



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I435176 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：100121849

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 22 日

(51)Int. Cl. : G03F7/039 (2006.01)

G03F7/022 (2006.01)

C08L61/06 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

H01L29/786 (2006.01)

G02F1/133 (2006.01)

(71)申請人：奇美實業股份有限公司 (中華民國) CHI MEI CORPORATION (TW)
臺南市仁德區三甲里 59 之 1 號

(72)發明人：劉騏銘 LIU, CHIMING (TW)；施俊安 SHIH, CHUNAN (TW)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：

US 2005/0014086A1

US 2008/0254634A1

審查人員：吳韶淳

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 0 頁

(54)名稱

正型感光性樹脂組成物及使用該組成物形成圖案的方法

POSITIVE PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING PATTERNS
BY USING THE SAME

(57)摘要

本發明係揭露一種正型感光性樹脂組成物及其形成圖案的方法。此組成物包含酚醛清漆樹脂(A)、鄰萘醌二疊氮磺酸類之酯化物(B)以及酮醇系溶劑(C)。其中，該酚醛清漆樹脂(A)含有 18% 至 25% 亞甲基鍵結於鄰位-鄰位上之高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)，且此高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)與酮醇系溶劑(C)之重量比((A-1)/(C))為 0.1 至 2.0。此組成物之經時安定性佳，並可製得膜厚均一性佳及解析度高之圖案。

A positive photosensitive resin composition and a method for forming patterns by using the same are disclosed. The photosensitive resin composition comprises a novolac resin (A), an ortho-naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (B) and a ketol solvent (C). The novolac resin (A) includes a high-ortho novolac resin (A-1) that has ortho-ortho methylene bonding to all methylene bonding in a ratio of 18% to 25%, and a weight ratio ((A-1)/(C)) of the high-ortho novolac resin (A-1) to the ketol solvent (C) is 0.1 to 2.0, thereby exhibiting excellent temporal stability and further forming patterns with superior film thickness uniformity and high resolution.

公告本**發明專利說明書**

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100121849

G03F 7/039, 7/022

※申請日：100.6.22

C08L 61/06

※IPC分類：

H01L 21/029, 29/786

一、發明名稱：(中文/英文)

G02F 1/133

正型感光性樹脂組成物及使用該組成物形成圖案的方法

Positive Photosensitive Resin Composition And Method

For Forming Patterns By Using The Same

二、中文發明摘要：

本發明係揭露一種正型感光性樹脂組成物及其形成圖案的方法。此組成物包含酚醛清漆樹脂(A)、鄰萘醌二疊氮磺酸類之酯化物(B)以及酮醇系溶劑(C)。其中，該酚醛清漆樹脂(A)含有18%至25%亞甲基鍵結於鄰位-鄰位上之高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)，且此高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)與酮醇系溶劑(C)之重量比((A-1)/(C))為0.1至2.0。此組成物之經時安定性佳，並可製得膜厚均一性佳及解析度高之圖案。

三、英文發明摘要：

A positive photosensitive resin composition and a method for forming patterns by using the same are disclosed. The photosensitive resin composition comprises a novolac resin (A), an ortho-naphthoquinone diazide sulfonic acid ester (B) and a ketol solvent (C). The novolac resin (A) includes a high-ortho novolac resin (A-1) that has ortho-ortho methylene bonding to all methylene bonding in a ratio of 18% to 25%, and a weight ratio ((A-1)/(C)) of the high-

ortho novolac resin (A-1) to the ketol solvent (C) is 0.1 to 2.0, thereby exhibiting excellent temporal stability and further forming patterns with superior film thickness uniformity and high resolution.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種正型感光性樹脂組成物及其圖案形成方法，且特別是有關於一種使用在半導體積體電路元件、薄膜電晶體(thin-film transistor；TFT)之液晶顯示元件或觸控面板之製造中，經時安定性佳、膜厚均一性佳且解析度高之正型感光性樹脂組成物及其圖案形成方法。

【先前技術】

近年來由於半導體及液晶顯示器產業蓬勃發展，個人電腦及顯示器的需求擴大，技術亦突飛猛進，導致高解析度之要求日益提高。為了達到上述要求，一般係使用高鄰位酚醛清漆樹脂(high-ortho novolac resin)搭配感光劑做為正型感光性樹脂組成物(例如日本公開特許2009-192571)。

而在半導體積體電路元件、薄膜電晶體(TFT)之液晶顯示元件或觸控面板之製程中，為提高良率，上述組成物通常可藉由調整感光劑的用量以得到較高的曝光寬容度(exposure latitude)，然而，往往卻導致該感光性樹脂組成物有經時安定性劣化的問題，且上述正型感光性樹脂組成物於使用上亦存在有膜厚不均之問題。

有鑑於此，亟需提出一種正型感光性樹脂組成物，除可維持高解析度之要求外，並可藉以改善習知之正型感光性樹脂組成物經時安定性不佳、膜厚不均等缺點。

【發明內容】

因此，本發明之一態樣是在提供一種經時安定性佳之正型感光性樹脂組成物，該感光性樹脂組成物至少包含酚醛清漆樹脂(A)、鄰萘醌二疊氮磺酸類之酯化物(B)以及酮醇系溶劑(C)。

本發明之另一態樣是在提供一種形成圖案的方法，其係利用上述正型感光性樹脂組成物依序經預烤處理、曝光處理、顯影處理及後烤處理，而於基板形成膜厚均一性佳及解析度高之圖案。

本發明之再一態樣是在提供一種薄膜電晶體陣列基板，其係具有上述方法形成之圖案。

本發明之又一態樣是在提供一種液晶顯示元件，其係具備上述薄膜電晶體陣列基板，藉此改善習知之正型感光性樹脂組成物經時安定性不佳、膜厚均一性不佳及解析度低等缺點。

本發明之正型感光性樹脂組成物包括酚醛清漆樹脂(A)、鄰萘醌二疊氮磺酸類之酯化物(B)以及酮醇系溶劑(C)，以下析述之。

酚醛清漆樹脂(A)

本發明之酚醛清漆樹脂(A)包含高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)，並可選擇性包含其他酚醛清漆樹脂(A-2)。

上述之高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)一般係由芳香族羴基化合物及醛類，在2價金屬鹽觸媒存在下，於酸性(pH值為1至5)下經減壓脫水後縮合而得。另可選擇性再添加酸觸媒進行脫水縮合反應，並除去未反應之單體，其中此脫水縮合反應可參閱日本專利文獻特開昭55-090523號公報、特開昭

59-080418 號公報及特開昭 62-230815 號公報，此處不另贅述。

前述之芳香族羥基化合物之具體例如：苯酚(phenol)；間-甲酚(m-cresol)、對-甲酚(p-cresol)、鄰-甲酚(o-cresol)等之甲酚(cresol)類；2,3-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚等之二甲酚(xylenol)類；間-乙基苯酚、對-乙基苯酚、鄰-乙基苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、2,3,5-三乙基苯酚、4-第三丁基苯酚、3-第三丁基苯酚、2-第三丁基苯酚、2-第三丁基-4-甲基苯酚、2-第三丁基-5-甲基苯酚、6-第三丁基-3-甲基苯酚等之烷基苯酚(alkyl phenol)類；對-甲氧基苯酚、間-甲氧基苯酚、對-乙氧基苯酚、間-乙氧基苯酚、對-丙氧基苯酚、間-丙氧基苯酚等之烷氧基苯酚(alkoxy phenol)類；鄰-異丙烯基苯酚、對-異丙烯基苯酚、2-甲基-4-異丙烯基苯酚、2-乙基-4-異丙烯基苯酚等之異丙烯基苯酚(isopropenyl phenol)類；苯基苯酚(phenyl phenol)之芳基苯酚(aryl phenol)類；4,4'-二羥基聯苯、雙酚 A、間-苯二酚(resorcinol)、對-苯二酚(hydroquinone)、1,2,3-苯三酚(pyrogallol)等之多羥基苯(polyhydroxyphenol)類等。上述化合物可單獨一種使用或混合複數種使用。其中，以鄰-甲酚、間-甲酚、對-甲酚、2,5-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚、2,3,5-三甲基苯酚等為較佳。

