(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118489087 A
(43)申请公布日 2024.08.13

(21)申请号 202280075206.3
(22)申请日 2022.11.14
(30)优先权数据
2021-186260 2021.11.16 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.05.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/042219 2022.11.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/090286 JA 2023.05.25
(71)申请人 大阪有机化学工业株式会社
地址 日本大阪
(72)发明人 竹内祐太朗 阿波茂树
(74)专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理有限责任公司 11204
专利代理师 王达佐 何可
(51)Int.Cl.
G03F 7/038(2006.01)
C08F 290/12(2006.01)
G03F 7/004(2006.01)
G09F 9/30(2006.01)

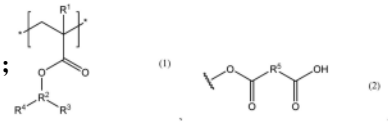
权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

感光性树脂组合物、固化物及图像显示装置

(57)摘要

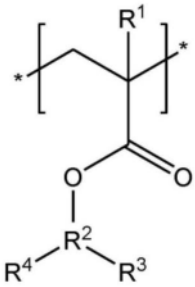
本发明的目的在于提供一种能形成抗刮性优异的固化物的感光性树脂组合物，还在于提供一种除上述特性外低温固化性及光刻性也优异的感光性树脂组合物、由该感光性树脂组合物获得的固化物及包含该固化物的图像显示装置。本发明的感光性树脂组合物包含碱溶性树脂及交联剂，该碱溶性树脂包含一种以上的下列通式(1)所示重复结构单元X；式(1)中，R^1是氢或甲基，R^2是碳数为1以上的连接基团，R^3是与该连接基团的碳原子键合的由下列通式(2)所示的有机基团或羟基，R^4是与该连接基团的碳原子键合的羟基或有机基团；式(2)中，R^5是母体的碳数为2～7的烃基、母体的碳数为3～8且包含杂原子的有机基团或者母体的碳数为2～7且具有羧基的有机基团；


(1)

(2)

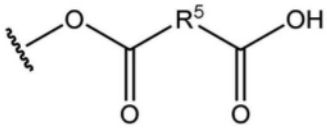
CN 118489087 A

1.一种感光性树脂组合物,其包含碱溶性树脂及交联剂,所述碱溶性树脂包含一种以上的下列通式(1)所示的重复结构单元X;



(1)

式(1)中,R^1是氢或甲基,R^2是碳数为1以上的连接基团,R^3是与所述连接基团的碳原子键合的由下列通式(2)所示的有机基团或羟基,R^4是与所述连接基团的碳原子键合的羟基或有机基团;



(2)

式(2)中,R^5是母体的碳数为2~7的烃基、母体的碳数为3~8且包含杂原子的有机基团或者母体的碳数为2~7且具有羧基的有机基团。

2.如权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中所述R^2的连接基团是母体的碳数为1~10的烃基或者母体的碳数为1~10且包含杂原子的有机基团。

3.如权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,所述R^4的有机基团是包含官能团的有机基团,所述官能团是选自于由丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、酰氧基、酰胺氧基、烷氧基、芳氧基、氨基及含氮杂环所组成的组中的一种以上。

4.如权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,所述R^2的连接基团是母体的碳数为1~7的烃基或者母体的碳数为1~7且包含杂原子的有机基团;

所述R^4是与所述R2的连接基团的碳原子键合的羟基、丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基;

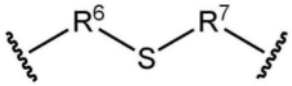
所述R^5是母体的碳数为2~7的烃基或者母体的碳数为2~7且具有羧基的有机基团。

5.如权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,

所述R^2的连接基团是母体的碳数为1~7的烃基或者母体的碳数为1~7且包含杂原子的有机基团;

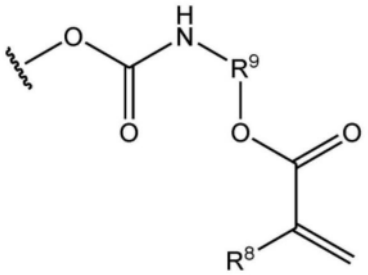
所述R^5是下列通式(3)所示的有机基团;

所述R^4是与所述R^2的连接基团的碳原子键合的羟基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基或者下列通式(4)所示的有机基团;



(3)

式(3)中,R^6及R^7分别地独立表示母体的碳数为1~6的烃基,R^6及R^7的母体的总碳数为3~8;



(4)

式中,R^8是氢或甲基,R^9是母体的碳数为1～5的烃基或者母体的碳数为1～5且含杂原子的有机基团。

6.如权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,在所述碱溶性树脂中,所述重复结构单元X的含量在全部重复结构单元中为5mol％～50mol％。

7.如权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,所述碱溶性树脂的酸值为10mgKOH/g～120mgKOH/g。

8.如权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,所述碱溶性树脂的重均分子量为5000～40000。

9.如权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,所述交联剂是具有杂环的杂环化合物,所述杂环包含两个以上的氮原子。

10.如权利要求9所述的感光性树脂组合物,其中,所述杂环化合物是选自于由三嗪系化合物和/或其缩合物、甘脲系化合物和/或其缩合物、以及咪唑啉酮系化合物和/或其缩合物所组成的组中的至少一种。

11.如权利要求9所述的感光性树脂组合物,其中,所述杂环化合物具有一种以上的官能团,所述官能团选自于由氨基、N-(羟烷基)基团及N-(烷氧烷基)基团所组成的组。

12.如权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,所述交联剂的含量相对于100质量份的所述碱溶性树脂为10质量份～100质量份。

13.如权利要求1所述的感光性树脂组合物,其包含酸催化剂。

14.如权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,所述感光性树脂组合物是抗蚀剂材料。

15.一种固化物,其由权利要求1至14中任一项所述的感光性树脂组合物获得。

16.如权利要求15所述的固化物,其是光间隔件、隔壁材料、透镜材料、层间绝缘膜材料、保护膜材料、光波导材料或平坦化膜材料。

17.一种图像显示装置,其包含权利要求15所述的固化物。

感光性树脂组合物、固化物及图像显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种感光性树脂组合物、固化物及图像显示装置。

背景技术

[0002] 近年来,由于电子设备的小型化及技术的发展,大型集成电路(LSI)正朝着高集成化及多层化发展。为了获得如此的LSI及各种精密零件,大多使用光刻技术作为精密微细加工技术。在该技术中,可使用感光性树脂组合物(抗蚀剂材料),通过化学蚀刻或电解蚀刻等形成微细的图案于对象物。

[0003] 另外,在液晶显示元件中,为了保持在彩色滤光片(color filter)侧基板与薄膜晶体管(TFT)侧基板之间所挟持的液晶层的厚度,使用了光间隔件(photo spacer:间隙控制材料)。

[0004] 光间隔件一般通过将感光性树脂组合物涂布于基板并在干燥后利用通过具有预定微细图案的光掩模的光进行曝光、显影而形成。

[0005] 例如,在专利文献1中提出了一种负型感光性树脂组合物,其包含(A)碱溶性树脂、(B)光自由基聚合引发剂以及(C)光聚合性单体,所述(C)光聚合性单体含有(C-1)具有异氰尿酸(isocyanuric acid)骨架的光聚合性单体以及(C-2)具有芴骨架的光聚合性单体。

