  $\text{\AA}$  之 X 線折射光譜中布雷格角 ( $2\theta \pm 0.2^{\circ}$ ) 9.925 $^{\circ}$  具有最大折射峰值):12 重量份

< (N1-4) 高分子結合劑 >

(N1-4c) 苯乙烯/甲基甲基丙烯酸酯/2-羥基乙基甲基丙烯酸

(127)

酯/甲基丙烯酸共聚物 (莫耳比 10/50/20/20, 重量平均分子量 68,000, 酸值 129KOH · mg/g) :55 重量份

< (N1-5) 供氫性化合物 >

(N1-5c) N-苯基甘胺酸之雙極離子化合物 :0.2 重量份

<其他>

無色結晶紫色試劑 :0.4 重量份

9-苯基甘胺酸 :0.2 重量份

另外, 利用住友 3M 公司製「斯克吉 SF」對貼合厚 35  $\mu\text{m}$  之銅箔的聚亞胺樹脂之銅層合基板 (厚 1.5mm, 大小 250mm  $\times$  200mm) 之銅箔表面進行磨光軸研磨, 水洗後以空氣流乾燥再整面, 其後以 60  $^{\circ}\text{C}$  之烤箱預熱, 再利用手動式滾軸層壓機以滾軸溫度 100  $^{\circ}\text{C}$ 、滾軸壓 0.3MPa、層壓速度 1.5m/分方式, 將上述所得乾膜光阻劑剝離聚乙烯膜時之剝離面層壓於銅層合基板之銅箔上, 得銅層合基板上形成光敏性光阻劑層之光敏性圖像形成材料。

以上述曝光靈敏度之評估方法所記載的條件, 將所得光敏性圖像形成材料之光敏性光阻劑層掃描曝光後, 剝離聚對苯二甲酸乙二醇酯膜, 再以 0.15MPa 方式吹附顯像液用 30  $^{\circ}\text{C}$  之碳酸鈉 0.7 重量%水溶液以進行噴霧顯像處理, 得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。

實施例 5-1

(128)

將作為化學加強型負型光敏性組成物 (N2) 用之下列各成分加入丙二醇單甲基醚乙酸酯 290 重量份中，室溫下攪拌為塗布液後，將霧狀乾燥膜厚為 10  $\mu\text{m}$  或 20  $\mu\text{m}$  之量噴在玻璃基板上，再以 90  $^{\circ}\text{C}$  之烤箱乾燥 10 分鐘以形成光敏性光阻劑層，得光敏性圖像形成材料。

< (N2-1) 鹼可溶性樹脂 >

(N2-1a) 聚 (p-羥基苯乙烯) (重量平均分子量 5,000) :100 重量份

< (N2-2) 交聯劑 >

(N2-2a) 甲氧基甲基化三聚氰胺 (三和化學公司製「尼卡拉 E-1251」) :50 重量份

< (N2-3) 光酸發生劑 >

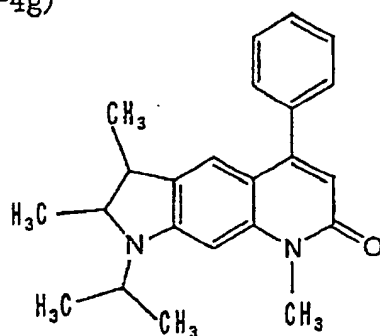
(N2-3d) 上述化合物 :6 重量份

< (N2-4) 敏化劑

(N2-4g) 下列化合物 (波長 405nm 之莫耳吸光係數 4,300) :1 重量份

(129)

(N2-4g)



以上述曝光靈敏度之評估方法所記載的條件，將所得光敏性圖像形成材料之光敏性光阻劑層掃描曝光後，利用 100 °C 之烤箱加熱處理 10 分鐘，再浸漬於 20 °C 之氫氧化鉀 0.5 重量 % 水溶液中 60 秒以進行顯像處理，得表面形成光阻圖像之被加工基板。以上述方法評估此時之光敏性光阻劑層的吸光度、光譜靈敏度之極大峰值、曝光靈敏度、 $[S_{410}/S_{450}]$  及  $[S_{450-650}/S_{450}]$ 、黃色燈下光安全性、所得光阻圖像，結果如表 5 所示。

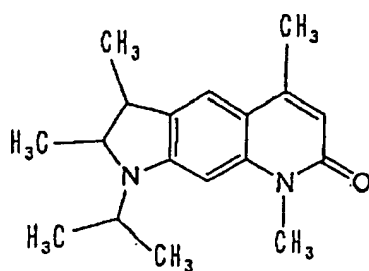
#### 實施例 5-2

除了將 (N2-4) 敏化劑改為下列之物外，其他同實施例 5-1 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。

(N2-4h) 下列化合物 (波長 405nm 之莫耳吸光係數 300)

(130)

(N2-4h)

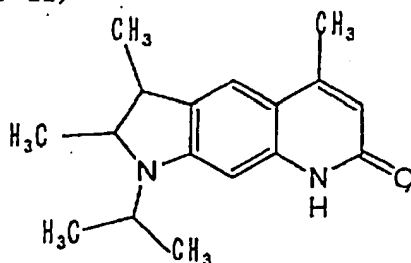


## 實施例 5-3

除了將 (N2-4) 敏化劑改爲下列之物外，其他同實施例 5-1 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著進行相同評估。

(N2-4i) 下列化合物 (波長 405 nm 之莫耳吸光係數 120)

(N2-4i)



