



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I725250 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：106137705 (22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 01 日

(51)Int. Cl. : C08G73/06 (2006.01) C08F12/24 (2006.01)
C08F8/48 (2006.01) C08G8/08 (2006.01)
C08G8/28 (2006.01) G03F7/004 (2006.01)
G03F7/022 (2006.01) G03F7/039 (2006.01)
H01L21/312 (2006.01) H05B33/10 (2006.01)
H05B33/22 (2006.01) H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2016/11/02 日本 2016-214777

(71)申請人：日商東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)
日本

(72)發明人：小森悠佑 KOMORI, YUSUKE (JP) ；三好一登 MIYOSHI, KAZUTO (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

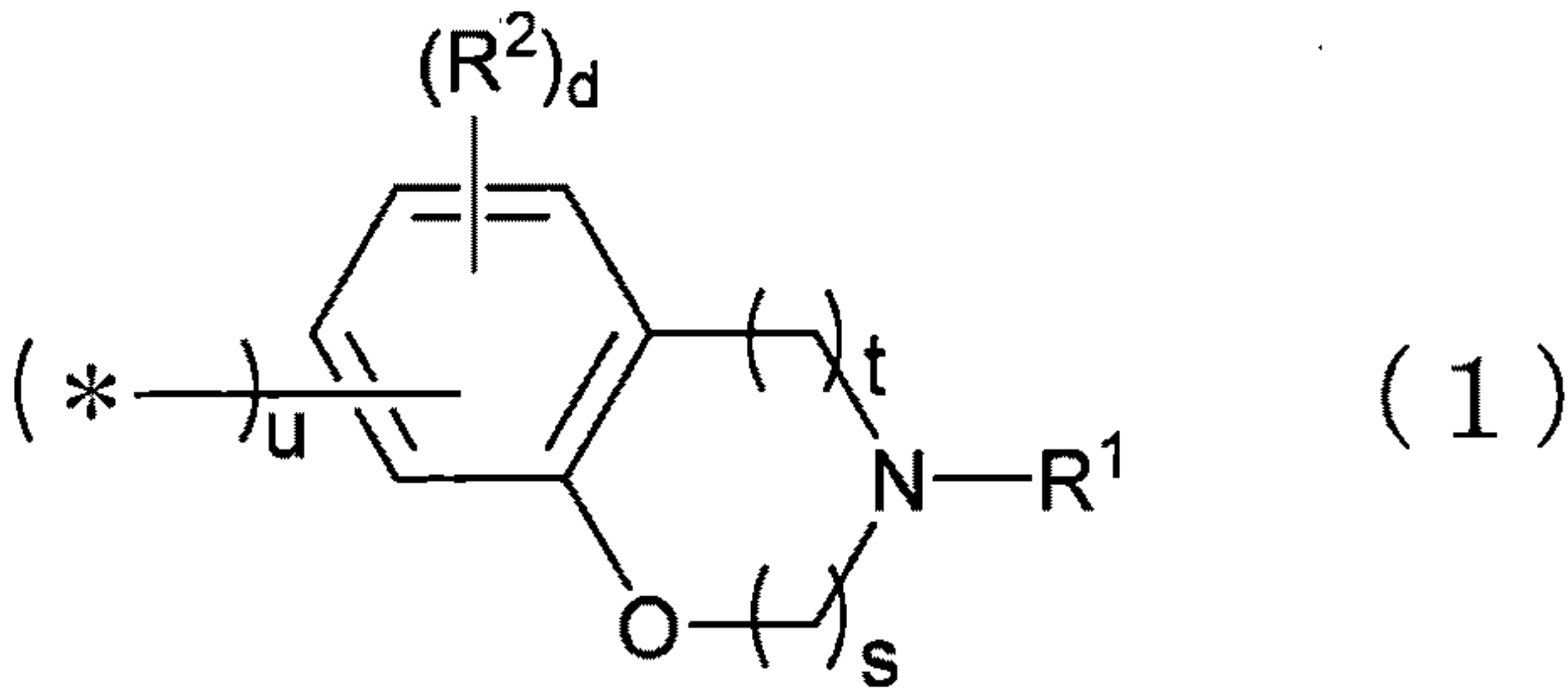
(56)參考文獻：
TW 201619700A JP 2014-9321A

審查人員：彭瓊嬋

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：4 共 89 頁

(54)名稱
樹脂組成物、樹脂薄片、硬化膜、有機EL顯示裝置、半導體電子零件、半導體裝置及有機EL顯示裝置之製造方法

(57)摘要
本發明提供一種樹脂組成物，其為高感度，並且即使在 250℃ 以下之低溫燒成時，耐化學性也高，且可抑制硬化後的逸出氣體之產生。本發明為一種樹脂組成物，其係含有(a)包含聚醯亞胺、聚苯并𠄎唑、聚醯胺醯亞胺、此等中任一者之前驅物及/或此等之共聚物的鹼可溶性樹脂，及(b)在結構單元中具有下述通式(1)所示之 1 價或 2 價基的鹼可溶性樹脂；該鹼可溶性樹脂(b)之酚性羥基的改性率為 5~50%。



(通式(1)中，O 表示氧原子。R¹ 表示氫原子或可被取代之碳數 1~20 的烴基，R² 表示碳數 1~5 的烷基。s 及 t 各自獨立地表示 0~3 的整數。惟 s+t≥1。d 表示 0~2 的整數。u 表示 1~2 的整數，*表示化學鍵結)。

指定代表圖：

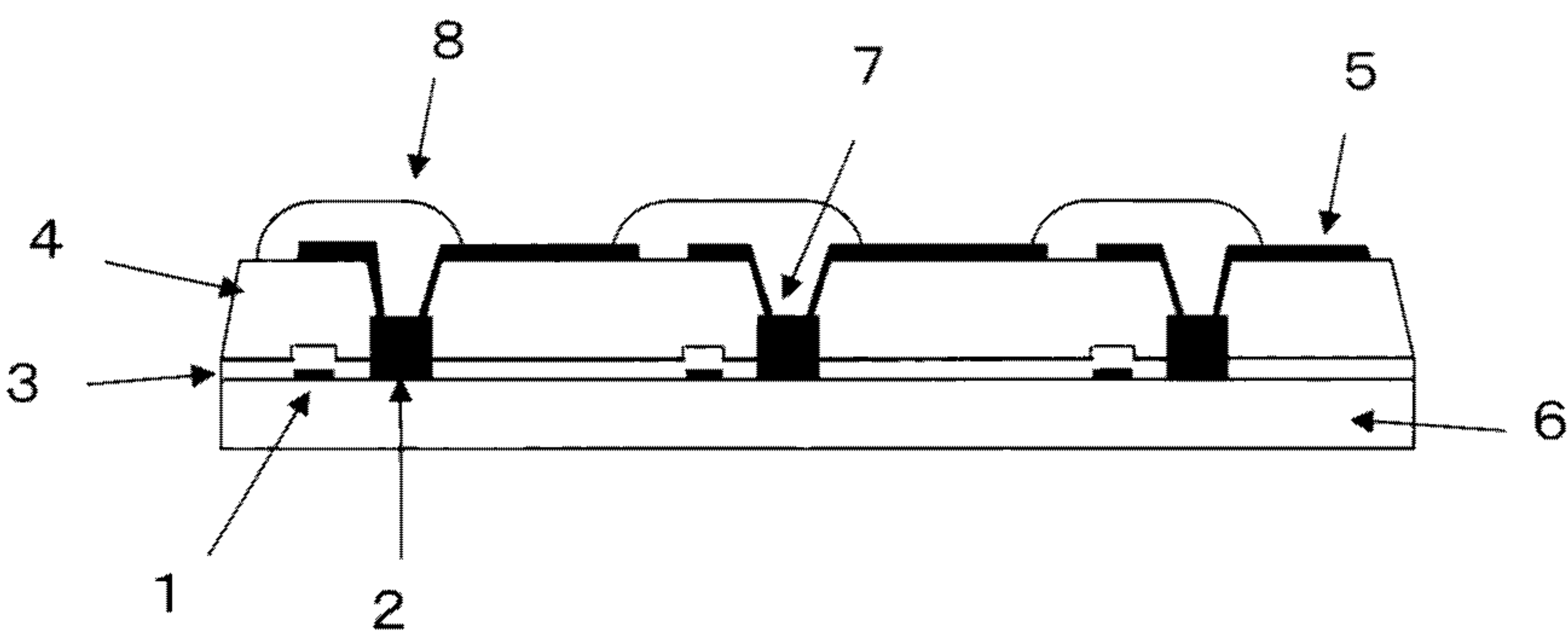


圖 1

符號簡單說明：

- 1 . . . TFT(薄膜電晶體)
- 2 . . . 配線
- 3 . . . TFT 絕緣層
- 4 . . . 平坦化層
- 5 . . . ITO(透明電極)
- 6 . . . 基板
- 7 . . . 接觸孔
- 8 . . . 絕緣層

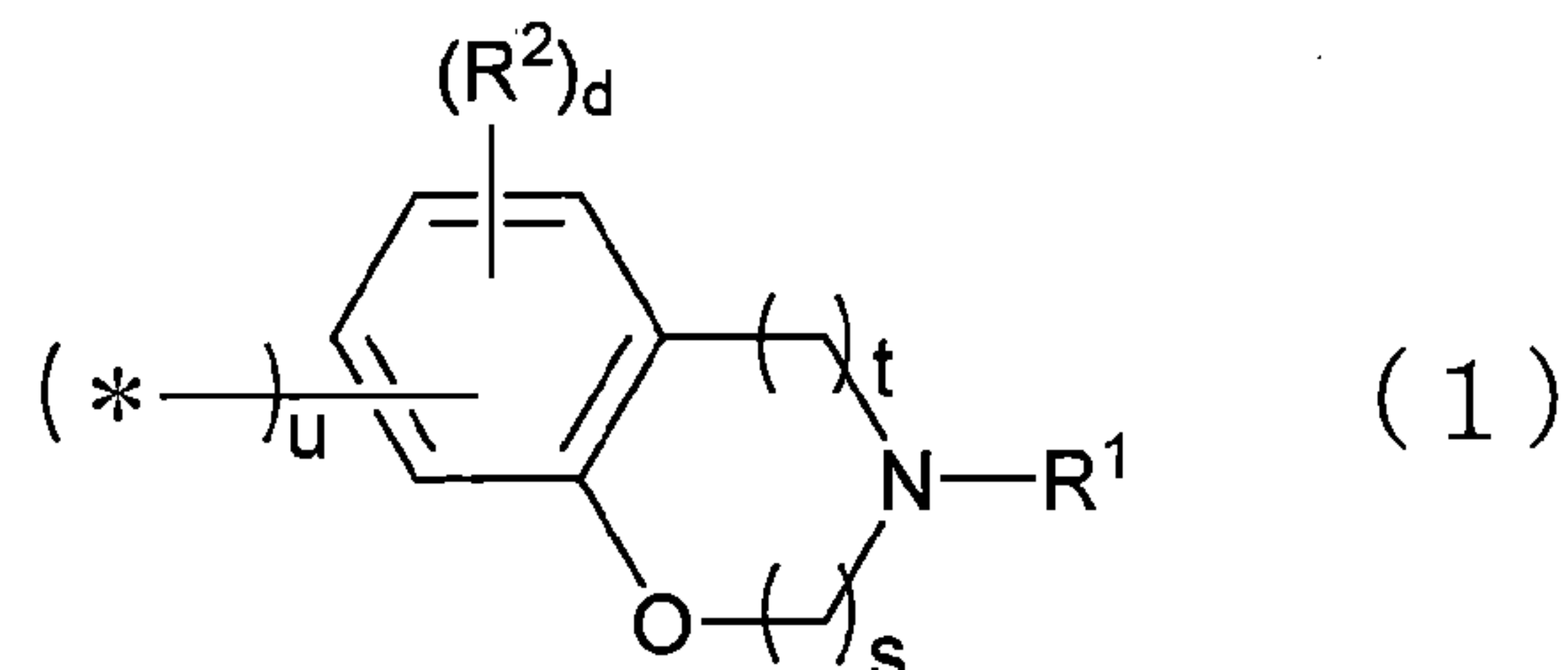
發明摘要

【發明名稱】 (中文/英文)

樹脂組成物、樹脂薄片、硬化膜、有機 EL 顯示裝置、
半導體電子零件、半導體裝置及有機 EL 顯示裝置之製
造方法

【中文】

本發明提供一種樹脂組成物，其為高感度，並且即使在 250℃ 以下之低溫燒成時，耐化學性也高，且可抑制硬化後的逸出氣體之產生。本發明為一種樹脂組成物，其係含有 (a) 包含聚醯亞胺、聚苯并呋啶、聚醯胺醯亞胺、此等中任一者之前驅物及 / 或此等之共聚物的鹼可溶性樹脂，及 (b) 在結構單元中具有下述通式 (1) 所示之 1 價或 2 價基的鹼可溶性樹脂；該鹼可溶性樹脂 (b) 之酚性羥基的改性率為 5 ~ 50%。



(通式(1)中，O 表示氧原子。R¹ 表示氫原子或可被取代之碳數 1~20 的烴基，R² 表示碳數 1~5 的烷基。s 及 t 各自獨立地表示 0~3 的整數。惟 s+t≥1。d 表示 0~2 的整數。u 表示 1~2 的整數，* 表示化學鍵結)。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 TFT(薄膜電晶體)
- 2 配線
- 3 TFT 絕緣層
- 4 平坦化層
- 5 ITO(透明電極)
- 6 基板
- 7 接觸孔
- 8 絕緣層

【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)

樹脂組成物、樹脂薄片、硬化膜、有機 EL 顯示裝置、半導體電子零件、半導體裝置及有機 EL 顯示裝置之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種含有包含聚醯亞胺、聚苯并呋啞、聚醯胺醯亞胺、此等中任一者之前驅物及/或此等之共聚物的鹼可溶性樹脂、及具有苯并呋啞結構的鹼可溶性樹脂之樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】聚醯亞胺、聚苯并呋啞、聚醯胺醯亞胺等耐熱性樹脂，因為具有優異的耐熱性、電絕緣性，所以含有該等之耐熱性樹脂的感光性樹脂組成物係使用於 LSI 等半導體元件之表面保護層、層間絕緣層、有機場效元件及有機 EL 顯示元件的絕緣層、顯示裝置用 TFT 基板的平坦化層等。使該等耐熱性樹脂之前驅物的塗膜進行熱脫水閉環，得到耐熱性樹脂膜時，通常需要進行 350℃ 左右之高溫燒成。然而，例如作為次世代記憶體為有望的 MRAM(Magnetoresistive Random Access Memory；磁阻記憶體)等易受高溫處理影響，因此作為可使用於該等之用途的材料，需要可藉由約 250℃ 以下之低溫燒成而硬化，且可得到不遜色於以往的高溫燒成者之性能的耐熱性樹脂。

【0003】作為可低溫硬化的耐熱性樹脂組成物，已知含有鹼水溶液可溶性聚醯胺醯亞胺、光酸產生劑、溶劑及交聯劑的感光性聚醯胺醯亞胺樹脂組成物(例如參考專利文獻 1)。然而，該等之樹脂組成物，有汞燈的 i 射線(365nm)之透射係數低，且為低感度的課題。

【0004】作為高感度化的手法，已研究對耐熱性樹脂或其前驅物混合酚醛樹脂或可溶性酚醛樹脂等具有酚性羥基的樹脂之系統，且提出例如含有酚醛樹脂、聚醯亞胺前驅物、萘醌二疊氮化合物、含烷氧甲基的化合物及溶劑的正型感光性樹脂前驅物組成物(例如參考專利文獻 2)。但是，含有具有酚性羥基的樹脂或羥基苯乙烯化合物的樹脂組成物，尤其在 250℃以下之低溫燒成時，膜之硬化容易變不足夠，且有硬化膜的耐化學性之課題。因此，作為促進低溫的膜之硬化，且得到耐化學性優異的硬化膜之手段，提出含有可溶於鹼的酚樹脂、具有酚性羥基的聚醯胺樹脂、感光性重氮醌化合物、多官能羥甲基化合物、及溶劑的正型感光性樹脂組成物(例如參考專利文獻 3)。但是，該感光性樹脂組成物，在 250℃以下之低溫燒成時，有因未反應的交聯性基而增加硬化後之逸出氣體的課題。

【0005】因此，作為減少硬化時之產生氣體的技術，提出具有苯并呋喃環結構的熱硬化性樹脂(例如參考專利文獻 4)。

先前技術文獻

專利文獻

【0006】

專利文獻 1 日本特開 2007-240554 號公報

專利文獻 2 日本特開 2008-257210 號公報

專利文獻 3 日本特開 2005-250160 號公報

專利文獻 4 日本特開 2014-9321 號公報

【發明內容】

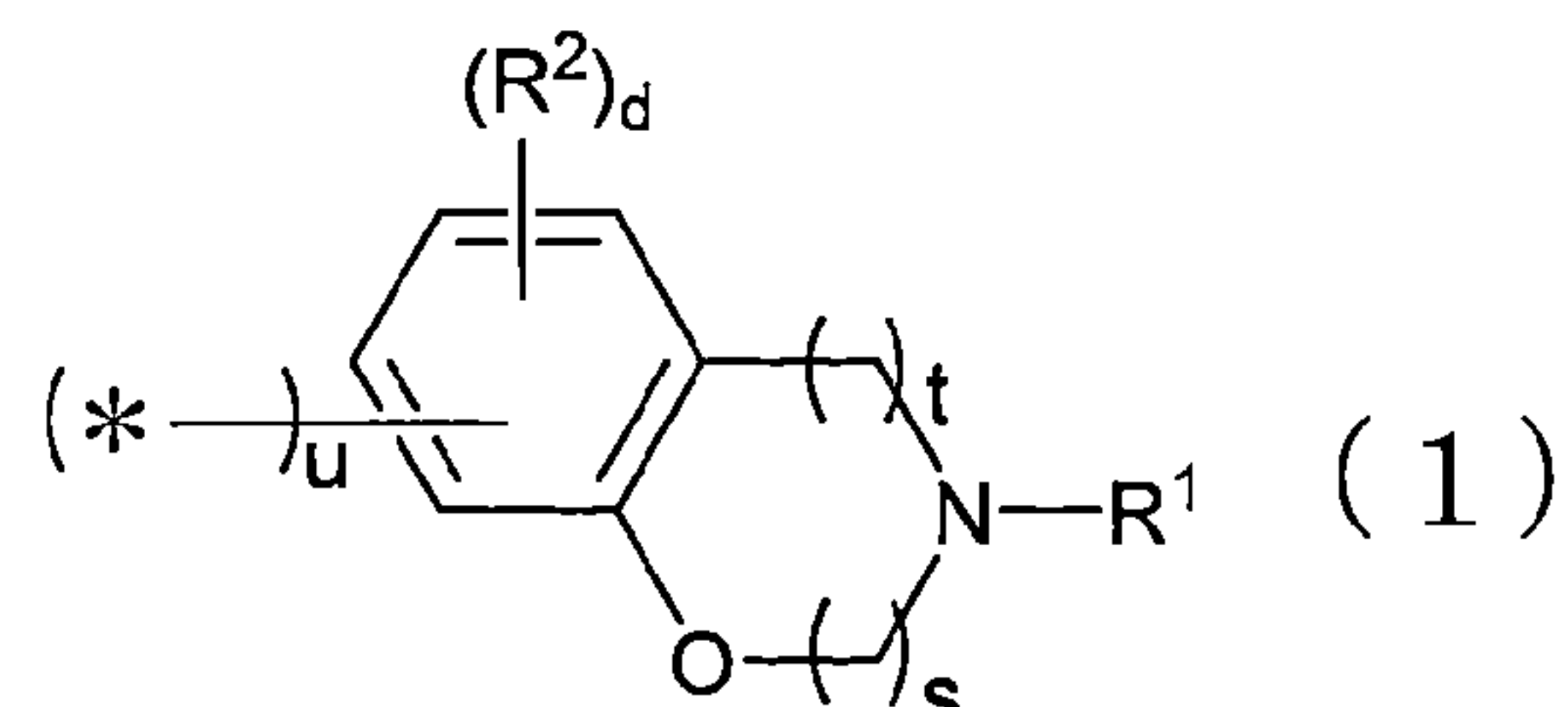
發明所欲解決的課題

【0007】利用專利文獻 4 記載之具有苯并呋喃環結構的熱硬化性樹脂，雖可減少硬化時之產生氣體，但有在硬化後產生逸出氣體的課題。因此，本發明的課題在於提供一種樹脂組成物，其為高感度，並且即使在 250℃ 以下之低溫燒成時，耐化學性也高，且可抑制硬化後的逸出氣體之產生。

解決課題之手段

【0008】本發明為一種樹脂組成物，其係含有(a)包含聚醯亞胺、聚苯并呋唑、聚醯胺醯亞胺、此等中任一者之前驅物及/或此等之共聚物的鹼可溶性樹脂(鹼可溶性樹脂(a))，及(b)在結構單元中具有下述通式(1)所示之 1 價或 2 價基的鹼可溶性樹脂(鹼可溶性樹脂(b))；該鹼可溶性樹脂(b)之酚性羥基的改性率為 5~50%。

【0009】



【0010】通式(1)中，O表示氧原子。R¹表示氫原子或可被取代之碳數1～20的烴基，R²表示碳數1～5的烷基。s及t各自獨立地表示0～3的整數。惟 $s+t \geq 1$ 。d表示0～2的整數。u表示1～2的整數，*表示化學鍵結。

發明之效果

【0011】本發明的樹脂組成物為高感度，根據本發明的樹脂組成物，即使在250℃以下之低溫燒成時，也可得到耐化學性高，且逸出氣體少之硬化膜。

【圖式簡單說明】

【0012】

圖1為TFT基板之一例的剖面圖。

圖2為具有凸塊之半導體裝置的焊墊部分之一例的擴大剖面圖。

圖3為表示具有凸塊之半導體裝置的製造方法之一例的概略圖。

圖4為實施例的有機EL顯示裝置之製作步驟的概略圖。

【實施方式】

實施發明的形態

【0013】針對本發明的實施形態詳細地說明。

<鹼可溶性樹脂(a)>

【0014】本發明的樹脂組成物含有(a)包含聚醯亞胺、聚苯并噁唑、聚醯胺醯亞胺、此等中任一者之前驅物及/或此等之共聚物的鹼可溶性樹脂(以下有時單純記

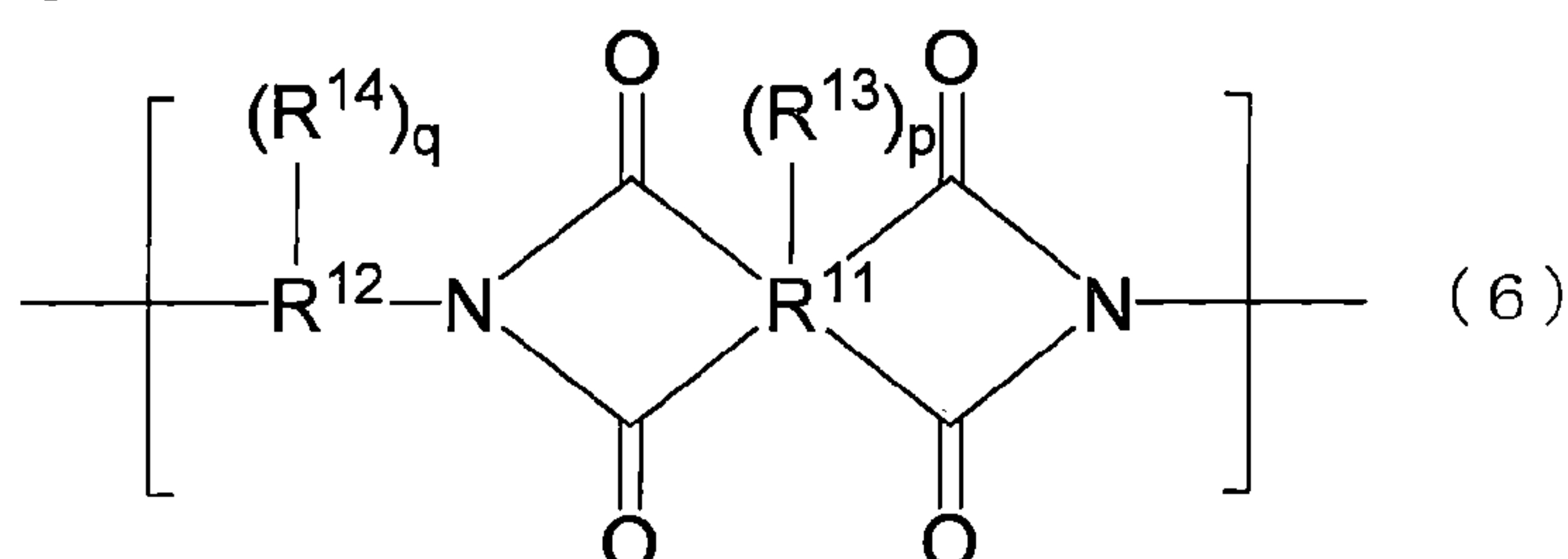
載為「鹼可溶性樹脂(a)」)。藉由含有鹼可溶性樹脂(a)，可得到具有圖案加工性，且耐熱性優異的樹脂組成物。本發明的鹼可溶性係指將在 γ -丁內酯溶解樹脂的溶液塗布於矽晶圓上，於 120°C 進行預烘烤4分鐘，形成膜厚 $10\mu\text{m}\pm 0.5\mu\text{m}$ 的預烘烤膜，且將該預烘烤膜浸漬於 $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的2.38重量%四甲基氫氧化銨水溶液1分鐘後，由以純水進行潤洗處理時之膜厚減少求出的溶解速度為 50nm/分 以上。

【0015】本發明的鹼可溶性樹脂(a)係賦予鹼可溶性，因此較佳為在樹脂的結構單元中及/或其主鏈末端具有酸性基。作為酸性基，可舉出例如羧基、酚性羥基、磺酸基等。又，鹼可溶性樹脂(a)係賦予撥水性，因此較佳為具有氟原子。

【0016】作為本發明的鹼可溶性樹脂(a)，更佳為聚醯亞胺、聚醯亞胺前驅物、聚苯并呋唑前驅物或此等之共聚物，從進一步提升感度之觀點而言，進一步更佳為聚醯亞胺前驅物或聚苯并呋唑前驅物。在此，聚醯亞胺前驅物係指利用加熱處理或化學處理轉換為聚醯亞胺的樹脂，且可舉出例如聚醯胺酸、聚醯胺酸酯等。聚苯并呋唑前驅物係指利用加熱處理或化學處理轉換為聚苯并呋唑的樹脂，且可舉出例如聚羥基醯胺等。

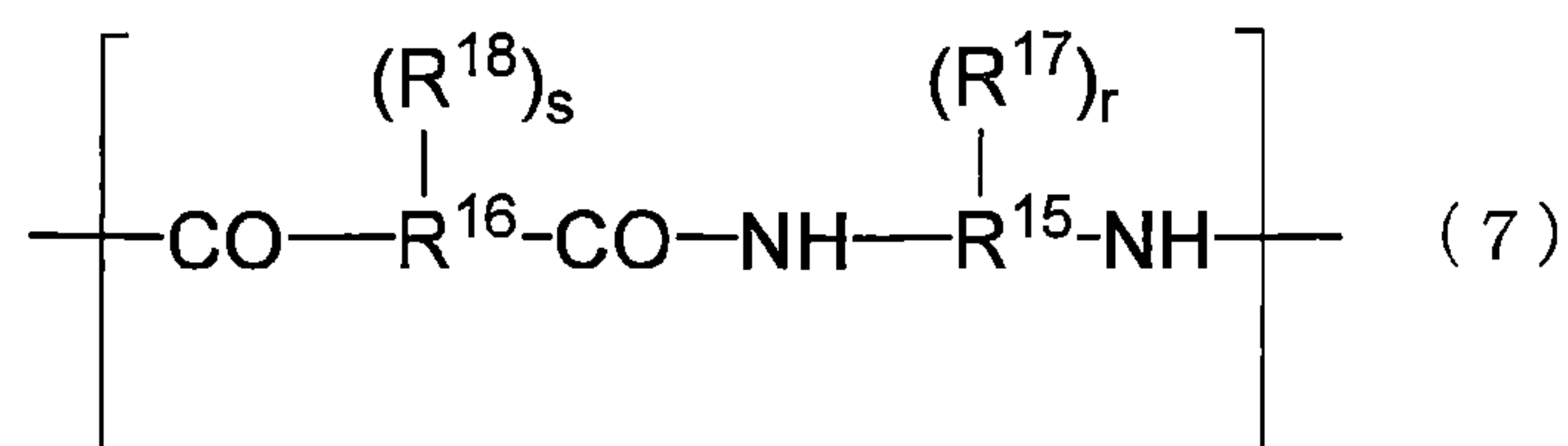
【0017】上述的聚醯亞胺具有下述通式(6)所示之結構單元，聚醯亞胺前驅物及聚苯并呋唑前驅物具有下述通式(7)所示之結構單元。可含有該等2種以上，亦可使用共聚合通式(6)所示之結構單元及通式(7)所示之結構單元的樹脂。

【0018】



【0019】通式(6)中， R^{11} 表示4~10價有機基， R^{12} 表示2~8價有機基。 R^{13} 及 R^{14} 表示羧基、磺酸基或酚性羥基。 p 個 R^{13} 及 q 個 R^{14} 可各別相同，亦可不同。 p 及 q 表示0~6的整數。

【0020】



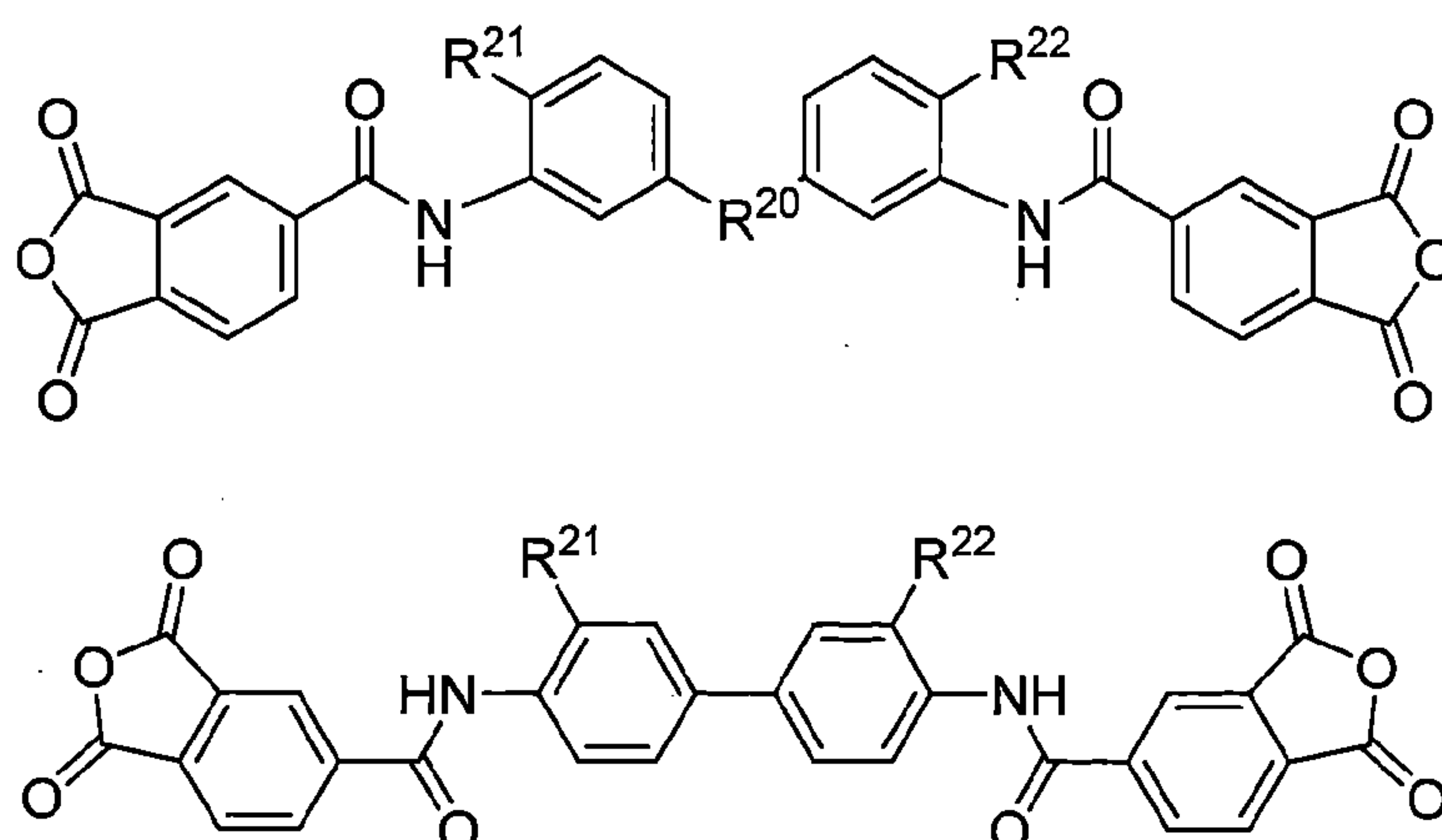
【0021】通式(7)中， R^{15} 及 R^{16} 表示2~8價有機基。 R^{17} 及 R^{18} 表示酚性羥基、磺酸基或 $COOR^{19}$ ，各自可為單一者，亦可混雜不同者。 R^{19} 表示氫原子或碳數1~20的1價烴基。 r 及 s 表示0~6的整數。但是， $r+s>0$ 。

