



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I802158 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：110147427

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 17 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/004 (2006.01)** **G03F7/023 (2006.01)**
 G03F7/039 (2006.01) **G02B5/20 (2006.01)**
 H05B33/02 (2006.01) **H05B33/22 (2006.01)**
 H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2020/12/28 日本 2020-219351

(71)申請人：日商昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)
日本

(72)發明人：石田恭裕 ISHIDA, YASUHIRO (JP)；古江健太郎 FURUE, KENTARO (JP)；倉本拓樹 KURAMOTO, HIROKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201213350A TW 201901297A
 TW 202030901A

審查人員：黃珈菱

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 76 頁

(54)名稱

感光性樹脂組成物及有機 EL 元件隔壁

(57)摘要

本發明提供可形成具有高的光學密度(OD 值)之厚膜圖型之含有黑色劑的高感度感光性樹脂組成物。該感光性樹脂組成物包含(A)具有環氧基及酚性羥基之第 1 樹脂，(B)重量平均分子量為 3000~80000，酚性羥基當量為 250~700，且羧基含量為 0.0~0.5mmol/g 之第 2 樹脂，(D)感放射線化合物及(E)黑色劑，感光性樹脂組成物之硬化被膜的光學密度(OD 值)係膜厚每 1 μ m 為 0.5 以上。



公告本

I802158

【發明摘要】

【中文發明名稱】

感光性樹脂組成物及有機 E L 元件隔壁

【中文】

本發明提供可形成具有高的光學密度(OD值)之厚膜圖型之含有黑色劑的高感度感光性樹脂組成物。該感光性樹脂組成物包含(A)具有環氧基及酚性羥基之第1樹脂，(B)重量平均分子量為3000~80000，酚性羥基當量為250~700，且羧基含量為0.0~0.5mmol/g之第2樹脂，(D)感放射線化合物及(E)黑色劑，感光性樹脂組成物之硬化被膜的光學密度(OD值)係膜厚每1 μ m為0.5以上。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

感光性樹脂組成物及有機EL元件隔壁

【技術領域】

【0001】本發明有關含黑色劑之感光性樹脂組成物，以及使用其之有機EL元件隔壁、有機EL元件絕緣膜及有機EL元件。

【先前技術】

【0002】有機EL顯示器(OLED)等之顯示裝置中，為了提高顯示特性，於顯示區域內之著色圖型之間隔部或顯示區域周邊部分之緣等使用隔壁材。有機EL顯示裝置之製造中，為使有機物質之像素彼此不接觸，而首先形成隔壁，於該隔壁之間形成有機物質之像素。該隔壁一般藉由使用感光性樹脂組成物之光微影法形成，具有絕緣性。詳言之，使用塗佈裝置於基板上塗佈感光性樹脂組成物，藉加熱等之手段去除揮發成分後，經由遮罩進行曝光，其次於負型之情況將未曝光部分、且於正型之情況將曝光部分，藉由鹼水溶液等之顯像液去除而顯像，所得圖型進行加熱處理，形成隔壁(絕緣膜)。其次藉由噴墨法等，於隔壁之間使發出紅、綠、藍之3色光之有機物質成膜，形成有機EL顯示裝置之像素。

【0003】該領域於近幾年來，因顯示裝置之小型化及

顯示之內容多樣化，而要求像素之高性能化及高精細化。基於提高顯示裝置之對比度，提升視認性之目的，已嘗試使用著色劑使隔壁材具有遮光性。然而，使隔壁材具有遮光性之情況，有感光性樹脂組成物成為低感度之傾向，其結果，有曝光時間變長生產性降低之虞。因此，包含著色劑之隔壁材之形成中使用之感光性樹脂組成物被要求更高感度。

【0004】專利文獻1(日本特開2001-281440號公報)中，作為藉由曝光後之加熱處理而顯示高遮光性之感放射線性樹脂組成物，記載有於含有鹼可溶性樹脂與醌重氮化合物之正型感放射線性樹脂組成物中添加鈦黑之組成物。

【0005】專利文獻2(日本特開2002-116536號公報)中，記載於含有[A]鹼可溶性樹脂、[B]1,2-醌重氮化合物及[C]著色劑之感放射線性樹脂組成物中，使用碳黑使隔壁材黑色化之方法。

【0006】專利文獻3(日本特開2010-237310號公報)中，作為藉由曝光後之加熱處理而顯示遮光性之感放射線性樹脂組成物，記載有於含有鹼可溶性樹脂與醌重氮化合物之正型感放射線性樹脂組成物中添加感熱色素之組成物。

【0007】專利文獻4(國際公開第2017/069172號)中，記載一種正感光樹脂組成物，其含有(A)黏合劑樹脂、(B)醌重氮化合物及(C)選自溶劑黑27~47之以色彩指數規定之黑色染料中之至少一種黑色染料。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1] 日本特開2001-281440號公報

[專利文獻2] 日本特開2002-116536號公報

[專利文獻3] 日本特開2010-237310號公報

[專利文獻4] 國際公開第2017/069172號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0009】 經著色之隔壁材之形成中使用之感光性樹脂組成物，為了使硬化膜之遮光性充分提高，必須使用相當量之著色劑。使用如此多量著色劑之情況，由於照射於感光性樹脂組成物之被膜的放射線被著色劑吸收，故被膜中之放射線的有效強度降低，無法使感光性樹脂組成物充分曝光，結果圖型形成性降低。

【0010】 特別是，使用含有黑色劑之感光性樹脂組成物欲形成厚被膜，例如形成厚度2~3 μm 之被膜時，因除了黑色劑以外，感放射線化合物亦吸收放射線，而使到達曝光部之被膜底部的放射線量顯著降低。因此，於正型中，曝光部之被膜底部的鹼溶解度不足，於顯像時發生樹脂殘渣，或者為了獲得期望厚度之被膜而消耗大量感光性樹脂組成物，即有殘膜率降低之情況。另一方面，於負型中，曝光部之被膜底部並未充分不溶化，有顯像時發生被膜剝

離之情況。因此，在含有黑色劑之感光性樹脂組成物中，熱切期盼可對硬化被膜賦予高的光學密度(OD值)，同時可增加硬化被膜之厚度的感光性樹脂組成物。

【0011】本發明之目的在於提供可形成具有高的光學密度(OD值)之厚膜圖型之含有黑色劑的高感度感光性樹脂組成物。

[用以解決課題之手段]

【0012】本發明人等發現藉由組合使用具有環氧基及酚性羥基之第1樹脂與具有酚性羥基當量及羧基含量之第2樹脂，於使用含有黑色劑之感光性樹脂組成物之情況，亦可形成厚膜圖型。

【0013】亦即，本發明包含如下態樣。

[1] 一種感光性樹脂組成物，其包含

(A)具有環氧基及酚性羥基之第1樹脂；

(B)重量平均分子量為3000~80000，酚性羥基當量為250~700，且羧基含量為0.0~0.5mmol/g之第2樹脂；

(D)感放射線化合物；及

(E)黑色劑，

前述感光性樹脂組成物之硬化被膜的光學密度(OD值)係膜厚每1 μm 為0.5以上。

[2] 如[1]之感光性樹脂組成物，其中前述第2樹脂係具有酚性羥基之聚合性單體與其他聚合性單體之共聚物。

[3] 如[1]或[2]之感光性樹脂組成物，其中前述第2樹

脂具有以式(4)表示之構造單位：

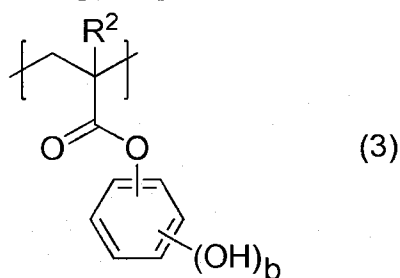
【化1】



(式(4)中， R^3 為氫原子或碳原子數1~5之烷基， R^4 為選自由碳原子數1~20之直鏈烷基、碳原子數3~20之分支烷基、碳原子數3~12之環狀烷基、碳原子數6~20之芳基、經酸性官能基以外之基取代之碳原子數1~20之直鏈烷基、經酸性官能基以外之基取代之碳原子數3~20之分支烷基、經酸性官能基以外之基取代之碳原子數3~12之環狀烷基、及經酸性官能基以外之基取代之碳原子數6~20之芳基所成之群之基)。

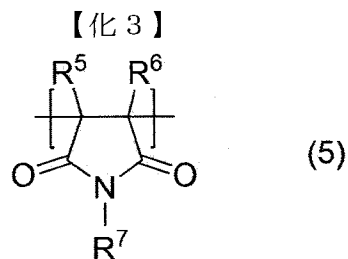
[4] 如[1]至[3]中任一項之感光性樹脂組成物，其中前述第2樹脂具有以式(3)表示之構造單位：

【化2】



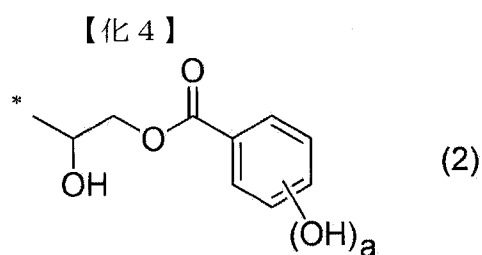
(式(3)中， R^2 為氫原子或碳原子數1~5之烷基， b 為1~5之整數)。

[5] 如[1]至[4]中任一項之感光性樹脂組成物，其中前述第2樹脂具有以式(5)表示之構造單位：



(式(5)中， R^5 及 R^6 分別獨立為氫原子、碳原子數1~3之烷基、完全或部分經氟化之碳原子數1~3之氟烷基或鹵原子， R^7 為氫原子、碳原子數1~6之直鏈烷基、碳原子數3~12之環狀烷基、苯基或經選自由羥基、碳原子數1~6之烷基及碳原子數1~6之烷氧基所成之群中之至少1種取代之苯基)。

[6] 如[1]至[5]中任一項之感光性樹脂組成物，其中前述第1樹脂係1分子中具有至少2個環氧基之化合物與羥基苯甲酸化合物之反應物，且係具有式(2)之構造之化合物，



(式(2)中， a 為1~5之整數，*表示與1分子中具有至少2個環氧基之化合物之進行反應之環氧基除外之殘基之鍵結部)。

[7] 如[6]之感光性樹脂組成物，其中前述1分子中具有至少2個環氧基之化合物係酚醛清漆型環氧樹脂。

[8] 如[1]至[7]中任一項之感光性樹脂組成物，其中前述黑色劑係溶劑黑27~47之以色彩指數(C.I.)規定之染

料。

[9] 如[1]至[8]中任一項之感光性樹脂組成物，其中前述感放射線化合物係光酸產生劑。

[10] 如[1]至[9]中任一項之感光性樹脂組成物，其中前述感光性樹脂組成物進而包含(C)與前述第1樹脂及前述第2樹脂均不同之具有酚性羥基之第3樹脂，前述第3樹脂之酚性羥基當量為107~240。

[11] 如[10]之感光性樹脂組成物，其中前述第3樹脂係具有酚性羥基之聚合性單體與其他聚合性單體之共聚物。

[12] 如[1]至[11]中任一項之感光性樹脂組成物，其中以樹脂成分之合計質量為基準，前述第1樹脂包含20質量%~90質量%。

[13] 如[1]至[12]中任一項之感光性樹脂組成物，其中以樹脂成分之合計質量為基準，前述第2樹脂包含5質量%~50質量%。

[14] 如[10]或[11]之感光性樹脂組成物，其中以樹脂成分之合計質量為基準，前述第3樹脂包含5質量%~50質量%。

[15] 如[1]至[14]中任一項之感光性樹脂組成物，其中以樹脂成分之合計100質量份為基準，前述感放射線化合物包含1質量份~40質量份。

[16] 如[1]至[15]中任一項之感光性樹脂組成物，其中以樹脂成分之合計100質量份為基準，前述黑色劑包含

10質量份~150質量份。

[17] 一種有機EL元件隔壁，其包含如[1]至[16]中任一項之感光性樹脂組成物的硬化物。

[18] 一種有機EL元件絕緣膜，其包含如[1]至[16]中任一項之感光性樹脂組成物的硬化物。

[19] 一種有機EL元件，其包含如[1]至[16]中任一項之感光性樹脂組成物的硬化物。

[發明效果]

【0014】依據本發明，可提供可形成具有高的光學密度(OD值)之厚膜圖型之含有黑色劑的高感度感光性樹脂組成物。

【實施方式】

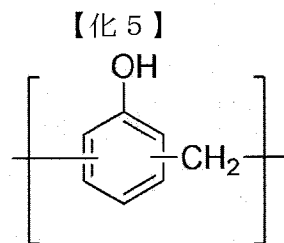
【0015】以下針對本發明詳細說明。

【0016】本揭示中，所謂「鹼可溶性」意指感光性樹脂組成物或其成分、或感光性樹脂組成物之被膜或硬化被膜於2.38質量%之氫氧化四甲基銨水溶液中可溶解。所謂「鹼可溶性官能基」意指可對感光性樹脂組成物或其成分、或感光性樹脂組成物之被膜或硬化被膜賦予此等鹼可溶性之基。作為鹼可溶性官能基舉例為例如酚性羥基、羧基、磺基、磷酸基、酸酐基、巰基等。

【0017】本揭示中，所謂「自由基聚合性官能基」意指乙烯性不飽和基，所謂「自由基聚合性化合物」意指具

有1或複數個乙烯性不飽和基之化合物。

【0018】本揭示中，所謂「構造單位」意指構成高分子的基本構造之一部分的原子團，該原子團可具有懸垂原子或懸垂原子團。例如，於自由基(共)聚合物之情況，意指源自作為單體使用的自由基聚合性化合物的單位，於酚醛清漆樹脂之情況，意指藉由1分子的酚(C_6H_5OH)與1分子的甲醛($HCHO$)的縮合反應形成之下述單位。關於具有懸垂基(側基)之構造單位，具有於形成交聯部位所用之懸垂基或源自其之基的構造單位與具有不參與交聯部位之形成的游離懸垂基之構造單位被視為彼此不同。關於具有分支之分子鏈(分支鏈)的高分子，包含分支點之構造單位(分支單位)與線狀分子鏈所含之構造單位被視為彼此不同。



【0019】本揭示中，所謂「(甲基)丙烯酸」意指丙烯酸或甲基丙烯酸，「(甲基)丙烯酸酯」意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，「(甲基)丙烯醯基」意指丙烯醯基或甲基丙烯醯基。