上述與芳香族羥基化合物縮合之醛類之具體例如：甲醛、多聚甲醛(paraformaldehyde)、三聚甲醛(trioxane)、乙醛、丙醛、丁醛、三甲基乙醛、丙烯醛(acrolein)、丁烯醛(crotonaldehyde)、環己醛(cyclo hexanealdehyde)、呋喃甲醛

(furfural)、呋喃基丙烯醛(furylacrolein)、苯甲醛、對苯二甲醛(terephthal aldehyde)、苯乙醛、 α -苯基丙醛、 β -苯基丙醛、鄰-羥基苯甲醛、間-羥基苯甲醛、對-羥基苯甲醛、鄰-甲基苯甲醛、間-甲基苯甲醛、對-甲基苯甲醛、鄰-氯苯甲醛、間-氯苯甲醛、對-氯苯甲醛、肉桂醛等。上述醛類可單獨一種使用或混合複數種使用。其中，以甲醛為較佳。

本發明之高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)於製備時，芳香族羥基化合物及醛類的莫耳數使用比例通常為 1：0.5 至 0.85，較佳為 1：0.55 至 0.82，更佳為 1：0.6 至 0.8。

上述 2 價金屬鹽觸媒之具體例如：醋酸鋅、醋酸錳、醋酸鋇、硝酸錳、硼酸鋅、氯化鋅、氧化鋅等。上述 2 價金屬觸媒可單獨一種使用或混合複數種使用。基於芳香族羥基化合物為 100 重量份，該 2 價金屬觸媒的使用量通常為 0.01 重量份至 1.0 重量份，較佳為 0.03 重量份至 0.8 重量份，更佳為 0.05 重量份至 0.5 重量份。

上述酸觸媒之具體例如：硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、硫酸二丙酯等。上述酸觸媒可單獨一種使用或混合複數種使用。基於芳香族羥基化合物為 100 重量份，該酸觸媒的使用量通常為 0.005 重量份至 1.0 重量份，較佳為 0.008 重量份至 0.8 重量份，更佳為 0.01 重量份至 0.5 重量份。

本發明之高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)通常含有 18% 至 25% 亞甲基鍵結於鄰位-鄰位上，較佳為含有 19% 至 25% 亞甲基鍵結於鄰位-鄰位上，更佳為含有 20% 至 25% 亞甲基鍵結於鄰位-鄰位上。值得留意的是，倘若無使用高鄰位酚醛清漆樹

脂(A-1)時，則由此正型感光性樹脂組成物所形成的圖案會有解析度低下之問題。

上述之其他酚醛清漆樹脂(A-2)一般係由前述之芳香族羥基化合物及醛類，在鹽酸、硫酸、甲酸、醋酸、草酸、對甲苯磺酸等習知的有機酸及/或無機酸之觸媒存在下，於常壓下進行縮合反應，並經脫水及除去未反應之單體類而得。其他酚醛清漆樹脂(A-2)則以隨機方式於鄰位-對位、對位-對位或鄰位-鄰位上鍵結亞甲基。

基於酚醛清漆樹脂(A)為100重量份，高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)的使用量通常是30重量份至100重量份，較佳為40重量份至100重量份，更佳為50重量份至100重量份。當高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)的使用量介於30重量份至100重量份時，則由此正型感光性樹脂組成物所形成的圖案具有較佳之解析度。

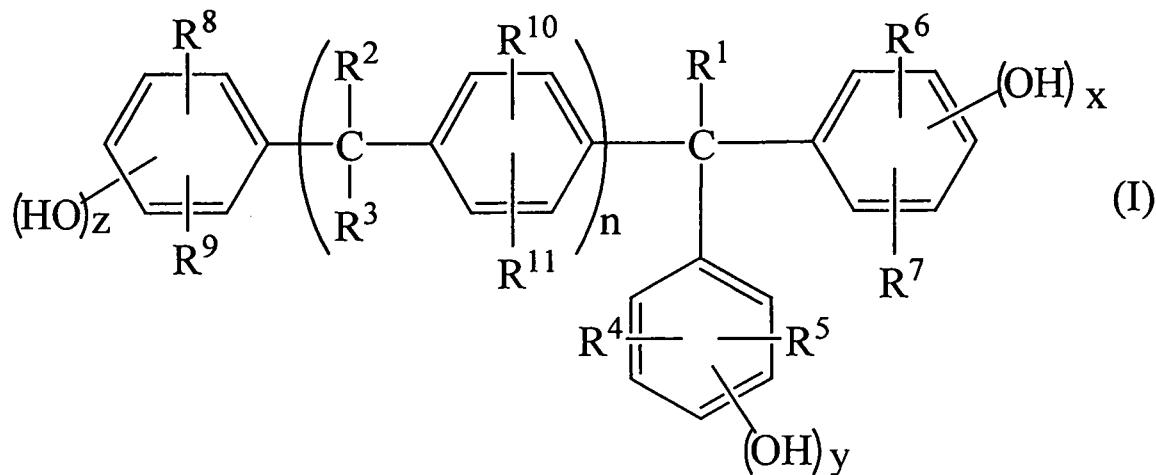
鄰蔡醌二疊氮磺酸類之酯化物(B)

本發明之鄰蔡醌二疊氮磺酸類之酯化物(B)可選用習知經常使用者，並無特別的限制。其中，較佳者有：鄰蔡醌二疊氮-4-磺酸、鄰蔡醌二疊氮-5-磺酸、鄰蔡醌二疊氮-6-磺酸等之鄰蔡醌二疊氮磺酸與羥基化合物的酯化物，更佳者為上述鄰蔡醌二疊氮磺酸與多元羥基化合物的酯化物。上述化合物可完全酯化或部份酯化，前述羥基化合物之種類可例如：(一)羥基二苯甲酮類、(二)式(I)的羥基芳基化合物、(三)式(II)的(羥基苯基)烴類化合物以及(四)其他芳香族羥基化合物等。

(一)羥基二苯甲酮類，例如：2,3,4-三羥基二苯甲酮、2,4,4'-三羥基二苯甲酮、2,4,6-三羥基二苯甲酮、2,3,4,4'-四

羥基二苯甲酮、 $2,2',4,4'$ -四羥基二苯甲酮、 $2,3',4,4',6$ -五羥基二苯甲酮、 $2,2',3,4,4'$ -五羥基二苯甲酮、 $2,2',3,4,5'$ -五羥基二苯甲酮、 $2,3',4,5,5'$ -五羥基二苯甲酮、 $2,3,3',4,4',5'$ -六羥基二苯甲酮等。