[0006] 另外,在专利文献2中提出了一种感光性树脂组合物,其可用作间隔件形成材料,且该感光性树脂组合物包含(A)成分、(B)成分、(C)成分及(D)成分;其中,(A)成分为粘合剂聚合物,(B)成分为光聚合性化合物,(C)成分为光聚合引发剂,(D)成分为含巯基的供氢体;上述(B)光聚合性化合物包含具有烯键式不饱和基及异氰脲环结构的光聚合性化合物。

现有技术文献

专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2019-124929号公报

专利文献2:国际公开第2013/115262号公报

发明内容

发明要解决的问题

[0008] 近年来,基于提高制品制作时的成品率的观点,要求可形成抗刮性优异的固化物的感光性树脂组合物。另外,基于器件的耐热性的观点,要求可在低温(例如150℃以下)的环境下进行感光性树脂组合物的涂布→(预烘烤)→曝光→显影→(后烘烤)的一系列工序(下称“光刻工序”)亦即低温固化性优异的感光性树脂组合物。进而,感光性树脂组合物要求优异的光刻性,即可无问题地形成线宽较细的图案或者开口直径较小的通孔。

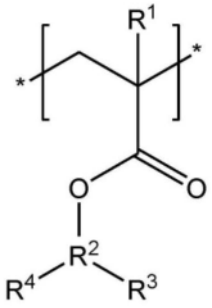
[0009] 然而,专利文献1及2中记载的感光性树脂组合物并不完全满足上述特性。

[0010] 本发明的目的在于提供一种能够形成抗刮性优异的固化物的感光性树脂组合物。另外,本发明的目的还在于提供除了上述特性之外低温固化性及光刻性也优异的感光性树脂组合物、由所述感光性树脂组合物获得的固化物以及包含所述固化物的图像显示装置。

用于解决问题的手段

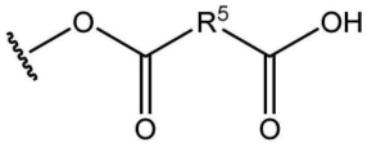
[0011] 本发明人为了解决上述问题而反复进行了深入研究,结果发现通过使用含有下述碱溶性树脂及交联剂的感光性树脂组合物能够实现上述目的,从而完成了本发明。

[0012] 本发明涉及一种感光性树脂组合物,其包含碱溶性树脂及交联剂,所述碱溶性树脂包含一种以上的下列通式(1)所示的重复结构单元X。



(1)

式中,R^1是氢或甲基,R^2是碳数为1以上的连接基团,R^3是与所述连接基团的碳原子键合的由下列通式(2)所示的有机基团或羟基,R^4是与所述连接基团的碳原子键合的羟基或有机基团;



(2)

式中,R^5是母体的碳数为2~7的烃基、母体的碳数为3~8且包含杂原子的有机基团或者母体的碳数为2~7且具有羧基的有机基团。

[0013] 所述R^2的连接基团优选为母体的碳数为1~10的烃基或者母体的碳数为1~10且含杂原子的有机基团。

[0014] 所述R^4的有机基团优选为包含官能团的有机基团,所述官能团是选自于由丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、酰氧基、酰胺氧基、烷氧基、芳氧基、氨基及含氮杂环所组成的组中的一种以上。

[0015] 另外,所述R^2的连接基团优选为母体的碳数为1~7的烃基,或者母体的碳数为1~7且包含杂原子的有机基团;

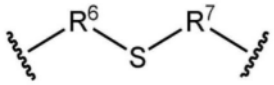
所述R^4优选为与所述R2的连接基团的碳原子键合的羟基、丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基;

所述R^5优选为母体的碳数为2~7的烃基,或者母体的碳数为2~7且具有羧基的有机基团。

[0016] 另外,所述R^2的连接基团优选为母体的碳数为1~7的烃基,或者母体的碳数为1~7且包含杂原子的有机基团;

所述R^5优选为下列通式(3)所示的有机基团;

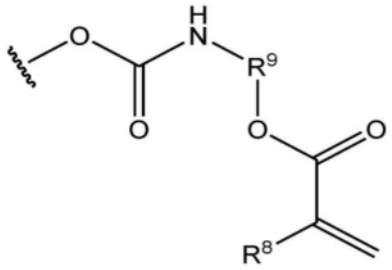
所述R^4优选为与所述R^2的连接基团的碳原子键合的羟基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基或者下列通式(4)所示的有机基团。



(3)

式(3)中,R^6及R^7分别地独立表示母体的碳数为1~6的烃基,R^6及R^7的母体的总碳

数为3～8；



(4)

式(4)中，R^8是氢或甲基，R^9是母体的碳数为1～5的烃基或者母体的碳数为1～5且含杂原子的有机基团。

[0017] 在所述碱溶性树脂中，所述重复结构单元X的含量优选在全部重复结构单元中为5mol％～50mol％。

[0018] 所述碱溶性树脂优选酸值为10mgKOH/g～120mgKOH/g。

[0019] 所述碱溶性树脂优选重均分子量为5000～40000。

[0020] 所述交联剂优选为具有杂环的杂环化合物，所述杂环包含两个以上的氮原子。

[0021] 所述杂环化合物优选为选自于由三嗪系化合物和/或其缩合物、甘脲系化合物和/或其缩合物、以及咪唑啉酮系化合物和/或其缩合物所组成的组中的至少一种。

[0022] 所述杂环化合物优选具有一种以上的官能团，所述官能团选自于由氨基、N-(羟烷基)基团及N-(烷氧烷基)基团所组成的组。

[0023] 所述交联剂的含量优选相对于100质量份的所述碱溶性树脂为10质量份～100质量份。

[0024] 所述感光性树脂组合物优选含有酸催化剂。

[0025] 所述感光性树脂组合物优选为抗蚀剂材料。

[0026] 本发明的固化物由所述感光性树脂组合物获得。

[0027] 所述固化物优选为光间隔件、隔壁材料、透镜材料、层间绝缘膜材料、保护膜材料、光波导材料或平坦化膜材料。

[0028] 另外，本发明涉及一种包含上述固化物的图像显示装置。

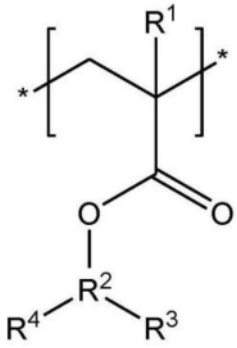
发明效果

[0029] 本发明的碱溶性树脂是以具有以下结构为主要特征：其包含一种以上由所述通式(1)所示的重复结构单元X，且在所述重复结构单元X中侧链的长度为一定以上的长度，在所述侧锁的末端具有羧基。本发明的感光性树脂组合物包含所述碱溶性树脂与交联剂，通过所述碱溶性树脂的特征结构和基于交联剂的交联结构可形成抗刮性优异的固化物。另外，本发明的感光性树脂组合物由于使用目标温度下显示高反应性的上述碱溶性树脂、进而使用反应性较高的交联剂，因此低温固化性优异，可在150℃以下或120℃以下进而在100℃以下的低温环境下进行光刻工序。另外，本发明的感光性树脂组合物可无问题地形成线宽较细的图案或者开口直径较小的通孔，光刻性优异。另外，上述碱溶性树脂在常温下反应性较低，因此本发明的感光性树脂组合物的粘度难以随时间而增加，保存稳定性优异。

