



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117480451 A

(43) 申请公布日 2024. 01. 30

(21) 申请号 202280039577.6

(22) 申请日 2022.05.24

(30) 优先权数据

2021-093068 2021.06.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/021293 2022.05.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/255171 JA 2022.12.08

(71) 申请人 日保丽公司

地址 日本东京都

(72) 发明人 宫石由起

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 张涛

(51) Int.Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

权利要求书2页 说明书27页

(54) 发明名称

正型感光性树脂组合物及有机EL元件隔壁

(57) 摘要

本发明提供一种包含金属络合物染料的高灵敏度的化学增幅类感光性树脂组合物。本发明提供一种正型感光性树脂组合物,其包含具有多个碱可溶性官能团且多个碱可溶性官能团的至少一部分通过酸分解性基团而得到了保护的第一树脂(A)、光产酸剂(B)、及金属络合物染料(C),其中,金属络合物染料(C)包含50质量%~94质量%的金属络离子。

1. 一种正型感光性树脂组合物,其包含:

第一树脂(A),其具有多个碱可溶性官能团,并且所述多个碱可溶性官能团的至少一部分通过酸分解性基团而得到了保护;

光产酸剂(B);和

金属络合物染料(C),其中,

所述金属络合物染料(C)包含50质量%~94质量%的金属络离子。

2. 根据权利要求1所述的正型感光性树脂组合物,其中,

形成所述金属络合物染料(C)中所含的所述金属络离子的金属元素为选自铬、铜、钴和铁中的至少1种。

3. 根据权利要求1所述的正型感光性树脂组合物,其中,

所述金属络合物染料(C)为溶剂黑22~47的染料索引(C.I.)所规定的黑色染料中的至少1种。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的正型感光性树脂组合物,其中,

所述第一树脂(A)为具有多个酚羟基且所述多个酚羟基的至少一部分通过所述酸分解性基团而得到了保护的树脂。

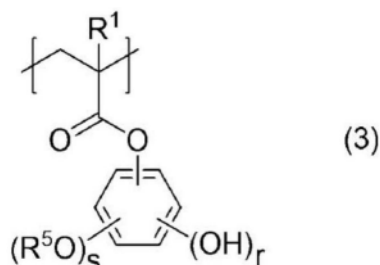
5. 根据权利要求4所述的正型感光性树脂组合物,其中,

所述第一树脂(A)为具有多个酚羟基且所述多个酚羟基的至少一部分通过所述酸分解性基团而得到了保护的、具有酚羟基的聚合性单体与其他聚合性单体的共聚物。

6. 根据权利要求5所述的正型感光性树脂组合物,其中,

所述第一树脂(A)具有式(3)所示的结构单元,并且具有至少1个s为1以上的整数的式(3)所示的结构单元,

[化学式1]

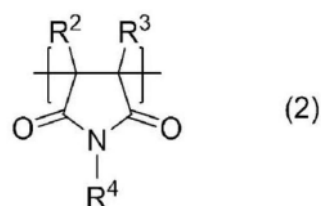


式(3)中, R^1 为氢原子或碳原子数1~5的烷基, R^5 为所述酸分解性基团, r 为0~5的整数, s 为0~5的整数,其中 $r+s$ 为1~5的整数。

7. 根据权利要求5所述的正型感光性树脂组合物,其中,

所述第一树脂(A)具有式(2)所示的结构单元,

[化学式2]



式(2)中, R^2 和 R^3 各自独立地为氢原子、碳原子数1~3的烷基、完全或部分氟化了的碳原

子数1~3的氟烷基、或卤素原子, R^4 为氢原子、碳原子数1~6的直链烷基、碳原子数3~12的环状烷基、苯基、或取代有选自羟基、碳原子数1~6的烷基和碳原子数1~6的烷氧基中的至少1种的苯基。

8. 根据权利要求1~3中任一项所述的正型感光性树脂组合物, 其中,

所述正型感光性树脂组合物还包含第二树脂(D), 所述第二树脂(D)为具有碱可溶性官能团的聚合性单体的均聚物或共聚物、或具有环氧基和酚羟基的树脂。

9. 根据权利要求1~3中任一项所述的正型感光性树脂组合物, 其以树脂成分的合计100质量份为基准而包含10质量份~150质量份的所述金属络合物染料(C)。

10. 根据权利要求1~3中任一项所述的正型感光性树脂组合物, 其以树脂成分的合计100质量份为基准而包含0.1质量份~85质量份的所述光产酸剂(B)。

11. 根据权利要求1~3中任一项所述的正型感光性树脂组合物, 其中,

所述正型感光性树脂组合物的固化覆膜的光密度(OD值)相对于每1 μm 膜厚为0.5以上。

12. 一种有机EL元件隔壁, 其包含:

权利要求1~3中任一项所述的正型感光性树脂组合物的固化物。

13. 一种有机EL元件绝缘膜, 其包含:

权利要求1~3中任一项所述的正型感光性树脂组合物的固化物。

14. 一种有机EL元件, 其包含:

权利要求1~3中任一项所述的正型感光性树脂组合物的固化物。

正型感光性树脂组合物及有机EL元件隔壁

技术领域

[0001] 本发明涉及正型感光性树脂组合物、以及使用了该正型感光性树脂组合物的有机EL元件隔壁、有机EL元件绝缘膜和有机EL元件。更详细而言,本发明涉及包含金属络合物染料的正型感光性树脂组合物、以及使用了该正型感光性树脂组合物的有机EL元件隔壁、有机EL元件绝缘膜和有机EL元件。

背景技术

[0002] 在有机EL显示器(OLED)等显示装置中,为了提高显示特性,在显示区域内的着色图案的间隔部或显示区域周边部分的边缘等使用隔壁材料。在有机EL显示装置的制造中,为了使有机物质的像素彼此不接触,首先形成隔壁,在该隔壁之间形成有机物质的像素。该隔壁通常通过使用感光性树脂组合物的光刻法而形成,具有绝缘性。详细而言,使用涂布装置将感光性树脂组合物涂布在基板上,通过加热等手段除去挥发成分后,隔着掩模进行曝光,接着,在负型的情况下用碱性水溶液等显影液除去未曝光部分,在正型的情况下用碱性水溶液等显影液除去曝光部分,由此进行显影,对得到的图案进行加热处理,形成隔壁(绝缘膜)。接着,通过喷墨法等,将发出红、绿、蓝3色光的有机物质在隔壁之间成膜,形成有机EL显示装置的像素。

[0003] 在该领域中,近年来,由于显示装置的小型化以及显示的内容多样化,要求像素的高性能化以及高精细化。为了提高显示装置中的对比度,提高视觉辨认性,尝试了使用着色剂使隔壁材料具有遮光性。但是,在使隔壁材料具有遮光性的情况下,感光性树脂组合物有成为低灵敏度的倾向,其结果,曝光时间变长,生产率存在降低的风险。因此,要求用于形成包含着着色剂的隔壁材料的感光性树脂组合物具有更高的灵敏度。

[0004] 专利文献1(日本特开2001-281440号公报)中,作为通过曝光后的加热处理而显示出高遮光性的放射线敏感性树脂组合物,记载了在包含碱可溶性树脂和醌二叠氮化物化合物的正型放射线敏感性树脂组合物中添加有钛黑的组合物。

[0005] 专利文献2(日本特开2002-116536号公报)记载了在包含[A]碱可溶性树脂、[B]1,2-醌二叠氮化物化合物和[C]着色剂的放射线敏感性树脂组合物中,使用炭黑使隔壁材料黑色化的方法。

[0006] 专利文献3(日本特开2010-237310号公报)中,作为通过曝光后的加热处理而显示出遮光性的放射线敏感性树脂组合物,记载了在包含碱可溶性树脂和醌二叠氮化物化合物的正型放射线敏感性树脂组合物中添加有热敏色素的组合物。

[0007] 专利文献4(国际公开第2017/069172号)记载了一种正型感光性树脂组合物,其包含(A)粘合剂树脂、(B)醌二叠氮化物化合物和(C)选自溶剂黑27~47的染料索引(color index)所规定的黑色染料中的至少1种黑色染料。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2001-281440号公报

- [0011] 专利文献2:日本特开2002-116536号公报
[0012] 专利文献3:日本特开2010-237310号公报
[0013] 专利文献4:国际公开第2017/069172号

发明内容

[0014] 发明所要解决的技术问题

[0015] 着色了的隔壁材料的形成中使用的感光性树脂组合物中,为了充分提高固化得到的膜的遮光性,需要使用相当量的着色剂。在如此使用大量的着色剂的情况下,照射至感光性树脂组合物的覆膜的放射线被着色剂吸收,因此覆膜中的放射线的有效强度降低,感光性树脂组合物无法充分曝光,结果图案形成性降低。

[0016] 在有机EL元件中的隔壁的形成中,从生产率等观点出发,重要的是形成隔壁的材料具有高灵敏度。

[0017] 作为提高感光性树脂组合物的灵敏度的方法,广泛已知将感光性树脂组合物制成化学增幅类。化学增幅类的感光性树脂组合物通常包含碱可溶性官能团通过酸分解性基团而得到了保护的树脂、和光产酸剂。曝光时自光产酸剂产生的酸促进酸分解性基团的分解(脱保护)而使碱可溶性官能团再生。由此,在显影时促进曝光部中的树脂的碱溶解。源自光产酸剂的酸在将某一酸分解性基团分解后再生,参与另一酸分解性基团的分解。基于所述反应机理的化学增幅类的表观量子效率由产酸的量子效率与反应链的乘积表示,因此通过使感光性树脂组合物为化学增幅类,能够实现高灵敏度。

[0018] 但是,本发明人等发现,在化学增幅类的感光性树脂组合物中使用金属络合物染料作为着色剂时,有时感光性树脂组合物的灵敏度降低。金属络合物染料是包含偶氮染料分子、由铬等金属构成的金属络离子(阴离子)、和抗衡阳离子的可溶性偶氮染料。

[0019] 本发明的目的在于提供包含金属络合物染料的高灵敏度的化学增幅类感光性树脂组合物。

[0020] 解决技术问题的手段

[0021] 本发明人等发现,通过使构成金属络合物染料的金属络离子的含量为给定范围,能够提高化学增幅类感光性树脂组合物的灵敏度。

[0022] 即,本发明包含以下方式。

[0023] [1]

[0024] 一种正型感光性树脂组合物,其包含:

[0025] 第一树脂(A),其具有多个碱可溶性官能团,并且所述多个碱可溶性官能团的至少一部分通过酸分解性基团而得到了保护;

[0026] 光产酸剂(B);和

[0027] 金属络合物染料(C),其中,

[0028] 所述金属络合物染料(C)包含50质量%~94质量%的金属络离子。

[0029] [2]

[0030] 根据[1]所述的正型感光性树脂组合物,其中,形成所述金属络合物染料(C)中所含的所述金属络离子的金属元素为选自铬、铜、钴和铁中的至少1种。

[0031] [3]

[0032] 根据[1]或[2]所述的正型感光性树脂组合物,其中,所述金属络合物染料(C)为溶剂黑22~47的染料索引(C.I.)所规定的黑色染料中的至少1种。

[0033] [4]

[0034] 根据[1]~[3]中任一项所述的正型感光性树脂组合物,其中,所述第一树脂(A)为具有多个酚羟基且所述多个酚羟基的至少一部分通过所述酸分解性基团而得到了保护的树脂。

[0035] [5]

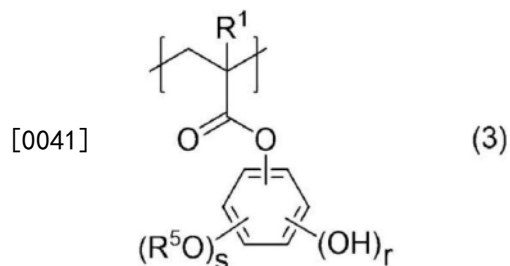
[0036] 根据[4]所述的正型感光性树脂组合物,其中,所述第一树脂(A)为具有多个酚羟基且所述多个酚羟基的至少一部分通过所述酸分解性基团而得到了保护的、具有酚羟基的聚合性单体与其他聚合性单体的共聚物。

