



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103293853 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 11

(21) 申请号 201310061467. 2

G03F 7/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 02. 27

G02F 1/1333 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 27/32 (2006. 01)

2012-044536 2012. 02. 29 JP

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京港区西麻布二丁目26番30号

(72) 发明人 下野胜弘 山崎健太 川岛敬史

霜山达也 汤本真敏 山田悟

柏木大助

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理

有限公司 11205

代理人 臧建明

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006. 01)

G03F 7/039 (2006. 01)

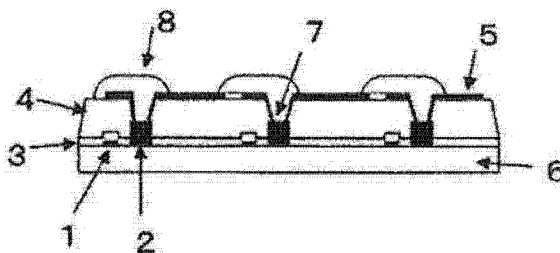
权利要求书7页 说明书68页 附图1页

(54) 发明名称

感光性树脂组合物、硬化膜及其制造方法、液晶显示装置以及有机电致发光显示装置

(57) 摘要

本发明涉及一种感光性树脂组合物、硬化膜的形成方法、硬化膜、有机 EL 显示装置、以及液晶显示装置。本发明提供一种感光度、残膜率、及相对介电常数优异的正型感光性树脂组合物等。一种感光性树脂组合物,其包括:(A) 聚合物成分,在同一聚合物或不同的聚合物中包含(a1) 含有酸基由酸分解性基保护的残基的重复单元,(a2) 含有选自环氧乙烷基、氧杂环丁基、或 -NH-CH₂-OR (R 为碳数为 1~20 的烷基) 中的基的重复单元,及(a3) 侧链末端具有羧基、且将聚合物主链与上述羧基加以连结的二价的连结基的原子数为 4 以上的重复单元;(B) 光酸产生剂;以及(D) 溶剂。



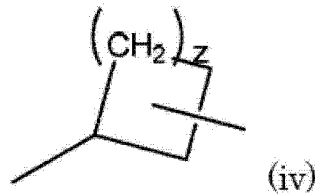
1. 一种感光性树脂组合物,其特征在于包括:

(A) 聚合物成分,在同一聚合物或不同的聚合物中包含(a1)含有酸基由酸分解性基保护的残基的重复单元,(a2)含有选自环氧乙烷基、氧杂环丁基、或 $\text{-NH-CH}_2\text{-OR}$ (R为碳数为1~20的烷基)中的交联性基的重复单元,及(a3)侧链末端具有羧基、且将聚合物主链与所述羧基加以连结的二价的连结基的原子数为4以上的重复单元;

(B) 光酸产生剂;以及

(D) 溶剂;且

所述二价的连结基为选自 $\text{-CR}^1_2\text{-}$ (R^1 表示氢原子或甲基)、 -O- 、 $\text{-O-SO}_2\text{-}$ 、 -O-C(O)- 、 -C(O)-O- 、 -S- 、 -C(O)- 、可具有取代基的氨基、可具有取代基的亚苯基、或下述(iv)的结构且任意地组合的基;



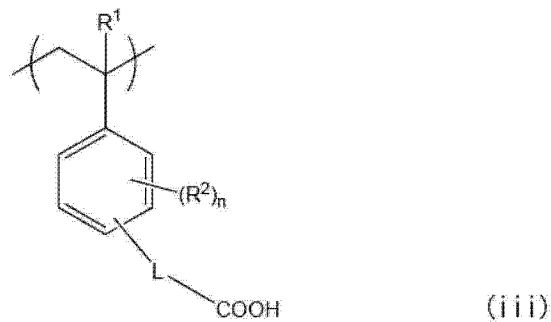
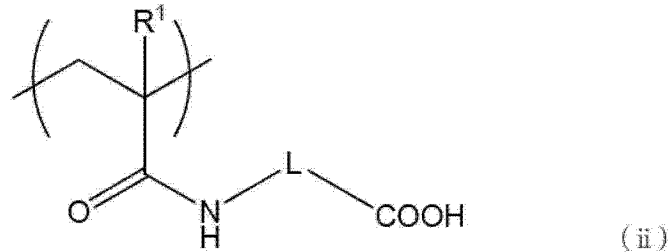
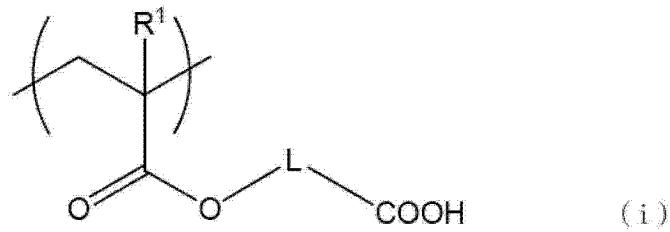
式(iv)中,z表示0~5的整数。

2. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其特征在于:所述(A)聚合物成分具有包含所述重复单元(a2)、及所述重复单元(a3)的聚合物。

3. 根据权利要求1或2所述的感光性树脂组合物,其特征在于:所述(A)聚合物成分具有包含所述重复单元(a1)、所述重复单元(a2)、及所述重复单元(a3)的聚合物。

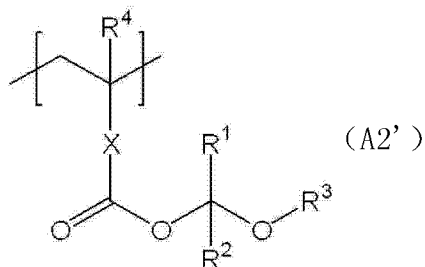
4. 根据权利要求1或2所述的感光性树脂组合物,其特征在于:其为化学增幅正型感光性树脂组合物。

5. 根据权利要求1或2所述的感光性树脂组合物,其特征在于:所述重复单元(a3)包含1种以上由通式(i)~通式(iii)所表示的重复单元,



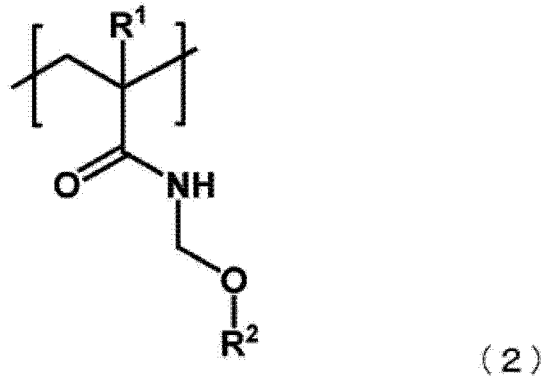
通式(i)~通式(iii)中, R^1 表示氢原子或甲基, L 表示原子数为 4 以上的二价的连结基, R^2 表示卤素原子、羟基或碳数为 1~3 的烷基, n 表示 0~4 的整数。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的感光性树脂组合物, 其特征在于: 所述重复单元(a1)为由通式(A2')所表示的重复单元,



通式(A2')中, R^1 及 R^2 分别表示氢原子、烷基或芳基, 至少 R^1 及 R^2 的任一个为烷基或芳基, R^3 表示烷基或芳基, R^1 或 R^2 与 R^3 可连结而形成环状醚, R^4 表示氢原子或甲基, X 表示单键或亚芳基。

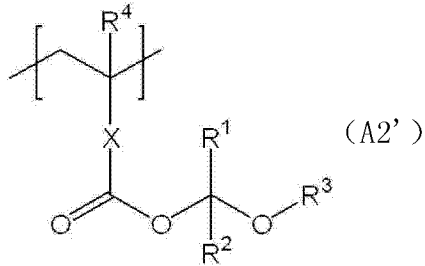
7. 根据权利要求 1 或 2 所述的感光性树脂组合物, 其特征在于: 所述重复单元(a2)为由通式(2)所表示的重复单元,



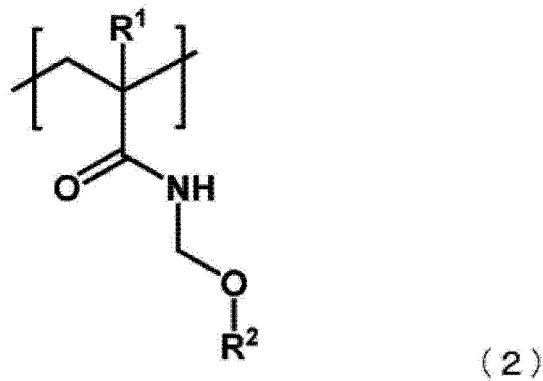
通式(2)中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示碳数为 1 ~ 20 的烷基。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的感光性树脂组合物, 其特征在于: 所述重复单元(a2)为具有环氧乙烷基及 / 或氧杂环丁基的重复单元。

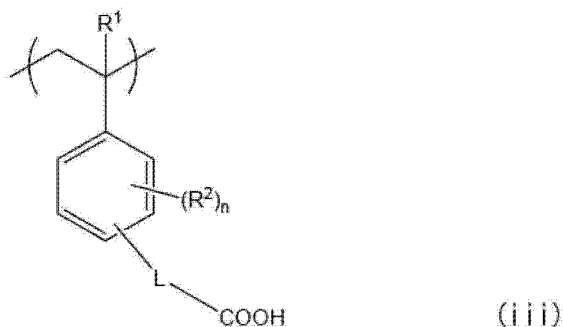
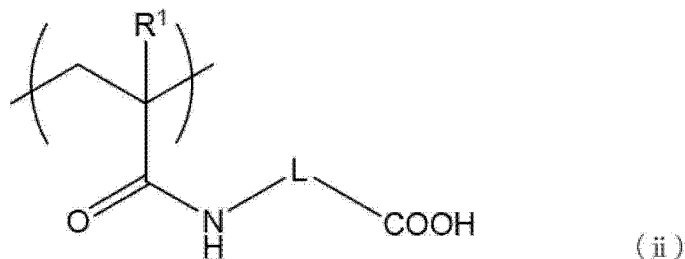
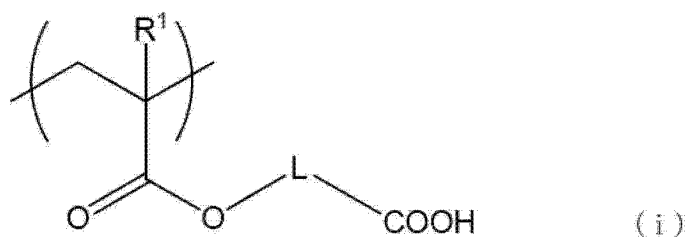
9. 根据权利要求 1 或 2 所述的感光性树脂组合物, 其特征在于: 所述重复单元(a1)为由通式(A2')所表示的重复单元, 所述重复单元(a2)为由通式(2)所表示的重复单元, 所述重复单元(a3)包含 1 种以上由通式(i) ~ 通式(iii)所表示的重复单元,



通式(A2')中, R^1 及 R^2 分别表示氢原子、烷基或芳基, 至少 R^1 及 R^2 的任一个为烷基或芳基, R^3 表示烷基或芳基, R^1 或 R^2 与 R^3 可连结而形成环状醚, R^4 表示氢原子或甲基, X 表示单键或亚芳基,

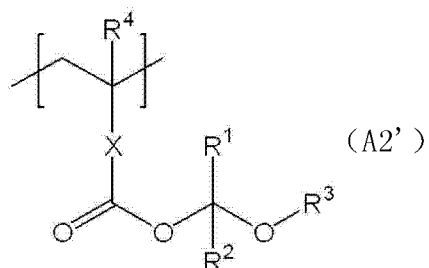


通式(2)中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示碳数为 1 ~ 20 的烷基,

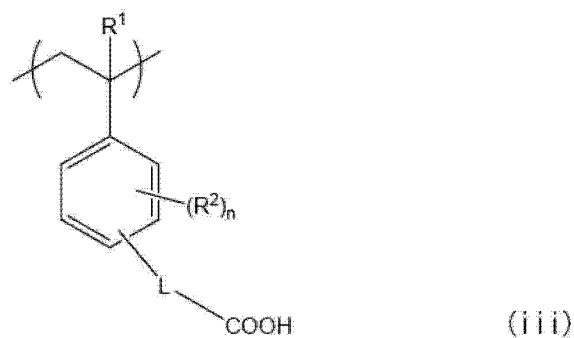
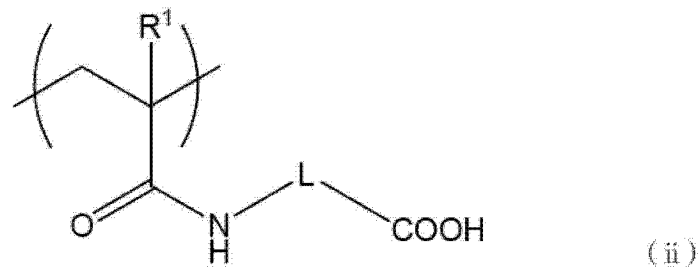
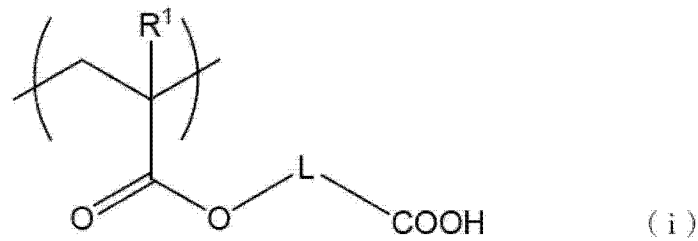


通式(i)~通式(iii)中, R^1 表示氢原子或甲基, L 表示原子数为 4 以上的二价的连结基, R^2 表示卤素原子、羟基或碳数为 1~3 的烷基, n 表示 0~4 的整数。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的感光性树脂组合物, 其特征在于: 所述重复单元(a1)为由通式(A2')所表示的重复单元, 所述重复单元(a2)为具有环氧乙烷基及 / 或氧杂环丁基的重复单元, 所述重复单元(a3)包含 1 种以上由通式(i)~通式(iii)所表示的重复单元,

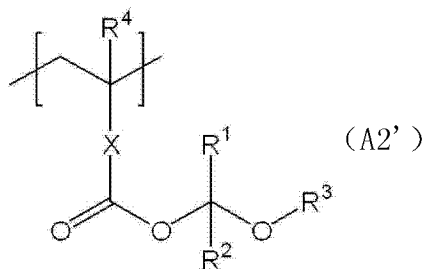


通式(A2')中, R^1 及 R^2 分别表示氢原子、烷基或芳基, 至少 R^1 及 R^2 的任一个为烷基或芳基, R^3 表示烷基或芳基, R^1 或 R^2 与 R^3 可连结而形成环状醚, R^4 表示氢原子或甲基, X 表示单键或亚芳基,

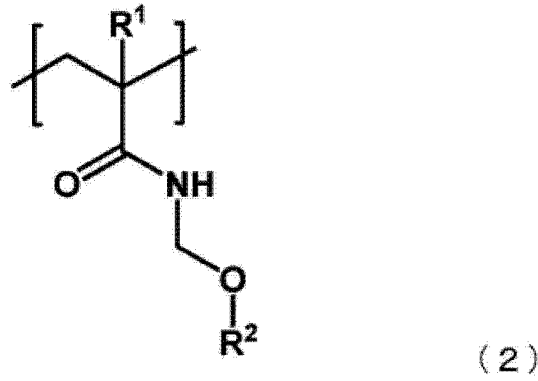


通式(i)~通式(iii)中, R^1 表示氢原子或甲基, L 表示原子数为 4 以上的二价的连结基, R^2 表示卤素原子、羟基或碳数为 1~3 的烷基, n 表示 0~4 的整数。

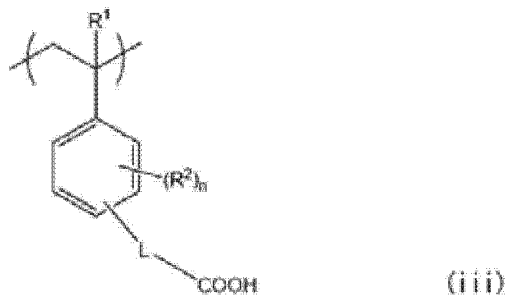
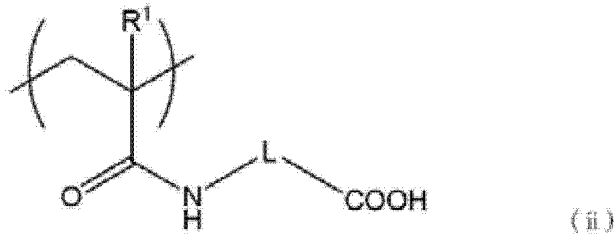
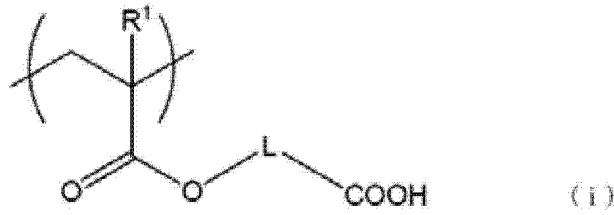
11. 根据权利要求 1 或 2 所述的感光性树脂组合物, 其特征在于: 所述(A) 聚合物成分具有包含所述重复单元(a1)、所述重复单元(a2)、及所述重复单元(a3) 的聚合物, 所述重复单元(a1) 为由通式(A2') 所表示的重复单元, 所述重复单元(a2) 为由通式(2) 所表示的重复单元, 所述重复单元(a3) 包含 1 种以上由通式(i)~通式(iii) 所表示的重复单元,



通式(A2') 中, R^1 及 R^2 分别表示氢原子、烷基或芳基, 至少 R^1 及 R^2 的任一个为烷基或芳基, R^3 表示烷基或芳基, R^1 或 R^2 与 R^3 可连结而形成环状醚, R^4 表示氢原子或甲基, X 表示单键或亚芳基,

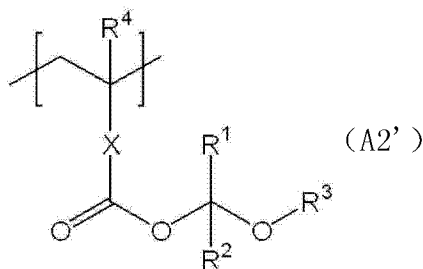


通式(2)中, R¹ 表示氢原子或甲基, R² 表示碳数为 1 ~ 20 的烷基,

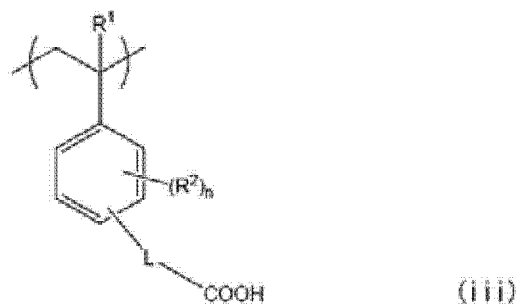
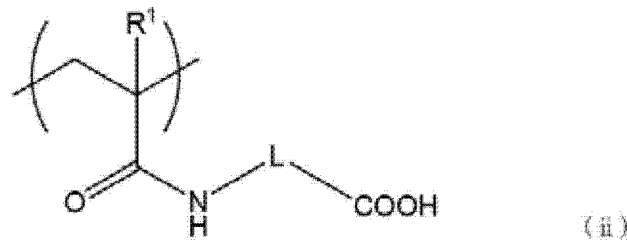
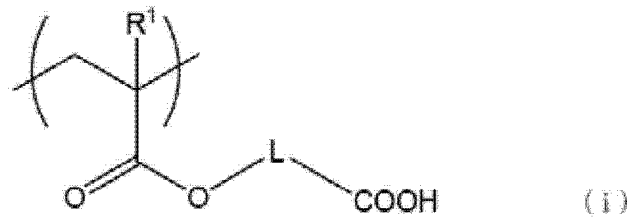


通式(i) ~ 通式(iii)中, R¹ 表示氢原子或甲基, L 表示原子数为 4 以上的二价的连结基, R² 表示卤素原子、羟基或碳数为 1 ~ 3 的烷基, n 表示 0 ~ 4 的整数。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的感光性树脂组合物, 其特征在于: 所述(A) 聚合物成分具有包含所述重复单元(a1)、所述重复单元(a2)、及所述重复单元(a3) 的聚合物, 所述重复单元(a1) 为由通式(A2') 所表示的重复单元, 所述重复单元(a2) 为具有环氧乙烷基及 / 或氧杂环丁基的重复单元, 所述重复单元(a3) 包含 1 种以上由通式(i) ~ 通式(iii) 所表示的重复单元,



通式(A2')中, R^1 及 R^2 分别表示氢原子、烷基或芳基, 至少 R^1 及 R^2 的任一个为烷基或芳基, R^3 表示烷基或芳基, R^1 或 R^2 与 R^3 可连结而形成环状醚, R^4 表示氢原子或甲基, X 表示单键或亚芳基,



通式(i)~通式(iii)中, R^1 表示氢原子或甲基, L 表示原子数为 4 以上的二价的连结基, R^2 表示卤素原子、羟基或碳数为 1~3 的烷基, n 表示 0~4 的整数。

13. 一种硬化膜的制造方法, 其特征在于包括:

- (1) 将根据权利要求 1 或 2 所述的感光性树脂组合物应用在基板上的步骤;
- (2) 从所应用的感光性树脂组合物中去除溶剂的步骤;
- (3) 利用活性放射线进行曝光的步骤;
- (4) 利用水性显影液进行显影的步骤; 以及
- (5) 进行热硬化的后烘烤步骤。

14. 根据权利要求 13 所述的硬化膜的制造方法, 其特征在于: 在所述显影步骤后、后烘烤步骤前, 包括进行全面曝光的步骤。

15. 一种硬化膜, 其特征在于: 其是使根据权利要求 1 或 2 所述的感光性树脂组合物硬化而形成。

16. 根据权利要求 15 所述的硬化膜, 其特征在于: 其为层间绝缘膜。

17. 一种液晶显示装置, 其特征在于: 包括权利要求 15 所述的硬化膜。

18. 一种有机电致发光显示装置, 其特征在于: 包括权利要求 15 所述的硬化膜。

感光性树脂组合物、硬化膜及其制造方法、液晶显示装置以及有机电致发光显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种感光性树脂组合物、硬化膜的形成方法、硬化膜、有机电致发光 (Electroluminescence, EL) 显示装置、以及液晶显示装置, 尤其涉及一种适合于形成液晶显示装置、有机 EL 显示装置、集成电路元件、固体摄影元件等电子零件的平坦化膜、保护膜或层间绝缘膜的正型感光性树脂组合物、及使用其的硬化膜的制造方法。

背景技术

[0002] 在薄膜晶体管(以下, 记作“TFT (Thin Film Transistor)”)型液晶显示元件或磁头元件、集成电路元件、固体摄影元件等电子零件中, 通常为了使配置成层状的配线之间绝缘而设置有层间绝缘膜。作为形成层间绝缘膜的材料, 优选用以获得所需的图案形状的步骤数少且具有充分的平坦性的材料, 因此广泛使用感光性树脂组合物。

[0003] 具体而言, 作为感光性树脂组合物, 已知有包含树脂与光酸产生剂的组合物, 所述树脂具有缩醛结构及 / 或缩酮结构、以及环氧基结构(日本专利特开 2004-264623 号公报)。但是, 该组合物若不进行曝光后烘烤(Post Exposure Bake, PEB), 则无法进行显影, 因此应用范围受限。另外, 日本专利特开 2004-264623 号公报中所记载的组合物虽然耐热性、显影范围优异, 但感光度低、且残膜性存在问题。

[0004] 另外, 已知有包含树脂与光酸产生剂的组合物, 所述树脂包含具有通过酸的作用而分解、并产生碱可溶性基的基的重复单元, 以及具有通过加热而使树脂间交联的官能基的重复单元(日本专利特开 2009-288343 号公报)。但是, 该组合物是以通过双重图案化法来使用为前提, 因此应用范围受限。另外, 日本专利特开 2009-288343 号公报中所记载的组合物的残膜性、相对介电常数存在问题。

[0005] 另外, 已知有在聚合物中包含树脂的聚合物, 所述树脂含有具有内酯骨架或萘骨架的构成单元(日本专利特开 2008-95087 号公报)。日本专利特开 2008-95087 号公报中所记载的聚合物若不使用 ArF 激光, 则无法发挥高感光度。

发明内容

[0006] 本申请发明是以解决所述课题为目的之发明, 其目的在于提供一种感光度、残膜率、及相对介电常数优异的正型感光性树脂组合物。

[0007] 本申请发明者基于所述课题而进行努力研究的结果, 发现通过在特定的 2 种聚合物中并用具有长链羧酸的重复单元的聚合物, 可看到被认为是由酸基的运动性提升与膜的玻璃转移点(Tg)下降所引起的大幅度的感光度提升与残膜率提升, 从而可解决所述课题。

[0008] 用以解决所述课题的手段为下述 [1] 的手段, 优选下述 [2] ~ 下述 [13] 的手段。

[0009] [1] 一种感光性树脂组合物, 其特征在于包括:

[0010] (A) 聚合物成分, 在同一聚合物或不同的聚合物中包含(a1)含有酸基由酸分解性基保护的残基的重复单元, (a2)含有选自环氧乙烷基、氧杂环丁基、或 $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OR}$ (R 为碳

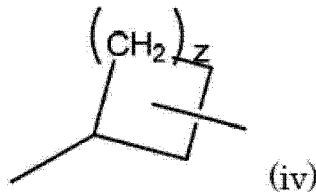
数为 1 ~ 20 的烷基) 中的交联性基的重复单元, 及 (a3) 侧链末端具有羧基、且将聚合物主链与所述羧基加以连结的二价的连结基的原子数为 4 以上的重复单元;

[0011] (B) 光酸产生剂; 以及

[0012] (D) 溶剂; 且

[0013] 所述二价的连结基为选自 $-\text{CR}^1_2-$ (R^1 表示氢原子或甲基)、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、可具有取代基的氨基、可具有取代基的亚苯基、或下述 (iv) 的结构且任意地组合的基。

[0014]



[0015] (式 (iv) 中, z 表示 0 ~ 5 的整数。)

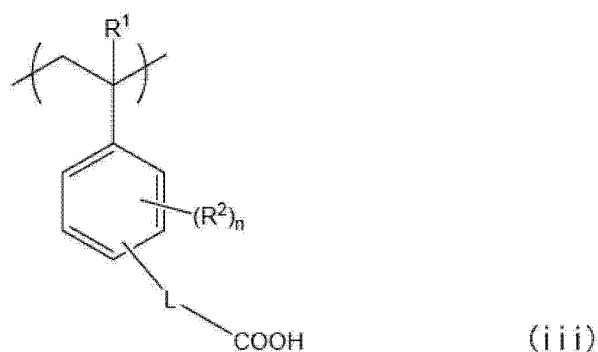
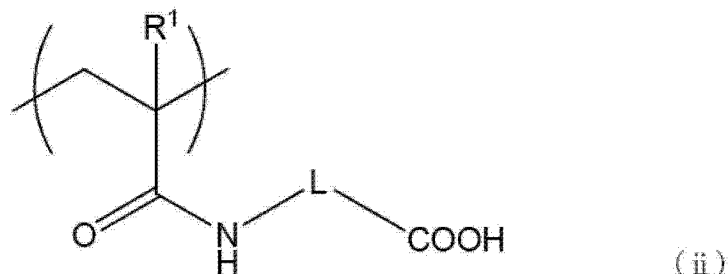
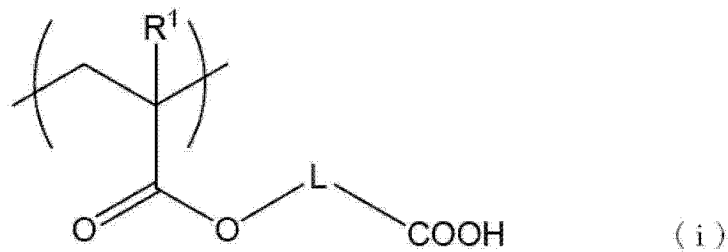
[0016] [2] 根据 [1] 所述的感光性树脂组合物, 其特征在于: 所述 (A) 聚合物成分具有包含所述重复单元 (a2)、及所述重复单元 (a3) 的聚合物。

[0017] [3] 根据 [1] 或 [2] 所述的感光性树脂组合物, 其特征在于: 所述 (A) 聚合物成分具有包含所述重复单元 (a1)、所述重复单元 (a2)、及所述重复单元 (a3) 的聚合物。

[0018] [4] 根据 [1] 至 [3] 中任一项所述的感光性树脂组合物, 其特征在于: 其为化学增幅正型感光性树脂组合物。

[0019] [5] 根据 [1] 至 [4] 中任一项所述的感光性树脂组合物, 其特征在于: 所述重复单元 (a3) 包含 1 种以上由通式 (i) ~ 通式 (iii) 所表示的重复单元。

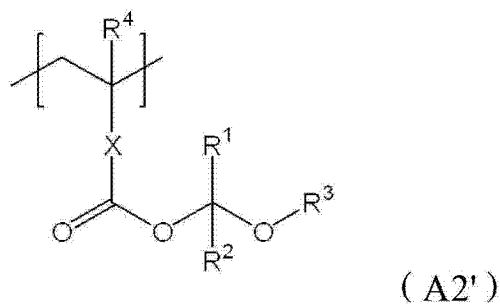
[0020]



[0021] (通式(i)~通式(iii)中, R^1 表示氢原子或甲基, L 表示原子数为 4 以上的二价的连结基, R^2 表示卤素原子、羟基或碳数为 1~3 的烷基, n 表示 0~4 的整数。)

[0022] [6] 根据 [1] 至 [5] 中任一项所述的感光性树脂组合物, 其特征在于: 所述重复单元(a1)为由通式(A2')所表示的重复单元。

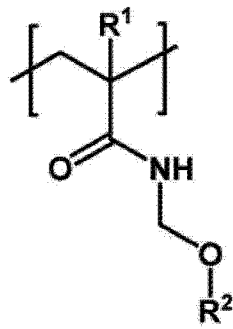
[0023]



