



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103380400 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201280007372. 6

(22) 申请日 2012. 04. 26

(30) 优先权数据

2011-106297 2011. 05. 11 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 08. 01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/061246 2012. 04. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/153648 JA 2012. 11. 15

(73) 专利权人 株式会社艾迪科

地址 日本东京都

(72) 发明人 竹之内宏美 尾见仁一

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 张楠 陈建全

(51) Int. Cl.

G03F 7/023(2006. 01)

C07F 7/18(2006. 01)

C07F 7/21(2006. 01)

C08G 77/16(2006. 01)

C08G 77/38(2006. 01)

C08G 77/50(2006. 01)

G03F 7/075(2006. 01)

G03F 7/40(2006. 01)

H01L 21/027(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2010/047248 A1, 2010. 04. 29,

CN 1782878 A, 2006. 06. 07,

JP 特开 2010-138270 A, 2010. 06. 24,

CN 101855598 A, 2010. 10. 06,

审查员 王妍

权利要求书2页 说明书27页

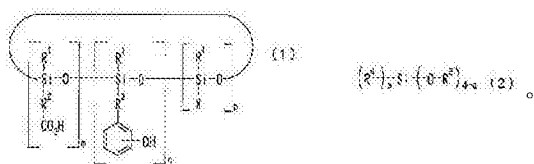
(54) 发明名称

正型感光性组合物及其固化物

(57) 摘要

一种正型感光性组合物,其含有:(A)具有使式(1)表示的化合物与式(2)表示的化合物发生水解-缩合反应而得到的结构的含硅烷醇基的聚硅氧烷化合物、(B)具有至少2个含环氧基有机基团的化合物、(C)邻叠氮萘醌类、以及(D)有机溶剂。R¹表示C1~4的烷基等,R²表示C2~10的2价烃基,R³表示C2~10的2价饱和脂肪族烃基,X表示由通式(3)~(5)表示的基团(详细情况参见说明书)。m、n和p表示满足m:n:p为1:2.1~12:1~6以及m+n+p为3~6的数。R⁴表示C1~4的烷基等,R⁵表示C1~4的烷基,a表示1~2,

CN 103380400 B



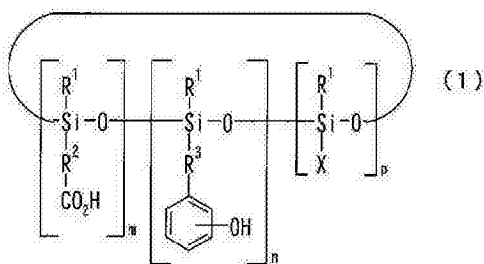
1. 一种正型感光性组合物,其特征在于,其含有:

作为(A)成分的含硅烷醇基的聚硅氧烷化合物,所述含硅烷醇基的聚硅氧烷化合物具有使下述通式(1)表示的环状硅氧烷化合物与下述通式(2)表示的烷氧基硅烷化合物发生水解-缩合反应而得到的结构,

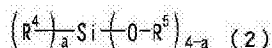
作为(B)成分的具有至少 2 个含环氧基有机基团的化合物,

作为(C)成分的邻叠氮萘醌类,以及

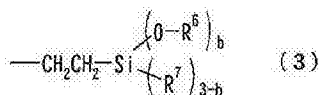
作为(D)成分的有机溶剂,



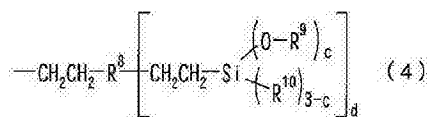
所述通式(1)中, R¹表示碳原子数为 1 ~ 4 的烷基或碳原子数为 6 ~ 10 的芳基, R²表示碳原子数为 2 ~ 10 的 2 价的烃基, R³表示碳原子数为 2 ~ 10 的 2 价的饱和脂肪族烃基, X 表示由下述通式(3)表示的基团、由下述通式(4)表示的基团或由下述通式(5)表示的基团, m、n 和 p 分别表示每 1 分子的平均的数, 并且是满足 m : n : p 为 1 : 2.1 ~ 12 : 1 ~ 6 以及 m+n+p 为 3 ~ 6 的数,



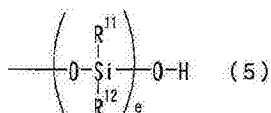
所述通式(2)中, R⁴表示碳原子数为 1 ~ 4 的烷基或碳原子数为 6 ~ 10 的芳基, R⁵表示碳原子数为 1 ~ 4 的烷基, a 表示 1 ~ 2 的数,



所述通式(3)中, R⁶表示碳原子数为 1 ~ 4 的烷基, R⁷表示碳原子数为 1 ~ 4 的烷基或碳原子数为 6 ~ 10 的芳基, b 表示 1 ~ 3 的数,



所述通式(4)中, R⁸表示从分子量为 1000 以下的二乙烯基化合物或三乙烯基化合物中除去了乙烯基后的残基, R⁹表示碳原子数为 1 ~ 4 的烷基, R¹⁰表示碳原子数为 1 ~ 4 的烷基或苯基, c 表示 1 ~ 3 的数, d 表示 1 或 2 的数,



所述通式(5)中, R¹¹和 R¹²分别独立地表示碳原子数为 1 ~ 4 的烷基或碳原子数为 6 ~ 10 的芳基, e 表示 1 ~ 10 的数。

2. 根据权利要求 1 所述的正型感光性组合物, 作为所述(B)成分的具有至少 2 个含环氧基有机基团的化合物的含环氧基有机基团是含有缩水甘油基的基团。

3. 一种固化物,其特征在于,其是使权利要求1或2所述的正型感光性组合物固化而形成的。

4. 一种永久抗蚀剂的制造方法,其特征在于,将权利要求1或2所述的正型感光性组合物涂布于对象材料上,进行预烘烤后,进行曝光、碱显影,然后,进行漂白曝光后,在120~400℃的温度下进行后烘烤。

5. 一种液晶显示装置,其特征在于,其具有有源矩阵基板,所述有源矩阵基板以使用权利要求1或2所述的正型感光性组合物而得到的永久抗蚀剂作为绝缘层或平坦化膜。

6. 一种有机EL显示装置,其特征在于,其具有有源矩阵基板,所述有源矩阵基板以使用权利要求1或2所述的正型感光性组合物而得到的永久抗蚀剂作为绝缘层或平坦化膜。

正型感光性组合物及其固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及使用了聚硅氧烷化合物的正型感光性组合物,进而涉及使用了该正型感光性组合物的固化物、以及使用了该正型感光性组合物的永久抗蚀剂的制造方法。

背景技术

[0002] 随着信息化社会的发展和多媒体系统的普及,液晶显示装置、有机 EL(有机电致发光)显示装置等的重要性日益增大。在这些显示装置中,使用每个像素都具备薄膜晶体管(TFT)等开关元件的有源矩阵基板。在有源矩阵基板上要形成很多扫描布线和隔着绝缘膜与这些扫描布线交叉的信号布线。有源矩阵基板的扫描布线、信号布线、绝缘膜等是在通过溅射法、CVD法、涂布法等形成的导电膜或绝缘膜上通过光刻法反复进行图案形成而形成的(参照例如专利文献 1、2)。

[0003] 通常,光刻法中使用光致抗蚀剂,还开发了在图案形成后也不剥离的情况下作为绝缘膜或保护膜使用的抗蚀剂(永久抗蚀剂)。在有源矩阵基板上使用永久抗蚀剂的情况下,不仅要求耐化学药品性(耐酸性、耐碱性、耐溶剂性),还要求高度的耐热性和高热过程后的耐化学药品性。其原因是依据以下的理由。

[0004] 即,有源矩阵基板是在作为绝缘基板的玻璃基板上形成以多晶硅薄膜作为活性层的 TFT,并用绝缘膜覆盖多晶硅薄膜,但在多晶硅内部、多晶硅薄膜与绝缘基板或与绝缘膜的界面容易产生硅键的缺陷即悬空键(dangling bond),存在晶体管的特性降低的问题。为了消除悬空键的问题,必须在存在氮化硅(SiN_x)等用于防止氢的扩散的膜的状态下,在 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 左右的温度下进行氢化处理(参照例如专利文献 3)。对于以往的永久抗蚀剂,所谓的耐热性是指可以耐受印刷线路板中的软钎焊的在 260°C 下耐受几分钟这种程度的耐热性(参照例如专利文献 4),与上述的有源矩阵基板上的永久抗蚀剂所要求的耐热性及高热过程后的耐化学药品性大大不同。

[0005] 另一方面,硅树脂的透明性、绝缘性、耐热性、耐化学药品性等优良,还开发了以硅树脂为主剂的光致抗蚀剂。近年来,作为耐热性和耐化学药品性有所提高的结构的抗蚀剂,还研究了以导入了酚性羟基和环状硅氧烷结构的硅树脂作为主剂的光致抗蚀剂(参照例如专利文献 5、6)。但是,以导入了酚性羟基和环状硅氧烷结构的硅树脂作为主剂的以往公知的光致抗蚀剂尽管耐热性和高温热过程后的耐化学药品性优良,但显影时的膜厚度减少(日语原文:膜減り)较大,难以形成微细的图案,同时,由于显影工序中的显影宽容度(显影时间为最佳的时间范围)较窄,所以显影时间哪怕是过多了一点,显影液也会渗透到图案与基板之间而容易发生剥离,因此必须严格控制显影时间,在产品的成品率方面存在问题。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1:日本特开 2004-281506 号公报

[0009] 专利文献 2:日本特开 2007-225860 号公报

[0010] 专利文献 3:日本特开平 6-77484 号公报

- [0011] 专利文献 4 :日本特开 2007-304543 号公报
- [0012] 专利文献 5 :日本特开 2010 - 101957 号公报
- [0013] 专利文献 6 :国际公开第 2009 / 063887 号

发明内容

[0014] 本发明要解决的问题

[0015] 因此,本发明的目的是提供耐热性和高温热过程后的耐化学药品性优良,显影时的膜厚度减少较少,显影工序中的显影宽容度(development margin,也称为显影裕度或显影容限)较大的正型感光性组合物、使用了该正型感光性组合物的永久抗蚀剂、以及该永久抗蚀剂的制造方法。

[0016] 解决问题的手段

[0017] 本发明通过提供一种正型感光性组合物而实现了上述目的,所述正型感光性组合物的特征在于,其含有:

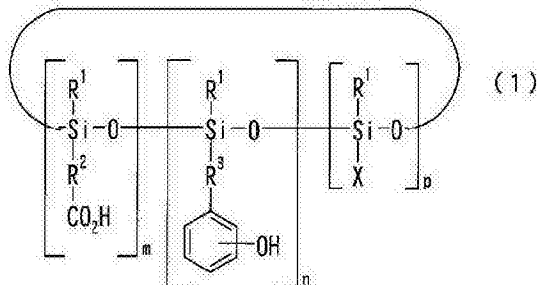
[0018] 作为(A)成分的含硅烷醇基的聚硅氧烷化合物,所述含硅烷醇基的聚硅氧烷化合物具有使下述通式(1)表示的环状硅氧烷化合物与下述通式(2)表示的烷氧基硅烷化合物发生水解-缩合反应而得到的结构,

[0019] 作为(B)成分的具有至少 2 个含环氧基有机基团的化合物,

[0020] 作为(C)成分的邻叠氮萘醌类,以及

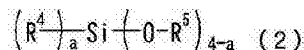
[0021] 作为(D)成分的有机溶剂。

[0022]



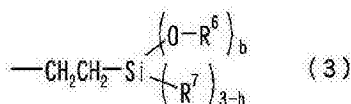
[0023] (式中,R¹表示碳原子数为 1 ~ 4 的烷基或碳原子数为 6 ~ 10 的芳基,R²表示碳原子数为 2 ~ 10 的 2 价的烃基,R³表示碳原子数为 2 ~ 10 的 2 价的饱和脂肪族烃基,X 表示由下述通式(3)表示的基团、由下述通式(4)表示的基团或由下述通式(5)表示的基团。m、n 和 p 分别为每 1 分子的平均的数,并且表示满足 m : n : p 为 1 : 2. 1 ~ 12 : 1 ~ 6 以及 m+n+p 为 3 ~ 6 的数。)

[0024]



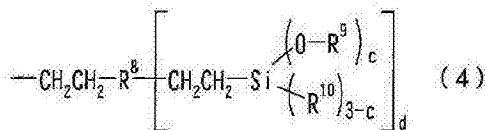
[0025] (式中,R⁴表示碳原子数为 1 ~ 4 的烷基或碳原子数为 6 ~ 10 的芳基,R⁵表示碳原子数为 1 ~ 4 的烷基,a 表示 1 ~ 2 的数。)

[0026]



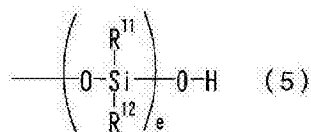
[0027] (式中, R^6 表示碳原子数为 1~4 的烷基, R^7 表示碳原子数为 1~4 的烷基或碳原子数为 6~10 的芳基, b 表示 1~3 的数。)

[0028]



[0029] (式中, R^8 表示从分子量为 1000 以下的二乙烯基化合物或三乙烯基化合物中除去了乙烯基后的残基, R^9 表示碳原子数为 1~4 的烷基, R^{10} 表示碳原子数为 1~4 的烷基或苯基, c 表示 1~3 的数, d 表示 1 或 2 的数。)

[0030]