[0037] [6]

[0038] 根据[5]所述的正型感光性树脂组合物,其中,

[0039] 所述第一树脂(A)具有式(3)所示的结构单元,并且具有至少1个s为1以上的整数的式(3)所示的结构单元,

[0040] [化学式1]



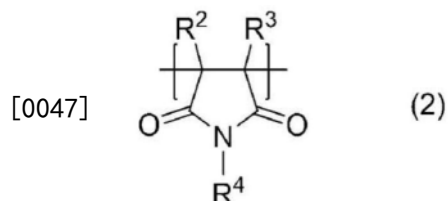
[0042] 式(3)中, R^1 为氢原子或碳原子数1~5的烷基, R^5 为所述酸分解性基团,r为0~5的整数,s为0~5的整数,其中r+s为1~5的整数。

[0043] [7]

[0044] 根据[5]或[6]所述的正型感光性树脂组合物,其中,

[0045] 所述第一树脂(A)具有式(2)所示的结构单元,

[0046] [化学式2]



[0048] 式(2)中, R^2 和 R^3 各自独立地为氢原子、碳原子数1~3的烷基、完全或部分氟化了的碳原子数1~3的氟烷基、或卤素原子, R^4 为氢原子、碳原子数1~6的直链烷基、碳原子数3~12的环状烷基、苯基、或取代有选自羟基、碳原子数1~6的烷基和碳原子数1~6的烷氧基中的至少1种的苯基。

[0049] [8]

[0050] 根据[1]~[7]中任一项所述的正型感光性树脂组合物,其中,所述正型感光性树脂组合物还包含第二树脂(D),所述第二树脂(D)为具有碱可溶性官能团的聚合性单体的均

聚物或共聚物、或具有环氧基和酚羟基的树脂。

[0051] [9]

[0052] 根据[1]~[8]中任一项所述的正型感光性树脂组合物,其以树脂成分的合计100质量份为基准而包含10质量份~150质量份的所述金属络合物染料(C)。

[0053] [10]

[0054] 根据[1]~[9]中任一项所述的正型感光性树脂组合物,其以树脂成分的合计100质量份为基准而包含0.1质量份~85质量份的所述光产酸剂(B)。

[0055] [11]

[0056] 根据[1]~[10]中任一项所述的正型感光性树脂组合物,其中,所述正型感光性树脂组合物的固化覆膜的光密度(OD值)相对于每1 μm 膜厚为0.5以上。

[0057] [12]

[0058] 一种有机EL元件隔壁,其包含[1]~[11]中任一项所述的正型感光性树脂组合物的固化物。

[0059] [13]

[0060] 一种有机EL元件绝缘膜,其包含[1]~[11]中任一项所述的正型感光性树脂组合物的固化物。

[0061] [14]

[0062] 一种有机EL元件,其包含[1]~[11]中任一项所述的正型感光性树脂组合物的固化物。

[0063] 发明效果

[0064] 根据本发明,能够提供包含金属络合物染料的高灵敏度的化学增幅类感光性树脂组合物。

具体实施方式

[0065] 以下对本发明进行详细说明。

[0066] 在本公开中,“碱可溶性”和“碱性水溶液可溶性”是指,正型感光性树脂组合物或其成分、或正型感光性树脂组合物的覆膜或固化覆膜,能够溶解于碱性水溶液、例如2.38质量%的四甲基氢氧化铵水溶液中。“碱可溶性官能团”是指,将这样的碱可溶性赋予正型感光性树脂组合物或其成分、或正型感光性树脂组合物的覆膜或固化覆膜的基团。作为碱可溶性官能团,例如可举出羧基、醇羟基、酚羟基、磺基、磷酸基、酸酐基及巯基。

[0067] 在本公开中,“酸分解性基团”是指,在酸的存在下,根据需要进行加热,由此进行分解(脱保护)而生成碱可溶性官能团的基团。

[0068] 在本公开中,“自由基聚合性官能团”是指1个或多个烯属不饱和基团,“自由基聚合性化合物”是指具有1个或多个烯属不饱和基团的化合物。

[0069] 在本公开中,“(甲基)丙烯酸类”是指丙烯酸类或甲基丙烯酸类,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基或甲基丙烯酰基。

[0070] 在本公开中,树脂或聚合物的数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w)是指,通过凝胶渗透色谱(GPC、gel permeation chromatography)测定的标准聚苯乙烯换算值。

[0071] 在本公开中,“树脂成分”是指将第一树脂(A)及第二树脂(D)合计而得到的成分。

[0072] 在本公开中,“固体成分”是指包含第一树脂(A)、光产酸剂(B)、金属络合物染料(C)、第二树脂(D)、溶解促进剂(E)及任意成分(F)并且除溶剂(G)以外的成分的合计质量。

[0073] [正型感光性树脂组合物]

[0074] 一个实施方式的正型感光性树脂组合物包含具有多个碱可溶性官能团且多个碱可溶性官能团的至少一部分通过酸分解性基团而得到了保护的第一树脂(A)、光产酸剂(B)和金属络合物染料(C)。

[0075] 〈第一树脂(A)〉

[0076] 就第一树脂(A)而言,只要具有多个碱可溶性官能团并且多个碱可溶性官能团的至少一部分通过酸分解性基团而得到了保护,则并无特别限定。作为碱可溶性官能团,可举出羧基、醇羟基、酚羟基、磺基、磷酸基、酸酐基及巯基。其中,碱可溶性官能团优选为羧基或酚羟基,更优选为酚羟基。通过使得碱可溶性官能团的一部分通过酸分解性基团而得到了保护,而抑制第一树脂(A)的曝光前的碱溶解性。第一树脂(A)也可具有通过酸分解性基团而得到了保护的碱可溶性官能团以外的碱可溶性官能团。在曝光时产生的酸的存在下,根据需要进行曝光后烘烤(PEB, post exposure bake),由此促进酸分解性基团的分解(脱保护),碱可溶性官能团再生。由此,在显影时在曝光部促进第一树脂(A)的碱溶解。第一树脂(A)可以单独使用或组合使用2种以上。例如,第一树脂(A)可为聚合物的结构单元、酸分解性基团、碱可溶性官能团的保护率、或这些的组合不同的两种以上的树脂的组合。

[0077] 〈酸分解性基团对碱可溶性官能团的保护〉

[0078] 第一树脂(A)可通过利用酸分解性基团保护具有多个碱可溶性官能团的基体树脂(a)的碱可溶性官能团的一部分而得到。例如,在碱可溶性官能团为酚羟基的情况下,具有通过酸分解性基团而得到了保护的酚羟基的第一树脂(A)具有 Ar-O-R^5 的部分结构,Ar表示源自酚的芳香环, R^5 表示酸分解性基团。

[0079] 酸分解性基团是通过在酸的存在下根据需要进行加热而分解(脱保护),生成碱可溶性官能团的基团。具体而言,例如可举出:叔丁基、1,1-二甲基-丙基、1-甲基环戊基、1-乙基环戊基、1-甲基环己基、1-乙基环己基、1-甲基金刚烷基、1-乙基金刚烷基、叔丁氧基羰基、1,1-二甲基-丙氧基羰基等具有叔烷基的基团;三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、叔丁基二苯基甲硅烷基等甲硅烷基;及式(4)表示的基团。

[0080] $-\text{CR}^6\text{R}^7-\text{O}-\text{R}^8$ (4)

[0081] (式(4)中, R^6 和 R^7 各自独立地为氢原子、碳原子数1~4的直链烷基、或碳原子数3~4的支链状烷基, R^8 为碳原子数1~12的直链烷基、碳原子数3~12的支链状烷基、碳原子数3~12的环状烷基、碳原子数7~12的芳烷基、或碳原子数2~12的烯基, R^6 或 R^7 中的一者可以与 R^8 键合而形成环元数3~10的环结构, R^6 、 R^7 和 R^8 任选取代有选自氟、氯、溴和碘中的卤素原子)。

[0082] 在碱可溶性官能团为醇羟基或酚羟基的情况下,式(4)表示的基团与源自碱可溶性官能团的氧原子一起形成缩醛结构或缩酮结构。这些酸分解性基团可单独使用或将两种以上组合使用。

[0083] 从即使在低曝光量下也可得到高灵敏度的感光性树脂组合物的方面出发,酸分解性基团优选为式(4)所示的基团。更优选 R^6 和 R^7 各自独立地为氢原子、碳原子数1~4的直链

烷基、或碳原子数3~4的支链状烷基, R^8 为任选取代有选自氟、氯、溴和碘中的卤素原子的、碳原子数1~12的直链烷基、碳原子数3~12的支链状烷基或碳原子数3~12的环状烷基。作为这样的酸分解性基团,例如可举出:1-烷氧基烷基。作为1-烷氧基烷基,例如可举出:甲氧基甲基、1-甲氧基乙基、1-乙氧基乙基、1-正丙氧基乙基、1-正丁氧基乙基、1-异丁氧基乙基、1-(2-氯乙氧基)乙基、1-(2-乙基己氧基)乙基、1-环己氧基乙基、及1-(2-环己基乙氧基)乙基,优选为1-乙氧基乙基和1-正丙氧基乙基。作为酸分解性基团,也可适宜地使用作为式(4)所表示的基团的、 R^6 或 R^7 中的一者与 R^8 键合而形成环元数3~10的环结构。此时,不参与环结构的形成的 R^6 或 R^7 优选为氢原子。作为这样的酸分解性基团,例如可举出:2-四氢呋喃基和2-四氢吡喃基,优选为2-四氢呋喃基。

[0084] 碱可溶性官能团的保护反应可以使用一般的保护剂在公知的条件下进行。例如,通过无溶剂或甲苯、己烷等溶剂中使第一树脂(A)的基体树脂(a)与保护剂在酸或碱的存在下、在反应温度-20℃~50℃下反应,能够得到第一树脂(A)。

[0085] 作为保护剂,可以使用能够保护碱可溶性官能团的公知的保护剂。作为保护剂,例如,在酸分解性基团为叔丁基的情况下,可以使用异丁烯,在酸分解性基团为叔丁氧基羰基的情况下,可以使用二碳酸二叔丁酯。在酸分解性基团为三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基等甲硅烷基的情况下,可以使用三甲基甲硅烷基氯化物、三乙基甲硅烷基氯化物等含硅的氯化物、或三甲基甲硅烷基三氟甲磺酸酯、三乙基甲硅烷基三氟甲磺酸酯等含硅的三氟甲磺酸酯化合物。酸分解性基团为甲氧基甲基时可以使用氯甲基甲基醚,为1-乙氧基乙基时可以使用乙基乙烯基醚,为1-正丙氧基乙基时可以使用正丙基乙烯基醚,为2-四氢呋喃基时可以使用2,3-二氢呋喃,为2-四氢吡喃基时可以使用3,4-二氢-2H-吡喃等。

[0086] 作为酸,例如可举出盐酸、硫酸、硝酸、高氯酸等无机酸、以及甲磺酸、三氟甲磺酸、对甲苯磺酸、苯磺酸等有机酸。有机酸的盐、例如对甲苯磺酸的吡啶鎓盐等也可以用作酸供给源。作为碱,例如可举出氢氧化钠、氢氧化钾等无机氢氧化物、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯等无机碳酸盐、碳酸氢钠等无机碳酸氢盐、氢化钠等金属氢化物、以及吡啶、N,N-二甲基-4-氨基吡啶、咪唑、三乙胺、二异丙基乙胺等胺化合物。

[0087] 在另一个实施方式中,也可在利用酸分解性基团保护具有碱可溶性官能团的聚合性单体的碱可溶性官能团后,使具有通过酸分解性基团而得到了保护的碱可溶性官能团的聚合性单体及根据需要的其他聚合性单体聚合或共聚,由此得到第一树脂(A)。具有碱可溶性官能团的聚合性单体的碱可溶性官能团的保护可以通过与基体树脂(a)的碱可溶性官能团的保护同样的方法进行。

[0088] (基体树脂(a))

