



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102483570 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 23

(21) 申请号 201080038024. 6

(22) 申请日 2010. 08. 30

(30) 优先权数据

212329/2009 2009. 09. 14 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 02. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/064717 2010. 08. 30

(87) PCT申请的公布数据

W02011/030688 JA 2011. 03. 17

(73) 专利权人 日产化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 岸冈高广

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 段承恩 陈海红

(51) Int. Cl.

G03F 7/023(2006. 01)

C08F 226/06(2006. 01)

G02B 1/04(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101359174 A, 2009. 02. 04,

CN 1954264 A, 2007. 04. 25,

WO 2008143095 A1, 2008. 11. 27,

JP 2005300825 A, 2005. 10. 27,

JP 62156110 A, 1987. 07. 11,

JP 2001354822 A, 2001. 12. 25,

US 6586560 B1, 2003. 07. 01,

TW 563001 B, 2003. 11. 21,

JP 2005353785 A, 2005. 12. 22,

审查员 何莉莉

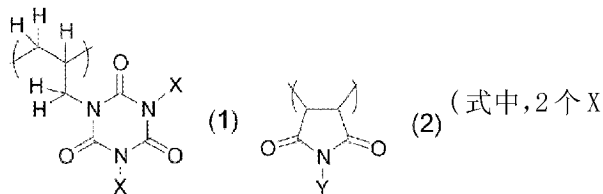
权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

含有共聚物的感光性树脂组合物以及固化膜、微透镜

(57) 摘要

本发明的课题是提供具有所需的特性的感光性树脂组合物。作为解决本发明课题的方法是，一种感光性树脂组合物，其含有(A)成分：具有下述式(1)所示的结构单元和下述式(2)所示的至少1种结构单元的共聚物、以及(B)成分：感光剂。



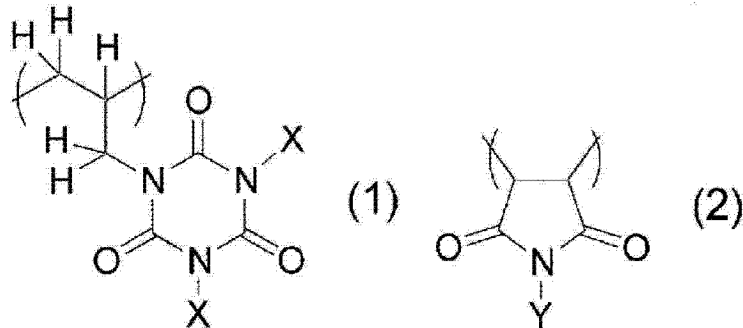
各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数5或6的环烷基、苯基或苄基, Y表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数5或6的环烷基、苯基或苄基;其中,该烷基、该环烷基、该苯基和该苄基的氢原子的一部分或全部可以被卤原子、羧基、羟基、氨基或硝基取代。)

CN 102483570 B

1. 一种感光性树脂组合物,其含有下述 (A) 成分和 (B) 成分:

(A) 成分:除了下述式 (1) 所示的结构单元以外还具有下述式 (2) 所示的至少 1 种结构单元的共聚物,以及

(B) 成分:感光剂,

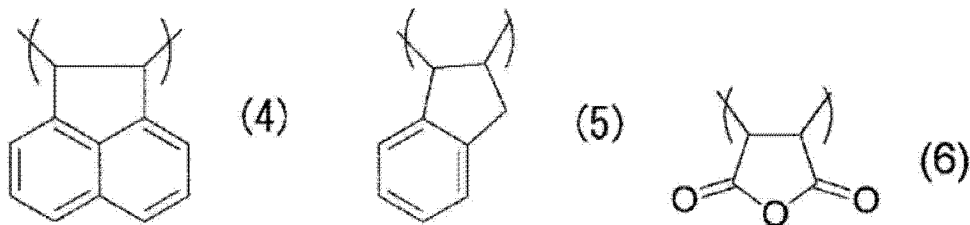


式中,2 个 X 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1~5 的烷基、碳原子数 5 或 6 的环烷基、苯基或苄基, Y 表示氢原子、碳原子数 1~5 的烷基、碳原子数 5 或 6 的环烷基、苯基或苄基;其中,该烷基、该环烷基、该苯基和该苄基的氢原子的一部分或全部可以被卤原子、羧基、羟基、氨基或硝基取代。

2. 根据权利要求 1 所述的感光性树脂组合物,所述共聚物的重均分子量为 1000~30000。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的感光性树脂组合物,其还含有作为 (C) 成分 of 交联剂。

4. 根据权利要求 1 所述的感光性树脂组合物,其中,所述 (A) 成分是进而含有选自下述式 (4)、式 (5) 和式 (6) 所示的结构单元中的 1 种或 2 种以上的共聚物,



5. 一种固化膜,其是由权利要求 1~4 的任一项所述的感光性树脂组合物获得的。

6. 一种微透镜,其是由权利要求 1~4 的任一项所述的感光性树脂组合物制作的。

含有共聚物的感光性树脂组合物以及固化膜、微透镜

技术领域

[0001] 本发明涉及将烯丙基异氰脲酸用作原料的共聚物以及含有该共聚物的感光性树脂组合物。此外,本发明涉及关于由该感光性树脂组合物形成的膜可以显著改善耐光性、透明性、耐热性、耐热变色性、耐溶剂性和耐裂性等的感光性树脂组合物。

