

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97/37302

G03F 7/39 (2006.01)

※申請日期：97.9.26

※IPC 分類：

G03F 7/04 (2006.01)

G03J 5/8 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

G02F 1/33 (2006.01)

H01L 27/29 (2006.01)

正型感光性樹脂組成物及使用它之硬化膜形成方法

POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND CURABLE FILM

FORMING METHOD USING THE SAME

H01L 27/4 (2006.01)

H01L 5/50 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

富士軟片股份有限公司(富士フイルム株式会社)

FUJIFILM CORPORATION

代表人：(中文/英文)

古森重隆/KOMORI, SHIGETAKA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區西麻布 2 丁目 26 番 30 號

26-30, Nishiazabu 2-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文)

日本/Japan

三、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

瀧田敏(滝田敏)/TAKITA, SATOSHI

國籍：(中文/英文)

日本/Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本 2007/9/28 特願 2007-256203

2. 日本 2008/9/25 特願 2008-246883

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

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、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，其特徵為含有交聯劑、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，其特徵為含有樹脂(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】

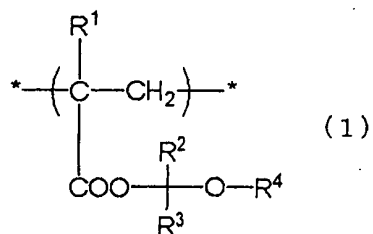
[發明所欲解決之課題]

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

基係表示在酸的存在的下能夠解離之官能基。其中含有具有能夠與羧基反應而形成共價鍵的官能基之構成單位之樹脂(A2)成分，能夠含有構成單位其更含有通式(1)所示之構成單位，但是將該樹脂視為(A2)成分。

(A1)成分

(A1)成分含有下述通式(I)所示之構成單位，為鹼不溶性或鹼難溶性，且酸解離性基解離後時變為鹼可溶性之樹脂。



在通式(1)，

R^1 係表示氫原子、甲基、鹵素原子、或氰基。

R^2 係 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，但 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。

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，以碳數 6 以下為佳。

在通式(1)， R^1 以氫原子或甲基為佳。

R^2 係 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。

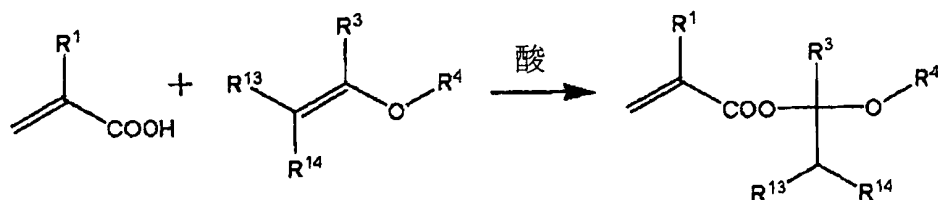
R^2 或 R^3 與 R^4 連結而形成環狀醚時，以 R^2 或 R^3 與 R^4 連結而形成碳數 2~5 之伸烷基鏈為佳。

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-乙氧基乙基甲基丙烯酸酯、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， R^1 、 R^3 及 R^4 係對應在通式(1)之 R^1 、 R^3 及 R^4 ， R^{13} 及 R^{14} 係作為 $-\text{CH}(\text{R}^{13})(\text{R}^{14})$ 而對應在通式(1)之 R^2 。

在(A1)成分，能夠按照必要共聚合單體其具有用以形成通式(1)所示的構成單位之單體以外的構成單位。

通式(1)所示的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。

構成(A1)成分之重複單位中，通式(1)所示之構成單位的含有率以10~100莫耳%為佳，以20~90莫耳%為更佳，以30~80莫耳%為特佳。

(A1)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為佳，以2,000~50,000的範圍為更佳。

(A1)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的樹脂。

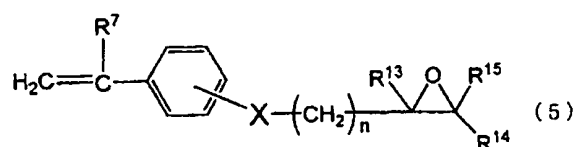
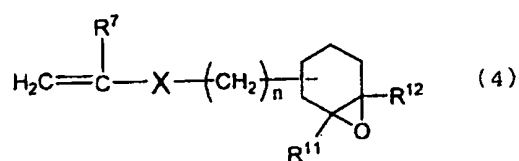
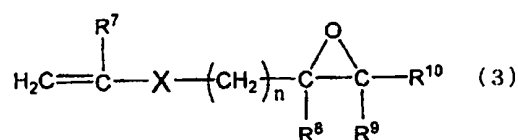
又，關於(A1)成分的合成法有各式各樣已知的方法，舉出一個例子，能夠藉由使自由基聚合性單體混合物(其至少含有用以形成通式(1)所示的構成單位之自由基聚合性單體)在有機溶劑中，使用自由基聚合引發劑進行聚合來合成。

(A2)成分

(A2)係含有具有能夠與羧基反應而形成共價鍵的官能基之構成單位之樹脂。

能夠與此種羧基反應而形成共價鍵之官能基，可舉出例如環氧基、氧雜環丁烷基等，以環氧基為特佳。

合成含有具有能夠與羧基反應而形成共價鍵的官能基之構成單位之樹脂所使用的單體，以下述通式(3)~(5)中任一者所示自由基聚合性單體為佳。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、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴及R¹⁵係各自獨立地表示氫原子及烷基。較佳是表示氫原子或甲基。

n係1~10的整數。

可用於為形成含有環氧基作為能夠與羧基反應而形成共價鍵的官能基之構成單位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；鄰乙炔基

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，而且能夠共聚合“能夠形成通式(1)所示構成單體之單體”。該等單體可單獨使用亦可組合使用 2 種以上。

構成(A2)成分之重複單位中，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以 10~90 莫耳%為佳，以 20~80 莫耳%為更佳，以 30~70 莫耳%為特佳。

又，構成(A2)成分之重複單位中，在通式(1)所示之構成單位的含有率以 0~70 莫耳%為佳，以 5~50 莫耳%為更佳。

(A2)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 為佳，以 2,000~50,000 的範圍為更佳。

(A2)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的樹脂。

又，關於(A2)成分的合成法有各式各樣已知的方法，舉出一個例子，能夠藉由使自由基聚合性單體混合物(其至少含有能夠用以與羧基反應而形成共價鍵的官能基之構成單位之自由基聚合性單體)在有機溶劑中，使用自由基聚合引發劑進行聚合來合成。

(A1)成分與(A2)成分的質量比以 20:80~80:20 為佳，30:70~70:30 為更佳。

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。

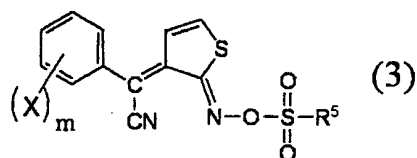
R^5 係亦可被取代，以直鏈狀或分枝狀烷基或芳基為佳。

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-側氧降萜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)所示之含有磺酸肟基之上述化合物係以下述通式(3)所示之磺酸肟化合物為更佳。