## 實施例 5-4

將作為光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 用之下列各成分加入甲基乙基酮/異丙醇 (重量比 8/2) 之混合溶劑 100 重量份中，室溫下攪拌為塗布液後，利用塗布棍將乾燥膜厚為 10 μm 或 20 μm 之量塗布於假性支持膜用之聚對苯二甲酸乙二醇酯膜 (厚 19 μm) 上，再以 90 °C 之烤箱乾燥 5 分鐘，其後將被覆膜用之聚乙烯膜 (厚 25 μm) 層合於所形成之

(131)

光敏性組成物層上，放置 1 天後得乾膜光阻劑。

< (N1-1) 乙烯性不飽和化合物 >

(N1-1e) 上述化合物:15 重量份

(N1-1f) 上述化合物:30 重量份

< (N1-2) 敏化劑 >

(N1-2i) 同上述 (N2-4g) 之化合物 (波長 405nm 之莫耳吸光係數 4,300):0.3 重量份

< (N1-3) 光聚合引發劑 >

(N1-3b) 2, 2'-雙 (o-氯苯基) -4, 4', 5, 5'-四苯基聯二咪唑 (熔點 172 °C, 波長 1.54 Å 之 X 線折射光譜中布雷格角 ( $2\theta \pm 2^\circ$ ) 21.16°具有最大折射峰值):12 重量份

< (N1-4) 高分子結合劑 >

(N1-4c) 苯乙烯/甲基甲基丙烯酸酯/2-羥基乙基甲基丙烯酸酯/甲基丙烯酸共聚物 (莫耳比 10/50/20/20, 重量平均分子量 68,000, 酸值 129KOH · mg/g):55 重量份

< (N1-5) 供氫性化合物 >

(N1-5c) N-苯基甘胺酸之雙極離子化合物:0.2 重量份

< 其他 >

(132)

無色結晶紫色試劑:0.4 重量份

9-苯基甘胺酸:0.2 重量份

另外，利用住友 3M 公司製「斯克吉 SF」對貼合厚 35  $\mu\text{m}$  之銅箔的聚亞胺樹脂之銅層合基板（厚 1.5mm，大小 250mm $\times$ 200mm）之銅箔表面進行磨光軸研磨，水洗後以空氣流乾燥再整面，其後利用烤箱預熱至 60  $^{\circ}\text{C}$ ，再利用手動式滾軸層壓機以滾軸溫度 100  $^{\circ}\text{C}$ 、滾軸壓 0.3MPa、層壓速度 1.5m/分方式，將上述所得乾膜光阻劑剝離聚乙烯膜時之剝離面層壓於銅層合基板之銅箔上，得銅層合基板上形成光敏性光阻劑層之光敏性圖像形成材料。

以上述曝光靈敏度之評估方式所記載的條件，將所得光敏性圖像形成材料之光敏性光阻劑層掃描曝光後，剝離對苯二甲酸乙二醇酯膜，再以 0.15MPa 方式吹附顯像液用 30  $^{\circ}\text{C}$  之碳酸鈉 1 重量%水溶液以進行噴霧顯像處理，得表面形成光阻圖像之被加工基板。以上述方法評估此時之光敏性光阻劑層之吸光度、光譜靈敏度之極大峰值、曝光靈敏度、 $[S_{410}/S_{450}]$ 及  $[S_{450-650}/S_{450}]$ 、黃色燈下光安全性、所得光阻圖，結果如表 5 所示。

#### 比較例 1

除了光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 未使用 (N1-2) 敏化劑外，其他同實施例 5-4 製作具膜厚 10  $\mu\text{m}$  之光敏性光阻劑層的圖像形成材料後，進行掃描曝光再顯像處理，結果



(133)

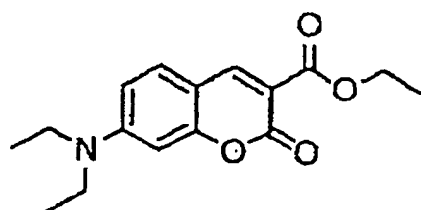
曝光部完全溶解於顯像液中，未能形成圖像。

## 比較例 2

除了將光聚合性負型光敏性組成物 (N-1) 之 (N1-2) 敏化劑改為下列之物 1 重量份外，其他同實施例 5-4 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成圖像之被加工基板。接著同上述進行評估。又，對具膜厚 20  $\mu\text{m}$  之光敏性光阻劑層的圖像形成材料進行掃描曝光再顯像，結果曝光部完全溶解於顯像液，未能形成圖像。

(N1-2j) 下列化合物 (波長 405nm 之莫耳吸光係數 82,700)

(N1-2j)



## 比較例 3

除了光學加強型負型光敏性組成物 (N2) 未使用 (N2-4) 敏化劑外，其他同實施例 3-2 製作具膜厚 10  $\mu\text{m}$  之光敏性光阻劑層的圖像形成材料後，進行掃描曝光再顯像處理，結果曝光部完全溶解於顯像液中，未能形成圖像。

## 比較例 4

(134)

除了將化學加強型負型光敏性組成物 (N2) 之 (N2-4) 敏化劑改爲下列之物外，其他同實施例 3-2 製作光敏性圖像形成材料，得表面形成光阻圖像之被加工基板。接著同上述進行評估。又，對具膜厚 20  $\mu\text{m}$  之光敏性光阻劑層的圖像形成材料進行掃描曝光再顯像處理，結果曝光部完全溶解於顯像液中，未能形成圖像。

(N2-4j) 同上述 (N1-2j) 之化合物 (波長 405nm 之莫耳吸光係數 82,700)