【0020】本揭示中，樹脂或聚合物之數平均分子量(M_n)及重量平均分子量(M_w)意指藉由凝膠滲透層析(GPC, gel permeation chromatography)測定之標準聚苯乙烯換算值。

【0021】本揭示中，酚性羥基當量係自構成樹脂之構造單位的分子量及組成比而計算之理論值。具體而言，酚性羥基當量意指於樹脂為 n 種單體 i ($i=1$ 至 n 的自然數) 之(共)聚合物時，藉由下述式算出之值：

$$\text{【數 1】} \\ \text{酚性羥基當量} = \frac{\sum_{i=1}^n (\text{單體 } i \text{ 之分子量} \times \text{單體 } i \text{ 之共聚合比})}{\sum_{i=1}^n (\text{單體 } i \text{ 之酚性羥基數} \times \text{單體 } i \text{ 之共聚合比})}$$

式中，單體 i ($i=1 \sim n$) 之共聚合比(莫耳基準)之合計為 1。

【0022】於具有後述之(c)環氧基及酚性羥基之樹脂之情況，酚性羥基當量意指藉由下述式算出之值：

$$\text{酚性羥基當量} = \frac{\text{原料之環氧當量} + \text{加成之羧酸分子量}}{\text{羧酸之酚性羥基數}}$$

【0023】本揭示中，羧基含量 (mmol/g) 係秤量適量樣品，使溶解於甲苯/甲醇 = 7/3 (質量比) 的混合溶劑中，添加數滴酚酞溶液，使用 0.1 mol/L 乙醇性氫氧化鉀溶液滴定，求出酸價，根據所得酸價，由下述式算出之值：

$$\text{羧基含量 (mmol/g)} = \text{酸價} / 56.1$$

【0024】本揭示中所謂「樹脂成分」意指第 1 樹脂 (A)、第 2 樹脂 (B) 及任意成分的第 3 樹脂 (C)。

【0025】本揭示中所謂「固形分」包含樹脂成分、感放射線化合物 (D)、黑色劑 (E) 及溶解促進劑 (F) 等之任意成分，意指液體之鹼性化合物 (G) 及溶劑 (H) 除外之成分的合計質量。

【0026】一實施態樣之感光性樹脂組成物包含：具有環氧基及酚性羥基之第 1 樹脂 (A)；重量平均分子量為

3000~80000，酚性羥基當量為250~700，且羧基含量為0.0~0.5mmol/g之第2樹脂(B)；感放射線化合物(D)；及黑色劑(E)。

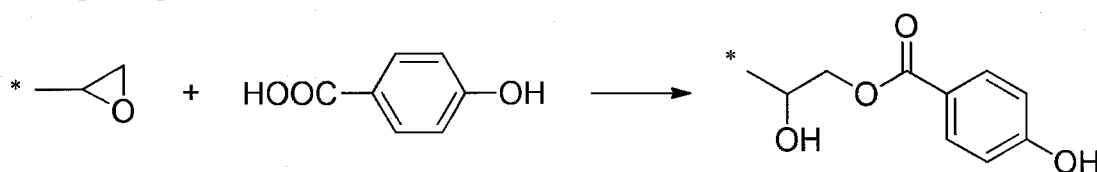
【0027】

[第1樹脂(A)]

第1樹脂(A)係具有環氧基及酚性羥基之樹脂。具有環氧基及酚性羥基之樹脂可使例如1分子中具有至少2個環氧基之化合物(以下有時稱為「環氧化合物」)之環氧基與羥基苯甲酸化合物之羧基反應而獲得。因具有環氧基及酚性羥基之樹脂具有環氧基，於加熱時藉由與酚性羥基反應形成交聯，可提高被膜之耐藥品性、耐熱性等。酚性羥基可對樹脂賦予顯像時之鹼可溶性。

【0028】環氧化合物具有之環氧基1個與羥基苯甲酸化合物之羧基反應，成為具有酚性羥基之化合物的反應之例如下反應式1所示。

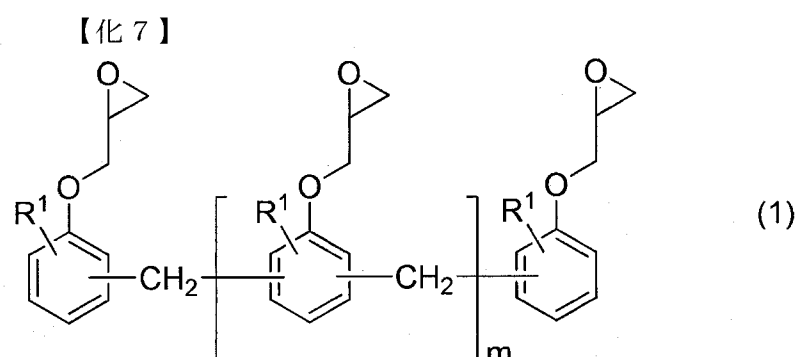
【化6】



反應式1

【0029】作為1分子中具有至少2個環氧基之化合物，可舉例為例如酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等之酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚型環氧樹脂、聯酚型環氧樹脂、含萘骨架之環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、雜環式環氧樹脂等。該等環氧化合物只要於1分子中具有2個

以上之環氧基，則可僅使用1種，亦可組合2種以上使用。由於該等化合物為熱硬化型，故作為本領域技術人員的常識，基於環氧基之有無、官能基之種類、聚合度等之差異，其構造無法一概記載。酚醛清漆型環氧樹脂之構造之一例以式(1)表示。式(1)中，例如， R^1 為氫原子、碳原子數1~5之烷基、碳原子數1~2之烷氧基或羥基， m 為1~50之整數。



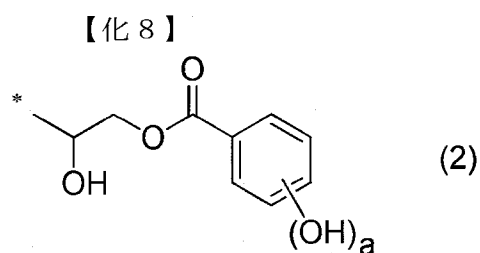
【0030】作為酚醛清漆型環氧樹脂舉例為例如 EPICLON(註冊商標)N-770(DIC股份有限公司製)、jER(註冊商標)-152(三菱化學股份有限公司製)等。作為甲酚醛清漆型環氧樹脂舉例為例如 EPICLON(註冊商標)N-695(DIC股份有限公司製)、EOCN(註冊商標)-102S(日本化藥股份有限公司製)等。作為雙酚型環氧樹脂舉例為例如 jER(註冊商標)828、jER(註冊商標)1001(三菱化學股份有限公司製)、YD-128(商品名，日鐵化學暨材料股份有限公司製)等之雙酚A型環氧樹脂、jER(註冊商標)806(三菱化學股份有限公司製)、YDF-170(商品名，日鐵化學暨材料股份有限公司製)等之雙酚F型環氧樹脂等。作為聯酚型環氧樹脂舉例為例如 jER(註冊商標)YX-4000、jER(註冊商

標) YL-6121H(三菱化學股份有限公司製)等。作為含有萘骨架之環氧樹脂舉例為例如NC-7000(商品名, 日本化藥股份有限公司製)、EXA-4750(商品名, DIC股份有限公司製)等。作為脂環式環氧樹脂舉例為例如EHPE(註冊商標)-3150(DAICEL化學工業股份有限公司製)等。作為雜環式環氧樹脂舉例為例如TEPIC(註冊商標)、TEPIC-L、TEPIC-H、TEPIC-S(日產化學工業股份有限公司製)等。

【0031】 1分子中具有至少2個環氧基之化合物較佳為酚醛清漆型環氧樹脂, 更佳為甲酚酚醛清漆型環氧樹脂。包含具有源自酚醛清漆型環氧樹脂特別是源自甲酚酚醛清漆型環氧樹脂之環氧基與酚性羥基之樹脂的感光性樹脂組成物係圖型形成性優異, 鹼溶解性之調節容易, 釋氣少。

【0032】 羥基苯甲酸化合物係苯甲酸之2~6位之至少1個經羥基取代的化合物, 可舉例為例如水楊酸、4-羥基苯甲酸、2,3-二羥基苯甲酸、2,4-二羥基苯甲酸、2,5-二羥基苯甲酸、2,6-二羥基苯甲酸、3,4-二羥基苯甲酸、3,5-二羥基苯甲酸、2-羥基-5-硝基苯甲酸、3-羥基-4-硝基苯甲酸、4-羥基-3-硝基苯甲酸等, 就提高鹼顯像性之觀點, 較佳為二羥基苯甲酸化合物。該等羥基苯甲酸化合物可僅使用1種或組合2種以上使用。

【0033】 一實施態樣中, 具有環氧基及酚性羥基之樹脂係1分子中具有至少2個環氧基之化合物與羥基苯甲酸化合物之反應物, 且具有式(2)之構造,



式(2)中， a 為1~5之整數，*表示與1分子中具有至少2個環氧基之化合物之進行反應之環氧基除外的殘基之鍵結部。

【0034】自環氧化合物與羥基苯甲酸化合物獲得具有環氧基及酚性羥基之樹脂之方法，係相對於環氧化合物之環氧基1當量，可使用羥基苯甲酸化合物0.2~1.0當量，較佳使用0.3~0.9當量，更佳使用0.4~0.8當量。羥基苯甲酸化合物若為0.2當量以上，則可獲得充分之鹼溶解性，若為1.0當量以下，則可抑制副反應所致之分子量增加。

【0035】為了促進環氧化合物與羥基苯甲酸化合物之反應，亦可使用觸媒。觸媒之使用量，以由環氧化合物與羥基苯甲酸化合物所成之反應原料混合物100質量份為基準，可為0.1~10質量份。反應溫度可為60~150℃，反應時間為3~30小時。作為該反應所使用之觸媒舉例為例如三乙胺、苄基二甲基胺、氯化三乙基銨、溴化苄基三甲基銨、碘化苄基三甲基銨、三苯基膦、辛酸鉻、辛酸鋅等。

【0036】具有環氧基及酚性羥基之樹脂之數平均分子量較佳為500~8000，更佳為800~6000，又更佳為1000~5000。具有環氧基及酚性羥基之樹脂之重量平均分子量較佳為500~30000，更佳為2000~25000，又更佳為3000~20000。若數平均分子量為500以上或重量平均分子量為

500以上，則由於鹼顯像速度適當，於曝光部與未曝光部之溶解速度差充分，故圖型之解像度良好。若數平均分子量為8000以下或重量平均分子量為30000以下，則塗佈性及鹼顯像性良好。

【0037】具有環氧基及酚性羥基之樹脂的酚性羥基當量較佳為60~300，更佳為80~250，又更佳為100~200。若具有環氧基及酚性羥基之樹脂的酚性羥基當量為60以上，則可於鹼顯像時充分保持未曝光部之膜厚。若具有環氧基及酚性羥基之樹脂的酚性羥基當量為300以下，則可獲得所需之鹼溶解性。

【0038】本揭示中，第1樹脂(A)、後述之第2樹脂(B)及後述任意成分之第3樹脂(C)的酚性羥基當量，意指於感光性樹脂組成物曝光後，於顯像前之時點的值。該等樹脂之原本酚性羥基當量值與感光性樹脂組成物曝光後於顯像前之時點的酚性羥基當量之值是否存在變化，可藉使用NMR之以下程序判斷。對於測定對象的樹脂100質量份，於DMSO-d₆中添加混合30質量份之感光性樹脂組成物所使用之感放射線化合物及1質量份之作為內部標準的甲基三苯基矽烷，而調製試驗組成物。測定所得之試驗組成物之¹H-NMR，算出將內部標準積分值設為1.00時之酚性羥基的積分值S1。進而，對試驗組成物，以安裝有超高壓水銀燈之曝光裝置照射1000mJ/cm²的紫外線，使用油浴在120℃加熱5分鐘後，測定試驗組成物之¹H-NMR，算出將內部標準積分值設為1.00時之酚性羥基的積分值S2。該等積分

值之變化比例 $((S2-S1)/S1$ 的絕對值)未達10%之樹脂被視為酚性羥基當量之值無變化。

【0039】 感光性樹脂組成物中之第1樹脂(A)的含量，以樹脂成分、感放射線化合物(D)及黑色劑(E)之合計質量為基準，較佳為5~60質量%，更佳為10~55質量%，又更佳為10~50質量%。第1樹脂(A)之含量，以上合計質量為基準若為5質量%以上，則殘膜率、耐熱性、感度等適當。若第1樹脂(A)之含量以上述合計質量為基準為60質量%以下，則硬化後之被膜之光學密度(OD值)於膜厚每1 μ m可為0.5以上，硬化後亦可維持遮光性。

【0040】 感光性樹脂組成物，以樹脂成分之合計質量為基準，較佳含有20質量%~90質量%之第1樹脂(A)，更佳含有25質量%~70質量%，又更佳含有30質量%~55質量%。第1樹脂(A)之含量，於將樹脂成分之合計質量為基準若為20質量%以上，則可獲得所需之鹼溶解性。第1樹脂(A)之含量，以樹脂成分之合計質量為基準若為90質量%以下，則可對感光性樹脂組成物賦予高感度。

【0041】

[第2樹脂(B)]

第2樹脂(B)係重量平均分子量為3000~80000，酚性羥基當量為250~700，且羧基含量為0.0~0.5mmol/g之樹脂。第2樹脂(B)只要與第1樹脂(A)不同則未特別限制。此處所謂「不同」意指某樹脂與其他樹脂的構造單位的構造彼此不同，或者某樹脂包含一或複數個與其他樹脂共通之構造

單位時，係指共通之構造單位合計包含未達70莫耳%的樹脂，僅分子量不同之樹脂彼此被視為互為相同之樹脂。作為第2樹脂(B)，舉例為例如丙烯酸樹脂、聚苯乙烯樹脂、環氧樹脂、聚醯胺樹脂、酚樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺酸樹脂、聚苯并噁唑樹脂、聚苯并噁唑樹脂前驅物、矽氧樹脂、環狀烯烴聚合物、卡多(cardo)樹脂及該等樹脂之衍生物，以及對該等樹脂鍵結有鹼可溶性官能基者。作為第2樹脂(B)，亦可使用具有酚性羥基之聚合性單體的均聚物或共聚物。作為第2樹脂(B)，可單獨使用該等樹脂之任一者，亦可組合使用該等樹脂之2種以上。第2樹脂(B)可具有自由基聚合性官能基。一實施態樣中，第2樹脂(B)具有作為自由基聚合性官能基之(甲基)丙烯醯氧基、烯丙基或甲基丙烯基。

