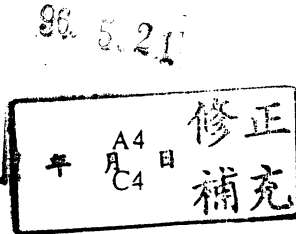


申請日期	90 年 7 月 26 日
案 號	90118347
類 別	G03F 7/02 H05B 33/44

(以上各欄由本局填註)



發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	輻射敏感性組成物、絕緣膜及有機電致發光顯示元件
	英 文	RADIATION SENSITIVE COMPOSITION, INSULATING FILM AND ORGANIC EL DISPLAY ELEMENT
二、發明 人	姓 名	(1) 鈴木正睦 (2) 佐佐木寬文 (3) 西村功
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國東京都中央區築地二丁目一番二四號 J S R 股份有限公司內 (2) 日本國東京都中央區築地二丁目一番二四號 J S R 股份有限公司內 (3) 日本國東京都中央區築地二丁目一番二四號 J S R 股份有限公司內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) J S R 股份有限公司 ジェイエスアール株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都中央區築地二丁目一番二四號
	代 表 人 姓 名	(1) 松本榮一

裝

訂

線

I297104

申請日期	90 年 7 月 26 日
案 號	90118347
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 型 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	輻射敏感性組成物、絕緣膜及有機電致發光顯示元件
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 米澤文子 (5) 遠藤昌之 (6) 丹羽一明
	國 籍	(4) 日本 (5) 日本 (6) 日本 (4) 日本國東京都中央區築地二丁目一番二四號 J S R 股份有限公司內
	住、居所	(5) 日本國東京都中央區築地二丁目一番二四號 J S R 股份有限公司內 (6) 日本國東京都中央區築地二丁目一番二四號 J S R 股份有限公司內
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☐無主張優先權

日本	2000 年 7 月 27 日	2000-226468	☒ 有主張優先權
日本	2000 年 12 月 5 日	2000-370381	☒ 有主張優先權
日本	2000 年 12 月 14 日	2000-379680	☒ 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係有關輻射敏感性組成物、由該組成物所構成之絕緣膜及具備該絕緣膜之有機 EL 顯示元件。更詳細係有關適合利用紫外光、遠紫外光、電子線、X 線、電子射線、分子射線、 γ 射線、同步加速放射線、質子光束等之放射線形成絕緣膜之正型輻射敏感性組成物、由該組成物所構成之絕緣膜及具備該絕緣膜之有機 EL 顯示元件。

以往技術

相較於液晶顯示元件時，有機 EL 元件係因自行發光，因此無視角依存性，且為固體元件，因而耐衝擊性優異，且具有低電壓驅動、低耗電力及低溫域之動作安定性高等各種優點。被動型係單純的矩陣，因此具有低成本的優點。有機 EL 元件具有這種優點，特別是期待適用於攜帶型終端機或放置在車上使用等之攜帶用之用途，而積極研究中。

這種有機 EL 元件一般係以下述方法製造。在基板上形成摻雜錫之氧化銦 (ITO) 等之透明電極 (電洞注入電極) 及電洞輸送層之圖案。接著被動型有機 EL 元件係形成絕緣膜之圖案及陰極分隔牆之圖案後，藉由蒸鍍形成有機 EL 層、電子輸送層及陰極之圖案。主動型有機 EL 元件係形成 ITO 圖案及電洞輸送層圖案後，形成成為有機 EL 層之分隔牆之絕緣膜的圖案後，藉由光罩法形成有機 EL 層之圖案，接著形成電子輸送層及陰極。

有機 EL 層一般係使用在如 Alq_3 、 $BeBq_3$ 之基板母材上摻雜吡酮或香豆素之材料，陰極材料使用如 Mg 或 Ag 之低工

五、發明說明(2)

作函數之金屬爲主的材料。

絕緣膜材料一般係使用鹼顯影性之丙醯酸系材料、有機顯影性之聚醯亞胺系材料等,但是有下述問題。

電洞輸送層、有機 EL 層、電子輸送層適合輸送電子或電洞的材料,因此大部分以胺系等之鹼性材料所構成。但是這些材料很容易因微量之水分產生結構變化、因有機物產生劣化,因此絕緣膜材料之透水性高或形成絕緣膜圖案時有顯影殘留時,會產生非發光部(暗區域)有擴大的現象。又以低工作函數之金屬爲主所形成之陰極容易氧化,因此也具有相同的問題。

特別是被動型的情形,以這些鹼性材料所構成之部分直接與絕緣膜接觸。此絕緣膜爲有機顯影性或需要有機顯影性,因此呈現羧酸或苯酚性之酸性,隔著水與鹼性材料在接觸面產生反應,或水分直接使結構變化。絕緣膜之透水性較高時,進一步造成促進酸腐蝕的原因。以低工作函數之金屬爲主所形成之陰極與酸反應而被腐蝕,有時產生暗點(未發光之斑點)。

所形成之絕緣膜之斷面形狀中,底邊與邊緣部之切線所形成的角(圓錐角)較大時,藉由蒸鍍所形成之有機 EL 層有時會產生龜裂,水分由龜裂部滲入等有時造成發光不良的原因。

使用習知材料的絕緣膜時,特別是對於被動型之陰極形成時使用之光阻剝離液之耐性不足,無法安定製造有機 EL 顯示元件。

五、發明說明 (3)

以往未曾提案可解決這種問題之絕緣膜材料，無法安定製造長壽命之有機 EL 顯示元件。

近年，因高精細化而檢討開口率較高之結構的有機 EL 顯示元件。例如以下述方法製造這種有機 EL 元件。

在玻璃等之基板上形成驅動用端子，其上形成兼具平坦性之絕緣膜。其上形成 I T O 等之透明電極（電洞注入電極）之圖案。此時圖案之形成通常使用濕式蝕刻法。

其上依序形成電洞輸送層、有機 EL 層、電子輸送層及電子注入電極。

這種結構之有機 EL 顯示元件所使用之絕緣膜必須形成導通在絕緣膜上方所形成之 I T O 電極（電洞注入電極）與絕緣膜下方之驅動用端子之 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 之通孔或 $\cap$ 字型凹孔。且要求平坦性能優異、高透明性及對光阻剝離液之高耐性。

但是以往仍未提案可形成如上述通孔或 $\cap$ 字型凹孔，具有充分解像度，平坦性能優異、且具有高透明性及對光阻剝離液之高耐性之絕緣膜的材料。

發明之揭示

本發明之目的係提供可穩定製造長壽命之有機 EL 元件之絕緣膜形成用輻射敏感性組成物。

本發明之另外的目的係提供可形成通孔或 $\cap$ 字型凹孔，同時平坦性能優異，且高透明性及對光阻剝離液之具有高耐性之絕緣膜形成用之輻射敏感性組成物。

五、發明說明(4)

本發明之另外的目的係提供由上述輻射敏感性組成物所形成之絕緣膜。

本發明之另外的目的係提供具備上述絕緣膜之有機 EL 元件。

本發明之其他的目的及優點說明如下。

本發明之上述目的及優點第 1 係藉由含有 (1) (a) 不含環氧基之鹼可溶性樹脂及 (b) 1,2-醌二疊氮化合物所成, (2) 有機 EL 顯示元件用之輻射敏感性組成物 (以下有時稱為第 1 組成物) 來達成。

本發明之上述目的及優點第 2 係藉由含有 (1) (a') 具有環氧基之鹼可溶性樹脂及 (b) 1,2-醌二疊氮化合物所成, (2) 有機 EL 顯示元件之絕緣膜形成用之輻射敏感性組成物 (以下有時稱為第 2 組成物) 來達成。

本發明之上述目的及優點第 3 係藉由由上述本發明之上述第 1 組成物或第 2 組成物所形成之有機 EL 顯示元件之絕緣膜來達成。

本發明之上述目的及優點第 4 係藉由具備由上述本發明之上述第 1 組成物或第 2 組成物所形成之絕緣膜之有機 EL 顯示元件來達成。

圖面之簡單說明

圖 1 係判斷圖案狀薄膜之斷面形狀之良否之概略圖。

發明之理想的實施形態

以下詳細說明本發明。首先說明第 1 組成物。第 1 組

五、發明說明 (5)

成物係含有 (a) 不含環氧基之鹼可溶性樹脂及 (b) 1,2-醌二疊氮化合物。

(a) 不含環氧基之鹼可溶性樹脂較理想者例如有不含環氧基之酚醛樹脂 (以下單純為酚醛樹脂時係指不含環氧基之酚醛樹脂) 及具有如羧基或苯酚性羥基之酸性基之不飽和單體之聚合物。

酚醛樹脂

本發明使用之酚醛樹脂係在酸觸媒存在下,苯酚類與醛類進行聚縮合所得。此時使用之苯酚類例如有苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、鄰乙基苯酚、間乙基苯酚、對乙基苯酚、鄰丁基苯酚、間丁基苯酚、對丁基苯酚、2,3-二甲酚、2,4-二甲酚、2,5-二甲酚、3,4-二甲酚、3,5-二甲酚、2,3,5-三甲基苯酚、3,4,5-三甲基苯酚、對苯基苯酚、對苯二酚、兒茶酚、間苯二酚、2-甲基間苯二酚、焦棓酚、 α -萘酚、 β -萘酚、雙酚 A、二羥基苯甲酸酯、沒食子酸酯、鄰硝基苯酚、間硝基苯酚、對硝基苯酚、鄰氯苯酚、間氯苯酚、對氯苯酚等。這些中較理想者為鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、2,3-二甲酚、2,4-二甲酚、2,5-二甲酚、2,3,5-三甲基苯酚、間苯二酚、2-甲基間苯二酚等。這些苯酚可單獨使用或組合二種以上使用。

又與上述苯酚類聚縮合之醛類例如有甲醛、對甲醛、苯甲醛、乙醛、丙醛、苯醛、 α -苯基丙醛、 β -苯基丙醛、鄰羥基苯甲醛、間羥基苯甲醛、對羥基苯甲醛、鄰氯苯甲

五、發明說明 (6)

醛、間氯苯甲醛、對氯苯甲醛、鄰硝基苯甲醛、間硝基苯甲醛、對硝基苯甲醛、鄰甲基苯甲醛、間甲基苯甲醛、對甲基苯甲醛、鄰乙基苯甲醛、間乙基苯甲醛、對乙基苯甲醛、對正丁醛、糠醛、1-萘醛、2-萘醛、2-羥基-1-萘醛等。反應中生成醛之化合物之三噁烷等也可與前述醛類同樣使用。這些中特別適甲醛較理想。這些醛類及生成醛之化合物可單獨使用或組合二種以上使用。醛類系對於酚類 1 莫耳時,使用 0.7~3 莫耳,更理想為 0.7~2 莫耳。

酸觸媒可使用鹽酸、硝酸、硫酸、對苯磺酸、甲酸、乙酸、草酸等。其使用量係對於酚類 1 莫耳時,理想為使用 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ 莫耳。

聚縮合反應時,反應媒質理想為使用水,但是聚縮合反應所使用之苯酚類不溶解於醛類之水溶液,反應初期形成不均一體系時,反應媒質也可使用親水性有機溶媒。此時所用之有機溶媒例如有甲醇、乙醇、丁醇之醇類;如四氫化呋喃、二噁烷之環狀醚類。這些反應媒質之使用量係對於反應原料 100 重量份時,理想為使用 20~100 重量份。

聚縮合之反應溫度可配合反應原料之反應性來適當調節。理想為 10~200℃。聚縮合反應結束後,為了除去體系內之未反應原料、觸媒及反應媒質時,理想為昇溫至 130~230℃ 以上,減壓下餾去揮發成分,可回收酚醛樹脂。此時必要時可以適當之溶劑洗淨聚縮合反應後之反應混合物後,進行酚醛樹脂之回收步驟。

又酚醛樹脂之聚苯乙烯換算重量平均分子量(以下稱

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(7)

爲「Mw」)理想爲2,000~20,000的範圍,更理想爲3,000~15,000的範圍。Mw超過20,000時,有時不易將組成物均勻塗佈於晶圓上,有時顯影性及感度會降低。Mw爲2,000以下時,在後述之顯影步驟中,不僅是放射線照射部且放射線未照射部也對於顯影液具有溶解性,因此有時無法形成圖案。

具有酸性基之不飽和單體之聚合物

具有酸性基之不飽和單體例如可使用不飽和羧酸、不飽和羧酸酐及含有苯酚性羥基之不飽和單體。這些可使用一種或同時二種以上。

聚合物可爲這些之不飽和單體之聚合物或共聚物或這些之不飽和單體與其他之烯烴性不飽和單體之共聚物。

不飽和羧酸及不飽和羧酸酐例如有鄰乙烯基苯甲酸、間乙烯基苯甲酸、對乙烯基苯甲酸或這些之被烷基、烷氧基、鹵素、硝基、氰基、醯胺基或酯取代之取代物;

甲基丙烯酸或丙烯酸或這些之 α -位置被鹵烷基、烷氧基、鹵素、硝基或氰基取代之 α -位置取代物;