表5

表5	光譜靈敏度極大峰值										光阻圖像		
	組成物型 組成	敏化劑 種類 (一般式)	吸光度 (膜厚 $\mu$ )	光譜靈敏 度極大峰 值(nm)	靈敏度 (SI) (mJ/cm <sup>2</sup> )	靈敏度 (S2) (mJ/cm <sup>2</sup> )	S2/S1	[S <sub>410</sub> /S <sub>450</sub> ]	[S <sub>400</sub> -450 /S <sub>450</sub> ]	光安全性	膜厚( $\mu$ m)/ 線幅( $\mu$ m)	圖型 形狀	保存 安定性
實施例 1-1 實施例 1-2 實施例 1-3 實施例 1-4 實施例 1-5 實施例 1-6 實施例 1-7	N1	(Ia)	0.218	410	1	5	5.0	A	A	A	10/10 = 1.0	矩形	A
	N2	無	0.036	410	4	7	1.75	A	A	A	10/ 7 = 1.4	矩形	B
	N2	無	0.051	410	4	11	2.75	A	A	A	10/ 7 = 1.4	矩形	D
	N2	無	0.038	410	4	7	1.75	A	A	A	10/10 = 1.0	矩形	B
	N2	無	0.051	410	4	11	2.75	A	A	A	10/10 = 1.0	矩形	B
	P1	無	0.086	410	15	20	1.3	A	A	A	10/ 7 = 1.4	矩形	B
	P1	無	0.088	410	15	20	1.3	A	A	A	10/10 = 1.0	矩形	B
實施例 2-1 實施例 2-2 實施例 2-3 實施例 2-4 實施例 2-5 實施例 2-6 實施例 2-7 實施例 2-8	N1	(Ib)	0.001	410	0.5	0.8	1.6	A	A	A	25/10 = 2.5	矩形	A
	N1	(Ib)	0.001	410	0.3	0.7	2.3	A	A	A	25/10 = 2.5	矩形	A
	N1	(Id)	0.0001	410	0.3	0.9	3.0	A	A	A	25/10 = 2.5	矩形	A
	N1	(Ib)	0.0004	410	0.4	0.9	2.3	A	A	A	25/10 = 2.5	矩形	A
	N1	(Ib)	-0.001	410	0.2	0.6	2.5	A	A	A	25/10 = 2.5	矩形	A
	N1	(Ib)	0.001	410	0.5	1.1	2.2	A	A	A	25/10 = 2.5	矩形	C
	N1	(Ib)	0.001	410	0.5	1.4	2.8	A	A	A	25/10 = 2.5	矩形	C
	N1	(Id)	0.0001	410	0.4	1.2	3.0	A	A	A	25/10 = 2.5	矩形	C
實施例 3-1 實施例 3-2 實施例 3-3 實施例 3-4	N2	(II)	0.132	410	8	14	1.8	A	A	A	10/ 5 = 2.0	矩形	A
	N2	(II)	0.132	410	10	16	1.6	A	A	A	10/ 7 = 1.4	矩形	A
	N2	(II)	0.218	410	8	30	3.8	A	A	A	10/ 5 = 2.0	矩形	A
	N1	(II)	0.084	410	3	8	2.7	A	A	A	20/10 = 2.0	矩形	A

(136)

表5 (續)

	光譜靈敏度極大峰值										光阻圖像		塗布液
	組成物型	敏化劑 種類 (一般式)	吸光度 (/膜厚 $\mu$ )	光譜靈敏 度極大峰 值 (nm)	靈敏度 (S1) (mJ/cm <sup>2</sup> )	靈敏度 (S2) (mJ/cm <sup>2</sup> )	S2/S1	[S <sub>400</sub> /S <sub>400</sub> ]	[S <sub>400</sub> -400 /S <sub>400</sub> ]	光安全性	膜厚 ( $\mu$ m) / 線幅 ( $\mu$ m)	圖型 形狀	
實施例 4-1	N2	(III)	0.068	410	5	8	1.6	A	A	A	10/ 7 = 1.4	矩形	A
實施例 4-2	N2	(III)	0.068	410	10	14	1.4	A	A	A	10/10 = 1.0	矩形	A
實施例 4-3	N2	(III)	0.017	410	4	5	1.3	A	A	A	10/10 = 1.0	矩形	A
實施例 4-4	N2	(III)	0.017	410	3	4	1.3	A	A	A	10/ 7 = 1.4	矩形	A
實施例 4-5	N2	(III)	0.048	410	10	14	1.4	A	A	A	10/ 5 = 2.0	矩形	A
實施例 4-6	N2	(III)	0.048	410	8	12	1.5	A	A	A	10/ 5 = 2.0	矩形	A
實施例 4-7	N2	(III)	0.019	410	10	15	1.5	A	A	A	10/ 5 = 2.0	矩形	A
實施例 4-8	N2	(III)	0.048	410	8	12	1.5	A	A	A	10/ 5 = 2.0	矩形	A
實施例 4-9	N1	(III)	0.008	410	6	16	2.7	A	A	A	20/15 = 1.3	矩形	A
實施例 5-1	N2	(IV)	0.017	410	8	10	1.3	A	A	A	10/ 5 = 2.0	矩形	A
實施例 5-2	N2	(IV)	0.001	410	10	12	1.2	A	A	A	10/ 7 = 1.4	矩形	A
實施例 5-3	N2	(IV)	0.001	410	10	12	1.2	A	A	A	10/ 7 = 1.4	矩形	A
實施例 5-4	N1	(IV)	0.003	410	4	8	2.0	A	A	A	25/ 8 = 1.7	矩形	A
比較例 1	N1	無 (苯并二氫 呋喃銅)	0	< 320	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 2	N1	無 (苯并二氫 呋喃銅)	0.383	450	2	—	$\infty$	D	D	D	10/20 = 0.5	台形	A
比較例 3	N2	無 (苯并二氫 呋喃銅)	0	< 320	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 4	N2	無 (苯并二氫 呋喃銅)	0.383	450	12	—	$\infty$	D	D	D	10/ 7 = 1.4	台形	A

