(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 200949450 A1
(43)公開日： 中華民國 98 (2009) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：098110034 (22)申請日： 中華民國 98 (2009) 年 03 月 27 日
(51)Int. Cl.： *G03F7/039 (2006.01)* *G03F7/004 (2006.01)*
C08F20/26 (2006.01) *H01L21/027 (2006.01)*
(30)優先權：2008/03/28 日本 2008-088537
2008/03/28 日本 2008-088540
(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)
日本
(72)發明人：瀧田敏 TAKITA, SATOSHI (JP)
(74)代理人：何金塗；何秋遠
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 75 頁

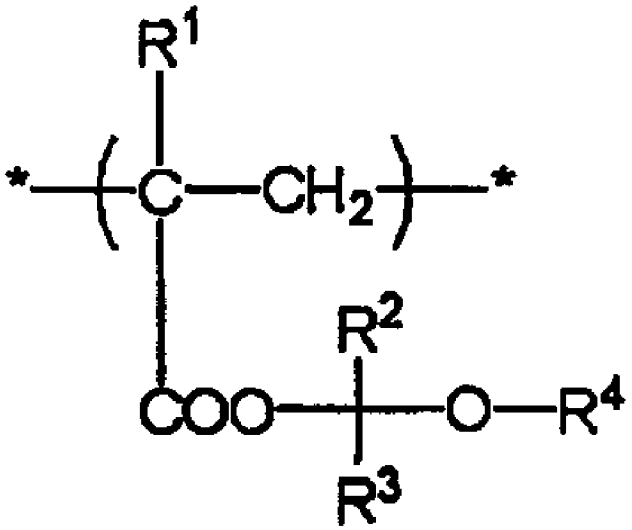
(54)名稱

正型感光性樹脂組成物及使用它的硬化膜形成方法

POSTIVITE TYPE PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND CURING FILM FORMING METHOD USING IT

(57)摘要

一種正型感光性樹脂組成物及使用它的硬化膜形成方法，其中正型感光性樹脂組成物之特徵在於：含有藉由解離性基解離而生成羧基之特定丙烯酸系構造單位，其係鹼不溶性或鹼難溶性，並且於酸解離性基解離時，成為鹼可溶性之樹脂；具有由含有環氧基之自由基聚合性單體所衍生之構造單位的樹脂；在一分子內具有 2 個以上環氧基之化合物（但是，除了含有由含有環氧基之自由基聚合性化合物而成之構造單位的該樹脂以外。）；及含有藉由波長 300nm 以上之活性光線的照射而產生酸之化合物。



(1)

(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 200949450 A1
(43)公開日： 中華民國 98 (2009) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：098110034 (22)申請日： 中華民國 98 (2009) 年 03 月 27 日
(51)Int. Cl.： *G03F7/039 (2006.01)* *G03F7/004 (2006.01)*
C08F20/26 (2006.01) *H01L21/027 (2006.01)*
(30)優先權：2008/03/28 日本 2008-088537
2008/03/28 日本 2008-088540
(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)
日本
(72)發明人：瀧田敏 TAKITA, SATOSHI (JP)
(74)代理人：何金塗；何秋遠
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 75 頁

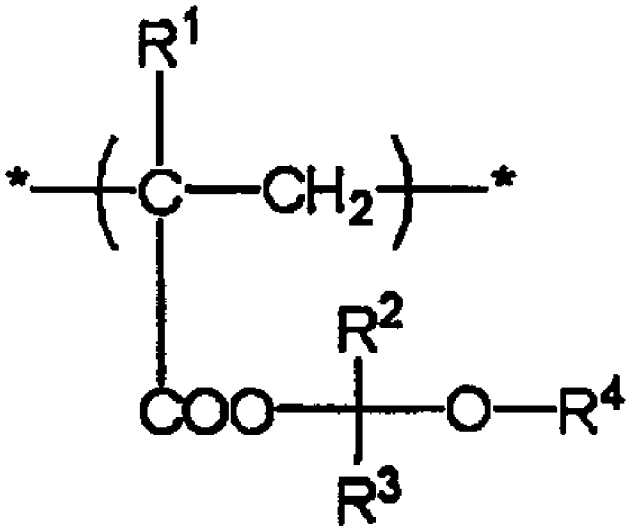
(54)名稱

正型感光性樹脂組成物及使用它的硬化膜形成方法

POSTIVITE TYPE PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND CURING FILM FORMING METHOD USING IT

(57)摘要

一種正型感光性樹脂組成物及使用它的硬化膜形成方法，其中正型感光性樹脂組成物之特徵在於：含有藉由解離性基解離而生成羧基之特定丙烯酸系構造單位，其係鹼不溶性或鹼難溶性，並且於酸解離性基解離時，成為鹼可溶性之樹脂；具有由含有環氧基之自由基聚合性單體所衍生之構造單位的樹脂；在一分子內具有 2 個以上環氧基之化合物（但是，除了含有由含有環氧基之自由基聚合性化合物而成之構造單位的該樹脂以外。）；及含有藉由波長 300nm 以上之活性光線的照射而產生酸之化合物。



(1)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種正型感光性樹脂組成物及使用它的硬化膜形成方法。更詳言之，關於一種適合於液晶顯示元件、積體電路元件、固體攝像元件、有機 EL 等電子零件之平坦化膜、保護膜或層間絕緣膜之形成的正型感光性樹脂組成物及使用它的硬化膜形成方法。

【先前技術】

習知，於液晶顯示元件、積體電路元件、固體攝像元件、有機 EL 等電子零件中，一般而言，於形成用以賦與電子零件表面之平坦性的平坦化膜、用以防止電子零件之劣化或損傷的保護膜、或用以保持絕緣性的層間絕緣膜之際，可使用感光性樹脂組成物。例如，TFT 型液晶顯示元件係將偏光板設置於玻璃基板上，形成 ITO 等之透明導電電路層及薄膜電晶體（TFT），利用層間絕緣膜加以被覆而作成背面板，另一方面，將偏光板設置於玻璃基板上，必要時，形成黑色矩陣層及彩色濾光片層之圖案，進一步依序形成透明導電電路層、層間絕緣膜而作成上面板，使間隔物介於中間而使此背面板與上面板予以對向，將液晶封入兩板間而予以製造，其中，尋求一種於形成層間絕緣膜之際所用之感光性樹脂組成物，其係具優越之感度、殘膜率、耐熱性、密合性、透明性。另外，進一步尋求該感光性樹脂組成物具優越之保存時的經時安定性。

分別有人提案各種感光性樹脂組成物，例如，於專利

文獻 1 中，（A）一種可溶於鹼水溶液之樹脂，其係（a）不飽和羧酸或不飽和羧酸酐、（b）具有環氧基之自由基聚合性化合物、與（c）其他自由基聚合性化合物的聚合物，（B）含有感放射線性酸生成化合物；於專利文獻 2 中，由含有鹼可溶性丙烯酸系高分子黏結劑、含有苯醌二疊氮基之化合物、交聯劑、與光酸產生劑而成之感光性樹脂組成物。但是，此等組成物中任一種之感度、未曝光部殘膜率、解像性、經時安定性不足，未能滿足用以製造高品質之液晶顯示元件。於專利文獻 3 中，提案一種正型化學增幅型光阻組成物，其特徵爲：交聯劑、酸產生劑及其本身係對鹼水溶液不溶或難溶，具有藉由酸之作用而能夠解離之保護基，含有該保護基解離之後成爲對鹼水溶液可溶性的樹脂。但是，密合性或穿透率不足，爲了製造高品質之液晶顯示元件，仍無法滿足。於專利文獻 4 中，提案一種感放射線性樹脂組成物，其特徵係藉由含有縮醛構造及/或縮酮構造及含有環氧基之樹脂、酸產生劑，但是感度低，並非能夠滿足之物。

專利文獻 1：日本專利特開平 5-165214 號公報

專利文獻 2：日本專利特開平 10-153854 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2004-4669 號公報

專利文獻 4：日本專利特開 2004-264623 號公報

【發明內容】

發明所欲解決之技術問題

因此，本發明之課題係提供一種正型感光性樹脂組成

物及使用它的硬化膜形成方法，其係具優越之感度、殘膜率、保存安定性的正型感光性樹脂組成物及使用它的硬化膜形成方法，藉由予以硬化而可以得到具優越之耐熱性、密合性、穿透率等之硬化膜。

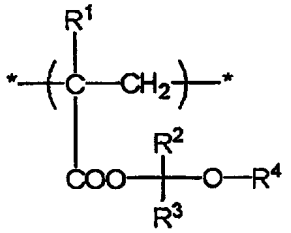
解決問題之技術手段

本發明人等係解決上述課題之鑽研探討的結果，完成本發明。

本發明係如下所示：

（1）一種正型感光性樹脂組成物，其特徵係包含：

（A1）含有下列通式（1）所示之構造單位，其係鹼不溶性或鹼難溶性，並且於酸解離性基解離時，成爲鹼可溶性之樹脂，與（A2）含有由含有環氧基之自由基聚合性單體所衍生之構造單位的聚合物或共聚物；（B）在一分子內具有 2 個以上環氧基之化合物（但是，除了該 A2 以外）；及（C）含有藉由波長 300nm 以上之活性光線的照射而產生酸之化合物；



(1)

於通式（1）中，

R^1 係表示氫原子、甲基、鹵素原子或氰基；

R^2 與 R^3 係分別獨立表示氫原子、直鏈狀或分枝狀烷基，但是，排除 R^2 與 R^3 同時爲氫原子之情形；

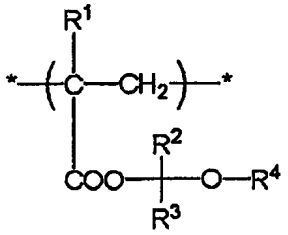
R^4 係表示也可以被取代之直鏈狀、分枝狀或是環狀烷基或芳烷基；

R^2與R^4也可以連結而形成環狀醚。

（2）上述（1）之正型感光性樹脂組成物，其中（A2）成分係含有由含有環氧基之自由基聚合性單體所衍生之構造單位與通式（1）所示之構造單位。

（3）一種正型感光性樹脂組成物，其特徵係包含：

（A'）含有下列通式（1）所示之構造單位及與羧基起反應而可形成共價鍵之官能基的構造單位，其係鹼不溶性或鹼難溶性，並且於酸解離性基解離時，成爲鹼可溶性之樹脂；（B）在一分子內具有2個以上環氧基之化合物（但是，除了該A以外）；及（C）含有藉由波長300nm以上之活性光線的照射而產生酸之化合物；



(1)

於通式（1）中，

R^1係表示氫原子、甲基、鹵素原子或氰基；

R^2與R^3係分別獨立表示氫原子、直鏈狀或分枝狀烷基，但是，排除R^2與R^3同時爲氫原子之情形；

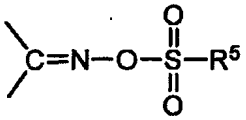
R^4係表示也可以被取代之直鏈狀、分枝狀或是環狀烷基或芳烷基；

R^2與R^4也可以連結而形成環狀醚。

（4）上述（3）之正型感光性樹脂組成物，其中與（A'）成分中之羧基起反應而可形成共價鍵之官能基爲環氧基。

（5）上述（1）～（4）中任一項之正型感光性樹脂組成物，其中（C）成分係含有包含下列通式（2）所示之肟

磺酸酯基之化合物；

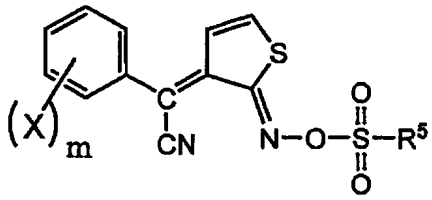


(2)

於通式（2）中，

R^5係表示可以被取代之直鏈狀、分枝狀、環狀烷基，或是也可以被取代之芳基。

（6）上述（1）～（4）中任一項之正型感光性樹脂組成物，其中（C）成分係含有下列通式（3）所示之化合物；



(3)

於通式（3）中，

R^5係表示可以被取代之直鏈狀、分枝狀、環狀烷基，或是也可以被取代之芳基；

X係表示烷基、烷氧基、或鹵素原子；

m係表示0～3之整數；m爲2或3時，複數個X可以相同，也可以不同。

（7）上述（1）～（6）中任一項之正型感光性樹脂組成物，其中更含有（D）密合助劑。

（8）一種硬化膜形成方法，其特徵係含有：在基板上，塗布、乾燥揭示於上述（1）～（7）中任一項之正型感光性樹脂組成物而形成塗膜的步驟；使光罩介於中間，使用波長300nm以上之活性光線而曝光的步驟；使用鹼性顯像液而顯像、形成圖案的步驟；及加熱處理所得之圖案的步驟。

（9）上述（8）之硬化膜形成方法，其中更包含：於

使用鹼性顯像液而顯像、形成圖案的步驟後，於加熱處理所得之圖案的步驟前，進行整面曝光的步驟。

以下，進一步列舉本發明之較佳實施形態：

（10）上述（1）、（2）、（5）～（7）中任一項之正型感光性樹脂組成物，其係相對於（A1）及（A2）成分之總量100質量份而言，含有1～50質量份之（B）成分。

（11）上述（1）、（2）、（5）～（7）及（10）中任一項之正型感光性樹脂組成物，其係相對於（A1）及（A2）成分之總量100質量份而言，含有0.1～10質量份之（C）成分。

（12）上述（7）、（10）及（11）中任一項之正型感光性樹脂組成物，其係相對於（A1）及（A2）成分之總量100質量份而言，含有0.1～20質量份之（D）成分。

（13）上述（3）～（7）中任一項之正型感光性樹脂組成物，其係相對於（A'）成分之總量100質量份而言，含有1～50質量份之（B）成分。

（14）上述（3）～（7）及（13）中任一項之正型感光性樹脂組成物，其係相對於（A'）成分之總量100質量份而言，含有0.1～10質量份之（C）成分。

（15）上述（7）、（13）及（14）中任一項之正型感光性樹脂組成物，其係相對於（A'）成分之總量100質量份而言，含有0.1～20質量份之（D）成分。

發明之效果

根據本發明，能夠提供一種正型感光性樹脂組成物及使用它的硬化膜形成方法，其係具優越之感度、殘膜率、

保存安定性的正型感光性樹脂組成物及使用它的硬化膜形成方法，藉由予以硬化而可以得到具優越之耐熱性、密合性、穿透率等之硬化膜。

【實施方式】

實施發明之最佳形態

以下，詳細說明本發明。

還有，於本發明專利說明書中之基（原子團）的標示中，未記錄取代及未取代之標示係無取代基之基的同時，也包含具有取代基之基。例如，所謂「烷基」不僅無取代基之烷基（無取代烷基），也包含具有取代基之烷基（取代基）。

