



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1716095 B

(45) 授权公告日 2011.05.18

(21) 申请号 200510079868.6

页第 1 段 .

(22) 申请日 2005.06.29

JP 特开 2004-163923 A, 2004.06.10, 说明书第 3 页第 0008 段至第 14 页第 0058 段 .

(30) 优先权数据

2004-196479 2004.07.02 JP

JP 特开 2004-170951 A, 2004.06.17, 权利要求 1-7, 说明书第 4 页第 0011 段至第 6 页第 0016 段 .

(73) 专利权人 住友化学株式会社

地址 日本东京都

审查员 胡新亮

(72) 发明人 武部和男

(74) 专利代理机构 北京中原华和知识产权代理

有限责任公司 11019

代理人 寿宁 张华辉

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G02F 1/133 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1717626 A, 说明书第 1 页第 2 段至第 12

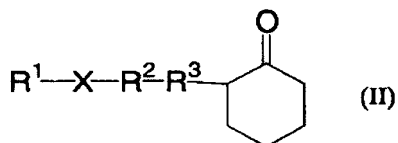
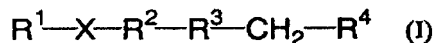
权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 1 页

(54) 发明名称

辐射敏感的树脂组成物、固化树脂图案与液晶显示器

(57) 摘要

本发明是有关于一种含有共聚物 (A) 与醌二叠氮化合物 (B) 的辐射敏感的树脂组成物。其中共聚物 (A) 含有衍生自一种不饱和化合物的结构单元 (a1), 此种不饱和化合物含有至少由活性亚甲基和活性次甲基组成的组中选择的一种。共聚物 (A) 含有衍生自含有对光和 / 或热敏感反应基团的不饱和化合物的另外一种结构单元 (a2)。其中生成结构单元 (a1) 的含有至少由活性亚甲基和活性次甲基组成的组中选择的一种的不饱和化合物是结构式 (I) 或式 (II) :



1. 一种辐射敏感的树脂组成物,其特征是包括:

一种共聚物 (A),包括由一种不饱和化合物衍生的结构单元 (a1),此种不饱和化合物含有至少由活性亚甲基和活性次甲基的组成的组中选择的一种,以及衍生自含有对光和/或热敏感反应基团的一种不饱和化合物的结构单元 (a2);以及

醌二叠氮化合物 (B);

其中生成所述的结构单元 (a1) 的含有至少由活性亚甲基和活性次甲基组成的组中选择的一种的不饱和化合物是乙酰乙酸 2-(甲基丙烯酰氧基) 乙酯。

2. 根据权利要求 1 中所述的辐射敏感的树脂组成物,其特征是还含有阳离子聚合引发剂 (C)。

3. 根据权利要求书 1 或 2 所述的辐射敏感的树脂组成物,其中生成结构单元 (a2) 的含有对光和/或热敏感反应基团的不饱和化合物是至少由含氧杂环丁基的不饱和化合物 (a21) 和含环氧基的不饱和化合物 (a22) 组成的组中选择的一种不饱和化合物。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的辐射敏感的树脂组成物,其中共聚物 (A) 中的结构单元 (a1) 与结构单元 (a2) 的摩尔比为 5 : 95 ~ 95 : 5。

5. 根据权利要求 3 所述的辐射敏感的树脂组成物,其中共聚物 (A) 由结构单元 (a1)、结构单元 (a2) 和结构单元 (a3) 组成,结构单元 (a1) 衍生于由含有至少由活性亚甲基和活性次甲基的组成的组中选择的一种的不饱和化合物,结构单元 (a2) 衍生于一种含有对光和/或热敏感反应基团的不饱和化合物,结构单元 (a3) 衍生于一种共聚化合物。

6. 根据权利要求 5 所述辐射敏感的树脂组成物,其中生成结构单元 (a3) 的化合物是至少由马来酰亚胺化合物、羧酸酯化合物、含可聚合碳碳不饱和键芳香化合物和乙烯基腈化合物的组成的组中选择的一种化合物。

7. 根据权利要求 5 所述辐射敏感的树脂组成物,其中结构单元 (a1)、结构单元 (a21)、结构单元 (a3) 占共聚物 (A) 总摩尔数的摩尔百分比分别为 15 ~ 70mol%、20 ~ 80mol%、0.01 ~ 60mol%。

8. 根据权利要求 2 所述辐射敏感的树脂组成物,其中共聚物 (A)、醌二叠氮化合物 (B) 及阳离子聚合引发剂 (C) 分别占固态辐射敏感的树脂组成物总重量的 60 ~ 96.9%、3 ~ 30%、0.1 ~ 10%。

9. 一种固化树脂图案,其特征是用权利要求 1 ~ 8 中任一所述的辐射敏感的树脂组合物生成的。

10. 一种液晶显示器,其特征是含有权利要求 9 中所述的固化树脂图案。

辐射敏感的树脂组成物、固化树脂图案与液晶显示器

技术领域

[0001] 本发明涉及一种辐射敏感的树脂组成物 (radiosensitive resin composition)、固化树脂图案与液晶显示器。

[0002] 背景技术

[0003] 辐射敏感的树脂组成物可用作生产具有固化特性树脂的原料,诸如可用于生产薄膜晶体管(以下简称为 TFT)型液晶显示器隔热膜、反射型 TFT 基板的散射板、有机 EF 隔热膜以及固态影像感应器(以下简称为 CCD)的保护膜等(详见 JP-A No. H09-152625,段落编号 0001 与 0010)。

[0004] 对于固化树脂结构,其横截面形状为渐细型或渐粗型或类似情况,依据上述不同的用途将有不同的设计选择。因此,当采用辐射敏感的树脂组成物制备某种固化树脂时,这种固化树脂的结构,意即其横截面形状必须严格符合设计要求。

[0005] 众所周知,常规辐射敏感的树脂组成物所用粘合树脂,如丙烯酸、甲基丙烯酸碱性可溶物的显影范围非常狭窄。为解决这一问题,本方法采用了一种带活性亚甲基的聚合物(详见 JP-B, No. H06-54382, 第 3 页,左侧第 15 行至右侧第 17 行)。因此,采用上述聚合物制备辐射敏感的树脂组成物时将产生显影范围狭窄的问题。

[0006] 发明内容

[0007] 本发明的目的之一是制备其图案具有广阔显影范围的辐射敏感的树脂组成物。

[0008] 本发明研究发现了一种能解决上述问题的辐射敏感的树脂组成物,而且这种辐射敏感的树脂组成物含有一种由两种结构单元组成的共聚物,一种共聚物结构单元由某种含活性亚甲基和 / 或活性次甲基的不饱和化合物衍生而来,称为 a1,另一种结构单元是由含对光和 / 或热敏感反应基团的不饱和化合物衍生而来,称为 a2,此组合物具有较大的显影范围。

[0009] 具体的说,本发明提供了如 [1] ~ [12] 所述内容。

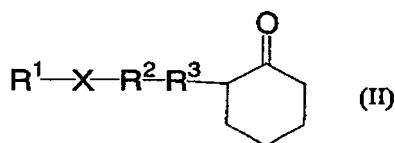
[0010] [1] 一种辐射敏感的树脂组成物,包含共聚物 (A) 由两种结构单元组成,一种结构单元由某种含有至少下列一种化合物,即活性亚甲基和 / 或活性次甲基 (active methine groups) 的不饱和化合物衍生而来,称为 a1;另一种结构单元是由含有对光和 / 或热敏感反应基团的不饱和化合物衍生而来,称为 a2;以及醌二叠氮化合物 (B)。

[0011] [0009] [2] 对 [1] 中所述的辐射敏感的树脂组成物进一步加入阳离子催化聚合引发剂 (polymerization initiator) (C)。

[0012] [3] 对 [1] 或 [2] 中所述的辐射敏感的树脂组成物,其中生成结构单元 a1 的不饱和化合物,至少含有活性亚甲基和活性次甲基的一种。这种不饱和化合物的结构如式 (I) 或 (II) 所示:

[0013]
$$R^1-X-R^2-R^3-CH_2-R^4 \quad (I)$$

[0014]

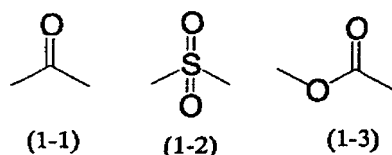


[0015] 在结构式 (I) 和 (II) 中, R^1 为氢原子或为含有 1 ~ 24 个碳原子的烃基;

[0016] R^2 为单键或含有 1 ~ 20 个碳原子的二价烃基;

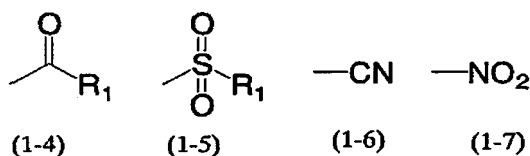
[0017] R^3 为式 (1-1) 到式 (1-3) 的任一二价基团;

[0018]



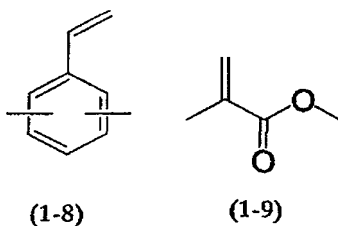
[0019] R^4 为式 (1-4) 到式 (1-7) 任一基团;