「—」：未形成圖像故無法評估。

(137)

## 產業上利用可能性

本發明可提供具有對藍紫色領域之雷射光具有高靈敏度，且即使增加膜厚也不會降低靈敏度之藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，及該光阻圖像之形成方法。

## 伍、中文發明摘要

發明之名稱：具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層之圖像形成材料及形成該光阻圖像的方法

本發明係提供具有對藍紫色領域之雷射光具有高靈敏度，且即使增加膜厚也不會降低靈敏度之藍綠色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，及形成該光阻圖像之方法。

該具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層之圖像形成材料為，被加工基板上具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層之圖像形成材料中，光敏性光阻劑層之膜厚為 10  $\mu\text{m}$  以上，且波長 405 nm 之吸光度對膜厚每 1  $\mu\text{m}$  為 0.3 以下之物，又，形成該光阻圖像之方法為，利用波長 320 之 450nm 之雷射光掃描圖像形成材料之光敏性光阻劑層，曝光後進行顯像處理。

## 陸、英文發明摘要

發明之名稱：

柒、（一）、本案指定代表圖為：無

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

(此處由本局於收  
文時黏貼條碼)

年 月 日 (英) 正替換頁  
95. 8. - 1

749733

# 發明專利說明書

公告本

(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：92121521

※申請日期：92年08月06日

※IPC分類：G03F7/038

## 一、發明名稱：

(中) 具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層之圖像形成材料及形成該光阻圖像的方法  
(英)

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 日本合成化學工業股份有限公司

(英) NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

代表人：(中) 1. 渡邊敬一

(英)

地 址：(中) 日本國大阪府大阪市北區大淀中一丁目一番八八號

(英) 1-88, Oyodonaka 1-chome, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka-fu,  
Japan

國籍：(中英) 日本

JAPAN

## 三、發明人：(共 5 人)

1. 姓 名：(中) 浦野年由

(英)

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 龜山泰弘

(英)

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 藤田理惠子

(英)

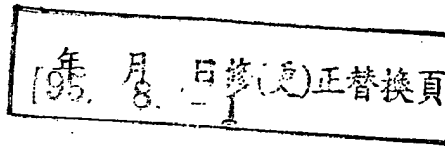
國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

4. 姓 名：(中) 宮澤隆司

(英)





749733

國 籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

5. 姓 名：(中) 利光惠理子  
(英)

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 | ； 2002/08/07 | ； 2002-229416 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 2. 日本 | ； 2002/12/17 | ； 2002-365470 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 3. 日本 | ； 2003/01/27 | ； 2003-017559 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 4. 日本 | ； 2003/02/12 | ； 2003-034161 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 5. 日本 | ； 2003/02/21 | ； 2003-044649 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |

## 玖、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關，具有以藍紫色雷射光曝光後顯像處理可形成光阻圖像之藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，及形成該光阻圖像之方法，特別是具有以藍紫色雷射光直接描繪可形成印刷配線基板、等離子顯示器用配線板、液晶顯示器用配線板、大規模集成迴路、薄型晶體管、半導體包裝材料等微細電子迴路之藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料（但除了平版印刷版），及形成該光阻圖像之方法。

### 【先前技術】

先前廣泛使用之形成印刷配線基板、等離子顯示器用配線板、液晶顯示器用配線板、大規模集成迴路、薄型晶體管、半導體包裝材料等微細電子迴路的方法如，經由圖罩膜對被加工基板上具有光敏性光阻劑層，及必要時該層上具有保護層之圖像形成材料的該光敏性光阻劑層照射紫外線，曝光後離圖罩膜，又，具有保護層時再剝離該保護層，接著利用曝光部及非曝光部對顯像液之溶解性差進行顯像，形成圖像後以該圖像層為圖罩，對被加工基板進行蝕刻加工等，而於被加工基板形成迴路圖像之石版印刷法。

又，近年來以雷射光作為曝光光源，而於不使用圖罩膜下可由電腦等數據資訊直接形成圖像的雷射直接描繪法，因可提生產及解像性、位置精準性等而廣受注目，因此即使

(4)

98. 11. 10

阻劑層用的光敏性組成物較佳為，具有特徵性敏化劑之新穎光敏性組成物。即，本發明之其他要旨係特徵為，含有敏化劑及與曝光後之敏化劑具相互作用而能產生自由基或酸之活性化合物的光敏性組成物中，敏化劑為，波長405nm之莫耳吸光係數（ $\epsilon$ ）為100以上且100,000以下之後述一般式（Ia）或（Ib）所示二烷基胺基苯系化合物中四氫化喹啉環之2-位具有取代基用之烷基的化合物、後述一般式（II）所示含磺醯亞胺基化合物，後述一般式（III）所示2-萘二酮予化合物或2-喹啉酮系化合物，或後述一般式（IV）所示吡啶滿系化合物的光敏性組成物。

另外，本發明係包含製作電子迴路用光敏性組成物中，（1）該組成物所形成之光敏性光阻劑層的膜厚（D），與利用波長390至430nm之雷射光掃描該膜厚（D）的光敏性光阻劑層，曝光後進行顯像處理而能解像之最小線幅（L）的比（D/L）之最大值為1.0以上，且

（2）光敏性光阻劑層之波長410nm下能形成圖像的最小曝光量 $[S_{410}(\mu\text{J}/\text{cm}^2)]$ 為10,000  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下，之製作電子迴路用光敏性組成物。