馬來酸、馬來酸酐、富馬酸、富馬酸酐、檸康酸、中康酸、衣康酸、1,4-環己烯二羧酸之不飽和羧酸或這些之其羧基爲甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、苯基、鄰甲苯基、間甲苯基或對甲苯酯基之半酯或這些之其一之羧基爲醯胺基之半醯胺。

具有苯酚性羥基之不飽和單體例如有鄰羥基苯乙烯、間羥基苯乙烯、對羥基苯乙烯、或、羥基苯乙烯或這些之

五、發明說明(8)

被烷基、烷氧基、鹵素、鹵烷基、硝基、氰基、醯胺基、酯基或羧基取代之取代物；

乙烯基對苯二酚、5-乙烯基焦棓酚、6-乙烯基焦棓酚、1-乙烯基氟甘胺醇之聚羥基乙烯基苯酚類。

這些具有酸性基之不飽和單體中,理想為使用間羥基苯乙烯、對羥基苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、馬來酸酐、衣康酸。這些可單獨使用或二種以上併用。

其他之自由基聚合性之烯烴性不飽和單體例如有苯乙烯、或苯乙烯之被 α -烷基、鄰烷基、間烷基、對烷基、烷氧基、鹵素、鹵烷基、硝基、氰基、醯胺基或酯基取代之取代物；

丁二烯、異戊二烯、氯戊二烯之烯烴類；

甲基(甲基)丙烯酸酯、乙基(甲基)丙烯酸酯、丙基(甲基)丙烯酸酯、異丙基(甲基)丙烯酸酯、正丁基(甲基)丙烯酸酯、第二丁基(甲基)丙烯酸酯、第三丁基(甲基)丙烯酸酯、戊基(甲基)丙烯酸酯、新戊基(甲基)丙烯酸酯、異戊基己基(甲基)丙烯酸酯、環己基(甲基)丙烯酸酯、金剛烷基(甲基)丙烯酸酯、烯丙基(甲基)丙烯酸酯、丙炔基(甲基)丙烯酸酯、苯基(甲基)丙烯酸酯、萘基(甲基)丙烯酸酯、蒽基(甲基)丙烯酸酯、蒽醌基(甲基)丙烯酸酯、胡椒基(甲基)丙烯酸酯、水楊基(甲基)丙烯酸酯、環己基(甲基)丙烯酸酯、苣基(甲基)丙烯酸酯、苯乙基(甲基)丙烯酸酯、甲苯基(甲基)丙烯酸酯、縮水甘油基(甲基)丙烯酸酯

五、發明說明(9)

、1,1,1-三氟乙基(甲基)丙烯酸酯、全氟乙基(甲基)丙烯酸酯、全氟正丙基(甲基)丙烯酸酯、全氟異丙基(甲基)丙烯酸酯、三苯基甲基(甲基)丙烯酸酯、三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷-8-基(甲基)丙烯酸酯(該技術領域慣稱為〔二環戊基(甲基)丙烯酸酯〕)、枯烯基(甲基)丙烯酸酯、3-(N,N-二甲胺基)丙基(甲基)丙烯酸酯、3-(N,N-二甲胺基)乙基(甲基)丙烯酸酯、呋喃基(甲基)丙烯酸酯、糠基(甲基)丙烯酸酯之(甲基)丙烯酸酯;

(甲基)丙烯酸苯胺、(甲基)丙烯酸醯胺、或(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基醯胺、(甲基)丙烯酸 N,N-二乙基醯胺、(甲基)丙烯酸 N,N-二異丙基醯胺、(甲基)丙烯酸蔥基醯胺、(甲基)丙烯腈、丙烯醛、氯乙烯、偏氯乙烯、氟乙烯、偏氟乙烯、N-(4-羥苯基)順丁烯二胺、N-甲基丙烯醯基酞基醯亞胺、N-丙烯醯基酞基亞醯胺等。

這些當中,較理想之其他烯烴性不飽和單體例如有苯乙烯、丁二烯、苯基(甲基)丙烯酸酯、縮水甘油基(甲基)丙烯酸酯、二環戊烯基(甲基)丙烯酸酯。這些可單獨使用或二種以上併用。

這些之其他烯烴性不飽和單體之共聚比例係因賦予鹼可溶性之基的種類而異。含有酚性羥基之不飽和單體之共聚比例係對於含有苯酚性羥基之不飽和單體與其他烯烴性不飽和單體之合計量時,理想為 0~30 重量%,更理想為 5~20 重量%。若為不飽和羧酸及不飽和羧酸酐時,其他烯烴性不飽和單體之共聚比例係對於不飽和羧酸及不飽和羧酸

五、發明說明 (10)

酐與其他烯烴性不飽和單體之合計量時,理想為 0~90 重量%,更理想為 10~80 重量%。這些其他烯烴性不飽和單體之共聚比例對於具有如羥基或羧基之酸性基之不飽和單體時,超過前述比例時,有時鹼顯影性不足。

具有酸性基之不飽和單體之聚合物合成用之溶媒例如有甲醇、乙醇、異丙醇、乙二醇、二甘醇等之醇類;四氫化呋喃、四氫化吡喃、二噁烷等之醚類;乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚等之乙二醇烷醚類;甲基溶纖素乙酸酯、乙基溶纖素乙酸酯等之乙二醇烷醚乙酸酯類;二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二乙基甲醚等之二乙二醇醚類;丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇丙醚、丙二醇丁醚等之丙二醇單烷醚類;

乙二醇單甲醚醋酸酯、乙二醇單乙醚醋酸酯等之乙二醇單烷醚醋酸酯類;

二甘醇單甲醚、二甘醇單乙醚、二甘醇單正丙醚、二甘醇單正丁醚、三甘醇單甲醚、三甘醇單乙醚等之聚乙二醇單烷醚類;丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單正丙醚、丙二醇單丁醚等之丙二醇單烷醚類;丙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇乙醚醋酸酯、丙二醇丙醚醋酸酯、丙二醇丁醚醋酸酯等之丙二醇烷醚醋酸酯類;丙二醇甲醚丙酸酯、丙二醇乙醚丙酸酯、丙二醇丙醚丙酸酯、丙二醇丁醚丙酸酯等之丙二醇烷醚丙酸酯類;甲苯、二甲苯等之芳香族烴類;甲基乙基酮、環己酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮等之酮類

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (11)

； 及

醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸丁酯、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸甲酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、羥基醋酸甲酯、羥基醋酸乙酯、羥基醋酸丙酯、羥基醋酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、3-羥基丙酸甲酯、3-羥基丙酸乙酯、3-羥基丙酸丙酯、3-羥基丙酸丁酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、甲氧基醋酸甲酯、甲氧基醋酸乙酯、甲氧基醋酸丙酯、甲氧基醋酸丁酯、乙氧基醋酸甲酯、乙氧基醋酸乙酯、乙氧基醋酸丙酯、乙氧基醋酸丁酯、丙氧基醋酸甲酯、丙氧基醋酸乙酯、丙氧基醋酸丙酯、丙氧基醋酸丁酯、丁氧基醋酸甲酯、丁氧基醋酸乙酯、丁氧基醋酸丙酯、丁氧基醋酸丁酯、2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-甲氧基丙酸丁酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯、2-乙氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸丁酯、2-丁氧基丙酸甲酯、2-丁氧基丙酸乙酯、2-丁氧基丙酸丙酯、2-丁氧基丙酸丁酯、1/3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸丙酯、3-乙氧基丙酸丁酯、3-丙氧基丙酸甲酯、3-丙氧基丙酸乙酯、3-丙氧基丙酸丙酯、3-丙氧基丙酸丁酯、3-丁氧基丙酸甲酯、3-丁氧基丙酸乙酯、3-丁氧基丙酸丙酯、3-丁氧基丙酸丁酯等之酯類。這些溶媒之使用量係對於反應原料 100 重量份時,理想為使用 20~1,000 重量份。

五、發明說明 (12)

製造含有酸性基之不飽和單體之聚合物所使用之聚合引發劑可使用一般之自由基聚合引發劑,例如有 2,2'-偶氮二異丁腈、2,2'-偶氮二-(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二-(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等之偶氮化合物;過氧化苯醯、過氧化月桂醯、第三丁基過三甲基乙烯酯、1,1'-雙-(第三丁基過氧)環己烷等之有機過氧化物;及過氧化氫。自由基聚合引發劑使用過氧化物時,過氧化物與還原劑一起使用可作為氧化還原引發劑。

本發明使用之含有酸性基之不飽和單體之聚合物之另外的合成法例如可藉由得到前述具有酸性基之不飽和單體之相當於以烷基、乙醯基、苯醯甲基等保護基保護苯酚性羥基或羧基之單體之單獨聚合物或該相當之單體與其他烯烴性不飽和單體之共聚物後,以水解等反應去除保護,賦予鹼可溶性之方法來合成。

本發明使用之含有酸性基之不飽和單體之聚合物例如可使用以氫化等處理修正透明性或軟化點者。

本發明使用之含有酸性基之不飽和單體之聚合物之聚苯乙烯換算重量平均分子量理想為 2,000~100,000 的範圍,更理想為 3,000~50,000 的範圍,特別理想為 5,000~30,000 的範圍。此範圍內可提供圖案形狀、解像度、顯影性及耐熱性、顯影性及感度之平衡性優異之輻射敏感性組成物。

這種聚合物之市售品例如有 marukarinker-M、PHM-C (以上為丸善石油化學(股)製)、VP-1500 (日本曹達(股)製)等之羥基苯乙烯(共)聚物或其部分氫化物等。

五、發明說明 (13)

1,2-醌二疊氮化合物

本發明使用之 (b) 1,2-醌二疊氮化合物可使用具有吸收放射線產生羧酸之 1,2-醌二疊氮化合物。例如有 1,2-苯醌二疊氮磺酸酯、1,2-萘醌二疊氮磺酸酯、1,2-苯醌二疊氮磺酸醯胺、1,2-萘醌二疊氮磺酸醯胺等。

這些之具體例有 2,3,4-三羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、2,3,4-三羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯、2,4,6-三羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、2,4,6-三羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯等之三羥基二苯甲酮之 1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯；

2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯、2,3,4,3'-四羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、2,3,4,3'-四羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯、2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯、2,3,4,2'-四羥基-4'-甲基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、2,3,4,2'-四羥基-4'-甲基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯、2,3,4,4'-四羥基-3'-甲氧基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、2,3,4,4'-四羥基-3'-甲氧基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯等之四羥基二苯甲酮之 1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯；

2,3,4,2',6'-五羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、2,3,4,2',6'-五羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯等

五、發明說明 (14)

之五羥基二苯甲酮之 1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯；

2,4,6,3',4'5'-六羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、2,4,6,3',4'5'-六羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯、3,4,5,3',4'5'-六羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、3,4,5,3',4'5'-六羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯等之六羥基二苯甲酮之 1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯：

雙 (2,4-二羥苯基) 甲烷-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、雙 (2,4-二羥苯基) 甲烷-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯、雙 (對羥苯基) 甲烷-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、雙 (對羥苯基) 甲烷-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯、三 (對羥苯基) 甲烷-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、三 (對羥苯基) 甲烷-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯、1,1,1-三 (對羥苯基) 乙烷-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、1,1,1-三 (對羥苯基) 乙烷-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯、雙 (2,3,4-三羥苯基) 甲烷-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、雙 (2,3,4-三羥苯基) 甲烷-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯、2,2-雙 (2,3,4-三羥苯基) 丙烷-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、2,2-雙 (2,3,4-三羥苯基) 丙烷-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯、

1,1,3-三 (2,5-二甲基-4-羥苯基) -3-苯基丙烷-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、1,1,1-三 (2,5-二甲基-4-羥苯基) -3-苯基丙烷-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯、4,4'-[1-[4-[1-[4-羥苯基] -1-甲基乙基] 苯基] 亞乙基] 雙酚-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、4,4'-[1-[4-[1-[4-羥苯基] -1-甲基乙基] 苯基] 亞乙基] 雙酚-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯、雙 (

五、發明說明 (15)

2,5-二甲基-4-羥苯基)-2-羥苯基甲烷-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、雙(2,5-二甲基-4-羥苯基)-2-羥苯基甲烷-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯、3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二茛-5,6,7,5',6',7'-己醇-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二茛-5,6,7,5',6',7'-己醇-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯、2,2,4-三甲基-7,2',4'-三羥基黃烷-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、2,2,4-三甲基-7,2',4'-三羥基黃烷-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯等之(聚羥苯基)烷之-1,2-萘醌二疊氮磺酸酯。

除了這些化合物外可使用 Kosar 著 "Light-Sensitive Systems" 339 ~ 352 (1965)、John Wiley & Sons 社 (New York) 或 W. S. De Fores 著 "Photoresist" 50 (1975) McGraw-Hill, Inc. (New York) 所載之 1,2-萘醌二疊氮化合物，

這些可使用以其一部分或全量與上述 (a) 鹼可溶性樹脂反應形成縮合物的形態。

這些之 1,2-萘醌二疊氮化合物中，理想為 2,3,4-三羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯、2,4,6-三羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯等之三羥基二苯甲酮之 1,2-萘醌二疊氮磺酸酯；

2,3,4,3'-四羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯、2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯、2,3,4,4'-四羥基-3'-甲氧基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯等之四羥基二苯甲酮之 1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯；