背景技术

[0002] 一直以来,作为微透镜的形成材料,已知聚羟基苯乙烯。然而,存在以下那样的问题,有应当改进的余地。在将上述聚羟基苯乙烯作为微透镜的形成材料使用的情况下,由于高温加热,微透镜的半球形状易于变化,难以形成稳定形状的微透镜。此外,聚羟基苯乙烯具有易于由于热处理而着色、透明性恶化的倾向,有时在微透镜的使用时观察到着色。

[0003] 因此,提出了含有具有三嗪三酮结构的聚合物的防反射膜形成组合物(专利文献1),提出了含有马来酰亚胺系共聚物的光致抗蚀剂组合物、液浸光刻用抗蚀剂保护膜形成用材料等(专利文献2~4)。

[0004] 此外,为了开发液晶显示器(LCD)、有机电致发光显示器等显示装置的绝缘膜,提出了显示装置的绝缘膜形成方法,其特征在于,使用含有由茚、马来酰亚胺和N-取代马来酰亚胺形成的碱溶性共聚物、1,2-萘醌二叠氮基化合物以及交联剂的放射线敏感性树脂组合物(专利文献5)。

[0005] 此外,与多官能(甲基)丙烯酸酯的相容性非常优异,而且碱溶性也良好,因此,为了适用于要求这样的特征的各种用途,提出了马来酰亚胺系共聚物,其特征在于,含有来源于未取代马来酰亚胺的单体结构单元、来源于苯乙烯类的单体结构单元以及来源于(甲基)丙烯酸的单体结构(专利文献6)。

[0006] 然而,这些现有文献不是以作为微透镜用感光性树脂组合物的用途的提供为目的的,并且,关于将烯丙基异氰脲酸用作原料的共聚物,特别是将烯丙基异氰脲酸以及未取代马来酰亚胺和/或N-取代马来酰亚胺用作原料的共聚物的向微透镜用感光性树脂组合物的应用,尚未暗示具体的方法和效果。

[0007] 此外,报告了放射线敏感性树脂组合物,其特征在于,含有[A](a1) 不饱和羧酸和/或不饱和羧酸酐、(a2) 含有环氧基的不饱和化合物、(a3) 马来酰亚胺系单体和(a4) 其它烯烃系不饱和化合物的聚合物、以及[B]1,2-萘醌二叠氮基化合物(专利文献7)。然而,虽然说明了该文献所报告的放射线敏感性树脂组合物可以容易地形成可获得高的放射线敏感性,耐溶剂性、耐热性、透明性和耐热变色性优异的图案状薄膜,但对由该组合物形成的图案形状、其耐热性并没有暗示。此外,作为马来酰亚胺系单体,没有记载未取代马来酰亚胺。

[0008] 专利文献1:日本特许第4126556号公报

[0009] 专利文献2:美国专利第6,586,560(B1)号说明书

[0010] 专利文献3:日本特公平6-23842号公报

[0011] 专利文献4:日本特开2008-303315号公报

- [0012] 专利文献 5 :日本特开 2003-131375 号公报
 [0013] 专利文献 6 :日本特开 2004-224894 号公报
 [0014] 专利文献 7 :日本特开 2001-354822 号公报

发明内容

[0015] 发明要解决的课题

[0016] 本发明是基于上述的情形而提出的,其要解决的课题是提供可以显著地改善耐光性、透明性、耐热性、耐热变色性、耐溶剂性、图案形成性和耐裂性的感光性树脂组合物。

[0017] 此外,本发明的课题是提供由该感光性树脂组合物形成的、上述特性优异的固化膜和微透镜。

[0018] 用于解决课题的方法

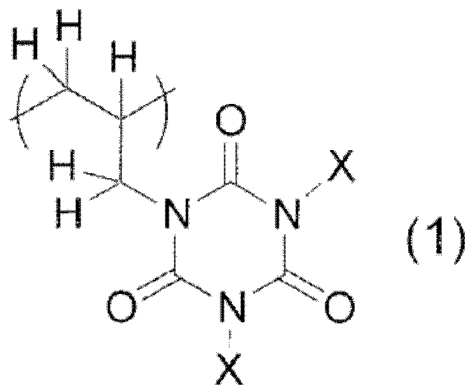
[0019] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果完成了本发明。

[0020] 即,作为第 1 观点,涉及一种感光性树脂组合物,其含有下述 (A) 成分和 (B) 成分:

[0021] (A) 成分:具有下述式 (1) 所示的结构单元的共聚物,以及

[0022] (B) 成分:感光剂,

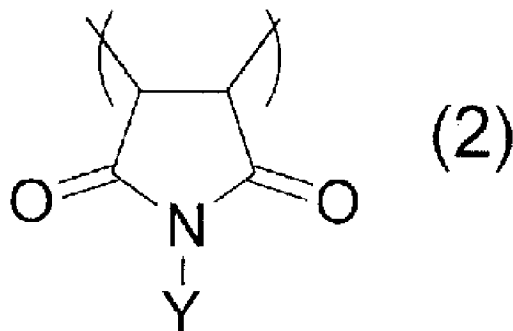
[0023]