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。

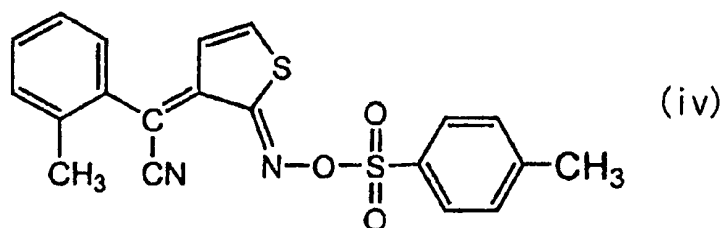
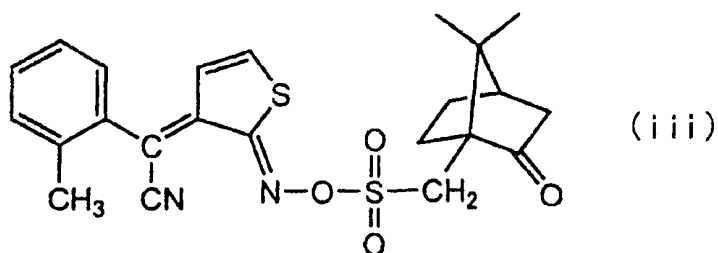
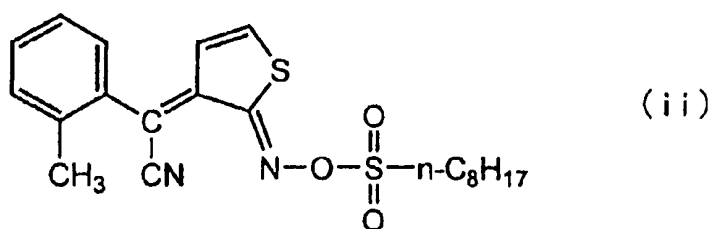
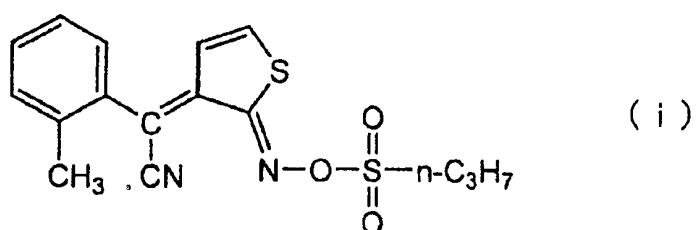
X 之烷氧基以碳數 1~4 的直鏈狀或分枝狀的烷氧基為佳。

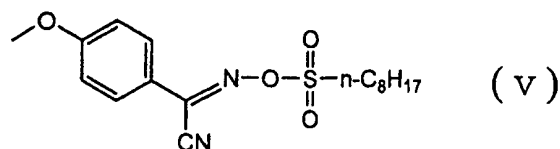
X 之鹵素原子以鹵素原子或氟原子為佳。

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。

磺酸肟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) 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、鋁等提升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 -環氧丙氧基丙基烷基二烷氧基矽烷、 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烷基二烷氧基矽烷、 γ -氯丙基三烷氧基矽烷、 γ -氫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乙烯基三烷氧基矽烷。

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 2 種以上使用。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 (A1) 成分及 (A2) 成分的總量

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-氧喹啉、吡咩、吡唑、嗒咩、嘌呤、吡咯啉、哌啶、哌咩、嗎咩、4-甲基嗎咩、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(A1)成分與(A2)成分的總量每 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(A1)成分與(A2)成分的總量每 100 質量份，通常為 10 質量份以下，以 0.01~10 質量份為佳，以 0.01~1 質量份為更佳。

<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(A1)及(A2)成分的總量每 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、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)二伸丙甘醇一甲基醚、二伸丙甘醇一乙基醚、二伸丙甘醇一丙基醚、二伸丙甘醇一丁基醚等的二伸丙甘醇一烷基醚類；

(k)二伸丙甘醇二甲基醚、二伸丙甘醇二乙基醚、二伸丙甘醇乙基甲基醚等的二伸丙甘醇二烷基醚類；

(l)二伸丙甘醇一甲基醚乙酸酯、二伸丙甘醇一乙基醚乙酸酯、二伸丙甘醇一丙基醚乙酸酯、二伸丙甘醇一丁基醚乙酸酯等的二伸丙甘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-甲基甲醯胺、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，亦可按照必要更添加苧基乙基醚、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(A1)及(A2)成分的總量每100質量份通常為50~3,000質量份為佳，以100~2,000質量份為佳，以100~500質量份為更佳。

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

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 而能夠藉由顯像形成正型畫像。

又，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°C 以下為佳，以 110°C 以下為更佳，以 80°C 以下為特佳。

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°C 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來調製。例如亦能夠將各自的成分預先溶解於溶劑而成為溶液，將該等以規定的比率混合該等來調製組成物溶液。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。

標準之 GPC 測定結果，係重量平均分子量為約 4000，分子量分布 (M_w/M_n) 為 1.6。

[合成例 3：A1-3 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、21.1 克 (0.12 莫耳) 甲基丙烯酸苄酯、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，且在氮氣氣流下於 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中，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以得到聚合物 A1-3 (甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯 / 甲基丙烯酸苄酯 / 甲基丙烯酸 2-羥基乙酯) 作為二甘醇乙基甲基醚溶液。

所得到聚合物的分子量及分子量分布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 4000，分子量分布 (M_w/M_n) 為 1.6。

[合成例 4：A1-4 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 51.9 克 (0.36 莫耳) 丙烯酸 1-乙氧基乙酯、31.7 克 (0.18 莫耳) 甲基丙烯酸苄酯、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，且在氮氣氣流下於 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中，並藉

由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以得到聚合物 A1-4(丙烯酸 1-乙氧基乙酯/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸 2-羥基乙酯)作為丙二醇一甲基醚乙酸酯溶液。

所得到聚合物的分子量及分子量分布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 5000，分子量分布 (M_w/M_n) 為 1.7。

[合成例 5：A1-5 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 28.5 克 (0.18 莫耳) 甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯、52.9 克 (0.30 莫耳) 甲基丙烯酸苄酯、10.3 克 (0.12 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，且在氮氣氣流下於 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，溶解於二甘醇乙基二甲基醚中，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以得到聚合物 A1-5(甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸)作為二甘醇乙基二甲基醚溶液。

所得到聚合物的分子量及分子量分布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 12000，分子量分布 (M_w/M_n) 為 1.8。

[合成例 6：A1-6 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 63.7 克 (0.30 莫耳) 甲基丙烯酸 1-環己氧基乙酯、40.3 克 (0.30 莫耳) 對甲氧基苯乙

烯及 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，且在氮氣氣流下於 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中，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以得到聚合物 A1-6(甲基丙烯酸 1-己氧基乙酯/對甲氧基苯乙烯)作為二甘醇乙基甲基醚溶液。

所得到聚合物的分子量及分子量分布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 7：A1-7 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 71.5 克 (0.42 莫耳) 甲基丙烯酸 2-四氫吡喃酯、19.5 克 (0.12 莫耳) 對乙醯氧基苯乙烯、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，且在氮氣氣流下於 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與二甘醇乙基甲基醚的混合溶劑中，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以得到聚合物 A1-7(甲基丙烯酸 2-四氫吡喃酯/對乙醯氧基苯乙烯/甲基丙烯酸 2-羥基乙酯)作為丙二醇一甲基醚乙酸酯與二甘醇乙基甲基醚的混合溶劑的溶液。

