發明專利說明書 200413848

（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： 92129086

※ 申請日期： 92.10.21 ※IPC 分類： G03F 7/029

壹、發明名稱：（中文/英文）

感放射線性樹脂組成物

RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

貳、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

住友化學工業股份有限公司

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

代表人：（中文/英文）米倉 弘昌 YONEKURA, HIROMASA

住居所或營業所地址：（中文/英文）

日本大阪市中央區北濱四丁目 5 番 33 號

5-33, KITAHAMA 4-CHOME, CHUO-KU, OSAKA, JAPAN

國 籍：（中文/英文） 日本 JP

參、發明人：（共 人）

姓 名：（中文/英文）

八子 由子/YAKO, YUKO

住居所地址：（中文/英文）

日本大阪府茨木市桑田町 2-1-147

2-1-147, KUWATA-CHO, IBARAKI-SHI, OSAKA, JAPAN

國 籍：（中文/英文）

日本/JP

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ✓ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本; 2002/10/24;2002-309313
2.
3.
4.
5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.
2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於感放射線性組成物以及使用前述感放射線性樹脂組成物的透明硬化樹脂圖案的製造方法。

【先前技術】

感放射線性組成物，有利於作爲形成透明硬化樹脂圖案的材料，而例如是用在薄膜電晶體(以下用 TFT 表示)型液晶顯示器以及有機 EL 顯示器上的 TFT 的絕緣膜，反射型 TFT 所使用的擴散反射板以及固體攝像元件(以下表示爲 CCD)的保護膜等。爲了得到更清晰的成像，所以要求 TFT 的絕緣膜等材料對於可視光有更高的透過率。另外，從 TFT 基板的生產性這一方面看，還要求很高的耐溶劑性。再有感放射線性樹脂組成物在 TFT 基板的生產性這一方面，對用於絕緣膜形成的放射線，也要求有很高的靈敏度。

感光性樹脂組成物裏含有粘合樹脂、感光劑、光聚合引發劑(請參照日本早期公開發明 2001-281853 號等公報)。現在丙烯酸酯系列的聚合物以及氧雜環丁烷類共聚物作爲粘合樹脂正在被開發，發現了氧雜環丁烷類物質會發生陽離子聚合反應(請參照日本早期公開發明 2000-239648 號等公報)。

另外，有六氟磷酸陰離子形成的鎓鹽作爲陽離子聚合引發劑而被普遍使用(例子參照 9-304931 號等公報)。但是，當把用感放射線性樹脂組成物形成的圖案進行硬化的時候，存在著圖案的熱變形速度比硬化的速度快的多，以及熱硬化後透明硬化樹脂圖案的解析度及形狀不能維持的問題。

【發明內容】

本發明的目的是提供一種感放射線性樹脂組成物，對於

沒有著色的可視光的透過率高，形成具有充分耐溶劑性的透明硬化樹脂圖案，而且形成形狀較好的透明硬化樹脂圖案。

所以本發明者們在致力於研究上述應該解決的課題之後，研究出了本發明。

即：包含從(A)(a1)不飽和羧酸中引導出來的構成單位以及從含有(a2)氧雜環丁基的不飽和化合物，(不飽和羧酸除外)中引導出來的構成單位的共聚物。

以及(B)醌二疊氮基化合物

由(C)六氟氧銻陰離子和鎓陽離子的鹽組成的含有陽離子聚合引發劑的感放射線性樹脂組合物(以下寫作本樹脂組成物)由本樹脂組成物而形成的透明硬化樹脂圖案及塗佈本樹脂組成物隔著罩幕進行放射線照射之後，顯影並形成固定的圖案，接下來提供包含照射放射線的透明硬化樹脂圖案的製造方法。

【實施方式】

在本發明中，(A)包含(a1)從不飽和羧酸引導出來的構成單位以及從含有(a2)氧雜環丁基的不飽和化合物(但是，不飽和羧酸除外)引導出來的共聚物(以下寫爲(A)共聚物)，係爲不飽和羧酸及含有氧雜環丁基的高分子化合物。

所謂的氧雜環丁基就是含有氧雜環丁烷環(trimethylene oxide)的基。

作爲前述的(a1)在不飽和羧酸引導出來的構成單位(以下寫爲(a1)單位)之不飽和羧酸，例如：不飽和單羧酸、不飽和二羧酸等的分子中含有一個或二個以上的羧基的不飽和羧酸。具體說來就是：丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、衣康酸、順丁烯二酸、反式丁烯二酸、甲基馬來酸、甲基反式丁烯二

酸、衣康酸等。作爲(a1)單位，因爲其保存安定性不佳的傾向較高，所以較佳爲不包含環氧基的構成單位。

從含有前述的(a2)氧雜環丁烷的不飽和物(但是，不飽和羧酸除外)引導出來的構成單位(以下寫爲(a2)單位)中，作爲含有氧雜環丁烷的不飽和化合物。例如：3-(甲基)丙烯氧基甲基氧雜環丁烷、3-甲基-3-(甲基)丙烯氧基甲基氧雜環丁烷、3-乙基-3-(甲基)丙烯氧基甲基氧雜環丁烷、2-苯基-3-(甲基)丙烯氧基甲基氧雜環丁烷、2-三氟甲基-3-(甲基)丙烯氧基甲基氧雜環丁烷、2-五氟-乙基-3-(甲基)丙烯氧基甲基氧雜環丁烷、3-甲基-3-(甲基)丙烯氧基乙烷氧雜環丁烷、3-乙基-3-(甲基)丙烯氧基乙基氧雜環丁烷、2-苯基-3-(甲基)丙烯氧乙基氧雜環丁烷、2-三氟甲基-3-(甲基)丙烯氧基乙基氧雜環丁烷、2-五氟乙基-3-(甲基)丙烯氧基甲基氧雜環丁烷、3-甲基-3-(甲基)丙烯氧基乙基氧雜環丁烷、3-乙基-3-(甲基)丙烯氧基乙基氧雜環丁烷、2-苯基-3-(甲基)丙烯氧基乙基氧雜環丁烷、2-三氟甲基-3-(甲基)丙烯氧基乙基氧雜環丁烷、2-五氟乙基-3-(甲基)丙烯氧基乙基氧雜環丁烷等。

構成單位(a2)，較佳是從 3-乙基-3-甲基丙烯甲基氧雜環丁烷中引導出來的構成單位。

(A)共聚物還可以包括：從含有(a3)烯烴性雙鍵的羧酸酯中引導出來的構成單位，從芳香族乙烯化合物中引導出來的構成單位，從氰化乙烯化合物中引導出來的構成單位以及從 N-取代馬來酸酐縮亞胺化合物中引導出來的構成單位中形成的群體中選擇至少 1 種的構成單位(以下寫爲(a3)單位)。

前述的構成單位(a3)，例如：從聚合性的碳-碳不飽和結合中引導出來的構成單位，具體地說，比如：苯乙烯、α-甲

基苯乙烯、乙烯基甲苯等芳香族乙烯化合物；

甲基丙烯酸酯、甲基甲基丙烯酸酯、乙基丙烯酸酯、乙基甲基丙烯酸酯、丁基丙烯酸酯、丁基甲基丙烯酸酯、2-羥基乙基丙烯酸酯、2-羥基乙基甲基丙烯酸酯、苄基丙烯酸酯、苄基甲基丙烯酸酯、環己基丙烯酸酯、環己基甲基丙烯酸酯、異冰片基丙烯酸酯、異冰片基甲基丙烯酸酯、丙基丙烯酸酯、丙基甲基丙烯酸酯、戊基丙烯酸酯、戊基甲基丙烯酸酯、2-羥基丁基丙烯酸酯、2-羥基丁基甲基丙烯酸酯、二環戊基丙烯酸酯、二環戊基甲基丙烯酸酯、苯基丙烯酸酯、苯基甲基丙烯酸酯、馬來酸二乙基、延胡索酸二乙基、衣康酸二乙基等的不飽和羧酸脂；

