



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201638251 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：104138942

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 24 日

(51)Int. Cl. : C09D161/12 (2006.01)

G03F7/11 (2006.01)

(30)優先權：2015/01/16 日本

JP2015-006724

(71)申請人：迪愛生股份有限公司(日本) DIC CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：今田知之 IMADA, TOMOYUKI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

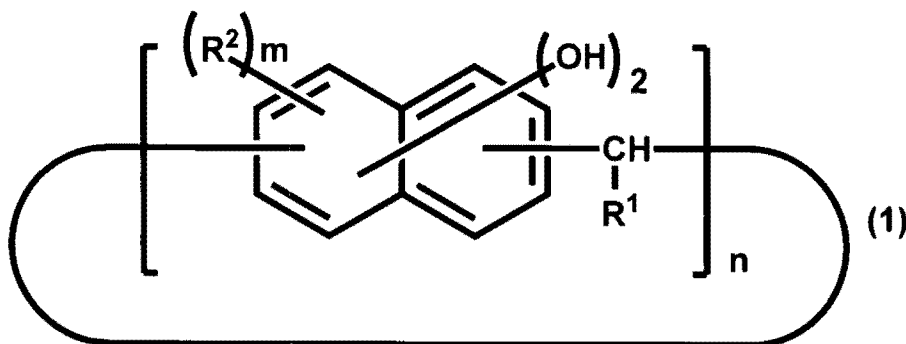
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：8 共 38 頁

(54)名稱

永久抗蝕膜用硬化性組成物及永久抗蝕膜

(57)摘要

提供一種於溶劑中之溶解性優異，而且可獲得驗顯影性、耐熱分解性、光感度及解析度優異之塗膜尤其適於獲得永久抗蝕膜的硬化性組成物，及使用該硬化性組成物所獲得之永久抗蝕膜。具體而言，提供一種含有具有下述結構式(1)所示的分子結構之含酚性羥基之化合物(A)，及感光劑(B1)或硬化劑(B2)之永久抗蝕膜用硬化性組成物，及使該組成物硬化而成之永久抗蝕膜，



(式中， R^1 為氫原子、烷基或芳基， n 為 2~10 之整數。 R^2 為烷基、烷氧基、芳基、芳烷基 (aralkyl)、鹵素原子之任一者， m 為 0~4 之整數。於 m 為 2 以上之情形時，多個 R^2 分別可相同亦可不同，可鍵結於伸萘基骨架之 2 個芳香環中之任一個)。

201638251

發明摘要

※ 申請案號：104138942

※ 申請日：104. 11. 24

※ IPC 分類：

C07D 161/12 (2006.01)

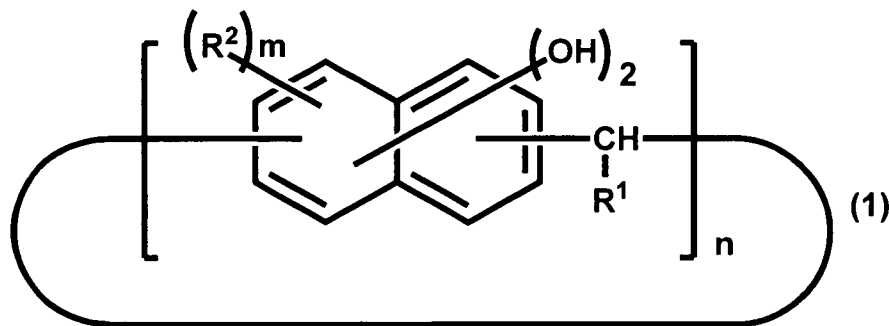
G03F 7/11 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

永久抗蝕膜用硬化性組成物及永久抗蝕膜

【中文】

提供一種於溶劑中之溶解性優異，而且可獲得鹼顯影性、耐熱分解性、光感度及解析度優異之塗膜尤其適於獲得永久抗蝕膜的硬化性組成物，及使用該硬化性組成物所獲得之永久抗蝕膜。具體而言，提供一種含有具有下述結構式(1)所示的分子結構之含酚性羥基之化合物(A)，及感光劑(B1)或硬化劑(B2)之永久抗蝕膜用硬化性組成物，及使該組成物硬化而成之永久抗蝕膜，



(式中， R^1 為氫原子、烷基或芳基， n 為 2~10 之整數。 R^2 為烷基、烷氧基、芳基、芳烷基(aralkyl)、鹵素原子之任一者， m 為 0~4 之整數。於 m 為 2 以上之情形時，多個 R^2 分別可相同亦可不同，可鍵結於伸萘基骨架之 2 個芳香環中之任一個)。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

永久抗蝕膜用硬化性組成物及永久抗蝕膜

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種於溶劑中之溶解性優異，而且可獲得鹼顯影性、耐熱分解性、光感度及解析度優異之塗膜尤其適於獲得永久抗蝕膜的硬化性組成物，又，本發明係關於一種使用上述硬化性組成物所獲得之永久抗蝕膜。

【先前技術】

【0002】 含酚性羥基之化合物除了被用於接著劑、成形材料、塗料、光阻劑材料、環氧樹脂原料、環氧樹脂用硬化劑等以外，亦因硬化物之耐熱性或耐濕性等優異，被製成以含酚性羥基之化合物本身為主劑之硬化性樹脂組成物而廣泛用於電氣、電子領域。

【0003】 於電氣、電子領域中，作為上述硬化性組成物之用途，例如可舉永久膜。關於上述永久膜，例如可列舉於構成 IC、LSI 等半導體元件或薄型顯示器等顯示裝置之製品的零件上或零件間形成感光性樹脂之被膜且於製品完成後亦殘留者。作為該永久膜之具體例，於與半導體元件有關者中，可列舉阻焊劑(solder resist)、封裝材料、底部填充材料、電路元件等之封裝接著層或積體電路元件與電路基板之接著層等。又，於與以 LCD、OLED 為代表之薄型顯示器有關者中，可列舉薄膜電晶體保護膜、液晶彩色濾光

片保護膜、黑矩陣、間隔件等。

【0004】 於將上述硬化性組成物用於永久膜形成用途之情形時，該組成物被要求溶劑溶解性優異，又，獲得之塗膜被要求鹼顯影性、耐熱分解性、光感度及解析度優異。作為用以獲得上述永久膜之組成物，例如已知有含有使苯酚或萘酚等具有酚性羥基之化合物與醛進行聚合而獲得之酚醛清漆型酚樹脂之組成物（例如參照專利文獻 1）。然而，使用該專利文獻 1 中所揭示之組成物所獲得之塗膜的鹼顯影性、感度及解析度並不充分。

【0005】 又，作為用以獲得永久膜之組成物，例如已知有含有具有被稱為杯芳烴結構之筒狀結構的含酚性羥基之化合物的組成物。作為該含酚性羥基之化合物，具體而言，例如已知有以鹼土金屬氫氧化物作為觸媒使 α -萘酚與甲醛進行反應而獲得之萘酚型杯芳烴化合物（例如參照專利文獻 2）。然而，專利文獻 2 中所揭示之萘酚型杯芳烴化合物於有機溶劑中之溶解性並不充分，而難以製備用以獲得永久膜之組成物。

【0006】 [專利文獻 1]日本特開 2009-244663 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2012-162474 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

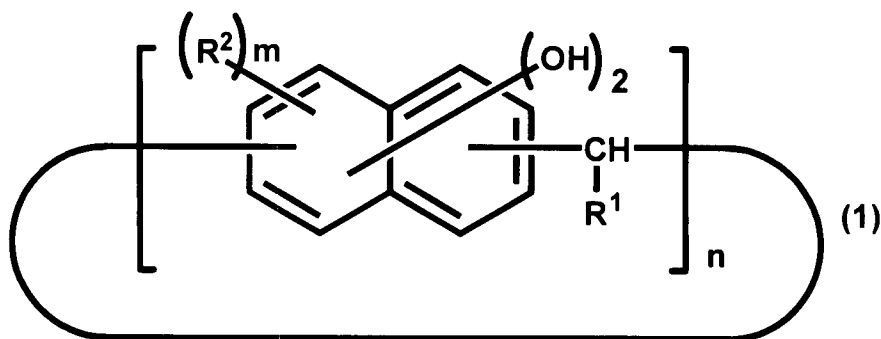
【0007】 因此，本發明所欲解決之課題在於提供一種於溶劑中之溶解性優異，而且可獲得鹼顯影性、耐熱分解性、光感度及解析度優異之塗膜尤其適於獲得永久抗蝕膜的硬化性組成物，及使用該組成物所獲得之永久抗蝕膜。

[解決課題之技術手段]

【0008】 本發明人等為了解決上述課題反覆進行努力研究，結果發現：二羥基萘型杯芳烴化合物之耐熱性顯著地高且於通用溶劑中之溶解性優異，使用其所獲得之塗膜之耐熱性、光感度、解析度優異，含有該化合物及感光劑或硬化劑之組成物適合作為用以形成永久抗蝕膜之組成物等，從而完成本發明。

【0009】 即，本發明提供一種永久抗蝕膜用硬化性組成物，其特徵在於含有：具有下述結構式(1)所示的分子結構之含酚性羥基之化合物(A)，及感光劑(B1)或硬化劑(B2)，

【0010】



(式中， R^1 為氫原子、烷基或芳基， n 為 2~10 之整數； R^2 為烷基、烷氧基、芳基、芳烷基(aralkyl)、鹵素原子之任一者， m 為 0~4 之整數；於 m 為 2 以上之情形時，多個 R^2 分別可相同亦可不同，可鍵結於伸萘基骨架之 2 個芳香環中之任一個)。

【0011】 又，本發明提供一種永久抗蝕膜，其特徵在於：其係使上述永久抗蝕膜用硬化性組成物硬化而成。

[發明之效果]