所得到聚合物的分子量及分子量分布以聚合苯乙烯為

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 1.7。

[合成例 8：A2-1 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 51.2 克 (0.36 莫耳) 甲基丙烯酸環氧丙酯、42.3 克 (0.24 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，且在氮氣氣流下於 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中，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以得到聚合物 A2-1(甲基丙烯酸環氧丙酯/甲基丙烯酸苄酯)作為二甘醇二甲基醚溶液。

所得到聚合物的分子量及分子量分布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 9：A2-2 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 46.1 克 (0.36 莫耳) 丙烯酸環氧丙酯、15.6 克 (0.12 莫耳) 甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、19.5 克 (0.12 莫耳) 對乙醯氧基苯乙烯及 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，且在氮氣氣流下於 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中，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以得到聚合物

A2-2(丙烯酸環氧丙酯/甲基丙烯酸 2-羥基乙酯/對乙醯氧基苯乙烯)作為二甘醇二甲基醚溶液。

所得到聚合物的分子量及分子量分布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 5000，分子量分布 (M_w/M_n) 為 1.6。

[合成例 10：A2-3 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 58.9 克 (0.30 莫耳) 3,4-環氧基甲基丙烯酸環己基甲酯 (DAICEL 化學公司製 CYCLOMER M100)、31.7 克 (0.18 莫耳) 甲基丙烯酸苄酯、10.3 克 (0.12 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，且在氮氣氣流下於 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中，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以得到聚合物 A2-3 (3,4-環氧基甲基丙烯酸環己基甲酯/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸) 作為二甘醇二甲基醚溶液。

所得到聚合物的分子量及分子量分布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 11：A2-4 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 52.9 克 (0.30 莫耳) 對乙烯基苯基環氧丙基醚、19.0 克 (0.12 莫耳) 甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯、29.2 克 (0.18 莫耳) 對乙醯氧基苯乙烯及 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，且在氮氣氣流下於 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中，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以得到聚合物 A2-4(對乙烷基苯基環氧丙基醚/甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯/對乙醯氧基苯乙烯)作為二甘醇二甲基醚溶液。

所得到聚合物的分子量及分子量分布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 4000，分子量分布 (M_w/M_n) 為 1.6。

[合成例 12：A2-5 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 34.1 克 (0.24 莫耳) 甲基丙烯酸環氧丙酯、38.0 克 (0.24 莫耳) 甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯、15.6 克 (0.12 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，且在氮氣氣流下於 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中，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以得到聚合物 A2-5(甲基丙烯酸環氧丙酯/甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯/甲基丙烯酸 2-羥基乙酯)作為二甘醇二甲基醚溶液。

所得到聚合物的分子量及分子量分布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) 爲 1.7。

[合成例 13：A2-6 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 34.1 克 (0.24 莫耳) 甲基丙烯酸環氧丙酯、28.5 克 (0.18 莫耳) 甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯、7.8 克 (0.06 莫耳) 甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、21.1 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) 作爲自由基聚合引發劑，且在氮氣氣流下於 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中，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以得到聚合物 A2-6 (甲基丙烯酸環氧丙酯 / 甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯 / 甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 / 甲基丙烯酸苄酯) 作爲二甘醇二甲基醚溶液。

所得到聚合物的分子量及分子量分布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。

[合成例 14：A2-7 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 51.2 克 (0.36 莫耳) 甲基丙烯酸環氧丙酯、21.1 克 (0.12 莫耳) 甲基丙烯酸苄酯、10.3 克 (0.12 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) 作爲自由基聚合引發劑，且在氮氣氣流下於 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中，並藉由減壓餾去溶液中

所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以得到聚合物 A2-7(甲基丙烯酸環氧丙酯/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸)作為二甘醇二甲基醚溶液。

所得到聚合物的分子量及分子量分布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 4000，分子量分布 (M_w/M_n) 為 1.6。

[合成比較例 1：A'1-8 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 51.2 克 (0.36 莫耳) 甲基丙烯酸第三丁酯、21.1 克 (0.12 莫耳) 甲基丙烯酸苄酯、10.3 克 (0.12 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，且在氮氣氣流下於 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中，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以得到聚合物 A'1-8 (甲基丙烯酸第三丁酯/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸) 作為丙二醇一甲基醚乙酸酯溶液。

所得到聚合物的分子量及分子量分布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 1.6。

[合成比較例 2：A'1-9 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 克乙基乙烯基醚及 300 毫升乙酸乙酯，並對其添加觸媒量的對甲苯磺酸，且

在氮氣氣流下於室溫反應 3 小時。添加少量的三乙胺後，以純水水洗。在乙酸乙酯層添加丙二醇一甲基醚乙酸酯，並藉由減壓餾去乙酸乙酯，以得到聚合物 A'1-9 (對 1-乙氧基乙氧基苯乙烯 / 對羥基苯乙烯) 作為丙二醇一甲基醚乙酸酯溶液。

所得到聚合物之對 1-乙氧基乙氧基苯乙烯單位與對羥基苯乙烯單位的構成比率係從 NMR 測定為約 35 : 65。又，以聚苯乙烯為標準之 GPC 測定結果，係重量平均分子量為約 9000，分子量分布 (Mw/Mn) 為 1.2。

[合成比較例 3 : A'1-10 的合成]

依照特開 2004-264623 的合成例 1，來進行 A'-10 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 質量份甲基丙烯酸 1-(環己基氧基)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 -甲基苯乙烯聚合物且氮氣取代後，慢慢地開始攪拌。使溶液的溫度上升至 70℃，並將該溫度保持 5 小時，來得到含有共聚物 (A'1-10) 之聚合物溶液。

所得到聚合物的分子量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 11000，分子量分布 (Mw/Mn) 為 1.9。

[實施例 1~9 及比較例 1~6]

(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爲均勻的溶液後，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。測定該組成物於 23℃ 恆溫層保存 1 個月後的黏度。對調製後的黏度，室溫保存 1 個月後的黏度上升爲小於 5% 時，評價爲 ○，5% 以上時爲 ×。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，來形成膜厚度爲 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}) 作爲敏感度。

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 18mW/cm^2 之紫外線進行曝光。接著，使用鹼性顯像液(2.38 質量%的氫氧化四甲銨水溶液)在 23°C 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°C 加熱 1 小時，在玻璃基板上形成加熱硬化膜。又，將前述 100 秒全面曝光後的圖案在烘箱中以 240°C 加熱 1 小時，同樣地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 $(1 - \text{加熱硬化膜的殘留物尺寸} \div \text{顯像後之殘留物尺寸}) \times 100(\%)$ ，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 奈米測定在 220°C 加熱 1 小時所得到的加熱硬化膜的透射率，將最低透射率大於 95%評價為○，90～95%時為△，小於 90%時為×

另一方面，使用分光光度計(U-3000：日立製作所製)以波長 400～800 奈米測定在 240°C 加熱 1 小時所得到的加熱硬化膜的透射率，來求得其最低透射率。又，使用 ULVAC 公司製 DEKTAK-3 測定膜厚度，來求得膜厚度每 1 微米的透射率。

將在在 220℃ 加熱 1 小時所得到的加熱硬化膜使用切割刀在縱橫向以 1 毫米間隔切入切口，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]