(二) 羥基芳基化合物，例如式(I)所示：

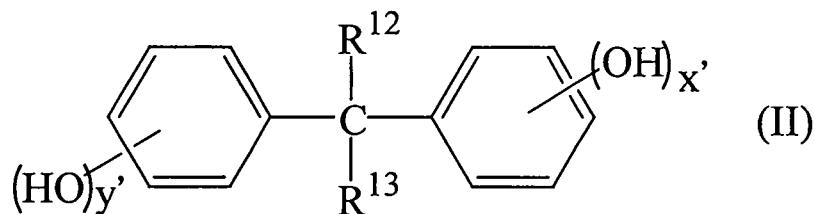


其中，式(I)的 R^1 至 R^3 表示氫原子或低級之烷基(alkyl)， R^4 至 R^9 表示氫原子、鹵素原子、低級之烷基、低級之烷氧基(alkoxy)、低級之脂烯基(alkenyl)以及環烷基(cycloalkyl)， R^{10} 及 R^{11} 表示氫原子、鹵素原子及低級之烷基， x 、 y 及 z 表示 1 至 3 的整數，而 n 表示 0 或 1。

上式(I)羥基芳基化合物之具體例如：三(4-羥基苯基)甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-3-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-3-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-3,4-二羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-3,4-二羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-2,4-二羥基苯

基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-2,4-二羥基苯基甲烷、雙(4-羥基苯基)-3-甲氧基-4-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-4-羥基苯基)-3-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-4-羥基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-4-羥基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-4-羥基-6-甲基芳基)-2-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-4-羥基-6-甲基苯基)-3-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-4-羥基-6-甲基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-4-羥基-6-甲基苯基)-3,4-二羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-6-羥基苯基)-3-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-6-羥基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-6-羥基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-6-羥基苯基)-4-甲基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-6-羥基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-6-羥基苯基)-3,4-二羥基苯基甲烷、1-[1-(4-羥基苯基)異丙基]-4-[1,1-雙(4-羥基苯基)乙基]苯、1-[1-(3-甲基-4-羥基苯基)異丙基]-4-[1,1-雙(3-甲基-4-羥基苯基)乙基]苯。

(三)(羥基苯基)烴類化合物，例如式(II)所示：



其中，式(II)之 R^{12} 及 R^{13} 表示氫原子或低級烷基，而 x' 及 y' 表示 1 至 3 的整數。

上式(II)之(羥基苯基)烴類之具體例如：2-(2,3,4-三羥基苯基)-2-(2',3',4'-三羥基苯基)丙烷、2-(2,4-二羥基苯基)-2-(2',4'-二羥基苯基)丙烷、2-(4-羥基苯基)-2-(4'-羥基苯基)丙烷、雙(2,3,4-三羥基苯基)甲烷、雙(2,4-二羥基苯基)甲烷

等。

(四)其他芳香族羥基化合物之具體例如：苯酚、對-甲氧基苯酚、二甲基苯酚、對苯二酚、雙酚 A、萘酚(naphthol)、鄰苯二酚(pyrocatechol)、1,2,3-苯三酚甲醚(pyrogallol monomethyl ether)、1,2,3-苯三酚-1,3-二甲基醚(pyrogallol-1,3-dimethyl ether)、3,4,5-三羥基苯甲酸(gallic acid)、部份酯化或部份醚化之3,4,5-三羥基苯甲酸等。

前述羥基化合物以2,3,4-三羥基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮為較佳。前述羥基化合物可單獨一種使用或混合數種使用。

本發明樹脂組成物中的鄰萘醌二疊氮礦酸類之酯化物(B)，可使用含有醌二疊氮基的化合物，例如：鄰萘醌二疊氮-4(或5)-礦酸鹵鹽與上述(一)～(四)的羥基化合物經縮合反應，可完全酯化或部份酯化而得之化合物。前述縮合反應通常在二氫雜環己烷(dioxane)、N-吡咯烷酮(N-pyrrolidone)、乙醯胺(acetamide)等有機溶媒中進行，同時在三乙醇胺(triethanolamine)、鹼金屬碳酸鹽或鹼金屬碳酸氫鹽等鹼性縮合劑存在下進行較有利。

此時，基於羥基化合物中之羥基總量100莫耳%，較佳為50莫耳%以上，更佳為60莫耳%以上的羥基與鄰萘醌二疊氮-4(或5)礦酸鹵鹽縮合而成酯化物，亦即酯化度在50%以上，更佳為60%以上。

基於酚醛清漆樹脂(A)100重量份，本發明之鄰萘醌二疊氮礦酸類之酯化物(B)的使用量通常為1～100重量份，較佳為5～80重量份，更佳為10～60重量份。

酮醇系溶劑(C)

本發明之酮醇系溶劑(C)之具體例如：1-羥基-4,4-二甲基-2-戊酮、3-羥基-3-甲基-2-戊酮、3-羥基-4-甲基-2-戊酮、4-羥基-3-甲基-2-戊酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、4-羥基-5,5-二甲基-2-戊酮、5-羥基-4-甲基-2-戊酮、5-羥基-4,4-二甲基-2-戊酮、1-羥基-2-甲基-3-戊酮、1-羥基-4-甲基-3-戊酮、1-羥基-2,2-二甲基-3-戊酮、1-羥基-2,2,4-三甲基-3-戊酮、2-羥基-2-甲基-3-戊酮、2-羥基-2,4-二甲基-3-戊酮、2-羥基-2-甲基-4-戊酮、3-羥基-5-甲基-2-己酮、3-羥基-3,5-二甲基-2-己酮、4-羥基-4-甲基-2-己酮、4-羥基-5-甲基-2-己酮、4-羥基-5-甲基-3-丙基-2-己酮、4-羥基-4-乙基-2-己酮、4-羥基-5,5-二甲基-2-己酮、5-羥基-5-甲基-2-己酮、6-羥基-5-甲基-2-己酮、1-羥基-2-乙基-3-己酮、2-羥基-5-甲基-3-己酮、4-羥基-2,2-二甲基-3-己酮、4-羥基-2,5-二甲基-3-己酮、4-羥基-2,2,5,5-四甲基-3-己酮、5-羥基-3-己酮、5-羥基-2-甲基-3-己酮、5-羥基-2,2-二甲基-3-己酮、5-羥基-2,5-二甲基-3-己酮、5-羥基-4,5-二甲基-3-己酮、5-羥基-2,2,5-三甲基-3-己酮、6-羥基-2-甲基-3-己酮、6-羥基-2,2-二甲基-3-己酮、6-羥基-2,2,5-三甲基-3-己酮、6-羥基-2-甲基-4-己酮、3-羥基-2,3-二甲基-5-己酮、3-羥基-3-甲基-2-庚酮、3-羥基-3-乙基-2-庚酮、3-羥基-4-甲基-2-庚酮、3-羥甲基-2-庚酮、4-羥基-4-甲基-2-庚酮、4-羥基-6-甲基-2-庚酮、4-羥基-4-乙基-2-庚酮、4-羥基-4-丙基-2-庚酮、6-羥基-3-甲基-2-庚酮、6-羥基-4-甲基-2-庚酮、6-羥基-6-甲基-2-庚酮、7-羥基-6-甲基-2-庚酮、2-羥基-4-甲基-3-庚酮、5-羥基-

2-甲基-3-庚酮、5-羥基-4-甲基-3-庚酮、5-羥基-2,2-二甲基-3-庚酮、5-羥基-2,6-二甲基-3-庚酮、5-羥基-4,6-二甲基-3-庚酮、5-羥基-6,6-二甲基-3-庚酮、5-羥基-2,2,6-三甲基-3-庚酮、5-羥基-2,2,6,6-四甲基-3-庚酮、5-羥基-2,4,4,6-四甲基-3-庚酮、5-羥基-2,2,4,6,6-五甲基-3-庚酮、5-羥基-2,4,4,6,6-五甲基-3-庚酮、6-羥基-2-甲基-3-庚酮、6-羥基-2,2-二甲基-3-庚酮、6-羥基-6-甲基-3-庚酮、2-羥基-5-甲基-4-庚酮、2,6-二甲基-2-羥基-4-庚酮等。