[0089] 作为第一树脂(A)的基体树脂(a),例如可举出具有多个碱可溶性官能团的聚苯乙烯树脂、环氧树脂、聚酰胺树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酸树脂、聚苯并噁唑树脂、聚苯并噁唑树脂前体、聚硅氧烷树脂、环状烯烃聚合物、Cardo树脂、及这些树脂的衍生物。例如,作为酚醛树脂的衍生物,可举出烯基键合于苯环的聚烯基酚醛树脂,作为聚苯乙烯树脂的衍生物,可举出酚羟基与羟基烷基或烷氧基键合于苯环的羟基聚苯乙烯树脂衍生物。作为基体树脂(a),也可以使用具有碱可溶性官能团的聚合性单体的均聚物或共聚物。这些基体树脂(a)可以单独使用或组合使用2种以上。

[0090] 基体树脂(a)可以具有自由基聚合性官能团。在一个实施方式中,基体树脂(a)具

有(甲基)丙烯酰氧基、烯丙基或甲代烯丙基作为自由基聚合性官能团。

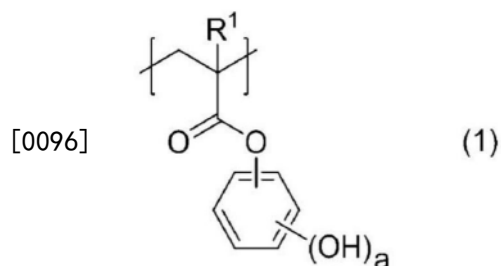
[0091] (具有碱可溶性官能团的聚合性单体与其他聚合性单体的共聚物(a1))

[0092] 一个实施方式中,第一树脂(A)的基体树脂(a)为具有碱可溶性官能团的聚合性单体与其它聚合性单体的共聚物(a1),共聚物(a1)具有多个碱可溶性官能团。该实施方式中,第一树脂(A)是共聚物(a1)的多个碱可溶性官能团的至少一部分通过酸分解性基团而得到了保护而成的。共聚物(a1)可以具有2种以上的碱可溶性官能团。作为聚合性单体所具有的聚合性官能团,可举出自由基聚合性官能团,例如可举出 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}-$ 、 $-\text{OC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ 等。

[0093] 共聚物(a1)例如可以通过使具有碱可溶性官能团的聚合性单体与其他聚合性单体进行自由基聚合来制造。可以在通过自由基聚合而合成共聚物之后,将碱可溶性官能团加成至共聚物。作为具有碱可溶性官能团的聚合性单体,例如可举出:马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸单异丙酯等马来酸衍生物;(甲基)丙烯酸、 α -溴(甲基)丙烯酸、 α -氯(甲基)丙烯酸、 β -呋喃基(甲基)丙烯酸、 β -苯乙基(甲基)丙烯酸等丙烯酸衍生物;以及马来酸、富马酸、肉桂酸、 α -氰基肉桂酸、衣康酸、巴豆酸、丙炔酸、3-马来酰亚胺丙酸、4-马来酰亚胺丁酸、6-马来酰亚胺己酸等不饱和羧酸化合物;(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3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等具有醇羟基的聚合性单体;4-羟基苯乙烯、(甲基)丙烯酸4-羟基苯酯、3,5-二甲基-4-羟基苄基丙烯酰胺、4-羟基苄基丙烯酰胺、4-羟基苄基马来酰亚胺等具有酚羟基的聚合性单体;(甲基)烯丙基磺酸、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸等具有磺基的聚合性单体;磷酸单(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)酯等具有磷酸基的聚合性单体;以及衣康酸酐、柠康酸酐、马来酸酐等具有酸酐基的聚合性单体。作为其他聚合性单体,例如可举出:苯乙烯; α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对乙基苯乙烯等苯乙烯衍生物;丙烯酰胺;丙烯腈;乙烯基-正丁基醚等乙烯醇的醚化合物;(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3-四氟丙酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等(甲基)丙烯酸酯;苯基马来酰亚胺、环己基马来酰亚胺等N-取代马来酰亚胺。从耐热性等观点出发,共聚物(a1)优选具有脂环式结构、芳香族结构、多环式结构、无机环式结构、杂环式结构等1种或多种环式结构。从灵敏度的观点出发,具有碱可溶性官能团的聚合性单体优选为丙烯酸衍生物或具有酚羟基的聚合性单体,进一步优选为具有酚羟基的聚合性单体。

[0094] 作为具有酚羟基的聚合性单体,优选在聚合后形成式(1)表示的结构单元。

[0095] [化学式3]

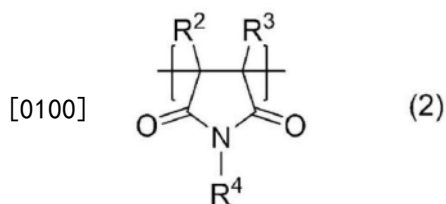


[0097] 式(1)中, R^1 为氢原子或碳原子数1~5的烷基, a 为1~5的整数。 R^1 优选为氢原子或甲基。 a 优选为1~3的整数,更优选为1。作为这样的具有酚羟基的聚合性单体,特别优选甲

基丙烯酸4-羟基苯酯。

[0098] 作为其他聚合性单体,优选在聚合后形成式(2)表示的结构单元。

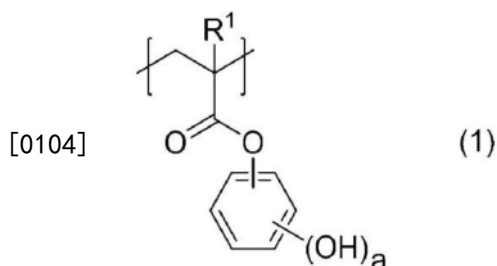
[0099] [化学式4]



[0101] 式(2)中, R^2 和 R^3 各自独立地为氢原子、碳原子数1~3的烷基、完全或部分氟化了的碳原子数1~3的氟烷基、或卤素原子, R^4 为氢原子、碳原子数1~6的直链烷基、碳原子数3~12的环状烷基、苯基、或取代有选自羟基、碳原子数1~6的烷基和碳原子数1~6的烷氧基中的至少1种的苯基。 R^2 及 R^3 各自独立地优选为氢原子或碳原子数1~3的烷基,更优选为氢原子。 R^4 优选为碳原子数3~12的环状烷基、苯基、或取代有选自羟基、碳原子数1~6的烷基和碳原子数1~6的烷氧基中的至少1种的苯基,更优选为碳原子数3~12的环状烷基、或苯基。作为这样的其它聚合性单体,特别优选苯基马来酰亚胺和N-环己基马来酰亚胺。

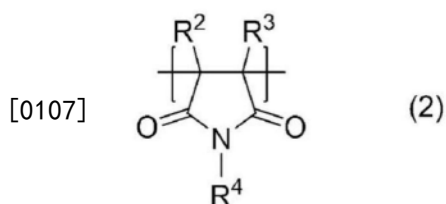
[0102] 在一个实施方式中,共聚物(a1)具有式(1)表示的结构单元及式(2)表示的结构单元。

[0103] [化学式5]



[0105] (式(1)中, R^1 为氢原子或碳原子数1~5的烷基,a为1~5的整数。)

[0106] [化学式6]



[0108] (式(2)中, R^2 和 R^3 各自独立地为氢原子、碳原子数1~3的烷基、完全或部分氟化了的碳原子数1~3的氟烷基、或卤素原子, R^4 为氢原子、碳原子数1~6的直链烷基、碳原子数3~12的环状烷基、苯基、或取代有选自羟基、碳原子数1~6的烷基和碳原子数1~6的烷氧基中的至少1种的苯基。)

[0109] 共聚物(a1)中,式(1)表示的结构单元与式(2)表示的结构单元的摩尔比优选为式(1):式(2)=70~95:30~5,更优选为式(1):式(2)=75~90:25~10。

[0110] 特别优选使用甲基丙烯酸4-羟基苯酯作为具有酚羟基的聚合性单体,使用苯基马来酰亚胺或N-环己基马来酰亚胺作为其他聚合性单体。通过使用使这些聚合性单体进行自由基聚合而成的树脂,能够提高形状维持性、显影性,并且还能够减少释气。

[0111] 作为通过自由基聚合而制造基体树脂(a)或共聚物(a1)时的聚合引发剂,可以使用但不限于:2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(AVN)等偶氮聚合引发剂;过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、过氧化叔丁基异丙苯、二叔丁基过氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、过氧化氢异丙苯等10小时半衰期温度为100~170℃的过氧化物聚合引发剂;或过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、1,1'-二(叔丁基过氧化)环己烷、过氧化新戊酸叔丁酯等过氧化物聚合引发剂。聚合引发剂的使用量相对于聚合性单体的合计100质量份,通常优选为0.01质量份以上,0.05质量份以上或0.5质量份以上,40质量份以下,20质量份以下或15质量份以下。

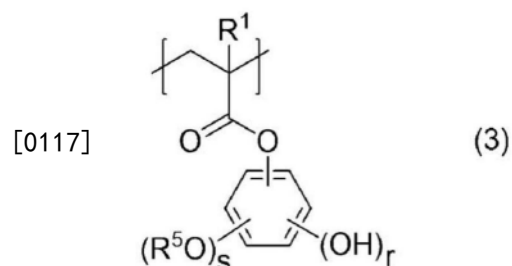
[0112] 可以将RAFT(Reversible Addition Fragmentation Transfer,可逆加成断裂型链转移)剂与聚合引发剂组合使用。作为RAFT剂,不限于以下物质,可以使用二硫酯、二硫代氨基甲酸酯、三硫代碳酸酯、黄原酸酯等硫代羰基硫化合物。相对于聚合性单体的合计100质量份,RAFT剂可以在0.005~20质量份的范围内使用,优选在0.01~10质量份的范围内使用。

[0113] 基体树脂(a)或共聚物(a1)的重均分子量(Mw)可设为3000~80000,优选为4000~70000,更优选为5000~60000。数均分子量(Mn)可设为1000~30000,优选为1500~25000,更优选为2000~20000。多分散系数(Mw/Mn)可设为1.0~3.5,优选为1.1~3.0,更优选为1.2~2.8。通过将重均分子量、数均分子量和多分散系数设为所述范围,能够得到碱溶解性和显影性优异的正型感光性树脂组合物。

[0114] 在一个实施方式中,第一树脂(A)的碱可溶性官能团的1摩尔%~99摩尔%,优选5摩尔%~98摩尔%,更优选10摩尔%~97摩尔%通过酸分解性基团而得到了保护。第一树脂(A)中,通过将通过酸分解性基团而得到了保护的碱可溶性官能团的比例设为1摩尔%以上,可对感光性树脂组合物赋予化学增幅功能而实现高灵敏度。通过将通过酸分解性基团而得到了保护的碱可溶性官能团的比例设为99摩尔%以下,可减少曝光时不反应的酸分解性基团的残存量,提高曝光部的溶解性而实现高灵敏度。通过酸分解性基团而得到了保护的碱可溶性官能团的比例根据利用热重差热分析装置(TG/DTA)所得的第一树脂(A)的重量减少率(%)而算出。在本公开中,在第一树脂(A)为保护率不同的两种以上的树脂的组合作的情况下,第一树脂(A)的碱可溶性官能团的保护比例是将两种以上的树脂作为整体视为一种第一树脂(A)时的数值。

[0115] 第一树脂(A)优选具有式(3)表示的结构单元,并且具有至少1个s为1以上的整数的式(3)所示的结构单元。

[0116] [化学式7]



[0118] (式(3)中, R^1 为氢原子或碳原子数1~5的烷基, R^5 为酸分解性基团, r 为0~5的整

数, s 为 0 ~ 5 的整数, 其中 $r+s$ 为 1 ~ 5 的整数。)

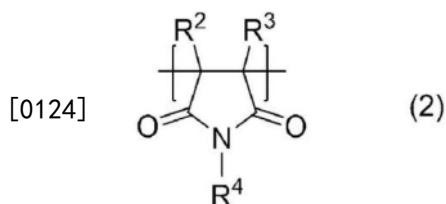
[0119] R^5 的酸分解性基团优选为式 (4) 表示的基团。

[0120] $-CR^6R^7-O-R^8$ (4)

