



(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 I360025B1

(45)公告日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：100113155

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 06 月 05 日

(51)Int. Cl. : G03F7/039 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/40 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2007/06/05 日本

2007-149217

2007/09/26 日本

2007-249785

2008/06/04 日本

2008-146385

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：瀧田敏 TAKITA, SATOSHI (JP)

(74)代理人：何金塗

(56)參考文獻：

JP 2002-202603A

JP 2004-264623A

審查人員：吳韶淳

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 48 頁

(54)名稱

正型感光性樹脂組成物及使用它之硬化膜形成方法

POSITIVE TYPE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING CURABLE FILM BY USING IT

(57)摘要

本發明之課題係提供一種正型感光性樹脂組成物及使用它之硬化膜形成方法，係感度、殘膜率、保存安定性優良之正型感光性樹脂組成物及使用它之硬化膜形成方法，其中藉由硬化來得到耐熱性、黏附性及透射率等優良的硬化膜。

本發明之解決手段係提供一種正型感光性樹脂組成物及使用它之硬化膜形成方法，該正型感光性樹脂組成物係特徵為含有具有藉由解離性基解離來產生羧基之特定的丙烯酸構成單位；及具有能夠與羧基反應而形成共價鍵的官能基之構成單位；並含有鹼不溶性或鹼難溶性且該酸解離性基解離後時成為鹼可溶性之樹脂；及藉由照射活性光線或放射線來產生酸之化合物。

The purpose of the present invention provides a positive type photosensitive resin composition which has excellent properties of sensitivity, ratio of residual film, storage stability; and a method for producing curable film by using the said positive type photosensitive resin composition, in which a curable film having excellent heat resistance, adherence property and transparency is obtained by curing treatment.

The solution mean of the present invention provides a positive type photosensitive resin composition and method for producing curable film by using it, in which the said positive type photosensitive resin composition is characterized in that comprises specific acrylic acid constitutive unit generating carboxyl group by dissociating a dissociative group; a functional unit could be reacted with a carboxyl group to form a covalent bond; a alkali solubility resin which is non-solubility or alkali insolubility and being alkali

I360025

TW I360025B1

solubility by dissociating the said acid dissociative group could; and a compound in which a acid is generated by irradiating active ray or radioactive ray.

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種正型感光性樹脂組成物及使用它之硬化膜形成方法。更詳言之，係有關於一種正型感光性樹脂組成物及使用它之硬化膜形成方法，該正型感光性樹脂組成物適合形成液晶顯示元件、積體電路元件、固體攝像元件、有機 EL 等的電子組件之平坦化膜、保護膜或層間絕緣膜。

【先前技術】

先前，在液晶顯示元件、積體電路元件、固體攝像元件、有機 EL 等的電子組件，通常在形成用以賦予電子組件表面的平坦性之平坦化膜；及形成用以防止電子組件的劣化或損傷之保護膜或形成用以保持絕緣性之層間絕緣膜時係使用感光性樹脂組成物。例如，TFT 型液晶顯示元件係在玻璃基板上設置偏光板，並形成 ITO 等的透明導電電路層及薄膜電晶體 (TFT) 且以層間絕緣薄膜被覆而作為背面板；另一方面在玻璃基板設置偏光板，並按照必要形成黑色矩陣層及彩色濾光片層的圖案，進而依照順序形成透明導電路層、層間絕緣膜而作為上面板；並將該背面板與上面板使間隔物介於中間而使其相對而在兩板間封入液晶來製造。其中，作為形成層間絕緣膜所使用的感光性樹脂組成物被要求具有優良的敏感度、殘膜率、耐熱性、黏附性及透明性。又，該感光性樹脂組成物亦被要求保持時的經時安定性。

感光性樹脂組成物有以下各種提案，例如專利文獻 1 揭示 (A)(a)不飽和羧酸或不飽和羧酸酐、(b)具有環氧基之自由基聚合性化合物及 (c)其他的自由基聚合性化合物的聚合物之可溶於鹼性水溶液的樹脂，及 (B)含有感放射線酸生成化合物之感光性樹脂組成物，專利文獻 2 係含有鹼可溶性丙烯酸系高分子黏合劑、含醌二疊氮基化合物、交聯劑及光酸產生劑而構成之感光性樹脂組成物。但是，該等任一者的敏感度、未曝光部殘膜率、解像性及經時安定性未充分，而無法滿足製造高品質的液晶顯示元件。專利文獻 3 提案揭示一種正型化學放大光阻組成物，係特徵為含有交聯劑、酸產生劑及樹脂，該樹脂本身在鹼性水溶液係不溶或難溶，但是具有能夠藉由酸的作用而解裂之保護基，該保護基解裂後在鹼性水溶液中具有可溶性。但是，因為黏附性或透射率不充分，而無法滿足製造高品質的液晶顯示元件。專利文獻 4 提案揭示一種感光性樹脂組成物，係特徵為含有樹脂(含有縮醛結構及/或縮酮結構和環氧基)及酸產生劑，但是因為敏感度低而無法滿足。

[專利文獻 1] 特開平 5-165214 公報

[專利文獻 2] 特開平 10-153854 公報

[專利文獻 3] 特開 2004-4669 公報

[專利文獻 4] 特開 2004-264623 公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

因此，本發明之課題係一種敏感度、殘膜率及保存安

定性優良之正型感光性樹脂組成物及使用其之硬化膜形成方法，本發明提供一種正型感光性樹脂組成物及使用其之硬化膜形成方法，該正型感光性樹脂組成物能夠藉由使具硬化來得到耐熱性、黏附性及透射率等優良之硬化膜。

[解決課題之手段]

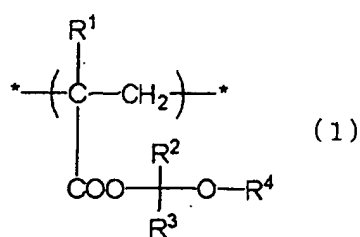
本發明者專心研討上述課題之結果，完成了本發明。

本發明係如下。

(1) 一種正型感光性樹脂組成物，係特徵為至少含有：

(A)具有酸解離性基之由下述通式(1)所示的構成單位；及具有能夠與羧基反應而形成共價鍵的官能基之構成單位；並含有鹼不溶性或鹼難溶性且該酸解離性基解離後時成為鹼可溶性之樹脂；及

(B)藉由照射活性光線或放射線來產生酸之化合物，



在通式(1)，

R^1 係表示氫原子、甲基、鹵素原子或氰基，

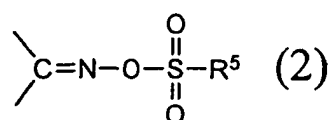
R^2 及 R^3 係各自獨立地表示氫原子、直鏈狀或分枝狀烷基、或環烷基，其中， R^2 及 R^3 之至少一者係表示直鏈狀或分枝狀烷基或環烷基，

R^4 係亦可被取代之直鏈狀或分枝狀烷基、環烷基、或芳烷基，

R^2 或 R^3 與 R^4 亦可連結而形成環狀醚。

(2) 如上述(1)之正型感光性樹脂組成物，其中(B)成分係藉由照射波長 300 奈米以上的活性光線來產生酸之化合物。

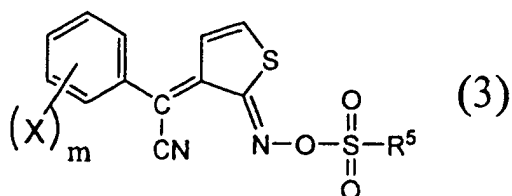
(3) 如上述(1)之正型感光性樹脂組成物，其中(B)成分係含有下述通式(2)所示含肟磺酸鹽基之化合物，



在通式(2)，

R^5 係表示亦可被取代之直鏈狀或分枝狀烷基、環烷基、或芳基。

(4) 如上述(1)之正型感光性樹脂組成物，其中(B)成分係含有下述通式(3)所示之化合物，



在通式(3)，

R^5 係與在式(2)之 R^5 相同，

X 係表示直鏈狀或分枝狀烷基、烷氧基、或鹵素原子，

m 係表示 0~3 的整數，m 係 2 或 3 時，複數個 X 可以相同亦可以不同。

(5) 如上述(1)至(4)中任一項之正型感光性樹脂組成物，其中更含有(C)黏附助劑。

(6) 一種硬化膜形成方法，係特徵為含有：在基板上塗布上述(1)至(5)中任一項之正型感光性樹脂組成物並乾燥，來形成塗膜之製程；透過光罩使用活性光線或放射線進行曝光之製程；使用鹼性顯像液顯像來形成圖案之製程；及加熱處理所得到的圖案之製程。

(7) 如上述(6)之硬化膜形成方法，其中在使用鹼性顯像液顯像來形成圖案之製程後，在加熱處理所得到的圖案之前，更包含全面曝光之製程。

以下，更舉出本發明的較佳實施態樣。

(8) 如上述(1)～(5)中任一項之正型感光性樹脂組成物，其中相對於(A)成分 100 質量份，含有 0.1～10 質量份之(B)成分。

(9) 如上述(1)～(5)及(8)中任一項之正型感光性樹脂組成物，其中相對於(A)成分 100 質量份，含有 0.1～20 質量份之(C)成分。

[發明之效果]

依照本發明能夠提供一種正型感光性樹脂組成物及使用其之硬化膜形成方法，係一種敏感度、殘膜率及保存安定性優良之正型感光性樹脂組成物及使用其之硬化膜形成方法，該正型感光性樹脂組成物能夠藉由使具硬化來得到耐熱性、黏附性及透射率等優良之硬化膜。

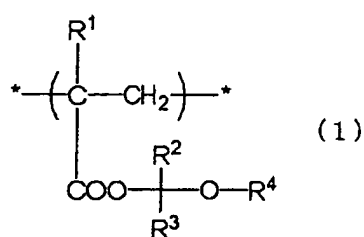
【實施方式】

以下詳細地說明本發明。

又，在本說明書之基(原子團)的記載，未標記取代及

未取代之記載係包含未具有取代基者且包含具有取代基者。例如「烷基」不只是未具有取代基者(未取代烷基)，亦包含具有取代基之烷基(取代烷基)。

本發明的正型感光性樹脂組成物含有具有酸解離性基之由下述通式(1)所示的構成單位；及具有能夠與羧基反應而形成共價鍵的官能基之構成單位；並含有鹼不溶性或鹼難溶性且該酸解離性基解離後時成為鹼可溶性之樹脂(亦稱為(A)成分)，而且可含有此外的樹脂。在此，酸解離性基係表示在酸的存在下能夠解離之官能基。