[0024] 式中,2 个 X 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1~5 的烷基、碳原子数 5 或 6 的环烷基、苯基或苄基;其中,该烷基、该环烷基、该苯基和该苄基的氢原子的一部分或全部可以被卤原子、羧基、羟基、氨基或硝基取代。

[0025] 根据第 1 观点所述的感光性树脂组合物,上述 (A) 成分为除了上述式 (1) 所示的结构单元以外还具有下述式 (2) 所示的至少 1 种马来酰亚胺结构单元的共聚物,

[0026]



[0027] 式中,Y 表示氢原子、碳原子数 1~5 的烷基、碳原子数 5 或 6 的环烷基、苯基或苄基;其中,该烷基、该环烷基、该苯基和该苄基的氢原子的一部分或全部可以被卤原子、羧

基、羟基、氨基或硝基取代。

[0028] 作为第 2 观点,涉及第 1 观点所述的感光性树脂组合物,所述共聚物的重均分子量为 1000 ~ 30000。

[0029] 作为第 3 观点,涉及第 1 观点或第 2 观点所述的感光性树脂组合物,其除了所述 (A) 成分和所述 (B) 成分以外还含有作为 (C) 成分的交联剂。

[0030] 作为第 4 观点,涉及一种固化膜,其是由第 1 观点~第 3 观点的任一项所述的感光性树脂组合物获得的。

[0031] 作为第 5 观点,涉及一种微透镜,其是由第 1 观点~第 3 观点的任一项所述的感光性树脂组合物制作的。

[0032] 发明的效果

[0033] 由本发明的感光性树脂组合物形成的膜能够具有优异的耐光性、透明性、耐热性、耐热变色性、耐溶剂性和耐裂性。

[0034] 此外,由本发明的感光性树脂组合物形成的图案也能够具有优异的耐热性和耐溶剂性等。

[0035] 此外,对于本发明的感光性树脂组合物所含有的共聚物而言,通过改变合成该共聚物时所使用的马来酰亚胺的种类,可以由该组合物形成折射率不同的各种微透镜。而且,与使烯丙基异氰脲酸彼此聚合(收率 10% 以下)相比,使未取代马来酰亚胺和 / 或 N- 取代马来酰亚胺与烯丙基异氰脲酸以获得交替共聚物的方式共聚,可以以高收率获得目标的共聚物。

[0036] 如上所述,由本发明的感光性树脂组合物形成的膜,在其形成工序或配线等周边装置的形成工序中,在进行高温加热处理的情况下,可以显著地减少微透镜着色、透镜形状变形的可能性。此外,在微透镜形成后进行电极、配线形成工序的情况下,还可以显著地减少由有机溶剂引起的微透镜的变形、剥离这样的问题。

[0037] 因此,本发明的感光性树脂组合物作为形成微透镜的材料是优选的。

具体实施方式

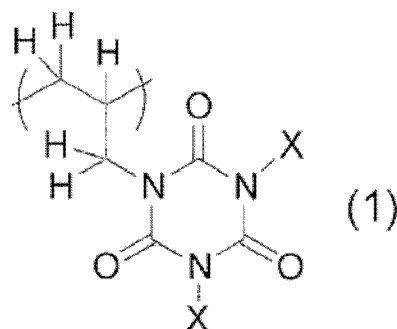
[0038] 本发明为含有 (A) 成分和 (B) 成分的感光性树脂组合物。以下,详细说明各成分。

[0039] 从本发明的感光性树脂组合物中除去溶剂后的固体成分通常为 1 ~ 50 质量%。

[0040] <(A) 成分>

[0041] 本发明的 (A) 成分为至少具有下述式 (1) 所示的结构单元的共聚物。

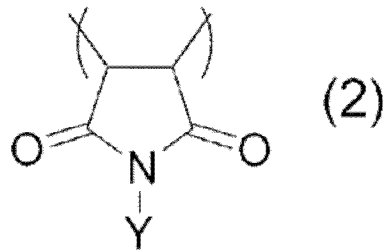
[0042]



[0043] (式中, 2 个 X 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1~5 的烷基、碳原子数 5 或 6 的环烷基、苯基或苄基, 其中, 该烷基、该环烷基、该苯基和该苄基的氢原子的一部分或全部可以被卤原子、羧基、羟基、氨基或硝基取代。)

[0044] 此外, 本发明的 (A) 成分为具有下述式 (2) 所示的 1 种或 2 种以上马来酰亚胺结构单元作为除了上述式 (1) 所示的结构单元以外的结构单元的共聚物。

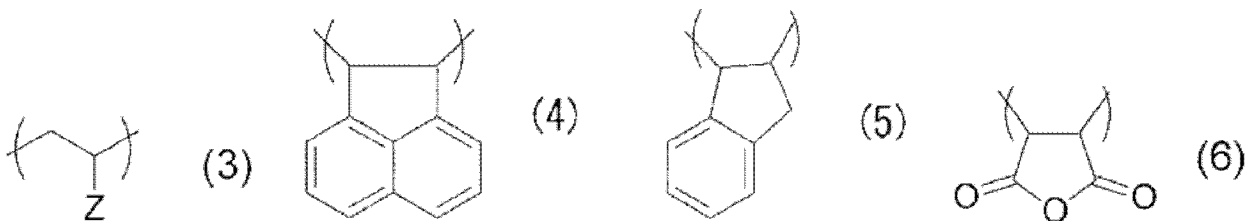
[0045]