【0022】聚醯亞胺、聚醯亞胺前驅物、聚苯并噁唑前驅物或此等之共聚物，較佳為具有5~100000的通式(6)或(7)所示之結構單元。又，除通式(6)或(7)所示之結構單元之外，也可具有其它的結構單元。此時，較佳為具有全結構單元中之50莫耳%以上的通式(6)或(7)所示之結構單元。

【0023】上述通式(6)中， $R^{11}-(R^{13})_p$ 表示酸二酐的殘基。 R^{11} 為4價~10價有機基，其中較佳為含有芳香族環或環狀脂肪族基之碳原子數5~40的有機基。

【0024】作為酸二酐，具體而言，可舉出苯均四酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧苯基)丙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧苯基)乙烷二酐、1,1-雙(2,3-二羧苯基)乙烷二酐、雙(3,4-二羧苯基)甲烷二酐、雙(2,3-二羧苯基)甲烷二酐、雙(3,4-二羧苯基)醚二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、9,9-雙(3,4-二羧苯基)茛酸二酐、9,9-雙{4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}茛酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、2,3,5,6-吡啶四羧酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧苯基)六氟丙烷二酐、及下述所示之結構的酸二酐等芳香族四羧酸二酐、或丁烷四羧酸二酐等脂肪族四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐等含有環狀脂肪族基的脂肪族四羧酸二酐等。亦可使用該等2種以上。

【0025】

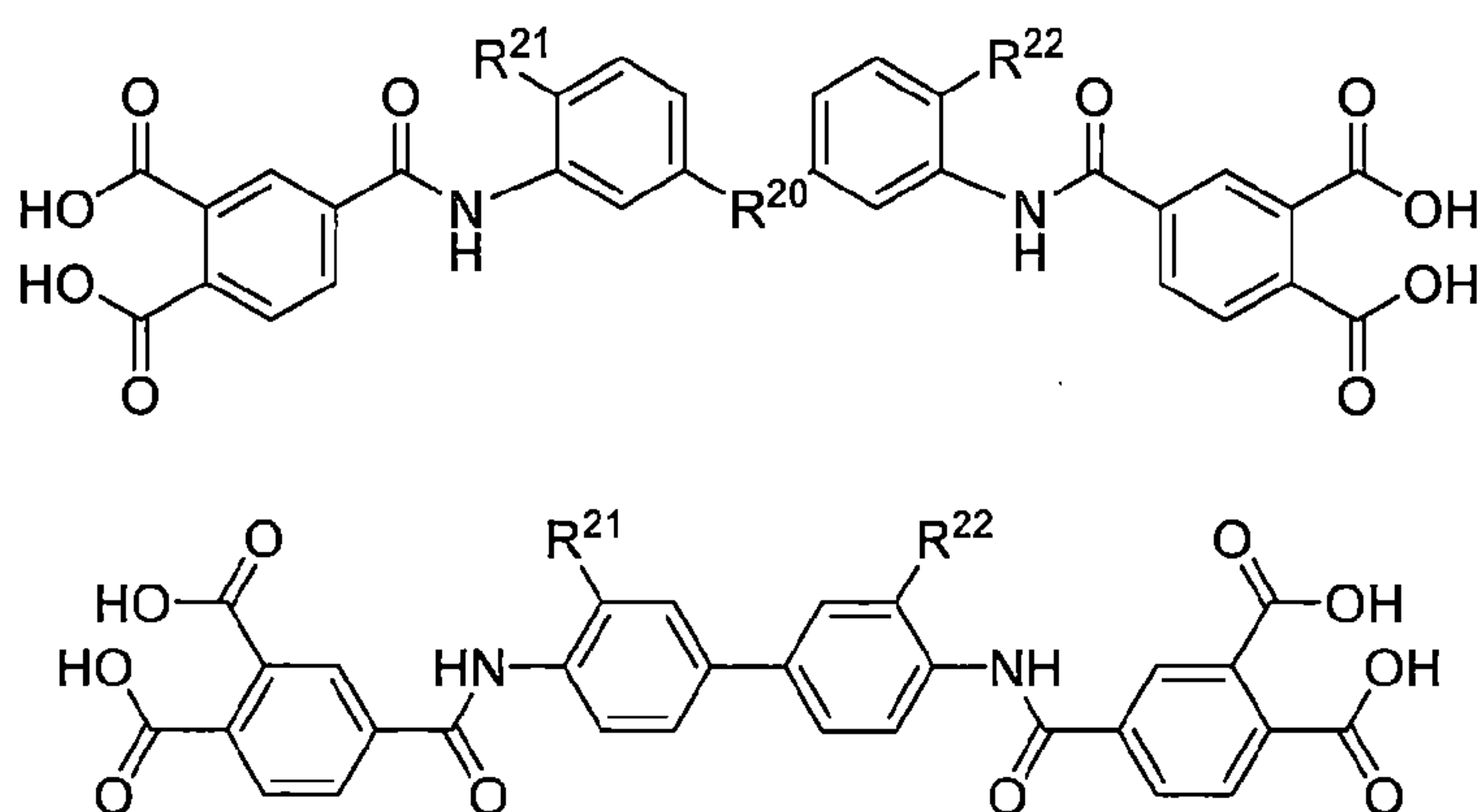


【0026】 R^{20} 表示氧原子、 $C(CF_3)_2$ 或 $C(CH_3)_2$ 。 R^{21} 及 R^{22} 表示氫原子或羟基。

【0027】上述通式(7)中， $R^{16}-(R^{18})_s$ 表示酸的殘基。 R^{16} 為2價～8價有機基，其中較佳為含有芳香族環或環狀脂肪族基之碳原子數5～40的有機基。

【0028】作為酸，可舉出對苯二甲酸、間苯二甲酸、二苯醚二羧酸、雙(羧苯基)六氟丙烷、聯苯二羧酸、二苯甲酮二羧酸、三苯基二羧酸等二羧酸、偏苯三酸、均苯三酸、二苯醚三羧酸、聯苯三羧酸等三羧酸、苯均四酸、3,3',4,4'-聯苯四羧酸、2,3,3',4'-聯苯四羧酸、2,2',3,3'-聯苯四羧酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸、2,2-雙(3,4-二羧苯基)六氟丙烷、2,2-雙(2,3-二羧苯基)六氟丙烷、1,1-雙(3,4-二羧苯基)乙烷、1,1-雙(2,3-二羧苯基)乙烷、雙(3,4-二羧苯基)甲烷、雙(2,3-二羧苯基)甲烷、雙(3,4-二羧苯基)醚、1,2,5,6-萘四羧酸、2,3,6,7-萘四羧酸、2,3,5,6-吡啶四羧酸、3,4,9,10-菲四羧酸及下述所示之結構的芳香族四羧酸、或丁烷四羧酸等脂肪族四羧酸、1,2,3,4-環戊烷四羧酸等含有環狀脂肪族基的脂肪族四羧酸等四羧酸等。亦可使用該等2種以上。

【0029】



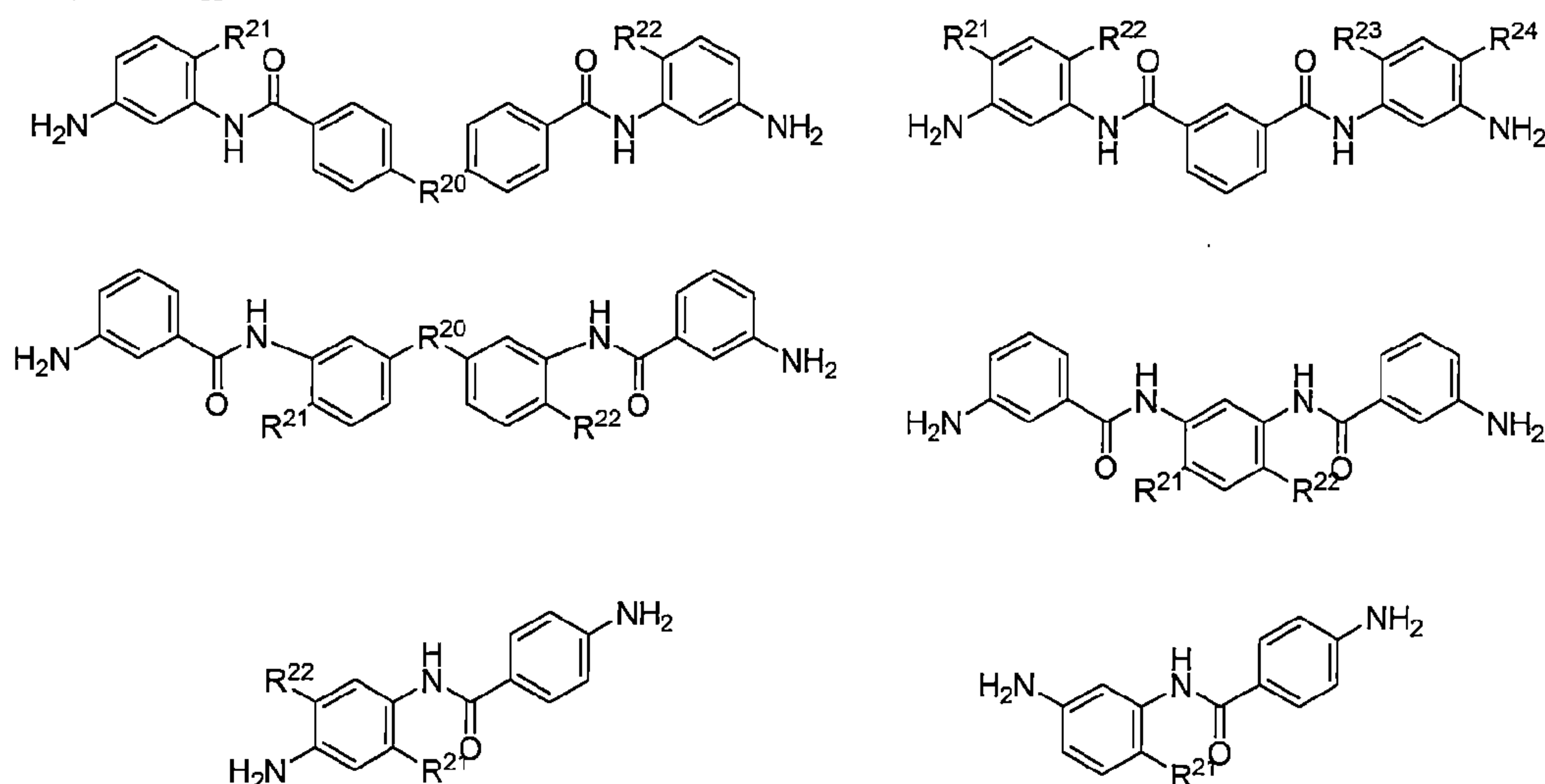
【0030】 R^{20} 表示氧原子、 $C(CF_3)_2$ 或 $C(CH_3)_2$ 。 R^{21} 及 R^{22} 表示氫原子或羥基。

【0031】該等之中，三羧酸、四羧酸的情況，1 個或 2 個羧基相當於通式(7)的 R^{18} 。又，更佳為將以上所例示的二羧酸、三羧酸、四羧酸之氫原子，以通式(7)的 R^{18} ，較佳為以羥基取代 1~4 個者。該等之酸，可直接使用，亦可作為酸酐或活性酯使用。

【0032】上述通式(6)的 $R^{12}-(R^{14})_q$ 及上述通式(7)的 $R^{15}-(R^{17})_r$ 表示二胺的殘基。 R^{12} 及 R^{15} 為 2~8 價有機基，其中較佳為含有芳香族環或環狀脂肪族基之碳原子數 5~40 的有機基。

【0033】作為二胺之具體的例，可舉出 3,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基二苯甲烷、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、聯苯胺、m-苯二胺、p-苯二胺、1,5-萘二胺、2,6-萘二胺、雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙{4-(4-胺基苯氧基)苯基}醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、2,2',3,3'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3',4,4'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、9,9-雙(4-胺基)蒽、2,2'-雙(三氟甲基)-5,5'-二羥基聯苯胺、將該等之芳香族環的氫原子之至少一部分以烷基或鹵原子取代的化合物等芳香族二胺、環己二胺、亞甲基雙環己胺等含有環狀脂肪族基的脂肪族二胺及下述所示之結構的二胺等。亦可使用該等 2 種以上。

【0034】



【0035】 R^{20} 表示氧原子、 $C(CF_3)_2$ 或 $C(CH_3)_2$ 。 $R^{21} \sim R^{24}$ 各自獨立地表示氫原子或羟基。

【0036】該等之二胺，可直接使用，也可作為對應的二異氰酸酯化合物或三甲基矽烷化二胺使用。

【0037】又，藉由將該等之樹脂的末端利用具有酸性基的單胺、酸酐、醯氯、單羧酸、活性酯化合物封閉，可得到在主鏈末端具有酸性基的樹脂。

【0038】作為具有酸性基的單胺之較佳例，可舉出 5-胺基-8-羟基喹啉、1-羟基-7-胺基萘、1-羟基-6-胺基萘、1-羟基-5-胺基萘、1-羟基-4-胺基萘、2-羟基-7-胺基萘、2-羟基-6-胺基萘、2-羟基-5-胺基萘、1-羧基-7-胺基萘、1-羧基-6-胺基萘、1-羧基-5-胺基萘、2-羧基-7-胺基萘、2-羧基-6-胺基萘、2-羧基-5-胺基萘、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、4-胺基水楊酸、5-胺基水楊酸、6-胺基水楊酸、3-胺基-4,6-二羟基嘓啶、2-胺基酚、3-胺基酚、4-胺基酚、2-胺基硫酚、3-胺基硫酚、4-胺基硫酚等。亦可使用該等 2 種以上。

【0039】作為酸酐之較佳例，可舉出鄰苯二甲酸酐、馬來酸酐、納迪克酸酐、環己烷二羧酸酐、3-羥基苯二甲酸酐等。亦可使用該等 2 種以上。

【0040】作為單羧酸之較佳例，可舉出 3-羧基酚、4-羧基酚、3-羧基硫酚、4-羧基硫酚、1-羥基-7-羧基萘、1-羥基-6-羧基萘、1-羥基-5-羧基萘、1-巯基-7-羧基萘、1-巯基-6-羧基萘、1-巯基-5-羧基萘等。亦可使用該等 2 種以上。

【0041】作為醯氯之較佳例，可舉出前述單羧酸的羧基經醯氯化的單醯氯化合物、對苯二甲酸、鄰苯二甲酸、馬來酸、環己烷二羧酸、1,5-二羧基萘、1,6-二羧基萘、1,7-二羧基萘、2,6-二羧基萘等二羧酸類之僅 1 個羧基醯氯化的單醯氯化合物等。亦可使用該等 2 種以上。

【0042】作為活性酯化合物之較佳例，可舉出前述單醯氯化合物與 N-羥基苯并三唑或 N-羥基-5-降莖烯-2,3-二羧基醯亞胺之反應物等。亦可使用該等 2 種以上。

【0043】在樹脂中導入的封端劑，可以下述的方法輕易檢測。例如，藉由將導入封端劑的樹脂溶解於酸性溶液，分解為作為樹脂的構成單元之胺成分與酸成分，並將其進行氣相層析(GC)、或 NMR 測定，可輕易檢測封端劑。又，也可藉由將導入封端劑的樹脂進行熱分解氣相層析(PGC)、或紅外光譜及 ^{13}C -NMR 光譜測定而檢測。

【0044】本發明的鹼可溶性樹脂(a)係利用周知的方法進行合成。

【0045】作為為聚醯亞胺前驅物的聚醯胺酸或聚醯胺酸酯之製造方法，可舉出例如在低溫中使四羧酸二酐與二胺化合物進行反應的方法；利用四羧酸二酐與醇得到二酯，之後，在縮合劑之存在下與胺進行反應的方法；利用四羧酸二酐與醇得到二酯，之後，將剩餘的二羧酸進行醯氯化，並與胺進行反應的方法等。

【0046】作為為聚苯并喹唑前驅物的聚羥基醯胺之製造方法，可舉出例如使雙胺基酚化合物與二羧酸進行縮合反應的方法。具體而言，可舉出例如使二環己基碳二亞胺(DCC)等脫水縮合劑與酸進行反應，在此加入雙胺基酚化合物的方法；在加入吡啶等3級胺的雙胺基酚化合物之溶液滴加二羧酸二氯化物之溶液的方法等。

【0047】作為聚醯亞胺之製造方法，可舉出例如將前述方法所得之聚醯胺酸或聚醯胺酸酯進行脫水閉環的方法等。作為脫水閉環之方法，可舉出利用酸或鹼等之化學處理、加熱處理等。

【0048】作為聚苯并喹唑之製造方法，可舉出例如將前述方法所得之聚羥基醯胺進行脫水閉環的方法等。作為脫水閉環之方法，可舉出利用酸或鹼等之化學處理、加熱處理等。

【0049】作為聚醯胺醯亞胺前驅物，可舉出三羧酸、對應的三羧酸酐、三羧酸酐鹵化物與二胺化合物之聚合物，較佳為偏苯三酸酐氯化物與芳香族二胺化合物之聚合物。作為聚醯胺醯亞胺前驅物之製造方法，可舉出例如在低溫中使三羧酸、對應的三羧酸酐、三羧酸酐鹵化物等與二胺化合物進行反應的方法等。

【0050】作為聚醯胺醯亞胺之製造方法，可舉出例如使偏苯三酸酐與芳香族二異氰酸酯進行反應的方法、使前述方法所得之聚醯胺醯亞胺前驅物進行脫水閉環的方法等。作為脫水閉環之方法，可舉出利用酸或鹼等之化學處理、加熱處理等。

< 鹼可溶性樹脂(b)、鹼可溶性樹脂(b1)、鹼可溶性樹脂(b2) >

【0051】本發明的樹脂組成物含有(b)在結構單元中具有下述通式(1)所示之1價或2價基的鹼可溶性樹脂(以下有時單純記載為「鹼可溶性樹脂(b)」)。鹼可溶性樹脂(b)為將含酚性羥基的樹脂之酚性羥基以通式(1)所示之結構改性的樹脂。

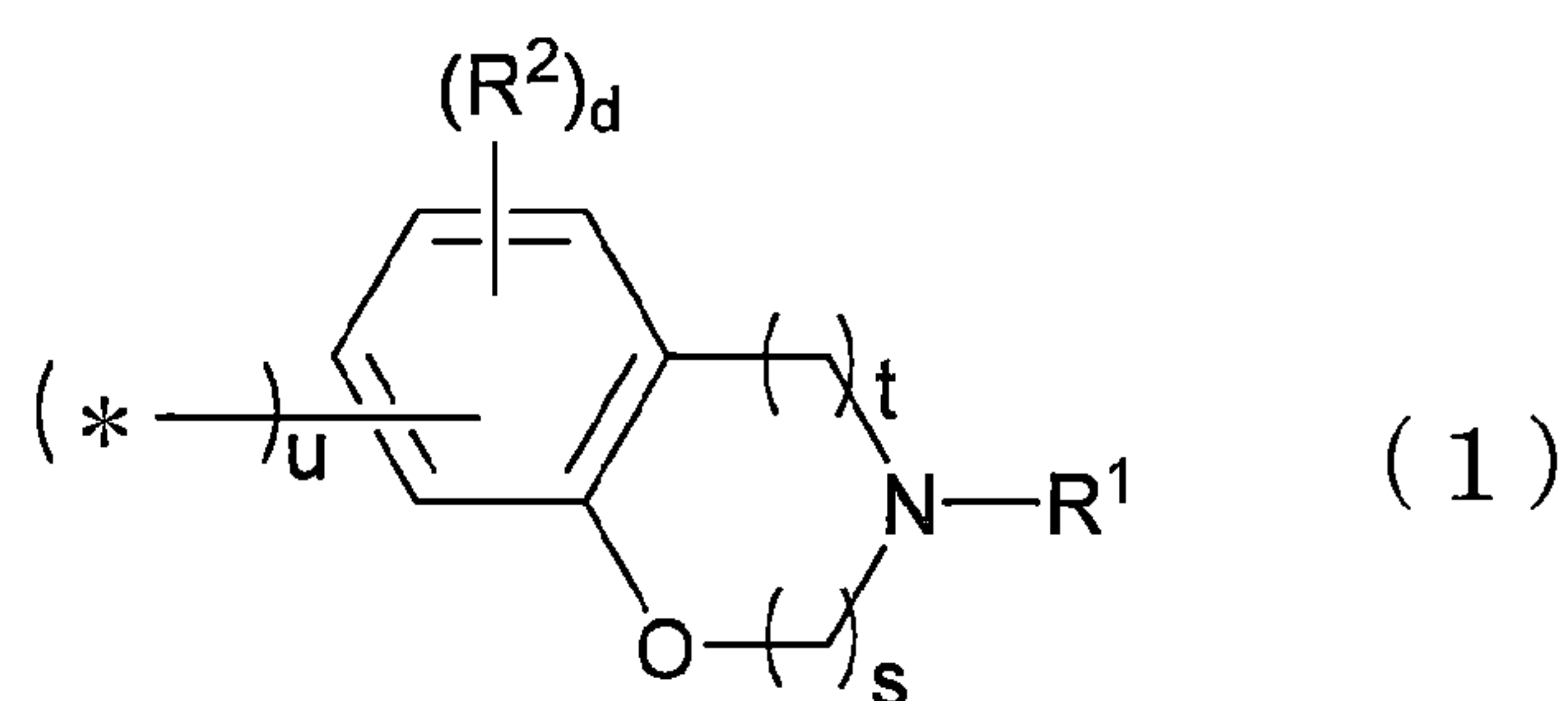
【0052】在鹼可溶性樹脂(b)之製造中，藉由調整來自含酚性羥基的樹脂之酚性羥基的改性率，可將鹼可溶性樹脂(b)的鹼溶解速度調整為所需的範圍。在此，改性率表示相對於來自含酚性羥基的樹脂之酚性羥基的莫耳數之利用上述反應改性的通式(1)所示之結構的莫耳數之比例(莫耳%)。

【0053】改性率能以下述方法進行測定。例如藉由自¹H-NMR 求出改性前後之含酚性羥基的樹脂之重複結構單元中的「酚性羥基之質子數」與「芳香族 C-H 之質子數」之比，可計算前述改性率。改性前之含酚性羥基的樹脂之結構單元，例如可利用熱分解 GC/MS 進行分析。

【0054】該改性率較佳為 5 莫耳%以上，即使為未含有交聯劑的情況，也可得到足夠的交聯密度，因此可進

一步提升硬化膜之機械強度及耐化學性。改性率更佳為 10 莫耳 % 以上。另一方面，改性率較佳為 50 莫耳 % 以下，可提升對鹼顯影液之溶解性，抑制對圖案開口部產生殘渣，且提升使後述之本發明的硬化膜成為有機 EL 顯示裝置之平坦化層及 / 或絕緣層時的發光可靠度。改性率更佳為 25 莫耳 % 以下。

【0055】

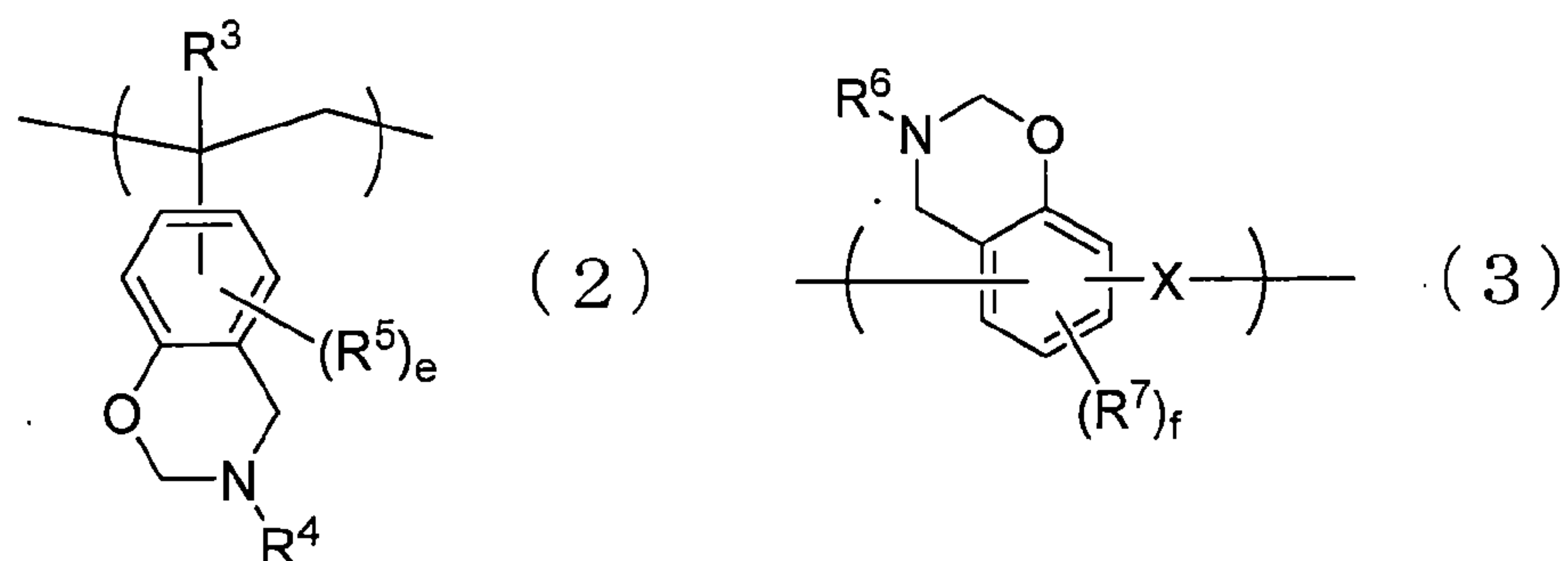


【0056】通式(1)中，O表示氧原子。R¹表示氫原子或可被取代之碳數1~20的烴基，R²表示碳數1~5的烷基。s及t各自獨立地表示0~3的整數。惟s+t≥1。d表示0~2的整數。u表示1~2的整數，*表示化學鍵結。從提升耐熱性之觀點而言，R¹較佳為芳香族烴基。從鹼可溶性樹脂(b)之合成的容易度之觀點而言，s及t各自較佳為1。

鹼可溶性樹脂(b)含有(b1)具有下述通式(2)所示之結構單元的鹼可溶性樹脂(以下有時單純記載為「鹼可溶性樹脂(b1)」)及/或(b2)具有下述通式(3)所示之結構單元的鹼可溶性樹脂(以下有時單純記載為「鹼可溶性樹脂(b2)」)。亦可含有鹼可溶性樹脂(b1)及鹼可溶性樹脂(b2)。也可含有具有下述通式(2)所示之結構單元及下述通式(3)所示之結構單元的鹼可溶性樹脂，該鹼可溶性樹脂

脂係定為包含於鹼可溶性樹脂(b1)者。鹼可溶性樹脂(b1)及鹼可溶性樹脂(b2)，由於在樹脂中具有苯并噁吡骨架，故藉由與鹼可溶性樹脂(a)進行交聯，即使在 250℃ 以下之低溫燒成時，也可得到耐化學性及耐熱性高的硬化膜。又，苯并噁吡之交聯反應，因為在交聯反應時未產生逸出氣體，所以硬化時之收縮率小，即使在 250℃ 以下之低溫燒成時，也可得到逸出氣體少的硬化膜。再者，鹼可溶性樹脂(b1)及鹼可溶性樹脂(b2)，藉由與後述的(c)感光性化合物組合，可得到高感度的感光性樹脂組成物。從使後述之本發明的硬化膜成為有機 EL 顯示裝置之平坦化層及/或絕緣層時的發光可靠度之觀點而言，鹼可溶性樹脂(b)較佳為包含鹼可溶性樹脂(b2)。

【0057】

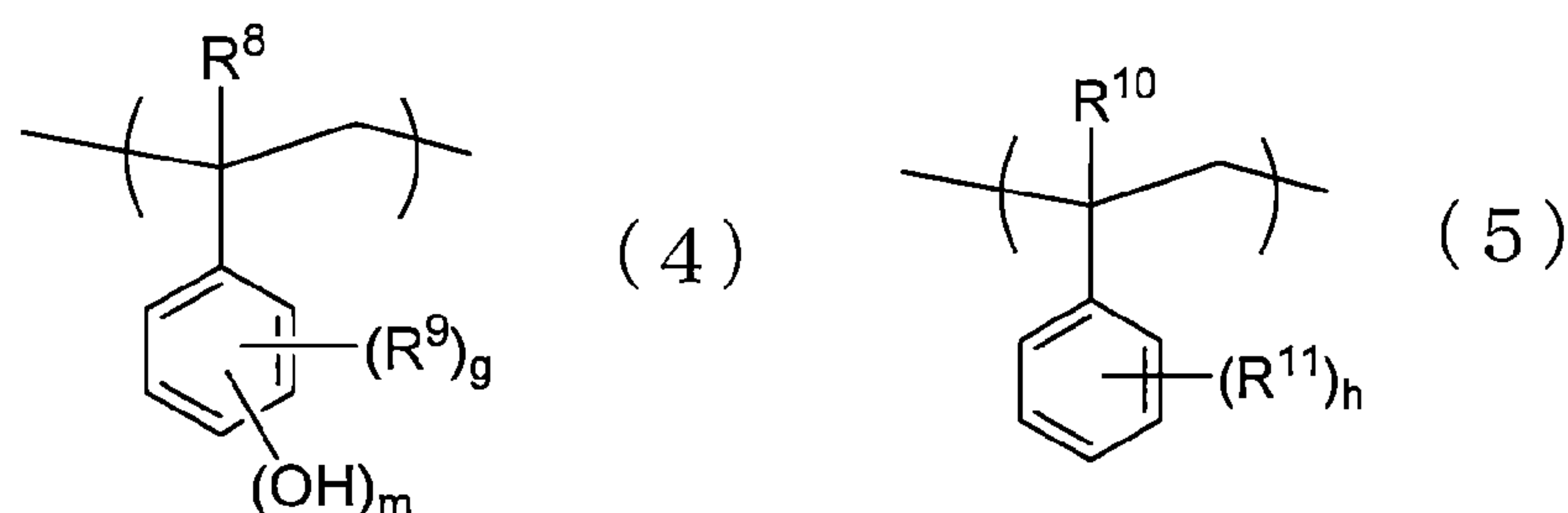


【0058】通式(2)中， R^3 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基， R^4 表示可被取代之碳數 1~20 的烴基， R^5 表示碳數 1~5 的烷基。 e 表示 0~3 的整數。通式(3)中， X 表示 $-CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 或 2 價芳香族基， R^6 表示可被取代之碳數 1~20 的烴基， R^7 表示碳數 1~5 的烷基。 f 表示 0~2 的整數。作為 R^4 及 R^6 之取代基，較佳為酸性基，更佳為酚性烴基、羧基、磺酸基等。從鹼可溶性樹脂(b1)

之合成的容易度之觀點而言， R^3 較佳為氫原子或甲基。從提升耐熱性之觀點而言， R^4 及 R^6 較佳為芳香族烴基。

【0059】從進一步提升感度，變得容易將對鹼顯影液之溶解性調整為所需的範圍之觀點而言，前述鹼可溶性樹脂(b1)較佳為除通式(1)所示之結構單元之外，也包含通式(4)所示之結構單元及/或通式(5)所示之結構單元的共聚物。再者，從對鹼顯影液的溶解性之觀點，較佳為含有 50 莫耳 % 以下之通式(5)的結構單元。