五、發明說明 (16)

雙 (2,4-二 羥 苯 基) 甲 烷 -1,2-萘 醌 二 疊 氮 -5-磺 酸 酯、
雙 (對 羥 苯 基) 甲 烷 -1,2-萘 醌 二 疊 氮 -5-磺 酸 酯、三 (對 羥
苯 基) 甲 烷 -1,2-萘 醌 二 疊 氮 -5-磺 酸 酯、1,1,1-三 (對 羥 苯
基) 乙 烷 -1,2-萘 醌 二 疊 氮 -5-磺 酸 酯、雙 (2,3,4-三 羥 苯 基)
甲 烷 -1,2-萘 醌 二 疊 氮 -5-磺 酸 酯、2,2-雙 (2,3,4-三 羥 苯 基)
丙 烷 -1,2-萘 醌 二 疊 氮 -5-磺 酸 酯、1,1,1-三 (2,5-二 甲 基 -
4-羥 苯 基) -3-苯 基 丙 烷 -1,2-萘 醌 二 疊 氮 -5-磺 酸 酯。

更 理 想 為 2,3,4-三 羥 基 二 苯 甲 酮 -1,2-萘 醌 二 疊 氮 -5-磺
酸 酯、2,3,4,4'-四 羥 基 二 苯 甲 酮 -1,2-萘 醌 二 疊 氮 -4-磺 酸 酯
、2,3,4,4'-四 羥 基 二 苯 甲 酮 -1,2-萘 醌 二 疊 氮 -5-磺 酸 酯、
2,3,4,4'-四 羥 基 -3'-甲 氧 基 二 苯 甲 酮 -1,2-萘 醌 二 疊 氮 -5-磺 酸
酯 等 之 四 羥 基 二 苯 甲 酮 之 1,2-萘 醌 二 疊 氮 -4-磺 酸 酯；

1,1,1-三 (對 羥 苯 基) 乙 烷 -1,2-萘 醌 二 疊 氮 -5-磺 酸 酯
、雙 (2,3,4-三 羥 苯 基) 甲 烷 -1,2-萘 醌 二 疊 氮 -5-磺 酸 酯、
2,2-雙 (2,3,4-三 羥 苯 基) 丙 烷 -1,2-萘 醌 二 疊 氮 -5-磺 酸 酯、
1,1,1-三 (2,5-二 甲 基 -4-羥 苯 基) -3-苯 基 丙 烷 -1,2-萘 醌 二
疊 氮 -5-磺 酸 酯。

上 述 之 1,2-醌 二 疊 氮 化 合 物 可 單 獨 使 用 或 混 合 二 種 以
上 使 用。

(b) 1,2-醌 二 疊 氮 化 合 物 之 添 加 量 係 對 於 (a) 鹼 可 溶
性 樹 脂 100 重 量 份 時,添 加 5~100 重 量 份,更 理 想 為 10~50
重 量 份。此 添 加 量 低 於 5 重 量 份 時,有 時 圖 案 不 易 形 成,又 超
過 100 重 量 份 時,有 時 利 用 由 鹼 性 水 溶 液 所 構 成 之 顯 影 液 之
顯 影 困 難。

五、發明說明 (17)

由含有上述 (a) 鹼可溶性樹脂及 (b) 1,2-醌二疊氮化合物之輻射敏感性組成物所形成之絕緣膜無顯影殘渣,且有機 EL 元件用之透水性足夠低,可抑制因微量水分所造成之暗區域之發生。

(c) 鹼性含氮化合物

本發明之輻射敏感性組成物可含有 (c) 鹼性含氮化合物。含有 (C) 鹼性含氮化合物由該組成物所形成之絕緣膜可充分抑制與以鹼性材料所構成之電洞輸送層、有機 EL 層及電子輸送層及以低工作函數之金屬為主所構成之陰極之反應性,此可抑制因侵蝕產生之暗點。

本發明使用之 (c) 鹼性含氮化合物理想為不會因曝光或烘烤改變鹼性之含氮有機化合物,例如有以

(1) 下述一般式 (1)



[式中 R^1 、 R^2 及 R^3 係互相獨立之氫原子、烷基、芳基或芳烷基。這些 R^1 、 R^2 及 R^3 係不同時為氫原子] 表示之化合物 (以下稱為「含氮化合物 (I) 」) 、

(2) 同一分子內具有兩個胺基之二胺基化合物 (以下稱為「含氮化合物 (II) 」) 、

(3) 具有 3 個氮原子以上之化合物 (以下稱為「含氮化合物 (III) 」) 、

五、發明說明 (18)

(4) 含有鹽胺基之化合物、

(5) 脲化合物、及

(6) 含氮雜環化合物。這些鹼性含氮化合物可單獨使用或組合二種以上使用。

(1) 含氮化合物 (I) 例如有正己胺、正庚胺、正辛胺、正壬胺、正癸胺等之單烷胺類；二正丁胺、二正戊胺、二正己胺、二正庚胺、二正辛胺、二正壬胺、二正癸胺、環己基·甲胺、二環己胺等之二烷胺類；三乙胺、三正丙胺、三正丁胺、三正戊胺、三正己胺、三正庚胺、三正辛胺、三正壬胺、三正癸胺、環己基二甲胺、甲基二環己胺、三環己胺等之三烷胺；苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、二苯胺、三苯胺、萘胺之芳香族胺類。

(2) 含氮化合物 (II) 例如有乙二胺、N,N,N',N' -四甲基乙二胺、丁二胺、己二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯胺、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2-(3-胺基苯基)-2-(4-羥基苯基)丙烷、2-(4-胺基苯基)-2-(3-羥基苯基)丙烷、2-(4-胺基苯基)-2-(4-羥基苯基)丙烷、1,4-雙[1-(4-胺基苯基)-1-甲基乙基]苯、1,3-雙[1-(4-胺基苯基)-1-甲基乙基]苯等。

(3) 含氮化合物 (III) 之具體例如有聚(4-吡啶)、聚(2-吡啶)、聚(N-2-吡咯烷酮)、聚乙烯鹽亞胺、聚烯丙胺、聚(二甲胺基乙基丙烯基鹽胺)等。

五、發明說明 (19)

上述 (4) 含有醯胺基之化合物例如有甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、丙醯胺、苯醯胺、吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮等。

上述 (5) 脲化合物之具體例有有脲素、甲基脲、1,1-二甲基脲、1,3-甲基脲、1,3-二苯基脲、三-正丁基脲等。

上述 (6) 含氮雜環化合物例如有咪唑、苯並咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑之咪唑類，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、菸鹼、菸酸、菸酸醯胺、喹啉、8-羥喹啉、吡啶等之吡啶類，吡嗪、噻嗪、喹噁啉、嗎啉、4-甲基嗎啉、哌嗪、1,4-二甲基哌嗪、1,4-二氧雜雙環[2.2.2]辛烷等。其中吡啶特別理想。

這些鹼性含氮化合物中，較理想為 (1) 含氮化合物 (I) 及 (6) 含氮雜環化合物。

本發明中，(c) 鹼性含氮化合物可單獨使用或二種以上併用。

本發明之鹼性含氮化合物之使用量係對於 (a) 鹼可溶性樹脂 100 重量份時，使用 0.01~20 重量份，更理想為 0.05~10 重量份。此時鹼性含氮化合物之使用量低於 0.01 重量份時，有時無法得到提高有機 EL 元件之壽命的效果，又超過 20 重量份時，有時輻射敏感性組成物之感度或曝光部之顯影性降低。

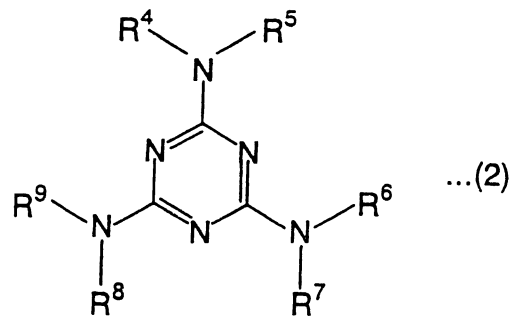
(d) 選自三聚氰胺化合物及環氧化合物中之至少一種

五、發明說明 (20)

的化合物

本發明之輻射敏感性組成物進一步可含有 (d) 選自三聚氰胺化合物及環氧化合物中之至少一種的化合物。含有此化合物 (d) 由該組成物所形成之絕緣膜特別是對於被動型液晶顯示元件之陰極形成時使用之光阻剝離液之耐性高，即使在光阻剝離液中，絕緣膜也不會剝離。

本發明使用之三聚氰胺係以下述式 (2) 表示。



(式中 $R^4 \sim R^9$ 可相同或不同之氫原子或 $-\text{CH}_2\text{OR}$ 基, R 係氫原子或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 之烷基, 但是 $R^4 \sim R^9$ 中至少有一個為 $-\text{CH}_2\text{OR}$ 基) 。

上述式 (2) 表示之三聚氰胺類例如有六羥甲基三聚氰胺、六羥丁基三聚氰胺、部分羥甲基化三聚氰胺及其烷基化物、四羥甲基苯並鳥糞胺、部分羥甲基化苯並鳥糞胺及其烷基化物等。

這些三聚氰胺類中,例如有市售之 Simel 300、301、303、370、325、325、701、266、267、238、1141、272、202、1156、1158、1123、1170、1174、UFR65、300 (以上為

五、發明說明 (21)

三井 Sianzmid (股) 製) 、 Nikalac Mx-750 、 -032 、 -706 、 -708 、 -40 、 -31 、 Nikalac Ms-11 、 Nikalac Mw-30 (以上為三和 Chemical 公司製) 等。

這些三聚氰胺類之添加量係對於 (a) 鹼可溶性樹脂 100 重量份時,添加 1~100 重量份,更理想為 5~50 重量份。添加量低於 1 重量份時,交聯密度降低,絕緣膜形成後之耐鹼性有時不佳,又超過 100 重量份時,組成整體之鹼溶解性太高,因此顯影後易產生殘膜率降低的問題。

本發明使用之環氧樹脂例如有苯酚酚醛型環氧樹脂、甲階酚醛型環氧樹脂、雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、環脂肪族環氧樹脂、脂肪族聚縮水甘油醚等。具體例有下述之市售品。

苯酚酚醛型環氧樹脂例如有 Epycoat 152、154 (以上為油化 Shell Epox (股) 製) 、 EPPN 201、202 (以上為日本化藥 (股) 製) 等。

甲階酚醛型環氧樹脂例如有 EOCN-102、103S、104S、1020、1025、1027 (以上為日本化藥 (股) 製) 、 Epycoat 180S75 (以上為油化 Shell Epox (股) 製) 等。

雙酚 A 型環氧樹脂例如有 Epycoat 1001、1002、1003、1004、1007、1009、1010、828 (以上為油化 Shell Epox (股) 製) 等。

雙酚 F 型環氧樹脂例如有 Epycoat 807 (以上為油化 Shell Epox (股) 製) 等。

環脂肪族環氧樹脂例如有 CY-175、177、179 (以上為

五、發明說明 (22)

Ciba gaigy (公司) 製) 、 ERL-4234 、 4299 、 4221 、 4206 (以上為 U.C.C (股) 製) 、 Shodine 509 (昭和電工 (股) 製) 、 Aldalite CY-182 、 192 、 184 (以上為 Ciba gaigy (公司) 製) 、 Epyclone 200 、 400 (以上為大日本油墨 (股) 製) 、 Epycoat 871 、 872 (以上為油化 Shell Epox (股) 製) 、 ED-5661 、 5662 (以上為 Ceraneedscoating (股) 製) 等。

脂肪族聚縮水甘油醚例如有 Epolite 100MF 、 200E 、 400E (以上為共榮社油脂化學工業 (股) 製) 、 Epyol TMP (日本油脂 (股) 製) 等。

這些可組合兩種以上使用。

環氧樹脂之添加量係對於 (a) 鹼可溶性樹脂 100 重量份時,添加 1~100 重量份,更理想為 5~50 重量份。

其他之添加劑

本發明之輻射敏感性樹脂組成物中,在不影響本發明之目的的範圍內,可添加其他之添加劑。這種其他之添加劑例如有增感劑、界面活性劑、接著助劑、保存安定劑、消泡劑等。

上述增感劑係爲了提高本發明之輻射敏感性組成物對放射線之感度。增感劑例如有 2H-吡啶 - (3,2-b) -1,4-噁嗪 -3 (4H) -酮類、10H-吡啶 - (3,2-b) - (1,4) -苯並噻嗪類、尿唑類、乙內醯脲類、丙二醯脲類、甘氨酸酞類、1-羥基苯並三唑類、阿尿類、順丁醯二胺類等。這些增感劑之使用量係對於 (b) 1,2-醌二疊氮化合物 100 重量份時

五、發明說明 (23)