[0046] (式中, Y 表示氢原子、碳原子数 1~5 的烷基、碳原子数 5 或 6 的环烷基、苯基或苄基。其中, 该烷基、该环烷基、该苯基和该苄基的氢原子的一部分或全部可以被卤原子、羧基、羟基、氨基或硝基取代。)

[0047] 此外, 本发明的 (A) 成分可以为代替上述式 (2) 所示的结构单元而具有选自下述式 (3)、式 (4)、式 (5) 和式 (6) 所示的结构单元中的 1 种或 2 种以上, 或者具有上述式 (2) 所示的结构单元以及选自下述式 (3)、式 (4)、式 (5) 和式 (6) 所示的结构单元中的 1 种或 2 种以上作为除了上述式 (1) 所示的结构单元以外的结构单元的共聚物。

[0048]



[0049] (式中, Z 表示苯基、萘基、蒽基、联苯基、咪唑基或碳原子数 1~8 的烷氧基。其中, 该苯基、该萘基、该蒽基、该联苯基和该咪唑基的氢原子的一部分或全部可以被卤原子、羧基、羟基、氨基或硝基取代。)

[0050] 这里, 上述 (A) 成分的共聚物, 在具有上述式 (2) 和 / 或上述式 (3) 所示的结构单元作为除了上述式 (1) 所示的结构单元以外的结构单元的共聚物的情况下, 上述式 (1) 与上述式 (2) 和 / 或上述式 (3) 的摩尔比通常为 10~90 : 90~10, 优选为 20~70 : 80~30。

[0051] 上述聚合物的重均分子量通常为 1000~30000, 优选为 1500~20000。另外, 重均分子量为通过凝胶渗透色谱 (GPC), 使用聚苯乙烯作为标准试样而获得的值。

[0052] 此外, 本发明的感光性树脂组合物中 (A) 成分的含量基于该感光性树脂组合物的固体成分中的含量通常为 1~99 质量%, 优选为 10~95 质量%。

[0053] 在本发明中, 获得除了上述式 (1) 所示的结构单元以外还具有上述式 (2) 所示的 1 种或 2 种以上马来酰亚胺结构单元的共聚物、或具有上述式 (1) 所示的结构单元以及选自上述式 (3)、式 (4)、式 (5) 和式 (6) 所示的结构单元中的 1 种或 2 种以上的共聚物的方法没有特别的限制, 一般而言, 通过在溶剂中在通常为 50~110℃ 的温度下, 使包含上述的用

于获得共聚物的单体种的单体混合物进行聚合反应来获得。

[0054] <(B) 成分>

[0055] 作为本发明的 (B) 成分的光感剂,只要是可以作为感光成分使用的化合物即可,没有特别的限定,优选 1,2-萘醌二叠氮基化合物。

[0056] 作为上述 1,2-萘醌二叠氮基化合物,可以使用具有羟基的化合物,在这些羟基中 10~100 摩尔%、优选为 20~95 摩尔%被 1,2-萘醌二叠氮基磺酸酯化了。

[0057] 作为上述具有羟基的化合物,可列举例如,苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、氢醌、间苯二酚、儿茶酚、没食子酸甲酯、没食子酸乙酯、1,3,3-三(4-羟基苯基)丁烷、4,4'-异亚丙基二苯酚、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、4,4'-二羟基苯基砜、4,4'-六氟异亚丙基二苯酚、4,4',4''-三羟基苯基乙烷、1,1,1-三羟基苯基乙烷、4,4'-[1-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚、2,4-二羟基二苯甲酮、2,3,4-三羟基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮、2,2',3,4,4'-五羟基二苯甲酮、2,5-双(2-羟基-5-甲基苯基)甲基等酚化合物、乙醇、2-丙醇、4-丁醇、环己醇、乙二醇、丙二醇、二甘醇、双丙甘醇、2-甲氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、2-甲氧基丙醇、2-丁氧基丙醇、乳酸乙酯、乳酸丁酯等脂肪族醇类。

[0058] 此外,这些感光剂可以单独使用或两种以上组合使用。

[0059] 本发明的感光性树脂组合物中 (B) 成分的含量基于该感光性树脂组合物的固体成分中的含量通常为 1~50 质量%。

[0060] <(C) 成分>

[0061] 在本发明包含作为 (C) 成分 of 交联剂的情况下,该交联剂为通过热、酸的作用而与树脂等配合组合物、其它交联剂分子形成键的化合物。作为该交联剂,可列举例如,多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、环氧化合物、羟基甲基取代酚化合物、和具有被烷氧基烷基化了的氨基的化合物等。

[0062] 这些交联剂可以单独使用或两种以上组合使用。

[0063] 作为上述多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,可列举例如,三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、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、甘油三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰尿酸酯三(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、双丙甘醇二(甲基)丙烯酸酯和双(2-羟基乙基)异氰尿酸酯二(甲基)丙烯酸酯等。