[0031] (式中, R^{11} 和 R^{12} 分别独立地表示碳原子数为 1~4 的烷基或碳原子数为 6~10 的芳基, e 表示 1~10 的数。)

[0032] 另外,本发明通过提供一种固化物而实现了上述目的,所述固化物的特征在于,其是使上述正型感光性组合物固化而形成的。

[0033] 另外,本发明通过提供一种永久抗蚀剂的制造方法而实现了上述目的,所述制造方法的特征在于,将上述正型感光性组合物涂布于对象材料上,进行预烘烤后,进行曝光、碱显影,然后,进行漂白曝光后,在 120~400℃ 的温度下进行后烘烤。

[0034] 另外,本发明提供一种液晶显示装置和有机 EL 显示装置,其特征在于,其具有有源矩阵基板,所述有源矩阵基板以使用上述正型感光性组合物而得到的永久抗蚀剂作为绝缘层或平坦化膜。

[0035] 发明的效果

[0036] 根据本发明,可以提供耐热性和高温热过程后的耐化学药品性优良,显影时的膜厚度减少较少,显影工序中的显影宽容度较大的正型感光性组合物、以及使用了该正型感光性组合物的永久抗蚀剂的制造方法。由该正型感光性组合物的固化物形成的永久抗蚀剂适合作为具有有源矩阵基板的液晶显示装置和有机 EL 显示装置等的绝缘层或平坦化膜。

具体实施方式

[0037] 本发明的(A)成分具有使上述通式(1)表示的环状硅氧烷化合物与上述通式(2)表示的芳基烷氧基硅烷化合物发生水解-缩合反应而得到的结构。

[0038] 首先,对通式(1)表示的环状硅氧烷化合物进行说明。此外,在通式(1)表示的环状硅氧烷化合物中,多个 R^1 相互可以相同,也可以不同,另外, R^2 、 R^3 和 X 分别在有多个的情况下,相互可以相同,也可以不同。

[0039] 在通式(1)中, R^1 表示碳原子数为 1~4 的烷基或碳原子数为 6~10 的芳基。作为碳原子数为 1~4 的烷基,可以列举出例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等。作为碳原子数为 6~10 的芳基,可以列举出例如苯基、乙基苯基、甲苯基、枯烯基、二甲苯基、假枯烯基、三甲苯基、叔丁基苯基、苄基、苯乙基等。

[0040] 作为 R^1 , 从工业上获得的容易性出发, 优选甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、苯基, 更优选甲基、乙基、苯基, 最优选甲基。

[0041] R^2 表示碳原子数为 2 ~ 10 的 2 价的烃基。作为碳原子数为 2 ~ 10 的 2 价的烃基, 可以列举出亚乙基、亚丙基、1-甲基亚乙基、2-甲基亚乙基、四亚甲基、五亚甲基、3-甲基五亚甲基、六亚甲基、八亚甲基、十亚甲基、环己烷-1,4-二基、2-苯基乙烷-1,2'-二基、2-苯基乙烷-1,4'-二基、2-苯基丙烷-1,4'-二基等, 从工业上获得的容易性和耐热性的观点出发, 优选亚乙基、2-甲基亚乙基、2-苯基乙烷-1,4'-二基, 更优选亚乙基、2-甲基亚乙基, 最优选亚乙基。

[0042] R^3 表示碳原子数为 2 ~ 10 的 2 价的饱和脂肪族烃基。作为碳原子数为 2 ~ 10 的 2 价的饱和脂肪族烃基, 可以列举出亚乙基、亚丙基、1-甲基亚乙基、2-甲基亚乙基、四亚甲基、五亚甲基、3-甲基五亚甲基、六亚甲基、八亚甲基、十亚甲基等, 从工业上获得的容易性和耐热性的观点出发, 作为 R^3 , 优选亚乙基、2-甲基亚乙基、亚丙基, 更优选亚乙基。

[0043] 与 R^3 键合的苯环的酚性羟基的位置相对于 R^3 可以是邻位、间位、对位中的任一种, 但由于耐热性更高, 原料容易从工业上获得的缘故, 优选相对于 R^3 在邻位或对位的位置, 更优选在对位的位置。

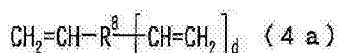
[0044] 在通式(1)中, X 表示由上述通式(3)表示的基团、由上述通式(4)表示的基团或由上述通式(5)表示的基团。

[0045] 在通式(3)中, R^6 表示碳原子数为 1 ~ 4 的烷基。作为碳原子数为 1 ~ 4 的烷基, 可以列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基, 作为 R^6 , 由于与通式(2)所表示的烷氧基硅烷化合物的反应良好的缘故, 优选甲基、乙基, 更优选甲基。 R^7 表示碳原子数为 1 ~ 4 的烷基或碳原子数为 6 ~ 10 的芳基。作为碳原子数为 1 ~ 4 的烷基和碳原子数为 6 ~ 10 的芳基, 可以列举出在 R^1 中所例示的基团, 作为 R^7 , 由于可以进一步提高耐热性的缘故, 优选甲基、苯基, 更优选甲基。b 表示 1 ~ 3 的数, 由于与通式(2)所表示的烷氧基硅烷化合物的反应良好的缘故, 优选 2 ~ 3 的数, 更优选 3。

[0046] 在通式(4)中, R^9 表示碳原子数为 1 ~ 4 的烷基, R^{10} 表示碳原子数为 1 ~ 4 的烷基或苯基。作为碳原子数为 1 ~ 4 的烷基, 可以列举出例如在 R^1 中所例示的烷基。作为 R^9 , 由于与通式(2)所表示的烷氧基硅烷化合物的反应性良好的缘故, 优选甲基、乙基, 更优选甲基。作为 R^{10} , 由于可以进一步提高耐热性的缘故, 优选甲基、苯基, 更优选甲基。c 表示 1 ~ 3 的数, 由于与通式(2)所表示的烷氧基硅烷化合物的反应良好的缘故, 优选 2 ~ 3 的数, 更优选 3。d 表示 1 或 2 的数, 当 R^{10} 表示从分子量为 1000 以下的二乙烯基化合物中除去乙烯基后的残基时, d 为 1, 当 R^{10} 表示从分子量为 1000 以下的三乙烯基化合物中除去乙烯基后的残基时, d 为 2。

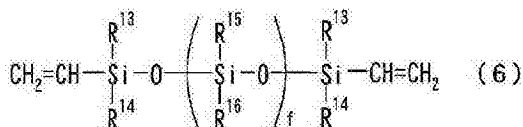
[0047] 在通式(4)中, R^8 表示从分子量为 1000 以下的二乙烯基化合物或三乙烯基化合物中除去乙烯基后的残基。这样的二乙烯基化合物或三乙烯基化合物是由下述通式(4a)表示的化合物, 可以列举出例如下述通式(6) ~ (12)所表示的化合物等。

[0048]



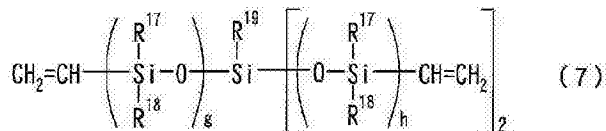
[0049] (式中, R^8 和 d 的定义与通式(4)相同。)

[0050]



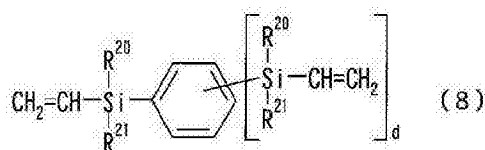
[0051] (式中, R¹³~R¹⁶分别独立地表示碳原子数为1~4的烷基或碳原子数为6~10的芳基, f表示0~6的数。)

[0052]



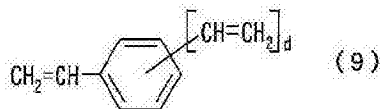
[0053] (式中, R¹⁷~R¹⁹分别独立地表示碳原子数为1~4的烷基或碳原子数为6~10的芳基, g表示1~4的数, h表示0~4的数。)

[0054]



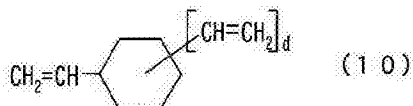
[0055] (式中, R²⁰、R²¹分别独立地表示碳原子数为1~10的烷基或碳原子数为6~10的芳基, d的定义与通式(4)相同。)

[0056]



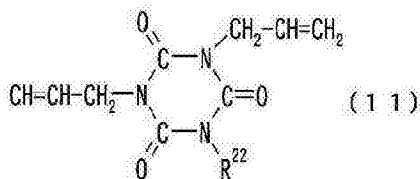
[0057] (式中, d的定义与通式(4)相同。)

[0058]



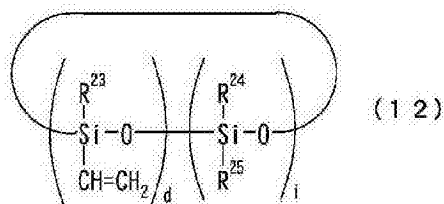
[0059] (式中, d的定义与通式(4)相同。)

[0060]



[0061] (式中, R²²表示碳原子数为1~4的烷基、碳原子数为6~10的芳基或烯丙基。)

[0062]



[0063] (式中, R²³~R²⁵分别独立地表示碳原子数为1~10的烷基或碳原子数为6~10

的芳基, d 的定义与通式(4)相同, i 是满足 $d+i$ 为 3~6 的数, 其为 0~4。))

[0064] 在通式(6)中, $R^{13} \sim R^{16}$ 分别独立地表示碳原子数为 1~4 的烷基或碳原子数为 6~10 的芳基。作为碳原子数为 1~4 的烷基和碳原子数为 6~10 的芳基, 可以列举出例如在 R^1 中所例示的基团, 由于耐热性更加良好的缘故, 优选甲基、乙基、丙基、苯基, 更优选甲基、乙基、苯基, 最优选甲基。 f 表示 0~6 的数, 由于工业上容易获得的缘故, 优选 0~2 的数, 更优选 0~1 的数。在通式(6)表示的化合物中, 作为优选的化合物, 可以列举出二甲基二乙烯基硅烷、二乙基二乙烯基硅烷、二苯基二乙烯基硅烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷、1,1,3,3-四乙基-1,3-二乙烯基二硅氧烷、1,1,3,3-四苯基-1,3-二乙烯基二硅氧烷、1,1,3,3,5,5-六甲基-1,5-二乙烯基三硅氧烷、1,1,3,3,5,5-六乙基-1,5-二乙烯基三硅氧烷、1,1,3,3,5,5-六苯基-1,5-二乙烯基三硅氧烷、1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基-1,7-二乙烯基四硅氧烷等, 更优选 1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷、1,1,3,3-四乙基-1,3-二乙烯基二硅氧烷、1,1,3,3,5,5-六甲基-1,5-二乙烯基三硅氧烷, 进一步优选 1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷。

[0065] 在通式(7)中, $R^{17} \sim R^{19}$ 分别独立地表示碳原子数为 1~4 的烷基或碳原子数为 6~10 的芳基。作为碳原子数为 1~4 的烷基和碳原子数为 6~10 的芳基, 可以列举出例如在 R^1 中列举的基团, 由于耐热性更加良好的缘故, 优选甲基、乙基、丙基、苯基, 更优选甲基、乙基、苯基, 最优选甲基。 g 表示 1~4 的数, h 表示 0~4 的数。由于工业上容易获得的缘故, 优选 g 为 1~2 的数、并且 h 为 0~2 的数, 更优选 g 为 1、并且 h 为 0~1 的数。在通式(7)表示的化合物中, 作为优选的化合物, 可以列举出三(二甲基乙烯基甲硅烷氧基)甲基硅烷、三(二甲基乙烯基甲硅烷氧基)苯基硅烷、三{(二甲基乙烯基甲硅烷氧基)二甲基甲硅烷氧基}甲基硅烷等, 更优选三(二甲基乙烯基甲硅烷氧基)甲基硅烷。

[0066] 在通式(8)中, R^{20} 、 R^{21} 分别独立地表示碳原子数为 1~10 的烷基或碳原子数为 6~10 的芳基, d 的定义与通式(4)相同。作为碳原子数为 1~10 的烷基和碳原子数为 6~10 的芳基, 可以列举出例如在 R^1 中所例示的基团, 由于耐热性更加良好的缘故, 优选甲基、乙基, 更优选甲基。在通式(8)所表示的化合物中, 作为优选的化合物, 可以列举出 1,2-双(二甲基乙烯基甲硅烷基)苯、1,3-双(二甲基乙烯基甲硅烷基)苯、1,4-双(二甲基乙烯基甲硅烷基)苯、1,2-双(二乙基乙烯基甲硅烷基)苯、1,3-双(二乙基乙烯基甲硅烷基)苯、1,4-双(二乙基乙烯基甲硅烷基)苯、1,3,5-三(二甲基乙烯基甲硅烷基)苯、1,3,5-三(二乙基乙烯基甲硅烷基)苯)等, 由于工业上容易获得, 并且耐热性也更加良好的缘故, 进一步优选 1,2-双(二甲基乙烯基甲硅烷基)苯、1,4-双(二甲基乙烯基甲硅烷基)苯, 更优选 1,4-双(二甲基乙烯基甲硅烷基)苯。