【0012】 根據本發明，可提供一種於溶劑中之溶解性優異，而且可獲

得鹼顯影性、耐熱分解性、光感度及解析度優異之塗膜尤其適於獲得永久抗蝕膜的硬化性組成物，及使用該硬化性組成物所獲得之永久抗蝕膜。

【圖式簡單說明】

【0013】 圖 1 係合成例 1 中所獲得之含酚性羥基之化合物 (A1) 的 GPC 圖表。

圖 2 係合成例 1 中所獲得之含酚性羥基之化合物 (A1) 的 $^1\text{H-NMR}$ 圖表。

圖 3 係合成例 1 中所獲得之含酚性羥基之化合物 (A1) 的 IR 圖表。

圖 4 係合成例 1 中所獲得之含酚性羥基之化合物 (A1) 的 FD-MS 圖表。

圖 5 係合成例 2 中所獲得之含酚性羥基之化合物 (A2) 的 GPC 圖表。

圖 6 係合成例 2 中所獲得之含酚性羥基之化合物 (A2) 的 $^1\text{H-NMR}$ 圖表。

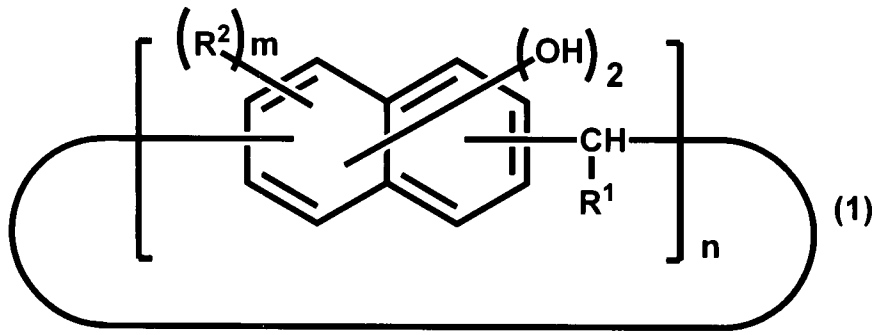
圖 7 係合成例 2 中所獲得之含酚性羥基之化合物 (A2) 的 IR 圖表。

圖 8 係合成例 2 中所獲得之含酚性羥基之化合物 (A2) 的 FD-MS 圖表。

【實施方式】

【0014】 本發明之永久抗蝕膜用硬化性組成物之特徵在於：含有含酚性羥基之化合物 (A)，及感光劑 (B1) 或硬化劑 (B2)。此處，上述含酚性羥基之化合物 (A) 具有下述結構式 (1) 所示之分子結構，

【0015】



(式中， R^1 為氫原子、烷基或芳基， n 為 2~10 之整數。 R^2 為烷基、烷氧基、芳基、芳烷基、鹵素原子之任一者， m 為 0~4 之整數。於 m 為 2 以上之情形時，多個 R^2 分別可相同亦可不同，可鍵結於伸萘基骨架之 2 個芳香環中之任一個)。

【0016】 如上所述，先前已知之杯芳烴型化合物與通用有機溶劑或其他樹脂成分、添加劑等之相溶性不充分。對此，上述結構式 (1) 所示之含酚性羥基之化合物係於上述結構式 (1) 中之伸萘基骨架上具有 2 個羥基之官能基濃度高的化合物，藉此，維持杯芳烴型結構之特徵即耐熱性高，並且進而具有與通用有機溶劑或其他樹脂成分、添加劑等之相溶性亦優異之特徵。

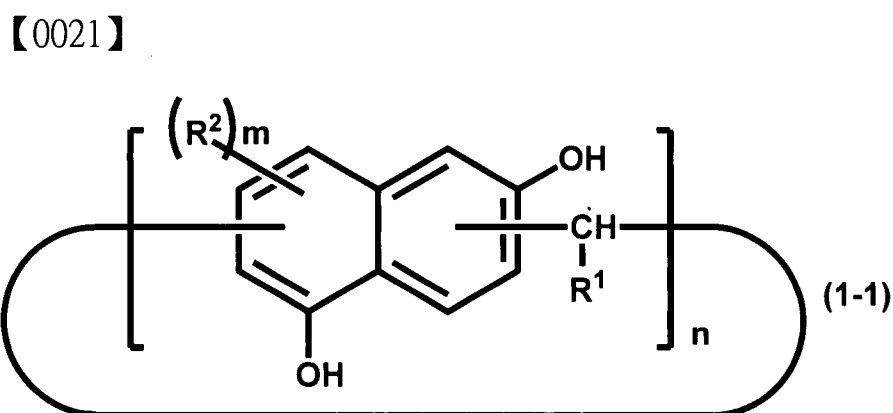
【0017】 此種含酚性羥基之化合物 (A) 用於感光性材料時之光感度或解析度優異，可形成感光前之耐鹼溶解性與感光後之鹼溶解性兩者優異的光感度高之永久抗蝕膜。

【0018】 又，上述結構式 (1) 所示之含酚性羥基之化合物 (A) 具有含有多個萘環結構而成之杯芳烴結構，故而富有剛性，可獲得耐熱分解性優異之永久抗蝕膜。

【0019】 上述結構式 (1) 中之 n 表示重複單位數，為 2~10 之整數。

其中，就成為結構穩定性優異且耐熱分解性優異之含酚性羥基之化合物而言，較佳為 2、3、4、5、6、8 之任一者，尤佳為 4。

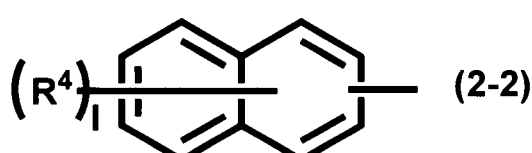
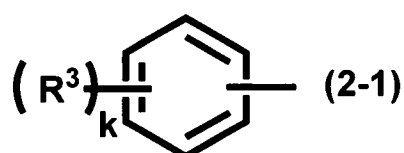
【0020】 上述結構式(1)中，伸萘基骨架上之 2 個羥基的取代位置可為伸萘基骨架之 2 個芳香環中之任一個。關於伸萘基骨架上之 2 個羥基之取代位置，就容易獲取原料而言，較佳為 1,4 位、1,5 位、1,6 位、2,6 位、2,7 位之任一者，進而，就容易製造而言，更佳為 1,6 位。即，上述含酚性羥基之化合物(A)更佳具有下述結構式(1-1)所示之分子結構，



(式中， R^1 為氫原子、烷基或芳基， n 為 2~10 之整數。 R^2 為烷基、烷氧基、芳基、芳烷基、鹵素原子之任一者， m 為 0~4 之整數。於 m 為 2 以上之情形時，多個 R^2 分別可相同亦可不同，可鍵結於伸萘基骨架之 2 個芳香環中之任一個)。

【0022】 上述結構式(1)中之 R^1 為氫原子、烷基或芳基，作為烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、環己基等。又，作為芳基，可列舉下述結構式(2-1)或(2-2)所示之結構部位，

【0023】



(式中， R^3 及 R^4 分別獨立為羥基、鹵素原子、烷基、烷氧基、芳基、芳烷基之任一者， k 為 0~5 之整數， l 為 0~7 之整數。於 k 或 l 為 2 以上之情形時，多個 R^3 或 R^4 分別可相同亦可不同)

具體而言，可列舉：苯基、羥基苯基、二羥基苯基、羥基烷氧基苯基、烷氧基苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、羥基萘基、二羥基萘基等。

【0024】 於該等中，就成為可獲得感度、解析度、及耐熱分解性高之永久抗蝕膜之硬化性組成物而言，較佳為芳基，更佳為羥基苯基、二羥基苯基、羥基烷氧基苯基、羥基萘基、二羥基萘基等含羥基之結構部位。

【0025】 上述結構式 (1) 中之 R^2 為烷基、烷氧基、芳基、芳烷基、鹵素原子之任一者，作為烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、環己基等，作為烷氧基，可列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、環己氧基等。又，作為芳基，可列舉：苯基、羥基苯基、二羥基苯基、羥基烷氧基苯基、烷氧基苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、羥基萘基、二羥基萘基等，作為芳烷基，可列舉：苯基甲基、羥基苯基甲基、二羥基苯基甲基、甲苯基甲基、二甲苯基甲基、萘基甲基、羥基萘基甲基、二羥基萘基甲基、苯基乙基、羥基苯基乙基、二羥基苯基乙基、甲苯基乙基、二甲苯基乙基、萘基乙基、羥基萘基乙基、二羥基萘基乙基等。

【0026】 關於上述結構式 (1) 中之 m 之值，就成為可獲得耐熱分解性優異之永久抗蝕膜之硬化性組成物而言，較佳為 0。

【0027】 上述含酚性羥基之化合物 (A) 例如可藉由如下方法而製造：使二羥基萘化合物與甲醛於鹼性觸媒之存在下進行反應之方法 (方法

1)；或使二羥基萘化合物與碳原子數為 2 個以上之脂肪族醛化合物或芳香族醛化合物於酸性觸媒之存在下進行反應之方法（方法 2）。於藉由上述方法製造上述含酚性羥基之化合物之情形時，藉由適當改變反應條件，可選擇性地製造本發明中所使用之含酚性羥基之化合物（A），或者作為含有其他成分之酚樹脂組成物而製造。又，亦可自含有其他成分之酚樹脂組成物中單離上述含酚性羥基之化合物（A）而使用。

【0028】 對上述方法 1 進行說明。關於方法 1 中所使用之二羥基萘化合物，例如可列舉：1,4-二羥基萘、1,5-二羥基萘、1,6-二羥基萘、2,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘、及於該等二羥基萘之芳香核(aromatic nuclear)上取代有 1 個至多個甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、環己基等烷基，或甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、環己氧基等烷氧基之化合物等。該等可分別單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0029】 於上述二羥基萘化合物中，就有效率地生成上述含酚性羥基之化合物而言，較佳為 1,6-二羥基萘及於其芳香核上取代有 1 個至多個烷基或芳烷基之化合物，更佳為 1,6-二羥基萘。

【0030】 上述方法 1 中所使用的甲醛可以溶液狀態之福馬林，或固體狀態之多聚甲醛之任一形態使用。

【0031】 關於上述二羥基萘化合物與甲醛之反應比率，就有效率地生成上述含酚性羥基之化合物（A）而言，較佳為兩者之莫耳比[(二羥基萘化合物) / (甲醛)]為 1.0~0.1 之範圍。

【0032】 又，關於上述方法 1 中所使用之鹼性觸媒，例如可列舉：氫氧化鈉、氫氧化鋰、氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物，或氫氧化鈣等鹼土金屬

： 氫氧化物等。其中，就觸媒能力更高而言，較佳為鹼金屬氫氧化物，更佳為氫氧化鈉。關於該等鹼性觸媒之使用量，相對於上述二羥基萘化合物 1 莫耳，較佳以 0.02~1.00 莫耳之範圍使用。

【0033】 關於使二羥基萘化合物與甲醛反應時之溫度條件，就有效率地生成上述含酚性羥基之化合物而言，較佳為 60~90°C 之範圍。

【0034】 二羥基萘化合物與甲醛之反應視需要亦可於有機溶劑中進行。關於此處所使用之有機溶劑，可列舉：丙醇、丁醇、乙二醇、甘油、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚等醇溶劑、乙酸丁酯、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等酯溶劑。

【0035】 二羥基萘化合物與甲醛之反應結束後，向系統中添加酸性化合物進行中和，然後，冷卻並過濾分離生成物之結晶，對其進而進行水洗及乾燥，藉此獲得含有上述含酚性羥基之化合物之酚樹脂組成物。進而，可藉由使所獲得之酚樹脂再溶解於上述醇溶劑等後將其滴加至水中進行再沈澱等方法，而以更高純度獲得上述含酚性羥基之化合物。