（A）樹脂成分（（A）成分）

本發明之正型感光性樹脂組成物所含之樹脂成分（A）係於一形態中，含有通式（1）所示之構造單位，其係鹼不溶性或鹼難溶性，並且於酸解離性基解離時，成爲鹼可溶性之樹脂（也稱爲「（A1）成分」），與含有由含有環氧基之自由基聚合性單體所衍生之構造單位的聚合物或共聚物（也稱爲「（A2）成分」）。另外，於其他之形態中，樹脂成分（A）係含有一構造單位，其具有通式（1）所示之構造單位與羧基起反應而可形成共價鍵的官能基，其係鹼不溶性或鹼難溶性，並且含有於酸解離性基解離時，成爲鹼可溶性之樹脂（也稱爲「（A'）成分」）。

首先，針對由含有（A1）成分與（A2）成分而成之樹脂成分（A）加以說明。

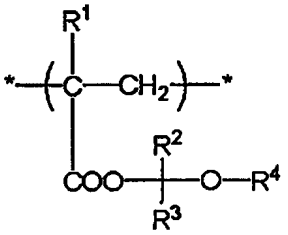
樹脂成分（A）之特徵係含有以下所詳述之（A1）成

分與（A2）成分，也可以更含有除此等成分以外之樹脂。於此，所謂酸解離性基係表示於酸之存在下而能夠解離的官能基。

但是，含有由含有環氧基之自由基聚合性單體所衍生之構造單位的聚合物或共聚物（A2）成分能夠更含有通式（1）所示之構造單位，此情形之樹脂係作爲（A2）成分。

（A1）成分

（A1）成分係含有通式（1）所示之構造單位，其係鹼不溶性或鹼難溶性，並且於酸解離性基解離時，成爲鹼可溶性之樹脂。



（1）

於通式（1）中，

R^1係表示氫原子、甲基、鹵素原子或氰基。

R^2與 R^3係分別獨立表示氫原子、直鏈狀或分枝狀烷基。但是，排除 R^2與 R^3同時爲氫原子之情形。

R^4係表示也可以被取代之直鏈狀、分枝狀或是環狀烷基或芳烷基。

R^2與 R^4也可以連結而形成環狀醚。

於通式（1）中之 R^1較佳爲氫原子或甲基。

R^2與 R^3較佳爲碳數 1～6 之直鏈狀或分枝狀烷基。

R^4較佳爲可以被取代之碳數 1～10 之直鏈狀、分枝狀或是環狀烷基。於此，取代基較佳爲碳數 1～5 之烷氧基或鹵素原子。

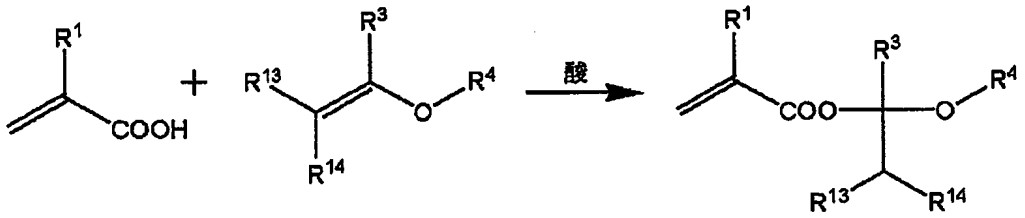
作爲 R^4 之芳烷基較佳爲碳數 7～10 之芳烷基。

於 R^2 與 R^4 連結而形成環狀之際，較佳爲 R^2 與 R^4 連結而形成碳數 2～5 之伸烷鏈。

爲了形成通式（1）所示之構造單位所用之自由基聚合性單體，例如，可列舉：丙烯酸-1-烷氧基烷酯、甲基丙烯酸-1-烷氧基烷酯、丙烯酸-1-（鹵烷氧基）烷酯、甲基丙烯酸-1-（鹵烷氧基）烷酯、丙烯酸-1-（芳烷氧基）烷酯、甲基丙烯酸-1-（芳烷氧基）烷酯、丙烯酸四氫吡喃酯、甲基丙烯酸四氫吡喃酯等。此等單體之中，較佳爲丙烯酸-1-烷氧基烷酯、甲基丙烯酸-1-烷氧基烷酯、丙烯酸四氫吡喃酯、甲基丙烯酸四氫吡喃酯，尤以丙烯酸-1-烷氧基烷酯、甲基丙烯酸-1-烷氧基烷酯特別理想。

爲了形成通式（1）所示之構造單位所用之自由基聚合性單體的具體例，可舉例如，甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯、丙烯酸-1-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸-1-甲氧基乙酯、丙烯酸-1-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸-1-正丁氧基乙酯、丙烯酸-1-正丁氧基乙酯、甲基丙烯酸-1-異丁氧基乙酯、甲基丙烯酸-1-（2-氯乙氧基）乙酯、甲基丙烯酸-1-（2-乙基己氧基）乙酯、甲基丙烯酸-1-正丙氧基乙酯、甲基丙烯酸-1-環己氧基乙酯、甲基丙烯酸-1-（2-環己基乙氧基）乙酯、甲基丙烯酸-1-苄氧基乙酯等，能夠單獨或組合二種以上而使用。

爲了形成通式（1）所示之構造單位所用之自由基聚合性單體可以使用市售品，也可以利用習知方法所合成之物。例如，如下所示，於酸觸媒之存在下，藉由使（甲基）丙烯酸與乙烯醚予以反應而能夠加以合成。



於此，R^1、R^3及R^4係對應於通式（1）中之R^1、R^3及R^4，R^{13}及R^{14}係作成－CH（R^{13}）（R^{14}）而對應於通式（1）中之R^2。

於（A1）成分中，必要時，能夠共聚合具有爲了形成通式（1）所示之構造單位的單體以外之構造單位的單體。

通式（1）所示之構造單位以外的構造單位，可列舉：藉由苯乙烯、三級丁氧基苯乙烯、甲基苯乙烯、羥基苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙醯氧基苯乙烯、α-甲基-乙醯氧基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基安息香酸甲酯、乙烯基安息香酸乙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、丙烯酸三級丁酯、甲基丙烯酸三級丁酯、丙烯酸-2-羥乙酯、甲基丙烯酸-2-羥乙酯、丙烯酸-2-羥丙酯、甲基丙烯酸-2-羥丙酯、丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸異莰烷酯、甲基丙烯酸異莰烷酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、丙烯腈等所得之構造單位，能夠單獨或組合二種以上而使用。

構成（A1）成分之重複單位中，通式（1）所示之構造單位的含有率較佳爲10～100莫耳%，更佳爲20～90莫耳%，尤以30～80莫耳%特別理想。

（A1）成分之分子量係聚苯乙烯換算重量平均分子

量，較佳爲 1,000～200,000，更佳爲 2,000～50,000 之範圍。

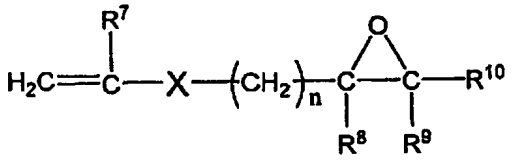
（A1）成分能夠混合二種以上之含有不同構造單位的樹脂而使用，另外，也能夠混合由相同構造單位而成、組成不同的二種以上樹脂而使用。

另外，針對（A1）成分之合成法，各種方法已習知，若列舉一例時，藉由於有機溶劑中，使用自由基聚合引發劑以聚合至少含有爲了形成通式（1）所示之構造單位所用之自由基聚合性單體的自由基聚合性單體混合物而能夠加以合成。

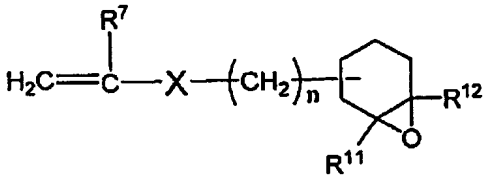
（A2）成分

（A2）成分係含有由含有環氧基之自由基聚合性單體所衍生之構造單位的聚合物或共聚物。

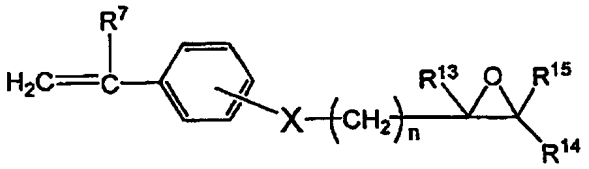
含有環氧基之自由基聚合性單體較佳爲下列通式（3）～（5）中任一種所示之自由基聚合性單體，能夠單獨或組合二種以上而使用。通式（3）～（5）所示之自由基聚合性單體之分子量較佳爲 100～500，更佳爲 120～200。



（3）



（4）



（5）

通式（3）～（5）中，X 係表示 2 價之連結基，例如，

可列舉：－O－、－S－或－COO－、－OCH_2COO－等之有機基。

R^7係表示氫原子、甲基或鹵素原子，較佳爲氫原子或甲基。

R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}及 R^{15}係分別獨立表示氫原子、烷基。較佳表示氫原子或甲基。

n係 1～10之整數。

若具體列舉含有環氧基之自由基聚合性單體時，可列舉：丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、丙烯酸-3,4-環氧丁酯、甲基丙烯酸-3,4-環氧丁酯、丙烯酸-4,5-環氧戊酯、甲基丙烯酸-4,5-環氧戊酯、丙烯酸-6,7-環氧庚酯、甲基丙烯酸-6,7-環氧庚酯等之（甲基）丙烯酸酯類；鄰乙烯苄基環氧丙醚、間乙烯苄基環氧丙醚、對乙烯苄基環氧丙醚、α-甲基鄰乙烯苄基環氧丙醚、α-甲基間乙烯苄基環氧丙醚、α-甲基對乙烯苄基環氧丙醚等之乙烯苄基環氧丙醚類；對乙烯苯基環氧丙醚、丙烯酸-3,4-環氧環己基甲酯、甲基丙烯酸-3,4-環氧環己基甲酯。此等單體之中，較佳爲丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、對乙烯苯基環氧丙醚、丙烯酸-3,4-環氧環己基甲酯、甲基丙烯酸-3,4-環氧環己基甲酯，尤以丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯特別理想。

含有環氧基之自由基聚合性單體可以使用市售品，也可以利用習知方法所合成之物。

於（A2）成分中，必要時，能夠將具有含有環氧基之自由基聚合性單體以外的構造單位之單體加以共聚合。

此等構造單位，可列舉：利用苯乙烯、三級丁氧基苯乙烯、甲基苯乙烯、羥基苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙醯氧基苯乙烯、α-甲基乙醯氧基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基安息香酸甲酯、乙烯基安息香酸乙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、丙烯酸三級丁酯、甲基丙烯酸三級丁酯、丙烯酸-2-羥乙酯、甲基丙烯酸-2-羥乙酯、丙烯酸-2-羥丙酯、甲基丙烯酸-2-羥丙酯、丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸異莰烷酯、甲基丙烯酸異莰烷酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、丙烯腈等所得之構造單位，進一步能夠共聚合“可形成通式（1）所示之構造單位的單體”。

此等單體能夠單獨或組合二種以上而使用。

構成（A2）成分之重複單位中，由含有環氧基之自由基聚合性單體所衍生之構造單位的含有率較佳爲 5～90 莫耳%，進一步更佳爲 10～80 莫耳%，尤以 15～70 莫耳%特別理想。

另外，構成（A2）成分之重複單位中，通式（1）所示之構造單位的含有率較佳爲 0～70 莫耳%，進一步更佳爲 5～50 莫耳%。

利用聚苯乙烯換算重量平均分子量，（A2）成分之分子量較佳爲 1,000～200,000，更佳爲 2,000～50,000 之範圍。

（A2）成分能夠混合含有不同構造單位之二種以上樹脂而使用，另外，也能夠由相同構造單位而成之組成不同

的二種以上樹脂而使用。

另外，針對（A2）成分之合成法，各種方法已習知，若列舉一例時，藉由於有機溶劑中，使用自由基聚合引發劑而聚合至少包含含有環氧基之自由基聚合性單體的自由基聚合性單體混合物而能夠加以合成。

（A1）成分與（A2）成分之質量比較佳爲 20：80～80：20，更佳爲 30：70～70：30。

還有，本發明之組成物也可以含有（A1）成分與（A2）成分以外之樹脂，相對於（A1）成分與（A2）成分之總量 100 質量份而言，（A1）成分與（A2）成分以外之樹脂的含有率較佳爲 50 質量份以下。

構成（A）成分之所有樹脂的全部重複單位中，通式（1）所示之構造單位的含有率較佳爲 10～90 莫耳%，進一步更佳爲 20～50 莫耳%。

由含有環氧基之自由基聚合性單體所衍生之構造單位的含有率較佳爲 5～50 莫耳%，更佳爲 10～40 莫耳%。

構成（A）成分之所有樹脂的全部重複單位中，除了通式（1）所示之構造單位及由含有環氧基之自由基聚合性單體所衍生之構造單位以外之構造單位的含有率，總量而言，較佳爲 90 莫耳%以下，更佳爲 60 莫耳%以下。

接著，針對樹脂成分（A）之其他形態加以說明。

本發明之正型感光性樹脂組成物係於其他形態中，樹脂成分（A）係含有通式（1）所示之構造單位與羧基起反應而可形成共價鍵之官能基的構造單位，其係鹼不溶性或鹼難溶性，並且含有於酸解離性基解離時，成爲鹼可溶性

之樹脂（（A’）成分）。還有，本發明之正型感光性樹脂組成物也可以更含有此等以外之樹脂。於此，所謂酸解離性基係表示於酸之存在下能夠解離的官能基。

針對通式（1），其係與上述（A1）成分中之通式（1）相同。本發明之感光性組成物係經歷下列步驟而形成硬化膜：在基板上塗布、乾燥而形成塗膜的步驟；使光罩介於中間，使用活性光線而加以曝光的步驟；使用鹼性顯像液而顯像、形成圖案的步驟；必要時，進行整面曝光的步驟；及加熱處理所得之圖案的步驟。在整面曝光或加熱處理的步驟，由（A’）成分中之式（1）所示之構造單位，酸解離性基（$-C(R^2)(R^3)OR^4$）將解離，羧基將生成於（A）成分之側鏈上。