[0067] 在通式(9)中, d 的定义与通式(4)相同。作为通式(9)表示的化合物, 可以列举出 1,2-二乙烯基苯、1,3-二乙烯基苯、1,4-二乙烯基苯、1,2,4-三乙烯基苯、1,3,5-三乙烯基苯等, 由于工业上容易获得, 并且耐热性也更加良好的缘故, 优选 1,4-二乙烯基苯。

[0068] 在通式(10)中, d 的定义与通式(4)相同。作为通式(10)表示的化合物, 可以列举出 1,2-二乙烯基环己烷、1,3-二乙烯基环己烷、1,4-二乙烯基环己烷、1,2,4-三乙烯基环己烷、1,3,5-三乙烯基环己烷等, 由于工业上容易获得, 并且耐热性也更加良好的

缘故,优选 1,4-二乙烯基环己烷。

[0069] 在通式(11)中, R^{22} 表示碳原子数为 1~4 的烷基、碳原子数为 6~10 的芳基或烯丙基。作为碳原子数为 1~4 的烷基和碳原子数为 6~10 的芳基,可以列举出例如在 R^1 中所例示的基团。由于耐热性更加良好的缘故, R^{22} 优选甲基、乙基、烯丙基,更优选甲基、烯丙基。在通式(11)表示的化合物中,作为优选的化合物,可以列举出二烯丙基甲基异氰脲酸酯、二烯丙基乙基异氰脲酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯等,更优选三烯丙基异氰脲酸酯。

[0070] 在通式(12)表示的化合物中, $R^{23} \sim R^{25}$ 分别独立地表示碳原子数为 1~10 的烷基或碳原子数为 6~10 的芳基。作为碳原子数为 1~10 的烷基和碳原子数为 6~10 的芳基,可以列举出例如在 R^1 中所例示的基团,由于耐热性更加良好的缘故,优选甲基、乙基、丙基、苯基,更优选甲基、乙基、苯基,最优选甲基。d 的定义与通式(4)相同, i 表示满足 $d+i$ 为 3~6 的数,其为 0~4。由于工业上容易获得的缘故, $d+i$ 优选为 4~5 的数,更优选为 4。在通式(12)表示的化合物中,作为优选的化合物,可以列举出 2,2,4,6-四甲基-4,6-二乙烯基环三硅氧烷、2,2,4,4,6,8-六甲基-6,8-二乙烯基环四硅氧烷、2,2,4,4,6,6,8,10-八甲基-8,10-二乙烯基环五硅氧烷、2,4,6-三甲基-2,4,6-三乙烯基环三硅氧烷、2,2,4,6,8-五甲基-4,6,8-三乙烯基环四硅氧烷等。

[0071] 以上对可以提供通式(4)中的 R^8 所表示的基团的分子量为 1000 以下的二乙烯基化合物或三乙烯基化合物进行了详述,这些化合物中,从工业上获得的容易性和固化物的耐热性出发,优选通式(9)~(11)所表示的化合物,更优选 1,4-二乙烯基苯、1,2,4-三乙烯基环己烷、三烯丙基异氰脲酸酯,最优选 1,4-二乙烯基苯。

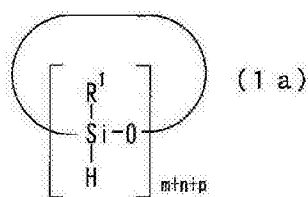
[0072] 在通式(5)中, R^{11} 、 R^{12} 表示碳原子数为 1~4 的烷基或碳原子数为 6~10 的芳基。作为碳原子数为 1~4 的烷基和碳原子数为 6~10 的芳基,可以列举出在通式(1)的 R^1 中所例示的基团,由于制造容易的缘故,优选碳原子数为 6~10 的芳基,其中优选苯基。e 表示 1~10 的数,由于制造容易的缘故,优选 1~5 的数,更优选 1~3 的数。

[0073] 在通式(1)中,作为 X,由于制造容易,并且耐热性也良好的缘故,优选由通式(3)表示的基团。

[0074] 在通式(1)中, m、n 和 p 分别表示每 1 分子的平均的数,并且是满足 $m:n:p$ 为 1:2.1~12:1~6 和 $m+n+p$ 为 3~6 的数。通式(1)所表示的环状硅氧烷化合物可以仅使用一种,也可以二种以上组合使用。此外,当 n 相对于 m 的比过小时,显影时的膜厚度减少较大,显影工序中的显影宽容度变小,当 n 相对于 m 的比过大时,显影时的抗蚀剂残渣增加,因此优选为 2.4~10,更优选为 2.8~9,最优选为 3~8。

[0075] 通式(1)所表示的环状硅氧烷化合物例如可以通过下述方法获得:使下述通式(13)表示的羧酸化合物和下述通式(14)表示的酚化合物与下述通式(1a)表示的环状硅氧烷化合物进行氢化硅烷化反应,制得通式(1b)表示的中间体,再在该中间体中导入上述的通式(3)~(5)表示的基团。

[0076]



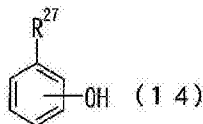
[0077] (式中, m 、 n 和 p 表示满足 $m + n + p$ 为 3 ~ 6 的数, R^1 的定义与通式(1)相同。)

[0078]



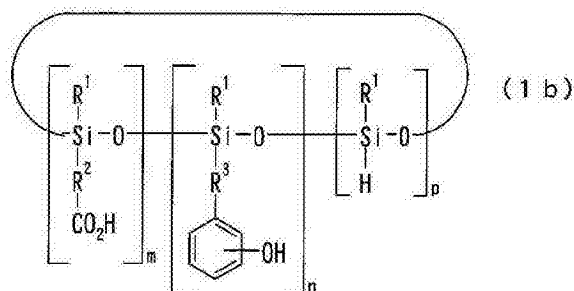
[0079] (式中, R^{26} 表示与 SiH 基反应而成为 R^2 的基团, R^2 的定义与通式(1)相同。)

[0080]



[0081] (式中, R^{27} 表示与 SiH 基反应而成为 R^3 的基团, R^3 的定义与通式(1)相同。)

[0082]



[0083] (式中, $R^1 \sim R^3$ 、 m 、 n 和 p 的定义与通式(1)相同。)

[0084] 在通式(1a)表示的环状硅氧烷化合物中,作为优选的化合物的具体例,可以列举出例如 2,4,6-三甲基环三硅氧烷、2,4,6-三乙基环三硅氧烷、2,4,6-三苯基环三硅氧烷、2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷、2,2,4,6,8-五甲基环四硅氧烷、2,2,2,4,4,6,8-六甲基环四硅氧烷、2,4,6,8-四乙基环四硅氧烷、2,4,6,8-四苯基环四硅氧烷、2-乙基-4,6,8-三甲基环四硅氧烷、2-苯基-4,6,8-三甲基环四硅氧烷、2,4,6,8,10-五甲基环五硅氧烷、2,4,6,8,10-五乙基环五硅氧烷、2,4,6,8,10-五苯基环五硅氧烷、2,4,6,8,10,12-六甲基环六硅氧烷、2,4,6,8,10,12-六乙基环六硅氧烷、2,4,6,8,10,12-六苯基环六硅氧烷等,更优选 2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷和 2,4,6,8,10-五甲基环五硅氧烷,最优选 2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷。

[0085] 作为通式(13)所表示的羧酸化合物的具体例,可以列举出丙烯酸、甲基丙烯酸、3-丁烯酸、4-戊烯酸、5-己烯酸、6-庚烯酸、7-辛烯酸、8-壬烯酸、9-癸烯酸、10-十一碳烯酸、2-乙烯基苯甲酸、3-乙烯基苯甲酸、4-乙烯基苯甲酸、2-烯丙基苯甲酸、3-烯丙基苯甲酸、4-烯丙基苯甲酸、2-异丙烯基苯甲酸、3-异丙烯基苯甲酸、4-异丙烯基苯甲酸等,从工业上容易获得以及本发明的正型感光性组合物的耐膜厚度减少性方面出发,优选丙烯酸、甲基丙烯酸、4-乙烯基苯甲酸,更优选丙烯酸、甲基丙烯酸。通式(13)表示的的羧酸化合物可以仅使用一种,也可以使用二种以上。

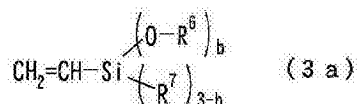
[0086] 作为通式(14)所表示的酚化合物的具体例,可以列举出 2-乙烯基苯酚、3-乙烯基苯酚、4-乙烯基苯酚、2-烯丙基苯酚、3-烯丙基苯酚、4-烯丙基苯酚、2-异丙烯基苯酚、3-异丙烯基苯酚、4-异丙烯基苯酚等,由于工业上容易获得的缘故,优选 2-乙烯基苯酚、3-乙烯基苯酚、4-乙烯基苯酚、4-异丙烯基苯酚,更优选 2-乙烯基苯酚、4-乙烯基苯酚,最 优选 4-乙烯基苯酚。通式(14)表示的酚化合物可以仅使用一种,也可以使

用二种以上。

[0087] 通式(1a)表示的环状硅氧烷化合物与通式(13)表示的羧酸化合物、通式(14)表示的酚化合物的氢化硅烷化反应优选使用催化剂来进行,作为氢化硅烷化催化剂,可以列举出例如铂系催化剂、钯系催化剂、铑系催化剂等。作为铂系催化剂,可以列举出例如氯铂酸、氯铂酸与醇、醛、酮等的络合物、铂-烯烃络合物、铂-羰基乙烯基甲基络合物(Ossko 催化剂)、铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物(KaRstedt 催化剂)、铂-环乙烯基甲基硅氧烷络合物、铂-辛醛络合物、铂-膦络合物(例如 $\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ 、 $\text{PtCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ 、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_4$)、铂-亚磷酸盐络合物(例如 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_4$)、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]_4$)、二羰基二氯铂等。作为钯系催化剂或铑系催化剂,可以列举出例如代替上述铂系催化剂的铂原子而含有钯原子或铑原子的化合物。它们可以使用一种,也可以并用二种以上。作为氢化硅烷化催化剂,从反应性的观点出发,优选铂系催化剂,更优选铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物和铂-羰基乙烯基甲基络合物,最优选铂-羰基乙烯基甲基络合物。另外,从反应性的观点出发,催化剂的使用量优选为各原料的总量的5质量%以下,更优选为0.0001~1.0质量%,最优选为0.001~0.1质量%。氢化硅烷化的反应条件没有特别限定,使用上述催化剂在以往公知的条件下进行即可,但从反应速度的观点出发,优选在室温(25℃)~130℃下进行,反应时也可以使用甲苯、己烷、甲基异丁基酮、环戊酮、丙二醇单甲醚乙酸酯等以往公知的溶剂。

[0088] 下面,对在通式(1b)所表示的中间体中导入上述的通式(3)~(5)所表示的基团的方法进行说明。在通式(1b)所表示的中间体中导入通式(3)所表示的基团时,使通式(1b)所表示的中间体的SiH基与下述通式(3a)所表示的烷氧基硅烷化合物的乙烯基发生氢化硅烷化反应即可。氢化硅烷化反应的条件可以与获得通式(1b)所表示的中间体时的条件相同。

[0089]

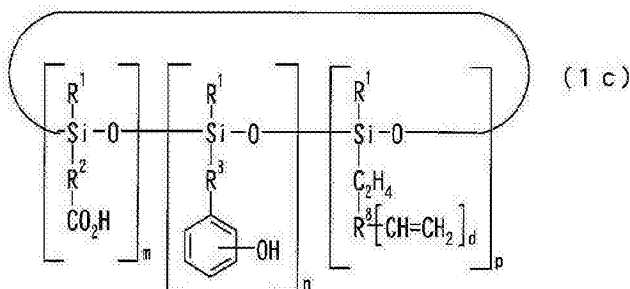


[0090] (式中, R^6 、 R^7 和 b 的定义与通式(3)相同。)

[0091] 在通式(3a)表示的烷氧基硅烷化合物中,作为优选的化合物的具体例,可以列举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基乙基二甲氧基硅烷、乙烯基苯基二甲氧基硅烷等,由于可以进一步提高耐热性和密合性的缘故,优选乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷,更优选乙烯基三甲氧基硅烷。通式(3a)表示的烷氧基硅烷化合物可以仅使用一种,也可以使用二种以上。

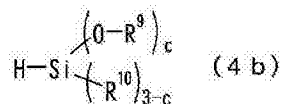
[0092] 在通式(1b)所表示的中间体中导入通式(4)所表示的基团时,使通式(1b)所表示的中间体的SiH基与上述通式(4a)表示的二乙烯基化合物或三乙烯基化合物的1个乙烯基发生氢化硅烷化反应,得到下述通式(1c)表示的中间体,再使通式(1c)所表示的中间体的乙烯基与下述通式(4b)表示的烷氧基硅烷化合物的SiH基发生氢化硅烷化反应即可。这些氢化硅烷化反应的条件可以与获得通式(1b)所表示的中间体时的条件相同。

[0093]



[0094] (式中, $R^1 \sim R^3$ 、 m 、 n 和 p 的定义与通式(1)相同, d 和 R^8 的定义与通式(4)相同。)

[0095]

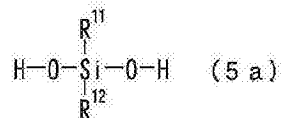


[0096] (式中, R^9 、 R^{10} 和 c 的定义与通式(4)相同。)

