

申請日期	90 10 15
案 號	90125418
類 別	G03F7/039



(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	負型感光性樹脂組成物、負型感光性乾膜及圖案形成方法
	英 文	NEGATIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, NEGATIVE PHOTSENSITIVE DRY FILM AND METHOD OF FORMING PATTERN
二、發明 人	姓 名	今井玄兒
	國 籍	日 本
	住、居所	日本國神奈川縣平塚市東八幡4-13-12
三、申請人	姓 名 (名稱)	日商・關西塗料股份有限公司
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本國兵庫縣尼崎市神崎町33番1號
	代 表 人 姓 名	白岩保

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： 有 無主張優先權
2000,10,16 特願2000-315647

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

技術領域

本發明係有關於一種新型之負型感光性樹脂組成物負型感光性乾膜及圖案形成方法。

背景技術

習知之負型感光性樹脂組成物因具有無公害、省資源、省能源、高生產效率等優異特色，而廣泛應用於塗料、油墨、接著劑、光阻材料、刷版材料、情報記錄材料及浮雕影像製作材料等。

負型感光性樹脂組成物係利用曝光部與未曝光部所生溶解度之差異而使用於各種用途上。以習知之使用於使該組成物曝光之可見光線之發射光譜波長，舉例言之，一般係使用488nm、532nm等波長者。但，將習知之該樹脂組成物使用於可見光線之曝光，特別係480nm以上波長之可見光線時，具有感光性不夠充分之缺點，因此，舉例言之，於形成光阻圖案塗膜時，將無法形成清晰之圖案。

發明之揭示

本發明之目的係於提供一種對波長480nm以上之可見光線具有充分感光性之新型負型感光性樹脂組成物以及負型感光性乾膜。

本發明之其他目的則在於提供一種使用上記樹脂組成物或乾膜之圖案形成方法。

本發明之其他目的及特徵可由以下之記載而更呈明朗化。

本發明係提供以下之負型感光性樹脂組成物、負型感

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (2)

光性乾膜及圖案形成方法者。

1. 一種負型感光性樹脂組成物，包含有：

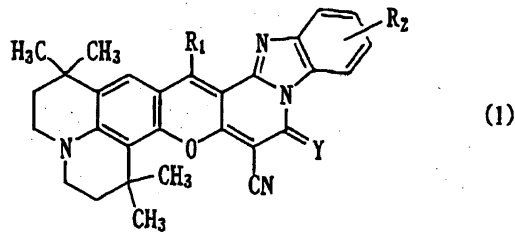
(A)光硬化性樹脂，係具有可因光照射而交聯之感光基；

(B)光酸產生劑；及

(C)光增感劑，係一種對波長480nm以上之可見光具有光增感能之苯並吡喃環縮合物。

2. 如前述第1項之負型感光性樹脂組成物，其中前述光酸產生劑(B)之使用比例係相對上記樹脂(A)100重量份，佔約0.01~10重量份。

3. 如第1項之負型感光性樹脂組成物，其中前述光增感劑(C)係通式(1)所示之苯並吡喃環縮合物；



(式中，分別顯示R1為氫原子、鹵素原子、氰基、三氟甲基、羧基或羧酸酯基；R2為氫原子、烷基、烷氧基、氰基、三氟甲基、磺氧基或鹵素原子；Y為NH或O)。

4. 如第1項之負型感光性樹脂組成物，其中前述光增感劑(C)之使用比例係相對於上記樹脂(A)及光酸產生劑(B)之合計量100重量份，佔約0.1~10重量份。

5. 如第1項之負型感光性樹脂組成物，其更包含有一種係交聯碳環化合物(b)之光酸增殖劑，前述交聯碳環化合物係

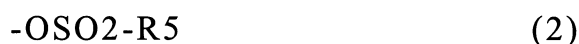
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

五、發明說明 (3)

具有前述(D)有機酸酯(a)及/或交聯碳環骨架，該交聯碳環上結合有氫氧基且與該氫氧基結合之碳原子之鄰接位之碳原子上具有通式(2)所示之磺酸酯基；



(式中，R5為醯基、脂肪族烴基、多環芳香族烴基或雜環基)。

6. 如第1項之負型感光性樹脂組成物，其係有機溶劑系樹脂組成物。
7. 如第1項之負型感光性樹脂組成物，其係水性樹脂組成物。
8. 一種負型感光性乾膜，其係於支持膜之表面上塗覆前述第1項之負型感光性樹脂組成物，並使之乾燥後，形成負型感光性樹脂層而構成者。
9. 一種圖案形成方法，包含有以下程序，即：
 - (1)於基材上塗覆前述第1項之負型感光性樹脂組成物，並使之乾燥後，形成負型感光性樹脂塗膜；
 - (2)令可見光線透過光罩，或不透過光罩而直接照射於該樹脂塗膜上，以製得所需之圖案；及
 - (3)接著使非照射部之負型感光性樹脂塗膜藉顯影處理去除，以形成光阻圖案塗膜。
10. 一種圖案形成方法，包含有以下程序，即：
 - (1')藉由將前述第8項之負型感光性乾膜以與該膜之感光性樹脂層相接之狀態貼合於基材上，以形成負型感光性樹脂塗膜，並依需要將該乾膜之支持膜剝離；
 - (2)令可見光線透過光罩，或不透過光罩而直接照射

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

五、發明說明 (4)

於該塗膜上，以製得所需之圖案；及

(3')接著，未剝離該乾膜之支持膜時，則將之剝離後，藉顯影處理將非照射部之負型感光性樹脂塗膜去除，以形成光阻圖案塗膜。

本案發明人為解決前述習知技術之缺點而反覆精心研究之結果，發現可將對波長480nm以上之可見光線具有光增感能之苯並吡喃環縮合物作為光增感劑加以使用，藉此解決前述之缺點。前述本發明係以相關之新知識為基礎而完成者。

負型感光性樹脂組成物

本發明負型樹脂組成物係含有：(A)光硬化性樹脂，係具有可因光照射而交聯之感光基；(B)光酸產生劑；及(C)光增感劑，係對波長480nm以上之可見光具有光增感能之苯並吡喃環縮合物者。

本發明中使用之具有可因光照射而交聯之感光基之光硬化性樹脂(A)係以因光照射而由光酸產生劑(B)發生之酸為觸媒，而藉聚合反應、醚化反應、頻那醇重排、矽烷醇脫水反應、分子內脫水縮合反應及加水分解縮合反應等反應而成為硬化樹脂，為不溶化之化合物。

光硬化性樹脂(A)僅需係以前公知物，則可於無特殊限制下使用。

該樹脂(A)舉例言之，可列舉如：縮水甘油醚型環氧化合物、脂環型環氧化合物、乙烯醚化合物、烷氧基丙二烯化合物、氧雜環丁烷化合物、乙烯酮縮乙二醇化合物、二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

五、發明說明 (5)

環原酸酯化合物、內酯化合物、芳香族乙烯化合物、雜環乙烯化合物、三聚氰胺化合物及其他芳香族化合物等。該等化合物若可因酸而硬化，則為低分子或高分子者均可。又，該等化合物具有之感光基，舉例言之係環氧基、乙烯醚基、丙二烯基、氧雜環丁烷基、乙醛縮二乙醇基、原酸酯基、內酯環、乙烯基及三嗪環等。