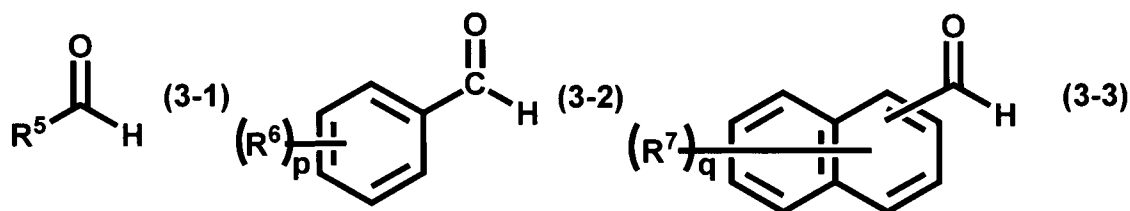
【0036】 對上述方法 2 進行說明。關於方法 2 中所使用之二羥基萘化合物，例如可例示可於上述製法 1 中使用之二羥基萘化合物。該等可分別單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0037】 於上述二羥基萘化合物中，就有效率地生成上述含酚性羥基之化合物而言，較佳為 1,6-二羥基萘及於其芳香核上取代有 2 個至多個烷基或芳烷基之化合物，更佳為 1,6-二羥基萘。

【0038】 關於上述方法 2 中所使用之碳原子數為 2 個以上之脂肪族醛

化合物或芳香族醛化合物，例如可列舉下述結構式(3-1)～(3-3)之任一者所示之化合物等，

【0039】



(式中， R^5 為碳原子數1～6之烴基，或該烴基中之1個至多個碳原子經烴基、烷氧基、芳基、鹵素原子之任一者取代之結構部位。 R^6 、 R^7 分別獨立為烴基、烷基、烷氧基、芳基、芳烷基、鹵素原子之任一者， p 為0～5之整數， q 為0～7之整數。於 p 或 q 為2以上之情形時，多個 R^4 或 R^5 分別可相同亦可不同)。

【0040】 關於上述結構式(3-1)所示之脂肪族醛化合物，例如可列舉：乙醛、丙醛、丁醛、異丁醛、戊醛、己醛等。

【0041】 另一方面，關於上述結構式(3-2)或(3-3)所示之芳香族醛化合物，例如可列舉：柳醛、3-烴基苯甲醛、4-烴基苯甲醛、2-烴基-4-甲基苯甲醛、2,4-二烴基苯甲醛、3,4-二烴基苯甲醛等烴基苯甲醛化合物；2-烴基-3-甲氧基苯甲醛、3-烴基-4-甲氧基苯甲醛、4-烴基-3-甲氧基苯甲醛、3-乙氧基-4-烴基苯甲醛、4-烴基-3,5-二甲氧基苯甲醛等具有烴基與烷氧基兩者之苯甲醛化合物；甲氧基苯甲醛、乙氧基苯甲醛等烷氧基苯甲醛化合物；1-烴基-2-萘甲醛、2-烴基-1-萘甲醛、6-烴基-2-萘甲醛等烴基萘甲醛化合物等。該等醛化合物可分別單獨使用，亦可併用2種以上。

【0042】 其中，就成為於有機溶劑中之溶解性高之硬化性組成物，又，成為可獲得耐熱性高且感度優異的永久抗蝕膜之硬化性組成物而言，較佳為上述結構式(3-2)或(3-3)所示之芳香族醛化合物，更佳為具有1個以上之羥基作為芳香環上的取代基之化合物，即於上述結構式(3-2)或(3-3)中p或q為1以上，且R⁶或R⁷之至少一個為羥基之化合物。進而，就有效率地生成上述含酚性羥基之化合物而言，較佳為以上述結構式(3-2)表示且p為1以上、R⁶之至少一個為羥基之羥基苯甲醛化合物，更佳為4-羥基-3-甲氧基苯甲醛、3-乙氧基-4-羥基苯甲醛、柳醛、3-羥基苯甲醛、4-羥基苯甲醛、2,4-二羥基苯甲醛之任一者，更佳為柳醛、3-羥基苯甲醛、4-羥基苯甲醛之任一者，進而較佳為4-羥基苯甲醛或柳醛。

【0043】 於上述方法2中，關於二羥基萘化合物與醛化合物之反應比率，就有效率地生成上述含酚性羥基之化合物而言，較佳為兩者之莫耳比[(二羥基萘化合物)/(醛化合物)]為0.1~3.0之範圍。

【0044】 關於上述方法2中所使用之酸觸媒，例如可列舉：鹽酸、硫酸、磷酸等無機酸，或甲磺酸、對甲苯磺酸、草酸等有機酸、三氟化硼、無水氯化鋁、氯化鋅等路易士酸等。關於該等酸觸媒之使用量，相對於反應原料之總質量，較佳於0.1~25質量%之範圍內使用。

【0045】 關於使二羥基萘化合物與醛化合物反應時之溫度條件，就有效率地生成上述含酚性羥基之化合物而言，較佳為50~120°C之範圍。

【0046】 二羥基萘化合物與醛化合物之反應視需要亦可於有機溶劑中進行。關於此處所使用之有機溶劑，例如可例示可於上述製法1中使用

之有機溶劑等。

【0047】 二羥基萘化合物與醛化合物之反應結束後，將反應混合物水洗，於加熱減壓條件下等去除有機溶劑並乾燥，藉此獲得含有上述含酚性羥基之化合物(A)之組成物。進而，藉由使所獲得之組成物再溶解於上述醇溶劑等後，將其滴加至水中進行再沈澱等方法，可以更高純度獲得上述含酚性羥基之化合物。

【0048】 如上所述，以上詳述之本發明中所使用之含酚性羥基之化合物於通用有機溶劑中的溶解性優異，又，可獲得耐熱分解性優異之塗膜，故而可較佳地用於永久抗蝕膜用途。進而，本發明中所使用之含酚性羥基之化合物可用於接著劑或塗料、光阻劑、印刷配線基板等除上述永久抗蝕膜以外之各種電氣、電子構件用途。進而，本發明中所使用之含酚性羥基之化合物亦可期待利用因該結構產生之包藏功能或觸媒功能，而應用於金屬離子之定性或定量分析、金屬離子之分離、分子感測器、人工酵素、各種層析用材料、色劑中之電荷控制劑等。

【0049】 如上所述，本發明之永久抗蝕膜用硬化性組成物之特徵在於：其含有含酚性羥基之化合物(A)，及感光劑(B1)或硬化劑(B2)。

【0050】 關於本發明中所使用之上述感光劑(B1)，例如可舉具有醌二疊氮(quinone diazide)基之化合物。作為具有醌二疊氮基之化合物之具體例，例如可列舉：芳香族(多)羥基化合物與萘醌-1,2-二疊氮(diazide)-5-磺酸、萘醌-1,2-二疊氮-4-磺酸、鄰萘醌二疊氮磺酸等具有醌二疊氮基之磺酸之完全酯化合物、部分酯化合物、醯胺化物或部分醯胺化物等。

【0051】 關於此處所使用之上述芳香族(多)羥基化合物，例如可列

舉：2,3,4-三羥基二苯甲酮、2,4,4'-三羥基二苯甲酮、2,4,6-三羥基二苯甲酮、2,3,6-三羥基二苯甲酮、2,3,4-三羥基-2'-甲基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮、2,3',4,4',6-五羥基二苯甲酮、2,2',3,4,4'-五羥基二苯甲酮、2,2',3,4,5-五羥基二苯甲酮、2,3',4,4',5',6-六羥基二苯甲酮、2,3,3',4,4',5'-六羥基二苯甲酮等多羥基二苯甲酮化合物；

【0052】 雙(2,4-二羥基苯基)甲烷、雙(2,3,4-三羥基苯基)甲烷、2-(4-羥基苯基)-2-(4'-羥基苯基)丙烷、2-(2,4-二羥基苯基)-2-(2',4'-二羥基苯基)丙烷、2-(2,3,4-三羥基苯基)-2-(2',3',4'-三羥基苯基)丙烷、4,4'-{1-[4-[2-(4-羥基苯基)-2-丙基]苯基]亞乙基}雙酚、3,3'-二甲基-{1-[4-[2-(3-甲基-4-羥基苯基)-2-丙基]苯基]亞乙基}雙酚等雙[(多)羥基苯基]烷烴化合物；

【0053】 三(4-羥基苯基)甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-3,4-二羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-3,4-二羥基苯基甲烷等三(羥基苯基)甲烷化合物或其甲基取代體；

【0054】 雙(3-環己基-4-羥基苯基)-3-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-4-羥基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-4-羥基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(5-環己基-4-羥基-2-甲基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(5-環己基-4-羥基-2-甲基苯基)-3-羥基苯基甲烷、雙(5-環己基-4-羥基-2-甲基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-2-羥

基苯基)-3-羥基苯基甲烷、雙(5-環己基-4-羥基-3-甲基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(5-環己基-4-羥基-3-甲基苯基)-3-羥基苯基甲烷、雙(5-環己基-4-羥基-3-甲基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-2-羥基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-2-羥基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(5-環己基-2-羥基-4-甲基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(5-環己基-2-羥基-4-甲基苯基)-4-羥基苯基甲烷等雙(環己基羥基苯基)(羥基苯基)甲烷化合物或其甲基取代體等。該等感光劑可分別單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0055】 關於本發明之永久抗蝕膜用硬化性組成物中上述感光劑 (B1) 之摻含量，就成為可獲得光感度優異的永久抗蝕膜之硬化性組成物而言，相對於上述含酚性羥基之化合物 (A) 100 質量份，較佳為成為 5~50 質量份之比率。

【0056】 作為上述硬化劑 (B2)，例如可列舉：經選自羥甲基、烷氧基甲基、醯氧基甲基中之至少一種基取代之三聚氰胺化合物、胍胺(guanamine)化合物、乙炔脲化合物、脲化合物、可溶酚醛樹脂(resole resin)、環氧化合物、異氰酸酯化合物、疊氮化合物、含有烯基醚基等雙鍵之化合物、酸酐、噁唑啉化合物等。

【0057】 關於上述三聚氰胺化合物，例如可列舉：六羥甲基三聚氰胺、六甲氧基甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺之 1~6 個羥甲基經甲氧基甲基化之化合物、六甲氧基乙基三聚氰胺、六醯氧基甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺之 1~6 個羥甲基經醯氧基甲基化之化合物等。

【0058】 關於上述胍胺化合物，例如可列舉：四羥甲基胍胺、四甲氧

基甲基胍胺、四甲氧基甲基苯胍啉、四羥甲基胍胺之 1~4 個羥甲基經甲氧基甲基化之化合物、四甲氧基乙基胍胺、四醯氧基胍胺、四羥甲基胍胺之 1~4 個羥甲基經醯氧基甲基化之化合物等。

【0059】 關於上述乙炔脲化合物，例如可列舉：1,3,4,6-四(甲氧基甲基)乙炔脲、1,3,4,6-四(丁氧基甲基)乙炔脲、1,3,4,6-四(羥基甲基)乙炔脲等。