於具有可與本發明之（A’）成分中所含之羧基起反應而形成共價鍵之官能基的構造單位中，所謂「可與羧基起反應而形成共價鍵之官能基」係意指如上所述，藉由加熱處理，與生成於（A’）成分側鏈之羧基起反應，形成共價鍵。

如上所述，生成於（A’）成分側鏈之羧基與（A’）成分中之「可與羧基起反應而形成共價鍵之官能基」係藉由加熱處理，形成共價鍵而加以交聯，於是形成良好之硬化膜。

可與如此之羧基起反應而形成共價鍵之官能基，例如，可列舉：環氧基、環氧丁基等，尤以環氧基特別理想。

具有可與羧基起反應而形成共價鍵之官能基的構造單位，使用上述之通式（3）～（5）中任一式所示之自由基

聚合性單體所形成之官能基較佳爲含有環氧基的構造單位。通式（3）～（5）中任一式所示之自由基聚合性單體的分子量較佳爲 100～500，更佳爲 120～200。

可與羧基起反應而形成共價鍵之官能基係爲了形成含有環氧基之構造單位所用之自由基聚合性單體的具體例，可列舉：相同於上述（A2）成分中之含有環氧基之自由基聚合性單體的具體例，較佳之例也相同。

另外，作爲上述官能基而具有環氧基之具體例中，使用將環氧基取代成環氧丁基之化合物，官能基能夠形成具有環氧丁基之構造單位。

爲了形成具有可與羧基起反應而形成共價鍵之官能基的構造單位所用之自由基聚合性單體可以使用市售品，也可以利用習知方法所合成之物。

於構成（A'）成分之樹脂的所有重複單位中，通式（1）所示之構造單位的含有率較佳爲 10～90 莫耳%，更佳爲 20～50 莫耳%。

具有可與羧基起反應而形成共價鍵之官能基的構造單位之含有率較佳爲 5～50 莫耳%，更佳爲 10～40 莫耳%。

於（A'）成分中，必要時，能夠將具有可與通式（1）所示之構造單位及羧基起反應而形成共價鍵之官能基的構造單位以外之構造單位予以共聚合。

具有可與通式（1）所示之構造單位及羧基起反應而形成共價鍵之官能基的構造單位以外之構造單位，可列舉：相同於作成於上述（A1）成分中通式（1）所示之構造單位以外的構造單位所列舉之例，構成（A）成分之樹脂的全部

重複單位中，如此構造單位之含有率，總量而言，較佳爲90莫耳%以下，更佳爲60莫耳%以下。

利用聚苯乙烯換算重量平均分子量，（A'）成分之分子量較佳爲1,000～200,000，更佳爲2,000～50,000之範圍。

（A'）成分可以混合二種以上含有不同構造單位之樹脂而使用，另外，也能夠混合由相同構造單位而成之組成不同的二種以上樹脂而使用。

另外，針對（A'）成分之合成法，各種方法已習知，若列舉一例時，藉由於有機溶劑中，使用自由基聚合引發劑以聚合自由基聚合性單體混合物而能夠加以合成，該自由基聚合性單體混合物至少含有爲了形成通式（1）所示之構造單位所用之自由基聚合性單體、與具有可與羧基起反應而形成共價鍵之官能基的構造單位的自由基聚合性單體。

還有，以下之「（A）成分」係意指含有由（A1）及（A2）成分而成之（A）成分與由（A'）成分而成之（A）成分二者。

（B）一分子內具有2個以上環氧基的化合物

一分子內具有2個以上環氧基的化合物（也稱爲「（B）成分」）之具體例，可列舉：雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、酚酚醛型環氧樹脂、甲酚酚醛型環氧樹脂、脂肪族環氧樹脂等。

此等化合物能夠以市售品方式取得。例如，雙酚A型環氧樹脂可列舉：JER827、JER828、JER834、JER1001、JER1002、JER1003、JER1055、JER1007、JER1009、JER1010

（以上，日本環氧樹脂（股份）製）、EPICLON860、EPICLON1050、EPICLON1051、EPICLON1055（以上，大日本墨水化學工業（股份）製）等；雙酚 F 型環氧樹脂可列舉：JER806、JER807、JER4004、JER4005、JER4007、JER4010（以上，日本環氧樹脂（股份）製）、EPICLON830、EPICLON835（以上，大日本墨水化學工業（股份）製）、LCE-21、RE-602S（以上，日本化藥（股份）製）等；酚酚醛型環氧樹脂可列舉：JER152、JER154、JER157S70（以上，日本環氧樹脂（股份）製）、EPICLON N-740、EPICLON N-770、EPICLON N-775（以上，大日本墨水化學工業（股份）製）等；甲酚酚醛型環氧樹脂可列舉：EPICLON N-660、EPICLON N-665、EPICLON N-670、EPICLON N-673、EPICLON N-680、EPICLON N-690、EPICLON N-695（以上，大日本墨水化學工業（股份）製）、EOC N-1020（以上，日本化藥（股份）製）等；脂肪族環氧樹脂可列舉：ADEKA RESIN EP-4080S、同 EP-4085S、同 EP-4088S（以上，ADEKA（股份）製）、CELLOXIDE 2021P、CELLOXIDE 2081、CELLOXIDE 2083、CELLOXIDE 2085、EHPE 3150、EPOLEAD PB 3600、同 PB 4700（以上，DAICEL 化學（股份）製）等。其他而言，也可列舉：ADEKA RESIN EP-4000S、同 EP-4003S、同 EP-4010S、同 EP-4011S（以上，ADEKA（股份）製）、NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502（以上，ADEKA（股份）製）等，能夠單獨或組合二種以上而使用。

此等化合物之中，較佳者可列舉：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、酚酚醛型環氧樹脂、甲酚酚醛型環氧

樹脂等。尤以雙酚 A 型環氧樹酯特別理想。

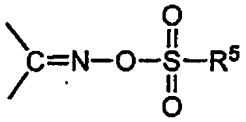
相對於（A）成分 100 質量份而言，環氧樹酯（B）之含有率較佳爲 1～50 質量份，更佳爲 5～30 質量份。

（B）成分係有效於提高與鉻、鉬、鋁、鉭、鈦、銅、鈷、鎢、鎳等金屬層之密合性。利用濺射法以作成此等金屬層之情形，其效果顯著。

（C）藉由波長 300nm 以上之活性光線的照射而產生酸之化合物

藉由本發明所使用之波長 300nm 以上之活性光線的照射而產生酸之化合物（也稱爲「C」成分）係對波長 300nm 以上之活性光線感光而產生酸之化合物，構造上並未予以限制。較佳之化合物係產生酸之 pKa 爲 3 以下之酸，尤以產生磺酸之化合物特別理想。例如，可列舉：鎏鹽或碘鎓鹽、重氮甲烷化合物、磺酸亞胺化合物、磺酸肟化合物等，能夠單獨或組合二種以上而使用。

此等化合物之中，較佳爲含有通式（2）所示之磺酸肟化合物：



(2)

於通式（2）中，

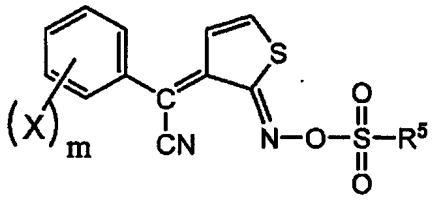
R^5 係表示可以被取代之直鏈狀、分枝狀、環狀烷基，或是也可以被取代之芳基。

R^5 之烷基較佳爲碳數 1～10 之直鏈狀或分枝狀烷基。R^5 之烷基係利用碳數 1～10 之烷氧基或脂環式基(包含 7,7-二甲基-2-喕降莰烷基等之橋連式脂環基，較佳爲二環烷

基）予以取代。

R^5之芳基較佳爲碳數 6～11 之芳基，更佳爲苯基或萘基。R^5之芳基也可以被碳數 1～5 之烷基、烷氧基或鹵素原子予以取代。

含有通式（2）所示之肟磺酸酯基的上述化合物更佳爲下列通式（3）所示之磺酸肟化合物：



(3)

於通式（3）中，

R^5係與式（2）中之 R^5相同。

X 係表示烷基、烷氧基或鹵素原子。

m 係表示 0～3 之整數。m 爲 2 或 3 時，複數個 X 可以相同，也可以不同。

作爲 X 之烷基較佳爲碳數 1～4 之直鏈狀或分枝狀烷基。

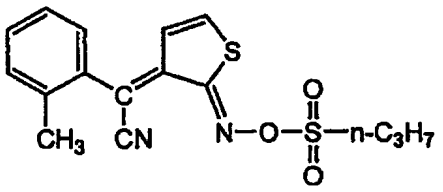
作爲 X 之烷氧基較佳爲碳數 1～4 之直鏈狀或分枝狀烷氧基。

作爲 X 之鹵素原子較佳爲氯原子或氟原子。

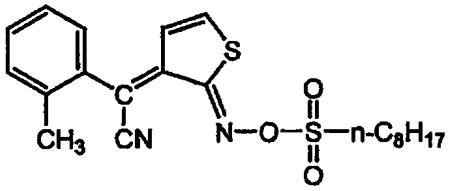
m 較佳爲 0 或 1。

於通式（3）中，尤以 m 爲 1、X 爲甲基，X 之取代位置爲鄰位之化合物特別理想。

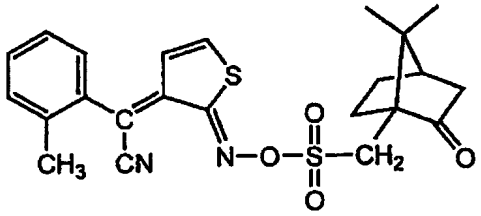
磺酸肟化合物之具體例，例如，可列舉：下列化合物（i）、化合物（ii）、化合物（iii）、化合物（iv）、化合物（v）等，能夠單獨或組合二種以上而使用。另外，也能夠與其他種類之（C）成分組合而使用。



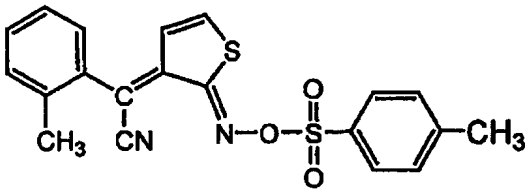
(i)



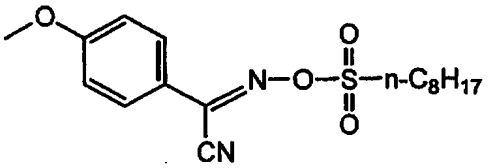
(ii)



(iii)



(iv)



(v)

化合物（i）～化合物（v）能夠以市售品方式取得。

（D）密合助劑

本發明之正型感光性樹脂組成物可以更含有（D）密合助劑。

於本發明所用之密合助劑（D）係使成爲基材之無機物，例如，與矽、氧化矽、氮化矽等之矽化合物；金、銅、鋁等金屬與絕緣膜之密合性予以提高之化合物。具體而言，可列舉：矽烷耦合劑、硫醇系化合物等。

作爲本發明所使用之密合助劑的矽烷耦合劑係以界面之改質爲目的，並無特別限定，能夠使用習知之物。

較佳之矽烷耦合劑，例如，可列舉：γ-環氧丙氧丙基三烷氧基矽烷、γ-環氧丙氧丙基烷基二烷氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧丙基三烷氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧丙基烷基二烷氧基矽烷、γ-氯丙基三烷氧基矽烷、γ-巯丙基三烷氧基矽烷、β-(3,4-環氧基環己基)乙基三烷氧基矽烷、乙烯三烷氧基矽烷等。

更佳爲 γ-環氧丙氧丙基三烷氧基矽烷或 γ-甲基丙烯醯氧丙基三烷氧基矽烷，進一步更佳爲 γ-環氧丙氧丙基三烷氧基矽烷。

此等矽烷耦合劑能夠單獨或組合二種以上而使用。此等矽烷耦合劑係有效於提高與基板之密合性的同時，也有效於調整與基板之錐度角。

本發明之正型感光性樹脂組成物中之(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分之混合比係相對於(A)成分 100 質量份而言，(B)成分係如上所述，較佳爲 1～50 質量份，更佳爲 5～30 質量份。另外，(C)成分較佳爲 0.1～10 質量份，更佳爲 0.5～10 質量份。(D)成分較佳爲 0.1～20 質量份，更佳爲 0.5～10 質量份。

＜其他成分＞

於本發明之正型感光性樹脂組成物中，除了(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分之外，必要時，能夠添加鹼性化合物、界面活性劑、紫外線吸收劑、增感劑、可塑劑、增黏劑、有機溶劑、密合加速、有機或無機之抗沈澱劑等。

＜鹼性化合物＞

能夠從化學增幅型光阻所用之鹼性化合物中任意加以選擇而使用。例如，可列舉：脂肪族胺、芳香族胺、雜環式胺、4級銨氫氧化物、羧酸4級銨鹽等。

例如，脂肪族胺可列舉：三甲基胺、二乙基胺、三乙基胺、二正丙基胺、三正丙基胺、二正戊基胺、三正戊基胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二環己基胺、二環己基甲基胺等。

例如，芳香族胺可列舉：苯胺、苄胺、N,N'-二甲基苯胺、二苯基胺等。

例如，雜環式胺可列舉：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、4-二甲胺基吡啶、咪唑、苯并咪唑、4-甲基咪唑、2-苯基苯并咪唑、2,4,5-三苯基苯并咪唑、菸鹼、菸鹼酸、菸鹼醯胺、喹啉、8-喔喹啉、吡咯、吡唑、嗒咯、嘌呤、吡咯、哌啶、哌咯、嗎啉、4-甲基嗎啉、1,5-二氮雜雙環〔4,3,0〕-5-壬烯、1,8-二氮雜雙環〔5,3,0〕-7-十一烯等。

例如，4級銨氫氧化物可列舉：四甲基銨氫氧化物、四乙基銨氫氧化物、四正丁基銨氫氧化物、四正己基銨氫氧化物等。

例如，羧酸4級銨鹽可列舉：四甲基銨醋酸鹽、四甲基銨苯甲酸鹽、四正丁基銨醋酸鹽、四正丁基銨苯甲酸鹽等。

每100質量份之（A）成分，鹼性化合物之摻合率較佳作成0.001～1質量份，更佳爲0.005～0.2質量份。

＜界面活性劑＞

界面活性劑能夠使用陰離子系、陽離子系、非離子系或兩性中任一種，較佳之界面活性劑爲非離子性界面活性劑。非離子性界面活性劑之例子，可列舉：聚氧乙烯高級烷基醚類、聚氧乙烯高級烷基苯基醚類、聚氧乙二醇之高級脂肪酸二酯類、矽氧烷系、氟系界面活性劑。另外，可列舉：以下商品名等之各系列：KP(日本信越化學工業製)、POLYFLOW（日本共榮社化學製）、F TOP（JEMCO 製）、MEGAFACE（大日本墨水化學工業製）、FLUORAD（日本 3M 製）、ASAHI GUARD、SURFLOW（日本旭硝子製）、PolyFox（OMNOVA 公司製）等之各系列。