具体实施方式

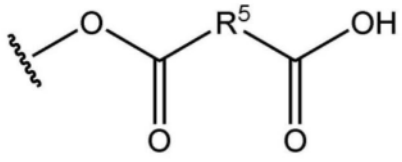
[0030] 本发明的感光性树脂组合物包含碱溶性树脂及交联剂，所述碱溶性树脂包含一种

以上的下列通式(1)所示的重复结构单元X;



(1)

式(1)中,R^1是氢或甲基,R^2是碳数为1以上的连接基团,R^3是与所述连接基团的碳原子键合的由下列通式(2)所示的有机基团或羟基,R^4是与所述连接基团的碳原子键合的羟基或有机基团;



(2)

式(2)中,R^5是母体的碳数为2~7的烃基、母体的碳数为3~8且包含杂原子的有机基团或者母体的碳数为2~7且具有羧基的有机基团。

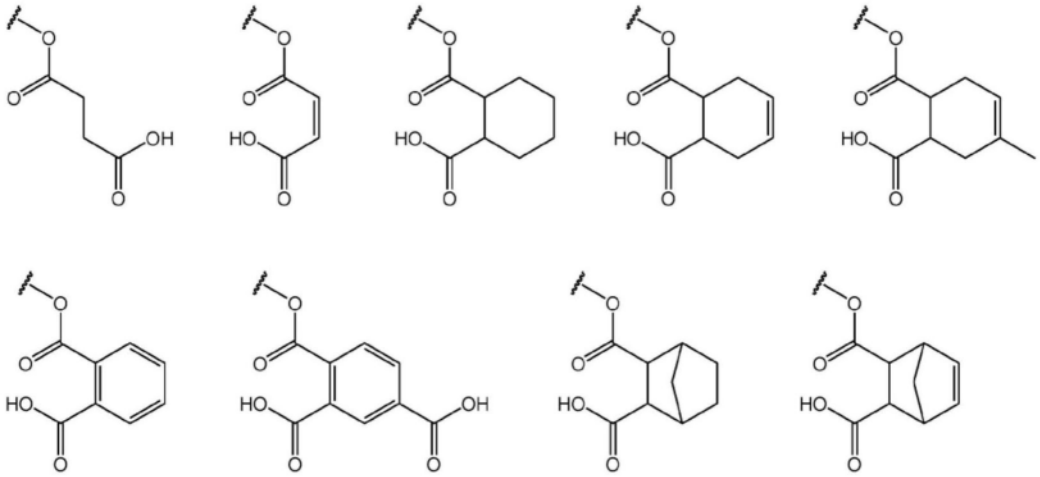
[0031] 在本发明中,所谓(甲基)丙烯酰基[(meth)acryl group]是指丙烯酰基或甲基丙烯酰基,所谓(甲基)丙烯酰基[(meth)acryloyl group]是指丙烯酰基或甲基丙烯酰基,所谓(甲基)丙烯酸是指丙烯酸或甲基丙烯酸,所谓(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。另外,在本发明中所谓母体的碳数是指去除取代基以外的作为主骨架的基团的碳数。

[0032] 在上述通式(1)中,只要所述R^2是碳数为1以上的连接基团并且是可使所述R^3及所述R^4与酯键的氧原子连接的碳数为1以上的基团,就没有特别的限制。所述R^3及所述R^4可键合于所述R^2的同一原子,也可键合于不同的原子。作为上述连接基团,例如可列举:直链状或支链状脂肪族饱和或不饱和烃基,脂环式饱和或不饱和烃基(包含桥环、稠环),芳香族烃基,构成所述烃基的碳原子的一部分由杂原子(例如氧原子、氮原子及硫原子等)取代而得到的有机基团,以及由它们中的两种以上键合而成的有机基团等。另外,上述烃基或上述有机基团也可具有各种取代基(例如卤素基、羟基、羧基、氨基、烷基、烯基、烷氧基及芳基等)或官能团(例如酯键、酰胺键、醚键、硫醚键及氨基甲酸酯键等)。

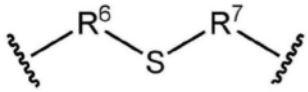
[0033] 所述连接基团优选为:母体的碳数为1~10的烃基,或者母体的碳数为1~10且包含杂原子(例如氧原子、氮原子及硫原子等)的有机基团。另外,所述连接基团更优选为:母体的碳数为1~7的烃基,或者母体的碳数为1~7且包含杂原子(例如氧原子、氮原子及硫原子等)的有机基团。再者,在上述连接基团包含杂原子的情况下,上述连接基团具有的杂原子是在所述通式(1)中与所述R^3的键合部以外的部分、与所述R^4的键合部以外的部分以及与酯键的氧原子的键合部以外的部分具有。另外,上述连接基团更优选为:母体的碳数为2~7的直链状或支链状脂肪族饱和或不饱和烃基、母体的碳数为3~7的脂环式饱和或不饱和烃基,母体的碳数为4~7且键合有亚甲基与脂环式饱和或不饱和烃基的烃基,母体的碳数为5~7且键合有直链状或支链状脂肪族饱和或不饱和烃基与脂环式饱和或不饱和烃基的烃基,或者母体的碳数为2~7且包含醚键的有机基团。

[0034] 在上述通式(1)中,上述R^3是与上述R^2的连接基团具有的碳原子键合的由上述通式(2)所示的有机基团或羟基。在上述通式(2)中,上述R^5是母体的碳数为2～7的烃基、母体的碳数为3～8且包含杂原子(例如氧原子、氮原子及硫原子等)的有机基团或者母体的碳数为2～7且具有羧基的有机基团。上述R^5优选母体的碳数为2～7的烃基或者母体的碳数为2～7且具有羧基的有机基团。上述R^5具有羧基时,羧基的数量并无限制,但优选为1～2。作为上述烃基,可列举:直链状或支链状脂肪族饱和或不饱和烃基、脂环式饱和或不饱和烃基(包含桥环、稠环)、芳香族烃基,以及它们中的两种以上键合而成的烃基等。上述烃基或上述有机基团也可具有各种取代基(例如卤素基、羟基、羧基、氨基、烷基、烯基、烷氧基及芳基等)、或官能团(例如酯键、酰胺键、醚键、硫醚键及氨基甲酸酯键等)。

[0035] 从获得抗刮性优异的固化物的观点以及灵敏度及显影性的观点出发,由上述通式(2)所示的有机基团优选为下列任一种有机基团。



[0036] 另外,从获得抗刮性优异的固化物的观点以及灵敏度及显影性的观点出发,在上述通式(2)中,上述R^5优选为下列通式(3)所示的有机基团。



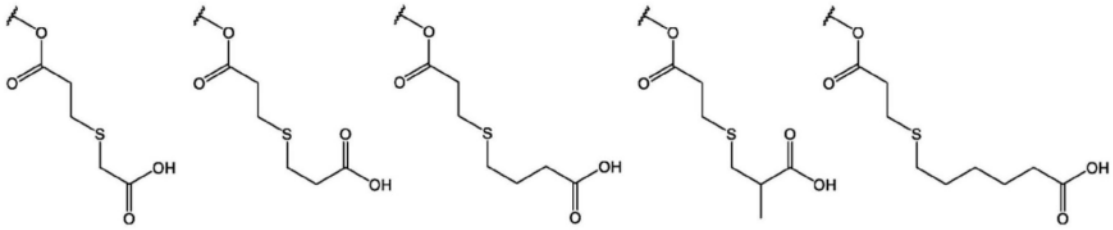
(3)