在通式(1)，

R^1 係表示氫原子、甲基、鹵素原子、或氰基，

R^2 及 R^3 係各自獨立地表示氫原子、直鏈狀或分枝狀烷基、或環烷基，其中， R^2 及 R^3 之至少一者係表示烷基或環烷基，

R^4 係亦可被取代之直鏈狀或分枝狀烷基、環烷基、或芳烷基，

R^2 或 R^3 與 R^4 亦可連結而形成環狀醚。

在通式(1)， R^1 以氫原子或甲基為佳。

R^2 及 R^3 之烷基以碳數 1~6 之直鏈狀或分枝狀烷基為佳。

R^2 及 R^3 之環烷基以碳數 3~6 的環烷基為佳。

R^4 之烷基以碳數 1~10 之直鏈狀或分枝狀烷基為佳。

R^4 之環烷基以碳數 3~10 之環烷基為佳。

R^4 之芳烷基以碳數 7~10 之芳烷基為佳。

R^2 與 R^4 連結而形成環狀醚時，以 R^1 與 R^3 連結而形成碳數 2~5 之伸烷基鏈為佳。

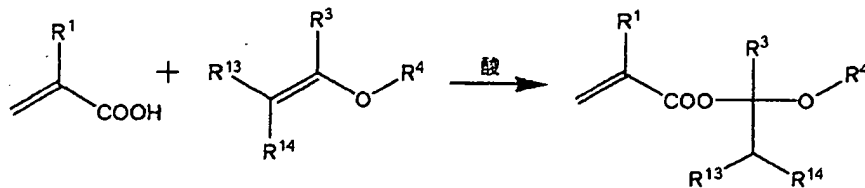
R^4 之烷基、環烷基、芳烷基亦可具有取代基，取代基可舉出例如烷基、烷氧基、鹵素原子，碳數以 6 以下為佳。

形成通式(1)所示之構成單位所使用的自由基聚合性單體可舉出例如 1-烷氧基丙烯酸烷酯、1-烷氧基甲基丙烯酸烷酯、1-(鹵烷氧基)丙烯酸烷酯、1-(鹵烷氧基)甲基丙烯酸烷酯、1-(芳烷氧基)丙烯酸烷酯、1-(芳烷氧基)甲基丙烯酸烷酯、丙烯酸四氫吡喃酯及甲基丙烯酸四氫吡喃酯等。此等之中，以 1-烷氧基丙烯酸烷酯、1-烷氧基甲基丙烯酸烷酯、丙烯酸四氫吡喃酯及甲基丙烯酸四氫吡喃酯為佳，以 1-烷氧基丙烯酸烷酯、1-烷氧基甲基丙烯酸烷酯為特佳。

形成通式(1)所示之構成單位所使用的自由基聚合性單體的具體例可舉出例如 1-乙氧基甲基丙烯酸乙酯、1-乙氧基丙烯酸乙酯、1-甲氧基甲基丙烯酸乙酯、1-甲氧基丙烯酸乙酯、1-正丁氧基甲基丙烯酸乙酯、1-正丁氧基丙烯酸乙酯、1-異丁氧基甲基丙烯酸乙酯、1-(2-氯乙氧基)甲基丙烯酸乙酯、1-(2-乙基己氧基)甲基丙烯酸乙酯、1-正丙氧基甲基丙烯酸乙酯、1-環己氧基甲基丙烯酸乙酯、1-(2-環己基乙氧基)甲基丙烯酸乙酯及 1-苄氧基甲基丙烯酸乙酯

等，可單獨或組合使用 2 種以上。

形成通式(1)所示之構成單位所使用的自由基聚合性單體亦可使用市售者，亦可用依照眾所周知的方法所合成者。例如，能夠藉由在酸觸媒的存在下使下述所示之(甲基)丙烯酸與乙烯醚反應來合成。



在此，R¹、R³及R⁴係對應在通式(1)之R¹、R³及R⁴，R¹³及R¹⁴係作為-CH(R¹³)(R¹⁴)而對應在通式(1)之R²。

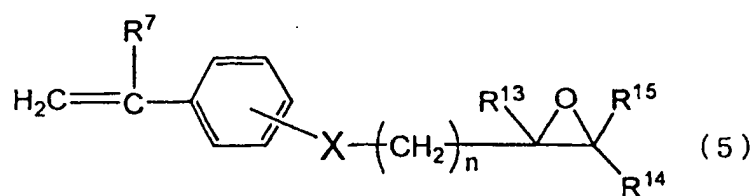
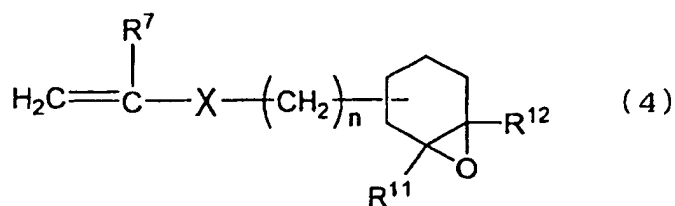
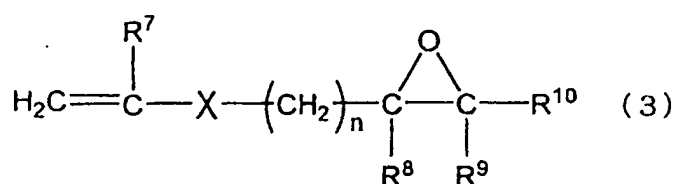
本發明的正型感光性樹脂組成物係經由以下製程來形成硬化膜，包含在基板上塗布並乾燥，來形成塗膜之製程；透過光罩使用活性光線或放射線進行曝光之製程；使用鹼性顯像液顯像來形成圖案之製程；(按照必要之全面曝光製程)；及加熱處理所得到的圖案之製程；在全面曝光製程或加熱處理之製程，酸解離性基(-C(R²)(R³)OR⁴)從(A)成分之式(1)所示構成單位解離，並在(A)成分的側鏈生成羧基。

在本發明的(A)成分中所含有之具有能夠與羧基反應而形成共價鍵的官能基之構成單位，「能夠與羧基反應而形成共價鍵的官能基」係意指與如上述在(A)成分的側鏈所生成的羧基藉由加熱處理，能夠反應而形成共價鍵之官能基。

如上述，在(A)成分的側鏈所生成的羧基與(A)成分中的「能夠與羧基反應而形成共價鍵的官能基」藉由加熱處理形成共價鍵，且藉由交聯來形成良好的硬化膜。

此種能夠與羧基反應而形成共價鍵的官能基可舉出例如環氧基、氧雜環丁烷基等，以環氧基為佳。

具有能夠與羧基反應而形成共價鍵的官能基之構成單位係以使用下述通式(3)~(5)中任一者所示自由基聚合性單體所形成之含有環氧基作為官能基之構成單位為佳。通式(3)~(5)中任一者所示自由基聚合性單體的分子量以100~500為佳，以120~200為更佳。



通式(3)~(5)中，X係表示2價的有機基，可舉出例如-O-、-S-、或-COO-、-OCH₂COO-等的有機基。

R⁷係表示氫原子、甲基或鹵素原子，以氫原子或甲基為佳。

R⁸~R¹⁵係各自獨立地表示氫原子、烷基。以氫原子或甲基為佳。

n係1~10的整數。

為了形成含有環氧基之構成單位作為能夠與羧基反應

而形成共價鍵的官能基所使用的自由基聚合性單體，具體地例示時可舉出丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、丙烯酸 3,4-環氧丁酯、甲基丙烯酸 3,4-環氧丁酯、丙烯酸 4,5-環氧戊酯、甲基丙烯酸 4,5-環氧戊酯、丙烯酸 6,7-環氧庚酯、甲基丙烯酸 6,7-環氧庚酯等的(甲基)丙烯酸酯類；鄰乙炔基苄基環氧丙基醚、間乙炔基苄基環氧丙基醚、對乙炔基苄基環氧丙基醚、 α -甲基-鄰乙炔基苄基環氧丙基醚、 α -甲基-間乙炔基苄基環氧丙基醚、 α -甲基-對乙炔基苄基環氧丙基醚等的乙炔基苄基環氧丙基醚類；對乙炔基苯基環氧丙基醚、3,4-環氧環己基甲基丙烯酸酯、3,4-環氧環己基甲基甲基丙烯酸酯等。以丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、3,4-環氧環己基甲基丙烯酸酯、3,4-環氧環己基甲基甲基丙烯酸酯為佳，以丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯為特佳。

又，在具有環氧基作為上述官能基之具體例，能夠使用取代環氧基成為氧雜環丁烷基而成的化合物，來形成具有氧雜環丁烷基作為官能基之構成單位。

為了形成含有環氧基之構成單位作為能夠與羧基反應而形成共價鍵的官能基所使用的自由基聚合性單體，亦可使用市售者，亦可用依照眾所周知的方法所合成者。

通式(1)所示構成單位的含有率係在構成樹脂之總重複單位中，以 10~90 莫耳%為佳，以 20~50 莫耳%為更佳。

具有能夠與羧基反應而形成共價鍵的官能基之構成單位的含有率係在構成樹脂之總重複單位中，以 5~50 莫耳

%爲佳，以 10～40 莫耳 %爲更佳。

在(A)成分，能夠按照必要共聚合通式(1)所示的構成單位及具有能夠與羧基反應而形成共價鍵的官能基之構成單位以外的構成單位。

通式(1)所示的構成單位及具有能夠與羧基反應而形成共價鍵的官能基之構成單位以外的構成單位可舉出苯乙烯、第三丁氧基苯乙烯、甲基苯乙烯、羥基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙醯氧基苯乙烯、 α -甲基-乙醯氧基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基苯甲酸甲酯、乙烯基苯甲酸乙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 2-羥基丙酯、甲基丙烯酸 2-羥基丙酯、丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸異苄酯、甲基丙烯酸異苄酯、甲基丙烯酸環氧丙酯及丙烯腈等之構成單位，可單獨使用，亦可組合使用 2 種以上。