【0042】第2樹脂(B)之重量平均分子量為3000~80000，較佳為4000~30000，更佳為5000~15000。藉由使重量平均分子量為3000~80000，由於鹼顯像速度適當，曝光部與未曝光部之溶解速度差充分，故圖型解像度良好，塗佈性及鹼顯像性亦良好。

【0043】第2樹脂(B)之數平均分子量較佳為1000~20000，更佳為1500~15000，又更佳為2000~10000。數平均分子量若為1000以上，則因鹼顯像速率適當，於曝光部與未曝光部之溶解速度差充分，故圖型解像度良好。數平均分子量若為20000以下，則塗佈性及鹼顯像性良好。第2樹脂(B)之多分散度(M_w/M_n)較佳為1.0~3.5，更佳為1.1~

3.0，又更佳為1.2~2.8。藉由使多分散度為上述範圍，可獲得圖型形成性及鹼顯像性優異之感光性樹脂組成物。

【0044】第2樹脂(B)之酚性羥基當量為250~700，較佳為260~600，更佳為270~550。酚性羥基當量為250~700的第2樹脂(B)，由於在顯像時作為鹼低溶解性之樹脂成分而抑制未曝光部之過度溶解，另一方面，在曝光部中伴隨鹼可溶性高的其他樹脂及任意溶解促進劑的溶解而自被膜釋放到顯像液中，因此可提高感光性樹脂組成物之感度及殘膜率。藉此，可根據用途減低感光性樹脂組成物中之感放射線化合物(D)之含量，結果，感光樹脂組成物可適於厚膜形成。

【0045】第2樹脂(B)之羧基含量為0.0~0.5mmol/g，較佳為0.0~0.1 mmol/g，更佳為0.00~0.05mmol/g。由於羧基與酚性羥基相比，鹼溶解性較高，因此不期望於鹼低溶解性成分的第2樹脂(B)中大量含有。藉由使第2樹脂(B)之羧基含量為0.0~0.5mmol/g，可精確控制鹼低溶解性成分的第2樹脂(B)之鹼溶解速度。

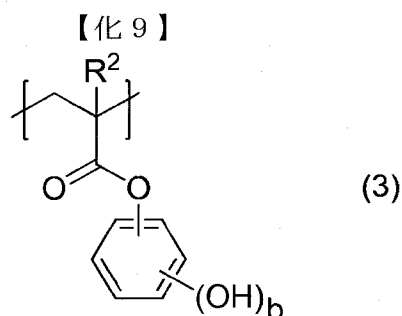
【0046】第2樹脂(B)較佳為具有酚性羥基之聚合性單體與其他聚合性單體之共聚物。作為聚合性單體具有之聚合性官能基，可舉例自由基聚合性官能基，例如， $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 、 $-\text{OC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ 等。

【0047】具有酚性羥基之聚合性單體與其他聚合性單體之共聚物可藉由例如具有酚性羥基之聚合性單體與其他

聚合性單體進行自由基聚合而製造。亦可使用藉由自由基聚合而合成共聚物後，附加酚性羥基之衍生物。作為具有酚性羥基之聚合性單體舉例為例如4-羥基苯乙烯、甲基丙烯酸4-羥基苯酯、3,5-二甲基-4-羥基苄基丙烯醯胺、4-羥基苄基丙烯醯胺、4-羥基苄基馬來醯亞胺等。作為其他聚合性單體舉例為例如苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、對-乙基苯乙烯等之可聚合之苯乙烯衍生物；丙烯醯胺；丙烯腈；乙烯基-正-丁基醚等之乙烯醇之醚化合物；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙胺基乙酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3-四氟丙酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯等之(甲基)丙烯酸酯；馬來酸酐、馬來酸單酯等之馬來酸衍生物；苄基馬來醯亞胺、環己基馬來醯亞胺等之N-取代馬來醯亞胺。基於耐熱性等之觀點，具有酚性羥基之聚合性單體與其他聚合性單體之共聚物較佳具有脂環式構造、芳香族構造、多環式構造、無機環式構造、雜環式構造等之1種或複數種之環式構造。

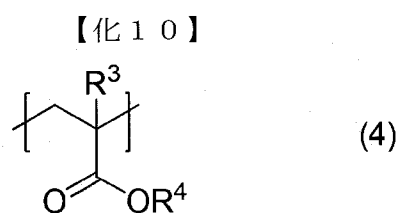
【0048】作為具有酚性羥基之聚合性單體較佳為形成

式(3)表示之構造單位者：



式(3)中， R^2 為氫原子或碳原子數1~5之烷基， b 為1~5之整數。作為如此之具有酚性羥基之聚合性單體特佳為甲基丙烯酸4-羥基苯酯。

【0049】作為其他聚合性單體較佳為形成式(4)表示之構造單位的聚合性單體：



(式(4)中， R^3 為氫原子或碳原子數1~5之烷基， R^4 為選自碳原子數1~20之直鏈烷基、碳原子數3~20之分支烷基、碳原子數3~12之環狀烷基、碳原子數6~20之芳基、經酸性官能基以外之基取代之碳原子數1~20之直鏈烷基、經酸性官能基以外之基取代之碳原子數3~20之分支烷基、經酸性官能基以外之基取代之碳原子數3~12之環狀烷基、及經酸性官能基以外之基取代之碳原子數6~20之芳基所成之群中之基)。

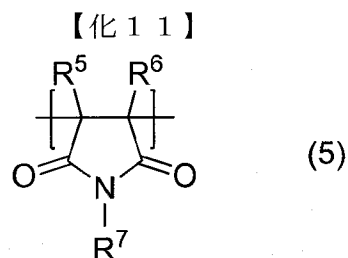
本揭示中，酸性官能基表示與2.38質量%之氫氧化四甲基銨水溶液進行酸鹼反應的基，具體而言，舉例為酚性

經基、羧基、磺基、磷酸基、酸酐基及巰基。藉由使用此等聚合性單體，可對第2樹脂(B)賦予鹼低溶解性。

【0050】式(4)之 R^3 中，作為碳原子數1~5之烷基之具體例可舉例甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基等。 R^3 較佳為甲基。

【0051】式(4)之 R^4 中，作為碳原子數1~20之直鏈烷基及碳原子數3~20之分支烷基，舉例為例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正癸基、正十二烷基、正十六烷基等。作為碳原子數3~12之環狀烷基，舉例為環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、降冰片基、異冰片基、金剛烷基、二環戊基等。作為碳原子數6~20之芳基，舉例為苯基、4-(苄氧基甲氧基)苯基、聯苯基、萘基、蒽基、菲基等。 R^4 較佳為第三丁基、環己基、異冰片基、二環戊基、苯基或4-(苄氧基甲氧基)苯基。

【0052】作為其他聚合性單體，亦較佳為形成以式(5)表示之構造單位的聚合性單體。



式(5)中， R^5 及 R^6 分別獨立為氫原子、碳原子數1~3之烷基、全部或部分經氟化之碳原子數1~3之氟烷基、或鹵原

子， R^7 為氫原子、碳原子數1~6之直鏈烷基、碳原子數3~12之環狀烷基、苯基或經選自由羥基、碳原子數1~6之烷基及碳原子數1~6之烷氧基所成之群中之至少一種取代之苯基。 R^5 及 R^6 較佳為氫原子。 R^7 較佳為碳原子數3~12之環狀烷基或苯基。作為此等其他聚合性單體，特佳為苯基馬來醯亞胺及環己基馬來醯亞胺。

【0053】作為具有酚性羥基之聚合性單體係使用甲基丙烯酸4-羥基苯酯，作為其他聚合性單體，特佳組合使用選自甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸二環戊酯、甲基丙烯酸苯酯及甲基丙烯酸4-(苄氧基甲氧基)苯酯所成之群之至少1種，與選自由苯基馬來醯亞胺與環己基馬來醯亞胺所成之群之至少1種。藉由使用將該等聚合性單體進行自由基聚合而成之樹脂作為鹼低溶解性之第2樹脂(B)，可提高形狀維持性同時亦可減低釋氣。

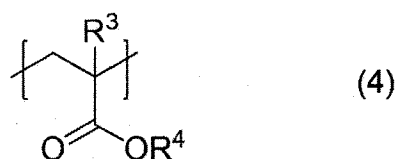
【0054】作為藉由自由基聚合製造具有酚性羥基之聚合性單體與其他聚合性單體之共聚物之際的聚合起始劑並未限定於如下者，但可使用2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(AVN)等之偶氮聚合起始劑、二異丙苯基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷、第三丁基異丙苯過氧化物、二-第三丁基過氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基過氧化氫、異丙苯過氧化氫等之10小時半衰期溫度為100~170℃

之過氧化物聚合起始劑或過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯、1,1'-二(第三丁基過氧基)環己烷、第三丁基過氧基特戊酸酯等之過氧化物聚合起始劑。聚合起始劑之使用量相對於聚合性單體之混合物100質量份，一般較佳為0.01質量份以上、0.05質量份以上或0.5質量份以上，40質量份以下、20質量份以下或15質量份以下。

【0055】亦可與聚合起始劑併用 RAFT(Reversible Addition Fragmentation Transfer, 可逆加成開裂型鏈轉移)劑。作為RAFT劑不限於如下者，但可使用二硫酯、二硫代胺基甲酸酯、三硫代碳酸酯、黃原酸酯等之硫羰基硫化物。RAFT劑相對於聚合性單體總量100質量份，可以0.005~20質量份之範圍使用，較佳以0.01~10質量份之範圍使用。

【0056】一實施態樣中，第2樹脂(B)具有以式(4)表示之構造單位：

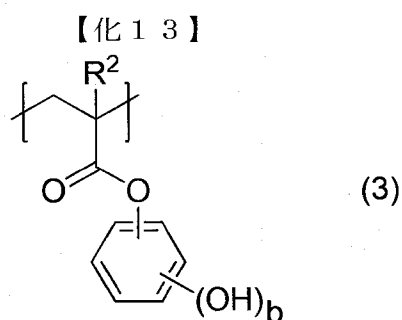
【化12】



(式(4)中， R^3 為氫原子或碳原子數1~5之烷基， R^4 為選自碳原子數1~20之直鏈烷基、碳原子數3~20之分支烷基、碳原子數3~12之環狀烷基、碳原子數6~20之芳基、經酸性官能基以外之基取代之碳原子數1~20之直鏈烷基、經酸性官能基以外之基取代之碳原子數3~20之分支烷基、經酸性官能基以外之基取代之碳原子數3~12之環狀烷基、及經酸性官

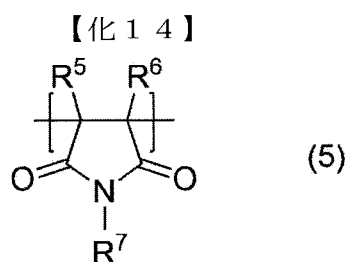
能基以外之基取代之碳原子數 6~20 之芳基所成之群中之基)。式(4)之 R^3 及 R^4 如上述。

【0057】一實施態樣中，第2樹脂(B)具有以式(3)表示之構造單位：



(式(3)中， R^2 為氫原子或碳原子數 1~5 之烷基， b 為 1~5 之整數)。 R^2 較佳為甲基。 b 較佳為 1。 b 為 1 時，OH 基較佳位於 4 位。

【0058】一實施態樣中，第2樹脂(B)具有以式(5)表示之構造單位：



(式(5)中， R^5 及 R^6 分別獨立為氫原子、碳原子數 1~3 之烷基、完全或部分經氟化之碳原子數 1~3 之氟烷基或鹵原子， R^7 為氫原子、碳原子數 1~6 之直鏈烷基、碳原子數 3~12 之環狀烷基、苯基或經選自由羥基、碳原子數 1~6 之烷基及碳原子數 1~6 之烷氧基所成之群中之至少 1 種取代之苯基)。 R^5 及 R^6 較佳為氫原子。 R^7 較佳為苯基或環己基。

【0059】第2樹脂(B)較佳為包含上述之以式(3)表示之

構造單位、以式(4)表示之構造單位及以式(5)表示之構造單位的共聚物。

【0060】 感光性樹脂組成物，以樹脂成分之合計質量為基準，較佳含有5質量%~50質量%之第2樹脂(B)，更佳含有8質量%~45質量%，又更佳含有10質量%~40質量%。第2樹脂(B)之含量，以樹脂成分之合計質量為基準若為5質量%以上，則因與第1樹脂(A)之溶解速度差所致之對比度可充分獲得。第2樹脂(B)之含量，以樹脂成分之合計質量為基準若為50質量%以下，則顯像時被膜之溶解可更微觀均勻，結果，可有效抑制被膜表面之粗糙度。

【0061】

[第3樹脂(C)]

感光性樹脂組成物可進而含有與第1樹脂(A)及第2樹脂(B)均不同之具有酚羥基之第3樹脂(C)作為任意成分。第3樹脂(C)之酚性羥基當量為107~240，較佳為140~235，更佳為170~230。酚性羥基當量為107~240的第3樹脂(C)，由於鹼溶解性高於第2樹脂(B)，故可調整硬化被膜之曝光部與未曝光部之溶解速度，藉此可提高圖型形成性。

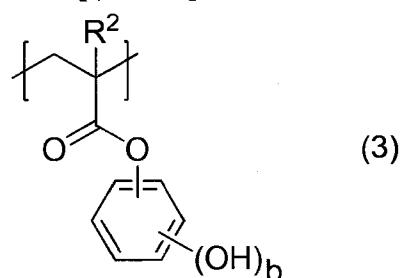
【0062】 第3樹脂(C)較佳為具有酚性羥基之聚合性單體與其他聚合性單體之共聚物。具有酚性羥基之聚合性單體、其他聚合性單體及具有酚性羥基之聚合性單體與其他聚合性單體之共聚物之製造方法，如第2樹脂(B)中之說明。

【0063】 第3樹脂(C)之製造中，特佳使用甲基丙烯酸

4-羥基苯酯作為具有酚性羥基之聚合性單體，作為其他聚合性單體，使用選自由苯基馬來醯亞胺及環己基馬來醯亞胺所成之群中之至少1種。藉由使用該等聚合性單體經自由基聚合而成之樹脂作為第3樹脂(C)，可提高形狀維持性能、顯像性，並且亦可減低釋氣。第3樹脂(C)之製造中，較佳不使用形成以式(4)表示之構造單位的聚合性單體。