[0121] 式 (4) 中, 更优选 R^6 和 R^7 各自独立地为氢原子、碳原子数 1 ~ 4 的直链烷基、或碳原子数 3 ~ 4 的支链状烷基。 R^8 更优选为碳原子数 1 ~ 12 的直链烷基、碳原子数 3 ~ 12 的支链状烷基、碳原子数 3 ~ 12 的环状烷基、碳原子数 7 ~ 12 的芳烷基、或碳原子数 2 ~ 12 的烯基, 或者 R^6 或 R^7 中的一者与 R^8 键合而形成环元数 3 ~ 10 的环结构。 R^6 、 R^7 和 R^8 任选取代有选自氟、氯、溴和碘中的卤素原子。作为这样的酸分解性基团, 例如可举出: 1-烷氧基烷基。作为 1-烷氧基烷基, 例如可举出: 甲氧基甲基、1-甲氧基乙基、1-乙氧基乙基、1-正丙氧基乙基、1-正丁氧基乙基、1-异丁氧基乙基、1-(2-氯乙氧基) 乙基、1-(2-乙基己氧基) 乙基、1-环己氧基乙基、及 1-(2-环己基乙氧基) 乙基, 优选为 1-乙氧基乙基和 1-正丙氧基乙基。作为 R^6 或 R^7 中的一者与 R^8 键合而形成了环元数 3 ~ 10 的环结构的酸分解性基团, 例如可举出 2-四氢呋喃基和 2-四氢吡喃基, 优选为 2-四氢呋喃基。式 (3) 中, R^5 的酸分解性基团例如可以是叔丁基、1,1-二甲基-丙基、1-甲基环戊基、1-乙基环戊基、1-甲基环己基、1-乙基环己基、1-甲基金刚烷基、1-乙基金刚烷基、叔丁氧基羰基、1,1-二甲基-丙氧基羰基等具有叔烷基的基团; 三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、叔丁基二苯基甲硅烷基等甲硅烷基。

[0122] 第一树脂 (A) 优选具有式 (2) 表示的结构单元。

[0123] [化学式 8]



[0125] (式 (2) 中, R^2 和 R^3 各自独立地为氢原子、碳原子数 1 ~ 3 的烷基、完全或部分氟化了的碳原子数 1 ~ 3 的氟烷基、或卤素原子, R^4 为氢原子、碳原子数 1 ~ 6 的直链烷基、碳原子数 3 ~ 12 的环状烷基、苯基、或取代有选自羟基、碳原子数 1 ~ 6 的烷基和碳原子数 1 ~ 6 的烷氧基中的至少 1 种的苯基。)

[0126] R^2 及 R^3 各自独立地优选为氢原子或碳原子数 1 ~ 3 的烷基, 更优选为氢原子。 R^4 优选为碳原子数 3 ~ 12 的环状烷基、苯基、或取代有选自羟基、碳原子数 1 ~ 6 的烷基和碳原子数 1 ~ 6 的烷氧基中的至少 1 种的苯基, 更优选为碳原子数 3 ~ 12 的环状烷基、或苯基。

[0127] 一个实施方式中, 由式 (3) 所示且 s 为 1 以上的整数的结构单元、即至少 1 个碱可溶性官能团通过酸分解性基团而得到了保护的式 (3) 所示的结构单元的数量为第一树脂 (A) 的全部结构单元数的 5% ~ 95%, 优选为 15% ~ 90%, 更优选为 25% ~ 85%。通过将所述结构单元的比例设为 5% 以上, 可对感光性树脂组合物赋予化学增幅功能而实现高灵敏度。通过将所述结构单元的比例设为 95% 以下, 可减少未反应的酸分解性基团的残存量, 提高曝光部的溶解性而实现高灵敏度。

[0128] 在一个实施方式中, 正型感光性树脂组合物以固体成分 100 质量 % 为基准而包含 0.5 质量 % ~ 80 质量 %, 优选 1 质量 % ~ 65 质量 %, 更优选 2 质量 % ~ 50 质量 % 的第一树脂

(A)。若第一树脂(A)的含量以固体成分100质量%为基准为0.5质量%以上,则可对感光性树脂组合物赋予化学增幅功能而实现高灵敏度。若第一树脂(A)的含量以固体成分100质量%为基准而为80质量%以下,则可减少未反应的酸分解性基团的残存量,提高曝光部的溶解性而实现高灵敏度。

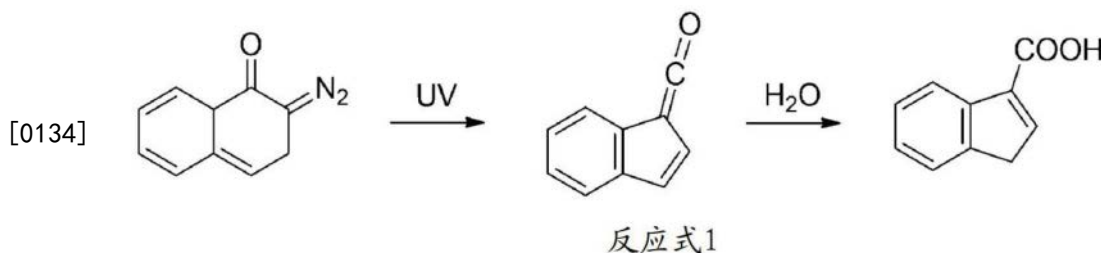
[0129] 〈光产酸剂(B)〉

[0130] 正型感光性树脂组合物包含光产酸剂(B)。光产酸剂(B)是照射可见光、紫外光、 γ 射线、电子射线等放射线时生成酸的化合物。光产酸剂(B)促进第一树脂(A)的酸分解性基团的分解而使碱可溶性官能团再生,使第一树脂(A)的碱溶解性增大。此外,通过在照射了放射线的部分存在由光产酸剂(B)产生的酸,该部分的树脂容易与酸一起溶解于碱性水溶液。其结果,即使是低曝光量也能够以高灵敏度形成高分辨率的图案。光产酸剂(B)可以单独使用或组合使用2种以上。

[0131] 在一个实施方式中,正型感光性树脂组合物以树脂成分的合计100质量份为基准而包含0.1质量份~85质量份,优选10质量份~60质量份,更优选15质量份~42质量份的光产酸剂(B)。光产酸剂(B)的含量以所述合计100质量份为基准而为0.1质量份以上时,能够实现高灵敏度。光产酸剂(B)的含量以所述合计100质量份为基准而为85质量份以下时,碱显影性良好。

[0132] 在一个实施方式中,正型感光性树脂组合物包含醌二叠氮化物化合物作为光产酸剂(B)。醌二叠氮化物化合物若被照射可见光、紫外光、 γ 射线、电子射线等放射线,则经过下述反应式1所示的反应而生成碱可溶性的羧酸化合物。所生成的羧酸化合物促进第一树脂(A)的酸分解性基团的分解而使碱可溶性官能团再生,使第一树脂(A)的碱溶解性增大。醌二叠氮化物化合物在感光前与酚醛清漆树脂等粘合剂树脂的官能团相互作用(例如形成氢键),使该粘合剂树脂不溶于碱性水溶液。另一方面,通过在照射了放射线的部分存在碱可溶性的羧酸化合物,位于该部分的树脂容易与羧酸化合物一起溶解于碱性水溶液。此外,羧酸化合物与由化学增幅抗蚀剂中通常使用的光产酸剂产生的酸、例如对甲苯磺酸、1-丙磺酸等相比,分子结构相对较大,不易在覆膜中扩散。它们协同作用的结果是,能够增大未曝光部与曝光部的碱可溶性之差,由此即使在低曝光量下也能够以高灵敏度形成高分辨率的图案。醌二叠氮化物化合物可以单独使用或组合使用2种以上。

[0133] [化学式9]



[0135] 在一个实施方式中,即使不进行一般的化学增幅抗蚀剂所需的曝光后的加热处理(PEB),也能够形成高分辨率的图案。醌二叠氮化物化合物的量子产率比较高,在曝光部高效地生成羧酸化合物。如果在周围存在能够被羧酸化合物分解的酸分解性基团,则生成的羧酸化合物即使在室温下也会引起酸分解性基团的分解,碱可溶性官能团再生,其结果,能够增大未曝光部与曝光部的碱可溶性之差。通过省略PEB,可抑制由光产酸剂产生的酸在

PEB时的高温环境下过度扩散至未曝光部所引起的图案形成性的降低。此外,在使用后述的具有环氧基和酚羟基的树脂作为任意成分的情况下,若省略PEB,则具有环氧基和酚羟基的树脂的环氧基的开环聚合不会进行,因此在显影时可维持具有环氧基和酚羟基的树脂的碱溶解性。

[0136] 作为醌二叠氮化物化合物,可举出醌二叠氮化物化合物的磺酸通过酯与多羟基化合物键合而成的化合物、醌二叠氮化物化合物的磺酸与多氨基化合物进行磺酰胺键合而成的化合物、醌二叠氮化物化合物的磺酸与多羟基多氨基化合物进行酯键合或磺酰胺键合而成的化合物等。从曝光部与未曝光部的对比度的观点出发,优选多羟基化合物、多氨基化合物或多羟基多氨基化合物的官能团整体的20摩尔%以上取代有醌二叠氮化物。

[0137] 作为多羟基化合物,可举出:Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-I PZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、亚甲基三-F R-CR、BisRS-26X、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、二羟甲基-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP(以上,商品名,本州化学工业株式会社制)、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A、46DMOC、46DMOEP、TM-BIP-A(以上,商品名,旭有机材株式会社制)、四羟基二苯甲酮、没食子酸甲酯、双酚A、双酚E、亚甲基双酚、BisP-AP(商品名,本州化学工业株式会社制)等,但不限于此。

[0138] 作为多氨基化合物,可举出:1,4-苯二胺、1,3-苯二胺、4,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯基硫醚等,但并不限于这些。

[0139] 作为多羟基多氨基化合物,可举出:2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、3,3'-二羟基联苯胺等,但并不限于这些。

[0140] 醌二叠氮化物化合物优选为多羟基化合物的1,2-萘醌二叠氮基-4-磺酸酯或1,2-萘醌二叠氮基-5-磺酸酯。

[0141] 一个实施方式中,正型感光性树脂组合物以树脂成分的合计100质量份为基准而包含醌二叠氮化物化合物5质量份~60质量份,优选10质量份~50质量份,更优选15质量份~42质量份。醌二叠氮化物化合物的含量以所述合计100质量份为基准为5质量份以上时,能够实现高灵敏度。醌二叠氮化物化合物的含量以所述合计100质量份为基准而为60质量份以下时,碱显影性良好。

[0142] 作为醌二叠氮化物化合物以外的光产酸剂(B),优选为通过放射线照射而产生pKa为4以下的酸的光产酸剂,更优选为产生pKa为3以下的酸的光产酸剂。这样的光产酸剂(B)可以生成具有酸分解性基团的分解能力的酸。

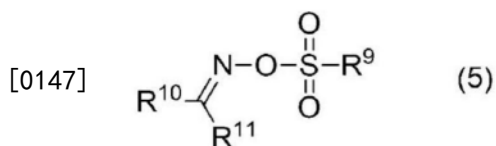
[0143] 作为醌二叠氮化物化合物以外的光产酸剂(B),优选为通过放射线照射而产生pKa为-15以上的酸的光产酸剂,更优选为产生pKa为-5以上的酸的光产酸剂。这样的光产酸剂(B)在曝光及曝光后的加热处理(PEB)时,不会过度进行作为任意成分的后述的具有环氧基和酚羟基的树脂的环氧基的开环聚合,在显影时能够维持具有环氧基和酚羟基的树脂的碱溶解性。

[0144] 作为这样的光产酸剂(B),例如可举出:三氯甲基均三嗪化合物、铈盐、镧盐、重氮

盐、碘鎓盐等鎓盐、季铵盐、重氮甲烷化合物、酰亚胺磺酸酯化合物、及肟磺酸酯化合物。其中,从高灵敏度且绝缘性高的方面出发,优选使用肟磺酸酯化合物。

[0145] 作为肟磺酸酯化合物,例如可举出式(5)所表示的化合物。

[0146] [化学式10]