，理想為使用 100 重量份以下，理想為 1~50 重量份。

前述前述界面活性劑係改良塗佈性、例如條紋或乾燥塗膜形成後之放射線照射部之顯影性。

界面活性劑例如有聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯硬脂醚、聚氧乙烯油醚之聚氧乙烷醚類、聚氧乙烯辛基苯醚、聚氧乙烯壬基苯醚之聚氧乙烷芳醚類、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯之聚乙二醇二烷酯等之非離子系界面活性劑；F T O P EF301、303、352（新秋田化成（株）製）、Megafac F171、172、173（大日本油墨（株）製）、Florad FC430、431（住友 3 M（株）製）、Asahi Guard AG710、Surflone S-382、SC-101、102、103、104、105、106（旭硝子（株）製）等之氟系界面活性劑；有機矽氧烷聚合物 KP341（信越化學工業（株）製）、丙烯酸系或甲基丙烯酸系（共）聚物 Polyflow No.57、95（共榮公司化學（株）製）等。這種界面活性劑之配合量係對於組成物之固形份時，理想為配合 2 重量份以下，更理想為 1 重量份以下。

上述接著助劑可用於改良由本發明之輻射敏感性組成物所形成之絕緣膜與基板之密著性。

這種接著助劑可使用官能性矽烷偶合劑，例如具有羧基、甲基丙烯醯基、異氰酸酯基、環氧基等之反應性取代基之矽烷偶合劑。具體例有 γ -三甲氧基矽烷基苯甲酸、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、 γ -異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷

五、發明說明 (24)

、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷等。這種界面活性劑之配合量係對於組成物之固形份 100 重量份時,理想為配合 15 重量份以下,更理想為 10 重量份以下。

本發明之輻射敏感性組成物通常可調製為溶解於溶媒之狀態來使用。

用於調製本發明之輻射敏感性組成物之溶媒係使用將上述 (a) 鹼可溶性樹脂、(b) 1,2-醌二疊氮化合物、(c) 鹼性含氮化合物、(d) 三聚氰胺類、環氧樹脂類,及任意添加之其他之添加劑均勻溶解,且不會與各成分反應者。

本發明之輻射敏感性組成物調製用之溶媒具體例有乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚之乙二醇醚類;甲基乙二醇乙醚丁酸酯、乙基乙二醇乙醚丁酸酯之乙二醇烷醚醋酸酯類;二甘醇單甲醚、二甘醇單乙醚之二甘醇單烷醚類;

丙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇乙醚醋酸酯、丙二醇丙醚醋酸酯之丙二醇烷醚醋酸酯類;甲苯、二甲苯等之芳香族烴類;

甲基乙基酮、環己酮、2-庚酮、甲基異丁酮之酮類;

2-羥基丙酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、

乙氧基醋酸乙酯、羥基醋酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲基-3-甲氧基丁基醋酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基

五、發明說明 (25)

丁酸酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸丁酯之酯類。

這些溶劑中,從溶解性、與各成分之反應性及塗膜之形成之容易度來看,理想為使用乙二醇醚類、乙二醇烷醚醋酸酯類、丙二醇烷醚醋酸酯類、酯類及二乙二醇類。

這些溶劑可單獨或混合使用。

必要時可添加苧基乙醚、二正己醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、乙腈丙酮、異佛爾酮、己酸、癸酸、1-辛醇、1-壬醇、苧醇、醋酸苧酯、苯甲酸乙酯、草酸二乙酯、順丁烯二酸二乙酯、 γ -丁內酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、苯基纖維素醋酸酯、山梨糖醇醋酸酯等之高沸點溶劑。

本發明之輻射敏感性組成物係使用上述溶媒調製。依據使用的目的可採用適當之固形份濃度,例如固形份濃度為20~40重量%。

如上述調製之組成物溶液係使用孔徑 $0.2\mu\text{m}$,更理想為 $0.1\mu\text{m}$ 之微孔過濾器等過濾後,再使用。

上述說明之本發明之第1組成物係用於形成有機EL顯示元件之絕緣膜。

接著說明本發明之第2組成物。

第2組成物係含有(a')具有環氧基之鹼可溶性樹脂及(b)1,2-醌二疊氮化合物所成。

(a')具有環氧基之鹼可溶性樹脂

五、發明說明 (26)

本發明之第 2 組成物含有 (a') 具有環氧基之鹼可溶性樹脂,對於鹼性顯影液具有適當之溶解性,同時即使未與特別之硬化劑併用也可輕易藉由加熱硬化。

本發明使用之 (a') 具有環氧基之鹼可溶性樹脂只要具有環氧基,且鹼可溶性時,則無特別限制,例如將 (1a') 具有環氧基之不飽和單體、(2a') 至少一種選自不飽和羧酸、不飽和羧酸酐,及含有酚性羥基之不飽和單體之單體,及 (3a') 前述 (1a') (2a') 以外之烯烴系不飽和化合物予以共聚所得之共聚物。

上述 (1a') 具有環氧基之不飽和單體例如有 (甲基) 丙烯酸縮水甘油酯、(甲基) 丙烯酸- β -甲基縮水甘油酯、(甲基) 丙烯酸- β -乙基縮水甘油酯、(甲基) 丙烯酸- β -丙基縮水甘油酯、 α -乙基丙烯酸縮水甘油酯、 α -乙基丙烯酸- β -甲基縮水甘油酯、(甲基) 丙烯酸-3-甲基-3,4-環氧基丁酯、(甲基) 丙烯酸-3-乙基-3,4-環氧基丁酯、(甲基) 丙烯酸-4-甲基-4,5-環氧基戊酯、(甲基) 丙烯酸-5-甲基-5,6-環氧基己酯之具有環氧基之 (甲基) 丙烯酸酯類:

鄰乙炔基苄基縮水甘油醚、間乙炔基苄基縮水甘油醚、對乙炔基苄基縮水甘油醚、 α -甲基鄰乙炔基苄基縮水甘油醚、 α -甲基間乙炔基苄基縮水甘油醚、 α -甲基對乙炔基苄基縮水甘油醚之具有環氧基之縮水甘油醚類:

2,3-二縮水甘油氧基甲基苯乙烯、2,4-二縮水甘油氧基甲基苯乙烯、2,5-二縮水甘油氧基甲基苯乙烯、2,6-二縮水甘油氧基甲基苯乙烯之具有 2 個環氧基之苯乙烯衍生物類:

五、發明說明 (27)

2,3,4-三縮水甘油氧基甲基苯乙烯、2,3,5-三縮水甘油氧基甲基苯乙烯、2,3,6-三縮水甘油氧基甲基苯乙烯、3,4,5-三縮水甘油氧基甲基苯乙烯、2,4,0-三縮水甘油氧基甲基苯乙烯之具有3個環氧基之苯乙烯衍生物類。

這些當中，(甲基)丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸- β -甲基甘油酯、鄰乙烯基苄基縮水甘油醚、間乙烯基苄基縮水甘油醚、對乙烯基苄基縮水甘油醚對於製得之絕緣膜的透明性、顯影性、耐溶劑性方面較理想。

這些可單獨使用或組合二種以上使用。

(1a')具有環氧基之不飽和單體之共聚的比例理想為20~90重量%、更理想為30~80重量%、特別理想為40~70重量%。

此數值為20重量%以下時，有時對於使用於ITO電極之濕式蝕刻之剝離液之耐性不足，又超過90重量%時，有時對於鹼顯影液之溶解性太低，顯影性有問題。

上述(2a')至少一種選自不飽和羧酸、不飽和羧酸酐及含有苯酚性羥基之不飽和單體之單體例如有鄰羥基苯乙烯、間羥基苯乙烯、對羥基苯乙烯及這些之烷基、烷氧基、鹵素、硝基、氰基、醯胺基、酯基、羧基取代物之羥基苯乙烯類；

乙烯基對苯二酚、5-乙烯基焦棓酚、6-乙烯基焦棓酚、1-乙烯基氟甘胺醇等之聚羥基乙烯基苯酚類。

鄰乙烯基苯甲酸、間乙烯基苯甲酸、對乙烯基苯甲酸及這些之烷基、烷氧基、鹵素、硝基、氰基、醯胺基或酯

五、發明說明 (28)

取代物之乙烯基苯甲酸類；

甲基丙烯酸或丙烯酸及這些之 α -位置之鹵烷基、烷氧基、鹵素、硝基或氰基取代物之 (甲基) 丙烯酸類；

馬來酸、馬來酸酐、富馬酸、富馬酸酐、檸康酸、中康酸、衣康酸、1,4-環己烯二羧酸等之不飽和羧酸及這些之甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、苯基、鄰甲苯基、間甲苯基及對甲苯酯基半酯及半醯胺之二價不飽和羧酸類。

這些中,從顯影性之觀點來看,較理想者為 (甲基) 丙烯酸、馬來酸酐、富馬酸。

這些可單獨使用或組合二種以上使用。

(2a') 單體之共聚的比例理想為 3~45 重量%、更理想為 6~30 重量%、特別理想為 10~25 重量%。此數值為 3 重量% 以下時,有時對於鹼顯影液之溶解性太低,顯影性有問題,又超過 45 重量%時,不僅對於製得之輻射敏感性樹脂組成物之放射線照射部,且放射線未照射部也對於鹼顯影液具有溶解性,因此有時無法形成圖案。

(3a') 前述 (1a') (2a') 以外之烯烴系不飽和化合物例如有

甲基甲基丙烯酸酯、乙基甲基丙烯酸酯、正丁基甲基丙烯酸酯、第二丁基甲基丙烯酸酯、第三丁基甲基丙烯酸酯之甲基烷基丙烯酸酯;甲基丙烯酸酯、異丙基丙烯酸酯之丙烯酸烷酯;環己基甲基丙烯酸酯、2-甲基環己基甲基丙烯酸酯、三環 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷-8-基甲基丙烯酸酯 (該技術領域慣稱為 [二環戊基甲基丙烯酸酯])、二環戊氧基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (29)

乙基甲基丙烯酸酯、異氟爾基甲基丙烯酸酯之甲基丙烯酸環狀烷酯；

環己基丙烯酸酯、2-甲基環己基丙烯酸酯、三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷-8-基甲基丙烯酸酯（該技術領域慣稱為〔二環戊基丙烯酸酯〕）、二環戊氧基乙基丙烯酸酯、異氟爾基丙烯酸酯之丙烯酸環狀烷酯；苯基甲基丙烯酸酯、苄基甲基丙烯酸酯之芳基甲基丙烯酸酯；苯基丙烯酸酯、苄基丙烯酸酯之芳基丙烯酸酯；順丁烯二酸二乙酯、富馬酸二乙酯、衣康酸二乙酯等之二羧酸二酯；2-羥乙基甲基丙烯酸酯、2-羥丙基甲基丙烯酸酯之羥烷基丙烯酸酯；及苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、對甲氧基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、氯乙烯、偏氯乙烯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、醋酸乙烯酯、1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、苯基順丁烯二胺、乙二醇二丙烯酸酯，二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、甘油二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、甘油二甲基丙烯酸酯等。

這些當中，從顯影性、製得之絕緣膜的透明性來看，較理想者為苯乙烯、丁二烯、正丙基丙烯酸酯、三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷-8-基丙烯酸酯、甲基甲基丙烯酸酯、2-羥乙基甲基丙烯酸酯、正丁基甲基丙烯酸酯等。

這些可單獨使用或組合使用。

（3a'）單體之共聚的比例理想為 2～80 重量％、更理

五、發明說明 (30)

想為 5~60 重量%、特別理想為 10~40 重量%。

如上述 (1a')、(2a') 及 (3a') 共聚時所使用之溶媒及聚合引發劑可使用第 1 組成物所使用之含有酸性基之不飽和單體之聚合物所記載相同者。

(1a')、(2a') 及 (3a') 共聚時,為了調整分子量可使用分子量調整劑。其具體例有氯仿、四溴化碳之鹵化烴類;正己基硫醇、正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、第三-十二烷基硫醇、硫醇酸之硫醇類;二甲基黃原硫、二異丙基黃原硫之黃原類;蒽品油烯、 α -甲基苯乙烯二聚物等。

(a') 具有環氧基之鹼可溶性樹脂之聚苯乙烯換算重量平均分子量 (M_w) 理想為 2,000~100,000 的範圍,更理想為 3,000~50,000 的範圍、特別理想為 5,000~30,000 的範圍。此範圍內可提供圖案形狀、解像度、顯影性及耐熱性、顯影性及感度之平衡性優異之輻射敏感性樹脂組成物。

重量平均分子量超過 100,000 時,有時不易將組成物均勻塗佈於晶圓上,有時顯影性及感度會降低。重量平均分子量為 2,000 以下時,不僅是曝光部且未曝光部也對於顯影液具有溶解性,因此有時無法形成圖案。

共聚合前,將保護基導入 (2a') 單體之羧基或苯酚性羥基中,共聚後去保護賦予鹼可溶性之方法也可合成 (a') 成分。

由本發明之組成物所得之絕緣膜具有足夠的透明度,但是對於如上述合成之 (a') 成分以氫化處理等可進一步改善可見光之透明性。藉此處理可改變軟化點。

五、發明說明(31)

第 2 組成物所用之 1,2-醌二疊氮化合物例如有與第 2 組成物所用之,2-醌二疊氮化合物相同者。

上述 1,2-醌二疊氮化合物可單獨或混合二種以上使用。

(b) 1,2-醌二疊氮化合物之添加量係對於(a)具有環氧基之鹼可溶性樹脂 100 重量份時,添加 5~100 重量份,更理想為 10~50 重量份。此添加量低於 5 重量份時,有時圖案不易形成,又超過 100 重量份時,有時利用由鹼性水溶液所構成之顯影液之顯影困難。