【0060】



【0061】通式(4)中， R^8 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基， R^9 表示碳數 1~5 的烷基。 m 表示 1~5 的整數， g 表示 0~4 的整數。通式(5)中， R^{10} 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基， R^{11} 表示碳數 1~5 的烷基。 h 表示 0~5 的整數。從鹼可溶性樹脂(b1)及鹼可溶性樹脂(b2)之合成的容易度之觀點而言， R^8 及 R^{10} ，較佳為氫原子或甲基。

【0062】作為前述鹼可溶性樹脂(b1)之製造方法，可舉出例如使羥基苯乙烯樹脂與 1 級胺及醛類進行反應的方法等。

【0063】羥基苯乙烯樹脂例如可藉由聚合芳香族乙烯基化合物而得到。作為芳香族乙烯基化合物，可舉出例如 *p*-羥基苯乙烯、*m*-羥基苯乙烯、*o*-羥基苯乙烯、*p*-異

丙烯基酚、m-異丙烯基酚、o-異丙烯基酚等之具有酚性羥基的芳香族乙烯基化合物、苯乙烯、o-甲基苯乙烯、m-甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯等未具有羥基的芳香族乙烯基化合物等。亦可使用該等 2 種以上。

【0064】作為 1 級胺，可舉出脂肪族胺、芳香族胺。該等中，從提升耐熱性之觀點而言，較佳為芳香族胺。作為芳香族胺，可舉出例如苯胺、甲基苯胺、二甲基苯胺、乙基苯胺、二乙基苯胺、三甲基苯胺、甲氧基苯胺、乙氧基苯胺、4-甲氧基-2-甲基苯胺、2-甲氧基-5-甲基苯胺、o-胺基苯甲酸、m-胺基苯甲酸、p-胺基苯甲酸、o-胺基酚、m-胺基酚、p-胺基酚、o-苯胺磺酸、m-苯胺磺酸、p-苯胺磺酸、4-胺基甲苯-3-磺酸、5-胺基甲苯-2-磺酸、2-胺基苯硫酚、3-胺基苯硫酚、4-胺基苯硫酚、2-胺基苯乙酸、3-胺基苯乙酸、4-胺基苯乙酸等。亦可使用該等 2 種以上。

【0065】作為醛類，可舉出例如甲醛、三聚甲醛、乙醛、苯甲醛、羥苯甲醛、氯乙醛等。亦可使用該等 2 種以上。

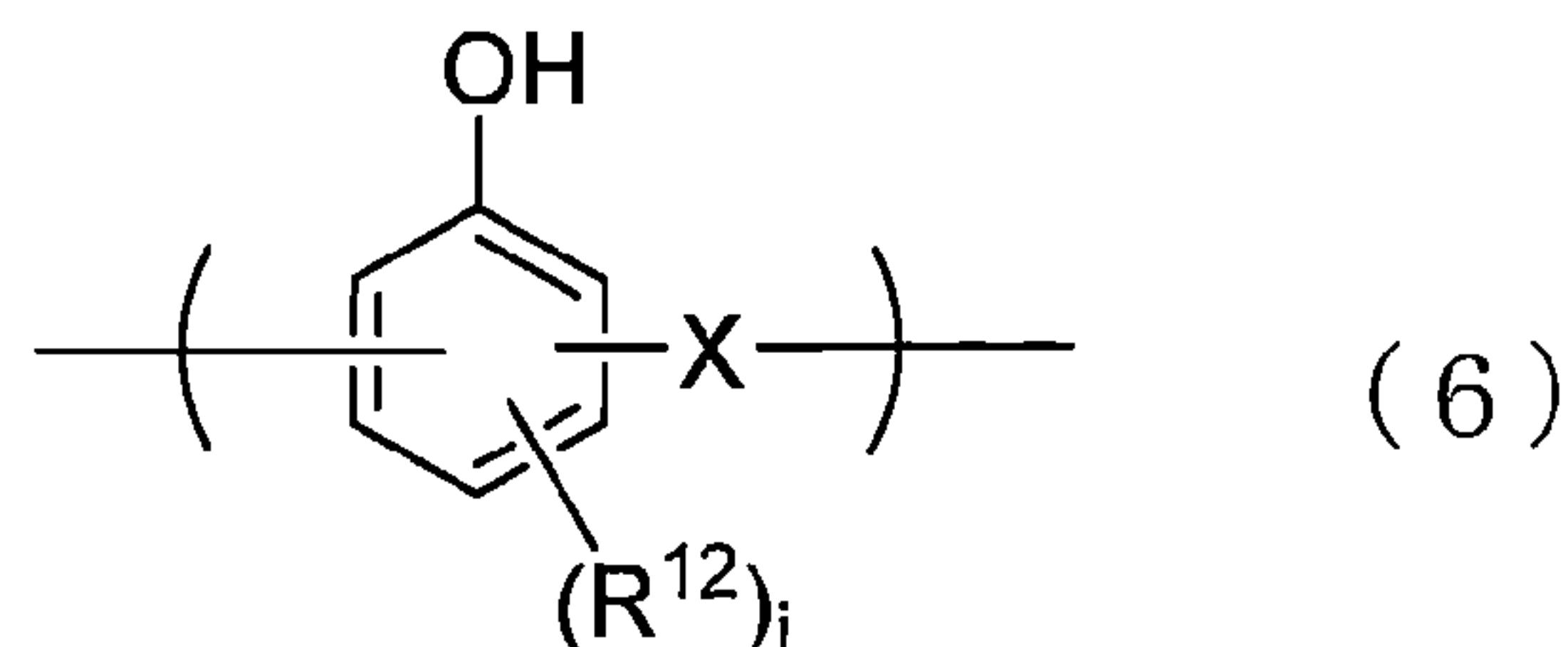
【0066】羥基苯乙烯樹脂與 1 級胺及醛類之反應溫度，較佳為 70℃ 以上，且可有效率地促進苯并呋喃環之生成。另一方面，反應溫度，較佳為 120℃ 以下，可抑制生成的苯并呋喃環之開環反應，且抑制高分子量化或膠化。

【0067】在鹼可溶性樹脂(b1)之製造中，藉由調整來自羥基苯乙烯樹脂之酚性羥基對苯并呋喃環之改性率，

可將鹼可溶性樹脂(b1)對鹼顯影液之溶解性調整為所需的範圍。在此，改性率表示相對於來自羥基苯乙烯樹脂之酚性羥基的莫耳數之利用上述反應改性的苯并呋喃環之莫耳數的比例(莫耳%)。來自羥基苯乙烯樹脂之酚性羥基的莫耳數，可藉由將在羥基苯乙烯樹脂之合成使用的芳香族乙烯基化合物中之具有酚性羥基的芳香族乙烯基化合物之莫耳數的比例乘以羥基苯乙烯樹脂之重複單元的莫耳數之和而求出。羥基苯乙烯樹脂之重複單元的莫耳數之和，可藉由將構成羥基苯乙烯樹脂之各重複單元的質量除以其各重複單元的式量而求出各重複單元之物質當量(莫耳)，並將此等合計，藉以算出。苯并呋喃環的莫耳數，可由與羥基苯乙烯樹脂進行反應之1級胺的莫耳數求出。該改性率較佳為5莫耳%以上，即使為未含有交聯劑的情況，也可得到足夠的交聯密度，因此可進一步提升硬化膜之機械強度及耐化學性。改性率更佳為10莫耳%以上。另一方面，改性率較佳為50莫耳%以下，更佳為25莫耳%以下，可提升對鹼顯影液之溶解性，抑制對圖案開口部產生殘渣，且提升使後述之本發明的硬化膜成為有機EL顯示裝置之平坦化層及/或絕緣層時的發光可靠度。改性率進一步更佳為20莫耳%以下。

【0068】從進一步提升感度，變得容易將對鹼顯影液之溶解性調整為所需的範圍之觀點而言，前述鹼可溶性樹脂(b2)較佳為除通式(3)所示之結構單元之外，也包含通式(6)所示之結構單元的共聚物。

【0069】



【0070】通式(6)中，X表示 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 或2價芳香族基， R^{12} 表示碳數1~5的烷基。從鹼可溶性樹脂(b2)之合成的容易度之觀點而言，X較佳為 $-\text{CH}_2-$ 。

【0071】作為前述鹼可溶性樹脂(b2)之製造方法，可舉出例如使酚樹脂與1級胺及醛類進行反應的方法等。

【0072】酚樹脂例如可藉由聚合酚類與醛類而得到。作為酚類，可舉出例如苯酚、p-甲酚、m-甲酚、o-甲酚、2,3-二甲酚、2,4-二甲酚、2,5-二甲酚、2,6-二甲酚、3,4-二甲酚、3,5-二甲酚、2,3,4-三甲酚、2,3,5-三甲酚、3,4,5-三甲酚、2,4,5-三甲酚、亞甲基雙酚、亞甲基雙(p-甲酚)、間苯二酚、兒茶酚、2-甲基間苯二酚、4-甲基間苯二酚、o-氯酚、m-氯酚、p-氯酚、2,3-二氯酚、m-甲氧基酚、p-甲氧基酚、p-丁氧基酚、o-乙酚、m-乙酚、p-乙酚、2,3-二乙酚、2,5-二乙酚、p-異丙酚、 α -萘酚、 β -萘酚等。亦可使用該等2種以上。

【0073】作為1級胺及醛類，可舉出例如各別例示作為構成鹼可溶性樹脂(b1)的1級胺及醛類的化合物。

【0074】酚樹脂與1級胺及醛類之反應溫度，較佳為70℃以上，可有效率地促進苯并呋喃環之生成。另一方面，反應溫度較佳為120℃以下，可抑制生成的苯并呋喃環之開環反應，且抑制高分子量化或膠化。

【0075】在鹼可溶性樹脂(b2)之製造物中，藉由調整來自酚樹脂之酚性羥基對苯并呋喃環之改性率，可將鹼可溶性樹脂(b2)的鹼溶解速度調整為所需的範圍。在此，改性率表示相對於來自酚樹脂之酚性羥基的莫耳數之利用上述反應改性的苯并呋喃環之莫耳數的比例(莫耳%)。來自酚樹脂之酚性羥基的莫耳數，可藉由將在酚樹脂之合成使用的芳香族化合物中之具有酚性羥基的芳香族化合物之莫耳數的比例乘以酚樹脂之重複單元的莫耳數之和而求出。酚樹脂之重複單元的莫耳數之和，可藉由將構成酚樹脂之各重複單元的質量除以其各重複單元的式量而求出各重複單元之物質量當量(莫耳)，並將此等合計，藉以算出。苯并呋喃環的莫耳數，可由與酚樹脂進行反應之1級胺的莫耳數求出。該改性率較佳為5莫耳%以上，即使為未含有交聯劑的情況，也可得到足夠的交聯密度，因此可進一步提升硬化膜之機械強度及耐化學性。改性率更佳為10莫耳%以上。另一方面，改性率較佳為50莫耳%以下，更佳為25莫耳%以下，可提升對鹼顯影液之溶解性，抑制對圖案開口部產生殘渣，且提升使後述之本發明的硬化膜成為有機EL顯示裝置之平坦化層及/或絕緣層時的發光可靠度。改性率進一步更佳為20莫耳%以下。

【0076】前述鹼可溶性樹脂(b1)及鹼可溶性樹脂(b2)之聚苯乙烯換算重量平均分子量(M_w)，較佳為3000～60000，更佳為3000～25000。藉由使分子量成為3000以上，可將對鹼顯影液之溶解性輕易調整為所需的範

圍。另一方面，藉由使分子量成爲 60000 以下，可提升樹脂組成物之塗布性及顯影性。

【0077】從進一步提升硬化膜的耐化學性之觀點而言，鹼可溶性樹脂(b1)及/或鹼可溶性樹脂(b2)的含量，相對於鹼可溶性樹脂(a)100 質量份，較佳爲 5 質量份以上，更佳爲 20 質量份以上。另一方面，從提升硬化膜的耐熱性之觀點而言，較佳爲 300 質量份以下，更佳爲 200 質量份以下。

< (c)感光性化合物 >

【0078】本發明的樹脂組成物，較佳爲含有(c)感光性化合物，且可成爲感光性樹脂組成物。作爲(c)感光性化合物，可舉出(c1)光酸產生劑、或(c2)光聚合起始劑等。(c1)光酸產生劑爲利用光照射產生酸的化合物，(c2)光聚合起始劑爲利用曝光斷鍵及/或反應，且產生自由基的化合物。

【0079】藉由含有(c1)光酸產生劑，可得到在光照射部產生酸，增加光照射部相對於鹼水溶液之溶解性，且光照射部溶解之正型的凸紋圖案。又，藉由含有(c1)光酸產生劑與環氧化合物或後述的熱交聯劑，可得到在光照射部產生的酸促進環氧化合物或熱交聯劑之交聯反應，且光照射部不溶解之負型的凸紋圖案。另一方面，藉由含有(c2)光聚合起始劑及後述的自由基聚合性化合物，可得到在光照射部中進行自由基聚合，且光照射部不溶解之負型的凸紋圖案。

【0080】作為(c1)光酸產生劑，可舉出例如醌二疊氮化合物、銻鹽、磷鹽、重氮鹽、鏷鹽等。較佳為含有2種以上的(b1)光酸產生劑，且可得到高感度的感光性樹脂組成物。從使後述之本發明的硬化膜成為有機EL顯示裝置之平坦化層及/或絕緣層時的發光可靠度之觀點而言，作為(c1)光酸產生劑，尤其較佳為醌二疊氮化合物。

【0081】作為醌二疊氮化合物，可舉出在聚羥基化合物與醌二疊氮之磺酸酯鍵結者、在聚胺基化合物與醌二疊氮之磺酸磺醯胺鍵結者、在聚羥基聚胺基化合物與醌二疊氮之磺酸酯鍵結及/或磺醯胺鍵結者等。較佳為該等聚羥基化合物或聚胺基化合物之官能基全體的50莫耳%以上被醌二疊氮取代。

【0082】在本發明中，作為醌二疊氮，較佳使用5-萘醌二疊氮磺醯基、4-萘醌二疊氮磺醯基之任一者。4-萘醌二疊氮磺酸酯化合物在汞燈的i射線區域具有吸收，且適於i射線曝光。5-萘醌二疊氮磺酸酯化合物吸收延伸直到汞燈的g射線區域，且適於g射線曝光。在本發明中，根據曝光的波長，較佳為選擇4-萘醌二疊氮磺酸酯化合物、5-萘醌二疊氮磺酸酯化合物。又，也可含有在同一分子中具有4-萘醌二疊氮磺醯基、5-萘醌二疊氮磺醯基的萘醌二疊氮磺酸酯化合物，亦可含有4-萘醌二疊氮磺酸酯化合物與5-萘醌二疊氮磺酸酯化合物。

【0083】上述醌二疊氮化合物，可自具有酚性羥基的化合物與醌二疊氮磺酸化合物，藉由任意的酯化反應而合成。藉由使用該等之醌二疊氮化合物，進一步提升解析度、感度、殘膜率。

【0084】(c1)光酸產生劑中，銻鹽、磷鹽、重氮鹽、鎢鹽係使藉由曝光產生的酸成分適度地安定化，因而較佳。其中較佳為銻鹽。並且視需要也可含有增感劑等。

【0085】在本發明中，從高感度化之觀點而言，(c1)光酸產生劑的含量，較佳為相對於鹼可溶性樹脂(a)100質量份為0.01～50質量份。其中，醌二疊氮化合物較佳為3～40質量份。又，銻鹽、磷鹽、重氮鹽、鎢鹽的總量，較佳為0.5～20質量份。

【0086】作為(c2)光聚合起始劑，可舉出例如苯甲基縮酮系光聚合起始劑、 α -羥基酮系光聚合起始劑、 α -胺基酮系光聚合起始劑、醯基氧化膦系光聚合起始劑、脲酯系光聚合起始劑、吡啶系光聚合起始劑、二茂鈦系光聚合起始劑、二苯甲酮系光聚合起始劑、苯乙酮系光聚合起始劑、芳香族酮酯系光聚合起始劑、苯甲酸酯系光聚合起始劑等。亦可含有2種以上的(c2)光聚合起始劑。從進一步提升感度之觀點而言，進一步更佳為 α -胺基酮系光聚合起始劑、醯基氧化膦系光聚合起始劑、脲酯系光聚合起始劑。

【0087】作為 α -胺基酮系光聚合起始劑，可舉出例如2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-咪啉基丙烷-1-酮、2-苯甲基-2-二甲胺基-1-(4-咪啉基苯基)-丁烷-1-酮、2-二甲胺基-2-(4-甲基苯基)-1-(4-咪啉基苯基)-丁烷-1-酮、3,6-雙(2-甲基-2-咪啉基丙醯基)-9-辛基-9H-吡啶等。

【0088】作為醯基氧化膦系光聚合起始劑，可舉出例如2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基氧化膦、雙(2,4,6-三甲

基苯甲醯基)-苯基氧化膦、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦等。

【0089】作為脞酯系光聚合起始劑，可舉出例如 1-苯基丙烷-1,2-二酮-2-(O-乙氧羰基)脞、1-苯基丁烷-1,2-二酮-2-(O-甲氧羰基)脞、1,3-二苯基丙烷-1,2,3-三酮-2-(O-乙氧羰基)脞、1-[4-(苯硫基)苯基]辛烷-1,2-二酮-2-(O-苯甲醯基)脞、1-[4-[4-(羧苯基)硫基]苯基]丙烷-1,2-二酮-2-(O-乙醯基)脞、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]乙酮-1-(O-乙醯基)脞、1-[9-乙基-6-[2-甲基-4-[1-(2,2-二甲基-1,3-二氧雜環戊烷-4-基)甲氧基]苯甲醯基]-9H-吡啶-3-基]乙酮-1-(O-乙醯基)脞或 1-(9-乙基-6-硝基-9H-吡啶-3-基)-1-[2-甲基-4-(1-甲氧基丙烷-2-基氧基)苯基]甲酮-1-(O-乙醯基)脞等。

【0090】在本發明中，從進一步提升感度之觀點而言，(c2)光聚合起始劑的含量，相對於鹼可溶性樹脂(a)及後述的自由基聚合性化合物之合計 100 質量份，較佳為 0.1 質量份以上，更佳為 1 質量份以上。另一方面，從進一步提升解析度，且減少錐形角度之觀點而言，較佳為 25 質量份以下，更佳為 15 質量份以下。

< 自由基聚合性化合物 >

【0091】本發明的樹脂組成物，亦可進一步含有自由基聚合性化合物。

【0092】自由基聚合性化合物係指在分子中具有多個乙烯性不飽和雙鍵的化合物。曝光時，可藉由自前述的(c2)光聚合起始劑產生的自由基，進行自由基聚合性化

合物之自由基聚合，使光照射部不溶解，藉以得到負型的圖案。藉由進一步含有自由基聚合性化合物，可促進光照射部之光硬化，且進一步提升感度。此外，由於熱硬化後之交聯密度提升，故可提升硬化膜之硬度。

【0093】作為自由基聚合性化合物，較佳為容易進行自由基聚合之具有(甲基)丙烯醯基的化合物。從曝光時之感度提升及硬化膜之硬度提升之觀點而言，更佳為在分子內具有兩個以上之(甲基)丙烯醯基的化合物。從曝光時之感度提升及硬化膜之硬度提升之觀點而言，作為自由基聚合性化合物之雙鍵當量，較佳為80~400g/mol。

【0094】作為自由基聚合性化合物，可舉出例如，三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇八(甲基)丙烯酸酯、2,2-雙[4-(3-(甲基)丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)苯基]丙烷、1,3,5-參((甲基)丙烯醯氧乙基)異三聚氰酸、1,3-雙((甲基)丙烯醯氧乙基)異三聚氰酸、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙氧基)苯基]蒽、9,9-雙[4-(3-(甲基)丙烯醯氧基丙氧基)苯基]蒽、9,9-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基苯基)蒽或此等之酸改性體、環氧乙烷改性體、環氧丙烷改性體等。

【0095】在本發明中，從進一步提升感度，且減少錐形角度之觀點而言，自由基聚合性化合物的含量，相對

於鹼可溶性樹脂(a)及自由基聚合性化合物之合計 100 質量份，較佳為 15 質量份以上，更佳為 30 質量份以上。另一方面，從進一步提升硬化膜的耐熱性，且減少錐形角度之觀點而言，較佳為 65 質量份以下，更佳為 50 質量份以下。

< 熱交聯劑 >

【0096】本發明的樹脂組成物，亦可含有熱交聯劑。熱交聯劑係指在分子內具有至少 2 個烷氧甲基、羥甲基、環氧基、氧雜環丁烷基等熱反應性之官能基的化合物。藉由含有熱交聯劑，與鹼可溶性樹脂(a)或其它的添加成分交聯，可提升熱硬化後的膜之耐熱性、耐化學性及硬度。又，可進一步減少來自硬化膜的逸出氣體量，且提升有機 EL 顯示裝置的長期可靠度。

【0097】作為具有至少 2 個烷氧甲基或羥甲基的化合物之較佳例，可舉出 DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DML-BisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、

HMOM-TPHAP(以上爲商品名，本州化學工業(股)製)、
 「NIKALAC」(註冊商標)MX-290、「NIKALAC」MX-280、
 「NIKALAC」MX-270、「NIKALAC」MX-279、「NIKALAC」
 MW-100LM、「NIKALAC」MX-750LM(以上爲商品名，三
 和化學(股)製)。

【0098】作爲具有至少 2 個環氧基的化合物之較佳
 例，可舉出「EPOLIGHT」(註冊商標)40E、「EPOLIGHT」
 100E、「EPOLIGHT」200E、「EPOLIGHT」400E、
 「EPOLIGHT」70P、「EPOLIGHT」200P、「EPOLIGHT」
 400P、「EPOLIGHT」1500NP、「EPOLIGHT」80MF、
 「EPOLIGHT」4000、「EPOLIGHT」3002(以上爲共榮社
 化學(股)製)、「DENACOL」(註冊商標)EX-212L、
 「DENACOL」EX-214L、「DENACOL」EX-216L、
 「DENACOL」EX-850L(以上爲Nagase ChemteX(股)
 製)、GAN、GOT(以上爲日本化藥(股)製)、「EPIKOTE」
 (註冊商標)828、「EPIKOTE」1002、「EPIKOTE」1750、
 「EPIKOTE」1007、YX8100-BH30、E1256、E4250、
 E4275(以上爲Japan Epoxy Resins(股)製)、「EPICLON」
 (註冊商標)EXA-9583、HP4032(以上爲DIC(股)製)、
 VG3101(三井化學(股)製)、「TEPIC」(註冊商標)S、
 「TEPIC」G、「TEPIC」P(以上爲日產化學工業(股)製)、
 「DENACOL」EX-321L(Nagase ChemteX(股)製)、
 NC6000(日本化藥(股)製)、「EPOTOHTO」(註冊商
 標)YH-434L(東都化成(股)製)、EPPN502H、NC3000(日
 本化藥(股)製)、「EPICLON」(註冊商標)N695、HP7200(以
 上爲DIC(股)製)等。

【0099】作為具有至少 2 個氧雜環丁烷基的化合物之較佳例，可舉出例如，ETERNACOLL EHO、ETERNACOLL OXBP、ETERNACOLL OXTP、ETERNACOLL OXMA(以上為宇部興產(股)製)、氧雜環丁烷化酚酚醛等。

【0100】熱交聯劑亦可組合 2 種以上而使用。

【0101】熱交聯劑的含量，排除溶劑，相對於樹脂組成物全量 100 質量份，較佳為 1 質量份以上 30 質量份以下。若熱交聯劑的含量為 1 質量份以上，則可進一步提高硬化膜之耐化學性及硬度。又，若熱交聯劑的含量為 30 質量份以下，則可進一步減少來自硬化膜的逸出氣體量，進一步提高有機 EL 顯示裝置的長期可靠度，且樹脂組成物之保存安定性也優異。

< 有機溶劑 >

【0102】本發明的樹脂組成物，亦可含有有機溶劑。藉由含有有機溶劑，可成為清漆的狀態，且可提升塗布性。

【0103】作為有機溶劑，可舉出 γ -丁內酯等極性的非質子性溶劑、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單正丙醚、乙二醇單正丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單正丙醚、二乙二醇單正丁醚、三乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單正丙醚、丙二醇單正丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單正丙醚、二丙二醇單正丁醚、三丙二醇單甲醚、三丙二醇單乙醚、四氫呋喃、二噁烷等醚類、丙酮、甲基乙基酮、二異丁酮、

環己酮、2-庚酮、3-庚酮、二丙酮醇等酮類、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸乙酯等之酯類、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、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、乙氧基乙酸乙酯、羥基乙酸乙酯、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、丙酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、甲酸正戊酯、乙酸異戊酯、丙酸正丁酯、丁酸乙酯、丁酸正丙酯、丁酸異丙酯、丁酸正丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸正丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-側氧丁酸乙酯等其它的酯類、甲苯、二甲苯等之芳香族烴類、N-甲基吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等醯胺類等。亦可含有該等 2 種以上。

【0104】有機溶劑的含量，沒有特別限定，但排除溶劑，相對於感光性樹脂組成物全量 100 質量份，較佳為 100~3000 質量份，進一步更佳為 150~2000 質量份。又，相對於有機溶劑全量之沸點 180℃以上的溶劑所佔之比例，較佳為 20 質量份以下，更佳為 10 質量份以下。藉由使沸點 180℃以上的溶劑之比例成為 20 質量份以下，可進一步減少熱硬化後的逸出氣體量，作為結果，可進一步提高有機 EL 裝置的長期可靠度。

< (d) 著色劑 >

【0105】本發明的樹脂組成物，亦可進一步含有(d)著色劑。

【0106】著色劑係為吸收特定波長之光的化合物，特別是指利用吸收可見光線的波長(380~780nm)之光進行著色的化合物。藉由含有著色劑，可將自樹脂組成物得到的膜進行著色，且可賦予將透射過樹脂組成物膜的光、或是自樹脂組成物膜反射的光，著色為所需的顏色之著色性。又，可賦予自透射過樹脂組成物膜的光、或是自樹脂組成物膜反射的光，遮蔽吸收著色劑之波長的光之遮光性。

【0107】作為著色劑，可舉出吸收可見光線的波長之光，且著色為白、紅、橙、黃、綠、青或紫色的化合物。藉由組合兩色以上，可提升將透射過樹脂組成物所需之樹脂組成物膜的光、或是自樹脂組成物膜反射的光，調色為所需的顏色座標之調色性。

【0108】作為著色劑，較佳為顏料及/或染料。又，著色劑，可為黑色劑，亦可為黑色以外的著色劑。

【0109】黑色劑係指藉由吸收可見光線之波長的光，著色為黑色的化合物，可為顏料，亦可為染料。藉由含有黑色劑，使樹脂組成物膜成為黑色，因此可遮蔽透射過樹脂組成物膜的光、或是自樹脂組成物膜反射的光，且提升遮光性。因此，適於彩色濾光片之黑色矩陣或液晶顯示器之黑色柱間隔物(Black Column Spacer)等遮光膜、或需要藉由抑制外部光線反射而成為高對比的用途。

【0110】從遮光性之觀點而言，作為黑色劑，較佳為吸收可見光線的全波長之光，且著色為黑色的化合物。又，選自於包含白、紅、橙、黃、綠、藍及紫色的群組之兩色以上的化合物之混合物也較為理想。藉由組合該等兩色以上，可著色為擬似黑色，且可提升遮光性。

【0111】黑色劑，較佳為黑色顏料、黑色染料及/或含有兩色以上的染料混合物，從遮光性之觀點而言，更佳為含有黑色顏料。

【0112】黑色以外的著色劑係指藉由吸收可見光線的波長之光而進行著色的化合物。亦即，排除前述之黑色，著色為白、紅、橙、黃、綠、藍或紫色的著色劑。藉由含有黑色以外的著色劑，可對樹脂組成物膜賦予遮光性、著色性及調色性。

【0113】作為黑色以外的著色劑，較佳為黑色以外的顏料及/或黑色以外的染料，從遮光性、及耐熱性或耐候性之觀點而言，更佳為黑色以外的顏料。

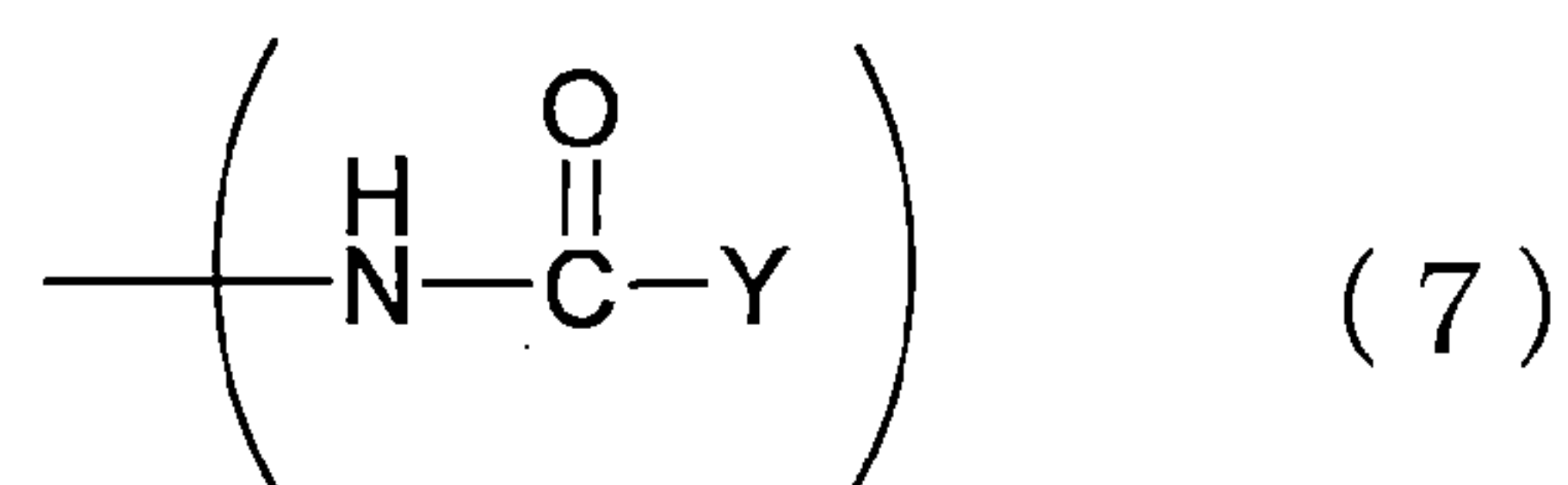
【0114】(d)著色劑的含量，排除溶劑，相對於樹脂組成物 100 質量份，較佳為 5 質量份以上，更佳為 15 質量份以上。藉由含有 5 質量份以上的著色劑，可提升遮光性、著色性及調色性。另一方面，著色劑的含量較佳為 70 質量份以下，更佳為 60 質量份以下。藉由含有 70 質量份以下的著色劑，可進一步提升感度。

< (e1)醯胺酚化合物、(e2)芳香族醯胺酸化合物 >

【0115】本發明的樹脂組成物，亦可含有(e1)在酚性羥基之鄰位具有下述通式(7)所示之 1 價基的醯胺酚化合

物(以下有時單純記載為「(e1)醯胺酚化合物」)及/或(e2)在羧基之鄰位具有下述通式(8)所示之 1 價基的芳香族醯胺酸化合物(以下有時單純記載為「(e2)芳香族醯胺酸化合物」)。(e1)醯胺酚化合物具有酚性羥基，(e2)芳香族醯胺酸化合物具有羧基，故例如正型感光性樹脂組成物的情況，在顯影時酚性羥基或羧基促進曝光部之溶解，因此可成為高感度。另一方面，(e1)醯胺酚化合物於酚性羥基之鄰位具有醯胺基，(e2)芳香族醯胺酸化合物於羧基之鄰位具有醯胺基，故硬化後，利用環化脫水反應可得到為極性基的酚性羥基或羧基未殘留，且低吸水性之硬化膜。從進一步提升相對於鹼顯影液的溶解性，且進一步提升感度之觀點而言，(e1)醯胺酚化合物及(e2)芳香族醯胺酸化合物，較佳為具有 2 個以上的下述通式(7)或(8)所示之 1 價基。