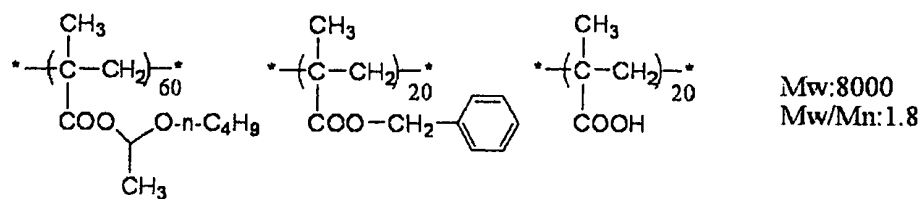
	(A)成分				(B)成分		(C)成分		鹼性化合物		溶劑		界面活性劑	
	種類 (A1)	種類 (A2)	樹脂 摻合比 (A1 : A2)	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份		
實施例 1	A1-1	A2-1	50 : 50	100	B1	3.0	C1	2.1	D1	0.02	E1	160	F1	0.05
實施例 2	A1-2	A2-2	50 : 50	100	B2	2.8	C2	2.1	D2	0.02	E2	160	F1	0.05
實施例 3	A1-3	A2-3	50 : 50	100	B3	2.5	C3	2.1	D1	0.02	E3	160	F2	0.05
實施例 4	A1-4	A2-4	50 : 50	100	B4	2.5	C1	2.1	D2	0.02	E1	160	F2	0.05
實施例 5	A1-5	A2-5	50 : 50	100	B1+B4	B1 : 1.3 +B4 : 1.3	C1	2.1	D1	0.02	E2	120	F3	0.05
實施例 6	A1-6	A2-6	50 : 50	100	B1	2.8	C1	2.1	D1	0.02	E3	120	F3	0.05
實施例 7	A1-7	A2-7	50 : 50	100	B1	3.0	C1	2.1	D1	0.02	E1 +E3	E1 : 80 +E3 : 80	F1	0.05
實施例 8	A1-1	A2-8	60 : 40	100	B2	3.0	C1	2.1	D1	0.02	E1	160	F1	0.05
實施例 9	A1-3	A2-5	30 : 70	100	B2	3.0	-	-	D1	0.02	E3	160	F1	0.05
比較例 1	A1-1	-	100 : 0	100	B1	3.0	C1	2.1	D1	0.02	E1	120	F1	0.05
比較例 2	-	A2-1	0 : 100	100	B1	3.0	C1	2.1	D1	0.02	E1	120	F1	0.05
比較例 3	A'1-8	A2-1	50 : 50	100	B1	3.0	C1	2.1	D1	0.02	E1	120	F1	0.05
比較例 4	A'1-9	-	100 : 0	100	B1	3.0	C1	2.1	D1	0.02	E1	120	F1	0.05
比較例 5	A'-10		-	100	B'6	10.0	-	-	-	-	E3	257	-	-
比較例 6	A'-10		-	100	B'6	5.0	-	-	-	-	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。

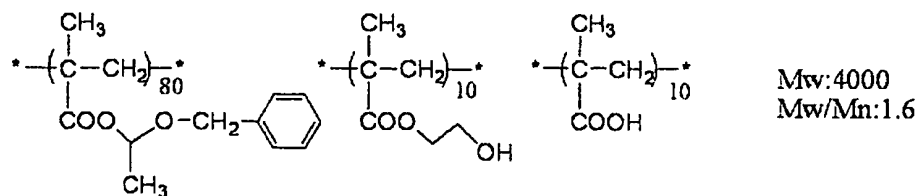
(A)成分

構成單位右側之數值係表示構成單位之莫耳比。

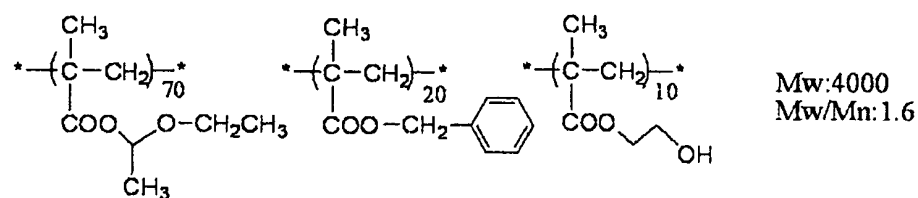
A 1 - 1 :



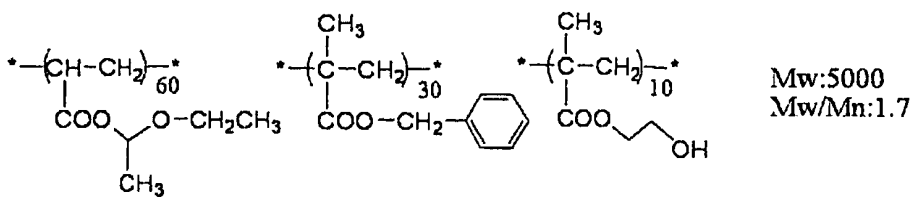
A 1 - 2 :



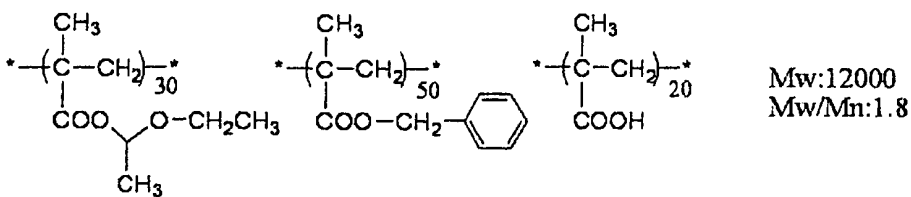
A 1 - 3 :



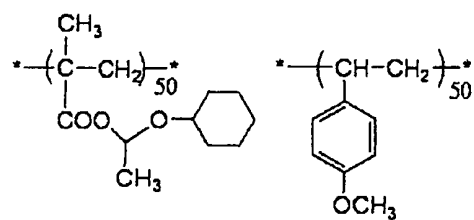
A 1 - 4 :



A 1 - 5 :

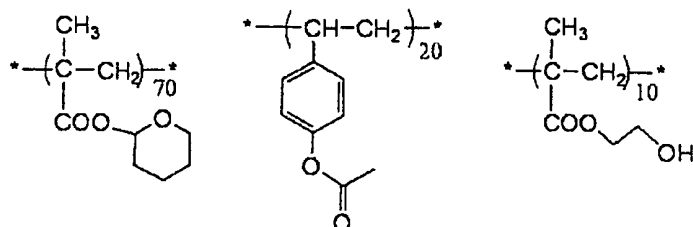


A 1 - 6 :



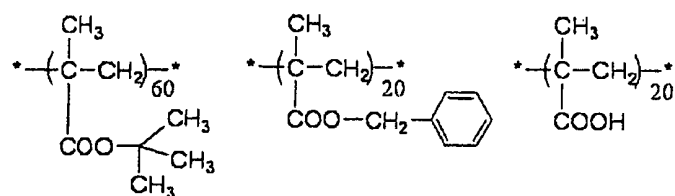
Mw:8000
Mw/Mn:1.7

A 1 - 7 :