[0020]



[0021] 在结构式 (1-4) 与 (1-5), R_1 为氢原子或为含有 1 ~ 24 个碳原子的烃基; X 为式 (1-8) 或 (1-9)。

[0022]



[0023] [4] 对 [1] ~ [3] 中所述的任意一种辐射敏感的树脂组成物, 生成结构单元 a2 的含对光和 / 或热敏感反应基团的不饱和化合物至少具有下列一种基团: 含有氧杂环丁烷的不饱和化合物 (a21) 及含有环氧基的不饱和化合物 (a22)。

[0024] [5] 对 [1] ~ [4] 中所述的任意一种辐射敏感的树脂组成物, 在共聚物 (A) 中其组成部分 (a1) 与 (a2) 的摩尔比为 5 : 95 到 95 : 5。

[0025] [6] 对 [1] ~ [5] 中所述的任意一种辐射敏感的树脂组成物, 其共聚物 (A) 由如下结构单元组成, 一种结构单元由某种含有至少下列一种基团, 即活性亚甲基和 / 或活性次甲基的不饱和化合物衍生而来的, 称为 a1; 另一结构单元是由含有对光和 / 或热敏感反应基团的不饱和化合物衍生而来, 称为 a2; 第三种结构单元由一种共聚化合物生成, 称为 a3。

[0026] [7] 对 [6] 中所述的辐射敏感的树脂组成物, 其中生成结构单元 (a3) 的化合物, 至少选自下列化合物的一种: 含可聚合不饱和碳碳键的马来酰亚胺化合物、羧酸酯化合物、芳香族化合物和乙烯基氰化合物。

[0027] [8] 对 [6] 或 [7] 中所述的任意一种辐射敏感的树脂组成物, 在共聚物 A 中结构单元 a1 所占的摩尔百分比为 15 ~ 70mol%, 结构单元 a21 所占的摩尔百分比为 20 ~

80mol%，结构单元 a 3 所占的百分比为 0.01 ~ 60mol%。

[0028] [9] 对 [1] ~ [8] 中所述的任何一种辐射敏感的树脂组成物，其组成成分中还含有阳离子催化聚合引发剂 (C)。

[0029] [10] 对 [9] 中所述的辐射敏感的树脂组成物，其中共聚物 (A) 所占的重量百分比为 60 ~ 96.9，醌二叠氮 (B) 所占的重量百分比为 3 ~ 30，阳离子催化聚合引发剂 (C) 所占的重量百分比为 0.1 ~ 10。

[0030] [11] 利用 [1] ~ [10] 中所述的任何一种辐射敏感的树脂组成物所得到的固化树脂。

[0031] [12] 含有 [11] 所述的固化树脂的液晶显示器。

[0032] 附图说明

[0033] 图 1 显示的是采用辐射敏感的树脂组成物制备一种透明薄膜的流程图。

[0034] 图 2 显示的是固化树脂横截面边线与基板所在平面之间夹角 θ 为 90° 的情形。

[0035] 1 辐射敏感的树脂组成物层

[0036] 11 未照射区域

[0037] 12 照射区域

[0038] 2 基板

[0039] 3 掩膜

[0040] 4 放射线

[0041] 5 树脂图案

[0042] 6 固化树脂图案

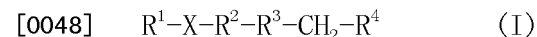
[0043] 0 经硬化的树脂其横截面边线与基板所在平面之间夹角 θ 为 90°

[0044] 具体实施方式

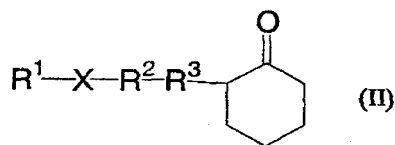
[0045] 对本发明的详细描述如下：

[0046] 用于本发明的共聚物 (A)，一种结构单元（下文将简称为结构单元 a 1）是由不饱和化合物的不饱和化学键断裂而成，而且这种不饱和化合物至少含有下列基团中的一种：活性亚甲基或活性次甲基，另一种结构单元（下文将简称为结构单元 a2）是由对光或热敏感的不饱和化合物衍生而来的。

[0047] 至少含有下列基团中的一种：活性亚甲基或活性次甲基，衍生出结构单元 a1 的不饱和化合物最好是结构式 (I) 或 (II) 所代表的化合物：



[0049]

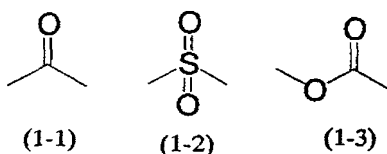


[0050] 在结构式 (I) 和 (II) 中， R^1 为氢原子或一个含有 1 ~ 24 个碳原子的烷基；

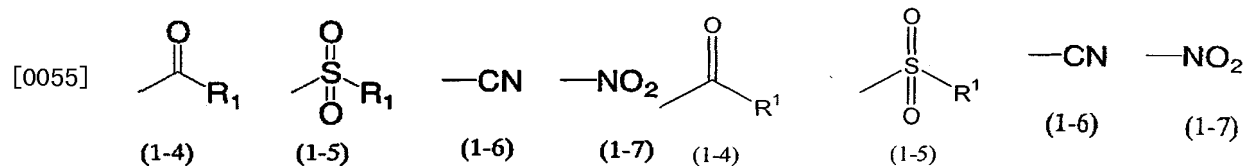
[0051] R^2 为一个单键或含有 1 ~ 20 个碳原子的二价烷基；

[0052] R^3 代表任意一个从结构式 (1-1) 到结构式 (1-3) 的二价基团；

[0053]

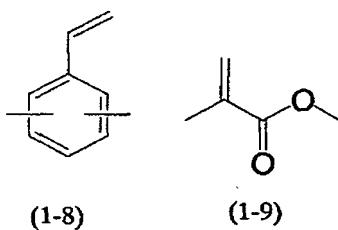


[0054] R^4 代表任意一个从结构式 (1-4) 到结构式 (1-7) 的基团；



[0056] 在结构式 (1-4) 与 (1-5), R_1 代表为氢原子或一个 1 ~ 24 个碳原子的烃基; X 结构为式 (1-8) 或 (1-9)。

[0057]

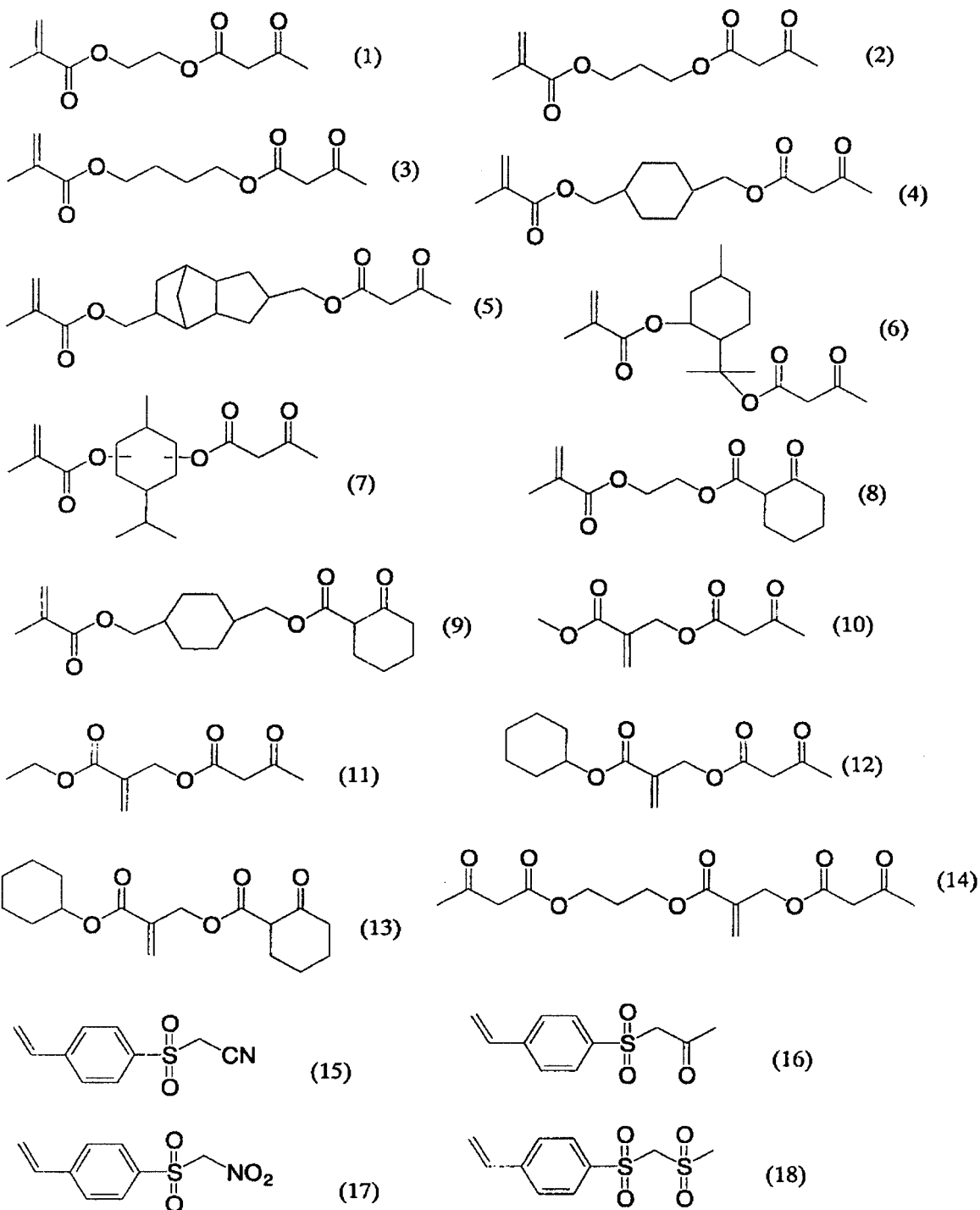


[0058] 其中含有 1 ~ 24 个碳原子的烃基可以是甲基、乙基、丙基、丁基或其它类似的烃基。

[0059] 具有 1 ~ 20 个碳原子的二价烃基, 可以是亚甲基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、亚戊基、亚己基、环化亚己基、二环戊基或其它类似烃基。