【0116】

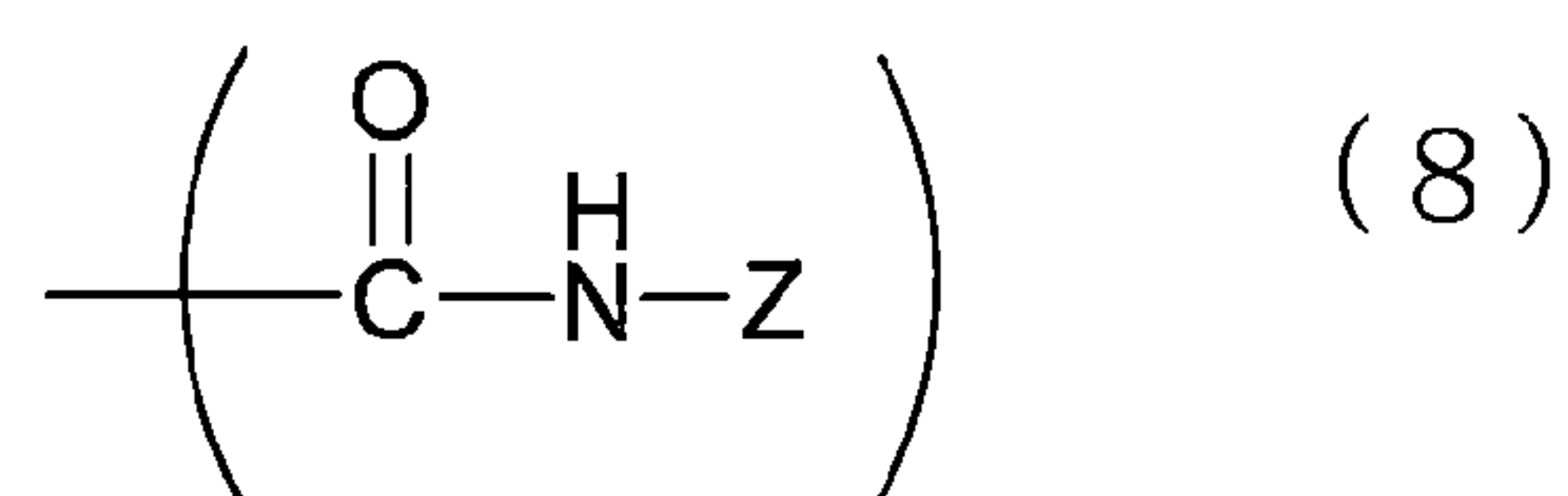


【0117】通式(7)中，Y 表示具有與通式(7)中之羰基碳直接鍵結的碳數 2～20 之烷基的 1 價有機基或具有 $-(\text{WO})_n-$ 的 1 價有機基。W 表示碳數 1～10 的伸烷基，n 表示 1～20 的整數。

【0118】若 Y 具有與通式(7)中之羰基碳直接鍵結的碳數 2～20 之烷基或 $-(\text{WO})_n-$ ，則 250℃以下之脫水閉環率變高，因此可減少硬化後之吸水率。Y 為具有烷基的 1 價有機基時，從提升耐熱性之觀點而言，碳數較佳為 10

以下，更佳為 6 以下。Y 為具有 $-(WO)_n-$ 的 1 價有機基時，從提升耐熱性之觀點而言，W 較佳為亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基。W 為亞甲基時，從提高脫水閉環率之觀點而言，n 較佳為 2 以上。更佳為 3 以上。又，從提升耐熱性之觀點而言，n 較佳為 10 以下。W 為亞甲基以外時，從提升耐熱性之觀點而言，n 較佳為 2~10。又，從提升耐熱性之觀點而言，Y 亦可任意地具有取代基，較佳為例如在末端具有芳基。

【0119】



【0120】通式(8)中，Z 表示具有與通式(8)中之醯胺氮直接鍵結的碳數 2~20 之烷基的 1 價有機基或具有 $-(WO)_n-$ 的 1 價有機基。W 表示碳數 1~10 的伸烷基，n 表示 1~20 的整數。

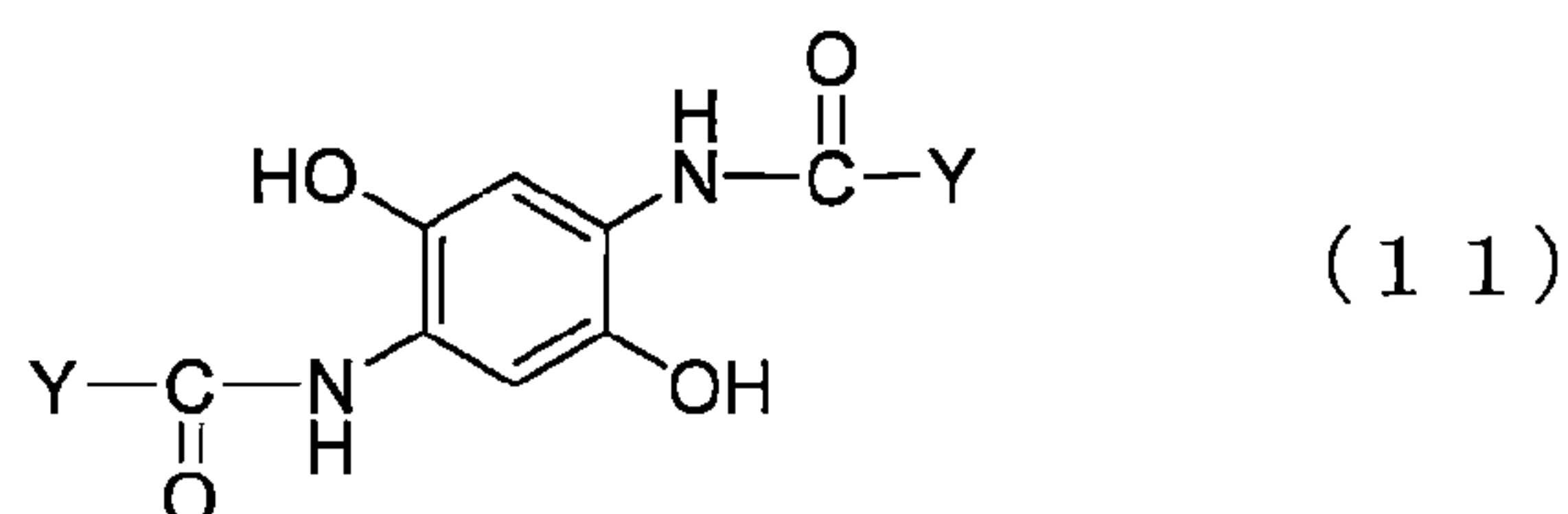
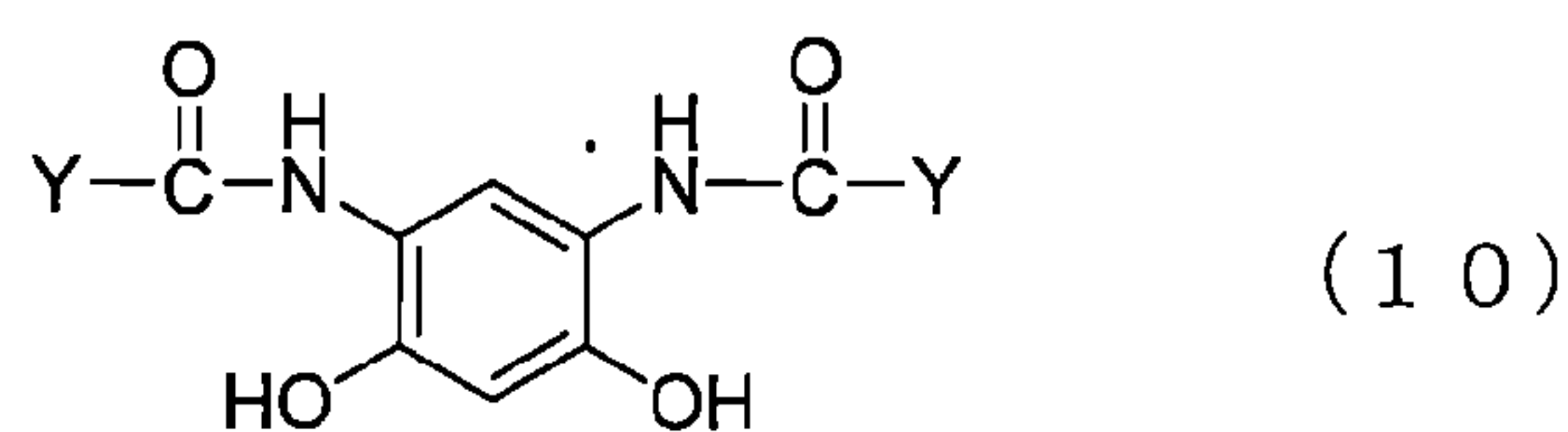
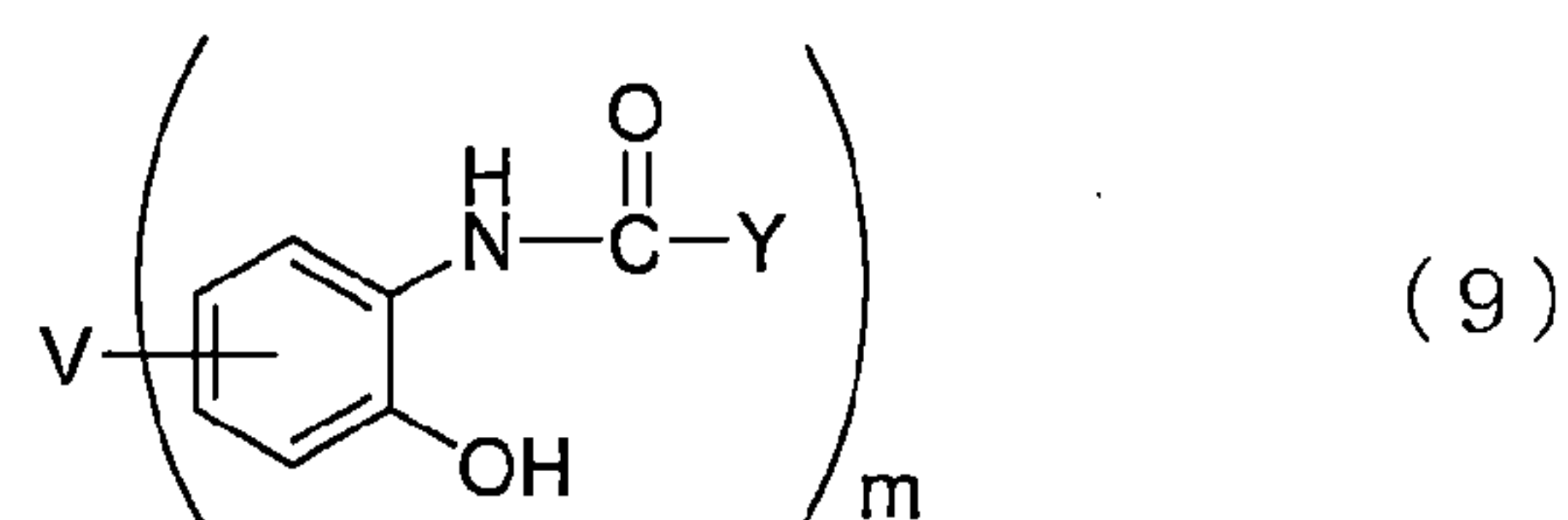
【0121】若 Z 具有與通式(8)中之醯胺氮直接鍵結的碳數 2~20 之烷基或 $-(WO)_n-$ ，則 250℃ 以下之脫水閉環率變高，因此可減少硬化後之吸水率。Z 為烷基時，從提升耐熱性之觀點而言，碳數較佳為 10 以下，更佳為 6 以下。Z 為具有 $-(WO)_n-$ 的 1 價有機基時，從提升耐熱性之觀點而言，W 較佳為亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基。W 為亞甲基時，從提高脫水閉環率之觀點而言，n 較佳為 2 以上。更佳為 3 以上。又，從提升耐熱性之觀點而言，n 較佳為 10 以下。W 為亞甲基以外時，從提升耐熱

性之觀點而言， n 較佳為 $2 \sim 10$ 。又，從提升耐熱性之觀點而言， Z 亦可任意地具有取代基，較佳為例如在末端具有芳基。

【0122】通式(7)中的 Y 及通式(8)中的 Z 為碳數 $2 \sim 20$ 的烷基，可舉出例如乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十五基、十六基、十七基、十八基、十九基、二十基等。又，通式(7)及通式(8)中的 W 為碳數 $1 \sim 10$ 的伸烷基，可舉出例如亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸癸基等。

【0123】作為本發明的(e1)醯胺酚化合物，可舉出下述通式(9)～(11)中之任一者所示的化合物。該化合物也可作為溶解促進劑使用。

【0124】



【0125】通式(9)～(11)中， m 表示 $1 \sim 4$ 的整數。 Y 表示具有與通式(9)～(11)中之羰基碳直接鍵結的碳數 $2 \sim$

20 之烷基的 1 價有機基或具有 $-(WO)_n$ - 的 1 價有機基。W 表示碳數 1~10 的伸烷基，n 表示 1~20 的整數。

【0126】Y 為具有烷基的 1 價有機基時，碳數較佳為 10 以下，更佳為 6 以下。Y 為具有 $-(WO)_n$ - 的 1 價有機基時，W 較佳為亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基。W 為亞甲基時，n 較佳為 2 以上，更佳為 3 以上。又，n 較佳為 10 以下。W 為亞甲基以外時，n 較佳為 2~10。又，Y 亦可任意地具有取代基，較佳為例如在末端具有芳基。

【0127】通式(9)~(11)中，V 表示單鍵、氫原子、烷氧基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-R^{23}-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-R^{24}-OC(=O)-$ 、 $-C(=O)NH-R^{25}-NHC(=O)-$ 或碳數 1~20 的 1~4 價烴基。 $R^{23} \sim R^{25}$ 表示碳數 1~20 的 2 價烴基。從提升溶解性之觀點而言，烴基的碳數，更佳為 1~10。烴基可為飽和，亦可為不飽和。惟 V 為單鍵時， $m=2$ 。

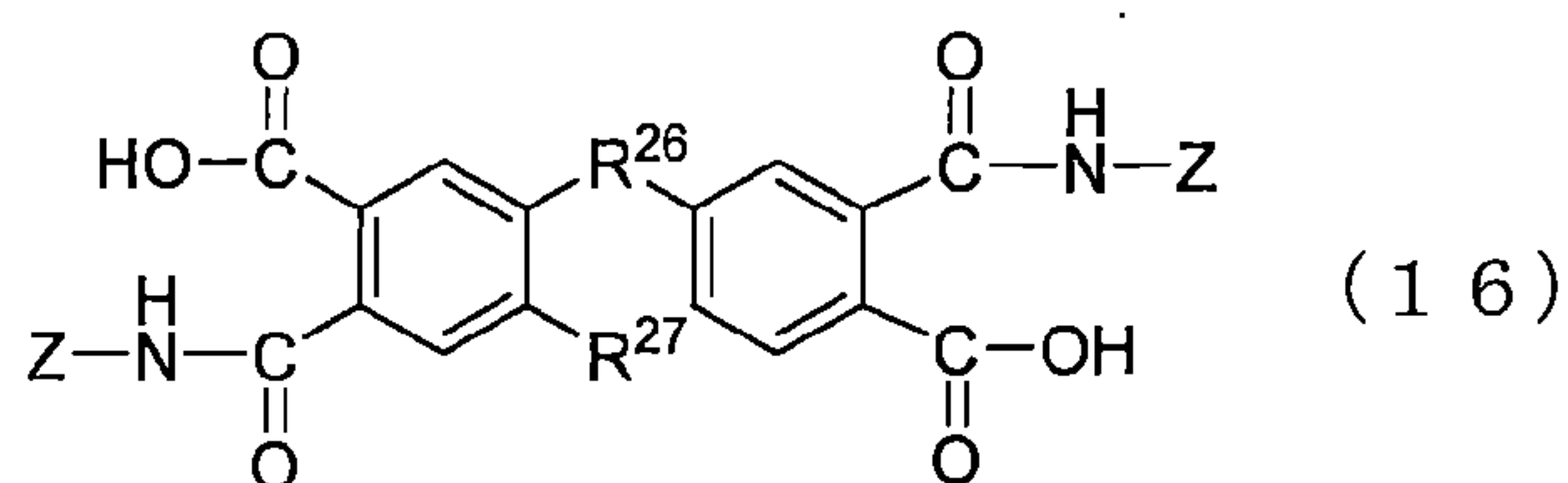
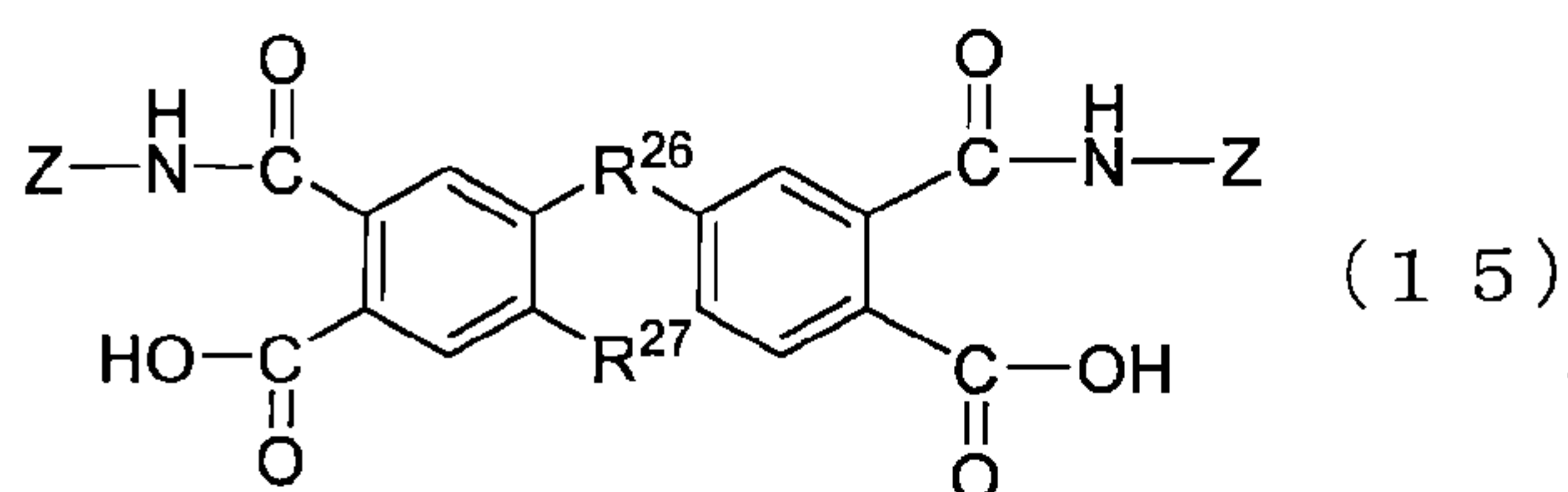
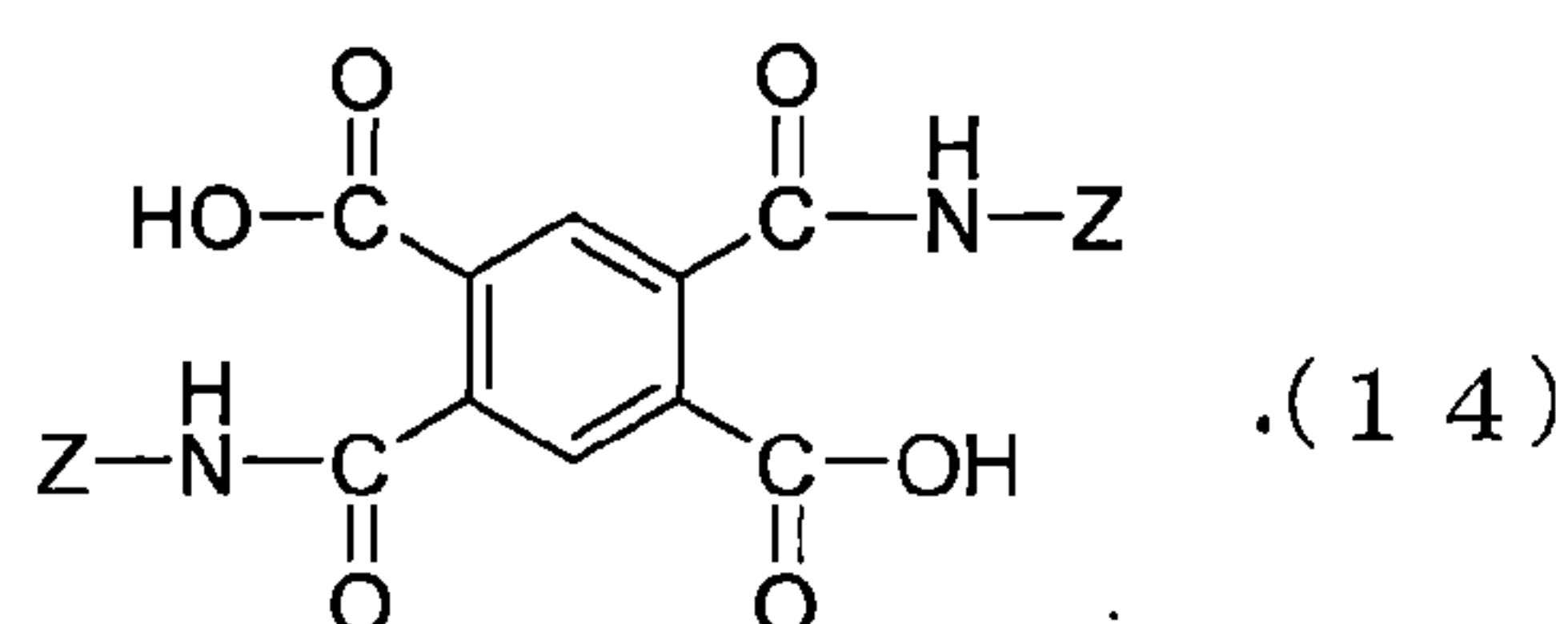
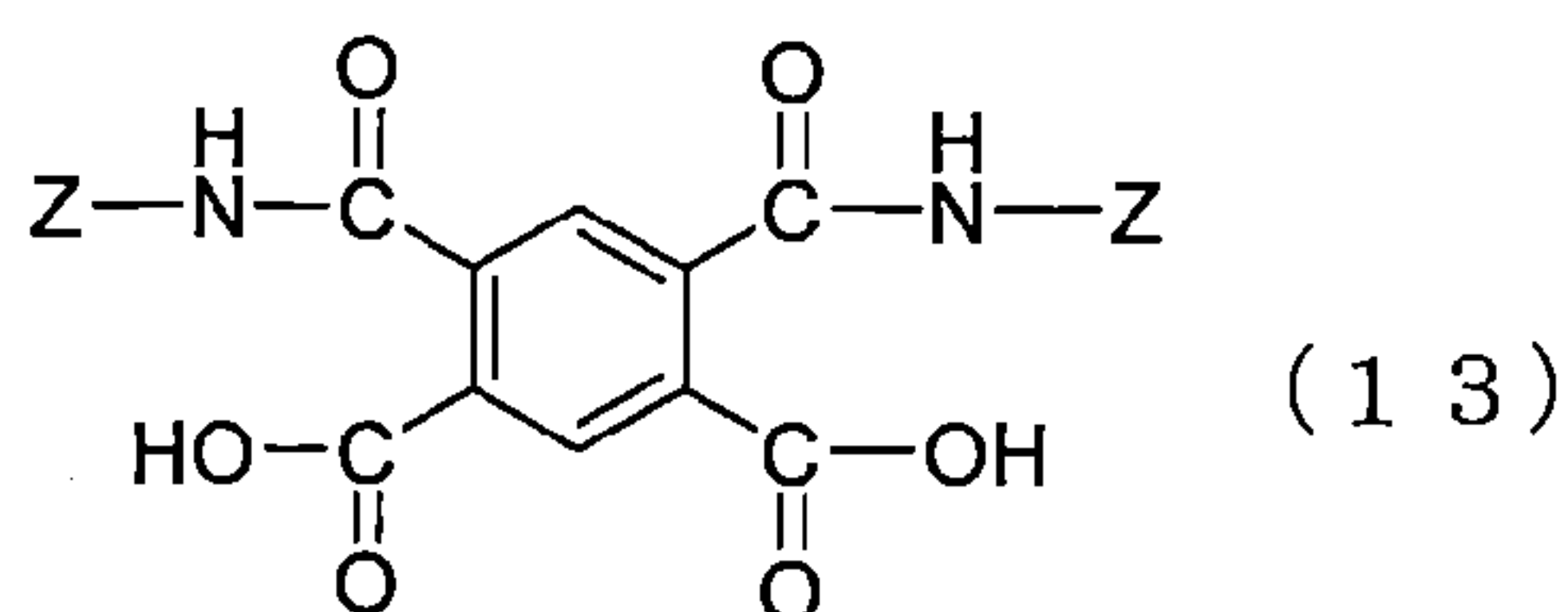
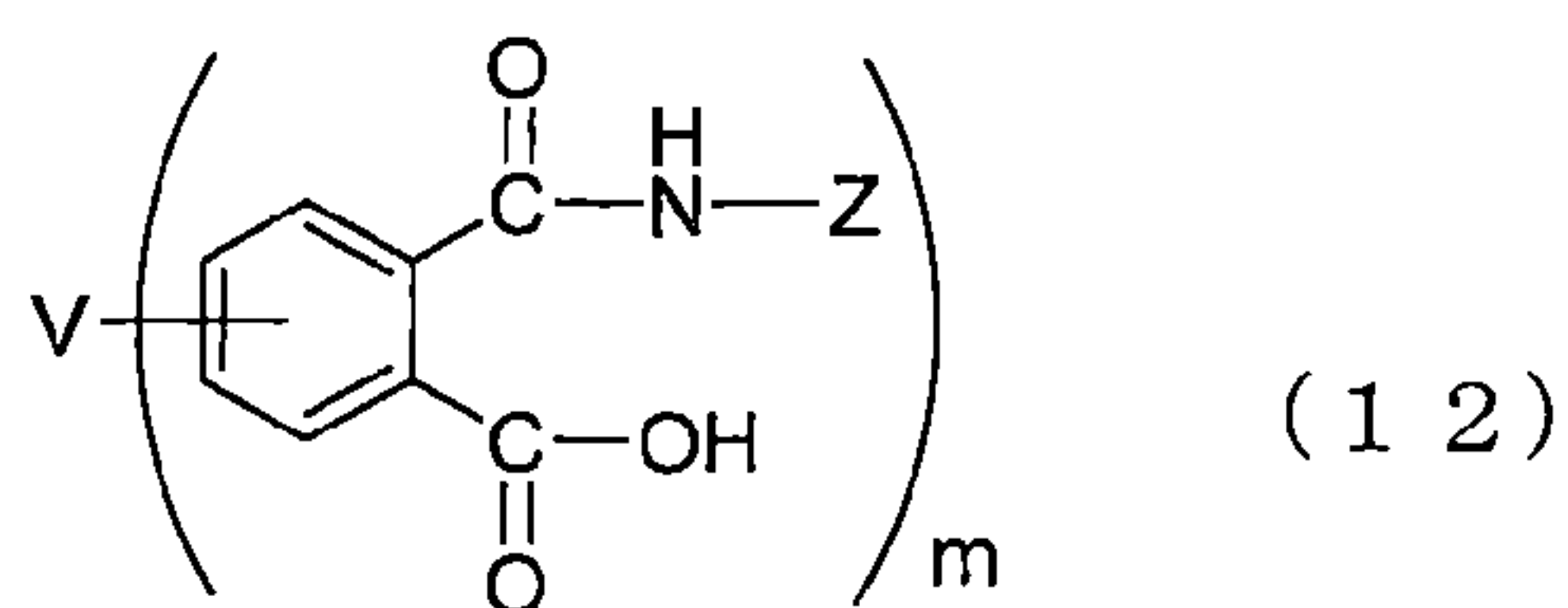
【0128】本發明所使用的(e1)醯胺酚化合物，可藉由使在酚性烴基之鄰位具有胺基的化合物或其鹽酸鹽與對應的醯氯進行反應而得到。作為在酚性烴基之鄰位具有胺基的化合物，可舉出例如 2-胺基酚、2,4-二烴基-m-苯二胺、2,5-二烴基-p-苯二胺、4,6-二胺基間苯二酚、3,3'-二胺基-4,4'-二烴基二苯基、4,4'-二胺基-3,3'-二烴基二苯基、3,4'-二胺基-3',4-二烴基二苯基、3,3'-二胺基-4,4'-二烴基二苯基、4,4'-二胺基-3,3'-二烴基二苯基、3,4'-二胺基-3',4-二烴基二苯基、3,3'-二胺基-4,4'-二烴基二苯基六氟丙烷、4,4'-二胺基-3,3'-二烴基二苯基六氟丙

烷、3,4'-二胺基-3',4-二羥基二苯基六氟丙烷、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯甲酮、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯甲酮、3,4'-二胺基-3',4-二羥基二苯甲酮、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯砜、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯砜、3,4'-二胺基-3',4-二羥基二苯砜、雙(3-胺基-4-羥苯基)丙烷、雙(3-胺基-4-羥苯基)甲烯、雙(3-胺基-4-羥苯基)萆、2,2'-雙(三氟甲基)-5,5'-二羥基聯苯胺等含羥基的二胺、或將該等之芳香族環的氫原子之一部分以碳數 1~10 的烷基或氟烷基、鹵原子等取代的化合物等。

【0129】作為醯氯，可舉出例如丙醯氯、丁醯氯、戊醯氯、己醯氯、庚醯氯、辛醯氯、壬醯氯、癸醯氯、月桂醯氯等醯氯、或將該等之氫原子的一部分以碳數 1~10 的烷基等取代的化合物、將末端之甲基以芳基取代的化合物等。

【0130】作為本發明的(e2)芳香族醯胺酸化合物，可舉出下述通式(12)~(16)中之任一者所示的化合物。該化合物也可作為溶解促進劑使用。

【0131】



【0132】通式(12)~(16)中，m 表示 1~4 的整數。Z 表示具有與通式(12)~(16)中之醯胺氮直接鍵結的碳數 2~20 之烷基的 1 價有機基或具有 $-(\text{WO})_n-$ 的 1 價有機基。W 表示碳數 1~10 的伸烷基，n 表示 1~20 的整數。

【0133】Z 為具有烷基的 1 價有機基時，碳數較佳為 10 以下，更佳為 6 以下。Z 為具有 $-(\text{WO})_n-$ 的 1 價有機基時，W 較佳為亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基。W 為亞甲基時，n 較佳為 2 以上，更佳為 3 以上。又，n 較佳為 10 以下。W 為亞甲基以外時，n 較佳為 2~10。又，Z 亦可任意地具有取代基，較佳為例如在末端具有芳基。

【0134】通式(12)~(16)中，V 表示單鍵、氫原子、烷氧基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-\text{R}^{23}-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}^{24}-\text{OC}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{R}^{25}-\text{NHC}(=\text{O})-$ 或碳數 1~20 之 1~4 價烴基。 $\text{R}^{23} \sim \text{R}^{25}$ 表示碳數 1~20 之 2 價烴基， R^{26} 及 R^{27} 表示 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$ 。

從提升溶解性之觀點而言，烴基的碳數更佳為 1～10。烴基可為飽和，亦可為不飽和。惟 V 為單鍵時， $m=2$ 。

【0135】本發明所使用的(e2)芳香族醯胺酸化合物，可藉由使酸酐、酸二酐、二羧酸化合物或四羧酸化合物與對應的 1 級胺進行反應而得到。

【0136】作為酸酐，可舉出例如鄰苯二甲酸酐。作為酸二酐，可舉出例如例示作為構成聚醯亞胺的酸二酐的芳香族四羧酸二酐。作為二羧酸，可舉出例如鄰苯二甲酸。作為四羧酸，可舉出例如例示作為構成聚醯亞胺前驅物或聚苯并呋啶前驅物之四羧酸的芳香族四羧酸。

【0137】作為 1 級胺，可舉出例如乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十二胺等脂肪族胺或將該等氫原子之一部分以碳數 1～10 的烷基等取代的化合物、將末端之甲基以芳基取代的化合物等。

【0138】從進一步提升感度之觀點而言，本發明的樹脂組成物之(e1)醯胺酚化合物及/或(e2)芳香族醯胺酸化合物的含量，相對於鹼可溶性樹脂(a)100 質量份，較佳為 1 質量份以上，更佳為 3 質量份以上，又，從提升耐熱性之觀點而言，較佳為 50 質量份以下，更佳為 40 質量份以下。