[0097] 在通式(4b)表示的烷氧基硅烷化合物中,作为优选的化合物的具体例,可以列举出例如三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、二甲氧基甲基硅烷、二甲氧基乙基硅烷、二甲氧基苯基硅烷等,由于可以进一步提高耐热性和密合性的缘故,优选三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、甲基二甲氧基硅烷、乙基二甲氧基硅烷、苯基二甲氧基硅烷,更优选三甲氧基硅烷和三乙氧基硅烷,最优选三甲氧基硅烷。通式(4b)表示的烷氧基硅烷化合物可以仅使用一种,也可以使用二种以上。

[0098] 在通式(1b)所表示的中间体中导入通式(5)表示的基团时,使下述通式(5a)表示的硅烷二醇与通式(1b)所表示的中间体的 SiH 基反应即可。

[0099]



[0100] (式中, R^{11} 、 R^{12} 的定义与通式(5)相同。)

[0101] 作为通式(5a)表示的硅烷二醇中的优选的化合物,可以列举出例如二甲基硅烷二醇、二乙基硅烷二醇、二异丙基硅烷二醇、甲基苯基硅烷二醇、二苯基硅烷二醇等,其中,优选甲基苯基硅烷二醇、二苯基硅烷二醇,更优选二苯基硅烷二醇。

[0102] 在使通式(5a)表示的硅烷二醇与通式(1b)所表示的中间体的 SiH 基反应时,可以使用有机金属催化剂来进行反应。作为有机金属催化剂,可以列举出有机锡催化剂、有机铂催化剂、有机锌催化剂、有机铝催化剂等,优选有机锡催化剂。作为有机锡催化剂,可以列举出辛酸锡、环烷酸锡、硬脂酸锡、叔羧酸(versatic acid)锡、二丁基月桂酸锡、三苯基乙酸锡、氯化三丁基锡,优选辛酸锡、环烷酸锡、硬脂酸锡,更优选辛酸锡。有机金属催化剂的使用量优选为各原料的使用量的 0.001 ~ 1 质量%,更优选为 0.002 ~ 0.1 质量%。

[0103] 下面,对上述通式(2)表示的烷氧基硅烷化合物进行说明。

[0104] 在通式(2)中, a 表示 1 ~ 2 的数,由于可以进一步提高耐热性的缘故,优选为 1。 R^4 表示碳原子数为 1 ~ 4 的烷基或碳原子数为 6 ~ 10 的芳基, R^5 表示碳原子数为 1 ~ 4 的烷基。作为碳原子数为 1 ~ 4 的烷基和碳原子数为 6 ~ 10 的芳基,可以列举出在通式(1)的 R^1 中所例示的基团。作为 R^4 ,由于可以进一步提高耐热性的缘故,优选甲基、乙基、苯基,

更优选甲基、苯基,最优选苯基。作为 R^5 , 由于反应性优良的缘故, 优选甲基、乙基、丙基, 更优选甲基。

[0105] 作为通式(2)表示的烷氧基硅烷化合物, 可以列举出例如甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三丙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、甲基苯基二乙氧基硅烷、乙基苯基二甲氧基硅烷、乙基苯基二乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷等, 由于可以进一步提高耐热性和密合性的缘故, 优选苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷和苯基甲基二乙氧基硅烷, 更优选苯基三甲氧基硅烷和苯基三乙氧基硅烷, 最优选苯基三甲氧基硅烷。此外, 上述通式(2)表示的烷氧基硅烷化合物可以仅使用一种, 也可以二种以上组合使用。

[0106] 下面, 对使通式(1)所表示的环状硅氧烷化合物与通式(2)所表示的烷氧基硅烷化合物进行水解-缩合反应, 获得(A)含硅烷醇基的聚硅氧烷化合物的方法进行说明。

[0107] 通式(1)所表示的环状硅氧烷化合物与通式(2)所表示的芳基烷氧基硅烷化合物的水解-缩合反应只要进行所谓的溶胶-凝胶反应即可, 在溶剂中使用酸或碱等催化剂, 使烷氧基甲硅烷基进行水解-缩合反应即可。此时使用的溶剂没有特别限定, 具体地, 可以列举出水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、丙酮、甲乙酮、二噁烷、四氢呋喃、甲苯等, 可以使用它们中的一种, 也可以二种以上混合使用。烷氧基甲硅烷基的水解-缩合反应如下进行: 烷氧基甲硅烷基通过水发生水解而生成硅烷醇基(Si-OH基), 生成的硅烷醇基之间、或硅烷醇基与烷氧基甲硅烷基发生缩合。

[0108] 作为水解-缩合反应中使用的酸、碱等催化剂, 可以列举出例如盐酸、磷酸、硫酸等无机酸类; 甲酸、乙酸、草酸、柠檬酸、甲磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、磷酸单异丙酯等有机酸类; 氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氨等无机碱类; 三甲基胺、三乙基胺、单乙醇胺、二乙醇胺等胺化合物(有机碱)类等。上述催化剂可以使用一种, 也可以并用二种以上。水解-缩合反应的温度根据溶剂的种类、催化剂的种类以及量等的不同而变化, 但优选为 $30 \sim 100^\circ\text{C}$, 更优选为 $40 \sim 80^\circ\text{C}$, 最优选为 $45 \sim 70^\circ\text{C}$ 。

[0109] 通过烷氧基甲硅烷基的水解而生成的硅烷醇基并不全部都发生缩合反应, 一部分不反应而残留下来。作为本发明的(A)成分的含硅烷醇基的聚硅氧烷化合物的特征就在于具有硅烷醇基。由于密合性提高的缘故, (A)成分中的硅烷醇基的含量以OH的含量计优选为 $1 \sim 30$ 质量%, 更优选为 $3 \sim 25$ 质量%, 最优选为 $5 \sim 20$ 质量%。作为硅烷醇基的定量方法, 可列举出将硅烷醇基用三甲基氯硅烷等进行三甲基硅烷基化并利用反应前后的质量增加量进行定量的方法(TMS 化法)、通过使用了近红外线分光光度计(参照日本特开 2001-208683 号公报、日本特开 2003-35667 号公报等)或 ^{29}Si -NMR(参照日本特开 2007-217249 号公报等)的仪器分析进行定量的方法。

[0110] 另外, (A)成分中的硅烷醇基由于容易发生缩合反应, 所以优选: 在水解-缩合反应后, 不要将(A)成分从反应液中离析出来, 根据需要进行脱催化剂处理、溶剂置换、溶剂浓缩等, 以含有(A)成分的溶液的状态来使用。

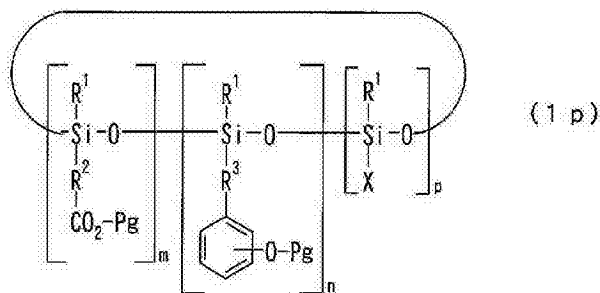
[0111] 作为(A)成分的含硅烷醇基的聚硅氧烷化合物的分子量过小时, 使用正型感光性组合物来形成永久抗蚀剂时的成膜性变得不良, 分子量过大时, 在碱显影液中的溶解性或

分散性降低,碱显影后的基板表面的抗蚀剂残渣增加,所以含硅烷醇基的聚硅氧烷化合物的质均分子量优选为 1000 ~ 50000,更优选为 2000 ~ 25000,最优选为 3000 ~ 15000。另外,本发明中,质均分子量是指,将四氢呋喃(以下称为 THF)作为溶剂进行 GPC 分析时以聚苯乙烯换算的质均分子量。

[0112] 在获得作为(A)成分的含硅烷醇基的聚硅氧烷化合物的水解-缩合反应中,通式(1)所表示的环状硅氧烷化合物与通式(2)所表示的烷氧基硅烷化合物的反应比是,通式(2)所表示的烷氧基硅烷化合物相对于通式(1)所表示的环状硅氧烷化合物的摩尔比优选为 0.5 ~ 10,更优选为 1 ~ 7,最优选为 1.5 ~ 6。该比低于 0.5 时,固化物的硬度有可能变得不充分,该比高于 10 时,碱显影后的基板表面的抗蚀剂残渣有可能增加。

[0113] 作为(A)成分的含硅烷醇基的聚硅氧烷化合物是具有使通式(1)表示的环状硅氧烷化合物和通式(2)表示的芳基烷氧基硅烷化合物发生水解-缩合反应而得到的结构的化合物,但在制造(A)成分的含硅烷醇基的聚硅氧烷化合物时,未必必须使用通式(1)表示的环状硅氧烷化合物,也可以使将羧基或酚基用酸离解性的保护基团掩蔽后的化合物、即下述通式(1p)表示的化合物与通式(2)表示的芳基烷氧基硅烷化合物反应而得到芳基烷氧基硅烷化合物的前体,然后使酸离解性的保护基团脱离,从而得到(A)成分的含硅烷醇基的聚硅氧烷化合物。此外,对于使用通式(1p)表示的化合物的情况,以下没有特别说明的点,可以适当适用对使用通式(1)表示的环状硅氧烷化合物的情况的说明。

[0114]



[0115] (式中,Pg 表示酸离解性的保护基团, $R^1 \sim R^3$ 、m、n、p 和 X 的定义与通式(1)相同。)

[0116] 在使用被酸离解性的保护基团掩蔽了的化合物的情况下,需要有脱离酸离解性的保护基团的工序,制造变得烦杂,但不易发生副反应、特别是制造通式(1b)表示的中间体时的副反应,具有可以进一步提高使用本发明的正型感光性组合物而得到的永久抗蚀剂的耐热性、耐化学药品性等优点。

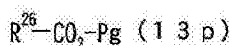
[0117] 作为羧基和酚基的酸离解性的保护基团,可以列举出叔丁基、1-乙氧基乙基、乙酰基、叔丁氧基羰基等,优选叔丁基。上述的酸离解性的保护基团能够在酸性条件下脱离,优选使用盐酸、三氟乙酸、三氟化硼等作为催化剂。

[0118] 作为脱离酸离解性的保护基团时的溶剂,优选在 25℃下能够溶解 1 质量%以上的水的有机溶剂,作为这样的有机溶剂,可以列举出例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇等醇类;1-甲氧基-乙醇、1-乙氧基-乙醇、1-丙氧基-乙醇、1-异丙氧基-乙醇、1-丁氧基-乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、3-甲氧基-1-丁醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇等醚醇类;1-甲氧基-乙基乙酸酯、1-乙氧基-乙基乙酸酯、1-甲氧基-2-丙基乙酸酯、3-甲氧基-1-丁基乙酸酯、3-甲氧基-3-甲基-1-丁基乙酸酯等醚醇的乙

酸酯类；丙酮、甲乙酮等酮类；4-羟基-2-丁酮、3-羟基-3-甲基-2-丁酮、4-羟基-2-甲基-2-戊酮(二丙酮醇)等酮醇类；1,4-二噁烷、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷等醚类等。其中,优选甲醇、乙醇、丙醇、甲乙酮、1,4-二噁烷、四氢呋喃、1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯。

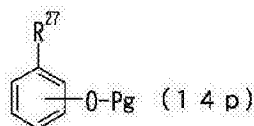
[0119] 有关通式(1p)表示的化合物,用下述通式(13p)表示的化合物代替上述通式(13)表示的化合物,用下述通式(14p)表示的化合物代替上述通式(14)表示的化合物,使它们与上述通式(1a)表示的环状硅氧烷化合物发生氢化硅烷化反应,得到下述通式(1bp)表示的中间体,然后在该通式(1bp)表示的中间体中,与上述通式(1b)表示的中间体的情况同样地导入通式(3)~(5)表示的基团即可。

[0120]



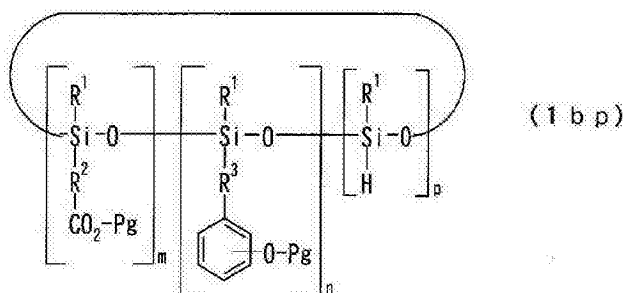
[0121] (式中, Pg 表示酸分解性的保护基团, R^{26} 的定义与通式(13)相同。)

[0122]



[0123] (式中, Pg 表示酸分解性的保护基团, R^{27} 的定义与通式(14)相同。)

[0124]



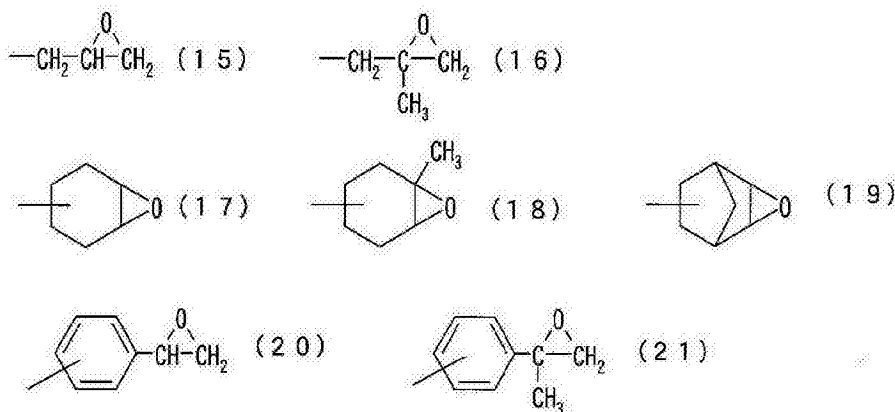
[0125] (式中, pg 表示酸分解性的保护基团, $R^1 \sim R^3$ 、m、n 和 p 的定义与通式(1)相同。)