第 2 組成物中,在不影響本發明之目的的範圍內,可添加其他之添加劑。這種其他之添加劑例如有增感劑、界面活性劑、接著助劑、保存安定劑、消泡劑等。

這些其他之添加劑例如有與第 1 組成物中所例示相同者。

第 2 組成物通常係被調製成溶解於與第 1 組成物所例示之溶媒相同的溶媒中。依據使用目的可採用適當之固形份濃度,例如固形份濃度 20~40 重量%。

又上述調製之組成物溶液係使用孔徑 $0.2\mu\text{m}$,更理想為 $0.1\mu\text{m}$ 之米利波爾過濾器等過濾後,再使用。

有機 EL 顯示元件之絕緣膜的形成方法

使用本發明之輻射敏感性樹脂組成物例如以下述方法可形成有機 EL 顯示元件之絕緣膜。

本發明之輻射敏感性樹脂組成物係塗佈於底部基板表

五、發明說明 (32)

面,乙預烘烤除去溶媒形成塗膜。塗佈方法例如有噴霧法、輥塗法、旋轉塗佈法、棒塗佈法等適當之方法。

預烘烤之條件係因各成分之種類、配合比例等而不同,通常最適當為 60~110℃、0.5~15 分鐘的條件。

預烘烤後之膜厚可藉由輻射敏感性組成物之固形份濃度或塗佈條件得到所要之數值,例如 0.25~4 μ m。

接著介於所定之圖案之光罩,對於所形成之塗膜照射放射線。此處所使用之放射線例如有 g 線(波長 436nm)、i 線(波長 365nm)等之紫外線、KrF 激發雷射等之遠紫外線、同步放射線等之 X 光線、電子射線等之帶電粒子線。這些當中較理想為 g 線及 i 線。

照射放射線後,使用顯影液進行顯影處理,除去放射線之照射部分可得到所要之圖案。此處使用之理想的顯影液例如將氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水等之無機鹼類;乙胺、正丙胺等之一級胺類;二乙胺、二正丙胺等之二級胺類;三乙胺、甲基二乙胺等之三級胺類;二甲基乙醇胺、三乙醇胺等之醇胺類;四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、膽鹼等之四級銨鹽或吡咯、哌啶、1,8-二氧雜二環-(5.4.0)-7-十一烯、1,5-二氧雜二環-(4.3.0)-5-壬烷等之環狀胺溶解於水中之鹼水溶液。該顯影液中可添加適量之水溶性有機溶媒、例如甲醇、乙醇等之醇類或界面活性劑。溶解本發明之組成物之各種有機溶媒也可作為顯影液。

顯影方法可利用盛液法、浸漬法、搖動浸漬法等。

五、發明說明 (33)

顯影處理後,對於形成圖案的膜例如可藉由流水洗淨之洗淨處理。

再以高壓水銀燈等之放射線全面照射,也可分解處理該膜中所殘留之 1,2-醌二疊氮化合物。

然後,此膜使用加熱盤・烤箱等之加熱裝置加熱進行硬化處理。此硬化處理之溫度例如 150~250℃,若在加熱盤上進行燒結時,加熱時間為 5~30 分鐘,若在烤箱內進行燒結時,加熱時間為 30~90 分鐘。

有機 EL 元件之製造

本發明之有機 EL 元件具備如前述所形成之絕緣膜。

本發明之有機 EL 元件係由第 1 組成物例如以下述方式製造。

在玻璃基板上以濺鍍形成 ITO 等之透明電極,其上形成正型光阻之圖案。接著例如以鹽酸系蝕刻劑蝕刻 ITO 膜,將光阻膜剝離使透明電極形成圖案,例如形成長條狀之圖案。具有形成此圖案之透明電極之基板上以上述方法形成由第 1 組成物所形成之絕緣膜的圖案。接著依序形成電子輸送層、倒圓錐狀之陰極分隔牆,電洞輸送層、有機 EL 發光層、陰極層。

另外,由第 2 組成物例如以下述方式製造。

在玻璃等之基板上形成驅動用端子,其上如前述形成由本發明之第 2 組成物所形成之絕緣膜。其上以濺鍍蒸鍍 ITO 等之透明電極(電洞注入電極),以濕式蝕刻法形成圖

五、發明說明 (34)

案。

其上藉由蒸鍍法依序形成電洞輸送層、有機 EL 層、電子輸送層及電子注入電極。

無論何種情況,電洞輸送層例如可使用如 CuPc、H₂Pc 之菁系材料、或芳香族胺。有機 EL 發光材料可使用在如 Alq₃、BeBq₃ 之基材母體上摻雜吡酮或香豆素之材料,所謂的低分子有機 EL 材料,或聚伸苯乙烯系、芴系之高分子有機 EL 材料。陰極材料可使用 Mg-Al、Al-Li、Al-Li₂O、Al-LiF 等。

其次以環氧樹脂等之封裝材料將中空結構之 SUS 罐與上述基板後,組裝成模組作為有機 EL 元件。

上述有機 EL 發光材料使用低分子有機 EL 材料時,有機 EL 發光層之形成一般採用蒸鍍法,因此這種有機 EL 顯示元件所用之絕緣膜形成用組成物理想為使用本發明之第 1 組成物。

又上述有機 EL 發光材料使用高分子有機 EL 材料時,有機 EL 發光層之形成一般係將有機 EL 發光材料溶解於溶媒中,進行塗佈的方法,因此這種有機 EL 顯示元件所用之絕緣膜形成用組成物理想為使用含有 (d) 選自三聚氰胺化合物及環氧化合物中之至少一種之化合物,或含有 (c) 鹼性含氮化合物、及 (d) 選自三聚氰胺化合物及環氧化合物中之至少一種之化合物之第 1 組成物。

實施例

五、發明說明 (35)

以下藉由實施例詳細說明本發明,但是本發明不受這些實施例所限制。下述所測定之分子量係以日本東曹(股)製 GPC 色譜分析儀 HLC-8020 之聚苯乙烯換算重量平均分子量。

鹼可溶性樹脂(酚醛樹脂)之合成例 1

將間甲酚 57g (0.6mol)、對甲酚 57g (0.6mol)、37 重量% 甲醛水溶液 75.5g (相當於甲醛 0.93mol)、對甲苯磺酸一水合物 0.95g (0.005mol) 及甲基一丁酮 264g 投入具備冷卻管、攪拌機及溫度計之 1L 之不鏽鋼 (SUS316L) 製鍋內,然後將燒瓶浸漬於油浴中,使反應液回流的狀態下,以 130℃ 攪拌下進行聚縮合 4 小時。

接著以 3 小時使油浴之溫度上升至 180℃,鍋內之壓力降低至 30mmHg 除去揮發份,將熔融之樹脂冷卻至室溫後回收。此樹脂溶解於醋酸乙酯中使樹脂成分成為 30% 後,添加此溶液重量之 1.3 倍量之甲醇及 0.9 倍量之水,攪拌放置。

取出分離成兩層之下層,經濃縮、乾燥回收樹脂 1。此樹脂 1 之重量平均分子量 (Mw) 為 8,000。

鹼可溶性樹脂(酚醛樹脂)之合成例 2

將間甲酚 76g (0.8mol)、2,3-二甲苯酚 13.9g (0.12mol)、3,4-二甲苯酚 9.3g (0.08mol)、37 重量% 甲醛水溶液 78g (相當於甲醛 0.96mol)、對甲苯磺酸一水合物 0.95g (0.005mol) 及甲基一丁酮 264g 投入具備冷卻管、攪

五、發明說明 (36)

拌機及溫度計之 1L 之不鏽鋼 (SUS316L) 製鍋內,然後將鍋浸漬於油浴中,使反應液回流的狀態下,以 130℃ 攪拌下進行聚縮合 4 小時。

接著以 3 小時使油浴之溫度上升至 180℃,鍋內之壓力降低至 30mmHg 除去揮發份,將熔融之樹脂冷卻至室溫後回收。此樹脂溶解於醋酸乙酯中使樹脂成分成為 30% 後,添加此溶液重量之 1.3 倍量之甲醇及 0.9 倍量之水,攪拌放置。

取出分離成兩層之下層,經濃縮、乾燥回收樹脂 2。此樹脂 2 之重量平均分子量 (Mw) 為 7,500。

鹼可溶性樹脂 (酚醛樹脂) 之合成例 3

將間甲酚 54.07g (0.50mol) 、對甲酚 54.07g (0.50mol) 、37 重量 % 甲醛水溶液 71g (相當於甲醛 0.88mol) 、草酸二水合物 6.3g (0.05mol) 投入具備攪拌機及溫度計之 1L 之燒瓶內,然後將燒瓶浸漬於油浴中,內溫保持 100℃ 在攪拌下進行聚縮合 120 分鐘。接著使油浴之溫度上升至 180℃,燒瓶內之壓力降低至 30mmHg 除去揮發份,將熔融之樹脂 3 冷卻至室溫後回收。此樹脂 3 之重量平均分子量 (Mw) 為 8,800。

鹼可溶性樹脂 (酚醛樹脂) 之合成例 4

將對第 3 丁氧基苯乙烯 95.0g、苯乙烯 5.0g、2,2'-偶氮二異丁腈 10.0g、二噁烷 100.0g 投入具備攪拌機、冷卻管、氮導入管及溫度計之 1L 之可分離燒瓶內,以氮清洗 30 分

五、發明說明 (37)

鐘後,將可分離燒瓶浸漬於油浴中,內溫保持 80°C ,在攪拌下進行聚縮合 5 小時。製得之樹脂溶液中添加 7.2% 鹽酸水溶液 60g,以 80°C 攪拌 3 小時使第三丁氧基水解變成羥基。使反應混合物溶解於丙酮中,然後注入甲醇/水混合物(水:甲醇 = 8:2 (容量比))之溶液 10L 內得到沉澱物(此操作以下稱為再沉澱)。此再沉澱之操作在進行 2 次,得到不含雜質之沉澱物。此沉澱物在 50°C 下減壓乾燥一晚,得到白色樹脂粉末(以下此樹脂稱為「樹脂 4」)。樹脂 4 之收率為 95%。又樹脂 4 之重量平均分子量為 1.01×10^4 。

鹼可溶性樹脂(酚醛樹脂)之合成例 5

除了將對第 3 丁氧基苯乙烯 100.0g、2,2'-偶氮二異丁腈 10.0g、二噁烷 100.0g 投入與合成例 4 相同之可分離燒瓶外,其餘與合成例 4 相同合成鹼可溶性樹脂(以下此樹脂稱為「樹脂 5」)。製得之樹脂 5 之收率為 95%,重量平均分子量為 2.21×10^4 。

鹼可溶性樹脂(酚醛樹脂)之合成例 6

除了將對第 3 丁氧基苯乙烯 95.0g、甲基丙烯酸苯酯 5.0g、2,2'-偶氮二異丁腈 10.0g、二噁烷 100.0g 投入與合成例 4 相同之可分離燒瓶外,其餘與合成例 4 相同合成鹼可溶性樹脂(以下此樹脂稱為「樹脂 6」)。製得之樹脂 5 之收率為 94%,重量平均分子量為 2.30×10^4 。

五、發明說明 (38)

鹼可溶性樹脂 (酚醛樹脂) 之合成例 7

將丁二烯 7.5g、甲基丙烯酸 20.0g、甲基丙烯酸二環戊烯酯 22.5g、甲基丙烯酸縮水甘油酯 50.0g、2,2'-偶氮二異丁腈 4.0g、二乙二醇二甲醚 250.0g 投入與合成例 4 相同之可分離燒瓶內,以氮清洗 30 分鐘後,將可分離燒瓶浸漬於油浴中,內溫保持 80℃,在攪拌下進行聚縮合 4 小時。得到含有樹脂 7 之溶液。製得之樹脂 7 溶液之固形份濃度為 30%。又樹脂 7 之聚苯乙烯換算重量平均分子量為 2.02×10^4 。

鹼可溶性樹脂 (酚醛樹脂) 之合成例 8

除了將苯乙烯 7.5g、甲基丙烯酸 20.0g、甲基丙烯酸二環戊烯酯 22.5g、甲基丙烯酸縮水甘油酯 50.0g、2,2'-偶氮二異丁腈 4.0g、二乙二醇二甲醚 250.0g 投入與合成例 4 相同之可分離燒瓶外,其餘與合成例 7 相同得到含有樹脂 8 之溶液。製得之樹脂 8 溶液之固形份濃度為 30%。又樹脂 8 之聚苯乙烯換算重量平均分子量為 2.13×10^4 。

鹼可溶性樹脂 (酚醛樹脂) 之合成例 9

除了對第 3 丁氧基苯乙烯 100.0g、2,2'-偶氮二異丁腈 2.0g、二噁烷 100.0g 投入與合成例 4 相同之可分離燒瓶外,其餘與合成例 4 相同得到白色樹脂粉末 (以下此樹脂稱為「樹脂 9」)。製得之樹脂 9 之收率為 95%。分子量為 3.45×10^4 。