[0148] 式(5)中, R^9 为取代或未取代的烷基、烷氧基、芳基、或卤素原子, R^{10} 及 R^{11} 分别独立地为取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、氰基、酰氧基、羧基、烷氧基羰基、或氟烷基。 R^{10} 与 R^{11} 可以键合而形成环结构。环结构的环元数优选为3~10。

[0149] 作为 R^9 的取代或未取代的烷基,例如可举出碳原子数1~10的直链状烷基或碳原子数3~10的支链状烷基,优选为甲基、乙基或正丙基。作为 R^9 的取代或未取代的烷氧基,例如可举出碳原子数1~5的直链状烷氧基或碳原子数3~5的支链状烷氧基,优选为甲氧基或乙氧基。作为 R^9 的烷基和烷氧基的取代基,例如可举出:卤素原子(氟原子、氯原子、溴原子及碘原子)、氰基、硝基、碳原子数6~20的芳基、碳原子1~10的烷氧基、及碳原子数3~10的环烷基。 R^9 的取代的烷基优选为氟烷基,更优选为三氟甲基、五氟乙基或七氟丙基,进一步优选为三氟甲基。作为 R^9 的取代或未取代的芳基,例如可举出碳原子数6~20的芳基,优选为苯基、4-甲基苯基或萘基。作为 R^9 的芳基的取代基,例如可举出:碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷氧基、及卤素原子(氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子)。作为 R^9 的卤素原子,可举出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

[0150] 作为 R^{10} 及 R^{11} 的取代或未取代的芳基,例如可举出碳原子数6~20的芳基,优选为苯基或萘基。作为 R^{10} 和 R^{11} 的取代或未取代的杂环基,例如可举出2-苯并呋喃基、3-苯并呋喃基、2-苯并咪唑基、2-苯并噁唑基、2-苯并噻唑基、2-吡啶基、3-香豆素基(クマリニル)、4-香豆素基、3-异香豆素基和4-异香豆素基。作为 R^{10} 及 R^{11} 的芳基和杂环基的取代基,例如可举出碳原子数1~4的烷基、碳原子数1~4的烷氧基、碳原子数2~4的酰氧基和卤素原子(氟原子、氯原子、溴原子及碘原子)。作为 R^{10} 和 R^{11} 的酰氧基,例如可举出乙酰氧基和苯甲酰氧基。作为 R^{10} 和 R^{11} 的烷氧基羰基,例如可举出乙氧基羰基。作为 R^{10} 和 R^{11} 的氟烷基,例如可举出三氟甲基、五氟乙基和七氟丙基。 R^{10} 优选为氰基、羧基、烷氧基羰基或氟烷基,更优选为氰基或三氟甲基。 R^{11} 优选为取代或未取代的芳基、或者取代或未取代的杂环基,优选为4-甲氧基苯基、或者取代或未取代的2-苯并呋喃基、3-苯并呋喃基、3-香豆素基、4-香豆素基、3-异香豆素基、或4-异香豆素基。

[0151] 作为具有 R^{10} 与 R^{11} 键合而形成的环结构的肟磺酸酯化合物,例如可举出式(5a)所表示的肟磺酸酯化合物。

[0152] [化学式11]



[0154] 式(5a)中, R^9 如针对式(5)所说明的那样, R^{12} 分别独立地为烷基、烷氧基或卤素原子, m 表示0~5的整数。

[0155] 作为 R^{12} 的烷基,例如可举出碳原子数1~10的直链状烷基或碳原子数3~10的支链状烷基,优选为甲基、乙基或正丙基。作为 R^{12} 的烷氧基,例如可举出碳原子数1~5的直链状烷氧基或碳原子数3~5的支链状烷氧基,优选为甲氧基或乙氧基。 R^{12} 的卤素原子可举出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子,优选为氯原子或氟原子。 m 优选为0或1。

[0156] 𬝓磺酸酯化合物例如可举出:(Z,E)-2-(4-甲氧基苯基)([(4-甲基苯基)磺酰基]氧基)亚氨基)乙腈、2-[2-(丙基磺酰氧基亚氨基)噻吩-3(2H)-亚基]-2-(2-甲基苯基)乙腈、2-[2-(4-甲基苯基磺酰氧基亚氨基)噻吩-3(2H)-亚基]-2-(2-甲基苯基)乙腈等。

[0157] 在一个实施方式中,正型感光性树脂组合物以树脂成分的合计100质量份为基准而包含0.5质量份~60质量份,优选5质量份~50质量份,更优选10质量份~45质量份的醌二叠氮化物化合物以外的光产酸剂(B)。醌二叠氮化物化合物以外的光产酸剂(B)的含量以所述合计100质量份为基准而为0.5质量份以上时,能够实现高灵敏度。醌二叠氮化物化合物以外的光产酸剂(B)的含量以所述合计100质量份为基准而为60质量份以下时,碱显影性良好。

[0158] 〈金属络合物染料(C)〉

[0159] 正型感光性树脂组合物包含金属络合物染料(C)。典型的金属络合物染料(C)由金属络离子(阴离子)和抗衡阳离子构成,所述金属络离子(阴离子)由具有羟基、羧基或氨基之类的具有配位能力的官能团的单偶氮染料与铬、铜、钴、铁、镍等金属离子配位键合而成。金属络合物染料(C)通常分类为2个类别,即1:1型金属络合物染料(1分子单偶氮染料与1个金属原子配位键合)和1:2型金属络合物染料(2分子单偶氮染料与1个金属原子配位键合)。单偶氮染料通常具有o,o'-二羟基偶氮、o-羟基-o'-氨基偶氮或o-羟基-o'-羧基偶氮中的任一种结构。金属络合物染料(C)与颜料相比,显影时的残渣少,能够在覆膜上形成高精细的图案。此外,金属络合物染料(C)容易溶解于有机溶剂,即使以高浓度配合也不易在溶液中析出。此外,由于在曝光后的加热处理时不易褪色,因此能够有效地提高固化覆膜的光密度(OD值)。金属络合物染料(C)可以单独使用或组合使用2种以上。

[0160] 金属络合物染料(C)包含50质量%~94质量%的金属络离子。虽然不受任何理论约束,但认为金属络离子与树脂的相互作用、例如金属络离子与树脂的碱可溶性官能团的相互作用的程度会影响未曝光部及曝光部的溶解性。具体而言,包含50质量%以上的金属络离子的金属络合物染料(C)能够提供如下程度的量的金属络离子:能够解开树脂的高分子链彼此的缠绕,树脂的碱可溶性官能团能够与显影液的碱成分有效地相互作用。由此,能够提高曝光部的溶解性,提高正型感光性树脂组合物的灵敏度。另一方面,包含金属络离子94质量%以下的金属络合物染料(C)可适度地维持树脂的高分子链彼此的缠绕,对未曝光部赋予图案形成所需的程度的不溶性。这样,通过使金属络合物染料(C)的金属络离子含量为50质量%~94质量%,能够提供高灵敏度的正型感光性树脂组合物。

[0161] 金属络合物染料(C)中的金属络离子含量(质量%)按照以下的步骤确定。在金属络合物染料(C)中加入作为内标物质的苯甲酸甲酯和作为稀释溶剂的碳酸二乙酯,根据需要添加用于气相色谱的前处理剂,制备样品。将得到的样品搅拌后,用GC或GC-MS使用内标法进行分析,由下述式算出金属络离子含量(质量%)。

[0162] 金属络离子的含量(质量%) = 100 - GC中检测到的各物质的含量的合计(质量%)

[0163] 在组合两种以上的金属络合物染料(C)的情况下,金属络合物染料(C)的金属络离子含量通过将该两种以上的金属络合物染料(C)的金属络离子的合计质量除以该两种以上的金属络合物染料(C)的合计质量来确定。

[0164] 金属络合物染料(C)优选包含60质量%以上,更优选70质量%以上,进一步优选80质量%以上的金属络离子。金属络合物染料(C)优选包含93质量%以下,更优选92质量%以下的金属络离子。金属络合物染料(C)优选包含60~94质量%,更优选80~94质量%或60~92质量%,进一步优选80~92质量%的金属络离子。

[0165] 形成金属络合物染料(C)中所含的金属络离子的金属元素优选为选自铬、铜、钴和铁中的至少1种,更优选为铬。

[0166] 作为金属络合物染料(C)中所含的抗衡阳离子,可举出 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 H^+ 、 NH_4^+ 、伯铵阳离子、仲铵阳离子、叔铵阳离子和季铵阳离子等。

[0167] 作为金属络合物染料(C),例如可举出:溶剂黑22~47的染料索引(C.I.)所规定的黑色染料、溶剂蓝137的C.I.所规定的蓝色染料、溶剂黄13、19、21、25、25:1、62、79、81、82、83、83:1、88、89、90、151、161的C.I.所规定的黄色染料、溶剂橙5、11、20、40:1、41、45、54、56、58、62、70、81、99的C.I.所规定的橙色染料、溶剂红8、35、83:1、84:1、90、90:1、91、92、118、119、122、124、125、127、130、132、160、208、212、214、225、233、234、243的C.I.所规定的红色染料、溶剂紫2、21、21:1、46、49、58、6的C.I.所规定的紫色染料、溶剂棕28、42、43、44、53、62、63的C.I.所规定的茶色染料、酸性黄59、121、酸性橙74、162、酸性红211的C.I.所规定的染料等。金属络合物染料(C)优选为溶剂黑22~47的C.I.所规定的黑色染料中的至少1种,更优选为溶剂黑27、29或34的C.I.所规定的黑色染料中的至少1种。在使用所述金属络合物染料(C)的情况下,能够维持烧制后的正型感光性树脂组合物的覆膜的遮光性。

[0168] 在一个实施方式中,正型感光性树脂组合物以树脂成分的合计100质量份为基准而包含10质量份~150质量份,优选30质量份~100质量份,更优选40质量份~60质量份的金属络合物染料(C)。金属络合物染料(C)的含量以所述合计100质量份为基准为10质量份以上时,能够维持烧制后的覆膜的遮光性。金属络合物染料(C)的含量以所述合计100质量份为基准为150质量份以下时,能够在不损害碱显影性的情况下将覆膜着色。

[0169] 〈第二树脂(D)〉

[0170] 正型感光性树脂组合物可以进一步包含第二树脂(D)。第二树脂(D)是与第一树脂(A)不同的树脂。第二树脂(D)没有特别限定,优选具有碱可溶性官能团且为碱可溶性。作为碱可溶性官能团,没有特别限定,例如可举出羧基、酚羟基、磺基、磷酸基及巯基。可以使用具有2种以上碱可溶性官能团的第二树脂(D)。其中,第二树脂(D)不具有通过酸分解性基团而得到了保护的碱可溶性官能团。

[0171] 作为第二树脂(D),例如可举出具有碱可溶性官能团的聚合性单体的均聚物或共聚物、以及具有环氧基和酚羟基的树脂。作为其他第二树脂(D),例如可举出丙烯酸类树脂、聚苯乙烯树脂、环氧树脂、聚酰胺树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酸树脂、聚苯并噁唑树脂、聚苯并噁唑树脂前体、聚硅氧烷树脂、环状烯烃聚合物、Cardo树脂、及这些树脂的衍生物、以及使碱可溶性官能团键合于这些树脂而成的物质。例如,作为酚醛树脂的衍生物,可举出烯基键合于苯环的聚烯基酚醛树脂,作为聚苯乙烯树脂的衍生物,可举出酚羟基

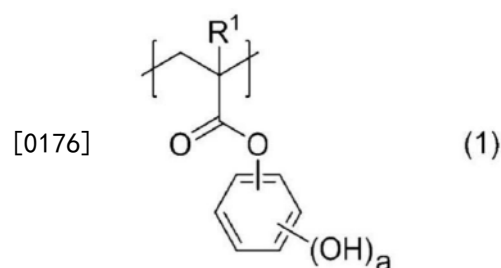
与羟基烷基或烷氧基键合于苯环的羟基聚苯乙烯树脂衍生物。这些树脂可以单独使用或组合使用2种以上。