上記縮水甘油醚型環氧化合物舉例言之則可列舉如雙酚A二縮水甘油醚、(聚)乙二醇二縮水甘油醚及三甲醇丙烷二縮水甘油醚等。

脂環型環氧化合物舉例言之可使用J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem. 28, 479, 1990 中記載者。具體而言，舉例言之可列舉如3, 4-環氧環己基甲基-3, 4-環氧環己烷羧酯、雙環戊二烯二氧化物、環氧環己烯羧酸乙二醇二酯、及1, 3-二[2-{3(7-噁二環[4. 1. 0]庚基)}乙基]-四甲基二矽氧烷等。

乙烯醚化合物舉例言之可使用J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem. 34, 2051, 1996中記載者。具體而言，可列舉如丁二醇二乙烯醚、三羥甲基丙烷二(1-丙烯基)甲基醚、三羥甲基丙烷二(1-丙烯基)丁基醚、三羥甲基丙烷二(1-丙烯基)辛基醚、三羥甲基丙烷二(1-丙烯基)苯基醚、三羥甲基丙烷二(1-丙烯基)醚乙酸酯、三羥甲基丙烷二(1-丙烯基)醚丙烯酸酯及三甲醇丙烷二(1-丙烯基)N-丁基碳酸酯等。

烷氧基丙二烯化合物舉例言之可使用J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem. 33, 2493, 1995中記載者。具體而言，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

五、發明說明 (6)

可列舉如十二烷基丙二烯(DA)、二乙二醇二丙二烯(DEGA)、三乙二醇二丙二烯(TEGA)、1-四氫糠基丙二烯醚(THFA)、N-己氧基-1, 2-丙二烯(HA)、1, 4-二-N-丁氧基-1, 2-丁二烯(DBB)、1, 4-二乙氧基-1, 2-丁二烯、N-己基炔丙基醚(HPE)等。

氧雜環丁烷化合物舉例言之可使用J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 33, 1807, 1995中記載者。具體而言, 可列舉如3-乙基-3-苯氧基甲基-氧雜環丁烷、苯氧基甲基氧雜環丁烷、甲氧基甲基氧雜環丁烷、3-甲基-3-甲氧基甲基-氧雜環丁烷等。

乙烯酮縮乙二醇化合物舉例言之可使用J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 34, 3091, 1996中記載者。具體而言, 可列舉如2-亞丙基-4, 5-二甲基-1, 3-二氧雜環戊烷、2-亞丙基-4-甲基-1, 3-二氧雜環戊烷、3, 9-二亞苯甲基-2, 4, 8, 10-四噁焦[5. 5]辛烷等。

二環原酸酯化合物舉例言之可使用J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 23, 359, 1985中記載者。具體而言, 可列舉如1-苯基-4-乙基-2, 6, 7-三噁二環[2. 2. 2]辛烷等。

內酯化合物可列舉如丙內酯、丁內酯、 γ -戊內酯、 γ -己內酯、 γ -辛醯內酯、 γ -月桂醯內酯及香豆素等。

芳香族乙烯化合物舉例言之可列舉如甲氧基- α -甲基苯乙烯等。

雜環乙烯化合物舉例言之可列舉如乙烯基吡啶等。

三聚氰胺化合物舉例言之可列舉如六羥甲基三聚氰

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

五、發明說明 (7)

96.2.4
修正
年 月 日
補充

胺、六甲氧基三聚氰胺等。

其他之芳香族化合物舉例言之可列舉如p-乙烯基苯酚與p-乙烯基乙酸苄酯之共聚合體、三羥甲基苯及三(乙氧基羰基甲基)苯等。

本發明之負型感光性樹脂組成物中之光酸產生劑(B)係可藉曝光而發生酸之化合物，再以該發生之酸為觸媒，使光硬化性樹脂(A)硬化。相關之光酸產生劑可使用習知者，如銻鹽、銨鹽、磷鹽、碘鎗鹽及砷鹽等鎗鹽類；鐵-丙二烯錯合物；矽烷醇-金屬螯錯合物；三嗪化合物；二迭氮基萘醌化合物；磺酸酯；磺酸亞胺酯；以及鹵素系化合物等。

該等化合物中較為理想者為鎗鹽類及磺酸亞胺酯等。又，除該等外亦可使用特開平7-146552號公報及特願平9-289218號公報中記載之光酸產生劑。

上記碘鎗鹽具體言之可列舉如二苯基碘鎗、二甲苯基碘鎗、苯基(p-茴香基)碘鎗、二(m-硝基苯基)碘鎗、二(p-氯苯基)碘鎗等碘鎗之氯化物、溴化物或氟硼酸鹽、六氟磷酸鹽及六氟氧砷鹽等。

銻鹽具體言之可列舉如三芳基銻鹽及二烷基-4-羥基銻鹽等。

磷鹽具體言之可列舉如三芳基磷鹽等。

磺酸酯具體言之可列舉如苯偶因對甲苯磺醯酯、五倍子酚三甲磺醯酯、o-硝基苄基對甲苯磺醯酯、2,5-二硝基苄基對甲苯磺醯酯、N-對甲苯磺醯鄰苯二甲酸醯亞胺、 α

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

家

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (8)

-氯基苄又對甲苯磺醯基胺及p-硝基苄基-9, 10-二乙氧基蒽-2-磺酸酯等。

磺酸亞胺酯具體言之可列舉如亞胺磺酸酯等。

矽烷醇-金屬螯錯合物可列舉如矽烷醇鋁錯合物等。

又，光酸產生劑之市售品可列舉如賽拉丘爾UVI-6970、賽拉丘爾UVI-6974、賽拉丘爾UVI-6990、賽拉丘爾UVI-6950(以上、美國聯合碳化物(Union Carbide)社製、商品名)、伊爾格丘爾261(奇巴特殊化學製品社製、商品名)、SP-150、SP-170(以上、旭電化工業(株)製、商品名)、CG-24-61(奇巴特殊化學製品社製、商品名)、DAICAT-11(代謝爾化學工業社製、商品名)、CI-2734、CI-2758、CI-2855(以上、日本曹達社製、商品名)、PI-2074(羅奴普朗社製、商品名、五氟苯基硼酸酯甲苯醯枯烯基碘鎂鹽)、FFC509(3M社製、商品名)、BBI102及NAI-105(以上、綠化學社製、商品名)等。

光酸產生劑(B)可與前記樹脂(A)混合使用，亦可與樹脂(A)結合使用。

於前記樹脂(A)之樹脂骨格中組合有光酸產生劑(B)之樹脂可列舉如：因曝光發生氧基，而藉此可驗顯影之樹脂。相關樹脂可列舉如：於具有離子形成基之丙烯酸樹脂等中使苯醌二迭氮基磺酸類經磺酸酯結合而成之樹脂(參照特開昭61-206293號公報、特開平7-133449號公報等)。該樹脂係經光照射而使苯醌二迭氮基發生光分解並經由乙烯酮而生成茛羧酸者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