[0060] 在本发明中, 生成共聚物结构单元 (a1) 的具有活性亚甲基或活性次甲基中的不饱和化合物可为下列任一化合物。

[0061]



[0062] 优选采用乙酰乙酸2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯[结构式(1)]生成结构单元(a1)。

[0063] 如前所述,对生成共聚物结构单元(a2)的且含有对光和/或热敏感反应基团的不饱和化合物优选采用含有环氧基或氧杂环丁基和对光和/或热敏感的不饱和基团的不饱和化合物。

[0064] 可生成结构单元a2的不饱和化合物包括:甲基丙烯酸缩水甘油酯,甲基丙烯酸-4-羟基丁酯缩水甘油醚,甲基丙烯酸(3,4-环氧环己基)甲酯,3-(甲基)丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷,3-甲基-3-(甲基)丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷,3-乙基-3-(甲基)

丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷, 2- 苯基 -3-(甲基) 丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷, 2- 三氟甲基 -3-(甲基) 丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷, 2- 五氟乙基 -3-(甲基) 丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷, 3- 甲基 -3-(甲基) 丙烯酰氧基乙基氧杂环丁烷, 3- 甲基 -3-(甲基) 丙烯酰氧基乙基氧杂环丁烷, 2- 苯基 -3-(甲基) 丙烯酰氧基乙基氧杂环丁烷, 2- 三氟甲基 -3-(甲基) 丙烯酰氧基乙基氧杂环丁烷, 2- 五氟乙基 -3-(甲基) 丙烯酰氧基乙基氧杂环丁烷和其他类似的化合物, 优选为 3-(甲基) 丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷, 3- 甲基 -3-(甲基) 丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷, 3- 乙基 -3-(甲基) 丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷, 2- 苯基 -3-(甲基) 丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷, 2- 三氟甲基 -3-(甲基) 丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷, 2- 五氟乙基 -3-(甲基) 丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷, 3- 甲基 -3-(甲基) 丙烯酰氧基乙基氧杂环丁烷, 3- 甲基 -3-(甲基) 丙烯酰氧基乙基氧杂环丁烷, 2- 苯基 -3-(甲基) 丙烯酰氧基乙基氧杂环丁烷, 2- 三氟甲基 -3-(甲基) 丙烯酰氧基乙基氧杂环丁烷, 2- 五氟乙基 -3-(甲基) 丙烯酰氧基乙基氧杂环丁烷。

[0065] 其它对光和 / 或热敏感的反应基团可含不饱和化学键。上述不饱和化学键中可以是不饱和双键和不饱和三键, 优选采用不饱和双键。

[0066] 可以将不饱和键引入共聚物 (A), 如可以用分子内同时含有不饱和键和羧基的化合物进一步与 (A) 中结构单元 (a2) 的光和 / 或热敏感基团反应, 从而向共聚物 (A) 引入侧链。

[0067] 当引入甲基丙烯酸作为光敏和 / 或热敏基团时, 以如下方法举例说明。

[0068] 由至少含有一个活性亚甲基或活性次甲基的不饱和化合物而衍生出来的结构单元 (a1) 可与至少含有下列基团之一的不饱和化合物作用生成共聚物: 氧杂环丁基的不饱和化合物 (a21) 和含有环氧基的不饱和化合物 (a22)。上述共聚物的氧杂环丁基部分或环氧基部分可与甲基丙烯酸反应, 引入可聚合双键, 从而可以向共聚物 (A) 引入侧链。在上述共聚物中, 氧杂环丁基或环氧基与甲基丙烯酸的化学反应, 后者与前者的摩尔比值建议采用 1 : 0.05 ~ 1 : 0.95, 更好采用 1 : 0.1 ~ 1 : 0.5。甲基丙烯酸的量可依据最后产物, 即共聚物 (A) 的酸碱度、分子量或者其它物理量而定。

[0069] 同样, 对于其他分子内含有不饱和化学键和羧基的化合物而言, 含可聚合双键的共聚物 (A) 可以通过与上述反应相似的反应得到。

[0070] 至于可衍生出结构单元 (a2) 的具有氧杂环丁基的不饱和化合物, 优选采用 3- 乙基 -3- 甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷。

[0071] 本发明共聚物中, 衍生出另一结构单元 (a3) 的化合物可与上述 (a1) 与 (a2) 发生共聚反应。

[0072] 此类化合物至少为下列化合物中的一种: 含不饱和键的羧酸、马来酰亚胺化合物、羧酸酯、含可聚合碳 - 碳不饱和键的芳香类化合物以及乙烯基氰化合物。

[0073] 上述的马来酰亚胺化合物包括: N- 甲基马来酰亚胺, N- 乙基马来酰亚胺, N- 丁基马来酰亚胺, N- 环己基马来酰亚胺, N- 苄基马来酰亚胺, N- 苯基马来酰亚胺, N-(乙酰基苯基) 马来酰亚胺, N-(2, 6- 二乙基苯基) 马来酰亚胺, N-(4- 二甲基氨基 -3, 5- 二硝基苯基) 马来酰亚胺, N- 琥珀酰亚胺基 -3- 马来酰亚胺基苯甲酸盐, N- 琥珀酰亚胺基 -3- 马来酰亚胺基丙酸盐, N- 琥珀酰亚胺基 -4- 马来酰亚胺基丁酸盐, N- 琥珀酰亚胺基 -4- 马来酰亚胺基己酸盐, N-(1- 苯胺基萘基 -4) 马来酰亚胺, N-[4-(2- 苯并唑基) 苯基] 马来酰亚

胺, N-(9-吡啶基)马来酰亚胺等以及与其类似的化合物。

[0074] 上文所述的羧酸酯化合物包括不饱和羧酸酯如:甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯,甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸双环戊酯;氨基烷基不饱和羧酸酯如(甲基)丙烯酸氨基乙酯;乙烯基羧酸酯如乙烯基乙酸酯,乙烯基丙酸酯。

[0075] 上文所述的含可聚合碳-碳不饱和键的芳香类化合物包括乙烯基芳香化合物,如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和乙烯基甲苯等。

[0076] 上文所述的乙烯基氰化合物可为丙烯腈、甲基丙烯腈、 α -氯甲基丙烯腈或其它类似化合物。

[0077] 在这些化合物中, N-环己基马来酰亚胺和 N-苯基马来酰亚胺优选为引入结构单元(a3)的原料。

[0078] 聚合(a1)、(a2)与(a3)时,上文所述化合物可以单独选用或者多种共同使用。

[0079] 另外,本发明中的共聚物(A)还有一个结构单元(a5),它是由不影响本发明效用的不饱和羧酸衍生而来。

[0080] 可衍生出结构单元(a5)的不饱和羧酸,包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、衣康酸、马来酸、反丁烯二酸、甲基顺式丁烯二酸、甲基反丁烯二酸或者其它具有类似结构的不饱和羧酸。

[0081] 共聚物(A)中不同结构单元之间比例如下:

[0082] 结构单元(a1)占有所有结构单元摩尔总和的百分之10~90,最佳范围为百分之20~60。

[0083] 结构单元(a2)占有所有结构单元摩尔总和的百分之90~10,最佳范围为百分之25~75。

[0084] 当启用结构单元(a3)时,它占有所有结构单元摩尔总和的百分之0.01~60,最佳范围为百分之0.01~45。

[0085] 当本发明中的共聚物结构单元(a1)与(a2)的摩尔百分比处于上文所述范围时,其在显影液中的扩散速度以及显影边缘均会达到令人满意的程度,它所形成的结构的较高的固化性能将使树脂具有超凡的可靠性。

[0086] 本发明中共聚物的制备可根据已有的方法(如, JP-A No. 2001-302712 或其它类似方法)进行。可以在一个反应容器中加入已知量的可衍生出共聚物所需结构单元的化合物、共聚引发剂及溶剂,反应器中氧气被氮气取代后,进行搅拌、加热和保持温度,并充入氧气,即可生成本发明中所述共聚物。