本發明亦包含製作電子迴路用光敏性組成物中，

（1）該組成物所形成之光敏性光阻劑層的膜厚（D），與利用波長390至430nm之雷射光掃描該膜厚（D）之光敏性光阻劑層，曝光後進行顯像處理而得之最小線幅（L）的比（D/L）之最大值為1.0以上，且

（2）達成該D/L之曝光量為20mJ/cm<sup>2</sup>

(5)

198.11.10

之製作電子迴路用光敏性組成物。

本發明另包含被加工基板上，具有上述製作電子迴路用光敏性組成物所形成之光敏性光阻劑層的圖像形成材料，及假支持物上具有上述製作電子迴路用光敏性組成物所形成之光敏性光阻劑層的乾膜光阻劑。

#### 發明之實施形態

本發明之具藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料較佳為，被加工基板上具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層，且該光敏性光阻劑層於320至450nm波長領域中具光譜靈敏度極大峰值，及390至430nm波長領域中具光譜靈敏度極大峰值之物。超出前述範圍之波長領域中具光譜靈敏度極大峰值時，光敏性光阻劑層對波長320至450 nm之雷射光的靈敏度較差，又，超出前述範圍之波長領域中具有時，黃色燈下之光安全性較差。

本發明之光譜靈敏度極大峰值係指，例如「*photopolymer technology*」（山岡亞夫著，昭和63年日刊工業新聞社發行，第262頁）等所詳述，利用光譜靈敏度測定裝置，對基板表面形成光敏性層之光敏性圖像形成材料照射橫軸方向曝光波長設定為直線狀，且縱軸方向曝光波長變化為對數狀之來自氙燈或鎢燈等光源經分光後之光，曝光後進行顯像處理，得對應各曝光波長靈敏度之圖像，其次由該圖像高度算出能形成圖像之曝光能量，再以橫軸為波長、縱軸為曝光能量之倒數方式組合後所得光譜靈敏度曲線

(96)

年	月	日	修(更)正	替換頁
98	11	10		

加芳香族烴。溶劑使用量對光敏性組成物總量之重量比一般為 1 至 20 倍。

上述塗布方法可為已知之方法，例如，回轉塗布、鋼刷塗布、噴射塗布、膠帶塗布、氣動力塗布、滾軸塗布、刮板塗布、篩塗布及幕塗布等方法。塗布量較佳為乾燥膜厚 10  $\mu\text{m}$  以上，更佳為 15  $\mu\text{m}$  以上，又，較佳為 200  $\mu\text{m}$  以下，更佳為 100  $\mu\text{m}$  以下。此時，所採用之乾燥溫度如 30 至 150  $^{\circ}\text{C}$ ，又以 40 至 110  $^{\circ}\text{C}$  為佳，乾燥時間如 5 秒至 60 分鐘，又以 10 秒至 30 分鐘為佳。

又，上述以被覆膜覆蓋乾膜光阻材料之光敏性組成物層側時，先剝離該被覆膜再加熱、加壓等進行層合，或直接塗布光敏性組成物塗布液再乾燥，而得圖像形成材料之被加工基板為，利用藍紫色雷射光掃描其表面所形成之光敏性光阻劑層，曝光後進行顯像處理，再對所得圖像進行光阻用蝕刻加工或電鍍加工等，可於其表面形成迴路及電路等圖型之物，例如，銅、鋁、金、銀、鉻、鋅、錫、鉛、鎳等金屬板，但一般較佳為，例如環氧樹脂、聚亞胺樹脂、雙馬來醯亞胺樹脂、不飽和聚酯樹脂、苯酚樹脂、三聚氰胺樹脂等熱硬化樹脂；飽和聚酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚砜樹脂、丙烯酸樹脂、聚醯胺樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚氯乙烯樹脂、聚烯烴樹脂、氟樹脂等熱可塑性樹脂等樹脂；紙、玻璃、氧化鋁、二氧化矽、硫酸鋇、碳酸鈣等無機物；玻璃布基材環氧樹脂、玻璃不織布基材環氧樹脂、紙基材環氧樹脂、紙基材苯酚樹脂等複合材料等所形成厚 0.02 至 10 mm 之絕緣性支持

## 拾、申請專利範圍

第 92121521 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 98 年 11 月 10 日修正  
年 月 日修(更)正替換頁

1. 一種具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層之圖像形成材料，其特徵為在被加工基板上具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層之圖像形成材料，該光敏性光阻劑層之膜厚為  $10\ \mu\text{m}$  以上，且對每  $1\ \mu\text{m}$  膜厚之波長  $405\text{nm}$  的吸光度為  $0.3$  以下，

光敏性光阻劑層係由

含下列 (N1-1)、(N1-2) 及 (N1-3) 成分之光聚合性負型光敏性組成物 (N1)；

(N1-1) 乙烯性不飽和化合物

(N1-2) 敏化劑

(N1-3) 光聚合引發劑

含下列 (N2-1)、(N2-2) 及 (N2-3) 成分之化學加強型負型光敏性組成物 (N2)；

(N2-1) 鹼可溶性樹脂

(N2-2) 酸性條件下對鹼可溶性樹脂具作用性之交聯劑

(N2-3) 光酸發生劑

及

含下列 (P1-1) 及 (P1-2) 成分之化學加強型正型光敏性組成物 (P1)

(P1-1) 含酸分解性基樹脂

## (P1-2) 光酸發生劑

之任一者所形成。

2.如申請專利範圍第 1 項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，光敏性光阻劑層為，對曝光波長以膜厚 10  $\mu\text{m}$  時之靈敏度為  $S_1$ ，及以膜厚 20  $\mu\text{m}$  時之靈敏度為  $S_2$  的情形下， $S_2/S_1$  為 5 以下。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，光敏性光阻劑層之膜厚為 200  $\mu\text{m}$  以下。