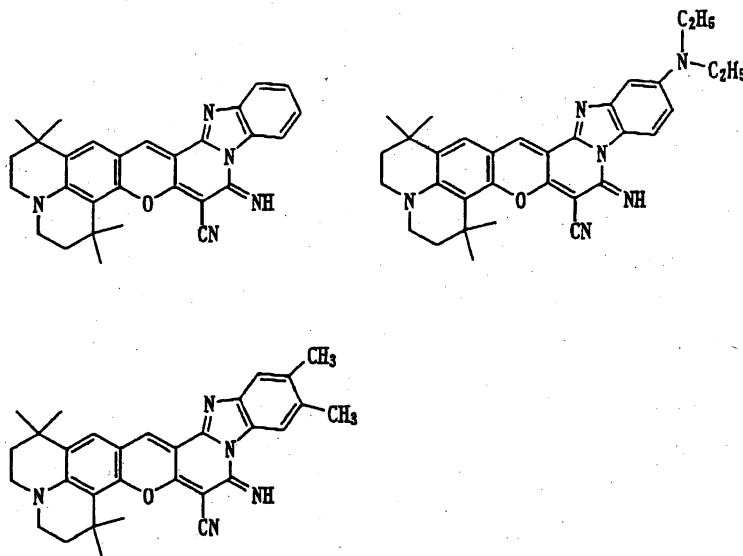
五、發明說明 (9)

光酸產生劑(B)之使用比例係相對硬化性樹脂(A)100重量份，通常佔0.01~10重量份，更宜為0.1~5重量份。該使用量若未滿0.01重量份則不具其效果，但若超過10重量份則硬化性較劣，且成本上亦將提高，兩者均不理想。

使用於本發明組成物中之光增感劑(C)係對波長480nm以上之可見光具有光增感能之苯並吡喃環縮合物。該化合物宜為前記通式(1)表示之苯並吡喃環縮合物。

通式(1)中，R1及R2所示鹵素原子可列舉如氟、氯等。R1所示羧酸酯基可列舉如乙基羧基、丁基羧基、辛基羧基、4-丁基苯基羧基、4-己基環己基羧基等。R2所示烷基可列舉如甲基、乙基、丁基、辛基、十二烷基及十八烷基等。R2所示烷氧基可列舉如甲氧基及乙氧基等。

前述通式(1)之苯並吡喃環縮合物之具體例可列舉如下化合物等。



又，本發明中，除前述光增感劑(C)以外，亦可依需要而配合其他之光增感色素。其他之光增感色素可列舉如噻

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (10)

噸系、咕噸系、酮系、硫代吡喃鎂鹽系、鹼基苯乙烯基系、份菁系、3-取代香豆素系、3, 4-取代香豆素系、菁系、吡啶系、噻嗪系、吩噻嗪系、蔥系、暈苯系、苯並蔥系、北系、份菁系、酮基香豆素系、原鴉片鹼系及硼酸酯系等光增感色素。硼酸酯系光增感色素舉例言之可使用於特開平5-241338號公報、特開平7-5685號公報及特開平7-225474號公報等中提列者。

本發明組成物中光增感劑(C)之使用比例係相對於樹脂(A)及光酸產生劑(B)100重量份，約佔0.1~10重量份，特別宜於約0.3~5重量份之範圍內。

更可依需要而使本發明組成物含有光氧增殖劑(D)。

光氧增殖劑(D)宜係具有有機酸酯(a)及交聯碳環骨格，該交聯碳環上結合有氫氧基，且結合有該氫氧基之碳原子之鄰接位碳原子上具有通式(2)所示之具有磺酸酯基之交聯碳環化合物(b)。



(式中， R_5 為醯基、脂肪族烴基、多環芳香族烴基或雜環基)。通式(2)中， R_5 所示脂肪族烴基包含有鎖狀或環狀(含交聯碳環狀)之烷基及鏈烯基。脂肪族烴基之碳原子數通常為1~12，更宜為1~8。多環芳香族烴基則包含萘基、聯苯基及萘基甲基等。又，雜環基可為單環或多環結構者，而該雜環基中包含習知之各種由雜環化合物衍生者。該等脂肪族烴基、多環芳香族烴基及雜環基亦可具有鹵素、烴羥基、胺基及取代胺基等取代基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

上記醯基之具體例可列舉如甲醯基、乙醯基、苯醯基及肉桂醯基等。脂肪族烴基及多環芳香族烴基之具體例則可列舉如甲基、乙基、丙基、丁基及己基等烷基；乙烯、丙烯基及醯丙基等鏈烯基；環己基、環辛基、二環烴基及三環烴基等環烷基；萘基、萘基甲基及聯苯等芳基或芳烷基；以及該等各基之取代體。前記雜環基之具體例可列舉如由各種雜環化合物，如由咪喃、噻吩、吡咯、苯並咪喃、硫茛、吡啶、呋唑等含一雜原子之五員環化合物及其縮合環化合物；噁唑、噻唑及吡唑等含二雜原子之五員環化合物及其縮合環化合物；吡喃、二吡咯基甲酮、香豆素、吡啶、喹啉、異喹啉、吡啶等含一雜原子之六員環化合物及其縮合環化合物；噻嗪、嘧啶、吡嗪、二氮咪茶等含二雜原子之六員環化合物及其縮合環化合物等衍生之各種物質。

該等光氧增殖劑(D)係藉與光酸產生劑(C)組合使用，並藉光照射而由光酸產生劑遊離出酸，該酸將酸增殖劑分解而生成遊離酸，該已生成之遊離酸更將酸增殖劑分解而生成遊離酸。如此這般，藉光照射，酸增殖劑將連鎖性地分解而使多數之遊離酸分子生成。

有機酸酯(a)係以相對較強之酸之殘基取代之化合物，且係於光酸產生劑之存在下可容易脫離而再次發生酸之化合物者。即，該酯(a)係因由光酸產生劑所產生之酸而分解並再次產生酸(以下，於通式中係標記為ZOH)。於一次反應中增加一種以上之酸，且伴隨反應之進行而使酸濃

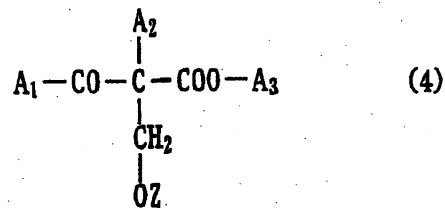
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (12)

度加速增加，藉此可飛躍性地提高組成物之感光速度。該將產生之酸(ZOH)之酸強度係酸離解定數(pKa)為3以下，更宜為2以下。若為較其更弱之酸，則無法引起因酸觸媒而起之離脫反應。可列舉二氯乙酸、三氯乙酸、甲撐二磺酸、乙磺酸、苯磺酸、p-甲苯磺酸、萘磺酸及苯磺醯基酸等作為該酸ZOH。

本發明中之酸增殖劑(D)之第1例可列舉如通式(4)所示之有機酸酯化合物。



(式中，A₁為碳原子數1~6之烷基或芳基；A₂為碳原子數1~6之烷基；A₃為二(p-烷氧基苯基)甲基、2-烷基-2-丙基、2-芳基-2-丙基、環己基或四氫吡喃基；Z為pKa係於3以下之以ZOH表示之酸之殘基)。

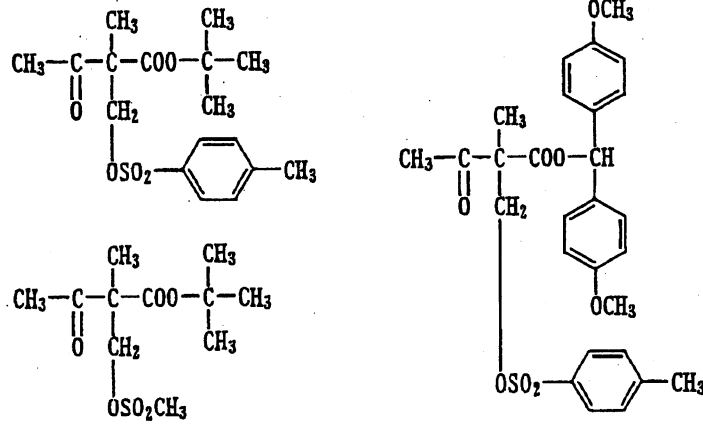
通式(4)中，A₁及A₂所示之碳原子數1~6之烷基可列舉如甲基、乙基及丙基等。A₁所示芳基則可列舉如苯基等。