界面活性劑能夠單獨或組合二種以上而使用。

每 100 質量份之（A）成分，界面活性劑之摻合率通常爲 10 質量份以下，較佳爲 0.01～10 質量份，更佳爲 0.01～1 質量份。

＜可塑劑＞

例如，可塑劑可列舉：鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸二（十二烷）酯、聚乙二醇、甘油、鄰苯二甲酸二甲基甘油酯、酒石酸二丁酯、己二酸二辛酯、三乙醯基甘油等。

每 100 質量份之（A）成分，可塑劑之摻合率較佳爲 0.1～30 質量份，更佳爲 1～10 質量份。

＜溶劑＞

本發明之正型感光性樹脂組成物係將上述成分溶解於溶劑中而作成溶液使用。本發明之正型感光性樹脂組成物

所使用之溶劑，例如，可列舉：

（ㄅ）乙二醇一甲基醚、乙二醇一乙基醚、乙二醇一丙基醚、乙二醇一丁基醚等之乙二醇一烷基醚類；

（ㄆ）乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇二丙基醚等之乙二醇二烷基醚類；

（ㄇ）乙二醇一甲基醚醋酸酯、乙二醇一乙基醚醋酸酯、乙二醇一丙基醚醋酸酯、乙二醇一丁基醚醋酸酯等之乙二醇一烷基醋酸酯類；

（ㄈ）丙二醇一甲基醚、丙二醇一乙基醚、丙二醇一丙基醚、丙二醇一丁基醚等之丙二醇一烷基醚類；

（ㄉ）丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚、二乙二醇一甲基醚、二乙二醇一乙基醚等之丙二醇二烷基醚類；

（ㄊ）丙二醇一甲基醚醋酸酯、丙二醇一乙基醚醋酸酯、丙二醇一丙基醚醋酸酯、丙二醇一丁基醚醋酸酯等之丙二醇一烷基醚醋酸酯類；

（ㄋ）二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇乙基甲基醚等之二乙二醇二烷基醚類；

（ㄌ）二乙二醇一甲基醚醋酸酯、二乙二醇一乙基醚醋酸酯、二乙二醇一丙基醚醋酸酯、二乙二醇一丁基醚醋酸酯等之二乙二醇一烷基醚醋酸酯類；

（ㄍ）二丙二醇一甲基醚、二丙二醇一乙基醚、二丙二醇一丙基醚、二丙二醇一丁基醚等之二丙二醇一烷基醚類；

（ㄎ）二丙二醇二甲基醚、二丙二醇二乙基醚、二丙二醇乙基甲基醚等之二丙二醇二烷基醚類；

（ㄏ）二丙二醇一甲基醚醋酸酯、二丙二醇一乙基醚醋酸酯、二丙二醇一丙基醚醋酸酯、二丙二醇一丁基醚醋酸酯等之二丙二醇一烷基醚醋酸酯類；

（ㄐ）乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸異丙酯、乳酸正丁酯、乳酸異丁酯、乳酸正戊酯、乳酸異戊酯等之乳酸酯類；

（ㄑ）醋酸正丁酯、醋酸異丁酯、醋酸正戊酯、醋酸異戊酯、醋酸正己酯、醋酸-2-乙基己酯、丙酸乙酯、丙酸正丙酯、丙酸異丙酯、丙酸正丁酯、丙酸異丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸正丙酯、丁酸異丙酯、丁酸正丁酯、丁酸異丁酯等之脂肪族羧酸類；

（ㄒ）羥基醋酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸乙酯、甲氧基醋酸乙酯、乙氧基醋酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丁基醋酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基醋酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丁酸酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯等其他之酯類；

（ㄓ）甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基正丁基酮、甲基異丁基酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、環己酮等之酮類；

（ㄔ）N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等之醯胺類；

（ㄕ）γ-丁內酯等之內酯類等。

另外，必要時，於此等溶劑中，也能夠進一步添加苄基乙基醚、二己基醚、乙二醇一苯基醚醋酸酯、二乙二醇

一甲基醚、二乙二醇一乙基醚、異佛酮、己酸、辛酸、1-辛醇、1-壬醇、苄醇、苯甲醚、醋酸苄酯、安息香酸乙酯、草酸二乙酯、順丁烯二酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等之溶劑。

溶劑能夠單獨或組合二種以上而使用。

每 100 質量份之（A）成分，溶劑之摻合率通常爲 50～3,000 質量份，較佳爲 100～2,000 質量份，更佳爲 100～500 質量份。

藉由本發明，能夠提供一種正型感光性樹脂組成物，其係具優越之感度、殘膜率、及經時安定性的正型感光性樹脂組成物，藉由予以硬化，可以得到具優越之耐熱性、密合性、透明性等之硬化膜。

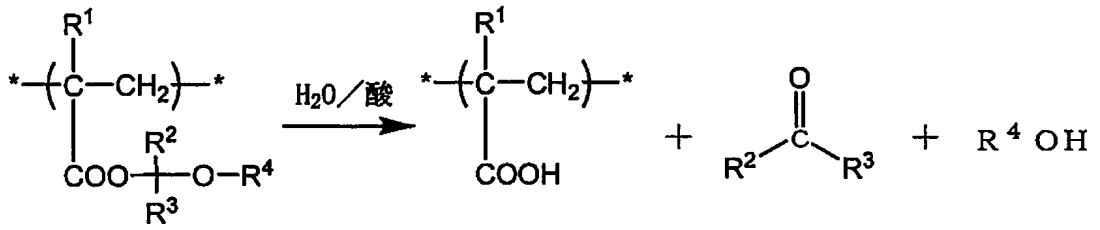
＜硬化膜之形成方法＞

接著，說明使用本發明之正型感光性樹脂組成物硬化膜的形成方法。

藉由將根據本發明所得之正型感光性樹脂組成物塗布於基板上後加熱而使塗膜予以形成。

藉由將波長 300nm 以上之活性光線照射於所得之塗膜上，（C）成分將分解而產生酸。藉由產生之酸的觸媒作用，於（A1）成分中、或（A'）成分中所含之通式（1）所示之構造單位中的酸解離性基將依照水解反應而解離，羧基將生成。藉由使用鹼性顯像液而加以顯像，將含有對鹼性顯像液具有易溶解性之羧基的樹脂曝光部予以去除，正影像將形成。

以下，顯示此水解反應之反應式：



爲了使本水解反應予以加速，必要時，能夠進行曝光後加熱處理：後烘烤（Post Exposure Bake（以下，稱爲PEB））。但是，一旦其加熱溫度成爲高溫時，由於所產生之羧基將與環氧基起交聯反應而變成無法顯像。

實際上，若將甲基丙烯酸三級丁酯用於取代通式（1）所示之重複單位時，由於酸解離反應之活化能高，爲了使酸解離性基予以解離，必須於高溫下進行 PEB，同時交聯反應將發生，影像便無法得到。

另一方面，本發明之通式（1）所示之酸解離性基，由於酸分解之活化能低，藉由因曝光所導致之來自酸產生劑的酸將容易分解，由於生成羧基，並無進行 PEB 之必要，能夠藉由顯像而形成正影像。

還有，藉由在較低溫下進行 PEB，不會引起交聯反應，也可以加速酸解離性基之分解。

PEB 溫度較佳爲 130℃以下，更佳爲 110℃以下，尤以 80℃以下特別理想。

接著，藉由加熱所得之正影像，熱分解通式（1）中之酸解離性基，使羧基生成而與環氧基交聯，能夠形成硬化膜。此加熱較佳於 150℃以上之高溫予以加熱，更佳爲 180～250℃，尤以 200～250℃予以加熱特別理想。

加熱時間能夠根據加熱溫度等而加以適當設定，一般而言，爲 10～90 分鐘。

若於加熱步驟之前，增加整面活性光線的步驟時，藉由因活性光線之照射所產生之酸，能夠加速交聯反應。

接著，具體說明使用本發明之正型感光性樹脂組成物硬化膜的形成方法。

組成物溶液之調製方法：以既定之比例且利用任意之方法以混合（A）成分、（B）成分、（C）成分及其他之摻合劑，攪拌溶解而調製組成物溶液。例如，也能夠預先使各個成分溶解而作成溶液之後，利用既定之比例以混合此等成分而調製組成物溶液。如上所述，所調製之組成物溶液也能夠使用孔徑 0.2μm 之濾膜加以過濾後而供予使用。

＜塗膜之作成方法＞

藉由將組成物溶液塗布於既定之基板上，利用加熱以去除溶劑（以下，稱爲預烘烤）而能夠形成所要求之塗膜。例如，於液晶顯示元件之製造中，該基板可列舉：偏光板；必要時進一步設置黑色矩陣層、彩色濾光片層，更進一步設置透明導電電路層之玻璃板等。對基板之塗布方法並未予以特別限定，例如，能夠利用噴霧法、輥塗法、旋轉塗布法等之方法。

另外，預烘烤時之加熱條件係於未曝光部中之（A）成分中的式（1）所示之重複單位等之中的酸解離性基將解離，不使（A）成分成爲對鹼性顯像液可溶性之範圍，根據各成分之種類或摻合比而有所不同，較佳於 80～130℃、約 30～120 秒鐘。

＜圖案形成方法＞

使既定圖案之光罩介於中間，將活性光線照射於設置有塗膜的基板上之後，必要時，進行加熱處理（PEB）之後，使用顯像液，以去除曝光部而形成影像圖案。

針對活性光線之放射，能夠使用低壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、化學燈、準分子雷射產生裝置等，較佳爲 g 線、i 線、h 線等之波長 300nm 以上之波長的活性光線。另外，必要時，也能夠通過如長波長截止濾波器、短波長截止濾波器、帶通濾波器之分光濾波器而調整照射光。

例如，顯像液能夠使用下列化合物之水溶液：氫氧化鈉、氫氧化鉀等之鹼金屬氫氧化物類；碳酸鈉、碳酸鉀等之鹼金屬碳酸鹽類；重碳酸鈉、重碳酸鉀等之鹼金屬重碳酸鹽類；四甲基銨氫氧化物、四乙基銨氫氧化物、膽鹼（（2-羥乙基）三甲基氫氧化銨）等之銨氫氧化物類；矽酸鈉、偏矽酸鈉等之水溶液。另外，也能夠將在上述鹼類水溶液中適量添加甲醇或乙醇等之水溶性有機溶劑或界面活性劑的水溶液作爲顯像液使用。

顯像液之 pH 較佳爲 10.0～14.0。

顯像時間通常爲 30～180 秒鐘，另外，顯像之手法可以爲水坑法、浸塗法等之中任一種方法。顯像後係進行 30～90 秒鐘之流水洗淨，能夠使所要求之圖案得以形成。

＜交聯步驟＞

針對具有根據顯像所得之未曝光部的圖案，藉由使用熱板或烘箱等之加熱裝置，於既定之溫度，例如於 180～250℃，於既定之時間進行加熱處理，例如若爲熱板上的

話，加熱 5～30 分鐘；若爲烘箱的話，加熱 30～90 分鐘，例如，能夠使（A1）成分中之酸解離性基予以脫離，使羧基予以產生，與交聯於（A2）成分中之羧基的構造起反應、交聯，而形成具優越之耐熱性、硬度等之保護膜或層間絕緣膜。另外，於進行加熱處理之際係藉由於氮氣環境中進行，也能夠使透明性得以提高。

還有，於加熱處理之前，較佳藉由將活性光線照射於形成有圖案之基板上，從未曝光部分所存在之（C）成分而使酸產生。

〔實施例〕

接著，藉由實施例以更具體說明本發明。但是，本發明並不受此等實施例所限定。

1. 實施例 I

〔合成例 1：A1-1 之合成〕

將 67.1g（0.36 莫耳）之甲基丙烯酸-1-正丁氧乙酯、21.1g（0.12 莫耳）之甲基丙烯酸苄酯、10.3g（0.12 莫耳）之甲基丙烯酸及 300ml 之甲基異丁基酮進料於 500ml 之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之 2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於 80℃，予以 6 小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於丙二醇一甲基醚醋酸酯中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物 A1-1（甲基丙烯酸-1-正丁氧乙酯/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸）作成丙二醇一甲基醚醋酸酯溶液而得到。

所得之聚合物的分子量與分子量分布係以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 8,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.8。

〔合成例 2：A1-2 之合成〕

將 105.7g（0.48 莫耳）之甲基丙烯酸-1-苄氧乙酯、7.8g（0.06 莫耳）之甲基丙烯酸-2-羥乙酯、5.2g（0.06 莫耳）之甲基丙烯酸及 300ml 之甲基異丁基酮進料於 500ml 之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之 2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於 80℃，予以 6 小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於二乙二醇二甲基醚中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物 A1-2（甲基丙烯酸-1-苄氧乙酯/甲基丙烯酸-2-羥乙酯/甲基丙烯酸）作成二乙二醇乙基甲基醚溶液而得到。

所得之聚合物的分子量與分子量分布係以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 4,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.6。

〔合成例 3：A1-3 之合成〕

將 66.4g（0.42 莫耳）之甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯、21.1g（0.12 莫耳）之甲基丙烯酸苄酯、7.8g（0.06 莫耳）之甲基丙烯酸-2-羥乙酯及 300ml 之甲基異丁基酮進料於 500ml 之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之 2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於 80℃，予以 6 小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之

庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於二乙二醇乙基甲基醚中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物 A1-3（甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸-2-羥乙酯）作成二乙二醇二甲基醚溶液而得到。

所得之聚合物的分子量與分子量分布係以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 4,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.6。

〔合成例 4：A1-4 之合成〕

將 51.9g（0.36 莫耳）之丙烯酸-1-乙氧基乙酯、31.7g（0.18 莫耳）之甲基丙烯酸苄酯、7.8g（0.06 莫耳）之甲基丙烯酸-2-羥乙酯及 300ml 之甲基異丁基酮進料於 500ml 之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之 2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於 80℃，予以 6 小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於丙二醇一甲基醚醋酸酯中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物 A1-4（丙烯酸-1-乙氧基乙酯/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸-2-羥乙酯）作成丙二醇一甲基醚醋酸酯溶液而得到。

所得之聚合物的分子量與分子量分布係以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 5,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.7。