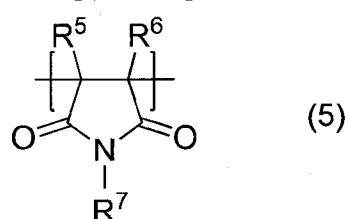
【0064】一實施態樣中，第3樹脂(C)具有以式(3)表示之構造單位及以式(5)表示之構造單位：

【化15】



(式(3)中， R^2 為氫原子或碳原子數1~5之烷基， b 為1~5之整數)

【化16】



(式(5)中， R^5 及 R^6 分別獨立為氫原子、碳原子數1~3之烷基、全部或部分經氟化之碳原子數1~3之氟烷基、或鹵原子， R^7 為氫原子、碳原子數1~6之直鏈烷基、碳原子數3~12之環狀烷基、苯基或經選自由羥基、碳原子數1~6之烷基及碳原子數1~6之烷氧基所成之群中之至少一種取代之苯基)。第3樹脂(C)較佳不含以式(4)表示之構造單位。

【0065】第3樹脂(C)之數平均分子量較佳為1000~30000，更佳為1500~25000，更佳為2000~20000。第3樹脂(C)之重量平均分子量較佳為3000~80000，更佳為4000~70000，又更佳為5000~60000。數平均分子量若為1000以上，或重量平均分子量為3000以上，則因鹼顯像速度適當，於曝光部與未曝光部之溶解速度差異充分，故圖型之解像度良好。數平均分子量若為30000以下，或重量平均分子量為80000以下，則塗佈性及鹼顯像性良好。第3樹脂(C)之多分散度(M_w/M_n)較佳為1.0~3.5，更佳為1.1~3.0，又更佳為1.2~2.8。藉由將多分散度設為上述範圍，可獲得圖型形成性及鹼顯像性優異之感光性樹脂組成物。

【0066】感光性樹脂組成物，以樹脂成分之合計質量為基準，較佳含有5質量%~50質量%之第3樹脂(C)，更佳含有8質量%~45質量%，又更佳含有10質量%~40質量%。第3樹脂(C)之含量，以樹脂成分之合計質量為基準若為5質量%以上，則顯像時被膜之溶解可微觀更均勻，結果，可有效抑制被膜表面之粗糙度。第3樹脂(C)之含量，以樹脂成分之合計質量為基準若為50質量%以下，則可形成因第1樹脂(A)與第2樹脂(B)之溶解速度差所致之對比度得以維持之圖型。

【0067】

[感放射線化合物(D)]

作為感放射線化合物(D)，可使用光酸產生劑、光鹼產生劑或光聚合起始劑。光酸產生劑係若照射可見光、紫

外光、 γ 射線、電子束等之放射線則可產生酸之化合物。光酸產生劑由於可使經照射放射線之部分對於鹼水溶液之溶解性增大，故可使用於使該部分溶解之正型感光性樹脂組成物。光鹼產生劑係若照射放射線時產生鹼之化合物。光鹼產生劑由於可使將照射放射線之部分對於鹼水溶液之溶解性降低，故可用於使該部分不溶化之負型感光樹脂組成物。光聚合起始劑係照射放射線時，產生自由基之化合物。光聚合起始劑於感光性樹脂組成物含有具有自由基聚合性官能基之黏合劑樹脂或自由基聚合性化合物之情況，可使用於使經照射放射線之部分的黏合劑樹脂之自由基聚合官能或自由基聚合性化合物的自由基聚合進行，於該部分形成對於鹼水溶液不溶性之聚合物的負型感光性樹脂組成物。

【0068】

<光酸產生劑>

就可獲得高感度及高解像度之圖型之方面，感放射線化合物(D)較佳為光酸產生劑。作為光酸產生劑可使用選自由醯重氮化合物、銻鹽、磷鹽、重氮鎘鹽、鎳鹽所成之群之至少1種。一實施態樣中，光酸產生劑係對i線(365nm)之感度較高的化合物或鹽。

【0069】作為光酸產生劑較佳使用醯重氮化合物。作為醯重氮化合物，舉例為對多羥基化合物以酯鍵鍵結有醯重氮之磺酸所得者、對多胺基化合物以磺醯胺鍵結有醯重氮之磺酸者、對多羥基多胺基化合物以酯鍵或磺醯胺鍵鍵

結有醜重氮之磺酸者等。基於曝光部與未曝光部之對比度之觀點，較佳為多羥基化合物或多胺基化合物之官能基全體的20莫耳%以上經醜重氮取代者。

【0070】作為前述多羥基化合物可舉例為 Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、亞甲基三-FR-CR、BisRS-26X、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、二羥甲基-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP(以上為商品名，本州化學工業股份有限公司製)、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A、46DMOC、46DMOEP、TM-BIP-A(以上為商品名，旭有機材工業股份有限公司製)、2,6-二甲氧基甲基-4-第三丁基酚、2,6-二甲氧基甲基-對-甲酚、2,6-二乙醯氧基甲基-對-甲酚、萘酚、四羥基二苯甲酮、沒食子酸甲酯、雙酚A、雙酚E、亞甲基雙酚、BisP-AP(商品名，本州化學工業股份有限公司製)等，但不限定於該等。

【0071】作為前述多胺基化合物可舉例為1,4-苯二胺、1,3-苯二胺、4,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯基

甲烷、4,4'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基亞砒等，但不限定於該等。

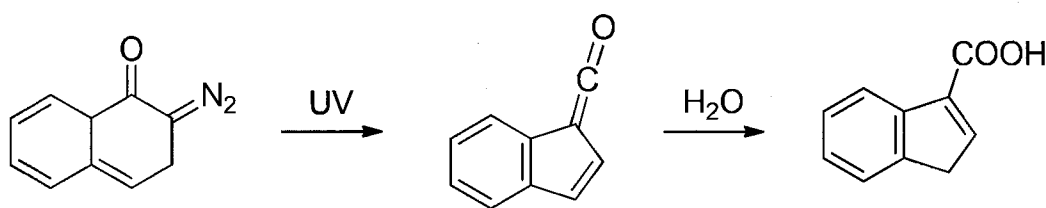
【0072】作為前述多羥基多胺基化合物可舉例為2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、3,3'-二羥基聯苯胺等，但不限定於該等。

【0073】醯重氮化合物較佳為多羥基化合物之1,2-萘醯重氮-4-磺酸酯或1,2-萘醯重氮-5-磺酸酯。

【0074】醯重氮化合物若照射紫外光等，則經過下述反應式2所示之反應生成羧基。藉由生成羧基，使經曝光部分(被膜)成為對鹼水溶液可溶解，於該部分產生鹼顯像性。

【0075】

【化17】



反應式2

【0076】感放射線化合物(D)為光酸產生劑時，感光性樹脂組成物中之光酸產生劑之含量，以樹脂成分之合計100質量份為基準，可為1~40質量份，較佳為5~35質量份，更佳為10~30質量份。光酸產生劑之含量，以上述合計100質量份為基準，若為1質量份以上，則鹼顯性像良好，若為40質量份以下，則可抑制因於300°C以上之加熱所致之被膜減少。

【0077】

(光鹼產生劑)

作為感放射線化合物(D)亦可使用光鹼產生劑。作為光鹼產生劑，可使用選自由醯胺化合物及銨鹽所成之群中之至少1種。一實施態樣中，光鹼產生劑係對i線(365nm)之感度高的化合物或鹽。

【0078】 作為醯胺化合物，舉例為例如2-硝基苯基甲基-4-甲基丙烯醯氧基哌啶-1-羧酸酯、9-蔥甲基-N,N-二甲基胺基甲酸酯、1-(蔥-2-基)乙基咪唑羧酸酯、(E)-1-[3-(2-羥基苯基)-2-丙烯醯基]哌啶等。作為銨鹽舉例為例如1,2-二異丙基-3-(雙二甲胺基)亞甲基)胍鎘2-(3-苯甲醯基苯基)丙酸鹽、(Z)-[[雙(二甲胺基)亞甲基]胺基]-N-環己基胺基)甲基銨四(3-氟苯基)硼酸鹽、1,2-二環己基-4,4,5,5-四甲基雙胍鎘正丁基三苯基硼酸鹽等。

【0079】 感放射線化合物(D)為光鹼產生劑時，感光性樹脂組成物中之光鹼產生劑之含量，以樹脂成分之合計100質量份為基準，可為1~40質量份，較佳為5~35質量份，更佳為10~30質量份。光鹼產生劑之含量，以上述之合計100質量份為基準，若為1質量份以上，則鹼顯像性良好，若為40質量份以下，則可抑制因於300°C以上之加熱所致之被膜減少。

【0080】

<光聚合起始劑>

作為感放射線化合物(D)可使用光聚合起始劑。作為

光聚合起始劑，可使用選自由苄基縮酮化合物、 α -羥基酮化合物、 α -胺基酮化合物、醯基氧化膦化合物、脞酯化合物、吡啶化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物、芳香族酮酯化合物及苯甲酸酯化合物所成之群中之至少1種。一實施態樣中，光聚合起始劑係對i線(365nm)之感度高的化合物。基於曝光時之感度提高，光聚合起始劑較佳為 α -羥基酮化合物、 α -胺基酮化合物、醯基氧化膦化合物、脞酯化合物、吡啶化合物或二苯甲酮化合物，更佳為 α -胺基酮化合物、醯基氧化膦化合物或脞酯化合物。

【0081】作為苄基縮酮化合物舉例為例如2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮。作為 α -羥基酮化合物，舉例為例如1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-羥基環己基苯基酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮或2-羥基-1-[4-[4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)苄基]苯基]-2-甲基丙烷-1-酮。作為 α -胺基酮化合物，舉例為例如2-二甲胺基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2-二乙胺基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2-甲基-2-嗎啉-1-苯基丙烷-1-酮、2-二甲胺基-2-甲基-1-(4-甲基苯基)丙烷-1-酮、2-二甲胺基-1-(4-乙基苯基)-2-甲基丙烷-1-酮、2-二甲胺基-1-(4-異丙基苯基)-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-丁基苯基)-2-二甲胺基-2-甲基丙烷-1-酮、2-二甲胺基-1-(4-甲氧基苯基)-2-甲基丙烷-1-酮、2-二甲胺基-2-甲基-1-(4-甲基硫苯基)丙烷-1-酮、2-甲基-1-(4-甲基硫苯基)-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-

丁烷-1-酮、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-二甲胺基苯基)-丁烷-1-酮、2-二甲胺基-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-嗎啉基)苯基]-1-丁酮。作為醯基氧化膦化合物，舉例為例如2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯)-苯基氧化膦或雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦。作為脞酯化合物，舉例為例如1-苯基丙烷-1,2-二酮-2-(O-乙氧基羰基)脞、1-苯基丁烷-1,2-二酮-2-(O-甲氧基羰基)脞、1,3-二苯基丙烷-1,2,3-三酮-2-(O-乙氧基羰基)脞、1-[4-(苯硫基)苯基]辛烷-1,2-二酮-2-(O-苯甲醯基)脞、1-[4-[4-(羧基苯基)硫基]苯基]丙烷-1,2-二酮-2-(O-乙醯基)脞、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯)-9H-吡啶-3-基]乙酮-1-(O-乙醯基)脞、1-[9-乙基-6-[2-甲基-4-[1-(2,2-二甲基-1,3-二氧戊烷-4-基)甲基氧基]苯甲醯基]-9H-吡啶-3-基]乙酮-1-(O-乙醯基)脞。作為吡啶化合物舉例為例如1,7-雙(吡啶-9-基)-正庚烷。作為二苯甲酮化合物，舉例為例如二苯甲酮、4,4'-雙(二甲胺基)二苯甲酮、4,4'-雙(二乙胺基)二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、4,4-二氯二苯甲酮、4-羥基二苯甲酮、烷基化二苯甲酮、3,3',4,4'-四(第三丁基過氧羰基)二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、二苄基酮或萘酮。作為苯乙酮化合物，舉例為例如2,2-二氧基苯乙酮、2,3-二乙氧基苯乙酮、4-第三丁基二氯苯乙酮、亞苄基苯乙酮或4-疊氮亞苄基苯乙酮等。作為芳香族酮酯化合物，舉例為例如2-苯基-2-氧基乙酸甲酯。作為苯甲酸酯化合物，舉例為例如4-二甲胺基苯甲酸乙酯、4-二甲胺基苯甲

酸(2-乙基)己酯、4-二乙胺基苯甲酸乙酯或2-苯甲醯基苯甲酸甲酯。

【0082】第1樹脂(A)、第2樹脂(B)、或任意成分的第3樹脂(C)或該等之2種以上具有環氧基等之陽離子聚合性基時，作為光聚合起始劑可使用藉由光而產生陽離子種或路易士酸之光陽離子聚合起始劑。作為光陽離子聚合起始劑，舉例為例如陽離子部分為三苯基鎊、二苯基-4-(苯硫基)苯基鎊等之鎊、二苯基鏷、雙(十二烷基苯基)鏷等之鏷、苯基重氮鎊等之重氮鎊、1-苄基-2-氰基吡啶鎊、1-(萘基甲基)-2-氰基吡啶鎊等之吡啶鎊、(2,4-環戊二烯-1-基)[(1-甲基乙基)苯]-Fe等之Fe陽離子，陰離子部分為 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 $[\text{BX}_4]^-$ (X為經至少2個以上之氟原子或三氟甲基取代之苯基)等構成之鎊鹽。

【0083】感放射線化合物(D)為光聚合起始劑時，感光性樹脂組成物中之光聚合起始劑之含量，以樹脂成分之合計100質量份為基準，可為1~40質量份，較佳為1.5~35質量份，更佳為2~30質量份。光聚合起始劑之含量，以上述合計100質量份為基準，若為1質量份以上，則顯像性良好，若為40質量份以下，則可抑制因於 300°C 以上之加熱所致之被膜減少。

【0084】感放射線化合物(D)為光聚合起始劑時，感光性樹脂組成物可進而包含自由基聚合性化合物。作為自由基聚合性化合物之具有複數個乙烯性不飽和基之樹脂及化合物，可使被膜交聯而提高其硬度。

【0085】基於曝光時之反應性、被膜之硬度及耐熱性之觀點，作為自由基聚合性化合物，較佳使用具有複數個(甲基)丙烯酸基之化合物。作為此等化合物，可舉例為二乙二醇二(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、丙二醇二(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、乙氧化三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、乙氧化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、二羥甲基-三環癸烷二(甲基)丙烯酸酯、乙氧化甘油三(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、乙氧化季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、乙氧化季戊四醇四(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、三季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇八(甲基)丙烯酸酯、四季戊四醇九(甲基)丙烯酸酯、四季戊四醇十(甲基)丙烯酸酯、五季戊四醇十一(甲基)丙烯酸酯、五季戊四醇十二(甲基)丙烯酸酯、乙氧化雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、2,2-雙[4-(3-(甲基)丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)苯基]丙烷、1,3,5-三((甲基)丙烯醯氧基乙基)異氰尿酸酯、1,3-雙((甲基)丙烯醯氧基乙基)異氰尿酸酯、9,9-雙[4-(2-(甲基)