[0126] 下面,对本发明的正型感光性组合物所含有的、作为(B)成分的具有至少2个含环氧基有机基团的化合物进行说明。

[0127] 作为本发明的(B)成分的具有至少2个含环氧基有机基团的化合物的环氧基,可以列举出下述式(15)~(16)等脂肪族环氧基、下述式(17)~(19)等脂环式环氧基、下述式(20)~(21)等芳香族环氧基等,由于本发明的正型感光性组合物的保存稳定性变得良好的缘故,优选脂肪族环氧基,更优选式(15)的1,2-环氧丙基(缩水甘油基)。

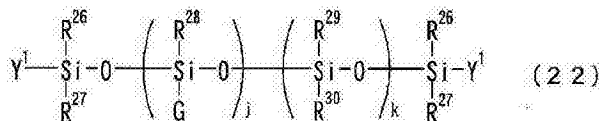
[0128] 作为(B)成分的化合物所具有的含环氧基有机基团只要含有上述的环氧基即可,例如可以是上述的环氧基本身,也可以是在这些环氧基上组合烃基、醚基、酯基等连接基团中的一种以上而形成的基团。其中,作为(B)成分的化合物优选为具有缩水甘油醚基作为含环氧基有机基团的化合物。

[0129]



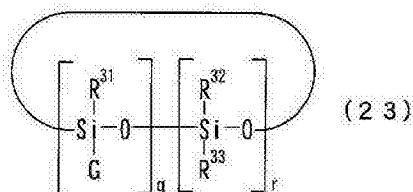
[0130] 作为优选的(B)成分的具有至少 2 个缩水甘油醚基的化合物,可以列举出多元酚化合物的缩水甘油醚、多元醇化合物的缩水甘油醚、具有缩水甘油醚基的硅氧烷化合物等,由于耐热性更加良好的缘故,优选具有缩水甘油醚基的硅氧烷化合物。作为具有至少 2 个缩水甘油醚基的硅氧烷化合物,可以列举出例如下述通式(22)所表示的直线状硅氧烷化合物、下述通式(23)所表示的环状硅氧烷化合物、下述通式(24)所表示的环状硅氧烷化合物、具有缩水甘油醚基的烷氧基硅烷的水解-缩合反应物等,其中,优选通式(23)所表示的环状硅氧烷化合物和通式(24)所表示的环状硅氧烷化合物,更优选通式(24)所表示的环状硅氧烷化合物。

[0131]



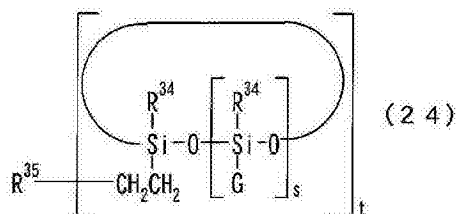
[0132] (式中,Y¹表示具有缩水甘油醚基的基团或甲基,G表示具有缩水甘油醚基的基团,R²⁶~R³⁰表示可以相同也可以不同的碳原子数为 1~4 的烷基或苯基,j表示 0~1000 的数,k表示 0~1000 的数。其中,当 j 为 0 或 1 时,Y¹表示缩水甘油醚基。)

[0133]



[0134] (式中,R³¹~R³³表示可以相同也可以不同的碳原子数为 1~4 的烷基或苯基,G表示具有缩水甘油醚基的基团,q表示 2~6 的数,r表示满足 q+r 为 3~6 的数,其为 0~4。)

[0135]



[0136] (式中,R³⁴表示碳原子数为 1~4 的烷基或苯基,R³⁵表示从分子量为 1000 以下的

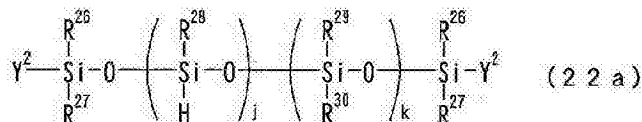
二乙烯基化合物或三乙烯基化合物中除去乙烯基后的残基, G 表示具有缩水甘油醚基的基团, s 表示 2 ~ 5 的数, t 表示 1 或 2 的数。)

[0137] 下面对上述通式(22)所表示的直线状硅氧烷化合物进行说明。

[0138] 在通式(22)中, G 表示具有缩水甘油醚基的基团, $R^{26} \sim R^{30}$ 表示可以相同也可以不同的碳原子数为 1 ~ 4 的烷基或苯基。作为碳原子数为 1 ~ 4 的烷基, 可以列举出在通式(1)的 R^1 中所例示的烷基, 由于耐热性更加良好的缘故, 优选甲基、乙基和苯基, 更优选甲基和苯基, 最优选甲基。 Y^1 表示具有缩水甘油醚基的基团或甲基, j 表示 0 ~ 1000 的数, k 表示 0 ~ 1000 的数。其中, 当 j 为 0 或 1 时, Y^1 表示具有缩水甘油醚基的基团。

[0139] 通式(22)所表示的直线状硅氧烷化合物可以通过使下述通式(22a)表示的直线状化合物和含有与 SiH 基具有反应性的碳-碳双键和缩水甘油醚基的化合物发生氢化硅烷化反应来制造。作为含有与 SiH 基具有反应性的碳-碳双键和缩水甘油醚基的化合物, 可以列举出例如乙烯基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、5-环氧丙氧基丙基-2-降冰片烯等, 从工业上获得的容易性和氢化硅烷化的反应性的观点出发, 优选烯丙基缩水甘油醚。氢化硅烷化反应的条件可以与获得通式(1b)所表示的中间体时的条件相同。

[0140]



[0141] (式中, Y^2 表示氢原子或甲基, $R^{26} \sim R^{30}$ 、j、k 的定义与通式(22)相同。其中, j 为 0 或 1 时, Y^2 表示氢原子。)

[0142] 通式(22)所表示的直线状硅氧烷化合物的分子中的环氧基的比例过少时, 交联效果变小, 由本发明的正型感光性组合物得到的永久抗蚀剂的物性下降, 所以通式(22)所表示的直线状硅氧烷化合物的环氧当量优选为 1000 以下, 更优选为 700 以下, 最优选为 350 以下。此外, 环氧当量是指含有 1 当量的环氧基的环氧化合物的质量(克数)。

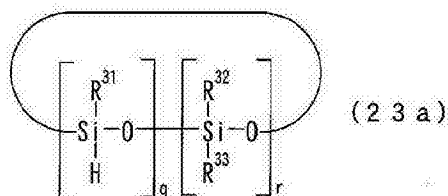
[0143] 通式(22)所表示的直线状硅氧烷化合物的分子量没有特别限定, 但过大时, 在碱显影液中溶解性或分散性下降, 碱显影后的基板表面有可能残留抗蚀剂残渣, 所以质均分子量优选为 20000 以下, 更优选为 15000 以下, 最优选为 10000 以下。

[0144] 下面, 对上述通式(23)表示的环状硅氧烷化合物进行说明。

[0145] 在通式(23)中, $R^{31} \sim R^{33}$ 表示可以相同也可以不同的碳原子数为 1 ~ 4 的烷基或苯基。作为碳原子数为 1 ~ 4 的烷基, 可以列举出在 R^1 中所例示的烷基。由于耐热性更加良好的缘故, $R^{31} \sim R^{33}$ 优选甲基、乙基和苯基, 更优选甲基和苯基, 最优选甲基。q 表示 2 ~ 6 的数, r 表示满足 $q + r$ 为 3 ~ 6 的 0 ~ 4 的数。由于工业上容易获得的缘故, $q + r$ 优选为 4 ~ 6, 更优选为 4 ~ 5, 最优选为 4。另外, r 优选为 0。

[0146] 通式(23)表示的环状硅氧烷化合物可以通过使下述通式(23a)表示的环状化合物和含有与 SiH 基具有反应性的碳-碳双键和缩水甘油醚基的化合物发生氢化硅烷化反应来制造。氢化硅烷化反应的条件可以与获得通式(1b)所表示的中间体时的条件相同。

[0147]



[0148] (式中, $R^{31} \sim R^{33}$ 、 q 和 r 的定义与通式(23)相同。)

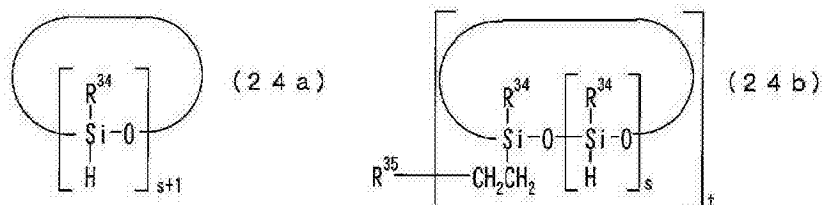
[0149] 作为通式(23a)表示的环状化合物,除了通式(1a)所表示的环状化合物中所例示的化合物以外,还可以列举出 2,2,4,6-四甲基环三硅氧烷、2,2,4,4,6,8-六甲基环四硅氧烷、2,2,4,4,6,6,8,10-八甲基环五硅氧烷、2,4,6-三甲基环三硅氧烷、2,2,4,6,8-五甲基环四硅氧烷等。

[0150] 下面,对上述通式(24)表示的环状硅氧烷化合物进行说明。

[0151] 在通式(24)中, R^{34} 表示碳原子数为 1~4 的烷基或苯基。作为碳原子数为 1~4 的烷基,可以列举出在 R^1 中所例示的烷基。作为 R^{34} ,由于耐热性更加良好的缘故,优选甲基、乙基和苯基,更优选甲基和苯基,最优选甲基。 R^{35} 表示从分子量为 1000 以下的二乙烯基化合物或三乙烯基化合物中除去乙烯基后的残基,作为分子量为 1000 以下的二乙烯基化合物或三乙烯基化合物,可以列举出在通式(4)中所例示的分子量为 1000 以下的二乙烯基化合物或三乙烯基化合物等。作为提供 R^{35} 所表示的基团的二乙烯基化合物或三乙烯基化合物,从工业上获得的容易性和固化物的耐热性的观点出发,优选上述通式(9)~(11)所表示的化合物,更优选 1,4-二乙烯基苯、1,2,4-三乙烯基环己烷、三烯丙基异氰脲酸酯,最优选 1,4-二乙烯基苯。 G 表示具有缩水甘油醚基的基团, s 表示 2~5 的数。作为 s ,由于工业原料的获得容易的缘故,优选为 2~4 的数,更优选为 3。 t 表示 1 或 2 的数,当 R^{35} 为从分子量为 1000 以下的二乙烯基化合物中除去乙烯基后的残基时, t 为 1,当 R^{35} 为从分子量为 1000 以下的三乙烯基化合物中除去乙烯基后的残基时, t 为 2。

[0152] 通式(24)所表示的环状硅氧烷化合物可以通过如下方法制造:使下述通式(24a)表示的环状化合物与分子量为 1000 以下的二乙烯基化合物或三乙烯基化合物发生氢化硅烷化反应,得到下述通式(24b)表示的中间体,再使通式(24b)所表示的中间体的 SiH 基和含有与 SiH 基具有反应性的碳-碳双键和缩水甘油醚基的化合物发生氢化硅烷化反应。氢化硅烷化反应的条件可以与获得通式(1b)表示的中间体时的条件相同。

[0153]



[0154] (在(24a)和(24b)中, R^{34} 、 R^{35} 、 s 和 t 的定义与通式(24)相同)。

[0155] 作为通式(24a)表示的环状化合物,可以列举出在通式(1a)所表示的环状化合物中所例示的化合物等,作为分子量为 1000 以下的二乙烯基化合物或三乙烯基化合物,可以列举出在通式(4)的 R^8 中所例示的化合物等。

[0156] 下面,对上述的具有缩水甘油醚基的烷氧基硅烷的水解-缩合反应物进行说明。

[0157] 具有缩水甘油醚基的烷氧基硅烷的水解-缩合反应物是将具有缩水甘油醚基的

烷氧基硅烷用公知的方法、例如在(A)成分的水解-缩合反应中说明的方法等进行水解-缩合反应而得到的化合物。作为具有缩水甘油醚基烷氧基硅烷,可以列举出例如缩水甘油基三甲氧基硅烷、缩水甘油基三乙氧基硅烷等缩水甘油基烷氧基硅烷化合物;2-环氧丙氧基乙基三甲氧基硅烷、2-环氧丙氧基乙基甲基二甲氧基硅烷等环氧丙氧基乙基烷氧基硅烷化合物;3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基乙基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基苯基二甲氧基硅烷、双(3-环氧丙氧基丙基)二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基乙基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基苯基二乙氧基硅烷、双(3-环氧丙氧基丙基)二乙氧基硅烷等3-环氧丙氧基丙基烷氧基硅烷化合物;2-(4-环氧丙氧基苯基)乙基三甲氧基硅烷、2-(4-环氧丙氧基苯基)乙基三乙氧基硅烷等2-(4-环氧丙氧基苯基)乙基烷氧基硅烷化合物;5-(环氧丙氧基甲基)降冰片烯基三甲氧基硅烷、6-(环氧丙氧基甲基)降冰片烯基三甲氧基硅烷等环氧丙氧基甲基降冰片烯基烷氧基硅烷化合物等,从水解-缩合反应的反应性和工业上获得的容易性出发,优选3-环氧丙氧基丙基烷氧基硅烷化合物。3-环氧丙氧基丙基烷氧基硅烷化合物中,更优选3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、双(3-环氧丙氧基丙基)二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷,更进一步优选3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷,最优选3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0158] 在制造具有缩水甘油醚基的烷氧基硅烷的水解-缩合反应物时,除了具有缩水甘油醚基的烷氧基硅烷之外,还可以并用不具有缩水甘油醚基的其它的烷氧基硅烷化合物。