【0060】 關於上述脲化合物，例如可列舉：1,3-雙(羥基甲基)脲、1,1,3,3-四(丁氧基甲基)脲及 1,1,3,3-四(甲氧基甲基)脲等。

【0061】 關於上述可溶酚醛樹脂，例如可列舉：使苯酚、甲酚或二甲苯酚等烷基苯酚、苯基苯酚、間苯二酚、聯苯、雙酚 A 或雙酚 F 等雙酚、萘酚、二羥基萘等含酚性羥基之化合物與醛化合物於鹼性觸媒條件下進行反應而獲得的聚合物。

【0062】 關於上述環氧化合物，例如可列舉：三(2,3-環氧丙基(epoxypropyl))三聚異氰酸酯(isocyanurate)、三羥甲基甲烷三環氧丙醚、三羥甲基丙烷三環氧丙醚、三羥乙基乙烷三環氧丙醚等。

【0063】 關於上述異氰酸酯化合物，例如可列舉：二異氰酸甲苯酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、環己烷二異氰酸酯等。

【0064】 關於上述疊氮化合物，例如可列舉：1,1'-聯苯-4,4'-雙疊氮、4,4'-亞甲基雙疊氮(4,4'-methylidenebisazide)、4,4'-氧基雙疊氮等。

【0065】 關於上述含有烯基醚基等雙鍵之化合物，例如可列舉：乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、1,2-丙二醇二乙烯基醚、1,4-丁二醇二乙烯基醚、四亞甲基二醇二乙烯基醚、新戊二醇二乙烯基醚、三羥甲基丙烷三乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、1,4-環己二醇二乙烯基醚、新戊

四醇三乙烯基醚、新戊四醇四乙烯基醚、山梨糖醇四乙烯基醚、山梨糖醇五乙烯基醚、三羥甲基丙烷三乙烯基醚等。

【0066】 關於上述酸酐，例如可列舉：鄰苯二甲酸酐、苯偏三酸酐、焦蜜石酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、聯苯四羧酸二酐、4,4'-(亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐、4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐等芳香族酸酐；四氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐、內亞甲基四氫鄰苯二甲酸酐、十二烯基(dodeceny)琥珀酸酐、三烷基四氫鄰苯二甲酸酐等脂環式羧酸酐等。

【0067】 於該等中，就成為硬化性優異且可獲得耐熱分解性優異之永久抗蝕膜之硬化性組成物而言，較佳為乙炔脲化合物、脲化合物、可溶酚醛樹脂，尤佳為乙炔脲化合物。

【0068】 關於本發明之硬化性組成物中上述硬化劑(B2)之摻含量，就成為硬化性優異之組成物而言，相對於上述含酚性羥基之化合物(A)100質量份，較佳為成為0.5~20質量份之比率。

【0069】 本發明之永久抗蝕膜用硬化性組成物除上述含酚性羥基之化合物(A)以外，亦可併用其他樹脂(A')。其他樹脂(A')只要為可溶於鹼性顯影液者，或者藉由與酸產生劑等添加劑組合使用而溶解於鹼性顯影液者，則任一者均可使用。

【0070】 關於此處所使用之其他樹脂(A')，例如可列舉：除上述含酚性羥基之化合物(A)以外之其他酚樹脂(A'-1)、對羥基苯乙烯或對(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基丙基)苯乙烯等含羥基之苯乙烯化合物的均聚物或共聚物(A'-2)、將上述(A'-1)或(A'-2)之羥基利用第三丁氧基羰

基或苄氧基羰基等酸分解性基進行改質而成者 (A'-3)、(甲基)丙烯酸之均聚物或共聚物 (A'-4)、降莖烯化合物或四環十二烯化合物等脂環式聚合性單體與順丁烯二酸酐或順丁烯二醯亞胺之交替聚合物 (A'-5) 等。

【0071】 於上述其他樹脂 (A') 中，關於其他酚樹脂 (A'-1)，例如可列舉：苯酚酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂、萘酚酚醛清漆樹脂、使用各種酚性化合物之共縮合酚醛清漆樹脂、芳香族烴甲醛樹脂改質酚樹脂、二環戊二烯苯酚加成型樹脂、苯酚芳烷基樹脂 (ZYLOCK 樹脂)、萘酚芳烷基樹脂、三羥甲基甲烷樹脂、四酚基乙烷(tetraphenylethane)樹脂、聯苯改質苯酚樹脂 (利用雙亞甲基將苯酚核連結而成之多元酚化合物)、聯苯改質萘酚樹脂 (利用雙亞甲基將萘酚核連結而成之多元萘酚化合物)、胺基三吡改質酚樹脂 (利用三聚氰胺、苯胍吡等將酚核連結而成之多元酚化合物)，或含烷氧基之芳香環改質酚醛清漆樹脂 (利用甲醛將酚核及含烷氧基之芳香環連結而成之多元酚化合物) 等酚樹脂。

【0072】 於上述其他酚樹脂 (A') 中，就成為可獲得感度高且耐熱性亦優異之永久抗蝕膜之硬化性組成物而言，較佳為甲酚酚醛清漆樹脂或甲酚與其他酚性化合物之共縮合酚醛清漆樹脂。甲酚酚醛清漆樹脂或甲酚與其他酚性化合物之共縮合酚醛清漆樹脂具體而言係以選自由鄰甲酚、間甲酚及對甲酚組成之群中之至少 1 種甲酚及醛化合物作為必需原料，適當併用其他酚性化合物而獲得之酚醛清漆樹脂。

【0073】 關於上述甲酚以外之其他酚性化合物，例如可列舉：苯酚；2,3-二甲苯酚、2,4-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚等二甲苯酚；鄰乙基苯酚、間乙基苯酚、對乙基苯酚

等乙基苯酚；異丙基苯酚、丁基苯酚、對第三丁基苯酚等丁基苯酚；對戊基苯酚、對辛基苯酚、對壬基苯酚、對異丙苯基(p-cumylphenol)苯酚等烷基苯酚；氟苯酚、氯苯酚、溴苯酚、碘苯酚等鹵化苯酚；對苯基苯酚、胺基苯酚、硝基苯酚、二硝基苯酚、三硝基苯酚等 1 取代苯酚；1-萘酚、2-萘酚等縮合多環式苯酚；間苯二酚、烷基間苯二酚、鄰苯三酚、兒茶酚、烷基兒茶酚、對苯二酚、烷基對苯二酚、根皮三酚、雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、二羥基萘等多元酚等。該等其他酚性化合物可分別單獨使用，亦可併用 2 種以上。於使用該等其他酚性化合物之情形時，關於其使用量，相對於甲酚原料之合計 1 莫耳，較佳為其他酚性化合物成為 0.05~1 莫耳之範圍之比率。

【0074】 又，關於上述醛化合物，例如可列舉：甲醛、多聚甲醛、三噁烷、乙醛、丙醛、聚甲醛、三氯乙醛、六亞甲基四胺、糠醛、乙二醛、正丁醛、己醛、丙烯醛(allyl aldehyde)、苯甲醛、巴豆醛、丙烯醛(acrolein)、氧四亞甲基(oxytetramethylene)、苯基乙醛、鄰甲苯甲醛、柳醛等，可分別單獨使用，亦可併用 2 種以上。其中，就反應性優異而言，較佳為甲醛，亦可併用甲醛與其他醛化合物。於併用甲醛與其他醛化合物之情形時，關於其他醛化合物之使用量，相對於甲醛 1 莫耳，較佳設為 0.05~1 莫耳之範圍。

【0075】 關於製造酚醛清漆樹脂時之酚性化合物與醛化合物之反應比率，就可獲得感度與耐熱性優異之感光性樹脂組成物而言，相對於酚性化合物 1 莫耳，醛化合物較佳為 0.3~1.6 莫耳之範圍，更佳為 0.5~1.3 莫耳之範圍。

【0076】 關於上述酚性化合物與醛化合物之反應，可舉於酸觸媒存在

下於 60~140°C 之溫度條件下進行，繼而於減壓條件下去除水或殘留單體之方法。關於此處所使用之酸觸媒，例如可列舉：草酸、硫酸、鹽酸、苯酚磺酸、對甲苯磺酸、乙酸鋅、乙酸錳等，可分別單獨使用，亦可併用 2 種以上。其中，就觸媒活性優異方面而言，較佳為草酸。

【0077】 於以上詳述之甲酚酚醛清漆樹脂，或甲酚與其他酚性化合物之共縮合酚醛清漆樹脂中，較佳為單獨使用間甲酚之甲酚酚醛清漆樹脂，或併用間甲酚與對甲酚之甲酚酚醛清漆樹脂。又，於後者之情形時，關於間甲酚與對甲酚之反應莫耳比[間甲酚/對甲酚]，就成為感度與耐熱性之平衡優異之感光性樹脂組成物而言，較佳為 10/0~2/8 之範圍，更佳為 7/3~2/8 之範圍。

【0078】 於使用上述其他樹脂 (A') 之情形時，關於上述含酚性羥基之化合物 (A) 與其他樹脂 (A') 之摻合比率，藉由將樹脂成分之合計中上述含酚性羥基之化合物 (A) 之含量設為 60 質量%以上，而成為可獲得光感度高且解析度或耐熱性亦優異之永久抗蝕膜之硬化性組成物，故而較佳，更佳設為 80 質量%以上。

【0079】 於使用上述其他樹脂 (A') 之情形時，關於本發明之硬化性組成物中上述感光劑 (B1) 之摻含量，就成為可獲得光感度優異之永久抗蝕膜之硬化性組成物而言，相對於組成物中之樹脂成分之合計 100 質量份，較佳為成為 5~50 質量份之比率。

【0080】 本發明之硬化性組成物亦可為了提高製作永久抗蝕膜時之製膜性或圖案之密接性、降低顯影缺陷等而含有界面活性劑。關於此處所使用之界面活性劑，例如可列舉：聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、

聚氧乙烯鯨蠟基醚、聚氧烯油基醚等聚氧烯烷基醚化合物、聚氧烯辛基苯酚醚、聚氧烯壬基苯酚醚等聚氧烯烷基芳基醚化合物、聚氧烯-聚氧丙烯嵌段共聚物、山梨醇酐單月桂酸酯、山梨醇酐單棕櫚酸酯、山梨醇酐單硬脂酸酯、山梨醇酐單油酸酯、山梨醇酐三油酸酯、山梨醇酐三硬脂酸酯等山梨醇酐脂肪酸酯化合物、聚氧烯山梨醇酐單月桂酸酯、聚氧烯山梨醇酐單棕櫚酸酯、聚氧烯山梨醇酐單硬脂酸酯、聚氧烯山梨醇酐三油酸酯、聚氧烯山梨醇酐三硬脂酸酯等聚氧烯山梨醇酐脂肪酸酯化合物等非離子系界面活性劑；具有氟脂肪族基之聚合性單體與[聚(氧伸烷基(oxyalkylene))](甲基)丙烯酸酯之共聚物等在分子結構中具有氟原子之氟系界面活性劑；於分子結構中具有聚矽氧結構部位之聚矽氧系界面活性劑等。該等可分別單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0081】 關於該等界面活性劑之摻含量，相對於本發明之硬化性組成物中之樹脂固形物成分 100 質量份，較佳於 0.001~2 質量份之範圍內使用。

