(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119604817 A
(43)申请公布日 2025.03.11

(21)申请号 202380056702.9
(22)申请日 2023.07.11
(30)优先权数据
2022-118917 2022.07.26 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.01.24
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/025625 2023.07.11
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/024502 JA 2024.02.01
(71)申请人 日产化学株式会社
地址 日本
(72)发明人 辻本晴希 大村浩之
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 田欣 段承恩
(51)Int.Cl.
G03F 7/023(2006.01)
C08F 220/70(2006.01)
G03F 7/004(2006.01)
G09F 9/30(2006.01)
H05B 33/12(2006.01)
H05B 33/22(2006.01)
H10K 50/10(2006.01)
H10K 59/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书25页

(54)发明名称

正型感光性树脂组合物

(57)摘要

本发明的目的在于提供一种可形成固化膜的正型感光性树脂组合物,其用于液晶显示元件、有机EL显示元件等,固化膜表面具有高疏水性和高疏油性,形成图案后的残渣少、图案内的有机功能墨水不会溢出且进行良好地润湿扩展。该正型感光性树脂组合物含有下述(A1)成分、(A2)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分和(E)溶剂。(A1)成分:使至少包含(A1-I)不饱和羧酸和/或不饱和羧酸酐的单体混合物聚合而得到的碱溶性丙烯酸类聚合物,(A2)成分:具有N-羟基苯基且不具有羧基的碱溶性树脂,(B)成分:表面活性剂,(C)成分:1,2-醌重氮化合物,(D)成分:交联剂,(E)溶剂。

CN 119604817 A

1.一种能够形成固化膜的正型感光性树脂组合物,其含有下述(A1)成分、(A2)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分和(E)溶剂;

(A1)成分:使至少包含(A1-I)不饱和羧酸和/或不饱和羧酸酐的单体混合物聚合而得到的碱溶性丙烯酸类聚合物,

(A2)成分:具有N-羟基苯基且不具有羧基的碱溶性树脂,

(B)成分:表面活性剂,

(C)成分:1,2-醌重氮化合物,

(D)成分:交联剂,

(E)溶剂。

2.根据权利要求1所述的正型感光性树脂组合物,所述(A1)成分是使至少包含所述(A1-I)、下述(A1-II)及(A1-III)的化合物的单体混合物共聚而得到的碱溶性丙烯酸类聚合物;

(A1-II)具有羟基烷基和聚合性不饱和基团的单体、

(A1-III)N取代马来酰亚胺化合物。

3.根据权利要求2所述的正型感光性树脂组合物,所述(A1)成分是使至少包含所述(A1-I)、(A1-II)、(A1-III)及下述(A1-IV)的化合物的单体混合物共聚而得到的碱溶性丙烯酸类聚合物;

(A1-IV)具有酚羟基和聚合性不饱和基团的单体。

4.根据权利要求3所述的正型感光性树脂组合物,其中(A1-IV)具有酚羟基和聚合性不饱和基团的单体是(甲基)丙烯酸对羟基苯基酯。

5.根据权利要求1所述的正型感光性树脂组合物,所述(A1)成分是数均分子量按聚苯乙烯换算为2,000～30,000的碱溶性丙烯酸类聚合物。

6.根据权利要求1所述的正型感光性树脂组合物,所述(A2)成分为包含源自选自N-(羟基苯基)丙烯酰胺、N-(羟基苯基)甲基丙烯酰胺或N-(羟基苯基)马来酰亚胺中的至少一种单体的结构单元的聚合物。

7.根据权利要求1所述的正型感光性树脂组合物,所述(A2)成分是数均分子量按聚苯乙烯换算为2,000～60,000的碱溶性树脂。

8.根据权利要求1所述的正型感光性树脂组合物,所述(B)成分是由具有疏液性基团的聚合物构成的表面活性剂。

9.根据权利要求8所述的正型感光性树脂组合物,所述疏液性基团是选自氟烷基、聚氟醚基和聚硅氧烷基中的至少一种基团。

10.根据权利要求8所述的正型感光性树脂组合物,构成所述具有疏液性基团的聚合物的单体单元是源自具有所述疏液性基团的不饱和烃的单体单元。

11.根据权利要求8所述的正型感光性树脂组合物,构成所述具有疏液性基团的聚合物的单体单元是源自具有所述疏液性基团的烷氧基硅烷化合物的单体单元。

12.根据权利要求8所述的正型感光性树脂组合物,所述(B)成分为由具有所述疏液性基团和热固性基团的聚合物构成的表面活性剂。

13.根据权利要求1所述的正型感光性树脂组合物,所述(D)成分是由含有环氧基或甲氧基甲基的化合物构成的交联剂。

14.根据权利要求1所述的正型感光性树脂组合物,其中相对于所述(A1)成分和(A2)成分的合计100质量份,包含0.05～20质量份的(B)成分。

15.根据权利要求1所述的正型感光性树脂组合物,其中相对于所述(A1)成分和(A2)成分的合计100质量份,包含5～100质量份的(C)成分。

16.根据权利要求1所述的正型感光性树脂组合物,其中相对于所述(A1)成分和(A2)成分的合计100质量份,包含5～50质量份的(D)成分。

17.由权利要求1～16中任一项所述的正型感光性树脂组合物形成的固化膜。

18.一种显示元件,其具有权利要求17所述的固化膜。

19.一种显示元件,其具有权利要求17所述的固化膜作为图像形成用隔堤。

正型感光性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及正型感光性树脂组合物及由其形成的固化膜。

[0002] 更详细而言,涉及形成图案时不易产生残渣、固化膜表面上具有高疏水性和疏油性、包围成的图案内的有机功能墨水不会溢出且进行良好地润湿扩展的可形成固化膜的正型感光性树脂组合物及其固化膜、以及使用该固化膜的各种材料。该正型感光性树脂组合物特别适合用作液晶显示器、EL显示器、微型LED显示器等显示器元件中的层间绝缘膜、与喷墨方式对应的遮光材料、间隔材料。

背景技术

[0003] 通常,在薄膜晶体管(TFT)型液晶显示元件、有机EL(electroluminescent)元件等显示器元件中,设置有形成了图案的电极保护膜、平坦化膜、绝缘膜等。作为形成这些膜的材料,在感光性树脂组合物中,具有用于得到所需图案形状的工序数少且具有充足的平坦性之类特征的感光性树脂组合物一直以来得到了广泛使用。

[0004] 另外,近年来也在积极研究在显示器显示元件的制作工序中使用喷墨的全彩显示基板制作技术。例如,关于液晶显示元件中的滤色器制作,相对于以往的印刷法、电沉积法、染色法或颜料分散法,提出了如下滤色器及其制造方法,即利用遮挡光的感光性树脂层预先形成定义图案化像素的分区(以下称为隔堤),并向被该隔堤包围的开口部分中滴入墨滴(专利文献1)等。另外还提出了在有机EL显示元件中,预先制作隔堤,同样地滴入形成发光层的墨水,从而制作有机EL显示元件的方法(专利文献2)。

[0005] 但是,在利用喷墨法滴加被隔堤包围的墨滴时,为了防止墨滴超过隔堤而溢出到相邻像素的情况,需要使基板具有亲墨性(亲水性),使隔堤表面具有疏水性。

[0006] 另一方面,近年来在制作隔堤的工序中,也积极研究了使用灰度掩模或半色调掩模的技术。例如,关于滤色器的制作,在格子状隔堤图案中,为了形成使一个方向的隔堤图案的膜厚比与其正交的隔堤图案更薄的格子状图案,提出了使用半色调掩模的方法(专利文献3)。另外,在有机EL显示元件中,作为形成线状隔堤图案A和用于定义排列于线内的像素区域的隔堤图案B并使B成为薄膜的方法,还提出了隔着半色调掩模的曝光方法(专利文献4)。在这样的技术中,要求半曝光部分具有充足平坦性的感光性树脂组合物。

[0007] 为了实现上述目的,已提出了在感光性有机薄膜中配合有氟类表面活性剂、氟类聚合物的负型感光性树脂组合物(专利文献5),但分辨率提高困难,在显示器元件的高精细化中需要采用正型感光性树脂。

[0008] 另一方面,作为正型的感光性树脂组合物,有可以在保持显影时的密合性的状态下以高灵敏度形成图案、能够形成图案内残渣少的固化膜的正型感光性树脂组合物(专利文献6),但存在残渣未完全消失、而且喷墨润湿性及半曝光部分平坦性差的问题。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2000-187111号公报

[0012] 专利文献2:日本特开平11-54270号公报

[0013] 专利文献3:日本特开2009-258669号公报

[0014] 专利文献4:日本专利4495781号

[0015] 专利文献5:日本特开2015-172742号公报

[0016] 专利文献6:日本专利6744577号

发明内容

[0017] 发明所要解决的问题

[0018] 本发明是鉴于上述情况而完成的,所要解决的问题在于提出一种可形成固化膜的正型感光性树脂组合物,其用于液晶显示元件、有机EL显示元件等,固化膜表面具有高疏水性和高疏油性,即使使用低浓度显影液在形成图案后也几乎没有残渣,能够兼顾高喷墨润湿性和高接触角、及半曝光部分的高平坦性。

[0019] 解决问题的手段

[0020] 本发明人为了实现上述目的而进行了深入研究,结果发现通过不同种类的碱溶性聚合物的混合,即,通过在以往的碱溶性聚合物中进一步使用具有N-羟基苯基的碱溶性树脂,高酸度的羧酸和低酸度的大量酚能够减弱碱不溶性基团对低浓度显影液的渗透阻碍作用,一边溶解于低浓度显影液一边显影,因此在形成图案后几乎不产生残渣,进而发现通过使用具有疏液性基团的表面活性剂,可以形成具有高疏水性和高疏油性、还能够兼顾高喷墨润湿性和高接触角、及半曝光部分的高平坦性的固化膜,从而完成了本发明。

[0021] 本发明的第1方案为一种可形成固化膜的正型感光性树脂组合物,其含有下述(A1)成分、(A2)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分和(E)溶剂,

[0022] (A1)成分:使至少包含(A1-I)不饱和羧酸和/或不饱和羧酸酐的单体混合物聚合而得到的碱溶性丙烯酸类聚合物,(A2)成分:具有N-羟基苯基且不具有羧基的碱溶性树脂,(B)成分:表面活性剂,(C)成分:1,2-醌重氮化合物,(D)成分:交联剂,(E)溶剂;

[0023] 本发明的第2方案为根据第1方案所述的正型感光性树脂组合物,所述(A1)成分是使至少包含所述(A1-I)、下述(A1-II)及(A1-III)的化合物的单体混合物共聚而得到的碱溶性丙烯酸类聚合物,

[0024] (A1-II)具有羟基烷基和聚合性不饱和基团的单体,

[0025] (A1-III)N取代马来酰亚胺化合物;

[0026] 本发明的第3方案为根据第2方案所述的正型感光性树脂组合物,所述(A1)成分是使至少包含所述(A1-I)、(A1-II)、(A1-III)及下述(A1-IV)的化合物的单体混合物共聚而得到的碱溶性丙烯酸类聚合物,

[0027] (A1-IV)具有酚羟基和聚合性不饱和基团的单体;

[0028] 本发明的第4方案为根据第3方案所述的正型感光性树脂组合物,其中(A1-IV)具有酚羟基和聚合性不饱和基团的单体是(甲基)丙烯酸对羟基苯基酯;