該等構成單位之含有率係係在構成樹脂之總重複單位中，總量以 90 莫耳 %以下爲佳，以 60 莫耳 %以下爲更佳。

(A)成分的分子量係換算成聚苯乙烯重量平均分子量時，以 1,000～200,000 爲佳，以 2,000～50,000 的範圍爲更佳。

(A)成分亦能夠混合使用 2 種以上之含有不同構成單位

的樹脂。又，亦能夠混合使用 2 種以上之由同一構成單位所構成、但組成不同的樹脂。

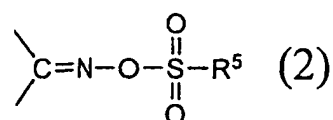
又，關於 A 成分的合成法有各式各樣已知的方法，舉出一個例子時，能夠藉由使自由基聚合性單體混合物（其至少含有用以形成通式(1)所示的構成單位之自由基聚合性單體及用以與羧基反應而形成共價鍵的官能基的構成單位之自由基聚合性單體）在有機溶劑中，藉由使用自由基聚合引發劑進行聚合來合成。

(B)藉由照射活性光線或放射線產生酸之化合物

藉由照射在本發明所使用的活性光線或放射線而產生酸之化合物（亦稱為「(B)成分」），可舉出例如銻鹽或碘鎘鹽、重氮甲烷化合物、醯亞胺磺酸鹽及肟磺酸鹽化合物等，可單獨或組合使用 2 種類以上。

所產生的酸係以產生 pK_a 為 3 以下的酸之化合物為佳，以產生磺酸之化合物為特佳。

(B)成分係以對波長 300 奈米以上的活性光線感光，並產生酸為佳，以含有通式(2)所示之肟磺酸鹽基之化合物為更佳。



在通式(2)，

R^5 係表示亦可被取代之直鏈狀或分枝狀烷基、環烷基、或芳基。

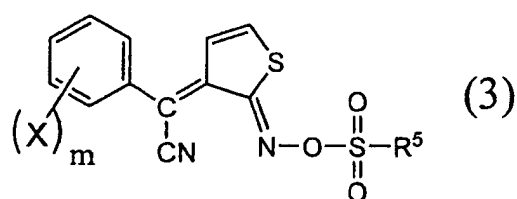
R^5 係亦可被取代，以直鏈狀或分枝狀烷基或芳基為佳。

R^5 之烷基以碳數 1~10 的直鏈狀或分枝狀烷基為佳。
環烷基以碳數 3~10 的環烷基為佳。

R^5 之烷基及環烷基係例如碳數 1~10 的烷氧基或是被脂環族基(包含 7,7-二甲基-2-側氧降萘基等的有橋式脂環基，以環烷基等為佳)取代亦佳。

R^5 之芳基以碳數 6~11 之芳基為佳，以苯基或萘基為更佳。 R^5 之芳基係亦可被例如碳數 1~5 的烷基、烷氧基或鹵素原子取代

通式(2)所示之含有肟磺酸鹽基之上述化合物係以下述通式(3)所示之肟磺酸鹽化合物為更佳。



在通式(3)，

R^5 係與在式(2)之 R^5 相同，

X 係表示直鏈狀或分枝狀烷基、烷氧基、或鹵素原子，
 m 係表示 0~3 的整數， m 係 2 或 3 時，複數個 X 可以相同亦可以不同。

X 之烷基以碳數 1~4 的直鏈狀或分枝狀烷基為佳。

X 之烷氧基以碳數 1~4 的直鏈狀或分枝狀的烷氧基為佳。

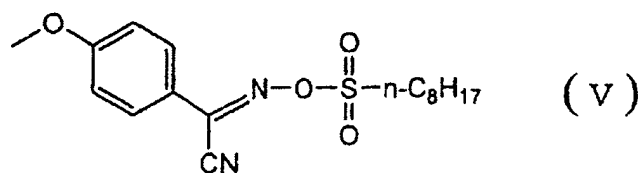
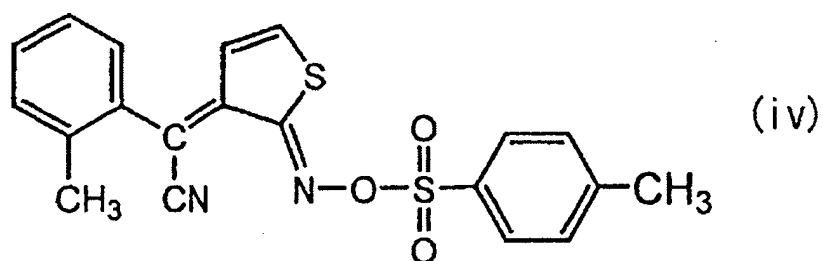
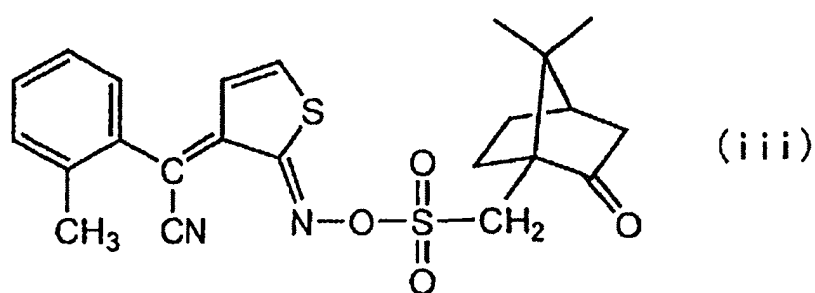
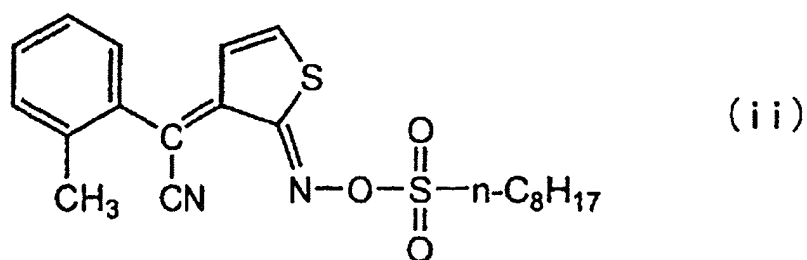
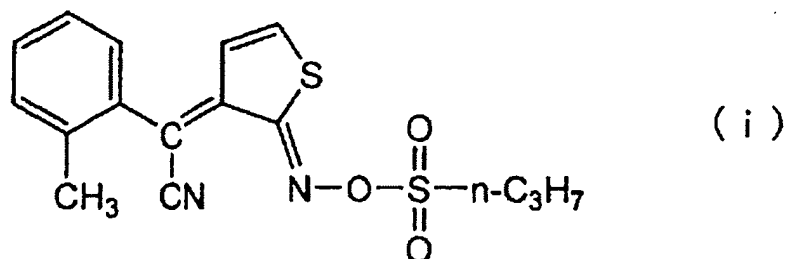
X 之鹵素原子以鹵素原子或氟原子為佳。

m 以 0 或 1 為佳。

特別是在通式(3)， m 為 1， X 為甲基，以 X 的取代位

置為鄰位之化合物為佳。

肟磺酸鹽化合物之具體例可舉出例如下述化合物(i)、化合物(ii)、化合物(iii)、化合物(iv)、化合物(v)等，可單獨或組合使用2種類以上。又，亦可與其他種類的(B)成分組合而使用。



化合物(i)~(v)能夠以市售品的方式取得。

(C)黏附助劑

本發明所使用的(C)黏附助劑，可舉出基材之無機物、例如矽、氧化矽、氮化矽等的矽化合物、金、銅、鋁等金屬與絕緣膜的黏附性之化合物。具體上，可舉出矽烷偶合劑、硫醇系化合物等。

在本發明使用作為黏附助劑之矽烷偶合劑係以界面的改性作為目的，沒有特別限定，能夠使用眾所周知的者。

較佳之矽烷偶合劑可舉出例如 γ -環氧丙氧基丙基三烷氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基二烷氧基矽烷、 γ -甲基環氧丙氧基丙基三烷氧基矽烷、 γ -甲基環氧丙氧基丙基二烷氧基矽烷、 γ -氯丙基三烷氧基矽烷、 γ -巰硫基丙基三烷氧基矽烷、 β -(3,4-環氧環己基)乙基三烷氧基矽烷及烯基三烷氧基矽烷。

以 γ -環氧丙氧基丙基三烷氧基矽烷、 γ -甲基環氧丙氧基丙基三烷氧基矽烷為佳，以 γ -環氧丙氧基丙基三烷氧基矽烷為更佳。

該等可單獨使用，亦可組合使用2種以上。該等對提升與基板之黏附性有效，且對調整與基板之錐角亦有效。

在本發明的正型感光性樹脂組成物之(A)成分、(B)成分、(C)成分的混合比係相對於(A)成分100質量份，(B)成分以0.1~10質量份為佳，以0.5~5質量份為更佳。又，(C)成分以0.1~20質量份為佳，以0.5~10質量份為更佳。

<其他成分>

本發明的正型感光性樹脂組成物除了(A)成分、(B)成分、(C)成分以外，亦可按照必要添加鹼性化合物、界面活性劑、紫外線吸收劑、敏化劑、可塑劑、增黏劑、有機溶劑、有機或無機的防沈澱劑等。

<鹼性化合物>

鹼性化合物能夠從使用作為化學放大光阻者之中任意地選擇而使用。可舉出例如脂肪族胺、芳香族胺、雜環族胺、氫氧化4級銨及羧酸4銨鹽等。

脂肪族胺可舉出例如三甲胺、二乙胺、三乙胺、二正丙胺、三正丙胺、二正戊胺、三正戊胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二環己胺及二環己基甲胺等。

芳香族胺可舉出例如苯胺、苄胺、N,N-二甲基苯胺及二苯胺等。

雜環族胺可舉出例如吡啶、2-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、2-苯基吡啶、4-苯基吡啶、N-甲基-4-苯基吡啶、4-二甲胺基吡啶、咪唑、苯并咪唑、4-甲基咪唑、2-苯基苯并咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、菸鹼、菸鹼酸、菸鹼醯胺、喹啉、8-羥基喹啉、吡嘧、吡啶、嗒嘧、嘌呤、吡咯啶、哌啶、哌嘧、咪啉、4-甲基咪啉、1,5-二氮雜雙環[4,3,0]-5-壬烯及1,8-氮雜雙環[5,3,0]-7-十一烯等。