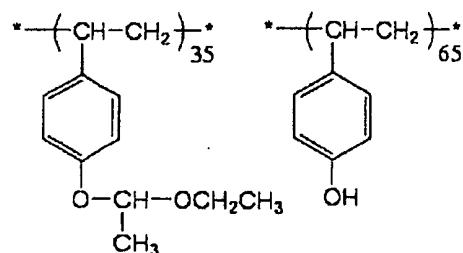
Mw:6000
Mw/Mn:1.7

A' 1 - 8 :



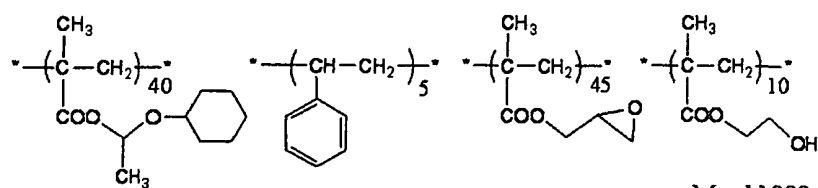
Mw:8000
Mw/Mn:1.6

A' 1 - 9 :



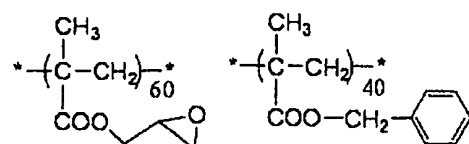
Mw:9000
Mw/Mn:1.2

A' - 10 :



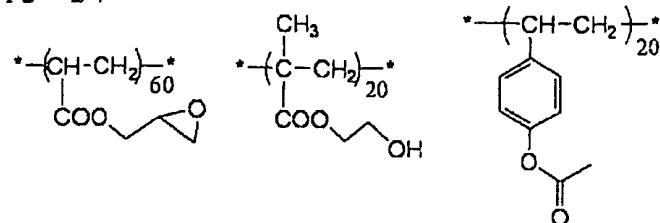
Mw:11000
Mw/Mn:1.9

A 2 - 1 :



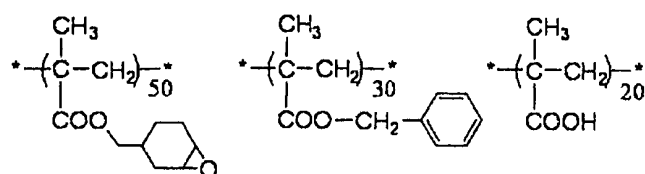
Mw:8000
Mw/Mn:1.7

A 2 - 2 :



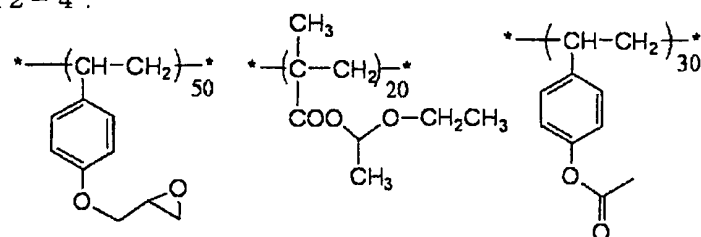
Mw:5000
Mw/Mn:1.6

A 2 - 3 :



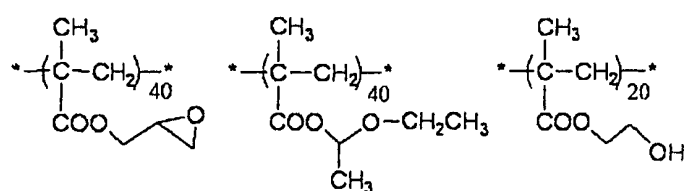
Mw:7000
Mw/Mn:1.7

A 2 - 4 :



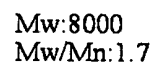
Mw:4000
Mw/Mn:1.6

A 2 - 5 :

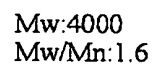


Mw:9000
Mw/Mn:1.7

2

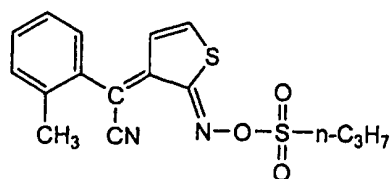


2

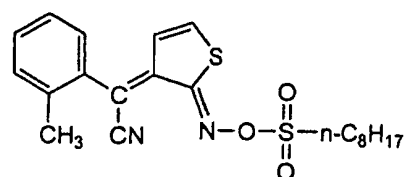


(B)成分

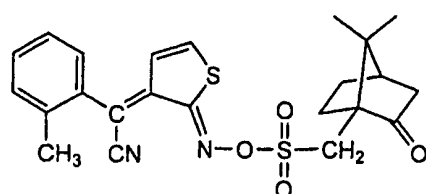
B1 : IRGACURE PAG 103(CIBA SPECIALTY CHEMICALS 公司製)



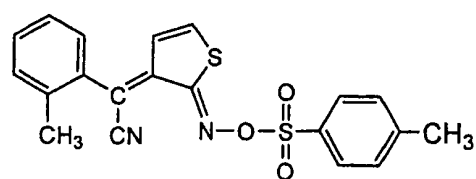
B2 : IRGACURE PAG 108(CIBA SPECIALTY CHEMICALS 公司製)



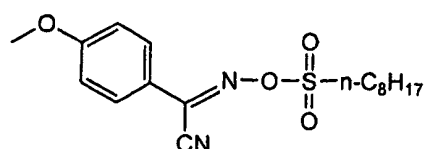
B3 : CGI 1380(CIBA SPECIALTY CHEMICALS 公司製)



B4 : IRGACURE PAG 121(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

[表面處理劑]

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(220℃ /1 小時加熱後)	透射率(240℃ /1 小時加熱後)
實施例 1	2.38	○	48	99	○	○	○	98%
實施例 2	2.38	○	49	99	○	○	○	96%
實施例 3	2.38	○	52	98	○	○	○	97%
實施例 4	2.38	○	51	98	○	○	○	96%
實施例 5	2.38	○	52	99	○	○	○	98%
實施例 6	2.38	○	50	99	○	○	○	96%
實施例 7	2.38	○	52	99	○	○	○	97%
實施例 8	0.4	○	55	99	○	○	○	98%
實施例 9	0.4	○	57	99	○	○	○	98%
比較例 1	2.38	○	49	98	×	○	○	98%
比較例 2	2.38	○	無法形成畫像			○	○	98%
比較例 3	2.38	○	無法形成畫像			○	○	97%
比較例 4	2.38	○	51	97	×	○	△	70%
比較例 5	2.38	○	>800	99	○	×	○	85%
比較例 6	0.4	○	>800	99	○	×	○	86%

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。

因為本發明的正型感光性樹脂組成物具有高敏感度，能夠效率良好地生液晶顯示元件、積體電路元件、固體攝像元件或有機 EL 等的電子組件。

使用本發明的正型感光性樹脂組成物所得到的液晶顯示元件之透射率高，能夠降低消耗電力。

七、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。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

九、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，係有關於一種能夠形成液晶顯示元件、積體電路元件、固態攝影攝影元件、有機 EL 等電子組件的平坦化膜、保護膜或層間絕緣膜之適當的正型感光性樹脂組成物及使用它之硬化膜形成方法。

【先前技術】

向來，在液晶顯示元件、積體電路元件、固態攝影攝影元件、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，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進而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