[0029] 本发明的第5方案为根据第1方案至第4方案中任一项所述的正型感光性树脂组合物,所述(A1)成分是数均分子量按聚苯乙烯换算为2,000～30,000的碱溶性丙烯酸类聚合物;

[0030] 本发明的第6方案为根据第1方案至第5方案中任一项所述的正型感光性树脂组合

物,所述(A2)成分为包含源自选自N-(羟基苯基)丙烯酰胺、N-(羟基苯基)甲基丙烯酰胺或N-(羟基苯基)马来酰亚胺中的至少一种单体的结构单元的聚合物;

[0031] 本发明的第7方案为根据第1方案至第6方案中任一项所述的正型感光性树脂组合物,所述(A2)成分是数均分子量按聚苯乙烯换算为2,000～60,000的碱溶性树脂;

[0032] 本发明的第8方案为根据第1方案至第7方案中任一项所述的正型感光性树脂组合物,所述(B)成分是由具有疏液性基团的聚合物构成的表面活性剂;

[0033] 本发明的第9方案为根据第8方案所述的正型感光性树脂组合物,所述疏液性基团是选自氟烷基、聚氟醚基和聚硅氧烷基中的至少一种基团;

[0034] 本发明的第10方案为根据第8方案或第9方案所述的正型感光性树脂组合物,构成所述具有疏液性基团的聚合物的单体单元是源自具有所述疏液性基团的不饱和烃的单体单元;

[0035] 本发明的第11方案为根据第8方案至第10方案中任一项所述的正型感光性树脂组合物,构成所述具有疏液性基团的聚合物的单体单元是源自具有所述疏液性基团的烷氧基硅烷化合物的单体单元;

[0036] 本发明的第12方案为根据第8方案至第11方案中任一项所述的正型感光性树脂组合物,所述(B)成分为由具有所述疏液性基团和热固化性基团的聚合物构成的表面活性剂;

[0037] 本发明的第13方案为根据第1方案至第12方案中任一项所述的正型感光性树脂组合物,所述(D)成分是由含有环氧基或甲氧基甲基的化合物构成的交联剂;

[0038] 本发明的第14方案为根据第1方案至第13方案中任一项所述的正型感光性树脂组合物,其中相对于所述(A1)成分和(A2)成分的合计100质量份,包含0.05～20质量份的(B)成分;

[0039] 本发明的第15方案为根据第1方案至第14方案中任一项所述的正型感光性树脂组合物,其中相对于所述(A1)成分和(A2)成分的合计100质量份,包含5～100质量份的(C)成分;

[0040] 本发明的第16方案为根据第1方案至第15方案中任一项所述的正型感光性树脂组合物,其中相对于所述(A1)成分和(A2)成分的合计100质量份,包含5～50质量份的(D)成分;

[0041] 本发明的第17方案为由第1方案至第16方案中任一项所述的正型感光性树脂组合物形成的固化膜;

[0042] 本发明的第18方案为一种显示元件,其具有第17方案所述的固化膜;

[0043] 本发明的第19方案为一种显示元件,其具有第17方案所述的固化膜作为图像形成用隔堤。

[0044] 发明效果

[0045] 本发明的正型感光性树脂组合物在固化膜表面具有高疏水性和高疏油性,即使使用低浓度显影液,形成图案后的残渣也少,能够形成有高喷墨润湿性和高接触角的固化膜。而且,半曝光部分也可形成高平坦性的固化膜。

具体实施方式

[0046] 本发明的感光性树脂组合物是含有下述(A1)成分、(A2)成分、(B)成分、(C)成分、

(D)成分和(E)溶剂的可形成固化膜的正型感光性树脂组合物。

[0047] (A1)成分:使至少包含下述(A1-I)的单体混合物聚合而得到的碱溶性丙烯酸类聚合物;优选为使包含下述(A1-I)、(A1-II)及(A1-III)的化合物的单体混合物共聚而得到的碱溶性丙烯酸类聚合物;更优选为使下述(A1-I)、(A1-II)、(A1-III)及(A1-IV)共聚而获得的碱溶性丙烯酸类聚合物,

[0048] (A1-I)不饱和羧酸和/或不饱和羧酸酐、(A1-II)具有羟基烷基和聚合性不饱和基团的单体、(A1-III)N取代马来酰亚胺化合物(但是,N-(羟基苯基)马来酰亚胺为(A1-IV))、(A1-IV)具有酚羟基和聚合性不饱和基团的单体、

[0049] (A2)成分:具有N-羟基苯基且不具有羧基的碱溶性树脂、

[0050] (B)成分:表面活性剂、

[0051] (C)成分:1,2-醌重氮化合物、

[0052] (D)成分:交联剂、

[0053] (E)溶剂。

[0054] 以下,对各成分的详细情况进行说明。

[0055] <(A1)成分>

[0056] (A1)成分是使至少包含(A1-I)不饱和羧酸和/或不饱和羧酸酐的单体混合物聚合而得到的碱溶性丙烯酸类聚合物。优选为使至少包含上述(A1-I)、(A1-II)具有羟基烷基和聚合性不饱和基团的单体和(A1-III)N取代马来酰亚胺化合物的单体混合物共聚而得到的碱溶性丙烯酸类聚合物。更优选为使至少包含上述(A1-I)、(A1-II)、(A1-III)、(A1-IV)具有酚羟基和聚合性不饱和基团的单体的单体混合物共聚而得到的碱溶性丙烯酸类聚合物。

[0057] 该丙烯酸类聚合物是指使用具有丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、马来酰亚胺等聚合性不饱和基团,即结构中包含C=C双键的聚合性基团的单体而得到的聚合物。

[0058] 对于(A1)成分的碱溶性丙烯酸类聚合物,只要是碱溶性丙烯酸类聚合物即可,对于构成丙烯酸类聚合物的高分子的主链的骨架和侧链的种类等没有特别限制。

[0059] 对于(A1)成分的碱溶性丙烯酸类聚合物,若数均分子量超过30,000而过大,则对高度差的平坦化性能降低,另一方面,若数均分子量小于2,000而过小,则有时在热固化时变得固化不足,耐溶剂性降低。因此,数均分子量在2000~30,000的范围内。

[0060] 如上所述,对于(A1)成分的碱溶性丙烯酸类聚合物的合成方法,例如将包含(A1-I)不饱和羧酸和/或不饱和羧酸酐的单体混合物进行聚合的方法是简便的。根据情况,是将包含上述(A1-I)、(A1-II)具有羟基烷基和聚合性不饱和基团的单体和(A1-III)N取代马来酰亚胺化合物的单体混合物进行共聚的方法。另外,根据情况还是将包含上述(A1-I)、上述(A1-II)、上述(A1-III)及(A1-IV)具有酚羟基和聚合性不饱和基团的单体的单体混合物进行共聚的方法。

[0061] 以下,举出(A1)成分的构成单体的具体例,但并不局限于这些。

[0062] 作为(A1-I)成分的具有不饱和羧酸的单体,可以列举例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、单-(2-(丙烯酰氧基)乙基)邻苯二甲酸酯、单-(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基)邻苯二甲酸酯、N-(羧基苯基)马来酰亚胺、N-(羧基苯基)甲基丙烯酰胺、N-(羧基苯基)丙烯酰胺等,另外,作为具有不饱和羧酸酐的单体,可以列举马来酸酐、衣康酸酐等。

[0063] 作为(A1-II)具有羟基烷基和聚合性不饱和基团的单体,可以列举例如丙烯酸2-

羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸4-羟基丁酯、丙烯酸2,3-二羟基丙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸4-羟基丁酯、甲基丙烯酸2,3-二羟基丙酯、甘油单甲基丙烯酸酯、5-丙烯酰氧基-6-羟基降冰片烯-2-羧基-6-内酯等。

[0064] 作为(A1-III)N取代马来酰亚胺化合物,可以列举例如N-甲基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、和N-环已基马来酰亚胺等。

[0065] 作为(A1-IV)成分的具有酚羟基和聚合性不饱和基团的单体,可以列举例如对羟基苯乙烯、α-甲基-对羟基苯乙烯、N-羟基苯基马来酰亚胺、N-(羟基苯基)丙烯酰胺、N-(羟基苯基)甲基丙烯酰胺、丙烯酸对羟基苯基酯、甲基丙烯酸对羟基苯基酯等,它们可以单独使用或组合使用2种以上。其中,优选选自丙烯酸对羟基苯基酯和甲基丙烯酸对羟基苯基酯中的单体。

[0066] 另外,在本发明中,在获得(A1)成分的丙烯酸类聚合物时,可以并用能够与上述单体(A1-I)、(A1-II)、(A1-III)和(A1-IV)共聚的其它单体A。作为其他单体A的具体例,可以列举丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物、马来酰亚胺、丙烯酰胺化合物、丙烯腈及苯乙烯化合物等。以下,举出其他单体A的具体化合物例,但并不局限于这些。

[0067] 作为上述丙烯酸酯化合物,可以列举例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸萘酯、丙烯酸蒽酯、丙烯酸蒽基甲酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环已酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲氧基三乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸2-氨基乙酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸3-甲氧基丁酯、丙烯酸8-甲基-8-三环癸酯及丙烯酸8-乙基-8-三环癸酯、二乙二醇单丙烯酸酯、己内酯2-(丙烯酰氧基)乙酯、聚(乙二醇)乙基醚丙烯酸酯等。

[0068] 作为上述甲基丙烯酸酯化合物,可以列举例如,甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸萘酯、甲基丙烯酸蒽酯、甲基丙烯酸蒽基甲酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环已酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲氧基三乙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸2-氨基甲酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸3-甲氧基丁酯、γ-丁内酯甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸8-甲基-8-三环癸酯、甲基丙烯酸8-乙基-8-三环癸酯、二乙二醇单甲基丙烯酸酯、己内酯2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯、及聚(乙二醇)乙基醚甲基丙烯酸酯等。

[0069] 作为上述丙烯酰胺化合物,可以列举例如,N-甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基甲基甲基丙烯酰胺、N-丁氧基甲基丙烯酰胺、N-丁氧基甲基甲基丙烯酰胺等。

[0070] 作为上述苯乙烯化合物,可以举出不具有羟基的苯乙烯,例如苯乙烯、α-甲基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯等。

[0071] 得到本发明中使用的碱溶性丙烯酸类聚合物的方法没有特别限制,例如,通过在使碱溶性单体(A1-I),优选进一步使(A1-II)、(A1-III)、(A1-IV)、以及除此以外的能够共聚的单体和必要时的聚合引发剂等共存的溶剂中,于50~110℃的温度下进行聚合反应而得到。对于此时所使用的溶剂,只要能溶解构成碱溶性丙烯酸类聚合物的单体及具有特定官能团的碱溶性丙烯酸类聚合物,则并无特别限制。此处,特定官能团可以列举羧基、酸酐

等。作为所使用的溶剂的具体例,可举出后述(E)溶剂中记载的溶剂。

[0072] 这样得到的具有特定官能团的碱溶性丙烯酸类聚合物称为特定共聚物,通常是溶解于溶剂中的溶液状态。

[0073] 另外,将如上所述得到的特定共聚物的溶液投入到搅拌中的乙醚、水等中使其再沉淀,将生成的沉淀物过滤、清洗后,在常压或减压下进行常温干燥或加热干燥,由此可以制成特定共聚物的粉体。通过这种操作,可以除去与特定共聚物共存的聚合引发剂、未反应单体,其结果是可以得到纯化后的特定共聚物的粉体。在通过一次操作不能充分纯化的情况下,将得到的粉体再溶解于溶剂中,重复进行上述操作即可。