[0064] 作为上述环氧化合物,可列举例如,酚醛清漆型环氧树脂、双酚型环氧树脂、脂环式环氧树脂和脂肪族环氧树脂等。

[0065] 作为上述羟基甲基取代酚化合物,可列举例如,2-羟基甲基-4,6-二甲基苯酚、1,3,5-三羟基甲基苯和 3,5-二羟基甲基-4-甲氧基甲苯[2,6-双(羟基甲基)-对甲酚]等。

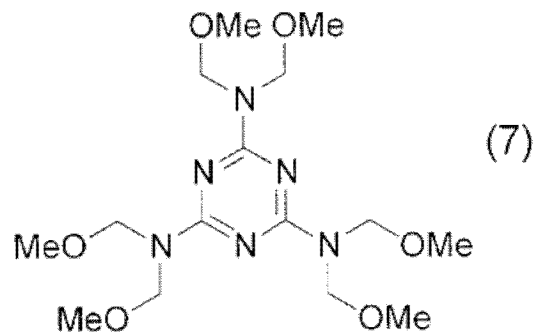
[0066] 作为上述具有被烷氧基烷基化了的氨基的化合物,可列举例如,(聚)羟甲基化三聚氰胺、(聚)羟甲基化甘脲、(聚)羟甲基化苯胍胺、(聚)羟甲基化脲等一分子内具有多

个活性羟甲基的含氮化合物,其羟甲基的羟基的氢原子的至少一个被甲基、丁基等烷基取代了。

[0067] 具有被烷氧基烷基化了的氨基的化合物有时为混合有多个取代化合物的混合物,也存在包含一部分自缩合而成的低聚物成分的物质,它们也可以使用。更具体而言,可列举例如,六甲氧基甲基三聚氰胺(日本サイテックインダストリーズ(株)制“CYMEL(注册商标)303”)、四丁氧基甲基甘脲(日本サイテックインダストリーズ(株)制“CYMEL(注册商标)1170”)、四甲氧基甲基苯胍胺(日本サイテックインダストリーズ(株)制“CYMEL(注册商标)1123”)等 CYMEL 系列的商品等。

[0068] 在具有被烷氧基烷基化了的氨基的化合物中,优选下述式(7)所示的六甲氧基甲基三聚氰胺。

[0069]



[0070] 本发明的感光性树脂组合物中(C)成分的含量基于该感光性树脂组合物的固体成分中的含量通常为1~50质量%。

[0071] 本发明的感光性树脂组合物的调制方法没有特别的限制,可列举例如以下方法:将作为(A)成分的共聚物溶解于溶剂中,在该溶液中以规定的比例混合作为(B)成分的感光剂和作为(C)成分的发联剂,制成均匀的溶液。此外,可列举以下方法:在该调制方法的适当阶段,根据需要进一步添加其它添加剂进行混合。

[0072] 作为上述溶剂,只要溶解(A)成分~(C)成分即可,没有特别的限制。作为这样的溶剂,可列举例如,乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、丙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、丙二醇单丁基醚、丙二醇单丁基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、环戊酮、环己酮、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羟基乙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、2-庚酮、 γ -丁内酯等。

[0073] 这些溶剂可以单独使用或两种以上组合使用。

[0074] 在这些溶剂中,从提高涂膜的流平性的观点出发,优选丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、2-庚酮、乳酸乙酯、乳酸丁酯和环己酮。

[0075] 此外,为了使涂布性提高,本发明的感光性树脂组合物也可以含有表面活性剂。

[0076] 作为该表面活性剂,可列举例如,聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯辛基苯酚醚、聚氧乙烯壬基苯酚醚等聚氧乙烯烷基芳基醚类、聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物类、失水山梨糖醇单月

桂酸酯、失水山梨糖醇单棕榈酸酯、失水山梨糖醇单硬脂酸酯、失水山梨糖醇单油酸酯、失水山梨糖醇三油酸酯、失水山梨糖醇三硬脂酸酯等失水山梨糖醇脂肪酸酯类、聚氧乙烯失水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇三油酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇三硬脂酸酯等聚氧乙烯失水山梨糖醇脂肪酸酯类等非离子系表面活性剂、エフトップ（注册商标）EF301、EF303、EF352（三菱マテリアル电子化成株式会社（旧（株）ジエムコ）制）、メガファック（注册商标）F171、F173、R30（DIC株式会社（旧大日本インキ化学工业（株））制）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）制）、アサヒガード（注册商标）AG710、サーフロン（注册商标）S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）制）等氟系表面活性剂、有机硅氧烷聚合物 KP341（信越化学工业（株）制）等。

[0077] 上述表面活性剂可以单独使用或两种以上组合使用。

[0078] 此外，在使用上述表面活性剂的情况下，本发明的感光性树脂组合物中的含量基于该感光性树脂组合物的固体成分中的含量为 3 质量%以下，优选为 1 质量%以下，更优选为 0.5 质量%以下。