< 密合改良劑 >

【0139】本發明的樹脂組成物，亦可含有密合改良劑。作為密合改良劑，可舉出乙烯三甲氧矽烷、乙烯三乙氧矽烷、環氧環己基乙基三甲氧矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧矽烷、p-苯

乙烯基三甲氧矽烷、3-胺丙基三甲氧矽烷、3-胺丙基三乙氧矽烷、N-苯基-3-胺丙基三甲氧矽烷等矽烷偶合劑、鈦螯合劑、鋁螯合劑、使芳香族胺化合物與含烷氧基的矽化合物進行反應而得到的化合物等。亦可含有該等 2 種以上。藉由含有該等之密合改良劑，在將樹脂膜進行顯影時等，可提高與矽晶圓、ITO、 SiO_2 、氮化矽等底層基材之密合性。又，可提高相對於在清洗等使用之氧電漿、UV 臭氧處理的耐性。密合改良劑的含量，排除溶劑，相對於樹脂組成物全量 100 質量份，較佳為 0.1~10 質量份。

< 界面活性劑 >

【0140】本發明的樹脂組成物，視需要亦可含有界面活性劑，且可提升與基板之潤濕性。作為界面活性劑，可舉出例如 Dow Corning Toray(股)之 SH 系列、SD 系列、ST 系列、BYK Japan(股)之 BYK 系列、信越化學工業(股)之 KP 系列、日油(股)之 DISFOAM 系列、DIC(股)之「MEGAFAC(註冊商標)」系列、住友 3M(股)之 FLUORAD 系列、旭硝子(股)之「SURFLON(註冊商標)」系列、「AsahiGuard(註冊商標)」系列、OMNOVA Solutions 公司的 PolyFox 系列等氟系界面活性劑、共榮社化學(股)的 POLYFLOW 系列、楠本化成(股)的「DISPARLON(註冊商標)」系列等丙烯酸系及/或甲基丙烯酸系的界面活性劑等。

【0141】界面活性劑的含量，排除溶劑，相對於樹脂組成物全量 100 質量份，較佳為 0.001~1 質量份。

< 無機粒子 >

【0142】本發明的樹脂組成物，亦可含有無機粒子。作為無機粒子之較佳的具體例，可舉出例如氧化矽、氧化鈦、鈦酸鋇、氧化鋁、滑石等。無機粒子的一級粒徑較佳為 100nm 以下，更佳為 60nm 以下。

【0143】無機粒子的含量，排除溶劑，相對於樹脂組成物全量 100 質量份，較佳為 5~90 質量份。

< 熱酸產生劑 >

【0144】在不損及有機 EL 顯示裝置之長期可靠度的範圍，本發明的樹脂組成物亦可含有熱酸產生劑。熱酸產生劑除利用加熱產生酸，且促進熱交聯劑的交聯反應之外，也可在 (a) 成分的樹脂具有未閉環之醯亞胺環結構、噁唑環結構時，促進該等之環化，且進一步提升硬化膜之機械特性。

【0145】在本發明使用的熱酸產生劑之熱分解起始溫度，較佳為 50℃~270℃，更佳為 250℃ 以下。又，若選擇在將本發明的樹脂組成物塗布於基板後之乾燥(預烘烤：約 70~140℃)時未產生酸，且在之後的曝光、顯影於圖案成形後之最後加熱(硬化：約 100~400℃)時產生酸者，則可抑制顯影時之感度降低，因而較佳。

【0146】由在本發明使用之熱酸產生劑產生的酸，較佳為強酸，較佳為例如 p-甲苯磺酸、苯磺酸等芳基磺酸、甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、丁磺酸等烷磺酸或氟甲基磺酸等鹵烷基磺酸等。該等係作為鎔鹽等鹽、或作為醯亞胺磺酸鹽等共價鍵結化合物使用。亦可含有該等 2 種以上。

【0147】熱酸產生劑的含量，排除溶劑，相對於樹脂組成物全量 100 質量份，較佳為 0.01 質量份以上，更佳為 0.1 質量份以上。藉由含有 0.01 質量份以上的熱酸產生劑，促進交聯反應及樹脂的未閉環結構之環化，因此可進一步提升硬化膜之機械特性及耐化學性。又，從有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之觀點而言，較佳為 5 質量份以下，更佳為 2 質量份以下。

< 樹脂組成物之製造方法 >

【0148】接著，針對本發明的樹脂組成物之製造方法進行說明。例如，藉由溶解前述鹼可溶性樹脂(a)及鹼可溶性樹脂(b)、及視需要溶解(c)感光性化合物、(d)著色劑、熱交聯劑、溶劑、密合改良劑、界面活性劑、具有酚性羥基的化合物、無機粒子、熱酸產生劑等，可得到樹脂組成物。作為溶解方法，可舉出攪拌或加熱。加熱的情況，加熱溫度較佳為設定為不損及樹脂組成物之性能的範圍，通常為室溫～80℃。又，各成分的溶解順序沒有特別限定，可舉出例如由溶解性低的化合物依序進行溶解的方法。又，關於界面活性劑或一部分的密合改良劑等在攪拌溶解時容易產生氣泡的成分，藉由在溶解其它的成分之後，最後進行添加，而可防止氣泡產生所致之其它的成分之溶解不良。

【0149】得到的樹脂組成物，較佳為使用過濾用過濾器進行過濾，將垃圾或粒子除去。過濾器孔徑有例如 0.5 μm 、0.2 μm 、0.1 μm 、0.07 μm 、0.05 μm 、0.02 μm 等，但並沒有限定於該等。過濾器的材質有聚丙烯(PP)、聚

乙烯(PE)、耐綸(NY)、聚四氟乙烯(PTFE)等，較佳為聚乙烯或耐綸。

< 樹脂薄片 >

【0150】本發明的樹脂薄片係由前述樹脂組成物形成。

【0151】本發明的薄片例如可藉由在聚對苯二甲酸乙二酯等剝離性基材上塗布前述的樹脂組成物，得到樹脂組成物的塗布膜，並進行乾燥而得到。亦可進一步積層保護薄膜。

【0152】作為塗布方法，可舉出例如旋轉塗布法、狹縫塗布法、浸塗法、噴灑塗布法、印刷法等。該等中，從能以少量的塗布液進行塗布之有利於減低成本之觀點而言，較佳為狹縫塗布法。狹縫塗布法所需要之塗布液的量，例如相較於旋轉塗布法為 $1/5 \sim 1/10$ 左右。作為在塗布使用的狹縫噴嘴，可選擇例如 Dainippon Screen Manufacturing(股)製「Linearcoater」、東京應化工業(股)製「Spinless」、Toray Engineering(股)製「TS Coater」、中外爐工業(股)製「TABLE COATER」、東京威力科創(股)製「CS 系列」「CL 系列」、Cermatronics Boeki(股)製「內嵌型狹縫塗布機」、平田機工(股)製「HEAD COATER HC 系列」等由多個製造商上市者。塗布速度一般為 $10\text{mm}/\text{秒鐘} \sim 400\text{mm}/\text{秒鐘}$ 的範圍。塗布膜的膜厚因樹脂組成物的固體成分濃度、黏度等而不同，通常乾燥後的膜厚為 $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ ，較佳為塗布成為 $0.3 \sim 5\mu\text{m}$ 。

【0153】亦可在塗布之前，將塗布樹脂組成物的基材，預先以前述的密合改良劑進行前處理。作為前處理方法，可舉出例如使用將 0.5～20 質量%的密合改良劑溶解於異丙醇、乙醇、甲醇、水、四氫呋喃、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、乳酸乙酯、己二酸二乙酯等溶媒的溶液，將基材表面進行處理的方法。作為基材表面的處理方法，可舉出旋轉塗布法、縫模塗布法、棒塗布法、浸塗法、噴灑塗布法、蒸氣處理法等方法。

【0154】塗布後，視需要實施減壓乾燥處理。一般係將每個形成塗布膜的基板進行減壓乾燥。可舉出例如在配置於真空室內的接近銷(proximity pin)上放置形成塗布膜的基板，將真空室內進行減壓，藉以進行減壓乾燥的方法。此時，為了抑制位於基板與真空室頂板之間的空氣伴隨減壓乾燥大量流動而產生的混濁，較佳為調整接近銷高度，使基板與真空室頂板之間隔變窄。基板與真空室頂板之距離，較佳為 2～20mm 左右，更佳為 2～10mm。

【0155】減壓乾燥速度也取決於真空室容積、真空泵能力或腔室與泵間的配管徑等，較佳為例如在沒有塗布基板的狀態，設定為使真空室內經過 60 秒鐘後減壓至 40Pa 的條件等。一般的減壓乾燥時間，大多為 30 秒鐘至 100 秒鐘左右，減壓乾燥結束時之真空室內到達壓力，在有塗布基板的狀態，通常為 100Pa 以下。藉由使到達壓成為 100Pa 以下，可成為減少塗布膜表面之黏膩感的乾燥狀態，且藉此可抑制隨後基板輸送的表面污染或粒子之產生。

【0156】塗布後或減壓乾燥後，一般係將塗布膜進行加熱乾燥。也將該步驟稱為預烘烤。乾燥係使用熱板、烘箱、紅外線等。使用熱板時，在板上直接加熱，或者，在設置於板上的接近銷等治具上保持塗布膜而加熱。作為接近銷的材質，可舉出鋁或不鏽鋼等金屬材料、聚醯亞胺樹脂或「鐵氟龍」(註冊商標)等之合成樹脂。只要有耐熱性，則亦可使用任何材質的接近銷。根據基板的尺寸、塗布膜的種類、加熱之目的等而有各種接近銷的高度，較佳為 0.1~10mm 左右。根據塗布膜的種類或目的而有各種加熱溫度及加熱時間，加熱溫度較佳為 50℃~180℃，加熱時間較佳為 1 分鐘~數小時。

【0157】在樹脂薄片具有感光性時，可形成圖案。例如，藉由在具有感光性的樹脂薄片，通過具有所需的圖案之遮罩，照射光化射線而曝光，並藉由進行顯影而形成所需的圖案。

【0158】作為在曝光使用的光化射線，可舉出紫外線、可見光線、電子束、X 射線等。在本發明中，較佳為使用汞燈的 i 射線(365nm)、h 射線(405nm)、g 線(436nm)。具有正型的感光性時，曝光部溶解於顯影液。具有負型的感光性時，曝光部硬化，且不溶於顯影液。

【0159】曝光後，正型的情況係藉由將曝光部利用顯影液除去而形成所需的圖案，負型的情況係藉由將非曝光部利用顯影液除去而形成所需的圖案。作為顯影液，較佳為四甲基氫氧化銨、二乙醇胺、二乙胺基乙醇、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、三乙胺、二乙胺、

甲胺、二甲胺、乙酸二甲胺基乙酯、二甲基胺基乙醇、二甲基胺基乙基甲基丙烯酸酯、環己胺、乙二胺、己二胺等顯示鹼性的化合物之水溶液。亦可在該等之鹼水溶液添加 1 種以上之 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、 γ -丁內酯、二甲基丙烯酸醯胺等極性溶媒、甲醇、乙醇、異丙醇等醇類、乳酸乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等酯類、環戊酮、環己酮、異丁酮、甲基異丁基酮等酮類等。作為顯影方式，可舉出噴灑、混拌、浸漬、超音波等之方式。

【0160】接著，較佳為將藉由顯影而形成的圖案，利用蒸餾水進行潤洗處理。亦可將乙醇、異丙醇等之醇類、乳酸乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等酯類等加入至蒸餾水而進行潤洗處理。

< 硬化膜 >

【0161】本發明的硬化膜，可藉由將前述樹脂薄片或樹脂組成物硬化而得到。

【0162】藉由將前述的樹脂組成物或樹脂薄片加熱硬化，可除去耐熱性低的成分，因此可進一步提升耐熱性及耐化學性。特別是本發明的樹脂組成物或樹脂薄片包含聚醯亞胺前驅物、聚苯并呋喃前驅物、此等之共聚物或此等與聚醯亞胺之共聚物時，藉由加熱硬化形成醯亞胺環、呋喃環，因此可進一步提升耐熱性及耐化學性。又，鹼可溶性樹脂(b1)及鹼可溶性樹脂(b2)，由於在樹脂中具有苯并呋喃骨架，故可藉由加熱硬化與鹼可溶性樹脂(a)進行交聯反應，且可進一步提升耐化學性及耐熱

性。再者，一般而言，在 250℃ 以下之低溫燒成時，有交聯基之一部分容易維持未反應之狀態而殘留的傾向，但在本發明中，苯并噁吡之交聯反應，因為在交聯反應時未產生逸出氣體，所以硬化時之收縮率小，即使殘留未反應的交聯基，也可抑制由硬化膜產生的逸出氣體。

【0163】從進一步減少由硬化膜產生的逸出氣體量之觀點而言，加熱硬化溫度較佳為 300℃ 以上，更佳為 350℃ 以上。另一方面，從提升硬化膜的膜韌性之觀點而言，較佳為 500℃ 以下，更佳為 450℃ 以下。在該溫度範圍中，可階段性升溫，亦可連續性升溫。從進一步減少逸出氣體量之觀點而言，加熱硬化時間較佳為 30 分鐘以上。又，從提升硬化膜的膜韌性之觀點而言，較佳為 3 小時以下。可舉出例如在 150℃、250℃ 各別進行熱處理各 30 分鐘的方法；或花費 2 小時，由室溫直線性升溫至 300℃，同時進行熱處理的方法等。

【0164】本發明的樹脂組成物、樹脂薄片及硬化膜係適合使用於半導體元件之表面保護層或層間絕緣層、有機電致發光 (Electroluminescence：以下記為 EL) 元件之絕緣層、使用有機 EL 元件之顯示裝置的驅動用薄膜電晶體 (Thin Film Transistor：以下記為 TFT) 基板之平坦化層、電路基板之配線保護絕緣層、固體拍攝元件之 on-chip 微透鏡或各種顯示器。固體拍攝元件用平坦化層。適合作為例如耐熱性低的 MRAM、作為次世代記憶體為有望的聚合物記憶體 (Polymer Ferroelectric RAM：PFRAM) 或相變化記憶體 (Phase Change RAM：PCRAM、

Ovonic Unified Memory : OUM)等之表面保護層或層間絕緣層。又，也可使用於包含在基板上形成的第一電極、及與前述第一電極相對向而設置的第二電極之顯示裝置，例如，LCD、ECD、ELD、使用有機場效發光元件的顯示裝置(有機場效發光裝置)等絕緣層。以下以有機 EL 顯示裝置及半導體裝置、半導體電子零件為例進行說明。

< 有機 EL 顯示裝置 >

【0165】本發明的有機 EL 顯示裝置係於基板上具有驅動電路、平坦化層、第 1 電極、絕緣層、發光層及第 2 電極，且平坦化層及/或絕緣層包含本發明的硬化膜。有機 EL 發光材料，有容易受到水分影響而劣化，且相對於發光畫素的面積之發光部的面積率降低等造成不良影響的情況，但本發明的硬化膜，因為吸水率低，所以可得到安定的驅動及發光特性。以舉出主動式矩陣型之顯示裝置為例，在玻璃或各種塑膠等基板上，具有 TFT、及位於 TFT 之側方部且與 TFT 連接的配線，並於其上具有平坦化層覆蓋凹凸，並且在平坦化層上設置顯示元件。顯示元件與配線係藉由在平坦化層形成的接觸孔連接。

【0166】本發明的有機 EL 顯示裝置之前述平坦化層的膜厚，較佳為 $1.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ ，更佳為 $2.0 \mu\text{m}$ 以上。藉由使平坦化層成為前述的範圍內，可提升因高精細化而密集的 TFT 或配線之平坦度。若平坦化層成為厚膜，則逸出氣體增加，且成為有機 EL 顯示裝置之發光可靠度降低的原因，但本發明的硬化膜之逸出氣體少，因此可得到

高發光可靠度。又，因為高精細化，所以也可在膜厚方向配置 TFT 或配線，因此前述平坦化層，較佳為多層。

【0167】在圖 1 表示 TFT 基板之一例的剖面圖。在基板 6 上，底閘型或頂閘型的 TFT(薄膜電晶體)1 設置為矩陣狀，且以將該 TFT1 覆蓋的狀態形成 TFT 絕緣層 3。又，在該 TFT 絕緣層 3 上設置與 TFT1 連接的配線 2。再者，在 TFT 絕緣層 3 上，以填埋配線 2 的狀態設置平坦化層 4。平坦化層 4 係設置到達配線 2 之接觸孔 7。然後，以藉由該接觸孔 7 與配線 2 連接的狀態，在平坦化層 4 上形成 ITO(透明電極)5。在此，ITO5 係成為顯示元件(例如，有機 EL 元件)之電極。然後，形成絕緣層 8 覆蓋 ITO5 之邊緣。有機 EL 元件，可為自與基板 6 相反側放出發光光之頂部發光型，亦可為自基板 6 側取出光之底部發光型。如前述進行，得到在各有機 EL 元件連接為了驅動其之 TFT1 的主動式矩陣型之有機 EL 顯示裝置。

【0168】該 TFT 絕緣層 3、平坦化層 4 及/或絕緣層 8，如前述，可藉由形成包含本發明的樹脂組成物或樹脂薄片之感光性樹脂膜的步驟、將該感光性樹脂膜進行曝光的步驟、將曝光的感光性樹脂膜進行顯影的步驟及將顯影的感光性樹脂膜進行加熱處理的步驟而形成。由具有該等之步驟的製造方法，可得到有機 EL 顯示裝置。

< 半導體電子零件、半導體裝置 >

【0169】本發明的半導體電子零件及半導體裝置係於基板上具有電極、金屬配線、層間絕緣層及/或表面保護層，且層間絕緣層及/或表面保護層包含本發明的硬化

膜。本發明的硬化膜，因為機械特性優異，所以實裝時也可緩和來自封裝樹脂之應力，抑制 low-k 層之損傷，且可提供高可靠度的半導體裝置。

【0170】在圖 2 表示具有凸塊之半導體裝置的焊墊部分之一例的擴大剖面圖。在矽晶圓 9 形成輸出入用之 Al 墊 10 及具有導通孔的鈍化層 11。再者，在鈍化層 11 上形成絕緣層 12，並且，使包含 Cr、Ti 等的金屬層 13 與 Al 墊 10 連接而形成，並以電鍍等形成包含 Al、Cu 等的金屬配線 14。藉由將位於焊料凸塊 18 之周邊的金屬層 13 進行蝕刻，使各焊墊間絕緣。在絕緣的焊墊形成金屬阻障層 16 與焊料凸塊 18。

【0171】接著，針對半導體裝置之製造方法，使用圖式進行說明。在圖 3 表示具有凸塊之半導體裝置的製造方法之一例。在 3a 的步驟中，在形成 Al 墊 10 及鈍化層 11 的矽晶圓 9 上塗布本發明的樹脂組成物，經由光微影步驟，形成進行圖案形成的絕緣層 12。其次，在 3b 的步驟中，利用濺鍍法形成金屬層 13。在 3c 的步驟中，在金屬層 13 上利用電鍍法，將金屬配線 14 形成膜。接著，在 3d' 的步驟中，塗布本發明的樹脂組成物，在 3d 的步驟中，經由光微影步驟形成絕緣層 15 的圖案。此時，構成絕緣層 15 的樹脂組成物，在刻劃線 17 中，進行厚膜加工。可在絕緣層 15 上進一步形成配線(所謂之再配線)。形成 2 層以上之多層配線結構時，藉由重複進行上述的步驟，可形成 2 層以上的再配線利用包含本發明的硬化膜之層間絕緣層分離的多層配線結構。多層配

線結構的層數沒有上限，但大多使用 10 層以下者。接著，在 3e 的步驟中，形成金屬阻障層 16，在 3f 的步驟中，形成焊料凸塊 18。然後，沿著最後的刻劃線 17，進行切割切成每塊晶片，可得到具有凸塊的半導體裝置。

[實施例]

【0172】以下舉出實施例等說明本發明，但本發明並沒有限定於該等之例。再者，實施例中之樹脂組成物的評價係利用以下的方法進行。

(1)感度

【0173】將利用各實施例及比較例得到的清漆，使用塗布顯影裝置 ACT-8(東京威力科創(股)製)，在 8 吋矽晶圓上利用旋轉塗布法進行塗布，並於 120℃進行烘烤 3 分鐘，製作膜厚 3.0 μm 的預烘烤膜。再者，膜厚係使用 Dainippon Screen Manufacturing(股)製 Lambda Ace STM-602，以折射率 1.63 的條件進行測定。之後，使用曝光機 i 射線步進機 NSR-2005i9C(NIKON 公司製)，隔著具有 10 μm 之接觸孔的圖案之遮罩，在曝光量 50～300 mJ/cm^2 之範圍，每 5 mJ/cm^2 進行曝光。曝光後，使用前述 ACT-8 的顯影裝置，將 2.38 重量%的四甲基銨水溶液(以下為 TMAH、多摩化學工業(股)製)作為顯影液，進行顯影直到膜厚減小量成為 0.5 μm 後，以蒸餾水進行潤洗，甩乾並乾燥，得到圖案。

【0174】將得到的圖案，使用 FDP 顯微鏡 MX61(奧林巴斯(股)製)，以倍率 20 倍觀察，測定接觸孔之開口徑。求出接觸孔之開口徑到達 10 μm 的最低曝光量，並將其作為感度。

(2)逸出氣體

【0175】將利用各實施例及比較例得到的清漆，使用旋轉塗布機(MS-A100；MIKASA(股)製)，在6吋矽晶圓上以任意的轉速利用旋轉塗布法進行塗布後，使用熱板(SCW-636；Dainippon Screen Manufacturing(股)製)，在120℃預烘烤120秒鐘，製作膜厚約3.0 μ m的預烘烤膜。再者，膜厚係使用Dainippon Screen Manufacturing(股)製Lambda Ace STM-602，以折射率1.63的條件進行測定。將得到的預烘烤膜，使用無氧化烘箱CLH-21CD-S(Koyo Thermo Systems(股)製)，在氧濃度20ppm以下，以5℃/分鐘的升溫條件，一邊升溫一邊加熱至250℃，並且在250℃進行燒成1小時，製作樹脂組成物的硬化膜。將得到之6吋矽晶圓上的硬化膜中之10mg，使用氮作為沖洗氣體，在180℃加熱30分鐘，並利用吹氣捕捉法，將脫附的成分捕捉至吸附劑(Carbotrap400)。

【0176】將捕捉的成分在280℃進行熱脫附5分鐘，接著，使用GC-MS裝置6890/5973N(Agilent公司製)，管柱溫度：40～300℃、載持氣體：氮(1.5mL/min)、掃描範圍：以 $m/Z=29\sim 600$ 的條件，實施GC-MS分析。由將正十六烷作為標準物質，採用與上述相同條件，進行GC-MS分析藉以作成的檢量線，算出氣體產生量。

(3)減少5%重量的溫度

【0177】利用與(2)同樣的方法，在6吋矽晶圓上製作樹脂組成物之硬化膜，使硬化後的膜厚成為10 μ m，並浸

漬於 45 質量%之氫氟酸 5 分鐘，藉以自晶圓剝離硬化膜。將得到的硬化膜以純水充分地清洗後，在 60℃的烘箱乾燥 5 小時而得到薄膜。將得到的薄膜 10mg 放入熱重量分析裝置 TGA-50(島津製作所(股)製)，在氮氣環境下，由室溫升溫至 100℃後，進一步於 100℃保持 30 分鐘，測定重量。之後，以升溫速度 10℃/分鐘的條件升溫至 400℃，同時測定重量，且測定相對於在 100℃保持 30 分鐘後的重量減少 5%時的溫度。

(4)耐化學性

【0178】利用與(2)同樣的方法，在 6 吋矽晶圓上製作樹脂組成物之硬化膜，使硬化後的膜厚成為 2 μ m，並測定膜厚後，在 60℃之 2-(2-胺基乙氧基)乙醇/NMP/NMF/DMAc=10/15/30/50(重量比)的混合溶液將硬化膜浸漬 30 秒鐘。將自混合溶液取出的硬化膜以純水清洗後，使用高溫惰性氣體烘箱(INH-9CD-S; Koyo Thermo Systems(股)製)，在氧濃度 20ppm 以下，以 5℃/分鐘的升溫條件，一邊升溫一邊加熱至 250℃，並且在 250℃進行再燒成 1 小時。再度測定膜厚，且算出相對於溶液浸漬前的膜厚之再燒成後的膜厚變化量之百分率的絕對值。

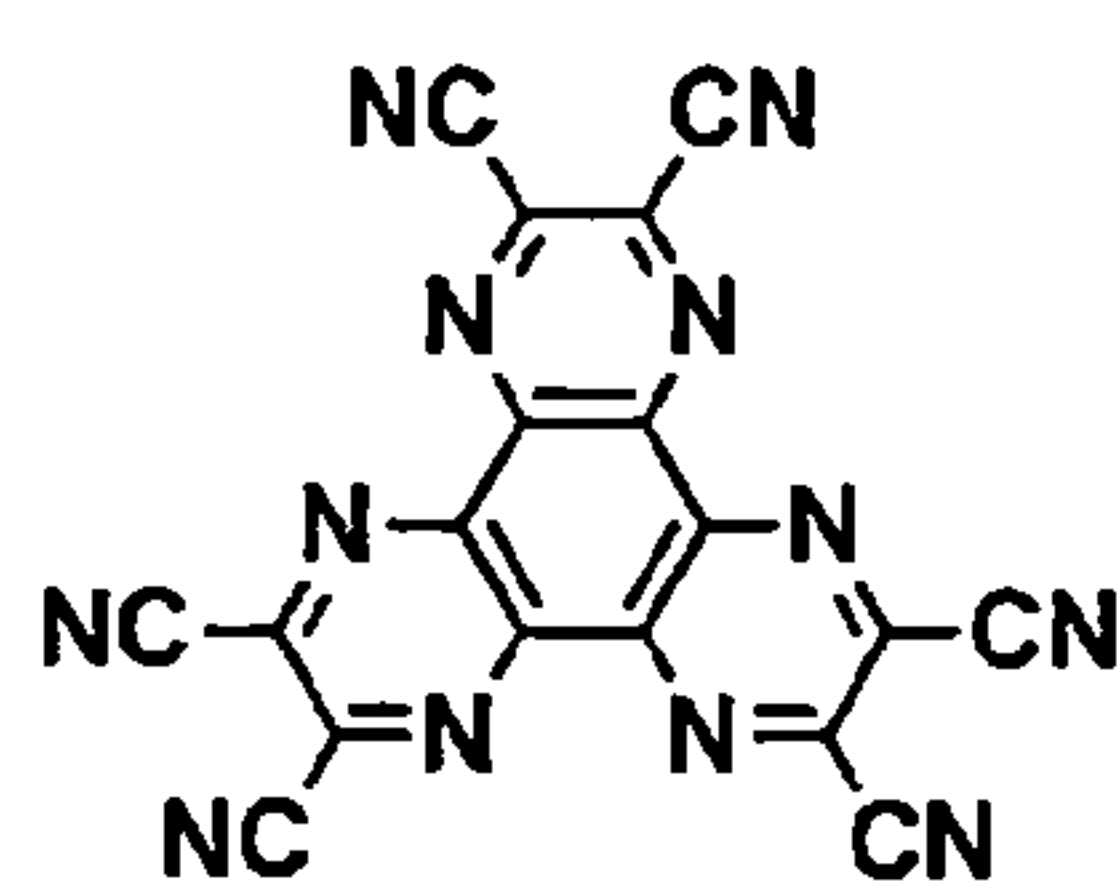
(5)有機 EL 顯示裝置的長期可靠度評價

【0179】在圖 4 表示有機 EL 顯示裝置之製作步驟的概略圖。首先，在 38mm×46mm 之無鹼玻璃基板 19，將 ITO 透明導電膜 10nm 利用濺鍍法形成於基板全面，並作為第一電極(透明電極)20 進行蝕刻。又，同時也形成為了取出第二電極的輔助電極 21。將得到的基板以 Semico

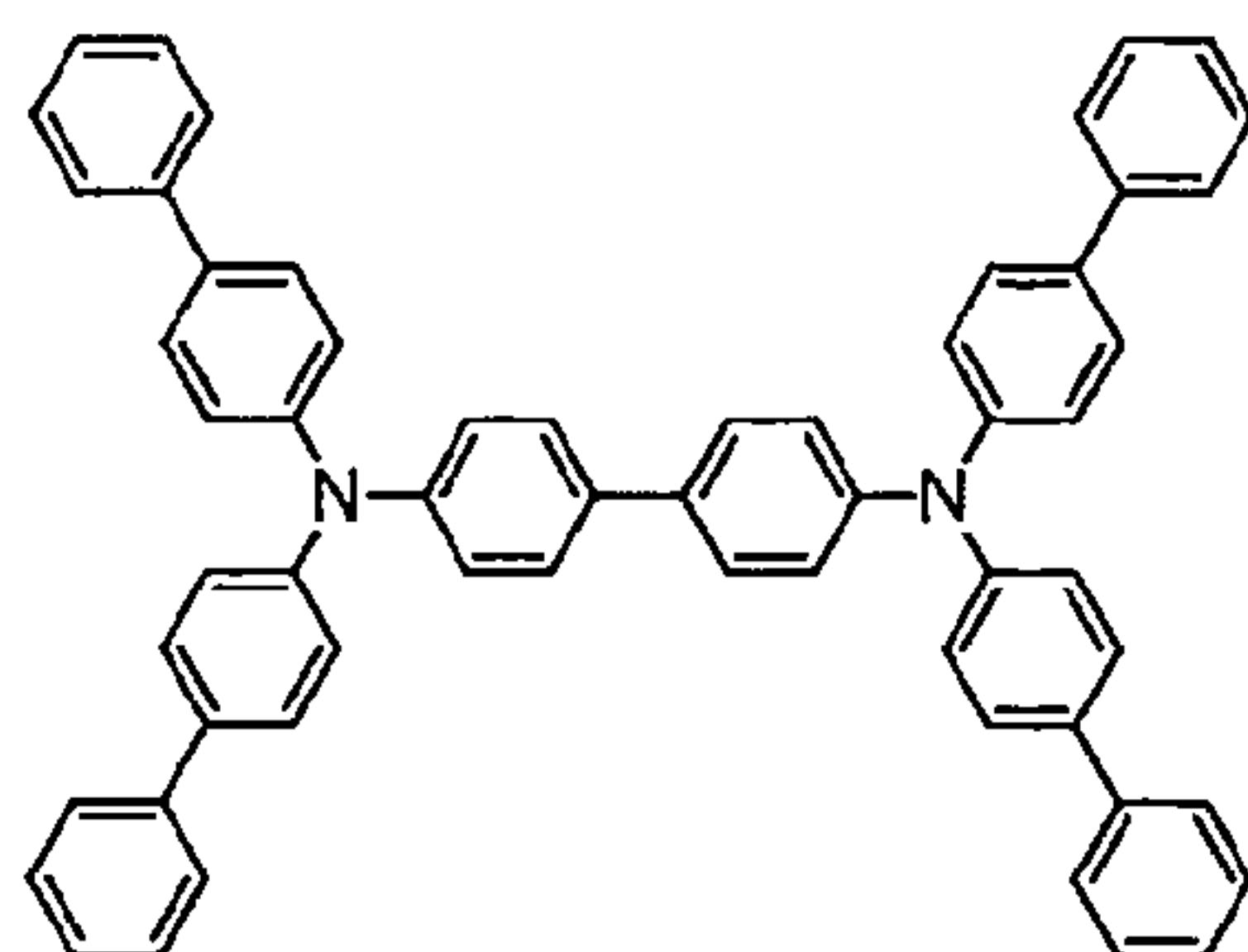
Clean56(商品名，Furuuchi Chemical(股)製)進行超音波清洗 10 分鐘後，以超純水進行清洗。其次，在該基板全面，利用旋轉塗布法塗布表 1 或表 2 所示之感光性樹脂組成物，並於 120℃的熱板上預烘烤 2 分鐘。對該膜隔著光罩進行 UV 曝光後，以 2.38 質量%TMAH 水溶液進行顯影，溶解不需要的部分，並以純水進行潤洗。將得到的樹脂圖案，使用高溫惰性氣體烘箱(INH-9CD-S；Koyo Thermo Systems(股)製)，在氮氣環境下於 250℃加熱處理 1 小時。如前述進行，將在寬方向以節距 155 μm 、在長度方向以節距 465 μm 配置寬 70 μm 、長度 260 μm 之開口部，且各自的開口部露出第一電極的形狀之絕緣層 22，限定於基板有效區域而形成。如前述進行，在 1 邊為 16mm 之四角形的基板有效區域形成絕緣層開口率 25% 的絕緣層。絕緣層的厚度為約 1.0 μm 。