式(3)中,R^6及R^7分别地独立表示母体的碳数为1～6的烃基,R^6及R^7的母体的总碳数为3～8;

[0037] 作为上述烃基,可列举:直链状或支链状脂肪族饱和或不饱和烃基、脂环式饱和或不饱和烃基等。上述烃基也可具有各种取代基(例如卤素基、羟基、羧基、氨基、烷基、烯基、烷氧基及芳基等)。

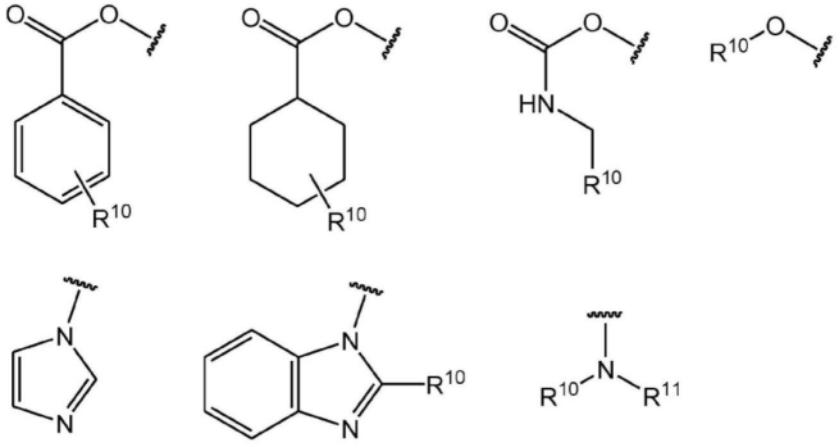
[0038] 上述R^6及R^7优选为分别独立表示母体的碳数为1～5的烃基,R^6及R^7的母体的总碳数为3～7。

[0039] 从获得抗刮性优异的固化物的观点以及灵敏度及显影性的观点出发,由上述通式(2)所示的有机基团优选为下列任一种有机基团。



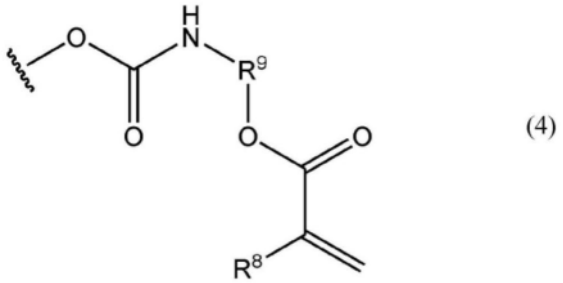
[0040] 在上述通式(1)中,上述R^4是与上述R^2的连接基团具有的碳原子键合的羟基或有机基团。当上述R^4为羟基时,可进一步使显影性提高。另外,在上述R^4为有机基的情况下,可以进一步赋予来自该有机基团的特性(例如显影性、密合性及溶解性等)。对于上述有机基团并无特别限制,例如可列举:直链状或支链状脂肪族饱和或不饱和烃基,脂环式饱和或不饱和烃基(包含桥环、稠环),芳香族烃基,构成所述烃基的碳原子的一部分由杂原子(例如氧原子、氮原子及硫原子等)取代而得到的有机基团,以及由它们中的两种以上键合而成的有机基团等。另外,上述烃基或上述有机基团也可具有各种取代基(例如卤素基、羟基、羧基、氨基、烷基、烯基、烷氧基及芳基等)或官能团(例如酯键、酰胺键、醚键、硫醚键及氨基甲酸酯键等)。

[0041] 从高折射率、高疏水性及耐药品性等观点出发,上述R^4的有机基团优选为包含官能团的有机基团,该官能团是选自于由丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、酰氧基、酰胺氧基、烷氧基、芳氧基、氨基及含氮杂环所组成的组中的一种以上,其中更优选为丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基或者下列式中任一者所示的有机基团。



式中,R^{10}及R^{11}分别独立地表示段落[0034]中记载的有机基团。

[0042] 另外,从获得抗刮性优异的固化物的观点以及低温固化性的观点出发,上述R^4优选为与上述R^2的连接基团的碳原子键合的羟基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基,或者是下列通式(4)所示的有机基团。



(4)

式(4)中,R^8是氢或甲基,R^9是母体的碳数为1~5的烃基或者母体的碳数为1~5且

含杂原子的有机基团。

[0043] 在上述通式(4)中,上述R^9是母体的碳数为1～5的烃基,或者母体的碳数为1～5且包含杂原子(例如氧原子、氮原子及硫原子等)的有机基团。再者,在上述有机基团包含杂原子的情况下,上述有机基团具有的杂原子是在上述通式(4)中与氨基甲酸酯键的氮原子的键合部以外的部分以及与(甲基)丙烯酰氧基的氧原子的键合部以外的部分具有。作为上述烃基,可以举出:直链状或支链状的脂肪族饱和或不饱和烃基。上述烃基或上述有机基团也可具有各种取代基(例如卤素基、羟基、羧基、氨基、烷基、烯基、烷氧基及芳基等)、或官能团(例如酯键、酰胺键、醚键、硫醚键及氨基甲酸酯键等)。上述R^9优选母体的碳数为1～5的烃基,更优选为亚乙基(乙烯基)或亚丙基(丙烯基)。

[0044] 作为构成上述碱溶性树脂的除了上述重复结构单元X以外的重复结构单元的来源的单体,例如可列举:(甲基)丙烯酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基琥珀酸、马来酸及衣康酸等含羧基单体;马来酸酐及衣康酸酐等含羧酸酐基单体;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯及(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等(甲基)丙烯酸烷基酯;(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯及(甲基)丙烯酸二环戊烯酯等脂环式(甲基)丙烯酸酯等。另外,也可以使用苯乙烯、环己基马来酰亚胺、苯基马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺、乙基马来酰亚胺、正丁基马来酰亚胺、月桂基马来酰亚胺和含硅氧烷单体等作为共聚单体。这些单体可单独使用也可并用两种以上。

[0045] 本发明的碱溶性树脂,例如可通过如下方法(1)或(2)等来合成。方法(1):将包含含环氧基的(甲基)丙烯酸酯的单体组合物进行聚合而获得的在侧链具有环氧基的聚合物,与含羧基的化合物反应而转换为具有羟基的侧链,然后使羧酸酐与上述羟基反应。方法(2):将包含含环氧基的(甲基)丙烯酸酯的单体组合物进行聚合而获得的在侧链具有环氧基的聚合物,与具有烯键式不饱合基(乙烯性不饱和基)和羧基的化合物反应而转换为具有羟基和烯键式不饱合基的侧链,然后使具有与异氰酸基等羟基反应的官能团的化合物与上述羟基反应,进而使具有与羟基、硫醇基及氨基等烯键式不饱和基反应的官能团与羧基的化合物与上述烯键式不饱合基反应。