〔合成例 5：A1-5 之合成〕

將 28.5g（0.18 莫耳）之甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯、

52.9g（0.30莫耳）之甲基丙烯酸苄酯、10.3g（0.12莫耳）之甲基丙烯酸及300ml之甲基異丁基酮進料於500ml之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於80℃，予以6小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於二乙二醇二甲基醚中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物A1-5（甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸）作成二乙二醇二甲基醚溶液而得到。

所得之聚合物的分子量與分子量分布係以聚苯乙烯作爲標準之GPC測定的結果，重量平均分子量約爲12,000，分子量分布（Mw/Mn）係1.8。

〔合成例6：A1-6之合成〕

將63.7g（0.30莫耳）之甲基丙烯酸-1-環己氧基乙酯、40.3g（0.30莫耳）之對甲氧基苯乙烯及300ml之甲基異丁基酮進料於500ml之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於80℃，予以6小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於二乙二醇乙基甲基醚中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物A1-6（甲基丙烯酸-1-環己氧基乙酯/對甲氧基苯乙烯）作成二乙二醇乙基甲基醚溶液而得到。

所得之聚合物的分子量與分子量分布係以聚苯乙烯作

爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 8,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.7。

〔合成例 7：A1-7 之合成〕

將 71.5g（0.42 莫耳）之甲基丙烯酸-2-吡喃酯、19.5g（0.12 莫耳）之對乙醯氧基苯乙烯、7.8g（0.06 莫耳）之甲基丙烯酸-2-羥乙酯及 300ml 之甲基異丁基酮進料於 500ml 之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之 2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於 80℃，予以 6 小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於丙二醇一甲基醚醋酸酯與二乙二醇乙基甲基醚之混合溶劑中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物 A1-7（甲基丙烯酸-2-吡喃酯/對乙醯氧基苯乙烯/甲基丙烯酸-2-羥乙酯）作成丙二醇一甲基醚醋酸酯與二乙二醇乙基甲基醚之混合溶劑的溶液而得到。

所得之聚合物的分子量與分子量分布係以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 6,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.7。

〔合成例 8：A2-1 之合成〕

將 51.2g（0.36 莫耳）之甲基丙烯酸環氧丙酯、42.3g（0.24 莫耳）之甲基丙烯酸苄酯及 300ml 之甲基異丁基酮進料於 500ml 之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之 2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於 80℃，予以 6 小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之

後，藉由溶解於丙二醇一甲基醚醋酸酯中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物 A2-1（甲基丙烯酸環氧丙酯/甲基丙烯酸苄酯）作成丙二醇一甲基醚醋酸酯溶液而得到。

所得之聚合物的分子量與分子量分布係以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 8,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.7。

〔合成例 9：A2-2 之合成〕

將 46.1g（0.36 莫耳）之丙烯酸環氧丙酯、15.6g（0.12 莫耳）之甲基丙烯酸-2-羥乙酯、19.5g（0.12 莫耳）之對乙醯氧基苯乙烯及 300ml 之甲基異丁基酮進料於 500ml 之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之 2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於 80℃，予以 6 小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於二乙二醇二甲基醚中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物 A2-2（丙烯酸環氧丙酯/甲基丙烯酸-2-羥乙酯/對乙醯氧基苯乙烯）作成二乙二醇二甲基醚溶液而得到。

所得之聚合物的分子量與分子量分布係以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 5,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.6。

〔合成例 10：A2-3 之合成〕

將 58.9g（0.30 莫耳）之甲基丙烯酸-3,4-環氧環己基甲酯（Daicel 化學公司製之 CYCLOMER M100）、31.7g（0.18

莫耳）之甲基丙烯酸苄酯、10.3g（0.12莫耳）之甲基丙烯酸及300ml之甲基異丁基酮進料於500ml之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於80℃，予以6小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於二乙二醇乙基甲基醚中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物A2-3(甲基丙烯酸-3,4-環氧環己基甲酯/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸）作成二乙二醇乙基甲基醚溶液而得到。

所得之聚合物的分子量與分子量分布係以聚苯乙烯作爲標準之GPC測定的結果，重量平均分子量約爲7,000，分子量分布（Mw/Mn）係1.7。

〔合成例11：A2-4之合成〕

將52.9g(0.30莫耳)之對乙烯苯基環氧丙氧基醚、19.0g（0.12莫耳）之甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯、29.2g（0.18莫耳）之對乙醯氧基苯乙烯及300ml之甲基異丁基酮進料於500ml之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於80℃，予以6小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於丙二醇一甲基醚醋酸酯中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物A2-4（對乙烯苯基環氧丙氧基醚/甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯/對乙醯氧基苯乙烯）作成丙二醇一甲基醚醋酸酯溶液而得到。

所得之聚合物的分子量與分子量分布係以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 4,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.6。

〔合成例 12：A2-5 之合成〕

將 34.1g（0.24 莫耳）之甲基丙烯酸環氧丙酯、38.0g（0.24 莫耳）之甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯、15.6g（0.12 莫耳）之甲基丙烯酸-2-羥乙酯及 300ml 之甲基異丁基酮進料於 500ml 之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之 2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於 80℃，予以 6 小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於二乙二醇二甲基醚中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物 A2-5（甲基丙烯酸環氧丙酯/甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯/甲基丙烯酸-2-羥乙酯）作成二乙二醇二甲基醚溶液而得到。

所得之聚合物的分子量與分子量分布係以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 9,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.7。

〔合成例 13：A2-6 之合成〕

將 34.1g（0.24 莫耳）之甲基丙烯酸環氧丙酯、28.5g（0.18 莫耳）之甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯、7.8g（0.06 莫耳）之甲基丙烯酸-2-羥乙酯、21.1g（0.12 莫耳）之甲基丙烯酸苄酯及 300ml 之甲基異丁基酮進料於 500ml 之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之 2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於 80℃，

予以 6 小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於二乙二醇乙基甲基醚中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物 A2-6（甲基丙烯酸環氧丙酯/甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯/甲基丙烯酸-2-羥乙酯/甲基丙烯酸苄酯）作成二乙二醇乙基甲基醚溶液而得到。

所得之聚合物的分子量與分子量分布係以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 8,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.7。

〔合成例 14：A2-7 之合成〕

將 51.2g（0.36 莫耳）之甲基丙烯酸環氧丙酯、21.1g（0.12 莫耳）之甲基丙烯酸苄酯、10.3g（0.12 莫耳）之甲基丙烯酸及 300ml 之甲基異丁基酮進料於 500ml 之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之 2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於 80℃，予以 6 小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於二乙二醇乙基甲基醚中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物 A2-7（甲基丙烯酸環氧丙酯/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸）作成二乙二醇乙基甲基醚溶液而得到。

所得之聚合物的分子量與分子量分布係以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 4,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.6。

〔合成比較例 1：A'1-8 之合成〕

將 51.2g（0.36 莫耳）之甲基丙烯酸三級丁酯、21.1g

（0.12莫耳）之甲基丙烯酸苄酯、10.3g（0.12莫耳）之甲基丙烯酸及 300ml 之甲基異丁基酮進料於 500ml 之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之 2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於 80℃，予以 6 小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於丙二醇一甲基醚醋酸酯中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物 A'1-8(甲基丙烯酸三級丁酯/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸）作成丙二醇一甲基醚醋酸酯溶液而得到。

所得之聚合物的分子量與分子量分布係以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 8,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.6。

〔合成比較例 2：A'1-9 之合成〕

將 72.1g 之聚-4-羥基苯乙烯（日本曹達股份公司製之 VP-8000）、16.4g 之乙基乙烯醚及 300ml 之醋酸乙酯進料於 500ml 之三頸燒瓶中，將觸媒量之對甲苯磺酸添加於其中，於氮氣流中，室溫下，予以 3 小時反應。添加少量的三乙基胺之後，利用純水加以水洗。藉由將丙二酸一甲基醚醋酸酯添加於醋酸乙酯層中，減壓餾除醋酸乙酯，將聚合物 A'1-9（對-1-乙氧基乙氧基苯乙烯/對羥基苯乙烯）作成丙二醇一甲基醚醋酸酯溶液而得到。

由 NMR 測定，所得之聚合物的對-1-乙氧基乙氧基苯乙烯單位與對羥基苯乙烯單位之構造比率約爲 35：65。另外，以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 9,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.2。

〔合成比較例 3：A'-10 之合成〕

依照日本專利特開 2004-264623 號之合成例 1，進行 A'-10 之合成。

將 7 質量份之 2,2'-偶氮二（2,4-二甲基戊腈）、200 質量份之二乙二醇乙基甲基醚進料於三頸燒瓶中，接著將 40 質量份之甲基丙烯酸-1-（環己氧基）乙酯、5 質量份之苯乙烯、45 質量份之甲基丙烯酸環氧丙酯、10 質量份之甲基丙烯酸-2-羥乙酯及 3 質量份之 α-甲基苯乙烯二聚物，氮氣置換之後，緩慢地開始攪拌。使溶液之溫度上升至 70℃，保持此溫度 5 小時，得到含有共聚物（A'-10）之聚合物溶液。所得之聚合物的分子量係以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 11,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.9。

〔實施例 1～7 及比較例 1～4〕

（1）正型感光性樹脂組成物溶液之調製

將顯示於下表 1 中之各成分予以混合而作成均勻之溶液後，使其具有 0.2μm 之孔尺寸的聚四氟乙烯製濾膜而加以過濾，調製正型感光性樹脂組成物溶液。

（2）保持安定性之評估

使用日本東機產業股份公司製之 E 型黏度計而加以測定。測定於 23℃之恆溫槽中保存該組成物 1 個月後之黏度。相對於調製後之黏度，將室溫下保存 1 個月後之黏度上升低於 5%之情形設爲○、將 5%以上之情形設爲╳。將其結果顯示於下表 2 中。

（3）感度及顯像時之殘膜率之評估

將正型感光性樹脂組成物溶液旋轉塗布於具有矽氧化膜之矽晶圓上後，於 100℃之熱板上預烘烤 60 秒鐘而形成膜厚 3μm 之塗膜。

接著，使用 i-線步進機（Cannon 公司製之 FPA-3000i5+），使既定之光罩介於中間而進行曝光。然後，於 50℃烘烤 60 秒鐘之後，利用揭示於表 2 中之鹼性顯像液（2.38 質量%或 0.4 質量%之四甲基銨氫氧化物水溶液），於 23℃、顯像 60 秒鐘之後，利用超純水淋洗 1 分鐘。將藉由此等操作，以 1：1 解像 5μm 之線與間距時的最適曝光量（Eopt）設爲感度。

藉由測定顯像後之未曝光部的膜厚，求出相對於塗布後之膜厚的比率（顯像後之未曝光部膜厚÷塗布後之膜厚×100（%）），評估顯像時之殘膜率。

將感度及顯像時之殘膜率的評估結果顯示於表 2 中。

（4）耐熱性

於上述（3）中，除了使用透明基板（Corning 公司製之 Corning 117）以取代具有矽氧化膜之矽晶圓以外，與上述（3）同樣地形成塗膜，使用近接式曝光裝置（Ushio 電氣公司製之 UX-1000SM），使既定之光罩予以密合，使用於 365nm 之光強度爲 18mW/cm^{2}之紫外線而加以曝光。接著，使用表 2 揭示之鹼性顯像液（2.38 質量%或 0.4 質量%之四甲基銨氫氧化物水溶液），於 23℃、顯像 60 秒鐘之後，利用超純水淋洗 10 秒鐘。藉由此等操作，作成使 10μm 之線與間距成爲 1：1 的圖案。進一步將所得之圖案予以整面曝光 100 秒鐘，在烘箱中，於 220℃、加熱 1 小時，

在玻璃基板上形成加熱硬化膜。

藉由測定加熱硬化前後之底部尺寸的變化率（1-加熱硬化膜之底部尺寸÷顯像後之底部尺寸）×100（%），而進行耐熱性之評估。將此變化率低於 5%之情形評估爲○、將 5%以上之情形評估爲╳。

將耐熱性之評估結果顯示於表 2 中。

（5）穿透率及密合性

與上述（4）同樣地形成塗膜，不加以曝光，使用表 2 中揭示之鹼性顯像液（2.38 質量%或 0.4 質量%之四甲基銨氫氧化物水溶液），於 23℃、顯像 60 秒鐘之後，利用超純水淋洗 10 秒鐘。接著使用近接式曝光裝置（Ushio 電氣公司製之 UX-1000SM），使用於 365nm 之光強度爲 18mW/cm^{2}之紫外線而整面曝光 100 秒鐘。接著，藉由於烘箱中，於 220℃、加熱 1 小時而在玻璃基板上形成加熱硬化膜。

使用分光光度計（U-3000：日本日立製作所製），以波長 400～800nm 以測定所得之加熱硬化膜的穿透率。將最低穿透率超過 95%之情形設爲○，將 90～95%之情形設爲△，將低於 90%之情形設爲╳。

對加熱硬化膜，使用截切器以縱橫 1mm 之間隔刻劃割痕，使用 Scotch（思高）膠帶而進行膠帶剝離試驗。由轉印至膠帶背面硬化膜的面積而評估硬化膜與基板間之密合性。將其面積低於 1%之情形設爲○，將低於 1～5%之情形設爲△，將 5%以上之情形設爲╳。