[0079] 此外，本发明的树脂组合物只要不损害本发明的效果，就可以根据需要包含固化助剂、紫外线吸收剂、敏化剂、增塑剂、抗氧化剂、附着助剂等添加剂。

[0080] 以下，对本发明的感光性树脂组合物的使用进行说明。

[0081] 在基板 { 例如，被氧化硅膜被覆了的硅等的半导体基板、被氮化硅膜或氧化氮化硅膜被覆了的硅等的半导体基板、氮化硅基板、石英基板、玻璃基板（包含无碱玻璃、低碱玻璃、结晶玻璃）、形成有 ITO 膜的玻璃基板等 } 上，通过旋转涂布机等适当的涂布方法来涂布本发明的感光性树脂组合物，然后，使用电热板等加热装置进行预烘烤，从而形成涂膜。

[0082] 作为预烘烤条件，从烘烤温度 80 ~ 250℃、烘烤时间 0.3 ~ 60 分钟之中适当选择，优选为烘烤温度 80 ~ 150℃、烘烤时间 0.5 ~ 5 分钟。

[0083] 此外，作为由本发明的感光性树脂组合物形成的膜的膜厚，为 0.005 ~ 3.0 μm，优选为 0.01 ~ 1.0 μm。

[0084] 接下来，在如上所述获得的膜上，通过用于形成规定图案的掩模（中间掩模，reticule）而进行曝光。曝光时可以使用 g 射线和 i 射线等紫外线、KrF 准分子激光等远红外线。曝光后，根据需要进行曝光后加热（Post Exposure Bake）。作为曝光后加热的条件，从加热温度 80 ~ 150℃、加热时间 0.3 ~ 60 分钟之中适当选择。然后，采用碱性显影液进行显影。

[0085] 作为上述碱性显影液，可列举例如，氢氧化钾、氢氧化钠等碱金属氢氧化物的水溶液、氢氧化四甲铵、氢氧化四乙铵、胆碱等氢氧化季铵的水溶液、乙醇胺、丙胺、乙二胺等胺水溶液等碱性水溶液等。

[0086] 此外，也可以在这些显影液中添加表面活性剂等。

[0087] 作为显影的条件，从显影温度 5 ~ 50℃、显影时间 10 ~ 300 秒之中适当选择。由本发明的感光性树脂组合物形成的膜可以使用氢氧化四甲铵水溶液（TMAH 水溶液）在室温容易地进行显影。显影后，使用超纯水等进行冲洗。

[0088] 此外，使用 g 射线和 i 射线等紫外线、KrF 准分子激光等将基板全面曝光。然后，使用电热板等加热装置进行后烘烤。作为后烘烤条件，从烘烤温度 100 ~ 250℃、烘烤时间

0.5 ~ 60 分钟之中适当选择。

[0089] 实施例

[0090] 以下,基于实施例和比较例更详细地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0091] [由下述合成例获得的聚合物的重均分子量的测定]

[0092] 装置:日本分光(株)制 GPC 系统

[0093] 柱:Shodex (注册商标) KL-804L 和 803L

[0094] 柱温箱:40℃

[0095] 流量:1ml/分钟

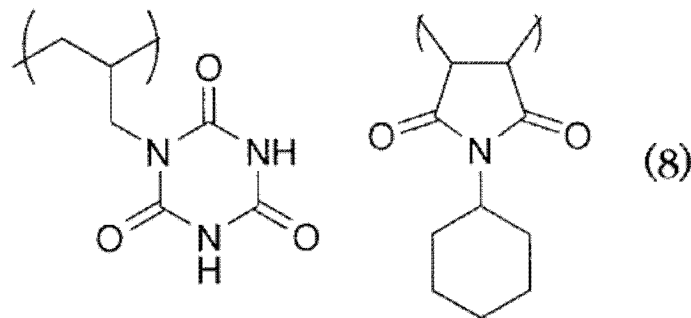
[0096] 洗脱液:四氢呋喃

[0097] [聚合物的合成]

[0098] <合成例 1>

[0099] 将单烯丙基异氰脲酸 33g、N-环己基马来酰亚胺 15g、1,4-二噁烷 88g 加入烧瓶中,使容器内为 70℃,进行溶解。然后经 1 小时将 2,2'-偶氮二(异丁酸)二甲酯 2.4g 和 1,4-二噁烷 30g 的溶液滴加至该烧瓶中。然后加热回流 8 小时,然后恢复至室温,将所得的溶液添加至甲醇中,从而获得 21g 的作为白色粉末的具有下述式 (8) 所示的结构单元的聚合物(共聚物)。进行反应产物的 GPC 分析,结果是,以标准聚苯乙烯换算的重均分子量为 8,400。

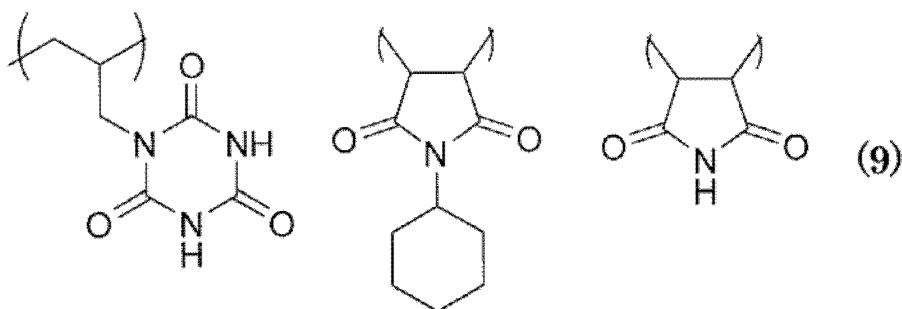
[0100]