若酸作用於通式(4)之化合物中，則酯基將分解為羧酸，更將因引起脫羧酸反應而使酸(ZOH)脫離。該化合物之具體例顯示如下。

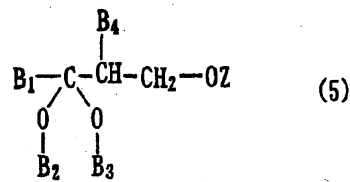
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)



可列舉通式(5)所示具有乙醛縮二乙醇或酮縮醇基之有機酸酯作為第2例。



(式中，Z為pKa係於3以下之以ZOH表示之酸之殘基； B_1 為氫原子、烷基或芳基； B_2 及 B_3 為甲基、乙基，或 B_2 與 B_3 結合為乙烯或亞丙基； B_4 為氫原子或甲基)。

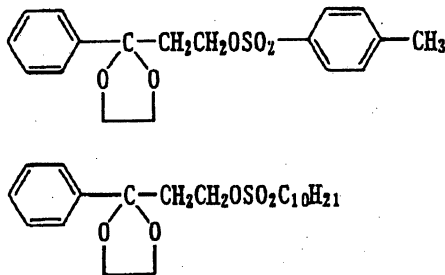
通式(5)中， B_1 所示烷基可列舉如甲基、乙基及丙基等。又， B_1 所示芳基可列舉如苯基等。

通式(5)之化合物可藉酸之作用而使乙醛縮二乙醇或酮縮醇分解，成為 β -醛或酮，由此起ZOH可容易離脫。具體例係顯示如下。

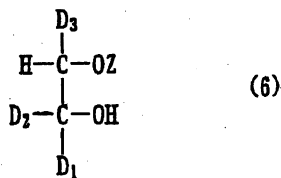
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)



第3例可列舉如通式(6)所示之有機酸酯。



(式中，Z為pKa係於3以下之以ZOH表示之酸之殘基；
 D_1 及 D_3 為碳原子數1~6之烷基，或 D_1 與 D_3 結合為形成脂環狀結構之亞烷基或取代亞烷基； D_2 為氫原子、碳原子數1~6之烷基或芳基)。

通式(6)中， D_1 、 D_2 及 D_3 所示碳原子數1~6之烷基可列舉如甲基、乙基及丙基等。 D_1 與 D_3 結合為形成脂環狀結構之亞烷基或取代亞烷基則可列舉如庚烯基等。又， D_2 所示芳基則可列舉如苯基等。

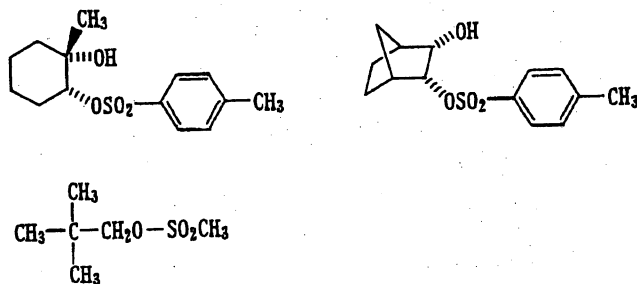
可推定通式(6)之化合物係因酸觸媒使水氧基離脫而形成碳陽離子，再進行氫移動後發生ZOH。具體例係顯示如下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

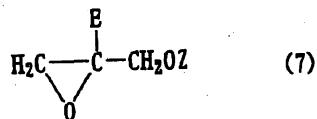
訂

錄

五、發明說明 (15)



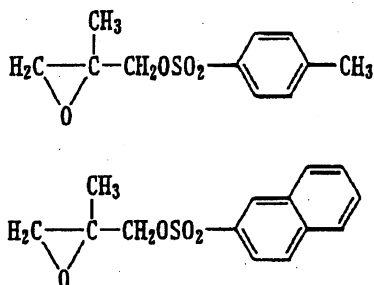
第4例則可列舉如通式(7)所示之具有環氧環之有機酸酯。



(式中，Z為pKa係於3以下之以ZOH表示之酸之殘基；E為碳原子數1~6之烷基或苯基)。

通式(7)中，E所示碳原子數1~6之烷基可列舉如甲基、乙基及丙基等。

可推定一旦酸對通式(7)之化合物發生作用則引起環氧環之開環，而於β-碳上形成陽離子，氫移動之結果則發生有機酸。具體例係顯示如下。



其他有機酸酯化合物(c)則可列舉單官能者如順式-3-(p-甲苯磺醯基羥基)-2-松莖酮，及多官能者如以下化合

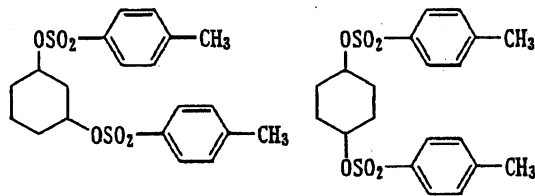
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

五、發明說明 (16)

物等。



有機酸酯化合物(c)僅需不與酸作用則可安定存在於室溫下。為使該化合物於酸觸媒存在下發生分解則需一定之酸強度，如 pK_a3 以下，更宜為2以下。若為超過 pK_a3 之弱酸，則無法引起酸增殖劑之反應。

為光增殖劑(D)之交聯碳環化合物(b)係一種具有交聯碳環骨格、於該交聯碳環上結合有氫氧基，且於該水氧基結合之碳原子之鄰接位碳原子上具有前述通式(2)所示磺酸酯基之化合物。

上記化合物(b)將因酸觸媒反應分解，而再次產生酸(R_5SO_3H)。一次反應增加一種酸，伴隨反應進行而加速度的增加酸。因所產生之酸本身將誘發自動分解，故於此產生之酸強度宜為酸解離定數 pK_a3 以下，特別宜為2以下。若為較此更弱之酸，則無法引起自動分解。因前述反應而遊離之酸(R_5SO_3H)，則可列舉如甲撐二磺酸、乙磺酸、丙磺酸、丁磺酸、戊磺酸、己磺酸、庚磺酸、辛磺酸、環己磺酸、樟腦磺酸、三氟甲撐二磺酸、2, 2, 2-三氟乙磺酸、苯磺酸、p-甲苯磺酸、p-溴代苯磺酸、p-硝基苯磺酸、2-噁吩磺酸、1-萘磺酸、2-萘磺酸等。

為該化合物(b)之酸增殖劑可於由光酸產生劑所產生之酸存在下藉加熱而連鎖分解。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

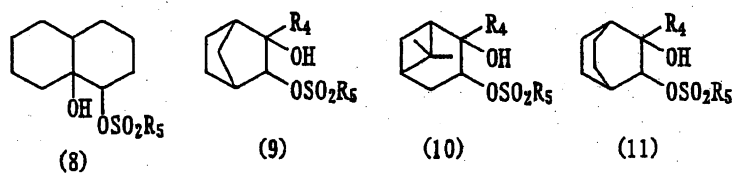
訂

錄

五、發明說明 (17)