4級氫氧化銨可舉出例如氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、氫氧化四正丁銨及氫氧化四正己銨等。

羧酸4級銨鹽可舉出例如乙酸四甲銨、苯甲酸四甲銨、乙酸四正丁銨及苯甲酸四正丁銨等。

鹼性化合物的調配量係(A)成分每 100 質量份，以 0.001 ~ 1 質量份為佳，以 0.005 ~ 0.2 質量份為更佳。

<界面活性劑>

界面活性劑係陰離子系、陽離子系、非離子系或兩性的任一者都可使用，界面活性劑係以非離子界面活性劑為佳。非離子系界面活性劑可使用例如聚氧乙烯高級烷基醚類、聚氧乙烯高級烷基苯基醚類、聚乙二醇的高級脂肪酸二酯類、矽系及氟系界面活性劑。又，可舉出使用以下商品名之 KP(信越化學工業製)、POLYFLOW(共榮社化學製)、EPTOP(JEMCO 製)、MEGAFAC(大日本油墨化學工業製)、FLOWRADO(住友 3M 製)、ASAHIGARD、SERFRON(旭硝子製)、PolyFox(OMNOVA 公司製)等各系列。

界面活性劑可單獨使用或混合使用 2 種以上。

界面活性劑的調配量係(A)成分每 100 質量份，以 10 質量份以下為佳，以 0.01 ~ 10 質量份為更佳，以 0.05 ~ 2 質量份為特佳。

<可塑劑>

可塑劑可舉出例如酞酸二丁酯、酞酸二辛酯、酞酸雙十二烷酯、聚乙二醇、甘油、二甲基甘醇酞酸酯、酒石酸二丁酯、己二酸二辛酯及甘油三乙酸酯等。

可塑劑的調配量係(A)成分每 100 質量份以 0.1 ~ 30 質量份為佳，以 1 ~ 10 質量份為更佳。

<溶劑>

本發明的正型感光性樹脂組成物係將上述成分溶解於

溶劑而作為溶液使用。在本發明的正型感光性樹脂組成物可使用的溶劑可舉出例如

(a)乙二醇一甲基醚、乙二醇一乙基醚、乙二醇一丙基醚、乙二醇一丁基醚等的乙二醇一烷基醚類；

(b)乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇二丙基醚等的乙二醇二烷基醚類；

(c)乙二醇一甲基醚乙酸酯、乙二醇一乙基醚乙酸酯、乙二醇一丙基醚乙酸酯、乙二醇一丁基醚乙酸酯等的乙二醇一烷基醚乙酸酯類；

(d)丙二醇一甲基醚、丙二醇一乙基醚、丙二醇一丙基醚、丙二醇一丁基醚等的丙二醇一烷基醚類；

(e)丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚等的丙二醇二烷基醚類；

(f)丙二醇一甲基醚乙酸酯、丙二醇一乙基醚乙酸酯、丙二醇一丙基醚乙酸酯、丙二醇一丁基醚乙酸酯等的丙二醇一烷基醚乙酸酯類；

(g)二甘醇一甲基醚、二甘醇一乙基醚等的二甘醇一烷基醚類；

(h)二甘醇二甲基醚、二甘醇二乙基醚、二甘醇乙基甲基醚等的二甘醇二烷基醚類；

(i)二甘醇一甲基醚乙酸酯、二甘醇一乙基醚乙酸酯、二甘醇一丙基醚乙酸酯、二甘醇一丁基醚乙酸酯等的二甘醇一烷基醚乙酸酯類；

(j)二丙二醇一甲基醚、二丙二醇一乙基醚、二丙二醇

一丙基醚、二丙二醇一丁基醚等的二丙二醇一烷基醚類；

(k)二丙二醇二甲基醚、二丙二醇二乙基醚、二丙二醇乙基甲基醚等的二丙二醇二烷基醚類；

(l)二丙二醇一甲基醚乙酸酯、二丙二醇一乙基醚乙酸酯、二丙二醇一丙基醚乙酸酯、二丙二醇一丁基醚乙酸酯等的二丙二醇一烷基醚乙酸酯類；

(m)乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸異丙酯、乳酸正丁酯、乳酸異丁酯、乳酸正戊酯、乳酸異戊酯等的乳酸酯類；

(n)乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸正戊酯、乙酸異戊酯、乙酸正己酯、乙酸 2-乙基己酯、丙酸乙酯、丙酸正丙酯、丙酸異丙酯、丙酸正丁酯、丙酸異丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸正丙酯、丁酸異丙酯、丁酸正丁酯及丁酸異丁酯等的脂肪族羧酸酯類；

(o)羥基乙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸乙酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基乙酸丁酯、3-甲基-3-甲氧基乙酸丁酯、3-甲基-3-甲氧基丙酸丁酯、3-甲基-3-甲氧基丁酸丁酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、丙酮酸甲酯及丙酮酸乙酯等其他的酯類；

(p)甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基正丁基酮、甲基異丁基酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮及環己酮等的酮類；

(q)N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯

胺、N,N-二甲基乙醯胺及N-甲基吡咯啉酮等醯胺類；及
(r) γ -丁內酯等的內酯類等。

又，在此等溶劑，亦可按照必要添加苧基乙基醚、二己基醚、乙二醇一苧基醚乙酸酯、二甘醇一甲基醚、二甘醇一乙基醚、異佛爾酮、己酸、辛酸、1-辛醇、1-壬醇、苧醇、茴香醚、乙酸苧酯、苯甲酸乙酯、草酸二乙酯、順丁烯二酸二乙酯、碳酸乙烯酯及碳酸丙烯酯等溶劑。

溶劑可單獨或混合使用2種以上。

溶劑的調配量係(A)成分每100質量份，以50~3,000質量份為佳，以100~2,000質量份為更佳，以100~500質量份為特佳。

藉由使用含有(A)成分、(B)成分之正型感光性樹脂組成物，成為敏感度、殘膜率及經時安定性優良的正型感光性樹脂組成物，藉由使其硬化，能夠提供一種可得到耐熱性、黏附性及透明性等優良的硬化膜之正型感光性樹脂組成物。

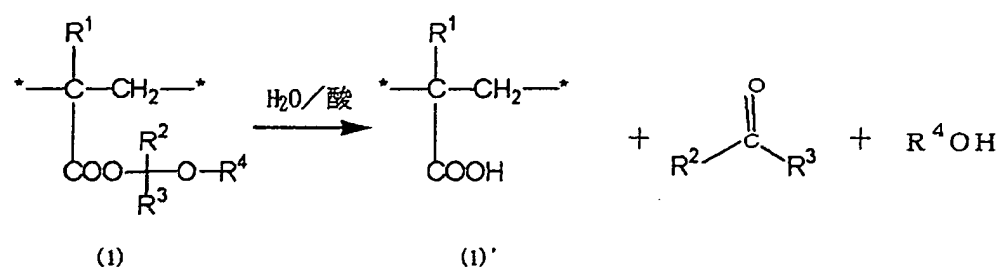
<硬化膜的形成方法>

接著說明使用本發明的正型感光性樹脂組成物而成的硬化膜之形成方法。

將本發明之正型感光性樹脂組成物塗布在基板上，藉由加熱乾燥在基板上形成塗膜。

藉由對所得到的塗布照射活性光線或放射線，(B)成分分解而產生酸。藉由所產生的酸之觸媒作用，在(A)成分中所含有通式(1)所示之構成單位的酸解離性基藉由水解反

應而產生羧基。該水解反應的反應式係如下所示。



爲了加速本水解反應，可按照必要進行曝光後加熱處理：Post Exposure Bake(以後稱爲 PEB)。該加熱溫度係高溫時，因爲所產生的羧基會與具有能夠與羧基反應而形成共價鍵的官能基之構成單位進行交聯反應，而無法顯像。

實際上將甲基丙烯酸第三丁酯使用於代替通式(1)所示重複單位時，因爲酸解離反應的活性化能量高，爲了使酸離性基解離之必須在高溫進行 PEB，但是同時產生交聯反應而無法得到畫像。

另一方面，本發明之通式(1)所示酸解離性基之酸分解的活性化能量低，能夠容易地藉由曝光所產生來自酸產生劑的酸而分解，並產生羧基，不必進行 PEB 而能夠藉由顯像來成正型畫像。

又，亦可藉由在比較低溫進行 PEB，不會造成交聯反應而能夠促進酸解離性基的分解。

PEB 溫度以 130℃ 以下爲佳，以 110℃ 以下爲更佳，以 80℃ 以下爲特佳。

接著，藉由加熱所得到的正型畫像，藉由使通式(1)中的酸解離性基熱分解而產生羧基，且藉由使羧基與交聯結構交聯，能夠形成硬化膜。該加熱較佳是在 150℃ 以上的

高溫加熱，以在 $180 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 為更佳，以 $200 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 加熱為特佳。

加熱時間能夠依照加熱溫度而適當地設定，以 $10 \sim 90$ 分鐘為佳。

在加熱製程之前，增加全面照射活性光線或放射線之製程時，藉由照射活性光線或放射線所產生的酸，能夠促進交聯反應。

接著，具體地說明使用本發明的正型感光性樹脂組成物之硬化膜的形成方法。

組成物溶液的調製方法：將(A)成分、(B)成分及其他的調配劑依照規定比率且任意的混合，並攪拌溶解來組成物溶液。例如亦能夠將各自的成分預先溶解於溶液而成為溶液，將該等以規定的比率混合該等來高製組成物溶液。如以上所調製的組成物溶液亦可使用孔徑 0.2 微米的過濾器過濾後，提供使用。

<塗膜的製造方法>

能夠藉由將組成物溶液塗布在規定的基板上，並加熱除去溶劑(以下，亦稱為預烘烤)來形成需要的塗膜。例如在製造液晶顯示元件，前述基板可舉出例如設置偏光板、進而按照必要之黑色矩陣層、彩色濾光片層、進而設置透明導電電路層而成的玻璃板等。在基板的塗布方法沒有特別限定，能夠使用例如噴霧法、輥塗布法及旋轉塗布等方法。

又，預烘烤時的加熱條件係在未曝光部之(A)成分中的

式(1)所示重複單位等的酸解離性基產生解離且不會使(A)成分在鹼性顯像液成為可溶性之範圍，依照各成分的種類或調配比而不同，以在 80～130℃、30～120 秒左右為佳。