[0087] 本发明中,结构单元 a1 和 a2 或 a1 和 a3 的共聚物包括:乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物,乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/甲基丙烯酸-(3,4-环氧环己基)甲酯共聚物,乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/3-乙基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷共聚物,乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯/3-乙基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷共聚物,乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/甲基丙烯酸-(3,4-环氧环己基)甲酯共聚物,乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/甲基丙烯酸-(3,4-环氧环己基)甲酯/3-乙基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷共聚物,乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/3-乙

基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷/N-苄基马来酰亚胺共聚物,乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/3-乙基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷/N-环己基马来酰亚胺共聚物,乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/3-乙基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷/N-苄基马来酰亚胺共聚物,乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/3-乙基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷/N-苄基马来酰亚胺/苯乙烯共聚物,乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/3-乙基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷/N-环己基马来酰亚胺/苯乙烯共聚物,乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/3-乙基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷/N-苄基马来酰亚胺/苯乙烯共聚物,乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/3-乙基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷/N-苄基马来酰亚胺/甲基丙烯酸环己酯共聚物,乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/3-乙基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷/N-环己基马来酰亚胺/甲基丙烯酸环己酯共聚物,乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/3-乙基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷/N-苄基马来酰亚胺/甲基丙烯酸环己酯共聚物,乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/3-乙基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷/N-苄基马来酰亚胺/甲基丙烯酸甲酯共聚物,乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/3-乙基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷/N-苄基马来酰亚胺/甲基丙烯酸苄酯共聚物,乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/3-乙基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷/N-环己基马来酰亚胺/甲基丙烯酸苄酯共聚物,乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/3-乙基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷/N-苄基马来酰亚胺/甲基丙烯酸苄酯共聚物,乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/3-乙基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷/N-环己基马来酰亚胺/甲基丙烯酸二环戊酯共聚物,乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/3-乙基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷/N-苄基马来酰亚胺/甲基丙烯酸二环戊酯共聚物,乙酰乙酸-2-(3,4-环氧环己基丙烯酰氧基)乙酯/3-乙基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷/N-苄基马来酰亚胺共聚物,乙酰乙酸-2-(3,4-环氧环己基丙烯酰氧基)乙酯/3-乙基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷/N-环己基马来酰亚胺共聚物,乙酰乙酸-2-(3,4-环氧环己基丙烯酰氧基)乙酯/3-乙基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷/N-苄基马来酰亚胺共聚物等。

[0088] 其中优选为乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物,乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/甲基丙烯酸(3,4-环氧环己基)甲酯共聚物,乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/3-乙基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷共聚物;最优选为乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯/3-乙基-3-甲基丙酰氧基甲基氧杂环丁烷共聚物。

[0089] 通过凝胶色谱测量,采用聚苯乙烯换算所得平均分子量通常为 2000 ~ 100000,较佳范围为 2000 ~ 50000,更佳范围为 3000 ~ 30000。

[0090] 保持显影时的残膜率,当平均分子量在上文所述范围内降低时,显影速度就会达到较高的程度。

[0091] 辐射敏感的树脂组成物中,共聚物(A)所占辐射敏感的树脂组成物固态组成总重的百分比优选为 50 ~ 90,更优选为 60 ~ 90。

[0092] 此处辐射敏感的树脂组成物固态组成是指不包括挥发组分在内的辐射敏感的树脂组成物。

[0093] 本发明中,醌二叠氮化合物(B)包括 1,2-苯醌二叠氮磺酸酯,1,2-萘醌二叠氮磺

酸酯,1,2- 萘醌二叠氮磺酰胺,1,2- 萘醌二叠氮磺酰胺等等。

[0094] 其中特例包括三羟基苯甲酮的 1,2- 萘醌二叠氮磺酸酯,如 2,3,4- 三羟基苯甲酮-1,2- 萘醌二叠氮-4- 磺酸酯,2,3,4- 三羟基苯甲酮-1,2- 萘醌二叠氮-5- 磺酸酯,2,4,6- 三羟基苯甲酮-1,2- 萘醌二叠氮-4- 磺酸酯,2,4,6- 三羟基苯甲酮-1,2- 萘醌二叠氮-5- 磺酸酯等;四羟基苯甲酮的 1,2- 萘醌二叠氮磺酸酯,如 2,2',4,4'- 四羟基苯甲酮-1,2- 萘醌二叠氮-4- 磺酸酯,2,2',4,4'- 四羟基苯甲酮-1,2- 萘醌二叠氮-5- 磺酸酯,2,2',4,3'- 四羟基苯甲酮-1,2- 萘醌二叠氮-4- 磺酸酯,2,2',4,3'- 四羟基苯甲酮-1,2- 萘醌二叠氮-5- 磺酸酯,2,3,4,4'- 四羟基苯甲酮-1,2- 萘醌二叠氮-4- 磺酸酯,2,3,4,4'- 四羟基苯甲酮-1,2- 萘醌二叠氮-5- 磺酸酯,2,3,4,2'- 四羟基苯甲酮-1,2- 萘醌二叠氮-4- 磺酸酯,2,3,4,2'- 四羟基苯甲酮-1,2- 萘醌二叠氮-5- 磺酸酯,2,3,4,4'- 四羟基-3'- 甲氧基苯甲酮-1,2- 萘醌二叠氮-4- 磺酸酯,2,3,4,4'- 四羟基-3'- 甲氧基苯甲酮-1,2- 萘醌二叠氮-5- 磺酸酯等;五羟基苯甲酮的 1,2- 萘醌二叠氮磺酸酯,如 2,3,4,2',6'- 五羟基苯甲酮-1,2- 萘醌二叠氮-4- 磺酸酯,2,3,4,2',6'- 五羟基苯甲酮-1,2- 萘醌二叠氮-5- 磺酸酯等;六羟基苯甲酮的 1,2- 萘醌二叠氮磺酸酯,如 2,4,6,3',4',5'- 六羟基苯甲酮-1,2- 萘醌二叠氮-4- 磺酸酯,2,4,6,3',4',5'- 六羟基苯甲酮-1,2- 萘醌二叠氮-5- 磺酸酯,3,4,5,3',4',5'- 六羟基苯甲酮-1,2- 萘醌二叠氮-4- 磺酸酯,3,4,5,3',4',5'- 六羟基苯甲酮-1,2- 萘醌二叠氮-5- 磺酸酯等;多羟基苯基烷烃的 1,2- 萘醌二叠氮磺酸酯,如二(2,4- 二羟基苯基)甲烷-1,2- 萘醌二叠氮-4- 磺酸酯,二(2,4- 二羟基苯基)甲烷-1,2- 萘醌二叠氮-5- 磺酸酯,二(对羟基苯基)甲烷-1,2- 萘醌二叠氮-4- 磺酸酯,二(对羟基苯基)甲烷-1,2- 萘醌二叠氮-5- 磺酸酯,1,1,1- 三(对羟基苯基)乙烷-1,2- 萘醌二叠氮-4- 磺酸酯,1,1,1- 三(对羟基苯基)乙烷-1,2- 萘醌二叠氮-5- 磺酸酯,二(2,3,4- 三羟基苯基)甲烷-1,2- 萘醌二叠氮-4- 磺酸酯,二(2,3,4- 三羟基苯基)甲烷-1,2- 萘醌二叠氮-5- 磺酸酯,2,2'- 二(2,3,4- 三羟基苯基)丙烷-1,2- 萘醌二叠氮-4- 磺酸酯,2,2'- 二(2,3,4- 三羟基苯基)丙烷-1,2- 萘醌二叠氮-5- 磺酸酯,1,1,3- 三(2,5- 二甲基-4- 羟基苯基)-3- 苯基丙烷-1,2- 萘醌二叠氮-4- 磺酸酯,1,1,3- 三(2,5- 二甲基-4- 羟基苯基)-3- 苯基丙烷-1,2- 萘醌二叠氮-5- 磺酸酯,4,1'-{1-[4-(1-[4- 羟基苯基]-1- 甲基乙基)苯基]乙缩醛}二苯酚-1,2- 萘醌二叠氮-5- 磺酸酯,二(2,5- 二甲基-4- 羟基苯基)-2- 羟基苯基甲烷-1,2- 萘醌二叠氮-4- 磺酸酯,二(2,5- 二甲基-4- 羟基苯基)-2- 羟基苯基甲烷-1,2- 萘醌二叠氮-5- 磺酸酯,3,3,3',3'- 四甲基-1,1'- 螺二茛-5,6,7,5',6',7'- 六醇-1,2- 萘醌二叠氮-4- 磺酸酯,3,3,3',3'- 四甲基-1,1'- 螺二茛-5,6,7,5',6',7'- 六醇-1,2- 萘醌二叠氮-5- 磺酸酯,2,2,4- 三甲基-7,2',4'- 三羟基 fravane-1,2- 萘醌二叠氮-4- 磺酸酯,2,2,4- 三甲基-7,2',4'- 三羟基 fravane-1,2- 萘醌二叠氮-5- 磺酸酯等。