為該化合物(b)之酸增殖劑係以具有交聯碳環骨架結構為特徵。該者包含通常具有2~6個多數碳環之交聯碳環，且其更宜包含具有2~3個碳環之交聯碳環。又，該交聯碳環中，取代基亦可具有如甲基、乙基及丙基等碳原子數1~6且更宜為1~3之低級烷基或雙重鍵等不飽和鍵。該種交聯碳環係於其分子內存有交聯鍵，分子已呈僵硬化，有助於成為提高熱安定性之酸增殖劑。

可列舉如以下通式(8)~(11)所示者作為係該化合物(b)之酸增殖劑中較佳者。



上記各通式中，R₅與前述者相同，R₄為氫原子、脂肪族烴基或芳香族烴基。脂肪族烴基包含鎖狀或環狀(含交聯環狀)之烷基或鏈烯基；芳香族烴基包含芳基及芳烷基。該等脂肪族烴基及芳香族烴基亦可具有鹵素原子與烷氧基、胺基及取代胺基等取代基。

前述脂肪族烴基之碳原子數為1~12，更宜為1~8。芳香族烴基可為單環或多環結構。R₄宜為脂肪族烴基或芳香族烴基。

前述烷基可列舉如甲基、乙基及丙基等；鏈烯基可列舉如丙烯基等；芳基可列舉如苯基等；鹵素原子則可列舉如氟、氯等。

通式(8)之二環化合物(萘烷衍生物)於其1, 6位上具有

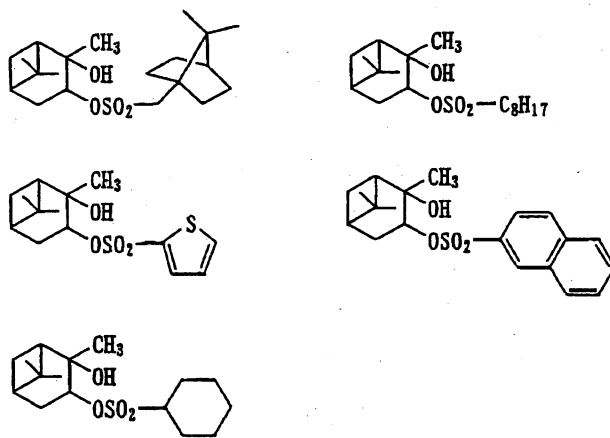
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

交聯鍵。又，通式(9)及(11)之二環化合物於其1, 4位上具有交聯鍵。又，通式(10)之二環化合物則於其1, 3位上具有交聯鍵。因此，該等二環化合物中，其環己烷環之構形變化受到高度抑制，其環結構顯示有僵硬性。

通式(10)之化合物之具體例係顯示如下。



本發明之組成物可依需要而含有其他習知之樹脂。具體言之，如苯酚系樹脂、聚酯系樹脂、丙烯酸系樹脂、乙烯系樹脂、橡膠系樹脂、聚胺酯系樹脂等。

又，本發明之組成物可依需要而含有密著促進劑；氫軋、2, 6-二-t-丁基-p-甲酚、N,N-二苯基-p-對苯二胺等聚合禁止劑；橡膠、乙烯聚合體、含有不飽和基之乙烯聚合體等之有機樹脂微粒子；著色顏料及體質顏料等各種顏料；染料；酸化鈷等金屬氧化物；鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二辛酯、三甲苯基磷酸酯、聚乙二醇及聚丙二醇等可塑劑；彈性防止劑；以及流動性調整劑等。

前述密著促進劑係用以提高對基材之塗膜密著性者。密著促進劑之具體例可列舉如四唑、1-苯基四唑、5-胺基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

五、發明說明 (19)

四唑、5-胺基-1-甲基四唑、5-胺基-2-苯基四唑、5-巰基-1-苯基四唑、5-巰基-1-甲基四唑、5-甲基硫代四唑及5-氯-1-苯基-1H-四唑等四唑類。

本發明之負型感光性樹脂組成物可依常法將各成分混合調製而成。此時，並非必需使用溶劑。

本發明之有機溶劑系負型感光性樹脂組成物可依常法將各成分溶解或分散於酮類、酯類、醚類、溶纖劑類、芳香族烴類、醇類及鹵化烴類等各種有機溶劑中調製而成。有機溶劑系組成物之固體成分濃度通常令其呈1~50重量%程度為適當。

又，本發明之水性負型感光性樹脂組成物可依常法將各成分溶解或分散於水中調製而成。此時，亦可於水中並用水性有機溶劑。該樹脂組成物之溶水或水分散化係以鹼或酸將組成物所含樹脂中之羧基或胺基中和而進行者。水性組成物之固體成分濃度通常令其呈1~50重量%程度為適當。

負型感光性乾膜

本發明之負型感光性樹脂組成物可作為負型感光性乾膜加以使用。

本發明之負型感光性乾膜係於支持膜表面上塗覆負型感光性樹脂組成物並使之乾燥，形成負型感光性樹脂層而成者。

支持膜可使用如聚對苯二甲酸乙二醇酯及低密度聚乙烯等材質之膜。又，為使光照射可通過膜，膜宜具有透明

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (20)

性。

通常係將負型感光性樹脂組成物以滾子、滾塗機、噴霧及照相凹版等塗覆法塗覆於膠膜上並進行乾燥，使水及有機溶劑揮發，以朝支持膜表面形成負型感光性樹脂層。於此乾燥時，亦可依需要而將已塗布之組成物加熱。

支持膜之厚度通常為5~100 μm 程度，而負型感光性樹脂層之厚度則通常為1~100 μm 程度。

負型感光性乾膜通常係於貼在基材表面後無須剝離支持膜地進行光照射，接著再剝離支持膜；或將支持膜剝離後，藉實施光照射而加以使用。

負型感光性樹脂組成物及負型感光性乾膜之用途

本發明之負型感光性樹脂組成物及負型感光性乾膜係優於對可見光線之感光性及儲藏安定性等，而可適合用於一般使用之習知感光性材料如塗料、油墨、接著劑、光阻材、刷版材料、情報記錄材料、浮雕像作製材料等之廣泛用途上。

光阻材料之具體例可列舉如光阻、焊料光阻劑及鍍敷光阻劑等。又，刷版材之具體例可列舉如平板用製版材、凸版用製版材及膠版印刷用PS板等。

圖案形成方法

本發明之負型感光性樹脂組成物及負型感光性乾膜可於欲在印刷基板等基材上形成圖案塗膜時作為負型光阻使用。

使用負型感光性樹脂組成物之本發明圖案形成方法包

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (21)

含有以下程序，即：

(1)於基材上塗覆本發明負型感光性樹脂組成物，並使之乾燥後，形成負型感光性樹脂塗膜；

(2)令可見光線透過光罩，或不透過光罩而直接照射於該樹脂塗膜上，以製得所需之圖案；及

(3)接著使非照射部之負型感光性樹脂塗膜藉顯影處理去除，以形成光阻圖案塗膜。

上記程序(1)係於基材上塗覆並乾燥負型感光性樹脂組成物，藉此形成負型感光性塗膜之程序。

上記基材可列舉如具電絕緣性之玻璃-環氧板、聚對苯二甲酸乙二醇酯膜、聚亞胺膜等塑膠膜及塑膠板；於該等塑膠板及塑膠膜表面粘貼銅、鋁等金屬箔而形成有導電性塗膜者；使用銅、鎳、銀等金屬或氧化銦-錫(ITO)所代表之導電性氧化物等化合物並以真空蒸鍍、化學蒸鍍、電鍍等方法形成導電性塗膜者；設有通孔部之塑膠板與塑膠膜表面及於通孔部上形成有導電性塗膜者；以及銅板等金屬板等。