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硬化來得到耐熱性、黏附性及透射率等優良之硬化膜。

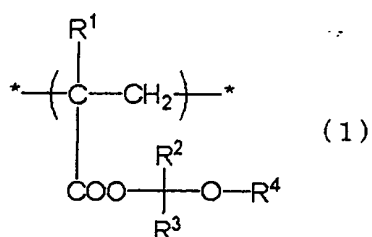
而且，提供一種使用該硬化膜形成方法所得到的硬化膜。而且，提供一種具有該硬化膜之液晶顯示元件、積體電路元件、固態攝影攝影元件或有機 EL 顯示元件。

[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，其特徵係含有(A1)樹脂，其係鹼不溶性或鹼難溶性，且含有具有酸解離性基之下述通式(1)所示之構成單位，並且當該酸解離性基解離後時變為鹼可溶性；(A2)樹脂，其含有具有能夠與羧基反應而形成共價鍵之官能基之構成單位；及(B)化合物，其係藉由照射光化射線或放射線而產生酸；



在通式(1)，

R^1 係表示氫原子、甲基、鹵素原子或氰基，

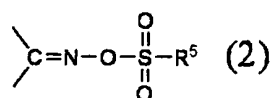
R^2 及 R^3 係各自獨立地表示氫原子、直鏈狀或分枝狀烷基或環烷基，但 R^2 及 R^3 的至少一個係表示直鏈狀或分枝狀烷基或環烷基，

R^4 係表示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(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 奈米以上的光化射線來產生酸之化合物。

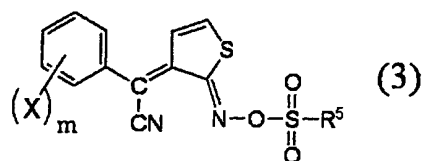
(3) 如(1)或(2)之正型感光性樹脂組成物，其中(B)成分係含有下述通式(2)所示磺酸肟基(oxime sulfonate group)之化合物，



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(1)至(3)項中任一項之正型感光性樹脂組成物，其中(B)成分係下述通式(3)所示之化合物，



在通式(3)，

R^5 係與通式(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 為 2 或 3 時，複數個 X 可以相同亦可以不同。

(5) 如(1)至(4)項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) 如(1)之正型感光性樹脂組成物，其中(A2)成分係含有具有能夠與羧基反應而形成共價鍵之官能基之構成單位；及通式(1)所示之構成單位。

(7) 一種硬化膜形成方法，包含以下製程：將如(1)至(6)項中任一項之正型感光性樹脂組成物塗布在基板上並乾燥，來形成塗膜之製程；透過光罩並使用光化射線或放射線進行曝光之製程；使用鹼顯像液進行顯像，來形成圖案之製程；及加熱處理所得到的圖案之製程。

(8) 如(7)之硬化膜形成方法，其中更包含在使用鹼顯像液進行顯像，來形成圖案之製程後，且在加熱處理所得到的圖案之製程前，進行全面曝光之製程。

(9) 一種硬化膜，其係使用如(7)或(8)項之硬化膜形成方法所形成。

(10) 一種液晶顯示元件，其具有如(9)之硬化膜。

(11) 一種積體電路元件，其具有如(9)之硬化膜。

(12) 一種固態攝影攝影元件，其具有如(9)之硬化膜。

(13) 一種有機 EL 元件，其具有如(9)之硬化膜。

以下，更舉出本發明的較佳實施態樣

(14) 如(1)至(6)項中任一項之正型感光性樹脂組成物，其中相對於(A1)及(A2)成分的總量 100 質量份，使(B)成分含有 0.1~10 質量份。

(15) 如(1)至(6)及(14)項中任一項之正型感光性樹脂組成

物，其中相對於(A1)及(A2)成分的總量100質量份，使(C)成分含有0.1~20質量份。

[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，能夠藉由使其硬化來得到耐熱性、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之特徵係含有2種類的特定樹脂作為樹脂成分；及含有藉由照射光化射線或放射線來產生酸之化合物。

(A)樹脂成分

本發明之正型感光性樹脂組成物所含有的樹脂成分(A)係含有樹脂(亦稱為「(A1)成分」)，其係含有通式(1)所示之構成單位，為鹼不溶性或鹼難溶性且酸解離性基解離後時變為鹼可溶性；及樹脂(亦稱為「(A2)成分」)，其含有具有能夠與羧基反應而形成共價鍵之官能基之構成單位；而且，亦可以含有除此以外的樹脂。在此，酸解離性

苯基環氧丙基醚、間乙烯基苯基環氧丙基醚、對乙烯基苯基環氧丙基醚等的乙烯基苯基環氧丙基醚類；丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯、甲基丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯等。該等之中，以丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、對乙烯基苯基環氧丙基醚、丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯、甲基丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯為佳，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。

為了形成含有能夠與羧基反應而形成共價鍵的官能基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。

在(A2)成分，按照必要亦能夠共聚合單體，該單體具有能夠用於形成具有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以外的構成單位。

該等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-

又，本發明的組成物亦可以含有(A1)成分及(A2)成分以外的樹脂，(A1)成分與(A2)成分以外的樹脂之含量係相對於(A1)成分與(A2)成分的總量每100質量份，以30質量份以下為佳。

構成(A)成分之總樹脂的總重複單位中，通式(1)所示結構單位的含有率以10~90莫耳%為佳，以20~50莫耳%為更佳。

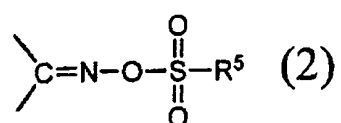
具有能夠與羧基反應而形成共價鍵的官能基之構成單位的含有率以5~50莫耳%為佳，以10~40莫耳%為更佳。

通式(1)所示結構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的含有率，總量係在構成(A)成分之總樹脂的重複單位中，以85莫耳%以下為佳，以70莫耳%以下為更佳。

(B)藉由照射光化射線或放射線產生酸之化合物

藉由照射在本發明所使用的光化射線或放射線而產生酸之化合物(亦稱為「(B)成分」)，可舉出例如鎢鹽或碘鎢鹽、重氮甲烷化合物、醯亞胺磺酸鹽及磺酸肟(oxime sulfonate)化合物等，可單獨或組合使用2種類以上。

(B)成分係以對波長300奈米以上的光化射線感光，並產生酸為佳，以含有通式(2)所示之磺酸肟基之化合物為更佳。



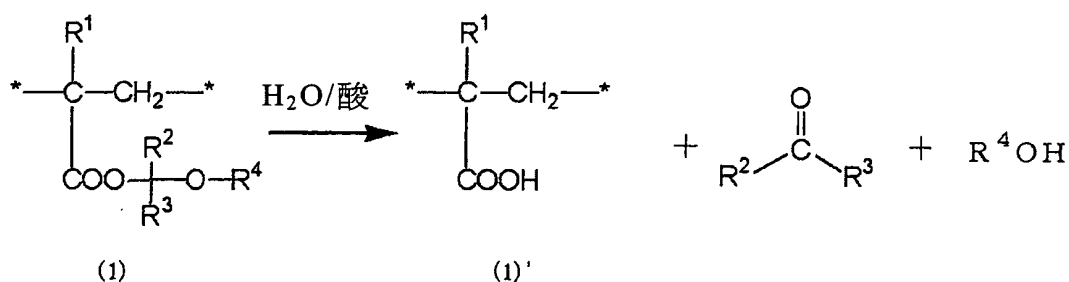
在通式(2)，

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光化射線或放射線，(B)成分分解而產生酸。藉由所產生的酸之觸媒作用，在(A1)成分中所含有通式(1)所示之構成單位的酸解離性基藉由加水分解反應而解離並產生羧基。藉由使用鹼顯像該曝光後的塗膜顯像，除去曝光部其含有具有在鹼顯像液中容易溶解的羧基之樹脂，能夠形成正型感光性樹脂組成物。