[0074] 在本发明中,可以直接使用上述特定共聚物的粉体,或者也可以将该粉体再溶解于例如后述的(E)溶剂中而以溶液状态使用。

[0075] 另外,在本发明中,(A1)成分的丙烯酸类聚合物可以为多种特定共聚物的混合物。

[0076] <(A2)成分>

[0077] 本发明的(A2)成分是具有N-羟基苯基且不具有羧基的碱溶性树脂。

[0078] 对于上述(A2)成分的碱溶性树脂,只要是具有这种结构的碱溶性树脂即可,对构成树脂的高分子主链的骨架和侧链的种类等没有特别限制。

[0079] 对于(A2)成分,优选数均分子量在2,000~60,000范围内的碱溶性树脂。若数均分子量超过60,000而过大,则容易产生显影残渣,灵敏度大幅降低,另一方面,若数均分子量小于2,000而过小,则显影时,有时会产生相当量的曝光部分的膜减少,导致固化不足。

[0080] 作为(A2)成分的具有N-羟基苯基且不具有羧基的碱溶性树脂,可以列举例如,丙烯酸类树脂、或聚马来酰亚胺类树脂等。

[0081] 另外,在本发明中,也可以使用由将多种单体聚合而得到的共聚物构成的碱溶性树脂作为(A2)成分。在这种情况下,组分(A2)的碱溶性树脂可以是多种共聚物的共混物。

[0082] 即,上述共聚物是将具有N-羟基苯基且不具有羧基的单体、和选自能够与这些单体共聚且不具有羧基的单体中的至少一种单体作为必须的结构单元而形成的共聚物,其数均分子量为2,000~60,000。若数均分子量与60,000相比过大,则有时产生残渣。

[0083] 上述具有N-羟基苯基且不具有羧基的单体不限于具有一个N-羟基苯基的单体,也可以具有多个N-羟基苯基的单体。

[0084] 以下,举出上述单体的具体例,但并不局限于这些。

[0085] 作为具有N-羟基苯基且不具有羧基的单体,可以列举例如,N-(羟基苯基)丙烯酰胺、N-(羟基苯基)甲基丙烯酰胺、N-(羟基苯基)马来酰亚胺等。

[0086] 作为能够与具有N-羟基苯基且不具有羧基的单体共聚的、不具有羧基的单体,可以列举例如,甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸萘酯、甲基丙烯酸蒽酯、甲基丙烯酸蒽基甲酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲氧基三乙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸2-氨基甲酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸3-甲氧基丁酯、γ-丁内酯甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸8-甲基-8-三环癸酯、甲基丙烯酸8-乙基-8-三环癸酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸萘酯、丙烯酸蒽酯、丙烯酸蒽基甲酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、甲氧基三乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸2-氨基甲酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸3-甲氧

基丁酯、γ-丁内酯丙烯酸酯、丙烯酸8-甲基-8-三环癸酯、丙烯酸8-乙基-8-三环癸酯、苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基蒽、乙烯基联苯、N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、N-甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、单-(2-(丙烯酰氧基)乙基)邻苯二甲酸酯、单-(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基)邻苯二甲酸酯、N-(羧基苯基)马来酰亚胺、N-(羧基苯基)甲基丙烯酰胺、N-(羧基苯基)丙烯酰胺、羟基苯乙烯、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、5-丙烯酰氧基-6-羟基降冰片烯-2-羧基-6-内酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、5-甲基丙烯酰氧基-6-羟基降冰片烯-2-羧基-6-内酯、丙烯酸2-氨基乙酯、甲基丙烯酸2-氨基甲酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、α-乙基丙烯酸缩水甘油酯、α-正丙基丙烯酸缩水甘油酯、α-正丁基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸-3,4-环氧丁基酯、甲基丙烯酸-3,4-环氧丁基酯、丙烯酸-6,7-环氧庚基酯,甲基丙烯酸-6,7-环氧庚基酯,α-乙基丙烯酸-6,7-环氧庚基酯,邻乙烯基苄基缩水甘油醚、间乙烯基苄基缩水甘油醚、对乙烯基苄基缩水甘油醚、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-3-乙基-氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-3-乙基-氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-2-三氟甲基氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-2-三氟甲基氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-2-苯基-氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-2-苯基-氧杂环丁烷、2-(甲基丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、2-(丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、2-(甲基丙烯酰氧基甲基)-4-三氟甲基氧杂环丁烷、2-(丙烯酰氧基甲基)-4-三氟甲基氧杂环丁烷、N-丁氧基甲基丙烯酰胺、N-异丁氧基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基甲基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟基甲基丙烯酰胺、N-羟基甲基甲基丙烯酰胺、N-羟基乙基丙烯酰胺、N-羟基乙基甲基丙烯酰胺、1,2-环氧-5-己烯、1,7-辛二烯单环氧化物、甲基丙烯酸2-(0-(1'-甲基亚丙基氨基)羧基氨基)乙酯、甲基丙烯酸2-(3,5-二甲基吡唑基)羰基氨基)乙酯、3-丙烯酰氧基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷、及3-甲基丙烯酰氧基三乙氧基硅烷等。

[0087] 在(A2)成分的碱溶性树脂的制造中使用的全部单体中,(A2)成分的碱溶性树脂的制造中具有N-羟基苯基且不具有羧基的单体的比率优选为10～90摩尔%,更优选为20～85摩尔%,最优选为30～80摩尔%。在具有N-羟基苯基且不具有羧基的单体的比率小于10摩尔%的情况下,聚合物的碱溶解性不足。

[0088] 在作为(A2)成分的碱溶性树脂的制造中,能够与上述具有N-羟基苯基且不具有羧基的单体共聚的、不具有羧基的单体的比率优选为80重量%以下,更优选为50重量%以下,进一步优选为20重量%以下。如果多于80重量%,则必需成分相对减少,因此难以充分地得到本发明的效果。

[0089] 得到本发明中使用的作为(A2)成分的碱溶性树脂的方法没有特别限制,例如,可通过在具有N-羟基苯基且不具有羧基的单体、必要时的除其以外的可共聚的不具有羧基的单体、及必要时的聚合引发剂等同时存在的溶剂中,在50～110℃的温度下进行聚合反应而得到。对于此时所使用的溶剂,只要是能够溶解构成作为(A2)成分的碱溶性树脂的单体和碱溶性树脂的溶剂,就没有特别限制。作为具体例,可举出后述的(E)溶剂中记载的溶剂。

[0090] 这样得到的碱溶性树脂通常为溶解于溶剂中的溶液状态。

[0091] 另外,将如上所述得到的碱溶性树脂的溶液投入到搅拌中的乙醚、水等中使其再

沉淀,将生成的沉淀物过滤、清洗后,在常压或减压下进行常温干燥或加热干燥,由此可以制成碱溶性树脂的粉体。通过这样的操作,可以除去与碱溶性树脂共存的聚合引发剂、未反应单体,其结果是可以得到经纯化的碱溶性树脂的粉体。在通过一次操作不能充分纯化的情况下,将得到的粉体再溶解于溶剂中,重复进行上述操作即可。

[0092] 在本发明中,可以直接使用上述碱溶性树脂的粉体,或者也可以将该粉体再溶解于例如后述的(E)溶剂而以溶液的状态使用。

[0093] 另外,本发明中,(A2)成分的碱溶性树脂可以为多种碱溶性树脂的混合物。

[0094] <(B)成分>

[0095] (B)成分为由具有疏液性基团的聚合物构成的表面活性剂。

[0096] 该聚合物是指使用丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、马来酰亚胺等具有聚合性不饱和基团,即结构中包含不饱和烃(C=C双键)的聚合性基团的单体而得到的具有疏液性基团的丙烯酸类聚合物、或通过多官能烷氧基硅烷单体的水解缩聚而得到的聚硅氧烷。

[0097] 作为上述疏液性基团,可以列举例如,选自氟烷基、聚氟醚基及聚硅氧烷基中的至少一种基团。

[0098] 作为上述氟烷基,可举出由下述式1表示的氟烷基结构构成的Ra基。

[0099] -X-Y・・・式1

[0100] 式1中,X表示单键或可被取代的2价饱和烃基,Y表示碳原子数为1~20的氟化1价饱和烃基。但是,式1中的氟原子的总数为3以上。

[0101] 上述X为2价饱和烃基时,对于碳原子数,只要为不损害上述疏液性的范围就没有特别限制,优选为1~20,更优选为1~10。

[0102] 对于上述氟烷基的碳原子数,只要在不损害上述疏液性的范围内就没有特别限制,优选为1~40,更优选为1~30,进一步优选为4~10。

[0103] 作为这样的氟烷基,可以列举三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、2-(全氟丁基)乙基、3-全氟丁基-2-羟基丙基、2-(全氟己基)乙基、3-全氟己基-2-羟基丙基、2-(全氟辛基)乙基、3-全氟辛基-2-羟基丙基、2-(全氟癸基)乙基、2-(全氟-3-甲基丁基)乙基、3-(全氟-3-甲基丁基)-2-羟基丙基、2-(全氟-5-甲基己基)乙基、2-(全氟-5-甲基己基)-2-羟基丙基、2-(全氟-7-甲基辛基)乙基、及2-(全氟-7-甲基辛基)-2-羟基丙基等。

[0104] 为了向作为本发明的(B)成分的聚合物中引入氟代烷基,可以使具有氟代烷基的单体共聚。另外,也可以使具有氟烷基和可与聚合物的反应部位反应的官能团的化合物与具有反应部位的聚合物反应。

[0105] 作为上述聚氟醚基,可举出由下述式2表示的聚氟醚结构构成的Rf基(a)。

[0106] $-(P-O)_n-Q$…式2

[0107] 式2中,P为碳原子数为1~10的2价饱和烃基或碳原子数为1~10的氟化2价饱和烃基,n个括起来的单元分别表示相同的基团或不同的基团,Q表示氢原子(限于与Q相邻的氧原子所邻接的碳原子上未键合氟原子的情况)、碳原子数为1~20的1价饱和烃基或碳原子数为1~20的氟化1价饱和烃基,n表示2~50的整数。但是,式2中的氟原子的总数为2以上。

[0108] 作为式2中的P、Q的方案,可优选举出:P为碳原子数为1~10且除去了1个氢原子的氟化亚烷基或碳原子数为1~10的全氟化亚烷基,n个括起来的单元分别表示相同的基团或不同的基团,Q表示碳原子数为1~20且除去了1个氢原子的氟化烷基或碳原子数为1~20的

全氟化烷基。

[0109] 作为式2中的P、Q的方案,更优选举出:P为碳原子数为1～10的全氟化亚烷基,n个括起来的单元分别表示相同的基团或不同的基团,Q表示碳原子数为1～20的全氟化烷基。

[0110] 式2中,n表示2～50的整数。n优选为2～30,更优选为2～15。n为2以上时,疏液性良好。如果n为50以下,则在通过具有Rf基(a)的单体与其他单体的共聚来合成作为(B)成分的聚合物的情况下,单体的相容性变得良好。