氨基乙基丙烯酸酯等的不飽和羧酸氨基烷基脂；

乙酸乙烯基、3-戊酮酸乙烯基等的羧酸乙烯酯；

丙烯腈、甲基丙烯腈、α-氯丙烯腈等的腈素乙烯基化合物；

N-甲基馬來酸酐縮亞胺、N-乙基馬來酸酐縮亞胺、N-丁基馬來酸酐縮亞胺、N-環乙基馬來酸酐縮亞胺、N-苄基馬來酸酐縮亞胺、N-苯基馬來酸酐縮亞胺、N-(4-乙醯苯基)馬來酸酐縮亞胺、N-(2,6-二乙基苯基)馬來酸酐縮亞胺、N-(4-二甲基氨基-3,5-二硝基苯基)馬來酸酐縮亞胺、N-succinimidyl-3-馬來酸酐縮亞胺苯甲酸酯、N-succinimidyl-3-馬來酸酐縮亞胺丙酯、N-succinimidyl-4-馬來酸酐縮亞胺丁酯、N-琥珀醯亞氨-6-馬來酸酐縮亞胺戊酯、N-(1-苯胺基萘基-4)-馬來酸酐縮亞胺、N-[4-(2-苯噁唑基)苯基]馬來酸酐縮亞胺、(N-(9-吖啶基)馬來酸酐縮亞胺等的 N-取代馬來酸酐縮亞胺化合物等。

作爲(a3)單位，較佳是從雙環戊基甲基丙烯酸酯、雙環

戊基丙烯酸酯、環己基甲基丙烯酸酯、環己基丙烯酸酯、N-環乙馬來酸酐縮亞胺及 N-苯馬來酸酐縮亞胺中引導出的構成單位。

諸如此類的構成單位，可以是單獨或是 2 種以上的組合來使用。

關於(A)共聚物的(a1)單位的含有量爲，對於(A)共聚物的構成單位全體來說，通常量爲 5 至 50 莫耳%，較佳爲 15 至 40 莫耳%。(a2)單位的含有量對於(A)共聚物的構成單位全體來，通常量爲 5 至 95 莫耳%，較佳爲 15 至 85 莫耳%。

(A)共聚物在實質上 只由(a1)單位以及(a2)單位構成的情況下(a1)單位／(a2)單位(莫耳比)，通常爲 5／95 至 50／50，較佳爲 15／85 至 40／60。在上述範圍中，運用本樹脂組合物而得到的透明硬化樹脂層，對顯影液的具有適當的溶解速度，同時呈現出高硬化性的傾向而較佳。

(A 共聚物在包含(a3)單位等其他構成單位的時候，(a1)單位的含有量爲：對於共聚物的全部構成單位來說，通常爲 5 至 50 莫耳%，較佳爲 15 至 40 莫耳%。(a2)單位的含有量爲：對於(A)共聚物的全體構成單位來說，通常爲 94 至 5 莫耳%，較佳爲 80 至 15 莫耳%。(a3)單位等其他共聚物的構成單位，通常爲 1 至 90 莫耳%，較佳爲 5 至 80 莫耳%。

本發明中的(A)共聚物的具體例子如下：3-乙基-3-甲基丙烯氧基甲基氧雜環丁烷/苄基甲基丙烯酸酯/甲基丙烯酸共聚物、3-乙基-3-甲基丙烯氧基甲基氧雜環丁烷/苄基甲基丙烯酸酯/甲基丙烯酸/苯乙烯共聚物、3-乙基-3-甲基丙烯氧基甲基氧雜環丁烷/甲基丙烯酸/苯乙烯共聚物、3-乙基-3-甲基丙烯氧基甲基氧雜環丁烷/甲基丙烯酸/環乙基甲基丙烯酸基共聚物、3-

乙基-3-甲基丙烯氧基甲基氧雜環丁烷/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲基/苯乙烯共聚物、3-乙基-3-甲基丙烯氧基甲基氧雜環丁烷/甲基丙烯酸/t-丁基甲基丙烯酸酯共聚物、3-乙基-3-甲基丙烯氧基甲基氧雜環丁烷/甲基丙烯酸/異冰片甲基丙烯酸酯共聚物、3-乙基-3-甲基丙烯氧基甲基氧雜環丁烷/甲基丙烯酸/苄基丙烯酸酯共聚物、3-乙基-甲基丙烯氧基甲基氧雜環丁烷/甲基丙烯酸/環己基丙烯酸酯、3-乙基-3-甲基丙烯氧基甲基氧雜環丁烷/甲基丙烯酸/異冰片丙烯酸酯共聚物、3-乙基-3-甲基丙烯氧基甲基氧雜環丁烷/甲基丙烯酸/t-丁基丙烯酸酯共聚物、3-乙基-3-甲基丙烯氧基甲基氧雜環丁烷/甲基丙烯酸/苯基馬來酸酐縮亞胺共聚物、3-乙基-3-甲基丙烯氧基甲基氧雜環丁烷/甲基丙烯酸/環己基馬來酸酐縮亞胺共聚物等。

(A)共聚物是，以聚苯乙烯爲基礎的所要求的重量平均分子量通常爲 2,000 至 100,000，較佳爲 2,000 至 50,000，更佳爲 3,000 至 30,000 的範圍。前述的重量平均分子量是 2,000 至 100,000 的話，使用本樹脂組成物得到的透明硬化樹脂層的圖案形成時，不但能保持顯影時的殘膜率，還能得到高效的顯影速度而較佳。

在本樹脂的組成物中，(A)的共聚物含有量對於本樹脂組成物的固體含量來說，在重量分率中通常爲 50 至 94.99%，較佳爲 60 至 90%。

並且，本說明書中本樹脂組成物的固體含量就是在本樹脂組成物中除去溶劑的所有成分的合計。

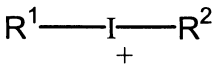
在本發明中的醌二疊氮基化合物(B)如下：1,2-苯醌二疊氮基磺酸酯、1,2-萘醌二疊氮基磺酸酯、1,2-苯醌二疊氮基磺酸氨基化合物、1,2-萘醌二疊氮基磺酸氨基化合物等。

具體地說有：2,3,4-三羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮基-4-磺酸酯、2,3,4-三羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮基-5-磺酸酯、2,4,6-三羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮基-4-磺酸酯、2,4,6-三羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮基-5-磺酸酯等的三羥基二苯甲酮類的 1,2-萘醌二疊氮基磺酸酯；2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮基-4-磺酸酯、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮基-5-磺酸酯、2,2',4,3'-四羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮基-4-磺酸酯-2,2',4,3-四羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮基-5-磺酸酯、2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮基-4-磺酸酯、2,3,4,4'四羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮基-5-磺酸酯、2,3,4,2'-四羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮基-4-磺酸酯、2,3,4,2'-四羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮基-5-磺酸酯、2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮-3'-甲氧基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮基-4-磺酸酯、2,3,4,4'-四羥基-3'-甲氧基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮基-5-磺酸酯等的四羥基二苯甲酮類的 1,2-萘醌二疊氮基磺酸酯；2,3,4,2',6'-五羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮基-4-磺酸酯、2,3,4,2',6'-五羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮基-5-磺酸酯二疊氮基等的五羥基二苯甲酮類的 1,2-萘醌二疊氮基磺酸酯；2,4,6,3',4',5'-六羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮基-4-磺酸酯、2,4,6,3',4',5'-六羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮基-4-磺酸酯、3,4,5,3',4',5'-六羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮基-4-磺酸酯、3,4,5,3',4',5'-六羥基二苯甲酮-1,2-萘醌二疊氮基-5-磺酸酯等的六羥基二苯甲酮類的 1,2-萘醌二疊氮基磺酸酯；雙(2,4-二羥基苯基)甲烷-1,2-萘醌二疊氮基-4-磺酸酯、雙(2,4-二羥基苯基)甲烷-1,2-萘醌二疊氮基-5-磺酸酯、雙(p-羥基苯基)甲烷-1,2-萘醌二疊氮基-4-磺酸酯、雙(p-羥基苯基)甲烷-1,2-萘醌二疊氮基