[0095] 上文所述醌二叠氮化合物(B)可单独选用,选两种或者更多。本发明中醌二叠氮化合物(B)所占辐射敏感的树脂组成物固态组成总重量的百分比优选为 2~50,较优选为 5~40。当醌二叠氮化合物(B)所占百分比处于上文所述范围时,显影残膜率将因未照射部分与照射部分扩散速度差值的升高而升高。

[0096] 本发明中阳离子催化聚合引发剂(C)的包括鎇阳离子盐。鎇阳离子盐由鎇阳离子与由 Lewis 酸生成的阴离子组合而成。

[0097] 上文所述鎔阳离子盐包括二苯基碘鎔、二（对甲苯基）碘鎔。

[0098] 上述的鎔阳离子的特例包括，二苯基碘鎔，二（对甲苯基）碘鎔，二（对叔丁基苯基）碘鎔，二（对辛基苯基）碘鎔，二（对十八烷基苯基）碘鎔，二（对辛氧基苯基）碘鎔，二（对十八烷氧基苯基）碘鎔，苯基对十八烷氧基苯基）碘鎔，（对甲苯基）（对异丙基苯基）碘鎔，三苯基铈，三（对甲苯基）铈，三（对异丙基苯基）铈，三（2,6-二甲基苯基）铈，三（对叔丁基苯基）铈，三（对氯苯基）铈，二甲基甲氧基铈，二甲基乙氧基铈，二甲基丙氧基铈，二甲基丁氧基铈，二甲基辛氧基铈，二甲基十八烷氧基铈，二甲基异丙氧基铈，二甲基环己氧基铈，二甲基氟甲氧基铈，二甲基（2-氯乙氧基）铈，二甲基（3-溴丙氧基）铈，二甲基（4-氰基丁氧基）铈，二甲基（8-硝基辛氧基）铈，二甲基（10-三氟甲基十八烷氧基）铈，二甲基（2-羟基异丙氧基）铈，二苯基（4-苯基苯硫基）铈，二苯基（4-苯氧基苯基）铈，二甲基（三（三氯甲基）甲基）铈等。

[0099] 优选采用的鎔阳离子包括：二（对甲苯基）碘鎔，（对甲苯基）（对异丙基苯基）碘鎔，二（对叔丁基苯基）碘鎔，三苯基铈，三（对叔丁基苯基）铈等。

[0100] 上文所述的阴离子原料 Lewis 酸包括，六氟磷酸、六氟砷酸、六氟锑酸、四（五氟苯基）硼等，优选采用六氟锑酸、四（五氟苯基）硼。

[0101] 上文所述鎔阳离子及由 Lewis 酸生成的阴离子可以随意组合。

[0102] 如上所述，阳离子聚合引发剂 (C) 包括，六氟磷酸二苯基碘鎔，六氟磷酸二（对甲苯基）碘鎔，六氟磷酸二（对叔丁基苯基）碘鎔，六氟磷酸二（对辛基苯基）碘鎔，六氟磷酸二（对十八烷基苯基）碘鎔，六氟磷酸二（对辛氧基苯基）碘鎔，六氟磷酸二（对十八烷氧基苯基）碘鎔，六氟磷酸苯基（对十八烷氧基苯基）碘鎔，六氟磷酸（对甲苯基）（对异丙基苯基）碘鎔，六氟磷酸甲基萘基碘鎔，六氟磷酸乙基萘基碘鎔，六氟磷酸三苯基铈，六氟磷酸三（对甲苯基）铈，六氟磷酸三（对异丙基苯基）铈，六氟磷酸三（2,6-二甲基苯基）铈，六氟磷酸三（对叔丁基苯基）铈，六氟磷酸三（对氰基苯基）铈，六氟磷酸三（对氯苯基）铈，六氟磷酸二甲基萘基铈，六氟磷酸二甲基甲氧基铈，六氟磷酸二甲基乙氧基铈，六氟磷酸二甲基丙氧基铈，六氟磷酸二甲基丁氧基铈，六氟磷酸二甲基辛氧基铈，六氟磷酸二甲基十八烷氧基铈，六氟磷酸二甲基异丙氧基铈，六氟磷酸二甲基叔丁氧基铈，六氟磷酸二甲基（环戊氧基）铈，六氟磷酸二甲基（环己氧基）铈，六氟磷酸二甲基（氟甲氧基）铈，六氟磷酸二甲基（2-氯乙氧基）铈，六氟磷酸二甲基（3-溴丙氧基）铈，六氟磷酸二甲基（4-氰基丁氧基）铈，六氟磷酸二甲基（8-硝基辛氧基）铈，六氟磷酸二甲基（10-三氟甲基十八烷氧基）铈，六氟磷酸二甲基（2-羟基异丙氧基）铈，六氟磷酸二甲基（三（三氯甲基）甲基）铈等。

[0103] 六氟砷酸二苯基碘鎔，六氟砷酸二（对甲苯基）碘鎔，六氟砷酸二（对叔丁基苯基）碘鎔，六氟砷酸二（对辛基苯基）碘鎔，六氟砷酸二（对十八烷基苯基）碘鎔，六氟砷酸二（对辛氧基苯基）碘鎔，六氟砷酸二（对十八烷氧基苯基）碘鎔，六氟砷酸苯基（对十八烷氧基苯基）碘鎔，六氟砷酸（对甲苯基）（对异丙基苯基）碘鎔，六氟砷酸甲基萘基碘鎔，六氟砷酸乙基萘基碘鎔，六氟砷酸三苯基铈，六氟砷酸三（对甲苯基）铈，六氟砷酸三（对异丙基苯基）铈，六氟砷酸三（2,6-二甲基苯基）铈，六氟砷酸三（对叔丁基苯基）铈，六氟砷酸三（对氰基苯基）铈，六氟砷酸三（对氯苯基）铈，六氟砷酸二甲基萘基铈，六氟砷酸二乙基萘基铈，六氟砷酸二甲基甲氧基铈，六氟砷酸二甲基乙氧基铈，六氟砷酸二甲基

丙氧基铈,六氟砷酸二甲基丁氧基铈,六氟砷酸二甲基辛氧基铈,六氟砷酸二甲基十八烷氧基铈,六氟砷酸二甲基异丙氧基铈,六氟砷酸二甲基叔丁氧基铈,六氟砷酸二甲基(环戊氧基)铈,六氟砷酸二甲基(环己氧基)铈,六氟砷酸二甲基(氟甲氧基)铈,六氟砷酸二甲基(2-氯乙氧基)铈,六氟砷酸二甲基(3-溴丙氧基)铈,六氟砷酸二甲基(4-氰基丁氧基)铈,六氟砷酸二甲基(8-硝基辛氧基)铈,六氟砷酸二甲基(10-三氟甲基十八烷氧基)铈,六氟砷酸二甲基(2-羟基异丙氧基)铈,六氟砷酸二甲基(三(三氯甲基)甲基)铈等。

[0104] 六氟铈酸二苯基碘鎓,六氟铈酸二(对甲苯基)碘鎓,六氟铈酸二(对叔丁基苯基)碘鎓,六氟铈酸二(对辛基苯基)碘鎓,六氟铈酸二(对十八烷基苯基)碘鎓,六氟铈酸二(对辛氧基苯基)碘鎓,六氟铈酸二(对十八烷氧基苯基)碘鎓,六氟铈酸苯基(对十八烷氧基苯基)碘鎓,六氟铈酸(对甲苯基)(对异丙基苯基)碘鎓,六氟铈酸甲基萘基碘鎓,六氟铈酸乙基萘基碘鎓,六氟铈酸三苯基铈,六氟铈酸三(对甲苯基)铈,六氟铈酸三(对异丙基苯基)铈,六氟铈酸三(2,6-二甲基苯基)铈,六氟铈酸三(对叔丁基苯基)铈,六氟铈酸三(对氰基苯基)铈,六氟铈酸三(对氯苯基)铈,六氟铈酸二甲基萘基铈,六氟铈酸二乙基萘基铈,六氟铈酸二甲基甲氧基铈,六氟铈酸二甲基乙氧基铈,六氟铈酸二甲基丙氧基铈,六氟铈酸二甲基丁氧基铈,六氟铈酸二甲基辛氧基铈,六氟铈酸二甲基十八烷氧基铈,六氟铈酸二甲基异丙氧基铈,六氟铈酸二甲基叔丁氧基铈,六氟铈酸二甲基(环戊氧基)铈,六氟铈酸二甲基(环己氧基)铈,六氟铈酸二甲基(氟甲氧基)铈,六氟铈酸二甲基(2-氯乙氧基)铈,六氟铈酸二甲基(3-溴丙氧基)铈,六氟铈酸二甲基(4-氰基丁氧基)铈,六氟铈酸二甲基(8-硝基辛氧基)铈,六氟铈酸二甲基(10-三氟甲基十八烷氧基)铈,六氟铈酸二甲基(2-羟基异丙氧基)铈,六氟铈酸二甲基(三(三氯甲基)甲基)铈等。