[0111] 另外,由式2表示的聚氟醚结构构成的Rf基(a)中的碳原子的总数优选为2～50,更优选为2～30。在该范围内时,作为(B)成分的聚合物可发挥良好的疏液性。

[0112] 作为P的具体例,可以列举$-CF_2-$、$-CF_2CF_2-$、$-CF_2CF_2CF_2-$、$-CF_2CF(CF_3)-$、$-CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$-CF_2CF_2CF(CF_3)-$和$CF_2CF(CF_3)CF_2-$。

[0113] 作为Q的具体例,可以列举$-CF_3$、$-CF_2CF_3$、$-CF_2CHF_2$、$-(CF_2)_2CF_3$、$-(CF_2)_3CF_3$、$-(CF_2)_4CF_3$、$-(CF_2)_5CF_3$、$-(CF_2)_6CF_3$、$-(CF_2)_7CF_3$、$-(CF_2)_8CF_3$、$-(CF_2)_9CF_3$、及$(CF_2)_{11}CF_3$、$-(CF_2)_{15}CF_3$。

[0114] 作为由式2表示的聚氟醚结构构成的Rf基(a)的优选方案,可举出式3表示的Rf基(a)。

[0115] $-C_{p-1}F_{2(p-1)}-O-(C_pF_{2p}-O)_{n-1}-C_qF_{2q+1}$…式3

[0116] 式3中,p表示2或3的整数,n个括起来的单元为相同的基团,q表示1～20的整数,n表示2～50的整数。

[0117] 作为式3表示的Rf基(a),从合成容易性方面考虑,具体而言,优选列举:

[0118] $-CF_2O(CF_2CF_2O)_{n-1}CF_3$(n为2～9)、

[0119] $-CF(CF_3)O(CF_2CF(CF_3)O)_{n-1}C_6F_{13}$(n为2～6)、

[0120] $-CF(CF_3)O(CF_2CF(CF_3)O)_{n-1}C_3F_7$(n为2～6)。

[0121] 作为(B)成分的聚合物内的Rf基(a),可以全部相同,也可以不同。

[0122] 作为上述聚硅氧烷基,可举出式4表示的具有聚硅氧烷结构的基团(b)。以下,将式4表示的具有聚硅氧烷结构的基团(b)称为pSi基(b)。

[0123] $-(SiR^1R^2-O)n-SiR^1R^2R^3$…式4

[0124] 其中,R^1、R^2独立地表示氢、烷基、环烷基或芳基;R^3表示氢或碳原子数为1～10的有机基团,n表示1～200的整数。

[0125] R^1、R^2独立地表示氢、烷基、环烷基或芳基,另外,每个硅氧烷基单元可以相同也可以不同。从作为(B)成分的聚合物发挥良好的疏液性方面考虑,优选R^1、R^2为氢、甲基或苯基,更优选所有硅氧烷基单元的R^1、R^2为甲基。另外,R^3中也可以包含氮原子、氧原子等。

[0126] 作为向作为(B)成分的聚合物中引入pSi基(b)的方法,可以列举使具有pSi基(b)的单体共聚的方法、使具有pSi基(b)的化合物与具有反应部位的聚合物反应的各种改性方法、使用具有pSi基(b)的聚合引发剂的方法等。

[0127] 作为具有pSi基团(b)的单体,可以列举$CH_2=CHCOO(pSi)$、$CH_2=C(CH_3)COO(pSi)$等。其中,pSi表示pSi基(b)。具有pSi基(b)的单体可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0128] 作为使具有pSi基(b)的化合物与具有反应部位的聚合物反应的各种改性方法,例如可以列举以下的方法。

[0129] 使具有环氧基的单体预先共聚,然后使在单末端具有羧基且在单末端具有pSi基的化合物反应的方法;使具有环氧基的单体预先共聚,然后使在单末端具有氨基且在单末

端具有pSi基的化合物反应的方法;使具有环氧基的单体预先共聚,然后使在单末端具有巯基且在单末端具有pSi基的化合物反应的方法;以及使具有氨基的单体预先共聚,然后使在单末端具有羧基且在单末端具有pSi基的化合物反应的方法。

[0130] 另外,还有使具有氨基的单体预先共聚,然后使在单末端具有环氧基且在单末端具有pSi基的化合物反应的方法;使具有羧基的单体预先共聚,然后使在单末端具有环氧基且在单末端具有pSi基的化合物反应的方法;使具有羧基的单体预先共聚,然后使在单末端具有氨基且在单末端具有pSi基的化合物反应的方法;预先使具有羧基的单体共聚,然后使在单末端具有氯化甲硅烷基且在单末端具有pSi基的化合物反应的方法;及使具有羟基的单体预先共聚,然后使在单末端具有氯化甲硅烷基且在单末端具有pSi基的化合物反应的方法。

[0131] 作为具有pSi基(b)的聚合引发剂,可以在引发剂分子主链中包含具有2价的聚硅氧烷结构的基团,也可以在引发剂分子的末端部分或侧链上包含具有1价的聚硅氧烷结构的基团。作为在引发剂分子主链中包含具有2价的聚硅氧烷结构的基团的引发剂,可举出交替含有具有2价的聚硅氧烷结构的基团和偶氮基的化合物等。作为市售品,可以列举VPS-1001、VPS-0501(以上为和光纯药工业社制)。

[0132] 在上述(B)成分的聚合物中,上述疏液性基团相对于全部重复单元的引入量优选为5~60摩尔%。在与5摩尔%相比过小的情况下,有时无法发挥疏液性的效果。在与60摩尔%相比过大的情况下,有时产生凝聚等问题。

[0133] 对于(B)成分的聚合物,通过将具有热固化性的官能团共聚,可以抑制热固化时(B)成分向开口部分的渗出、分解。作为具有热固化性的官能团,只要是通过加热而形成共价键的基团就没有特别限制,可以是与(A1)成分、(A2)成分、(D)成分反应的官能团,也可以是在(B)成分彼此间进行自交联的官能团。作为这种具有热固化性的官能团(热固化性基团),可以列举羟基、羧基、酰胺基、氨基、N-烷氧基甲基、N-羟基甲基、烷氧基甲硅烷基、环氧基、氧杂环丁烷基、乙烯基、巯基、及封端异氰酸酯基等。

[0134] (具有疏液性基团的丙烯酸类聚合物的制造方法)

[0135] 作为上述(B)成分的具有疏液性基团的丙烯酸类聚合物的制造方法,没有特别限制,可以通过使具有疏液性基团且具有自由基聚合性的单体,例如具有氟烷基的单体、具有聚氟醚基的单体和具有聚硅氧烷基的单体中的至少一种、具有热固化性基团且具有自由基聚合性的单体以及必要时的上述以外的单体(以下,也称为其他单体B)在聚合引发剂存在下的溶剂中,于50~110℃的温度下进行聚合反应而得到。对于此时所使用的溶剂,只要是能溶解构成作为(B)成分的具有疏液性基团的丙烯酸类聚合物的单体和具有疏液性基团的丙烯酸类聚合物的溶剂,就没有特别限制。作为具体例,可举出后述的(E)溶剂中记载的溶剂。

[0136] 作为具有疏液性基团且具有自由基聚合性的单体的具体例,可以列举丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸2,2,3,3,3-五氟丙酯、甲基丙烯酸2,2,3,3,3-五氟丙酯、丙烯酸2-(全氟丁基)乙酯、甲基丙烯酸2-(全氟丁基)乙酯、丙烯酸3-全氟丁基-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸3-全氟丁基-2-羟基丙酯、丙烯酸2-(全氟己基)乙酯、甲基丙烯酸2-(全氟己基)乙酯、丙烯酸3-全氟己基-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸3-全氟己基-2-羟基丙酯、丙烯酸2-(全氟辛基)乙酯、甲基丙烯酸2-(全氟辛基)乙酯、丙烯酸3-全氟辛基-2-羟基

丙酯、甲基丙烯酸3-全氟辛基-2-羟基丙酯、丙烯酸2-(全氟癸基)乙酯、甲基丙烯酸2-(全氟癸基)乙酯、丙烯酸2-(全氟-3-甲基丁基)乙酯、甲基丙烯酸2-(全氟-3-甲基丁基)乙酯、丙烯酸3-(全氟-3-甲基丁基)-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸3-(全氟-3-甲基丁基)-2-羟基丙酯、丙烯酸2-(全氟-5-甲基己基)乙酯、甲基丙烯酸2-(全氟-5-甲基己基)乙酯、丙烯酸2-(全氟-5-甲基己基)-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸2-(全氟-5-甲基己基)-2-羟基丙酯、丙烯酸2-(全氟-7-甲基辛基)乙酯、甲基丙烯酸2-(全氟-7-甲基辛基)乙酯、丙烯酸2-(全氟-7-甲基辛基)-2-羟基丙酯、及甲基丙烯酸2-(全氟-7-甲基辛基)-2-羟基丙酯等。

[0137] 作为具有热固化性基团且具有自由基聚合性的单体的具体例,可以列举丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、邻苯二甲酸单-(2-(丙烯酰氧基)乙基)酯、邻苯二甲酸单-(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基)酯、N-(羧基苯基)马来酰亚胺、N-(羧基苯基)甲基丙烯酰胺、N-(羧基苯基)丙烯酰胺、羟基苯乙烯、N-(羟基苯基)丙烯酰胺、N-(羟基苯基)甲基丙烯酰胺、N-(羟基苯基)马来酰亚胺、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、5-丙烯酰氧基-6-羟基降冰片烯-2-羧基-6-内酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、5-甲基丙烯酰氧基-6-羟基降冰片烯-2-羧基-6-内酯、丙烯酸2-氨基乙酯、甲基丙烯酸2-氨基甲酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、α-乙基丙烯酸缩水甘油酯、α-正丙基丙烯酸缩水甘油酯、α-正丁基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸-3,4-环氧丁酯、甲基丙烯酸-3,4-环氧丁酯、丙烯酸-6,7-环氧庚酯、甲基丙烯酸-6,7-环氧庚酯、α-乙基丙烯酸-6,7-环氧庚酯、邻乙烯基苄基缩水甘油醚、间乙烯基苄基缩水甘油醚、对乙烯基苄基缩水甘油醚、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-3-乙基氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-3-乙基氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-2-三氟甲基氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-2-三氟甲基氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-2-苯基氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-2-苯基氧杂环丁烷、2-(甲基丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、2-(丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、2-(甲基丙烯酰氧基甲基)-4-三氟甲基氧杂环丁烷、2-(丙烯酰氧基甲基)-4-三氟甲基氧杂环丁烷、N-丁氧基甲基丙烯酰胺、N-异丁氧基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基甲基甲基丙烯酰胺、N-羟基甲基丙烯酰胺、N-羟基甲基甲基丙烯酰胺、N-羟基乙基丙烯酰胺、N-羟基乙基甲基丙烯酰胺、1,2-环氧-5-己烯、1,7-辛二烯单环氧化物、甲基丙烯酸2-(0-(1'-甲基亚丙基氨基)羧基氨基)乙酯、甲基丙烯酸2-(3,5-二甲基吡唑基)羰基氨基)乙酯、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等。