[0101] <合成例 2>

[0102] 将单烯丙基异氰脲酸 13g、N-环己基马来酰亚胺 15g、马来酰亚胺 5g、1,4-二噁烷 50g 加入烧瓶中,进行加热回流。然后经 1 小时将 2,2'-偶氮二(异丁酸)二甲酯 1.6g 和 1,4-二噁烷 30g 的溶液滴加至该烧瓶中。然后加热回流 10 小时,然后恢复至室温,将所得的溶液添加至甲醇中,获得 12g 的作为白色粉末的具有下述式 (9) 所示的结构单元的聚合物(共聚物)。进行反应产物的 GPC 分析,结果是,以标准聚苯乙烯换算的重均分子量为 12,900。

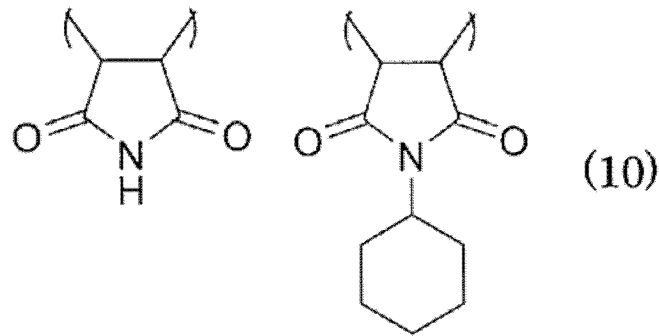
[0103]



[0104] <合成例 3>

[0105] 使马来酰亚胺 9.6g、N-环己基马来酰亚胺 20g、2,2'-偶氮二(异丁酸)二甲酯 1.8g 溶解在 2-丁酮 47.1g 中,然后经 4 小时将该溶液滴加至加热回流着 2-丁酮 78.5g 的烧瓶中。滴加结束后,反应 4 小时。将该反应溶液冷却至室温,然后投入到己烷/乙醚混合溶剂中使聚合物再沉淀,进行减压干燥,从而获得具有下述式(10)所示的结构单元的聚合物(共聚物)。进行反应产物的 GPC 分析,结果是,以标准聚苯乙烯换算的重均分子量为 10,400。

[0106]



[0107] <实施例 1、2>

[0108] 使由合成例 1、2 获得的聚合物 3g、作为感光剂的 P-150(东洋合成工业(株)制)0.9g、作为交联剂的 CYMEL(注册商标)303(日本サイテックインダストリーズ(株))0.95g、作为表面活性剂的メガファック(注册商标)R-30(DIC(株)制)0.01g 溶解于丙二醇单甲基醚 12.0g 和丙二醇单甲基醚乙酸酯 12.0g 中制成溶液。然后,使用孔径 0.10 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,从而调制出感光性树脂组合物(溶液)。

[0109] <参考例 1>

[0110] 使由合成例 3 获得的聚合物 3g、作为感光剂的 P-200(东洋合成工业(株)制)2.7g、作为交联剂的 CYMEL(注册商标)303(日本サイテックインダストリーズ(株))2.7g、作为表面活性剂的メガファック(注册商标)R-30(DIC(株)制)0.03g 溶解于丙二醇单甲基醚 46.0g 和乳酸乙酯 19.7g 中制成溶液。然后,使用孔径 0.10 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,从而调制出感光性树脂组合物(溶液)。

[0111] <比较例 1>

[0112] 使聚(4-乙烯基苯酚)(シグマアルドリッチジャパン(株)制,重均分子量 20,000)9g、作为感光剂的 P-200(东洋合成工业(株)制)2.7g、作为交联剂的 CYMEL(注册商标)303(日本サイテックインダストリーズ株式会社)2.7g、作为表面活性剂的メガファック(注册商标)R-30(DIC(株)制)0.03g 溶解于丙二醇单甲基醚 46.0g 和乳酸乙酯 19.7g 中制成溶液。然后,使用孔径 0.10 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,从而调制出感光性树脂组合物(溶液)。

[0113] [耐光性试验]

[0114] 通过旋转涂布机将由实施例 1、实施例 2、参考例 1 和比较例 1 调制的感光性树脂组合物分别涂布于石英基板上,在电热板上在 100℃ 预烘烤 2 分钟,形成膜厚 1 μm 的感光性树脂膜。然后,在显影液(0.1 质量% TMAH 水溶液)中浸渍 1 分钟,用水冲洗 20 秒。然后,全面照射 500mJ/cm² 的 i 射线(光漂白),在电热板上在 200℃ 后烘烤 5 分钟。然后,对

这些膜进行利用氙弧灯进行的耐光性试验 (JIS B7754) 24 小时, 使用紫外可见分光光度计 UV-2550 ((株) 岛津制作所制) 对该膜测定波长 400nm 的透射率 (%)。将评价的结果示于下述表 1 中。

[0115] 表 1

[0116]

	透射率(波长 400nm)	
	照射前	照射后
实施例 1	97	96
实施例 2	98	97
参考例 1	99	96
比较例 1	98	90

[0117] 由表 1 所示的结果可知, 由本发明的感光性树脂组合物形成的膜, 其耐光性高, 不易着色。另一方面, 关于比较例 1, 耐光性试验后, 膜的透射率降低至 90%。