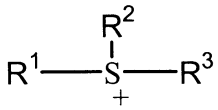
-5-磺酸酯、1,1,1-三(p-羥基苯基)乙烷-1,2-萘醌二疊氮基-4-磺酸酯、1,1,1-三(p-羥基苯基)乙烷-1,2-萘醌二疊氮基-5-磺酸酯、雙(2,3,4-三羥基苯基)甲烷-1,2-萘醌二疊氮基-4-磺酸酯、雙(2,3,4-三羥基苯基)甲烷-1,2-萘醌二疊氮基-5-磺酸酯、2,2'-雙(2、3、4-三羥基苯基)丙烷-1,2-萘醌二疊氮基-4-磺酸酯、2,2'-雙(2,3,4-三羥基苯基)丙烷-1,2-萘醌二疊氮基-5-磺酸酯、1,1,3-三(2,5-二甲基-4-羥基苯基)-3-苯基丙烷-1,2-萘醌二疊氮基-4-磺酸酯、1,1,3-三(2,5-二甲基-4-羥基苯基)-3-苯基丙烷-1,2-萘醌二疊氮基-5-磺酸酯、4,4'-〔1-〔4-〔1-〔4-羥基苯基〕-1-甲基乙基〕苯基〕亞乙基〕雙酚-1,2 萘醌二疊氮基-5-羥苯基、雙(2,5-二甲基-4-羥基苯基)-2-羥基苯基甲烷-1,2-萘醌二疊氮基-5-磺酸酯、3,3,3',3'-四甲基-1,1-螺二　-5,6,7,5',6',7'-己醇-1,2-萘醌二疊氮基-4-磺酸酯、3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二　-5,6,7,5',6',7'-己醇-1,2-萘醌二疊氮基-5-磺酸酯、2,2,4-三甲基-7,2',4'-三羥基黃烷-1,2-萘醌二疊氮基-4-磺酸酯、2,2,4-三甲基-7,2',4'-三羥基黃烷-1,2-萘醌二疊氮基-5-磺酸酯等(多羥基苯基)烷烴類的 1,2-萘醌二疊氮基磺酸酯等。

前述的醌二疊氮基化合物可以各別獨自使用，也可以由 2 種以上組合在一起使用。醌二疊氮基化合物，在本發明中的含有量通常爲感射線性樹脂組成物的固體成分之重量分率的 2%至 50%，較佳爲 5%至 40%。當醌二疊氮基化合物的含有量爲 2%至 50%時，因爲未曝光部分與曝光部分的溶解速度差變大，就可以保持較高的顯影殘膜率，從而達到理想效果。

在本發明中(C)六氟氧銻陰離子與鎓陽離子的鹽所形成的陽離子聚合引發劑(以下用(C)聚合引發劑來表示)這種引發劑中的鎓陽離子的構造一般可用下面化學式(1)和(2)來表示。



(1)



(2)

(從 R1 到 R3，分別獨立地表示幾個基，它們是：

苯基，它的苯環上至少有一個氫原子可以從碳數 1 到 18 的烷基，碳數 1 到 18 的烷氧基，鹵素原子，羧基，氫硫基，氰基以及硝基所組之族群任意選擇一個取代。

萘基，它的萘環上的氫原子至少有一個可以被選自碳數 1 到 12 的烷氧基、鹵素原子、羧基、氫硫基、氰基以及硝基所組之族群的基取代。

碳數 1 到 18 的直鏈狀烷基，此烷基的氫原子至少有一個可以被選自鹵素原子、羧基、氫硫基、氰基以及硝基所組之族群的基取代。

碳數 3 到 18 的支鏈狀烷基，此烷基的氫原子至少有一個可以被選自鹵素原子、羧基、氫硫基、氰基以及硝基所組之族群的基取代。

還有，碳數 3 到 18 的環狀烷基，此烷基的氫原子至少有一個可以被選自鹵素原子、羧基、氫硫基、氰基以及硝基所組之族群的基取代。)

化學式(1)的鎓陽離子，具體說來有：二苯基碘鎓、雙(p-甲苯基)碘鎓、雙(p-t-丁基苯基)碘鎓、雙(P-辛基苯基)碘鎓、雙(P-十八烷基苯基)碘鎓、雙(P-辛基羥基苯基)碘鎓、雙(P-十八烷基羥基苯基)碘鎓、苯基(P-十八烷基羥基苯)碘鎓、(p-甲

苯基)(p-異丙基苯基)碘鎓等。

化學式(2)的鎓陽離子，具體說來有：三苯基銃、三(p-甲苯基)銃、三(p-異丙基苯基)銃、三(2,6-二甲基苯基)銃、三(P-氰基苯基)銃、三(P-氯苯基)銃、二甲基(甲氧基)銃、二甲基(乙氧基)銃、二甲基(丙氧基)銃、二甲基(丁氧基)銃、二甲基(辛基羥基)銃、二甲基(十八烷基羥基)銃、二甲基(異丙氧基)銃、二甲基(t-丁氧基)銃、二甲基(環戊基羥基)銃、二甲基(環己基羥基)銃、二甲基(氟甲氧基)銃、二甲基(2-氟丁氧基)銃、二甲基(3-溴丙氧基)銃、二甲基(4-氰基丁氧基)銃、二甲基(8-硝基辛基羥基)銃、二甲基(18,18,18-三氟十八烷基羥基)銃、二甲基(2-羥基異丙氧基)銃、二甲基(三(三氯甲基)甲基)銃等。較佳的碘鎓鹽有：雙(p-甲苯基)碘鎓、(p-甲苯基)(p-異丙氧基)碘鎓、雙(p-t-丁基苯基)碘鎓等，而最佳的是(p-甲苯基)(p-異丙氧基)碘鎓。

在本發明中，(C)聚合引發劑的含有量爲對於本樹脂組成物的固體含量來說，通常的重量分率爲 0.01 至 10%，較佳爲 0.1 至 5%。當(C)聚合引發劑的含有量爲 0.01 至 10%時，在利用本樹脂組成物製成的透明硬化樹脂圖案的形成過程中，在顯影後的促進硬化的時候，具有抑制熱硬化時解析度降低的傾向而較佳。

在樹脂組成物中含有，(A)共聚物(B)醌二疊氮基以及(C)聚合引發劑之外，因應需要可以含有(D)萘酚，(E)多元苯酚化合物，(F)交聯劑，(G)聚合性單體，(H)溶劑等。

(D)萘酚化合物如下：1-萘酚、2-萘酚、1,2-二羥萘、1,3-二羥萘、1,4-二羥萘、1,5-二羥萘、1,6-二羥萘、1,7-二羥萘、1,8-二羥萘、2,3-二羥萘、2,6-二羥萘、2,7-二羥基、4-甲氧基-

1-萘酚等。特別是 1-萘酚、2-萘酚、4-甲氧基-1-萘酚更佳。

在含有(D)萘酚化合物的情況下，它的含有量相對於本樹脂組成物的固體含有量來說，較佳重量分率爲 0.1 至 10%，更佳的重量分率爲 0.1 至 5%。當萘酚化合物以前述的基準含有量 0.1 至 10%時，在利用本樹脂組成物製成透明硬化樹脂圖案時之顯影後的曝光中，作爲(C)聚合引發劑的敏化劑使用以促進曝光時的光硬化，這種情況下能夠理想地防止熱硬化時解析度的降低而較佳。