[0138] 作为其他单体B的具体例,可以列举甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸萘酯、甲基丙烯酸蒽酯、甲基丙烯酸蒽基甲酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲氧基三乙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸2-氨基甲酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸3-甲氧基丁酯、γ-丁内酯甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸8-甲基-8-三环癸酯、甲基丙烯酸8-乙基-8-三环癸酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸萘酯、丙烯酸蒽酯、丙烯酸蒽甲酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、甲氧基三乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸2-氨基甲酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸3-甲氧基丁酯、γ-丁内酯丙烯酸酯、丙烯酸8-甲基-8-三环癸酯、丙

烯酸8-乙基-8-三环癸酯、N-环己基马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基蒽、及乙烯基联苯等。

[0139] 这样得到的具有疏液性基团的丙烯酸类聚合物通常为溶解于溶剂中的溶液状态。

[0140] 另外,将如上述那样操作而得到的具有疏液性基团的丙烯酸类聚合物的溶液投入到搅拌中的二乙基醚、水等中而使其再沉淀,将生成的沉淀物过滤、洗涤后,在常压或减压下进行常温干燥或加热干燥,由此可以制成具有疏液性基团的丙烯酸类聚合物的粉体。通过这样的操作,可以除去与具有疏液性基团的丙烯酸类聚合物共存的聚合引发剂、未反应单体,其结果是可以得到纯化的具有疏液性基团的丙烯酸类聚合物的粉体。在通过一次操作不能充分纯化的情况下,将得到的粉体再溶解于溶剂中,重复进行上述操作即可。

[0141] 在本发明中,可以直接使用上述具有疏液性基团的丙烯酸类聚合物的粉体,或者也可以将该粉体再溶解于例如后述的(E)溶剂中而以溶液状态使用。

[0142] 另外,在本发明中,(B)成分的具有疏液性基团的丙烯酸类聚合物可以为多种具有疏液性基团的丙烯酸类聚合物的混合物。

[0143] (得到聚硅氧烷的方法)

[0144] 得到上述(B)成分的聚硅氧烷的方法没有特别限制,优选将具有疏液性基团的烷氧基硅烷、具有热固化性基团的烷氧基硅烷、和必要时的具有其它有机基团的烷氧基硅烷缩聚而得到的聚硅氧烷。

[0145] 作为具有疏液性基团的烷氧基硅烷单体的具体例,可以列举三氟丙基三甲氧基硅烷、三氟丙基三乙氧基硅烷、十三氟辛基三甲氧基硅烷、十三氟辛基三乙氧基硅烷、十七氟癸基三甲氧基硅烷、十七氟癸基三乙氧基硅烷、2-(全氟己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(全氟己基)乙基三乙氧基硅烷、2-(全氟丁基)乙基三甲氧基硅烷、2-(全氟丁基)乙基三乙氧基硅烷等。

[0146] 在本发明中,只要使用具有疏液性基团的烷氧基硅烷中的至少1种即可,也可以根据需要使用多种。

[0147] 作为具有热固化性基团的烷氧基硅烷单体的具体例,可以列举烯丙基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、二乙氧基甲基乙烯基硅烷、二甲氧基甲基乙烯基硅烷、三乙氧基乙烯基硅烷、三甲氧基乙烯基硅烷、乙烯基三(2-乙氧基)硅烷、乙烯基三(2-甲氧基)硅烷、间苯乙烯基三乙氧基硅烷、间苯乙烯基三甲氧基硅烷、对苯乙烯基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-(N-苯乙烯基甲基-2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷、二乙氧基(3-缩水甘油氧基丙基)甲基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基(二甲氧基)甲基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基(二乙氧基)甲基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)丙基二甲氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)丙基二乙氧基硅烷、3-(2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷、3-(2-氨基乙基氨基)丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、三甲氧基[3-(苯基氨基)丙基]硅烷、3-巯基丙基(二甲氧基)甲基硅烷、(3-巯基丙基)三乙氧基硅烷、(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷、异氰酸3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基酯、甲基丙烯酸3-(三乙氧基甲硅烷基)丙酯、甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯、丙烯酸3-(三乙氧基甲硅烷基)丙酯、丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯、甲基丙烯酸2-(三乙氧基甲硅烷基)乙酯、甲基丙烯酸2-(三甲氧基甲硅烷基)乙酯、丙烯酸2-

(三乙氧基甲硅烷基)乙酯、丙烯酸2-(三甲氧基甲硅烷基)乙酯、甲基丙烯酸(三乙氧基甲硅烷基)甲酯、甲基丙烯酸(三甲氧基甲硅烷基)甲酯、丙烯酸(三乙氧基甲硅烷基)甲酯、丙烯酸(三甲氧基甲硅烷基)甲酯、γ-脲基丙基三乙氧基硅烷、γ-脲基丙基三甲氧基硅烷、γ-脲基丙基三丙氧基硅烷、(R)-N-1-苯基乙基-N'-三乙氧基甲硅烷基丙基脲、(R)-N-1-苯基乙基-N-1-苯基乙基-N'-三甲氧基甲硅烷基丙基脲、1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]脲等。

[0148] 进而,也优选使用可发生热交联反应的3-缩水甘油氧基丙基(二甲氧基)甲基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基(二乙氧基)甲基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷或2-(3,4-环氧环已基)乙基三甲氧基硅烷。

[0149] 此时,可以使用多种具有含热固化性基团的有机基团的烷氧基硅烷。

[0150] 作为具有其他有机基团的烷氧基硅烷的例子,可以列举四甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、戊基三甲氧基硅烷、戊基三乙氧基硅烷、庚基三甲氧基硅烷、庚基三乙氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十二烷基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、十六烷基三乙氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷等烷基三烷氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苄基三甲氧基硅烷、苄基三乙氧基硅烷等具有芳香族基团的三烷氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷等二烷氧基硅烷、环已基三乙氧基硅烷、环已基三甲氧基硅烷等。

[0151] 对于上述(B)成分的聚硅氧烷,可通过将在全部烷氧基硅烷中优选包含5~70摩尔%的含疏液性基团的烷氧基硅烷、在全部烷氧基硅烷中优选包含10~95摩尔%的含热固化性基团的烷氧基硅烷、作为剩余部分的其他烷氧基硅烷进行缩聚而得到。

[0152] 考虑到覆膜的疏液性及耐溶剂性,含疏液性基团的烷氧基硅烷的含量更优选为10~60摩尔%。含热固性基团的烷氧基硅烷的含量更优选为全部烷氧基硅烷中的30~80摩尔%。

[0153] 作为得到上述(B)成分的聚硅氧烷的方法,可以举出例如将含疏液性基团的烷氧基硅烷、具有热固化性基团的烷氧基硅烷、必要时的其它烷氧基硅烷、和有机溶剂在四乙基氢氧化铵水溶液的存在下加热而缩聚的方法。具体而言,是预先在有机溶剂中加入四乙基氢氧化铵水溶液而制成四乙基氢氧化铵水溶液的溶液后,在对该溶液进行加热的状态下混合上述各种烷氧基硅烷的方法。对于上述四乙基氢氧化铵水溶液的存在量,相对于使用的烷氧基硅烷所具有的全部烷氧基量1摩尔,优选为0.01~0.2摩尔。上述加热可以在液温优选为0~100℃下进行,另外,为了不发生液体的蒸发、挥发等,优选在具备回流管的容器中的回流下进行数十分钟~十几小时。

[0154] 使用多种烷氧基硅烷时,可以以将烷氧基硅烷预先混合成的混合物的形式进行混合,也可以将多种烷氧基硅烷依次混合。将烷氧基硅烷缩聚时,优选将加入的烷氧基硅烷的全部硅原子换算为氧化物后的浓度(以下称为SiO_2换算浓度)在40质量%以下、特别优选10~30质量%的范围内进行加热。通过在这样的浓度范围内选择任意浓度,可以抑制凝胶的生成,得到均质的含有聚硅氧烷的溶液。

[0155] 对于将烷氧基硅烷缩聚时使用的有机溶剂(以下,也称为聚合溶剂),只要可溶解具有疏液性基团的烷氧基硅烷、具有热固化性基团的烷氧基硅烷和必要时的其他烷氧基硅

烷就没有特别限制,优选使用溶剂(E)。其中,由于通过烷氧基硅烷的缩聚反应会生成醇,因此使用醇类、与醇类的相容性良好的有机溶剂。

[0156] 作为上述聚合溶剂的具体例,可以列举甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇等醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚等二醇醚、四氢呋喃等醚。在本发明中,可以混合使用多种上述有机溶剂。

[0157] 在本发明中,可以将利用上述方法得到的特定的聚硅氧烷的溶液直接用于本发明的感光性树脂组合物,也可以根据需要将利用上述方法得到的特定的聚硅氧烷的溶液浓缩、或加入溶剂进行稀释、或置换为其它溶剂后使用。

[0158] 加入上述溶剂进行稀释时使用的溶剂(也称为添加溶剂)可以为缩聚反应中使用的溶剂或其它溶剂。对于该添加溶剂,只要可均匀地溶解聚硅氧烷就没有特别限制,可以任意地选择使用1种或2种以上。作为这种添加溶剂,除了上述缩聚反应中使用的溶剂以外,还可以列举丙酮、甲乙酮或甲基异丁基酮等酮类溶剂、乙酸甲酯、乙酸乙酯或乳酸乙酯等酯类溶剂等。

[0159] 而且,在本发明中,当感光性树脂组合物中使用除聚硅氧烷以外的聚合物时,优选在混合除聚硅氧烷以外的聚合物之前预先在常压或减压下蒸馏除去聚硅氧烷的缩聚反应时产生的醇。

[0160] 另外,作为(B)成分的聚合物,除了上述具有疏液性基团的丙烯酸类聚合物、聚硅氧烷以外,还可以列举在聚酰胺酸、聚酰亚胺、聚酰胺、聚脲、聚氨酯、酚醛树脂、环氧树脂、聚酯及具有疏液性基团的丙烯酸类聚合物中引入了醌二叠氮基的聚合物。

[0161] 作为聚酰胺酸、聚酰亚胺、聚酰胺、聚脲,可以列举使具有氟烷基或氟烷氧基的二胺和具有羟基的二胺与酸二酐反应而得到的聚酰胺酸、将聚酰胺酸酰亚胺化而得到的聚酰亚胺、使上述二胺与二羧酸酐反应而得到的聚酰胺或使上述二胺与二异氰酸酯反应而得到的聚脲。

[0162] 作为聚氨酯,可举出使具有氟烷基或氟烷氧基的二醇和具有氨基的二醇与二异氰酸酯反应而得到的聚氨酯。

[0163] 作为酚醛树脂,可以举出使具有氟烷基或氟烷氧基的苯酚与甲醛聚合而得到的酚醛清漆树脂。

[0164] 作为环氧树脂,可举出使具有氟烷基或氟烷氧基的双酚A和/或双酚F与该双酚A和/或双酚F的二缩水甘油醚反应而得到的环氧树脂。

[0165] 作为聚酯,可举出使具有氟烷基或氟烷氧基的二羧酸与具有氟烷基或氟烷氧基的二醇反应而得到的聚酯。

[0166] 关于(B)成分与(A1)成分、(A2)成分的比率,相对于(A1)成分+(A2)成分的合计100质量份,(B)成分为0.05~20质量份。

[0167] <(C)成分>

[0168] 对于作为(C)成分的1,2-醌重氮化合物,可以使用属于具有羟基或氨基中的任意一种、羟基和氨基这两者的化合物,且这些羟基或氨基(具有羟基和氨基这两者时,是它们的总量)中的优选10~100摩尔%、特别优选20~95摩尔%被1,2-醌二叠氮磺酸酯化或酰胺化而得到的化合物。