【0180】接著，進行氮電漿處理作為前處理後，利用真空蒸鍍法形成包含發光層的有機 EL 層 23。再者，蒸鍍時之真空度為 $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 以下，且蒸鍍中係相對於蒸鍍源旋轉基板。首先，蒸鍍化合物(HT-1)10nm 作為電洞注入層，蒸鍍化合物(HT-2)50nm 作為電洞傳輸層。其次，在發光層，將作為主體材料之化合物(GH-1)與作為摻雜物材料之化合物(GD-1)，使摻雜濃度成為 10%而蒸鍍為 40nm 的厚度。接著，將作為電子傳輸材料之化合物(ET-1)與化合物(LiQ)，以體積比 1：1 積層為 40nm 的厚度。以下表示有機 EL 層所使用的化合物之結構。

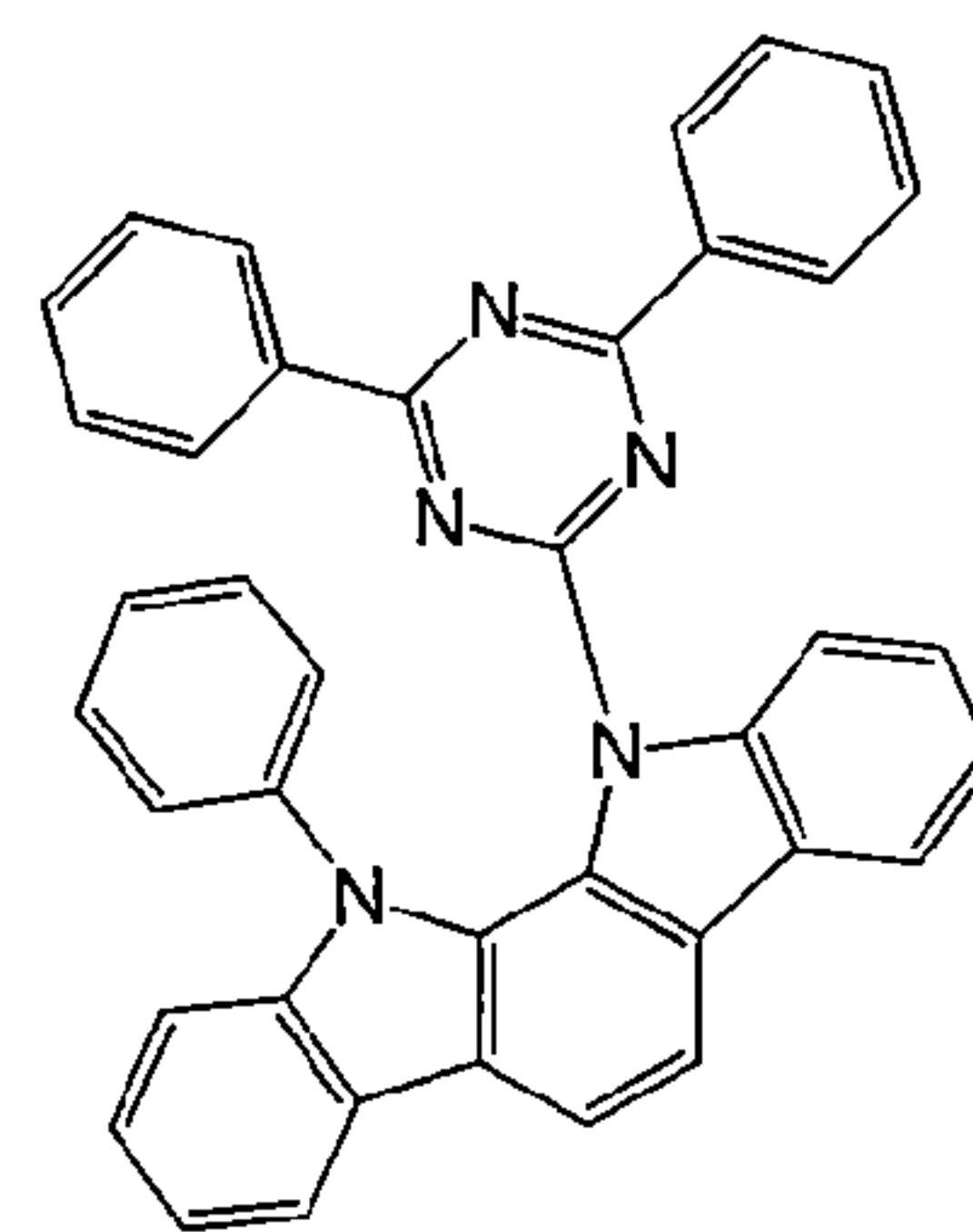
【0181】



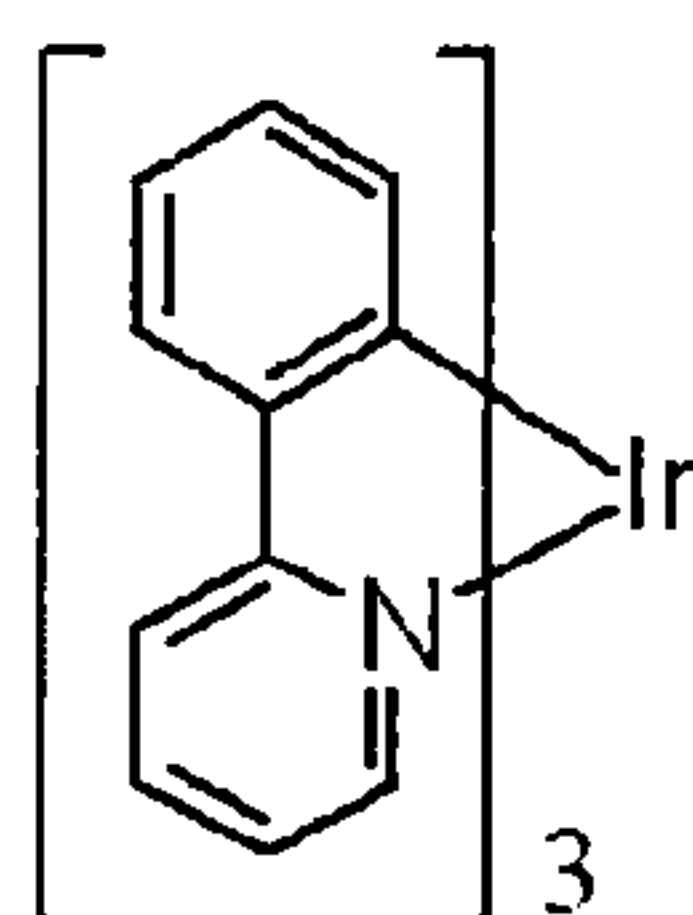
HT-1



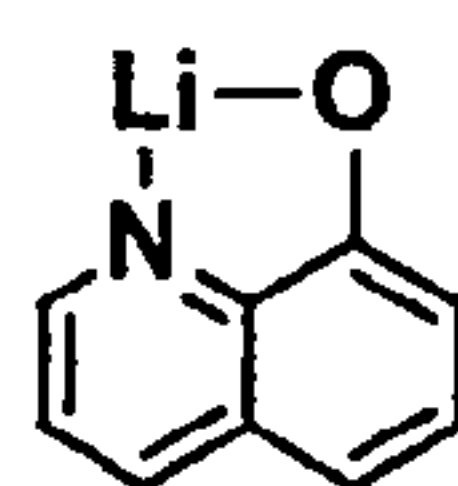
HT-2



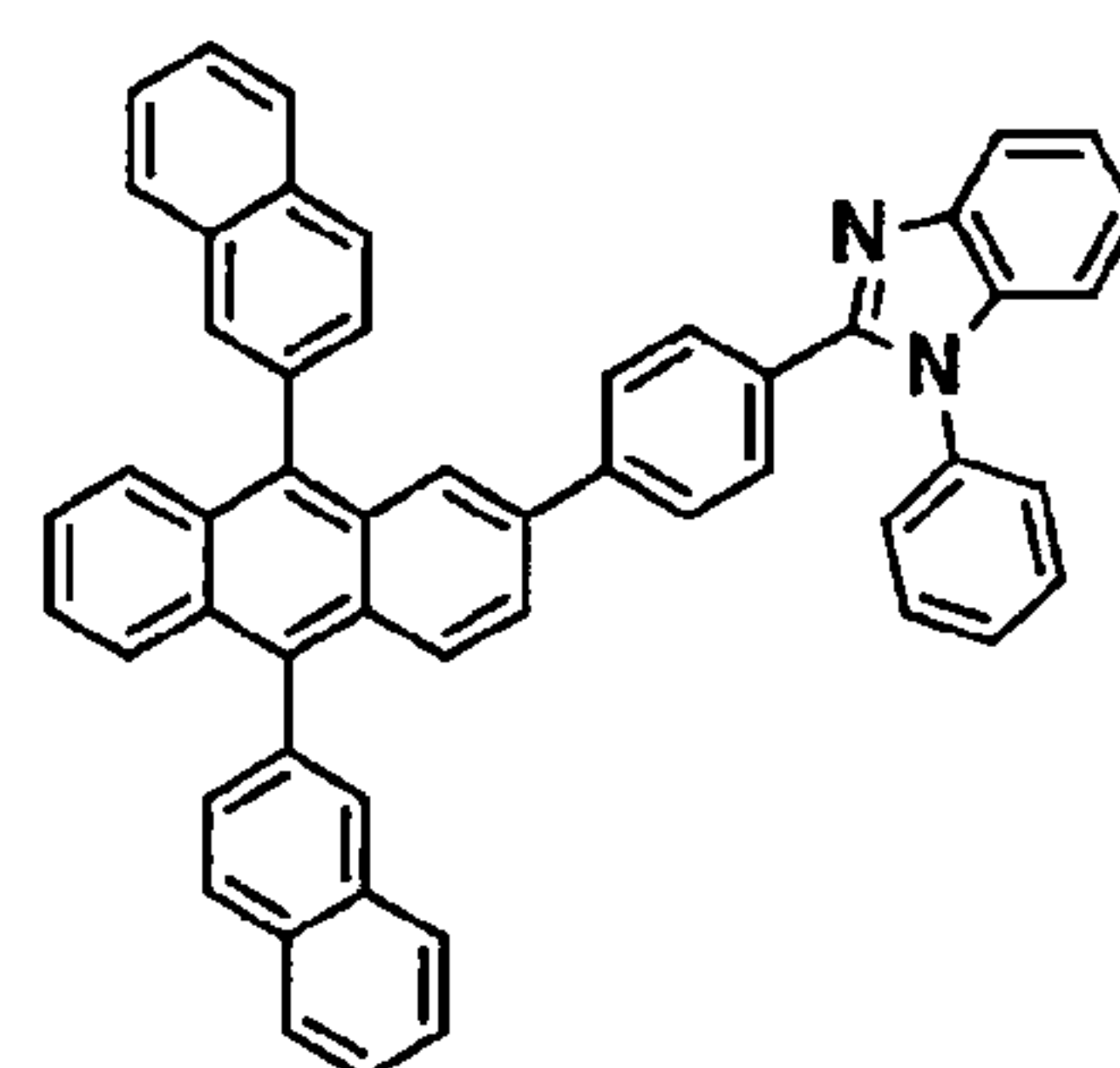
GH-1



GD-1



LiQ



ET-1

【0182】接著，蒸鍍化合物(LiQ)2nm後，將 Mg 及 Ag 以體積比 10：1 蒸鍍 10nm，作為第二電極(非透明電極)24。最後，在低濕氮氣環境下，藉由將罩蓋狀玻璃板，使用環氧樹脂系接著劑進行接著而密封，在 1 片基板上製作 4 個 1 邊為 5mm 之四角形的頂部發光方式之有機 EL 顯示裝置。再者，在此所言之膜厚為水晶振盪式膜厚監視器的顯示值。

【0183】將製作的有機 EL 顯示裝置，使發光面朝上，載置於加熱至 80℃的熱板，照射波長 365nm、照度 0.6mW/cm² 的 UV 光。在剛照射之後(0 小時)、經過 250 小時、500 小時、1000 小時後，利用有機 EL 顯示裝置 0.625mA 之直流驅動進行發光，測定相對於發光畫素的

面積之發光部的面積率(畫素發光面積率)。作為利用該評價方法之經過 1000 小時後的畫素發光面積率，若為 80%以上，則可說是長期可靠度優異，若為 90%以上，則更佳。

(6)鹼可溶性樹脂的重量平均分子量及改性率

【0184】針對利用合成例 6～16 得到的樹脂，使用 GPC(膠體滲透層析)裝置 Waters2690-996(日本沃特世(股)製)，將展開溶媒定為 N-甲基-2-吡咯啉酮(以後稱為 NMP)，並測定聚苯乙烯換算的重量平均分子量(Mw)。

【0185】又，針對利用合成例 6～16 得到的樹脂，由相對於來自羥基苯乙烯樹脂或酚樹脂之酚性羥基的莫耳數之進行反應的 1 級胺之莫耳數的比例(莫耳%)，求出改性率。來自羥基苯乙烯樹脂或酚樹脂之酚性羥基的莫耳數係藉由將在羥基苯乙烯樹脂或酚樹脂之合成使用的芳香族化合物中之具有酚性羥基的芳香族化合物之莫耳數的比例乘以羥基苯乙烯樹脂或酚樹脂之重複單元的莫耳數之和而求出。羥基苯乙烯樹脂或酚樹脂之重複單元的莫耳數之和係藉由將構成羥基苯乙烯樹脂或酚樹脂之各重複單元的質量除以其各重複單元的式量而求出各重複單元之物質量當量(莫耳)，並將此等合計，藉以算出。苯并噁吡環的莫耳數係由與羥基苯乙烯樹脂或酚樹脂進行反應之 1 級胺的莫耳數求出。

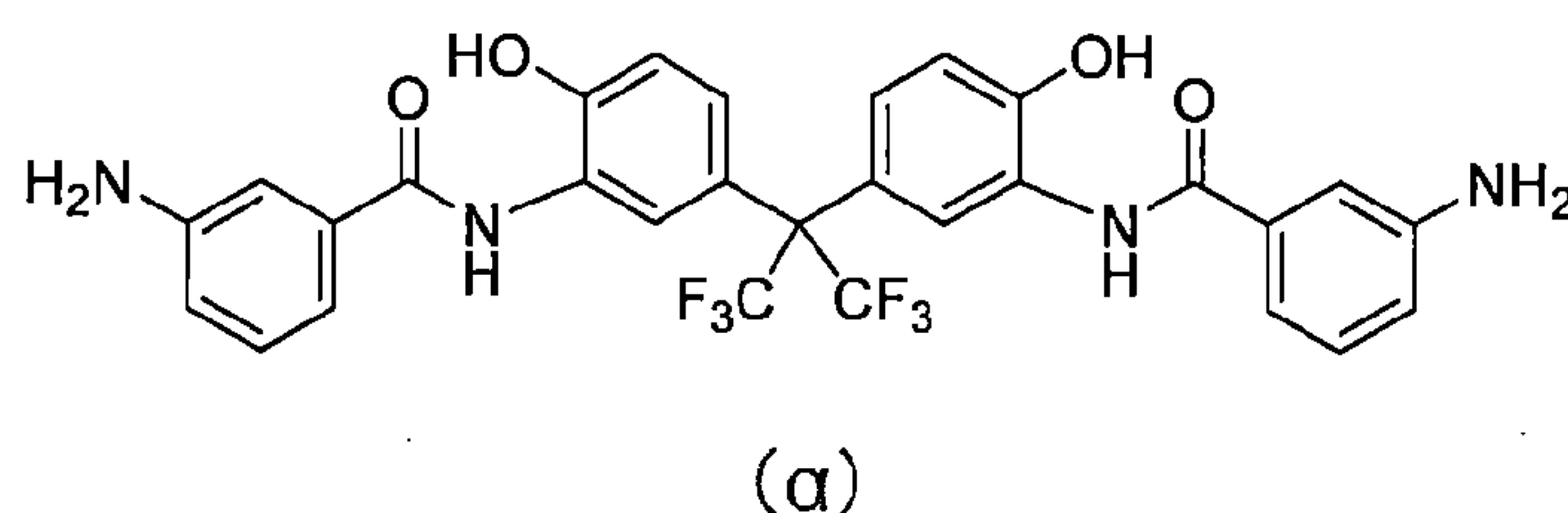
合成例 1 含羥基的二胺化合物(α)之合成

【0186】將 2,2-雙(3-胺基-4-羥苯基)六氟丙烷(以後稱為 BAHF)18.3g(0.05 莫耳)溶解於丙酮 100mL、環氧丙烷

17.4g(0.3 莫耳)，並冷卻至 -15°C 。在此滴加將 3-硝基苯甲醯氯 20.4g(0.11 莫耳)溶解於丙酮 100mL 的溶液。滴加結束後，在 -15°C 進行反應 4 小時，之後恢復至室溫。過濾析出的白色固體，在 50°C 進行真空乾燥。

【0187】將固體 30g 加入 300mL 的不鏽鋼高壓釜，並分散於甲基賽路蘇 250mL，且加入 5%鈀-碳 2g。在此將氫以氣球導入，並於室溫進行還原反應。約 2 小時後，確認氣球不再放氣而結束反應。反應結束後，進行過濾將作為觸媒之鈀化合物除去，以旋轉蒸發器濃縮，得到下述式所示之含羥基的二胺化合物(α)。

【0188】



合成例 2 鹼可溶性樹脂(a-1)之合成

【0189】在乾燥氮氣流下，將 4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸二酐(以後稱為 6FDA)44.4g(0.10 莫耳)溶解於 NMP500g。在此將作為末端封止劑之 3-胺基酚 4.46g(0.05 莫耳)與 NMP5g 同時加入，且在 40°C 反應 30 分鐘。在此將合成例 1 所得到之含羥基的二胺化合物(α)30.2g(0.05 莫耳)、BAHF7.32g(0.02 莫耳)及 1,3-雙(3-胺丙基)四甲基二矽氧烷 1.24g(0.005 莫耳)與 NMP50g 同時加入，且在 40°C 進行反應 2 小時。之後，花費 10 分鐘滴加將 N,N-二甲基甲醯胺二甲基縮醛 28.6g(0.24 莫耳)

以 NMP50g 稀釋的溶液。滴加後，在 40℃ 攪拌 3 小時。攪拌結束後，將溶液冷卻至室溫後，將溶液投入至水 3L 而得到白色沉澱。以過濾收集該沉澱，以水清洗 3 次後，在 80℃ 的真空乾燥機乾燥 24 小時，得到為鹼可溶性樹脂的聚醯亞胺前驅物(a-1)。

合成例 3 鹼可溶性樹脂(a-2)之合成

【0190】在乾燥氮氣流下，將 BAHF29.3g(0.08 莫耳)、1,3-雙(3-胺丙基)四甲基二矽氧烷 1.24g(0.005 莫耳)、作為末端封止劑之 3-胺基酚 3.27g(0.03 莫耳)溶解於 NMP150g。在此將 3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐(以後稱為 ODPA)31.0g(0.1 莫耳)與 NMP50g 同時加入，且在 20℃ 攪拌 1 小時，接著，在 50℃ 攪拌 4 小時。之後，添加二甲苯 15g，一邊使水與二甲苯同時共沸，一邊在 150℃ 攪拌 5 小時。攪拌結束後，將溶液投入至水 3L，收集白色沉澱。以過濾收集該沉澱，以水清洗 3 次後，在 80℃ 的真空乾燥機乾燥 24 小時，得到為鹼可溶性樹脂的聚醯亞胺(a-2)。

合成例 4 鹼可溶性樹脂(a-3)之合成

【0191】在乾燥氮氣流下，將 BAHF18.3g(0.05 莫耳)溶解於 NMP50g、環氧丙基甲醚 26.4g(0.3 莫耳)，並將溶液的溫度冷卻至 -15℃。在此，使內部的溫度不超過 0℃ 而滴加將二苯醚二羧酸二氯化物(日本農藥(股)製)7.4g(0.025 莫耳)、間苯二甲醯氯(東京化成(股)製)5.1g(0.025 莫耳)溶解於 γ -丁內酯(GBL)25g 的溶液。滴加結束後，在 -15℃ 持續攪拌 6 小時。反應結束後，將

溶液投入至包含 10 重量 % 之甲醇的水 3L，收集白色的沉澱。以過濾收集該沉澱，以水清洗 3 次後，在 80℃ 的真空乾燥機乾燥 24 小時，得到為鹼可溶性樹脂的聚苯并噁唑前驅物 (a-3)。

合成例 5 鹼可溶性樹脂 (a'-4) 之合成

【0192】在 500ml 的燒瓶加入 2,2'-偶氮雙(異丁腈) 5g、三級十二硫醇 5g、丙二醇單甲醚乙酸酯(以下簡稱為 PGMEA) 150g。之後，加入甲基丙烯酸 30g、甲基丙烯酸苯甲酯 35g、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基甲基丙烯酸酯 35g，且在室溫短暫攪拌，將燒瓶內進行氮取代後，在 70℃ 加熱攪拌 5 小時。接著，在得到的溶液添加甲基丙烯酸環氧丙酯 15g、二甲基苯甲胺 1g、p-甲氧基酚 0.2g，且在 90℃ 加熱攪拌 4 小時，得到為鹼可溶性樹脂的丙烯酸樹脂 (a'-4) 之溶液。得到的丙烯酸樹脂溶液之固體成分濃度為 43 重量 %。

合成例 6 羥基苯乙烯樹脂 (1) 之合成

【0193】在添加四氫呋喃 500ml、作為起始劑之二級丁基鋰 0.64g(0.01 莫耳)的混合溶液，添加 p-三級丁氧基苯乙烯 132.2g(0.75 莫耳)與苯乙烯 26.0g(0.25 莫耳)，一邊攪拌 3 小時，一邊進行聚合。之後，在反應溶液添加甲醇 0.1 莫耳，使聚合停止。將得到的反應混合物注入至甲醇中，且將沉降的聚合物進行乾燥，得到白色聚合物。將得到的白色聚合物溶解於丙酮 400ml，且在 60℃ 加入少量的濃鹽酸且攪拌 7 小時後，注入於水，使聚合物沉澱，將 p-三級丁氧基苯乙烯去保護而轉換為羥基苯

乙烯。將得到的反應生成物清洗乾燥，得到精製的羥基苯乙烯樹脂(1)。得到的羥基苯乙烯樹脂(1)之重量平均分子量為 3500。芳香族化合物中之具有酚性羥基的芳香族化合物之莫耳數的比例為 75%。

合成例 7 羥基苯乙烯樹脂(2)之合成

【0194】除了未加入苯乙烯以外係與合成例 6 同樣進行，得到羥基苯乙烯樹脂(2)。得到的羥基苯乙烯樹脂(2)之重量平均分子量為 3000。芳香族化合物中之具有酚性羥基的芳香族化合物之莫耳數的比例為 100%。

合成例 8 酚醛樹脂(3)之合成

【0195】在乾燥氮氣流下，將 m-甲酚 70.2g(0.65 莫耳)、p-甲酚 37.8g(0.35 莫耳)、37 重量%甲醛水溶液 75.5g(甲醛 0.93 莫耳)、草酸二水合物 0.63g(0.005 莫耳)、甲基異丁基酮 264g 添加至 500ml 的燒瓶後，將燒瓶浸於油浴中，一邊使反應液回流，一邊進行聚縮合反應 7 小時。之後，在將油浴的溫度花費 3 小時冷卻至室溫後，將燒瓶內之壓力減壓至 40~67hPa，除去揮發分，並將溶解的樹脂冷卻至室溫，加入 GBL，得到為將固體成分濃度調整為 50 重量%之鹼可溶性樹脂的酚醛樹脂(3)之溶液。得到的酚醛樹脂(3)之重量平均分子量為 7000。芳香族化合物中之具有酚性羥基的芳香族化合物之莫耳數的比例為 100%。

合成例 9 苯并噁吡改性羥基苯乙烯樹脂(b1-1)之合成

【0196】在將合成例 6 所得之羥基苯乙烯樹脂(1)77.4g 溶解於甲基異丁基酮 140g 的溶液，加入苯胺

4.7g(0.05 莫耳)與 92 重量%三聚甲醛 3.3g(0.1 莫耳)後，在 90℃進行加熱攪拌 6 小時。將該溶液以乳酸乙酯進行溶劑取代，得到固體成分濃度 30 重量%的苯并呋啉改性羥基苯乙炔樹脂(b1-1)之溶液。苯并呋啉改性羥基苯乙炔樹脂(b1-1)係包含通式(2)、通式(4)、通式(5)所示之結構單元。得到的苯并呋啉改性羥基苯乙炔樹脂(b1-1)之重量平均分子量為 4000。由於在羥基苯乙炔樹脂(1)之合成使用的芳香族化合物中之具有酚性羥基的芳香族化合物之莫耳數的比例為 75%、羥基苯乙炔樹脂(1)之重複單元的莫耳數之和為 0.66 莫耳、與羥基苯乙炔樹脂進行反應的 1 級胺之莫耳數為 0.05 莫耳，故改性率為 10%。

合成例 10 苯并呋啉改性羥基苯乙炔樹脂(b1-2)之合成

【0197】使用合成例 7 所得之羥基苯乙炔樹脂(2)60.1g 代替合成例 6 所得之羥基苯乙炔樹脂(1)74.8g，除此以外係與合成例 9 同樣進行，得到苯并呋啉改性羥基苯乙炔樹脂(b1-2)的 30 重量%乳酸乙酯溶液。苯并呋啉改性羥基苯乙炔樹脂(b1-2)係包含通式(2)、通式(4)所示之結構單元。得到的苯并呋啉改性羥基苯乙炔樹脂(b1-2)之重量平均分子量為 3400。由於在羥基苯乙炔樹脂(2)之合成使用的芳香族化合物中之具有酚性羥基的芳香族化合物之莫耳數的比例為 100%、羥基苯乙炔樹脂(2)之重複單元的莫耳數之和為 0.5 莫耳、與羥基苯乙炔樹脂進行反應的 1 級胺之莫耳數為 0.05 莫耳，故改性率為 10%。

合成例 11 苯并噁吡改性羥基苯乙烯樹脂(b1-3)之合成

【0198】將苯胺 4.7g(0.05 莫耳)改爲 2.3g(0.025 莫耳)，將 92 重量%三聚甲醛 3.3g(0.1 莫耳)改爲 1.6g(0.05 莫耳)，除此以外係與合成例 9 同樣進行，得到苯并噁吡改性羥基苯乙烯樹脂(b1-3)的 30 重量%乳酸乙酯溶液。苯并噁吡改性羥基苯乙烯樹脂(b1-3)係包含通式(2)、通式(4)、通式(5)所示之結構單元。得到的苯并噁吡改性羥基苯乙烯樹脂(b1-3)之重量平均分子量爲 3700。由於在羥基苯乙烯樹脂(1)合成使用的芳香族化合物中之具有酚性羥基的芳香族化合物之莫耳數的比例爲 75%、羥基苯乙烯樹脂之重複單元的莫耳數之和爲 0.66 莫耳、與羥基苯乙烯樹脂進行反應的 1 級胺之莫耳數爲 0.025 莫耳，故改性率爲 5%。

合成例 12 苯并噁吡改性羥基苯乙烯樹脂(b1-4)之合成

【0199】將苯胺 4.7g(0.05 莫耳)改爲 9.3g(0.10 莫耳)，將 92 重量%三聚甲醛 3.3g(0.1 莫耳)改爲 6.5g(0.2 莫耳)，除此以外係與合成例 9 同樣進行，得到苯并噁吡改性羥基苯乙烯樹脂(b1-4)的 30 重量%乳酸乙酯溶液。苯并噁吡改性羥基苯乙烯樹脂(b1-4)係包含通式(2)、通式(4)、通式(5)所示之結構單元。得到的苯并噁吡改性羥基苯乙烯樹脂(b1-4)之重量平均分子量爲 4200。由於在羥基苯乙烯樹脂(1)之合成使用的芳香族化合物中之具有酚性羥基的芳香族化合物之莫耳數的比例爲 75%、羥基苯乙烯樹脂之重複單元的莫耳數之和爲 0.66 莫耳、與羥基苯乙烯樹脂進行反應的 1 級胺之莫耳數爲 0.10 莫耳，故改性率爲 20%。

合成例 13 苯并噁吡改性羥基苯乙炔樹脂(b1-5)之合成

【0200】將苯胺 4.7g(0.05 莫耳)改爲 2.3g(0.025 莫耳)，且使用 m-胺基苯甲酸 3.4g(0.025 莫耳)，除此以外係與合成例 9 同樣進行，得到苯并噁吡改性羥基苯乙炔樹脂(b1-5)的 30 重量%乳酸乙酯溶液。苯并噁吡改性羥基苯乙炔樹脂(b1-5)係包含通式(2)、通式(4)、通式(5)所示之結構單元。得到的苯并噁吡改性羥基苯乙炔樹脂(b1-5)之重量平均分子量爲 4100。由於在羥基苯乙炔樹脂(1)之合成使用的芳香族化合物中之具有酚性羥基的芳香族化合物之莫耳數的比例爲 75%、羥基苯乙炔樹脂(1)之重複單元的莫耳數之和爲 0.66 莫耳、與羥基苯乙炔樹脂進行反應的 1 級胺之莫耳數爲 0.05 莫耳，故改性率爲 10%。

合成例 14 苯并噁吡改性羥基苯乙炔樹脂(b1-6)之合成

【0201】使用乙胺 2.3g(0.05 莫耳)代替苯胺 4.7g(0.05 莫耳)，除此以外係與合成例 9 同樣進行，得到苯并噁吡改性羥基苯乙炔樹脂(b1-6)的 30 重量%乳酸乙酯溶液。苯并噁吡改性羥基苯乙炔樹脂(b1-6)係包含通式(2)、通式(4)、通式(5)所示之結構單元。得到的苯并噁吡改性羥基苯乙炔樹脂(b1-6)之重量平均分子量爲 3800。由於在羥基苯乙炔樹脂(1)之合成使用的芳香族化合物中之具有酚性羥基的芳香族化合物之莫耳數的比例爲 75%、羥基苯乙炔樹脂(1)之重複單元的莫耳數之和爲 0.66 莫耳、與羥基苯乙炔樹脂進行反應的 1 級胺之莫耳數爲 0.05 莫耳，故改性率爲 10%。

合成例 15 苯并呋啉改性酚醛樹脂(b2-1)之合成

【0202】使用合成例 8 所得之酚醛樹脂(3)54.1g 代替合成例 6 所得之羥基苯乙烯樹脂(1)74.8g，除此以外係與合成例 9 同樣進行，得到苯并呋啉改性酚醛樹脂(b2-1)的 30 重量%乳酸乙酯溶液。苯并呋啉改性酚醛樹脂(b2-1)係包含通式(3)、通式(6)所示之結構單元。得到的樹脂之重量平均分子量為 7700。由於在酚醛樹脂(3)之合成使用的芳香族化合物中之具有酚性羥基的芳香族化合物之莫耳數的比例為 100%、酚醛樹脂(3)之重複單元的莫耳數之和為 0.5 莫耳、與酚醛樹脂進行反應的 1 級胺之莫耳數為 0.05 莫耳，故改性率為 10%。

合成例 16 苯并呋啉改性酚醛樹脂(b2-2)之合成

【0203】將苯胺 4.7g(0.05 莫耳)改為 2.3g(0.025 莫耳)，將 92 重量%三聚甲醛 3.3g(0.1 莫耳)改為 1.6g(0.05 莫耳)，除此以外係與合成例 15 同樣進行，得到苯并呋啉改性酚醛樹脂(b2-2)的 30 重量%乳酸乙酯溶液。苯并呋啉改性酚醛樹脂(b2-2)係包含通式(3)、通式(6)所示之結構單元。得到的苯并呋啉改性酚醛樹脂(b2-3)之重量平均分子量為 7100。由於在酚醛樹脂(3)合成使用的芳香族化合物中之具有酚性羥基的芳香族化合物之莫耳數的比例為 100%、酚醛樹脂(3)之重複單元的莫耳數之和為 0.5 莫耳、與酚醛樹脂進行反應的 1 級胺之莫耳數為 0.025 莫耳，故改性率為 5%。