丙烯醯氧基乙氧基)苯基]萸、9,9-雙[4-(3-(甲基)丙烯醯氧基丙氧基)苯基]萸或9,9-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基苯基)萸或其酸改質物、環氧乙烷改質物或環氧丙烷改質物。

【0086】感光性樹脂組成物中之自由基聚合性化合物之含量，以樹脂成分之合計100質量份為基準，可為15質量份~65質量份，較佳為20質量份~60質量份，更佳為25質量份~50質量份。自由基聚合性化合物之含量若為上述範圍，則鹼顯像性良好，可提高硬化被膜之耐熱性。

【0087】

[黑色劑(E)]

黑色劑(E)可自黑色染料及黑色顏料所成之群中選擇。亦可併用黑色染料與黑色顏料。藉由使用含有黑色劑(E)之感光性樹脂組成物於有機EL元件形成黑色隔壁，可提高有機EL顯示器等之顯示裝置的視認性。

【0088】一實施態樣中，黑色劑(E)包含黑色染料。作為黑色染料，可使用溶劑黑27~47之以色彩指數(C.I.)規定之染料。黑色染料較佳為溶劑黑27、29或34之以C.I.規定者。使用溶劑黑色27~47之以C.I.規定之染料中之至少1種作為黑色染料時，可維持硬化後之感光性樹脂組成物被膜之遮光性。含有黑色染料之感光性樹脂組成物，與含有黑色顏料之感光性樹脂組成物相比，顯像時之著色劑殘渣較少，可於被膜上形成高精細圖型。

【0089】黑色劑(E)為黑色染料時之感光性樹脂組成物中的黑色染料之含量，以樹脂成分之合計100質量份為

基準，較佳為10~150質量份，更佳為15~100質量份，又更佳為20~80質量份。黑色染料之含量，以上述合計100質量份為基準，若為10質量份以上，則可維持硬化後之被膜的遮光性。黑色染料之含量，以上述合計100質量份為基準，若為150質量份以下，則殘膜率、耐熱性、感度等為適當。

【0090】亦可使用黑色顏料作為黑色劑(E)。作為黑色顏料可舉例為碳黑、碳奈米管、乙炔黑、石墨、鐵黑、苯胺黑、鈦黑、芘系顏料、內醯胺系顏料等。亦可使用將該等黑色顏料實施表面處理者。作為市售之芘系顏料之例，舉例為BASF公司製之K0084、K0086、顏料黑21、30、31、32、33及34等。作為市售之內醯胺系顏料之例舉例為BASF公司製之Irgaphor(註冊商標)黑S0100CF。基於具有高的遮光性，黑色顏料較佳為選自碳黑、鈦黑、芘系顏料及內醯胺系顏料所成之群之至少1種。在感放射線化合物(D)為光聚合起始劑之負型感光樹脂組成物中，黑色劑(E)為難以抑制聚合之黑色顏料較為有利。

【0091】黑色劑(E)為黑色顏料時之感光性樹脂組成物中的黑色顏料之含量，以樹脂成分之合計100質量份為基準，較佳為10~150質量份，更佳為15~100質量份，又更佳為20~80質量份。黑色顏料之含量，以上述合計100質量份為基準若為10質量份以上，則可獲得充分之遮光性。黑色顏料之含量，以上述合計100質量份為基準，若為150質量份以下，則殘膜率、感度等為適當。

【0092】 黑色劑(E)包含黑色染料及黑色顏料兩者時之感光性樹脂組成物中的黑色染料與黑色顏料之合計量，以樹脂成分之合計100質量份為基準，較佳為10~150質量份，更佳為15~100質量份，又更佳為20~80質量份。黑色染料及黑色顏料之合計量，以上述合計100質量份為基準若為10質量份以上，則可獲得充分之遮光性。黑色染料及黑色顏料之合計量，以上述合計100質量份為基準，若為150質量份以下，則殘膜率、感度等為適當。

【0093】

[任意成分]

感光性樹脂組成物可包含溶解促進劑(F)、鹼性化合物(G)、溶劑(H)、熱硬化劑、界面活性劑、除黑色劑(E)以外之第2著色劑等作為任意成分。本揭示中，任意成分定義為不相當於(A)~(E)之任一者。

【0094】

[溶解促進劑(F)]

感光性樹脂組成物，例如為了提高顯像時之鹼可溶性部分之溶解性，可含有溶解促進劑(F)。作為溶解促進劑(F)，使用具有鹼可溶性官能基之低分子化合物。其中，較佳為具有選自羧基及酚性羥基之至少1個基之化合物。

【0095】 例如，作為具有羧基之低分子化合物，可舉例為甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、特戊酸、己酸、二乙基乙酸、庚酸、辛酸等之脂肪族單羧酸；草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二

酸、癸二酸、十三烷二酸、甲基丙二酸、乙基丙二酸、二甲基丙二酸、甲基琥珀酸、四甲基琥珀酸、檸檬酸等之脂肪族二羧酸；丙烷三羧酸(tricarballic acid)、烏頭酸、樟腦酸等之脂肪族三羧酸；苯甲酸、甲苯甲酸、腐植酸、連苯三酸(hemimellitic acid)、二甲苯甲酸(mesitylenic acid)等之芳香族單羧酸；鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、偏苯三甲酸、均苯三甲酸、偏苯四甲酸、均苯四甲酸等之芳香族多羧酸；二羥基苯甲酸、三羥基苯甲酸、沒食子酸等之芳香族羥基羧酸；苯基乙酸、氫阿托酸(hydratropic acid)、氫桂皮酸、扁桃酸、苯基琥珀酸、阿托酸、桂皮酸、桂皮酸甲酯、桂皮酸苄酯、苯基戊二烯乙酸、香豆酸、傘酸(umbellic acid)等之其他羧酸。

【0096】作為具有酚性羥基之低分子化合物舉例為兒茶酚、間苯二酚、對苯二酚、沒食子酸丙酯、二羥基萘、隱色靛紅、1,2,4-苯三酚、蔥三酚、連苯三酚、間苯三酚、四羥基二苯甲酮、酚酞、酚酞酸、三(4-羥基苯基)甲烷、1,1,1-三(4-羥基苯基)乙烷、 α,α,α' -三(4-羥基苯基)-1-乙基-4-異丙基苯等。

【0097】溶解促進劑(F)之含量，以樹脂成分之合計100質量份為基準，可為0.1~20質量份，較佳為1~15質量份，更佳為3~12質量份。溶解促進劑(F)之含量，以上述合計100質量份為基準，若為0.1質量份以上，則可有效促進樹脂成分之溶解，若為20質量份以下，則可抑制樹脂成分過度溶解，可提高被膜之圖型形成性、表面品質等。

【0098】

[鹼性化合物(G)]

感光性樹脂組成物，為了確保有機EL元件之長期可靠性，可含有鹼性化合物(G)。鹼性本化合物(G)係作為感光性樹脂組成物中所含之羧酸、酚性羥基等之酸性成分或酸性部位，或自光酸產生劑產生之酸性氣體的淬滅劑而作用。使用被膜作為有機EL元件時，藉由使用鹼性化合物(G)，可防止發光亮度降低、像素收縮、黑斑的發生。

【0099】作為鹼性化合物(G)，舉例為例如正己胺、正庚胺、正辛胺、正壬胺、正癸胺、3-(2-乙基己氧基)丙胺、二正丁胺、二正戊胺、二正己胺、二正庚胺、二正辛胺、二正壬胺、二正癸胺、三乙胺、三正丙胺、三正丁胺、三正戊胺、三正己胺、三正庚胺、三正辛胺、三正壬胺、三正癸胺、三環己胺、三苯胺、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、二苯基胺、三苯基胺、萘胺、乙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、四亞甲基二胺、六亞甲基二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯基胺、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2-(3-胺基苯基)-2-(4-胺基苯基)丙烷、2-(4-胺基苯基)-2-(3-羥基苯基)丙烷、2-(4-胺基苯基)-2-(4-羥基苯基)丙烷、1,4-雙[1-(4-胺基苯基)-1-甲基乙基]苯、1,3-雙[1-(4-胺基苯基)-1-甲基乙基]苯、聚(4-乙炔基吡啶)、聚(2-吡啶)、聚(N-2-吡咯啉酮)、聚伸乙基亞胺 聚烯丙胺、

聚(二甲胺基乙基丙烯醯胺)、甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、丙醯胺、苯甲醯胺、吡咯啉酮、N-甲基吡咯啉酮、尿素、甲基脲、1,1-二甲基脲、1,3-二甲基脲、1,1,3,3-四甲基脲、1,3-二苯基脲、三丁基硫脲、咪唑、苯并咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑、吡啶、2-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、2-苯基吡啶、4-苯基吡啶、N-甲基-4-苯基吡啶、菸鹼、菸鹼酸、菸鹼酸醯胺、喹啉、8-氧基喹啉、吡啶、吡嗪、吡唑、嗒嗪、喹啉、嘧啶、吡咯嗪、哌啶、嗎啉、4-甲基嗎啉、哌嗪、1,4-二甲基哌嗪、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]-5-壬烯、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一碳烯及2,4,6-三[雙(甲氧基甲基)胺基]-1,3,5-三嗪。

【0100】 鹼性化合物(G)之含量，以鹼性化合物(G)除外之固形分之合計100質量份為基準，較佳為4質量份以下，更佳為3質量份以下，又更佳為2質量份以下。

【0101】

[溶劑(H)]

感光性樹脂組成物可以溶解於溶劑之溶液狀態(但包含黑色顏料時，顏料為分散狀態)使用。例如，藉由將第1樹脂(A)、第2樹脂(B)及任意成分之第3樹脂(C)溶解於溶劑(H)所得之溶液中，以特定比例混合感放射線化合物(D)、黑色劑(E)、根據需要之溶解促進劑(F)、鹼性化合物(G)、熱硬化劑、界面活性劑等之任意成分，可調製溶液

狀態之感光性樹脂組成物。感光性樹脂組成物可藉由變化溶劑之量而調整為適於所使用塗佈方法之黏度。

【0102】作為溶劑(H)可舉例為例如乙二醇單甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇甲基乙基醚、乙二醇單乙醚等之乙二醇醚；甲基溶纖素乙酸酯、乙基溶纖素乙酸酯等之乙二醇烷醚乙酸酯；二乙二醇單甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚等之二乙二醇化合物；丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯等之丙二醇單烷醚乙酸酯化合物；甲苯、二甲苯等之芳香族烴；甲基乙基酮、甲基戊基酮、環己酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、環己酮等之酮；2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸甲酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羥基乙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、碳酸二乙酯等之酯；N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等之醯胺化合物。溶劑(H)可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

【0103】

[熱硬化劑]

作為熱硬化劑，可使用熱自由基產生劑。作為較佳之熱自由基產生劑舉例為有機過氧化物，具體可舉例為二異丙苯過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己

烷、第三丁基異丙苯過氧化物、二-第三丁基過氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基過氧化氫、異丙苯過氧化氫等之10小時半衰期溫度為100~170°C之有機過氧化物等。

【0104】熱硬化劑之含量，以熱硬化劑除外之固形分之合計100質量份為基準，較佳為5質量份以下，更佳為4質量份以下，又更佳為3質量份以下。

【0105】

[界面活性劑]

感光性樹脂組成物為了提高例如塗佈性，為了提高被膜之平滑性，或為了提高被膜之顯像性，可含有界面活性劑。作為界面活性劑可舉例為例如聚氧伸乙基月桂醚、聚氧伸乙基硬脂醚、聚氧伸乙基油醚等之聚氧伸乙基烷基醚類；聚氧伸乙基辛基苯基醚、聚氧伸乙基壬基苯基醚等之聚氧伸乙基芳基醚類；聚氧伸乙基二月桂酸酯、聚氧伸乙基二硬脂酸酯等之聚氧伸乙基二烷基酯類等之非離子系界面活性劑；MEGFAC(註冊商標)F-251、同F-281、同F-430、同F-444、同R-40、同F-553、同F-554、同F-555、同F-556、同F-557、同F-558、同F-559(以上為商品名，DIC股份有限公司製)、SURFLON(註冊商標)S-242、同S-243、同S-386、同S-420、同S-611(以上為商品名，AGC Semichemical股份有限公司製)等之氟系界面活性劑；有機矽氧烷聚合物KP323、KP326、KP341(以上為商品名，信越化學工業股份有限公司製)等。界面活性劑可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

【0106】界面活性劑之含量，以界面活性劑除外之固形分之合計100質量份為基準，較佳為2質量份以下，更佳為1質量份以下，又更佳為0.5質量份以下。

【0107】

[第2著色劑]

感光性樹脂組成物可含有黑色劑(E)以外之第2著色劑。作為第2著色劑舉例為染料、有機顏料、無機顏料等，可配合目的而使用。第2著色劑可於不損及本發明效果的含量使用。

【0108】作為染料舉例為例如偶氮系染料、苯醌系染料、萘醌系染料、蔥醌系染料、花青系染料、方酸鎊(Squalilium)系染料、克酮鎊系染料、部花青系染料、二苯基乙烯系染料、二苯基甲烷系染料、三苯基甲烷系染料、茋烷系染料、螺吡喃系染料、酞花青系染料、靛藍系染料、醇酸系染料、鎳錯合物系染料及甘菊環烴(azulene)系染料等。

【0109】作為顏料舉例為例如C.I.顏料黃20、24、86、93、109、110、117、125、137、138、147、148、153、154、166、C.I.顏料橙36、43、51、55、59、61、C.I.顏料紅9、97、122、123、149、168、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、C.I.顏料紫19、23、29、30、37、40、50、C.I.顏料藍15、15:1、15:4、22、60、64、C.I.顏料綠7、C.I.顏料棕23、25、26等。

【0110】

[感光性樹脂組成物之製造方法]