(E)多元化苯酚化合物的理想狀況是含有在分子中存在 2 個以上的苯酚性羥基的化合物。(E)多元化苯酚化合物包括：三羥基二苯甲酮類、四羥基二苯甲酮類、五羥基二苯甲酮類、六羥基二苯甲酮類、(聚羥基苯基)鏈烷烴類等的多元苯酚類，具體的說，在(B)醌二疊氮基化合物中記載的具體例化合物的 1,2-萘醌二疊氮基-4 或 5-硫基部分可以被氫原子取代的化合物。

另外，作爲上述的多元苯酚化合物，至少有以羥基苯乙烯爲原料單體的聚合物。具體地例如是聚羥基苯乙烯、羥基苯乙烯/甲基甲基丙烯酸酯共聚物、羥基苯乙烯/環己基甲基丙烯酸酯共聚物、羥基苯乙烯/乙烯共聚物、羥基苯乙烯/烷氧基苯乙烯共聚物等的羥基苯乙烯所聚合的樹脂。特別是諸如從苯酚類、甲酚類以及鄰苯二酚類形成的群體中選擇出至少一種化合物和乙醛類及甲酮類形成的群體中選擇的一種以上的化合物凝縮聚合而得到的酚醛樹脂等。

在含有(E)多元苯酚化合物的情況下它的含有量是對於本樹脂組成物的固體含量來說，較佳的重量分率爲 0.1 至 40%，更佳爲 1 至 25%。當多元苯酚化合物的含有量爲 0.1 至 40%時，

由於利用本樹脂組成物製成的透明硬化樹脂圖案的可視光透過率會增大，性能也會提高而較佳。

作爲(F)交聯劑，例如是羥甲基化合物等。

作爲羥甲基化合物，包括烷氧基甲基化三聚氰胺樹脂、烷氧基甲基化尿素樹脂等的烷氧甲基化氨基樹脂等。在這提到的烷氧基甲基三聚氰氨樹脂例如是所舉的甲氧基甲基化三聚氰氨樹脂、乙氧基甲基化三聚氰氨樹脂、丙氧基甲基化三聚氰氨樹脂、丁氧基甲基化三聚氰氨樹脂等；烷氧基甲基化尿素樹脂例如是所舉的甲氧基甲基化尿素樹脂，乙氧基甲基化尿素樹脂，丙氧基甲基化尿素樹脂，丁基甲基化尿素樹脂等。(F)交聯劑可以各自單獨或任意 2 種以上的組合使用。

在含有(F)交聯劑的情況下，它的含有量是，對於本樹脂組成物的固體含量來說，較佳爲 0.1 至 15%。當(F)交聯劑的含有量爲 0.1 至 15%時，由於利用本樹脂組成物製成的透明硬化樹脂圖案的耐藥品性等的可靠度會提高，性能也會提高而較佳。

作爲(G)聚合性單體，例如是藉由加熱，以使自由基聚合從而得到聚合性單體，陽離子聚合從而得到聚合性單體等，較佳爲陽離子聚合而得到聚合性單體。

在(G)聚合性單體中因自由基聚合而得到聚合性單體，例如是所舉的有聚合性碳-碳不飽和結合的化合物，有單官能的聚合性單體也可以，有 2 官能的聚合性以及 3 官能和 3 官能以上的聚合性單體等多官能的聚合性單體也可以。

單官能的聚合性單體有如下：壬基苯基卡必醇丙烯酸酯、壬基苯基卡必醇甲基丙烯酸酯、2-羥基-3-苯氧基丙基丙烯酸酯、2-羥基-3-苯氧基丙基甲基丙烯酸酯、2-乙基己基卡必醇丙

烯酸酯、2-乙基己基卡必醇甲基丙烯酸酯、2-羥基乙基丙烯酸酯、2-羥基乙基甲基丙烯酸酯、N-乙烯基吡咯烷酮等。

2 官能的聚合性單體有如下：1,6-己二醇丙烯酸酯、1,6-己二醇甲基丙烯酸酯、乙二醇丙烯酸酯、乙二醇甲基丙烯酸酯、新戊二醇丙烯酸酯、新戊二醇甲基丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、雙酚 A 的雙(丙烯醯基氧基乙基)醚、3-甲基戊二醇二丙烯酸酯、3-甲基戊二醇二甲基丙烯酸酯等。

3 官能以上的聚合性單體有如下：三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、季戊四醇五丙烯酸酯、季戊四醇五甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯等。前述的聚合性單體中也適用於 2 官能或是 3 官能以上的聚合性單體。具體地說，如：季戊四醇四丙烯酸酯，二季戊四醇六丙烯酸酯等也可以，而最佳爲二季戊四醇六丙烯酸酯。並且，2 官能或是 3 官能以上的聚合性單體也可以和單官能聚合性單體組合。

在(G)聚合性單體中的陽離子聚合而得到的聚合性單體有如下：乙烯基醚基，丙烯基醚基，氧雜環丁基等的陽離子聚合性的官能基的聚合性單體。具體如下：作爲含有乙烯基醚基的化合物有：三乙二醇二乙烯基醚、1,4-環己烷二甲醇乙烯基醚、4-羥基丁基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚等。作爲含有丙烯基醚基的化合物有：4-(1-丙烯基氧基甲基)-1,3-二氧戊環-2-酮等。作爲含有氧雜環丁基的化合物有：雙｛3-(3-乙基氧雜環丁基)甲基｝醚；1,4-雙｛3-(3-乙基氧雜環丁基)甲氧基｝苯、

1,4-雙｛3-(3-乙基氧雜環丁基)甲氧基｝甲基苯、1,4-雙｛3-(3-乙基氧雜環丁基)甲氧基｝環己烷、1,4-雙｛3-(3-乙烷氧雜環丁基)甲氧基｝甲基環己烷等。

(G)聚合性單體可以單獨或是 2 種以上組合起來用，在使用(G)聚合性單體的情況下它的含量較佳爲對於本樹脂組成物固體的重量分率爲 0.1 至 20%。

本樹脂組成物一般存在於(H)溶劑中，在被稀釋的狀態下使用。(H)溶劑爲如下：乙二醇單甲醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丙基醚、乙二醇單丁基醚等乙二醇單烷基醚類；二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二丙基基醚、二乙二醇二丁基醚等的二乙二醇二烷基醚類；甲基乙二醇乙醚醋酸鹽、乙基乙二醇乙醚醋酸鹽等的乙二醇烷基醚醋酸鹽類；丙二醇單甲基醚醋酸鹽、丙二醇單乙基醚醋酸鹽、丙二醇單丙基醚醋酸鹽等的丙二醇烷基醚醋酸鹽類；苯基、甲苯、二甲苯、三甲苯等的芳香族碳化氫類；甲基乙酮、丙酮、甲基戊酮、甲基異丁酮、環己烷等的酮類；乙醇、丙醇、丁醇、己醇、環己烷醇、乙二醇、丙三醇等的醇類；2-羥基異丁烷酸甲基、乳酸乙基、3-乙氧基二乙基甲酮酸乙基、3-甲氧基二乙基甲酮酸甲基等的脂類；γ-丁內脂等環狀脂等。較佳的溶劑有：2-羥基異丁烷酸甲基、乳酸乙基、丙二醇單甲基醚醋酸鹽、3-乙氧基二乙基甲酮酸乙基等。其中，2-羥基異丁烷酸甲基爲最佳。