將穿透率及密合性之評估結果顯示於表 2 中。

【表 1】

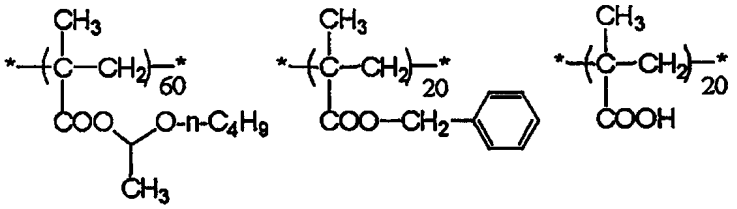
	(A) 成分				(B) 成分		(C) 成分		(D) 成分		胺		溶劑		界面活性劑	
	種類 (A1)	種類 (A2)	樹脂摻合比 (A1：A2)	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份
實施例 1	A1-1	A2-1	50：50	100	B1	18.0	C1	1.2	D1	2.1	E1	0.02	F1	160	G1	0.1
實施例 2	A1-2	A2-2	50：50	100	B2	18.0	C2	0.5	D2	2.1	E2	0.02	F2	160	G1	0.1
實施例 3	A1-3	A2-3	50：50	100	B3	18.0	C3	2.0	D1	2.1	E1	0.02	F3	160	G2	0.1
實施例 4	A1-4	A2-4	50：50	100	B4	18.0	C4	0.8	D1	2.1	E2	0.02	F1	160	G2	0.1
實施例 5	A1-5	A2-5	50：50	100	B1	25.0	C1+C4	C1:0.6+ C4:0.6	D1	2.1	E1	0.02	F2	120	G3	0.1
實施例 6	A1-6	A2-6	50：50	100	B1	11.0	C5	2.2	D3	2.1	E1	0.02	F3	120	G3	0.1
實施例 7	A1-7	A2-7	50：50	100	B1+B3	B1:9.0+ B3:9.0	C1	1.5	D1	2.1	E1	0.02	F1+F3	F1:80+ F3:80	G1	0.1
實施例 8	A1-1	A2-6	60：40	100	B1	25.0	C2	1.4	D1	2.1	E2	0.02	F1+F3	F1:80+ F3:80	G1	0.1
實施例 9	A1-3	A2-5	30：70	100	B1	18.0	C4	1.5	D1	2.1	E2	0.02	F2+F3	F2:80+ F3:80	G1	0.1
比較例 1	A'1-8	A2-1	50：50	100	B1	18.0	C1	2.0	D1	2.1	E1	0.02	F1	120	G1	0.1
比較例 2	A'1-9	—	100：0	100	B1	18.0	C1	1.0	D1	2.1	E1	0.02	F1	120	G1	0.1
比較例 3	A'-10		—	100	—	—	C'6	10.0	—	—	—	—	F3	257	—	—
比較例 4	A'-10		—	100	—	—	C'6	5.0	—	—	—	—	F3	245	—	—

表 1 中所揭示之（A）成分、（B）成分、（C）成分、（D）成分、鹼性化合物、溶劑及界面活性劑係如下所示：

（A）成分

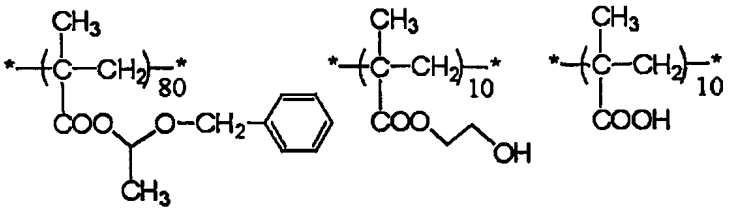
構造單位之右側數值係表示構造單位之莫耳比。

A1－1：



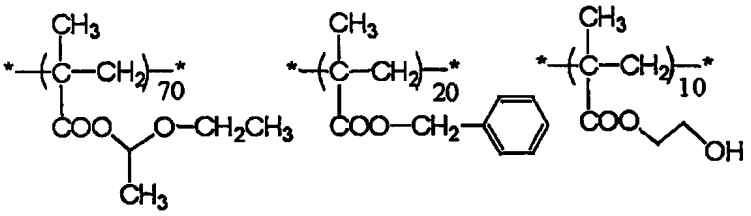
Mw:8000
Mw/Mn:1.8

A1－2：



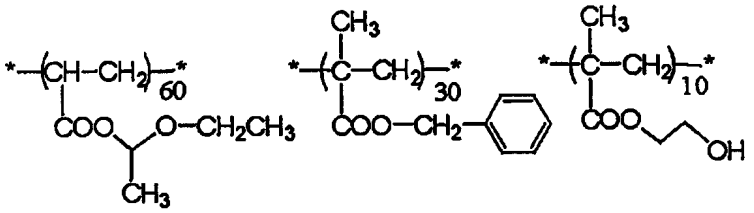
Mw:4000
Mw/Mn:1.6

A1－3：



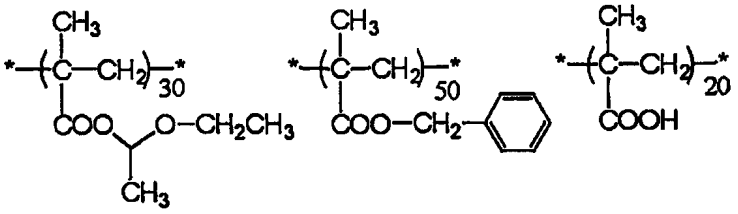
Mw:4000
Mw/Mn:1.6

A1－4：



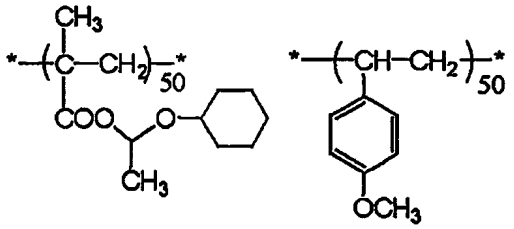
Mw:5000
Mw/Mn:1.7

A1－5：



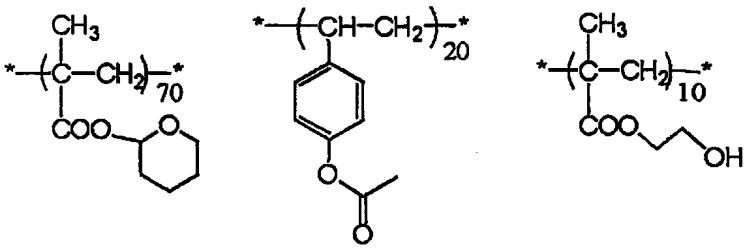
Mw:12000
Mw/Mn:1.8

A1－6：



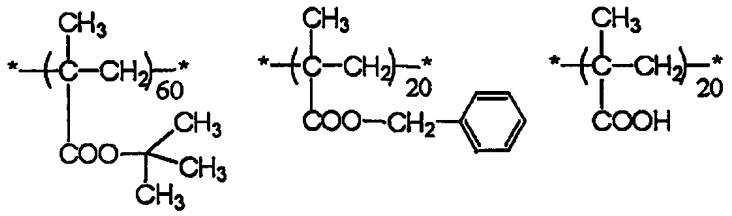
Mw:8000
Mw/Mn:1.7

A1－7：



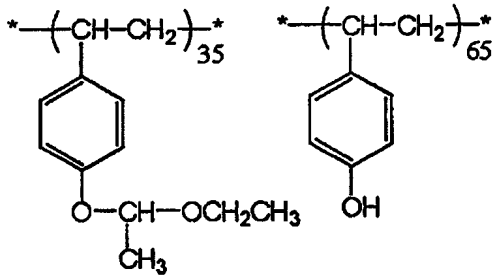
Mw:6000
Mw/Mn:1.7

A'1－8：



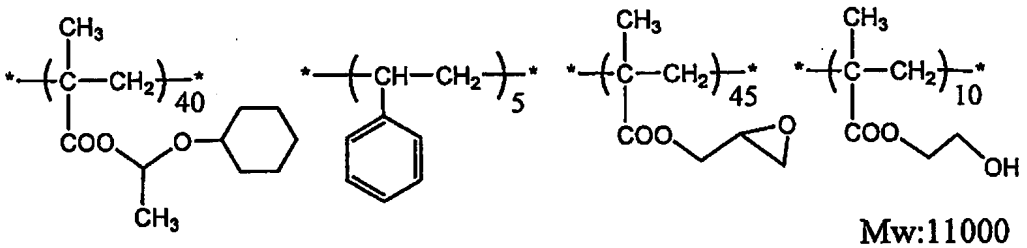
Mw:8000
Mw/Mn:1.6

A'1－9：



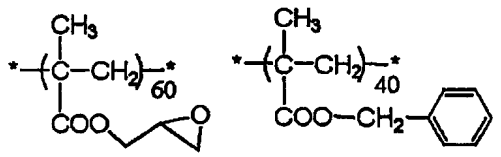
Mw:9000
Mw/Mn:1.2

A'－10：



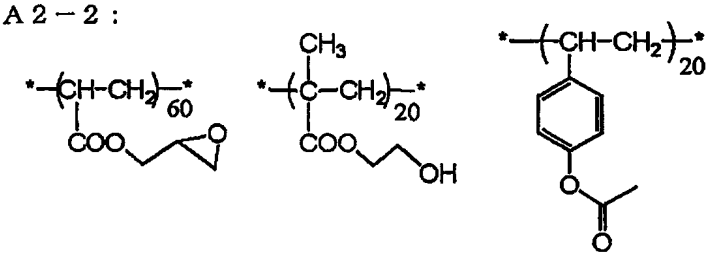
Mw:11000
Mw/Mn:1.9

A2－1：



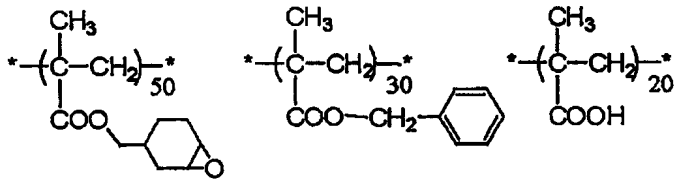
Mw:8000
Mw/Mn:1.7

A2－2：



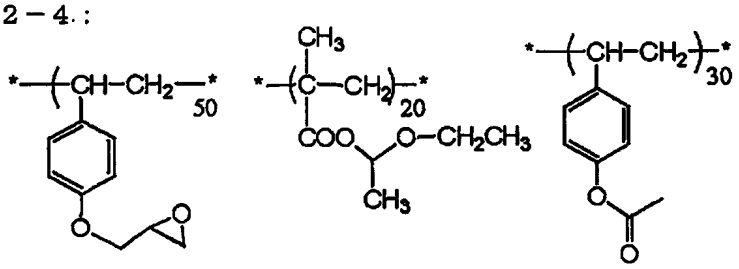
Mw:5000
Mw/Mn:1.6

A2－3：



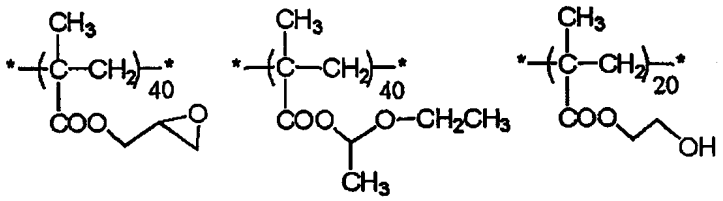
Mw:7000
Mw/Mn:1.7

A2－4：



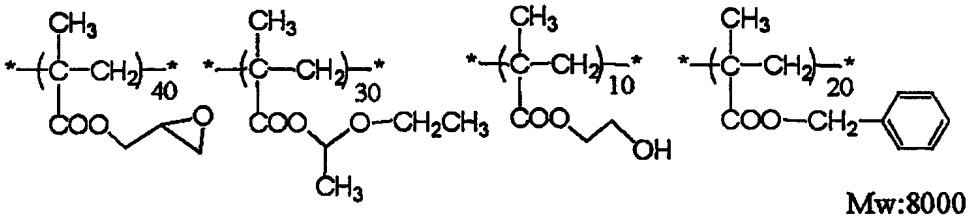
Mw:4000
Mw/Mn:1.6

A2－5：



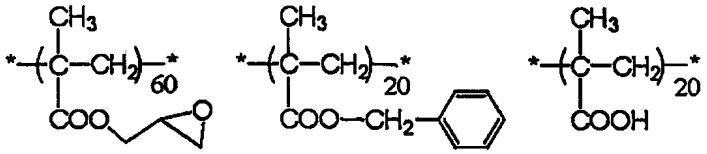
Mw:9000
Mw/Mn:1.7

A2－6：



Mw:8000
Mw/Mn:1.7

A2－7：



Mw:4000
Mw/Mn:1.6

（B）成分

B1：JER1001（日本環氧樹脂（股份）製）

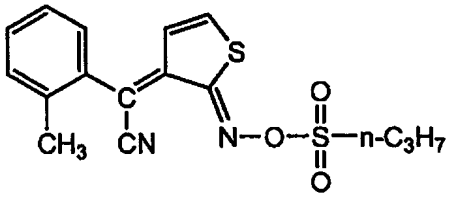
B2：JER834（日本環氧樹脂（股份）製）

B3：JER157S70（日本環氧樹脂（股份）製）

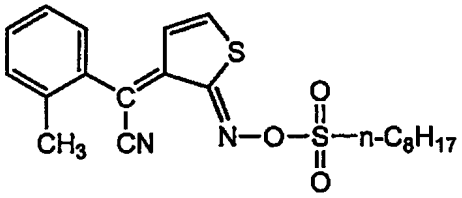
B4：JER154（日本環氧樹脂（股份）製）。

（C）成分

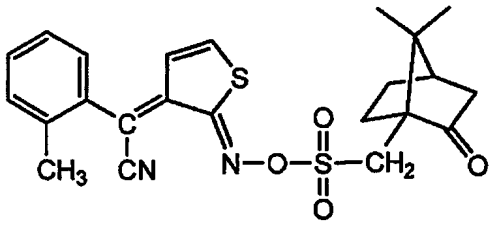
C1：IRGACURE PAG 103（Ciba Specialty Chemicals 公司製）



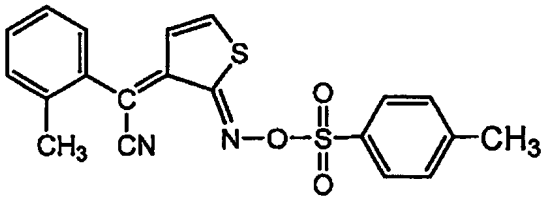
C2：IRGACURE PAG 108（Ciba Specialty Chemicals 公司製）



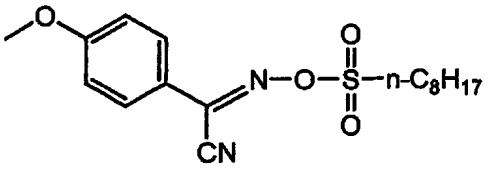
C3：CGI 1380（Ciba Specialty Chemicals 公司製）