[0159] 具有缩水甘油醚基的烷氧基硅烷的水解-缩合反应物的分子中的环氧基的比例过少时,交联效果较小,由本发明的正型感光性组合物得到的永久抗蚀剂的物性有可能下降,所以环氧当量优选为1000以下,更优选为700以下,最优选为350以下。

[0160] 具有缩水甘油醚基的烷氧基硅烷的水解-缩合反应物的分子量没有特别限定,但过大时,在碱显影液中的溶解性或分散性下降,碱显影后的基板表面有可能残留抗蚀剂残渣,所以质均分子量优选为20000以下,更优选为15000以下,最优选为10000以下。

[0161] 具有缩水甘油醚基的烷氧基硅烷的水解-缩合反应物优选具有硅烷醇基。具有缩水甘油醚基的烷氧基硅烷的水解-缩合反应物中的硅烷醇基的含量优选为1~30质量%,更优选为3~25质量%。

[0162] 反应中使用了三烷氧基硅烷化合物的、具有缩水甘油醚基的烷氧基硅烷的水解-缩合反应物有时具有Si-O-Si键的交联(日文原文为:橋かけ)结构,由于该交联结构的作用,还有时形成例如梯子状(阶梯状)、笼状、环状等的结构。

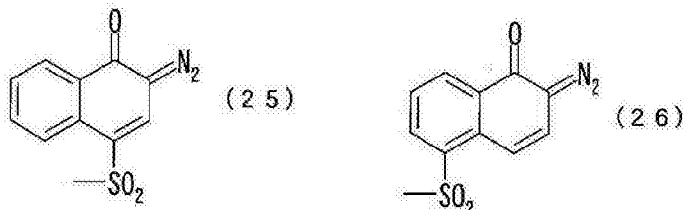
[0163] 具有缩水甘油醚基的烷氧基硅烷的水解-缩合反应物通过与通式(1)所表示的环状硅氧烷化合物和通式(2)所表示的烷氧基硅烷化合物的水解-缩合反应同样的反应条件来制造。

[0164] 在本发明的正型感光性组合物中,作为(B)成分的具有至少2个含环氧基有机基团的化合物的含量是,相对于(A)成分100质量份优选为1~50质量份,更优选为2~40质量份,最优选为5~30质量份。

[0165] 下面,对作为本发明的(C)成分的邻叠氮萘醌类进行说明。

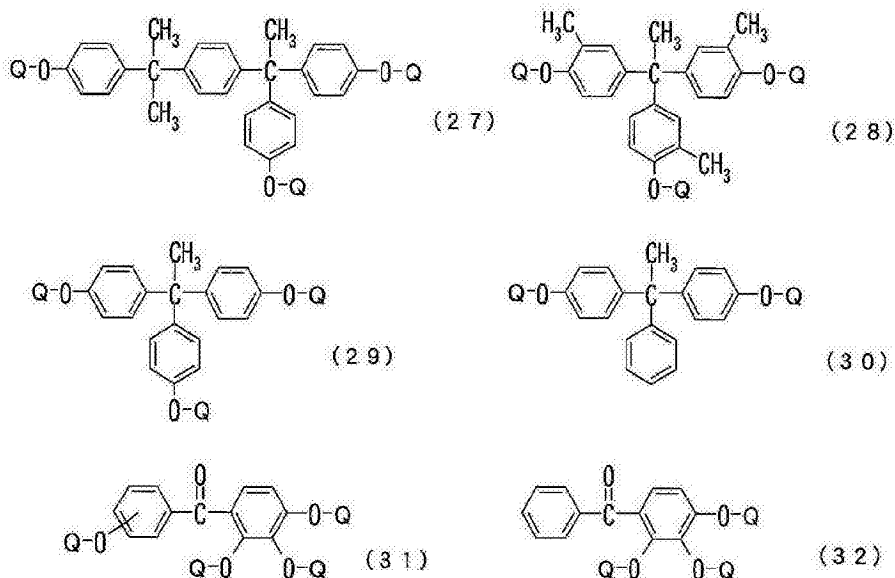
[0166] 作为本发明中可以使用的邻叠氮萘醌类,只要是已知在感光性材料中可以使用的邻叠氮萘醌类化合物,则没有特别限定,其中,优选具有酚性羟基的化合物的氢原子被下述式(25)取代而得到的化合物(4-邻叠氮萘醌磺酸酯)或被下述式(26)取代而得到的化合物(5-邻叠氮萘醌磺酸酯)。

[0167]



[0168] 作为这样的邻叠氮萘醌类的优选的具体例,可以例示出例如以下的式(27)~(32)所表示的化合物及它们的位置异构体等。

[0169]



[0170] (式(27)~(32)中,Q为上述式(25)或式(26)所表示的基团或氢原子。其中,在各个化学式中,多个Q不全部为氢原子。)

[0171] 此外,由于式(25)所表示的基团在i射线(波长365nm)区域具有吸收,所以适于i射线曝光,由于式(26)所表示的基团在宽范围的波长区域存在吸收,所以适于在宽范围的波长下的曝光,因而优选根据曝光的波长来选择式(25)所表示的基团、式(26)所表示的基团中的任一个。

[0172] (C)成分即邻叠氮萘醌类的含量相对于(A)成分的含硅烷醇基的聚硅氧烷化合物100质量份为0.1~20质量份,优选为2~10质量份,这从由本发明的正型感光性组合物获得的永久抗蚀剂的显影性、微细加工性的方面出发是优选的。

[0173] 下面,对作为本发明的(D)成分的有机溶剂进行说明。

[0174] 本发明中可以使用的(D)有机溶剂只要是能够溶解或分散上述(A)含硅烷醇基的聚硅氧烷化合物、(B)具有至少2个含环氧基有机基团的化合物、以及(C)邻叠氮萘醌类的有机溶剂,则没有特别限定,但优选为在25℃下能够溶解1质量%以上的水的有机溶剂,作为这种有机溶剂,除了在保护基团的脱离中所列举的有机溶剂以外,还可以列举出γ-丁

内酯、 γ -戊内酯、 δ -戊内酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯等。

[0175] 当(A)成分是由羧基或酚性羟基被保护基团掩蔽的化合物所得到的化合物时,保护基团的脱离反应中使用的有机溶剂可以直接作为(D)成分的有机溶剂加以利用。

[0176] (D)成分即有机溶剂的含量相对于(A)含硅烷醇基的聚硅氧烷化合物 100 质量份为 10 ~ 10000 质量份,更优选为 100 ~ 1000 质量份,这从使用本发明的正型感光性组合物来形成永久抗蚀剂时的形成性和所得到的永久抗蚀剂的物性等方面出发是优选的。

[0177] 本发明的正型感光性组合物是溶解或分散(A)含硅烷醇基的聚硅氧烷化合物、(B)具有至少 2 个含环氧基有机基团的化合物、(C)邻叠氮萘醌类以及(D)有机溶剂而得到的组合物,也可以根据需要用例如孔径为 0.2 μm 左右的过滤器过滤后供于使用。

[0178] 此外,本发明的正型感光性组合物除了含有(A)~(D)成分以外,根据需要还可以含有增塑剂、触变性赋予剂、光产酸剂、热产酸剂、分散剂、消泡剂、颜料、染料等任意成分。从不损害本发明的效果的观点出发,任意成分的总含量相对于(A)含硅烷醇基的聚硅氧烷化合物 100 质量份优选设定为 30 质量份以下。

[0179] 本发明的正型感光性组合物可以与以往公知的正型感光性组合物同样地进行固化,例如经过后述的(1)~(6)的工序使其固化,就能够形成耐热性和高温热过程后的耐化学药品性等优良的固化物。使本发明的正型感光性组合物固化而形成的固化物适合于永久抗蚀剂。下面,对使用本发明的正型感光性组合物制造永久抗蚀剂的优选的方法进行说明。

[0180] 在对象材料(基材)上形成正型感光性组合物的层时,有将本发明的正型感光性组合物直接涂布于对象材料上的方法;以及涂布于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等支撑体薄膜上之后,使溶剂蒸发而形成正型感光性组合物的层,得到干膜抗蚀剂(DFR),再将该 DFR 贴合于对象材料上的方法。

[0181] 首先,对直接涂布的方法进行说明。该方法包含以下的(1)涂膜形成工序、(2)预烘烤工序、(3)曝光工序、(4)显影工序、(5)漂白曝光工序、(6)后烘烤工序。

[0182] (1)涂膜形成工序

[0183] 在本工序中,将本发明的正型感光性组合物涂布于对象材料(基材)上而形成涂膜。适用本发明的正型感光性组合物、并形成涂膜的对象材料只要是对正型感光性组合物中的有机溶剂等具有耐化学药品性、对(4)显影工序的利用碱性溶液进行的显影和对(6)后烘烤工序中的加热处理具有耐热性等 的材料,则没有特别限定,可以将玻璃、金属、半导体等作为对象材料。特别地,作为优选的材料,可例示出需要作为绝缘层的永久抗蚀剂的液晶显示器的 TFT 表面等。涂布的方法没有特别限定,例如可以利用旋涂法、浸渍涂布法、刮刀涂布法、辊涂法、喷雾涂布法、狭缝涂布法等各种方法。

[0184] (2)预烘烤工序

[0185] 上述(1)的工序之后,为了从涂布于对象材料上的正型感光性组合物层中除去(D)有机溶剂,进行预烘烤。被预烘烤的正型感光性组合物层对碱性溶液是难溶性的,在下面的曝光工序通过照射光而使被光照射的部分(以下有时称作曝光部分)成为碱可溶性。预烘烤的温度根据使用的有机溶剂的种类的不同而不同,但温度如果过低,则有机溶剂的残留部分变多,有时成为曝光感度和清晰度降低的原因,此外,如果温度过高,则预烘烤使整个涂膜固化,照射到光的部分在碱显影液中的溶解性降低,结果导致曝光感度和清晰度降低,所以优选为 60 ~ 140 $^{\circ}\text{C}$,更优选为 70 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$ 。预烘烤的时间根据所使用的有机溶剂

的种类和预烘烤的温度的不同而不同,优选为 30 秒~10 分钟,更优选为 1~5 分钟。

[0186] 预烘烤可以在将本发明的正型感光性组合物涂布到对象基材上后直接进行,但从进一步提高永久抗蚀剂的高热过程后的物性、耐化学药品性等方面出发,优选在预烘烤之前,在室温至低于 60℃ 的温度下,在常压或减压下,使有机溶剂挥发至正型感光性组合物层中的有机溶剂的浓度达到 5 质量% 以下,然后进行预烘烤。预烘烤后的正型感光性组合物层的厚度根据永久抗蚀剂所使用的用途的不同而不同,没有特别限定,但优选为 0.1 μm ~ 100 μm、更优选为 0.3 μm ~ 10 μm。

[0187] (3) 曝光工序

[0188] 曝光工序是对经预烘烤的正型感光性组合物层照射经图案形成的光,从而提高曝光部分的碱溶解性的工序。经预烘烤的正型感光性组合物层对碱性溶液为难溶性,但通过光照射使得曝光部分的邻叠氮萘醌类分解,转化成茛菪酸,从而能够在碱性溶液中溶解、分散。照射光没有特别限定,只要是能够提高经预烘烤的正型感光性组合物层的光照射部的碱溶解性的能量的光即可,例如为 10 ~ 1000mJ/cm²,优选为 40 ~ 300mJ/cm²。此外,照射光的波长可以是可见光,也可以是紫外光,没有特别限定,作为(C)邻叠氮萘醌类,当使用 4-邻叠氮萘醌磺酸酯类时,只要用高压汞灯、超高压汞灯等照射以 i 射线(365nm)为主体的窄波长的光即可,当使用 5-邻叠氮萘醌磺酸酯类时,只要用高压汞灯、超高压汞灯等照射含有 i 射线(365nm)、h 射线(405nm)及 g 射线(436nm)的宽波长的光即可。上述照射光的图案形成的方法没有特别限定,可以是以往已知的方法,例如可以是隔着光掩模等的光照射方法,也可以是使用激光的选择性光照射方法。