(H)溶劑是，分別或是組合成 2 種以上來使用，其含量對於本樹脂組成物的合計量來說，在重量分率中較佳爲 50 至 95%，更佳爲 60 至 90%。

本樹脂組成物，因應其所需包含著其他成分，例如：界

面活性劑、抗氧化劑、溶解抑制劑、紫外線吸收劑、接著性改良劑、電子施體等各種添加物。

本樹脂組成物是根據如：(A)共聚物在(H)溶劑中溶解成的溶液，(B)醌二疊氮基化合物在(H)溶劑中溶解成的溶液，以及(C)聚合引發劑在(H)溶劑中溶解成的溶液混合而成的方法製造出來的。在使用萘酚化合物，多元苯酚化合物，交聯劑，聚合性單體，添加劑等的情況下，再加上這些化學物也可以。或是經過混合後才加(H)溶劑。混合後，最好是把過濾出來的固體物質去掉。如：最好的過濾方法是利用內徑爲 3 μ m 以下，較佳爲 0.1 μ m 以上 2 μ m 以下的過濾器來進行過濾。對於以上所述的各成分溶劑是一種溶劑也行，不同種類但能相溶的溶劑也可以。

利用本樹脂組成物形成的透明硬化樹脂圖案如下：在基板(2)上形成該樹脂組成物層(1)(第 1A 圖)，隔著正型遮光罩幕(3)以放射線照射該層(1)曝光後進行顯影即可。

基板(2)，包括：除透明的玻璃板、矽晶圓以外，舉出了聚碳酸鹽基板、聚酯基板、芳香族聚醯胺基板、聚醯胺醯亞胺基板、聚醯亞氨基板等。在前面所說的基板中，也可以事先形成 CCD 或 TFT 的電路、彩色濾光片、透明電極等。

本樹脂組成物的層(1)用通常的方法，例如：把本樹脂組成物塗在基板(2)上的方法可以形成。塗佈的方法一般有旋轉塗佈法(spin coating 法)、流延塗佈法、輥塗佈法、縫隙與旋轉塗佈法、縫隙塗佈法等用節省塗料的塗料器塗佈的方法等衆所周知的塗佈法在基板上塗佈，接下來對溶劑的揮發成分進行加熱乾燥(也稱爲預烘烤)或者減壓乾燥，使溶劑揮發，這樣就形成了本樹脂組成物層(1)，揮發了溶劑的本樹脂組成物

層(1)，是來自本樹脂組成物的固體成分，所以幾乎不含有任何揮發成分，而且本樹脂組成物層的厚度可達到例如是 1.5 至 5 μm。

接下來，用放射線(4)透過正型遮光罩幕(3)來照射本樹脂組成物層(1)。正型遮光罩幕(3)的圖案，係因應能夠達成透明硬化樹脂圖案的圖案而適當選擇。放射線例如是使用 g 線，i 線等光線，放射線較佳爲使用例如是遮光罩幕曝光對準器和步進機來照射。

這樣曝光以後，顯影出來。顯影可以藉由本樹脂組成物層曝光後接觸顯影液的方法來進行。顯影液可以用通常使用的鹼性水溶液。例如通常的鹼性化合物水溶液。鹼性化合物水溶液中，用有機鹼性化合物和無機鹼性化合物都可。

無機鹼性化合物，如：氫氧化鈉、氫氧化鉀、磷酸氫二鈉、磷酸二氫鈉、磷酸氫二銨、磷酸二氫銨、磷酸二氫鉀，矽酸鈉、矽酸鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、硼酸鈉、硼酸鉀、銨等。

有機鹼性化合物，如：四甲基銨氫氧化物、2-羥基乙基三甲基銨氫氧化物、單甲胺、二甲胺、三甲胺、單乙胺、二乙胺、三乙胺、單異丙胺、二異丙胺、乙醇胺等。上述的鹼性化合物，可單獨地或由兩種以上組合使用。對應於顯影液 100 重量份，鹼性化合物通常爲 0.01 至 10 重量份。較佳爲含有 0.1 至 5 個重量份。顯影液也可以含有界面活性劑。作爲界面活性劑，例如有：非離子系界面活性劑，陽離子系界面活性劑、陰離子系界面活性劑等等。

非離子系界面活性劑，如：聚氧基乙烯烷基醚、聚氧基乙烯芳基醚、聚氧乙烯烷基芳基醚等的聚氧基乙烯衍生物、

氧基乙烯/氧基丙烯嵌段共聚物、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧基乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧基乙烯山梨糖醇脂肪酸酯、丙三醇脂肪酸酯、聚氧基乙烯脂肪酸酯、聚氧基乙烯烷基銨等。

陽離子界面活性劑，如：硬脂醯胺鹽酸鹽等的胺鹽、月桂基三甲基銨氯化物等的第四級銨鹽等。

陰離子系界面活性劑，如：月桂基醇硫酸酯鈉、油醇硫酸酯鈉等高級乙醇硫酸酯鹽；月桂基硫酸鈉、月桂基硫酸銨等烷基硫酸鹽、月桂基苯磺酸鈉、月桂基萘磺酸鈉等的烷基芳基磺酸鹽等。這些界面活性劑可以分別單獨使用或由兩種以上組合起來使用。

顯影液也可以含有有機溶劑。作爲上述的有機溶劑，如：甲醇、乙醇等水溶性的有機溶劑等。

本樹脂組成物層(1)曝光後，讓它接觸顯影液。例如，由本樹脂組成物層(1)形成的基板(2)曝光後，浸在顯影液就可以了。根據顯影，本樹脂組成物層(1)上，在之前的曝光中被放射線照射到的領域(12)溶解在顯影液裏，沒有被照射到的領域(11)卻沒有溶解，而是殘留下來形成圖案(5)。

本發明的感放射線性樹脂組成物，因爲含有(B)醌二疊氮基化合物，使該樹脂組成物和顯影液相接觸的時間變短，放射線照射領域(11)也能容易地溶解並去除。另外，因爲含有(B)醌二疊氮基化合物，即使本樹脂組成物和顯影液的接觸時間變長，放射線未照射到的領域也不會在顯影液中溶解並消失。

顯影後，通常先用水洗，再把其乾燥。乾燥的時候，在所得到的圖案(5)上用放射線照射。放射線的照射，通常對基板上形成的圖案直接而不通過遮光罩幕的進行，最好是能使

圖案的全面都受到放射線的照射。另外，放射線從基板的背面進行照射也可以。這裏所說的放射線最好是含有 250 至 330nm 波長的放射線的紫外線或深紫外線。單位面積的照射量通常比先前所放入的遮光罩幕曝光時候的照射量多。

像這樣形成的圖案(5)，再通過加熱處理(曝後烤)，以提高透明硬化樹脂圖案的耐熱性，耐溶劑性等，因而最好進行該處理。加熱是根據顯影後用電熱板、無塵烘箱等加熱裝置加熱放射線照射過的基板的方法進行的。加熱溫度通常爲攝氏 150 度至攝氏 250 度，較佳爲攝氏 180 度至攝氏 240 度；加熱時間通常爲 5 至 12 分，較佳爲 15 至 90 分。根據加熱程度，圖案越來越硬，於是形成了更堅固的透明硬化樹脂圖案。

像這樣形成的透明硬化樹脂圖案，使本發明的感放射線性樹脂組成物硬化，例如，作爲 TFT 基板的絕緣膜，有機 EL 元件的絕緣膜，CCD 的保護膜等透明硬化樹脂圖案而發揮作用。

上述的內容中，雖對於本發明的實施形式作了說明，而在上述被明示了的本發明的實施形式始終只是舉例說明。本發明的範圍不被限定在這些實施形式當中。本發明的範圍可通過申請專利範圍來顯示，而且和關於申請專利的記載有均等意義，並包含了此範圍內的所有變更。以下，用實施例更詳細地對本發明進行說明，但本發明並不限定於此些實施例。