將前述樹脂組成物塗覆於基材上之方法可列舉如滾子塗覆、滾塗機塗覆、旋塗機塗覆、簾流滾塗機塗覆、噴霧塗覆、靜電塗覆、浸漬塗覆、絲印刷及旋轉塗覆等方法。

將有機溶劑系或水性負型感光性樹脂組成物塗覆於基材上後，可依需要進行調整等後，再以約50~130℃範圍之溫度進行乾燥，以形成負型感光性樹脂塗膜。

所形成之感光性樹脂塗膜之膜厚，以乾燥膜厚計約

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (22)

0.5~100 μm ，尤宜於約1~50 μm 範圍內。

又，該感光性樹脂塗膜可於以可見光線進行曝光而硬化前，預先設置覆蓋層。該覆蓋層可阻擋空氣中之氧氣進而防止因曝光產生之自由基因氧氣而失活，使曝光時感光材料之硬化可順利進行。

可使舉例言之如聚對苯二甲酸乙二醇酯等聚酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚乙烯及聚氯化乙烯樹脂等樹脂膜(膜厚約1~70 μm)披覆於該感光性樹脂塗膜表面而形成該覆蓋層。

又，使將含有聚乙烯醇；聚醋酸乙烯之部分皂化物；聚乙烯醇-乙酸乙烯共聚合體；聚乙酸乙烯之部分皂化物-乙酸乙烯共聚合體；聚乙烯吡咯烷酮；茁黴多糖等水溶性多糖類聚合物；以及鹼性基、酸性基或鹼之丙烯酸系樹脂、聚酯樹脂、乙烯樹脂、環氧樹脂等之水性樹脂類等溶解或分散於水而成之水性塗布液塗覆並乾燥於該感光性樹脂塗膜表面，並使乾燥膜厚呈約0.5~5 μm ，便可形成該覆蓋層。該覆蓋層宜於使感光性樹脂塗膜表面曝光後且實施顯影處理前去除。舉例言之，可藉可溶解或分散水性塗布液中之樹脂之水、酸性水溶液及鹼性水溶液等水性溶劑去除該覆蓋層。

程序(2)係一令之可見光線以可得所需圖案之方式透過光罩或不透過光罩直接照射於程序(1)所形成之樹脂塗膜上之程序。藉前述照射，使負型感光性樹脂塗膜硬化，再藉後續之程序(3)而可製得所需之光阻圖案塗膜。

可用於曝光之光源則可使用習知者，如以紫外線過濾

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (23)

器截留超高壓、高壓、中壓及低壓水銀燈、化學燈、碳弧燈、氙燈、金屬氫化物燈、螢光燈、鎢燈及太陽光等各光源所得之可見領域之光線，及於可見領域上具有振盪線之各種雷射等。雷射光源則以氫雷射(振盪線488nm)或YAG雷射之第二高調波(532nm)呈高功率且安定，故為理想。

程序(3)則係將藉顯影處理去除程序(2)中負型感光性樹脂塗膜之非照射部以形成光阻圖案塗膜之程序。

前述之顯影處理可藉液狀顯影處理而順利進行。液狀顯影處理舉例言之係將顯影液以約10~80°C，更宜為約15~50°C之液溫度進行約1分鐘~60分鐘，更宜約2分鐘~30分鐘之噴霧及浸漬，可藉此於塗膜形成用樹脂層上形成圖案。

該液狀顯影處理舉例言之係於使塗膜形成用樹脂中含有酸性基時可使用鹼性顯影液，而使塗膜形成用樹脂中含有鹼性基時則可使用酸性顯影液，使樹脂中含有親水性基時可使用水顯影液，又，若塗膜形成用樹脂係溶解或分散於有機溶劑中時則可使用有機溶劑顯影液。

鹼性顯影液可列舉如單甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、單乙基胺、二乙基胺、三乙基胺、單異丙基胺、二異丙基胺、三異丙基胺、單丁基胺、二丁基胺、單乙醛胺、二乙醛胺、三乙醛胺、二甲基胺乙醛、二乙基胺乙醛、氫、苛性鈉、苛性鉀、矽酸鈉、矽酸鉀、碳酸鈉及四乙基銨羥化物等水性液。

酸性顯影液可列舉如蟻酸、巴豆酸、乙酸、丙酸、乳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (24)

酸、鹽酸、硫酸、硝酸及磷酸等水性液。

該等顯影液之酸性或鹼性物質濃度通常宜約於0.05~10重量%範圍內。

有機溶劑可列舉如己烷、庚烷、辛烷、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、三氯乙烯等烴系溶劑；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等醇系溶劑；二乙醚、二丙醚、二丁醚、乙基乙基醚、二噁烷、環氧丙烷、四氫呋喃、溶纖劑、甲基溶纖劑、丁基溶纖劑、甲基卡必醇、二甘醇單乙基醚等醚系溶劑；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、異佛爾酮、環己酮等酮系溶劑；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等酯系溶劑；以及吡啶、甲醯胺、N, N-二甲基甲醯胺等其他溶劑等。

如前述般，藉程序(1)、(2)及(3)可形成所需之光阻圖案塗膜。

使用負型感光性乾膜之本發明圖案形成方法包含有以下程序，即：

(1')藉由將本發明之負型感光性乾膜以與該膜之感光性樹脂層相接之狀態貼合於基材上，以形成負型感光性樹脂塗膜，並依需要將該乾膜之支持膜剝離；

(2)令可見光線透過光罩，或不透過光罩而直接照射於該塗膜上，以製得所需之圖案；及

(3')接著，未剝離該乾膜之支持膜時，則將之剝離後，藉顯影處理將非照射部之負型感光性樹脂塗膜去除，以形成光阻圖案塗膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (25)

前述程序(1')係一將負型感光性乾膜以與該膜之感光性樹脂層相接之狀態貼合於基材上，以形成負型感光性樹脂塗膜之程序。

基材係如前所述。且可將支持膜剝離，亦可不將其剝離。又，因係使用乾膜，故無須進行乾燥。

程序(2)係如前所述。

程序(3')則除於程序(1')中未將該乾膜之支持膜剝離時將之剝離外，與前述程序(3)相同。

如前所述，藉程序(1')、(2)及(3')，可形成所需之光阻圖案塗膜。

依本發明方法而形成之圖案塗膜為非常細密之圖案，且亦優於對比。

本發明之圖案形成方法若為含有前述各程序者，則可配合種種用途加以適宜變更應用之。

前述用途若依產業領域別區分則可列舉如電子零件、照明、電子元件、半導體、印刷電路、電子通信及電力等電性領域；計測、光學、顯示、音響、控制、自動販賣、信號及情報記錄等物理系領域；無機化學、有機化學、高分子化學、冶金及纖維等化學、冶金及纖維系領域；分離與混合、金屬加工、塑性加工、印刷、容器及包裝等處理輸送系領域；農水產、食品、發酵、家庭用品及健康娛樂等生活用品系領域；以及機械工學系領域等。

前述電性領域之具體例可列舉如黑底顯像管絕緣塗膜形成方法、依積累法之絕緣塗膜形成方法、焊料光阻絕緣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (26)