<圖案形成方法>

在設置有塗膜之基板，透過規定圖案的光置，照射活性光線或放射線，按照必要進行加熱處理(PEB)後，使用顯像液除去曝光部來形成畫像圖案。

在活性光線或放射線的放射，能夠使用低壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、化學燈、準分子雷射產生裝置等，以 g 線、i 線、h 線等 300 奈米以上波長的活性光線為佳。又，亦可按照必要透過如長波長截止濾波鏡、短波長截止濾波鏡、帶通濾波鏡之分光濾波器來調整照射光。

顯像液可使用例如氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等的鹼金屬氫氧化物類；碳酸鈉、碳酸鉀等的鹼金屬碳酸鹽類；碳酸氫鈉、碳酸氫鉀等的鹼金屬碳酸鹽類；氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、氫氧化膽鹼等的氫氧化銨類、矽酸鈉、偏矽酸鈉等的水溶液。又，亦可將在上述鹼類的水溶液適當量添加甲醇或乙醇等的水溶性有機溶劑或界面活性劑而成的水溶液使用作為顯像液。

顯像液的 pH 以 10.0～14.0 為佳。

顯像時間以 30～180 秒為佳，又，顯像的手法可以是液體盛裝法、浸漬法等任一者。顯像後以進行流水洗淨 30～90 秒鐘為佳，能夠形成需要的圖案。

<交聯製程>

對具有藉由顯像而得到的未曝光部之圖案，使用熱板或烘箱等的加熱裝置，藉由在規定溫度例如 180～250℃ 加熱處理規定時間、例如熱板上為 5～30 分鐘、烘箱時為 30～90 分鐘，使在(A)成分之酸解離性基脫離並產生羧基，羧基與交聯結構反應並使其交聯，能夠形成耐熱性、耐度等優良的保護膜或層間絕緣層。又，進行加熱處理時藉由在氮氣環境下進行能夠提升透明性。

又，在加熱處理之前，以藉由對形成有圖案之基板照射活性光線或放射線，來使存在於未曝光部分之(B)成分產生酸為佳。

[實施例]

接著使用實施例來更具體地說明本發明。但是，本發明未限定於此等實施例。

[合成例 1：A-1 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 67.1 克 (0.36 莫耳) 甲基丙烯酸 1-正丁氧基乙酯、34.1 克 (0.24 莫耳) 甲基丙烯酸環氧丙酯及 300 毫升甲基異丁基酮，並在此添加觸媒量之 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸甲酯)作為自由基聚合引發劑，並在氮氣氣流下於 80℃ 聚合 6 小時。冷卻反應液後，注入至大量的庚烷來使聚合物析出。過濾取得結晶後，溶解於丙二醇一甲基醚乙酸酯，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以成為丙二醇一甲基醚乙酸酯溶液的方式來得到聚合物 A-1(甲基丙烯酸 1-正丁氧基乙基/甲基丙烯酸環氧丙酯)

所得到聚合物之甲基丙烯酸 1-正丁氧基乙酯單位與甲基丙烯酸環氧丙酯單位之構成莫耳比率係依照 NMR 測定時為約 60:40。又，以聚合苯乙烯為標準之 GPC 測定結果，係重量平均分子量為約 8000，分子量分布 (M_w/M_n) 為 1.8。
[合成例 2：A-2 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 47.5 克 (0.3 莫耳) 甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯、25.6 克 (0.18 莫耳) 甲基丙烯酸環氧丙酯、21.2 克 (0.12 莫耳) 甲基丙烯酸苄酯及 300 毫升甲基異丁基酮，並在此添加觸媒量之 2,2'-偶氮雙 (2-甲基丙酸甲酯) 作為自由基聚合引發劑，並在氮氣氣流下於 80℃ 聚合 6 小時。冷卻反應液後，注入至大量的庚烷來使聚合物析出。過濾取得結晶後，溶解於二甘醇二甲基醚，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以成為二甘醇二甲基醚溶液的方式來得到聚合物 A-2 (甲基丙烯酸 1-乙氧基乙基 / 甲基丙烯酸環氧丙酯 / 甲基丙烯酸苄酯)。

所得到聚合物之甲基丙烯酸 1-乙氧基乙基、甲基丙烯酸環氧丙酯單位及甲基丙烯酸苄酯單位之構成比率係依照 NMR 測定時為約 50:30:20。又，以聚合苯乙烯為標準之 GPC 測定結果，係重量平均分子量為約 7000，分子量分布 (M_w/M_n) 為 1.7。

[合成例 3：A-3 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 79.3 克 (0.36 莫耳) 甲基丙烯酸 1-苄氧基乙酯、23.1 克 (0.18 莫耳) 丙烯酸環氧丙酯、7.8 克 (0.06 莫耳) 甲基丙烯酸 2-羥基乙酯及 300 毫升甲

基異丁基酮，並在此添加觸媒量之 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸甲酯)作為自由基聚合引發劑，並在氮氣氣流下於 80℃ 聚合 6 小時。冷卻反應液後，注入至大量的庚烷來使聚合物析出。過濾取得結晶後，溶解於二甘醇乙基甲基醚，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以成為二甘醇乙基甲基醚溶液的方式來得到聚合物 A-3(甲基丙烯酸 1-苄氧基乙酯/丙烯酸環氧丙酯/甲基丙烯酸 2-羥基乙酯)。

所得到聚合物之甲基丙烯酸 1-苄氧基乙酯單位、丙烯酸環氧丙酯單位及甲基丙烯酸 2-羥基乙酯單位之構成比率係依照 NMR 測定時為約 60 : 30 : 10。又，以聚合苯乙烯為標準之 GPC 測定結果，係重量平均分子量為約 10000，分子量分布 (M_w/M_n) 為 1.8。

[合成例 4 : A-4 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 43.3 克 (0.3 莫耳) 丙烯酸 1-乙氧基乙酯、25.6 克 (0.18 莫耳) 甲基丙烯酸環氧丙酯、21.2 克 (0.12 莫耳) 甲基丙烯酸苄酯及 300 毫升甲基異丁基酮，並在此添加觸媒量之 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸甲酯)作為自由基聚合引發劑，並在氮氣氣流下於 80℃ 聚合 6 小時。冷卻反應液後，注入至大量的庚烷來使聚合物析出。過濾取得結晶後，溶解於丙二醇一甲基醚乙酸酯，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以成為丙二醇一甲基醚乙酸酯溶液的方式來得到聚合物 A-4(丙烯酸 1-乙氧基乙酯/甲基丙烯酸環氧丙酯/甲基丙烯酸苄酯)。

所得到聚合物之丙烯酸 1-乙氧基乙酯單位、甲基丙烯

酸環氧丙酯單位及甲基丙烯酸苄酯單位之構成比率係依照 NMR 測定時為約 50 : 30 : 20。又，以聚合苯乙烯為標準之 GPC 測定結果，係重量平均分子量為約 8000，分子量分布 (M_w/M_n) 為 1.7。

[合成例 5 : A-5 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 76.4 克 (0.36 莫耳) 甲基丙烯酸 1-環己氧基乙酯、35.3 克 (0.18 莫耳) 3,4-環氧環己基甲基丙烯酸甲酯 (DAICEL 化學工業公司製 SAICROMER-M100)、7.8 克 (0.06 莫耳) 甲基丙烯酸 2-羥基乙酯及 300 毫升甲基異丁基酮，並在此添加觸媒量之 2,2'-偶氮雙 (2-甲基丙酸甲酯) 作為自由基聚合引發劑，並在氮氣氣流下於 80℃ 聚合 6 小時。冷卻反應液後，注入至大量的庚烷來使聚合物析出。過濾取得結晶後，溶解於二甘醇二甲基醚，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以成為二甘醇二甲基醚溶液的方式來得到聚合物 A-5 (甲基丙烯酸 1-環己氧基乙酯 / 3,4-環氧環己基甲基丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸 2-羥基乙酯)。

所得到聚合物之甲基丙烯酸 1-環己氧基乙酯單位、3,4-環氧環己基甲基丙烯酸甲酯單位及甲基丙烯酸 2-羥基乙酯單位之構成比率係依照 NMR 測定時為約 60 : 30 : 10。又，以聚合苯乙烯為標準之 GPC 測定結果，係重量平均分子量為約 6000，分子量分布 (M_w/M_n) 為 1.8。

[合成例 6 : A-6 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 57.0 克 (0.36 莫耳) 甲基

丙烯酸 2-四氫吡喃酯、31.7 克(0.18 莫耳)對乙烯基苯基環氧丙基醚、7.8 克(0.06 莫耳)甲基丙烯酸 2-羥基乙酯及 300 毫升甲基異丁基酮，並在此添加觸媒量之 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸甲酯)作為自由基聚合引發劑，並在氮氣氣流下於 80℃ 聚合 6 小時。冷卻反應液後，注入至大量的庚烷來使聚合物析出。過濾取得結晶後，溶解於二甘醇乙基甲基醚，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以成為二甘醇乙基甲基醚溶液的方式來得到聚合物 A-6(甲基丙烯酸 2-四氫吡喃酯/對乙烯基苯基環氧丙基醚/甲基丙烯酸 2-羥基乙酯)。

所得到聚合物之甲基丙烯酸 2-四氫吡喃酯單位、對乙烯基苯基環氧丙基醚單位及甲基丙烯酸 2-羥基乙酯單位之構成比率係依照 NMR 測定時為約 60 : 30 : 10。又，以聚合苯乙烯為標準之 GPC 測定結果，係重量平均分子量為約 7000，分子量分布 (M_w/M_n) 為 1.8。

[合成例 7 : A-7 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 38.0 克(0.24 莫耳)甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯、21.3 克(0.15 莫耳)甲基丙烯酸環氧丙酯、26.4 克(0.15 莫耳)甲基丙烯酸苄酯、5.2 克(0.06 莫耳)甲基丙烯酸及 300 毫升甲基異丁基酮，並在此添加觸媒量之 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸甲酯)作為自由基聚合引發劑，並在氮氣氣流下於 80℃ 聚合 6 小時。冷卻反應液後，注入至大量的庚烷來使聚合物析出。過濾取得結晶後，溶解於伸丙甘醇一甲基醚乙酸酯與二甘醇乙基甲基醚之混合