[0024] (通式(A2')中, R^1 及 R^2 分别表示氢原子、烷基或芳基, 至少 R^1 及 R^2 的任一个为烷基或芳基, R^3 表示烷基或芳基, R^1 或 R^2 与 R^3 可连结而形成环状醚, R^4 表示氢原子或甲基, X 表示单键或亚芳基。)

[0025] [7] 根据 [1] 至 [6] 中任一项所述的感光性树脂组合物, 其特征在于: 所述重复单元(a2)为由通式(2)所表示的重复单元。

[0026]



(2)

[0027] (通式(2)中, R¹表示氢原子或甲基, R²表示碳数为1~20的烷基。)

[0028] [8] 根据[1]至[7]中任一项所述的感光性树脂组合物,其特征在于:所述重复单元(a2)为具有环氧乙烷基及/或氧杂环丁基的重复单元。

[0029] [9] 一种硬化膜的制造方法,其特征包括:

[0030] (1) 将根据[1]至[8]中任一项所述的感光性树脂组合物应用在基板上的步骤;

[0031] (2) 从所应用的感光性树脂组合物中去除溶剂的步骤;

[0032] (3) 利用活性放射线进行曝光的步骤;

[0033] (4) 利用水性显影液进行显影的步骤;以及

[0034] (5) 进行热硬化的后烘烤步骤。

[0035] [10] 根据[9]所述的硬化膜的制造方法,其特征在于:在所述显影步骤后、后烘烤步骤前,包括进行全面曝光的步骤。

[0036] [11] 一种硬化膜,其特征在于:其是使根据[1]至[8]中任一项所述的感光性树脂组合物硬化而形成。

[0037] [12] 根据[11]所述的硬化膜,其特征在于:其为层间绝缘膜。

[0038] [13] 一种液晶显示装置,其特征包括根据[11]或[12]所述的硬化膜。

[0039] [14] 一种有机EL显示装置,其特征包括根据[11]或[12]所述的硬化膜。

[0040] (发明的效果)

[0041] 根据本发明,可提供一种感光度、残膜率、及相对介电常数优异的正型感光性树脂组合物,图案的制造方法,有机EL显示装置,液晶显示装置的制造方法以及硬化膜。

附图说明

[0042] 图1表示有机EL显示装置的一例的构成概念图。表示底部发光型的有机EL显示装置中的基板的示意剖面图,且具有平坦化膜4。

[0043] 图2表示液晶显示装置的一例的构成概念图。表示液晶显示装置中的有源矩阵基板的示意剖面图,且具有作为层间绝缘膜的硬化膜17。

[0044] 符号的说明:

[0045] 1: TFT (薄膜晶体管)

[0046] 2: 配线

[0047] 3: 绝缘膜

[0048] 4: 平坦化膜

[0049] 5: 第一电极

- [0050] 6 :玻璃基板
- [0051] 7 :接触孔
- [0052] 8 :绝缘膜
- [0053] 10 :液晶显示装置
- [0054] 12 :背光单元
- [0055] 14、15 :玻璃基板
- [0056] 16 :TFT
- [0057] 17 :硬化膜
- [0058] 18 :接触孔
- [0059] 19 :ITO 透明电极
- [0060] 20 :液晶
- [0061] 22 :彩色滤光片

具体实施方式

[0062] 以下,对本发明的内容进行详细说明。以下所记载的构成要件的说明有时基于本发明的具有代表性的实施方式来进行,但本发明并不限于此种实施方式。再者,在本申请说明书中,“~”是以包含其前后所记载的数值作为下限值及上限值的含义来使用。另外,本发明中的有机 EL 显示装置是指有机电致发光显示装置(有机电致发光元件)。

[0063] 进而,所谓(甲基)丙烯酸,是指丙烯酸及/或甲基丙烯酸。

[0064] 另外,在本发明中,所谓“碱可溶性”,是指通过将化合物(树脂)的溶液应用在基板上,并在 90°C 下加热 2 分钟而形成的化合物(树脂)的膜(厚度为 3 μm)对于 23°C 下的 0.4% 氢氧化四甲基铵水溶液的溶解速度为 0.01 μm/秒以上,所谓“碱不溶性”,是指通过将化合物(树脂)的溶液应用在基板上,并在 90°C 下加热 2 分钟而形成的化合物(树脂)的膜(厚度为 3 μm)对于 23°C 下的 0.4% 氢氧化四甲基铵水溶液的溶解速度未满足 0.01 μm/秒。

[0065] [感光性树脂组合物]

[0066] 本发明的感光性树脂组合物的特征在于包括:

[0067] (A) 聚合物成分,在同一聚合物或不同的聚合物中包含(a1)含有酸基由酸分解性基保护的残基的重复单元,(a2)含有选自环氧乙烷基、氧杂环丁基、或 -NH-CH₂-OR (R 为碳数为 1 ~ 20 的烷基)中的基的重复单元,及(a3)侧链末端具有羧基、且将聚合物主链与前述羧基加以连结的二价的连结基的原子数为 4 以上的重复单元;

[0068] (B) 光酸产生剂;以及

[0069] (D) 溶剂。

[0070] 所述(A)成分可列举:

[0071] (1):使重复单元(a1)、重复单元(a2)、及重复单元(a3)共聚而成的形态;

[0072] (2):重复单元(a1)与重复单元(a3)的共聚物、重复单元(a2)与重复单元(a3)的共聚物的形态;

[0073] (3):包含重复单元(a1)的聚合物、包含重复单元(a2)的聚合物、及包含重复单元(a3)的聚合物的形态;

[0074] (4):重复单元(a1)与重复单元(a3)的共聚物、包含重复单元(a2)的聚合物的形

态；

[0075] (5)：重复单元(a2)与重复单元(a3)的共聚物、包含重复单元(a1)的聚合物的形态；以及

[0076] (6)：重复单元(a1)与重复单元(a2)的共聚物、包含重复单元(a3)的聚合物的形态。

[0077] 这些形态之中，优选(1)、(3)～(4)、及(6)的形态。

[0078] 所述(A)成分可包含多种所述形态，进而，也可以包含其他重复单元(a4)。

[0079] 以下，对本发明的感光性树脂组合物的各成分进行说明。

[0080] <(A)成分>

[0081] 本发明的感光性树脂组合物(以下，也称为本发明的感光性组合物或本发明的组合物)在同一聚合物或不同的聚合物中包含重复单元(a1)、重复单元(a2)、及重复单元(a3)作为(A)成分。

[0082] (A)成分除所述重复单元(a1)～重复单元(a3)以外，也可以包含其他构成(重复)单元(a4)。

[0083] [重复单元(a1)]

[0084] 通过(A)成分具有构成单元(a1)，可制成感光度极高的感光性树脂组合物。

[0085] 本发明中的“酸基由酸分解性基保护的残基”为羧基由缩醛保护的残基、酸基由缩酮保护的残基、酸基由三级烷基保护的残基、或酸基由碳酸三级烷基酯基保护的残基。

[0086] 作为酸基，可优选列举羧基、及酚性羟基。

[0087] 另外，作为酸基由酸分解性基保护的残基，具体而言，例如可列举：由后述的式(A1)所表示的基的酯结构，四氢吡喃酯基、或四氢呋喃酯基等缩醛或缩酮系官能基，或叔丁酯基、碳酸叔丁酯基等三级烷基系官能基。

[0088] (a1)含有酸基由酸分解性基保护的残基的构成单元优选含有由酸分解性基保护的羧基的构成单元、或含有由酸分解性基保护的酚性羟基的构成单元。

[0089] 以下，依次对含有由酸分解性基保护的羧基的构成单元(a1-1)、及含有由酸分解性基保护的酚性羟基的构成单元(a1-2)分别进行说明。

[0090] <<<(a1-1)含有由酸分解性基保护的羧基的构成单元>>>

[0091] 所述含有由酸分解性基保护的羧基的构成单元(a1-1)是含有羧基的构成单元具有以下将详细说明确定的由酸分解性基保护的羧基的构成单元。

[0092] 作为可用于所述含有由酸分解性基保护的羧基的构成单元(a1-1)的所述含有羧基的构成单元，可无特别限制地使用公知的构成单元。例如可列举：源自不饱和一元羧酸、不饱和二羧酸、不饱和三羧酸等分子中具有至少1个羧基的不饱和羧酸等的构成单元(a1-1-1)，或同时具有乙烯性不饱和基与源自酸酐的结构构成单元(a1-1-2)。

[0093] 以下，依次对可用作所述含有羧基的构成单元的(a1-1-1)源自分子中具有至少1个羧基的不饱和羧酸等的构成单元、及(a1-1-2)同时具有乙烯性不饱和基与源自酸酐的结构构成单元分别进行说明。

[0094] <<<<(a1-1-1)源自分子中具有至少1个羧基的不饱和羧酸等的构成单元>>>>

[0095] 作为所述源自分子中具有至少1个羧基的不饱和羧酸等的构成单元(a1-1-1)，可

使用如以下所列举的不饱和羧酸作为本发明中所使用的饱和羧酸。即,作为饱和一元羧酸,例如可列举:丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、 α -氯丙烯酸、桂皮酸等。另外,作为饱和二元羧酸,例如可列举:顺丁烯二酸、反丁烯二酸、衣康酸、柠康酸、中康酸等。另外,用于获得含有羧基的构成单元的不饱和多元羧酸也可以是其酸酐。具体而言,可列举顺丁烯二酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐等。另外,饱和多元羧酸也可以是多元羧酸的单(2-甲基丙烯酰氧基烷基)酯,例如可列举:丁二酸单(2-丙烯酰氧基乙基)酯、丁二酸单(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯、邻苯二甲酸单(2-丙烯酰氧基乙基)酯、邻苯二甲酸单(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯等。进而,饱和多元羧酸也可以是其两末端二羧基聚合物的单(甲基)丙烯酸酯,例如可列举 ω -羧基聚己内酯单丙烯酸酯、 ω -羧基聚己内酯单甲基丙烯酸酯等。另外,作为饱和羧酸,也可以使用丙烯酸-2-羧基乙酯、甲基丙烯酸-2-羧基乙酯、顺丁烯二酸单烷基酯、反丁烯二酸单烷基酯、4-羧基苯乙烯等。

[0096] 其中,就显影性的观点而言,为了形成所述源自分子中具有至少1个羧基的不饱和羧酸等的构成单元(a1-1-1),优选使用丙烯酸、甲基丙烯酸、或不饱和多元羧酸的酐等,更优选使用丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0097] 所述源自分子中具有至少1个羧基的不饱和羧酸等的构成单元(a1-1-1)可单独包含1种,也可以包含2种以上。

[0098] $\langle\langle\langle\langle$ (a1-1-2)同时具有乙烯性不饱和基与源自酸酐的结构)的构成单元 $\rangle\rangle\rangle\rangle$

[0099] 同时具有乙烯性不饱和基与源自酸酐的结构)的构成单元(a1-1-2)优选源自使含有乙烯性不饱和基的构成单元中所存在的羟基与酸酐进行反应而获得的单体的单元。

[0100] 作为所述酸酐,可使用公知的酸酐,具体而言,可列举:顺丁烯二酸酐、丁二酸酐、衣康酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、氯菌酸酐等二元酸酐;偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、二苯甲酮四羧酸酐、联苯四羧酸酐等酸酐。这些酸酐之中,就显影性的观点而言,优选邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、或丁二酸酐。

[0101] 就显影性的观点而言,所述酸酐对于羟基的反应率优选10摩尔%~100摩尔%,更优选30摩尔%~100摩尔%。

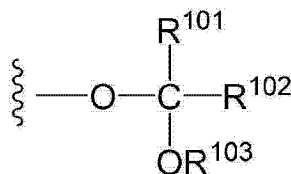
[0102] $\langle\langle\langle\langle$ 可用于构成单元(a1-1)的酸分解性基 $\rangle\rangle\rangle\rangle$

[0103] 作为可用于所述含有由酸分解性基保护的羧基的构成单元(a1-1)的所述酸分解性基,可使用迄今为止作为KrF用正型抗蚀剂、ArF用正型抗蚀剂中的酸分解性基而公知者,并无特别限定。先前,作为酸分解性基,已知有比较容易通过酸而分解的基(例如四氢吡喃基等缩醛系官能基)、或比较难以通过酸而分解的基(例如叔丁酯基、碳酸叔丁酯基等叔丁基系官能基)。

[0104] 这些酸分解性基之中,就抗蚀剂的基本物性,特别是感光度或图案形状、接触孔的形成性、感光性树脂组合物的保存稳定性的观点而言,优选含有羧基由缩醛或缩酮保护的羧基、或羧基由缩酮保护的羧基的构成单元。进而,酸分解性基之中,就感光度的观点而言,更优选羧基由以下述通式(a1-1)所表示的缩醛或缩酮保护的羧基。再者,在羧基由以下述通式(a1-1)所表示的缩醛或缩酮保护的羧基的情况下,保护羧基的整体变成 $-(C=O)-O-CR^{101}R^{102}(OR^{103})$ 的结构。

[0105] 通式(a1-1)

[0106]



[0107] (式(a1-1)中, R^{101} 及 R^{102} 分别独立地表示氢原子或烷基, 其中, 排除 R^{101} 与 R^{102} 均为氢原子的情况。 R^{103} 表示烷基。 R^{101} 或 R^{102} 与 R^{103} 可连结而形成环状醚。)

[0108] 所述通式(a1-1)中, $R^{101} \sim R^{103}$ 分别独立地表示氢原子或烷基, 该烷基可为直链状、支链状、环状的任一种。此处, 不存在 R^{101} 及 R^{102} 均表示氢原子的情况, R^{101} 及 R^{102} 的至少一个表示烷基。

[0109] 所述通式(a1-1)中, 当 R^{101} 、 R^{102} 及 R^{103} 表示烷基时, 该烷基可为直链状、支链状或环状的任一种。

[0110] 作为所述直链状或支链状的烷基, 优选碳数为 1 ~ 12, 更优选碳数为 1 ~ 6, 进而更优选碳数为 1 ~ 4。具体而言, 可列举: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基、2, 3- 二甲基 -2- 丁基(hexyl)、正庚基、正辛基、2- 乙基己基、正壬基、正癸基等。

[0111] 作为所述环状烷基, 优选碳数为 3 ~ 12, 更优选碳数为 4 ~ 8, 进而更优选碳数为 4 ~ 6。作为所述环状烷基, 例如可列举: 环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、降冰片基、异冰片基等。

[0112] 所述烷基也可以具有取代基, 作为取代基, 可例示卤素原子、芳基、烷氧基。当具有卤素原子作为取代基时, R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 成为卤代烷基, 当具有芳基作为取代基时, R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 成为芳烷基。

[0113] 作为所述卤素原子, 可例示氟原子、氯原子、溴原子、碘原子, 这些卤素原子之中, 优选氟原子或氯原子。

[0114] 另外, 作为所述芳基, 优选碳数为 6 ~ 20 的芳基, 更优选碳数为 6 ~ 12 的芳基, 具体而言, 可例示苯基、 α - 甲基苯基、萘基等, 作为由芳基取代的烷基整体, 即芳烷基, 可例示苄基、 α - 甲基苄基、苯乙基、萘基甲基等。

[0115] 作为所述烷氧基, 优选碳数为 1 ~ 6 的烷氧基, 更优选碳数为 1 ~ 4, 进而更优选甲氧基或乙氧基。

[0116] 另外, 当所述烷基为环烷基时, 该环烷基可具有碳数为 1 ~ 10 的直链状或支链状的烷基作为取代基, 当烷基为直链状或支链状的烷基时, 可具有碳数为 3 ~ 12 的环烷基作为取代基。

[0117] 这些取代基也可以由所述取代基进一步取代。

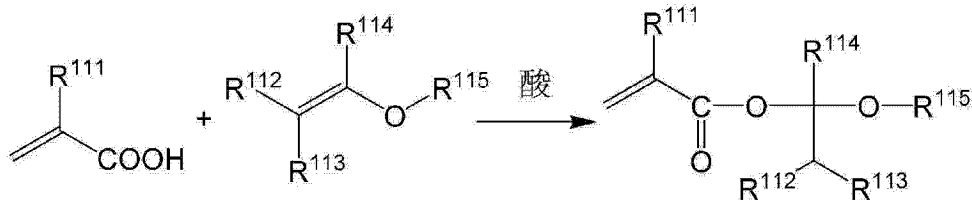
[0118] 所述通式(a1-1)中, 当 R^{101} 、 R^{102} 及 R^{103} 表示芳基时, 所述芳基优选碳数为 6 ~ 12, 更优选碳数为 6 ~ 10。该芳基可具有取代基, 作为该取代基, 可优选例示碳数为 1 ~ 6 的烷基。作为芳基, 例如可例示苯基、甲苯基、硅烷基(silyl)、枯烯基(cumenyl)、1- 萘基等。

[0119] 另外, R^{101} 、 R^{102} 及 R^{103} 可相互键结, 并与它们所键结的碳原子一同形成环。作为 R^{101} 与 R^{102} 、 R^{101} 与 R^{103} 或 R^{102} 与 R^{103} 键结时的环结构, 例如可列举: 环丁基、环戊基、环己基、环庚基、四氢呋喃基、金刚烷基及四氢吡喃基等。

[0120] 再者,所述通式(a1-1)中,优选 R^{101} 及 R^{102} 的任一个为氢原子或甲基。

[0121] 用于形成含有由所述通式(a1-1)所表示的保护羧基的构成单元的自由基聚合性单体可使用市售的自由基聚合性单体,也可以使用通过公知的方法所合成的自由基聚合性单体。例如,如下述所示,可通过在酸触媒的存在下使(甲基)丙烯酸与乙烯基醚进行反应来合成。该反应可在单体的阶段进行,也可以在制成聚合物后进行。

[0122]



[0123] 所述流程中, R^{111} 表示氢原子或烷基,该烷基与所述通式(a1-1)中,作为 $R^{101} \sim R^{103}$ 所表示的烷基相同。作为 R^{111} ,优选氢原子或甲基。

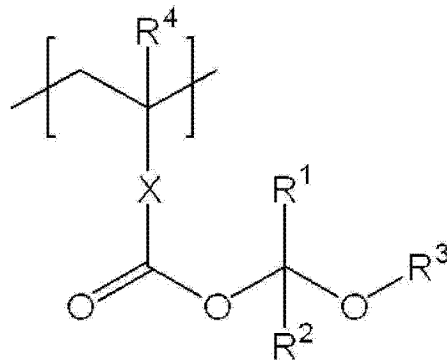
[0124] 作为 $-\text{CH}(R^{112})(R^{113})$, R^{112} 及 R^{113} 的含义与所述通式(a1-1)中的 R^{102} 相同, R^{114} 的含义与所述通式(a-1)中的 R^{101} 相同, R^{115} 的含义与所述通式(a1-1)中的 R^{103} 相同,另外,它们的优选的范围也相同。

[0125] 所述合成也可以事先使(甲基)丙烯酸与其他单体进行共聚,然后在酸触媒的存在下与乙烯基醚进行反应。

[0126] 所述含有由酸分解性基保护的羧基的保护羧基的构成单元(a1-1)的第一优选的形态为由式(A2')所表示的构成单元。

[0127] 式(A2')

[0128]



[0129] (式中, R^1 及 R^2 分别表示氢原子、烷基或芳基,至少 R^1 及 R^2 的任一个为烷基或芳基, R^3 表示烷基或芳基, R^1 或 R^2 与 R^3 可连结而形成环状醚, R^4 表示氢原子或甲基,X表示单键或亚芳基。)

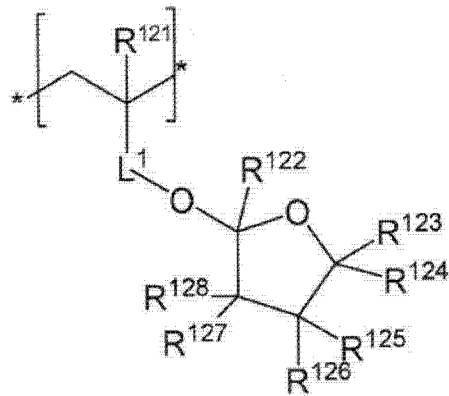
[0130] 当 R^1 及 R^2 为烷基时,优选碳数为1~10的烷基。当 R^1 及 R^2 为芳基时,优选苯基。 R^1 及 R^2 分别优选氢原子或碳数为1~4的烷基。

[0131] R^3 表示烷基或芳基,优选碳数为1~10的烷基,更优选碳数为1~6的烷基。

[0132] X表示单键或亚芳基,优选单键。

[0133] 所述含有由酸分解性基保护的羧基的保护羧基的构成单元(a1-1)的第二优选的形态为下述通式的结构单元。

[0134]



[0135] (式中, R^{121} 表示氢原子或碳数两 1 ~ 4 的烷基, L^1 表示羰基或亚苯基, $R^{122} \sim R^{128}$ 分别独立地表示氢原子或碳数为 1 ~ 4 的烷基。)

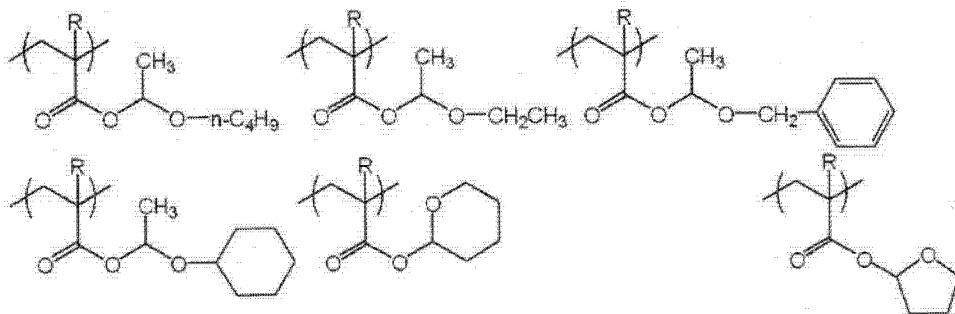
[0136] R^{121} 优选氢原子或甲基。

[0137] L^1 优选羰基。

[0138] $R^{122} \sim R^{128}$ 优选氢原子。

[0139] 作为所述含有由酸分解性基保护的羧基的保护羧基的构成单元 (a1-1) 的优选的具体例, 可例示下述的构成单元。再者, R 表示氢原子或甲基。

[0140]



[0141] <<<(a1-2) 含有由酸分解性基保护的酚性羟基的构成单元>>>

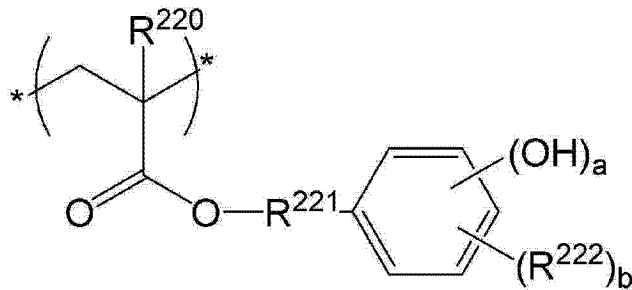
[0142] 所述含有由酸分解性基保护的酚性羟基的构成单元 (a1-2) 是含有酚性羟基的构成单元具有以下将详细说明确定的由酸分解性基保护的酚性羟基的构成单元。

[0143] <<<<(a1-2-1) 含有酚性羟基的构成单元>>>>

[0144] 作为所述含有酚性羟基的构成单元, 可列举羟基苯乙烯系构成单元或酚醛清漆系的树脂中的构成单元, 这些构成单元之中, 就透明性的观点而言, 优选源自羟基苯乙烯。或 α -甲基羟基苯乙烯的构成单元。含有酚性羟基的构成单元之中, 就透明性、感光度的观点而言, 优选由下述通式 (a1-2) 所表示的构成单元。

[0145] 通式 (a1-2)

[0146]



[0147] (通式(a1-2)中, R^{220} 表示氢原子或甲基, R^{221} 表示单键或二价的连结基, R^{222} 表示卤素原子或碳数为 1~5 的直链或支链状的烷基, a 表示 1~5 的整数, b 表示 0~4 的整数, a+b 为 5 以下。再者, 当存在 2 个以上的 R^{222} 时, 这些 R^{222} 相互可不同, 也可以相同。)

[0148] 所述通式(a1-2)中, R^{220} 表示氢原子或甲基, 优选甲基。

[0149] 另外, R^{221} 表示单键或二价的连结基。当 R^{221} 为单键时, 可提升感光度, 进而可提升硬化膜的透明性, 因此优选。作为 R^{221} 的二价的连结基, 可例示亚烷基, 作为 R^{221} 为亚烷基的具体例, 可列举: 亚甲基、亚乙基、亚丙基、异亚丙基、正亚丁基、异亚丁基、叔亚丁基、亚戊基(pentylene)、异亚戊基、新亚戊基、亚己基等。其中, R^{221} 优选单键、亚甲基、亚乙基。另外, 所述二价的连结基可具有取代基, 作为取代基, 可列举卤素原子、羟基、烷氧基等。

[0150] 另外, a 表示 1~5 的整数, 但就本发明的效果的观点、或容易制造这一观点而言, 优选 a 为 1 或 2, 更优选 a 为 1。

[0151] 另外, 当将与 R^{221} 进行键结的碳原子作为基准(1 位)时, 苯环中的羟基的键结位置优选键结在 4 位上。

[0152] R^{222} 为卤素原子或者碳数为 1~5 的直链或支链状的烷基。

[0153] 具体而言, 可列举: 氟原子、氯原子、溴原子、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基等。其中, 就容易制造这一观点而言, 优选氯原子、溴原子、甲基或乙基。

[0154] 另外, b 表示 0 或 1~4 的整数。

[0155] <<<<可用于构成单元(a1-2)的酸分解性基>>>>

[0156] 作为可用于所述含有由酸分解性基保护的酚性羟基的构成单元(a1-2)的所述酸分解性基, 与可用于所述含有由酸分解性基保护的羧基的构成单元(a1-1)的所述酸分解性基同样地, 可使用公知的酸分解性基, 并无特别限定。酸分解性基之中, 就抗蚀剂的基本物性, 特别是感光度或图案形状、感光性树脂组合物的保存稳定性、接触孔的形成性的观点而言, 优选含有由缩醛保护的酚性羟基、或酚性羟基由缩酮保护的酚性羟基的构成单元。进而, 酸分解性基之中, 就感光度的观点而言, 更优选酚性羟基由以所述通式(a1-1)所表示的缩醛或缩酮保护的酚性羟基。再者, 在酚性羟基由以所述通式(a1-1)所表示的缩醛或缩酮保护的酚性羟基的情况下, 保护酚性羟基的整体变成 $-Ar-O-CR^{101}R^{102}(OR^{103})$ 的结构。再者, Ar 表示亚芳基。

[0157] 酚性羟基的缩醛酯结构的优选例可例示 $R^{101}=R^{102}=R^{103}$ = 甲基、或 $R^{101}=R^{102}$ = 甲基且 R^{103} = 苄基的组合。

[0158] 另外, 作为用于形成含有酚性羟基由缩醛或缩酮保护的酚性羟基的构成单元的自由基聚合性单体, 例如可列举: 羟基苯乙烯的 1- 烷氧基烷基保护体、羟基苯乙烯的四氢吡喃基保护体、 α - 甲基 - 羟基苯乙烯的 1- 烷氧基烷基保护体、 α - 甲基 - 羟基苯乙烯的

四氢吡喃基保护体、甲基丙烯酸 4- 羟基苯酯的 1- 烷氧基烷基保护体、甲基丙烯酸 4- 羟基苯酯的四氢吡喃基保护体、4- 羟基苯甲酸 (1- 甲基丙烯酰氧基甲基) 酯的 1- 烷氧基烷基保护体、4- 羟基苯甲酸 (1- 甲基丙烯酰氧基甲基) 酯的四氢吡喃基保护体、4- 羟基苯甲酸 (2- 甲基丙烯酰氧基乙基) 酯的 1- 烷氧基烷基保护体、4- 羟基苯甲酸 (2- 甲基丙烯酰氧基乙基) 酯的四氢吡喃基保护体、4- 羟基苯甲酸 (3- 甲基丙烯酰氧基丙基) 酯的 1- 烷氧基烷基保护体、4- 羟基苯甲酸 (3- 甲基丙烯酰氧基丙基) 酯的四氢吡喃基保护体、4- 羟基苯甲酸 (3- 甲基丙烯酰氧基 -2- 羟丙基) 酯的 1- 烷氧基烷基保护体、4- 羟基苯甲酸 (3- 甲基丙烯酰氧基 -2- 羟丙基) 酯的四氢吡喃基保护体等。

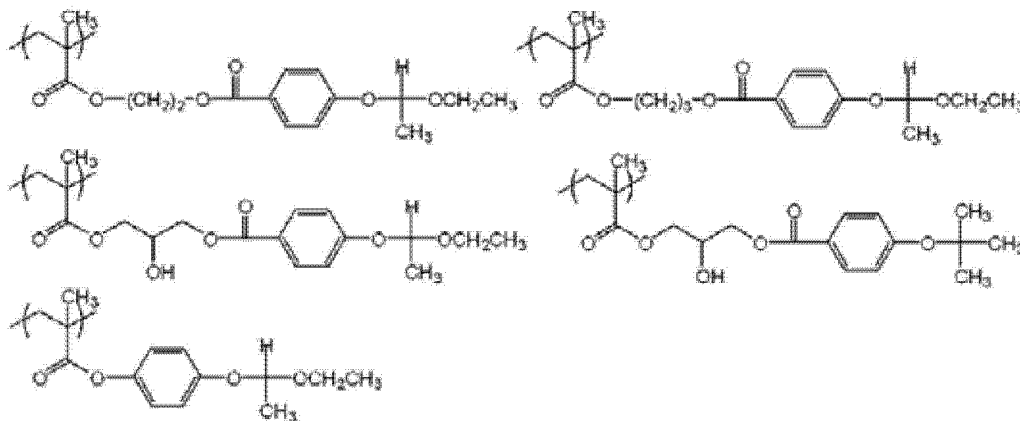
[0159] 这些自由基聚合性单体之中,就透明性的观点而言,优选甲基丙烯酸 4- 羟基苯酯的 1- 烷氧基烷基保护体、甲基丙烯酸 4- 羟基苯酯的四氢吡喃基保护体。