[0169] 作为上述具有羟基的化合物,可以列举例如苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、对苯二

酚、间苯二酚、儿茶酚、没食子酸甲酯、没食子酸乙酯、1,3,3-三(4-羟基苯基)丁烷、4,4-异丙叉基二苯酚、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、4,4'-二羟基苯基砜、4,4-六氟异丙叉基二苯酚、4,4',4"-三羟基苯基乙烷、1,1,1-三羟基苯基乙烷、4,4'-[1-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚、2,4-二羟基二苯甲酮、2,3,4-三羟基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮、2,2',3,4,4'-五羟基二苯甲酮、2,5-双(2-羟基-5-甲基苄基)甲基等酚化合物、乙醇、2-丙醇、4-丁醇、环己醇、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、2-甲氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、2-甲氧基丙醇、2-丁氧基丙醇、乳酸乙酯、乳酸丁酯等脂肪族醇类。

[0170] 另外,作为上述含有氨基的化合物,可以列举苯胺、邻甲苯胺、间甲苯胺、对甲苯胺、4-氨基二苯基甲烷、4-氨基二苯基、邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、4,4'-二氨基苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基醚等苯胺类、氨基环己烷。

[0171] 而且,作为含有羟基和氨基这两者的化合物,可以列举例如邻氨基苯酚、间氨基苯酚、对氨基苯酚、4-氨基间苯二酚、2,3-二氨基苯酚、2,4-二氨基苯酚、4,4'-二氨基-4"-羟基三苯基甲烷、4-氨基-4',4"-二羟基三苯基甲烷、双(4-氨基-3-羧基-5-羟基苯基)醚、双(4-氨基-3-羧基-5-羟基苯基)甲烷、2,2-双(4-氨基-3-羧基-5-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-氨基-3-羧基-5-羟基苯基)六氟丙烷等氨基苯酚类、2-氨基乙醇、3-氨基丙醇、4-氨基环己醇等烷醇胺类。

[0172] 这些1,2-醌重氮化合物可以单独使用或以2种以上的组合使用。

[0173] 对于本发明的正型感光性树脂组合物中的(C)成分的含量,相对于(A1)成分+(A2)成分的合计100质量份优选为5～100质量份,更优选为8～80质量份,进一步优选为10～60质量份。小于5质量份时,正型感光性树脂组合物的曝光部分与未曝光部分在显影液中的溶解速度差变小,有时难以通过显影进行图案化。另外,超过100质量份时,1,2-醌重氮化合物可能出现通过短时间的曝光而无法充分分解,因此灵敏度降低的情况、以及在图案间产生残渣的情况。

[0174] ＜(D)成分＞

[0175] (D)成分为交联剂,更具体而言,为具有可以与(A2)成分的N-羟基苯基通过热反应而形成交联结构的结构的化合物。以下,举出具体例,但并不局限于这些。对于热交联剂,例如优选(D1)具有2个以上选自烷氧基甲基及羟基甲基中的取代基的交联性化合物、(D2)选自下述式(5)表示的交联性化合物中的物质及(D3)具有2个以上异氰酸酯基的交联剂。这些交联剂可以单独使用或以2种以上的组合使用。

[0176] 对于(D1)成分的具有2个以上选自烷氧基甲基和羟基甲基中的取代基的交联性化合物,如果暴露于热固化时的高温,则通过脱水缩合反应进行交联反应。作为这样的化合物,可以列举例如,烷氧基甲基化甘脲、烷氧基甲基化苯胍胺、及烷氧基甲基化三聚氰胺等化合物、以及酚醛塑料类化合物。

[0177] 作为烷氧基甲基化甘脲的具体例,可以列举例如1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲、1,3,4,6-四(丁氧基甲基)甘脲、1,3,4,6-四(羟基甲基)甘脲、1,3-双(羟基甲基)脲、1,1,3,3-四(丁氧基甲基)脲、1,1,3,3-四(甲氧基甲基)脲、1,3-双(羟基甲基)-4,5-二羟基-2-咪唑啉酮、及1,3-双(甲氧基甲基)-4,5-二甲氧基-2-咪唑啉酮等。作为市售品,可以列举三井サイテック(株)制甘脲化合物(商品名:サイメル(注册商标)1170、パウダーリンク(注册商

标)1174)等化合物、甲基化尿素树脂(商品名:UFR(注册商标)65)、丁基化尿素树脂(商品名:UFR(注册商标)300、U-VAN10S60、U-VAN10R、U-VAN11HV)、DIC(株)制尿素/甲醛类树脂(高缩合型,商品名:ベッカミン(注册商标)J-300S、ベッカミンP-955、ベッカミンN)等。

[0178] 作为烷氧基甲基化苯胍胺的具体例,可以列举四甲氧基甲基苯胍胺等。作为市售品,可以列举三井サイテック(株)制(商品名:サイメル(注册商标)1123)、(株)三和ケミカル制(商品名:ニカラック(注册商标)BX-4000、ニカラックBX-37、ニカラックBL-60、ニカラックBX-55H)等。

[0179] 作为烷氧基甲基化三聚氰胺的具体例,可以列举例如六甲氧基甲基三聚氰胺等。作为市售品,可以列举三井サイテック(株)制甲氧基甲基型三聚氰胺化合物(商品名:サイメル(注册商标)300、サイメル301、サイメル303、サイメル350)、丁氧基甲基型三聚氰胺化合物(商品名:マイコート(注册商标)506、マイコート508)、三和ケミカル制甲氧基甲基型三聚氰胺化合物(商品名:ニカラック(注册商标)MW-30、ニカラックMW-22、ニカラックMW-11、ニカラックMW-100LM、ニカラックMS-001、ニカラックMX-002、ニカラックMX-730、ニカラックMX-750、ニカラックMX-035)、丁氧基甲基型三聚氰胺化合物(商品名:ニカラック(注册商标)MX-45、ニカラックMX-410、ニカラックMX-302)等。

[0180] 另外,也可以是使这种氨基的氢原子被羟甲基或烷氧基甲基取代的三聚氰胺化合物、脲化合物、甘脲化合物和苯并胍胺化合物缩合而得到的化合物。例如,可举出美国专利第6323310号中记载的由三聚氰胺化合物及苯并胍胺化合物制造的高分子量化合物。作为上述三聚氰胺化合物的市售品,可以列举商品名:サイメル(注册商标)303(三井サイテック(株)制)等,作为上述苯胍胺化合物的市售品,可举出商品名:サイメル(注册商标)1123(三井サイテック(株)制)等。

[0181] 作为酚醛塑料类化合物的具体例,可以列举例如2,6-双(羟基甲基)苯酚、2,6-双(羟基甲基)甲酚、2,6-双(羟基甲基)-4-甲氧基苯酚、3,3',5,5'-四(羟基甲基)联苯-4,4'-二醇、3,3'-亚甲基双(2-羟基-5-甲基苯甲醇)、4,4'-(1-甲基乙叉基)双[2-甲基-6-羟基甲基苯酚]、4,4'-亚甲基双[2-甲基-6-羟基甲基苯酚]、4,4'-(1-甲基乙叉基)双[2,6-双(羟基甲基)苯酚]、4,4'-亚甲基双[2,6-双(羟基甲基)苯酚]、2,6-双(甲氧基甲基)苯酚、2,6-双(甲氧基甲基)甲酚、2,6-双(甲氧基甲基)-4-甲氧基苯酚、3,3',5,5'-四(甲氧基甲基)联苯-4,4'-二醇、3,3'-亚甲基双(2-甲氧基-5-甲基苯甲醇)、4,4'-(1-甲基乙叉基)双[2-甲基-6-甲氧基甲基苯酚]、4,4'-亚甲基双[2-甲基-6-甲氧基甲基苯酚]、4,4'-(1-甲基乙叉基)双[2,6-双(甲氧基甲基)苯酚]、4,4'-亚甲基双[2,6-双(甲氧基甲基)苯酚]等。也可以作为市售品获得,作为其具体例,可以列举26DMPC、46DMOC、DM-BIPC-F、DM-BIOC-F、TM-BIP-A、BISA-F、BI25X-DF、BI25X-TPA(以上为旭有机材工业(株)制)等。

[0182] 而且,作为(D1)成分,也可以使用利用N-羟基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基甲基甲基丙烯酰胺、N-乙氧基甲基丙烯酰胺、N-丁氧基甲基甲基丙烯酰胺等被羟基甲基或烷氧基甲基取代的丙烯酰胺化合物或甲基丙烯酰胺化合物制造的聚合物。

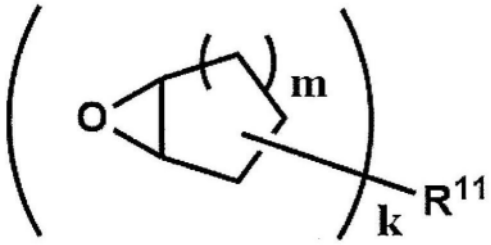
[0183] 作为这样的聚合物,可以列举例如聚(N-丁氧基甲基丙烯酰胺)、N-丁氧基甲基丙烯酰胺与苯乙烯的共聚物、N-羟基甲基甲基丙烯酰胺与甲基丙烯酸甲酯的共聚物、N-乙氧基甲基甲基丙烯酰胺与甲基丙烯酸苄酯的共聚物、及N-丁氧基甲基丙烯酰胺与甲基丙烯酸苄酯与甲基丙烯酸2-羟基丙酯的共聚物等。这种聚合物的重均分子量为1,000～50,000,优

选为1,500～20,000,更优选为2,000～10,000。

[0184] 这些交联性化合物可以单独使用或组合使用2种以上。

[0185] 选择(D1)成分作为本发明的正型感光性树脂组合物中的交联剂时的含量,相对于(A1)成分+(A2)成分的合计100质量份优选为5～50质量份,更优选为10～40质量份。在小于5质量份的情况下,有时在显示器元件制作工序中排气增加,或正型感光性树脂组合物的成分向其他层溶出,或元件特性、可靠性恶化。另外,超过50质量份时,有可能贮存稳定性降低、或显影时的密合性降低、或灵敏度降低。

[0186] 另外,本发明的正型感光性树脂组合物可含有式(5)表示的具有环氧基的交联性化合物作为(D2)成分。

[0187] 

(5)

[0188] 式中,k表示2～10的整数,m表示0～4的整数,R^{11}表示k价的有机基团。

[0189] 作为市售品,可以列举エポリードGT-401、エポリードGT-403、エポリードGT-301、エポリードGT-302、セロキサイド2021P、セロキサイド3000(ダイセル制,商品名)、作为脂环式环氧树脂的デナコールEX-252(ナガセケムッテクス制,商品名)、エピクロン200、エピクロン400(以上为DIC(株)制,商品名)、エピコート871、エピコート872(以上为油化シェルエポキシ(株)制,商品名)、ED-5661、ED-5662(以上为セラニーズコーティング(株)制,商品名)等。另外,这些交联性化合物可以单独使用或组合使用2种以上。

[0190] 其中,从耐热性、耐溶剂性和耐长时间烧成性等耐工艺性方面考虑,优选具有氧化环己烯结构的化合物、エポリードGT-401、エポリードGT-403、エポリードGT-301、エポリードGT-302、セロキサイド2021P、セロキサイド3000。