溶劑，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以成為伸丙甘醇一甲基醚乙酸酯與二甘醇乙基甲基醚之混合溶劑的溶液的方式來得到聚合物 A-7(甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯/甲基丙烯酸環氧丙酯/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸)。

所得到聚合物之甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯單位、甲基丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸苄酯單位及甲基丙烯酸之構成比率係依照 NMR 測定時為約 40 : 25 : 25 : 10。又，以聚合苯乙烯為標準之 GPC 測定結果，係重量平均分子量為約 7000，分子量分布 (M_w/M_n) 為 1.7。

[合成例 8 : A-8 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 47.5 克 (0.3 莫耳) 甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯、33.2 克 (0.18 莫耳) 甲基丙烯酸 (1-乙基-3-氧雜環丁基) 甲酯、21.2 克 (0.12 莫耳) 甲基丙烯酸苄酯及 300 毫升甲基異丁基酮，並在此添加觸媒量之 2,2'-偶氮雙 (2-甲基丙酸甲酯) 作為自由基聚合引發劑，並在氮氣氣流下於 80℃ 聚合 6 小時。冷卻反應液後，注入至大量的庚烷來使聚合物析出。過濾取得結晶後，溶解於二甘醇二甲基醚，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以成為二甘醇二甲基醚溶液的方式來得到聚合物 A-8(甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯/甲基丙烯酸 (1-乙基-3-氧雜環丁基) 甲酯/甲基丙烯酸苄酯)。

所得到聚合物之甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯單位、甲基丙烯酸 (1-乙基-3-氧雜環丁基) 甲酯單位及甲基丙烯酸苄酯

單位之構成比率係依照 NMR 測定時爲約 50 : 30 : 20。又，以聚合苯乙烯爲標準之 GPC 測定結果，係重量平均分子量爲約 8000，分子量分布 (M_w/M_n) 爲 1.7。

[合成比較例 1 : A'-9 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 42.7 克 (0.3 莫耳) 甲基丙烯酸第三丁酯、21.3 克 (0.15 莫耳) 甲基丙烯酸環氧丙酯、26.4 克 (0.15 莫耳) 甲基丙烯酸苄酯及 300 毫升甲基異丁基酮，並在此添加觸媒量之 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸甲酯)作爲自由基聚合引發劑，並在氮氣氣流下於 80℃ 聚合 6 小時。冷卻反應液後，注入至大量的庚烷來使聚合物析出。過濾取得結晶後，溶解於丙二醇一甲基醚乙酸酯，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以成爲丙二醇一甲基醚乙酸酯溶液的方式來得到聚合物 A'-9(甲基丙烯酸第三丁酯/甲基丙烯酸環氧丙酯/甲基丙烯酸苄酯)。

所得到聚合物之甲基丙烯酸第三丁酯單位、甲基丙烯酸環氧丙酯單位及甲基丙烯酸苄酯單位之構成比率係依照 NMR 測定時爲約 50 : 25 : 25。又，以聚合苯乙烯爲標準之 GPC 測定結果，係重量平均分子量爲約 7000，分子量分布 (M_w/M_n) 爲 1.7。

[合成比較例 2 : A'-10 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 66.4 克 (0.42 莫耳) 甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯、31.7 克 (0.18 莫耳) 甲基丙烯酸苄酯及 300 毫升甲基異丁基酮，並在此添加觸媒量之 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸甲酯)作爲自由基聚合引發劑，並在氮氣氣流

下於 80℃ 聚合 6 小時。冷卻反應液後，注入至大量的庚烷來使聚合物析出。過濾取得結晶後，溶解於丙二醇一甲基醚乙酸酯，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以成為丙二醇一甲基醚乙酸酯溶液的方式來得到聚合物 A'-10(甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯/甲基丙烯酸苄酯)。

所得到聚合物之甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯單位及甲基丙烯酸苄酯單位之構成比率係依照 NMR 測定時為約 70 : 30。又，以聚合苯乙烯為標準之 GPC 測定結果，係重量平均分子量為約 7000，分子量分布 (M_w/M_n) 為 1.7。

[合成比較例 3：A'-11 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 72.1 克聚 4-羥基苯乙烯 (日本曹達股份公司製 VP-8000)、16.4 克乙基乙烯醚及 300 毫升乙酸乙酯，並在此添加觸媒量之對甲苯磺酸，並在氮氣氣流下於室溫下反應 3 小時。添加少量的三乙胺後，以純水水洗。藉由在乙酸乙酯添加丙二醇一甲基醚乙酸酯，並減壓餾去乙酸酯，能夠以成為丙二醇一甲基醚乙酸酯溶液的方式來得到聚合物 A'-11(對-1-乙氧基乙氧基苯乙烯/對羥基苯乙烯)。

所得到聚合物之對-1-乙氧基乙氧基苯乙烯單位及對羥基苯乙烯之構成比率係依照 NMR 測定時為約 35 : 65。又，以聚合苯乙烯為標準之 GPC 測定結果，係重量平均分子量為約 9000，分子量分布 (M_w/M_n) 為 1.2。

[合成比較例 4：A'-12 的合成]

依照特開 2004-264623 的合成例 1 來進行 A'-12 的合

成。

在 3 頸燒瓶添加 7 質量份 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、200 質量份二甘醇乙基甲基醚，接著，添加 40 質量份 1-(環己氧基)甲基丙烯酸乙酯、5 質量份苯乙烯、45 質量份甲基丙烯酸環氧丙酯、10 質量份甲基丙烯酸 2-羥基乙酯及 3 質量份 α -甲基苯乙烯二聚物並氮氣取代後，開始緩慢地攪拌。使溶液的溫度上升至 70℃ 並在該溫保持 5 小時，來得到含有共聚物(A'-12)之聚合物溶液。所得到聚合物的分子量係以聚合苯乙烯為標準之 GPC 測定結果，重量平均分子量為約 11000，分子量分布(Mw/Mn)為 1.9。

[實施例 1~10 及比較例 1~5]

(1)正型感光性樹脂組成物溶液的調製

將下述表 1 所示之各成分混合而成為均勻的溶液後，使用 0.2 微米的聚四氟乙烯製過濾器過濾，來調製正型感光性樹脂組成物溶液。

(2)保存安定性的評價

使用東機產業股份公司製 E 型黏度計測定正型感光性樹脂組成物溶液在 23℃ 時的黏度。測定該組成物在 23℃ 的恆溫層保存一個月後的黏度。對調製後的黏度，室溫保存 1 個月後的黏度上升為小於 5%時，評價為○，5%以上時為 x。結果係如下述表 2 所示。

(3)敏感度及顯像時之殘膜率的評價

在具有矽氧化膜的矽晶圓上，旋轉塗布正型感光性樹脂組成物溶液後，在 100℃ 的熱板上預烘烤 60 秒，來形成

膜厚度為 3 微米的塗膜。

接著，使用 i 線步進機 (CANON 公司製 FPA-3000 i5+)，透過規定光罩進行曝光。然後，在 50℃ 預烘烤 60 秒後，使用表 2 所記載之鹼性顯像液 (2.38 質量 % 或 0.4 質量 % 的氫氧化四甲銨水溶液) 在 23℃ 顯像 60 秒後，以超純水沖洗 1 分鐘。將藉由該等操作且使 5 微米的線與間隙以 1 : 1 解像時之最佳曝光量 (E_{opt}) 作為敏感度。

測定顯像後之未曝光部的膜厚度，藉由求取相對於塗布後的膜厚度之比率 (顯像後的未曝光膜厚度 ÷ 塗布的膜厚度 × 100 (%))，來評價顯像時之殘膜率。

敏感度及顯像時之殘膜率的評價結果係如表 2 所示。

(4) 耐熱性、透射率及黏附性之評價

在上述 (3)，除了使用透明基板 (CORNING 公司製 CORNING1737) 代替具有矽氧膜之矽晶圓以外，與 (3) 同樣地形成塗膜，並使用接近型曝光裝置 (USHIO 電機公司製 UX-1000SM)，且密接規定的光罩，使用在 365 奈米的光線強度為 18 mW/cm^2 之紫外線進行曝光。接著，使用表 2 所記載之鹼性顯像液 (2.38 質量 % 或 0.4 質量 % 的氫氧化四甲銨) 在 23℃ 顯像 60 秒後，以超純水沖洗 1 分鐘。將藉由該等操作來製造 10 微米的線與間隙為 1 : 1 之圖案。將所得到的圖案進行全面曝光 100 秒，並在烘箱中以 220℃ 加熱 1 小時，在玻璃基板上形成加熱硬化膜。

藉由測定加熱硬化前後之殘留物 (bottoms) 尺寸的變化率 ($1 - \text{加熱硬化膜的殘留物尺寸} \div \text{顯像後之殘留物尺寸}$) ×

100(%)，來進行評價耐熱性。該變化率小於 5%時，評價為○，5%以上時為×。

使用分光光度計(U-3000：日立製作所製)以波長 400～800 奈米測定所得到的加熱硬化膜之未曝光部(透過光罩曝光時之未曝光部)的透射率，將最低透射率大於 95%評價為○，90～95%時為△，小於 90%時為×。

將加熱硬化膜使用切割刀在縱橫向以 1 毫米間隔刻上痕跡，並使用印刷黏帶進行黏帶剝離試驗。從轉印至黏帶背面之硬化膜的面積，來評價硬化膜與基板間之黏附性。其面積小於 1%時評價為○，1～小於 5%時為△，5%以上時為×。

耐熱性、透射率及黏附性之評價結果係如表 2 所示。

[表 1]