[0160] 作为酚性羟基的缩醛保护基及缩酮保护基的具体例,可列举 1- 烷氧基烷基,例如可列举 1- 乙氧基乙基、1- 甲氧基乙基、1- 正丁氧基乙基、1- 异丁氧基乙基、1-(2- 氯乙氧基) 乙基、1-(2- 乙基己氧基) 乙基、1- 正丙氧基乙基、1- 环己氧基乙基、1-(2- 环己基乙氧基) 乙基、1- 苄氧基乙基等,这些基可单独使用、或将 2 种以上组合使用。

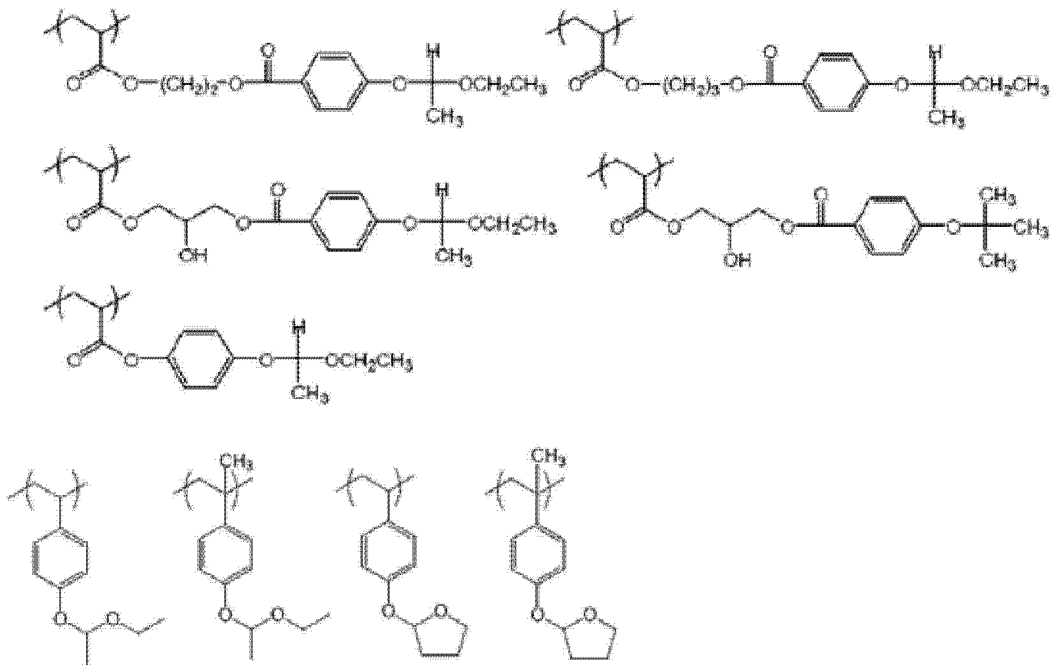
[0161] 用于形成所述含有由酸分解性基保护的酚性羟基的构成单元(a1-2)的自由基聚合性单体可使用市售的自由基聚合性单体,也可以使用通过公知的方法所合成的自由基聚合性单体。例如,可通过在酸触媒的存在下使含有酚性羟基的化合物与乙烯基醚进行反应来合成。所述合成也可以事先使含有酚性羟基的单体与其他单体进行共聚,然后在酸触媒的存在下与乙烯基醚进行反应。

[0162] 作为所述含有由酸分解性基保护的酚性羟基的构成单元(a1-2)的优选的具体例,可例示下述的构成单元,但本发明并不限于这些构成单元。

[0163]



[0164]



[0165] <<<构成单元(a1)的优选的形态>>>

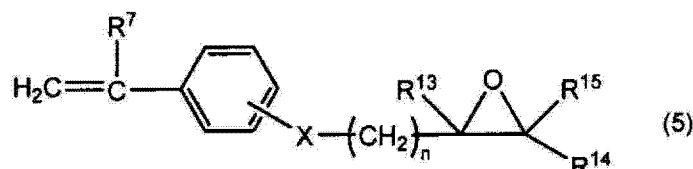
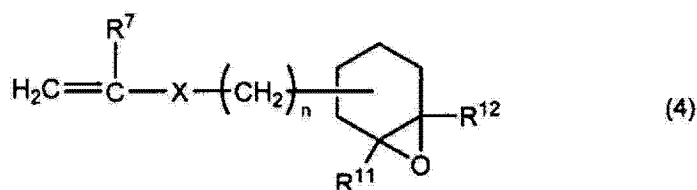
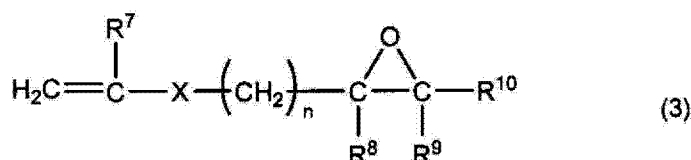
[0166] 构成(A)成分的构成单元中,就感光度的观点而言,将聚合物作为整体,构成单元(a1)的含有率优选1摩尔%~95摩尔%,更优选10摩尔%~80摩尔%,进而更优选20摩尔%~70摩尔%,特优选20摩尔%~50摩尔%。另外,尤其在可用于所述构成单元(a1)的所述酸分解性基为含有羧基由缩醛保护的羧基、或羧基由缩酮保护的羧基的构成单元的情况下,构成含有构成单元(a1)的聚合物的构成单元中的构成单元(a1)的含有率更优选20摩尔%~60摩尔%,特优选20摩尔%~50摩尔%。

[0167] 与所述含有由酸分解性基保护的羧基的构成单元(a1-2)相比,所述含有由酸分解性基保护的羧基的构成单元(a1-1)具有显影快这一特征。因此,在欲快速显影的情况下,优选含有由酸分解性基保护的羧基的构成单元(a1-1)。相反地,在欲使显影变慢的情况下,优选使用含有由酸分解性基保护的羧基的构成单元(a1-2)。

[0168] [重复单元(a2)]

[0169] 重复单元(a2)通常作为含有选自环氧乙烷基、氧杂环丁基、或-NH-CH₂-OR(R为碳数为1~20的烷基)中的交联性基的构成单元而被导入至树脂中。所述含有交联性基的构成单元优选源自含有环状醚基的化合物的构成单元,更优选源自含有环氧乙烷基及/或氧杂环丁烷基的化合物的构成单元,进而更优选包含由(3)~(5)的任一者所表示的自由基聚合性单体的重复单元。这些化合物可单独使用、或将2种以上组合使用。另外,也可以是由下述通式(2)所表示的重复单元。

[0170]



[0171] 通式(3)~通式(5)中, X表示二价的连结基, 例如可列举: -O-、-S-、或-COO-、-OCH₂COO-等有机基。X优选-COO-。

[0172] R⁷表示氢原子、甲基或卤素原子, 优选氢原子或甲基。

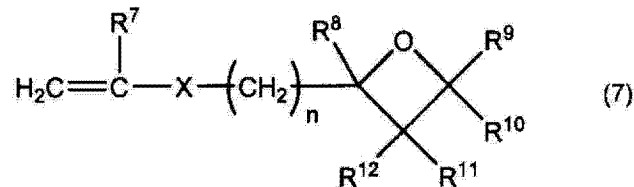
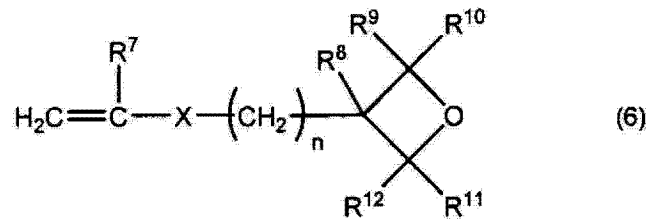
[0173] R⁸~R¹⁵分别独立地表示氢原子、烷基。优选表示氢原子或甲基。

[0174] n为1~10的整数, 优选1~3的整数。

[0175] 若具体地例示用于形成含有环氧乙烷基的构成单元的自由基聚合性单体, 则可列举: 丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸3,4-环氧基丁酯、甲基丙烯酸3,4-环氧基丁酯、丙烯酸4,5-环氧基戊酯、甲基丙烯酸4,5-环氧基戊酯、丙烯酸6,7-环氧基庚酯、甲基丙烯酸6,7-环氧基庚酯、丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯、甲基丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯等(甲基)丙烯酸酯类; 邻乙烯基苄基缩水甘油醚、间乙烯基苄基缩水甘油醚、对乙烯基苄基缩水甘油醚、α-甲基-邻乙烯基苄基缩水甘油醚、α-甲基-间乙烯基苄基缩水甘油醚、α-甲基-对乙烯基苄基缩水甘油醚等乙烯基苄基缩水甘油醚类; 邻乙烯基苄基缩水甘油醚、间乙烯基苄基缩水甘油醚、对乙烯基苄基缩水甘油醚等乙烯基苄基缩水甘油醚类。优选丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、对乙烯基苄基缩水甘油醚、丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯、甲基丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯, 特优选丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0176] 作为所述含有交联性基的构成单元, 在其他形态中, 优选包含由下述通式(6)或通式(7)所表示的自由基聚合性单体的构成单元, 可单独使用或将2种以上组合使用。由通式(6)或通式(7)所表示的自由基聚合性单体的分子量优选100~500, 更优选150~200。

[0177]



[0178] 通式(6)及通式(7)中, X表示二价的连结基, 例如可列举: -O-、-S-、或-COO-、-OCH₂COO- 等有机基。X优选-COO-。

[0179] R⁷表示氢原子、甲基或卤素原子, 优选氢原子或甲基。

[0180] R⁸ ~ R¹⁵分别独立地表示氢原子、烷基。优选表示氢原子或甲基。

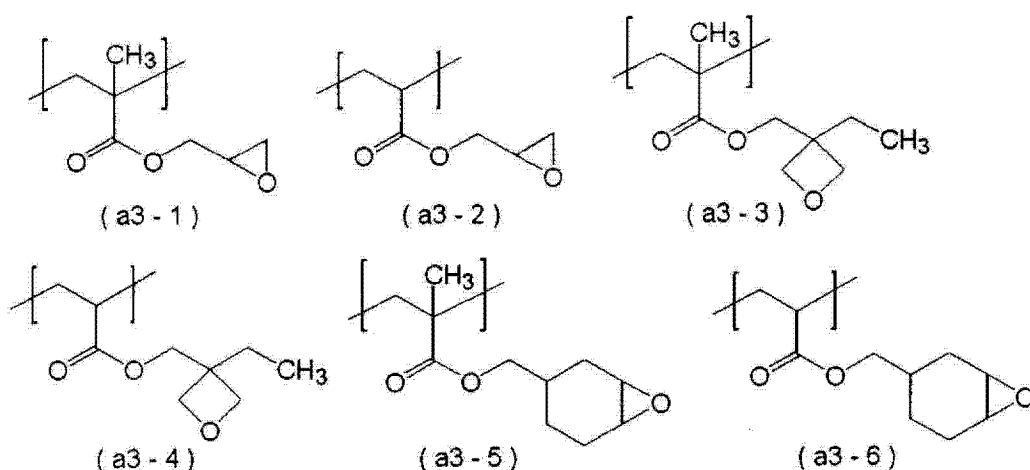
[0181] n为1~10的整数, 优选1~3的整数。

[0182] 作为此种用于形成含有氧杂环丁基的构成单元的自由基聚合性单体的例子, 可列举: 在含有环氧乙烷基的自由基聚合性单体的所述具体例中, 将环氧乙烷基替换成氧杂环丁基的化合物, 或者例如日本专利特开2001-330953号公报的段落0011~段落0016中所记载的含有氧杂环丁基的(甲基)丙烯酸酯等。

[0183] 用于形成含有交联性基的构成单元的自由基聚合性单体可使用市售的自由基聚合性单体, 也可以使用通过公知的方法所合成的自由基聚合性单体。例如可列举大阪有机化学工业制的OXE系列等。

[0184] 作为具有可与羧基进行反应而形成共价键的官能基的构成单元的优选的具体例, 可例示下述的构成单元。

[0185]



[0186] 所述含有交联性基的构成单元为含有-NH-CH₂-O-R (R为碳数为1~20的烷基)的构成单元(a2-2)也优选。通过具有构成单元(a2-2), 可利用缓和的加热处理产生硬化反应, 而可获得各种特性优异的硬化膜。

[0187] R优选碳数为1~20的烷基, 更优选碳数为1~9的烷基, 进而更优选碳数为1~

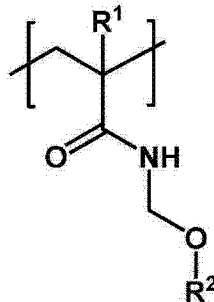
4 的烷基。另外,烷基可为直链、分支或环状的烷基的任一种,优选直链或分支的烷基。

[0188] 另外,所述烷基可具有取代基。作为烷基可具有的取代基,可列举卤素原子、芳基、烷氧基。

[0189] 作为含有 $\text{-NH-CH}_2\text{-O-R}$ 的构成单元(a2-2),优选含有由下述通式(2)所表示的基的构成单元。

[0190] 通式(2)

[0191]



[0192] (所述式中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示碳数为 1 ~ 20 的烷基。)

[0193] R^2 优选碳数为 1 ~ 9 的烷基,更优选碳数为 1 ~ 4 的烷基。另外,烷基可为直链、分支或环状的烷基的任一种,但优选直链或分支的烷基。

[0194] 作为 R^2 的具体例,可列举:甲基、乙基、正丁基、异丁基、环己基、及正己基。其中,优选异丁基、正丁基、甲基。

[0195] 构成(A)成分的构成单元中,构成单元(a2)的含有率优选 1 摩尔% ~ 95 摩尔%,更优选 5 摩尔% ~ 70 摩尔%,进而更优选 10 摩尔% ~ 50 摩尔%,进而更优选 20 摩尔% ~ 50 摩尔%,特优选 30 摩尔% ~ 50 摩尔%。若为所述数值的范围内,则由感光性树脂组合物所获得的硬化膜的各种特性变得良好。

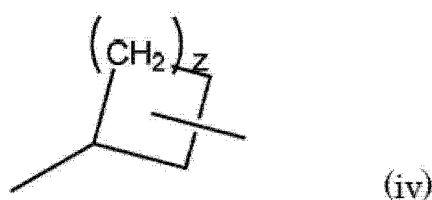
[0196] [重复单元(a3)]

[0197] 本发明的感光性组合物含有单体单元(a3),所述单体单元(a3)在侧链末端具有羧基、且构成将聚合物主链与侧链末端的羧基加以连结的基的二价的连结基的原子数为 4 以上,二价的连结基为选自 $\text{-CR}^1_2\text{-}$ (R^1 表示氢原子或甲基)、 -O- 、 $\text{-O-SO}_2\text{-}$ 、 -O-C(O)- 、 -C(O)-O- 、 -S- 、 -C(O)- 、可具有取代基的氨基、可具有取代基的亚苯基、或下述(iv)的结构且任意地组合的基。

[0198] L 为将聚合物主链与羧基加以连结的原子数为 4 以上的二价的连结基,原子数优选 6 以上、20 以下,更优选 8 以上、12 以下。

[0199] 原子数为 4 以上的二价的连结基(L)为选自 $\text{-CR}^1_2\text{-}$ (R^1 表示氢原子或甲基)、 -O- 、 $\text{-O-SO}_2\text{-}$ 、 -O-C(O)- 、 -C(O)-O- 、 -S- 、 -C(O)- 、可具有取代基的氨基、可具有取代基的亚苯基、或下述(iv)的结构且任意地组合的基。

[0200]



[0201] 通式(iv)中, z 表示 0 ~ 5 的整数。

[0202] z 优选 2 ~ 3, 特优选 3。

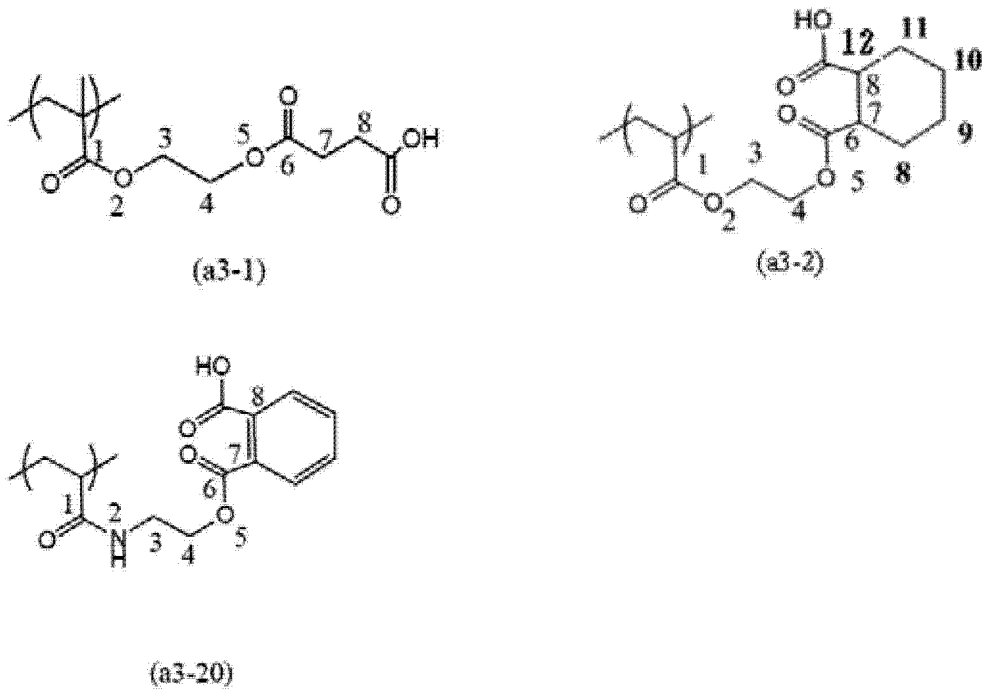
[0203] 作为氨基, 优选碳数为 0 ~ 50 的氨基, 例如可列举: $-\text{NH}_2$ 、N- 烷基氨基、N- 芳基氨基、N- 酰基氨基、N- 磺酰基氨基(N-sulfonylamino)、N, N- 二烷基氨基、N, N- 二芳基氨基、N- 烷基-N- 芳基氨基、N, N- 二磺酰基氨基(N, N-disulfonylamino) 等。更具体而言, 可列举: N- 甲基氨基、N- 乙基氨基、N- 丙基氨基、N- 异丙基氨基、N- 丁基氨基、N- 叔丁基氨基、N- 己基氨基、N- 环己基氨基、N- 辛基氨基、N-2- 乙基己基氨基、N- 癸基氨基、N- 十八烷基氨基、N- 苄基氨基、N- 苯基氨基、N-2- 甲基苯基氨基、N-2- 氯苯基氨基、N-2- 甲氧基苯基氨基、N-2- 异丙氧基苯基氨基、N-2-(2- 乙基己基) 苯基氨基、N-3- 氯苯基氨基、N-3- 硝基苯基氨基、N-3- 氰基苯基氨基、N-3- 三氟甲基苯基氨基、N-4- 甲氧基苯基氨基、N-4- 氰基苯基氨基、N-4- 三氟甲基苯基氨基、N-4- 甲基磺基苯基氨基(N-4-methylsulfanylphenylamino)、N-4- 苯基磺基苯基氨基(N-4-phenylsulfanylphenylamino)、N-4- 二甲基氨基苯基氨基、N- 甲基-N- 苯基氨基、N, N- 二甲基氨基、N, N- 二乙基氨基、N, N- 二丁基氨基、N, N- 二苯基氨基、N, N- 二乙酰基氨基、N, N- 二苯甲酰基氨基、N, N-(二丁基羰基) 氨基、N, N-(二甲基磺酰基) 氨基、N, N-(二乙基磺酰基) 氨基、N, N-(二丁基磺酰基) 氨基、N, N-(二苯基磺酰基) 氨基、吗啉基、3, 5- 二甲基吗啉基、咪唑基等。这些氨基之中, 优选 $-\text{NH}_2$ 、N, N- 二苯基氨基、咪唑基。

[0204] 作为亚苯基, 例如可列举: 邻亚苯基、间亚苯基、及对亚苯基。这些亚苯基之中, 优选邻亚苯基、对亚苯基。

[0205] 作为氨基及亚苯基可具有的取代基, 可列举卤素原子、芳基、烷氧基。

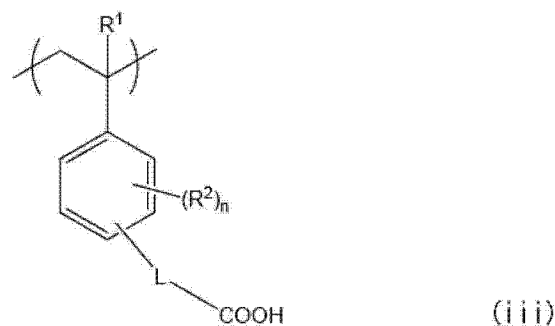
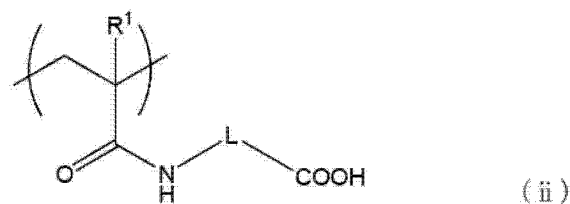
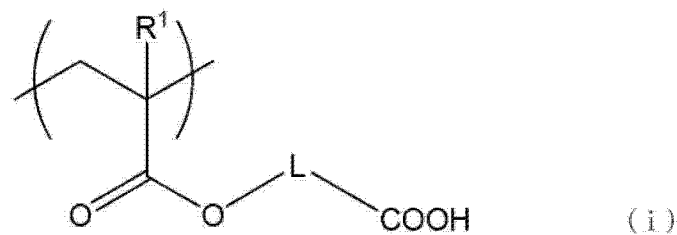
[0206] 再者, 在本说明书中, 所谓二价的连结基的原子数, 是指构成将聚合物主链与羧基加以连结的主链的原子数小的一方的原子数。例如, 下述例示化合物(a3-1)的原子数为 8, (a3-2)的原子数为 8 (可认为是 构成主链的原子数为 8 的情况与原子数为 12 的情况, 但由于将构成主链的原子数小的一方的原子数定义为原子数, 因此原子数为 8, 其中所述主链为将聚合物主链与羧基加以连结的主链), (a3-20)的原子数为 8 (下述式中的数字表示原子数)。

[0207]



[0208] 作为所述(a3)成分,优选包含1种以上由下述通式(i)~通式(iii)所表示的重复单元。

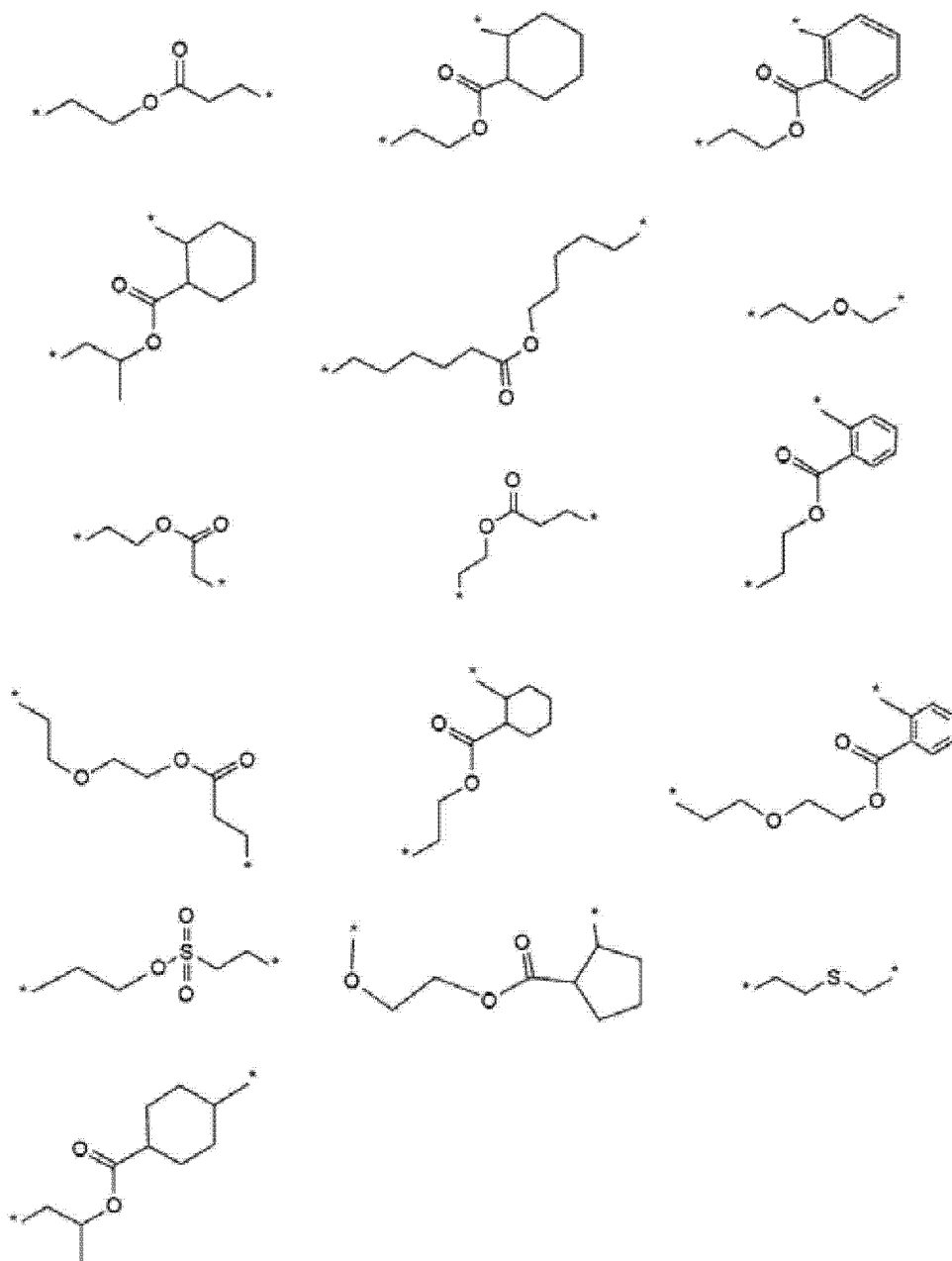
[0209]



[0210] (式(i)~式(iii)中, R^1 表示氢原子或甲基, L 表示原子数为4以上的二价的连结基。通式(iii)中, R^2 表示卤素原子、羟基或碳数为1~3的烷基, n 表示0~4的整数。)

[0211] 作为 L 的例子,优选选自以下所示的连结基的群组。以下的连结基中,“*”表示与聚合物主链及羧基的连结部位。

[0212]

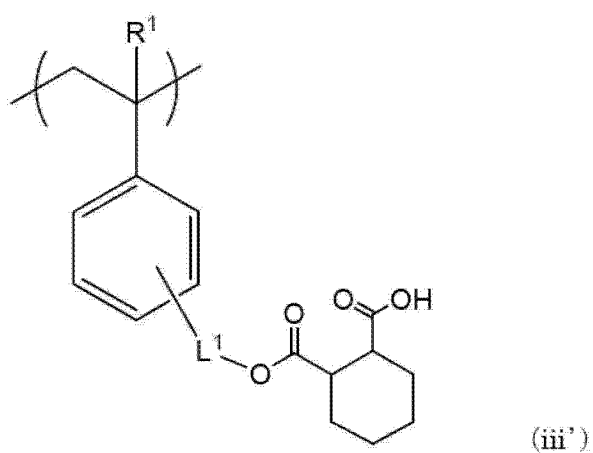
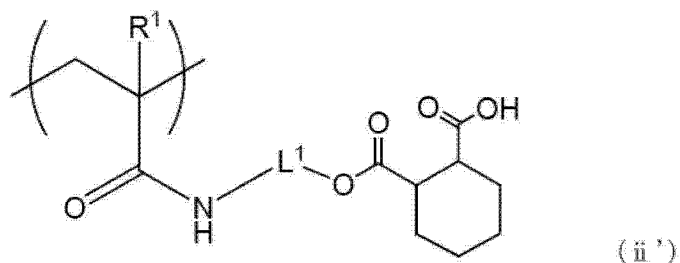
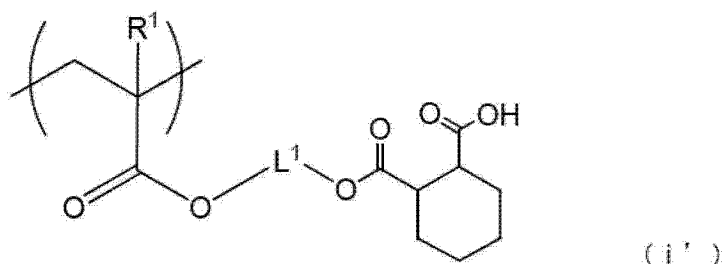


[0213] 通式(iii)中, R^2 为卤素原子、羟基或碳数为 1~3 的烷基, 优选氯原子、溴原子、羟基或甲基。

[0214] n 为 0~4 的整数, 优选 0。

[0215] 由所述通式(i)~通式(iii)所表示的重复单元优选由下述通式(i')~通式(iii')所表示的重复单元。

[0216]