[0189] (4) 显影工序

[0190] 显影工序是通过用显影液除去在曝光工序中被光照射而提高了碱溶解性的部分,从而形成规定的图案的工序。

[0191] 作为显影方法,例如可以利用旋覆浸没法、浸渍法、喷淋法、喷雾法等任意方法。显影时间根据(A)含硅烷醇基的聚硅氧烷化合物和(B)具有至少 2 个含环氧基有机基团的化合物的种类、分子量、显影液的温度等的不同而不同,通常为 30 ~ 180 秒钟。显影工序中使用的显影液只要能够将曝光部分溶解或分散到溶液中而除去,则没有特别限定,例如可以使用氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、硅酸钠、氨等无机碱类;乙胺、正丙胺等伯胺类;二乙胺、二正丙胺等仲胺类;三甲胺、甲基二乙胺、二甲基乙胺、三乙胺等叔胺类;二甲基乙醇胺、甲基二乙醇胺、三乙醇胺等叔链烷醇胺类;吡咯、哌啶、N-甲基哌啶、N-甲基吡咯烷、1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯、1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯等环状叔胺类;吡啶、三甲基吡啶、二甲基吡啶、喹啉等芳香族叔胺类;四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵等季铵盐的水溶液等碱类的水溶液,其浓度可以是以往用于除去正型感光性组合物层的显影液的碱浓度。这些碱类的水溶液还可以含有适量甲醇、乙醇等水溶性有机溶剂和/或表面活性剂。用显影液除去曝光部分后,优选通过流水或喷淋用水进行淋洗,也可以根据需要在 50 ~ 120℃ 的范围内进行脱水干燥。

[0192] (5) 漂白曝光工序

[0193] 漂白曝光工序是对碱溶液处理中残存的正型感光性组合物层(以下有时称为抗蚀剂层)的整体照射光,从而提高可见光透射性的工序。由于抗蚀剂层含有(C)邻叠氮萘醌类,所以着色成淡黄色乃至淡褐色。通过对抗蚀剂层照射光,从而使得残存的未反应的(C)邻叠

氮萘醌类发生光分解,变化成在可见光区域没有吸收的茛羧酸(indenecarboxylic acid),从而可见光透射性提高,适合作为液晶显示装置、有机 EL 显示装置等中使用的有源矩阵基板用的永久抗蚀剂使用的情况。漂白曝光工序中的照射光没有特别限定,例如只要照射 $10 \sim 1000 \text{mJ/cm}^2$ 、优选为 $40 \sim 600 \text{mJ/cm}^2$ 的光即可。此外,照射光的波长可以是可见光,也可以是紫外光,没有特别限定,与(2)曝光工序同样,优选根据所使用的(C)邻叠氮萘醌类来选择照射光的波长。

[0194] (6) 后烘烤工序

[0195] 经漂白曝光的抗蚀剂层的可见光透射性提高,但碱溶解性也提高。后烘烤工序是对这种经漂白曝光的抗蚀剂层进行 120°C 以上的热处理,使抗蚀剂层中的硅树脂发生热交联,从而赋予作为永久抗蚀剂所要求的耐热性、耐化学药品性、耐经时变化性的工序。本发明中,认为正型感光性组合物的(B)成分即具有至少 2 个环氧基的化合物作为交联剂而发挥功能,从而获得前所未有的高热过程后的耐化学药品性。后烘烤优选在氮、氩、氦等不活泼气体气氛下进行。另外,后烘烤优选在 $120 \sim 400^\circ\text{C}$ 的温度下进行 15 分钟~2 小时,更优选在 $120 \sim 350^\circ\text{C}$ 的温度下进行 15 分钟~2 小时,进一步优选在 $200 \sim 350^\circ\text{C}$ 的温度下进行 15 分钟~2 小时。

[0196] 本发明的正型感光性组合物可以如上所述地直接涂布于半导体基板等对象材料上来使用,但也可以涂布于支撑体薄膜上而形成涂膜,作为干膜抗蚀剂使用。作为支撑体薄膜,可以使用例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚乙烯、聚丙烯等,但由于作为支撑体薄膜的热特性和机械特性优良的缘故,优选 PET 薄膜。支撑体薄膜的膜厚通常为 $1 \mu\text{m} \sim 5\text{mm}$,优选为 $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 。支撑体薄膜上形成的涂膜的厚度根据用途的不同而不同,没有特别限定,但以 $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 为大致目标,优选以 $0.3 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 为大致目标。涂膜形成后,与上述(2)预烘烤工序同样地进行预烘烤而除去涂膜中的溶剂,在涂膜表面层压保护薄膜而制成干膜抗蚀剂。使用由本发明的正型感光性组合物得到的干膜抗蚀剂时,从干膜抗蚀剂上剥下保护薄膜后,在对象材料上进热压着,贴付于对象物上,根据需要剥下支撑体薄膜后,与上述的(3)~(6)的工序同样地进行曝光、碱显影、漂白曝光、后烘烤即可。

[0197] 由本发明的正型感光性组合物得到的永久抗蚀剂不仅透明性、绝缘性、耐热性、耐化学药品性优良,而且在 $300 \sim 350^\circ\text{C}$ 左右的高温的热过程(高热过程)后的透明性、绝缘性、耐药品性也优良,所以作为液晶显示装置、有机 EL 显示装置等中使用的有源矩阵基板用的绝缘膜或平坦化膜(特别是层间绝缘膜)、尤其作为具有以多晶硅薄膜作为活性层的 TFT 的有源矩阵基板用的层间绝缘膜是极其有用的。

[0198] 另外,由本发明的正型感光性组合物得到的永久抗蚀剂还可以用于半导体元件的层间绝缘膜。此外,还可以用于半导体元件的硅片涂层材料(表面保护膜、碰撞保护膜、MCM (multi-chip module) 层间保护膜、结涂涂层)、封装材料(密封材料、芯片焊接材料)。

[0199] 由本发明的正型感光性组合物得到的永久抗蚀剂作为半导体元件、多层布线板等的绝缘膜也是有用的。作为半导体元件,可列举出二极管、晶体管、化合物半导体、热敏电阻、压敏电阻、晶闸管等分立半导体元件、DRAM (动态随机存取存储器)、SRAM (静态随机存取存储器)、EPROM (可擦可编程只读存储器)、Mask ROM (掩蔽型只读存储器)、EEPROM (电可擦除只读存储器)、闪存器等存储元件、微处理器、DSP、ASIC 等逻辑电路元件、以 MMIC (微波单片集成电路)为代表的化合物半导体等的集成电路元件、混合集成电路(混合 IC)、发光

二极管、电荷耦合器件等光电转换元件等。另外,作为多层布线板,可以列举出 MCM 等高密度布线板等。

[0200] 实施例

[0201] 下面,列举实施例来进一步说明本发明,但本发明不受它们的限定。

[0202] 此外,硅烷醇基的含量按照下述求出:在吡啶溶液中使试样与三甲基氯硅烷反应,从而使硅烷醇基变为三甲基甲硅烷基醚基,然后用四甲基氢氧化铵((CH₃)₄NOH)水溶液进行处理而使 C—O—Si 键水解,从反应后的质量增加率来倒算,从而求出硅烷醇基的含量。

[0203] 制造例 1:中间体 a1

[0204] 在具有温度计、搅拌装置的玻璃制反应容器中,加入作为溶剂的甲苯 300g、2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷 240g (1 摩尔)、丙烯酸叔丁基酯 64.1g (0.5 摩尔)、4-叔丁氧基苯乙烯 352g (2 摩尔)以及作为催化剂的铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物(Karstedt 催化剂)0.05g,一边搅拌一边在 60℃下反应 10 小时,馏去溶剂而得到中间体 a1。中间体 a1 是相当于通式(1bp)的化合物(R¹=甲基、R²=R³=亚乙基、Pg=叔丁基、m=0.5、n=2、p=1.5、m:n:p=1:4:3)。

[0205] 制造例 2:中间体 a2

[0206] 在制造例 1 中,使用 4-乙烯基苯甲酸叔丁基酯 102g (0.5 摩尔)代替丙烯酸叔丁基酯 64.1g (0.5 摩尔),除此以外,进行与制造例 1 同样的操作,得到中间体 a2。中间体 a2 是相当于通式(1bp)的化合物(R¹=甲基、R²=2-苯基乙烷-1,4'-二基、R³=亚乙基、Pg=叔丁基、m=0.5、n=2、p=1.5、m:n:p=1:4:3)。

[0207] 制造例 3:中间体 a3

[0208] 在制造例 1 中,将丙烯酸叔丁基酯的使用量从 64.1g (0.5 摩尔)变为 38.4g (0.3 摩尔),将 4-叔丁氧基苯乙烯的使用量从 352g (2 摩尔)变为 387g (2.2 摩尔),除此以外,进行与制造例 1 同样的操作,得到中间体 a3。中间体 a3 是相对于通式(1bp)的化合物(R¹=甲基、R²=R³=亚乙基、Pg=叔丁基、m=0.3、n=2.2、p=1.5、m:n:p=1:7.3:5)。

[0209] 制造例 4:中间体 a'1

[0210] 在制造例 1 中,使用 4-乙烯基苯甲酸叔丁基酯 204g (1 摩尔)代替丙烯酸叔丁基酯 64.1g (0.5 摩尔),并将 4-叔丁氧基苯乙烯的使用量从 352g (2 摩尔)变为 264g (1.5 摩尔),除此以外,进行与制造例 1 同样的操作,得到中间体 a'1。此外,中间体 a'1 是 R¹=甲基、R²=2-苯基乙烷-1,4'-二基、R³=亚乙基、Pg=叔丁基、m=1、n=1.5、p=1.5,但在 m:n:p=1:1.5:1.5 这点上是不满足通式(1bp)的化合物。

[0211] 制造例 5:中间体 a'2

[0212] 在制造例 1 中,将丙烯酸叔丁基酯的使用量从 64.1g (0.5 摩尔)变为 19.2g (0.15 摩尔),将 4-叔丁氧基苯乙烯的使用量从 352g (2 摩尔)变为 414g (2.35 摩尔),除此以外,进行与制造例 1 同样的操作,得到中间体 a'2。此外,中间体 a'2 是 R¹=甲基、R²=R³=亚乙基、Pg=叔丁基、m=0.15、n=2.35、p=1.5,但在 m:n:p=1:15.7:10 这点上是不满足通式(1bp)的化合物。

[0213] 制造例 6:聚硅氧烷化合物 A1

[0214] 在具有温度计、搅拌装置的玻璃制反应容器中,加入作为溶剂的甲苯 200g、中间体 a1 的 65.6g (0.1 摩尔)、三甲氧基乙烯基硅烷 22.1g (0.15 摩尔)以及作为催化剂的铂-

二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物(Karstedt 催化剂) 0.001g,一边搅拌一边在 60℃下反应 10 小时,从而导入通式(3)表示的基团。

[0215] 然后,添加作为通式(2)表示的化合物的苯基三甲氧基硅烷 45.6g (0.23 摩尔),冰冷搅拌至 5 ~ 10℃,同时用 30 分钟滴加 5%草酸水溶液 50g,再在 10℃下搅拌 15 小时。在 50℃、减压下进行回流脱水 / 脱醇处理,在 50℃减压下将溶剂的甲苯进行溶剂交换成为 1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯(以下称作 PGMEA),制成 25%的 PGMEA 溶液。

[0216] 为了使叔丁基脱离,加入三氟化硼二乙基醚络合物 3g,在 80℃下搅拌 3 小时后,加入酸性物质的吸附剂(协和化学工业制、商品名:キョーワード 500SH) 10g,然后在 80℃下搅拌 1 小时而得到浆料溶液,通过过滤而除去固形物。然后,在 80℃下馏去一部分溶剂以调整浓度,得到作为(A)成分的聚硅氧烷化合物 A1 的 30% PGMEA 溶液。聚硅氧烷化合物 A1 的通过 GPC 分析得到的质均分子量为 6400,硅烷醇基含量为 5.4 质量%。

[0217] 制造例 7:聚硅氧烷化合物 A2

[0218] 在制造例 6 中,使用中间体 a2 的 69.4g (0.1 摩尔)中间体代替 a1 的 65.6g (0.1 摩尔),除此以外,进行与制造例 6 同样的操作,得到作为(A)成分的聚硅氧烷化合物 A2 的 30% PGMEA 溶液。聚硅氧烷化合物 A2 的通过 GPC 分析得到的质均分子量为 6500,硅烷醇基含量为 5.4 质量%。

[0219] 制造例 8:聚硅氧烷化合物 A3

[0220] 在制造例 6 中,使用中间体 a3 的 65.4g (0.1 摩尔)代替中间体 a1 的 65.6g (0.1 摩尔),除此以外,进行与制造例 6 同样的操作,得到作为(A)成分的聚硅氧烷化合物 A3 的 30% PGMEA 溶液。聚硅氧烷化合物 A3 的通过 GPC 分析得到的质均分子量为 6300,硅烷醇基含量为 5.4 质量%。

[0221] 制造例 9:聚硅氧烷化合物 A4

[0222] 在具有温度计、搅拌装置的玻璃制反应容器中,加入作为溶剂的甲苯 200g、中间体 a1 的 65.6g (0.1 摩尔)、作为通式(4a)表示的二乙烯基化合物的二乙烯基苯 39g (0.3 摩尔)以及作为催化剂的铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物(Karstedt 催化剂) 0.001g,一边搅拌一边在 60℃下反应 10 小时,得到通式(1c)表示的中间体。馏去溶剂,与溶剂一起在 60℃下减压除去未反应的二乙烯基苯,然后再添加作为溶剂的甲苯 200g 以及作为通式(4b)表示的化合物的三甲氧基硅烷 19.5g (0.16 摩尔),一边搅拌一边在 60℃下反应 10 小时,从而导入通式(4)表示的基团。