[0046] 上述碱溶性树脂可以是由上述重复结构单元X构成的均聚物,也可以是由两种以上的上述重复结构单元X构成的无规共聚物、嵌段共聚物、交替共聚物或周期性共聚物,也可以是由一种以上的上述重复结构单元X与其他重复结构单元构成的无规共聚物、嵌段共聚物、交替共聚物或周期性共聚物。从低温固化性、灵敏度及显影性以及从保存稳定性的观点出发,本发明的碱溶性树脂优选为至少包含重复结构单元X1与重复结构单元X2的无规共聚物,上述重复结构单元X1是R^3是与上述连接基团的碳原子键合的由上述通式(2)所示的有机基团,上述重复结构单元X2是R^3是与上述连接基团的碳原子键合的羟基。

[0047] 在上述碱溶性树脂中,对于上述重复结构单元X的含量并无特别限制;从灵敏度及显影性的观点出发,优选在全部重复结构单元中为5～50mol%、优选为5～25mol%。

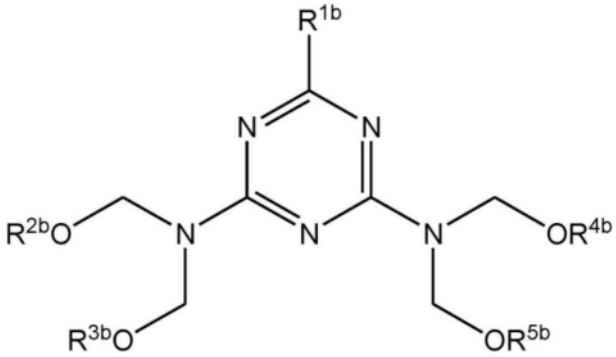
[0048] 对于上述碱溶性树脂的重均分子量并无特别限制,但从灵敏度及显影性的观点出发,优选为5000～40000、更优选为6000～30000。上述重均分子量是使用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的换算为聚苯乙烯的值,是依据JIS 7252-4测定的值。在后述的实施例中记载的重均分子量也是按照本项的记载而求得的值。

[0049] 对于上述碱溶性树脂的酸值并无特别限制,但从即使使用弱碱性显影液时也可在短时间内显影的观点出发,优选为10～120mgKOH/g、更优选为20～80mgKOH/g。

[0050] 上述交联剂只要是可与上述碱溶性树脂反应而形成交联结构的交联剂即可,并无特别限制,但从获得抗刮性优异的固化物的观点、从使低温固化性及光刻性提高的观点出发,优选为具有含两个以上的氮原子的杂环的杂环化合物,更优选为选自于由三嗪系化合物和/或其缩合物、甘脲系化合物和/或其缩合物、以及咪唑啉酮系化合物和/或其缩合物所组成的组中的至少一种。另外,从获得抗刮性优异的固化物的观点、从使低温固化性及光刻性提高的观点出发,上述化合物或其缩合物优选具有一种以上的官能团,上述官能团选自于由氨基、N-(羟烷基)基团及N-(烷氧烷基)基团所组成的组,更优选为具有N-(羟烷基)基团和/或N-(烷氧烷基)基团。

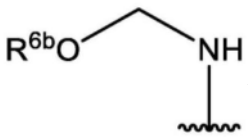
[0051] 作为上述交联剂的优选具体例,可列举:完全或部分烷氧基(例如甲氧基、乙氧基)甲基化三聚氰胺和/或其缩合物,完全或部分烷氧基(例如甲氧基、乙氧基)甲基化胍胺和/或其缩合物,完全或部分烷氧基(例如甲氧基、乙氧基)甲基化乙酰胍胺和/或其缩合物,完全或部分烷氧基甲基化苯并胍胺和/或其缩合物,完全或部分烷氧基(例如甲氧基、乙氧基)甲基化甘脲和/或其缩合物,完全或部分烷氧基甲基化咪唑啉酮和/或其缩合物。上述“烷氧基”优选碳数为1～4。作为上述交联剂的优选具体例,可列举:六甲氧基甲基三聚氰胺、六乙氧基甲基三聚氰胺、四甲氧基甲基羟甲基三聚氰胺、四甲氧基甲基三聚氰胺、六丁氧基甲基三聚氰胺、四甲氧基甲基胍胺、四甲氧基甲基乙酰胍胺、四甲氧基甲基苯并胍胺、三甲氧基甲基苯并胍胺、四乙氧基甲基苯并胍胺、四羟甲基苯并胍胺、1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲、1,3,4,6-四(丁氧基甲基)甘脲、4,5-二羟基-1,3-二甲氧基甲基-2-咪唑啉酮、4,5-二甲氧基-1,3-二甲氧基甲基-2-咪唑啉酮等。对它们可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0052] 在一实施方式中,优选地,上述交联剂选自于由下列式B1所示的化合物和/或其缩合物所组成的组。

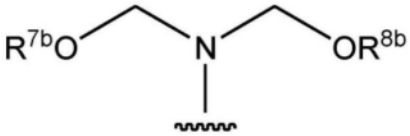


B1

在式B1中,R^{1b}选自于由具有碳原子1～25个的取代或未取代烷基、取代或未取代烯基、取代或未取代芳香族基、取代或未取代杂芳香族基、



所示的单取代胺、以及

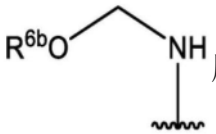


所示的双取代胺所组成的组,并且

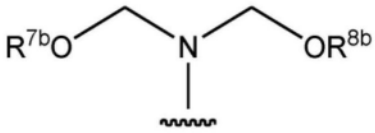
R^{2b}～R^{8b}相互独立地选自于由氢原子、具有碳原子1～10个的取代或未取代烷基以及取代或未取代烯基所组成的组。

[0053] 更优选地,上述交联剂是下述化合物和/或其缩合物:

在式B1中,R^{1b}选自于由取代或未取代烷基、取代或未取代芳香族基、



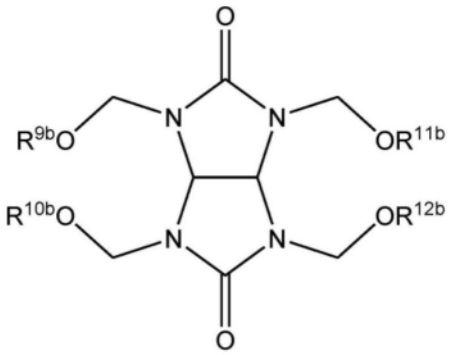
所示的单取代胺、以及



所示的双取代胺所组成的组,并且

R^{2b}～R^{8b}相互独立地选自氢原子、取代或未取代烷基。

[0054] 在另一实施方式中,优选地,上述交联剂选自于由下列式B2所示的化合物和/或其缩合物所组成的组。

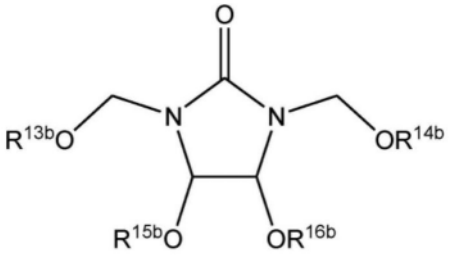


B2

在式B2中,R^{9b}～R^{12b}相互独立地选自于由具有碳原子1～10个的取代或未取代烷基以及取代或未取代烯基所组成的组。

[0055] 更优选地,上述交联剂是式B2中R^{9b}～R^{12b}相互独立地选自取代或未取代烷基的化合物和/或其缩合物。

[0056] 进而,在其他实施方式中,优选上述交联剂为选自于由下列式B3所示的化合物和/或其缩合物所组成的组。



B3

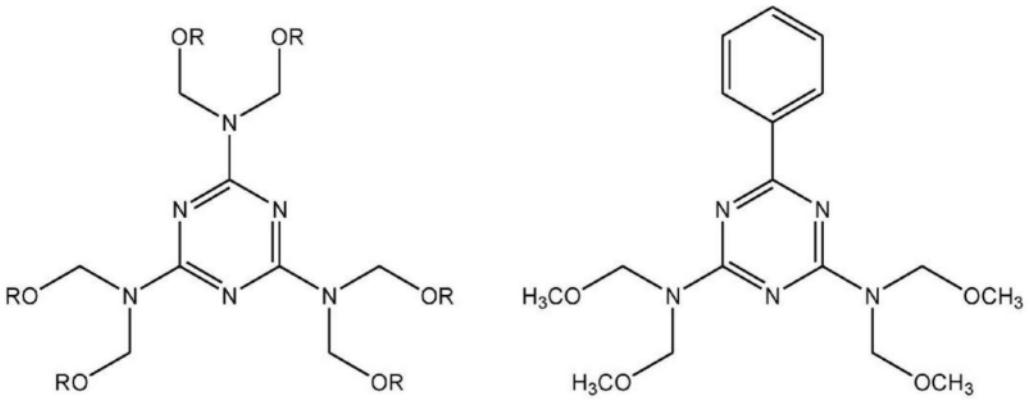
在式B3中,R^{13b}及R^{14b}相互独立地选自于由具有碳原子1～10个的取代或未取代烷基以及取代或未取代烯基所组成的组,R^{15b}及R^{16b}相互独立地为氢原子或者选自于由具有碳原子1～10个的取代或未取代烷基以及取代或未取代烯基所组成的组。

[0057] 更优选地,上述交联剂是下述化合物和/或其缩合物:

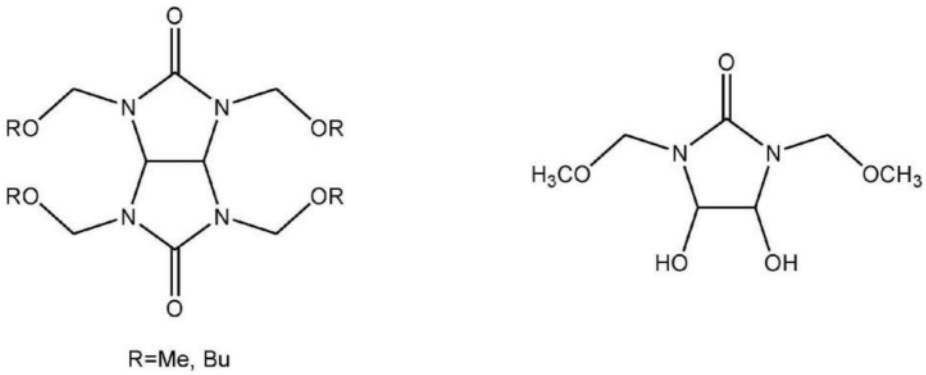
在式B3中,R^{13b}及R^{14b}相互独立地选自取代或未取代烷基,R^{15b}及R^{16b}相互独立地选自于由氢以及取代或未取代烷基所组成的组。

[0058] 更优选地,在式B3中,R^{15b}及R^{16b}相互独立地为氢。

[0059] 作为上述交联剂的具体例,可列举:六甲氧基甲基三聚氰胺、六丁氧基甲基三聚氰胺、1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲、1,3,4,6-四(丁氧基甲基)甘脲、四甲氧基甲基苯并胍胺、4,5-二羟基-1,3-双(烷氧基甲基)咪唑啶-2-酮以及下列结构式所示的化合物和/或它们的缩合物。



R=Me, Bu



R=Me, Bu

[0060] 作为上述缩合物,优选可举例上述化合物的聚合物,更优选可举例上述化合物的二聚物、三聚物或更高级的聚合物。上述交联剂也可以是上述化合物及其缩合物,亦即可以

是上述化合物与上述化合物的聚合物(即二聚物、三聚物或更高级的聚合物)的混合物。在其他实施方式中,上述缩合物也可包含上述化合物的二聚物、三聚物及更高级的聚合物中的至少一者。从其他观点出发,上述交联剂对于上述化合物而言可以是具有大于1且3以下或比其更大的重均聚合度者,也可以是具有优选为大于1且1.8以下、更优选为1.3～1.8、进一步优选为1.5的重均聚合度者,但并不限定于这些。再者,在上述化合物的缩合物中的重均聚合度为1时,是指该缩合物是该化合物本身。重均聚合度是上述范围内的任意数值,优选为1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2、3、4或更大的值,更优选为1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8,进一步优选为1.5。

[0061] 对于上述交联剂的含量并无特别限制,但从充分获得本发明的效果的观点出发,优选相对于100质量份的上述碱溶性树脂为10～100质量份,更优选为20～80质量份,进一步优选为30～50质量份。

[0062] 从促进上述碱溶性树脂与上述交联剂的反应的观点出发,本发明的感光性树脂组合物优选进一步含有酸催化剂。酸催化剂可以是选自布朗斯泰德酸和/或路易斯酸的化合物或其盐或者其溶剂化物。作为酸催化剂,例如可列举:二壬基萘二磺酸、二壬基萘(单)磺酸、十二烷基苯磺酸、对甲苯磺酸(PTS)、磷酸、硫酸及乙酸等质子酸或其盐或者其溶剂化物,优选为对甲苯磺酸、吡啶鎓对甲苯磺酸或其水合物。对它们可以单独使用,也可以并用两种以上。另外,酸催化剂中还含有通过光或热产生酸的化合物(所谓的酸产生剂)。作为酸产生剂,可以利用市售的酸产生剂,代表性的可例举以锍离子或碘鎓离子为阳离子部分的鎓盐。

[0063] 对于上述酸催化剂的含量并无特别限制,但优选在感光性树脂组合物的固体成分中为0.1～5质量%,更优选为0.5～3质量%,进一步优选为1～2质量%。

[0064] 本发明的感光性树脂组合物可以含有聚合性单体,但从保存稳定性的观点出发,优选不含有聚合性单体。

[0065] 对于上述聚合性单体并无特别限制,例如可列举:壬基苯基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基已基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯及N-乙烯基吡咯啶酮等单官能单体,或者二乙烯苯、邻苯二甲酸二烯丙酯及二烯丙基苯膦酸酯等多官能芳香族乙烯系单体;(二)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯及参(羟乙基)异氰脲酸酯的三(甲基)丙烯酸酯等多官能(甲基)丙烯酸酯等多官能单体。这些聚合性单体可单独使用也可并用两种以上。

[0066] 当感光性树脂组合物含有上述聚合性单体时,其含量优选相对于100质量份的上述碱溶性树脂为30～100质量份,更优选为40～90质量份,进一步优选为50～80质量份。