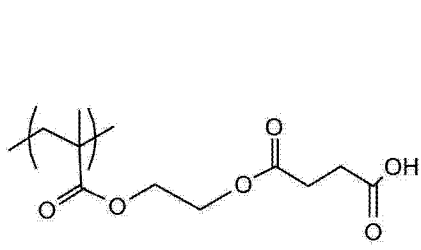


[0217] (式(i')~式(iii'))中, R¹的含义与式(i)~式(iii)的R¹相同, L¹表示碳数为1~4的亚烷基。)

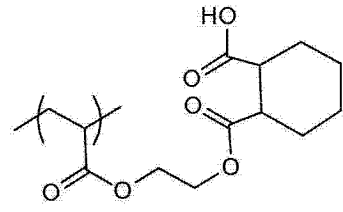
[0218] L¹表示碳数为1~4的亚烷基, 优选碳数为2~3的亚烷基。

[0219] 作为重复单元(a3)的具体例, 可列举下述结构, 但本发明并不限于下述结构。

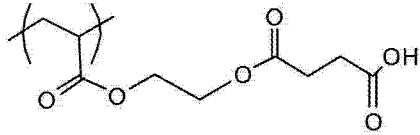
[0220]



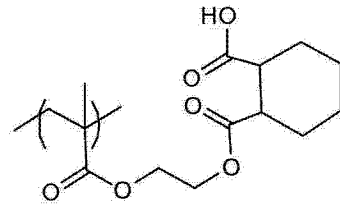
(a3-1)



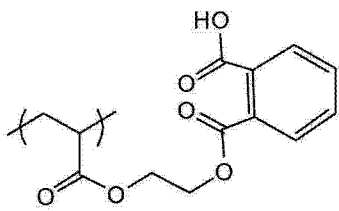
(a3-2)



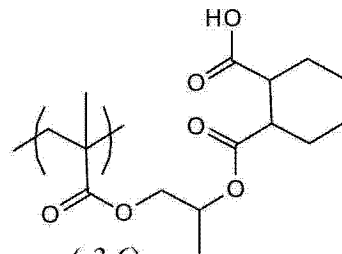
(a3-3)



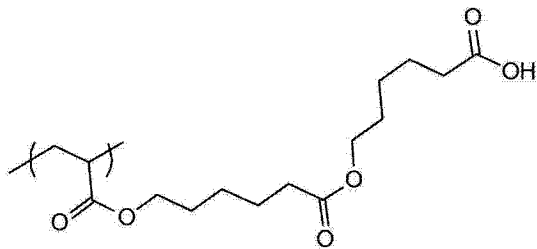
(a3-4)



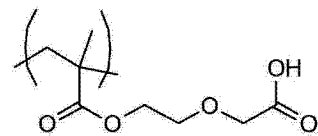
(a3-5)



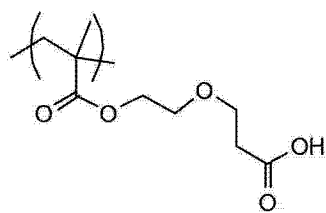
(a3-6)



(a3-7)

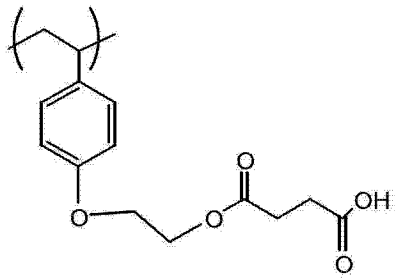


(a3-8)

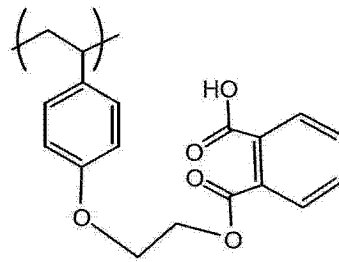


(a3-9)

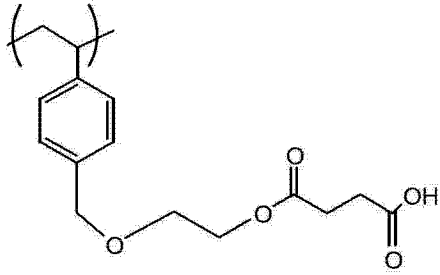
[0221]



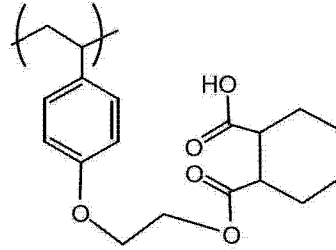
(a3-10)



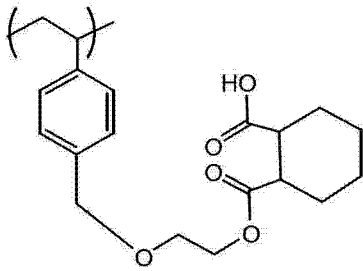
(a3-11)



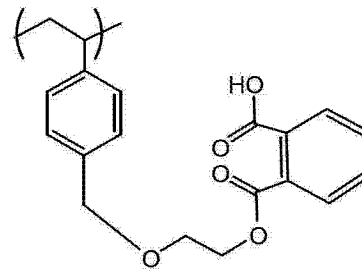
(a3-12)



(a3-13)

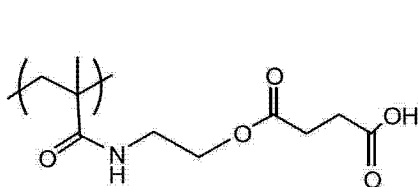


(a3-14)

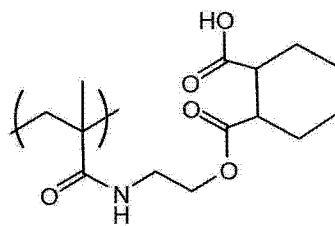


(a3-15)

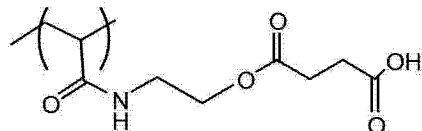
[0222]



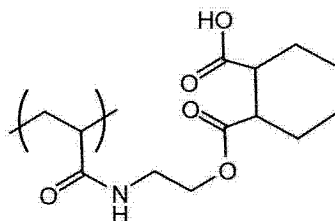
(a3-16)



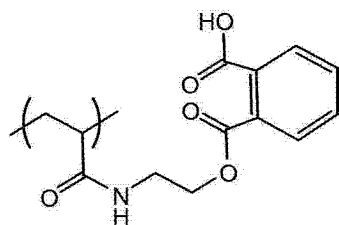
(a3-17)



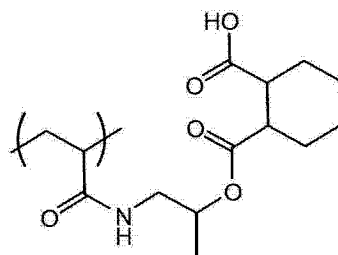
(a3-18)



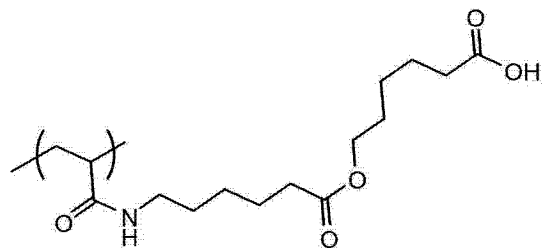
(a3-19)



(a3-20)

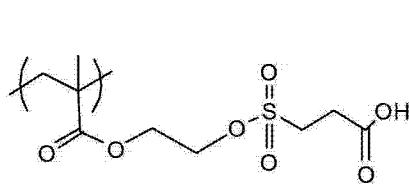


(a3-21)

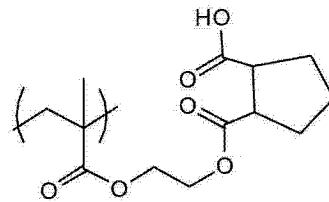


(a3-22)

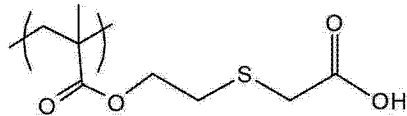
[0223]



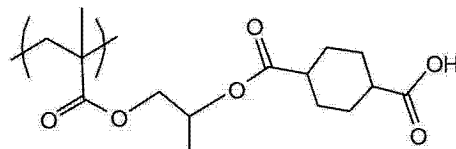
(a3-23)



(a3-24)



(a3-25)



(a3-26)

[0224] 所述具体例之中, 优选(a3-1) ~ (a3-15), 更优选(a3-1) ~ (a3-3)、(a3-5)、(a3-7)、及(a3-9), 进而更优选(a3-2)。

[0225] 构成(A)成分的构成单元中, 重复单元(a3)的含有率优选所有树脂成分的结构单元的0.1摩尔% ~ 50摩尔%, 更优选0.1摩尔% ~ 45摩尔%, 进而更优选5.0摩尔% ~ 35摩尔%。通过将含量设为0.1摩尔%以上, 可获得感光度高、残膜率高这一效果, 若为45摩尔%以下, 则就提升显影性的观点而言优选。

[0226] 具有重复单元(a3)的聚合物的重量平均分子量(Mw)优选3000 ~ 300000的范围, 更优选4000 ~ 100000, 进而更优选8000 ~ 50000。通过设为3000以上, 可获得残膜率提升效果, 通过设为300000以下, 可获得感光度高这一效果。此处, 重量平均分子量是以凝胶渗透色谱法的聚苯乙烯换算值来定义。

[0227] [重复单元(a4)]

[0228] 所述(A)成分除所述重复单元(a1) ~ 重复单元(a3)以外, 也可以包含作为从其他单体衍生出的重复单元(a4)而具有的聚合物。另外, 也可以使重复单元(a4)进行共聚。作为其他单体, 可列举氢化羟基苯乙烯; 卤素取代羟基苯乙烯、烷氧基取代羟基苯乙烯或烷基取代羟基苯乙烯; 苯乙烯; 卤素取代苯乙烯、烷氧基取代苯乙烯、酰氧基取代苯乙烯或烷基取代苯乙烯; 顺丁烯二酸酐; 丙烯酸衍生物; 甲基丙烯酸衍生物; N-取代顺丁烯二酰亚胺等, 但并不限于这些单体。

[0229] 构成(A)成分的构成单元中, 构成单元(a4)的含有率优选0.01摩尔% ~ 50摩尔%, 更优选0.01摩尔% ~ 33摩尔%, 进而更优选5摩尔% ~ 23摩尔%。

[0230] 在本发明中, 优选构成(A)成分的重复单元之中, 由所述通式(i) ~ 通式(iii)所表示的重复单元中的“L”的原子数为3以下的重复单元为3摩尔%以下, 更优选实质上不包含该重复单元。所谓实质上不包含, 是指例如不对本发明的效果造成影响。

[0231] [(A)成分分子量]

[0232] 所述(A)成分的重量平均分子量(Mw)优选3000 ~ 300000的范围, 更优选4000 ~ 100000, 进而更优选8000 ~ 50000。通过设为3000以上, 可获得残膜率提升效果, 通过设为300000以下, 可获得感光度高这一效果。此处, 重量平均分子量是以凝胶渗透色谱法的

聚苯乙烯换算值来定义。

[0233] <<(A)的调配量>>

[0234] 本发明的感光性树脂组合物优选包含聚合物成分的 30wt% (重量百分比) 以上的 (A) 成分, 更优选包含聚合物成分的 40wt% 以上的 (A) 成分, 进而更优选包含聚合物成分的 50wt% 以上的 (A) 成分。通过设为此种范围, 构成单元 (a2) 全面地存在于组合物中, 本发明的效果得以更有效地发挥。作为上限值, 并无特别规定, 可为 100wt%。

[0235] <<(A)成分的制造方法>>

[0236] 另外, 关于 (A) 成分的合成法, 也已知有各种方法, 若列举一例, 则可通过利用自由基聚合起始剂, 使至少含有用于形成由所述 (a1) 及所述 (a2) 所表示的构成单元的自由基聚合性单体的自由基聚合性单体混合物在有机溶剂中进行聚合来合成。另外, 也可以通过所谓的高分子反应来合成。另外, (A) 成分在末端具有羧基也优选。

[0237] [末端具有羧基的树脂的合成方法]

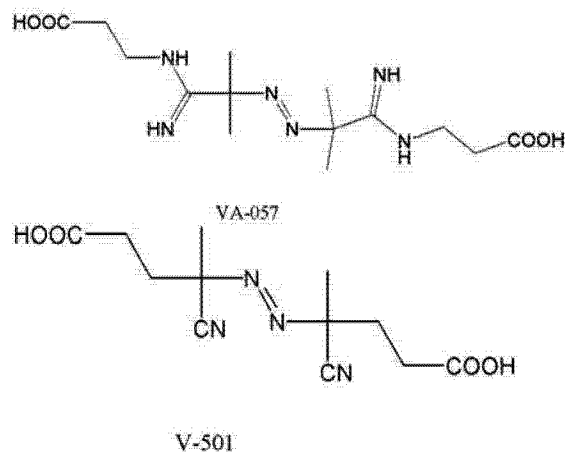
[0238] 末端具有羧基的树脂可通过利用自由基聚合、阴离子聚合、基团转移聚合 (Group Transfer Polymerization, GTP) 等使所对应的单体进行共聚来制造。本发明的末端具有羧基的树脂的制造方法并无特别限定, 例如可列举日本专利特开 2005-122035 号公报 0099 段落~0117 段落记载的 (I)~(VIII) 的方法。

[0239] 其中, 优选 (I) 与 (II) 的方法。

[0240] (I) 作为使用具有羧基的聚合起始剂的方法, 在聚合时使用具有羧基的聚合起始剂作为起始剂。

[0241] 作为广泛用作具有羧基的聚合起始剂的例子, 可列举 VA-057 (和光纯药工业公司制造)、V-501 (和光纯药工业公司制造)。

[0242]

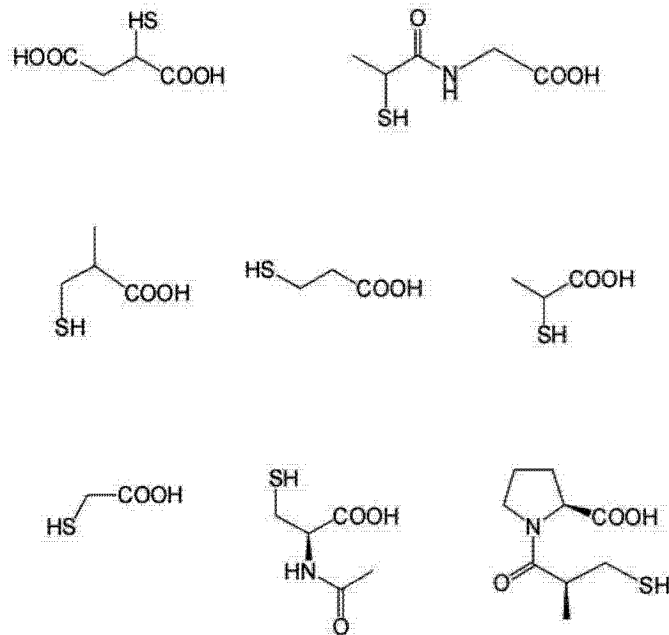


[0243] 相对于聚合性单体 100 摩尔, 该聚合起始剂优选 0.05mol% ~ 10mol%, 更优选 0.1mol% ~ 5mol%。

[0244] 共聚反应的反应温度优选 50°C ~ 100°C, 更优选 60°C ~ 100°C。

[0245] (II) 在聚合时使用具有羧基的链转移剂的方法中, 在聚合时并用具有至少一个羧基的硫醇化合物。作为具有至少一个羧基的硫醇化合物, 有以下的例子。

[0246]



[0247] 相对于起始剂量, 优选以 1/100 摩尔~ 2/3 摩尔的比例调配链转移剂, 更优选以 1/20 摩尔~ 1/3 摩尔的比例调配链转移剂。

[0248] 通过起始剂量与链转移剂的总和来调整分子量, 但相对于所有单体总摩尔, 优选 0.05mol%~ 10mol%, 更优选 0.1mol%~ 5mol%。共聚反应的反应温度优选 50°C~ 100°C, 更优选 60°C~ 95°C。

[0249] <(B) 光酸产生剂>

[0250] 本发明的感光性树脂组合物含有光酸产生剂(B)。作为本发明中所使用的光酸产生剂, 优选感应波长为 300nm 以上、优选波长为 300nm~ 450nm 的光化射线而产生酸的化合物, 但不受其化学结构限制。另外, 关于不直接感应波长为 300nm 以上的光化射线的光酸产生剂, 若为通过与增感剂并用来感应波长为 300nm 以上的光化射线而产生酸的化合物, 则也可以与增感剂组合后优选地使用。作为本发明中所使用的光酸产生剂, 优选产生 pKa 为 4 以下的酸的光酸产生剂, 更优选产生 pKa 为 3 以下的酸的光酸产生剂。

[0251] 作为光酸产生剂的例子, 可列举: 三氯甲基-均三嗪类、铊盐或碘铊盐、四级铵盐类、重氮甲烷化合物、酰亚胺磺酸酯化合物、及脲磺酸酯化合物等。这些光酸产生剂之中, 就绝缘性的观点而言, 优选使用脲磺酸酯化合物。这些光酸产生剂可单独使用 1 种、或将 2 种以上组合使用。

[0252] 作为这些光酸产生剂的具体例, 可例示以下的例子。

[0253] 三氯甲基-均三嗪类为 2-(3-氯苯基)-双(4,6-三氯甲基)-均三嗪、2-(4-甲氧基苯基)-双(4,6-三氯甲基)-均三嗪、2-(4-甲硫基苯基)-双(4,6-三氯甲基)-均三嗪、2-(4-甲氧基-β-苯乙烯基)-双(4,6-三氯甲基)-均三嗪、2-胡椒基-双(4,6-三氯甲基)-均三嗪、2-[2-(呋喃-2-基)乙烯基]-双(4,6-三氯甲基)-均三嗪、2-[2-(5-甲基呋喃-2-基)乙烯基]-双(4,6-三氯甲基)-均三嗪、2-[2-(4-二乙基氨基-2-甲基苯基)乙烯基]-双(4,6-三氯甲基)-均三嗪、或 2-(4-甲氧基萘基)-双(4,6-三氯甲基)-均三嗪等;

[0254] 二芳基碘铊盐类为二苯基碘铊三氟醋酸盐、二苯基碘铊三氟甲烷磺酸盐、4-甲氧

基苯基苯基碘鎊三氟甲烷磺酸盐、4-甲氧基苯基苯基碘鎊三氟醋酸盐、苯基, 4-(2'-羟基-1'-十四氧基)苯基碘鎊三氟甲烷磺酸盐、4-(2'-羟基-1'-十四氧基)苯基碘鎊六氟砷酸盐、苯基, 4-(2'-羟基-1'-十四氧基)苯基碘鎊-对甲苯磺酸盐等；

[0255] 三芳基铈盐类为三苯基铈三氟甲烷磺酸盐、三苯基铈三氟醋酸盐、4-甲氧基苯基二苯基铈三氟甲烷磺酸盐、4-甲氧基苯基二苯基铈三氟醋酸盐、4-苯硫基苯基二苯基铈三氟甲烷磺酸盐、或 4-苯硫基苯基二苯基铈三氟醋酸盐等；

[0256] 四级铵盐类为四甲基铵丁基三(2,6-二氟苯基)硼酸盐、四甲基铵己基三(对氯苯基)硼酸盐、四甲基铵己基三(3-三氟甲基苯基)硼酸盐、苄基二甲基苯基铵丁基三(2,6-二氟苯基)硼酸盐、苄基二甲基苯基铵己基三(对氯苯基)硼酸盐、苄基二甲基苯基铵己基三(3-三氟甲基苯基)硼酸盐等；

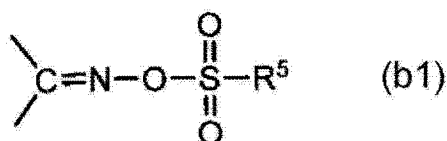
[0257] 重氮甲烷衍生物为双(环己基磺酰基)重氮甲烷、双(叔丁基磺酰基)重氮甲烷、双(对甲苯磺酰基)重氮甲烷等；

[0258] 酰亚胺磺酸酯衍生物为三氟甲基磺酰氧基双环[2.2.1]庚-5-烯二羧基酰亚胺、琥珀酰亚胺三氟甲基磺酸酯、邻苯二甲酰亚胺三氟甲基磺酸酯、N-羟基萘二甲酰亚胺甲烷磺酸酯、N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二羧基酰亚胺丙烷磺酸酯等；

[0259] 脲磺酸酯化合物为以下所示的化合物。

[0260] 作为脲磺酸酯化合物,即具有脲磺酸酯残基的化合物,可优选例示含有由下述式(b1)所表示的脲磺酸酯残基的化合物。

[0261]



[0262] (式(b1)中, R^5 表示烷基或芳基。)

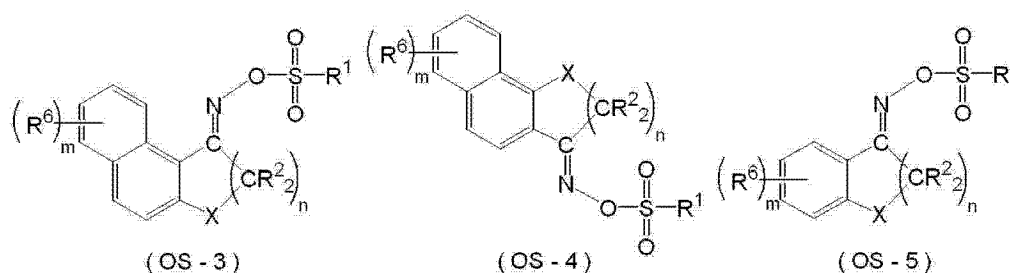
[0263] 任何基均可被取代, R^5 中的烷基可以是直链状,也可以是分支状,也可以是环状。以下说明所容许的取代基。

[0264] 作为 R^5 的烷基,优选碳数为 1~10 的直链状烷基或分支状烷基。 R^5 的烷基可由碳数为 6~11 的芳基、碳数为 1~10 的烷氧基、或环烷基(包含 7,7-二甲基-2-氧代降冰片基等桥环式脂环基,优选双环烷基等)取代。

[0265] 作为 R^5 的芳基,优选碳数为 6~11 的芳基,更优选苯基或萘基。 R^5 的芳基可由低级烷基、烷氧基或卤素原子取代。

[0266] 作为含有由所述式(b1)所表示的脲磺酸酯残基的化合物,优选由式(OS-3)、式(OS-4)或式(OS-5)所表示的脲磺酸酯化合物。

[0267]



[0268] (式(OS-3)~式(OS-5)中, R^1 表示烷基、芳基或杂芳基, R^2 分别独立地表示氢原子、烷基、芳基或卤素原子, R^6 分别独立地表示卤素原子、烷基、烷氧基、磺酸基、氨基磺酰基或烷氧基磺酰基, X 表示 O 或 S, n 表示 1 或 2, m 表示 0~6 的整数。)

[0269] 所述式(OS-3)~式(OS-5)中, R^1 中的烷基、芳基或杂芳基可具有取代基。

[0270] 所述式(OS-3)~式(OS-5)中, 作为 R^1 中的烷基, 优选可具有取代基的总碳数为 1~30 的烷基。

[0271] 作为 R^1 中的烷基可具有的取代基, 可列举: 卤素原子、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基羰基。

[0272] 作为 R^1 中的烷基, 可列举: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正辛基、正癸基、正十二烷基、三氟甲基、全氟丙基、全氟己基、苄基。

[0273] 另外, 所述式(OS-3)~式(OS-5)中, 作为 R^1 中的芳基, 优选可具有取代基的总碳数为 6~30 的芳基。

[0274] 作为 R^1 中的芳基可具有的取代基, 可列举: 卤素原子、烷基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基羰基、磺酸基、氨基磺酰基、烷氧基磺酰基。

[0275] 作为 R^1 中的芳基, 可列举: 苯基、对甲基苯基、对氯苯基、五氯苯基、五氟苯基、邻甲氧基苯基、对苯氧基苯基。

[0276] 另外, 所述式(OS-3)~式(OS-5)中, 作为 R^1 中的杂芳基, 优选可具有取代基的总碳数为 4~30 的杂芳基。

[0277] 作为 R^1 中的杂芳基可具有的取代基, 可列举: 卤素原子、烷基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基羰基、磺酸基、氨基磺酰基、烷氧基磺酰基。

[0278] 所述式(OS-3)~式(OS-5)中, R^1 中的杂芳基只要至少 1 个环为杂芳香环即可, 例如杂芳香环与苯环也可以进行缩环。

[0279] 作为 R^1 中的杂芳基, 可列举可具有取代基的从选自由噻吩环、吡咯环、噻唑环、咪唑环、呋喃环、苯并噻吩环、苯并噻唑环、及苯并咪唑环所组成的群组中的环中去除 1 个氢原子而成的基。

[0280] 所述式(OS-3)~式(OS-5)中, R^2 优选氢原子、烷基或芳基, 更优选氢原子或烷基。

[0281] 所述式(OS-3)~式(OS-5)中, 优选在化合物中所存在的 2 个以上的 R^2 中的 1 个或 2 个为烷基、芳基或卤素原子, 更优选 1 个为烷基、芳基或卤素原子, 特优选 1 个为烷基、且剩余为氢原子。

[0282] 所述式(OS-3)~式(OS-5)中, R^2 中的烷基或芳基可具有取代基。

[0283] 作为 R^2 中的烷基或芳基可具有的取代基, 可例示与所述 R^1 中的烷基或芳基可具有的取代基相同的基。

[0284] 作为 R^2 中的烷基, 优选可具有的取代基的总碳数为 1~12 的烷基, 更优选可具有的取代基的总碳数为 1~6 的烷基。

[0285] 作为 R^2 中的烷基, 优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正己基、烯丙基、氯甲基、溴甲基、甲氧基甲基、苄基, 更优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正己基, 进而更优选甲基、乙基、正丙基、正丁基、正己基, 特优选甲基。

[0286] 作为 R^2 中的芳基, 优选可具有的取代基的总碳数为 6~30 的芳基。

[0287] 作为 R^2 中的芳基, 具体而言, 优选苯基、对甲基苯基、邻氯苯基、对氯苯基、邻甲氧

基苯基、对苯氧基苯基。

[0288] 作为 R^2 中的卤素原子,可列举:氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

[0289] 这些卤素原子之中,优选氯原子、溴原子。

[0290] 所述式(OS-3)~式(OS-5)中, X 表示 O 或 S, 优选 O。

[0291] 式(OS-3)~式(OS-5)中, 含有 X 作为环员的环为 5 员环或 6 员环。

[0292] 所述式(OS-3)~式(OS-5)中, n 表示 1 或 2, 当 X 为 O 时, n 优选 1, 另外, 当 X 为 S 时, n 优选 2。

[0293] 所述式(OS-3)~式(OS-5)中, R^6 中的烷基及烷氧基可具有取代基。

[0294] 所述式(OS-3)~式(OS-5)中, 作为 R^6 中的烷基, 优选可具有取代基的总碳数为 1~30 的烷基。

[0295] 作为 R^6 中的烷基可具有的取代基, 可列举: 卤素原子、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基羰基。

[0296] 作为 R^6 中的烷基, 优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正辛基、正癸基、正十二烷基、三氟甲基、全氟丙基、全氟己基、苄基。

[0297] 所述式(OS-3)~式(OS-5)中, 作为 R^6 中的烷氧基, 优选可具有取代基的总碳数为 1~30 的烷氧基。

[0298] 作为 R^6 中的烷氧基可具有的取代基, 可列举: 卤素原子、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基羰基。

[0299] 作为 R^6 中的烷氧基, 优选甲氧基、乙氧基、丁氧基、己氧基、苯氧基乙氧基、三氯甲氧基、或乙氧基乙氧基(ethoxyethyloxy)。

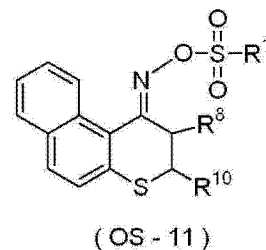
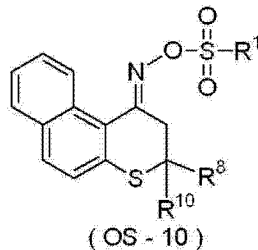
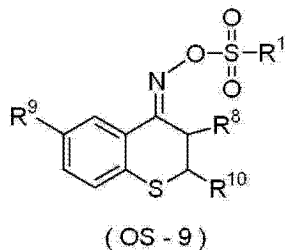
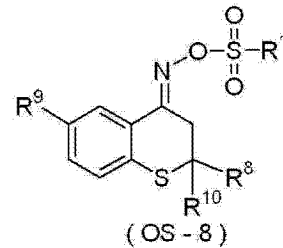
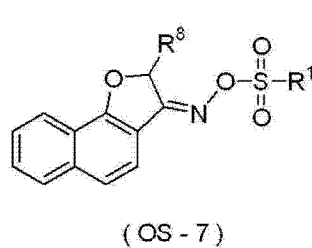
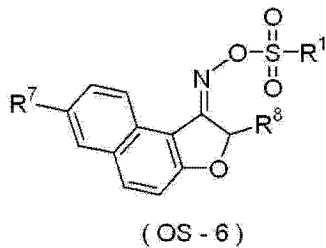
[0300] 所述式(OS-3)~式(OS-5)中, 作为 R^6 中的氨基磺酰基, 可列举: 甲基氨基磺酰基、二甲基氨基磺酰基、苯基氨基磺酰基、甲基苯基氨基磺酰基、氨基磺酰基。