塗膜形成方法、顯示面板之間壁形成方法、顯示面板之黑帶(black belt)形成方法、濾色器之著色絕緣塗膜形成方法、顯示面板螢光體、全息照相圖案、CD母盤製作(CD mastering)及線圈等。物理系領域之具體例可列舉如光纖加工、磁片、磁帶、磁卡、光學零件及電波吸收體等。化學、冶金、纖維系領域之具體例則可列舉如玻璃、水泥及陶瓷等無機絕緣體等。處理、輸送系領域之具體例可列舉如印刷物、印刷原版、繞射晶格、標記、條碼、光罩、過濾器、蝕刻、防凍器、水泥加工、石材加工、纖維加工、塑膠加工及標籤等。生活用品系領域之具體例可列舉如載體、化粧品、發酵工業等。又，機械工學系領域之具體例則可列舉如微機械零件等。

本發明之最佳實施形態

以下列舉實施例亦更具體說明本發明。各例中之份及%均為重量基準。

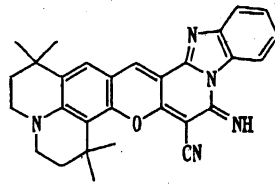
實施例1

將分子量約8,000之丁基化三聚氰胺樹脂(混合二甲苯/丁醇(50/50重量比)之60%溶液)167份、賽拉丘爾UVI-6990(商品名、美國聯合碳化物社製、光酸產生劑)1份、順式-3-(p-甲苯磺醯羥基)-2-頻那醇1份及以下之苯並吡喃環縮合物1份混合，而製得有機溶劑系負型感光性樹脂組成物(I)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (27)

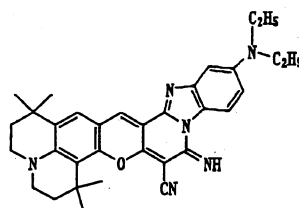


將該組成物(I)藉滾塗機塗布並乾燥於施有環氧底漆之鋁板上，形成乾燥膜厚 $20\mu\text{m}$ 之負型感光性樹脂塗膜。使金屬氫化物燈加上過濾器，並將波長 480nm 以上之可見光線以 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射於該樹脂塗膜上後，以 110°C 進行15分鐘加熱，以使塗膜硬化。該硬化塗膜之鉛筆硬度為H，且該塗膜之耐溶劑性良好。

又，使前述可見光線與前述相同量地透過圖案光罩而照射於前述負型感光性樹脂塗膜上，之後以 110°C 進行15分鐘加熱，使照射部之塗膜硬化。接著，以甲醇進行顯影處理，除去非照射部之塗膜，藉此可形成良好之塗膜圖案。

實施例2

使尼加拉克MS-25(商品名，三和化學社製，不揮發分70%之三聚氰胺樹脂)100份、CI-2855(商品名，日本曹達社製，光酸產生劑)2份、順式-1-苯基-2-p-甲苯磺醯羥基-1-環己醇1份、下記苯並吡喃環縮合物1份及二酸化鈦20份混合分散，以製得有機溶劑系負型感光性樹脂組成物(II)。



使該組成物(II)藉滾塗機塗布並乾燥於施有表面處理之鋼板上，形成乾燥膜厚為 $10\mu\text{m}$ 之負型感光性樹脂塗膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

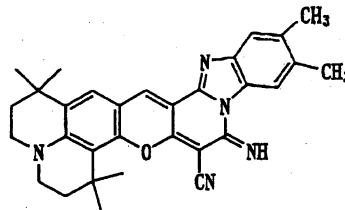
五、發明說明 (28)

使金屬氫化物燈加上過濾器，並將波長480nm以上之可見光線以 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射於該樹脂塗膜上後，以 120°C 進行10分鐘加熱，以使塗膜硬化。該硬化塗膜之鉛筆硬度為F。

又，使前述可見光線與前述相同量地透過圖案光罩照射於前述負型感光性樹脂塗膜上，之後以 120°C 進行10分鐘加熱，使照射部之塗膜硬化。接著，以甲醇進行顯影處理，除去非照射部之塗膜，藉此可形成良好之塗膜圖案。

實施例3

於富達爾奇朵235-50(商品名，日立化成社製，不揮發成分50%、含油率35之醇酸樹脂)140份及分子量約5,000之丁基化三聚氰胺樹脂(不揮發成分55%)55份中混合DAICAT-11(商品名，代謝爾化學工業社製，光酸產生劑)1份、1,4-二-p-甲苯磺醯羥基環己烷1份、下記苯並吡喃環縮合物1份及碳酸鈣10份，而製得有機溶劑系負型感光性樹脂組成物(III)。



將該組成物(III)以噴霧塗覆並乾燥於已底漆處理之鋁板上，以形成乾燥膜厚為 $30\mu\text{m}$ 之負型感光性樹脂塗膜。使金屬氫化物燈加上過濾器，並將波長480nm以上之可見光線以 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射於該樹脂塗膜上後，以 110°C 進行20分鐘加熱，以使塗膜硬化。該硬化塗膜之鉛筆硬度為H。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

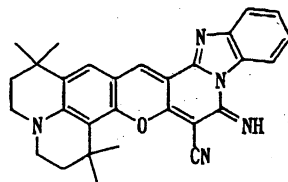
訂

五、發明說明 (29)

又，使前述可見光線與前述相同量地透過圖案光罩照射於前述負型感光性樹脂塗膜上，之後以110°C進行20分鐘加熱，使照射部之塗膜硬化。接著，以甲醇進行顯影處理，除去非照射部之塗膜，藉此可形成良好之塗膜圖案。

實施例4

將丙烯酸樹脂清漆(不揮發成分60%，苯乙烯/n-丁基丙烯酸甲酯/n-丁基丙烯酸酯/羥基丁基丙烯酸酯之共聚合體，氫氧基價100mgKOH/g，分子量8,000)117份、三聚氰胺樹脂清漆(不揮發成分55%，分子量8,000)55份、DAICAT-11(商品名，代謝爾化學工業社製，光酸產生劑)1.5份、1,3-二-p-甲苯磺醯羥基環己烷1.5份及以下之苯並吡喃環縮合物1份混合，而製得有機溶劑系負型感光性樹脂組成物(IV)。



使該組成物(IV)藉滾塗機塗布並乾燥於玻璃板上，形成乾燥膜厚為5 μ m之負型感光性樹脂塗膜。使金屬氫化物燈加上過濾器，並將波長480nm以上之可見光線以200mJ/cm²照射於該樹脂塗膜上後，再以100°C進行15分鐘加熱，以使塗膜硬化。該硬化塗膜之鉛筆硬度為H。

又，使前述可見光線與前述相同量地透過圖案光罩照射於前述負型感光性樹脂塗膜上，之後以100°C進行15分鐘加熱，使照射部之塗膜硬化。接著，以甲醇進行顯影處理，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

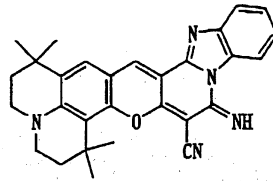
訂

五、發明說明 (30)

除去非照射部之塗膜，藉此可形成良好之塗膜圖案。

實施例5

將丙烯酸樹脂清漆(不揮發成分55%，苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/n-丁基丙烯酸酯/羥基乙基丙烯酸酯/丙烯酸之共聚體，氫氧基價85mgKOH/g，酸價40mgKOH/g，分子量10,000)127份、尼加拉克MS-35(商品名，三和化學社製，不揮發分35%之三聚氰胺樹脂)86份、CI-2855(商品名，日本曹達社製，光酸產生劑)0.5份、1,4-二-p-甲苯磺醯羥基環己烷1份及以下之苯並吡喃環縮合物1份混合溶解，以製得有機溶劑系負型感光性樹脂組成物(V)。