[0067] 本发明的感光性树脂组合物也可以含有光聚合引发剂。对于上述光聚合引发剂并无特别限制,例如可列举:安息香、安息香甲醚、安息香乙醚等安息香及其烷基醚类;苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮等苯乙酮类;2-甲基蒽醌、2-戊基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌等蒽醌类;2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮

等噻吨酮(thioxanthone)类;苯乙酮二甲基缩酮、苄基二甲基缩酮等缩酮类;二苯甲酮等二苯甲酮类;2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-丙烷-1-酮或2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1;酰基氧化膦类及呫吨酮(xanthone)类等。对这些光聚合引发剂可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0068] 对于上述光聚合引发剂的含量并无特别限制,但优选在感光性树脂组合物的固体成分中为0.1～10质量%,更优选为0.5～9质量%,进一步优选为1～8质量%。

[0069] 在上述感光性树脂组合物中也可以添加光聚合引发助剂。作为光聚合引发助剂,例如可列举下述多官能硫醇:1,3,5-三(3-巯基丙酰氧基乙基)-异氰脲酸酯、1,3,5-三(3-巯基丁氧基乙基)-异氰脲酸酯(昭和电工株式会社制、KARENZ MT(注册商标)NR1)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)等三官能硫醇化合物;季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)(昭和电工株式会社制、KARENZ MT(注册商标)PEI)等四官能硫醇化合物;二季戊四醇六(3-丙酸酯)等六官能硫醇化合物等。对这些光聚合引发助剂可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0070] 在上述感光性树脂组合物中也可以添加热聚合引发剂。作为热聚合引发剂,例如可列举:氢过氧化枯烯、过氧化二异丙基苯、过氧化二叔丁基、过氧化月桂基、过氧化苯甲酰基、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔戊酯等有机过氧化物;2,2'-偶氮双(异丁腈)、1,1'-偶氮双(环己烷甲腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)等偶氮化合物等。对这些热聚合引发剂可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0071] 在上述感光性树脂组合物中也可以添加:不饱和聚酯、环氧丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯等自由基聚合性低聚物;环氧树脂等固化性树脂。

[0072] 上述感光性树脂组合物也可以含有溶剂。作为溶剂,例如可列举:四氢呋喃、二噁烷、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚类;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯等酯类;甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚等醇类;甲苯、二甲苯、乙苯等芳香族烃类;氯仿、二甲基亚砜;等等。对这些溶剂可以单独使用,也可以并用两种以上。另外,溶剂的含量可以根据使用该组合物时的最佳粘度而适当设定。

[0073] 在不损害本发明效果的范围内,上述感光性树脂组合物也可包含:氢氧化铝、滑石、粘土、硫酸钡等填充材料、表面调节剂(表面活性剂)、染料、颜料、消泡剂、偶合剂、均化剂(leveling agent)、敏化剂、脱模剂、润滑剂、增塑剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、聚合抑制剂、增稠剂及分散剂等公知的添加剂。

[0074] 本发明的感光性树脂组合物可以形成抗刮性优异的固化物,低温固化性和光刻性优异,因此优选用作抗蚀剂材料。

[0075] 本发明的固化物可以通过固化上述感光性树脂组合物而得到。作为上述固化物的制造方法,可例举如下方法:将上述感光性树脂组合物注入到成型模具(树脂模具)中或者将上述感光性树脂组合物涂布到基材(基板)或各种功能层以成为期望的形状,然后照射光(例如紫外线)从而使上述感光性树脂组合物固化。固化的条件根据使用的上述感光性树脂组合物而适当调整。

[0076] 上述固化物适合用作光间隔件(间隙控制材料)、隔壁材料、透镜材料、层间绝缘膜

材料、保护膜材料、光波导材料或平坦化膜材料，特别是适合用作光间隔件。

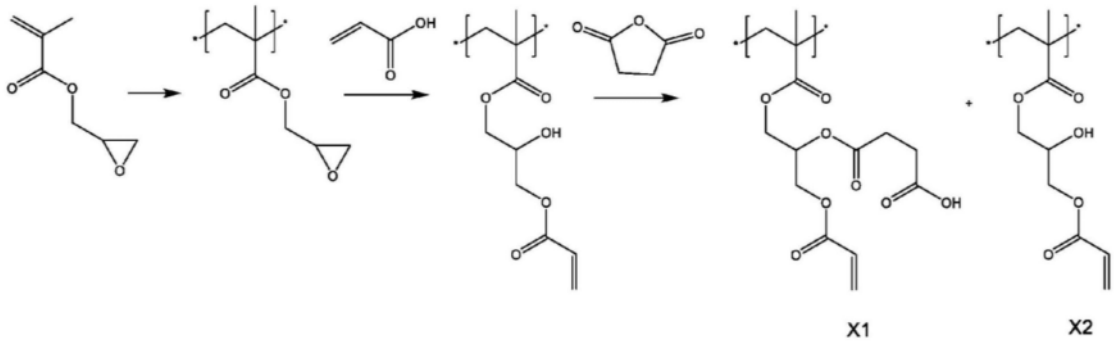
[0077] 对于光间隔件的形成方法并无特别限制，例如可将上述感光性树脂组合物涂布于玻璃或透明塑胶膜等基板并且进行干燥而形成涂膜后接着通过光刻而形成。在光刻法中，例如在涂膜上配置光掩模，通过照射紫外线使涂膜光固化，对紫外线照射后的涂膜散布碱性水溶液，将未曝光部分溶解、去除，使用水清洗残留的曝光部分进行显影，由此形成光间隔件。然后，也可以进行后烘烤。

实施例

[0078] 下面，通过举出实施例来说明本发明，但是本发明不受这些实施例的任何限定。

[0079] [合成例1]碱溶性树脂1的合成

通过下述制造方法合成包含下述重复结构单元X1及X2的碱溶性树脂1。



向具备加热冷却·搅拌装置、回流冷凝管以及氮气导入管的玻璃制烧瓶装入100g甲基丙烯酸缩水甘油酯以及212g丙二醇单甲醚乙酸酯。用氮气置换系统内的气相部分，然后添加2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)17g，按80℃进行加热，在相同温度下反应8小时。向所获得的溶液中再添加丙烯酸53.2g、三苯基膦1.0g、氢醌0.02g以及丙二醇单甲醚乙酸酯6.0g，在100℃下反应16小时。反应后，向反应溶液进而添加琥珀酸酐3.7g及丙二醇单甲醚乙酸酯13.0g，在65℃下反应6小时，获得包含45质量%的碱溶性树脂1的溶液。通过GPC进行分子量测量，结果碱溶性树脂1的重均分子量(Mw)为7000。再者，分子量测定是通过凝胶渗透色谱仪(东曹株式会社制，产品型号为HLC-8120，柱为G-5000HXL与G-3000HXL的两柱串联，检测器为RI，移动相为四氢呋喃)来进行。以下也用同样的方法测定重均分子量。另外，碱溶性树脂1的酸值为21mgKOH/g。X1与X2的摩尔比(理论值)为15:85。