[0301] 所述式(OS-3)~式(OS-5)中, 作为 R^6 中的烷氧基磺酰基, 可列举: 甲氧基磺酰基、乙氧基磺酰基、丙氧基磺酰基、丁氧基磺酰基。

[0302] 另外, 所述式(OS-3)~式(OS-5)中, m 表示 0~6 的整数, 优选 0~2 的整数, 更优选 0 或 1, 特优选 0。

[0303] 另外, 含有由所述式(b1)所表示的胍磺酸酯残基的化合物特优选由下述式(OS-6)~式(OS-11)的任一者所表示的胍磺酸酯化合物。

[0304]



[0305] 式(OS-6)~式(OS-11)中, R^1 表示烷基、芳基或杂芳基, R^7 表示氢原子或溴原子, R^8 表示氢原子、碳数为 1~8 的烷基、卤素原子、氯甲基、溴甲基、溴乙基、甲氧基甲基、苯基或氯苯基, R^9 表示氢原子、卤素原子、甲基或甲氧基, R^{10} 表示氢原子或甲基。)

[0306] 式(OS-6)~式(OS-11)中的 R^1 的含义与所述式(OS-3)~式(OS-5)中的 R^1 相同, 优选的形态也相同。

[0307] 式(OS-6)中的 R^7 表示氢原子或溴原子, 优选氢原子。

[0308] 式(OS-6)~式(OS-11)中的 R^8 表示氢原子、碳数为 1~8 的烷基、卤素原子、氯甲基、溴甲基、溴乙基、甲氧基甲基、苯基或氯苯基, 优选碳数为 1~8 的烷基、卤素原子或苯基, 更优选碳数为 1~8 的烷基, 进而更优选碳数为 1~6 的烷基, 特优选甲基。

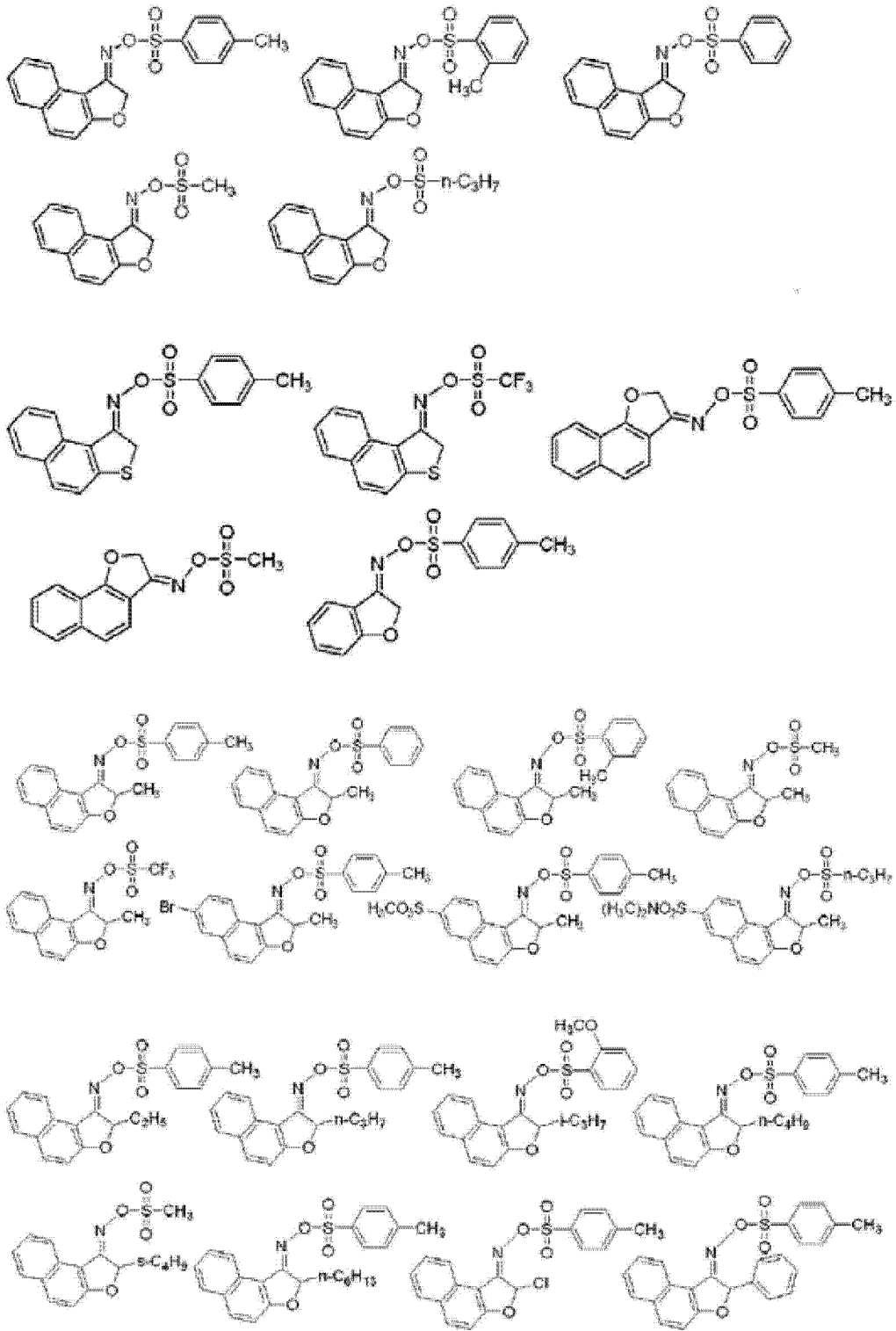
[0309] 式(OS-8)及式(OS-9)中的 R^9 表示氢原子、卤素原子、甲基或甲氧基, 优选氢原子。

[0310] 式(OS-8)~式(OS-11)中的 R^{10} 表示氢原子或甲基, 优选氢原子。

[0311] 另外, 在所述肟磷酸酯化合物中, 关于肟的立体结构(E、Z), 可以是任一种立体结构, 也可以是混合物。

[0312] 作为由所述式(OS-3)~式(OS-5)所表示的肟磷酸酯化合物的具体例, 可列举下述例示化合物, 但本发明并不限于这些例示化合物。

[0313]



[0314]

磺酰基、磺基、氰基、芳基、或杂芳基。 R^2 表示烷基、或芳基。)

[0318] X 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CR^6H-$ 、或、 $-CR^6R^7-$ ， $R^5 \sim R^7$ 表示烷基、或芳基。

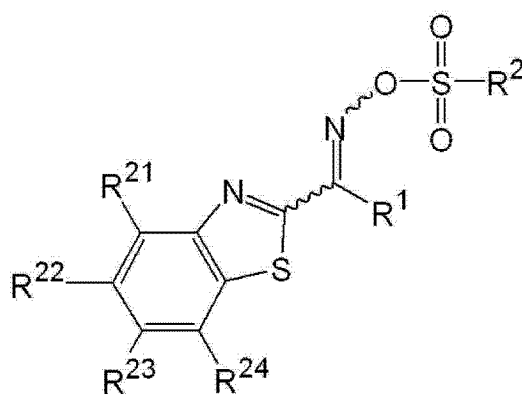
[0319] $R^{21} \sim R^{24}$ 分别独立地表示氢原子、卤素原子、烷基、烯基、烷氧基、氨基、烷氧基羰基、烷基羰基、芳基羰基、酰胺基、磺基、氰基、或芳基。 $R^{21} \sim R^{24}$ 中的 2 个可分别相互键结而形成环。

[0320] 作为 $R^{21} \sim R^{24}$ ，优选氢原子、卤素原子、及烷基，另外，也可以优选列举 $R^{21} \sim R^{24}$ 中的至少 2 个相互键结而形成芳基的形态。其中，就感光度的观点而言，优选 $R^{21} \sim R^{24}$ 均为氢原子的形态。

[0321] 已述的官能基均可进一步具有取代基。

[0322] 由所述式(OS-1)所表示的化合物更优选由下述式(OS-2)所表示的化合物。

[0323]



(OS-2)

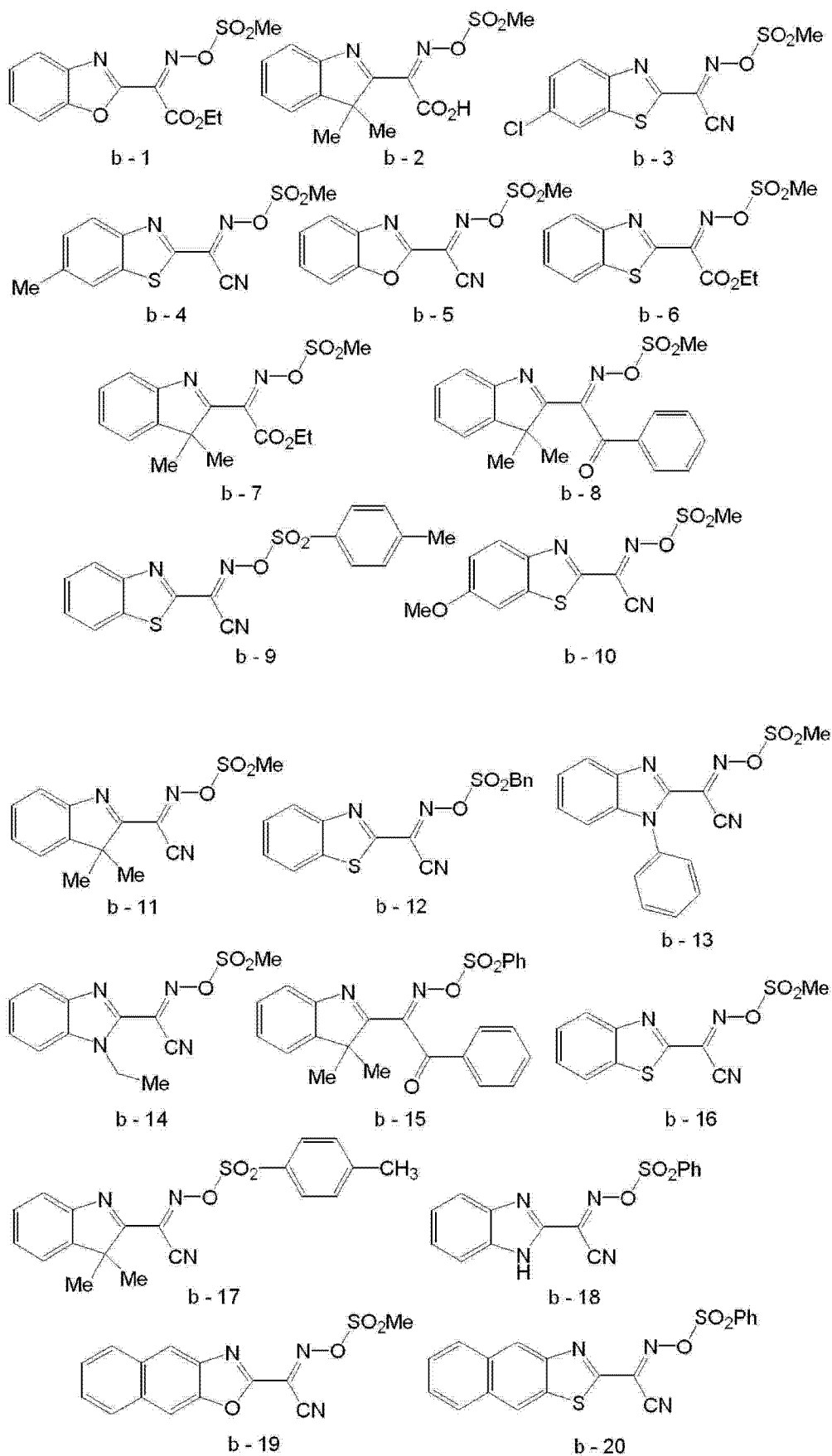
[0324] 所述式(OS-2)中， R^1 、 R^2 、 $R^{21} \sim R^{24}$ 的含义分别与式(OS-1)中的 R^1 、 R^2 、 $R^{21} \sim R^{24}$ 相同，另外，优选例也相同。

[0325] 这些化合物之中，更优选式(OS-1)及式(OS-2)中的 R^1 为氰基、或芳基的形态，最优选由式(OS-2)表示，且 R^1 为氰基、苯基或萘基的形态。

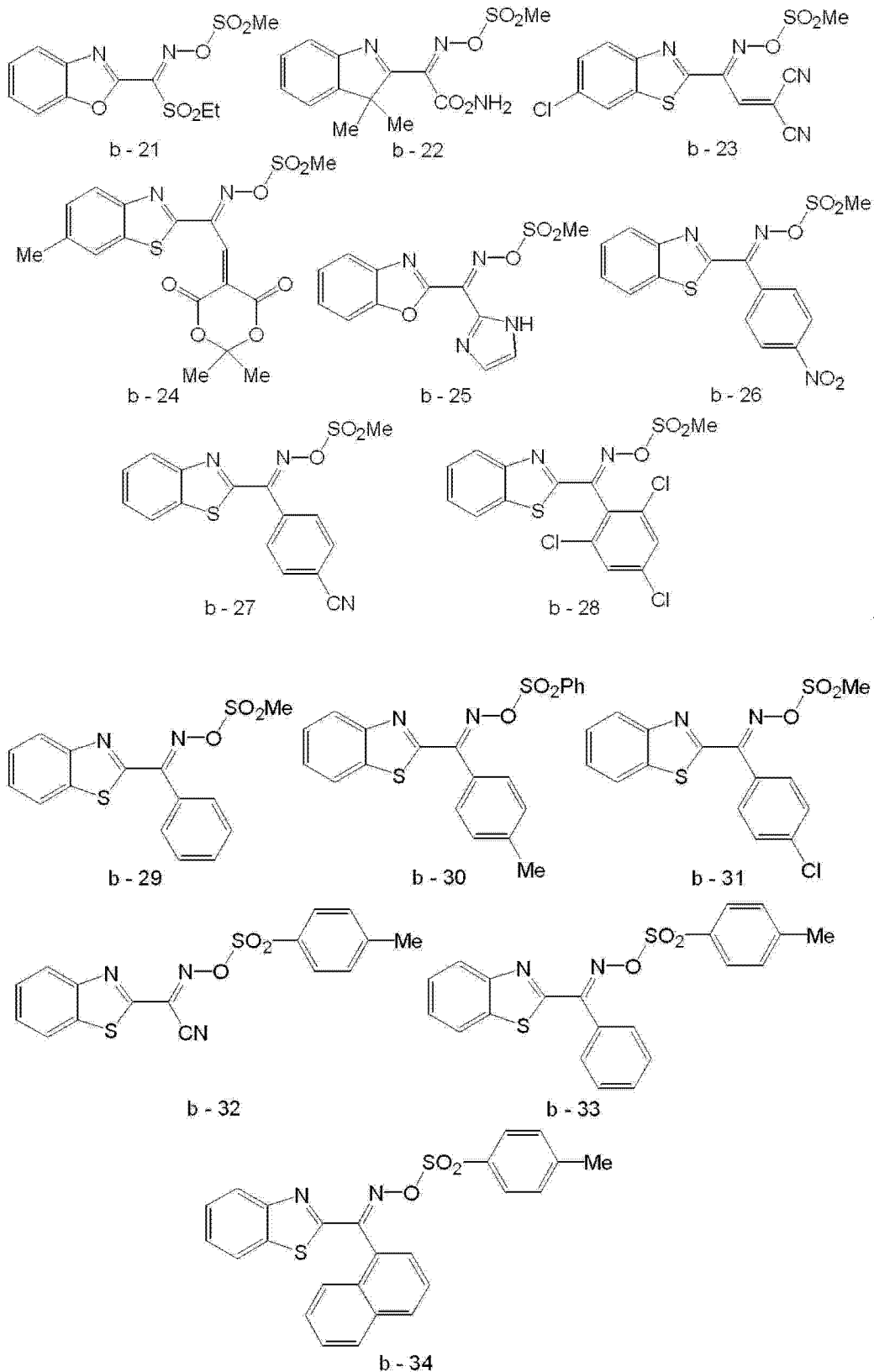
[0326] 另外，在所述肟磺酸酯化合物中，关于肟或苯并噻唑环的立体结构(E、Z等)，分别为任一种立体结构，也可以是混合物。

[0327] 以下，表示可适宜地用于本发明的由式(OS-1)所表示的化合物的具体例(例示化合物 b-1 ~ 例示化合物 b-34)，但本发明并不限于此。再者，Me 表示甲基，Et 表示乙基，Bn 表示苄基，Ph 表示苯基。

[0328]



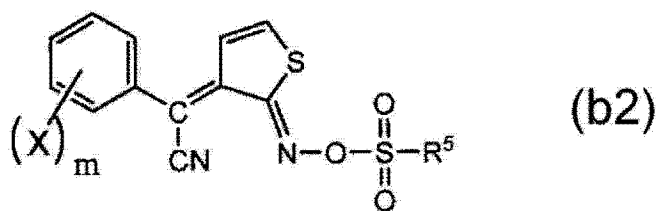
[0329]



[0330] 所述化合物之中,就感光度与稳定性的并存的观点而言,优选 b-9、b-16、b-31、b-33。

[0331] 含有由式(b1)所表示的脞磺酸酯残基的所述化合物也可以是由下述式(b2)所表示的脞磺酸酯化合物。

[0332]



[0333] (式(b2)中, R^5 表示烷基或芳基, X 表示烷基、烷氧基、或卤素原子, m 表示 0 ~ 3 的整数, 当 m 为 2 或 3 时, 多个 X 可相同, 也可以不同)

[0334] 作为 X 的烷基, 优选碳数为 1 ~ 4 的直链状烷基或分支状烷基。

[0335] 作为 X 的烷氧基, 优选碳数为 1 ~ 4 的直链状烷氧基或分支状烷氧基。

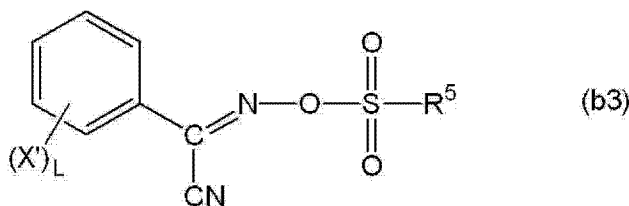
[0336] 作为 X 的卤素原子, 优选氯原子或氟原子。

[0337] m 优选 0 或 1。

[0338] 式(b2)中, 特优选 m 为 1, X 为甲基, X 的取代位置为邻位, R^5 为碳数为 1 ~ 10 的直链状烷基、7, 7-二甲基-2-氧代降冰片基甲基、或对甲苯甲酰基的化合物。

[0339] 含有由式(b1)所表示的脲磺酸酯残基的化合物也可以是由式(b3)所表示的脲磺酸酯化合物。

[0340]



[0341] (式(b3)中, R^5 的含义与式(b1)中的 R^5 相同, X' 表示卤素原子、羟基、碳数为 1 ~ 4 的烷基、碳数为 1 ~ 4 的烷氧基、氰基或硝基, L 表示 0 ~ 5 的整数。)

[0342] 作为式(b3)中的 R^5 , 优选甲基、乙基、正丙基、正丁基、正辛基、三氟甲基、五氟乙基、全氟-正丙基、全氟-正丁基、对甲苯基、4-氯苯基或五氟苯基, 特优选正辛基。

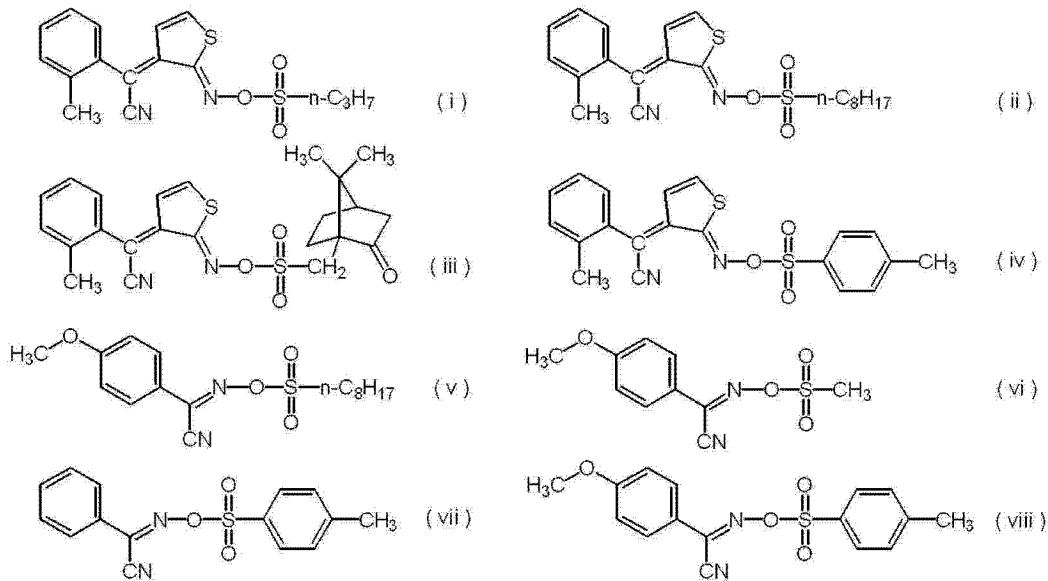
[0343] 作为 X' , 优选碳数为 1 ~ 5 的烷氧基, 更优选甲氧基。

[0344] 作为 L , 优选 0 ~ 2, 特优选 0 ~ 1。

[0345] 作为由式(b3)所表示的化合物的具体例, 可列举: α -(甲基磺酰氧基亚氨基)苄基氰、 α -(乙基磺酰氧基亚氨基)苄基氰、 α -(正丙基磺酰氧基亚氨基)苄基氰、 α -(正丁基磺酰氧基亚氨基)苄基氰、 α -(4-甲苯磺酰氧基亚氨基)苄基氰、 α -[(甲基磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苯基]乙腈、 α -[(乙基磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苯基]乙腈、 α -[(正丙基磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苯基]乙腈、 α -[(正丁基磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苯基]乙腈、 α -[(4-甲苯磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苯基]乙腈。

[0346] 作为优选的脲磺酸酯化合物的具体例, 可列举下述化合物(i)~化合物(viii)等, 这些化合物可单独使用 1 种, 或并用 2 种以上。化合物(i)~化合物(viii)可作为市售品而获得。另外, 也可以与其他种类的光酸产生剂(B)组合使用。

[0347]



[0348] 在本发明的感光性树脂组合物中,相对于树脂成分 100 重量份,光酸产生剂(B)优选使用 0.1 重量份~10 重量份,更优选使用 0.5 重量份~10 重量份。

[0349] <(C)成分>

[0350] 本发明的感光性树脂组合物优选包含(C)至少含有交联基的聚合物(polymer)。

[0351] (C)成分优选加成聚合型的树脂,更优选含有源自(甲基)丙烯酸及/或其酯的构成单元的聚合物。再者,也可以具有源自(甲基)丙烯酸及/或其酯的构成单元以外的构成单元,例如源自苯乙烯的构成单元、或源自乙烯基化合物的构成单元等。

[0352] (C)成分优选相对于聚合物中的总构成单元,含有 50 摩尔%以上的源自(甲基)丙烯酸及/或其酯的构成单元,更优选含有 90 摩尔%以上的源自(甲基)丙烯酸及/或其酯的构成单元,特优选仅包含源自(甲基)丙烯酸及/或其酯的构成单元的聚合物。

[0353] 再者,也将“源自(甲基)丙烯酸及/或其酯的构成单元”称为“丙烯酸系构成单元”。另外,“(甲基)丙烯酸”是指“甲基丙烯酸及/或丙烯酸”。

[0354] (C)成分可进一步包含(c1)含有酸基由酸分解性基保护的残基的构成单元。通过(C)成分含有(c1),感光度提升,通过(C)成分含有(c2),永久膜特性提升。另外,(C)成分优选实质上不包含具有 $-NH-CH_2-O-R$ (R为烷基)的构成单元。通过设为此种构成,存在本发明的效果得以更有效地发挥的倾向。此处,所谓实质上不包含,是指不以对本发明的效果造成影响的水准添加,例如可列举设为(C)成分的总构成单元的 3 摩尔%以下,进而设为 1 摩尔%以下。

[0355] 作为(C)成分的(c1),可使用与所述<<(a1)含有酸基由酸分解性基保护的残基的构成单元>>相同的基。构成共聚物(C)的构成单元中,就感光度的观点而言,将聚合物作为整体,构成单元(c1)的含有率优选 0 摩尔%~95 摩尔%,更优选 5 摩尔%~90 摩尔%,特优选 20 摩尔%~70 摩尔%。

[0356] 作为(C)成分的(c2),可使用与所述<<(a3)含有交联基的构成单元>>相同的基。优选的形态也相同。构成共聚物(C)的构成单元中,就感光度的观点而言,将聚合物作为整体,构成单元(c2)的含有率优选 0 摩尔%~95 摩尔%,更优选 5 摩尔%~90 摩尔%,特优选 30 摩尔%~70 摩尔%。

[0357] (C)成分除(c1)、(c2)及(a2)以外,也可以具有其他构成单元(c3)。成为其他构成单元(c3)的单体并无特别限制。可适宜地使用与所述“重复单元(a3)”、及<<(a4)其他构成单元>>相同的基。优选的形态也相同。优选的范围也相同。

[0358] <<(C)成分的分子量>>

[0359] (C)成分的分子量以聚苯乙烯换算重量平均分子量计,优选 1,000 ~ 200,000,更优选 2,000 ~ 50,000 的范围。若为所述数值的范围内,则各种特性良好。数量平均分子量与重量平均分子量的比(分散度)优选 1.0 ~ 5.0,更优选 1.5 ~ 3.5。

[0360] <<(C)成分的制造方法>>

[0361] 关于(C)成分的合成法,也已知有各种方法,若列举一例,则可通过利用自由基聚合起始剂,使含有用于形成由所述(c1)及所述(c2)所表示的构成单元的自由基聚合性单体的自由基聚合性单体混合物在有机溶剂中进行聚合来合成。另外,也可以通过所谓的高分子反应来合成。

[0362] 与(A)成分同样地,末端具有羧基也优选。

[0363] 作为(C)成分的例子,可列举:

[0364] 甲基丙烯酸-3,4-环氧环己基甲酯/丙烯酸/羟基苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物(摩尔比为 30/40/15/15, Mw 为 7000);

[0365] 甲基丙烯酸缩水甘油酯/甲基丙烯酸/苯乙烯/甲基丙烯酸二环戊酯共聚物(摩尔比为 70/10/10/10, Mw 为 15000);

[0366] 对乙烯基苄基缩水甘油醚/甲基丙烯酸(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲酯/顺丁烯二酸/甲基丙烯酸环己酯共聚物(摩尔比为 25/25/30/20, Mw 为 27000);

[0367] 甲基丙烯酸1-乙氧基乙酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲酯/甲基丙烯酸2-羟基乙酯/甲基丙烯酸甲酯共聚物(摩尔比为 38/7/35/15/5, Mw 为 35000);

[0368] 甲基丙烯酸1-环己氧基乙酯/甲基丙烯酸/甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(Blemmer PME-400(布莱玛PME-400),日油(股份)共聚物(摩尔比为 70/15/15, Mw 为 45000);

[0369] 丙烯酸(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲酯/甲基丙烯酸/N-苯基顺丁烯二酰亚胺共聚物(摩尔比为 30/30/40, Mw 为 57000)。

[0370] (C)成分的含量优选总聚合物成分的 0wt% ~ 80wt%,更优选 8wt% ~ 70wt%,进而更优选 30wt% ~ 65wt%,特优选 30wt% ~ 50wt%。当含有 2 种以上的(C)成分时,其合计量变成所述范围。

[0371] <各构成单元相对于总聚合物成分的比例>

[0372] 本发明的感光性树脂组合物优选聚合物成分的 99wt% 以上为(A)成分或(C)成分。

[0373] 另外,在本发明中,总聚合物成分中的构成单元(a2)的比例优选 1 摩尔% ~ 50 摩尔%,更优选 10 摩尔% ~ 50 摩尔%,进而更优选 15 摩尔% ~ 50 摩尔%。另外,在本发明中,总聚合物成分中的交联基的比例优选 1 摩尔% ~ 40 摩尔%,更优选 10 摩尔% ~ 35 摩尔%,进而更优选 15 摩尔% ~ 30 摩尔%。

[0374] 尤其,在本发明中,优选正型感光性组合物中所含有的总聚合物成分的 10 摩尔% 以上为具有 $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$ (R 为烷基)的构成单元(a2),总聚合物成分的 20 摩尔% 以上为交联基。

[0375] 进而,在本发明中,总聚合物成分中的交联性基及构成单元(a2)的合计量的比例优选 10 摩尔%~70 摩尔%,更优选 40 摩尔%~60 摩尔%。通过设为此种范围,存在本发明的效果得以更有效地发挥的倾向。

[0376] <(D) 溶剂>

[0377] 本发明的感光性树脂组合物通常含有(D)溶剂。本发明的感光性树脂组合物优选作为使必需成分、优选的成分、任意的成分溶解在(D)溶剂中而成的溶液来制备。

[0378] 作为本发明的感光性树脂组合物中所使用的(D)溶剂,可使用公知的溶剂,可例示:乙二醇单烷基醚类、乙二醇二烷基醚类、乙二醇单烷基醚醋酸酯类、丙二醇单烷基醚类、丙二醇二烷基醚类、丙二醇单烷基醚醋酸酯类、二乙二醇二烷基醚类、二乙二醇单烷基醚醋酸酯类、二丙二醇单烷基醚类、二丙二醇二烷基醚类、二丙二醇单烷基醚醋酸酯类、酯类、酮类、酰胺类、内酯类等。

[0379] 作为本发明的感光性树脂组合物中所使用的(D)溶剂,例如可列举:

[0380] (D-1) 乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚等乙二醇单烷基醚类;