【0082】 本發明之硬化性組成物可藉由進而視需要添加其他酚樹脂 (A') 或界面活性劑、染料、填充材料、交聯劑、溶解促進劑等各種添加劑並溶解於有機溶劑中而獲得。

【0083】 作為上述有機溶劑，例如可列舉：乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚、乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚等伸烷基二醇單烷基醚；二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丙醚、二乙二醇二丁醚等二伸烷基二醇二烷基醚；乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等伸烷基二醇烷基醚乙酸酯；丙酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基戊基酮等酮化合物；二噁烷等環式醚；2-羥基丙酸甲酯、2-

： 羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、氧基乙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、乙酸 3-甲氧基丁酯、乙酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯等酯化合物，該等可分別單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0084】 又，於本發明之硬化性組成物中，亦可於無損本發明之效果之範圍內併用除上述含酚性羥基之化合物(A)、酚樹脂(A')以外之樹脂。關於此處所使用之其他樹脂，例如可列舉：各種酚醛清漆樹脂、二環戊二烯等脂環式二烯化合物與酚化合物之加成聚合樹脂、含酚性羥基之化合物與含烷氧基之芳香族化合物之改質酚醛清漆樹脂、苯酚芳烷基樹脂(ZYLOCK 樹脂)、萘酚芳烷基樹脂、三羥甲基甲烷樹脂、四酚基乙烷樹脂、聯苯改質苯酚樹脂、聯苯改質萘酚樹脂、胺基三吡改質酚樹脂，及各種乙烯基聚合物等。

【0085】 關於上述各種酚醛清漆樹脂，更具體而言，可列舉使苯酚、甲酚或二甲苯酚等烷基苯酚、苯基苯酚、間苯二酚、聯苯、雙酚 A 或雙酚 F 等雙酚、萘酚、二羥基萘等含酚性羥基之化合物與醛化合物於酸觸媒條件下進行反應而獲得的聚合物。

【0086】 關於上述各種乙烯基聚合物，可列舉：聚羥基苯乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯基萘、聚乙烯基蔥、聚乙烯基咪唑、聚茛、聚茛、聚降莖烯、聚環癸烯、聚四環十二烯、聚降三環烯(poly-nortricyclene)、聚(甲基)丙烯酸酯等乙烯基化合物之均聚物或該等之共聚物。

【0087】 於使用該等其他樹脂之情形時，上述含酚性羥基之化合物(A)與其他樹脂之摻合比率可根據用途而任意設定，就更顯著地表現出本

發明所實現之可獲得耐熱分解性優異的永久抗蝕膜之效果而言，相對於上述含酚性羥基之化合物（A）100 質量份，較佳為其他樹脂成為 0.5~100 質量份之比率。

【0088】 又，於使用上述其他樹脂之情形時，關於本發明之硬化性組成物中上述硬化劑（B2）之摻含量，就成為硬化性優異之組成物而言，相對於上述含酚性羥基之化合物（A）與其他樹脂之合計 100 質量份，較佳為成為 0.5~50 質量份之比率。

【0089】 本發明之永久抗蝕膜用硬化性組成物可藉由摻合上述各成分並使用攪拌機等進行混合而製備。又，於永久抗蝕膜用硬化性組成物含有填充材料或顏料之情形時，可使用分散攪拌機、均質機、三輥研磨機等分散裝置進行分散或混合而製備。

【0090】 關於使用本發明之永久膜用硬化性組成物的光蝕刻法之方法，例如，將溶解、分散於有機溶劑中之永久膜用感光性組成物塗佈於矽基板即進行光蝕刻法之對象物上，並於 60~150°C 之溫度條件下進行預烘烤。此時之塗佈方法可為旋轉塗佈、輥式塗佈、流塗(flow coat)、浸塗、噴塗、刮刀塗佈等中之任一方法。其次，製作抗蝕圖案，於該永久膜用感光性組成物為正型之情形時，通過特定之遮罩對目標抗蝕圖案進行曝光，並將所曝光之部位利用鹼性顯影液溶解，藉此形成抗蝕圖案。本發明之永久膜用感光性組成物由於光感度高，故而可形成解析度優異之抗蝕圖案。

【0091】 塗佈本發明之永久膜用硬化性組成物而成之薄膜（塗膜、永久抗蝕膜）適合作為於視需要形成抗蝕圖案後亦殘留於最終製品之永久膜。作為永久膜之具體例，於半導體元件關係中，可列舉阻焊劑(solder

resist)、封裝材料、底部填充材料、電路元件等之封裝接著層或積體電路元件與電路基板之接著層；於以 LCD、OLED 為代表之薄型顯示器關係中，可列舉薄膜電晶體保護膜、液晶彩色濾光片保護膜、黑矩陣、間隔件等。尤其，由本發明之永久膜用感光性組成物構成之永久膜於耐熱性或耐吸濕性方面優異，而且釋出之羥基萘類非常少，具有污染性少之非常優異的優點。因此，尤其是藉由由本發明之永久膜用感光性組成物形成永久膜，可將顯示材料中重要之污染所導致之畫質劣化降低至最小限。即，本發明之永久膜用感光性組成物成為畫質劣化少之兼備高感度、高耐熱、吸濕可靠性之材料。

[實施例]

【0092】 其次，藉由實施例、比較例具體地說明本發明，以下，「份」及「%」只要未特別預先說明，則為質量基準。再者，GPC 測量、¹H-NMR、IR、FD-MS 圖譜係於以下條件進行測量。

【0093】 <GPC 之測量條件>

測量裝置：東楚股份有限公司製造之「HLC-8220 GPC」

管柱：東楚股份有限公司製造之保護管柱「HHR-H」(6.0 mmI.D.×4 cm)
 + 東楚股份有限公司製造之「TSK-GEL GMHHR-N」(7.8 mmI.D.×30 cm)
 + 東楚股份有限公司製造之「TSK-GEL GMHHR-N」(7.8 mmI.D.×30 cm)
 + 東楚股份有限公司製造之「TSK-GEL GMHHR-N」(7.8 mmI.D.×30 cm)
 + 東楚股份有限公司製造之「TSK-GEL GMHHR-N」(7.8 mmI.D.×30 cm)

檢測器：ELSD (Alltech Japan 股份有限公司製造之「ELSD2000」)

資料處理：東楚股份有限公司製造之「GPC-8020 型 II 資料解析版本

4.30」

測量條件：管柱溫度 40°C

展開溶劑 四氫呋喃 (THF)

流速 1.0 ml/分鐘

試樣：將以樹脂固形物成分換算為 1.0 質量%之四氫呋喃溶液利用微濾器進行過濾所得者 (5 μ l)。

標準試樣：依據上述「GPC-8020 型 II 資料解析版本 4.30」之測量指南，使用分子量已知之下述單分散聚苯乙烯。

【0094】 (單分散聚苯乙烯)

東楚股份有限公司製造之「A-500」

東楚股份有限公司製造之「A-1000」

東楚股份有限公司製造之「A-2500」

東楚股份有限公司製造之「A-5000」

東楚股份有限公司製造之「F-1」

東楚股份有限公司製造之「F-2」

東楚股份有限公司製造之「F-4」

東楚股份有限公司製造之「F-10」

東楚股份有限公司製造之「F-20」

東楚股份有限公司製造之「F-40」

東楚股份有限公司製造之「F-80」

東楚股份有限公司製造之「F-128」

東楚股份有限公司製造之「F-288」

東楚股份有限公司製造之「F-550」

【0095】 <¹H-NMR 之測量條件>

裝置：日本電子股份有限公司製造之 AL-400

溶劑：二甲基亞砒-d₆，TMS 基準

試樣濃度：30 wt%

測量模式：SGNNE（NOE 消除之 1H 完全去耦合法）

脈衝角度：45°脈衝

累計次數：10000 次

【0096】 <IR 圖譜測量條件>

使用日本分光股份有限公司製造之「FT/IR-500」，藉由 KBr 錠劑法進行測量。

【0097】 <FD-MS 圖譜之測量條件>

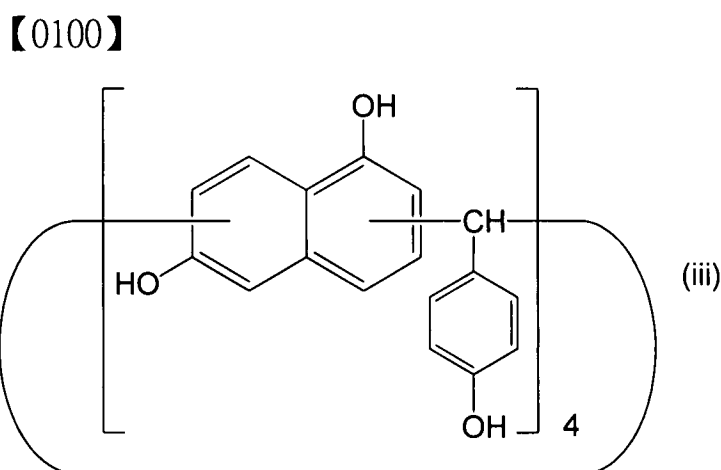
使用日本電子股份有限公司製造之雙聚焦型質量分析裝置 AX505H（FD505H）進行測量。

【0098】 合成例 1[含酚性羥基之化合物（A）之合成]

於安裝有溫度計、滴液漏斗、冷卻管、攪拌器之燒瓶中添加 1,6-二羥基萘 160 g、4-羥基苯甲醛 122 g、2-乙氧基乙醇 290 g、95%硫酸 1.7 g，升溫至 80°C 後攪拌 8 小時。反應結束後，添加乙酸乙酯 300 g、離子交換水 160 g，然後，利用分液漏斗自下層捨棄 pH 為 1 之水層。實施 7 次利用離子交換水 160 g 之有機層清洗，確認所捨棄之水層之 pH 為 4。使用蒸發器將上層之有機層進行加熱減壓濃縮，進而進行乾燥，而獲得以 GPC 的面積比計含有 89%之目標含酚性羥基的化合物（A1）之組成物 247 g。產率為 93%，

根據 FD-MS 圖譜檢測出表示環狀化合物[具有上述結構式(1)所示之分子結構之化合物]的 1056 之波峰。

【0099】 將上述以 GPC 之面積比計含有 89%之含酚性羥基的化合物 (A1) 之組成物 20 g 溶解於甲醇 20 g 中後，一面攪拌一面滴加至離子交換水 60 g 中，進行再沈澱操作。利用過濾器將所生成之沈澱過濾，分離所獲得之殘渣後，使用減壓乾燥器進行乾燥，而獲得目標含酚性羥基之化合物 (A1) 12 g。將含酚性羥基之化合物 (A1) 之 GPC 圖表示於圖 1，將 ^1H -NMR 圖表示於圖 2，將 IR 圖表示於圖 3，將 FD-MS 圖表示於圖 4。再者，相當於上述 FD-MS 圖譜中檢測出之 1156 之波峰的含酚性羥基之化合物 (A1) 具有下述結構。