該加水分解反應的反應式係如下所示。



為了加速本加水分解反應，可按照必要進行曝光後加熱處理：Post Exposure Bake(以後稱為PEB)。該加熱溫度係高溫時，因為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，因為酸解離反應的活性化能量高，為了使酸解離性基解離必須在高溫進行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

<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、旋轉塗布法及狹縫塗布法等方法。

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，透過規定圖案的光罩，照射光化射線或放射線，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。

在光化射線或放射線的放射，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奈米以上波長的光化射線為佳。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 (A1) 成分之酸解離性基脫離並產生羧基，且與在 (A2) 成分之羧基、交聯結構反應，使交聯而能夠形成耐熱性、硬度等優良之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光化射線或放射線，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：A1-1 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、21.1 克(0.12 莫耳)甲基丙烯酸苄酯、10.3 克(0.12 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，且在氮氣氣流下於 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中，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以得到聚合物 A1-1(甲基丙烯酸 1-正丁氧基乙基/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸)作為丙二醇一甲基醚乙酸酯溶液。

所得到聚合物的分子量及分子量分布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：A1-2 的合成]

在 500 毫升之 3 頸燒瓶，添加 105.7 克(0.48 莫耳)甲基丙烯酸 1-正丁氧基乙酯、7.8 克(0.06 莫耳)甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、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，且在氮氣氣流下於 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，溶解於二甘醇一甲基醚中，並藉由減壓餾去溶液中所含有的庚烷及甲基異丁基酮，以得到聚合物 A1-2(甲基丙烯酸 1-苄氧基乙酯/甲基丙烯酸 2-羥基乙酯/甲基丙烯酸)作為二甘醇一甲基醚溶液。

所得到聚合物的分子量及分子量分布以聚合苯乙烯為

[產業上之利用可能性]

藉由本發明的正型感光性樹脂組成物，能夠得到一種敏感度、殘膜率及保存安定性優良之塗膜。又，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。本發明之圖案形成方法，用以形成液晶顯示元件、積體電路元件、固態攝影攝影元件、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。

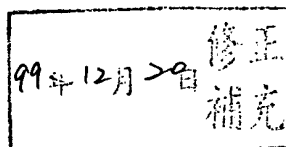
本發明係基於 2007 年 9 月 28 日申請的日本許專利申請(特願 2007-256203)及 2008 年 9 月 25 日申請的日本許專利申請(特願 2008-246883)，該等內容係以參照的方式併入本文中。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。



五、中文發明摘要：

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，和藉由使用該正型感光性樹脂組成物之硬化膜形成方法，來提供一種耐熱性、黏附性、透射率等優良的硬化膜，該正型感光性樹脂組成物含有樹脂（其係鹼不溶性或鹼難溶性，且含有藉由酸解離性基解離而產生羧基之特定丙烯酸系構成單位，並且酸解離性基解離後時變為鹼可溶性）；樹脂（其含有具有能夠與羧基反應而形成共價鍵之官能基之構成單位）；及化合物（其係藉由照射光化射線或放射線而產生酸）。

六、英文發明摘要：

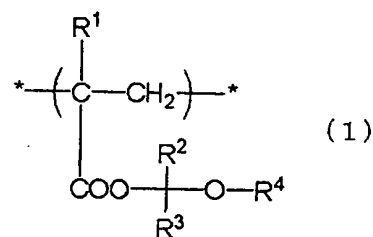
This invention provides a positive photosensitive resin composition having excellent sensitivity, residual film and storage stability; and a curable film forming method using the positive photosensitive resin composition. The curable film has excellent thermo-resistance, adhesion property, and penetrability. The positive photosensitive resin composition comprises an alkaline-insoluble or less alkaline-soluble resin comprising certain acrylic-based units that produces carboxyl via dissociating the acid-dissociable group and becomes alkaline-soluble after the dissociation; a resin comprises a functional unit which may form a covalent bond via a reaction with carboxyl; and a compound that produces acid via active light or radiation.

第 097137302 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

(2010年12月20日修正)

十、申請專利範圍：

1. 一種正型感光性樹脂組成物，其特徵係含有 (A1) 樹脂，其係鹼不溶性或鹼難溶性，且含有具有酸解離性基之下述通式 (1) 所示之構成單位，並且當該酸解離性基解離後時變為鹼可溶性；(A3) 樹脂，其含有具有作為能夠與羧基反應而形成共價鍵之官能基的環氧基或氧雜環丁烷基之構成單位及以下述通式 (1) 所示之構成單位；及 (B) 化合物，其係藉由照射光化射線或放射線而產生酸；



在通式 (1)，

R^1 係表示氫原子、甲基、鹵素原子或氰基，

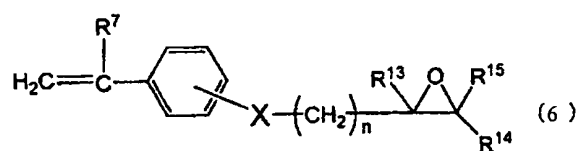
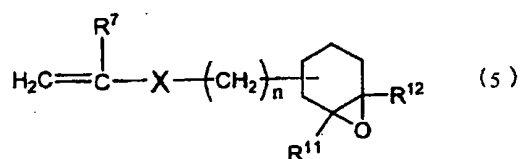
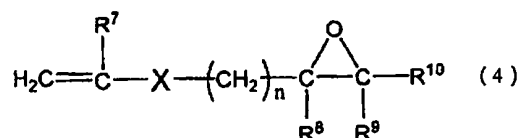
R^2 及 R^3 係各自獨立地表示氫原子、直鏈狀或分枝狀烷基或環烷基，但 R^2 及 R^3 的至少一個係表示直鏈狀或分枝狀烷基或環烷基，

R^4 係表示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. 如申請專利範圍第 1 項之正型感光性樹脂組成物，其中

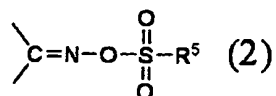
該具有能夠與羧基反應而形成共價鍵之官能基之構成單位，係使用以下述通式(4)、通式(5)及通式(6)所示之自由基聚合性單體而形成且含有環氧基作為官能基之構成單位，



通式(4)~(6)中，X係表示2價的連接基， R^7 係表示氫原子、甲基或鹵素原子， R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及 R^{15} 係各自獨立地表示氫原子或烷基，n係1~10的整數。

- 3.如申請專利範圍第2項之正型感光性樹脂組成物，其中該具有能夠與羧基反應而形成共價鍵之官能基之構成單位，係使用丙烯酸3,4-環氧環己基甲酯、甲基丙烯酸3,4-環氧環己基甲酯而形成的構成單位。
- 4.如申請專利範圍第1項之正型感光性樹脂組成物，其中(B)成分係藉由照射波長300奈米以上的光化射線來產生酸之化合物。
- 5.如申請專利範圍第1項之正型感光性樹脂組成物，其中(B)成分係含有下述通式(2)所示磺酸肟基(oxime sulfonate