[0381] (D-2) 乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丙醚等乙二醇二烷基醚类;

[0382] (D-3) 乙二醇单甲醚醋酸酯、乙二醇单乙醚醋酸酯、乙二醇单丙醚醋酸酯、乙二醇单丁醚醋酸酯等乙二醇单烷基醚醋酸酯类;

[0383] (D-4) 丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚等丙二醇单烷基醚类;

[0384] (D-5) 丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚等丙二醇二烷基醚类;

[0385] (D-6) 丙二醇单甲醚醋酸酯、丙二醇单乙醚醋酸酯、丙二醇单丙醚醋酸酯、丙二醇单丁醚醋酸酯等丙二醇单烷基醚醋酸酯类;

[0386] (D-7) 二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇乙基甲基醚等二乙二醇二烷基醚类;

[0387] (D-8) 二乙二醇单甲醚醋酸酯、二乙二醇单乙醚醋酸酯、二乙二醇单丙醚醋酸酯、二乙二醇单丁醚醋酸酯等二乙二醇单烷基醚醋酸酯类;

[0388] (D-9) 二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单丙醚、二丙二醇单丁醚等二丙二醇单烷基醚类;二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚、二丙二醇乙基甲基醚等二丙二醇二烷基醚类;

[0389] (D-10) 二丙二醇单甲醚醋酸酯、二丙二醇单乙醚醋酸酯、二丙二醇单丙醚醋酸酯、二丙二醇单丁醚醋酸酯等二丙二醇单烷基醚醋酸酯类;

[0390] (D-11) 乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸异丙酯、乳酸正丁酯、乳酸异丁酯、乳酸正戊酯、乳酸异戊酯等乳酸酯类;

[0391] (D-12) 醋酸正丁酯、醋酸异丁酯、醋酸正戊酯、醋酸异戊酯、醋酸正己酯、醋酸 2-乙基己酯、丙酸乙酯、丙酸正丙酯、丙酸异丙酯、丙酸正丁酯、丙酸异丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸正丙酯、丁酸异丙酯、丁酸正丁酯、丁酸异丁酯等脂肪族羧酸酯类;

[0392] (D-13) 羟基醋酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸乙酯、甲氧基醋酸乙酯、乙氧基醋酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸

甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、醋酸 3-甲氧基丁酯、醋酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、丙酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、丁酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、乙酰醋酸甲酯、乙酰醋酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯等其他酯类；

[0393] (D-14) 甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基-正丁基酮、甲基异丁基酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、环己酮等酮类；

[0394] (D-15) N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类；

[0395] (D-16) γ -丁内酯等内酯类等。

[0396] 另外，视需要也可以向这些溶剂中进一步添加苄基乙基醚(benzyl ethyl ether)、二己醚、乙二醇单苯醚醋酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、异佛尔酮、己酸、辛酸、1-辛醇、1-壬醇、苄醇、茴香醚、醋酸苄酯、苯甲酸乙酯、草酸二乙酯、顺丁烯二酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等溶剂。这些溶剂可单独使用 1 种、或将 2 种以上混合使用。可用于本发明的溶剂优选单独使用 1 种、或并用 2 种，更优选并用 2 种，进而更优选并用丙二醇单烷基醚醋酸酯类与二乙二醇二烷基醚类。

[0397] 相对于树脂成分 100 重量份，本发明的感光性树脂组合物中的(D)溶剂的含量优选 50 重量份~3,000 重量份，更优选 100 重量份~2,000 重量份，进而更优选 150 重量份~1,500 重量份。

[0398] 在本发明的正型感光性树脂组合物中，除所述成分以外，可添加交联剂、密接改良剂、碱性化合物、界面活性剂、塑化剂、及热自由基产生剂、抗氧化剂、及热酸产生剂、紫外线吸收剂、增粘剂、以及有机或无机的防沉淀剂等公知的添加剂。

[0399] <(E) 密接改良剂>

[0400] 本发明的感光性树脂组合物也可以含有(E)密接改良剂。可用于本发明的感光性树脂组合物的(E)密接改良剂是提升成为基板的无机物，例如硅、氧化硅、氮化硅等硅化合物，金、铜、铝等金属与绝缘膜的密接性的化合物。具体而言，可列举硅烷偶联剂、硫醇系化合物等。作为本发明中所使用的(E)密接改良剂的硅烷偶联剂是以界面的改性为目标者，并无特别限定，可使用公知的硅烷偶联剂。

[0401] 作为优选的硅烷偶联剂，例如可列举： γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基三烷氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基二烷氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三烷氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基二烷氧基硅烷、 γ -氯丙基三烷氧基硅烷、 γ -巯基丙基三烷氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三烷氧基硅烷、乙烯基三烷氧基硅烷。这些硅烷偶联剂之中，更优选 γ -缩水甘油氧基丙基三烷氧基硅烷或 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三烷氧基硅烷，进而更优选 γ -缩水甘油氧基丙基三烷氧基硅烷。这些密接改良剂可单独使用 1 种、或将 2 种以上组合使用。这些密接改良剂对于与基板的密接性的提升有效，并且对于与基板的锥角的调整也有效。

[0402] 相对于树脂成分 100 重量份，本发明的感光性树脂组合物中的(E)密接改良剂的含量优选 0.1 重量份~20 重量份，更优选 0.5 重量份~10 重量份。

[0403] <(G) 碱性化合物>

[0404] 本发明的感光性树脂组合物也可以含有(G)碱性化合物。作为(G)碱性化合物，可从化学增幅抗蚀剂中所使用的碱性化合物中任意地选择来使用。例如可列举：脂肪族胺、

芳香族胺、杂环式胺、氢氧化四级铵、羧酸的四级铵盐等。

[0405] 作为脂肪族胺,例如可列举:三甲胺、二乙胺、三乙胺、二-正丙胺、三-正丙胺、二-正戊胺、三-正戊胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二环己胺、二环己基甲胺等。

[0406] 作为芳香族胺,例如可列举:苯胺、苄胺、N,N-二甲基苯胺、二苯胺等。

[0407] 作为杂环式胺,例如可列举:吡啶、2-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、2-苯基吡啶、4-苯基吡啶、N-甲基-4-苯基吡啶、4-二甲基氨基吡啶、咪唑、苯并咪唑、4-甲基咪唑、2-苯基苯并咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、烟碱、烟碱酸、烟碱酰胺、喹啉、8-羟基喹啉(8-oxyquinoline)、吡嗪、吡唑、哒嗪、嘌呤、吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉、4-甲基吗啉、1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯、1,8-二氮杂双环[5.3.0]-7-十一烯等。

[0408] 作为氢氧化四级铵,例如可列举:氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四-正丁基铵、氢氧化四-正己基铵等。

[0409] 作为羧酸的四级铵盐,例如可列举:醋酸四甲基铵、苯甲酸四甲基铵、醋酸四-正丁基铵、苯甲酸四-正丁基铵等。

[0410] 可用于本发明的碱性化合物可单独使用1种,也可以并用2种以上,优选并用2种以上,更优选并用2种,进而更优选并用2种杂环式胺。

[0411] 相对于树脂成分100重量份,本发明的感光性树脂组合物中的(G)碱性化合物的含量优选0.001重量份~1重量份,更优选0.005重量份~0.2重量份。

[0412] <(H)界面活性剂>

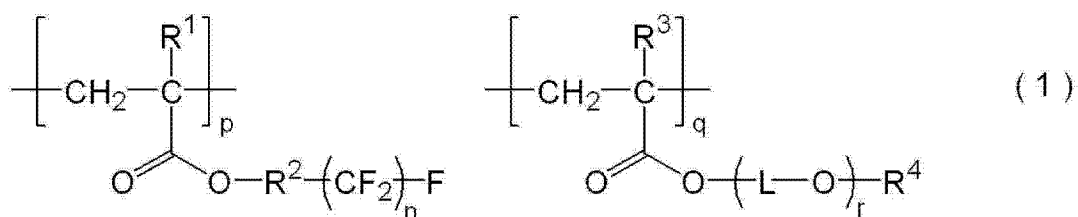
[0413] 本发明的感光性树脂组合物也可以含有(H)界面活性剂。作为(H)界面活性剂,可使用阴离子系、阳离子系、非离子系、或两性的任一种,但优选的界面活性剂为非离子系界面活性剂。

[0414] 作为非离子系界面活性剂的例子,可列举:聚氧乙烯高级烷基醚类、聚氧乙烯高级烷基苯醚类、聚氧乙烯二醇(polyoxyethyleneglycol)的高级脂肪酸二酯类、硅酮系、氟系界面活性剂。另外,可列举以下商品名:KP(信越化学工业(股份)制造),Polyflow(波立芙流)(共荣社化学(股份)制造),Eftop(艾夫托普)(日本電材化成(JEMCO)公司制造),Megafac(美迦发)(迪爱生(DIC)(股份)制造),Fluorad(弗洛拉德)(住友3M(股份)制造),Asahi Guard(朝日佳德)、Surflon(莎芙龙)(旭硝子(股份)制造),PolyFox(波立佛克斯)(欧诺法(OMNOVA)公司制造)等各系列。

[0415] 另外,作为界面活性剂,可列举如下的共聚物作为优选例,该共聚物含有由下述式(1)所表示的结构单元A及结构单元B,且将四氢呋喃(Tetrahydrofuran, THF)作为溶剂时,由凝胶渗透色谱法所测定的聚苯乙烯换算的重量平均分子量(Mw)为1,000以上、10,000以下。

[0416] 构成单元A 构成单元B

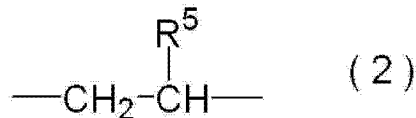
[0417]



[0418] (式(1)中, R^1 及 R^3 分别独立地表示氢原子或甲基, R^2 表示碳数为 1 以上、4 以下的直链亚烷基, R^4 表示氢原子或碳数为 1 以上、4 以下的烷基, L 表示碳数为 3 以上、6 以下的亚烷基, p 及 q 为表示聚合比的重量百分率, p 表示 10wt% 以上、80wt% 以下的数值, q 表示 20wt% 以上、90wt% 以下的数值, r 表示 1 以上、18 以下的整数, n 表示 1 以上、10 以下的整数。)

[0419] 所述 L 优选由下述式(2)所表示的分支亚烷基。式(2)中的 R^5 表示碳数为 1 以上、4 以下的烷基, 就相容性与对于被涂布面的润湿性的观点而言, 优选碳数为 1 以上、3 以下的烷基, 更优选碳数为 2 或 3 的烷基。p 与 q 的和(p+q) 优选 p+q=100, 即为 100wt%。

[0420]



[0421] 所述共聚物的重量平均分子量(M_w) 更优选 1,500 以上、5,000 以下。

[0422] 这些界面活性剂可单独使用 1 种、或将 2 种以上混合使用。

[0423] 相对于树脂成分 100 重量份, 本发明的感光性树脂组合物中的(H) 界面活性剂的添加量优选 10 重量份以下, 更优选 0.01 重量份~ 10 重量份, 进而更优选 0.01 重量份~ 1 重量份。

[0424] <(I) 塑化剂>

[0425] 本发明的感光性树脂组合物也可以含有(I) 塑化剂。作为(I) 塑化剂, 例如可列举: 邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸双十二烷基酯(didodecyl phthalate)、聚乙二醇、甘油、二甲基甘油邻苯二甲酸酯、酒石酸二丁酯、己二酸二辛酯、三乙酰基甘油等。

[0426] 相对于树脂成分 100 重量份, 本发明的感光性树脂组合物中的(I) 塑化剂的添加量优选 0.1 重量份~ 30 重量份, 更优选 1 重量份~ 10 重量份。

[0427] <(J) 热自由基产生剂>

[0428] 本发明的感光性树脂组合物也可以含有(J) 热自由基产生剂, 当含有如所述具有至少 1 个乙烯性不饱和双键的化合物般的乙烯性不饱和化合物时, 优选含有(J) 热自由基产生剂。作为本发明中的热自由基产生剂, 可使用公知的热自由基产生剂。

[0429] 热自由基产生剂是通过热能而产生自由基, 并使聚合性化合物的聚合反应开始或加以促进的化合物。通过添加热自由基产生剂, 有时所获得的硬化膜变得更强韧, 且耐热性、耐溶剂性提升。

[0430] 作为优选的热自由基产生剂, 可列举: 芳香族酮类、鎓盐化合物、有机过氧化物、硫代化合物、六芳基联咪唑化合物、酮肟酯化合物、硼酸酯化合物、嗪鎓(azinium) 化合物、茂金属化合物、活性酯化合物、具有碳卤素键的化合物、偶氮系化合物、联苄化合物等。(J) 热自由基产生剂可单独使用 1 种, 也可以并用 2 种以上。

[0431] 就提升膜物性的观点而言, 当将(A) 聚合物设为 100 重量份时, 本发明的感光性树脂组合物中的(J) 热自由基产生剂的添加量优选 0.01 重量份~ 50 重量份, 更优选 0.1 重量份~ 20 重量份, 最优选 0.5 重量份~ 10 重量份。

[0432] <(K) 抗氧化剂>

[0433] 本发明的感光性树脂组合物也可以含有(K)抗氧化剂。可含有公知的抗氧化剂作为(K)抗氧化剂。通过添加(K)抗氧化剂,具有如下的优点:可防止硬化膜的着色、或可减少由分解所引起的膜厚减少,另外,耐热透明性优异。

[0434] 作为此种抗氧化剂,例如可列举:磷系抗氧化剂、酰肼类、受阻胺系抗氧化剂、硫系抗氧化剂、酚系抗氧化剂、抗坏血酸类、硫酸锌、糖类、亚硝酸盐、亚硫酸盐、硫代硫酸盐、羟胺衍生物等。这些抗氧化剂之中,就硬化膜的着色、膜厚减少的观点而言,特优选酚系抗氧化剂。这些抗氧化剂可单独使用1种,也可以将2种以上混合使用。

[0435] 作为酚系抗氧化剂的市售品,例如可列举:Adekastab A0-60(艾迪科斯塔卜A0-60)、Adekastab A0-80(艾迪科斯塔卜A0-80)(以上,艾迪科(ADEKA)(股份)制造),Irganox1098(伊拉加诺克斯1098)(日本汽巴(Ciba Japan)(股份)制造)。

[0436] 相对于感光性树脂组合物的总固体成分,(K)抗氧化剂的含量优选0.1质量%~6质量%,更优选0.2质量%~5质量%,特优选0.5质量%~4质量%。通过设为该范围内,所形成的膜可获得充分的透明性、且图案形成时的感光度也变得良好。

[0437] 另外,也可以将“高分子添加剂的新进展(日刊工业新闻社(股份))”中所记载的各种紫外线吸收剂、或金属钝化剂等作为抗氧化剂以外的添加剂,添加至本发明的感光性树脂组合物中。

[0438] <(L)交联剂>

[0439] 视需要,本发明的感光性树脂组合物优选含有交联剂(L)。作为交联剂(L),例如可添加以下所述的分子内具有2个以上的环氧基或氧杂环丁基的化合物、含有烷氧基甲基的交联剂、具有至少1个乙烯性不饱和双键的化合物。通过添加交联剂(L),可使硬化膜变成更牢固的膜。可添加以下的化合物作为交联剂。

[0440] <分子内具有2个以上的环氧基的化合物>

[0441] 作为分子内具有2个以上的环氧基的化合物的具体例,可列举:双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、脂肪族环氧树脂等。

[0442] 这些化合物可作为市售品而获得。例如,作为双酚A型环氧树脂,可列举JER827、JER828、JER834、JER1001、JER1002、JER1003、JER1055、JER1007、JER1009、JER1010(以上,日本环氧树脂(Japan Epoxy Resins)(股份)制造),EPICLON860(艾皮克隆860)、EPICLON1050(艾皮克隆1050)、EPICLON1051(艾皮克隆1051)、EPICLON1055(艾皮克隆1055)(以上,迪爱生(股份)制造)等,作为双酚F型环氧树脂,可列举JER806、JER807、JER4004、JER4005、JER4007、JER4010(以上,日本环氧树脂(股份)制造),EPICLON830(艾皮克隆830)、EPICLON835(艾皮克隆835)(以上,迪爱生(股份)制造),LCE-21、RE-602S(以上,日本化药(股份)制造)等,作为苯酚酚醛清漆型环氧树脂,可列举JER152、JER154、JER157S65、JER157S70(以上,日本环氧树脂(股份)制造),EPICLON N-740(艾皮克隆N-740)、EPICLON N-770(艾皮克隆N-770)、EPICLON N-775(艾皮克隆N-775)(以上,迪爱生(股份)制造)等,作为甲酚酚醛清漆型环氧树脂,可列举EPICLON N-660(艾皮克隆N-660)、EPICLON N-665(艾皮克隆N-665)、EPICLON N-670(艾皮克隆N-670)、EPICLON N-673(艾皮克隆N-673)、EPICLON N-680(艾皮克隆N-680)、EPICLON N-690(艾皮克隆N-690)、EPICLON N-695(艾皮克隆N-695)(以上,迪爱生(股份)制造),EOCN-1020(以上,日本化药(股份)制造)等,作

为脂肪族环氧树脂,可列举 ADEKA RESIN EP-4080S (艾迪科树脂 EP-4080S)、ADEKA RESIN EP-4085S (艾迪科树脂 EP-4085S)、ADEKA RESIN EP-4088S (艾迪科树脂 EP-4088S) (以上,艾迪科(股份)制造), Celloxide2021P (西萝克塞德 2021P)、Celloxide2081 (西萝克塞德 2081)、Celloxide2083 (西萝克塞德 2083)、Celloxide2085 (西萝克塞德 2085)、EHPE3150、EPOLEAD PB3600 (艾波立德 PB3600)、EPOLEAD PB4700 (艾波立德 PB4700) (以上,大赛璐(DaiceI)化学工业(股份)制造)等。除此以外,可列举:ADEKA RESIN EP-4000S (艾迪科树脂 EP-4000S)、ADEKA RESIN EP-4003S (艾迪科树脂 EP-4003S)、ADEKA RESIN EP-4010S (艾迪科树脂 EP-4010S)、ADEKA RESIN EP-4011S (艾迪科树脂 EP-4011S) (以上,艾迪科(股份)制造), NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502 (以上,艾迪科(股份)制造)等。这些化合物可单独使用 1 种、或将 2 种以上组合使用。

[0443] 这些化合物之中,作为优选的化合物,可列举:双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、脂肪族环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂。特优选双酚 A 型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、脂肪族环氧树脂。

[0444] <分子内具有 2 个以上的氧杂环丁基的化合物>

[0445] 作为分子内具有 2 个以上的氧杂环丁基的化合物的具体例,可使用 OXT-121、OXT-221、OX-SQ、PNOX (以上,东亚合成(股份)制造)。

[0446] 当将树脂成分的总量设为 100 重量份时,具有环氧基或氧杂环丁基的化合物在感光性树脂组合物中的添加量优选 1 重量份~50 重量份,更优选 3 重量份~30 重量份。

[0447] <含有烷氧基甲基的交联剂>

[0448] 作为含有烷氧基甲基的交联剂,优选烷氧基甲基化三聚氰胺、烷氧基甲基化苯并胍胺、烷氧基甲基化甘脲及烷氧基甲基化脲等。这些交联剂分别通过将羟甲基化三聚氰胺、羟甲基化苯并胍胺、羟甲基化甘脲、或羟甲基化脲的羟甲基变换成烷氧基甲基而获得。该烷氧基甲基的种类并无特别限定,例如可列举甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、丁氧基甲基等,但就逸气的产生量的观点而言,特优选甲氧基甲基。这些交联性化合物之中,作为优选的交联性化合物,可列举烷氧基甲基化三聚氰胺、烷氧基甲基化苯并胍胺、烷氧基甲基化甘脲,就透明性的观点而言,特优选烷氧基甲基化甘脲。

[0449] 这些含有烷氧基甲基的交联剂可作为市售品而获得,例如可优选使用 Cymel300 (赛美尔 300)、Cymel301 (赛美尔 301)、Cymel303 (赛美尔 303)、Cymel370 (赛美尔 370)、Cymel325 (赛美尔 325)、Cymel327 (赛美尔 327)、Cymel701 (赛美尔 701)、Cymel266 (赛美尔 266)、Cymel267 (赛美尔 267)、Cymel238 (赛美尔 238)、Cymel1141 (赛美尔 1141)、Cymel272 (赛美尔 272)、Cymel202 (赛美尔 202)、Cymel1156 (赛美尔 1156)、Cymel1158 (赛美尔 1158)、Cymel1123 (赛美尔 1123)、Cymel1170 (赛美尔 1170)、Cymel1174 (赛美尔 1174)、CymelUFR65 (赛美尔 UFR65) (以上,三井氰胺(Mitsui Cyanamid) (股份)制造), Nikalac MX-750 (尼卡拉克 MX-750)、Nikalac MX-032 (尼卡拉克 MX-032)、Nikalac MX-706 (尼卡拉克 MX-706)、Nikalac MX-708 (尼卡拉克 MX-708)、Nikalac MX-40 (尼卡拉克 MX-40)、Nikalac MX-31 (尼卡拉克 MX-31)、Nikalac MX-270 (尼卡拉克 MX-270)、Nikalac MX-280 (尼卡拉克 MX-280)、Nikalac MX-290 (尼卡拉克 MX-290)、Nikalac MS-11 (尼卡拉克 MS-11)、Nikalac MW-30HM (尼卡拉克 MW-30HM)、Nikalac MW-100LM (尼卡拉克 MW-100LM)、Nikalac MW-390 (尼卡拉克 MW-390) (以上,三和化学(Sanwa Chemical) (股份)制造)等。

[0450] 相对于树脂成分 100 重量份,在本发明的感光性树脂组合物中使用含有烷氧基甲基的交联剂时,含有烷氧基甲基的交联剂的添加量优选 0.05 重量~50 重量份,更优选 0.5 重量~10 重量份。通过在该范围内添加,可获得显影时的优选的碱溶解性、及硬化后的膜的优异的耐溶剂性。

[0451] <具有至少 1 个乙烯性不饱和双键的化合物>

[0452] 作为具有至少 1 个乙烯性不饱和双键的化合物,可优选使用单官能(甲基)丙烯酸酯、二官能(甲基)丙烯酸酯、三官能以上的(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0453] 作为单官能(甲基)丙烯酸酯,例如可列举:(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、卡必醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸 3-甲氧基丁酯、邻苯二甲酸 2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-2-羟基丙酯等。

[0454] 作为二官能(甲基)丙烯酸酯,例如可列举:乙二醇(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、双苯氧基乙醇衍二丙烯酸酯等。

[0455] 作为三官能以上的(甲基)丙烯酸酯,例如可列举:三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三((甲基)丙烯酰氧基乙基)磷酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

[0456] 这些具有至少 1 个乙烯性不饱和双键的化合物可单独使用 1 种、或将 2 种以上组合使用。

[0457] 相对于树脂成分 100 重量份,本发明的感光性树脂组合物中的具有至少 1 个乙烯性不饱和双键的化合物的使用比例优选 50 重量份以下,更优选 30 重量份以下。通过以此种比例含有具有至少 1 个乙烯性不饱和双键的化合物,可提升由本发明的感光性树脂组合物所获得的绝缘膜的耐热性及表面硬度等。当添加具有至少 1 个乙烯性不饱和双键的化合物时,优选添加(J)热自由基产生剂。

[0458] 以质量换算计,相对于总固体成分,本发明的正型感光性树脂组合物优选至少在 0.1 质量%~10 质量%的范围内包含所述光酸产生剂(B)、且在合计为 40 质量%~95 质量%的范围内包含树脂(A)。进而,相对于总固体成分,更优选在合计为 40 质量%~95 质量%的范围内包含树脂(A),在 0.1 质量%~10 质量%的范围内包含光酸产生剂(B),且在 3 质量%~40 质量%的范围内包含交联剂(D)。

[0459] <增感剂>

[0460] 本发明的感光性树脂组合物优选在与光酸产生剂(B)的组合中含有增感剂,以促进光酸产生剂的分解。增感剂吸收光化射线或放射线而成为电子激发状态。成为电子激发状态的增感剂与光酸产生剂接触,而产生电子移动、能量移动、发热等作用。由此,光酸产生剂产生化学变化而分解,并生成酸。作为优选的增感剂的例子,可列举属于以下的化合物类、且在 350nm~450nm 的波段的任一者中具有吸收波长的化合物。

[0461] 多核芳香族类(例如茈、茈、三亚苯、葱、9,10-二丁氧基葱、9,10-二乙氧基葱、3,7-二甲氧基葱、9,10-二丙氧基葱)、氧杂葱类(例如荧光素、曙红、赤藓红、玫瑰红 B、孟加拉玫瑰红)、氧杂葱酮类(例如氧杂葱酮、硫杂葱酮、二甲基硫杂葱酮、二乙基硫杂葱酮)、花青类(例如硫杂羰花青、氧杂羰花青)、部花青素类(例如部花青素、羰部花青素)、若丹菁类、

氧杂菁类、噻嗪类(例如硫堇、亚甲基蓝、甲苯胺蓝)、吡啶类(例如吡啶橙、氯黄素、吡啶黄)、吡啶酮类(例如吡啶酮、10-丁基-2-氯吡啶酮)、蒽醌类(例如蒽醌)、方酸类(例如方酸)、苯乙炔基类、碱性苯乙炔基类(例如 2-[2-[4-(二甲基氨基)苯基]乙炔基]苯并恶唑)、香豆素类(例如 7-二乙基氨基-4-甲基香豆素、7-羟基-4-甲基香豆素、2,3,6,7-四氢-9-甲基-1H,5H,11H[1]苯并吡喃并[6,7,8-ij]喹啉-11-酮)。

[0462] 这些增感剂之中,优选多核芳香族类、吡啶酮类、苯乙炔基类、碱性苯乙炔基类、香豆素类,更优选多核芳香族类。多核芳香族类之中,最优选蒽衍生物。

[0463] (硬化膜的形成方法)

[0464] 其次,对本发明的硬化膜的形成方法进行说明。

[0465] 本发明的硬化膜的形成方法的特征在于包括以下的(1)~(5)的步骤。

[0466] (1) 将本发明的感光性树脂组合物应用在基板上的步骤;

[0467] (2) 从所应用的感光性树脂组合物中去除溶剂的步骤;

[0468] (3) 利用光化射线进行曝光的步骤;

[0469] (4) 利用水性显影液进行显影的步骤;

[0470] (5) 进行热硬化的步骤(后烘烤步骤)。

[0471] 以下依次对各步骤进行说明。

[0472] 在(1)的步骤中,将本发明的感光性树脂组合物应用(通常为涂布)在基板上而制成含有溶剂的湿润膜。

[0473] 若在加热步骤前加入全面照射光化射线的步骤,则可利用通过照射光化射线所产生的酸来促进交联反应。

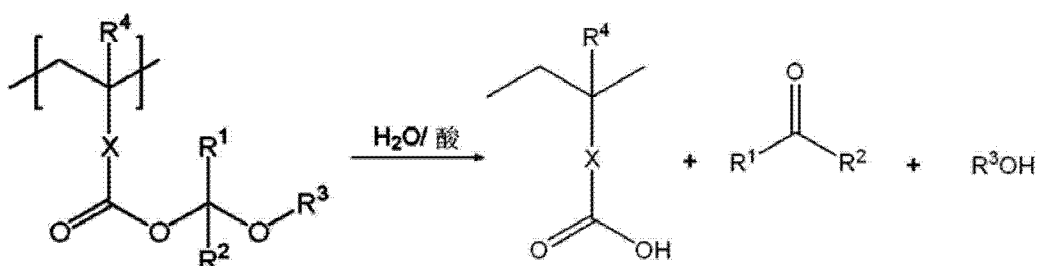
[0474] 其次,对使用本发明的正型感光性树脂组合物的硬化膜的形成方法进行具体说明。

[0475] 在(2)的溶剂去除步骤中,通过减压(真空)及/或加热而从所应用的所述膜中去除溶剂,从而在基板上形成干燥膜。

[0476] 在(3)的曝光步骤中,对所获得的涂膜照射波长为 300nm 以上、450nm 以下的光化射线。在该步骤中,(B)光酸产生剂分解并产生酸。(A)成分中所含有的酸分解性基因所产生的酸的触媒作用而得到水解,从而生成羧基或酚性羟基。通过对所获得的膜照射光化射线,光酸产生剂分解并产生酸。通过所产生的酸的触媒作用,树脂(A)中所含有的由通式(A2')所表示的构成单元中的酸解离性基因水解反应而解离,并生成羧基。继而,通过使用碱性显影液进行显影,将包含具有容易溶解于碱性显影液中的羧基的树脂的曝光部去除,而形成正像。

[0477] 以下表示该水解反应的反应式。

[0478]



[0479] 在生成有酸触媒的区域中,为了加快所述水解反应,视需要可进行曝光后加热处理:曝光后烘烤(Post Exposure Bake)(以下,也称为“PEB”)。通过 PEB,可促进来自酸分解性基的羧基或酚性羟基的生成。

[0480] 本发明中的由式(1)所表示的单体单元中的酸分解性基由于酸分解的活化能低,容易因曝光所产生的源自光酸产生剂的酸而分解,并产生羧基或酚性羟基,因此未必进行 PEB,也可以通过显影而形成正像。

[0481] 再者,也可以在比较低的温度下进行 PEB,由此不产生交联反应,而促进酸分解性基的水解。进行 PEB 时的温度优选 30℃ 以上、130℃ 以下,更优选 40℃ 以上、110℃ 以下,特优选 50℃ 以上、80℃ 以下。

[0482] 在(4)的进行显影的步骤中,使用碱性显影液对具有已游离的羧基或酚性羟基的共聚物进行显影。将包含具有容易溶解于碱性显影液中的羧基或酚性羟基的树脂组合物的曝光部区域去除,由此形成正像。