4.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任何一項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，光敏性光阻劑層為，於 320 至 450nm 之波長域中，具有光譜靈敏度之極大峰值。

5.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任何一項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，光敏性光阻劑層為，波長 410nm 下能形成圖像之最小曝光量  $[S_{410} (\mu\text{J}/\text{cm}^2)]$  對波長 450nm 下能形成圖像之最小曝光量  $[S_{450} (\mu\text{J}/\text{cm}^2)]$  的比值  $[S_{410}/S_{450}]$  為 0.1 以下。

6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任何一項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，光敏性光阻劑層為，波長超過 450nm 且 650nm 以下之各波長下能形成圖像之最小曝光量  $[S_{450-460} (\mu\text{J}/\text{cm}^2)]$  對波長 450nm 下能形成圖像之最小曝光量  $[S_{450} (\mu\text{J}/\text{cm}^2)]$  的比值  $[S_{450-650}/S_{450}]$  超過 1。

7.如申請專利範圍第 1 至 6 項中任何一項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，光敏性光阻劑層係由，含下列 (N1-1)、(N1-2) 及 (N1-3) 成分之光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 所形成；

(N1-1) 乙烯性不飽和化合物

(N1-2) 敏化劑

(N1-3) 光聚合引發劑。

8.如申請專利範圍第 7 項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，光敏性光阻劑層為含有光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 之 (N1-1) 乙烯性不飽和化合物，其為具有聚氧化伸烷基及具有 2 個以上 (甲基) 丙烯酸酯氧基之酯 (甲基) 丙烯酸酯類。

9.如申請專利範圍第 7 或 8 項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，光敏性光阻劑層為含有光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 中之 (N1-2) 成分之敏化劑，其為由二烷基胺基苯系化合物、含磺醯亞胺基化合物、2-萘二酮系化合物或 2-喹啉酮系化合物、吡啶滿系化合物群中所選出 1 種以上之化合物。

10.如申請專利範圍第 7 至 9 項中任何一項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，光敏性光阻劑層為含有光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 之 (N1-3) 成分之光聚合引發劑，其為六芳基聯二咪唑系化合物。

11.如申請專利範圍第 1 至 6 項中任何一項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，光敏性光阻



劑層係由，含下列 (N2-1)、(N2-2) 及 (N2-3) 成分之化學加強型負型光敏性組成物 (N2) 所形成；

(N2-1) 鹼可溶性樹脂

(N2-2) 酸性條件下對鹼可溶性樹脂具作用性之交聯劑

(N2-3) 光酸發生劑。

12.如申請專利範圍第 11 項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，光敏性光阻劑層為含有化學加強型負型光敏性組成物 (N2) 之 (N2-1) 成分之鹼可溶性樹脂，其為含苯酚性羥基樹脂。

13.如申請專利範圍第 11 或 12 項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，光敏性光阻劑層為含有化學加強型負型光敏性組成物 (N2) 之 (N2-2) 成分之交聯劑，其為三聚氰胺樹脂或尿素樹脂。

14.如申請專利範圍第 11 至 13 項中任何一項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，光敏性光阻劑層為含有化學加強型負型光敏性組成物 (N2) 之 (N2-3) 成分之光酸發生劑，其為鹵甲基化 s-三嗪衍生物。

15.如申請專利範圍第 11 至 14 項中任何一項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，構成光敏性光阻劑層之化學加強型負型光敏性組成物 (N2)，尚含有由二烷基胺基苯系化合物、含磺醯亞胺基化合物、2-萘二酮系化合物或 2-喹啉酮系化合物，及吡啶滿系化合物群中所選出 1 種以上之化合物所形成的敏化劑 (N2-4) 成分。

16.如申請專利範圍第 1 至 6 項中任何一項之具有藍紫

色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，光敏性光阻劑層係由，含下列 (P1-1) 及 (P1-2) 成分之化學加強型正型光敏性組成物 (P1) 所形成；

(P1-1) 含酸分解性基樹脂

(P1-2) 光酸發生劑。

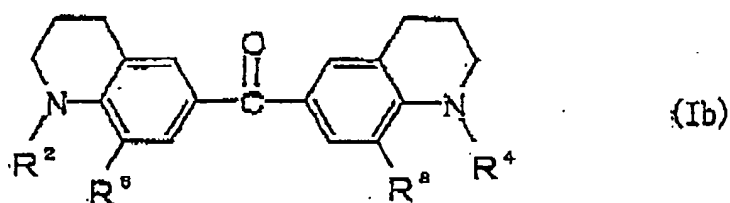
17.如申請專利範圍第 16 項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，光敏性光阻劑層為含有化學加強型正型光敏性組成物 (P1) 之 (P1-1) 成分之含酸分解性基樹脂，其為至少末端導入具烷氧基之酸分解性基的聚乙炔基苯酚樹脂。

18.如申請專利範圍第 16 或 17 項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，光敏性光阻劑層為含有化學加強型正型光敏性組成物 (P1) 中之 (P1-2) 成分之光酸發生劑，其為鹵甲基化 s-三嗪衍生物。