[0191] 选择(D2)成分作为上述交联剂时的含量,相对于(A1)成分+(A2)成分的合计100质量份为5～50质量份,优选为7～40质量份,更优选为10～30质量份。在交联性化合物的含量少于5质量份的情况下,由交联性化合物形成的交联密度不足,因此有时在显示器元件制作工序中排气增加、正型感光性树脂组合物的成分向其他层溶出、元件特性、可靠性恶化。另一方面,超过50质量份时,则存在未交联的交联性化合物,图案形成后的耐热性、耐溶剂性、耐长时间烧成性等降低,另外,有时感光性树脂组合物的贮存稳定性变差。

[0192] ＜(E)溶剂＞

[0193] 本发明中使用的(E)溶剂溶解(A1)成分、(A2)成分、(B)成分、(C)成分和(D)成分,并且溶解必要时添加的后述其他添加剂等,只要是具有这种溶解能力的溶剂,则其种类和结构等没有特别限制。

[0194] 作为这样的(E)溶剂,可以列举例如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、丙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇丙醚、丙二醇丙醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲乙酮、环戊酮、环己酮、2-丁酮、3-甲基-2-戊酮、2-戊酮、2-庚酮、γ-丁内酯、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基

丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羟基乙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、及N-甲基吡咯烷酮等。

[0195] 这些溶剂可以单独使用一种,或者以两种以上的组合使用。

[0196] 在这些(E)溶剂中,从涂膜性良好且安全性高方面考虑,优选丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、2-庚酮、丙二醇丙基醚、丙二醇丙基醚乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯等。这些溶剂通常被用作用于光致抗蚀剂材料的溶剂。

[0197] <其他添加剂>

[0198] 进而,只要不损害本发明的效果,本发明的正型感光性树脂组合物可根据需要含有流变调节剂、颜料、染料、色素、贮存稳定剂、消泡剂、密合促进剂、或多元酚、多元羧酸等溶解促进剂等。

[0199] <正型感光性树脂组合物>

[0200] 本发明的正型感光性树脂组合物是含有下述(A1)成分、(A2)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分和(E)溶剂的可形成固化膜的正型感光性树脂组合物,并且是可以分别根据需要进一步含有其它添加剂中的一种以上的组合物。

[0201] (A1)成分:为至少使下述(A1-I)共聚而得到的碱溶性丙烯酸类聚合物;优选为至少使下述(A1-I)、下述(A1-II)和下述(A1-III)共聚而得到的碱溶性丙烯酸类聚合物;更优选为至少使下述(A1-I)、下述(A1-II)、下述(A1-III)及下述(A1-IV)共聚而获得的碱溶性丙烯酸类聚合物;

[0202] (A1-I)不饱和羧酸和/或不饱和羧酸酐、

[0203] (A1-II)具有羟基烷基和聚合性不饱和基团的单体、

[0204] (A1-III)N取代马来酰亚胺化合物、

[0205] (A1-IV)具有酚羟基和聚合性不饱和基团的单体。

[0206] (A2)成分:具有N-羟基苯基且不具有羧基的碱溶性树脂;

[0207] (B)成分:表面活性剂;

[0208] (C)成分:1,2-醌重氮化合物;

[0209] (D)成分:交联剂;

[0210] (E)溶剂。

[0211] 其中,本发明的正型感光性树脂组合物的优选例为如下所述。

[0212] 一种正型感光性树脂组合物,其中相对于(A1)成分+(A2)成分的合计100质量份,含有0.05~20质量份的(B)成分、5~100质量份的(C)成分、5~50质量份的(D)成分,这些成分溶解于(E)溶剂中。

[0213] 关于本发明的正型感光性树脂组合物中的固形物的比例,只要各成分均匀地溶解于溶剂中,就没有特别限制,例如为1~80质量%,另外,例如为5~60质量%,或为10~50质量%。此处,固形物是指从正型感光性树脂组合物的全部成分中除去(E)溶剂后的成分。

[0214] 本发明的正型感光性树脂组合物的制备方法没有特别限制,作为其制备方法,可以列举例如将(B)成分(聚合物)溶解于(E)溶剂中,在该溶液中按规定的比例混合(A1)成分的碱溶性丙烯酸类聚合物、(A2)成分的碱溶性树脂、(C)成分的1,2-醌重氮化合物、(D)成分

的交联剂,形成均匀溶液的方法,或者在该制备方法的适当阶段根据需要进一步添加其他添加剂并混合的方法。

[0215] 在制备本发明的正型感光性树脂组合物时,可以直接使用通过(E)溶剂中的聚合反应而得到的共聚物的溶液,在该情况下,在该(B)成分的溶液中与上述一样加入(A1)成分、(A2)成分、(C)成分、(D)成分等而形成均匀溶液时,为了调节浓度,可以进一步追加投入(E)溶剂。此时,在共聚物的形成过程中使用的(E)溶剂与在正型感光性树脂组合物的制备时为了调节浓度而使用的(E)溶剂可以相同,也可以不同。

[0216] 而且,对于所制备的正型感光性树脂组合物的溶液,优选在使用孔径为0.2μm左右的过滤器等进行过滤后使用。

[0217] <涂膜及固化膜>

[0218] 通过旋涂、流涂、辊涂、狭缝涂布、狭缝之后旋转涂布、喷墨涂布等将本发明的正型感光性树脂组合物涂布于半导体基板(例如,硅/二氧化硅被覆基板、氮化硅基板、被覆有金属例如铝、钼、铬等的基板、玻璃基板、石英基板、ITO基板等)上,然后,利用热板或烘箱等进行预干燥,由此可以形成涂膜。然后,通过对该涂膜进行加热处理,形成正型感光性树脂膜。

[0219] 作为该加热处理的条件,例如采用从温度70℃~160℃、时间0.3~60分钟的范围中适当选择的加热温度和加热时间。加热温度和加热时间优选为80℃~140℃、0.5~10分钟。

[0220] 另外,由正型感光性树脂组合物形成的正型感光性树脂膜的膜厚例如为0.1~30μm,另外例如为0.2~10μm,进一步例如为0.3~5μm。

[0221] 在上述得到的涂膜上安装具有规定图案的掩模,照射紫外线等光,用碱性显影液进行显影,从而洗出曝光部分,得到端面尖锐的浮雕图案。

[0222] 另外,由本发明的正型感光性树脂组合物形成的正型感光性树脂膜也可以应用于灰度掩模和半色调掩模。仅通过在所述获得的涂膜上安装具有规定图案的灰度掩模或半色调掩模并照射紫外线等光,并利用碱性显影液进行显影,便可利用一种材料形成具有充足平坦性的亲液部分及疏液部分。

[0223] 作为可使用的碱性显影液,可以列举例如碳酸钾、碳酸钠、氢氧化钾、氢氧化钠等碱金属氢氧化物的水溶液、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、胆碱等氢氧化季铵的水溶液、乙醇胺、丙胺、乙二胺等胺水溶液等碱性水溶液。而且,也可以在这些显影液中加入表面活性剂等。

[0224] 上述中,氢氧化四甲基铵的0.1~3质量%水溶液通常被用作光致抗蚀剂的显影液,在本发明的感光性树脂组合物中,使用该碱性显影液,也能够在不引起溶胀等问题的情况下良好地显影。通过优选使用0.2~2.38质量%水溶液,可以更有效地得到浮雕图案。

[0225] 另外,作为显影方法,可以使用覆液法、浸渍法、摇动浸渍法等中的任意一种。此时的显影时间通常为15~180秒。

[0226] 显影后,利用流水对正型感光性树脂膜进行例如20~120秒的清洗,接着使用压缩空气或压缩氮气或者通过旋转进行风干,由此除去基板上的水分,然后得到形成有图案的膜。

[0227] 接着,对于该形成有图案的膜,为了热固化而进行后烘烤,具体而言,使用热板、烘箱等进行加热,从而得到耐热性、透明性、平坦化性、低吸水性、耐化学药品性等优异、具有

良好的浮雕图案的膜。

[0228] 作为后烘烤,通常采用如下方法,即在选自140℃～270℃的温度范围的加热温度下,在热板上时处理5～30分钟,在烘箱中时处理15～90分钟。

[0229] 而且,通过该后烘烤,可以得到作为目标的、具有良好图案形状的固化膜。

[0230] 如上所述,通过本发明的正型感光性树脂组合物,可以形成贮存稳定性高、灵敏度充分高且显影时未曝光部分的膜减少非常小、具有微细图案的涂膜。

[0231] 另外,这样得到的涂膜(固化膜)具有几乎无图案残渣的特征。因此,适合与液晶显示器、有机EL显示器中的各种膜,例如层间绝缘膜、保护膜、绝缘膜等一起用作与喷墨方式对应的遮光材料、间隔材料。

[0232] 实施例

[0233] 以下,举出实施例对本发明进行更具体地说明,但本发明并不受下述实施例的限制。

[0234] 需要说明的是,在实施例中,试样的制备和物性分析中使用的装置和条件如下所述。

[0235] (1)紫外线照射装置

[0236] 装置:佳能(株)制PLA-600FA

[0237] (2)显影装置

[0238] 装置:泷泽产业(株)制AD-1200

[0239] (3)凝胶渗透色谱(GPC)

[0240] 装置:(株)岛津制作所制

[0241] 柱:昭和电工(株)制Shodex(注册商标)GPC K-803L、GPC K-804L

[0242] 柱温:40℃

[0243] 洗脱液:四氢呋喃

[0244] 数均分子量(以下,称为Mn)以及重均分子量(以下,称为Mw)以聚苯乙烯换算值表示。

[0245] (4)残渣评价

[0246] 装置:(株)日立ハイテクノロジー制扫描型电子显微镜S-4800

[0247] (5)接触角评价

[0248] 装置:协和界面科学(株)制Drop Master

[0249] (6)润湿性评价

[0250] 装置:クラスターテクノロジー(株)制Inkjet Designer

[0251] (7)半曝光部分平坦性评价

[0252] 装置:奥林巴斯(株)制半导体自动检查显微镜MX61A

[0253] 另外,缩写符号表示以下的含义。

[0254] MMA:甲基丙烯酸甲酯

[0255] HEMA:甲基丙烯酸2-羟基乙酯

[0256] HPMA:甲基丙烯酸4-羟基苯酯

[0257] CHMI:N-环己基马来酰亚胺

[0258] MAA:甲基丙烯酸

[0259] AIBN:α,α'-偶氮二异丁腈

[0260] QD:通过4,4'-[4-(4-羟基苯基)丁烷-2,2-二基]二苯酚1mol与1,2-萘醌-2-重氮-5-磺酰氯2mol的缩合反应而合成的化合物

[0261] GT-401:丁烷四羧酸四(3,4-环氧环己基甲基)酯修饰的ε-己内酯[(株)ダイセル制エポリードGT-401]

[0262] 2021P:3',4'-环氧环己基甲基3,4-环氧环己烷羧酸酯[(株)ダイセル制セロキサイド2021P]

[0263] PFHMA:甲基丙烯酸(1H,1H,2H,2H-十三氟正辛基)酯

[0264] KBM-503:3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷[信越化学工业(株)制KBM-503]