合成例 17 苯并呔啶改性酚醛樹脂(b2-3)之合成

【0204】將苯胺 4.7g(0.05 莫耳)改爲 9.3g(0.1 莫耳)，將 92 重量%三聚甲醛 3.3g(0.1 莫耳)改爲 6.5g(0.2 莫耳)，除此以外係與合成例 15 同樣進行，得到苯并呔啶改性酚醛樹脂(b2-3)的 30 重量%乳酸乙酯溶液。苯并呔啶改性酚醛樹脂(b2-3)係包含通式(3)、通式(6)所示之結構單元。得到的苯并呔啶改性酚醛樹脂(b2-3)之重量平均分子量爲 8000。由於在酚醛樹脂(3)合成使用的芳香族化合物中之具有酚性羥基的芳香族化合物之莫耳數的比例爲 100%、酚醛樹脂(3)之重複單元的莫耳數之和爲 0.5 莫耳、與酚醛樹脂進行反應的 1 級胺之莫耳數爲 0.1 莫耳，故改性率爲 20%。

合成例 18 苯并呔啶改性酚醛樹脂(b2-4)之合成

【0205】將苯胺 4.7g(0.05 莫耳)改爲 18.6g(0.2 莫耳)，將 92 重量%三聚甲醛 3.3g(0.1 莫耳)改爲 13.1g(0.4 莫耳)，除此以外係與合成例 15 同樣進行，得到苯并呔啶改性酚醛樹脂(b2-4)的 30 重量%乳酸乙酯溶液。苯并呔啶改性酚醛樹脂(b2-4)係包含通式(3)、通式(6)所示之結構單元。得到的苯并呔啶改性酚醛樹脂(b2-4)之重量平均分子量爲 8200。由於在酚醛樹脂(3)合成使用的芳香族化合物中之具有酚性羥基的芳香族化合物之莫耳數的比例爲 100%、酚醛樹脂(3)之重複單元的莫耳數之和爲 0.5 莫耳、與酚醛樹脂進行反應的 1 級胺之莫耳數爲 0.2 莫耳，故改性率爲 40%。

合成例 19 苯并噁吡改性酚醛樹脂(b2-5)之合成

【0206】將苯胺 4.7g(0.05 莫耳)改爲 27.9g(0.3 莫耳)，將 92 重量%三聚甲醛 3.3g(0.1 莫耳)改爲 19.6g(0.6 莫耳)，除此以外係與合成例 15 同樣進行，得到苯并噁吡改性酚醛樹脂(b2-5)的 30 重量%乳酸乙酯溶液。苯并噁吡改性酚醛樹脂(b2-5)係包含通式(3)、通式(6)所示之結構單元。得到的苯并噁吡改性酚醛樹脂(b2-5)之重量平均分子量爲 8400。由於在酚醛樹脂(3)合成使用的芳香族化合物中之具有酚性羥基的芳香族化合物之莫耳數的比例爲 100%、酚醛樹脂(3)之重複單元的莫耳數之和爲 0.5 莫耳、與酚醛樹脂進行反應的 1 級胺之莫耳數爲 0.3 莫耳，故改性率爲 60%。

合成例 20 鹼可溶性樹脂(b')之合成

【0207】在將氫氧化鈉 80g(2.0 莫耳)溶解於純水 800g 的溶液，溶解合成例 6 所得之羥基苯乙烯樹脂(1)100g。完全溶解後，在 20~25℃花費 2 小時滴加 36~38 重量%的甲醛水溶液 686g。之後，在 20~25℃攪拌 17 小時。對其加入硫酸 98g 與水 552g 進行中和，並直接靜置 2 天。將在靜置後於溶液產生的白色固體以水 100mL 進行清洗。將該白色固體於 50℃進行真空乾燥 48 小時。

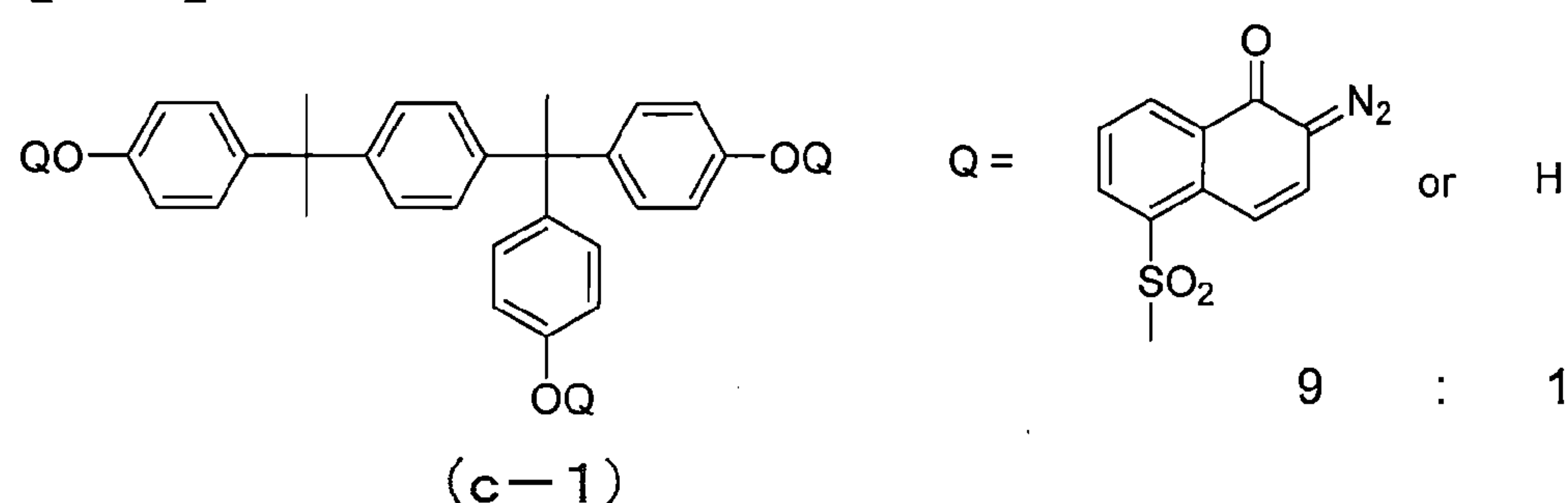
【0208】接著，將得到的白色固體溶解於甲醇 300mL，加入硫酸 2g，並於室溫攪拌 24 小時。在該溶液加入陰離子型離子交換樹脂(Rohm and Haas 公司製，Amberlyst IRA96SB)15g，攪拌 1 小時，並藉由過濾除去離子交換樹脂。之後，加入 γ -丁內酯 500mL，以旋轉蒸

發器除去甲醇，得到 γ -丁內酯溶液。將得到的溶液利用 NMR(日本電子(股)製，GX-270)進行分析後，可知為羥基苯乙烯樹脂(1)的酚性羥基之一部分烷氧化的羥基苯乙烯樹脂(b')。得到的樹脂之重量平均分子量為 8000，羥基苯乙烯之 35 莫耳%被烷氧化。

合成例 21 醌二疊氮化合物(c-1)之合成

【0209】在乾燥氮氣流下，將 TrisP-PA(商品名，本州化學工業(股)製)21.22g(0.05 莫耳)與 5-萘醌二疊氮磺醯氯 36.27g(0.135 莫耳)溶解於 1,4-二噁烷 450g，並成為室溫。在此，使系統內不會成為 35℃ 以上而滴加與 1,4-二噁烷 50g 混合的三乙胺 15.18g。滴加後，在 30℃ 攪拌 2 小時。過濾三乙胺鹽，將濾液投入於水。之後，將析出的沉澱以過濾收集。將沉澱以真空乾燥機進行乾燥，得到下述式所示的醌二疊氮化合物(c-1)。

【0210】

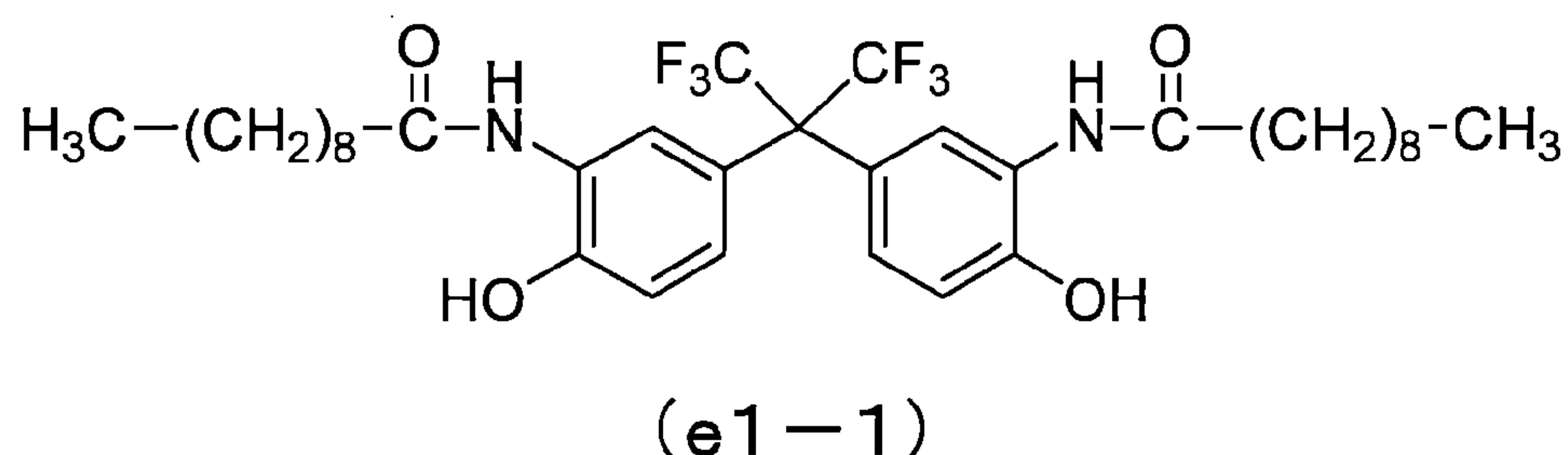


合成例 22 醯胺酚化合物(e1-1)之合成

【0211】將雙(3-氨基-4-羥苯基)六氟丙烷(BAHF)36.3g(0.1 莫耳)溶解於四氫呋喃(THF)200mL、三乙胺 30.4g(0.3 莫耳)。在此於 -10℃ 以下滴加將癸醯氯 38.1g(0.2 莫耳)溶解於 THF100mL 的溶液。滴加結束後，

在室溫反應 4 小時。之後，加入 1%鹽酸溶液，將反應溶液以乙酸乙酯進行萃取，除去溶劑，並將得到的固體於 50℃進行真空乾燥，得到下述式所示之醯胺酚化合物 (e1-1)。

【0212】



實施例 1

【0213】將鹼可溶性樹脂 (a-1)8.0g、苯并呋喃改性羥基苯乙烯樹脂 (b1-1)2.0g、醌二疊氮化合物 (c-1)2.0g 加入至 GBL30g，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

實施例 2

【0214】使用苯并呋喃改性羥基苯乙烯樹脂 (b1-2)2.0g 代替苯并呋喃改性羥基苯乙烯樹脂 (b1-1)2.0g，除此以外係與實施例 1 同樣進行，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

實施例 3

【0215】使用苯并噁吡改性羥基苯乙烯樹脂(b1-3)2.0g 代替苯并噁吡改性羥基苯乙烯樹脂(b1-1)2.0g，除此以外係與實施例 1 同樣進行，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

實施例 4

【0216】使用苯并噁吡改性羥基苯乙烯樹脂(b1-4)2.0g 代替苯并噁吡改性羥基苯乙烯樹脂(b1-1)2.0g，除此以外係與實施例 1 同樣進行，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

實施例 5

【0217】使用苯并噁吡改性羥基苯乙烯樹脂(b1-5)2.0g 代替苯并噁吡改性羥基苯乙烯樹脂(b1-1)2.0g，除此以外係與實施例 1 同樣進行，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

實施例 6

【0218】使用苯并噁吡改性羥基苯乙烯樹脂(b1-6)2.0g 代替苯并噁吡改性羥基苯乙烯樹脂(b1-1)2.0g，除此以外係與實施例 1 同樣進行，得到正型

感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

實施例 7

【0219】使用苯并呋喃改性酚醛樹脂(b2-1)2.0g 代替苯并呋喃改性羥基苯乙烯樹脂(b1-1)2.0g，除此以外係與實施例 1 同樣進行，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

實施例 8

【0220】將鹼可溶性樹脂(a-1)8.0g 改為 5.0g，將苯并呋喃改性羥基苯乙烯樹脂(b1-1)2.0g 改為 5.0g，除此以外係與實施例 1 同樣進行，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

實施例 9

【0221】將鹼可溶性樹脂(a-1)8.0g 改為 3.0g，將苯并呋喃改性羥基苯乙烯樹脂(b1-1)2.0g 改為 7.0g，除此以外係與實施例 1 同樣進行，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

實施例 10

【0222】使用鹼可溶性樹脂(a-2)8.0g 代替鹼可溶性樹脂(a-1)8.0g，除此以外係與實施例 1 同樣進行，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

實施例 11

【0223】使用鹼可溶性樹脂(a-3)8.0g 代替鹼可溶性樹脂(a-1)8.0g，除此以外係與實施例 1 同樣進行，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

實施例 12

【0224】將鹼可溶性樹脂(a-1)8.0g 改為 5.0g，將苯并呋喃改性羥基苯乙烯樹脂(b1-2)2.0g 改為 5.0g，除此以外係與實施例 2 同樣進行，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

實施例 13

【0225】將鹼可溶性樹脂(a-1)8.0g 改為 3.0g，將苯并呋喃改性羥基苯乙烯樹脂(b1-2)2.0g 改為 7.0g，除此以外係與實施例 2 同樣進行，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

實施例 14

【0226】使用苯并呋啉改性酚醛樹脂(b2-2)2.0g 代替苯并呋啉改性羥基苯乙烯樹脂(b1-1)2.0g，除此以外係與實施例 1 同樣進行，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

實施例 15

【0227】使用苯并呋啉改性酚醛樹脂(b2-3)2.0g 代替苯并呋啉改性羥基苯乙烯樹脂(b1-1)2.0g，除此以外係與實施例 1 同樣進行，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

實施例 16

【0228】將鹼可溶性樹脂(a-1)8.0g 改為 5.0g，將苯并呋啉改性酚醛樹脂(b2-1)2.0g 改為 5.0g，除此以外係與實施例 7 同樣進行，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

實施例 17

【0229】將鹼可溶性樹脂(a-1)8.0g 改為 3.0g，將苯并呋啉改性酚醛樹脂(b2-1)2.0g 改為 7.0g，除此以外係與實施例 7 同樣進行，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。

使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

實施例 18

【0230】除了添加醯胺酚化合物(e1-1)1.0g 以外係與實施例 7 同樣進行，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

實施例 19

【0231】使用苯并呋喃改性酚醛樹脂(b2-4)2.0g 代替苯并呋喃改性羥基苯乙烯樹脂(b1-1)2.0g，除此以外係與實施例 1 同樣進行，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

比較例 1

【0232】將鹼可溶性樹脂(a-1)10.0g、醌二疊氮化合物(c-1)2.0g 加入至 GBL30g，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

比較例 2

【0233】將鹼可溶性樹脂(a-1)8.0g、羥基苯乙烯樹脂(1)2.0g、醌二疊氮化合物(c-1)2.0g 加入至 GBL30g，得

到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

比較例 3

【0234】使用鹼可溶性樹脂(b')2.0g 代替羥基苯乙烯樹脂(1)2.0g，除此以外係與比較例 2 同樣進行，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

比較例 4

【0235】使用苯并呋喃改性羥基苯乙烯樹脂(b1-1)10.0g 代替鹼可溶性樹脂(a-1)10.0g，除此以外係與比較例 1 同樣進行，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

比較例 5

【0236】將鹼可溶性樹脂(a'-4)8.0g、苯并呋喃改性羥基苯乙烯樹脂(b1-1)2.0g、醌二疊氮化合物(c-1)2.0g 加入至 GBL30g，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

比較例 6

【0237】使用酚醛樹脂(3)2.0g 代替羥基苯乙烯樹脂(1)2.0g，除此以外係與比較例 2 同樣進行，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

比較例 7

【0238】使用苯并呋喃改性酚醛樹脂(b2-1)10.0g 代替鹼可溶性樹脂(a-1)10.0g，除此以外係與比較例 1 同樣進行，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

比較例 8

【0239】使用苯并呋喃改性酚醛樹脂(b2-5)2.0g 代替羥基苯乙烯樹脂(1)2.0g，除此以外係與比較例 2 同樣進行，得到正型感光性樹脂組成物的清漆。使用得到的清漆，如前述，進行感度、逸出氣體、減少 5%重量的溫度、耐化學性、有機 EL 顯示裝置的長期可靠度之評價。

【0240】將各實施例及比較例之組成示於表 1、表 2，將評價結果示於表 3、表 4。

【0241】表 1

	鹼可溶性樹脂 (種類) (摻合量)	鹼可溶性樹脂			其它	感光性化合物 (種類) (摻合量)	溶劑 (種類) (摻合量)
		(種類) (摻合量)	樹脂	一級胺			
實施例 1	a-1	b1-1	經基苯乙烯樹脂(1)	苯胺	-	c-1	GBL
	8.0g	2.0g					30g
實施例 2	a-1	b1-2	經基苯乙烯樹脂(2)	苯胺	-	c-1	GBL
	8.0g	2.0g					30g
實施例 3	a-1	b1-3	經基苯乙烯樹脂(1)	苯胺	-	c-1	GBL
	8.0g	2.0g					30g
實施例 4	a-1	b1-4	經基苯乙烯樹脂(1)	苯胺	-	c-1	GBL
	8.0g	2.0g					30g
實施例 5	a-1	b1-5	經基苯乙烯樹脂(1)	苯胺 m-胺基苯甲酸	-	c-1	GBL
	8.0g	2.0g					30g
實施例 6	a-1	b1-6	經基苯乙烯樹脂(1)	乙胺	-	c-1	GBL
	8.0g	2.0g					30g
實施例 7	a-1	b2-1	酚醛樹脂(3)	苯胺	-	c-1	GBL
	8.0g	2.0g					30g
實施例 8	a-1	b1-1	經基苯乙烯樹脂(1)	苯胺	-	c-1	GBL
	5.0g	5.0g					30g
實施例 9	a-1	b1-1	經基苯乙烯樹脂(1)	苯胺	-	c-1	GBL
	3.0g	7.0g					30g
實施例 10	a-2	b1-1	經基苯乙烯樹脂(1)	苯胺	-	c-1	GBL
	8.0g	2.0g					30g
實施例 11	a-3	b1-1	經基苯乙烯樹脂(1)	苯胺	-	c-1	GBL
	8.0g	2.0g					30g
實施例 12	a-1	b1-2	經基苯乙烯樹脂(2)	苯胺	-	c-1	GBL
	5.0g	5.0g					30g
實施例 13	a-1	b1-2	經基苯乙烯樹脂(2)	苯胺	-	c-1	GBL
	3.0g	7.0g					30g

【0242】表 2

	鹼可溶性樹脂		鹼可溶性樹脂			其它	感光性化合物 (種類) (摻合量)	溶劑 (種類) (摻合量)
	(種類) (摻合量)	(種類) (摻合量)	樹脂	一級胺	改性率 (莫耳%)			
實施例 14	a-1	b2-2	酚醛樹脂(3)	苯胺	5	-	c-1	GBL
	8.0g	2.0g				-	2.0g	30g
實施例 15	a-1	b2-3	酚醛樹脂(3)	苯胺	20	-	c-1	GBL
	8.0g	2.0g				-	2.0g	30g
實施例 16	a-1	b2-1	酚醛樹脂(3)	苯胺	10	-	c-1	GBL
	5.0g	5.0g				-	2.0g	30g
實施例 17	a-1	b2-1	酚醛樹脂(3)	苯胺	10	-	c-1	GBL
	3.0g	7.0g				-	2.0g	30g
實施例 18	a-1	b2-1	酚醛樹脂(3)	苯胺	10	e1-1	c-1	GBL
	8.0g	2.0g				1.0g	2.0g	30g
實施例 19	a-1	b2-1	酚醛樹脂(3)	苯胺	40	-	c-1	GBL
	8.0g	2.0g				-	2.0g	30g
比較例 1	a-1	-	-	-	-	-	c-1	GBL
	10.0g	-				-	2.0g	30g
比較例 2	a-1	1	-	-	-	-	c-1	GBL
	8.0g	2.0g				-	2.0g	30g
比較例 3	a-1	b'	-	-	-	-	c-1	GBL
	8.0g	2.0g				-	2.0g	30g
比較例 4	-	b1-1	經基苯乙烯樹脂(1)	苯胺	10	-	c-1	GBL
	-	10.0g				-	2.0g	30g
比較例 5	a'4	b1-1	經基苯乙烯樹脂(1)	苯胺	10	-	c-1	GBL
	8.0g	2.0g				-	2.0g	30g
比較例 6	a-1	3	-	-	-	-	c-1	GBL
	8.0g	2.0g				-	2.0g	30g
比較例 7	-	b2-1	酚醛樹脂(3)	苯胺	10	-	c-1	GBL
	-	10.0g				-	2.0g	30g
比較例 8	a-1	b2-1	酚醛樹脂(3)	苯胺	60	-	c-1	GBL
	8.0g	2.0g				-	2.0g	30g

【0243】表 3

	感度 (mJ/m ²)	硬化膜之 逸出氣體 (ppm)	減少 5%重量的 溫度 (°C)	耐化學性	發光可靠度 畫素發光面積率「%」			
					0hr	250hr	500hr	1000hr
實施例 1	140	3	330	2%	100	98	94	86
實施例 2	120	3	330	2%	100	98	94	86
實施例 3	120	5	320	3%	100	96	90	80
實施例 4	165	3	335	1%	100	98	94	86
實施例 5	145	4	325	2%	100	98	94	86
實施例 6	135	4	320	2%	100	98	92	84
實施例 7	130	3	335	2%	100	100	98	96
實施例 8	120	3	315	2%	100	98	94	86
實施例 9	120	4	310	1%	100	94	88	80
實施例 10	170	3	335	2%	100	100	98	94
實施例 11	145	3	330	2%	100	96	92	82
實施例 12	120	3	320	2%	100	98	94	86
實施例 13	115	4	315	1%	100	96	88	80

【0244】表 4

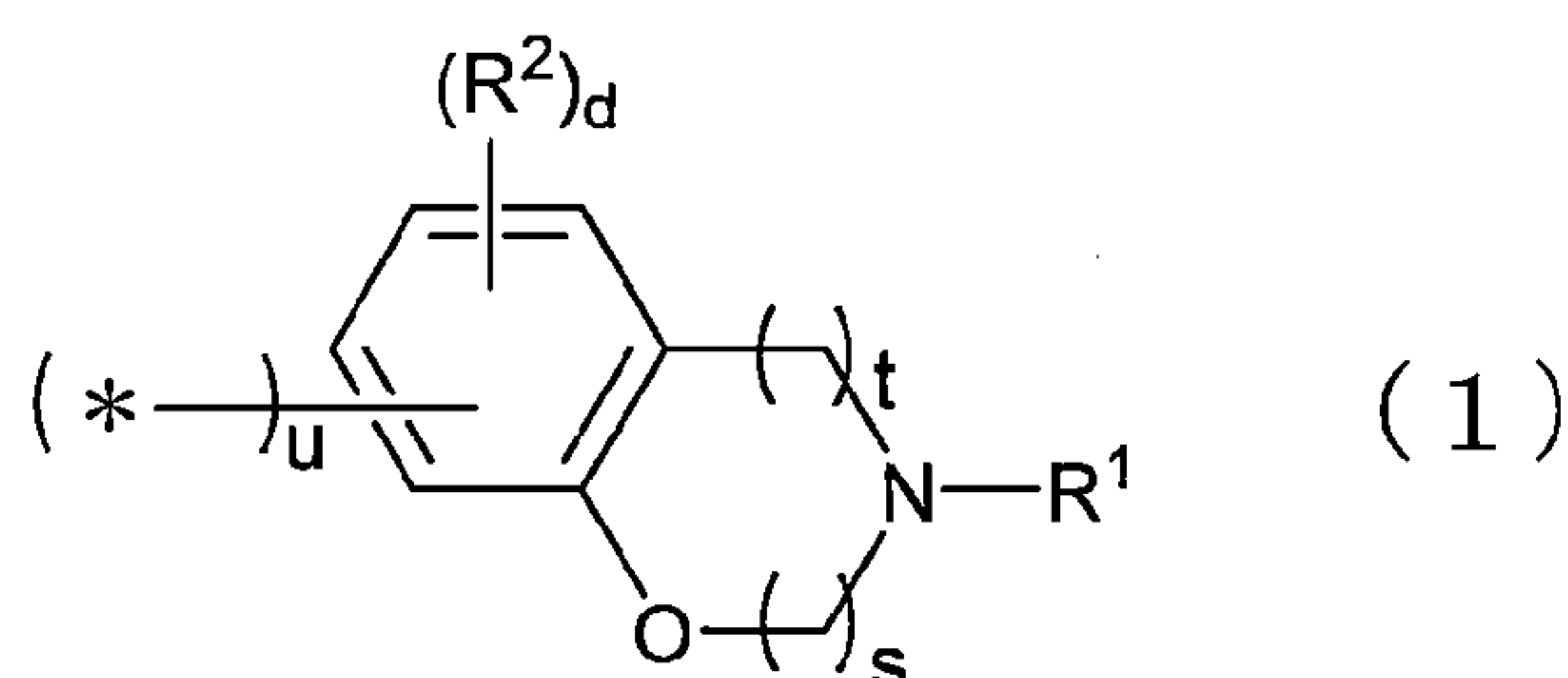
	感度 (mJ/m ²)	硬化膜之 逸出氣體 (ppm)	減少 5%重量 的溫度 (°C)	耐化學性	發光可靠度 畫素發光面積率「%」			
					0hr	250hr	500hr	1000hr
實施例 14	120	5	330	3%	100	98	94	90
實施例 15	150	3	340	1%	100	100	100	98
實施例 16	125	3	320	2%	100	100	96	92
實施例 17	120	4	310	1%	100	98	94	88
實施例 18	115	3	325	3%	100	100	98	96
實施例 19	180	3	345	1%	98	96	92	80
比較例 1	170	3	335	4%	100	96	90	80
比較例 2	130	5	320	8%	100	94	86	72
比較例 3	140	15	325	3%	100	92	80	64
比較例 4	130	8	305	1%	100	94	82	70
比較例 5	120	12	290	2%	100	88	76	50
比較例 6	120	6	325	10%	100	94	84	70
比較例 7	120	8	300	1%	100	94	84	72
比較例 8	240	3	345	1%	90	88	84	70

【符號說明】**【0245】**

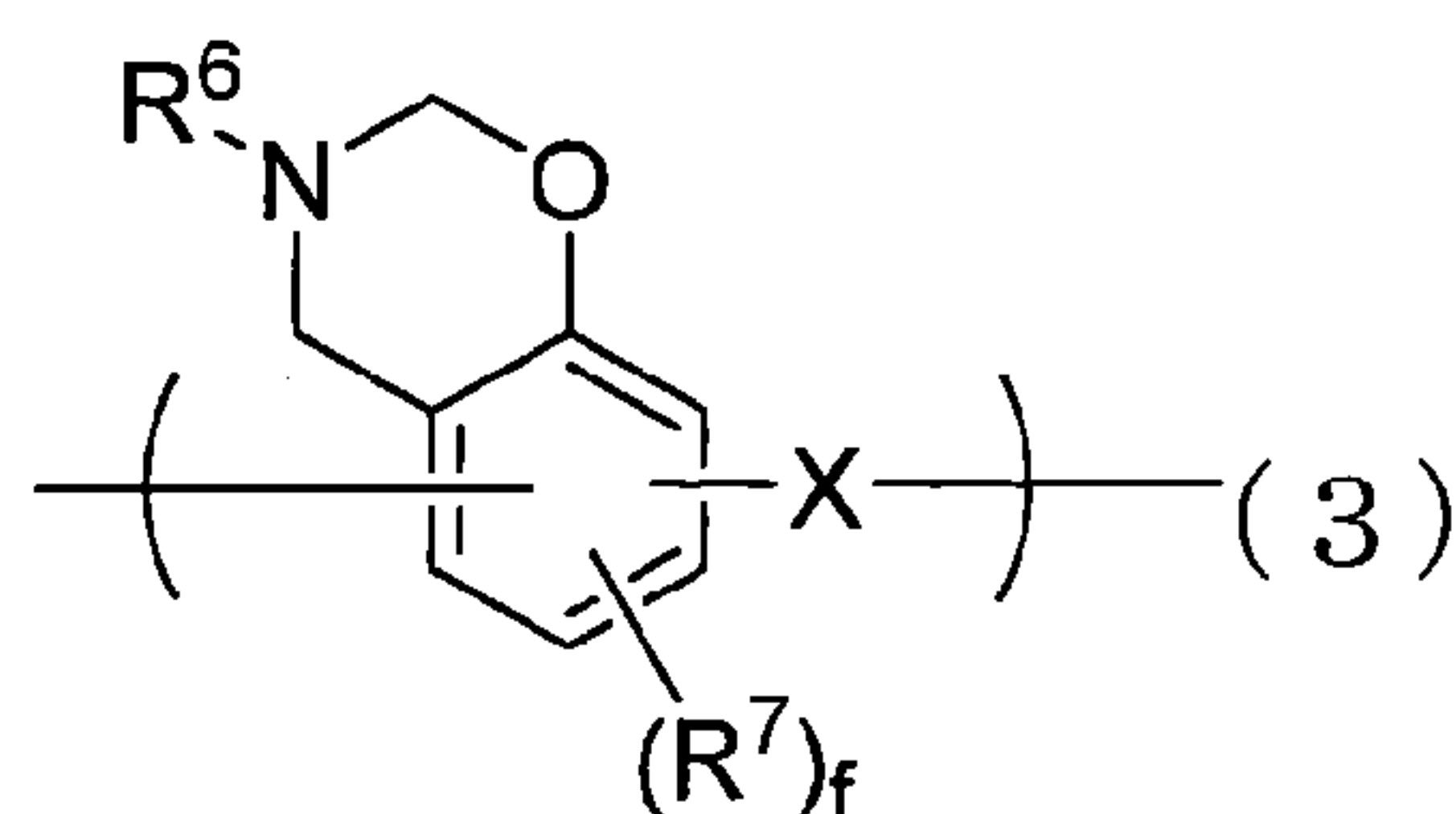
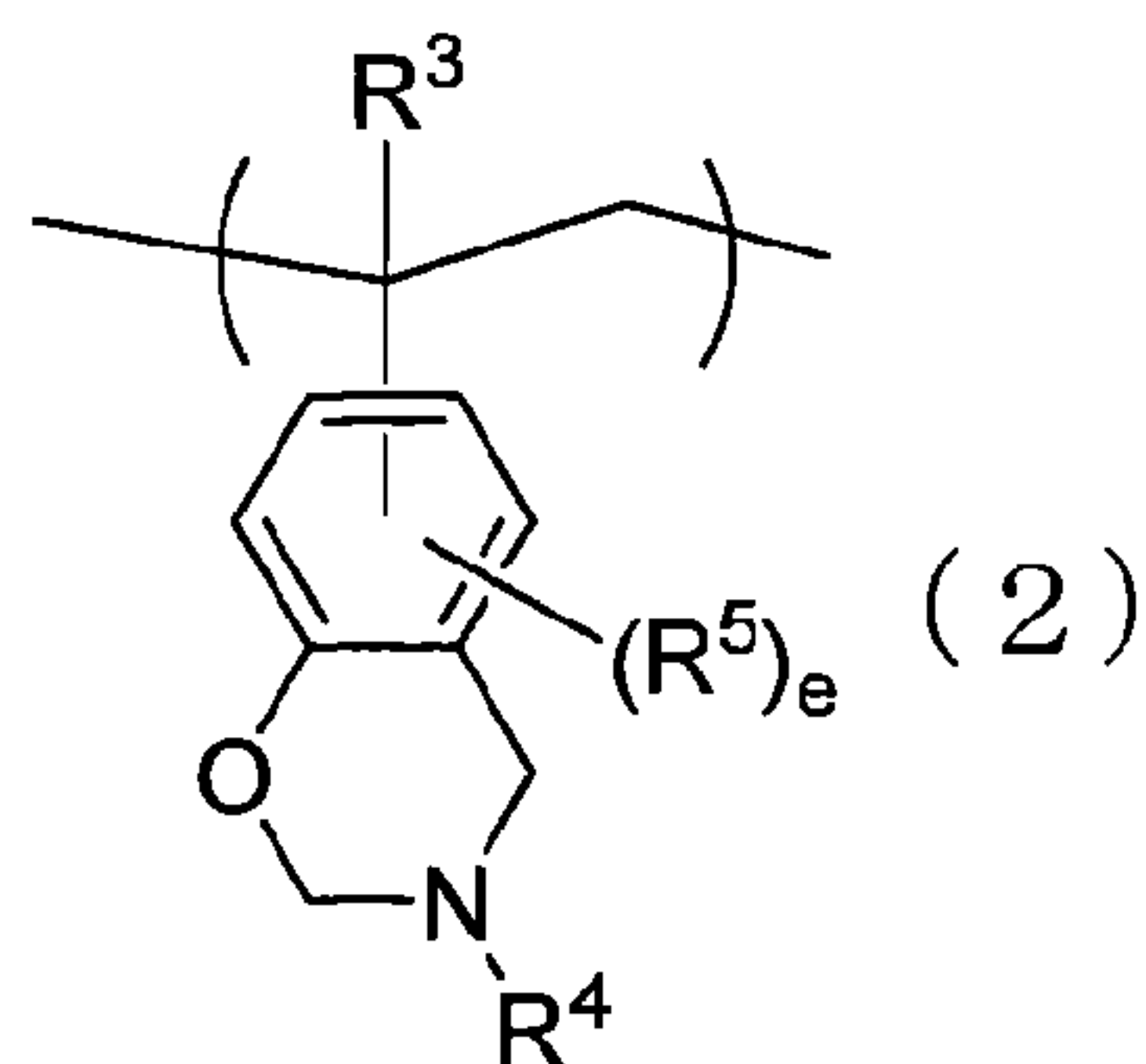
- | | |
|----|---------------|
| 1 | TFT(薄膜電晶體) |
| 2 | 配線 |
| 3 | TFT 絕緣層 |
| 4 | 平坦化層 |
| 5 | ITO(透明電極) |
| 6 | 基板 |
| 7 | 接觸孔 |
| 8 | 絕緣層 |
| 9 | 矽晶圓 |
| 10 | Al 墊 |
| 11 | 鈍化層 |
| 12 | 絕緣層 |
| 13 | 金屬(Cr、Ti 等)層 |
| 14 | 金屬配線(Al、Cu 等) |
| 15 | 絕緣層 |
| 16 | 金屬阻障層 |
| 17 | 刻劃線 |
| 18 | 焊料凸塊 |
| 19 | 無鹼玻璃基板 |
| 20 | 第一電極(透明電極) |
| 21 | 輔助電極 |
| 22 | 絕緣層 |
| 23 | 有機 EL 層 |
| 24 | 第二電極(非透明電極) |