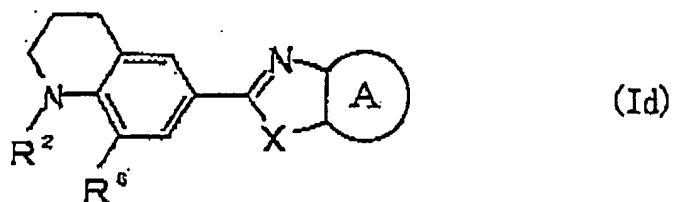
19.如申請專利範圍第 16 至 18 項中任何一項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，構成光敏性光阻劑層用之化學加強型正型光敏性組成物 (P1)，尚含有由二烷基胺基苯系化合物、含磺醯亞胺基化合物、2-萘二酮系化合物或 2-喹啉酮系化合物，及吡啶系化合物群中所選出 1 種以上之化合物所形成的敏化劑 (P1-3) 成分。

20.如申請專利範圍第 9、15 或 19 項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，構成光敏性光阻劑層用之光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 中 (N1-2) 成分、化學加強型負型光敏性組成物 (N2) 中 (N2-4) 成分及

化學加強型正型光敏性組成物 (P1) 中 (P1-3) 成分之敏化劑的二烷基胺基苯系化合物為，下列一般式 (Ib) 或 (Id) 所示化合物；



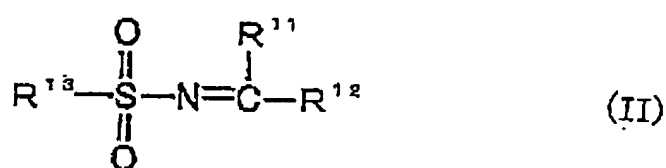
[式 (Ib) 中， $R^2$  及  $R^4$  各自獨立為可具有取代基之烷基， $R^6$  及  $R^8$  各自獨立為可具有取代基之烷基或氫原子，又， $R^2$  與  $R^6$ 、 $R^4$  與  $R^8$  可各自獨立可形成含氮雜環，二個四氫化喹啉環可具有其他取代基]



[式 (Id) 中， $R^2$  為可具有取代基之烷基， $R^6$  為可具有取代基之烷基或氫原子，又， $R^2$  與  $R^6$  可形成含氮雜環，X 為二烷基伸甲基、亞胺基、烷基亞胺基、氧原子或硫原子，環 A 為可具有取代基之芳香族環，四氫化喹啉環可具有其他取代基]。

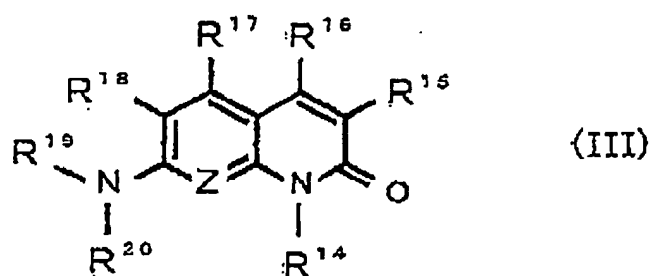
21.如申請專利範圍第 9、15 或 19 項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，構成光敏性光阻劑

層用之光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 中 (N1-2) 成分、化學加強型負型光敏性組成物 (N2) 中 (N2-4) 成分及化學加強型正型光敏性組成物 (P1) 中 (P1-3) 成分之敏化劑的含磺醯亞胺基化合物爲，下列一般式 (II) 所示化合物；



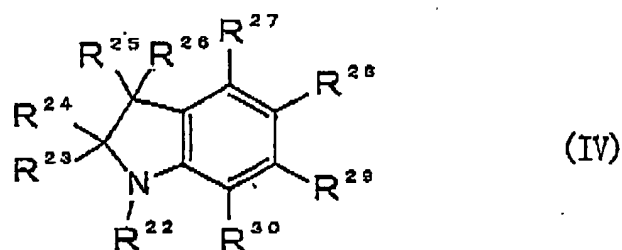
[式 (II) 中， $\text{R}^{11}$  及  $\text{R}^{12}$  各自獨立爲氫原子或爲隨意之取代基， $\text{R}^{13}$  爲隨意之取代基]。

22.如申請專利範圍第 9、15 或 19 項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，構成光敏性光阻劑層用之光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 中 (N1-2) 成分、化學加強型負型光敏性組成物 (N2) 中 (N2-4) 成分及化學加強型正型光敏性組成物 (P1) 中 (P1-3) 成分之敏化劑的 2-萘二酮系化合物或 2-喹啉酮系化合物爲，下列一般式 (III) 所示化合物；



[式 (III) 中，Z 為氮原子或為 C-R<sup>21</sup>，R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup> 及 R<sup>21</sup> 各自獨立為氫原子或隨意之取代基，又，R<sup>18</sup> 與 R<sup>19</sup>、R<sup>19</sup> 與 R<sup>20</sup>、R<sup>20</sup> 與 R<sup>21</sup> 可各自獨立形成含氮雜環，R<sup>15</sup> 至 R<sup>18</sup> 可鄰接相互鍵結成環]。

23. 如申請專利範圍第 9、15 或 19 項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，構成光敏性光阻劑層用之光聚合性負型光敏性組成物 (N1) 中 (N1-2) 成分、化學加強型負型光敏性組成物 (N2) 中 (N2-4) 成分及化學加強型正型光敏性組成物 (P1) 中 (P1-3) 成分之敏化劑的吡啶滿系化合物為，下列一般式 (IV) 所示化合物；



[式 (IV) 中，R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup> 及 R<sup>30</sup> 各自獨立為氫原子或隨意之取代基，又，R<sup>22</sup> 與 R<sup>23</sup>、R<sup>22</sup> 與 R<sup>30</sup> 可各自獨立形成含氮雜環，R<sup>23</sup> 至 R<sup>30</sup> 可鄰接相互鍵結成環]。

24. 一種乾膜光阻材料，其特徵為，於假性支持膜上形成如申請專利範圍第 7 至 23 項中任何一項之光敏性組成物之層。

25. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任何一項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料，其中，光敏性光阻