[0105] 四(五氟苯基)硼二苯基碘鎓,四(五氟苯基)硼二(对甲苯基)碘鎓,四(五氟苯基)硼二(对叔丁基苯基)碘鎓,四(五氟苯基)硼二(对辛基苯基)碘鎓,四(五氟苯基)硼二(对十八烷基苯基)碘鎓,四(五氟苯基)硼二(对辛氧基苯基)碘鎓,四(五氟苯基)硼二(对十八烷氧基苯基)碘鎓,四(五氟苯基)硼苯基(对十八烷氧基苯基)碘鎓,四(五氟苯基)硼(对甲苯基)(对异丙基苯基)碘鎓,四(五氟苯基)硼甲基萘基碘鎓,四(五氟苯基)硼乙基萘基碘鎓,四(五氟苯基)硼三苯基铈,四(五氟苯基)硼三(对甲苯基)铈,四(五氟苯基)硼三(对异丙基苯基)铈,四(五氟苯基)硼三(2,6-二甲基苯基)铈,四(五氟苯基)硼三(对叔丁基苯基)铈,四(五氟苯基)硼三(对氰基苯基)铈,四(五氟苯基)硼三(对氯苯基)铈,四(五氟苯基)硼二甲基萘基铈,四(五氟苯基)硼二乙基萘基铈,四(五氟苯基)硼二甲基甲氧基铈,四(五氟苯基)硼二甲基乙氧基铈,四(五氟苯基)硼二甲基丙氧基铈,四(五氟苯基)硼二甲基丁氧基铈,四(五氟苯基)硼二甲基辛氧基铈,四(五氟苯基)硼二甲基十八烷氧基铈,四(五氟苯基)硼二甲基异丙氧基铈,四(五氟苯基)硼二甲基叔丁氧基铈,四(五氟苯基)硼二甲基(环戊氧基)铈,四(五氟苯基)硼二甲基(环己氧基)铈,四(五氟苯基)硼二甲基(氟甲氧基)铈,四(五氟苯基)硼二甲基(2-氯乙氧基)铈,四(五氟苯基)硼二甲基(3-溴丙氧基)铈,四(五氟苯基)硼二甲基(4-氰基丁氧基)铈,四(五氟苯基)硼二甲基(8-硝基辛氧基)铈,四(五氟苯基)硼二甲基(10-三氟甲基十八烷氧基)铈,四(五氟苯基)硼二甲基(2-羟基异丙氧基)铈,四(五氟苯基)硼二甲基(三(三氯甲基)甲基)铈等。

[0106] 优选为六氟磷酸二(对甲苯基)碘鎓,六氟磷酸(对甲苯基)(对异丙基苯基)碘

鎔,六氟磷酸二(对叔丁基苯基)碘鎔,六氟磷酸三苯基鎔,六氟磷酸三(对叔丁基苯基)鎔,六氟砷酸二(对甲苯基)碘鎔,六氟砷酸(对甲苯基)(对异丙基苯基)碘鎔,六氟砷酸二(对叔丁基苯基)碘鎔,六氟砷酸三苯基鎔,六氟砷酸三(对叔丁基苯基)鎔。六氟锑酸二(对甲苯基)碘鎔,六氟锑酸(对甲苯基)(对异丙基苯基)碘鎔,六氟锑酸二(对叔丁基苯基)碘鎔,六氟锑酸三苯基鎔,六氟锑酸三(对叔丁基苯基)鎔,四(五氟苯基)硼二(对甲苯基)碘鎔,四(五氟苯基)硼(对甲苯基)(对异丙基苯基)碘鎔,四(五氟苯基)硼二(对叔丁基苯基)碘鎔,四(五氟苯基)硼三苯基鎔,四(五氟苯基)硼三(对叔丁基苯基)鎔等。

[0107] 更优选的为,六氟锑酸二(对甲苯基)碘鎔,六氟锑酸(对甲苯基)(对异丙基苯基)碘鎔,六氟锑酸二(对叔丁基苯基)碘鎔,六氟锑酸三苯基鎔,六氟锑酸三(对叔丁基苯基)鎔,四(五氟苯基)硼二(对甲苯基)碘鎔,四(五氟苯基)硼(对甲苯基)(对异丙基苯基)碘鎔,四(五氟苯基)硼二(对叔丁基苯基)碘鎔,四(五氟苯基)硼三苯基鎔,四(五氟苯基)硼三(对叔丁基苯基)鎔等。

[0108] 阳离子催化聚合引发剂(C)所占辐射敏感的树脂组成物固态组成总重量的百分比通常为0.01~10,优选采用范围为0.1~5。当其所占辐射敏感的树脂组成物固态组成总重量的百分比处于上文所述范围时,由于热固化速度的增加,热固化时分辨率降低的情况被抑制,而且固化树脂薄膜的耐溶剂性也会进一步得到改善。

[0109] 辐射敏感的树脂组成物中通常还含有溶剂(H)。

[0110] 上文所述溶剂(H)包括乙二醇单烷基醚如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚;乙二醇二烷基醚如乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丙醚、乙二醇二丁醚;乙二醇烷基醚的乙酸酯如甲氧基乙醇乙酸酯、乙氧基乙醇乙酸酯;丙二醇烷基醚的乙酸酯如丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯;芳香烃如苯、甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲基苯;酮如甲基乙基酮、乙酮、甲基戊基酮、甲基异丁基酮、环己酮;醇如乙醇、丙醇、丁醇、己醇、环己醇、乙二醇、丙三醇;酯如2-羟基异丁酸甲酯、乳酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯;环酯如 γ -丁内酯等。

[0111] 在这些溶剂当中,优选采用:2-羟基异丁酸甲酯、乳酸乙酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、 γ -丁内酯。

[0112] 上文所述的溶剂(H)可以单独选用、两种或两种以上一起选用。溶剂(H)所占辐射敏感的树脂组成物固态组成总重量的百分比优选为50~95,更优选为60~90。

[0113] 本发明中,也可使用感光剂(D),包括噻吨酮衍生物,如噻吨酮,2-异丙基噻吨酮,4-异丙基噻吨酮,2,3-二乙基噻吨酮,2,4-二乙基噻吨酮,2,4-二氯噻吨酮,1-氯-4-丙氧基噻吨酮,2-环己基噻吨酮,4-环己基噻吨酮等;二苯甲酮衍生物,如二苯甲酮,4,4'-二(二甲基氨基)二苯甲酮(通常称为Michler酮),4,4'-二(二乙基氨基)二苯甲酮(通常称为Michler酮),4,4'-二(乙基甲基氨基)二苯甲酮等。

[0114] 如果采用了感光剂(D),那么它所占辐射敏感的树脂组成物固态组成总重量的百分比建议为0.01~15,更佳范围为0.01~10。如果(D)的百分比达到上述要求,那么由于阳离子催化聚合引发剂的加强作用,树脂薄膜的热固化速度将会加快,溶解速度慢的情况会被抑制,而且经硬化的树脂薄膜的耐溶剂性也会进一步得到改善。

[0115] 需要的话,本发明中的辐射敏感的树脂组成物还可含有多元酚(E)、交联剂(F)及

聚合单体 (G)。

[0116] 多元酚化合物 (E) 分子中优选含有两个或更多酚式羟基。上述多元酚化合物 (E) 包括多元酚如三羟基苯甲酮、四羟基苯甲酮、五羟基苯甲酮、六羟基苯甲酮和 (多羟基苯基) 烯烃, 其与醌二叠氮化合物处提到的化合物类似。

[0117] 上文所述多元酚 (E) 包括聚合单体为羟基苯乙烯的聚合物。多元酚 (E) 包括由羟基苯乙烯聚合而成的树脂如聚羟基苯乙烯、羟基苯乙烯 / 甲基丙烯酸甲酯共聚物、羟基苯乙烯 / 甲基丙烯酸环己酯共聚物、羟基苯乙烯 / 苯乙烯共聚物和羟基苯乙烯 / 烷氧基苯乙烯共聚物。

[0118] 另外, 多元酚 (E) 还可以通过下列至少一个化合物缩聚成酚醛清漆树脂而得。这些化合物可以是: 苯酚、甲酚、calcohol、乙醛、酮或其它类似的化合物。

[0119] 获取多元酚 (E) 后, 其在辐射敏感的树脂组成物固态组成总重量中所占的百分比优选为 0.01 ~ 40, 更优选为 1 ~ 25。当其重量百分比达到这一范围, 薄膜产物的可见光透射率就会得到提高。

[0120] 上文所述的交联剂 (F) 可以是羟甲基化合物和其它类似化合物。

[0121] 上文所述的羟甲基化合物可以是烷氧基甲基化氨基树脂如: 烷氧基甲基化三聚氰胺甲醛树脂、烷氧基甲基化脲醛树脂。

[0122] 这里的烷氧基甲基化氨基树脂包括, 甲氧基甲基化氨基树脂基树脂、乙氧基甲基化氨基树脂、丙氧基甲基化氨基树脂、丁氧基甲基化氨基树脂; 烷氧基甲基化脲醛树脂包括甲氧基甲基化脲醛树脂、乙氧基甲基化脲醛树脂、丙氧基甲基化脲醛树脂、丁氧基甲基化脲醛树脂。

[0123] 上文所述的所有交联剂 (F) 可以单独选用, 亦可联合选用两种或两种以上。

[0124] 辐射敏感的树脂组成物中若采用了上文所述的交联剂 (F), 其在辐射敏感的树脂组成物固态组成总重量中所占的百分比优选为 0.01 ~ 15, 更优选为 0.1 ~ 10。当其重量百分比达到这一范围, 薄膜产物的可见光透射率就会得到提高。