感光性樹脂組成物可藉由將第1樹脂(A)、第2樹脂(B)、任意成分之第3樹脂(C)、感放射線化合物(D)、黑色劑(E)及根據需要之溶解促進劑(F)、鹼性化合物(G)等之上述任意成分溶解或分散於溶劑(H)中而調製。根據使用目的，可適當決定感光性樹脂組成物之固形分濃度。例如，感光性樹脂組成物之固形分濃度可為1~60質量%，亦可為3~50質量%，或為5~40質量%。

【0111】 使用顏料之情況下之分散混合方法可使用習知方法。例如可使用球磨機、砂磨機、珠磨機、塗料搖晃機、搖擺磨機等之球型，捏合機、槳混合機、行星式混合機、亨歇爾混合機等之摻合型，3輥混合機等之輥型，作為其他之播潰機、膠體磨機、超音波、均質機、自轉/公轉混合機等。基於分散效率及微分散化之觀點，較佳使用珠磨機。

【0112】 所調製之感光性樹脂組成物通常於使用前過濾。作為過濾手段舉例為例如經過孔徑0.05~1.0 μm 之微孔過濾器等。

【0113】 如此調製之感光性樹脂組成物長期間之儲存穩定性亦優異。

【0114】

[感光性樹脂組成物之使用]

感光性樹脂組成物使用於放射線微影術之情況，首先

將感光性樹脂組成物溶解或分散於溶劑中，調製塗佈組成物。其次，將塗佈組成物塗佈於基板表面，藉由加熱等之手段去除溶劑，可形成被膜。塗佈組成物對基板表面之塗佈方法並未特別限定，可舉例為例如噴霧法、輥塗佈法、狹縫法、旋轉塗佈法等。

【0115】塗佈組成物塗佈於基板表面後，通常藉由加熱去除溶劑形成被膜(預烘烤)。加熱條件係隨各成分之種類、調配比例等而異，但通常於70~130℃例如於加熱板上加熱處理30秒~20分鐘，於烘箱中加熱處理1~60分鐘，而可獲得被膜。一實施態樣中，所形成之被膜厚度為2~3 μm 。

【0116】其次對經預烘烤之被膜經由具有特定圖型之光罩照射放射線(例如可見光、紫外線、遠紫外線、X射線、電子束、伽瑪射線、同步加速放射線等)等(曝光步驟)。使用醯重氮化合物作為感放射線化合物之情況，較佳之放射線為具有250~450nm波長之紫外線至可見光線。一實施態樣中，放射線為i線。其他實施態樣中，放射線為ghi線。

【0117】曝光步驟之後，藉由將被膜與顯像液接觸而顯像，去除不需要部分，於被膜形成圖型(顯像步驟)。作為顯像液，可使用例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水等之無機鹼化合物；乙胺、正丙胺等之一級胺；二乙胺、二-正丙胺等之二級胺；三乙胺、甲基二乙胺等之三級胺；二甲基乙醇胺、三乙醇胺等之醇

胺；氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、膽鹼等之四級銨鹽；吡咯、哌啶、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一碳烯、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]-5-壬烯等之環狀胺等之鹼化合物之水溶液。亦可使用於鹼水溶液中適當添加甲醇、乙醇等之水溶性有機溶劑、界面活性劑等之水溶液作為顯像液。顯像時間通常為30~180秒。顯像方法可為覆液法、淋洗法、浸漬法等之任一者。顯像後，進行流水洗淨30~90秒，去除不需要之部分，藉由壓縮空氣或壓縮氮氣風乾，可於被膜形成圖型。

【0118】隨後，將形成圖型之被膜藉由加熱板、烘箱等之加熱裝置於例如100~350℃加熱處理20~200分鐘，可獲得硬化被膜(後烘烤、加熱處理步驟)。加熱處理中，可將溫度維持固定，亦可使溫度連續上升，亦可階段性上升。加熱處理較佳於氮氣環境下進行。

【0119】感光性樹脂組成物之硬化被膜之光學密度(OD值)於膜厚每1 μm 較佳為0.5以上。藉此可獲得充分之遮光性。感光性樹脂組成物之硬化被膜之OD值較佳為0.7以上，更佳為1.0以上。

【0120】

[有機EL元件隔壁或有機EL元件絕緣膜之製造方法]

一實施態樣係有機EL元件隔壁或有機EL元件絕緣膜之製造方法，其包含下述步驟：將感光性樹脂組成物溶解或分散於溶劑中而調製塗佈組成物，將塗佈組成物塗佈於基材上形成被膜，去除被膜中所含之溶劑將被膜乾燥，通

過光罩對經乾燥之被膜照射放射線使被膜曝光，使經曝光之被膜與顯像液接觸而顯像，於被膜上形成圖型，及於100°C ~350°C之溫度下使形成有圖型之被膜進行熱處理，形成有機EL元件隔壁或有機EL元件絕緣膜。

【0121】

[有機EL元件隔壁]

一實施態樣係有機EL元件隔壁，其包含感光性樹脂組成物之硬化物。

【0122】

[有機EL元件絕緣膜]

一實施態樣係有機EL元件絕緣膜，其包含感光性樹脂組成物之硬化物。

【0123】

[有機EL元件]

一實施態樣係有機EL元件，其包含感光性樹脂組成物之硬化物。

[實施例]

【0124】 以下基於實施例及比較例具體說明本發明，但本發明不限定於該實施例。

【0125】

(1)物性評價

樹脂或感光性組成物之物性評價係藉以下順序進行。

【0126】

[羧基含量]

稱量適量樹脂，溶解於甲苯/甲醇=7/3(質量比)之混合溶劑中，添加數滴酚酞溶液，使用0.1mol/L乙醇性氫氧化鉀溶液滴定，求出酸價，基於所得酸價，藉由下式算出之值作為羧基含量：

$$\text{羧基含量 (mmol/g)} = \text{酸價} / 56.1$$

【0127】**[鹼溶解速度]**

於樹脂或感光性樹脂組成物之20質量%丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)溶液中，以樹脂固形分每100質量份為0.1質量份之量添加作為調平劑之MAGFAC(註冊商標)F-559(氟系界面活性劑，DIC股份有限公司製)。所得混合物以乾燥膜厚為5.0 μm 之方式塗佈於玻璃基板(70mm \times 70mm \times 0.7mm)上，真空乾燥30秒後，於溫度120 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥被膜120秒。乾燥後，以2.38質量%氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液進行鹼顯像。顯像時間為8~400秒之範圍，調整至被膜不溶開的時間。將顯像後之被膜減少量(nm)除以顯像時間(秒)作為鹼溶解速度(nm/秒)。

【0128】**[分子量]**

關於第1樹脂(A)、第2樹脂(B)、第3樹脂(C)及其他樹脂之重量平均分子量(M_w)及數平均分子量(M_n)，係藉以下測定條件，利用使用聚苯乙烯之標準物質作成之校正線而算出。

裝置名：Shodex(註冊商標) GPC-101

管柱：Shodex(註冊商標) LF-804

移動相：四氫呋喃

流速：1.0mL/分鐘

檢測器：Shodex(註冊商標) RI-71

溫度：40°C

【0129】

(2)原料

實施例及比較例所使用之原料係如以下製造或取得。

【0130】

[製造例1]第1樹脂(A)：具有環氧基及酚性羥基之樹脂(N770OH70)之製造

於300mL之3口型燒瓶中饋入作為溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學股份有限公司製)75.2g、作為1分子中具有至少2個環氧基之化合物的EPICLON(註冊商標)N-770(DIC股份有限公司製之酚酚醛清漆型環氧樹脂，環氧當量188)37.6g，於氮氣環境下，於60°C溶解。於其中追加作為羥基苯甲酸化合物之3,5-二羥基苯甲酸(富士軟片和光純藥股份有限公司製)20.1g(相對於環氧基1當量為0.65當量)、作為反應觸媒之三苯膦(東京化成工業股份有限公司製)0.173g(0.660mmol)，使於110°C下反應24小時。將反應溶液回到室溫，以 γ -丁內酯稀釋至固形分20質量%，過濾溶液，獲得286.5g之具有環氧基及酚性羥基之樹脂(N770OH70)之溶液。所得反應物之數平均分子量為

2400，重量平均分子量為5400，環氧當量為2000，酚性羥基當量為142，羧基含量為0mmol/g。

【0131】

[製造例2]第1樹脂(A)：具有環氧基及酚性羥基之樹脂(N695OH70)之製造

於300mL之3口型燒瓶中饋入作為溶劑之 γ -丁內酯(三菱化學股份有限公司製)75.2g、作為1分子中具有至少2個環氧基之化合物的EPICLON(註冊商標)N-695(DIC股份有限公司製之甲酚酚醛清漆型環氧樹脂，環氧當量214)37.8g，於氮氣環境下，於60°C溶解。於其中追加作為羥基苯甲酸化合物之3,5-二羥基苯甲酸(富士軟片和光純藥股份有限公司製)20.1g(相對於環氧基1當量為0.65當量)、作為反應觸媒之三苯膦(東京化成工業股份有限公司製)0.166g(0.660mmol)，使於110°C下反應21小時。將反應溶液回到室溫，以 γ -丁內酯稀釋至固形分20質量%，過濾溶液，獲得274.2g之具有環氧基及酚性羥基之樹脂(N695OH70)之溶液。所得反應物之數平均分子量為3000，重量平均分子量為5100，環氧當量為2200，酚性羥基當量為161，羧基含量為0mmol/g。

【0132】

[製造例3]第2樹脂(B)：具有酚羥基之第2樹脂(B-TBMA42.5%)之製造

分別將甲基丙烯酸4-羥基苯酯(昭和電工股份有限公司製「PQMA」)17.3g、N-環己基馬來醯亞胺(日本觸媒股

份有限公司製)6.15g及甲基丙烯酸第三丁酯(三菱化學股份有限公司製「ACRYL ESTER TB」)13.8g完全溶解於作為溶劑之乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)56.0g中，將作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲酯(富士軟片和光純藥股份有限公司製「V-601」)2.69g完全溶解於乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)4.05g中。所得2種溶液，於300mL之3口燒瓶中，於氮氣環境下同時歷時2小時滴加於經加熱至89°C之乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)100g中，隨後於89°C回流下反應4小時。將冷卻至室溫之反應溶液滴加於1000g之己烷與甲苯的80：20之混合液中，使共聚物沉澱。將沉澱之共聚物藉由過濾回收，於80°C真空乾燥5小時，回收36.5g之白色粉末。所得具有酚性羥基之第2樹脂B-TBMA42.5%之數平均分子量為4100，重量平均分子量為7600，酚性羥基當量為384，羧基含量為0mmol/g。

【0133】

[製造例4]第2樹脂(B)：具有酚羥基之第2樹脂(B-PhMA41%)之製造

分別將甲基丙烯酸4-羥基苯酯(昭和電工股份有限公司製「PQMA」)17.0g、N-環己基馬來醯亞胺(日本觸媒股份有限公司製)5.83g及甲基丙烯酸苯酯(三菱化學股份有限公司製「ACRYL ESTER PH」)14.4g完全溶解於溶劑的乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)60.0g中，將作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲酯(富士軟片和

光純藥股份有限公司製「V-601」)2.72g完全溶解於乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)4.08g中。所得2種溶液，於300mL之3口燒瓶中，於氮氣環境下同時歷時2小時滴加於經加熱至89°C之乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)95.9g中，隨後於89°C回流下反應4小時。將冷卻至室溫之反應溶液滴加於1000g之己烷與甲苯的50：50之混合液中，使共聚物沉澱。將沉澱之共聚物藉由過濾回收，於80°C真空乾燥5小時，回收36.5g之白色粉末。所得具有酚性羥基之第2樹脂B-PhMA41%之數平均分子量為4300，重量平均分子量為7800，酚性羥基當量為390，羧基含量為0mmol/g。

【0134】

[製造例5]第2樹脂(B)：具有酚羥基之第2樹脂(B-PhMA53%)之製造

分別將甲基丙烯酸4-羥基苯酯(昭和電工股份有限公司製「PQMA」)12.5g、N-環己基馬來醯亞胺(日本觸媒股份有限公司製)5.90g及甲基丙烯酸苯酯(三菱化學股份有限公司製「ACRYL ESTER PH」)18.9g完全溶解於溶劑的乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)56.0g中，將作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲酯(富士軟片和光純藥股份有限公司製「V-601」)2.72g完全溶解於乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)4.08g中。所得2種溶液，於300mL之3口燒瓶中，於氮氣環境下同時歷時2小時滴加於經加熱至89°C之乙酸異丙酯(神港有機化學工

業股份有限公司製)100g中，隨後於89°C回流下反應4小時。將冷卻至室溫之反應溶液滴加於1000g之己烷與甲苯的50：50之混合液中，使共聚物沉澱。將沉澱之共聚物藉由過濾回收，於80°C真空乾燥5小時，回收36.5g之白色粉末。所得具有酚性羥基之第2樹脂B-PhMA53%之數平均分子量為4400，重量平均分子量為7500，酚性羥基當量為531，羧基含量為0mmol/g。

【0135】

[製造例6]第2樹脂(B)：具有酚羥基之第2樹脂(B-PhMA20%)之製造

分別將甲基丙烯酸4-羥基苯酯(昭和電工股份有限公司製「PQMA」)24.6g、N-環己基馬來醯亞胺(日本觸媒股份有限公司製)5.71g及甲基丙烯酸苯酯(三菱化學股份有限公司製「ACRYL ESTER PH」)6.89g完全溶解於溶劑的乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)55.8g中，將作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲酯(富士軟片和光純藥股份有限公司製「V-601」)2.83g完全溶解於乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)4.23g中。所得2種溶液，於300mL之3口燒瓶中，於氮氣環境下同時歷時2小時滴加於經加熱至89°C之乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)100g中，隨後於89°C回流下反應4小時。將冷卻至室溫之反應溶液滴加於1000g之己烷與甲苯的50：50之混合液中，使共聚物沉澱。將沉澱之共聚物藉由過濾回收，於80°C真空乾燥5小時，回收36.4g之白色粉