將該組成物(V)以噴霧塗覆並乾燥於聚碳酸酯板上，以形成乾燥膜厚為20 μ m之負型感光性樹脂塗膜。使金屬氫化物燈加上過濾器，並將波長480nm以上之可見光線以400mJ/cm²照射於該樹脂塗膜上後，以100 $^{\circ}$ C進行15分鐘加熱，以使塗膜硬化。該硬化塗膜之鉛筆硬度為H。

又，使前述可見光線與前述相同量地透過圖案光罩照射於前述負型感光性樹脂塗膜上，之後以100 $^{\circ}$ C進行15分鐘加熱，使照射部之塗膜硬化。接著，以1.5%碳酸鈉水溶液進行顯影處理，除去非照射部之塗膜，藉此可形成良好之塗膜圖案。

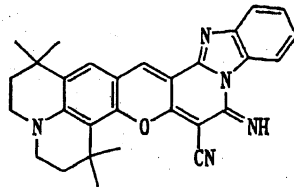
實施例6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (31)

將水溶性丙烯酸樹脂(乳膠型，不揮發成分50%，氫氧基價60mgKOH/g，酸價45mgKOH/g，分子量20,000)150份、賽味爾303(商品名，三井科學技術社製，水溶性三聚氰胺樹脂)25部、CI-2758(商品名，日本曹達社製，光酸產生劑)1份、1,4-二-p-甲苯磺醯羥基環己烷0.5部及以下之苯並吡喃環縮合物1份加以混合，以製得有機溶劑系負型感光性樹脂組成物(VI)。



使該組成物(VI)藉滾塗機塗布並乾燥於已表面處理之鋼板上，形成乾燥膜厚為20 μ m之負型感光性樹脂塗膜。使金屬氫化物燈加上過濾器，並將波長480nm以上之可見光線以600mJ/cm²照射於該樹脂塗膜上後，再以120 $^{\circ}$ C進行15分鐘加熱，以使塗膜硬化。該硬化塗膜之鉛筆硬度為2H，且該塗膜之耐藥品性良好。

又，使前述可見光線與前述相同量地透過圖案光罩照射於前述負型感光性樹脂塗膜上，之後以120 $^{\circ}$ C進行15分鐘加熱，使照射部之塗膜硬化。接著，以1.5%碳酸鈉水溶液進行顯影處理，除去非照射部之塗膜，藉此可形成良好之塗膜圖案。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱：負型感光性樹脂組成物、負型感光性乾膜及圖案形成方法)

本發明係用以提供：一種含有之負型感光性樹脂組成物，包含有(A)具有可因光照射而交聯之感光基之光硬化性樹脂、(B)光酸產生劑及(C)光增感劑，為一種對波長480nm以上之可見光具有光增感能之苯並吡喃環縮合物；一種負型感光性乾膜，於支持膜表面上塗覆該感光性樹脂組成物並使之乾燥後，形成感光性樹脂層而構成者；及使用前述樹脂組成物或乾膜之圖案形成方法。

英文發明摘要 (發明之名稱：NEGATIVE PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, NEGATIVE PHOTOSENSITIVE DRY FILM AND METHOD OF FORMING PATTERN)

The present invention provides a negative photosensitive resin composition comprising (A) a photocurable resin having a photosensitive group or groups crosslinkable by light irradiation, (B) a photoacid generator and (C) a photosensitizer which is a benzopyran ring condensed compound capable of increasing photosensitivity to visible light with a wavelength of 480 nm or more, a negative photosensitive dry film prepared by applying the photosensitive resin composition to a surface of a support film, followed by drying, to form a photosensitive resin layer, and a method of forming a pattern using the resin composition or the dry film.

六、申請專利範圍

第90125418號專利申請案申請專利範圍替換本

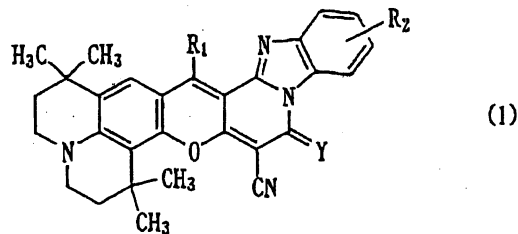
修正日期：2007年2月14日

1. 一種負型感光性樹脂組成物，包含有：

(A) 光硬化性樹脂，係具有可因光照射而交聯之感光基；

(B) 光酸產生劑，係選自由銻鹽、銨鹽、磷鹽、砷鹽、矽烷醇-金屬螯錯合物、三嗪化合物、二疊氮基苯醌化合物、磺酸酯、磺酸亞胺酯及鹵素系化合物所組成之群中的至少一者；及

(C) 光增感劑，係一種對波長480nm以上之可見光具有光增感能之以式(1)所示苯並吡喃環縮合物，



(式中，分別顯示 R_1 為氫原子、鹵素原子、氰基、三氟甲基、羧基或羧酸酯基； R_2 為氫原子、烷基、烷氧基、氰基、三氟甲基、磺酸基或鹵素原子；Y為NH或O)

前述光酸發生劑(B)之使用比例係相對於前述樹脂(A)100重量份，佔0.01~10重量份。

2. 如申請專利範圍第1項之負型感光性樹脂組成物，其中前述光增感劑(C)之使用比例係相對於上記樹脂(A)及光酸產生劑(B)之合計量100重量份，佔0.1~10重量份。

3. 如申請專利範圍第1項之負型感光性樹脂組成物，其更包含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

有一種係交聯碳環化合物(b)之光酸增殖劑，前述交聯碳環化合物係具有前述(D)有機酸酯(a)及/或交聯碳環骨架，該交聯碳環上結合有氫氧基且與該氫氧基結合之碳原子之鄰接位之碳原子上具有通式(2)所示之磺酸酯基；



(式中，R₅為醯基、脂肪族烴基、多環芳香族烴基或雜環基)。

- 4.如申請專利範圍第1項之負型感光性樹脂組成物，其係有機溶劑系樹脂組成物。
- 5.如申請專利範圍第1項之負型感光性樹脂組成物，其係水性樹脂組成物。
- 6.一種負型感光性乾膜，其係於支持膜之表面上塗覆如申請專利範圍第1項所述之負型感光性樹脂組成物，並使之乾燥後，形成負型感光性樹脂層而構成者。
- 7.一種圖案形成方法，包含有以下程序，即：
 - (1)於基材上塗覆如申請專利範圍第1項所述之負型感光性樹脂組成物，並使之乾燥後，形成負型感光性樹脂塗膜；
 - (2)令可見光線透過光罩，或不透過光罩而直接照射於該樹脂塗膜上，以製得所需之圖案；及
 - (3)接著使非照射部之負型感光性樹脂塗膜藉顯影處理去除，以形成光阻圖案塗膜。
- 8.一種圖案形成方法，包含有以下程序，即：
 - (1')藉由將如申請專利範圍第6項所述之負型感光性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

乾膜以與該膜之感光性樹脂層相接之狀態貼合於基材上，以形成負型感光性樹脂塗膜，並依需要將該乾膜之支持膜剝離；

(2)令可見光線透過光罩，或不透過光罩而直接照射於該塗膜上，以製得所需之圖案；及

(3')接著，未剝離該乾膜之支持膜時，則將之剝離後，藉顯影處理將非照射部之負型感光性樹脂塗膜去除，以形成光阻圖案塗膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