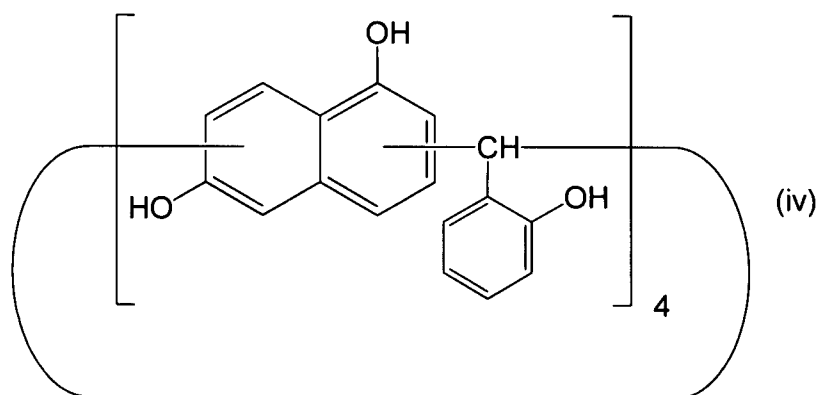
【0101】 合成例 2 (同上)

使用柳醛 122 g 代替 4-羥基苯甲醛 122 g，除此以外，以與合成例 1 相同之方式獲得以 GPC 的面積比計含有 95%之含酚性羥基的化合物 (A2) 之組成物 252 g。根據 FD-MS 圖譜檢測出表示環狀化合物[具有上述結構式(1)所示之分子結構之化合物]的 1056 之波峰。

【0102】 使用上述以 GPC 之面積比計含有 95%之含酚性羥基之化合

物 (A2) 之組成物 20 g，除此以外，以與合成例 1 相同之方式進行再沈澱操作，而獲得目標含酚性羥基之化合物 (A2) 12 g。將含酚性羥基之化合物 (A2) 之 GPC 圖表示於圖 5，將 $^1\text{H-NMR}$ 圖表示於圖 6，將 IR 圖表示於圖 7，將 FD-MS 圖表示於圖 8。再者，相當於上述 FD-MS 圖譜中檢測出之 1156 之波峰的含酚性羥基之化合物 (A2) 具有下述結構。

【0103】



【0104】 合成例 3[比較對照用環狀化合物之合成]

於安裝有溫度計、滴液漏斗、冷卻管、攪拌器之燒瓶中添加 α -萘酚 48 g (0.30 莫耳)、42% 甲醛水溶液 26 g (0.36 莫耳)、異丙醇 50 g 及 48% 氫氧化鈉 9.4 g (0.11 莫耳)，於室溫下一面吹入氮氣一面攪拌。然後，升溫至 80°C 並攪拌 1 小時。反應結束後，添加磷酸二氫鈉 8 g 進行中和，冷卻並過濾分離結晶物。將該結晶物利用水 50 g 清洗 3 次後，進行加熱減壓乾燥而獲得比較對照用環狀化合物[比較對照用含酚性羥基之化合物 (A'1)] 47 g。

【0105】 合成例 4[比較對照用非環狀化合物之合成]

於安裝有溫度計、冷卻管、攪拌器之 1 L 之四口燒瓶中添加 1-萘酚 144 g (1.0 莫耳)、甲基異丁基酮 400 g、水 96 g 及 92% 多聚甲醛 27.7 g (0.85 莫耳)。繼而，一面攪拌一面添加調整為 50% 濃度之對甲苯磺酸的水溶液 4.8 g。

然後，一面攪拌一面升溫至 80°C，並反應 2 小時。反應結束後，將系統內之溶液轉移至分液漏斗中並將水層自有機層分離去除。繼而，進行水洗直至清洗水顯示中性後，於加熱減壓下自有機層去除溶劑，而獲得比較對照用非環狀化合物[萘酚酚醛清漆樹脂 (A'2)]47 g。

【0106】 實施例 1

使用含酚性羥基之化合物 (A1) 按照下述方式製備本發明之永久抗蝕膜用硬化性組成物 (1)。按照下述方法對所獲得之永久抗蝕膜用硬化性組成物 (1) 之溶劑溶解性，及使用該組成物 (1) 所獲得之塗膜對鹼性溶液之顯影性、光感度及解析度進行評價。又，按照下述方法對含酚性羥基之化合物 (A1) 之耐熱性進行評價。將評價結果示於第 1 表。

【0107】 <溶劑溶解性之評價方法>

將含酚性羥基之化合物 (A1) 8 份，及感光劑 (東洋合成工業股份有限公司製造之「P-200」，4,4'-[1-[4-[1-(4-羥基苯基)-1-甲基乙基]苯基]亞乙基]雙酚 1 莫耳與 1,2-萘醌-2-二疊氮-5-磺醯氯 2 莫耳之縮合物) 2 份，以使丙二醇單甲醚乙酸酯 (以下簡稱為「PGMEA」) 成為溶液濃度 20% 之方式添加至 PGMEA 中，而獲得本發明之永久抗蝕膜用硬化性組成物 (1-1)。將永久抗蝕膜用硬化性組成物 (1-1) 於常溫條件下利用振盪機攪拌，而獲得 PGMEA 溶液。攪拌後，以目視評價容器內之溶劑之狀態。

溶解：均勻透明之狀態

不溶：固體成分析出或沈澱之狀態

【0108】 <塗膜對鹼性溶液之顯影性之評價方法>

使用旋轉塗佈機將上述 <溶劑溶解性之評價方法> 中所獲得之

PGMEA 溶液塗佈於直徑 5 英吋之矽晶圓上後，於 110°C 乾燥 60 秒，而獲得厚度約 1 μm 之薄膜。使其於鹼性溶液 (2.38 質量%氫氧化四甲基銨水溶液) 中浸漬 60 秒，使用膜厚計 (FILMETRICS 公司製造之「F-20」) 測量浸漬後之膜厚而測量鹼溶解速度 (ADR)，對耐鹼性溶液性進行評價。ADR 係於對薄膜之曝光前及曝光後進行測量。曝光量為 100 mJ/cm^2 。

【0109】 <光感度之評價方法>

將含酚性羥基之化合物 (A1) 16 份、硬化劑 (東京化成工業股份有限公司製造之「1,3,4,6-四(甲氧基甲基)乙炔脲」) 3 份添加至 PGMEA 100 份中，進行混合、溶解，並利用 0.2 μm 之膜濾器(membrane filter)進行過濾，而獲得本發明之永久抗蝕膜用硬化性組成物 (1-2)。

【0110】 於以約 1 μm 之厚度塗佈永久抗蝕膜用硬化性組成物 (1-2) 而使之乾燥的矽晶圓上，使對應線與間隙 () 為 1:1 之 1~10 μm 抗蝕圖案之遮罩密接後，求出利用 ghi 射線燈可忠實地再現 3 μm 之曝光量 (E_{op} 曝光量)。該量越少，感度越優異。

【0111】 <解析度之評價方法>

於塗佈永久抗蝕膜用硬化性組成物 (1-2) 而使之乾燥的矽晶圓上載置光罩，利用牛尾電機股份有限公司製造之 Multi-Light (g·h·i 射線) 以 100 mJ/cm^2 進行照射而進行感光。將所獲得之已感光的塗膜以與上述 <溶劑溶解性之評價方法> 相同之方式進行顯影、乾燥，利用其恩斯股份有限公司製造之雷射顯微鏡 VK-8500 藉由下述基準而評價圖案狀態。

○ : $L/S=5 \mu\text{m}$ 時能夠解析者，

x : $L/S=5 \mu\text{m}$ 時無法解析者。

【0112】 <含酚性羥基之化合物 (A1) 之耐熱性之評價方法>

使用示差熱—熱重量同步測量裝置 (TG/DTA)，於下述條件下測量以一定速度升溫時之重量減少，求出熱分解起始溫度。該溫度越高，耐熱性越優異。

測量機器：精工電子有限公司製造之 TG/DTA 6200

測量範圍：RT~400°C

升溫速度：10°C/min

環境：氮氣

【0113】 實施例 2 及比較例 1、2

使用第 1 表所示之摻合組成，除此以外，以與實施例 1 相同之方式獲得永久抗蝕膜用硬化性組成物及比較對照用永久抗蝕膜用硬化性組成物。進行與實施例 1 相同之評價，並將其結果示於第 1 表。

【0114】 [表 1]

第 1 表

		實施例 1	實施例 2	比較例 1	比較例 2
所使用之含酚性羥基之化合物		(A1)	(A2)	(A'1)	(A'2)
溶劑溶解性		○	○	×	○
鹼顯影性 [ADR (nm/秒)]	曝光前	0	0	—	0
	曝光後	>500	>500	—	113
感度 (mJ/cm ²)		40	40	—	60
解析度		○	○	—	×
熱分解起始溫度 (°C)		>200	>200	>200	>200

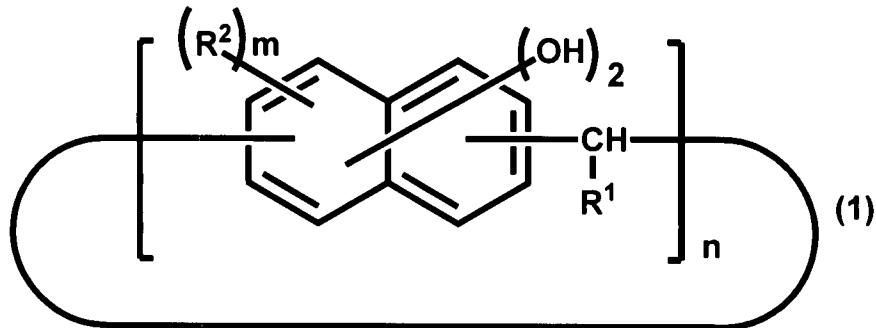
【符號說明】

【0115】

無。

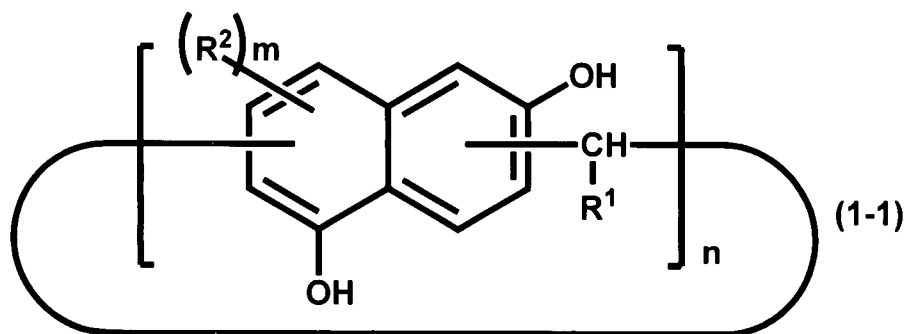
申請專利範圍

1. 一種永久抗蝕膜用硬化性組成物，其含有具有下述結構式(1)所示的分子結構之含酚性羥基之化合物(A)，及感光劑(B1)或硬化劑(B2)，



(式中， R^1 為氫原子、烷基或芳基， n 為 2~10 之整數； R^2 為烷基、烷氧基、芳基、芳烷基(aralkyl)、鹵素原子之任一者， m 為 0~4 之整數；於 m 為 2 以上之情形時，多個 R^2 分別可相同亦可不同，可鍵結於伸萘基骨架之 2 個芳香環中之任一個)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之永久抗蝕膜用硬化性組成物，其中該含酚性羥基之化合物(A)具有下述結構式(1-1)所示之分子結構，