[0118] (透射率测定)

[0119] 使用旋转涂布机将由实施例 1、实施例 2、参考例 1 和比较例 1 调制的感光性树脂组合物分别涂布在石英基板上, 在电热板上在 100℃ 预烘烤 2 分钟。接着, 通过紫外线照射装置 PLA-501 (F) (キヤノン (株) 制), 全面照射 365nm 的照射量为 500mJ/cm² 的紫外线 (光漂白)。接着, 在电热板上在 200℃ 进行后烘烤 5 分钟, 形成膜厚 1 μm 的膜。使用紫外可见分光光度计 UV-2550 ((株) 岛津制作所制) 对这些膜测定波长 400nm 的透射率。进一步将该膜在 260℃ 加热 3 分钟, 然后测定波长 400nm 的透射率 (%)。将评价的结果示于下述表 2 中。

[0120] 表 2

[0121]

	透射率(400nm)	
	200℃	260℃
实施例 1	96	97
实施例 2	96	97
参考例 1	97	96
比较例 1	95	78

[0122] 由表 2 所示的结果可知, 由本发明的感光性树脂组合物形成的膜, 其耐热性高, 即使在 260℃ 加热后也几乎不着色。另一方面, 关于比较例 1, 在 200℃ 后烘烤 5 分钟之后, 膜的透射率为 95%, 但如果进一步在 260℃ 加热 3 分钟, 则膜的透射率降低至 78%。

[0123] [图案形成试验]

[0124] 使用旋转涂布机将由实施例 1、实施例 2、参考例 1 和比较例 1 调制的感光性树脂组合物分别涂布在硅片上, 在电热板上在 100℃ 预烘烤 2 分钟, 形成膜厚 1 μm 的感光性树脂膜。接着, 使用 i 射线步进机 NSR-2205i12D (NA = 0.63) ((株) ニコン制), 隔着掩模进行曝光。接着, 在电热板上在 100℃ 曝光后烘烤 (PEB) 2 分钟, 采用 0.2 质量% TMAH 水溶液显

影 1 分钟,采用超纯水冲洗 20 秒,进行干燥,从而形成 $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ 的点图案。然后,使用上述 i 射线步进机,全面照射 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的 i 射线(光漂白),在电热板上在 200°C 进行后烘烤 5 分钟。进一步将这些膜在 260°C 加热 3 分钟。使用扫描型电子显微镜 S-4800((株)日立ハイテクノロジーズ制),对显影冲洗干燥后、 200°C 后烘烤后和 260°C 加热后的图案进行观察。将评价的结果示于下述表 3 中。

[0125] 表 3

[0126]

	图案形状	
	200°C	260°C
实施例 1	○	○
实施例 2	○	○
参考例 1	○	○
比较例 1	×	×

[0127] 在表 3 中,关于 200°C 后烘烤后和 260°C 加热后的图案,将维持显影冲洗干燥后的图案形状的情况评价为“○”,将回流(reflow)而未维持图案形状的情况评价为“×”。

[0128] 由表 3 所示的结果可知,使用本发明的感光性树脂组合物而形成的图案,其耐热性高,在 200°C 和 260°C 的任一条件下图案均不回流。

[0129] [对光致抗蚀剂溶剂的溶出试验]

[0130] 使用旋转涂布机将由实施例 1、实施例 2、参考例 1 和比较例 1 调制的感光性树脂组合物分别涂布在硅片上,在电热板上在 100°C 预烘烤 2 分钟。接着,通过紫外线照射装置 PLA-501(F)(キャノン(株)制),全面照射 365nm 的照射量为 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外线(光漂白)。接着,在电热板上在 200°C 进行后烘烤 5 分钟,形成膜厚 $1\mu\text{m}$ 的膜。在 23°C 将这些膜分别在丙酮、N-甲基吡咯烷酮、2-丙醇和 2-庚酮中浸渍 10 分钟。确认了浸渍前后的膜厚变化都为 5% 以下。

[0131] [裂缝试验]

[0132] 使用旋转涂布机将由实施例 1、实施例 2 和参考例 1 调制的感光性树脂组合物分别涂布在硅片上,在电热板上在 100°C 预烘烤 2 分钟,从而形成膜厚 $1\mu\text{m}$ 的感光性树脂膜。接着,在电热板上在 100°C 烘烤 2 分钟,采用 0.2 质量% TMAH 水溶液显影 1 分钟,采用超纯水冲洗 20 秒,进行干燥。然后,使用上述 i 射线步进机,全面照射 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的 i 射线(光漂白),在电热板上在 200°C 进行后烘烤 5 分钟。对所得的片切片进行恒温恒湿试验(85°C 、85%)1 周。通过目视来确认这些片上的膜是否可见裂缝。将没有裂缝的情况评价为“○”,将产生了裂缝的情况评价为“×”。将评价的结果示于下述表 4 中。

[0133] 表 4

[0134]

	第一天	1 周后
实施例 1	○	○
实施例 2	○	○
参考例 1	○	×

[0135] 由表 4 所示的结果可知,由本发明的感光性树脂组合物获得的膜不易产生裂缝。