[0125] 上文所述的聚合单体 (G) 包括能进行阳离子聚合反应及受热时能够进行自由基聚合反应等单体。优选采用能够进行阳离子聚合反应的聚合单体。

[0126] 上述能够进行自由基聚合反应的单体含有可聚合的碳-碳不饱和键, 它可为单功能团单体、双功能团单体或含有三个或三个以上功能团的多功能团聚合单体。这些单体可以单独选用, 亦可选用两种或多种。

[0127] 单功能团可聚合单体包括, 壬基苯基卡必醇丙烯酸酯、壬基苯基卡必醇甲基丙烯酸酯、丙烯酸-2-羟基-3-苯氧基丙酯、甲基丙烯酸-2-羟基-3-苯氧基丙酯、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、丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、N-乙烯基吡咯烷酮等。

[0128] 双功能团可聚合单体包括, 1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、双酚 A 的二(丙烯酰氧基乙基)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。

[0129] 三个或多功能团的可聚合单体包括, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟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。

[0130] 在上述的可聚合单体中,优选采用双功能或多功能可聚合单体。特别地,可以选用季戊四醇四丙烯酸酯,二季戊四醇六丙烯酸酯或其它类似的可聚合单体,最优选的是二季戊四醇六丙烯酸酯。另外,可组合选用双功能团、多功能团及单功能团可聚合单体。

[0131] 可进行阳离子聚合反应的单体含有阳离子聚合功能团如,乙烯基醚、丙烯基醚、环氧基、氧杂环丁基等。

[0132] 含有乙烯醚基的化合物包括,三乙二醇二乙烯基醚 1,4-二羟甲基环己烷二乙烯基醚、4-羟基丁基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚等;丙烯醚基化合物的特例包括,4-(1-丙烯氧基甲基)1,3-二氧戊环-2-酮;含有环氧基的化合物特例包括,双酚 A 型环氧树脂、苯酚类酚醛树脂型环氧树脂、甲酚类酚醛树脂型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、缩水甘油基胺型环氧树脂、杂环环氧树脂等;氧杂环丁基化合物的特例包括,二{3-(3-乙基氧杂丁基)甲基}醚、1,4-二{3-(3-乙基氧杂丁基)甲氧基}苯、1,4-二{3-(3-乙基氧杂丁基)甲氧基}甲基苯、1,4-二{3-(3-乙基氧杂丁基)甲氧基}环己烷、1,4-二{3-(3-乙基氧杂丁基)甲氧基}甲基环己烷、3-(3-乙基氧杂丁基)甲基化酚醛树脂等。

[0133] 选用上文所述聚合单体(G)时,优选其在辐射敏感的树脂组成物固态组成总重量中所占的百分比为 0.01 ~ 20。

[0134] 需要的话,本发明中辐射敏感的树脂组成物中可以含有其它结构单元,如含有一系列可以改善其附着特性、显影特性和可靠性的添加剂,如表面活性剂(硅树脂、氟、阴离子、阳离子、非离子基或其它类似的表面活性剂),抗氧化剂、防扩散加速剂、紫外线吸收剂、促胶粘剂(如,硅烷耦合剂)、给电子体等等。

[0135] 关于辐射敏感的树脂组成物的制备,可以采用将共聚物(A)溶于溶剂(H),醌二叠氮化合物(B)溶于溶剂(H),阳离子催化聚合引发剂(C)溶于溶剂(H),感光剂(D)亦溶于溶剂(H)的方法来完成。也可以将溶剂(H)加入已事先准备好的化合物中。所有的溶液混合均匀后,可以采用加热法使溶质扩散速度加快。另外,建议在化合物混合均匀后采用过滤法除去其中的沉淀物质。所用过滤器的孔径应 ≤ 3 微米,优选尺寸为 0.1 ~ 2 微米。用于上文所述混合过程的溶剂可以是相同的亦可是不同的,原则是易于溶解溶质。

[0136] 当辐射敏感的树脂组成物形成固化透明树脂时,例如在基板(2),如玻璃上生成上述的辐射敏感的树脂组成物层(1)(见图.1(a));通过掩膜(3)对层(1)进行放射线(4)照射来进行曝光(见图.1(b));然后进行显影(见图.1(c))。

[0137] 基板(2)可以是透明玻璃板、塑料薄膜、硅胶片等等。在基板上可以生成电流回路,如 TFT 或 CCD,滤色镜或其它。

[0138] 辐射敏感的树脂组成物层(1)可以采用下述方法形成,如,在基板(2)上用辐射敏感的树脂组成物涂层。涂层操作可以采用旋转涂层法、中间铸型法涂层法、粘辊涂层法、刮/旋涂层法或刮涂法(亦称为芯片涂层法或幕式淋涂法)。

[0139] 辐射敏感的树脂组成物层(1)的形成还需要受热(预加热)干燥,或者在涂层后进行加热,再送入真空箱中干燥以使其中的溶剂及其它不必要的物质挥发。另外,前文所述的辐射敏感的树脂组成物层(1)的厚度大约为 1 ~ 5 微米。

[0140] 随后,辐射敏感的树脂组成物层(1)将通过掩膜(3)被放射线(4)照射。掩膜(3)

的图案可依据所要求的固化树脂的图案而定。照射采用光线,可以是 g 射线, i 射线等等。建议照射时采用掩模对准器或分档器以使整个辐射敏感的树脂组成物层 (1) 受射线照射均匀。

[0141] 曝光后,辐射敏感的树脂组成物层就可以进行显影操作了。此过程可以通过下列方法完成,即:搅拌法、浸润法、喷淋法或其它可以奏效的方法。因为显影剂为液相,通常采用的为碱性溶液。所用碱性溶液是一种碱性物质的水溶液。此种碱性物质既可以是无机的亦可是有机的。

[0142] 无机碱性物质包括,氢氧化钠、氢氧化钾、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾、硅酸钠、碳酸钠、碳酸钾、重碳酸钠、重碳酸钾、硼酸钠、硼酸钾、氨水等。

[0143] 有机碱性物质包括,氢氧化四甲基铵、氢氧化 2-羟甲基三甲基铵、单甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、单异丙基胺、二异丙基胺、乙醇胺等。

[0144] 上述碱性物质可以单独选用、两个或更多个联合选用。含碱性物质的液体显影剂中碱性物质的重量百分比为 0.01 ~ 10,较佳范围为 0.1 ~ 5。

[0145] 液体显影剂中还包含表面活性剂,如非离子表面活性剂、阳离子、阴离子表面活性剂等等。

[0146] 非离子表面活性剂包括聚氧乙烯衍生物,如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯苯基醚、聚氧乙烯烷苯基醚、氧化乙烯 / 氧化丙烯嵌段共聚物;山梨糖醇酐脂肪酸酯;聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯;聚氧乙烯烷基胺等。

[0147] 阳离子表面活性剂包括胺盐如天然碱性脂 (stearylamine) 氢氯化物,四级铵盐如十二烷基三甲基氯化铵等。

[0148] 阴离子表面活性剂包括高级醇的磺酸盐如十二醇磺酸盐的钠盐或油醇磺酸盐的钠盐;烷基磺酸盐如十二烷基磺酸钠、十二烷基磺酸铵;烷基苯磺酸盐如十二烷基苯磺酸钠、十二烷基萘磺酸钠等。这些表面活性剂既可单独选用又可联合选用两种或多种。

[0149] 液体显影剂亦可含有机溶剂。这些有机溶剂可以溶于水,包括甲醇、乙醇等。

[0150] 在显影过程中,通过在辐射敏感的树脂组成物层 (1) 上照射区域 (12) (上文所述,射线照射区域) 的溶解生成了树脂图案 (5),但不照射区域 (11) 未受到射线照射,显影时此区域亦不会溶解于液体显影剂。

[0151] 由于辐射敏感的树脂组成物中存在醌二叠氮化合物 (B),所以在辐射敏感的树脂组成物层 (1) 已与液体显影剂接触时间较短时,照射区域 (12) 也极易溶解与转移。且因为二叠氮基醌化合物 (B) 的存在,在辐射敏感的树脂组成物层 (1) 与液体显影剂接触很长时间的条件下,不照射区域 (11) 也不会消失。

[0152] 在用碱性物质显影后,样品通常需要用水清洗和干燥。然后,还需要对整个树脂图案 (5) 或者它的一部分进行进一步的射线照射,射线波长为 250 ~ 380 微米。

[0153] 树脂图案 (5) 在按上述方法处理后,最好再进行一次热处理 (后烘干处理) 以便增加其最终产物的耐热性和耐溶剂性。热处理可在对树脂图案 (5) 或者它的一部分进行进一步的射线照射后,将其置于一块热垫板或一个干净的电炉里,加热其基板完成。