[0265] NHPMA:N-(4-羟基苯基)甲基丙烯酰胺

[0266] PFHTMOS:三甲氧基(1H,1H,2H,2H-十三氟正辛基)硅烷

[0267] KBM-303:2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷[信越化学工业(株)制KBM-303]

[0268] 35wt%TEAHaq.:35wt%四乙基氢氧化铵水溶液

[0269] 15JWET:オルガノ(株)制离子交换树脂アンバーリスト15JWET

[0270] KC Flock:日本制纸(株)制KC Flock W-100GK

[0271] PGME:丙二醇单甲醚

[0272] PGMEA:丙二醇单甲醚乙酸酯

[0273] MeOH:甲醇

[0274] DMI:1,3-二甲基-2-咪唑啉酮

[0275] 2,3-BD:2,3-丁二醇

[0276] DPM:二丙二醇单甲醚

[0277] TMAH:四甲基氢氧化铵

[0278] [合成例1]

[0279] 使用MAA 6.0g、CHMI 16.0g、HEMA 10.0g、HPMA 2.0g、MMA 6.0g,使用AIBN 2.5g作为自由基聚合引发剂,使它们在溶剂PGME 63.6g中以温度60℃～100℃进行聚合反应,由此得到Mn为3,600、Mw为8,600的碱溶性丙烯酸类聚合物成分(特定共聚物)的溶液(特定共聚物浓度:40质量%)。(A1-1)

[0280] [合成例2]

[0281] 使用MAA 7.8g、CHMI 20.4g、HEMA 14.7g、MMA 14.8g,使用AIBN 3.8g作为自由基聚合引发剂,使它们在溶剂PGMEA 92.3g中以温度60℃～100℃进行聚合反应,由此得到Mn为4,400、Mw为7,700的碱溶性丙烯酸类聚合物成分(特定共聚物)的溶液(特定共聚物浓度:40质量%)。(A1-2)

[0282] [合成例3]

[0283] 将NHPMA 3.00g、HEMA 0.98g、CHMI 2.34g、AIBN 0.12g溶解于溶剂PGME 24.20g中,于90℃反应20小时,由此得到碱溶性树脂溶液(固形物浓度21质量%)(A2-1)。得到的碱溶性树脂的Mn为6,200、Mw为9,900。

[0284] [合成例4]

[0285] 将NHPMA 3.00g、HEMA 1.11g、CHMI 3.04g、AIBN 0.14g溶解于溶剂PGME 27.30g中,于90℃反应20小时,由此得到碱溶性树脂溶液(固形物浓度21质量%)(A2-2)。得到的碱

溶性树脂的Mn为5,600、Mw为9,300。

[0286] [合成例5]

[0287] 将PFHTMOS2.34g、KBM-303 2.29g、35wt％TEAHaq.0.24g、水0.49g、MeOH 0.54g溶解于溶剂PGMEA 15.54g中,在40℃下搅拌4小时。接着,添加用PGMEA和MeOH的混合溶剂洗涤过的15JWET 0.93g,在25℃下搅拌1小时。接着,利用装有KC Flock的膜过滤器,将废15JWET过滤掉,得到聚硅氧烷溶液(B1)。得到的聚硅氧烷的Mn为2,300,Mw为2,700。

[0288] [合成例6]

[0289] 将PFHMA 5.00g、KBM-503 3.83g、HEMA 1.51g、AIBN 0.52g溶解于溶剂PGME 25.32g中,在80℃下反应20小时,由此得到具有疏液性基团的丙烯酸类聚合物溶液(固形物浓度30质量％)(B2)。得到的具有疏液性基团的丙烯酸类聚合物的Mn为4,800、Mw为6,700。

[0290] [合成例7]

[0291] 除了将固形物浓度设定为1.7质量％以外,通过与国际公开2019/124413号的比较例1-2同样的方法,得到有机功能墨水。

[0292] [实施例1～6、比较例1～5]

[0293] 按照表1的记载混合以下各成分,制备正型感光性树脂组合物。表中,[份]表示[质量份],按照固形物比调整为表中的数值。

[0294] [开口部分残渣的评价]

[0295] 使用旋涂机将正型感光性树脂组合物涂布在ITO-玻璃上后,以温度100℃在热板上进行120秒预烘烤,形成膜厚1.15μm的涂膜。隔着10μm的线和间隔图案的掩模对该涂膜照射一定时间的365nm下光强度为5.5mW/cm^2的紫外线。然后,通过在0.40％TMAH水溶液中浸渍60秒进行显影后,用超纯水进行30秒流水清洗。接着,将形成有该线和间隔图案的涂膜在温度230℃下加热30分钟,由此进行后烘烤而使其固化。使用(株)日立ハイテクノロジー制扫描型电子显微镜S-4800观察固化后的线和间隔图案的开口部分残渣,按照以下标准进行评价。需要说明的是,在假设了实际规格的情况下,要求至少为B,优选为A。

[0296] A:图案内无残渣,非常好

[0297] B:图案内无残渣,好

[0298] C:图案内有残渣

[0299] [喷墨润湿性的评价]

[0300] 使用旋涂机将正型感光性树脂组合物涂布在ITO-玻璃上后,以温度100℃在热板上进行120秒预烘烤,形成膜厚1.15μm的涂膜。隔着描绘有多个长边160μm、短边80μm的长方形图案的掩模,对该涂膜照射一定时间的365nm下光强度为5.5mW/cm^2的紫外线。然后,通过在0.40％TMAH水溶液中浸渍60秒进行显影后,用超纯水进行30秒流水清洗。接着,将形成有该长方形图案的涂膜在温度230℃下加热30分钟,由此进行后烘烤而使其固化。向固化后的长方形图案的开口部分喷射一定喷数(每1喷约3pL)的合成例7中制备的有机功能墨水,自然干燥而形成有机功能膜。使用光学显微镜观察有机功能膜的样子,按照以下的标准进行评价。需要说明的是,在假设了实际规格的情况下,要求至少为B,优选为A。

[0301] A:喷2次时没有针孔(ハジキ)或溢出,好

[0302] B:喷6次时没有针孔或溢出,好

[0303] C:即使喷6次也产生针孔或溢出

[0304] [接触角的评价]

[0305] 使用旋涂机将正型感光性树脂组合物涂布在硅晶片上后,以温度100℃在热板上进行120秒预烘烤,形成膜厚1.15μm的涂膜。通过将该涂膜在0.40％TMAH水溶液中浸渍60秒进行显影后,用超纯水进行30秒流水清洗。然后,在温度230℃下加热30分钟,由此进行后烘烤而使其固化。使1μL苯甲醚附着于固化后的涂膜上,在5处测定7秒后的接触角θ,将其平均值作为接触角值,按照以下的标准进行评价。需要说明的是,在假设了实际规格的情况下,要求至少为B,优选为A。

[0306] A:$\theta \geq 53^\circ$

[0307] B:$50^\circ \leq \theta < 53^\circ$

[0308] C:$\theta < 50^\circ$

[0309] [半曝光部分平坦性的评价]

[0310] 使用旋涂机将正型感光性树脂组合物涂布在ITO-玻璃上后,以温度100℃在热板上进行120秒预烘烤,形成膜厚1.15μm的涂膜。对于该涂膜,隔着透射率50％且描绘有多个长边50μm、短边30μm的长方形图案的半色调掩模,按照使长方形图案的膜厚成为比1.15μm更薄的薄膜的方式照射一定时间的365nm下光强度为5.5mW/cm^2的紫外线。然后,通过在0.40％TMAH水溶液中浸渍60秒进行显影后,用超纯水进行30秒流水清洗。接着,将形成有该长方形图案的涂膜在温度230℃下加热30分钟,由此进行后烘烤而使其固化。使用光学显微镜观察固化后的长方形图案的表面,并按照以下标准进行评价。

[0311] A:没有剥离、不均匀,良好

[0312] C:发生剥离或产生不均匀

[0313] 表1

[0314]

	(A1) 成分		(A2) 成分	(B) 成分	(C) 成分	(D) 成分		(E) 溶剂	
	共聚物溶液		共聚物溶液	表面活性剂	QD	交联剂		PGMEA	PGME
	[份]	[份]	[份]	[份]	[份]	[份]	[份]	[份]	[份]
实施例1	A1-1 40	-	A2-1 60	B1 0.50	30	GT401 8.0	2021P 8.0	293.0	293.0
实施例2	A1-1 60	-	A2-1 40	B1 0.50	30	GT401 8.0	2021P 8.0	293.0	293.0
实施例3	-	A1-2 80	A2-1 20	B1 0.50	30	GT401 8.0	2021P 8.0	293.0	293.0
实施例4	A1-1 60	-	A2-2 40	B1 0.50	30	GT401 8.0	2021P 8.0	293.0	293.0
实施例5	A1-1 60	-	A2-1 40	B1 0.50	30	GT401 15	-	291.0	291.0
实施例6	A1-1 60	-	A2-1 40	B2 0.50	30	GT401 8.0	2021P 8.0	293.0	293.0
比较例1	A1-1 40	A1-2 60	-	B1 0.50	30	GT401 8.0	2021P 8.0	293.0	293.0
比较例2	A1-1 40	-	A2-1 60	-	30	GT401 8.0	2021P 8.0	292.0	292.0
比较例3	A1-1 60	A1-2 40	-	B1 0.50	30	GT401 8.0	2021P 8.0	293.0	293.0
比较例4	A1-1 60	-	A2-1 40	-	30	GT401 8.0	2021P 8.0	292.0	292.0
比较例5	-	A1-2 100	-	B1 0.50	30	GT401 8.0	2021P 8.0	293.0	293.0

[0315] 表2

[0316]

	残渣	喷墨润湿性	接触角	半曝光部分平坦性
实施例1	A	A	A	A
实施例2	A	A	A	A
实施例3	A	A	A	A
实施例4	A	A	A	A
实施例5	A	A	A	A
实施例6	A	A	B	A
比较例1	c	c	C	A
比较例2	A	C	C	A
比较例3	B	C	C	A
比较例4	A	C	C	A
比较例5	C	A	A	C

[0317] 如表2所示,使用分别混配有作为碱溶性丙烯酸类聚合物A1的A1-1或A1-2、作为碱溶性树脂A2的A2-1或A2-2、作为表面活性剂的B1及B2的正型感光性组合物而制作的固化膜(实施例1～6)显示出残渣、喷墨润湿性及接触角优异,而且半曝光部分平坦性优异。

[0318] 另一方面,显示出由使用A1-1及A1-2作为碱溶性丙烯酸类聚合物A1且未使用碱溶性树脂A2的比较例1及比较例3的正型感光性组合物构成的固化膜的喷墨润湿性或接触角差。并且,显示出由使用A1-2作为碱溶性丙烯酸类聚合物A1且未使用碱溶性树脂A2的比较例5的正型感光性组合物形成的固化膜虽然喷墨润湿性或接触角优异,但残渣或半曝光部平坦性差。接着,作为碱溶性丙烯酸类聚合物A1的A1-1、作为碱溶性树脂A2的A2-1、且未添加表面活性剂的比较例2及4虽然残渣优异,但显示出喷墨润湿性、接触角差。

[0319] 以上,如实施例的结果所示,通过制成由碱溶性丙烯酸类聚合物A1及碱溶性树脂A2、表面活性剂、交联剂、感光剂组合而成的正型感光性组合物,首次可获得满足残渣、喷墨润湿性、接触角及半曝光部分平坦性的固化膜。