鹼可溶性樹脂 (酚醛樹脂) 之合成例 10

五、發明說明 (39)

除了對第 3 丁氧基苯乙烯 100.0g、2,2'-偶氮二異丁腈 15.0g、二噁烷 200.0g 投入與合成例 4 相同之可分離燒瓶外,其餘與合成例 4 相同得到淡黃色樹脂粉末(以下此樹脂稱為「樹脂 10」)。製得之樹脂 10 之收率為 94%。分子量為 1.81×10^3 。

具有環氧基之鹼可溶性樹脂之合成例 11

將 (1a') 單體之甲基丙烯酸甘油酯 50.0g、(2a') 單體之甲基丙烯酸 20.0g、(3a') 成分之丁二烯 7.5g 及三環 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷-8-基甲基丙烯酸酯 22.5g、溶媒之二乙二醇二甲醚 250.0g 及聚合引發劑之 2,2'-偶氮二異丁腈 4.0g 投入具備攪拌機、冷卻管、氮導入管及溫度計之 1L 之可分離燒瓶內,以氮清洗 30 分鐘後,將可分離燒瓶浸漬於油浴中,內溫保持 80℃,在攪拌下進行聚縮合 3.5 小時。得到含有樹脂 11 之溶液。含有製得之樹脂 11 溶液之固形份濃度為 30 重量%。又樹脂 11 之聚苯乙烯換算重量平均分子量為 2.1×10^4 。

具有環氧基之鹼可溶性樹脂之合成例 12

除了使用 (1a') 單體之鄰乙烯基苄基縮水甘油醚 28.0g 及甲基丙烯酸縮水甘油酯 40.0g、(2a') 單體之甲基丙烯酸 22.0g、(3a') 單體之苯乙烯 10.0g 外,其餘與合成例 11 相同得到含有樹脂 12 之溶液。含有製得之樹脂 12 之溶液的固形份濃度為 30 重量%。又樹脂 12 之聚苯乙烯換

五、發明說明 (40)

算重量平均分子量為 1.7×10^4 。

具有環氧基之鹼可溶性樹脂之合成例 13

除了使用 (1a') 單體之鄰乙炔基苄基縮水甘油醚 21.0g 及甲基丙烯酸縮水甘油酯 25.0g、(2a') 單體之甲基丙烯酸 18.0g、(3a') 單體之苯乙烯 10.0g、及丙烯酸正丙酯 26.0g 外，其餘與合成例 11 相同得到含有樹脂 13 之溶液。含有製得之樹脂 13 之溶液的固形份濃度為 30 重量%。又樹脂 13 之聚苯乙烯換算重量平均分子量為 1.5×10^4 。

實施例 1

含有 (a) 成分及 (b) 成分之輻射敏感性樹脂組成物之調製

混合 (a) 成分：以合成例 1 製得之樹脂 1；100 重量份及 (b) 成分：1,1,3-三 (2,5-二甲基-4-羥苯基) -3-苯基丙烷-1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸酯、1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸氯之縮合物 (1,1,3-三 (2,5-二甲基-4-羥苯基) -3-苯基丙烷-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯) 30 重量份，以 3-甲氧基丙酸甲酯稀釋、溶解成固形份濃度為 30 重量% 後，以孔徑 $0.2 \mu\text{m}$ 之薄膜過濾器過濾調製組成物溶液。

(1) 輻射敏感性之評價

將上述調製之組成物溶液旋轉塗佈於玻璃基板上，形成 $1.0 \mu\text{m}$ 之膜厚，以 80°C 1.5 分鐘在加熱板上進行預烘烤。然

五、發明說明 (41)

後介於 $30\mu\text{m}$ 之線間距之圖案光罩,以 Nikon 製 NSR1755i7A 縮小投影曝光機 ($\text{NA}=0.50$ 、 $\lambda=365\text{nm}$) 進行曝光後,使用四甲基氫氧化銨水溶液以 25°C 顯影 1 分鐘。然後用水沖洗,乾燥在晶圓上形成圖案,研究可形成 $30\mu\text{m}$ 之圖案之最小曝光量。此數值如表 1 所示。此數值為 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下時,表示輻射敏感性良好。

(2) 圖案狀薄膜之形成

將上述調製之組成物溶液旋轉塗佈於玻璃基板上,形成 $1.0\mu\text{m}$ 之膜厚,以 80°C 1.5 分鐘在加熱板上進行預烘烤。然後介於 $30\mu\text{m}$ 之線間距之圖案光罩,以 Nikon 製 NSR1755i7A 縮小投影曝光機 ($\text{NA}=0.50$ 、 $\lambda=365\text{nm}$) 進行曝光。此時之曝光量係上述 (1) 測定之可形成 $30\mu\text{m}$ 之圖案之最小曝光量。然後,使用四甲基氫氧化銨水溶液以 25°C 顯影 1 分鐘。然後用水沖洗,乾燥在晶圓上形成圖案。接著使用 Canon 製分析儀 PLA501F 以 ghi 混合射線照射 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之紫外線,再使用烤箱以 220°C 加熱 60 分鐘,形成圖案狀薄膜。

(3) 斷面形狀之評價

以掃描型電子顯微鏡 ((股) 日立製作所 (股) 製、形式「S-4200」) 研究分析上述形成之圖案狀薄膜之斷面形狀,測定斷面形狀之圓錐角 (圖案之斷面形狀之底邊與邊緣部之切線所成的角,以下相同)。結果如表 1 所示。此數值為 50° 以下時,表示圖案之斷面形狀良好。

五、發明說明 (42)

(4) 顯影殘留之有無

在蒸鍍 ITO 之玻璃基板上與 (2) 相同形成圖案狀薄膜後,藉由以下 2 種方法確認顯影殘留之有無。

(1) 使用 Green lamp ((股) Funatek 公司製) 以目視觀察。

(2) 使用掃描型電子顯微鏡 ((股) 日立製作所 (股) 製、形式「S-4200」) 以 40,000 倍觀察。

觀察結果如表 1 所示。

(5) 透水性

將上述調製之組成物溶液旋轉塗佈於厚度 $25\mu\text{m}$ 之聚醯亞胺薄片上,形成 $10\mu\text{m}$ 之膜厚,以 80°C 預烘烤 1.5 分鐘,接著以 220°C 加熱 60 分鐘,在聚醯亞胺薄片上形成硬化膜。以此膜覆蓋密封內含蒸餾水 15g 之鋁杯。將其置入 50°C 之恆溫槽內,測定 150 小時後之杯之減少重量,計算單位面積之透水性。結果如表 1 所示。此數值為 $500\text{g}/\text{cm}^2$ 以下時,表示透水性非常低。

(6) 未發光部之有無

製作評價用之有機 EL 面板,以 $100\text{cd}/\text{m}^2\{ (\text{Red} : 100 + \text{Green} : 200 + \text{Blue} : 100) \text{cd}/\text{m}^2 \div 3 \times 0.7 \div 100\text{cd}/\text{m}^2 \}$ 之畫面亮度進行亮燈試驗,以目視觀察未發光部之有無。結果如表 1 所示。

五、發明說明 (43)

(7) 亮度減半壽命

製作評價用之有機 EL 面板,以 $100\text{cd/m}^2\{(\text{Red} : 100 + \text{Green} : 200 + \text{Blue} : 100)\text{cd/m}^2 \div 3 \times 0.7 \div 100\text{cd/m}^2\}$ 之畫面亮度,以溫度 150°C 進行亮燈試驗。畫面亮度減半為止之時間如表 1 所示。此數值為 400 小時以上時,表示亮度減半壽命良好。

實施例 2 及 3

除了將實施例 1 之 (a) 成分及 (b) 成分之種類與添加量改為如表 1 所示外,其餘與實施例 1 同樣操作評價。結果如表 1 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (44)

表 1

		實施例 1	實施例 2	實施例 3
(a)成分	種類	樹脂 1	樹脂 2	樹脂 3
	(添加量)	(100)	(100)	(100)
(b)成分	種類	化合物 (i)	化合物 (ii)	化合物 (iii)
	(添加量)	(30)	(25)	(20)
輻射敏感性 (mJ/cm ²)		100	120	100
斷面形狀(圓錐角)		21°	18°	25°
顯影殘留之有無		無	無	無
透水性(g/m ²)		450	500	470
未發光部之有無		無	無	無
亮度減半壽命(h)		500	550	600

但是表 1 之添加量單位為重量份,化合物 (i)、(ii) 及 (iii) 係表示下述之化合物。

化合物 (i) : 1,1,3-三 (2,5-二甲基-4-羥苯基) -3-苯基丙烷 (1.0mol) 與 1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸氯 (1.9mol) 之縮合物 (1,1,3-三 (2,5-二甲基-4-羥苯基) -3-苯基丙烷-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯)

化合物 (ii) : 4,4'-[1-[4-[1-[4-羥苯基] -1-甲基乙基] 苯基] 亞乙基] 雙酚 (1.0mol) 與 1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯 (2.0mol) 之縮合物 (4,4'-[1-[4-[1-[4-羥苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (45)

基〕-1-甲基乙基〕苯基〕亞乙基〕雙酚-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯)

化合物 (iii) : 2,3,4-三羥基二苯甲酮 (1.0mol) 與 1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯 (2.0mol) 之縮合物 (2,3,4-三羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯)

實施例 4

含有 (a) 成分、 (b) 成分及 (c) 成分之輻射敏感性樹脂組成物之調製

混合 (a) 成分 : 以合成例 3 製得之樹脂 3 ; 100 重量份、 (b) 成分 : 1,1,3-三 (2,5-二甲基-4-羥苯基) -3-苯基丙烷 (1.0mol) 與 1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸氯 (1.9mol) 之縮合物 (1,1,3-三 (2,5-二甲基-4-羥苯基) -3-苯基丙烷-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯) 40 重量份、 (c) 成分 : N,N-二甲基吡啶 1 重量份,以 3-甲氧基丙酸甲酯稀釋、溶解成固形份濃度為 30 重量% 後,以孔徑 0.2 μ m 之薄膜過濾器過濾調製組成物溶液。

使用上述組成物溶液與實施例 1 相同實施評價輻射敏感性、斷面形狀、顯影殘留之有無、透水性、未發光部之有無及亮度減半壽命。結果如表 2 所示。

實施例 5 及 6

除了將實施例 4 之 (a) 成分、 (b) 成分及 (c) 成分之種類與添加量改為如表 2 所示外,其餘與實施例 4 同樣操

五、發明說明 (46)

作評價。結果如表 2 所示。

表 2

		實施例 4	實施例 5	實施例 6
(a)成分	種類	樹脂 3	樹脂 1	樹脂 2
	(添加量)	(100)	(100)	(100)
(b)成分	種類	化合物 (i)	化合物 (ii)	化合物 (iii)
	(添加量)	(40)	(25)	(19)
(c)成分	種類	化合物	化合物	化合物 C
	(添加量)	A(1)	B(3)+ 化合物 D(1)	(5)
輻射敏感性 (mJ/cm ²)		120	120	100
斷面形狀(圓錐角)		12°	15°	10°
顯影殘留之有無		無	無	無
透水性(g/m ²)		450	380	440
未發光部之有無		無	無	無
亮度減半壽命(h)		700	600	650

但是表 2 之添加量單位為重量份,化合物 (i) 、 (ii) 及 (iii) 係與表 1 相同,化合物 A 、 B 、 C 及 D 係表示下述之化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (47)

化合物 A : N,N-二甲基吡啶

化合物 B : 三苯胺

化合物 C : 三辛胺

化合物 D : 菸鹼酸鹽胺

實施例 7

含有 (a) 成分、 (b) 成分及 (d) 成分之輻射敏感性樹脂組成物之調製

混合 (a) 成分 : 以合成例 2 製得之樹脂 2 ; 100 重量份、 (b) 成分 : 1,1,3-三 (2,5-二甲基-4-羥苯基) -3-苯基丙烷 (1.0mol) 與 1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸氯 (1.9mol) 之縮合物 (1,1,3-三 (2,5-二甲基-4-羥苯基) -3-苯基丙烷-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯) 30 重量份,及 (d) 成分 : Simel 300 (三井 Sianzmid (股) 製、三聚氰胺化合物) 25 重量份、以 3-甲氧基丙酸甲酯稀釋、溶解成固形份濃度為 30 重量 % 後,以孔徑 0.2 μ m 之薄膜過濾器過濾調製組成物溶液。

使用上述組成物溶液與實施例 1 相同實施評價輻射敏感性、斷面形狀、顯影殘留之有無、透水性、未發光部之有無及亮度減半壽命。結果如表 3 所示。

(8) 耐鹼性之評價

將形成圖案狀薄膜之玻璃基板浸漬於溫度控制為 25℃ 之 1% NaOH 水溶液中 20 分鐘。浸漬前之膜厚為 T1,浸漬後之膜厚為 t1, 計算浸漬前後之膜厚比 (T2/t2) $\times 100$ [%]。

五、發明說明 (48)