(式中， R^1 為氫原子、烷基或芳基， n 為 2~10 之整數； R^2 為烷基、烷氧基、芳基、芳烷基、鹵素原子之任一者， m 為 0~4 之整數；於 m 為 2 以上之情形時，多個 R^2 分別可相同亦可不同，可鍵結於伸萘基骨架之 2 個芳香環中之任一個)。

3. 如申請專利範圍第 1 項之永久抗蝕膜用硬化性組成物，其中該含酚性

羥基之化合物(A)係使二羥基萘化合物與芳香族醛於酸性觸媒之存在下進行反應而獲得者。

4. 如申請專利範圍第 3 項之永久抗蝕膜用硬化性組成物，其中該二羥基萘化合物為 1,6-二羥基萘，該芳香族醛為 4-羥基苯甲醛或柳醛。
5. 如申請專利範圍第 1 項之永久抗蝕膜用硬化性組成物，其相對於含酚性羥基之化合物(A) 100 質量份含有 5~50 質量份之該感光劑(B1)。
6. 如申請專利範圍第 1 項之永久抗蝕膜用硬化性組成物，其相對於含酚性羥基之化合物(A) 100 質量份含有 0.5~20 質量份之該硬化劑(B2)。
7. 一種永久抗蝕膜，其係使申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之永久抗蝕膜用硬化性組成物硬化而成。