[0172] 第二树脂(D)可以具有自由基聚合性官能团。在一个实施方式中,第二树脂(D)具有(甲基)丙烯酸氧基、烯丙基或甲代烯丙基作为自由基聚合性官能团。

[0173] 在一个实施方式中,第二树脂(D)包含能够用作第一树脂(A)的基体树脂(a)的、所述具有酚羟基的聚合性单体与其它聚合性单体的共聚物(a1)。对于作为第二树脂(D)的共聚物(a1)和作为第一树脂(A)的基体树脂(a)的共聚物(a1)而言,它们的数均分子量 M_n 、重均分子量 M_w 和多分散系数 M_w/M_n 、以及构成它们的聚合性单体的种类和质量比中的一个或多个可以相同,也可以不同。

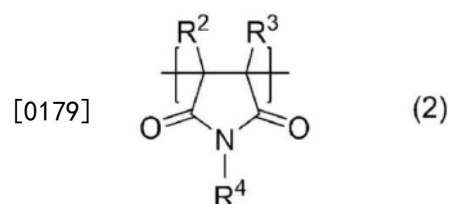
[0174] 在一个实施方式中,第二树脂(D)为具有式(1)表示的结构单元和式(2)表示的结构单元的共聚物(a1)。

[0175] [化学式12]



[0177] (式(1)中, R^1 为氢原子或碳原子数1~5的烷基, a 为1~5的整数。)

[0178] [化学式13]



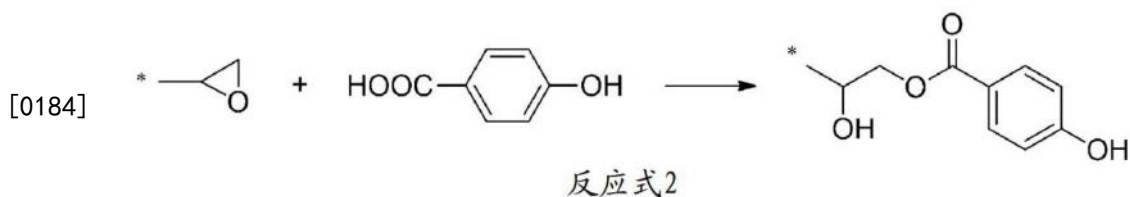
[0180] (式(2)中, R^2 和 R^3 各自独立地为氢原子、碳原子数1~3的烷基、完全或部分氟化了的碳原子数1~3的氟烷基、或卤素原子, R^4 为氢原子、碳原子数1~6的直链烷基、碳原子数3~12的环状烷基、苯基、或取代有选自羟基、碳原子数1~6的烷基和碳原子数1~6的烷氧基中的至少1种的苯基。)

[0181] 在一个实施方式中,第二树脂(D)包含具有环氧基和酚羟基的树脂。具有环氧基和酚羟基的树脂是碱性水溶液可溶性树脂。具有环氧基和酚羟基的树脂也可具有酚羟基以外的碱可溶性官能团。具有环氧基和酚羟基的树脂例如可通过使1分子中具有至少2个环氧基的化合物(以下有时记作“环氧化合物”)的环氧基的一部分与羟基苯甲酸化合物的羧基反应而得到。具有环氧基和酚羟基的树脂的环氧基在显影后的加热处理(后烘烤)时通过与酚羟基的反应而形成交联,由此可提高覆膜的耐化学品性、耐热性等。酚羟基有助于显影时对于碱性水溶液的可溶性,因此具有环氧基和酚羟基的树脂也作为以低曝光量进行曝光时酸分解性基团未被充分分解(脱保护)的第一树脂(A)的溶解促进剂而发挥功能,由此可使感光性树脂组合物成为高灵敏度。

[0182] 将环氧化合物所具有的环氧基的1个与羟基苯甲酸化合物的羧基反应而成为具有

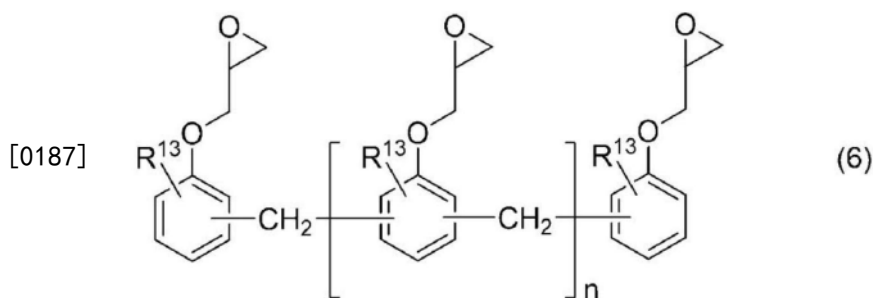
酚羟基的化合物的反应的实例示于以下的反应式2。

[0183] [化学式14]



[0185] 作为1分子中具有至少2个环氧基的化合物,例如可举出苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚型环氧树脂、联苯酚型环氧树脂、含萘骨架的环氧树脂、脂环式环氧树脂、杂环式环氧树脂等。这些环氧化合物只要在1分子中具有2个以上的环氧基即可,可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。这些化合物为热固化型,因此作为本领域技术人员的常识,由于环氧基的有无、官能团的种类、聚合度等的不同,无法唯一地记载其结构。式(6)表示酚醛清漆型环氧树脂的结构的一个实例。式(6)中,例如, R^{13} 为氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~2的烷氧基或羟基, n 为1~50的整数。

[0186] [化学式15]



[0188] 作为苯酚酚醛清漆型环氧树脂,例如可举出:EPICLON(注册商标)N-770(DIC株式会社制)、jER(注册商标)-152(三菱化学株式会社制)等。作为甲酚酚醛清漆型环氧树脂,例如可举出:EPICLON(注册商标)N-695(DIC株式会社制)、EOCN(注册商标)-102S(日本化药株式会社制)等。作为双酚型环氧树脂,例如可举出:jER(注册商标)828、jER(注册商标)1001(三菱化学株式会社制)、YD-128(商品名,日铁化学材料株式会社制)等双酚A型环氧树脂、jER(注册商标)806(三菱化学株式会社制)、YDF-170(商品名,日铁化学材料株式会社制)等双酚F型环氧树脂等。作为联苯酚型环氧树脂,例如可举出jER(注册商标)YX-4000、jER(注册商标)YL-6121H(三菱化学株式会社制)等。作为含萘骨架的环氧树脂,例如可举出NC-7000(商品名,日本化药株式会社制)、EXA-4750(商品名,DIC株式会社制)等。作为脂环式环氧树脂,例如可举出EHPE(注册商标)-3150(DAICEL化学工业株式会社制)等。作为杂环式环氧树脂,例如可举出TEPIC(注册商标)、TEPIC-L、TEPIC-H、TEPIC-S(日产化学工业株式会社制)等。

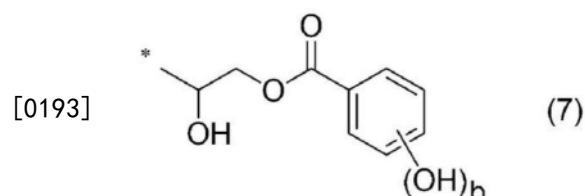
[0189] 1分子中具有至少2个环氧基的化合物优选为酚醛清漆型环氧树脂,更优选为选自苯酚酚醛清漆型环氧树脂和甲酚酚醛清漆型环氧树脂中的至少1种。包含具有源自酚醛清漆型环氧树脂的环氧基和酚羟基的树脂的正型感光性树脂组合物的图案形成性优异,碱溶解性的调节容易,释气少。

[0190] 羟基苯甲酸化合物是苯甲酸的2~6位的至少1个被羟基取代的化合物,例如可举出水杨酸、4-羟基苯甲酸、2,3-二羟基苯甲酸、2,4-二羟基苯甲酸、2,5-二羟基苯甲酸、2,6-

二羟基苯甲酸、3,4-二羟基苯甲酸、3,5-二羟基苯甲酸、2-羟基-5-硝基苯甲酸、3-羟基-4-硝基苯甲酸、4-羟基-3-硝基苯甲酸等,从提高碱显影性的方面出发,优选二羟基苯甲酸化合物。羟基苯甲酸化合物可以单独使用或组合使用2种以上。

[0191] 在一个实施方式中,具有环氧基和酚羟基的树脂是1分子中具有至少2个环氧基的化合物与羟基苯甲酸化合物的反应物,具有式(7)的结构。

[0192] [化学式16]



[0194] 式(7)中,b为1~5的整数,*表示1分子中具有至少2个环氧基的化合物的、与除反应涉及的环氧基以外的残基的结合部。

[0195] 在由环氧化合物和羟基苯甲酸化合物得到具有环氧基和酚羟基的树脂的方法中,相对于环氧化合物的环氧基1当量,羟基苯甲酸化合物可以使用0.2~0.95当量,优选使用0.3~0.9当量,进一步优选使用0.4~0.8当量。羟基苯甲酸化合物为0.2当量以上时,能够得到充分的碱溶解性,为0.95当量以下时,能够抑制由副反应导致的分子量增加。

[0196] 为了促进环氧化合物与羟基苯甲酸化合物的反应,可以使用催化剂。催化剂的使用量可以以包含环氧化合物和羟基苯甲酸化合物的反应原料混合物100质量份为基准而设为0.1~10质量份。反应温度可设为60℃~150℃,反应时间可设为3小时~30小时。作为该反应中使用的催化剂,例如可举出三乙胺、苄基二甲胺、三乙基氯化铵、苄基三甲基溴化铵、苄基三甲基碘化铵、三苯基膦、辛酸铬、辛酸锆等。

[0197] 具有环氧基和酚羟基的树脂的数均分子量(Mn)优选为500~8000,更优选为800~6000,进一步优选为1000~5000。若数均分子量为500以上,则碱溶解性适当,因此作为感光性材料的树脂良好,若为8000以下,则涂布性及显影性良好。

[0198] 在一个实施方式中,具有环氧基和酚羟基的树脂的环氧当量为300~7000,优选为400~6000,进一步优选为500~5000。若具有环氧基和酚羟基的树脂的环氧当量为300以上,则可使具有环氧基和酚羟基的树脂表现出充分的碱溶解性。若具有环氧基和酚羟基的树脂的环氧当量为7000以下,则可提高固化后的涂膜的强度及耐热性。环氧当量由JIS K 7236:2009决定。

[0199] 在一个实施方式中,具有环氧基和酚羟基的树脂的羟基当量为160~500,优选为170~400,进一步优选为180~300。若具有环氧基和酚羟基的树脂的羟基当量为160以上,则可提高固化后的涂膜的强度及耐热性。若具有环氧基和酚羟基的树脂的羟基当量为500以下,则可使具有环氧基和酚羟基的树脂表现出充分的碱溶解性。羟基当量由JIS K 0070:1992决定。

[0200] 在一个实施方式中,正型感光性树脂组合物以固体成分100质量%为基准而包含5质量%~80质量%,优选10质量%~75质量%,更优选15质量%~70质量%的第二树脂(D)。第二树脂(D)的含量以固体成分100质量%为基准而为5质量%以上时,能够促进曝光部的溶解而实现高灵敏度,能够确保热固化后的覆膜的稳定性和耐久性。若第二树脂(D)的

含量以固体成分100质量%为基准而为80质量%以下,则可将未曝光部的溶解性抑制得低而将残膜率保持得高。

[0201] 〈溶解促进剂(E)〉

[0202] 正型感光性树脂组合物可以进一步包含用于在显影时提高碱可溶性部分在显影液中的溶解性的溶解促进剂(E)。作为溶解促进剂(E),可举出选自具有羧基的化合物及具有酚羟基的化合物中的有机低分子化合物。溶解促进剂(E)可以单独使用或组合使用2种以上。