合成例 1

在攪拌器、冷卻管以及裝有溫度計，容量爲 200ml 的四口燒瓶中，加入下面的原料，讓氮氣流入，把四口燒瓶浸入油浴中，燒瓶內部溫度保持在攝氏 85 度至攝氏 95 度之間，攪拌 3 小時使其反應，得到樹脂 A1，這個樹脂 A1 的聚苯乙

烯換算重量時的平均分子量爲 15,000。

甲基丙烯酸	6.4g
環己基甲基丙烯酸鹽酯	11.7g
3-乙基-3-甲基丙烯氧基甲基氧雜環丁基	17.7g
2-羥基異丁烷酸甲基	83.3g
偶氮雙異丁腈	0.9g

合成例 2

在攪拌器、冷卻管以及裝有溫度計，容量爲 200ml 的四口燒瓶中，加入下面的原料，讓氮氣流入，把四口燒瓶浸入油浴中，燒瓶內部溫度保持在攝氏 85 度至攝氏 95 度之間，攪拌 3 小時使其反應，得到樹脂 A2。樹脂 A2 的聚苯乙烯換算重量時的平均分子量爲 15,000。

甲基丙烯酸	6.8g
N-苯基馬來酸酐縮亞銨	13.7g
3-乙基-3-甲基丙烯氧基甲基氧雜環丁基	17.8g
2-羥基異丁烷酸甲基	89.5g
偶氮雙異丁腈	0.9g

合成例 3

在攪拌器、冷卻管以及裝有溫度計，容量爲 200ml 的四口燒瓶中，加入下面的原料，讓氮氣流入，把四口燒瓶浸入油浴中，燒瓶內部溫度保持在攝氏 85 度至攝氏 95 度之間，攪拌 3 小時使其反應，得到樹脂 A3。這個樹脂 A3 的聚苯乙烯換算重量時的平均分子量 15,000。

甲基丙烯酸	6.8g
N-環己基馬來酸酐縮亞胺	14.2g
3-乙基-3-甲基丙烯氧基甲基氧雜環丁基	17.8g

2-羥基異丁烷酸甲基　90.5g

偶氮雙異丁腈　0.9g

尚且，上述聚苯乙烯換算重量的平均分子量的測定條件，係如同以下所述。

裝置：HLC-8120GPC(TORAY(股)製)

管柱：TSK-GELG2000HXL 以及 TSK-GELG4000HXL

管柱溫度：攝氏 40 度

溶劑：四氫　喃

流速：1.0ml/min

注入量：50μl

檢測器：RI

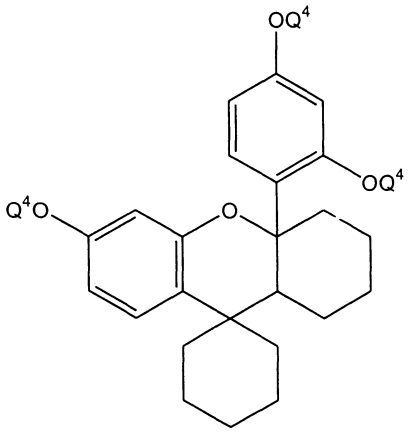
測定試樣濃度：0.6%

校正用標準物質：TSK STANDARD POLYSTYRENE F-40、F-4、F-1、A-2500、A-500(TORAY(股)製)

實施例 1

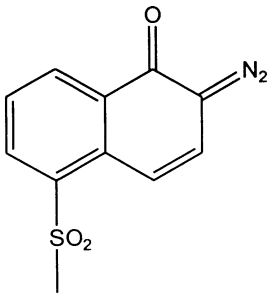
將(A)樹脂 A1(100 重量份)

(B)式(4)所示的化合物(22 重量份)



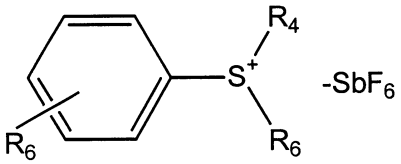
(4)

(式中，Q4 表示在式 4-1 中的取代基)



(4-1)

(C)下面所記的鹽



[商品名:SAN-AID SI-100、三新化學工業股份有限公司制](2 重量份)以及 2-羥基異丁烷酸脂(429 重量份)，以攝氏 23 度的溫度混合以後,通過內徑爲 1.0 μ m 的聚四氟乙烯製的濾筒來加壓過濾，得到的濾液就是感放射線性樹脂組成物。

在 4 英寸的矽晶圓(2)上旋轉塗佈上面所得到的感放射線性組成物，用熱板以攝氏 200 度的溫度加熱 2 分鐘(預烘烤)以形成感放射線性樹脂組成物層(1)，用測膜厚計[LAMBDA ACE(大日本 SCREEN 製造(股)製)]對這個膜的厚度進行測定，係爲 2.6 μ m(第 1A 圖)。

之後，i 射線步進機[NSR-1755i7A(NA=0.5) nikon 股份有限公司製造]透過正型遮光罩幕(3)來照射得到的感放射線性樹脂組成物層(1)以進行曝光(第 1B 圖)。正型遮光罩幕(3)要用爲了在透明硬化樹脂圖案間隔 9 μ m 時可以形成線幅爲 3 μ m 的接觸孔圖案的那種正型遮光罩幕(3)。

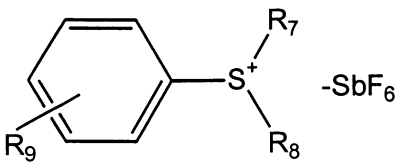
曝光後，把它浸漬在攝氏 23 度的(100 重量份中有 0.2 重量份四甲基銨氫氧化物)水溶液中 70 秒，顯影後用超純水洗淨、乾燥。在顯影後的圖案中，以接觸孔的直徑成爲 3 μ m 之以遮光罩幕的曝光量作爲實效靈敏度，此實效靈敏度爲 79mJ/cm^2 的，測得圖案斷面和基板所夾的角度 θ 爲 90 度。乾燥後，用 DUV 電子管〔VXM-501MD(USHIO(股)製)〕的反射線[波長以 313nm 爲基準，強度爲 300mJ/cm^2]全面的照射。並在無塵烘箱中以攝氏 220 度的溫度加熱 30 分鐘，形成透明硬化樹脂圖案 5(第 1C 圖)。

用厚度計測量得到的透明硬化樹脂圖案(5)，它的厚度(T1)爲 1.8 μ m。

可視光線透過率的測定，除了不用步進機進行曝光工程以外，藉由上述的方法形成透明硬化樹脂膜，並用顯微分光光度計[OSP-200 (OLYMPUS 光學工業(股)製)]對其進行測定。膜厚用膜厚計(DEKTAK3 股份公司製造)來測定。得到的透明硬化樹脂膜每 1 μ m 厚對波長爲 400-750nn 的光線的平均透過率爲 99.3%，顯示出很高的透明性，並且無著色。硬化樹脂圖案斷面與基板所形成的角度 θ 爲 54 度。然後，讓透明硬化樹脂圖案在甲基乙基酮與 N-吡咯烷酮(攝氏 23 度)浸泡 30 分鐘來對它進行耐溶劑性試驗，結果是試驗前後此基板無變化。