C4：IRGACURE PAG 121（Ciba Specialty Chemicals 公司製）



C5：CGI 725（Ciba Specialty Chemicals 公司製）



C' 6：4,7-二正丁氧基-1-萘基四氫硫苯鎓三氟甲磺酸苯。

（D）成分

D1：γ-環氧丙氧丙基三甲氧基矽烷

D2：β-（3,4-環氧環己基）乙基三甲氧基矽烷

D3：γ-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷。

〔鹼性化合物〕

E1：4-二甲胺基吡啶

E2：1,5-二氮雜雙環〔4，3，0〕-5-壬烯。

〔溶劑〕

F1：丙二醇一甲基醚醋酸酯

F2：二乙二醇二甲基醚

F3：二乙二醇乙基甲基醚。

〔界面活性劑〕

G1：FLUORAD F-430（3M 公司製）

G2：MAGAFAC R-08（大日本墨水化學工業製）

G3：PolyFox PF-6302（OMNOVA 公司製）。

【表 2】

	顯像液濃度 (質量%)	感度(Eopt) (mJ/cm^2)	殘膜率 (%)	耐熱性	密合性	穿透率	保存安定性
實施例 1	0.4	42	100	○	○	○	○
實施例 2	2.38	44	99	○	○	○	○
實施例 3	0.4	46	99	○	○	○	○
實施例 4	2.38	45	98	○	○	○	○
實施例 5	0.4	46	100	○	○	○	○
實施例 6	0.4	45	99	○	○	○	○
實施例 7	0.4	46	99	○	○	○	○
實施例 8	0.4	47	99	○	○	○	○
實施例 9	0.4	45	99	○	○	○	○
比較例 1	0.4	影像未形成			○	○	○
比較例 2	2.38	46	98	×	○	△	○
比較例 3	2.38	＞800	99	○	×	○	○
比較例 4	0.4	＞800	99	○	×	○	○

由表 2 可明確得知：本發明之正型感光性樹脂組成物係具優越之感度、殘膜率、保存安定性，並且，藉由予以硬化，可形成具優越之耐熱性、密合性、穿透率等之硬化膜。

2. 實施例 II

（合成例 1：A-1 之合成）

將 67.1g（0.36 莫耳）之甲基丙烯酸-1-正丁氧基乙酯、34.1g（0.24 莫耳）之甲基丙烯酸環氧丙酯及 300ml 之甲基異丁基酮進料於 500ml 之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之 2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於 80℃，予以 6 小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於丙二醇一甲基醚醋酸酯中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物 A-1（甲基丙烯酸-1-正丁氧基乙酯/甲基丙烯酸環氧丙酯）作成丙二醇一甲基醚醋酸酯溶液而得到。

由 NMR 測定，所得之聚合物的甲基丙烯酸-1-正丁氧基乙酯單位與甲基丙烯酸環氧丙酯單位之構造比率約爲 60：40。另外，以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 8,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.8。

（合成例 2：A-2 之合成）

將 47.5g（0.3 莫耳）之甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯、25.6g（0.18 莫耳）之甲基丙烯酸環氧丙酯、21.2g（0.12 莫耳）之甲基丙烯酸苄酯及 300ml 之甲基異丁基酮進料於 500ml

之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之 2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於 80℃，予以 6 小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於二乙二醇二甲基醚中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物 A-2（甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯/甲基丙烯酸環氧丙酯/甲基丙烯酸苄酯）作成二乙二醇二甲基醚溶液而得到。

由 NMR 測定，所得之聚合物的甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯單位、甲基丙烯酸環氧丙酯單位與甲基丙烯酸苄酯單位之構造比率約爲 50：30：20。另外，以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 7,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.7。

（合成例 3：A-3 之合成）

將 79.3g（0.36 莫耳）之甲基丙烯酸-1-苄氧基乙酯、23.1g（0.18 莫耳）之丙烯酸環氧丙酯、7.8g（0.06 莫耳）之甲基丙烯酸-2-羥乙酯及 300ml 之甲基異丁基酮進料於 500ml 之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之 2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於 80℃，予以 6 小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於二乙二醇乙基甲基醚中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物 A-3（甲基丙烯酸-1-苄氧基乙酯/丙烯酸環氧丙酯/甲基丙烯酸-2-羥乙酯）作成二乙二醇

乙基甲基醚溶液而得到。

由 NMR 測定，所得之聚合物的甲基丙烯酸-1-苄氧基乙酯單位、丙烯酸環氧丙酯單位與甲基丙烯酸-2-羥乙酯單位之構造比率約爲 60：30：10。另外，以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 10,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.8。

（合成例 4：A-4 之合成）

將 43.3g（0.3 莫耳）之丙烯酸-1-乙氧基乙酯、25.6g（0.18 莫耳）之甲基丙烯酸環氧丙酯、21.2g（0.12 莫耳）之甲基丙烯酸苄酯及 300ml 之甲基異丁基酮進料於 500ml 之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之 2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於 80℃，予以 6 小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於丙二醇一甲基醚醋酸酯中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物 A-4（丙烯酸-1-乙氧基乙酯/甲基丙烯酸環氧丙酯/甲基丙烯酸苄酯）作成丙二醇一甲基醚醋酸酯溶液而得到。

由 NMR 測定，所得之聚合物的甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯單位、甲基丙烯酸環氧丙酯單位與甲基丙烯酸苄酯單位之構造比率約爲 50：30：20。另外，以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 8,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.7。

（合成例 5：A-5 之合成）

將 76.4g（0.36 莫耳）之甲基丙烯酸-1-環己氧基乙酯、35.3g（0.18 莫耳）之甲基丙烯酸-3,4-環氧環己基甲酯（Daicel 化學公司製之 CYCLOMER M100）、7.8g（0.06 莫耳）之甲基丙烯酸-2-羥乙酯及 300ml 之甲基異丁基酮進料於 500ml 之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之 2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於 80℃，予以 6 小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於二乙二醇二甲基醚中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物 A-5（甲基丙烯酸-1-環己氧基乙酯/甲基丙烯酸-3,4-環氧環己基甲酯/甲基丙烯酸-2-羥乙酯）作成二乙二醇二甲基醚溶液而得到。

由 NMR 測定，所得之聚合物的甲基丙烯酸-1-環己氧基乙酯單位、甲基丙烯酸-3,4-環氧環己基甲酯單位與甲基丙烯酸-2-羥乙酯單位之構造比率約爲 60：30：10。另外，以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 6,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.8。

（合成例 6：A-6 之合成）

將 57.0g（0.36 莫耳）之甲基丙烯酸-2-四氫吡喃酯、31.7g（0.18 莫耳）之對乙烯苯基環氧丙氧基醚、7.8g（0.06 莫耳）之甲基丙烯酸-2-羥乙酯及 300ml 之甲基異丁基酮進料於 500ml 之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之 2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於 80℃，予以 6 小時聚合。將反應液冷卻後，注

入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於二乙二醇乙基甲基醚中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物 A-6（甲基丙烯酸-2-四氫吡喃酯/對乙烯苯基環氧丙氧基醚/甲基丙烯酸-2-羥乙酯）作成二乙二醇乙基甲基醚溶液而得到。

由 NMR 測定，所得之聚合物的甲基丙烯酸-2-四氫吡喃酯單位、對乙烯苯基環氧丙氧基醚單位與甲基丙烯酸-2-羥乙酯單位之構造比率約爲 60：30：10。另外，以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 7,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.8。

（合成例 7：A-7 之合成）

將 38.0g（0.24 莫耳）之甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯、21.3g（0.15 莫耳）之甲基丙烯酸環氧丙酯、26.4g（0.15 莫耳）之甲基丙烯酸苄酯、5.2g（0.06 莫耳）之甲基丙烯酸及 300ml 之甲基異丁基酮進料於 500ml 之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之 2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於 80℃，予以 6 小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於丙二醇一甲基醚醋酸酯與二乙二醇乙基甲基醚之混合溶劑中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物 A-7（甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯/甲基丙烯酸環氧丙酯/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸）作成丙二醇一甲基醚醋酸酯與二乙二醇乙基甲基醚之混合溶劑的溶液而得到。

由 NMR 測定，所得之聚合物的甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯單位、甲基丙烯酸環氧丙酯單位、甲基丙烯酸苄酯單位與甲基丙烯酸之構造比率約爲 40：25：25：10。另外，以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 7,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.7。

（合成例 8：A-8 之合成）

將 47.5g(0.3 莫耳)之甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯、33.2g（0.18 莫耳）之甲基丙烯酸-2-（3-喁環丁基）丁酯、21.2g（0.12 莫耳）之甲基丙烯酸苄酯及 300ml 之甲基異丁基酮進料於 500ml 之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之 2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於 80℃，予以 6 小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於丙二醇一甲基醚醋酸酯中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物 A-8（甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯/甲基丙烯酸-2-（3-喁環丁基）丁酯/甲基丙烯酸苄酯）作成丙二醇一甲基醚醋酸酯溶液而得到。

由 NMR 測定，所得之聚合物的甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯單位、甲基丙烯酸-2-（3-喁環丁基）丁酯單位與甲基丙烯酸苄酯單位之構造比率約爲 50：30：20。另外，以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 8,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.7。

〔合成比較例 1：A'-9 之合成〕

將 42.7g(0.3 莫耳)之甲基丙烯酸三級丁酯、21.3g(0.15

莫耳）之甲基丙烯酸環氧丙酯、26.4g（0.15莫耳）之甲基丙烯酸苄酯及300ml之甲基異丁基酮進料於500ml之三頸燒瓶中，將觸媒量之作爲自由基聚合引發劑之2,2'-偶氮二（2-甲基丙酸甲酯）添加於其中，於氮氣流中，於80℃，予以6小時聚合。將反應液冷卻後，注入大量之庚烷中，使聚合物予以析出。過濾取得結晶之後，藉由溶解於丙二醇一甲基醚醋酸酯丙二醇一甲基醚醋酸酯中，減壓餾除溶液中所含之庚烷與甲基異丁基酮，將聚合物A'-9（甲基丙烯酸三級丁酯/甲基丙烯酸環氧丙酯/甲基丙烯酸苄酯)作成丙二醇一甲基醚醋酸酯溶液而得到。

由NMR測定，所得之聚合物的甲基丙烯酸三級丁酯單位、甲基丙烯酸環氧丙酯單位與甲基丙烯酸苄酯單位之構造比率約爲50：25：25。另外，以聚苯乙烯作爲標準之GPC測定的結果，重量平均分子量約爲7,000，分子量分布（Mw/Mn）係1.7。

〔合成比較例2：A'-10之合成〕

將72.1g之聚-4-羥基苯乙烯（日本曹達股份公司製之VP-8000）、16.4g之乙基乙烯醚及300ml之醋酸乙酯進料於500ml之三頸燒瓶中，將觸媒量之對甲苯磺酸添加於其中，於氮氣流中，室溫下，予以3小時反應。添加少量的三乙基胺之後，利用純水加以水洗。藉由將丙二酸一甲基醚醋酸酯添加於醋酸乙酯層中，減壓餾除醋酸乙酯，將聚合物A'-11（對-1-乙氧基乙氧基苯乙烯/對羥基苯乙烯）作成丙二醇一甲基醚醋酸酯溶液而得到。

由 NMR 測定，所得之聚合物的對-1-乙氧基乙氧基苯乙烯單位與對羥基苯乙烯單位之構造比率約爲 35：65。另外，以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 9,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.2。

〔合成比較例 3：A'-11 之合成〕

依照日本專利特開 2004-264623 號之合成例 1，進行 A'-12 之合成。

將 7 質量份之 2,2'-偶氮二（2,4-二甲基戊腈）、200 質量份之二乙二醇乙基甲基醚進料於三頸燒瓶中，接著將 40 質量份之甲基丙烯酸-1-（環己氧基）乙酯、5 質量份之苯乙烯、45 質量份之甲基丙烯酸環氧丙酯、10 質量份之甲基丙烯酸-2-羥乙酯及 3 質量份之 α-甲基苯乙烯二聚物，氮氣置換之後，緩慢地開始攪拌。使溶液之溫度上升至 70℃，保持此溫度 5 小時，得到含有共聚物（A'-12）之聚合物溶液。所得之聚合物的分子量係以聚苯乙烯作爲標準之 GPC 測定的結果，重量平均分子量約爲 11,000，分子量分布（Mw/Mn）係 1.9。

〔實施例 10～18 及比較例 5～8〕

（1）正型感光性樹脂組成物溶液之調製

使用顯示於下表 3 中之各成分，利用相同於實施例 1 之方法，調製正型感光性樹脂組成物溶液。

（2）保持安定性之評估

利用相同於實施例 1 之方法以評估保持安定性，將結果顯示於下表 4 中。

（3）感度及顯像時之殘膜率之評估

利用相同於實施例 1 之方法以評估感度及顯像時之殘膜率，將結果顯示於下表 4 中。

（4）耐熱性

利用相同於實施例 1 之方法以評估耐熱性，將結果顯示於下表 4 中。

（5）穿透率及密合性

利用相同於實施例 1 之方法以評估穿透率及密合性，將結果顯示於下表 4 中。

【表 3】

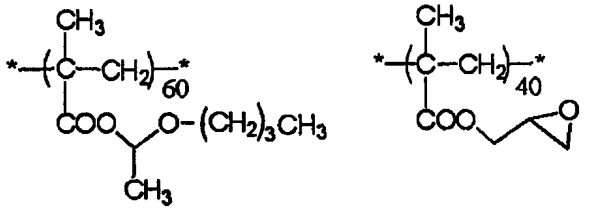
	(A) 成分		(B) 成分		(C) 成分		(D) 成分		胺		溶劑		界面活性劑	
	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份
實施例 10	A-1	100	B1	18.0	C1	1.2	D1	2.1	E1	0.02	F1	160	G1	0.1
實施例 11	A-2	100	B2	18.0	C2	0.5	D2	2.1	E2	0.02	F2	160	G1	0.1
實施例 12	A-3	100	B3	18.0	C3	2.0	D3	2.1	E1	0.02	F3	160	G2	0.1
實施例 13	A-4	100	B4	18.0	C4	0.8	D1	2.1	E2	0.02	F1	160	G2	0.1
實施例 14	A-5	100	B1	25.0	C5	1.2	D1	2.1	E1	0.02	F2	120	G3	0.1
實施例 15	A-6	100	B1	11.0	C1+C4	C1:1.0+C4:1.0	D1	2.1	E1	0.02	F3	120	G3	0.1
實施例 16	A-7	100	B1+B3	B1:9.0+B3:9.0	C1	1.5	D1	2.1	E1	0.02	F1+F3	F1:80+F3:80	G1	0.1
實施例 17	A-8	100	B1	18.0	C1	2.0	D1	2.1	E1	0.02	F1	160	G1	0.1
實施例 18	A-1	100	B1	18.0	C1	1.8	—	—	E1	0.02	F1	160	G1	0.1
比較例 5	A'-9	100	B1	18.0	C1	2.0	D1	2.1	E1	0.02	F1	120	G1	0.1
比較例 6	A'-10	100	B1	18.0	C1	2.0	D1	2.1	E1	0.02	F1	120	G1	0.1
比較例 7	A'-11	100	—	—	C'6	10.0	—	—	—	—	F3	257	—	—
比較例 8	A'-11	100	—	—	C'6	5.0	—	—	—	—	F3	245	—	—