前述之酮醇系溶劑(C)可單獨一種使用或混合數種使用。其中，以 2-羥基-2-甲基-4-戊酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、4-羥基-2,5-二甲基-3-己酮、2-羥基-2-甲基-4-己酮、5-羥基-4-甲基-3-庚酮、2-羥基-5-甲基-4-庚酮為較佳。

基於酚醛清漆樹脂(A)100 重量份，上述酮醇系溶劑(C)使用量通常為 50 重量份至 400 重量份，較佳為 60 重量份至 350 重量份，更佳為 70 重量份至 300 重量份。

值得一提的是，當無使用酮醇系溶劑(C)時，會有經時安定性不佳之問題。此外，於本發明之正型感光性樹脂組成物中，較佳地，高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)與酮醇系溶劑(C)之使用量重量比(A-1)/(C)為 0.1 至 2.0。更佳地，高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)與酮醇系溶劑(C)之使用量重量比(A-1)/(C)為 0.2 至 1.8。又更佳地，高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)與酮醇系溶劑(C)之使用量重量比(A-1)/(C)為 0.3 至 1.5。

當高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)與酮醇系溶劑(C)之使用量重量比(A-1)/(C)低於 0.1 或高於 2.0 時，會有膜厚均一性不佳之問題。

除了上述酮醇系溶劑(C)之外，本發明更可併用其他溶劑(C')，以較易與其他有機成分互相溶解但又不與上述成分相互反應之有機溶劑為佳。適用的溶劑(C')之具體例如：乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單正丙基醚、二乙二醇單正丁基醚、三乙二醇單甲基醚、三乙二醇單乙基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇單乙基醚、二丙二醇單正丙基醚、二丙二醇單正丁基醚、三丙二醇單甲基醚、三丙二醇單乙基醚等之(聚)亞烷基二醇單烷醚類；乙二醇單甲基醚醋酸酯、乙二醇單乙基醚醋酸酯、丙二醇單甲基醚醋酸酯、丙二醇單乙基醚醋酸酯等之(聚)亞烷基二醇單烷醚醋酸酯類；二乙二醇二甲基醚、二乙二醇甲基乙基醚、二乙二醇二乙基醚、四氫呋喃等之其他醚類；甲乙酮、環己酮、2-庚酮、3-庚酮等之酮類；2-羥基丙酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯(又稱乳酸乙酯)等乳酸烷酯類；2-羥基-2-甲基丙酸甲酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、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、乙氧基醋酸乙酯、羥基醋酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲基-3-甲氧基丁基醋酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丙酸酯、醋酸乙酯、醋酸正丙酯、醋酸異丙酯、醋酸正丁酯、醋酸異丁酯、醋酸正戊酯、醋酸異戊酯、丙酸正丁酯、丁酸乙酯、丁酸正丙酯、丁酸異丙酯、丁酸正丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸正丙酯、乙醯醋酸甲酯、乙醯醋酸乙酯、2-氧基丁酸乙酯等之其他酯類；甲苯、二甲苯等之芳香族烴類；N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等之羧酸胺類。上述溶劑(C')可一種單獨使用或混合複數種使用。其中，以丙二

醇單乙基醚、丙二醇單甲基醚醋酸酯以及乳酸乙酯為較佳。

染料(D)

本發明所使用之染料(D)並無特別限制。上述染料(D)可選自於由酸性染料、鹼性染料、直接染料、硫化染料、建染染料、萘酚(naphthol)染料、反應染料、分散染料、油溶性染料所組成之族群的至少一種染料。

酸性染料之具體例如：根據染料顏色索引編號(color index number；C.I. No.)之 C.I. Acid Red (酸性紅) 1、6、8、9、11、13、18、26、27、35、37、52、54、57、60、73、82、88、97、106、111、114、118、119、127、131、138、143、145、151、183、186、195、198、211、215、217、225、226、249、251、254、256、257、260、261、265、266、274、276、277、289、296、299、315、318、336、337、357、359、361、362、364、366、399、407、415；C.I. Acid Green (酸性綠) 9、12、16、19、20、25、27、28、40、43、56、73、81、84、104、108、109；C.I. Acid Blue (酸性藍) 1、7、9、15、22、23、25、40、62、72、74、78、80、83、90、92、103、104、112、113、114、120、127、128、129、138、140、142、156、158、167、171、182、185、193、199、201、203、204、205、207、209、220、221、224、225、229、230、239、249、258、260、264、278、279、280、284、290、296、298、300、317、324、333、335、338、342、350；C.I. Acid Yellow (酸性黃) 1、3、11、17、18、19、23、25、36、38、40、42、44、49、59、61、65、67、72、73、78、

79、99、104、110、114、116、118、121、127、129、
 135、137、141、143、151、155、158、159、169、176、
 184、193、200、204、207、215、219、220、230、232、
 235、241、242、246 204、207、215、219、220、230、
 232、235、241、242、246；C.I. Acid Orange (酸性橙) 3、
 7、8、10、19、24、51、56、67、74、80、86、87、88、
 89、94、95、107、108、116、122、127、140、142、
 144、149、152、156、162、166、168；C.I. Acid Violet (酸
 性紫) 17、19、21、42、43、47、48、49、54、66、78、
 90、97、102、109、126；C.I. Acid Brown (酸性棕) 2、4、
 13、14、19、28、44、123、224、226、227、248、282、
 283、289、294、297、298、301、355、357、413；C.I.
 Acid Black (酸性黑) 1、2、3、24、26、31、50、52、58、
 60、63、107、109、112、119、132、140、155、172、
 187、188、194、207、222 等。

鹼性染料之具體例如：C.I. Basic Red (鹼性紅) 1、2、
 9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、
 34、35、36、37、38、39、40、46、51、52、69、70、
 73、82、109；C.I. Basic Green (鹼性綠) 1、3、4；C.I.
 Basic Blue (鹼性藍) 1、3、7、9、21、22、26、41、45、
 47、52、54、65、66、69、75、77、92、100、105、117、
 124、129、147、151；C.I. Basic Violet (鹼性紫) 1、3、7、
 10、14、15、16、18、21、25、26、27、28、39；C.I.
 Basic Yellow (鹼性黃) 1、2、11、13、15、19、21、23、
 25、28、29、32、36、40、41、45、51、63、67、70、

73、91；C.I. Basic Orange(鹼性橙) 2、5、21、22；C.I. Basic Brown (鹼性棕) 1 等。

直接染料之具體例如：C.I. Direct Red (直接紅) 2、4、9、23、24、31、54、62、69、75、76、79、80、81、83、84、89、95、149、212、224、225、226、227、239、242、243、254；C.I. Direct Green (直接綠) 26、28、59、80、85；C.I. Direct Blue (直接藍) 1、15、71、76、77、78、80、86、87、90、98、106、108、160、168、189、192、193、199、200、201、202、203、218、225、229、237、244、248、251、270、273、274、290、291；C.I. Direct Violet (直接紫) 9、35、51、66、94、95；C.I. Direct Yellow (直接黃) 8、9、10、11、12、22、26、27、28、33、39、44、50、58、86、87、98、105、106、130、132、137、142、147、153；C.I. Direct Orange (直接橙) 6、26、27、29、34、37、39、40、46、72、102、105、107、118；C.I. Direct Brown (直接棕) 44、106、115、195、209、210、222、223；C.I. Direct Black (直接黑) 17、19、22、32、51、62、108、112、113、117、118、132、146、154、159、169 等。

硫化染料之具體例如：C.I. Sulphur Red (硫化紅) 5、6、7；C.I. Sulphur Green (硫化綠) 2、3、6；C.I. Sulphur Blue (硫化藍) 2、3、7、9、13、15；C.I. Sulphur Violet (硫化紫) 2、3、4；C.I. Sulphur Yellow (硫化黃) 4 等。

建染染料之具體例如：C.I. Vat Red (還原紅) 13、21、23、28、29、48；C.I. Vat Green (還原綠) 3、5、8；C.I.