實施例 2

(C)SAN-AID SI-100(三新化學工業(股)製)除變更爲以下所記的鹽之外與實施例 1 的操作一樣，從而得到感放射線性樹脂組成物。

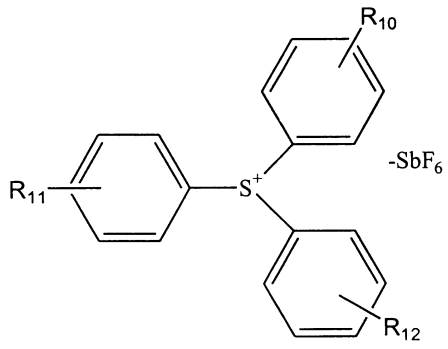


[商品名 SAN-AID SI-150(三新化學工業(股)製)]

在與實施例 1 進行同樣操作的基板上形成了透明硬化樹脂圖案。以實效與靈敏度爲 89mJ/cm^2 顯影出 3 μ m 的接觸孔圖案。顯影後之圖案的斷面與基板所形成的角度 θ 爲 90 度。按照實施例 1 的同樣操作並測定出的光線透過率爲 99.3%，有高透明度，無著色。熱處理後的硬化樹脂圖案的斷面與基板所形成的角度 θ 爲 52 度。與實施例 1 相同的耐溶劑性試驗中，浸漬前後塗佈沒有發生變化。

實施例 3

(C)SAN-AID SI-100(三新化學工業(股)製)除變更爲以下所記的鹽之外與實施例 1 的操作一樣，從而得到感放射線性樹脂組成物。



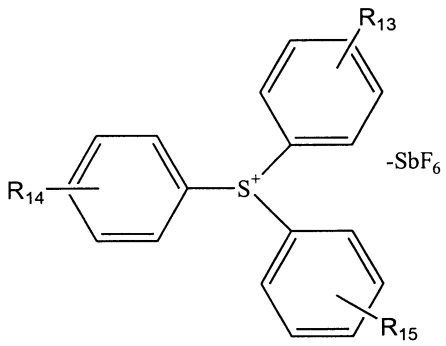
[商品名 ADEKA Optomer SP-170 旭電化工業(股)製]

在與實施例 1 進行同樣操作的基板上形成了透明硬化樹脂圖案。以實效與靈敏度 100 mJ/cm^2 顯影出 3 μ m 的接觸孔圖案。顯影後，圖案的斷面與基板所形成的角度 θ 爲 90 度。按

照實施例 1 的同樣操作並測定出的光線透過率爲 99.3%，有高透明度，無著色。熱處理後的硬化樹脂圖案的斷面與基板所形成的角度 θ 爲 57 度。與實施例 1 相同的耐溶劑性試驗中，浸漬前後塗佈沒有發生變化。

實施例 4

(C)SAN-AID SI-100(三新化學工業(股)製)除變更爲以下所記的鹽之外與實施例 1 的操作一樣，從而得到感放射線性樹脂組成物。



[商品名 ADEKA Optomer SP-172 旭電化工業(股)製]

顯影後，除了使用超高壓水銀燈[USIO(股)製的 USH-250D]全面放射(以波長 365nm 爲基準的強度爲 300mJ/cm^2)全面曝光以外，在和實施例 1 進行同樣操作的基板上形成了透明硬化樹脂圖案，以實效靈敏度 150 mJ/cm^2 顯影出 3 μ m 接觸孔圖案，用薄膜厚度計測量所得到的透明硬化樹脂圖案(5)的厚度(T1)爲 2.0 μ m。

顯影後之圖案的斷面與基板所形成的角度 θ 爲 90 度。按照實施例 1 的同樣操作並測定出的光線透過率爲 99.3%，有高透明度，無著色。熱處理後的硬化樹脂圖案的斷面與基板所形成的角度 θ 爲 56 度。與實施例 1 相同的耐溶劑性試驗中，

浸漬前後塗佈沒有發生變化。

實施例 5

除把(A)樹脂 A1(100 重量份)變更爲(A)樹脂 A2(100 重量份)之外，其操作與實施例 4 一樣，從而得到了感放射線性樹脂組成物。

顯影後，除了與實施例 4 相同的條件進行全面曝光以外，在和實施例 1 進行同樣操作的基板上形成了透明硬化樹脂圖案，以實效靈敏度 120 mJ/cm^2 顯影出 3 μ m 接觸孔圖案，用薄膜厚度計測量所得到的透明硬化樹脂圖案(5)的厚度(T1)爲 2.1 μ m。

顯影後之圖案的斷面與基板所形成的角度 θ 爲 90 度。按照實施例 1 的同樣操作並測定出的光線透過率爲 99.5%，有高透明度，無著色。熱處理後的硬化樹脂圖案的斷面與基板所形成的角度 θ 爲 66 度。與實施例 1 相同的耐溶劑性試驗中，浸漬前後塗佈沒有發生變化。

實施例 6

除把(A)樹脂 A1(100 重量份)變更爲(A)樹脂 A3(100 重量份)之外，其操作與實施例 4 一樣，從而得到了感放射線性樹脂組成物。

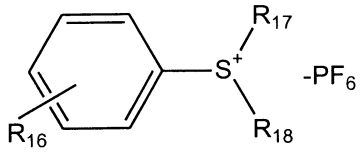
顯影後，除了在與實施例 4 相同的條件下進行全面曝光以外，在和實施例 1 進行同樣操作的基板上形成了透明硬化樹脂圖案，以實效靈敏度 150 mJ/cm^2 顯影出 3 μ m 接觸孔圖案，用薄膜厚度計測量所得到的透明硬化樹脂圖案(5)的厚度(T1)爲 2.0 μ m。

顯影後之圖案的斷面與基板所形成的角度 θ 爲 90 度。按照實施例 1 的同樣操作並測定出的光線透過率爲 99.3%，有高

透明度，無著色。熱處理後的硬化樹脂圖案的斷面與基板所形成的角度 θ 爲 72 度。與實施例 1 相同的溶劑性試驗中，浸漬前後塗佈沒有發生變化

比較例 1

除把(C)SAN-AID SI—110(三新化學工業(股)製)變更爲以下記錄的鹽，



[商品名：SAN-AID SI—110，三新化學工業(股)製]其操作與實施例 2 相同，從而得到感放射線性樹脂組成物。

在和實施例 1 進行同樣操作的基板上形成了透明硬化樹脂圖案。當實效靈敏度爲 75 mJ/cm^2 時，顯影出 3 μm 接觸孔圖案，顯影後雖然圖案的斷面和基板所形成的角度 θ 爲 90 度，但熱處理後圖案溶解，不能形成透明樹脂圖案。按照實施例 2 操作並測定的光線透過率爲 99.3%，無著色。在與實施例 1 相同的耐溶劑性實驗中，浸漬後在塗膜層上看到增加了 5%的膜厚。

本發明的感放射線性樹脂組成物，因爲無著色，所以對可見光的透過率很高，並且可以形成具有很好耐溶性以及對輪廓有很好控制性的透明硬化樹脂圖案。本發明的感放射線性樹脂組成物還能使 TFT 基板形成很好的生產性。

【圖式簡單說明】

第 1A 圖至第 1C 圖表示運用放射線性樹脂組成物而形成的透明硬化樹脂圖案的工程模式圖。

第 2 圖表示爲了解釋說明 θ 而顯示的圖案基板垂直斷面的模式圖。

【圖式標示說明】

1：感放射線性樹脂組成物層

2：基板

3：正型遮光罩幕

4：放射線

5：透明硬化樹脂圖案

11：放射線未照射領域

12：放射線照射領域

θ ：對於圖案的基板來說，在垂直的斷面上，斷面的棱線和基板面形成角度

伍、中文發明摘要：

本發明提供一種包含：(A)包含從(a1)不飽和羧酸中引導出來的構成單位以及從含有(a2)氧雜環丁基的不飽和化合物(不飽和羧酸除外)中引導出來的構成單位的共聚物；(B)醌二疊氮基化合物以及根據(C)六氟氧銻陰離子和鎓陽離子的鹽組成的含有陽離子聚合引發劑的感放射線性樹脂組成物，以及由本放射線性樹脂組成物形成的透明硬化樹脂圖案。並提供一種透明硬化樹脂圖案的製造方法，包含塗佈此感放射線樹脂組成物，隔著遮光罩幕進行放射線照射後形成預定的顯影圖案，其次照射放射線。

陸、英文發明摘要：

A radiation sensitve resin composition and a transparent harden resin pattern formed by using the same are provided. The radiation sensitve resin composition includes: (A) a copolymer including (A1) constituent units derived from unsaturated carboxylic acid and (a2) constituent units derived from unsaturated composition with oxetanyl group, (B) quinonediazido composition and (C) cation polymerization initiator formed by the salt of hexafluoroantimonate anion and onium anion. Also a method for manufacturing the transparent harden resin pattern is provided. The radiation sensitve resin composition is coated, a predeterming deleloped pattern is formed by irradiate radetion through a mask, and then a radetion irradiation is performed.