[0483] 在(5)的进行后烘烤的步骤中,通过对所获得的正像进行加热,可使单体单元(a1)中的酸分解性基进行热分解而生成羧基或酚性羟基,并与单体单元(a2)的交联基进行交联,由此可形成硬化膜。该加热优选加热至 150℃ 以上的高温,更优选加热至 180℃ ~ 250℃,特优选加热至 200℃ ~ 250℃。加热时间可根据加热温度等而适宜设定,但优选设为 10 分钟 ~ 90 分钟的范围内。

[0484] 若在后烘烤步骤之前加入对显影图案全面照射光化射线,优选紫外线的步骤,则可利用通过照射光化射线所产生的酸来促进交联反应。

[0485] 其次,对使用本发明的感光性树脂组合物的硬化膜的形成方法进行具体说明。

[0486] <感光性树脂组合物的制备方法>

[0487] 以规定的比例且以任意的方法将各种成分混合,然后进行搅拌溶解来制备感光性树脂组合物。例如,也可以在事先使各个成分溶解于溶剂中而制成溶液后,将这些成分以规定的比例混合来制备树脂组合物。如以上般制备的组合物溶液也可以在使用孔径为 0.2 μm 的过滤器等进行过滤后,供于使用。

[0488] <应用步骤及溶剂去除步骤>

[0489] 将感光性树脂组合物应用在规定基板上,通过减压及 / 或加热(预烘烤)来去除溶剂,由此可形成所期望的干燥涂膜。作为所述基板,例如在液晶显示元件的制造中,可例示设置偏光板,进而视需要设置黑色矩阵层、彩色滤光片层,进而设置透明导电电路层而成的玻璃板等。将感光性树脂组合物应用在基板上的方法并无特别限定,例如可使用狭缝涂布法、喷雾法、辊涂法、旋转涂布法等方法。其中,就适合于大型基板这一观点而言,优选狭缝涂布法。若以大型基板来制造,则生产性高而优选。此处所谓大型基板,是指各边为 1m 以上的大小的基板。

[0490] 另外,(2)溶剂去除步骤的加热条件是在未曝光部中的树脂成分中的单体单元(a1)中,酸分解性基分解,且不使树脂成分可溶解于碱性显影液中的范围,也根据各成分的种类或调配比而不同,但优选在 80℃ ~ 130℃ 下加热 30 秒 ~ 120 秒左右。

[0491] <曝光步骤及显影步骤(图案形成方法)>

[0492] 在曝光步骤中,经由具有规定的图案的遮罩,对设置有涂膜的基板照射光化射线。在曝光步骤后,视需要进行加热处理(PEB),然后在显影步骤中,使用碱性显影液将曝光部

区域去除而形成影像图案。

[0493] 在利用光化射线的曝光中,可使用低压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、化学灯、发光二极管(Light Emitting Diode, LED)光源、准分子激光产生装置等,可优选使用 g 射线(436nm)、i 射线(365nm)、h 射线(405nm)等具有 300nm 以上、450nm 以下的波长的光化射线。另外,视需要也可以通过如长波长截止滤波器、短波长截止滤波器、带通滤波器般的分光滤波器来调整照射光。

[0494] 优选在显影步骤中所使用的显影液中含有碱性化合物。作为碱性化合物,例如可使用:氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物类;碳酸钠、碳酸钾等碱金属碳酸盐类;重碳酸钠、重碳酸钾等碱金属重碳酸盐类;氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化膦碱等氢氧化铵类;硅酸钠、偏硅酸钠等的水溶液。另外,也可以将向所述碱类的水溶液中添加适当量甲醇或乙醇等水溶性有机溶剂或界面活性剂而成的水溶液用作显影液。

[0495] 显影液的 pH 优选 10.0 ~ 14.0。

[0496] 显影时间优选 30 秒~180 秒,另外,显影的方法可为水坑式(puddle)显影法、浸渍法等任一种方法。显影后,可进行 30 秒~90 秒的流水清洗,而形成所期望的图案。

[0497] <后烘烤步骤(交联步骤)>

[0498] 使用加热板或烘箱等加热装置,在规定的温度,例如 180℃~250℃下,以规定的时间,例如若在加热板上则为 5 分钟~60 分钟,若为烘箱则为 30 分钟~90 分钟,对与通过显影而获得的未曝光区域相对应的图案进行加热处理,由此使树脂成分中的酸分解性基分解,而产生羧基或酚性羟基,然后与交联性基进行反应而进行交联,由此可形成耐热性、硬度等优异的保护膜或层间绝缘膜。另外,当进行加热处理时,也可以在氮气环境下进行,由此提升透明性。

[0499] 再者,优选在加热处理之前,利用光化射线对形成有图案的基板进行再曝光后,进行后烘烤(再曝光/后烘烤),由此从存在于未曝光部分中的(B)成分产生酸,并使其作为促进交联步骤的触媒发挥功能。

[0500] 即,本发明的硬化膜的形成方法优选在显影步骤与后烘烤步骤之间,包括利用光化射线进行再曝光的再曝光步骤。再曝光步骤中的曝光只要利用与所述曝光步骤相同的方法来进行即可,在所述再曝光步骤中,优选对基板的通过本发明的感光性树脂组合物而形成有膜之侧进行全面曝光。

[0501] 再曝光步骤的优选的曝光量为 $100\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 1,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0502] 通过本发明的感光性树脂组合物,可获得绝缘性优异、在高温下进行烘烤时也具有高透明性的层间绝缘膜。使用本发明的感光性树脂组合物而成的层间绝缘膜具有高透明性,且硬化膜物性优异,因此对于有机 EL 显示装置或液晶显示装置的用途有用。

[0503] 作为本发明的有机 EL 显示装置或液晶显示装置,除具有使用所述本发明的感光性树脂组合物所形成的平坦化膜或层间绝缘膜以外,并无特别限制,可列举采用各种构造的公知的各种有机 EL 显示装置或液晶显示装置。

[0504] 另外,本发明的感光性树脂组合物及本发明的硬化膜并不限于所述用途,可用于各种用途。例如,除平坦化膜或层间绝缘膜以外,也可以适宜地用于彩色滤光片的保护膜、或用以将液晶显示装置中的液晶层的厚度保持为固定的垫片(spacer)、或固体摄影元件中设置在彩色滤光片上的微透镜等。

[0505] 图 1 表示有机 EL 显示装置的一例的构成概念图。表示底部发光型的有机 EL 显示装置中的基板的示意剖面图,且具有平坦化膜 4。

[0506] 在玻璃基板 6 上形成底栅型的 TFT1,并在覆盖该 TFT1 的状态下形成包含 Si_3N_4 的绝缘膜 3。在绝缘膜 3 上形成此处省略了图示的接触孔后,经由该接触孔而在绝缘膜 3 上形成连接于 TFT1 的配线 2 (高度为 $1.0 \mu\text{m}$)。配线 2 是用以将 TFT1 间、或将其后的步骤中形成的有机 EL 元件与 TFT1 加以连接的线。

[0507] 进而,为了使由配线 2 的形成所产生的凹凸平坦化,在埋入由配线 2 所产生的凹凸的状态下,在绝缘膜 3 上形成平坦化膜 4。

[0508] 在平坦化膜 4 上形成底部发光型的有机 EL 元件。即,使包含 ITO 的第一电极 5 经由接触孔 7 连接于配线 2 而形成在平坦化膜 4 上。另外,第一电极 5 相当于有机 EL 元件的阳极。

[0509] 形成覆盖第一电极 5 的周缘的形状的绝缘膜 8,通过设置该绝缘膜 8,可防止第一电极 5 与其后的步骤中所形成的第二电极之间的短路。

[0510] 进而,虽然图 1 中未图示,但经由所期望的图案遮罩而依次进行蒸镀来设置空穴传输层、有机发光层、电子传输层,继而,在基板上方的整个面上形成包含 Al 的第二电极,然后通过使用密封用玻璃板与紫外线硬化型环氧树脂进行贴合来密封,而获得在各有机 EL 元件上连接用以对其进行驱动的 TFT1 而成的有源矩阵型的有机 EL 显示装置。

[0511] 图 2 是表示有源矩阵方式的液晶显示装置 10 的一例的概念剖面图。该彩色液晶显示装置 10 为背面具有背光单元 12 的液晶面板,液晶面板配置有 TFT16 的元件,所述 TFT16 的元件与配置在贴附有偏光膜的 2 片玻璃基板 14、玻璃基板 15 之间的所有像素相对应。在形成于玻璃基板上的各元件中,通过形成在硬化膜 17 中的接触孔 18 而布线有形成像素电极的 ITO 透明电极 19。在 ITO 透明电极 19 上设置有液晶 20 的层、及配置有黑色矩阵的 RGB 彩色滤光片 22。

[0512] 作为本发明的有机 EL 显示装置及液晶显示装置所具备的 TFT (Thin-Film Transistor) 的具体例,可列举:非晶硅-TFT、低温多晶硅-TFT、氧化物半导体 TFT 等。本发明的硬化膜由于电特性优异,因此可与这些 TFT 组合后优选使用。

[0513] 另外,作为本发明的液晶显示装置可采用的液晶驱动方式,可列举:扭曲向列(Twisted Nematic, TN)方式、垂直配向(Vertical Alignment, VA)方式、共面切换(In-Plane Switching, IPS)方式、边缘场切换(Fringes Field Switching, FFS)方式、光学补偿弯曲(Optically Compensated Bend, OCB)方式等。

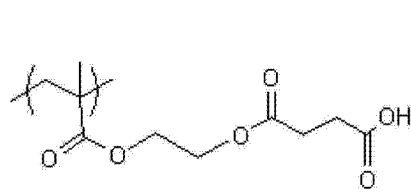
[0514] 另外,作为本发明的液晶显示装置可采用的液晶配向膜的具体的配向方式,可列举摩擦配向法、光配向方式等。另外,也可以通过日本专利特开 2003-149647 号公报或日本专利特开 2011-257734 号公报中所记载的聚合物稳定配向(Polymer Sustained Alignment, PSA)技术而得到聚合物配向支持。

[0515] 实施例

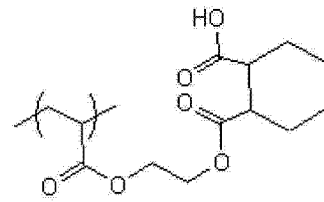
[0516] 以下,列举实施例来更具体地说明本发明。只要不脱离本发明的主旨,则以下的实施例中所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理程序等可适宜变更。因此,本发明的范围并不限定于以下所示的具体例。再者,只要事先无特别说明,则“份”、“%”为质量基准。

[0517] 在以下的合成例中,以下的符号分别表示以下的化合物。

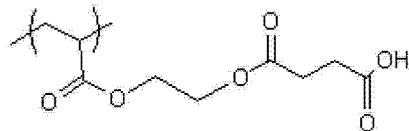
- [0518] V-65 :2, 2' - 偶氮双 (2, 4- 二甲基戊腈) (和光纯药工业制造)
- [0519] V-601 :二甲基 -2, 2' - 偶氮双 (丙酸 2- 甲酯) (和光纯药工业制造)
- [0520] MAEVE :甲基丙烯酸 1- 乙氧基乙酯
- [0521] MATHF :甲基丙烯酸四氢 -2H- 呋喃 -2- 基酯
- [0522] MATHP :甲基丙烯酸四氢 -2H- 吡喃 -2- 基酯
- [0523] NBMA :正丁氧基甲基丙烯酸酰胺 (NBMA, 东京化成制造)
- [0524] GMA :甲基丙烯酸缩水甘油酯
- [0525] St :苯乙烯
- [0526] MMA :甲基丙烯酸甲酯
- [0527] MAA :甲基丙烯酸
- [0528] EDM :二乙二醇乙基甲基醚 (东邦化学工业制造, Hisolve EDM (亥梭卜 EDM))
- [0529] OXE-30 :甲基丙烯酸 (3- 乙基氧杂环丁烷 -3- 基) 甲酯 (大阪有机化学工业 (股份) 制造)
- [0530] DCPM :甲基丙烯酸 (三环 [5. 2. 1. 0^{2,6}] 癸烷 -8- 基) 酯
- [0531] (a3-1) ~ (a3-3)、(a3-5) ~ (a3-7)、(a3-9)、(a3-10)、(a3-14)、(a3-16) 为下述化合物。
- [0532]



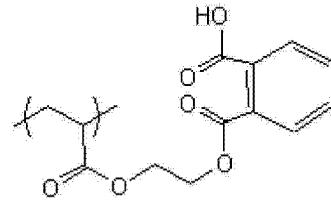
(a3-1)



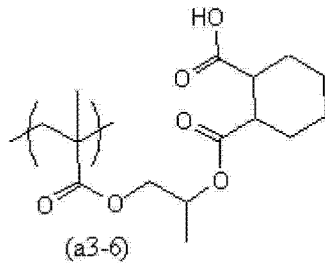
(a3-2)



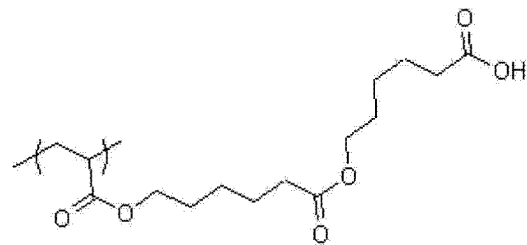
(a3-3)



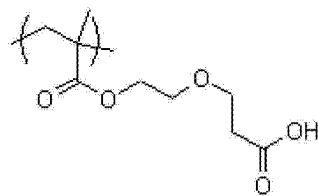
(a3-5)



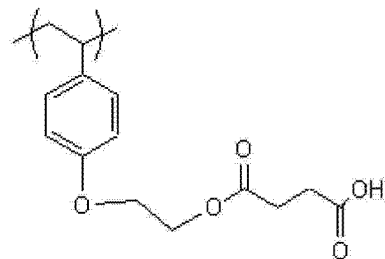
(a3-6)



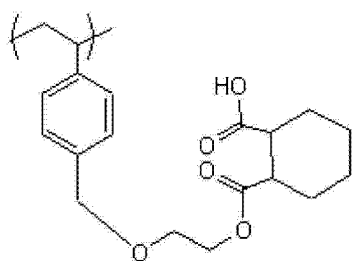
(a3-7)



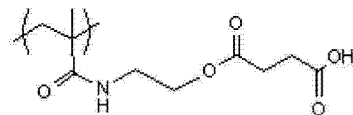
(a3-9)



(a3-10)

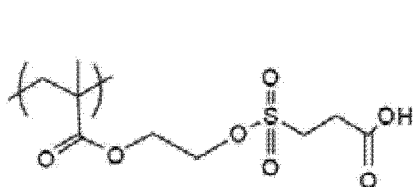


(a3-14)

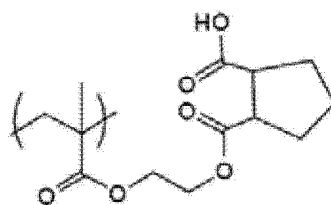


(a3-16)

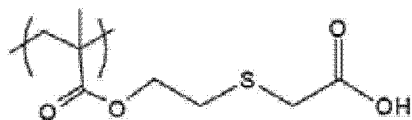
[0533]



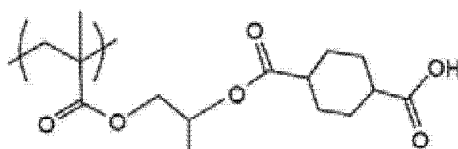
(a3-23)



(a3-24)



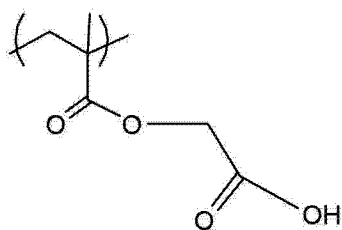
(a3-25)



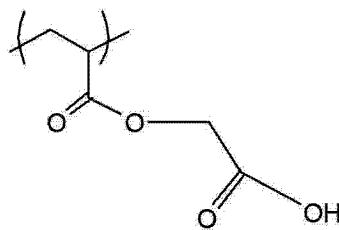
(a3-26)

[0534] (x-1)、(x-2)、(x-3)、(x-4) 为下述化合物。

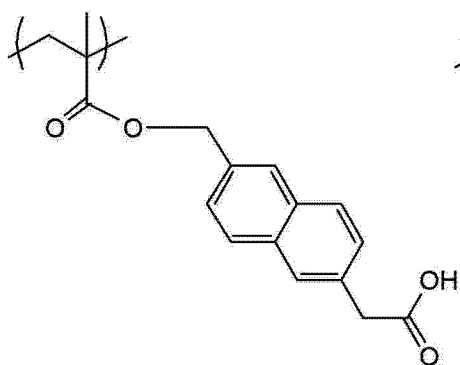
[0535]



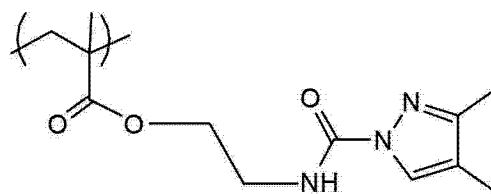
(x-1)



(x-2)



(x-3)



(x-4)

[0536] <聚合物 C-2 的合成>

[0537] 将二乙二醇乙基甲基醚(东邦化学工业制造, Hisolve EDM (亥梭卜 EDM), 36g) 作为溶剂而加入至三口烧瓶中, 在氮气环境下升温至 70℃。在氮气气流下, 将甲基丙烯酸缩水

甘油酯 34.7g (244mmol)、甲基丙烯酸甲酯 1.63g (16.3mmol)、Light Acrylate HO-a-HH (轻丙烯酸酯 HO-a-HH) (共荣社制造, 7.04g, 26.06mmol)、苯乙烯 4.07g (39.08mmol) 的混合溶液加热至 70°C。一面对该混合溶液进行搅拌, 一面历时 2.5 小时滴加自由基聚合起始剂 V-65 (和光纯药工业(股份)制造, 3.64g) 及二乙二醇乙基甲基醚 (35.6g) 的混合溶液。滴加结束后, 在 70°C 下反应 5 小时, 由此获得粘合剂 a-1 的二乙二醇乙基甲基醚溶液 (固体成分浓度 :40wt%)。所获得的聚合物 C-2 的重量平均分子量为 9,000。

[0538] < MATHF 的合成 >

[0539] 先将甲基丙烯酸 (86g, 1mol) 冷却至 15°C, 然后添加樟脑磺酸 (4.6g, 0.02mol)。向该溶液中滴加 2- 二氢呋喃 (71g, 1mol, 1.0 当量)。搅拌 1 小时后, 添加饱和碳酸氢钠 (500mL), 并利用醋酸乙酯 (500mL) 进行萃取, 利用硫酸镁进行干燥后, 将不溶物过滤, 然后在 40°C 以下进行减压浓缩, 对残渣的黄色油状物进行减压蒸馏, 而获得作为无色油状物的沸点 (bp.) 54°C ~ 56°C /3.5mmHg 馏分的甲基丙烯酸四氢 -2H- 呋喃 -2- 基酯 (MATHF) 125g (产率为 80%)。

[0540] < 聚合物 A-1 的合成 >

[0541] 将二乙二醇乙基甲基醚 (东邦化学工业制造, Hisolve EDM (亥梭卜 EDM), 43g) 作为溶剂而加入至三口烧瓶中, 在氮气环境下升温至 90°C。历时 2 小时向该溶液中滴加作为单体成分的甲基丙烯酸 1- 乙氧基乙酯 (MAEVE, 20.61g)、正丁氧基甲基丙烯酰胺 (NBMA, 东京化成制造, 14.58g)、Light Acrylate HO-a-HH (轻丙烯酸酯 HO-a-HH) (共荣社制造, 19.81g)、苯乙烯 (St, 和光纯药工业制造, 3.39g), 以及作为聚合起始剂的二甲基 -2, 2' - 偶氮双 (丙酸 2- 甲酯) (V-601, 和光纯药工业制造, 6.00g, 相对于单体为 8mol%)、二乙二醇乙基甲基醚 (东邦化学工业制造, Hisolve EDM (亥梭卜 EDM), 43g), 并使它们溶解。滴加结束后搅拌 2 小时。向该溶液中进一步添加 V-601 (1.5g, 相对于单体为 2mol%), 进而搅拌 2 小时, 然后结束反应。由此获得聚合物 A-1。重量平均分子量为 16000。

[0542] 如下述表中所示般变更单体种类等, 并同样地合成聚合物 A-2 ~ 聚合物 A-24、聚合物 A'-1 ~ 聚合物 A'-5、及聚合物 C-1、聚合物 C-3 ~ 聚合物 C-5。

[0543] [表 1]

[0544]

	(a1)		(a3)		(a2)		(a4)		Mw
	种类	摩尔%	种类	摩尔%	种类	摩尔%	种类	摩尔%	
A-1	MAEVE	40	a3-2	22.5	NBMA	27.5	St	10	16000
A-2	MATHF	40	a3-2	12.5	NBMA	27.5	MMA	20	14500
A-3	MATHF	40	a3-1	12.5	NBMA	27.5	MMA	20	15500
A-4	MATHF	40	a3-3	22.5	NBMA	27.5	MMA	20	15200
A-5	MATHF	40	a3-5	32.5	NBMA	27.5	MMA	20	15400
A-6	MATHF	40	a3-9	32.5	NBMA	27.5	MMA	20	15400
A-7	MATHF	40	a3-9	32.5	NBMA	27.5	MMA	20	15400
A-8	MATHF	40	a3-7	32.5	NBMA	27.5	MMA	20	15400
A-9	MATHF	40	a3-10	22.5	NBMA	27.5	MMA	20	15000
A-10	MATHF	40	a3-2	22.5	GMA	27.5	MMA	20	14500
A-11	MATHF	40	a3-2	22.5	NBMA	27.5	DCPM	10	14400
A-12	MATHF	40	a3-2	22.5	NBMA	27.5	St	10	14300
A-13	MATHP	40	a3-2	22.5	GMA	27.5	MMA	10	15500
A-14	MATHF	40	a3-2	22.5	NBMA	27.5	MMA	10	4000
A-15	MATHF	40	a3-2	22.5	NBMA	27.5	MMA	10	9000

[0545] [表 2]

[0546]

	(a1)		(a3)		(a2)		(a4)		Mw
	种类	摩尔%	种类	摩尔%	种类	摩尔%	种类	摩尔%	
A-16	MATHF	40	a3-2	22.5	NBMA	27.5	MMA	10	48000
A-17	MATHF	40	a3-2	22.5	NBMA	27.5	MMA	10	85000
A-18	MATHF	40	a3-2	22.5	NBMA	27.5	MMA	10	14700
A-19	MATHF	30	a3-2	32.5	NBMA	17.5	MMA	20	15300
A-20	MATHF	50	a3-2	5	NBMA	35	MMA	10	15100
A-21	MATHF	25	a3-2	50	NBMA	5	MMA	20	16000
A-22	MATHF	95	a3-2	5					14500
A-23	MATHF	60	a3-3	10			MMA	20	15100
A-24	MATHF	40	a3-6	32.5	NBMA	27.5	MMA	20	15400
A-25	MATHF	40	a3-14	32.5	NBMA	27.5	MMA	20	15400
A-26	MATHF	40	a3-16	32.5	NBMA	27.5	MMA	20	15400
A-27	MATHF	40	a3-23	32.5	NBMA	27.5	MMA	20	15100
A-28	MATHF	40	a3-24	32.5	NBMA	27.5	MMA	20	15200
A-29	MATHF	40	a3-25	32.5	NBMA	27.5	MMA	20	15600
A-30	MATHF	40	a3-26	32.5	NBMA	27.5	MMA	20	15400
A'-1	MATHF	40	MAA	12.5	OXE-30	27.5	MMA	20	12000
A'-2	MATHF	40	MAA	12.5	GMA	27.5	MMA	20	12300
A'-3	MATHF	40	X-1	12.5	GMA	27.5	MMA	20	12500
A'-4	MATHF	40	X-2	12.5	GMA	27.5	MMA	20	12100
A'-5	MATHF	95	MAA	5					12800
A'-6	MAEVE	62.5			NBMA	27.5	St	10	16000
A'-7			a3-2	42.5	NBMA	47.5	St	10	16000
A'-8	MAEVE	67.5	a3-2	22.5			St	10	16000
A'-9	MATHF	40	X-3	12.5	GMA	27.5	MMA	20	15200
A'-10	MATHF	40	X-4	12.5	GMA	27.5	MMA	20	14700

[0547] [表 3]

[0548]

	(c1)		(c2)		(c3)						Mw
	种类	摩尔%	种类	摩尔%	种类	摩尔%	种类	摩尔%	种类	摩尔%	
C-1			GMA	65	MAA	15	St	15	MMA	5	9000
C-2			GMA	75	a3-2	10	St	5	MMA	10	18000
C-3			GMA	60	a3-2	30	St	5	MMA	5	13000
C-4			NBMA	40	MAA	60					20000

[0549] (感光性树脂组合物的制备)

[0550] [实施例 1]

[0551] 以成为表中记载的固体成分比的方式将成分溶解混合,利用口径为 $0.2\mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯制过滤器进行过滤,而获得实施例 1 的感光性树脂组合物。再者,溶剂使用丙二醇单甲醚醋酸酯 / 二乙二醇乙基甲基醚 / 1,3-丁二醇二醋酸酯 =60/37/3 (重量比) 的混合溶剂,且以粘度变成 $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的方式进行调整。

[0552] [实施例 2 ~ 实施例 36、比较例 1 ~ 比较例 5]

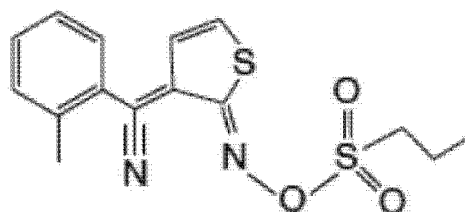
[0553] 将实施例 1 中所使用的各化合物变更成表 4 ~ 表 7 中所记载的化合物,除此以外,与实施例 1 同样地制备。

[0554] 表示实施例、比较例中所使用的各化合物的略号的详细情况如下所述。

[0555] B-1 :PAG-103 (巴斯夫(BASF)公司制造)

[0556]

B-1

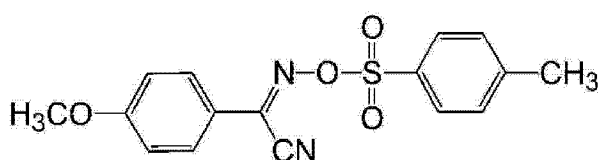


[0557] B-2 :PAI-101 (汽巴精化(Ciba Specialty Chemicals)公司制造)

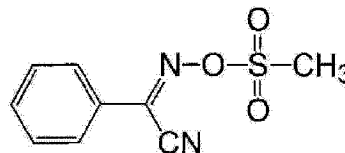
[0558] B-3 :下述所示的结构(其后说明合成例)

[0559] B-4 :下述所示的结构(其后说明合成例)

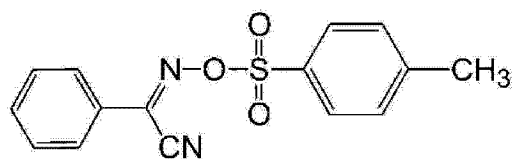
[0560]



B-2 (PAI-101)、



B-3



B-4

[0561] < B-3 的合成 >

[0562] 作为 B-3 所表示的化合物 (α -(甲基磺酰氧基亚氨基)-2-苯基乙腈) 如以下般合成。

[0563] [α -(羟基亚氨基)-2-苯基乙腈的合成]

[0564] 使苯基乙腈 5.85g (东京化成公司制造) 混合在四氢呋喃 :50ml (和光纯药公司制造) 中, 然后置于冰浴中来将反应液冷却至 5°C 以下。继而, 滴加 SM-28 (甲醇钠 28% 的甲醇溶液, 和光纯药公司制造) 11.6g, 在冰浴下搅拌 30 分钟来进行反应。继而, 一面将内温保持为 20°C 以下一面滴加亚硝酸异戊酯 7.03g (东京化成公司制造), 滴加结束后使反应液在室温下反应 1 小时。将所获得的反应液投入至溶解有氢氧化钠 1g 的水 150mL 中并使其完全溶解, 继而添加醋酸乙酯 100ml 来进行分液, 获得约 180ml 的具有目标物的水层。进而, 再次添加醋酸乙酯 100ml, 利用浓盐酸使水层变成 pH 为 3 以下的酸性, 然后对产物进行萃取、浓缩。若利用己烷对所获得的粗结晶进行清洗, 则以 63% 的产率获得 α -(羟基亚氨基)-2-苯基乙腈 4.6g。

[0565] [α -(甲基磺酰氧基亚氨基)-2-苯基乙腈(化合物 B-3) 的合成]

[0566] 使 α -(羟基亚氨基)-2-苯基乙腈 11.5g 溶解在四氢呋喃 :100ml (和光纯药公司制造) 中, 然后置于冰浴中来将反应液冷却至 5°C 以下。继而, 滴加甲烷磺酰氯 9.9g (和光纯药公司制造), 继而一面将内温保持为 20°C 以下一面滴加三乙胺 9.55g (和光纯药公司制造), 然后在冰浴下搅拌 1 小时来进行反应。

[0567] 将所获得的反应液滴加至水 500mL 中, 并在室温下搅拌一小时。若对所获得的粉末状的析出物进行过滤、干燥, 则以 90% 的产率获得 α -(甲基磺酰氧基亚氨基)-2-苯基乙腈(化合物 B-5) 16g。该化合物的 H-NMR 光谱显示产物为脞结构异构物(顺/反(syn/anti)) 的混合物, 其存在比为 syn : anti = 25/75。

[0568] < B-4 的合成 >

[0569] 根据日本专利特表 2002-528451 号公报的段落号 [0108] 中所记载的方法, 合成 α -(对甲苯磺酰氧基亚氨基) 苯基乙腈(化合物 B-4)。