[0203] 在本公开中,“低分子化合物”是指分子量1000以下的化合物。所述有机低分子化合物具有羧基或多个酚羟基,是碱可溶性的。

[0204] 作为这样的有机低分子化合物,例如可举出:甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、新戊酸、己酸、二乙基乙酸、庚酸、辛酸等脂肪族单羧酸;草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十三烷二酸、甲基丙二酸、乙基丙二酸、二甲基丙二酸、甲基琥珀酸、四甲基琥珀酸、柠康酸等脂肪族二羧酸;丙三羧酸、乌头酸、樟脑三酸等脂肪族三羧酸;苯甲酸、甲苯甲酸、枯酸、均三甲苯酸等芳香族单羧酸;邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、均苯三酸、偏苯四酸、均苯四酸、连苯三酸等芳香族多元羧酸;二羟基苯甲酸、三羟基苯甲酸、没食子酸等芳香族羟基羧酸;苯乙酸、氢化阿托酸、氢化肉桂酸、扁桃酸、苯基琥珀酸、阿托酸、肉桂酸、肉桂酸甲酯、肉桂酸苄酯、亚肉桂基乙酸、香豆酸、伞形酸等其他羧酸;邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、1,2,4-苯三酚、邻苯三酚、间苯三酚、双酚等芳香族多元醇等。

[0205] 正型感光性树脂组合物中的溶解促进剂(E)的含量以树脂成分的合计100质量份为基准,可以设为0.1质量份~50质量份,优选为1质量份~35质量份,更优选为2质量份~20质量份。如果溶解促进剂(E)的含量以所述合计100质量份为基准为0.1质量份以上,则能够有效地促进树脂成分的溶解,如果为50质量份以下,则能够抑制树脂成分的过度溶解,提高覆膜的图案形成性、表面品质等。

[0206] 〈任意成分(F)〉

[0207] 正型感光性树脂组合物可以包含热固化剂、表面活性剂、成分(C)以外的着色剂等作为任意成分(F)。在本公开中,任意成分(F)定义为不符合(A)~(E)中的任一者。

[0208] 作为热固化剂,可以使用热自由基引发剂。作为优选的热自由基引发剂,可举出有机过氧化物,具体而言可举出:过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、过氧化叔丁基异丙苯、二叔丁基过氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、过氧化氢异丙苯等10小时半衰期温度为100℃~170℃的有机过氧化物等。

[0209] 以除热固化剂以外的固体成分的合计100质量份为基准,热固化剂的含量优选为5质量份以下,更优选为4质量份以下,进一步优选为3质量份以下。

[0210] 正型感光性树脂组合物中,例如为了提高涂布性、为了提高覆膜的平滑性、或者为了提高覆膜的显影性,可以包含表面活性剂。作为表面活性剂,例如可举出:聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚类;聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等聚氧乙烯芳基醚类;聚氧乙烯二月桂酸酯、聚氧乙烯二硬脂酸酯等聚氧乙烯二烷基酯类等非离子类表面活性剂;MEGAFAC(注册商标)F-251、MEGAFAC F-281、MEGAFAC F-430、MEGAFAC F-444、MEGAFAC R-40、MEGAFAC F-553、MEGAFAC F-554、MEGAFAC

F-555、MEGAFAC F-556、MEGAFAC F-557、MEGAFAC F-558、MEGAFAC F-559(以上,商品名,DIC株式会社制)、SURFLON(注册商标)S-242、SURFLON S-243、SURFLON S-386、SURFLON S-420、SURFLON S-611(以上,商品名,AGC SEIMI CHEMICAL株式会社制)等氟类表面活性剂;有机硅氧烷聚合物KP 323、KP 326、KP 341(以上,商品名,信越化学工业株式会社制)等。表面活性剂可以单独使用或组合使用2种以上。

[0211] 以除去表面活性剂的固体成分的合计100质量份为基准,表面活性剂的含量优选为2质量份以下,更优选为1质量份以下,进一步优选为0.5质量份以下。

[0212] [涂料组合物]

[0213] 〈溶剂(G)〉

[0214] 正型感光性树脂组合物可以溶解于溶剂(G)而作为溶液状态的涂料组合物使用。例如,在将第一树脂(A)及任意成分的第二树脂(D)溶解于溶剂(G)而得到的溶液中,以给定的比例混合光产酸剂(B)及金属络合物染料(C)、以及根据需要的溶解促进剂(E)、热固化剂、表面活性剂等任意成分(F),由此可制备包含正型感光性树脂组合物的涂料组合物。涂料组合物可以通过改变溶剂(G)的量而调节为适于使用的涂布方法的粘度。

[0215] 作为溶剂(G),例如可举出:乙二醇单甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇甲基乙醚、乙二醇单乙醚等二醇醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯等乙二醇烷基醚乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚等二乙二醇化合物、丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯等丙二醇烷基醚乙酸酯化合物、甲苯、二甲苯等芳香族烃、甲乙酮、甲基戊基酮、环己酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、环己酮等酮、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸甲酯、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-2-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁内酯等酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等酰胺化合物。溶剂可以单独使用或组合使用2种以上。

[0216] 涂料组合物的固体成分浓度可以根据使用目的而适当决定。例如,涂料组合物的固体成分浓度可以为1~60质量%,也可以为3~50质量%或5~40质量%。

[0217] 所制备的涂料组合物通常在使用前过滤。作为过滤的手段,例如可举出孔径为0.05~1.0 μm 的微孔过滤器。

[0218] 如此制备的涂料组合物的长时间储存稳定性也优异。

[0219] [正型感光性树脂组合物的使用方法]

[0220] 在将正型感光性树脂组合物用于放射线光刻的情况下,首先,将正型感光性树脂组合物溶解或分散于溶剂而制备涂料组合物。接着,将涂料组合物涂布于基板表面,通过加热等手段除去溶剂,而可以形成覆膜。涂料组合物向基板表面的涂布方法没有特别限定,例如可以使用喷雾法、辊涂法、狭缝法、旋涂法等。

[0221] 将涂料组合物涂布于基板表面后,通常通过加热除去溶剂而形成覆膜(预烘烤)。加热条件根据各成分的种类、配合比例等不同,通常在70℃~130℃下,例如在热板上加热处理30秒~20分钟,在烘箱中加热处理1分钟~60分钟,由此可以得到覆膜。

[0222] 接着,隔着具有给定图案的光掩模对经预烘烤的覆膜照射放射线(例如可见光线、紫外线、远紫外线、X射线、电子射线、伽马射线、同步加速器放射线等)(曝光工序)。优选的

放射线为具有250nm~450nm的波长的紫外线或可见光线。在一个实施方式中,放射线为i射线。在另一个实施方式中,放射线为ghi射线。

[0223] 曝光工序后,可进行用以促进酸分解性基团的分解的加热处理(PEB)。通过PEB促进曝光部的第一树脂(A)中的被保护的碱可溶性官能团的脱保护,能够进一步提高碱可溶性。加热条件根据各成分的种类、配合比例等而不同,通常在70℃~140℃下,例如在热板上加热处理30秒~20分钟,在烘箱中加热处理1分钟~60分钟,由此可以进行PEB。在一个实施方式中,可以省略曝光工序之后的PEB。

[0224] 在曝光工序或PEB工序之后,通过使覆膜与显影液接触而进行显影,除去不需要的部分而在覆膜上形成图案(显影工序)。作为显影液,例如可使用氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨水等无机碱化合物;乙胺、正丙胺等伯胺;二乙胺、二正丙胺等仲胺;三乙胺、甲基二乙胺等叔胺;二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺;四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、胆碱等季铵盐;吡咯、哌啶、1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯、1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烷等环状胺等碱性化合物的水溶液。也可以使用在碱性水溶液中添加适量的甲醇、乙醇等水溶性有机溶剂、表面活性剂等而成的水溶液作为显影液。显影时间通常为30秒~180秒。显影方法可以是盛液法、喷淋法、浸渍法等中的任一种。显影后,进行30秒~90秒的流水洗涤,除去不需要的部分,用压缩空气或压缩氮气风干,由此可以在覆膜上形成图案。

[0225] 其后,利用热板、烘箱等加热装置,在例如100℃~350℃下对形成有图案的覆膜进行20分钟~200分钟的加热处理,由此可得到固化覆膜(后烘烤、加热处理工序)。在加热处理中,可以将温度维持为恒定,可以使温度连续地上升,也可以使温度阶段性地上升。加热处理优选在氮气氛围下进行。

[0226] 正型感光性树脂组合物的固化覆膜的光密度(OD值)优选相对于每1μm膜厚为0.5以上,更优选为0.7以上,进一步优选为1.0以上。固化覆膜的OD值相对于每1μm膜厚为0.5以上时,能够得到充分的遮光性。

[0227] 一个实施方式的有机EL元件隔壁或绝缘膜的制造方法包含:将正型感光性树脂组合物溶解或分散于溶剂而制备涂料组合物;将涂料组合物涂布于基材而形成覆膜;将覆膜中所含的溶剂除去而将覆膜干燥;隔着光掩模对干燥后的覆膜照射放射线而将覆膜曝光;通过使曝光后的覆膜与显影液接触而进行显影,在覆膜上形成图案;以及将形成有图案的覆膜在100℃~350℃的温度下进行加热处理,形成有机EL元件隔壁或绝缘膜。也可以在曝光后且显影前进行所述PEB。

[0228] 一个实施方式为包含正型感光性树脂组合物的固化物的有机EL元件隔壁。

[0229] 一个实施方式为包含正型感光性树脂组合物的固化物的有机EL元件绝缘膜。

[0230] 一个实施方式为包含正型感光性树脂组合物的固化物的有机EL元件。

[0231] 实施例

[0232] 以下,基于实施例及比较例对本发明进行具体说明,但本发明并不限于该实施例。

[0233] (1) 原料

[0234] 如下制造或得到实施例和比较例中使用的原料。

[0235] 关于第一树脂(A)和第二树脂(D)的重均分子量和数均分子量,在以下的测定条件

下,使用利用聚苯乙烯的标准物质制成的标准曲线算出。

[0236] 装置名:Shodex(注册商标)GPC-101

[0237] 柱:Shodex(注册商标)LF-804

[0238] 流动相:四氢呋喃

[0239] 流速:1.0mL/分钟

[0240] 检测器:Shodex(注册商标)RI-71

[0241] 温度:40℃

[0242] [制造例1]具有碱可溶性官能团(酚羟基)的聚合性单体与其他聚合性单体的共聚物(PCX-02e)的制造

[0243] 使甲基丙烯酸4-羟基苯酯(昭和电工株式会社制“PQMA”)25.5g和N-环己基马来酰亚胺(株式会社NIPPON SHOKUBAI制)4.50g完全溶解于作为溶剂的1-甲氧基-2-丙基乙酸酯(株式会社DAICEL制)77.1g中,使作为聚合引发剂的V-601(富士胶片和光纯药株式会社制)3.66g完全溶解于1-甲氧基-2-丙基乙酸酯(株式会社DAICEL制)14.6g中。将得到的2种溶液在300mL的3颈烧瓶中同时用2小时滴加到61.2g在氮气氛围下加热至85℃的1-甲氧基-2-丙基乙酸酯(株式会社DAICEL制)中,然后在85℃下反应3小时。将冷却至室温的反应溶液滴加至815g的甲苯中,使共聚物沉淀。通过过滤回收沉淀的共聚物,在90℃下真空干燥4小时,回收白色的粉体32.4g。得到的PCX-02e的数均分子量为3100,重均分子量为6600。