結果如表 3 所示。此數值為 95~105% 時,表示耐鹼性良好。

(9) 耐溶劑性之評價

將形成圖案狀薄膜之玻璃基板浸漬於溫度控制為 25℃ 之二甲亞碲/N-甲基吡咯烷酮混合溶液(重量比 70/30)中 20 分鐘。浸漬前之膜厚為 T2,浸漬後之膜厚為 t2,計算浸漬前後之膜厚比 $(T2/t2) \times 100[\%]$ 。結果如表 3 所示。此數值為 95~105% 時,表示耐溶劑性良好。

(10) 耐熱性之評價

對於形成圖案狀薄膜之玻璃基板以 220℃ 追加烘烤 60 分鐘。追加前之膜厚為 T3,追加後之膜厚為 t3,計算追加前後之膜厚比 $(T3/t3) \times 100[\%]$ 。結果如表 3 所示。此數值為 95~105% 時,表示耐熱性良好。

實施例 8 及 9

除了將實施例 7 之 (a) 成分、(b) 成分及 (d) 成分之種類與添加量改為如表 3 所示外,其餘與實施例 7 同樣操作評價。結果如表 3 所示。

五、發明說明 (49)

表 3

		實施例 7	實施例 8	實施例 9
(a)成分	種類 (添加量)	樹脂 2 (100)	樹脂 3 (100)	樹脂 1 (100)
(b)成分	種類 (添加量)	化合物 (i) (30)	化合物 (ii) (25)	化合物 (iii) (16)
(d)成分	種類 (添加量)	三聚氰胺 α (25)	環氧 α (15)	三聚氰胺 β (40)
輻射敏感性 (mJ/cm ²)		120	120	100
斷面形狀(圓錐角)		9°	7°	10°
耐鹼性(%)		101	102	102
耐溶劑性(%)		103	103	101
耐熱性(%)		99	99	99
顯影殘留之有無		無	無	無
透水性(g/m ²)		430	380	340
未發光部之有無		無	無	無
亮度減半壽命(h)		550	650	700

但是表 2 之添加量單位為重量份,化合物 (i)、(ii) 及 (iii) 係與表 1 相同,

三聚氰胺 α : 三井 Sianzmid (股) 製、「Simel 300」

三聚氰胺 β : 三井 Sianzmid (股) 製、「Simel 370」

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (50)

環氧 α : 油化 Shellepox (股) 製、 「 Epycoat 152 」

實施例 10

含有 (a) 成分、 (b) 成分、 (c) 成分及 (d) 成分之輻射敏感性樹脂組成物之調製

混合 (a) 成分 : 以合成例 1 製得之樹脂 1 ; 100 重量份、 (b) 成分 : 1,1,3-三 (2,5-二甲基-4-羥苯基) -3-苯基丙烷 (1.0mol) 與 1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸氯 (1.9mol) 之縮合物 (1,1,3-三 (2,5-二甲基-4-羥苯基) -3-苯基丙烷-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯) 45 重量份、 (c) 成分 : 菸鹼酸醯胺 5 重量份及 (d) 成分 : Simel 300 (三井 Sianzmid (股) 製、三聚氰胺化合物) 30 重量份、以 3-甲氧基丙酸甲酯稀釋、溶解成固形份濃度為 30 重量 % 後,以孔徑 $0.2\mu\text{m}$ 之薄膜過濾器過濾調製組成物溶液。

使用上述組成物溶液與實施例 7 相同實施評價輻射敏感性、斷面形狀、顯影殘留之有無、透水性、未發光部之有無及亮度減半壽命。結果如表 4 所示。

實施例 11 及 12

除了將實施例 10 之 (a) 成分、 (b) 成分、 (c) 成分及 (d) 成分之種類與添加量改為如表 4 所示外,其餘與實施例 10 同樣操作評價。結果如表 4 所示。

五、發明說明 (51)

表 4

		實施例 10	實施例 11	實施例 12
(a)成分	種類 (添加量)	樹脂 2 (100)	樹脂 3 (100)	樹脂 1 (100)
(b)成分	種類 (添加量)	化合物 (i) (30)	化合物 (ii) (25)	化合物 (iii) (16)
(c)成分	種類 (添加量)	化合物 D (5)	化合物 A (8)	化合物 (2)
(d)成分	種類 (添加量)	三聚氰胺 α (30)	環氧 β (5)+化合物 (15)	三聚氰胺 α (50)
輻射敏感性 (mJ/cm ²)		150	120	90
斷面形狀(圓錐角)		7°	10°	7°
耐鹼性(%)		101	102	103
耐溶劑性(%)		102	101	102
耐熱性(%)		99	99	98
顯影殘留之有無		無	無	無
透水性(g/m ²)		420	380	300
未發光部之有無		無	無	無
亮度減半壽命(h)		650	700	700

但是表 4 之添加量單位為重量份,化合物 (i) 、 (ii)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (52)

及 (iii) 係與表 1 相同，化合物 A、化合物 B 及化合物 D 係與表 2 相同，三聚氰胺 α 、三聚氰胺 β 及環氧 α 係與表 3 相同，三聚氰胺 γ 及環氧 β 係下述者。

三聚氰胺 γ ：三井 Sianzmid (股) 製、「Simel 303」

環氧 α ：油化 Shellepox (股) 製、「Epycoat 154」

實施例 13

輻射敏感性樹脂組成物之調製

混合 (a) 成分：以合成例 4 製得之樹脂 4；100 重量份、(b) 成分：1,1,3-三 (2,5-二甲基-4-羥苯基) -3-苯基丙烷 (1.0mol) 與 1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸氯 (1.9mol) 之縮合物 (1,1,3-三 (2,5-二甲基-4-羥苯基) -3-苯基丙烷-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯) 30 重量份、(c) 成分：菸鹼酸醯胺 1.0 重量份及 Simel 300 (三井 Sianzmid (股) 製) 30.0 重量份、以 3-甲氧基丙酸甲酯稀釋、溶解使整體之固形份濃度成為 40 重量 % 後，以孔徑 $0.1\mu\text{m}$ 之薄膜過濾器過濾調製組成物溶液。

圖案狀薄膜之形成

將上述調製之組成物溶液旋轉塗佈於玻璃基板上，形成 $1.0\mu\text{m}$ 之膜厚，以 80°C 1.5 分鐘在加熱板上進行預烘烤。以 Nikon 製 NSR1755i7A 縮小投影曝光機 ($\text{NA}=0.50$ 、 $\lambda=365\text{nm}$) 進行曝光 (曝光量：以 ghi 混合射線照射 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$) 後，使用四甲基氫氧化銨水溶液以 25°C 顯影 1

五、發明說明 (53)

分鐘。然後用水沖洗,乾燥在晶圓上形成圖案。接著使用 ghi 混合射線照射 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之紫外線,再使用烤箱以 200°C 加熱 60 分鐘,形成圖案狀薄膜。

上述形成之圖案狀薄膜係以下述方式評價。

(1) 圖案形狀：以掃描型電子顯微鏡研究分析上述形成之圖案狀薄膜之斷面形狀,依據塗 1 判定斷面形狀之良否。圖 1 之 (a) 為斷面形狀良好, (b) 為斷面形狀不佳。結果如表 5 所示。

(2) 耐鹼性

將形成圖案狀薄膜之玻璃基板浸漬於溫度控制為 25°C 之 1% NaOH 水溶液中 20 分鐘。浸漬前之膜厚為 T1,浸漬後之膜厚為 t1, 計算浸漬前後之膜厚變化之指標之 $(t1/T1) \times 100[\%]$ 。結果如表 5 所示。此數值為 98~103% 時,表示耐鹼性良好。

(3) 耐熱性

對於形成圖案狀薄膜之玻璃基板以 220°C 追加烘烤 60 分鐘。追加前之膜厚為 T2,追加後之膜厚為 t2, 計算追加前後之膜厚變化之指標之 $(t2/T2) \times 100[\%]$ 。結果如表 5 所示。此數值為 95~100% 時,表示耐熱性良好。

(4) 評價用元件之亮度減半壽命

五、發明說明 (54)

製作評價用之有機 EL 面板,以 $100\text{cd/m}^2\{(\text{Red}: 100+\text{Green}: 200+\text{Blue}: 100)\text{cd/m}^2 \div 3 \times 0.7 \div 100\text{cd/m}^2\}$ 之畫面亮度,進行亮燈試驗。畫面亮度減半為止之時間如表 1 所示。此數值為 10,000 小時以上時,表示亮度減半壽命良好。

實施例 14~22 及比較例 1,2

除了 (a)、(b)、(c) 及 (d) 成分使用表 5 所載者外,分別與實施例 13 相同調製輻射敏感性樹脂組成物,形成圖案狀薄膜進行評價。結果如表 5 所示。

表 5 中表示 (a)、(b)、(c) 及 (d) 成分之符號分別係表示以下的成分。表 5 之添加量係所有固形份濃度之重量份。

(a) 鹼可溶性樹脂

樹脂 11 : 丸善石油化學(股)製 PHM-C {marukarinker-M (聚羥基苯乙烯 $M_w=4,000 \sim 6,000$) 經還原處理之樹脂}

(b) 1,2-醌二疊氮化合物

化合物 B(1) : 1,1,3-三(2,5-二甲基-4-羥苯基)-3-苯基丙烷 (1.0mol) 與 1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸氫 (1.9mol) 之縮合物

化合物 B(2) : 4,4'-[1-[4-[1-[4-羥苯基]-1-甲基乙基]苯基]亞乙基]雙酚 (1.0mol) 與 1,2-萘醌二疊

五、發明說明 (55)

氮-5-磺酸酯 (2.0mol) 之縮合物

(c) 鹼性含氮化合物

化合物 C (1) : 菸鹼酸鹽胺

化合物 C (2) : 三苯胺

化合物 C (3) : 2- (4-胺基苯基) -2- (3-羥苯基) 丙
烷

化合物 C (4) : 聚乙烯鹽亞胺

化合物 C (5) : N-甲基吡咯烷酮

化合物 C (6) : 4-甲基咪唑

化合物 C (7) : 1,3—二苯尿

化合物 C (6) : 哌嗪

化合物 C (6) : 聚 (4-乙烯基吡啶)

(d) : 三聚氰胺類

化合物 D (1) : 三井 Sianzmid (股) 製、 「 Simel 300
」

化合物 D (2) : 三井 Sianzmid (股) 製、 「 Simel 370
」

化合物 D (3) : 三井 Sianzmid (股) 製、 「 Simel 303
」

五、發明說明 (56)

表 5

實施例 編號	(a)成分 添加量	(b)成分 添加量	(c)成分 添加量	(d)成分 添加量	圖案形狀	耐鹼性	耐熱性	亮度減半 時間
實施例 13	樹脂 4 100	B ① 30	C ① 1	D ① 30	良好	101%	99%	15000h
實施例 14	樹脂 4 100	B ② 12	C ② 1	D ① 30	良好	101%	98%	15000h
實施例 15	樹脂 5 100	B ① 45	C ③ 1	D ① 30	良好	102%	99%	15000h
實施例 16	樹脂 5 100	B ② 30	C ④ 0.05	D ① 30	良好	101%	99%	15000h
實施例 17	樹脂 6 100	B ① 30	C ⑤ 20	D ① 30	良好	100%	98%	15000h
實施例 18	樹脂 7 100	B ① 30	C ⑥ 1	D ① 10	良好	101%	99%	15000h
實施例 19	樹脂 11 100	B ① 30	C ⑦ 1	D ① 50	良好	100%	98%	15000h
實施例 20	樹脂 9 100	B ① 40	C ⑧ 10	D ③ 40	良好	101%	99%	15000h
實施例 21	樹脂 4 100	B ① 15	C ⑨ 0.1	D ② 20	良好	101%	99%	15000h
實施例 22	樹脂 4/ 樹脂 7 100/40	B ① 30	C ⑨ 1	D ② 30	良好	102%	98%	15000h
比較例 1	樹脂 4 100	B ② 30	無	無	不良	75%	93%	5000h
比較例 2	樹脂 10 100	B ② 30	C ⑧ 10	無	不良	76%	92%	5000h

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (57)

實施例 23

輻射敏感性樹脂組成物之調製

混合 (a) 成分：含有以合成例 11 製得之樹脂 11 之溶液 333 重量份 (相當於樹脂 11 之 100 重量份 (固形份)) 、 (b) 成分：1,1,3-三 (2,5-二甲基-4-羥苯基) -3-苯基丙烷 (1.0mol) 與 1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸氯 (1.9mol) 之縮合物 (1,1,3-三 (2,5-二甲基-4-羥苯基) -3-苯基丙烷-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯) 30.0 重量份,以丙二醇甲醚醋酸酯稀釋、溶解使整體之固形份濃度成為 30% 後,以孔徑 $0.2\mu\text{m}$ 之薄膜過濾器過濾調製組成物溶液。

圖案狀薄膜 (絕緣膜) 之形成

將上述調製之組成物溶液旋轉塗佈於玻璃基板上,形成 $1.2\mu\text{m}$ 之膜厚,以 80°C 1.5 分鐘在加熱板上進行預烘烤形成塗膜。對此塗膜介於所定之圖案光罩,以 Nikon 製 NSR1755i7A 縮小投影曝光機 ($\text{NA}=0.50$ 、 $\lambda=365\text{nm}$) 進行曝光後,使用四甲基氫氧化銨水溶液以 25°C 顯影 1 分鐘。然後用水沖洗,乾燥在晶圓上形成圖案。接著使用 Canon 製分析儀 PLA501F 以 ghi 混合射線照射 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之紫外線,再使用烤箱以 220°C 加熱 60 分鐘,形成 $1.0\mu\text{m}$ 圖案狀薄膜。