表 3 中所揭示之（A）成分係如下所述，（B）成分、（C）成分、（D）成分、鹼性化合物、溶劑及界面活性劑係相同於實施例 1 中之物。

（A）成分

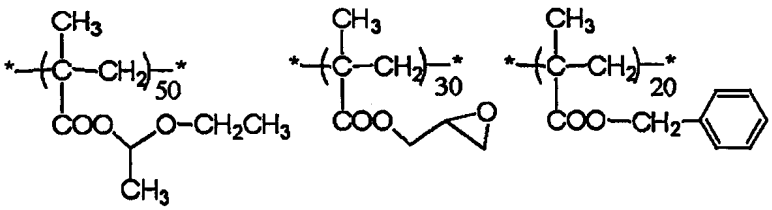
構造單位之右側數值係表示構造單位之莫耳比。

A－1：



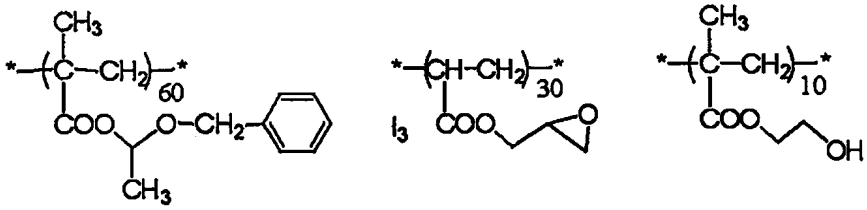
Mw:8000
Mw/Mn:1.8

A－2：



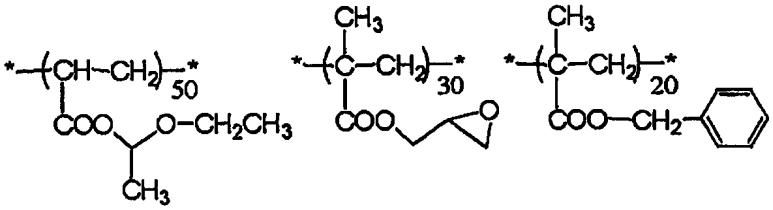
Mw:7000
Mw/Mn:1.7

A－3：



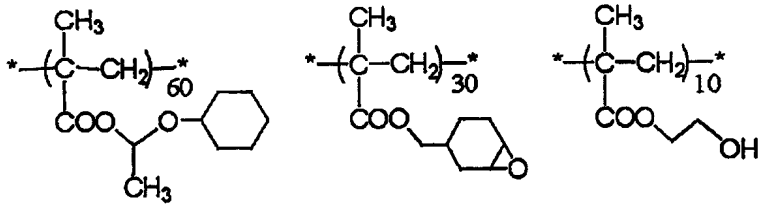
Mw:10000
Mw/Mn:1.8

A－4：



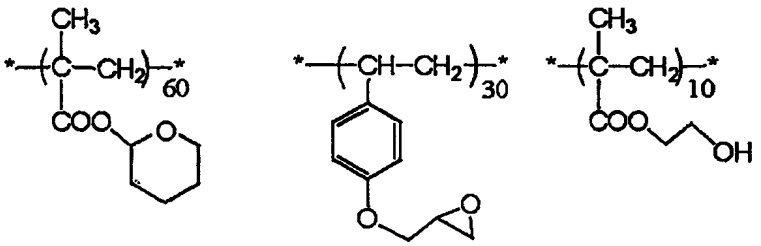
Mw:8000
Mw/Mn:1.7

A－5：



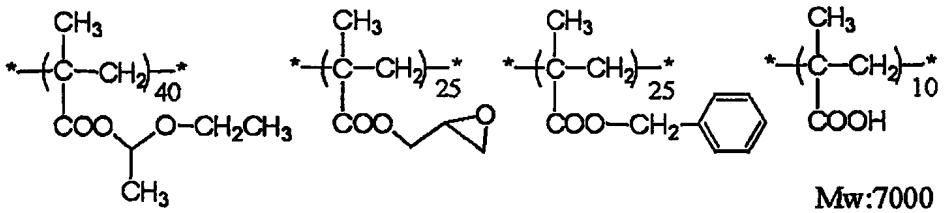
Mw:6000
Mw/Mn:1.8

A－6：



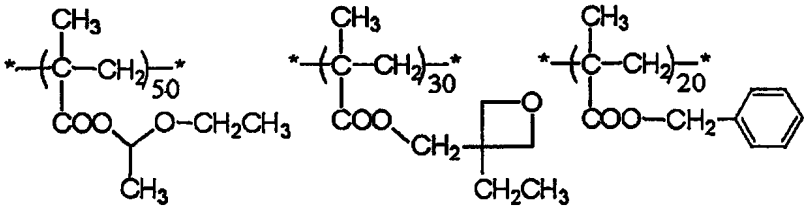
Mw:7000
Mw/Mn:1.8

A－7：



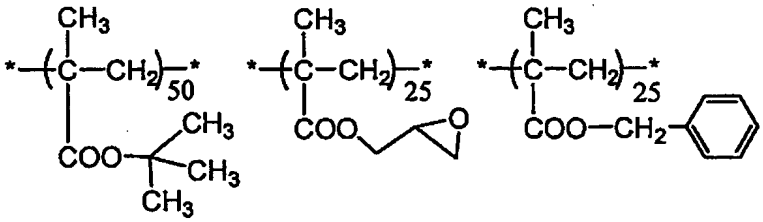
Mw:7000
Mw/Mn:1.7

A－8：



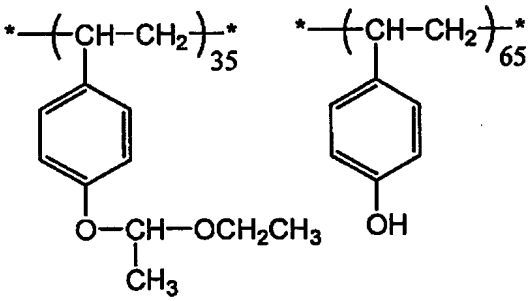
Mw:8000
Mw/Mn:1.7

A' −9 :



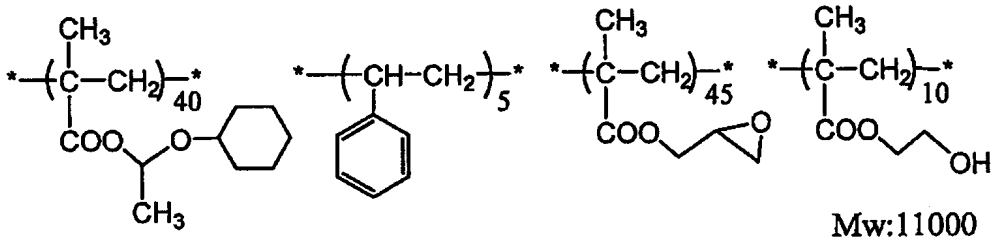
Mw:7000
Mw/Mn:1.7

A' −10 :



Mw:9000
Mw/Mn:1.2

A' −11 :



Mw:11000
Mw/Mn:1.9

【表 4】

	顯像液濃度 (質量%)	感度(Eopt) (mJ/cm^2)	殘膜率 (%)	耐熱性	密合性	穿透率	保存安定性
實施例 10	0.4	42	100	○	○	○	○
實施例 11	2.38	44	99	○	○	○	○
實施例 12	0.4	46	99	○	○	○	○
實施例 13	2.38	45	98	○	○	○	○
實施例 14	2.38	52	100	○	○	○	○
實施例 15	0.4	45	99	○	○	○	○
實施例 16	0.4	46	99	○	○	○	○
實施例 17	0.4	43	100	△	○	○	○
實施例 18	0.4	48	99	○	△	○	○
比較例 5	0.4	影像未形成			○	○	○
比較例 6	2.38	48	98	×	○	△	○
比較例 7	2.38	850	99	○	○	○	○
比較例 8	0.4	1000	99	○	○	○	○

由表 4 明確得知：本發明之正型感光性樹脂組成物係具優越之感度、殘膜率、保持安定性，並且藉由予以硬化而能夠形成具優越之耐熱性、密合性、穿透率等之硬化膜。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

200949450

發明專利說明書

PD1095182(5)

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：98110074

※ 申請日：98、3、27

※IPC 分類： G03F 7/039 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
C08F 220/26 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

正型感光性樹脂組成物及使用它的硬化膜形成方法

POSTIVITE TYPE PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND CURING FILM FORMING METHOD USING IT

二、中文發明摘要：

一種正型感光性樹脂組成物及使用它的硬化膜形成方法，其中正型感光性樹脂組成物之特徵在於：含有藉由解離性基解離而生成羧基之特定丙烯酸系構造單位，其係鹼不溶性或鹼難溶性，並且於酸解離性基解離時，成爲鹼可溶性之樹脂；具有由含有環氧基之自由基聚合性單體所衍生之構造單位的樹脂；在一分子內具有 2 個以上環氧基之化合物（但是，除了含有由含有環氧基之自由基聚合性化合物而成之構造單位的該樹脂以外。）；及含有藉由波長 300nm 以上之活性光線的照射而產生酸之化合物。

三、英文發明摘要：

A postitive type photosensitive resin composition and curing film forming method using it, in which the said postitive type photosensitive resin composition is characterized in that comprises:

a resin which has specific acrylic-based constitute unit that carboxyl group is formed by dissociation of dissociative group, the resin is alkali non-solubility or insolubility, and the resin will become alkali solubility while dissociating the acidic dissociatitive group;

a resin which has a constitute unit derivatived from a radical polymerization monomer having epoxy group;

a compound having two or more epoxy group in molecular; however, except the resin comprsing constitute unit made from a radical polymerization monomer having epoxy group; and

a compound which acid is formed by irradiating active ray having 300 nm or more of wavelength.

七、申請專利範圍：

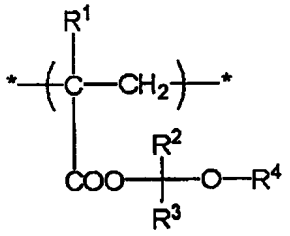
1.一種正型感光性樹脂組成物，其特徵於包含：

（A1）含有下列通式（1）所示之構造單位，其係鹼不溶性或鹼難溶性，並且於酸解離性基解離時，成爲鹼可溶性之樹脂；

（A2）具有由含有環氧基之自由基聚合性單體所衍生之構造單位的聚合物或共聚物；

（B）在一分子內具有 2 個以上環氧基之化合物（但是，除了該 A2 以外）；及

（C）含有藉由波長 300nm 以上之活性光線的照射而產生酸之化合物，



(1)

於通式（1）中，

R^1係表示氫原子、甲基、鹵素原子或氰基；

R^2與 R^3係分別獨立表示氫原子、直鏈狀或分枝狀烷基，但是，排除 R^2與 R^3同時爲氫原子之情形；

R^4係表示也可以被取代之直鏈狀、分枝狀或是環狀烷基或芳烷基；

R^2與 R^4也可以連結而形成環狀醚。

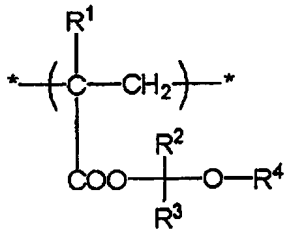
2.如申請專利範圍第 1 項之正型感光性樹脂組成物，其中（A2）成分係含有由含有環氧基之自由基聚合性單體所衍生之構造單位與通式（1）所示之構造單位。

3.一種正型感光性樹脂組成物，其特徵係包含：

（A'）含有下列通式（1）所示之構造單位及與羧基起反應而可形成共價鍵之官能基的構造單位，其係鹼不溶性或鹼難溶性，並且於酸解離性基解離時，成爲鹼可溶性之樹脂；

（B）在一分子內具有 2 個以上環氧基之化合物（但是，除了該 A 以外）；及

（C）含有藉由波長 300nm 以上之活性光線的照射而產生酸之化合物，



(1)

於通式（1）中，

R^1係表示氫原子、甲基、鹵素原子或氰基；

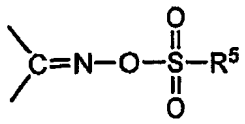
R^2與 R^3係分別獨立表示氫原子、直鏈狀或分枝狀烷基，但是，排除 R^2與 R^3同時爲氫原子之情形；

R^4係表示也可以被取代之直鏈狀、分枝狀或是環狀烷基或芳烷基；

R^2與 R^4也可以連結而形成環狀醚。

4.如申請專利範圍第 3 項之正型感光性樹脂組成物，其中與（A'）成分中之羧基起反應而可形成共價鍵之官能基爲環氧基。

5.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之正型感光性樹脂組成物，其中（C）成分係含有包含下列通式（2）所示之肟磺酸酯基之化合物：

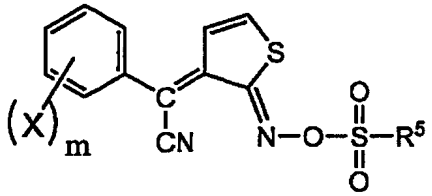


(2)

於通式（2）中，

R^5 係表示可以被取代之直鏈狀、分枝狀、環狀烷基，或是也可以被取代之芳基。

6.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之正型感光性樹脂組成物，其中（C）成分係含有下列通式（3）所示之化合物：



(3)

於通式（3）中，

R^5 係表示可以被取代之直鏈狀、分枝狀、環狀烷基，或是也可以被取代之芳基；

X 係表示烷基、烷氧基、或鹵素原子；

m 係表示 0～3 之整數；m 爲 2 或 3 時，複數個 X 可以相同，也可以不同。

7.如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之正型感光性樹脂組成物，其中更含有（D）密合助劑。

8.一種硬化膜形成方法，其特徵係含有：在基板上，塗布、乾燥如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之正型感光性樹脂組成物而形成塗膜的步驟；使光罩介於中間，使用波長 300nm 以上之活性光線而曝光的步驟；使用鹼性顯像液而顯像、形成圖案的步驟；及加熱處理所得之圖案的步驟。

9.如申請專利範圍第 8 項之硬化膜形成方法，其中更包含：

於使用鹼性顯像液而顯像、形成圖案的步驟後，於加熱處理所得之圖案的步驟前，進行整面曝光的步驟。

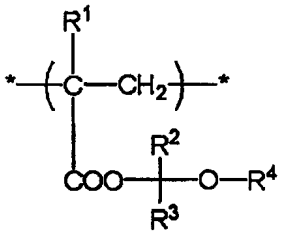
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無 。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(1)