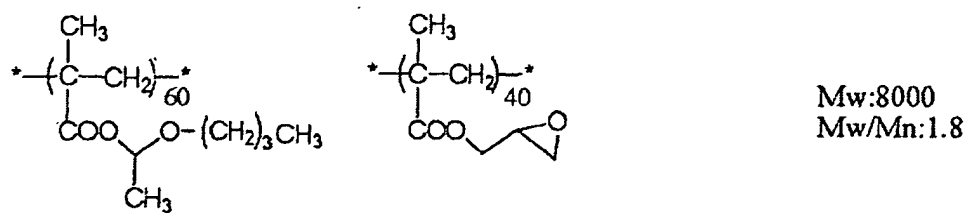
	(A)成分		(B)成分		(C)成分		鹼性化合物		溶劑		界面活性劑	
	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份
實施例 1	A-1	100	B1	2.5	C1	2.1	D1	0.02	E1	160	F1	0.05
實施例 2	A-2	100	B2	3.6	C2	2.1	D2	0.02	E2	160	F1	0.05
實施例 3	A-3	100	B3	3.0	C1	2.1	D1	0.02	E3	160	F2	0.05
實施例 4	A-4	100	B4	3.3	C1	2.1	D2	0.02	E1	160	F2	0.05
實施例 5	A-5	100	B1+B4	B1 : 1.6 + B4 : 1.6	C1	2.1	D1	0.02	E2	160	F3	0.05
實施例 6	A-6	100	B1	3.0	C3	2.1	D1	0.02	E3	160	F3	0.05
實施例 7	A-7	100	B1	2.5	C1	2.1	D1	0.02	E1 + E3	E1 : 80 + E3 : 80	F1	0.05
實施例 8	A-8	100	B1	3.0	C1	2.1	D1	0.02	E3	160	F1	0.05
實施例 9	A-1	100	B1	2.5	...	...	D1	0.02	E1	160	F1	0.05
實施例 10	A-1	100	B5	3.5	C1	2.1	D1	0.02	E1	160	F1	0.05
比較例 1	A'-9	100	B1	3.6	C1	2.1	D1	0.02	E1	160	F1	0.05
比較例 2	A'-10	100	B1	3.6	C1	2.1	D1	0.02	E1	160	F1	0.05
比較例 3	A'-11	100	B1	3.0	C1	2.1	D1	0.02	E1	160	F1	0.05
比較例 4	A'-12	100	B'6	10	-	-	-	-	E3	257	-	-
比較例 5	A'-12	100	B'6	5	-	-	-	-	E3	245	-	-

表 1 中所記載之 (A)成分、(B)成分、(C)成分、鹼性化合物及溶劑係如下述。

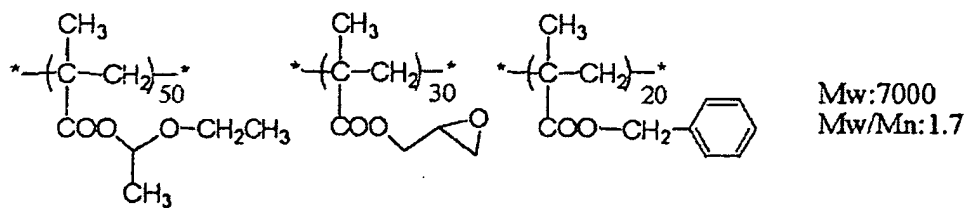
(A)成分

構成單位右側之數值係表示構成單位之莫耳比。

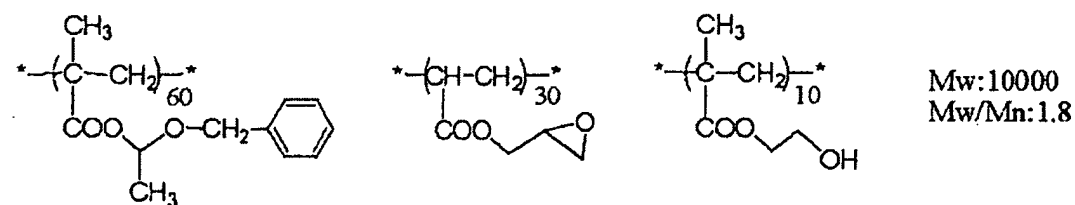
A-1 :



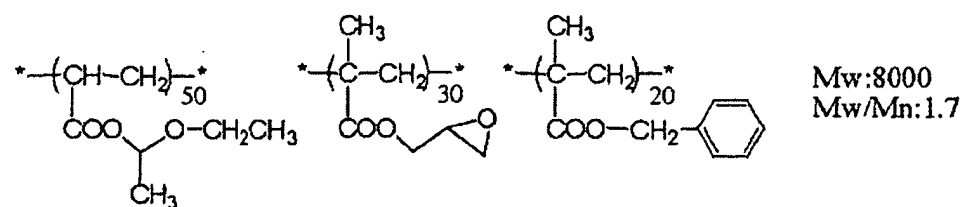
A-2 :



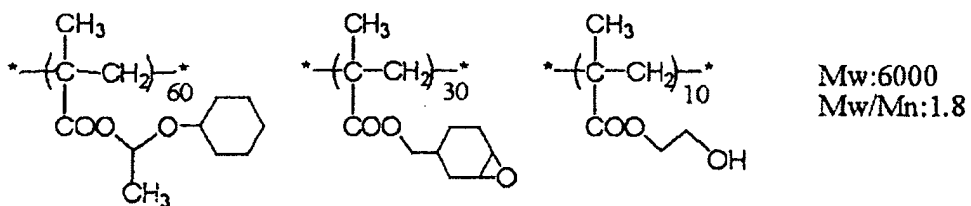
A-3 :



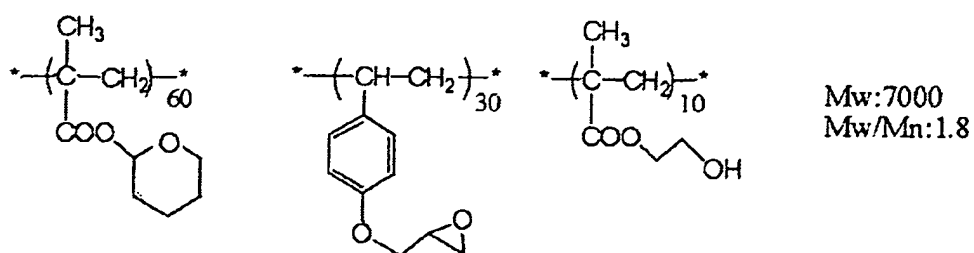
A-4 :



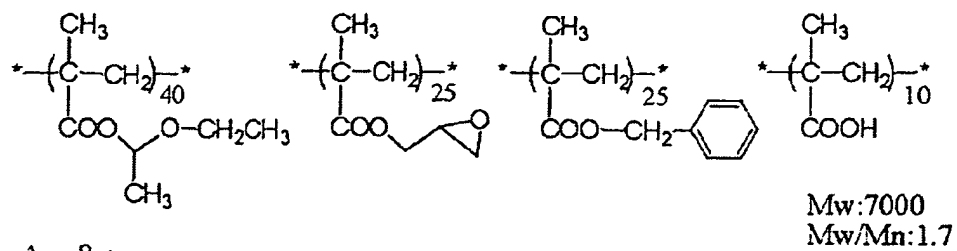
A-5 :



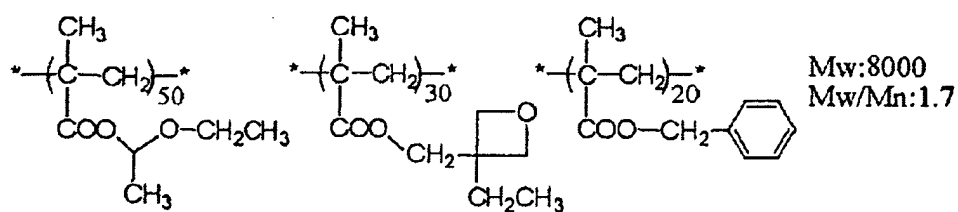
A-6 :



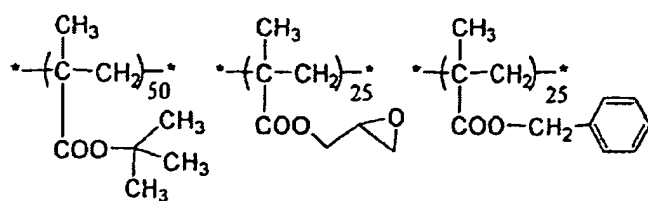
A-7 :



A-8 :

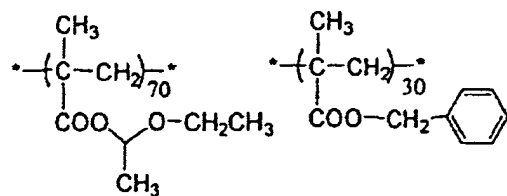


A' - 9 :



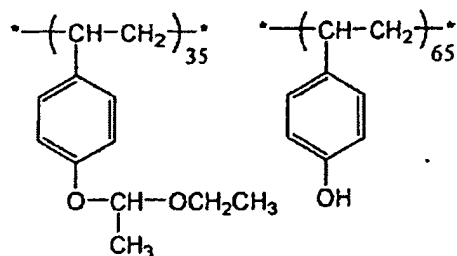
Mw:7000
Mw/Mn:1.7

A' - 10 :



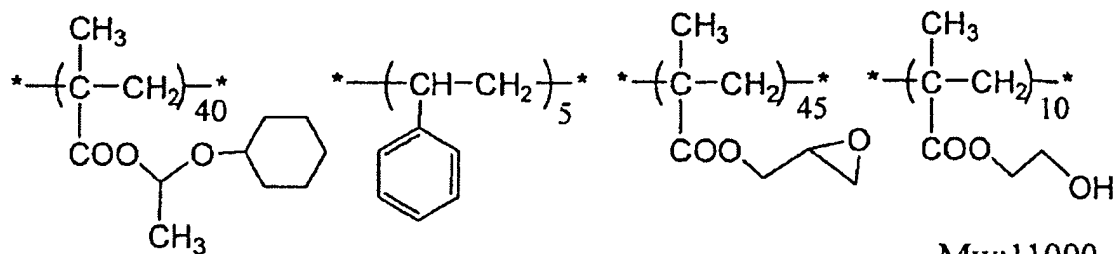
Mw:7000
Mw/Mn:1.7

A' - 11 :



Mw:9000
Mw/Mn:1.2

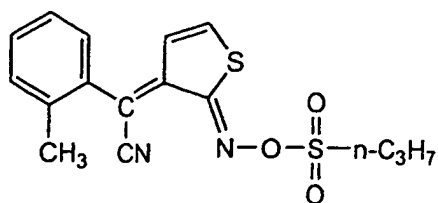
A' - 12 :