Vat Blue (還原藍) 6、14、26、30；C.I. Vat Violet (還原紫) 1、3、9、13、15、16；C.I. Vat Yellow (還原黃) 2、12、20、33；C.I. Vat Orange (還原橙) 2、5、11、15、18、20 等。

萘酚染料之具體例如：C.I. Azoic Coupling component (偶氮偶合組份) 2、3、4、5、7、8、9、10、11、13、32、37、41、48 等。

反應染料之具體例如：C.I. Reactive Red (反應紅) 2、3、5、8、11、21、22、23、24、28、29、31、33、35、43、45、46、49、55、56、58、65、66、78、83、84、106、111、112、113、114、116、120、123、124、128、130、136、141、147、158、159、171、174、180、183、184、187、190、193、194、195、198、218、220、222、223、228、235；C.I. Reactive Blue (反應藍) 1、2、3、4、5、7、13、14、15、19、21、25、27、28、29、38、39、41、49、50、52、63、69、71、72、77、79、89、104、109、112、113、114、116、119、120、122、137、140、143、147、160、161、162、163、168、171、176、182、184、191、194、195、198、203、204、207、209、211、214、220、221、222、231、235、236；C.I. Reactive Violet (反應紫) 1、2、4、5、6、22、23、33、36、38；C.I. Reactive Yellow (反應黃) 1、2、3、4、7、14、15、16、17、18、22、23、24、25、27、37、39、42、57、69、76、81、84、85、86、87、92、95、102、105、111、125、135、136、137、142、143、145、151、160、161、

165、167、168、175、176；C.I. Reactive Orange (反應橙) 1、4、5、7、11、12、13、15、16、20、30、35、56、64、67、69、70、72、74、82、84、86、87、91、92、93、95、107；C.I. Reactive Green (反應綠) 8、12、15、19、21；C.I. Reactive Brown (反應棕) 2、7、9、10、11、17、18、19、21、23、31、37、43、46；C.I. Reactive Black (反應黑) 5、8、13、14、31、34、39 等。

分散染料之具體例如：C.I. Disperse Red (分散紅) 4、9、11、54、55、58、60、65、72、73、86、88、91、92、93、111、126、127、129、134、135、141、143、145、152、153、154、159、164、167:1、177、181、196、204、206、207、210、221、229、239、240、258、277、278、283、311、323、343、348、354、356、362；C.I. Disperse Blue (分散藍) 3、24、56、60、73、79、82、87、106、113、125、128、143、148、154、158、165、165:1、165:2、176、183、185、197、198、201、214、224、225、257、266、267、287、354、358、365、368；C.I. Disperse Violet (分散紫) 1、6、12、26、27、28、33；C.I. Disperse Yellow (分散黃) 3、4、5、7、23、33、42、54、60、64、79、82、83、93、99、100、119、122、124、126、160、184:1、186、198、199、204、224、237；C.I. Disperse Orange (分散橙) 13、29、30、31:1、33、49、54、55、66、73、118、119、163；C.I. Disperse Green (分散綠) 6:1、9 等。

油溶性染料之具體例如：C.I. Solvent Yellow (溶劑黃)

14、16、19、21、25、29、33、34、56、62、81、82、83、83:1、88、89、146、151、162、179；C.I. Solvent Red (溶劑紅) 1、3、8、18、23、24、25、27、30、43、48、49、51、52、58、63、72、73、81、82、83、84、90:1、91、92、100、109、111、121、122、125、127、130、132、135、160、179、218、233；C.I. Solvent Blue (溶劑藍) 2、11、44、45、67、70、97、136；C.I. Solvent Green (溶劑綠) 1、3、4、5、7、14、20、28、29、32、33；C.I. Solvent Orange (溶劑橙) 1、2、3、4、5、6、7、11、12、14、20、22、23、24、25、31、41、45、47、48、54、56、58、60、62、63、75、77、80、81、86、98、99、102、103、105、106、107、109、110、111、112、113、114、115；C.I. Solvent Violet (溶劑紫) 3、8、13、14、21、27；C.I. Solvent Black (溶劑黑) 3、7、27、29、34 等。

基於酚醛清漆樹脂(A)為 100 重量份，染料(D)的使用量為 0.1 重量份至 10 重量份，較佳為 0.3 重量份至 8 重量份，更佳為 0.5 重量份至 5 重量份。若染料之使用量為 0.1 重量份至 10 重量份，則可更進一步提高正型感光性樹脂組成物之經時安定性。

添加劑(E)

前述之正型感光性樹脂組成物更可選擇性包括添加劑(E)，其中此添加劑(E)可包括但不限於例如：密著助劑、表面平坦劑、稀釋劑以及增感劑等。

上述之密著助劑可例如三聚氯胺(melamine)化合物及矽

烷系(silane)化合物，其作用在於增加正型感光性樹脂組成物與附著基板間的密著性，其中三聚氰胺之具體例如：市售之Cymel-300、Cymel-303(CYTEC 製造)、MW-30MH、MW-30、MS-11、MS-001、MX-750、MX-706(三和化學製)等市售品。而至於矽烷(silane)系化合物之具體例如：乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、3-(甲基)丙烯醯基丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)矽烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基矽烷、3-氨基丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-氯丙基甲基二甲氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯酰基丙基三甲氧基矽烷、3-硫醇基丙基三甲氧基矽烷、雙-1,2-(三甲氧基矽基)乙烷等。基於酚醛清漆樹脂(A)為100重量份，三聚氰胺化合物之密著助劑之使用量一般為0重量份至20重量份，較佳為0.5重量份至18重量份，更佳為1.0重量份至15重量份；矽烷系化合物之密著助劑之使用量一般為0重量份至2重量份，較佳為0.001重量份至1重量份，更佳為0.005重量份至0.8重量份。

上述之表面平坦劑可例如：氟系界面活性劑、矽系界面活性劑等。其中氟系界面活性劑之具體例如：Flourad FC-430、FC-431(3M 製)，F top EF122A、122B、122C、126、BL20 (Tochem product 製)等市售品。而矽系界面活性劑之具體例如：SF8427、SH29PA (Toray Dow Corning Silicone 製)等市售品。基於酚醛清漆樹脂(A)為100重量份，

上述界面活性劑之使用量一般為 0 重量份至 1.2 重量份，較佳為 0.025 重量份至 1.0 重量份，更佳為 0.050 重量份至 0.8 重量份。

上述之稀釋劑可例如 RE801、RE802(帝國 Ink 製)等市售品。

上述之增感劑之具體例如：TPPA-1000P、TPPA-100-2C、TPPA-1100-3C、TPPA-1100-4C、TPPA-1200-24X、TPPA-1200-26X、TPPA-1300-235T、TPPA-1600-3M6C、TPPA-MF 等市售品(日本本州化學工業製)，其中以 TPPA-1600-3M6C、TPPA-MF 為較佳。上述之增感劑可單獨一種使用或者混合複數種使用。基於酚醛清漆樹脂(A)100 重量份，添加劑(E)之使用量通常為 0~20 重量份，較佳為 0.5~18 重量份，更佳為 1.0~15 重量份。