拾、申請專利範圍：

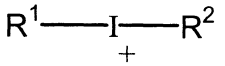
1.一種感放射線性樹脂組成物，其特徵在於包括：

(A)包含從(a1)不飽和磷酸中引導出來的構成單位及從含有(a2)氧雜環丁基的不飽和化合物(不飽和羧酸除外)中引導出來的構成單位的共聚物；

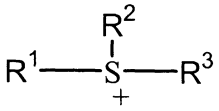
(B)醌二疊氮基化合物；以及

(C)由六氟氧銻陰離子和鎓陽離子的鹽所組成的陽離子聚合引發劑。

2.如申請專利範圍第 1 項所述的感放射線性樹脂組成物，其特徵在於(C)陽離子聚合引發劑的鎓陽離子通式(1)或者(2)所示：



(1)



(2)

(從 R1 到 R3，分別獨立地表示幾個基，它們是：

苯基，它的苯環上至少有一個氫原子可以從碳數 1 到 18 的烷基，碳數 1 到 18 的烷氧基、鹵素原子、羧基、氫硫基、氰基以及硝基所組之族群任意選擇一個取代，

萘基，它的萘環上的氫原子至少有一個可以被選自碳數 1 到 12 的烷氧基、鹵素原子、羧基、氫硫基、氰基以及硝基所組之族群的基取代，

碳數 1 到 18 的直鏈狀烷基，此烷基的氫原子至少有一個可以被選自鹵素原子、羧基、氫硫基、氰基以及硝基所組之族群的基取代，

碳數 3 到 18 的支鏈狀烷基，此烷基的氫原子至少有一個

可以被選自鹵素原子、羧基、氫硫基、氰基以及硝基所組之族群的基取代，

還有，碳數 3 到 18 的環狀烷基，此烷基的氫原子至少有一個可以被選自鹵素原子、羧基、氫硫基、氰基以及硝基所組之族群的基取代)。

3.如申請專利範圍第 1 項或是第 2 項所述的感放射線性樹脂組成物，其特徵在於(C)陽離子聚合引發劑的鎓陽離子是碘鎓陽離子。

4.如申請專利範圍第 1 項所述的感放射線性樹脂組成物，其特徵在於包含(A)(a1)不飽和羧酸引導出來的構成單位以及(A2)從含有氧雜環丁基的不飽和物(不飽和羧酸除外)引導出來的構成單位的共聚物的含有量，對感放射線性樹脂組成物的固體含有量來說，重量分率爲 50 至 94.99%；(B)醌二疊氮基化合物的含有量對於上述的固體含量來說，重量分率爲 5 至 40%；(C)六氟氧銻和鎓陽離子構成的陽離子聚合引發劑的含有量對於上述的固體含有量來說重量分率爲 0.01 至 10%。

5.如申請專利範圍第 1 項所述的感放射線性樹脂組成物，其特徵在於(A)共聚物更包含：從含有(a3)烯烴性雙鍵和羧酸酯引導出來的構成單位，從芳香族乙烯化合物引導出來的構成單位以及從氰化乙烯化合物引導出來的構成單位所組之族群選擇至少一種的構成單位。

6.如申請專利範圍第 1 項所述的感放射線性樹脂組成物，其特徵在於(A)共聚物包含：從含有(a3)烯烴雙鍵和羧酸酯引導出來的構成單位，從芳香族乙烯化合物引導出來的構成單位，從氰化乙烯化合物引導出來的構成單位以及 N-取代馬來酸酐縮亞胺化合物中引導出來的構成單位所組之族群選擇至

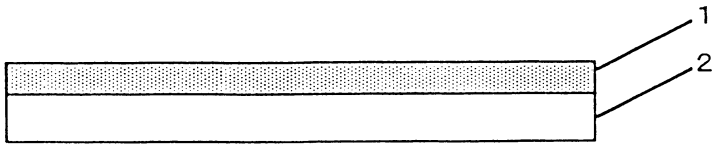
少一種的構成單位。

7.一種透明硬化樹脂圖案，其特徵在於係由申請專利範圍第 1 項至第 6 項的其中之一項所述的感放射線性樹脂組成物所形成。

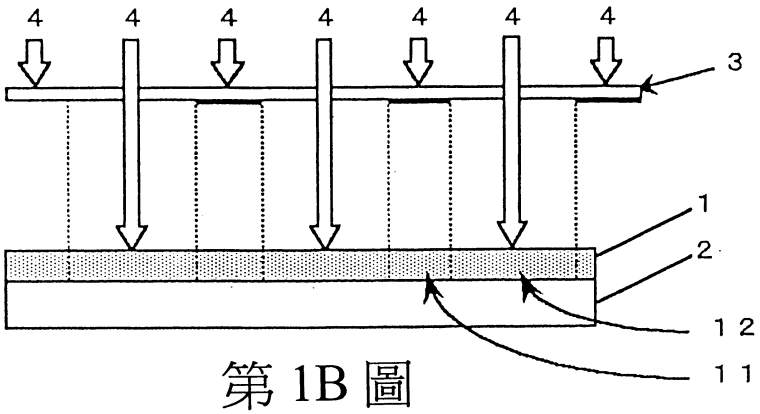
8.一種透明硬化樹脂圖案的製造方法，其特徵在於包含：在基板上塗佈申請專利範圍第 1 項至第 6 項的其中之一項所述的感放射線性樹脂組成物，放入遮光罩幕並進行放射線照射後，顯影並形成預定的圖案，然後進行放射線照射。

9.如申請專利範圍第 8 項所述之透明硬化樹脂圖案的製造方法，其特徵在於顯影後放射線的照射是根據 250 至 330nm 波長的放射線來進行。

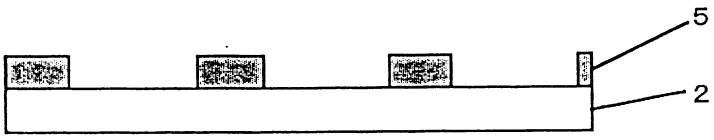
10.如申請專利範圍第 8 項或是第 9 項所述之透明硬化樹脂圖案的製造方法，其特徵在於在顯影並放射線照射後再進行加熱。



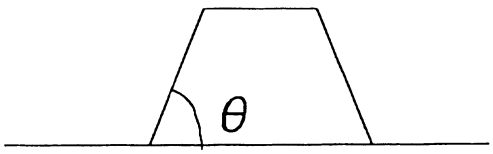
第 1A 圖



第 1B 圖



第 1C 圖



第 2 圖

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 1B 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明:

1：感放射線性樹脂組成物層

2：基板

3：正型遮光罩幕

4：放射線

11：放射線未照射領域

12：放射線照射領域

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無最能顯示發明特徵的化學式