末。所得具有酚性羥基之第2樹脂 B-PhMA20%之數平均分子量為3600，重量平均分子量為7200，酚性羥基當量為270，羧基含量為0mmol/g。

【0136】

[製造例7] 第3樹脂(C)：具有酚性羥基之聚合性單體與其他聚合性單體之共聚物(PCX-02e)之製造

分別將甲基丙烯酸4-羥基苯酯(昭和電工股份有限公司製「PQMA」)25.5g及N-環己基馬來醯亞胺(日本觸媒股份有限公司製)4.50g完全溶解於溶劑的乙酸1-甲氧基-2-丙酯(DAICEL股份有限公司製)77.1g中，將作為聚合起始劑之V-601(富士軟片和光純藥股份有限公司製)3.66g完全溶解於乙酸1-甲氧基-2-丙酯(DAICEL股份有限公司製)14.6g中。所得2種溶液，於300mL之3口型燒瓶中，於氮氣環境下同時歷時2小時滴加於經加熱至85℃之乙酸1-甲氧基-2-丙酯(DAICEL股份有限公司製)61.2g中，隨後於85℃回流下反應3小時。將冷卻至室溫之反應溶液滴加於815g之甲苯中，使共聚物沉澱。將沉澱之共聚物藉由過濾回收，於90℃真空乾燥4小時，回收32.4g之白色粉末。所得具有酚性羥基之聚合性單體與其他聚合性單體之共聚物PCX-02e之數平均分子量為3100，重量平均分子量為6700，酚性羥基當量為210，羧基含量為0mmol/g。

【0137】

[製造例8] 甲基丙烯酸縮水甘油酯與甲基丙烯酸之共聚物(GMA-MAA)之製造

分別將甲基丙烯酸縮水甘油酯(GMA) 99.5g(0.7莫耳)及甲基丙烯酸(MAA) 8.6g(0.1莫耳)完全溶解於丙二醇單甲醚(PGME) 72.1g，將作為聚合起始劑之V-65(富士軟片和光純藥股份有限公司製) 7.6g完全溶解於PGME 7.6g中。所得2種溶液於500mL之3口燒瓶中，於氮氣環境下同時歷時2小時滴加至經加熱至80°C之PGME 172.6g中，隨後攪拌2小時使之反應。如此，以固形分30質量%之PGME溶液的形態獲得甲基丙烯酸縮水甘油酯與甲基丙烯酸之莫耳比為7：1的甲基丙烯酸縮水甘油酯與甲基丙烯酸之共聚物(GMA-MAA)。所得之GMA-MAA由於分子內具有羧基與環氧基，故自我反應性高，亦即容易進行環氧基之開環聚合，故若進行再沉澱及真空乾燥，則會高分子量化而無法單離。GMA-MAA之PGME溶液之穩定性低，因高分子量化經時進行故溶液黏度增加。

【0138】

[製造例9] 第2樹脂(B)：具有酚性羥基之第2樹脂(B-CHMA20%)之製造

分別將甲基丙烯酸4-羥基苯酯(昭和電工股份有限公司製「PQMA」)24.5g、N-環己基馬來醯亞胺(日本觸媒股份有限公司製)7.11g及甲基丙烯酸環己酯(東京化成股份有限公司製)5.68g完全溶解於溶劑的乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)69.3g中，將作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲酯(富士軟片和光純藥股份有限公司製「V-601」)2.72g完全溶解於乙酸異丙酯(神港有機化

學工業股份有限公司製)10.87g中。所得2種溶液，於300mL之3口燒瓶中，於氮氣環境下同時歷時2小時滴加於經加熱至89°C之乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)143g中，隨後於89°C回流下反應4小時。將冷卻至室溫之反應溶液滴加於1000g之己烷與甲苯的50：50之混合液中，使共聚物沉澱。將沉澱之共聚物藉由過濾回收，於80°C真空乾燥5小時，回收39.1g之白色粉末。所得具有酚性羥基之第2樹脂B-CHMA20%之數平均分子量為3500，重量平均分子量為7200，酚性羥基當量為271，羧基含量為0mmol/g。

【0139】

[製造例10] 第2樹脂(B)：具有酚性羥基之第2樹脂(B-CHMA40%)之製造

分別將甲基丙烯酸4-羥基苯酯(昭和電工股份有限公司製「PQMA」)17.14g、N-環己基馬來醯亞胺(日本觸媒股份有限公司製)14.39g及甲基丙烯酸環己酯(東京化成股份有限公司製)5.75g完全溶解於溶劑的乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)69.3g中，將作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲酯(富士軟片和光純藥股份有限公司製「V-601」)2.72g完全溶解於乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)10.87g中。所得2種溶液，於300mL之3口燒瓶中，於氮氣環境下同時歷時2小時滴加於經加熱至89°C之乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)143g中，隨後於89°C回流下反應4小時。將冷卻至

室溫之反應溶液滴加於1000g之己烷與甲苯的50：50之混合液中，使共聚物沉澱。將沉澱之共聚物藉由過濾回收，於80℃真空乾燥5小時，回收39.1g之白色粉末。所得具有酚性羥基之第2樹脂B-CHMA40%之數平均分子量為3900，重量平均分子量為7500，酚性羥基當量為387，羧基含量為0mmol/g。

【0140】

[製造例 11] 第2樹脂(B)：具有酚性羥基之第2樹脂(B-BOM32%)之製造

將甲基丙烯酸4-羥基苯酯(昭和電工股份有限公司製「PQMA」)17.3g、N,N-二異丙基乙胺(東京化成股份有限公司製)29.0g、四氫呋喃(脫水)(關東化學股份有限公司製)160g於500mL之3口型燒瓶中，於氮氣環境下攪拌直至固體完全溶解。將溶液回至0℃，於溶液中滴加苄基氯甲醚(東京化成股份有限公司製)26.4g。滴加結束後，加熱至70℃反應5小時。反應液冷卻至室溫後，藉由過濾去除不需要物，添加乙酸乙酯(純正化學股份有限公司製特級)200mL，餾除THF。有機層以飽和碳酸氫鈉水溶液300mL洗淨1次，以純水200mL洗淨2次。以碳酸鈉乾燥後，完全餾除溶劑。粗產物使用己烷：乙酸乙酯=50：1之展開溶劑以矽膠管柱層析法純化，獲得PQMA-BOM 31.2g。

【0141】分別將甲基丙烯酸4-羥基苯酯(昭和電工股份有限公司製「PQMA」)12.1g、N-環己基馬來醯亞胺(日本觸媒股份有限公司製)3.45g及PQMA-BOM 12.3g完全溶

解於溶劑的乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製) 41.8g中，將作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲酯(富士軟片和光純藥股份有限公司製「V-601」)2.14g完全溶解於乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製) 8.54g中。所得2種溶液，於300mL之3口燒瓶中，於氮氣環境下同時歷時2小時滴加於經加熱至89°C之乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)69.7g中，隨後於89°C回流下反應4小時。將冷卻至室溫之反應溶液滴加於1000g之己烷與甲苯的50：50之混合液中，使共聚物沉澱。將沉澱之共聚物藉由過濾回收，於80°C真空乾燥5小時，回收29.3g之白色粉末。所得具有酚性羥基之第2樹脂B-BOM32%之數平均分子量為3600，重量平均分子量為6900，酚性羥基當量為431，羧基含量為0mmol/g。

【0142】

[製造例12] 第2樹脂(B)：具有酚性羥基之第2樹脂(B-IBMA20%)之製造

分別將甲基丙烯酸4-羥基苯酯(昭和電工股份有限公司製「PQMA」)23.1g、N-環己基馬來醯亞胺(日本觸媒股份有限公司製)8.86g及甲基丙烯酸異冰片酯(東京化成股份有限公司製)5.35g完全溶解於溶劑的乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)69.2g中，將作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲酯(富士軟片和光純藥股份有限公司製「V-601」)2.72g完全溶解於乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)10.83g中。所得2種溶液，於

300mL之3口燒瓶中，於氮氣環境下同時歷時2小時滴加於經加熱至89°C之乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)143g中，隨後於89°C回流下反應4小時。將冷卻至室溫之反應溶液滴加於1000g之己烷與甲苯的50：50之混合液中，使共聚物沉澱。將沉澱之共聚物藉由過濾回收，於80°C真空乾燥5小時，回收39.1g之白色粉末。所得具有酚性羥基之第2樹脂B-IBMA20%之數平均分子量為3600，重量平均分子量為7100，酚性羥基當量為288，羧基含量為0mmol/g。

【0143】

[製造例13] 第2樹脂(B)：具有酚性羥基之第2樹脂(B-TCDMA20%)之製造

分別將甲基丙烯酸4-羥基苯酯(昭和電工股份有限公司製「PQMA」)23.1g、N-環己基馬來醯亞胺(日本觸媒股份有限公司製)8.79g及甲基丙烯酸二環戊酯(東京化成股份有限公司製)5.37g完全溶解於溶劑的乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)69.2g中，將作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲酯(富士軟片和光純藥股份有限公司製「V-601」)2.72g完全溶解於乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)10.83g中。所得2種溶液，於300mL之3口燒瓶中，於氮氣環境下同時歷時2小時滴加於經加熱至89°C之乙酸異丙酯(神港有機化學工業股份有限公司製)143g中，隨後於89°C回流下反應4小時。將冷卻至室溫之反應溶液滴加於1000g之己烷與甲苯的50：50之混

合液中，使共聚物沉澱。將沉澱之共聚物藉由過濾回收，於80℃真空乾燥5小時，回收39.1g之白色粉末。所得具有酚性羥基之第2樹脂B-TCDMA20%之數平均分子量為3800，重量平均分子量為8000，酚性羥基當量為287，羧基含量為0mmol/g。

【0144】

[第1樹脂(A)]

作為第1樹脂(A)，使用製造例1之N770OH70及製造例2之N695OH70。

【0145】

[第2樹脂(B)]

作為第2樹脂(B)，使用製造例3之B-TBMA42.5%、製造例4之B-PhMA41%、製造例5之B-PhMA53%、製造例6之B-PhMA20%、製造例9之B-CHMA20%、製造例10之B-CHMA40%、製造例11之B-BOM32%、製造例12之B-IBMA20%及製造例13之B-TCDMA20%。

【0146】

[第3樹脂(C)]

作為第3樹脂(C)，使用製造例7之PCX-02e。

【0147】

[其他樹脂]

作為其他樹脂，使用SHONOL(註冊商標)BRG-558(AICA工業股份有限公司製酚酚醛清漆樹脂，酚性羥基當量107)、EPICLON(註冊商標)N-770(DIC股份有限公司製

酚酚醛清漆型環氧樹脂，環氧當量188)及製造例8之GMA-MAA。

【0148】表1顯示樹脂之構造單位比、酚性羥基當量、羧基含量、鹼溶解速度及重量平均分子量(Mw)。表1中，PQMA係源自甲基丙烯酸4-羥基苯酯之構造單位，CHMI表示源自N-環己基馬來醯亞胺之構造單位。

【0149】

【表 1】

	構造單位比[mol%]	醞性羥基當量		羧基含量 [mmol/g]	醞溶解速度 [nm/秒]	重量平均 分子量 (Mw)
		PQMA	CHMI			
第1樹脂(A)	N7700H70	-	-	142	>500	5400
	N6950H70	-	-	161	>500	5100
第2樹脂(B)	B-IBMA42.5%	42.5	15.0	384	<0.05	7600
	B-PrMA41%	44.0	15.0	390	<0.05	7800
	B-PrMA53%	32.0	15.0	531	<0.05	7500
	B-PrMA20%	65.0	15.0	270	10.6	7200
	B-CHMA20%	65.0	15.0	271	5.6	7200
	B-CHMA40%	45.0	15.0	387	<0.05	7500
第3樹脂(C)	B-BOM32%	53.0	15.0	431	0.05	6900
	B-IBMA20%	65.0	15.0	288	0.53	7100
	B-TCDMA20%	65.0	15.0	287	0.46	8000
	PCX-02e	85.0	15.0	210	381	6700
其他樹脂	BRG-558	0.0	0.0	107	>500	1900
	N-770	-	-	-	0.09	5600
	GMA-MAA	-	-	0.93	-	-

【0150】

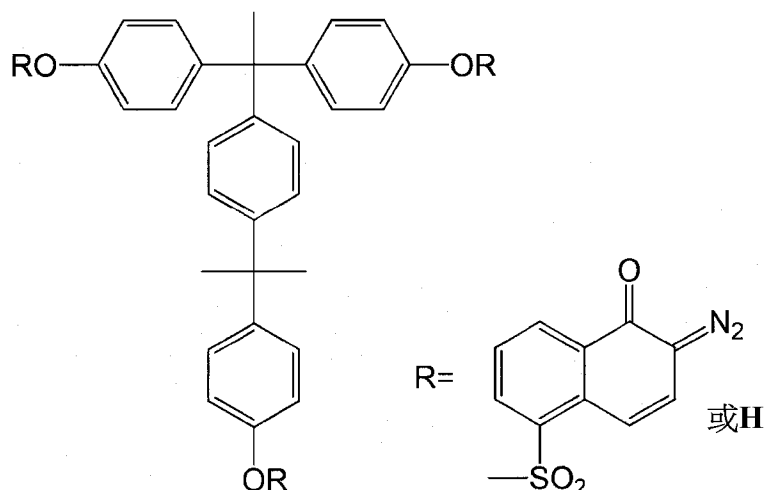
[感放射線化合物(D)]

作為感放射線化合物(D)，使用醞重氮化合物的TS-150A(4,4'-[1-[4-[1-[4-羥基苯基)-1-甲基乙基]苯基]亞乙

基]雙酚(TrisP-PA)與6-重氮-5,6-二氫-5-氧代萘-1-磺酸(1,2-醌重氮-5-磺酸)之酯,東洋合成工業股份有限公司製)。TS-150A之構造如下所示。

【0151】

【化18】



【0152】

[黑色劑(E)]

作為黑色劑,使用黑色染料的VALIFAST(註冊商標)黑3820(溶劑黑27之以C.I.規定之黑色染料,東方化學工業股份有限公司製)。

【0153】

[溶解促進劑(F)]

作為溶解促進劑(F),使用間苯三酚。

【0154】

[鹼性化合物(G)]

作為鹼性化合物(G),使用三正辛胺(TOA)。

【0155】

[溶劑(H)]

作為溶劑(H)，使用 γ -丁內酯(GBL)、丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)及碳酸二乙酯(DEC)之混合溶劑(GBL：PGMEA：DEC=35：45：20(質量比))，或 γ -丁內酯(GBL)、丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、碳酸二乙酯(DEC)及丙二醇單甲醚(PGME)之混合溶劑(GBL：PGMEA：DEC：PGME=35：35：20：10(質量比))。GBL及PGME的質量比之值中包括製造例1、2或8中使用者。

【0156】

(3)評價方法

實施例及比較例所使用之評價方法如下。

【0157】

[溶解性]