申請專利範圍

1. 一種樹脂組成物，其係含有 (a) 包含聚醯亞胺、聚苯并噁唑、聚醯胺醯亞胺、此等中任一者之前驅物及/或此等之共聚物的鹼可溶性樹脂 (鹼可溶性樹脂 (a))，及 (b) 在結構單元中具有下述通式 (1) 所示之 1 價或 2 價基的鹼可溶性樹脂 (鹼可溶性樹脂 (b))；該鹼可溶性樹脂 (b) 之酚性羥基的改性率為 5～50%；

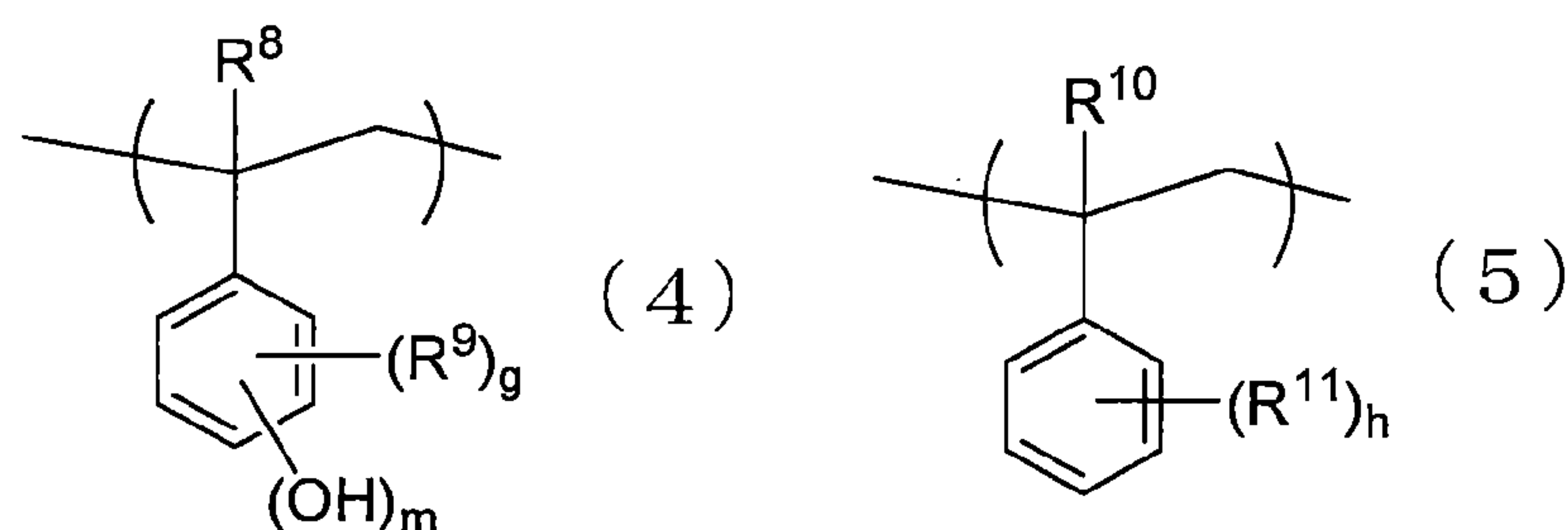


- (通式 (1) 中，O 表示氧原子； R^1 表示氫原子或可被取代之碳數 1～20 的烴基， R^2 表示碳數 1～5 的烷基；s 及 t 各自獨立地表示 0～3 的整數；惟 $s+t \geq 1$ ；d 表示 0～2 的整數；u 表示 1～2 的整數，* 表示化學鍵結)。
2. 如請求項 1 之樹脂組成物，其中該鹼可溶性樹脂 (b) 含有 (b1) 具有下述通式 (2) 所示之結構單元的鹼可溶性樹脂 (鹼可溶性樹脂 (b1)) 及/或 (b2) 具有下述通式 (3) 所示之結構單元的鹼可溶性樹脂 (鹼可溶性樹脂 (b2))，該鹼可溶性樹脂 (b1) 及/或該鹼可溶性樹脂 (b2) 之酚性羥基的改性率為 5～50%；



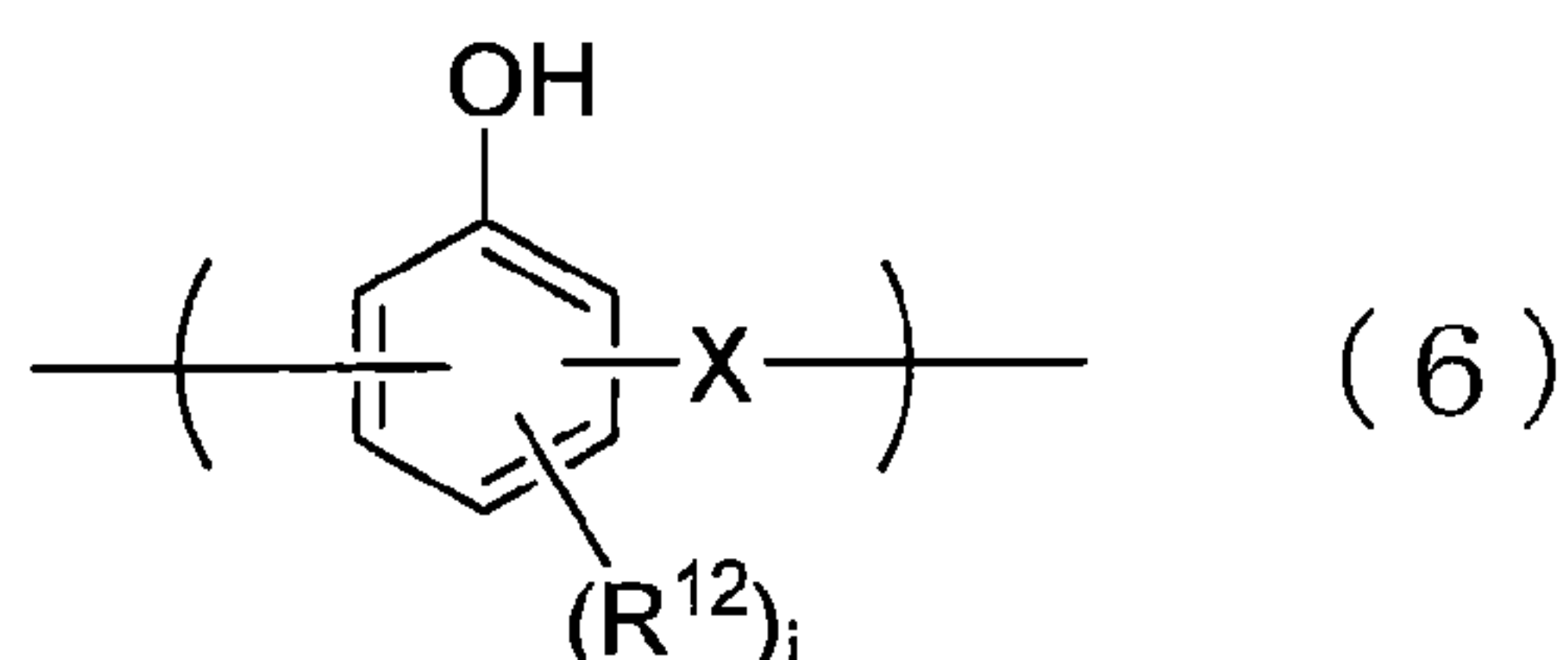
(通式(2)中， R^3 表示氫原子或碳數1~5的烷基， R^4 表示可被取代之碳數1~20的烴基， R^5 表示碳數1~5的烷基； e 表示0~3的整數；通式(3)中， X 表示 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 或2價芳香族基， R^6 表示可被取代之碳數1~20的烴基， R^7 表示碳數1~5的烷基； f 表示0~2的整數)。

- 3.如請求項2之樹脂組成物，其中該鹼可溶性樹脂(b1)進一步包含下述通式(4)所示之結構單元及/或下述通式(5)所示之結構單元；



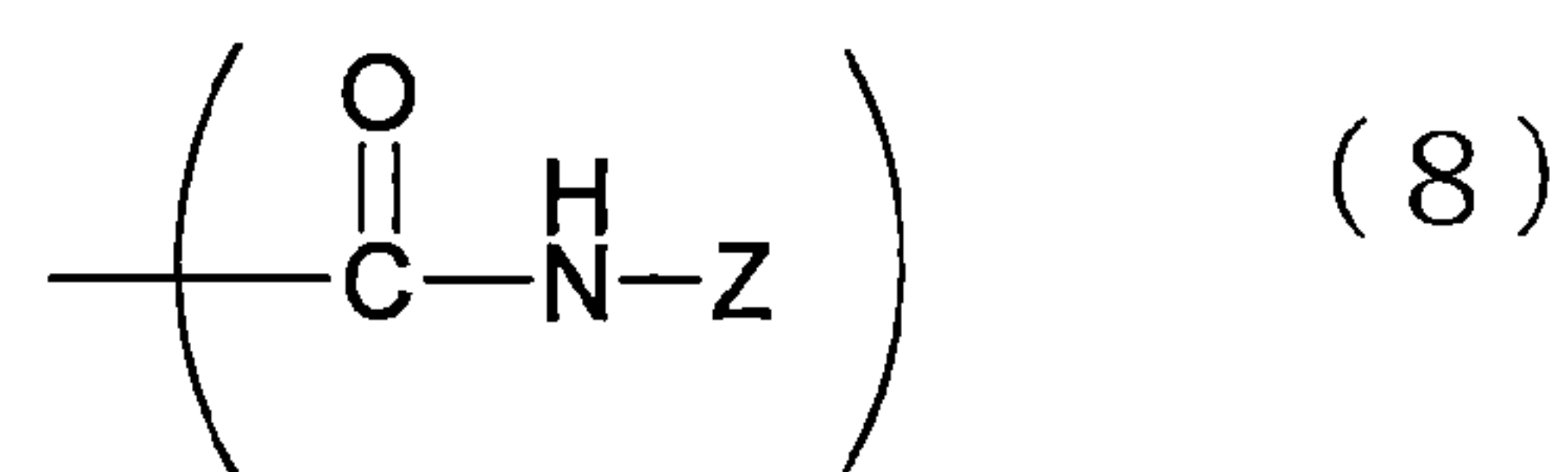
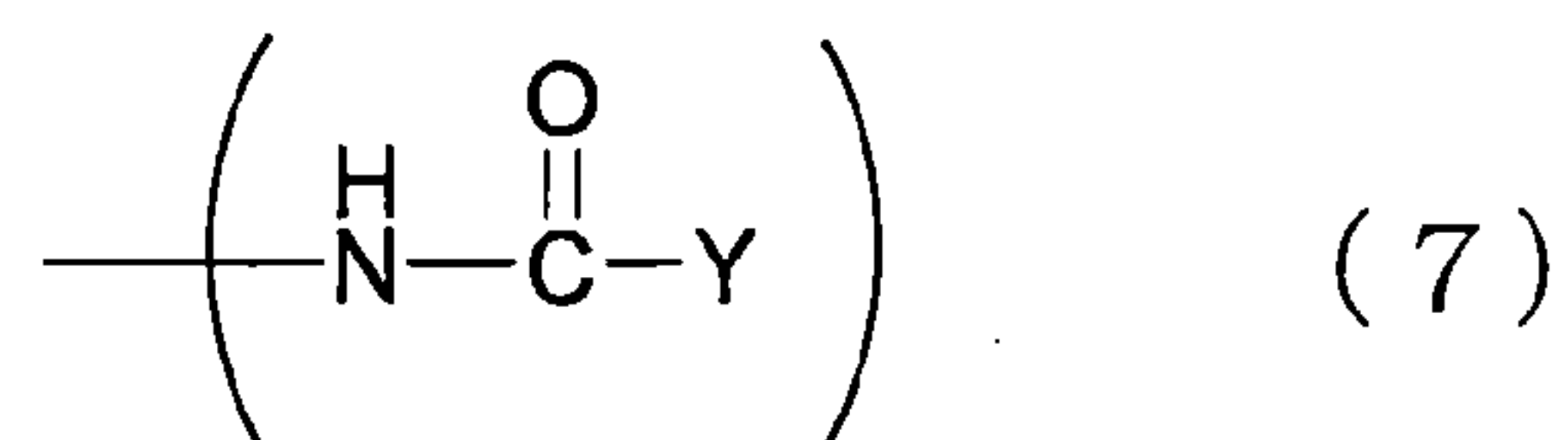
(通式(4)中， R^8 表示氫原子或碳數1~5的烷基， R^9 表示碳數1~5的烷基； m 表示1~5的整數， g 表示0~4的整數；通式(5)中， R^{10} 表示氫原子或碳數1~5的烷基， R^{11} 表示碳數1~5的烷基； h 表示0~5的整數)。

- 4.如請求項2之樹脂組成物，其中該鹼可溶性樹脂(b2)進一步包含通式(6)所示之結構單元；



(通式(6)中， X 表示 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 或2價芳香族基， R^{12} 表示碳數1~5的烷基； i 表示0~3的整數)。

- 5.如請求項 2 之樹脂組成物，其中該鹼可溶性樹脂(b1)及/或該鹼可溶性樹脂(b2)的改性率為 5～25%。
- 6.如請求項 1 之樹脂組成物，其中該鹼可溶性樹脂(a)含有聚醯亞胺前驅物及/或聚苯并呋唑前驅物。
- 7.如請求項 1 至 6 中任一項之樹脂組成物，其中進一步含有(c)感光性化合物。
- 8.如請求項 7 之樹脂組成物，其中該(c)感光性化合物含有醌二疊氮化合物。
- 9.如請求項 1 至 6 中任一項之樹脂組成物，其中進一步含有(d)著色劑。
- 10.如請求項 1 至 6 中任一項之樹脂組成物，其中進一步包含(e1)在酚性羥基之鄰位具有下述通式(7)所示之 1 價基的醯胺酚化合物及/或(e2)在羧基之鄰位具有下述通式(8)所示之 1 價基的芳香族醯胺酸化合物；



(通式(7)中，Y表示具有與通式(7)中之羰基碳直接鍵結的碳數 2～20 之烷基的 1 價有機基或具有-(WO)_n-的 1 價有機基；通式(8)中，Z表示具有與通式(8)中之醯胺氮直接鍵結的碳數 2～20 之烷基的 1 價有機基或具有-(WO)_n-的 1 價有機基；W表示碳數 1～10 的伸烷

基， n 表示 1~20 的整數)。

- 11.一種樹脂薄片，其係由如請求項 1 至 10 中任一項之樹脂組成物形成。
- 12.一種硬化膜，其係將如請求項 11 之樹脂薄片硬化。
- 13.一種硬化膜，其係將如請求項 1 至 10 中任一項之樹脂組成物硬化。
- 14.一種有機 EL 顯示裝置，其係於基板上具有驅動電路、平坦化層、第 1 電極、絕緣層、發光層、第 2 電極之有機 EL 顯示裝置，其中該平坦化層及/或絕緣層包含如請求項 12 或 13 之硬化膜。
- 15.如請求項 14 之有機 EL 顯示裝置，其中該平坦化層的膜厚為 $1.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 。
- 16.如請求項 14 或 15 之有機 EL 顯示裝置，其中該平坦化層包含多層。
- 17.一種半導體電子零件，其係於基板上具有電極、金屬配線、層間絕緣層及/或表面保護層之半導體電子零件或半導體裝置，其中該層間絕緣層及/或表面保護層包含如請求項 12 或 13 之硬化膜。
- 18.一種半導體裝置，其係於基板上具有電極、金屬配線、層間絕緣層及/或表面保護層之半導體電子零件或半導體裝置，其中該層間絕緣層及/或表面保護層包含如請求項 12 或 13 之硬化膜。
- 19.一種有機 EL 顯示裝置之製造方法，其中包含：在基板上形成包含如請求項 7 至 10 中任一項之樹脂組成物

或如請求項 11 之樹脂薄片之感光性樹脂膜的步驟；將該感光性樹脂膜進行曝光的步驟；將曝光的感光性樹脂膜進行顯影的步驟；及將顯影的感光性樹脂膜進行加熱處理的步驟。

圖式

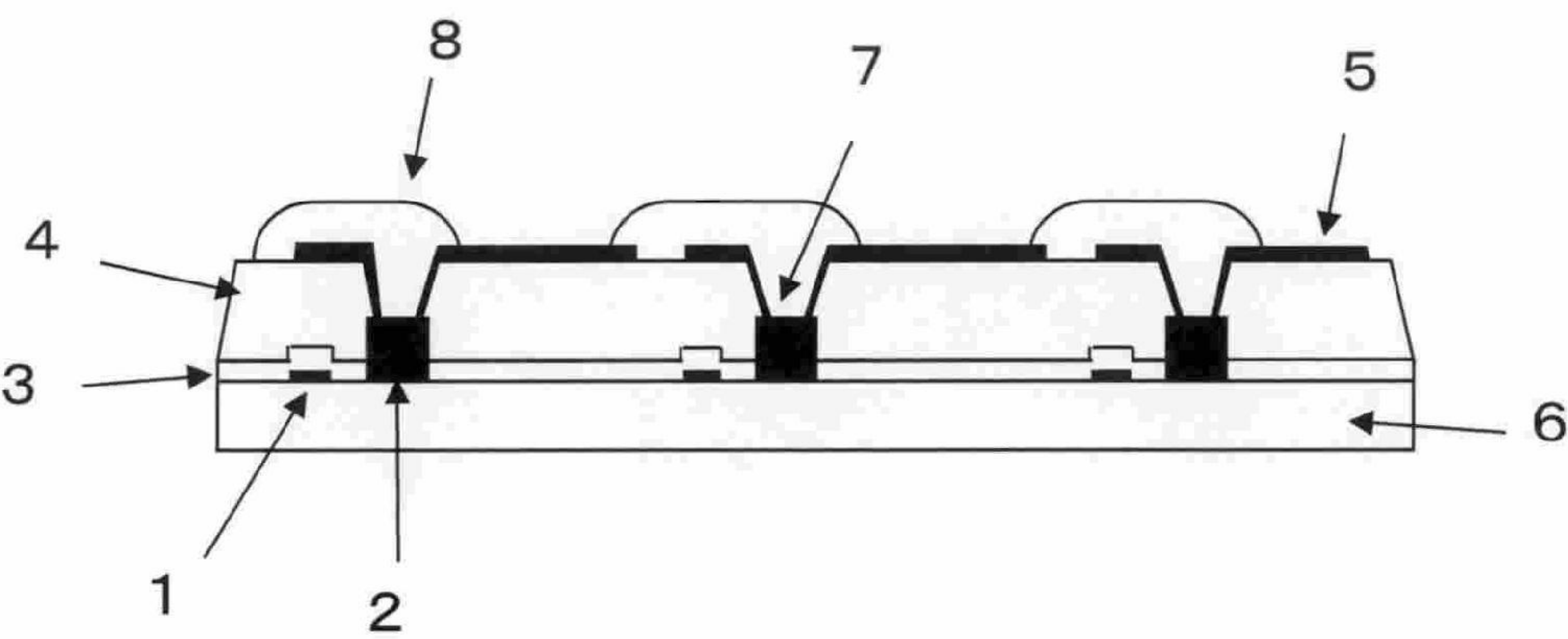


圖 1

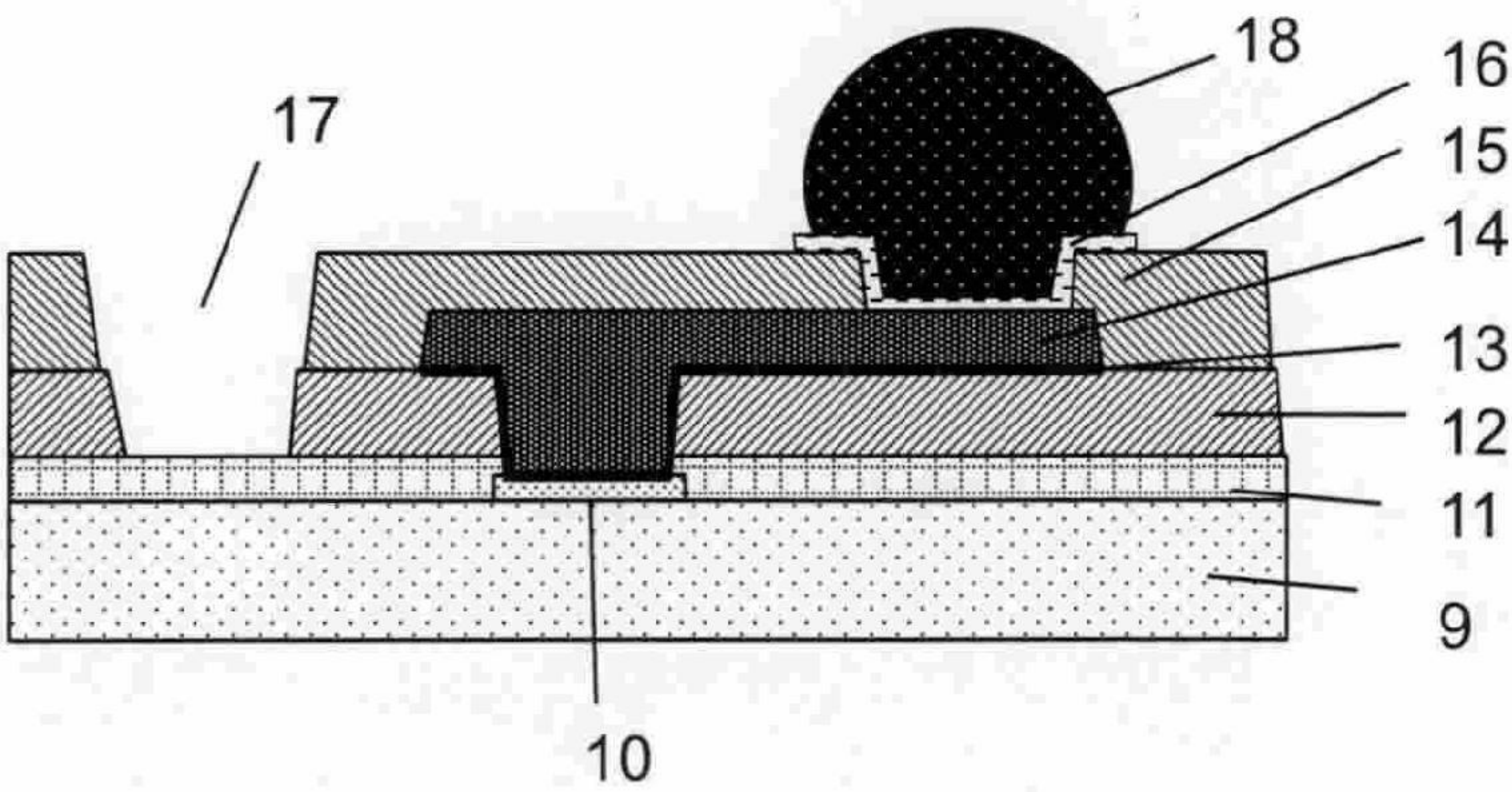


圖 2

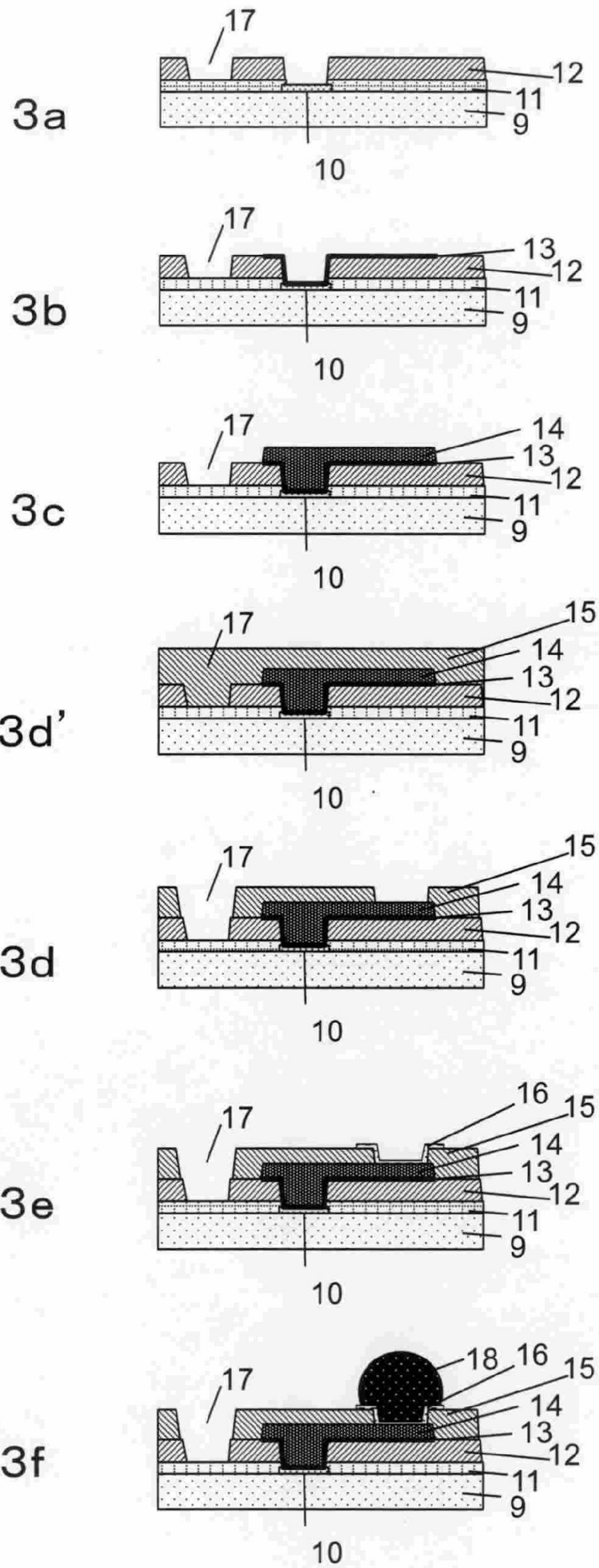


圖 3

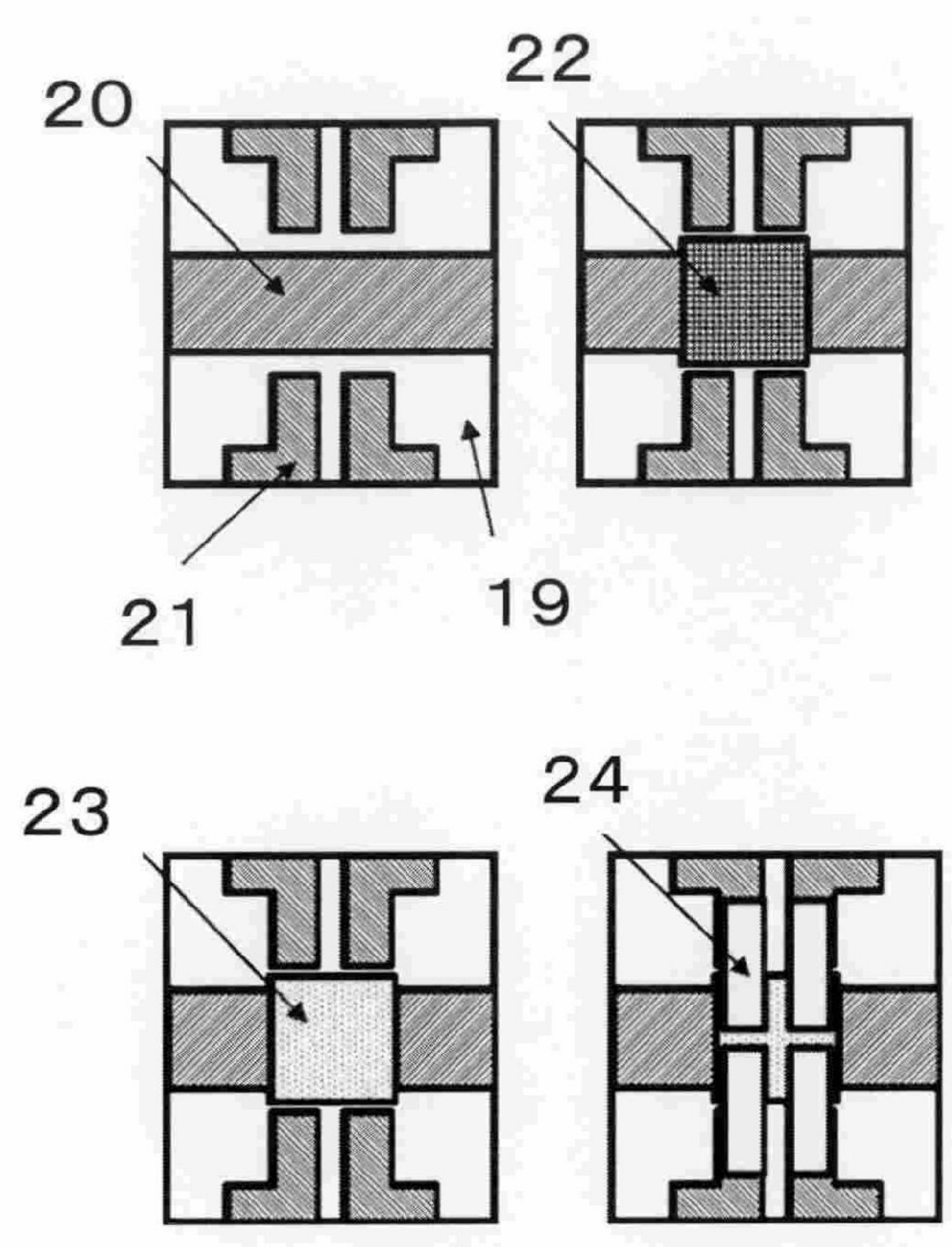


圖 4