此外，本發明亦可依需要再添加其他的添加劑，例如：可塑劑、安定劑等。

正型感光性樹脂組成物的製備

本發明之正型感光性樹脂組成物的製備，一般係將上述酚醛清漆樹脂(A)、鄰苯醌二疊氮磺酸類之酯化物(B)以及酮醇系溶劑(C)於攪拌器中攪拌，使其均勻混合成溶液狀態，並可視需要添加染料(D)及密著助劑、表面平坦劑、稀釋劑、可塑劑、安定劑、增感劑等添加劑(E)。

正型感光性樹脂組成物形成圖案的方法

本發明之正型感光性組成物可經由依序施予預烤

(prebake)步驟、曝光步驟、顯影步驟及後烤(postbake)處理步驟後，而於基板形成圖案。

申言之，本發明使用前述正型感光性樹脂組成物形成圖案的方法，是藉由旋轉塗佈、流延塗佈或輥式塗佈等塗佈方法，將前述正型感光性樹脂組成物塗佈在基板上，並於塗佈後，以預烤(prebake)方式去除溶劑，而形成一預烤塗膜。其中，預烤之條件，依各成分之種類、配合比率而異，通常為溫度在 70 至 110°C 間，進行 1 至 15 分鐘。

預烤後，將該塗膜於指定之光罩下進行曝光，然後於 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 的溫度下浸漬於顯影液中，歷時 15 秒至 5 分鐘，藉此將不要之部分除去而形成特定的圖案。曝光所使用之光線，以 g 線、h 線、i 線等之紫外線為佳，而紫外線照射裝置可為(超)高壓水銀燈及金屬鹵素燈。

本發明所使用顯影液的具體例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸鉀、碳酸氫鉀、矽酸鈉、甲基矽酸鈉、氨水、乙胺、二乙胺、二甲基乙醇胺、氫氧化四甲胺、氫氧化四乙銨、膽鹼、吡咯、哌啶及 1,8-二氮雜二環-[5,4,0]-7-十一烯等之鹼性化合物。

較佳地，顯影液的濃度是介於 0.001 重量% 至 10 重量% 之間，更佳地是介於 0.005 重量% 至 5 重量% 之間，又更佳地是介於 0.01 重量% 至 1 重量% 之間。

使用前述鹼性化合物所構成之顯影液時，通常於顯影後以水洗淨，再以壓縮空氣或壓縮氮氣風乾前述塗膜。接著，使用熱板或烘箱等加熱裝置對前述塗膜進行後烤處理。後烤溫度通常為 100 至 250°C，其中，使用熱板之加熱時間為 1

至 60 分鐘，使用烘箱之加熱時間為 5 至 90 分鐘。經過以上之處理步驟後，即可於基板形成圖案。

薄膜電晶體陣列基板

本發明之薄膜電晶體陣列基板(簡稱 TFT 陣列基板)之製造方法，乃根據上述形成圖案的方法而構成。亦即，將本發明之正型感光性樹脂組成物以旋轉塗佈、流延塗佈或輥式塗佈等塗佈方式塗佈於一含有鋁、鉻、氮化矽或非結晶矽等之薄膜的玻璃基板或塑膠基板上而形成一正型光阻劑層，接著經過預烤、曝光、顯影及後烤處理形成感光性樹脂圖案之後，進行蝕刻及光阻剝離；重複上述步驟即可製得一含多數薄膜電晶體或電極之薄膜電晶體陣列基板。

請參閱第 1 圖，其係繪示根據本發明一實施例之 LCD 用 TFT 陣列基板的部分剖面示意圖。首先，於玻璃基板 101 上的鋁薄膜等處設置閘極 102a 及儲存電容 Cs 電極 102b。其次，於閘極 102a 上覆蓋氧化矽膜(SiO_x)103 或氮化矽膜(SiNx)104 等而形成絕緣膜。然後，於此絕緣膜上形成作為半導體活性層的非晶矽層(a-Si)105。接著，為了降低接面阻抗，可設置摻雜氮不純物的非晶矽層 106 於非晶矽層 105 上。之後，使用鋁等金屬，形成汲極 107a 及源極 107b，其中汲極 107a 連接於資料訊號線(圖未繪示)上，而源極 107b 則連接於畫素電極(或子畫素電極)109 上。而後，為保護作為半導體活性層的非晶矽層 105、汲極 107a 或源極 107b 等，設置氮化矽膜等作為保護膜 108。

液晶顯示元件

本發明之液晶顯示元件，包含了上述的本發明之 TFT 陣列基板，其乃根據本發明之圖案形成方法而構成者。另外，依需要亦可含有其他的部材。

上述液晶顯示元件的基本構成形態之具體例如：(1)將 TFT 等之驅動元件與畫素電極(導電層)經排列所形成的上述本發明之 TFT 陣列基板(驅動基板)，與由彩色濾光片及對電極(導電層)所構成的彩色濾光片基板間介入間隔體並且對向配置，最後於間隙部份封入液晶材料而構成。或者，(2)將於上述本發明之 TFT 陣列基板上直接形成彩光濾光片之彩色濾光片一體型 TFT 陣列基板，與配置了對電極(導電層)之對向基板間介入間隔體並且對向配置，最後於間隙部份封入液晶材料而構成等，其中前述使用的液晶材料可為任何一種液晶化合物或液晶組成物，此處並未特別限定。

上述導電層之具體例如 ITO 膜；鋁、鋅、銅、鐵、鎳、鉻、銅等之金屬膜；二氧化矽等之金屬氧化膜等。其中，以具透明性的膜層為較佳，又以 ITO 膜為最佳。

上述本發明之 TFT 陣列基板、彩色濾光片基板及對向基板等所使用之基材，其具體例如：鈉鈣玻璃、低膨脹玻璃、無鹼玻璃、石英玻璃等之習知的玻璃，另外，也可採用由塑膠膜等構成的基板。

以下利用數個實施方式以說明本發明之應用，然其並非用以限定本發明，本發明技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾。

【實施方式】

合成例 1：高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1-1)之製造方法

在一容積 1000 毫升之四頸錐瓶上設置氮氣入口、攪拌器、加熱器、冷凝管及溫度計，導入氮氣後添加間-甲酚 64.89g (0.6 莫耳)、對-甲酚 43.26g (0.4 莫耳)、醋酸錳 0.5g (0.0028 莫耳)及 37 重量%之甲醛水溶液 48.70g (0.6 莫耳)，緩慢攪拌並聚合 3 小時。然後，加入水楊酸 1.38g (0.01 莫耳)將 pH 值調至 3.5，接著於 300mmHg 之壓力下進行減壓乾燥 30 分鐘，最後，將反應溶液緩慢昇溫至 150°C，將溶劑脫揮後，可得高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1-1)。

所得之高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1-1)以核磁共振(¹³C-NMR)測得亞甲基的鍵結數，並以檢測項目所述計算方法，計算亞甲基鍵結於鄰位-鄰位上的比例，結果如第 1 表所示。

合成例 2：高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1-2)之製造方法

在一容積 1000 毫升之四頸錐瓶上設置氮氣入口、攪拌器、加熱器、冷凝管及溫度計，導入氮氣後添加鄰-甲酚 5.40g(0.05 莫耳)、間-甲酚 64.89g(0.6 莫耳)、對-甲酚 37.86g(0.35 莫耳)、醋酸錳 0.5g(0.0028 莫耳)及 37 重量%之甲醛水溶液 52.75g(0.65 莫耳)，緩慢攪拌並聚合 3 小時。然後，加入水楊酸 1.10g(0.008 莫耳)將 pH 值調至 4.0，接著於 300mmHg 之壓力下進行減壓乾燥 30 分鐘，最後，將反應溶液緩慢昇溫至 150°C，將溶劑脫揮後可得高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1-2)。