(1) 殘渣之有無 (以光學顯微鏡觀察)

以光學顯微鏡觀察上述製得之圖案狀薄膜,未產生殘渣,且有 $5.0\mu\text{m}$ 方形之通孔。

五、發明說明 (58)

(2) 透明性之評價

使用分光光度計 150-20 型雙光束 ((股) 日立製作所製) 測定如上述形成厚度 $1.0\mu\text{m}$ 之圖案狀薄膜之玻璃基板之光線透過率。400~700nm 之波長區域之最低透過率如表 6 所示。此數值為 80% 以上時,表示透明性良好。

(3) 耐鹼性之評價

將形成圖案狀薄膜之玻璃基板浸漬於溫度控制為 25°C 之 1% NaOH 水溶液中 20 分鐘。浸漬前之膜厚為 T1,浸漬後之膜厚為 t1, 計算浸漬前後之膜厚比 $(t1/T1) \times 100[\%]$ 。結果如表 6 所示。此數值為 95~105% 時,表示耐鹼性良好。

(4) 耐溶劑性之評價

將形成圖案狀薄膜之玻璃基板浸漬於溫度控制為 25°C 之二甲亞碲/N-甲基吡咯烷酮混合溶液 (重量比 70/30) 中 20 分鐘。浸漬前之膜厚為 T2,浸漬後之膜厚為 t2, 計算浸漬前後之膜厚比 $(T2/t2) \times 100[\%]$ 。結果如表 6 所示。此數值為 95~105% 時,表示耐溶劑性良好。

(5) 耐熱性之評價

對於形成圖案狀薄膜之玻璃基板以 220°C 追加烘烤 60 分鐘。追加前之膜厚為 T3,追加後之膜厚為 t3, 計算追加前

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (59)

後之膜厚比 $(t_3/T_3) \times 100[\%]$ 。結果如表 6 所示。此數值為 95~105% 時,表示耐熱性良好。

(6) 平坦性能之評價

將上述組成物與上述相同塗佈於以厚度 $1\mu\text{m}$ 形成 $20\mu\text{m}$ 線/ $80\mu\text{m}$ 間距之鋁圖案之晶圓基板上。其次以 80°C 實施 1.5 分鐘預烘烤,接著使用 Canon 製分析儀 PLA501F 以 ghi 混合射線照射 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之紫外線,再以 220°C 加熱 60 分鐘,形成絕緣膜。對於形成之絕緣膜以 α -步進機 (KLA Tenkol 公司製) 測定表面之凹凸。此時最大之高低差如表 6 所示。此數值為 $0.2\mu\text{m}$ 以下時,表示平坦性良好。

(7) 亮度減半壽命

製作評價用之有機 EL 面板,以 $100\text{cd}/\text{m}^2\{(\text{Red}: 100+\text{Green}: 200+\text{Blue}: 100)\text{cd}/\text{m}^2 \div 3 \times 0.7 \div 100\text{cd}/\text{m}^2\}$ 之畫面亮度,以溫度 150°C 進行亮燈試驗。畫面亮度減半為止之時間如表 6 所示。此數值為 400 小時以上時,表示亮度減半壽命良好。

實施例 24

除了使用 (a) 成分: 含有以合成例 12 製得之樹脂 12 之溶液 333 重量份 (相當於樹脂 12 之 100 重量份 (固形份))、(b) 成分: 4,4'-[1-[4-[1-[4-羥苯基]-1-甲基乙基]苯基]亞乙基]雙酚 (1.0mol) 與 1,2-萘醌二疊氮-

五、發明說明 (60)

5-磺酸酯 (2.0mol) 之縮合物 (4,4'- [1- [4- [1- [4-羥苯基] -1-甲基乙基] 苯基] 亞乙基] 雙酚-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯) 25 重量份外,其餘與實施例 23 相同操作、評價。結果如表 6 所示。

實施例 25

除了使用 (a) 成分：含有以合成例 13 製得之樹脂 13 之溶液 333 重量份 (相當於樹脂 13 之 100 重量份 (固形份)) 、 (b) 成分：2,3,4-三羥基二苯甲酮 (1.0mol) 與 1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸氯酯 (2.0mol) 之縮合物 (2,3,4-三羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸酯) 20 重量份外,其餘與實施例 23 相同操作、評價。結果如表 6 所示。

實施例 26

除了 (b) 成分之使用量改為 40 重量份外,其餘與實施例 23 相同操作、評價。結果如表 6 所示。

五、發明說明 (61)

表 6

	實施例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 26
殘渣有無	無	無	無	無
5.0 μ m 方形通孔	開口	開口	開口	開口
透明性 (400~700nm 之 最低透過率)	92%	91%	95%	92%
耐鹼性	102%	104%	101%	103%
耐溶劑性	103%	102%	101%	102%
耐熱性	99%	99%	99%	99%
平坦化性 (μ m)	0.17	0.20	0.18	0.19
亮度減半壽命 (h)	700	650	700	760

發明之效果

依據本發明可提供一種透水性非常低,且具有良好之斷面形狀,可抑制與鹼性材料或由低工作函數之金屬所構成之電極之反應性之有機 EL 元件的絕緣膜及形成該絕緣膜之輻射敏感性樹脂組成物 (第 1 組成物)。

依據本發明可提供同樣地可形成通孔或匚字型凹孔,平坦性能優異,且高透明性及對光阻剝離液之具有高耐性之有機 EL 元件之絕緣膜及形成這些之輻射敏感性樹脂組成物 (第 2 組成物)。

五、發明說明 (62)

又本發明之有機 EL 顯示元件之發光優異,具有足夠長輝度半減壽命,可信賴度優。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 輻射敏感性組成物、絕緣膜及有機)
電致發光顯示元件

本發明係提供一種透水性非常低,且具有良好之斷面形狀,與由鹼性之材料或低工作函數之金屬所構成之電極之反應性被抑制之有機 EL 元件的絕緣膜,同樣地,可形成通孔或匚字型凹孔,平坦性能優異,且高透明性及對光阻剝離液之具有高耐性之有機 EL 元件之絕緣膜及形成這些之輻射敏感性組成物。

具備此絕緣膜之有機 EL 元件之發光優異,具有足夠長輝度半減壽命,可信賴度優。

上述組成物係含有可具有環氧基之鹼可溶性樹脂與 1,2-醌二疊氮化合物。

英文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種輻射敏感性樹脂組成物,其特徵係(1)含有(a)不含環氧基之鹼可溶性樹脂 100 重量份及(b)1,2-醌二疊氮化合物 5~100 重量份所成,該(a)不含環氧基之鹼可溶性樹脂係在酸觸媒存在下,酚類與醛類進行聚合所得,且聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 2,000~20,000 之不含環氧基之酚醛樹脂,或(1a)至少一種選自由不飽和羧酸、不飽和羧酸酐及含有酚性羥基之不飽和單體所成群之不飽和單體及(2a)上述不飽和單體(1a)以外之烯烴性不飽和單體之共聚物,或對第三丁氧基苯乙烯與選自苯乙烯及甲基丙烯酸苯酯中之至少一種的共聚物或對第三丁氧基苯乙烯之聚合物經水解所得之聚合物,且聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 2,000~100,000 之不含環氧基的共聚物,上述(b)1,2-醌二疊氮化合物為 1,2-萘醌二疊氮磺酸酯,上述酚類為選自鄰-甲酚、間-甲酚、對-甲酚、2,3-二甲酚、2,4-二甲酚、2,5-二甲酚、3,4-二甲酚、2,3,5-三甲基苯酚、間苯二酚、2-甲基間苯二酚所成群之至少一種;

上述醛類為選自甲醛、對-甲醛、苯甲醛、乙醛、丙醛、苯醛、 α -苯基丙醛、 β -苯基丙醛、鄰-羥基苯甲醛、間-羥基苯甲醛、對-羥基苯甲醛、鄰-氯苯甲醛、間-氯苯甲醛、對-氯苯甲醛、鄰-硝基苯甲醛、間-硝基苯甲醛、對-硝基苯甲醛、鄰-甲基苯甲醛、間-甲基苯甲醛、對-甲基苯甲醛、鄰-乙基苯甲醛、間-乙基苯甲醛、對-乙基苯甲醛、對-正丁醛、糠醛、1-萘醛、2-萘醛及 2-羥基-1-萘醛所成群之至少一種;

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

上述不飽和羧酸及不飽和羧酸酐為選自

甲基丙烯酸、丙烯酸、馬來酸、馬來酸酐、衣康酸、這些之不飽和二羧酸之其羧基為甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、苯基、鄰-甲苯基、間-甲苯基或對-甲苯酯基之半酯及其一羧基為醯胺基之半醯胺所成群之至少一種；

上述含有酚性羥基之不飽和單體為選自間-羥基苯乙烯及對-羥基苯乙烯所成群之至少一種；

上述烯烴性不飽和單體為選自苯乙烯、丁二烯、苯基（甲基）丙烯酸酯、縮水甘油基（甲基）丙烯酸酯及三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷-8-基（甲基）丙烯酸酯所成群之至少一種，

且為（2）形成有機 EL 顯示元件之絕緣膜用。

2.如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中進一步含有選自下述一般式（1）



〔式中 R^1 、 R^2 及 R^3 係分別獨立表示氫原子、烷基、芳基或芳烷基，但是 R^1 、 R^2 及 R^3 係不同時為氫原子〕表示之化合物、二胺基化合物、具有 3 個氮原子以上之化合物、含有醯胺基之化合物、羰基化合物、咪唑類及吡啶類所成群的鹼性含氮化合物（c）

3.如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中進一步含有下

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

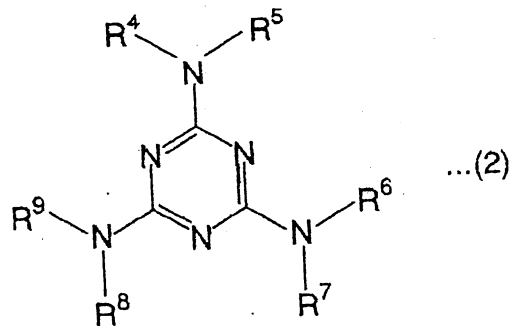
裝

訂

線

六、申請專利範圍

述式(2)



(式中 $R^4 \sim R^9$ 為可相同或不同之氫原子或 $-\text{CH}_2\text{OR}$ 基, R 係表示氫原子或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 之烷基,但是 $R^4 \sim R^9$ 中至少有一個為 $-\text{CH}_2\text{OR}$ 基) 表示之三聚氰胺類、選自苯酚酚醛型環氧樹脂、甲階酚醛型環氧樹脂、雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、環脂肪族環氧樹脂、脂肪族聚縮水甘油醚所成群之至少一種的化合物 (d)。

4. 一種輻射敏感性樹脂組成物,其特徵係 (1) 含有 (a') 含環氧基之鹼可溶性樹脂 100 重量份及 (b) 1,2-醌二疊氮化合物 5~100 重量份所成,該 (a') 具有環氧基之鹼可溶性樹脂為 (1a') 具有環氧基之不飽和單體、(2a') 至少一種選自不飽和羧酸、不飽和羧酸酐及含有酚性羥基之不飽和單體所成群之不飽和單體,及 (3a') 上述不飽和單體 (1a') 及 (2a') 以外之烯烴性不飽和單體的共聚物,且聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 2,000~100,000 之含環氧基之共聚物,上述 (b) 1,2-醌二疊氮化合物為 1,2-萘醌二疊氮磺酸酯,

六、申請專利範圍

上述具有環氧基之不飽和單體為選自(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸- β -甲基縮水甘油酯、

鄰-乙炔基苄基縮水甘油醚、間-乙炔基苄基縮水甘油醚、對-乙炔基苄基縮水甘油醚所成群之至少一種；

上述選自不飽和羧酸、不飽和羧酸酐及含有酚性羥基之不飽和單體之至少一種單體為選自

甲基丙烯酸、丙烯酸、馬來酸酐、富馬酸所成群之至少一種；

上述烯烴系不飽和單體為選自

甲基甲基丙烯酸酯、正丁基甲基丙烯酸酯、正丙基丙烯酸酯、三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷-8-基甲基丙烯酸酯、三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷-8-基丙烯酸酯、

2-羥乙基甲基丙烯酸酯、苯乙烯及1,3-丁二烯所成群之至少一種，

且為(2)形成有機EL顯示元件之絕緣膜用。

5.一種有機EL顯示元件之絕緣膜，其特徵係由申請專利範圍第1或4項之輻射敏感性樹脂組成物所形成。

6.如申請專利範圍第1或4項之輻射敏感性樹脂組成物，其係用於製造有機EL顯示元件之絕緣膜。

7.一種有機EL顯示元件，其特徵係具備由申請專利範圍第1或4項之輻射敏感性樹脂組成物所形成之絕緣膜。

公 告 本

741733

第 1 圖