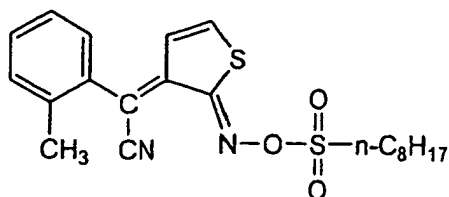
Mw:11000
Mw/Mn:1.9

(B) 成分

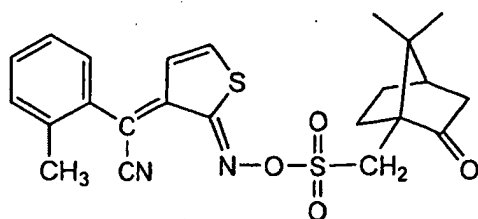
B1 : IRGACURE PAG103(CIBA SPECIALTY CHEMICALS 公司製)



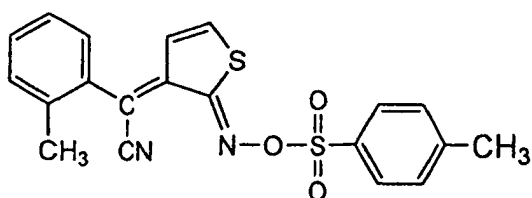
B2 : IRGACURE PAG108(CIBA SPECIALTY CHEMICALS 公司製)



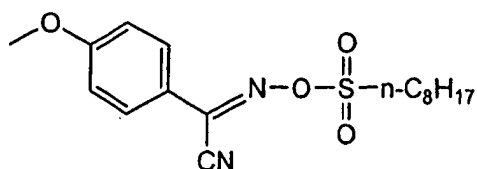
B3 : CGI 1380(CIBA SPECIALTY CHEMICALS 公司製)



B4 : IRGACURE PAG121(CIBA SPECIALTY CHEMICALS 公司製)



B5 : CGI 725(CIBA SPECIALTY CHEMICALS 公司製)



B'6 : 4,7-二-正丁氧基-1-萘基四氫噻吩鎗三氟甲磺酸鹽

(C)成分

C1 : γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷

C2 : β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷

C3 : γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷

[鹼性化合物]

D1 : 4-二甲胺吡啶

D2 : 1,5-二氮雜雙環[4,3,0]-5-壬烯

[溶劑]

E1 : 丙二醇一甲基醚乙酸酯

E2 : 二甘醇二甲基醚

E3 : 二甘醇乙基甲基醚

[界面活性劑]

F1 : FLOWRADO F-430(住友 3M 製)

F2 : MEGAFAC R-08(大日本油墨化學工業製)

F3 : PolyFox RF-6320(OMNOVA 公司製)

[表 2]

	顯像液 濃度 (質量%)	保存 安定性	敏感度(Eopt) (mJ/cm ²)	殘膜率 (%)	耐熱性	黏附性	透射率
實施例 1	2.38	○	52	98	○	○	○
實施例 2	2.38	○	55	97	○	○	○
實施例 3	2.38	○	53	98	○	○	○
實施例 4	2.38	○	56	97	○	○	○
實施例 5	2.38	○	57	98	○	○	○
實施例 6	2.38	○	52	97	○	○	○
實施例 7	2.38	○	58	97	○	○	○
實施例 8	2.38	○	56	97	△	○	○
實施例 9	2.38	○	53	98	○	△	○
實施例 10	0.4	○	58	99	○	○	○
比較例 1	2.38	○	無法形成畫像			○	○
比較例 2	2.38	○	53	98	×	○	○
比較例 3	2.38	○	51	97	×	○	△
比較例 4	2.38	○	>800	99	○	×	○
比較例 5	0.4	○	>800	99	○	×	○

由表 2，清楚知道本發明的正型感光性樹脂組成物之敏感度、殘膜率及保存安定性優良，且藉由使具硬化能夠形成耐熱性、黏附性及透射率等優良之硬化膜。

[產業上之利用可能性]

本發明係提供一種敏感度、殘膜率及保存安定性優良之正型感光性樹脂組成物及使用它之硬化膜形成方法，而

且藉由硬化能夠得到耐熱性、黏附性及透射率等優良的硬化膜。該正型感光性樹脂組成物及使用它之硬化膜形成方法在形成液晶顯示元件、積體電路元件、固體攝像元件、有機 EL 等的電子組件之平坦化膜、保護膜或層間絕緣膜係有用的。

參照特定實施形態詳細地說明了本發明，但是該業者應清楚明白本發明在未脫離本發明的精神和範圍能夠施行各式各樣的變更或修正。

本發明係基於 2007 年 6 月 5 日申請的日本特許專利申請(特願 2007-149217)、2007 年 9 月 26 日申請的日本特許專利申請(特願 2007-249785)及 2008 年 6 月 4 日申請的日本特許專利申請(特願 2008-146385)，該等內容係以參照的方式併入本文中。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

公告本

發明專利說明書

100年5月13日修正本

PD1117630(5)

分割案

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫；惟已有申請案號者請填寫)

※申請案號：100113155

※申請日期：97.6.5

※IPC 分類：G03F 7/039, 7/004, 7/40

原申請案號：097120852

H01L 21/027

一、發明名稱：(中文/英文)

正型感光性樹脂組成物及使用它之硬化膜形成方法

POSITIVE TYPE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR
PRODUCING CURABLE FILM BY USING IT

二、中文發明摘要：

本發明之課題係提供一種正型感光性樹脂組成物及使用它之硬化膜形成方法，係感度、殘膜率、保存安定性優良之正型感光性樹脂組成物及使用它之硬化膜形成方法，其中藉由硬化來得到耐熱性、黏附性及透射率等優良的硬化膜。

本發明之解決手段係提供一種正型感光性樹脂組成物及使用它之硬化膜形成方法，該正型感光性樹脂組成物係特徵為含有具有藉由解離性基解離來產生羧基之特定的丙烯酸構成單位；及具有能夠與羧基反應而形成共價鍵的官能基之構成單位；並含有鹼不溶性或鹼難溶性且該酸解離性基解離後時成為鹼可溶性之樹脂；及藉由照射活性光線或放射線來產生酸之化合物。

三、英文發明摘要：

The purpose of the present invention provides a positive type photosensitive resin composition which has excellent properties of sensitivity, ratio of residual film, storage stability; and a method for producing curable film by using the said positive type photosensitive resin composition, in which a curable film having excellent heat resistance, adherence property and transparency is obtained by curing treatment.

The solution mean of the present invention provides a positive type photosensitive resin composition and method for producing curable film by using it, in which the said positive type photosensitive resin composition is characterized in that comprises specific acrylic acid constitutive unit generating carboxyl group by dissociating a dissociative group; a functional unit could be reacted with a carboxyl group to form a covalent bond; a alkali solubility resin which is non-solubility or alkali insolubility and being alkali solubility by dissociating the said acid dissociative group could; and a compound in which a acid is generated by irradiating active ray or radioactive ray.

第 100113155 號「正型感光性樹脂組成物及使用它之硬化膜形成方法」專利案

(2011 年 11 月 2 日修正)

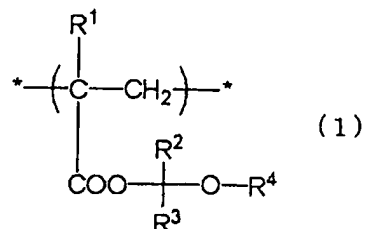
七、申請專利範圍：

1. 一種正型感光性樹脂組成物，其係至少含有：

(A) 含具有酸解離性基之由下述通式(1)所示的構成單位及具有能夠與羧基反應而形成共價鍵的官能基之構成單位；並為鹼不溶性或鹼難溶性且當該酸解離性基解離後時成為鹼可溶性之樹脂；及

(B) 藉由照射活性光線或放射線來產生酸的含有下述通式(2)所示含肟磺酸鹽基之化合物；

該具有能夠與羧基反應而形成共價鍵的官能基之構成單位係用下述通式(3)或(5)所示之自由基聚合性單體所形成的含有環氧基作為官能基之構成單位；



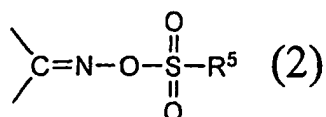
在通式(1)，

R^1 係表示氫原子、甲基、鹵素原子或氰基，

R^2 及 R^3 係各自獨立地表示氫原子、直鏈狀或分枝狀烷基、或環烷基，其中， R^2 及 R^3 之至少一者係表示直鏈狀或分枝狀烷基或環烷基，

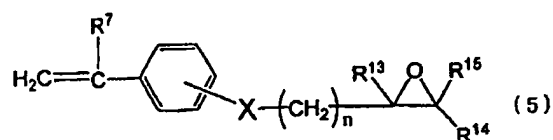
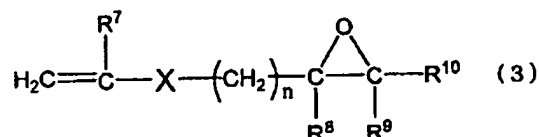
R^4 係亦可被取代之直鏈狀或分枝狀烷基、環烷基、或芳烷基，

R^2 或 R^3 與 R^4 亦可連結而形成環狀醚，



在通式(2)，

R^5 係表示亦可被取代之直鏈狀或分枝狀烷基、環烷基、或芳基，



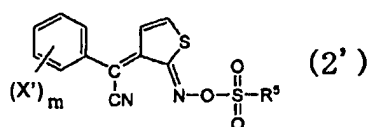
在通式(3)及(5)中，X係表示2價有機基，

R^7 係表示氫原子、甲基、或鹵素原子，

$\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ 及 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{15}$ 係各自獨立地表示氫原子或烷基，

n係1~10之整數。

2.如申請專利範圍第1項之正型感光性樹脂組成物，其中該(B)成分為下述通式(2')所示之化合物，



在通式(2')，

R^5 係與在式(2)之 R^5 相同，

X' 係表示直鏈狀或分枝狀烷基、烷氧基、或鹵素原子，

m係表示0~3的整數，m係2或3時，複數個 X' 可以相同亦可以不同。

- 3.如申請專利範圍第 1 項之正型感光性樹脂組成物，其中更含有(C)黏附助劑。
- 4.一種硬化膜形成方法，係含有：在基板上塗布如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之正型感光性樹脂組成物並乾燥，來形成塗膜；透過光罩使用活性光線或放射線將該塗膜曝光；使用鹼性顯像液顯像來形成圖案；及加熱處理該圖案。
- 5.如申請專利範圍第 4 項之硬化膜形成方法，其中在形成該圖案後，在加熱處理該圖案之前，更包含全面曝光。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。