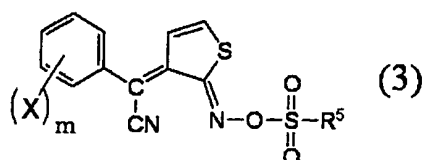
group)之化合物，



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。

- 6.如申請專利範圍第 5 項之正型感光性樹脂組成物，其中 (B)成分係下述通式(3)所示之化合物，



在通式(3)，

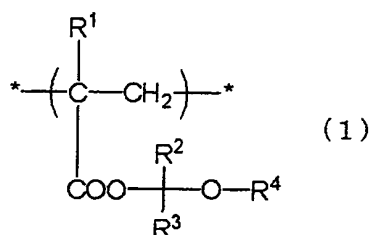
R^5 係與通式(2)之 R^5 相同，X 係表示直鏈狀或分枝狀烷基、烷氧基或鹵素原子，

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

- 7.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。
- 8.一種硬化膜形成方法，包含將如申請專利範圍第 1 之正型感光性樹脂組成物塗布在基板上並乾燥，來形成塗膜；透過光罩並使用光化射線或放射線將上述塗膜進行曝光；使用鹼顯像液進行顯像來形成圖案；及加熱處理上述圖案。
- 9.如申請專利範圍第 8 項之硬化膜形成方法，其中更包含

在形成上述圖案之後，且在加熱處理上述圖案之前，進行全面曝光。

- 10.一種硬化膜，其係使用如申請專利範圍第 8 項之硬化膜形成方法所形成。
- 11.一種液晶顯示元件，其具有如申請專利範圍第 10 項之硬化膜。
- 12.一種積體電路元件，其具有如申請專利範圍第 10 項之硬化膜。
- 13.一種固態攝影元件，其具有如申請專利範圍第 10 項之硬化膜。
- 14.一種有機 EL 元件，其具有如申請專利範圍第 10 項之硬化膜。
- 15.一種電子組件的層間絕緣膜形成用正型感光性樹脂組成物，其特徵係含有(A1)樹脂，其係鹼不溶性或鹼難溶性，且含有具有酸解離性基之下述通式(1)所示之構成單位，並且當該酸解離性基解離後時變為鹼可溶性；(A2)樹脂，其含有具有作為能夠與羧基反應而形成共價鍵所得之官能基之環氧基或氧雜環丁烷基之構成單位及以下述通式(1)所示之構成單位；及(B)化合物，其係藉由照射活性光線或放射線而產生酸；



在通式(1)，

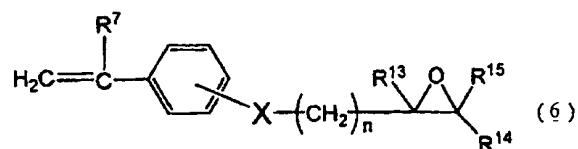
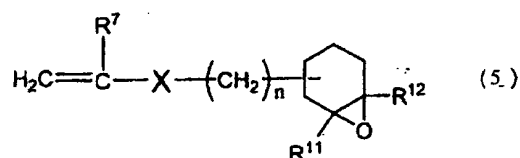
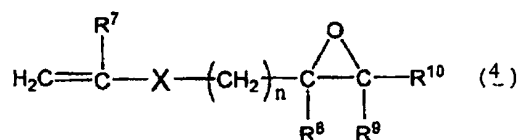
R^1 係表示氫原子、甲基、鹵素原子或氰基，

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，但 R^2 及 R^3 的至少一個係表示直鏈狀或分枝狀烷基或環烷基，

R^4 係表示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。

16. 如申請專利範圍第 15 項之電子組件的層間絕緣膜形成用正型感光性樹脂組成物，其中該具有能夠與羧基反應而形成共價鍵之官能基之構成單位，係使用以下述通式(4)、通式(5)及通式(6)所示之自由基聚合性單體而形成且含有環氧基作為官能基之構成單位，

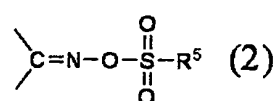


通式(4)~(6)中，X係表示2價的連結基， R^7 係表示氫原子、甲基或鹵素原子， R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及 R^{15} 係各自獨立地表示氫原子或烷基，n係1~10的整數。

17.如申請專利範圍第 16 項之電子組件的層間絕緣膜形成用正型感光性樹脂組成物，其中該具有能夠與羧基反應而形成共價鍵之官能基之構成單位，係使用丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯、甲基丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯而形成的構成單位。

18.如申請專利範圍第 15 項之電子組件的層間絕緣膜形成用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。

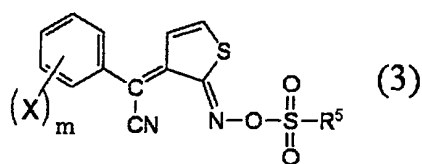
19.如申請專利範圍第 15 項之電子組件的層間絕緣膜形成用正型感光性樹脂組成物，其中(B)成分係含有下述通式(2)所示磺酸肟基(oxime sulfonate group)之化合物，



在通式(2)，

R⁵ 係表示亦可被取代之直鏈狀或分枝狀烷基、環烷基或芳基。

20.如申請專利範圍第 19 項之電子組件的層間絕緣膜形成用正型感光性樹脂組成物，其中(B)成分係下述通式(3)所示之化合物，



在通式(3)，

R^5 係與通式(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 為 2 或 3 時，複數個 X 可以相同亦可以不同。

21.如申請專利範圍第 15 項之電子組件的層間絕緣膜形成用正型感光性樹脂組成物，其中更含有(C)黏附助劑。

22.如申請專利範圍第 15 項之電子組件的層間絕緣膜形成用正型感光性樹脂組成物，其中(A2)成分係含有具有能夠與羧基反應而形成共價鍵之官能基之構成單位；及前述通式(1)所示之構成單位。

23.如申請專利範圍第 15 項之電子組件的層間絕緣膜形成用正型感光性樹脂組成物，其中上述電子組件為積體電路元件。

24.一種電子組件的層間絕緣膜之形成方法，其係包含將如申請專利範圍第 15 項之電子組件的層間絕緣膜形成用正型感光性樹脂組成物塗布在基板上並乾燥，而形成塗膜；透過光罩並使用活性光線或放射線將上述塗膜進行曝光；使用鹼顯像液進行顯像，而形成圖案；及加熱處理上述圖案。

25.如申請專利範圍第 24 項之電子組件的層間絕緣膜之形成方法，其中更包含在形成上述圖案之後，且在加熱處理前述圖案之前，進行全面曝光。

26.一種電子組件之層間絕緣膜，其係使用如申請專利範圍

第 24 項之電子組件的層間絕緣膜之形成方法所形成。

27.一種液晶顯示元件，其係具有如申請專利範圍第 26 項之電子組件之層間絕緣膜。

28.一種積體電路元件，其係具有如申請專利範圍第 26 項之電子組件之層間絕緣膜。

29.一種固態攝影元件，其係具有如申請專利範圍第 26 項之電子組件之層間絕緣膜。

30.一種有機 EL 元件，其係具有如申請專利範圍第 26 項之電子組件之層間絕緣膜。