[0080] [合成例2]碱溶性树脂2的合成

在具备搅拌装置、回流冷凝管、氮气导入管及温度计的反应容器中，装入20.0g甲基丙烯酸2-羟乙酯、60.0g丙二醇，一边吹入氮气一边使其溶解。加热至65℃后，添加2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(ADVN)2.4g，加热至65℃，在相同温度反应8小时，获得包含25质量%的碱溶性树脂2的溶液。通过GPC进行分子量测量，结果碱溶性树脂2的重均分子量(Mw)为6000。

[0081] [合成例3]碱溶性树脂3的合成

在具备搅拌装置、回流冷凝管、氮气导入管及温度计的反应容器中，装入18.4g甲基丙烯酸2-羟乙酯、1.6g甲基丙烯酸及60.0g丙二醇，一边吹入氮气一边使其溶解。加热至65℃后，添加2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(ADVN)2.4g，加热至65℃，在相同温度反应8小时，获得包含25质量%的碱溶性树脂3的溶液。通过GPC进行分子量测量，结果碱溶性树脂3

的重均分子量(Mw)为6000。

[0082] [合成例4]碱溶性树脂4的合成

在具备搅拌装置、回流冷凝管、氮气导入管及温度计的反应容器中,装入20.0g甲基丙烯酸4-羟苯酯、60.0g丙二醇,一边吹入氮气一边使其溶解。加热至65℃后,添加2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(ADVN)2.4g,加热至65℃,在相同温度反应8小时,获得包含25质量%的碱溶性树脂4的溶液。通过GPC进行分子量测量,结果碱溶性树脂4的重均分子量(Mw)为7000。

[0083] 实施例1～8和比较例1～10

[感光性树脂组合物的制备]

对于包含碱溶性树脂1、2、3或4的上述各溶液,将表1记载的各原料以表1记载的比例进行混合,制备感光性树脂组合物。另外,表1中的各成分中的数值的单位为质量份。混合在室温下进行并且遮断紫外线后进行以不引发聚合反应。表1中记载的各原料如下。

<丙烯酸单体>

单体1:ARONIX MT-3545(东亚合成制,主成分是具有5个丙烯酰基(acryl group)的单体)

单体2:ARONIX M-923(东亚合成制、主成分是具有2个丙烯酰基的具有异氰脲酸骨架的单体)

单体3:VISCOAT#802(大阪有机化学工业制,主成分中具有7～9个丙烯酰基的单体)

单体4:LIGHTACRYLATE DCP-A(共荣社化学制,具有三环的双官能单体)

<交联剂>

交联剂1:MX-750(三和化学制,具有亚氨基和羟甲基的三聚氰胺)

交联剂2:MX-730(三和化学制,具有亚氨基和醚保护羟甲基的三聚氰胺)

交联剂3:MW-30(三和化学制,具有醚保护羟甲基的三聚氰胺)

交联剂4:MW-270(三和化学制,具有醚保护羟甲基的甘脲)

交联剂5:MX-002(三和化学制,具有亚氨基和羟甲基的三聚氰胺)

<酸催化剂>

对甲苯磺酸

SP-606(ADEKA制,光酸产生剂)

<光聚合引发剂>

Irgacure OXE01(BASF日本制,光自由基引发剂)

<表面调节剂(表面活性剂)>

DOWSILTM FZ-2122(陶氏康宁东丽株式会社制,表面活性剂)

[0084] <评价方法>

[铅笔硬度]

使用旋涂机以使最终膜厚为2.0μm的方式在10cm×10cm见方的各玻璃基板上涂布实施例1～8及比较例1～10中制备的各感光性树脂组合物,使用真空干燥装置(VCD)在室温下减压干燥。将该涂膜在90℃的热板上加热2分钟以完全去除溶剂。然后,对获得的涂膜以60mJ/cm^{2}照射超高压水银灯的光(365nm下的照度为20mW/cm^2)。然后,在120℃进行后烘烤30

分钟,由此制作附带固化膜的基板。使用铅笔在获得的附带固化膜的基板上以45度的角度且施加750g的荷重刮划1cm左右,将没有刮痕的最硬者作为铅笔硬度。铅笔硬度优选为B以上,更优选为HB以上,进一步优选为F以上。

[0085] [图案显影特性(光刻性)]

使用旋涂机以使最终膜厚为2.0μm的方式在10cm×10cm见方的各玻璃基板上涂布实施例1~8及比较例1~10中制备的各感光性树脂组合物,使用真空干燥装置(VCD)在室温下减压干燥。将该涂膜在90℃的热板上加热2分钟以完全去除溶剂。然后,经由岛形成用掩模对获得的涂膜以60mJ/cm^2照射超高压水银灯的光(365nm下的照度为20mW/cm^2)。再者,以使掩模与基板的间隔(曝光间隙)为200μm进行曝光。然后,使用0.5%的氢氧化钾水溶液的显影液进行60秒的碱性显影。水洗后,在120℃进行后烘烤30分钟,由此形成岛图案。然后,用激光显微镜观察显影后的基板上形成的岛图案。另外,图案显影特性按照以下基准进行评价。

○:能够无剥离或无形状异常地制作岛图案。

△:能够制作岛图案,但在岛的一部分上产生剥离或形状异常。

×:无法制作岛图案。

[0086] [保存稳定性]

将实施例1及比较例2制备的各感光性树脂组合物保持在5℃的低温下测定经过8天及24天后恢复到室温的各感光性树脂组合物的粘度,求出粘度增加率。实施例1的感光性树脂组合物,8天后的粘度增加率为2.5%,24天后的粘度增加率为3.4%。比较例2的感光性树脂组合物,8天后的粘度增加率为12.9%,24天后的粘度增加率为15.7%。

[0087] [表 1]

		实施例1			实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8	比较例9	比较例 10
碱溶性树脂	碱溶性树脂 1	65.7			65.7	77.3	46.9	43.8	43.8	43.8	43.8	94.9									
	碱溶性树脂 2												69.2	69.2	69.2	69.2	69.2	98.9		67.8	
	碱溶性树脂 3																		69.2		
	碱溶性树脂 4																				69.2
丙烯酸单体	单体1							31.3													
	单体2								31.3												
	单体3									31.3											
	单体4										31.3										
交联剂	交联剂1	28.2			28.2	16.6	46.9	18.8	18.8	18.8	18.8		29.7						29.7	29.1	29.7
	交联剂2													29.7							
	交联剂3														29.7						
	交联剂4															29.7					
	交联剂5																29.7				
酸催化剂		1.0				1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	3.0	1.0
酸产生剂					1.0																
光聚合引发剂		5.0			5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0									
表面调节剂(表面活性剂)		0.1			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
后烘烤（温度×时间）	80℃×30分钟	○																			
	100℃×30分钟		○																		
	120℃×30分钟			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
铅笔硬度 良：9H~2H>H>F>HB>B>2B~6B		小于6B	4B	F	F	B	HB ~ F	HB ~ F	F	F	HB ~ F	小于6B	2H	H	F ~ H	F ~ H	F	小于6B	F	H~2H	3B
光刻性（岛图案的尺寸）	大 2mm×2mm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	中 0.4mm×0.3mm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	小 0.1mm×0.05mm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×

工业实用性

[0088] 本发明的感光性树脂组合物适合用作光间隔件、隔壁材料、透镜材料、层间绝缘膜材料、保护膜材料、光波导材料或平坦化膜材料的原料。