[0223] 然后,添加作为通式(2)表示的化合物的苯基三甲氧基硅烷 45.5g (0.23 摩尔),冰冷搅拌至 5 ~ 10℃,同时用 30 分钟滴加 5%草酸水溶液 50g,再在 10℃下搅拌 15 小时。在 50℃、减压下进行回流脱水 / 脱醇处理,在 50℃减压下将溶剂的甲苯进行溶剂交换成为 1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯(以下称作 PGMEA),制成 25%的 PGMEA 溶液。

[0224] 为了使叔丁基脱离,加入三氟化硼二乙基醚络合物 3g,在 80℃下搅拌 3 小时后,加入酸性物质的吸附剂(协和化学工业制、商品名:キョーワード 500SH) 10g,然后在 80℃下搅拌 1 小时而得到浆料溶液,通过过滤而除去固形物。然后,在 80℃下馏去一部分溶剂以调整浓度,得到作为(A)成分的聚硅氧烷化合物 A4 的 30% PGMEA 溶液。聚硅氧烷化合物 A4 的通过 GPC 分析得到的质均分子量为 8300,硅烷醇基含量为 6.2 质量%。

[0225] 制造例 10:聚硅氧烷化合物 A5

[0226] 在具有温度计、搅拌装置的玻璃制反应容器中,加入作为溶剂的二噁烷 200g、中间体 a1 的 65.6g(0.1 摩尔)、二苯基硅烷二醇 43.2g(0.2 摩尔)、作为催化剂的辛酸锡 0.025g,溶解后,在 60℃下反应 10 小时,从而导入通式(5)表示的基团。

[0227] 添加作为通式(2)表示的化合物的苯基三甲氧基硅烷 45.5g (0.23 摩尔),冰冷搅拌至 5~10℃,同时用 30 分钟滴加 5%草酸水溶液 50g,再在 10℃下搅拌 15 小时。在 50℃、减压下进行回流脱水/脱醇处理,在 50℃减压下将溶剂的二噁烷进行溶剂交换成为 1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯(以下称作 PGMEA),制成 25%的 PGMEA 溶液。

[0228] 为了使叔丁基脱离,加入三氟化硼二乙基醚络合物 3g,在 80℃下搅拌 3 小时后,加入酸性物质的吸附剂(协和化学工业制、商品名:キョーワード 500SH) 10g,然后在 80℃下搅拌 1 小时而得到浆料溶液,通过过滤而除去固形物。然后,在 80℃下馏去一部分溶剂以调整浓度,得到作为(A)成分的聚硅氧烷化合物 A5 的 30% PGMEA 溶液。聚硅氧烷化合物 A5 的通过 GPC 分析得到的质均分子量为 5900,硅烷醇基含量为 5.1 质量%。

[0229] 制造例 11:聚硅氧烷化合物 A' 1

[0230] 在制造例 6 中,使用中间体 a'1 的 70.8g (0.1 摩尔)代替中间体 a1 的 65.6g (0.1 摩尔),除此以外,进行与制造例 6 同样的操作,得到比较的聚硅氧烷化合物 A' 1 的 30% PGMEA 溶液。聚硅氧烷化合物 A' 1 的通过 GPC 分析得到的质均分子量为 6500,硅烷醇基含量为 5.4 质量%。

[0231] 制造例 12:聚硅氧烷化合物 A' 2

[0232] 制造例 6 中,使用中间体 a'2 的 67.3g (0.1 摩尔)代替中间体 a1 的 65.6g (0.1 摩尔),除此以外,进行与制造例 6 同样的操作,得到比较的聚硅氧烷化合物 A' 2 的 30% PGMEA 溶液。聚硅氧烷化合物 A' 2 的通过 GPC 分析得到的质均分子量为 6400,硅烷醇基含量为 5.4 质量%。

[0233] 制造例 13:环氧化合物 B1 (通式(23)表示的化合物)

[0234] 在具有温度计、搅拌装置的玻璃制反应容器中,加入作为溶剂的甲苯 200g、2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷 120g (0.5 摩尔)、烯丙基缩水甘油醚 228g (2 摩尔)、以及铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物(Karstedt 催化剂)9mg,一边搅拌一边在 50~60℃下反应 15 小时,然后在 60℃下减压馏去溶剂,得到作为(B)成分的环氧化合物 B1。环氧化合物 B1 的环氧当量的分析值为 174。

[0235] 制造例 14:环氧化合物 B2 (通式(24)表示的化合物)

[0236] 在具有温度计、搅拌装置的玻璃制反应容器中,加入作为溶剂的甲苯 250g、2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷 144g (0.6 摩尔)、二乙烯基苯 52g (0.4 摩尔)、烯丙基缩水甘油基醚 194g (1.7 摩尔)、以及铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物(Karstedt 催化剂)9mg,一边搅拌一边在 50~60℃下反应 15 小时,然后在 60℃下减压馏去溶剂,得到作为(B)成分的环氧化合物 B2。环氧化合物 B2 的质均分子量为 1500,环氧当量的分析值为 244。

[0237] 制造例 15:环氧化合物 B3

[0238] 在具有温度计、搅拌装置的玻璃制反应容器中,加入甲苯 200g、1,1,3,3-四甲基二硅氧烷 134g (1 摩尔)、二乙烯基苯 52g (0.4 摩尔)、烯丙基缩水甘油基醚 194g (1.7 摩尔)、以及铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物(Karstedt 催化剂)9mg,一边搅拌一边在 50~60℃下反应 15 小时。从该反应液中在 60℃下减压馏去溶剂,得到作为(B)成分的环

氧硅烷化合物 B3。环氧化合物 B3 的质均分子量为 1500, 环氧当量的分析值为 244。

[0239] 实施例 1 ~ 10 和比较例 1 ~ 3 :

[0240] 使用以上的制造例中得到的化合物, 按照表 1 所示的比例配合后, 进行过滤, 分别调制实施例 1 ~ 10 和比较例 1 ~ 4 的正型感光性组合物。此外, 溶剂追加至表中的值。

[0241] 表 1 中记载的(C)成分和(D)成分分别如下所述。

[0242] (C) 邻叠氮萘醌类(DNQ)

[0243] 上述式(27)中所有的 Q 为式(26)所表示的基团的化合物(ダイトケミックス公司制、商品名:PA-6)

[0244] (D) 溶剂

[0245] PGMEA:1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯

[0246] [表 1]

[0247]

	(A) 成分	(B) 成分	(C) 成分	(D) 成分
实施例1	A1(100)	B1(15)	DNQ(7)	PGMEA(240)
实施例3	A1(100)	B2(10)	DNQ(7)	PGMEA(240)
实施例4	A1(100)	B3(15)	DNQ(7)	PGMEA(240)
实施例6	A2(100)	B1(15)	DNQ(7)	PGMEA(240)
实施例7	A2(100)	B2(10)	DNQ(7)	PGMEA(240)
实施例8	A3(100)	B1(15)	DNQ(7)	PGMEA(240)
实施例9	A4(100)	B1(15)	DNQ(7)	PGMEA(240)
实施例10	A5(100)	B1(15)	DNQ(7)	PGMEA(240)
比较例1	A'1(100)	B1(15)	DNQ(7)	PGMEA(240)
比较例2	A'1(100)	B3(15)	DNQ(7)	PGMEA(240)
比较例3	A'2(100)	B1(15)	DNQ(7)	PGMEA(240)

[0248] 使用实施例 1 ~ 10 和比较例 1 ~ 4 的正型感光性组合物, 按照下述试验片的调制法的步骤调制试验片。

[0249] (试验片的调制法)

[0250] 通过旋涂法将正型感光性组合物按照使涂膜的膜厚达到 3 ~ 4 μm 的方式涂布于玻璃基板上, 然后使溶剂挥发, 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下预烘烤 3 分钟, 用作试验片。

[0251] 使用得到的试验片, 分别按照以下的方法进行最佳显影时间 / 显影宽容度的评价、高热过程后的耐碱性评价、抗蚀剂残渣的评价以及膜厚度减少率的评价。此外, 在以下的各评价中, 图案形成曝光均通过下述方法进行: 将试验片在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下加热处理 2 分钟后, 在玻璃基板上部设置描画有线宽为 5 μm 的光掩模, 用超高压汞灯照射 90 mJ / cm^2 (波长为 365 nm 曝光换算) 的紫外线。

[0252] (最佳显影时间 / 显影宽容度的评价)

[0253] 将显影时间从 30 秒变为每隔 5 秒进行一次, 按照以下的步骤评价最佳显影时间和显影宽容度。即, 对于各正型感光性组合物, 各准备 15 片的试验片, 进行图案形成曝光之后, 将这些试验片浸渍于液温为 25 $^{\circ}\text{C}$ 的 2.38 质量% 四甲基氢氧化铵水溶液中, 从开始浸渍 30 秒后起, 每隔 5 秒取出 1 片。取出的试验片立即用超纯水进行 1 分钟的流水洗涤, 然后风干。观察风干后的试验片, 将线宽达到 5 μm 时所需要的最短的显影时间设定为最佳显影时间, 将从最佳显影时间至 5 μm 的线 / 图案剥离时的时间设定为显影宽容度。结果示于表 2

中。

[0254] (高热过程后的耐碱性评价)

[0255] 对于正型感光性组合物的试验片,进行图案形成曝光后,使用液温为 25℃的 2.38 质量%四甲基氢氧化铵水溶液通过淋洗显影法(淋洗压力为 0.05MPa)进行显影。此外,显影时间设定为在前面的评价中求出的各正型感光性组合物的最佳显影时间。显影后,立即用超纯水进行 1 分钟的流水洗涤,然后风干。对于风干后的试验片,使用超高压汞灯在 200mJ / cm² (波长为 365nm 曝光换算)的条件下进行漂白曝光。漂白曝光后,在空气气氛、230℃下进行 60 分钟的加热以进行后烘烤,形成永久抗蚀剂膜,进而,在氮气气氛、350℃下进行 30 分钟的加热处理。对于进行了 350℃的加热处理后的试验片,进行波长为 400nm 的光的透射率的测定、以及使用触针式表面形状测定仪进行抗蚀剂的膜厚的测定后,浸渍于 40℃的碱溶液(单乙醇胺:N-甲基-2-吡咯烷酮:乙二醇丁醚=10:30:60 质量比)中 30 分钟。对于浸渍后的各试验片,测定波长为 400nm 的光的透射率和抗蚀剂的膜厚,由浸渍于碱溶液前后的光透射率的变化率和膜厚的变化率,根据下述的评价基准评价高热过程后的耐碱性。结果示于表 2 中。

[0256] (评价基准)

[0257] ○:光透射率的变化率小于 3%以及膜厚的变化率小于 10%,即使高热过程后也具有优良的耐碱性。

[0258] △:光透射率的变化率小于 5%以及膜厚的变化率小于 20%,但并不是光透射率的变化率小于 3%以及膜厚的变化率小于 10%,高热过程后的耐碱性稍差。

[0259] ×:光透射率的变化率为 5%以上或膜厚的变化率为 20%以上,高热过程后的耐碱性差。

[0260] (抗蚀剂残渣的评价)

[0261] 对于各正型感光性组合物,各使用 3 片试验片,进行图案形成曝光后,使用液温为 25℃的 2.38 质量%四甲基氢氧化铵水溶液通过淋洗显影法(淋洗压力为 0.05MPa)进行显影。此外,显影时间设定为在前面的评价中求出的各正型感光性组合物的最佳显影时间。

[0262] 显影后,立即用超纯水进行 1 分钟的流水洗涤,然后风干。对于风干后的试验片,使用超高压汞灯照射 200mJ / cm² (波长为 365nm 曝光换算)的光作为漂白曝光,然后在空气气氛、230℃下进行 60 分钟的后烘烤,形成永久抗蚀剂膜。切断各试验片,使用扫描型电子显微镜观察切断面,通过显影研究露出玻璃基板的部分上是否有抗蚀剂残渣,根据下述的评价基准评价抗蚀剂残渣。结果示于表 2 中。

[0263] (评价基准)

[0264] ○:3 片试验片均未发现抗蚀剂残渣。

[0265] ×:3 片试验片中,1~3 片有抗蚀剂残渣。

[0266] (膜厚度减少率的评价)

[0267] 对于各正型感光性组合物,对于各 3 片试验片,不进行图案曝光和显影,在与抗蚀剂残渣的评价相同的条件下进行漂白曝光、后烘烤,形成永久抗蚀剂层。切断各试验片,使用扫描型电子显微镜测定永久抗蚀剂层的厚度。另外,对在抗蚀剂残渣的评价中使用的试验片也测定永久抗蚀剂膜的厚度,根据下式求出膜厚度减少率(%)。此外,永久抗蚀剂层的厚度各使用 3 片试验片的平均值。结果示于表 2 中。

[0268] 膜厚度减少率(%) = $100 \times T_D / T_0$

[0269] T_D :进行了曝光和显影的试验片的永久抗蚀剂层的厚度

[0270] T_0 :未进行曝光和显影的试验片的永久抗蚀剂层的厚度

[0271] 表 2

[0272]

	最佳显影 时间(秒)	显影宽容 度(秒)	高温过程 耐碱性	抗蚀剂 残渣	膜厚度减 少率(%)
实施例1	60	20	○	○	15
实施例3	65	30	○	○	12
实施例4	70	25	○	○	10
实施例6	60	20	○	○	15
实施例7	65	20	○	○	12
实施例8	75	25	△	○	11
实施例9	65	25	○	○	10
实施例10	65	25	○	○	10
比较例1	45	10	△	○	40
比较例2	55	10	△	○	30
比较例3	80	30	×	×	5