<曝光部溶解性>

於玻璃基板(大小100mm×100mm×1mm)上以棒塗佈感光性樹脂組成物以成為乾燥膜厚為2.7 μ m，於加熱板上於120℃加熱120秒使溶劑乾燥(預烘烤)。使用光學式膜厚測定裝置(F20-NIR，FILMETRICS股份有限公司製)測定乾燥膜厚後，以組裝有超高壓水銀燈之曝光裝置(商品名MULTILIGHT ML-251A/B，USHIO電機股份有限公司製)，介隔水銀曝光用帶通濾波器(商品名HB0365，朝日分光股份有限公司製)與石英製光罩(具有5 μ m、10 μ m、20 μ m、50 μ m、100 μ m、200 μ m、500 μ m之線與間隔(L/S)圖型)以100mJ/cm²進行曝光。使用紫外線累計光量計(商品

名UIT-150，受光部UVD-S365，USHIO電機股份有限公司製)測定曝光量。隨後，使用旋轉顯像裝置(AD-1200，瀧澤產業股份有限公司製)以2.38質量%氫氧化四甲銨水溶液，於20秒~200秒之範圍進行顯像直至曝光部之被膜消失。因此，表2中與顯像時間相符，曝光部溶解性全部表示為 $2.70\mu\text{m}$ (僅比較例2因圖型剝離故超過 $2.70\mu\text{m}$)。

【0158】

<未曝光部溶解性>

於玻璃基板(大小 $100\text{mm}\times 100\text{mm}\times 1\text{mm}$)上以棒塗佈感光性樹脂組成物以成為乾燥膜厚為 $2.7\mu\text{m}$ ，於加熱板上於 120°C 加熱120秒使溶劑乾燥(預烘烤)。使用光學式膜厚測定裝置(F20-NIR，FILMETRICS股份有限公司製)測定乾燥膜厚後，使用旋轉顯像裝置(AD-1200，瀧澤產業股份有限公司製)，以2.38質量%氫氧化四甲銨水溶液以與曝光部溶解性同樣的顯像時間進行顯像。再度使用光學式膜厚測定裝置(F20-NIR，FILMETRICS股份有限公司製)測定顯像後之膜厚，算出顯像前後溶解之膜厚(μm)作為未曝光部溶解性。

【0159】

<溶解性差>

自曝光部溶解性(μm)減去未曝光部溶解性(μm)作為溶解性差(μm)。溶解性差越大意指感度越高，圖型形成性越優異。

【0160】

[硬化被膜之OD值]

於玻璃基板(大小100mm×100mm×1mm)上以旋轉塗佈感光性樹脂組成物以成為乾燥膜厚為約1.5 μm ，於加熱板上於120 $^{\circ}\text{C}$ 加熱120秒使溶劑乾燥。隨後，藉由於氮氣環境下於250 $^{\circ}\text{C}$ 硬化60分鐘，獲得被膜。以透射密度計(BMT-1，SAKATA INX工程股份有限公司製)測定硬化後之被膜的OD值，以僅玻璃之OD值進行校正，換算為被膜每1 μm 厚之OD值。使用光學式膜厚測定裝置(F20-NIR，FILMETRICS股份有限公司製)測定被膜厚度。

【0161】**(4)感光性樹脂組成物之調製及評價****[實施例1~14、比較例1~4]**

於以表2記載之組成混合溶解樹脂成分所得之溶液中，添加表2中記載之感放射線化合物(D)、黑色劑(E)、溶解促進劑(F)、鹼性化合物(G)及溶劑(H)進一步混合。以目視確認成分溶解後，以孔徑0.22 μm 之微孔過濾器過濾，調製固形分濃度約12質量%之感光性樹脂組成物。表2中之組成質量份為固形分換算值。表2亦記載感光性樹脂組成物之鹼溶解速度。實施例1~14及比較例1~4之感光性樹脂組成物之評價結果示於表2。比較例3中，於顯像時發生圖型剝落，由於無法測定正確的溶解性，故於表2之溶解性相關之數值加註括弧。比較例4之GMA-MAA的PGME溶液之穩定性低，無法評價。

【0162】

【表 2 - 1】

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9
組成	第1樹脂 (A)	N7700H70	-	25	-	25	-	25	-	-
		N6950H70	25	-	25	-	25	-	25	35
		B-IBMA42.5%	17	17	-	-	-	-	-	-
		B-PhMA41%	-	-	17	17	-	-	-	21
		B-PhMA53%	-	-	-	-	17	17	-	-
		B-PhMA20%	-	-	-	-	-	17	17	-
		B-CHMA20%	-	-	-	-	-	-	-	-
		B-CHMA40%	-	-	-	-	-	-	-	-
		B-BOM32%	-	-	-	-	-	-	-	-
		B-IBMA20%	-	-	-	-	-	-	-	-
		B-ICDMA20%	-	-	-	-	-	-	-	-
		PCX-02e	14	14	14	14	14	14	14	14
		BRG-558	-	-	-	-	-	-	-	-
		N-770	-	-	-	-	-	-	-	-
		GMA-MAA	-	-	-	-	-	-	-	-
		TS-150A	9	9	9	9	9	9	9	9
		VALIFAST (註冊商標)	29	29	29	29	29	29	29	29
		黑色劑 (E)	6	6	6	6	6	6	6	6
		溶解促進劑 (F)	1	1	1	1	1	1	1	1
	鹼性化合物 (G)	257	257	257	257	257	257	257	257	
	溶劑 (H)	330	330	330	330	330	330	330	330	
		146	146	146	146	146	146	146	146	
		-	-	-	-	-	-	-	-	
		38.3	114	27.9	108	1.29	21.3	274	289	39.1
感光性樹脂組成物之輸送速度 [nm/秒]	溫度 [°C]	120	120	120	120	120	120	120	120	120
	時間 [秒]	120	120	120	120	120	120	120	120	120
	曝光量 [mJ/cm ²]	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	顯像時間 [秒]	70	65	120	80	200	160	30	25	80
成膜條件	預烘烤條件	0.41	1.09	0.39	1.07	0.01	0.59	1.38	1.32	0.54
	未曝光部	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70
	曝光部	2.29	1.61	2.31	1.63	2.69	2.11	1.32	1.38	2.16
評價結果	溶解性差	1.08	1.07	1.07	1.03	1.06	1.06	1.10	1.07	1.07
	硬化被膜之OD值 [1/μm]									

【表 2 - 2】

	實施例10	實施例11	實施例12	實施例13	實施例14	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
組成	第1樹脂 (A)								
		N7700H70	-	-	-	-	25	-	-
		N6950H70	25	25	25	25	-	-	-
		B-TBMA42.5%	-	-	-	-	-	-	-
		B-PhMA41%	-	-	-	-	-	17	17
		B-PhMA53%	-	-	-	-	-	-	-
		B-PhMA20%	-	-	-	-	-	-	-
		B-CHMA20%	17	-	-	-	-	-	-
		B-CHMA40%	-	17	-	-	-	-	-
		B-BOM32%	-	-	-	-	-	-	-
		B-IBMA20%	-	-	17	-	-	-	-
		B-TCDMA20%	-	-	-	17	-	-	-
		PCX-02e	14	14	14	14	31	14	14
		BRG-558	-	-	-	-	-	17	20
	N-770	-	-	-	-	-	-	5	
	GMA-MAA	-	-	-	-	-	-	-	
	TS-150A	9	9	9	9	9	9	9	
	感放射線化合物 (D)								
	VALIFAST (註冊商標)	29	29	29	29	29	29	29	
	黑色劑 (E)								
	黑 3820	6	6	6	6	6	6	6	
	溶解促進劑 (F)								
	間苯三酚	1	1	1	1	1	1	1	
	鹼性化合物 (G)								
	T0A	257	257	257	257	257	257	257	
	GBL	330	330	330	330	330	330	330	
	PGMEA	146	146	146	146	146	146	146	
	DEC	-	-	-	-	-	-	-	
	PGME	-	-	-	-	-	-	-	
	感光性樹脂組成物之鹼溶解速度 [nm/秒]	252	101	148	234	440	>500	33.6	
成膜條件	預烘烤條件	120	120	120	120	120	120	120	
		溫度 [°C]	120	120	120	120	120	120	
		時間 [秒]	120	120	120	120	120	120	
		曝光量 [mJ/cm ²]	100	100	100	100	100	100	
評價結果	顯像時間 [秒]	30	80	50	35	20	20	200	
		未曝光部	1.67	1.13	1.25	1.48	1.66	>2.70	
		曝光部	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	>2.70	
		溶解性差	1.03	1.57	1.45	1.22	1.04	無法測定	
	硬化被膜之OD值 [1 μm]	0.93	0.93	0.93	0.94	0.92	1.13	1.11	

[產業上之可利用性]

【0163】 本揭示之感光性樹脂組成物可適於利用於形成有機EL元件之隔壁或絕緣膜之放射線微影術。具備由本揭示之感光性樹脂組成物形成之隔壁或絕緣膜之有機EL元件可適於使用作為顯示良好對比度之顯示裝置之電子零件。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種感光性樹脂組成物，其包含

(A)具有環氧基及酚性羥基之第1樹脂；

(B)重量平均分子量為3000~80000，酚性羥基當量為250~700，且羧基含量為0.0~0.5mmol/g之第2樹脂；

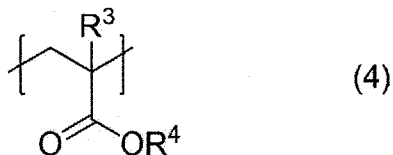
(D)感放射線化合物；及

(E)黑色劑，

前述感光性樹脂組成物之硬化被膜的光學密度(OD值)係膜厚每1 μm 為0.5以上。

【請求項2】如請求項1之感光性樹脂組成物，其中前述第2樹脂係具有酚性羥基之聚合性單體與其他聚合性單體之共聚物。

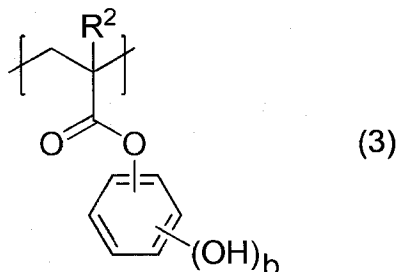
【請求項3】如請求項1或2之感光性樹脂組成物，其中前述第2樹脂具有以式(4)表示之構造單位：



(式(4)中， R^3 為氫原子或碳原子數1~5之烷基， R^4 為選自由碳原子數1~20之直鏈烷基、碳原子數3~20之分支烷基、碳原子數3~12之環狀烷基、碳原子數6~20之芳基、經酸性官能基以外之基取代之碳原子數1~20之直鏈烷基、經酸性官能基以外之基取代之碳原子數3~20之分支烷基、經酸性官能基以外之基取代之碳原子數3~12之環狀烷基、及經酸性官能基以外之基取代之碳原子數6~20之芳基所成之群之

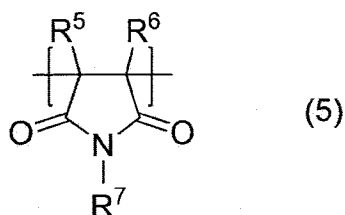
基)。

【請求項4】如請求項1或2之感光性樹脂組成物，其中前述第2樹脂具有以式(3)表示之構造單位：



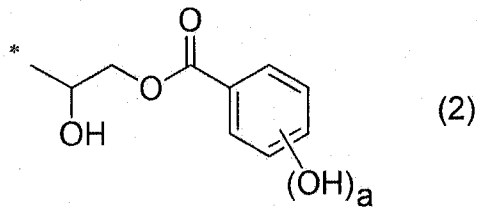
(式(3)中，R²為氫原子或碳原子數1~5之烷基，b為1~5之整數)。

【請求項5】如請求項1或2之感光性樹脂組成物，其中前述第2樹脂具有以式(5)表示之構造單位：



(式(5)中，R⁵及R⁶分別獨立為氫原子、碳原子數1~3之烷基、完全或部分經氟化之碳原子數1~3之氟烷基或鹵原子，R⁷為氫原子、碳原子數1~6之直鏈烷基、碳原子數3~12之環狀烷基、苯基或經選自由羥基、碳原子數1~6之烷基及碳原子數1~6之烷氧基所成之群中之至少1種取代之苯基)。

【請求項6】如請求項1或2之感光性樹脂組成物，其中前述第1樹脂係1分子中具有至少2個環氧基之化合物與羥基苯甲酸化合物之反應物，且係具有式(2)之構造的化合物，



(式(2)中， a 為1~5之整數，*表示與1分子中具有至少2個環氧基之化合物之進行反應之環氧基除外之殘基之鍵結部)。

【請求項7】如請求項6之感光性樹脂組成物，其中前述1分子中具有至少2個環氧基之化合物係酚醛清漆型環氧樹脂。

【請求項8】如請求項1或2之感光性樹脂組成物，其中前述黑色劑係溶劑黑27~47之以色彩指數(C.I.)規定之染料。

【請求項9】如請求項1或2之感光性樹脂組成物，其中前述感放射線化合物係光酸產生劑。

【請求項10】如請求項1或2之感光性樹脂組成物，其中前述感光性樹脂組成物進而包含(C)與前述第1樹脂及前述第2樹脂均不同之具有酚性羥基之第3樹脂，前述第3樹脂之酚性羥基當量為107~240。

【請求項11】如請求項10之感光性樹脂組成物，其中前述第3樹脂係具有酚性羥基之聚合性單體與其他聚合性單體之共聚物。

【請求項12】如請求項1或2之感光性樹脂組成物，其中以樹脂成分之合計質量為基準，前述第1樹脂包含20質量%~90質量%。

【請求項 13】如請求項 1 或 2 之感光性樹脂組成物，其中以樹脂成分之合計質量為基準，前述第 2 樹脂包含 5 質量%~50 質量%。

【請求項 14】如請求項 10 之感光性樹脂組成物，其中以樹脂成分之合計質量為基準，前述第 3 樹脂包含 5 質量%~50 質量%。

【請求項 15】如請求項 1 或 2 之感光性樹脂組成物，其中以樹脂成分之合計 100 質量份為基準，前述感放射線化合物包含 1 質量份~40 質量份。

【請求項 16】如請求項 1 或 2 之感光性樹脂組成物，其中以樹脂成分之合計 100 質量份為基準，前述黑色劑包含 10 質量份~150 質量份。

【請求項 17】一種有機 EL 元件隔壁，其包含如請求項 1 至 16 中任一項之感光性樹脂組成物的硬化物。

【請求項 18】一種有機 EL 元件絕緣膜，其包含如請求項 1 至 16 中任一項之感光性樹脂組成物的硬化物。

【請求項 19】一種有機 EL 元件，其包含如請求項 1 至 16 中任一項之感光性樹脂組成物的硬化物。