所得之高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1-2)以核磁共振(¹³C-NMR)測得亞甲基的鍵結數，並以檢測項目所述計算方法，計算亞甲基鍵結於鄰位-鄰位上的比例，結果如第 1 表所示。

合成例 3：高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1-3)之製造方法

在一容積 1000 毫升之四頸錐瓶上設置氮氣入口、攪拌器、加熱器、冷凝管及溫度計，導入氮氣後添加間-甲酚 64.89g (0.6 莫耳)、對-甲酚 43.26g (0.4 莫耳)、醋酸錳 0.5g (0.0028 莫耳)及 37 重量%之甲醛水溶液 56.82g (0.7 莫耳)，緩慢攪拌並聚合 3 小時。然後，加入苯甲酸 0.37g (0.003 莫耳)將 pH 值調至 4.8，接著於 300 mmHg 之壓力下進行減壓乾燥 30 分鐘後，加入硫酸二甲酯 0.03g (0.0002 莫耳)，並將反應溶液緩慢昇溫至 150°C，將溶劑脫揮後可得高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1-3)。

所得之高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1-3)以核磁共振(^{13}C -NMR)測得亞甲基的鍵結數，並以檢測項目所述計算方法，計算亞甲基鍵結於鄰位-鄰位上的比例，結果如第 1 表所示。

合成例 4：酚醛清漆樹脂(A-2-1)之製造方法

在一容積 1000 毫升之四頸錐瓶上設置氮氣入口、攪拌器、加熱器、冷凝管及溫度計，導入氮氣後添加間-甲酚 64.89g(0.6 莫耳)、對-甲酚 43.26g(0.4 莫耳)、草酸 1.80g (0.02 莫耳)及 37 重量%之甲醛水溶液 48.70g(0.6 莫耳)，緩慢攪拌並聚合 3 小時。然後，將反應溶液昇溫至 150°C，將溶劑脫揮後可得酚醛清漆樹脂(A-2-1)。

所得之酚醛清漆樹脂(A-2-1)以核磁共振(^{13}C -NMR)測得亞甲基的鍵結數，並以檢測項目所述計算方法，計算亞甲基鍵結於鄰位-鄰位上的比例，結果如第 1 表所示。

合成例 5：酚醛清漆樹脂(A-2-2)之製造方法

在一容積 1000 毫升之四頸錐瓶上設置氮氣入口、攪拌器、加熱器、冷凝管及溫度計，導入氮氣後添加間-甲酚 64.89g(0.6 莫耳)、對-甲酚 32.45g(0.3 莫耳)、2,5-二甲苯酚 12.22g(0.1 莫耳)、草酸 0.90g(0.01 莫耳)及 37 重量%之甲醛水溶液 44.64g(0.55 莫耳)，緩慢攪拌並聚合 3 小時。然後，將反應溶液昇溫至 150°C，將溶劑脫揮後可得酚醛清漆樹脂(A-2-2)。

上述所得之酚醛清漆樹脂(A-2-2)以核磁共振($^{13}\text{C-NMR}$)測得亞甲基的鍵結數，並以檢測項目所述計算方法，計算亞甲基鍵結於鄰位-鄰位上的比例，結果如第 1 表所示。

第 1 表

合成例	亞甲基鄰位-鄰位鍵結比例
A-1-1	18%
A-1-2	20%
A-1-3	25%
A-2-1	16%
A-2-2	14%

正型感光性樹脂組成物之製造方法

以下係根據第 2 表製備實施例 1 至 9 以及比較例 1 至 6 之正型感光性樹脂組成物。

實施例 1

取 100 重量份的高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1-1)、20 重量份的 2,3,4-三羥基二苯甲酮與 1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸之酯化物(B-1)、5 重量份的 2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮與 1,2-萘醌二

疊氮-5-磺酸之酯化物(B-2)，加入 150 重量份的 4-羥基-2,5-二甲基-3-己酮(C-1)以及 600 重量份的丙二醇單甲基醚醋酸酯(PGMEA；C'-1)中，以搖動式攪拌器攪拌均勻後，即可製得實施例 1 之正型感光性樹脂組成物，其中此正型感光性樹脂組成物之高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)與酮醇系溶劑(C)之使用量重量比(A-1)/(C)為 0.67。之後，檢測此正型感光性樹脂組成物之經時安定性，以及由此形成之圖案的解析度及膜厚均一性，所得結果如第 2 表所述，其中經時安定性、解析度以及膜厚均一性的檢測方法容後再述。

實施例 2 至 9

同實施例 1 之正型感光性樹脂組成物的製作方法，不同處在於實施例 2 至 9 級改變正型感光性樹脂組成物中原料的種類及使用量，其配方、高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)與酮醇系溶劑(C)之重量比((A-1)/(C))以及檢測結果如第 2 表所示，此處不另贅述。

比較例 1 至 6

同實施例 1 感光性樹脂組成物製作方法，不同處在於比較例 1 至 6 級改變正型感光性樹脂組成物中原料的種類及使用量，其配方、重量比((A-1)/(C))及檢測結果亦如第 2 表所示。

效能評估

1. 酚醛清漆樹脂之亞甲基鄰位-鄰位鍵結比例：

使用核磁共振($^{13}\text{C-NMR}$)(型號為 AV400；Bruker 製)測量前述製得之酚醛清漆樹脂(A)的亞甲基鍵結數，並根據下式

(III) 計算合成例1至5之酚醛清漆樹脂中，亞甲基鍵結於鄰位-鄰位上之比例：

亞甲基鍵結於鄰位-鄰位上之比例(%) =

$$\frac{(\text{鄰位-鄰位鍵})}{(\text{鄰位-鄰位鍵}) + (\text{鄰位-對位鍵}) + (\text{對位-對位鍵})} \times 100 \quad (\text{III})$$

其中，鄰位-鄰位鍵係指亞甲基鍵結於鄰位-鄰位上之數量，鄰位-對位鍵係指亞甲基鍵結於鄰位-對位上之數量，而對位-對位鍵則指亞甲基鍵結於對位-對位上之數量。計算所得之亞甲基鍵結於鄰位-鄰位上之比例如第1表之所述。

2. 經時安定性

將實施例1至9以及比較例1至6所製得之各種正型感光性樹脂組成物置於45°C的烘箱加熱1個月，分別量測加熱前後之黏度，並計算黏度變化率評價經時安定性。

○：黏度變化率 < 5%

✗：黏度變化率 ≥ 5%

3. 解析度

將實施例1至9以及比較例1至6所製得之各種正型感光性樹脂組成物，於玻璃基板上以旋轉塗佈方式塗佈，在100°C下預烤2分鐘，可得到約1 μm之預烤塗膜。將該預烤塗膜介於線與間距(line and space)之光罩(日本Filcon製)，利用50 mJ/cm²的紫外光(曝光機型號AG500-4N；M&R Nano Technology製)進行照射後，再以0.84%氫氧化鉀水溶液，於23°C下予以顯影1分鐘，將基板上曝光部份的塗膜除去，然後以純水洗淨，其形成的線條幅度的最小值定為解析度。