圖式

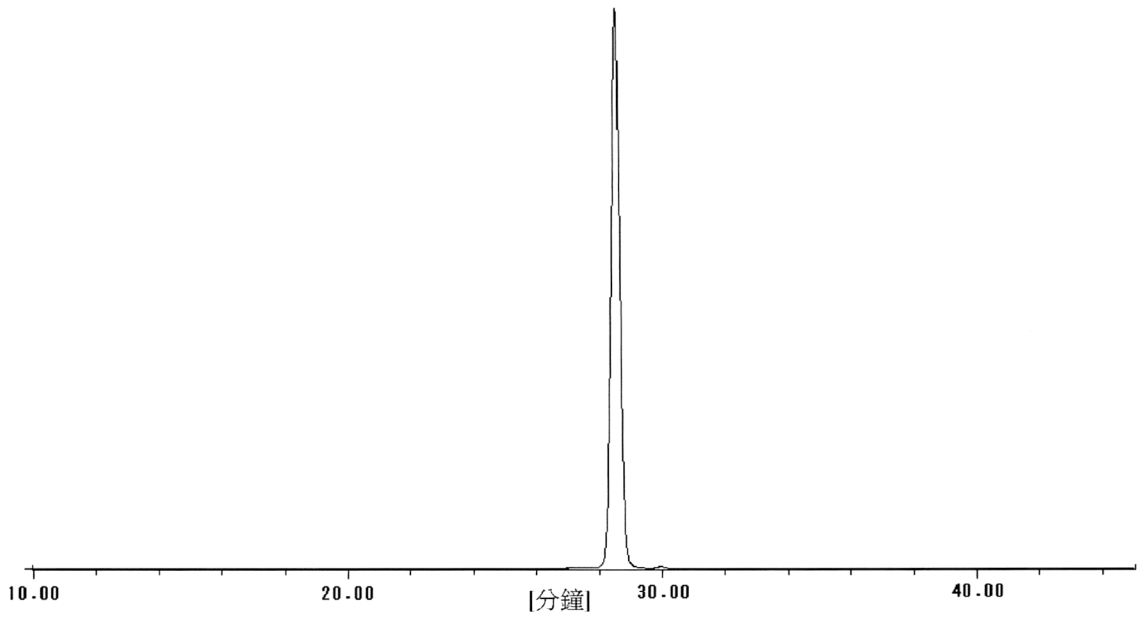


圖1

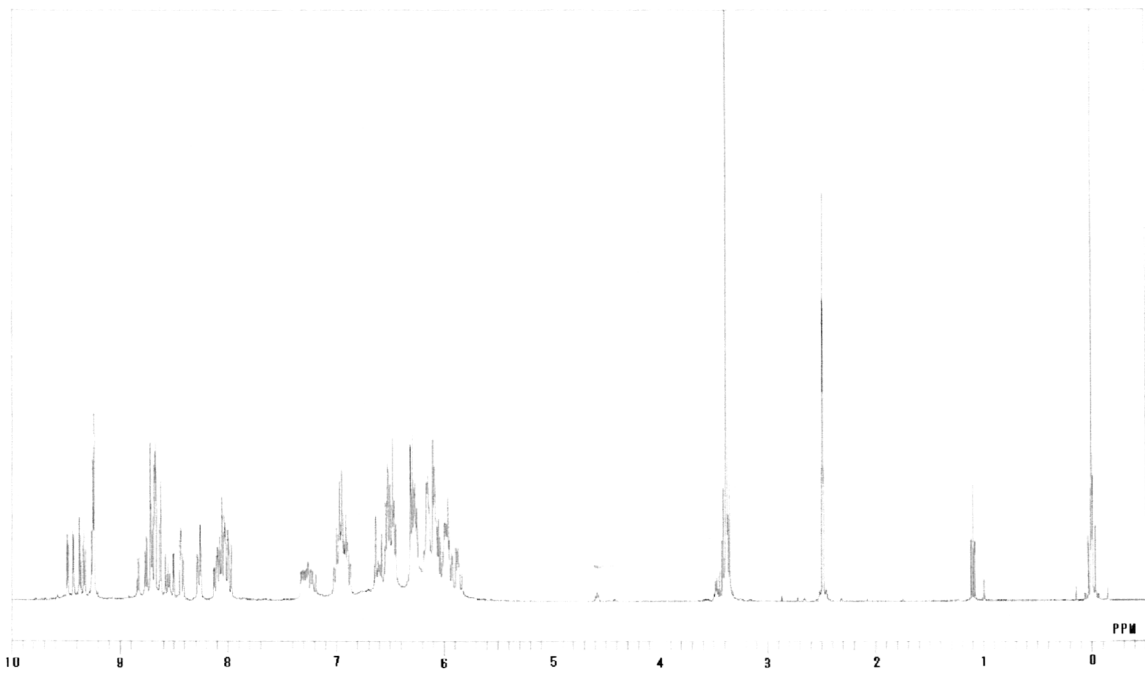


圖2

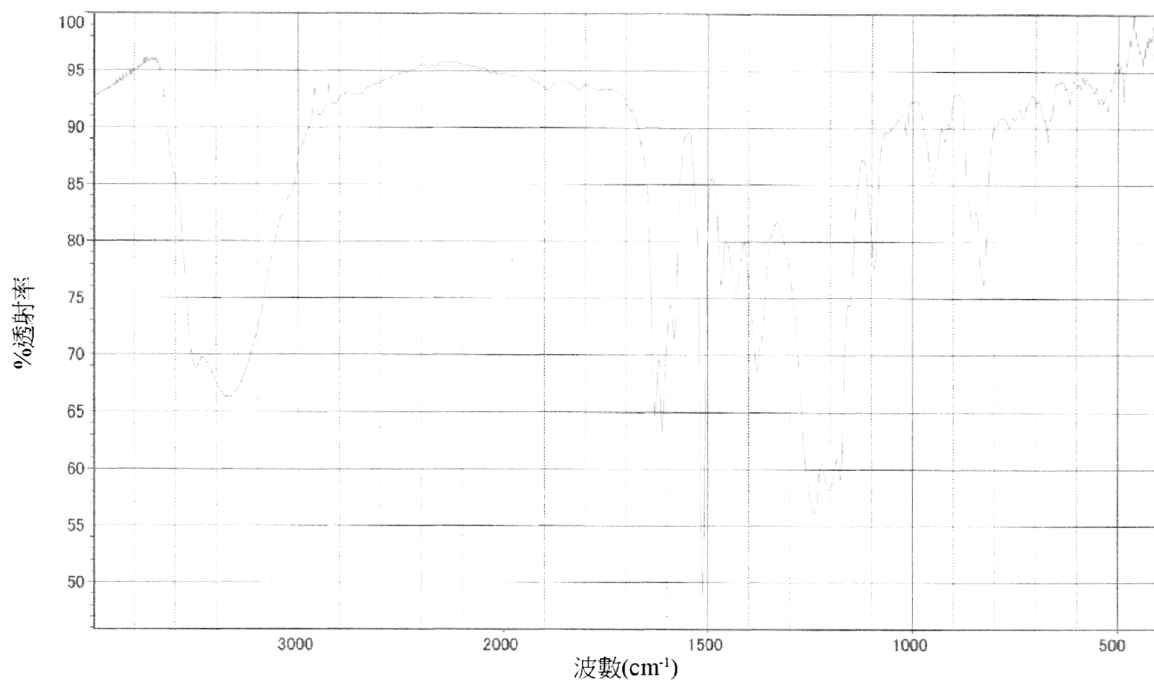


圖3

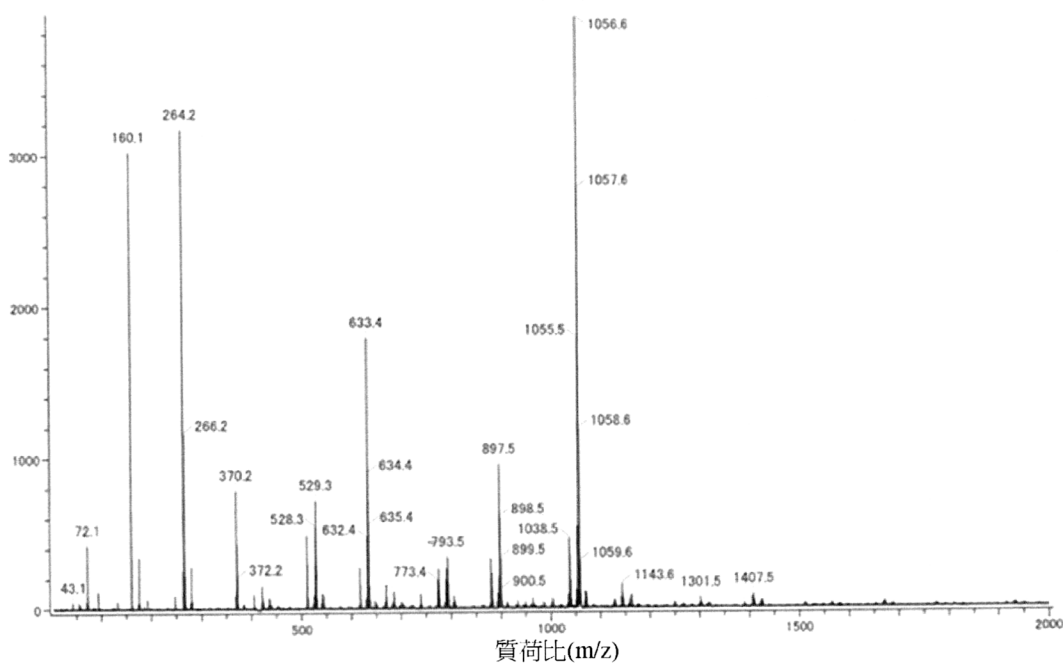


圖4

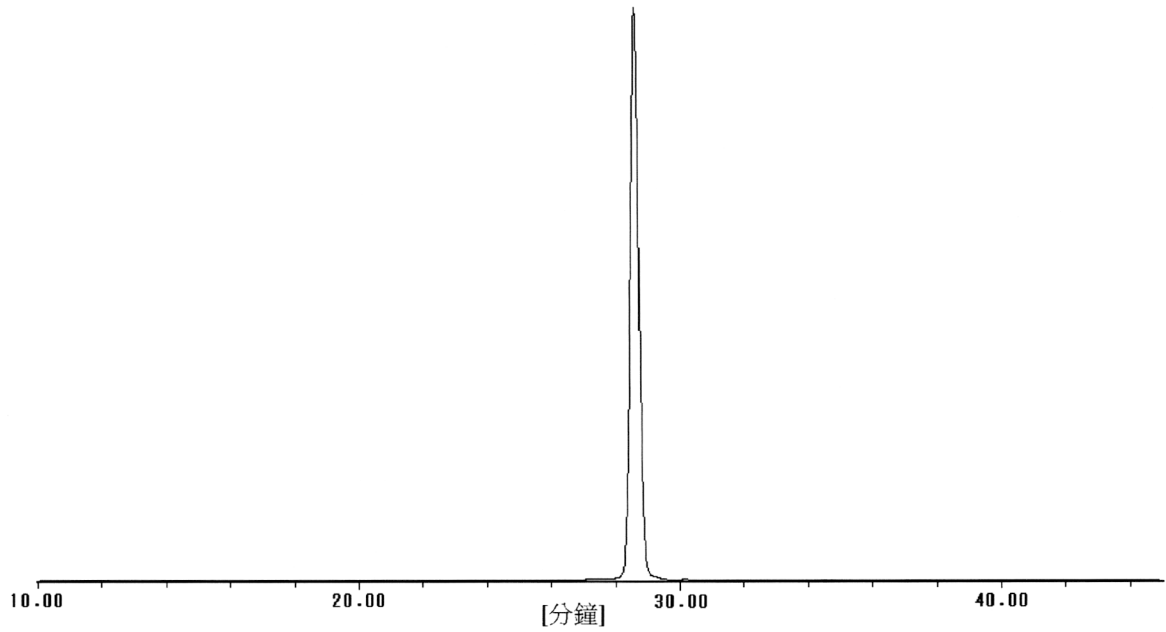


圖5

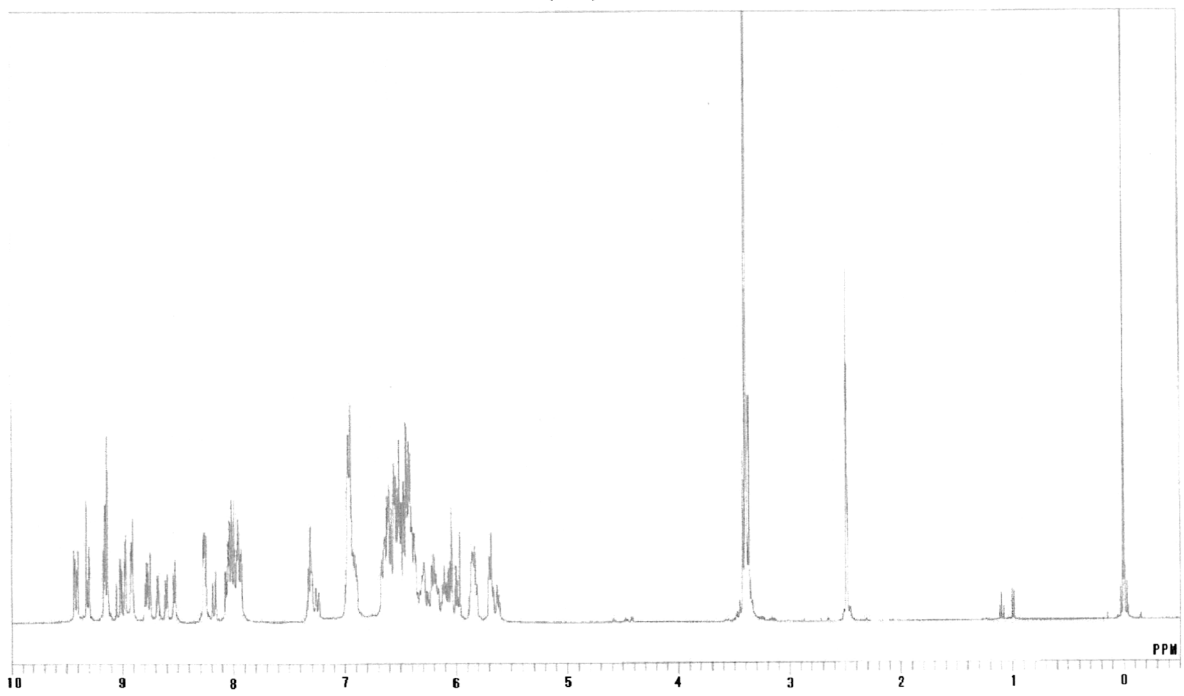


圖6

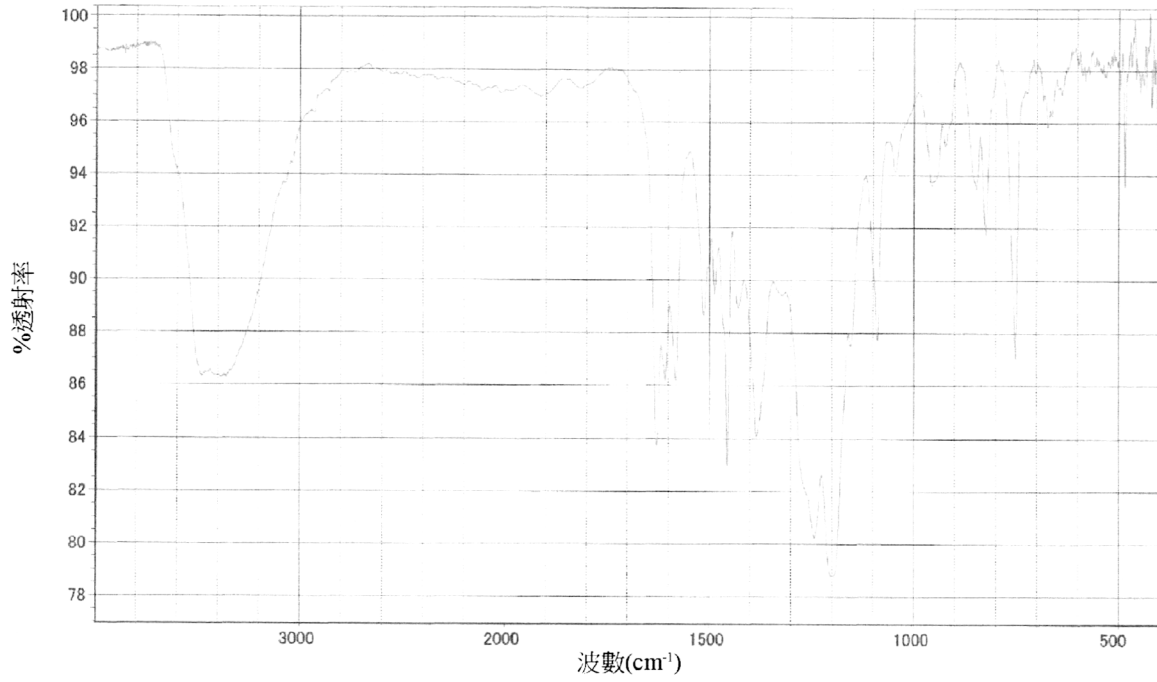


圖7

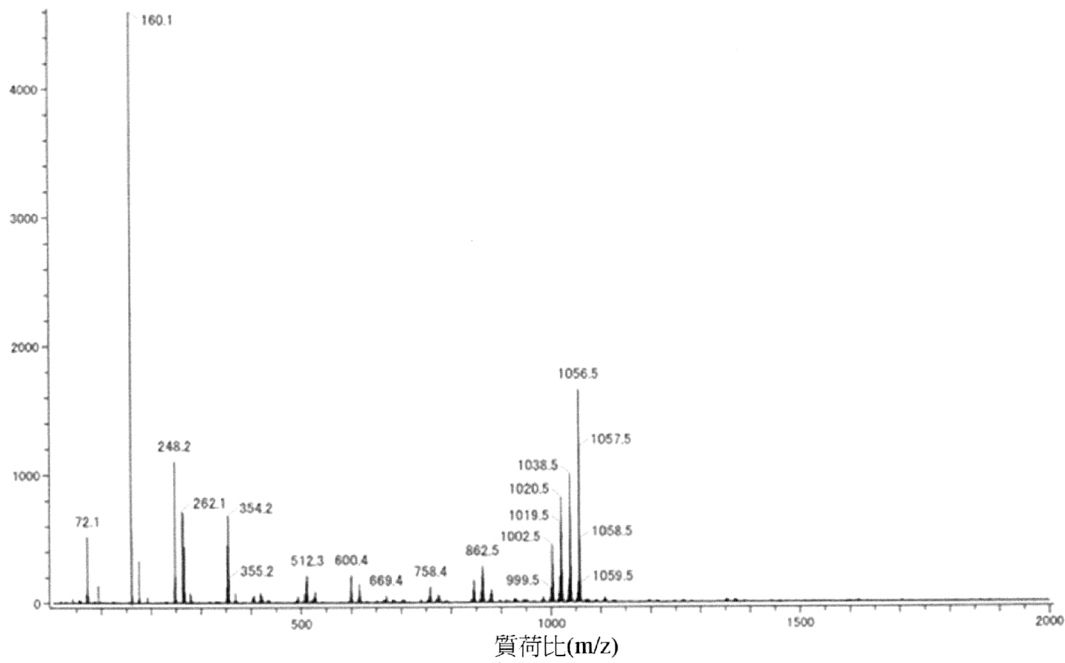


圖8