劑層係由，將如申請專利範圍第 24 項之乾膜光阻材料層合於被加工基板上之光敏性組成物層側所形成。

26.一種形成光阻圖像之方法，其特徵為，利用波長 320 至 450nm 之雷射光掃描如申請專利範圍第 1 至 23 及 25 項中任何一項之具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層的圖像形成材料之光敏性光阻劑層，於曝光後進行顯像處理。

27.一種具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層之乾膜光阻材料，其特徵為，假性支持物上具有藍紫色雷射光敏性光阻劑層之乾膜光阻材料中，該光敏性光阻劑層為，膜厚 10  $\mu\text{m}$  以上且波長 405nm 之吸光度對每 1  $\mu\text{m}$  膜厚為 0.3 以下之物，又，

光敏性光阻劑層係由  
含下列 (N1-1)、(N1-2) 及 (N1-3) 成分之光聚合性負型光敏性組成物 (N1)；

(N1-1) 乙烯性不飽和化合物

(N1-2) 敏化劑

(N1-3) 光聚合引發劑

含下列 (N2-1)、(N2-2) 及 (N2-3) 成分之化學加強型負型光敏性組成物 (N2)；

(N2-1) 鹼可溶性樹脂

(N2-2) 酸性條件下對鹼可溶性樹脂具作用性之交聯劑

(N2-3) 光酸發生劑

及

含下列 (P1-1) 及 (P1-2) 成分之化學加強型正型光敏性組

成物 (P1)

(P1-1) 含酸分解性基樹脂

(P1-2) 光酸發生劑

之任一者所形成。

28.一種製作電子迴路用之光敏性組成物，其為

(1) 組成物所形成之光敏性光阻劑層的膜厚 (D)，與利用波長 390 至 430nm 之雷射光掃描膜厚 (D) 之光敏性光阻劑層，經曝光後顯像處理所解像之最小線幅 (L) 的比值 (D/L) 之最大值為 1.0 以上，且

(2) 光敏性光阻劑層之波長 410nm 下能形成圖像的最小曝光量 [ $S_{410}$  ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )] 為 10,000  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  以下，

光敏性光阻劑層係由，

含下列 (N1-1)、(N1-2) 及 (N1-3) 成分之光聚合性負型光敏性組成物 (N1)；

(N1-1) 乙烯性不飽和化合物

(N1-2) 敏化劑

(N1-3) 光聚合引發劑

含下列 (N2-1)、(N2-2) 及 (N2-3) 成分之化學加強型負型光敏性組成物 (N2)；

(N2-1) 鹼可溶性樹脂

(N2-2) 酸性條件下對鹼可溶性樹脂具作用性之交聯劑

(N2-3) 光酸發生劑

及

含下列 (P1-1) 及 (P1-2) 成分之化學加強型正型光敏性組

成物 (P1)

(P1-1) 含酸分解性基樹脂

(P1-2) 光酸發生劑

之任一者所形成。

29.如申請專利範圍第 28 項之製作電子迴路用之光敏性組成物，其中， $D/L$  為 1.3 以上。

30.如申請專利範圍第 29 項之製作電子迴路用之光敏性組成物，其中， $D/L$  為 2.0 以上。

31.一種製作電子迴路用之光敏性組成物，其為

(1) 組成物所形成之光敏性光阻劑層的膜厚 (D)，與利用波長 390 至 430nm 之雷射光掃描膜厚 (D) 之光敏性光阻劑層，經曝光後顯像處理所解像之最小線幅 (L) 的比值 ( $D/L$ ) 之最大值為 1.0 以上，又，

光敏性光阻劑層係由，

含下列 (N1-1)、(N1-2) 及 (N1-3) 成分之光聚合性負型光敏性組成物 (N1)；

(N1-1) 乙烯性不飽和化合物

(N1-2) 敏化劑

(N1-3) 光聚合引發劑

含下列 (N2-1)、(N2-2) 及 (N2-3) 成分之化學加強型負型光敏性組成物 (N2)；

(N2-1) 鹼可溶性樹脂

(N2-2) 酸性條件下對鹼可溶性樹脂具作用性之交聯劑

(N2-3) 光酸發生劑



及

含下列 (P1-1) 及 (P1-2) 成分之化學加強型正型光敏性組成物 (P1)

(P1-1) 含酸分解性基樹脂

(P1-2) 光酸發生劑

之任一者所形成，

且，

(2) 達成該 D/L 之曝光量為  $20\text{mJ}/\text{cm}^2$  以下。

32.如申請專利範圍第 31 項之製作電子迴路用之光敏性組成物，其中，D/L 之最大值為 1.3 以上。

33.如申請專利範圍第 32 項之製作電子迴路用之光敏性組成物，其中，D/L 之最大值為 2.0 以上。

34.如申請專利範圍第 31 項之製作電子迴路用之光敏性組成物，其中，達成該 D/L 之曝光量為  $10\text{mJ}/\text{cm}^2$  以下。

35.如申請專利範圍第 34 項之製作電子迴路用之光敏性組成物，其中，D/L 之最大值為 1.3 以上。

36.如申請專利範圍第 35 項之製作電子迴路用之光敏性組成物，其中，D/L 之最大值為 2.0 以上。

37.一種圖像形成材料，其為，被加工基板上具有如申請專利範圍第 28 至 36 項中任何一項之製作電子迴路用之光敏性組成物所形成的光敏性光阻劑層。

38.一種乾膜光阻材料，其為，假性支持物上具有如申請專利範圍第 28 至 36 項中任何一項之製作電子迴路用之光敏性組成物所形成的光敏性光阻劑層。