[0154] 热处理温度通常为 150 ~ 250°C,较佳温度范围为 180°C ~ 240°C。

[0155] 热处理持续时间通常为 5 ~ 120min,较佳时间为 15 ~ 90min。热处理后,树脂图

案 (5) 将被进一步固化为固化树脂图案 (6)。

[0156] 在这一过程中, 固化树脂图案 (6) 的横截面垂直于辐射敏感的树脂组成物层基板, 它们之间的夹角可容易地通过改变射线辐射量, 即照射树脂图案 (5) 的整个区域或一部分时的射线辐射量来控制 (如改变辐射量或光源)。

[0157] 需特别指出的是, 增加照射树脂图案 (5) 的整个区域或图案一部分的射线辐射量可导致固化树脂图案 (6) 横截面与辐射敏感的树脂组成物层基板间夹角 θ 的增大, 之前它的数值为 90° , 如图 2 所示; 亦可导致固化树脂图案 (6) 的横截面形状的改变, 虽然此横截面与基板夹角仍为 90° ; 减少照射树脂图案 (5) 的整个区域或图案一部分的射线辐射量可导致固化树脂图案 (6) 横截面与辐射敏感的树脂组成物层基板间夹角 θ 的减小, 之前它的数值为 90° ; 固化树脂图案 (6) 的横截面形状亦于控制, 此横截面与基板夹角仍为 90° 。

[0158] 通过此种方法固化辐射敏感的树脂组成物而得到的固化树脂图案 (6) 是非常有用的固化树脂图案。固化树脂图案 (6) 可用于 TFT 基板、带有机 EL 元件的隔热膜及一个 CCD 保护膜等等。

[0159] 本发明中的辐射敏感的树脂组成物生成的固化树脂拥有广阔的显影范围。

[0160] 由含共聚物 (A) 的辐射敏感的树脂组成物生成的固化树脂组分具有很高的可见光透射率, 适用于做照相隔板、涂层、显微镜滤镜与液晶显示器的有机隔热层等。

[0161] 实例

[0162] 以下举一些实例阐述本发明, 但本发明适用范围并不限于此。

[0163] 合成实例 1

[0164] 在 200ml 的带搅拌、冷凝器和温度计的四颈烧瓶中加入下列物质, 用氮气置换烧瓶中的氧气。将此烧瓶置于油浴中, 使烧瓶内部温度保持为 $75^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$, 随后在氮气流保护下, 连续搅拌 5 个小时, 以生成树脂溶液 A1。采用聚苯乙烯换算测得的 A1 的重均分子量为 11000 (分子量分布: 2.0)。

[0165] 乙酰乙酸-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯 20.85g

[0166] 3-乙基-3-甲基丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷 17.94g

[0167] 乳酸乙酯 90.51g

[0168] 偶氮二异丁腈 0.7g

[0169] 用 GPC 法以聚苯乙烯刻度标准测定产物平均分子量, 实验条件为:

[0170] 仪器: MLC-8120GPC (由 Tosoh 公司制造)

[0171] 柱子: TSK GEL G4000HXL+TEK-GEL G2000HXL (串连)

[0172] 柱温: 40°C

[0173] 溶剂: 四氢呋喃

[0174] 流速: 1.0ml/min

[0175] 注射量: $50 \mu\text{l}$

[0176] 监测器: RI

[0177] 检测样品浓度: 0.6wt% (溶剂为四氢呋喃)

[0178] 标准物质: TSK 标准为聚苯乙烯 F-40, F-4, F-1, A-2500, A-500 (toson 公司生产)。

[0179] 如上所述, 以聚苯乙烯校订而测得产物的重均平均分子量与数均平均分子量的比值称为分子量分布系数。

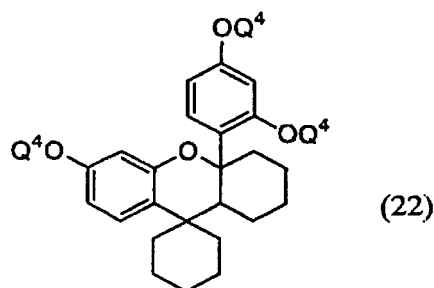
[0180] 合成实例 2

[0181] 采用合成实例 1 中方法制备树脂溶液 A2, 但成分有所变化, 如下所示, 烧瓶烧瓶内部温度为 80 ~ 90°C。采用聚苯乙烯校订测得的 A2 的重均分子量为 12000 (分子量分布: 2.1)。

[0182]	甲基丙烯酸	7.10g
[0183]	甲基丙烯酸环己酯	15.86g
[0184]	3-乙基-3-甲基丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷	21.71g
[0185]	乳酸乙酯	104.25g
[0186]	偶氮二异丁腈	1.06
[0187]	例 1	

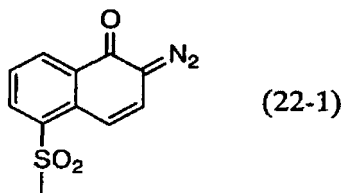
[0188] A1 溶液占总重量的 333 份 (其中树脂占 100 份)、下面结构式 (22) 所代表的二叠氨基醌化合物 20 份、Sun-Aid ST-100L (由 SANSHIN 化学工业有限公司生产) 1 份 (按固态重量计算)、ADEKA OPTOMER SP-172 一份 (由 Asahi Denka 有限公司生产)、 γ -丁内酯 133 份、乳酸乙酯 13 份, 将所有上述物质在室温 23°C 下混合, 然后将此混合物在过滤孔径为 1.0 μm 的聚四氟乙烯筒式过滤器加压过滤, 得到辐射敏感的树脂组成物。

[0189]



[0190] 在此结构式中, Q4 代表下面的结构式 (22-1)

[0191]



[0192] 基板 (2) 表面采用旋转涂层法喷涂由上面所述方法制成的辐射敏感的树脂组成物, 用热板加热, 在 100°C 下持温 2 分钟以便形成辐射敏感的树脂组成物层 (1)。采用由 DAINIPPON SCREEN MFG 有限公司生产的 Lambda AceVM-8000J 型测厚仪所测出的厚度为 2.6 微米 (详见图 1(a))。

[0193] 然后, 通过掩模 (3), 采用 i 射线分档器 (NSR-175517A (NA = 0.5), 由尼康公司生产) 对刚生成的辐射敏感的树脂组成物层 (1) 用放射线 (4) 照射来进行曝光 (见图 1(b))。掩模上设一个接触孔, 在树脂图案表面每隔 9 微米处设一条宽度为 3 微米的直线。

[0194] 放射线照射后, 在室温 23°C 时置入重量百分比为 2.38 的四甲基羟铵的水溶液中 70 秒作显影处理。而后采用高纯度水清洗, 干燥。在显影操作后, 未照射部分的膜厚为 2.57 微米。放射线对保护层照射的有效灵敏度, 对保护层上直径 3 微米的小孔来说为 120mJ/cm²。

干燥后,再用深度紫外线灯(波长 313nm,强度 600mJ/cm²) (UXM-501MD ;由 Ushio 公司生产)照射。然后在一个干净的电炉内,在 220°C 温度下对产品加热 30 分钟以生成固化树脂图案(6)(见图 1(C))。

[0195] 这样获得的固化树脂图案(6)采用测厚仪测出的厚度为 2.3 微米。固化树脂横截面垂直于固化树脂基板时的横截面的夹角 θ ,位于横截面边线与基板表面,其测量值为 60 度。

[0196] 采用上文所述方法(但未使用光线分档器),显微分光光度计(OSP-200 ;奥林巴斯公司制)测量得到透明玻璃基板(#1737 ;Coning 公司制)上固化树脂薄膜的可见光透射率。薄膜厚度采用测厚仪(DEKTAK3 ;ULVC 公司制)测量。采用上述方法测得的固化树脂薄膜在波长为 400 ~ 750nm 的射线照射下,每一微米的可见光透射率为 99.5%。因此,此固化树脂薄膜显现出高能见性,未发现显色。

[0197] 对比例 1

[0198] 辐射敏感的树脂化合物采用与实例一相同的方法得到,但它们采用的溶液不同,实例一采用树脂溶液 A1,本例采用树脂溶液 A2。

[0199] 因与实例 1 的操作步骤相同,显影前,薄膜厚度为 2.60 微米,显影后未照射区膜厚为 1.70 微米。可见,显影前后,薄膜厚度有了较大的变化,说明此法制得的薄膜显影范围狭窄。

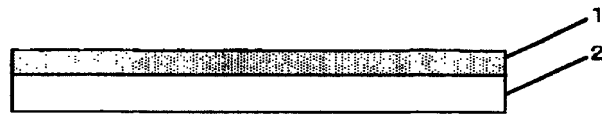


图 1(a)

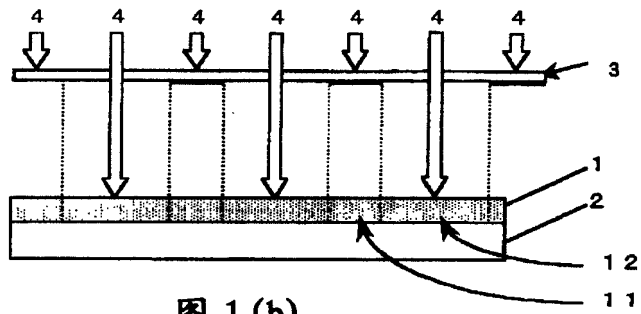


图 1(b)



图 1(c)



图 1(d)



图 2