[0244] [制造例2]碱可溶性官能团(酚羟基)通过2-四氢呋喃基而得到了保护的第一树脂(A)(PCX-02e-THF97)的制造

[0245] 在100mL的三颈烧瓶中,使10.00g的具有酚羟基的聚合性单体与其他聚合性单体的共聚物(PCX-02e)、以及0.60g的作为酸催化剂的对甲苯磺酸的吡啶鎓盐(东京化成工业株式会社制)溶解于50.00g的四氢呋喃(富士胶片和光纯药株式会社制)中。然后,在氮气氛围下进行冰冷,用1小时滴加6.68g的2,3-二氢呋喃(东京化成工业株式会社制)。然后在室温下搅拌4小时。用饱和碳酸氢钠水溶液中和酸催化剂后,除去水层。进一步将有机层用水清洗2次。然后,蒸馏除去四氢呋喃。使所得的固体溶解于乙酸乙酯50.0g中,滴加至200g的己烷中,使产物沉淀。通过过滤回收沉淀物,在80℃下真空干燥4小时,回收白色的粉体9.86g。将所得到的粉体溶解于丙二醇单甲醚乙酸酯中,得到酚羟基通过2-四氢呋喃基而得到了保护的第一树脂(A)(PCX-02e-THF97)的固体成分20质量%溶液。所得到的PCX-02e-THF97的数均分子量为3098,重均分子量为5958,通过酸分解性基团而得到了保护的酚羟基的比例为97摩尔%,至少一个酚羟基通过酸分解性基团而得到了保护的式(3)所表示的结构单元的数量为第一树脂(A)的所有结构单元数的77%。通过酸分解性基团而得到了保护的酚羟基的比例是使用热重差热分析装置(TG/DTA 6200,HITAC HI HIGH-TECH SCIENCE株式会社制),在氮气气流中,在升温速度10℃/分钟条件下从室温升温至250℃,保持10分钟,接着在升温速度10℃/分钟条件下升温至400℃,根据此时的260℃下的第一树脂(A)的重量减少率(%)而算出。

[0246] [制造例3]碱可溶性官能团(羧基)通过叔丁基而得到了保护的第一树脂(A)(PCX-02e-TBMA50)的制造

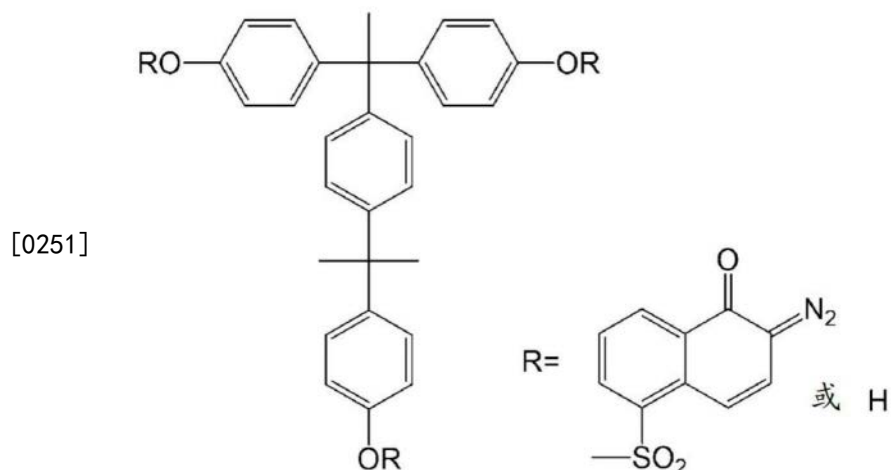
[0247] 将甲基丙烯酸4-羟基苯酯(昭和电工株式会社制“PQMA”)17.3g、甲基丙烯酸叔丁酯(三菱化学株式会社制“丙烯酸酯TB”)13.8g和N-环己基马来酰亚胺(东京化成工业株式

会社制) 6.15g完全溶解于作为溶剂的乙酸异丙酯(神港有机化学工业株式会社制) 56.0g中,将作为聚合引发剂的V-601(富士胶片和光纯药株式会社制) 2.69g完全溶解于乙酸异丙酯(神港有机化学工业株式会社制) 4.05g中。将所得到的两种溶液在300mL的三颈烧瓶中,同时用2小时滴加至在氮气氛围下加热至89℃的乙酸异丙酯(神港有机化学工业株式会社制) 90.4g中,其后在89℃下反应4小时。将冷却至室温的反应溶液50g滴加至混合有50g甲苯和200g己烷的溶剂中,使共聚物沉淀。通过过滤回收沉淀的共聚物,在80℃下真空干燥5小时,回收白色的粉体8.98g。得到的PCX-02e-TBMA50的数均分子量为4122,重均分子量为7583,通过酸分解性基团而得到了保护的羧基的比例为50摩尔%。

[0248] 作为第一树脂(A),使用PCX-02e-THF97及PCX-02e-TBMA50。

[0249] 作为光产酸剂(B),使用作为醌二叠氮化物化合物的TS-150A及TS-200A(4,4'-[1-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚(TrisP-PA)与6-重氮-5,6-二氢-5-氧代萘-1-磺酸(1,2-萘醌二叠氮基-5-磺酸)的酯,东洋合成工业株式会社制造)。TS-150A和TS-200A的结构如下所示。TS-150A的每1分子3个R中,平均1.5个R具有醌二叠氮化物结构。TS-200A的每1分子3个R中,平均2.0个R具有醌二叠氮化物结构。

[0250] [化学式17]



[0252] 作为光产酸剂(B),使用作为脞类光产酸剂的PAG-103(2-[2-(丙基磺酰氧基亚氨基)噻吩-3(2H)-亚基]-2-(2-甲基苯基)乙腈、BASF公司制、CAS No.852246-55-0)、及PAG-169(BASF公司制)。PAG-103通过光照射而产生1-丙磺酸($pK_a = -2.8$)。PAG-169通过光照射而产生三氟甲磺酸($pK_a = -13$)。

[0253] 作为金属络合物染料(C),使用表1中记载的C-1~C-5。在C-1~C-5中,形成金属络离子的金属元素为铬。C-1、C-3和C-5分别是批次不同的溶剂黑27。金属络合物染料C-1~C-5的金属络离子含量(质量%)按照以下的步骤确定。称量0.1g金属络合物染料,加入0.1g苯甲酸甲酯(东京化成工业株式会社制)和6.0g碳酸二乙酯(东京化成工业株式会社制),根据需要添加气相色谱用的前处理剂,制备样品。将得到的样品用混合转子(MIX ROTOR)(AS ONE制V MR-5)搅拌30分钟~1天后,用GC(Agilent制GC6850系列)或GC-MS(Agilent制7890A、JEOL制Q-1000)进行分析,由下述式算出金属络离子含量(质量%)。

[0254] 金属络离子的含量(质量%) = $100 - \text{GC中检测到的各物质的含量的合计(质量\%)}$

[0255] [表1]

[0256] 表1

金属络合物染料(C)	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
[0257] 类型和C.I.	溶剂黑27 (1)	溶剂黑34	溶剂黑27 (2)	溶剂黑29	溶剂黑27 (3)
金属络离子含量(质量%)	79.0	93.0	83.0	98.9	95.4

[0258] 作为第二树脂(D),使用PCX-02e。

[0259] 作为溶解促进剂(E),使用间苯三酚。

[0260] 作为任意成分(F),使用作为表面活性剂(流平剂)的MEGAFAC(注册商标)F-559(氟类表面活性剂、DIC株式会社制)。

[0261] 作为溶剂(G),使用 γ -丁内酯(GBL)及丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)的混合溶剂(GBL:PGMEA=40:60(质量比))。

[0262] (2)评价方法

[0263] 实施例和比较例中使用的评价方法如下所述。

[0264] [未曝光部溶解性]

[0265] 在玻璃基板(大小100mm×100mm×1mm)上以干燥膜厚成为2.6 μ m的方式棒涂正型感光性树脂组合物,常温真空干燥60秒后,在带有盖的热板上以100℃加热100秒而进行预烘烤。此外,在带有盖的热板上以115℃加热200秒进行PEB。使用光学式膜厚测定装置(F20-NIR,FILMETRICS株式会社制)测定干燥膜厚后,使用旋转显影装置(AD-1200,TAKIZAWASANGYO株式会社制),用2.38质量%四甲基氢氧化铵水溶液进行80秒碱显影。再次使用光学式膜厚测定装置(F20-NIR,FILMETRICS株式会社制)测定碱显影后的膜厚,将显影前后溶解的膜厚(μ m)作为未曝光部溶解性的指标。显影前后溶解的膜厚为0.3~1.9 μ m的范围的正型感光性树脂组合物的未曝光部的耐碱溶解性高,未曝光部与曝光部容易带有膜厚差,因此判断为高灵敏度。

[0266] [孔穴直径]

[0267] 在玻璃基板(大小100mm×100mm×1mm)上以干燥膜厚成为2.6 μ m的方式棒涂正型感光性树脂组合物,真空干燥90秒后,在带有盖的热板上以100℃加热100秒而进行预烘烤。用装有超高压汞灯的曝光装置(商品名Multilight ML-251A/B,USHIO电机株式会社制)隔着石英制造的光掩模(具有 ϕ 10 μ m图案的光掩模)以150mJ/cm²进行曝光。曝光量使用紫外线累积光量计(商品名UIT-150受光部UVD-S365,USHIO电机株式会社制)进行测定。曝光后,在带有盖的热板上以115℃加热200秒进行PEB。然后,使用旋转显影装置(AD-1200,TAKIZAWASANGYO株式会社制),用2.38质量%四甲基氢氧化铵水溶液进行60秒碱显影。此外,将覆膜在惰性烘箱(DN411I,YAMATO SCIENTIFIC株式会社制)内在250℃下加热60分钟而固化。将利用显微镜(VHX-6000,KEYENCE株式会社制)观察形成于固化后涂膜的孔穴而得到的孔穴直径(μ m)作为灵敏度的指标。将孔穴直径为9.0~11.0 μ m的范围的正型感光性树脂组合物判断为图案形成性良好。

[0268] [固化覆膜的OD值]

[0269] 在玻璃基板(大小100mm×100mm×1mm)上以干燥膜厚成为约1.5 μ m的方式旋涂正型感光性树脂组合物,在热板上以120℃加热80秒,将溶剂干燥。然后,在氮气氛围下在250℃下固化60分钟,由此得到覆膜。用透过浓度计(B MT-1,SAKATA INX ENGINEERING株式会社制)测定固化后的覆膜的OD值,用仅玻璃的OD值进行校正,换算成覆膜的每1 μ m厚度的OD

值。覆膜的厚度使用光学式膜厚测定装置(F20-NIR,FILMETRICS株式会社制)进行测定。

[0270] (3) 正型感光性树脂组合物的制备及评价

[0271] [实施例1~实施例5、比较例1~比较例3]

[0272] 以表2中记载的组成将第一树脂(A)及第二树脂(D)混合并溶解,在所得的溶液中加入表2中记载的光产酸剂(B)、金属络合物染料(C)、溶解促进剂(E)、表面活性剂(F)及GBL/PGMEA混合溶剂(G),接着进行混合。目视确认成分溶解后,用孔径0.22 μ m的微孔过滤器过滤,制备固体成分浓度12质量%的正型感光性树脂组合物。表2中的组成的质量份为固体成分换算值。将实施例1~实施例5及比较例1~比较例3的正型感光性树脂组合物的评价结果示于表2中。

[0273] [表2]

[0274]

表2(组成为质量份)		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2	比较例3
组成	第一树脂(A)	10	15	10	10	-	10	10	15
	第二树脂(D)	-	-	-	-	20	-	-	-
	光产酸剂(B)	45	40	45	45	35	45	45	40
		10	-	10	-	-	10	10	-
		-	10	-	-	-	-	-	10
	金属络合物染料(C)	-	-	-	15	-	-	-	-
		-	-	-	-	10	-	-	-
		29	-	-	29	29	-	-	-
		-	29	-	-	-	-	-	-
	溶解促进剂(E) 表面活性剂(F) 溶剂(G)	-	-	29	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	29	-	29
		-	-	-	-	-	-	29	-
		5	5	5	5	5	5	5	5
		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
评价结果	未曝光部溶解性[μm]	733	733	733	733	733	733	733	733
	孔穴直径[μm]	0.3	0.8	0.5	1.0	1.6	2.6以上	2.6以上	2.0
	固化覆膜的OD值[1μm]	9.0	10.0	9.5	9.1	9.8	不可形成	不可形成	不可形成
		1.0	1.1	1.0	1.0	1.0	1.2	1.1	1.2

[0275] 工业实用性

[0276] 本发明的正型感光性树脂组合物可以适合用于形成有机EL元件的隔壁或绝缘膜

的放射线光刻。具备由本公开的正型感光性树脂组合物形成的隔壁或绝缘膜的有机EL元件适合用作显示良好的对比度的显示装置的电子部件。