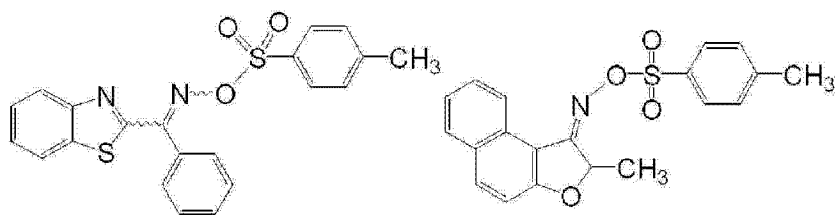
[0570] B-5 : 下述所示的结构(其后说明合成例)

[0571] B-6 : 下述所示的结构(其后说明合成例)

[0572] B-7 : 下述所示的结构(其后说明合成例)

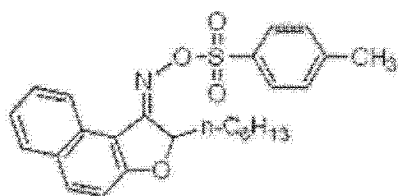
[0573] B-8 : 下述所示的结构(其后说明合成例)

[0574]

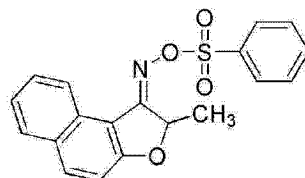


B-5、

B-6



B-7、



B-8

[0575] < B-5 的合成 >

[0576] 1-1. 合成中间物 B-5A 的合成

[0577] 在室温(25℃)下,使 2-氨基苯硫醇:31.3g(东京化成工业(股份)制造)溶解在甲苯:100mL(和光纯药工业(股份)制造)中。继而,向所获得的溶液中滴加苯基乙酰氯:40.6g(东京化成工业(股份)制造),在室温下搅拌 1 小时,继而在 100℃下搅拌 2 小时来进行反应。向所获得的反应液中加入水 500mL 而使所析出的盐溶解,对甲苯油分进行萃取,并利用旋转蒸发器对萃取液进行浓缩,而获得合成中间物 B-5A。

[0578] 1-2. B-5 的合成

[0579] 使以所述方式获得的合成中间物 B-5A 2.25g 混合在四氢呋喃:10 mL(和光纯药工业(股份)制造)中后,置于冰浴中来将反应液冷却至 5℃以下。继而,向反应液中滴加氢氧化四甲基铵:4.37g(25 质量% 甲醇溶液,Alfa Acer(阿尔发艾实)公司制造),在冰浴下搅拌 0.5 小时来进行反应。进而,一面将内温保持为 20℃以下一面滴加亚硝酸异戊酯:7.03g,滴加结束后将反应液升温至室温为止,然后搅拌一小时。

[0580] 继而,将反应液冷却至 5℃以下后,投入对甲苯磺酰氯(1.9g)(东京化成工业(股份)制造),一面保持 10℃以下一面搅拌 1 小时。其后投入水 80mL,并在 0℃下搅拌 1 小时。将所获得的析出物过滤后,投入异丙醇(Isopropyl alcohol, IPA)60mL,加热至 50℃后搅拌 1 小时,并趁热进行过滤、干燥,由此获得 B-5(所述结构)1.8g。

[0581] 所获得的 B-5 的 ¹H-NMR 光谱(300MHz,氘代二甲基亚砜(Deuterated Dimethyl Sulfoxide)((D₃C)₂S=O)) 为 δ=8.2 ~ 8.17(m, 1H), 8.03 ~ 8.00(m, 1H), 7.95 ~ 7.9(m, 2H), 7.6 ~ 7.45(m, 9H), 2.45(s, 3H)。

[0582] 根据所述 ¹H-NMR 测定结果,推断所获得的 B-5 为单独 1 种的几何异构物。

[0583] < B-6 的合成 >

[0584] 向 2-萘酚(10g)、氯苯(30mL)的悬浊溶液中添加氯化铝(10.6g)、2-氯丙酰氯(10.1g),将混合液加热至 40℃后反应 2 小时。在冰浴冷却下,向反应液中滴加 4N 的 HCl 水溶液(60mL),然后添加醋酸乙酯(50mL)来进行分液。向有机层中添加碳酸钾(19.2g),在 40℃下反应 1 小时后,添加 2N 的 HCl 水溶液(60mL)来进行分液,将有机层浓缩后,利用二异丙醚(10mL)对结晶进行再打浆(reslurry),然后进行过滤、干燥而获得酮化合物(6.5g)。

[0585] 向所获得的酮化合物(3.0g)、甲醇(30mL)的悬浊溶液中添加醋酸(7.3g)、50 质

量 % 羟胺水溶液 (8.0g), 并进行加热回流。放置冷却后, 添加水 (50mL), 对所析出的结晶进行过滤, 利用冷甲醇进行清洗后, 加以干燥而获得脲化合物 (2.4g)。

[0586] 使所获得的脲化合物 (1.8g) 溶解在丙酮 (20mL) 中, 在冰浴冷却下添加三乙胺 (1.5g)、对甲苯磺酰氯 (2.4g), 升温至室温后反应 1 小时。向反应液中添加水 (50mL), 对所析出的结晶进行过滤后, 利用甲醇 (20mL) 进行再打浆, 然后进行过滤、干燥而获得 B-6 (所述结构) 2.3g。

[0587] 再者, B-6 的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱 (300MHz, CDCl_3) 为 $\delta = 8.3(\text{d}, 1\text{H}), 8.0(\text{d}, 2\text{H}), 7.9(\text{d}, 1\text{H}), 7.8(\text{d}, 1\text{H}), 7.6(\text{dd}, 1\text{H}), 7.4(\text{dd}, 1\text{H}), 7.3(\text{d}, 2\text{H}), 7.1(\text{d}, 1\text{H}), 5.6(\text{q}, 1\text{H}), 2.4(\text{s}, 3\text{H}), 1.7(\text{d}, 3\text{H})$ 。

[0588] < B-7 的合成 >

[0589] 使 2-萘酚 (20g) 溶解在 N,N-二甲基乙酰胺 (150mL) 中, 添加碳酸钾 (28.7g)、2-溴辛酸乙酯 (52.2g) 后在 100°C 下反应 2 小时。向反应液中添加水 (300mL)、醋酸乙酯 (200mL) 来进行分液, 将有机层浓缩后, 添加 48 质量 % 氢氧化钠水溶液 (23g)、乙醇 (50mL)、水 (50mL), 并进行 2 小时反应。将反应液倒出至 1N 的 HCl 水溶液 (500mL) 中, 对所析出的结晶进行过滤、水洗而获得羧酸粗产物后, 添加聚磷酸 30g 并在 170°C 下反应 30 分钟。将反应液倒出至水 (300mL) 中, 添加醋酸乙酯 (300mL) 来进行分液, 将有机层浓缩后利用硅胶柱色谱法 (silica gel column chromatography) 进行精制, 而获得酮化合物 (10g)。

[0590] 向所获得的酮化合物 (10.0g)、甲醇 (100mL) 的悬浊溶液中添加醋酸钠 (30.6g)、盐酸羟胺 (25.9g)、硫酸镁 (4.5g), 并进行 24 小时加热回流。放置冷却后, 添加水 (150mL)、醋酸乙酯 (150mL) 来进行分液, 利用水 80mL 对有机层进行 4 次分液, 并加以浓缩后, 利用硅胶柱色谱法进行精制而获得脲化合物 (5.8g)。

[0591] 针对所获得的脲 (3.1g), 与 B-6 同样地进行磺酸酯化, 而获得 B-7 (所述结构) 3.2g。

[0592] 再者, B-7 的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱 (300MHz, CDCl_3) 为 $\delta = 8.3(\text{d}, 1\text{H}), 8.0(\text{d}, 2\text{H}), 7.9(\text{d}, 1\text{H}), 7.8(\text{d}, 1\text{H}), 7.6(\text{dd}, 1\text{H}), 7.5(\text{dd}, 1\text{H}), 7.3(\text{d}, 2\text{H}), 7.1(\text{d}, 1\text{H}), 5.6(\text{dd}, 1\text{H}), 2.4(\text{s}, 3\text{H}), 2.2(\text{ddt}, 1\text{H}), 1.9(\text{ddt}, 1\text{H}), 1.4 \sim 1.2(\text{m}, 8\text{H}), 0.8(\text{t}, 3\text{H})$ 。

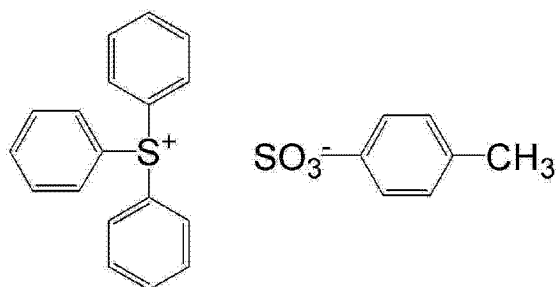
[0593] < B-8 的合成 >

[0594] 使用苯磺酰氯来代替 B-6 中的对甲苯磺酰氯, 除此以外, 以与 B-6 相同的方式合成 B-8 (所述结构)。

[0595] 再者, B-8 的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱 (300MHz, CDCl_3) 为 $\delta = 8.3(\text{d}, 1\text{H}), 8.1(\text{d}, 2\text{H}), 7.9(\text{d}, 1\text{H}), 7.8(\text{d}, 1\text{H}), 7.7-7.5(\text{m}, 4\text{H}), 7.4(\text{dd}, 1\text{H}), 7.1(\text{d}, 1\text{H}), 5.6(\text{q}, 1\text{H}), 1.7(\text{d}, 3\text{H})$ 。

[0596] B-9 : TPS-1000 (绿化学 (Midori Kagaku) 公司制造)

[0597]

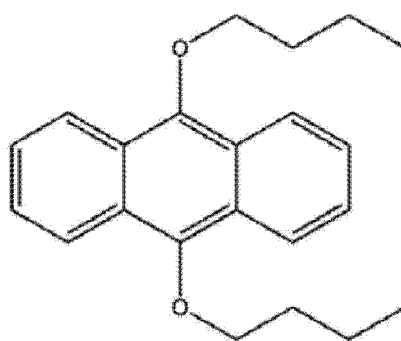


B-9 (TPS-1000)

[0598] NQD :4,4'-[1-[4-[1-[4-羟苯基]-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚(1.0摩尔)与1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰氯(2.0摩尔)的缩合物

[0599] E-1 :DBA (9,10-二丁氧基蒽,川崎化成工业制造)

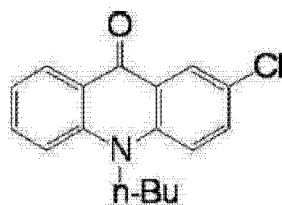
[0600]



E-1 (DBA, 9,10-二丁氧基蒽)

[0601] E-2 :NBCA (黑金化成(股份)制造)

[0602]



NBCA

[0603] F-1 :JER157S65 (商品名,苯酚酚醛清漆型环氧树脂,日本环氧树脂(Japan Epoxy Resins)(股份)制造)

[0604] F-2 :Nikalac MW-100LM (尼卡拉克 MW-100LM) (三和化学(股份)制造)

[0605] F-3 :EX-111 (长濑化成(Nagase chemteX)公司制造)

[0606] F-4 :EX-212L (长濑化成公司制造)

[0607] F-5 :Kayarad DPHA (克亚莱德 DPHA) (日本化药公司制造)

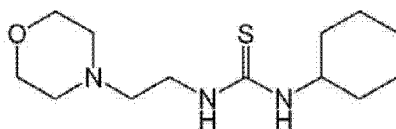
[0608] G-1 :KBM-403 (商品名,3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷,下述所示的结构,信越化学工业(股份)制造)

[0609]



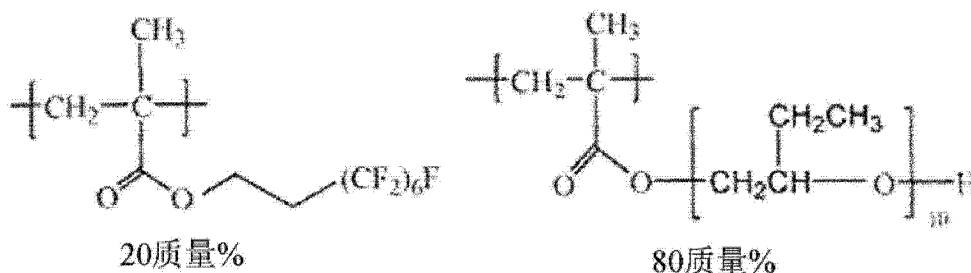
G-1 (KBM-403)

- [0610] G-2 :KBE-403 (商品名,3- 缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷,信越化学工业(股份)制造)
- [0611] G-3 :KBE-1003 (商品名,乙烯基三乙氧基硅烷,信越化学工业(股份)制造)
- [0612] G-4 :KBM-502 (商品名,3- 甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基硅烷,信越化学工业(股份)制造)
- [0613] G-5 :KBM-5103 (商品名,3- 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,信越化学工业(股份)制造)
- [0614] G-6 :KBM-803 (商品名,3- 巯基丙基三甲氧基硅烷,信越化学工业(股份)制造)
- [0615] G-7 :KBM-903 (商品名,3- 氨基丙基三甲氧基硅烷,信越化学工业(股份)制造)
- [0616] H-1 :1,5- 二氮杂双环 [4.3.0]-5- 壬烯
- [0617] H-2 :三苯基咪唑
- [0618] H-3 :下述结构
- [0619]



H-3

- [0620] I-1 :由下述结构式所表示的含有全氟烷基的非离子性表面活性剂
- [0621]



Mw: 1500

I-1

- [0622] I-2 :硅酮系表面活性剂 SH-8400 (东丽道康宁有机硅(Dow Corning Toray Silicone))
- [0623] 对通过以上方式所获得的实施例、及比较例的感光性树脂组合物进行以下所示的各评价。
- [0624] <感光度的评价>
- [0625] 将各感光性树脂组合物狭缝涂布在玻璃基板(Corning1737(康宁 1737),0.7mm 厚(康宁(Corning)公司制造))上后,在加热板上以 95°C /140 秒进行预烘烤而使溶剂挥发,从

而形成膜厚为 $4.0\ \mu\text{m}$ 的感光性树脂组合物层。

[0626] 继而,利用佳能(Canon)(股份)制造的 PLA-501F 曝光机(超高压水银灯),经由规定的遮罩对所获得的感光性树脂组合物层进行曝光。然后,利用碱性显影液(0.4wt% 的氢氧化四甲基铵水溶液),以 23°C /60 秒对曝光后的感光性组合物层进行显影后,利用超纯水淋洗 20 秒。

[0627] 将通过这些操作而以 1:1 对 $9\ \mu\text{m}$ 的线与空间(Line and Space)进行解析时的最佳 i 射线曝光量(E_{opt}) 设为感光度。再者,评价基准如下所述。3 ~ 5 为实用上无问题的水准。

[0628] 5 : 未滿 $40\text{mJ}/\text{cm}^2$

[0629] 4 : $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上、未滿 $60\text{mJ}/\text{cm}^2$

[0630] 3 : $60\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上、未滿 $80\text{mJ}/\text{cm}^2$

[0631] 2 : $80\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上、未滿 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$

[0632] 1 : $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上

[0633] <残膜率的评价>

[0634] 对显影后的未曝光部的膜厚进行测定,并求出相对于涂布后的膜厚的比率(显影后的未曝光部膜厚 \div 涂布后的膜厚 $\times 100$ (%)),由此以下述基准评价显影时的残膜率。

[0635] 5 : 98% 以上

[0636] 4 : 95% 以上、未滿 98%

[0637] 3 : 90% 以上、未滿 95%

[0638] 2 : 80% 以上、未滿 90%

[0639] 1 : 未滿 80%

[0640] <相对介电常数的评价>

[0641] 将感光性树脂组合物溶液狭缝涂布在裸晶片(N型低电阻)(SUMCO(胜高)公司制造)上后,在加热板上以 90°C 进行 2 分钟预烘烤而形成膜厚为 $3.0\ \mu\text{m}$ 的感光性树脂组合物层。利用佳能(股份)制造的 PLA-501F 曝光机(超高压水银灯),以累计照射量变成 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ (照度 : $20\text{mW}/\text{cm}^2$) 的方式对所获得的感光性树脂组合物进行曝光,然后利用烘箱在 220°C 下对该基板进行 1 小时加热,由此获得硬化膜。

[0642] 针对该硬化膜,使用 CVmap92A(四维公司(Four Dimensions Inc.)制造),以 1MHz 的测定频率测定相对介电常数,并以下述基准进行评价。可以说当该值小时,硬化膜的相对介电常数良好。

[0643] 5 : 未滿 3.5

[0644] 4 : 3.5 以上、未滿 3.7

[0645] 3 : 3.7 以上、未滿 3.9

[0646] 2 : 3.9 以上、未滿 4.2

[0647] 1 : 4.2 以上

[0648]

[表 4]

	A 成分		B 成分		C 成分		增感剂		交联剂		密接改良剂		猝灭剂		界面活性剂		感光度	残膜率	相对介电常数
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份			
实施例 1	A-1	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-1 H-2	0.01 0.01	I-1	0.1	5	5	5
实施例 2	A-2	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-1	0.02	I-2	0.1	5	5	5
实施例 3	A-3	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1 I-2	0.05 0.05	5	5	4
实施例 4	A-4	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-3	0.02	I-1	0.1	5	5	4
实施例 5	A-5	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-1 H-2	0.01 0.01	I-2	0.1	5	5	4
实施例 6	A-6	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-1	0.02	I-1 I-2	0.05 0.05	5	5	4
实施例 7	A-7	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	4	4	4
实施例 8	A-8	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	5	5	4
实施例 9	A-9	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	5	5	4
实施例 10	A-10	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	5	5	5

[0649]

[表 5]

	A 成分		B 成分		C 成分		增感剂		交联剂		密接改良剂		猝灭剂		界面活性剂		感光度	残膜率	相对介电常数
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份			
实施例 11	A-11	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	5	5	5
实施例 12	A-12	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	5	5	5
实施例 13	A-13	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	5	5	5
实施例 14	A-14	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	5	4	5
实施例 15	A-15	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	5	5	5
实施例 16	A-16	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	5	5	5
实施例 17	A-17	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	4	4	4
实施例 18	A-18	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	5	5	5
实施例 19	A-19	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	5	5	5
实施例 20	A-20	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	5	5	5

[0650]

[表 6]

实例	A 成分		B 成分		C 成分		增感剂		交联剂		密接改良剂		猝灭剂		表面活性剂		感光度	残膜率	相对介电常数
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份			
实例 21	A-21	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	5	4	5
实例 22	A-22	50	B-1	2	C-1	50			F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	5	5	5
实例 23	A-23	50	B-1	2	C-1	50			F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	5	5	4
实例 24	A-24	50	B-1	2	C-1	50			F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	5	5	5
实例 25	A-24	50	B-7	2	C-5	50					G-2	4	H-1	0.02	I-2	0.1	5	5	5
实例 26	A-24	50	B-8	2	C-5	50					G-2	4	H-2	0.02	I-1 I-2	0.05 0.05	5	5	5
实例 27	A-24	50	B-9	2	C-5	50		E-1	2		G-2	4	H-3	0.02	I-1	0.1	5	5	5
实例 28	A-1	50	B-4	2	C-1	50		E-2	2	F-1	4	6	H-1 H-2	0.01 0.01	I-2	0.1	5	5	5
实例 29	A-2	30	B-5	2	C-2	70		E-2	2	F-1	4	6	H-1 H-2	0.01 0.01	I-1 I-2	0.05 0.05	5	5	5
实例 30	A-3	50	B-6	2	C-3	50				F-1 F-3	4 2	6	H-3	0.02	I-1	0.1	4	5	5

[0651]

[表 7]

实施例	A 成分		B 成分		C 成分		增感剂		交联剂		密接改良剂		猝灭剂		表面活性剂		感光度	残膜率	相对介电常数	
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份				
实施例 31	A-4	70	B-7	2	C-4	30						G-1	6	H-1 H-2	0.01 0.01	I-2	0.1	4	4	4
实施例 32	A-5	50	B-8	2	C-1	50						G-1	6	H-1 H-2	0.01 0.01	I-1 I-2	0.05 0.05	5	4	4
实施例 33	A-6	50	B-9	2	C-4	50						G-1	6	H-1	0.02	I-2	0.1	5	4	4
实施例 34	A-3 A-7	25 25	B-1 B-6 B-9	2 1 1	C-3 C-4	25 25	E-1 E-2	1 1	F-1 F-2	2 2	G-1	6	H-1 H-2	0.02 0.02	I-1 I-2	0.05 0.05		5	4	4
实施例 35	A-3 A-7	25 25	B-1 B-6 B-9	2 1 1	C-3 C-4	25 25	E-1 E-2	1 1	F-1 F-2	2 2	G-2 G-3 G-4	2 2 2	H-1 H-2	0.02 0.02	I-1 I-2	0.05 0.05		4	4	4
实施例 36	A-1 A-2 A-8	20 20 20	B-1 B-6 B-9	2 1 1	C-1 C-5	25 25	E-1 E-2	1 1	F-2 F-4 F-5	1 1 1	G-1 G-5 G-6 G-7	1 1 1 0.5	H-1 H-2 H-3	0.001 0.01 0.01	I-1 I-2	0.05 0.05		5	4	4
实施例 37	A-25	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	5	5	5	5
实施例 38	A-26	100	B-1	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	5	5	5	5
实施例 39	A-27	100	B-2	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	4	4	4	5
实施例 40	A-28	100	B-3	2					F-1 F-2	10 2	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	5	5	5	5
实施例	A-29	100	B-4	2					F-1	10	G-1	2	H-2	0.02	I-1	0.1	4	5	4	4

感光度、优异的残膜率、及优异的相对介电常数,且所形成的图案的形状也优异。另一方面,可知与实施例相比,不含重复单元(a3)的比较例的感光度、残膜性、及相对介电常数欠佳。

[0654] [实施例 100]

[0655] 在实施例 100 中,使用实施例 24 的感光性树脂组合物,并将基板从玻璃基板(Corning1737 (康宁 1737),0.7mm 厚(康宁公司制造))变更为 6 英寸硅晶片(silicon wafer),除此以外,与对实施例 1 的感光性树脂组合物所进行的评价同样地,对感光度、残膜性、及相对介电常数进行评价,结果评价均为 5。

[0656] [实施例 101]

[0657] 针对与实施例 100 相同的固体成分,使用丙二醇单甲醚醋酸酯 / 二乙二醇乙基甲基醚 / 1,3-丁二醇二醋酸酯 =60/37/3 (重量比)的混合溶剂,并以粘度变成 35mPa·s 的方式进行调整,且将所有涂布设为旋涂,除此以外,与实施例 100 同样地进行评价。与对实施例 1 的感光性树脂组合物所进行的评价同样地,对感光度、残膜性、及相对介电常数进行评价,结果评价均为 5。

[0658] [实施例 102]

[0659] 使用实施例 100 的感光性树脂组合物,将曝光机从佳能(股份)制造的 PLA-501F 曝光机变更成尼康(Nikon) (股份)制造的 FX-803M (gh-Line stepper (gh 射线步进机)),除此以外,与对实施例 1 的感光性树脂组合物所进行的评价同样地,对感光度、残膜性、及相对介电常数进行评价,结果评价均为 5。

[0660] [实施例 103]

[0661] 使用实施例 100 的感光性树脂组合物,将曝光机从佳能(股份)制造的 PLA-501F 曝光机变更成 355nm 激光曝光机来进行 355nm 激光曝光,除此以外,与对实施例 1 的感光性树脂组合物所进行的评价同样地对感光度进行评价。

[0662] 再者,作为 355nm 激光曝光机,使用 V 科技(V-Technology)股份有限公司制造的“AEGIS”(波长为 355nm,脉冲(pulse)宽度为 6nsec),曝光量是使用 OPHIR (奥菲尔)公司制造的“PE10B-V2”来测定,结果评价为 5。另外,与对实施例 1 的感光性树脂组合物所进行的评价同样地,对残膜性、及相对介电常数进行评价,结果评价均为 5。

[0663] [实施例 104]

[0664] 使用实施例 100 的感光性树脂组合物,将曝光机从佳能(股份)制造的 PLA-501F 曝光机变更成紫外线(Ultraviolet, UV)-LED 光源曝光机,除此以外,与对实施例 1 的感光性树脂组合物所进行的评价同样地对感光度进行评价,结果评价为 5。另外,与对实施例 1 的感光性树脂组合物所进行的评价同样地,对残膜性、及相对介电常数进行评价,结果评价均为 5。

[0665] [实施例 200]

[0666] 通过以下的方法来制作使用薄膜晶体管(TFT)的有机 EL 显示装置(参照图 1)。

[0667] 在玻璃基板 6 上形成底栅型的 TFT1,并在覆盖该 TFT1 的状态下形成包含 Si_3N_4 的绝缘膜 3。继而,在该绝缘膜 3 上形成此处省略了图示的接触孔后,经由该接触孔而在绝缘膜 3 上形成连接于 TFT1 的配线 2 (高度为 1.0 μm)。该配线 2 是用以将 TFT1 间、或将其后的步骤中形成的有机 EL 元件与 TFT1 加以连接的线。

[0668] 进而,为了使由配线 2 的形成所产生的凹凸平坦化,在埋入由配线 2 所产生的凹凸

的状态下,向绝缘膜 3 上形成平坦化膜 4。向绝缘膜 3 上的平坦化膜 4 的形成是将实施例 16 的感光性树脂组合物旋涂在基板上,在加热板上进行预烘烤(90℃×2 分钟)后,使用高压水银灯从遮罩上照射 45mJ/cm²(照度为 20mW/cm²)的 i 射线(365nm),然后利用碱性水溶液进行显影而形成图案,并在 230℃下进行 60 分钟的加热处理。

[0669] 涂布感光性树脂组合物时的涂布性良好,在曝光、显影、煅烧后所获得的硬化膜中,未看到皱折或裂痕的产生。进而,配线 2 的平均阶差为 500nm,所制作的平坦化膜 4 的膜厚为 2,000nm。

[0670] 继而,在所获得的平坦化膜 4 上形成底部发光型的有机 EL 元件。首先,使包含 ITO 的第一电极 5 经由接触孔 7 连接于配线 2 而形成在平坦化膜 4 上。其后,涂布抗蚀剂,并进行预烘烤,经由所期望的图案的遮罩进行曝光,然后进行显影。将该抗蚀剂图案作为遮罩,通过使用 ITO 蚀刻剂的湿蚀刻来进行图案加工。其后,在 50℃下,使用抗蚀剂剥离液(Remover100(脱模剂 100),安智电子材料(AZ Electronic Materials)公司制造)将该抗蚀剂图案剥离。以所述方式获得的第一电极 5 相当于有机 EL 元件的阳极。

[0671] 继而,形成覆盖第一电极 5 的周缘的形状的绝缘膜 8。将实施例 100 的感光性树脂组合物用于绝缘膜 8,以与所述相同的方法形成绝缘膜 8。通过设置该绝缘膜 8,可防止第一电极 5 与其后的步骤中所形成的第二电极之间的短路。

[0672] 进而,在真空蒸镀装置内,经由所期望的图案遮罩而依次进行蒸镀来设置空穴传输层、有机发光层、电子传输层。继而,在基板上方的整个面上形成包含 Al 的第二电极。从蒸镀机中取出所获得的所述基板,通过使用密封用玻璃板与紫外线硬化型环氧树脂进行贴合来密封。

[0673] 如以上般,获得在各有机 EL 元件上连接用以对其进行驱动的 TFT1 而成的有源矩阵型的有机 EL 显示装置。经由驱动电路而施加电压的结果,可知其为显现良好的显示特性、且可靠性高的有机 EL 显示装置。

[0674] [实施例 201]

[0675] 在日本专利第 3321003 号公报的图 1 中所记载的有源矩阵型液晶显示装置中,以如下方式形成硬化膜 17 作为层间绝缘膜,而获得实施例 201 的液晶显示装置。

[0676] 即,使用实施例 100 的感光性树脂组合物,以与所述实施例 200 中的有机 EL 显示装置的平坦化膜 4 的形成方法相同的方法,形成硬化膜 17 作为层间绝缘膜。

[0677] 对所获得的液晶显示装置施加驱动电压的结果,可知其为显现良好的显示特性、且可靠性高的液晶显示装置。

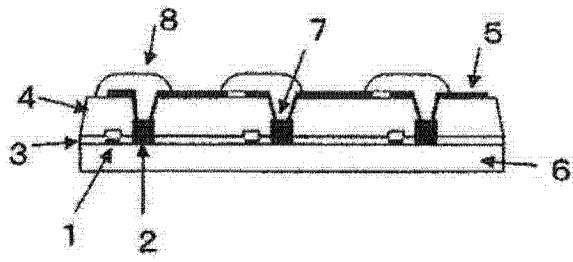


图 1

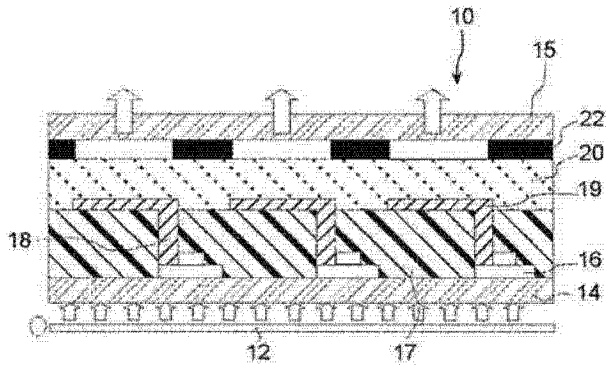


图 2