○：線幅 < 2 μm

△ : $2 \mu\text{m} \leqq \text{線幅} < 3 \mu\text{m}$

× : 線幅 $\geqq 3 \mu\text{m}$

4. 膜厚均一性

將實施例1至9以及比較例1至6所製得之各種正型感光性樹脂組成物以流延塗佈的方式，塗佈在一 $1100\text{mm} \times 960\text{mm}$ 之玻璃基材上，然後於 90°C 溫度下預烤2分鐘，形成一預烤塗膜。接著，以 Tencor α-step 觸針式測定儀量測膜厚，測定點分佈則如第2圖所示。

令膜厚 $FT(\text{avg})$ 係以下 (x,y) 座標為：(240,275)、(480,275)、(720,275)、(240,550)、(480,550)、(720,550)、(240,825)、(480,825)、(720,825)共9個測定點所測得膜厚之平均值。

膜厚 $FT(x,y)_{\max}$ 為前述9個測定點所測得膜厚之最大值。

膜厚 $FT(x,y)_{\min}$ 為前述9個測定點所測得膜厚之最小值。

膜厚均一性可利用下式(IV)判斷：

$$\text{膜厚均一性}(U) = \frac{FT(x,y)_{\max} - FT(x,y)_{\min}}{2 \times FT(\text{avg})} \times 100\% \quad (\text{IV})$$

○ : $U < 3\%$ ；

△ : $3\% \leqq U \leqq 5\%$ ；

× : $U > 5\%$ 。

前述實施例所得之正型感光性樹脂組成物，其經時安定性、解析度及膜厚均一性之評估結果如第2表所示。

由第2表之結果可知，當酚醛清漆樹脂(A)含有 18% 至 25% 亞甲基鍵結於鄰位-鄰位上之高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)、

且此高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)與酮醇系溶劑(C)之重量比((A-1)/(C))為0.1至2.0時，可得較佳的經時安定性，且所製得的圖案會表現較佳的解析度以及膜厚均一性。其次，當重量比((A-1)/(C))為0.1至2.0之高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)與酮醇系溶劑(C)併用染料(D)時，可獲致更佳的經時安定性，故確實可達到本發明之目的。

需補充的是，本發明雖以特定的化合物、組成、反應條件、製程、分析方法或特定儀器作為例示，說明本發明之正型感光性樹脂組成物、使用該組成物形成圖案的方法以及含彼之薄膜電晶體陣列基板暨液晶顯示元件，惟本發明所屬技術領域中任何具有通常知識者可知，本發明並不限於此，在不脫離本發明之精神和範圍內，本發明之正型感光性樹脂組成物及使用該組成物形成圖案的方法亦可使用其他的化合物、組成、反應條件、製程、分析方法或儀器進行。

雖然本發明已以實施方式揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

第1圖係繪示根據本發明一實施例之LCD用TFT陣列基板的部分剖面示意圖。

第2圖係繪示根據本發明一實施例之膜厚測定點分佈點的上視示意圖。

【主要元件符號說明】

101：玻璃基板	106：摻雜氮不純物之非結晶 矽層
102a：閘極	
102b：Cs 電極	107a：集極
103：氧化矽(SiO_x)膜	107b：源極
104：氮化矽(SiN_x)膜	108：保護膜
105：非晶矽(a-Si)層	109：畫素電極

第2表

成份	實施例								比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6
酚醛清漆樹脂(A) (重量份)	A-1-1 100		100		80		90		90	100	100	100			
	A-1-2 100		100		50						70				
	A-1-3 100			20		30								100	
鄰苯醸二疊氮磷酸類之酯化物 (B)	A-2-1				70		10		100					100	
	A-2-2				50										
	B-1 20	15	25	22	35	20	20	20	20	20	20	20	20	25	
酮醇系溶劑(C) (重量份)	B-2 5	10		5	5	10		5	5	5	5	5	10	5	
	C-1 150		80				100		100	150	40				
	C-2 200		300		100	300	400					900			
溶劑(C') (重量份)	C-3 50														
	C'-1 600	400		600		600		600		600	600	600	600	600	
	C'-2 600			600		600	200	600			200	200	200	600	
染料(D) (重量份)	D-1 5														
	D-2 1				1									1	
	D-3 0.1					0.1				0.5					
添加劑(E) (重量份)	E-1 0.5					0.2									
	E-2 1				1										
	E-3 0.1						0.05								
(A-1)/(C)		0.67	0.5	1.25	0.33	2	0.8	0.23	0.13	0.9	-	0	2.5	0.08	-
檢測項目															
B-1 B-2 C-1 C-2 C-3 C-4 C-5 C-6 C-7 C-8 D-1 D-2 D-3 E-1 E-2 E-3		2,3,4-三羥基二苯甲酮與1,2-苯醸二疊氮-5-磷酸之酯化物 2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮與1,2-茶醸二疊氮-5-磷酸之酯化物 4-羥基-2,5-二甲基-3-己酮 4-羥基-4-甲基-2-戊酮 5-羥基-4-甲基-3-庚酮 丙二醇單甲基醋酸酯(propylene glycol monomethyl ether acetate ; PGMEA) 乳酸乙酯(ethyl lactate ; EL) C.I. Direct Blue 86 (商品名 Heliogen Blue SBL ; BASF製) C.I. Basic Red 29 (商品名 Kayacryl Red GL ; 日本化學製) C.I. Solvent Violet 8 (商品名 Elbasol Violet B ; HDG製) 界面活性劑：商品名 SF8427 ; Toray Dow Corning Silicone 製 密著助劑：商品名 Cyamel-303 ; CYTEC製 增感劑：商品名 TPPA-MF ; 日本本州化學工業製													

B-1 2,3,4-三羥基二苯甲酮與1,2-苯醸二疊氮-5-磷酸之酯化物
 B-2 2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮與1,2-茶醸二疊氮-5-磷酸之酯化物
 C-1 4-羥基-2,5-二甲基-3-己酮
 C-2 4-羥基-4-甲基-2-戊酮
 C-3 5-羥基-4-甲基-3-庚酮
 C-4 丙二醇單甲基醋酸酯(propylene glycol monomethyl ether acetate ; PGMEA)
 C-5 乳酸乙酯(ethyl lactate ; EL)

C.I. Direct Blue 86 (商品名 Heliogen Blue SBL ; BASF製)
 C.I. Basic Red 29 (商品名 Kayacryl Red GL ; 日本化學製)
 C.I. Solvent Violet 8 (商品名 Elbasol Violet B ; HDG製)
 界面活性劑：商品名 SF8427 ; Toray Dow Corning Silicone 製
 密著助劑：商品名 Cyamel-303 ; CYTEC製
 增感劑：商品名 TPPA-MF ; 日本本州化學工業製

七、申請專利範圍：

1. 一種正型感光性樹脂組成物，包含：

酚醛清漆樹脂(A)；

鄰萘醌二疊氮磺酸類之酯化物(B)；以及

酮醇系溶劑(C)；

其中，該酚醛清漆樹脂(A)含有 18%至 25%亞甲基鍵結於鄰位-鄰位上之高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)，且該高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)與該酮醇系溶劑(C)之使用量重量比(A-1)/(C)為 0.1 至 2.0。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之正型感光性樹脂組成物，其中該正型感光性樹脂組成物更至少包含一染料(D)。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之正型感光性樹脂組成物，其中，基於該酚醛清漆樹脂(A)為 100 重量份，該高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)的使用量介於 30 重量份至 100 重量份。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之正型感光性樹脂組成物，其中，基於該酚醛清漆樹脂(A)為 100 重量份，該酮醇系溶劑(C)的使用量為 50 重量份至 400 重量份。

5. 如申請專利範圍第 2 項所述之正型感光性樹脂組成物，其中，基於該酚醛清漆樹脂(A)為 100 重量份，該染料(D)的使用量為 0.1 重量份至 10 重量份。

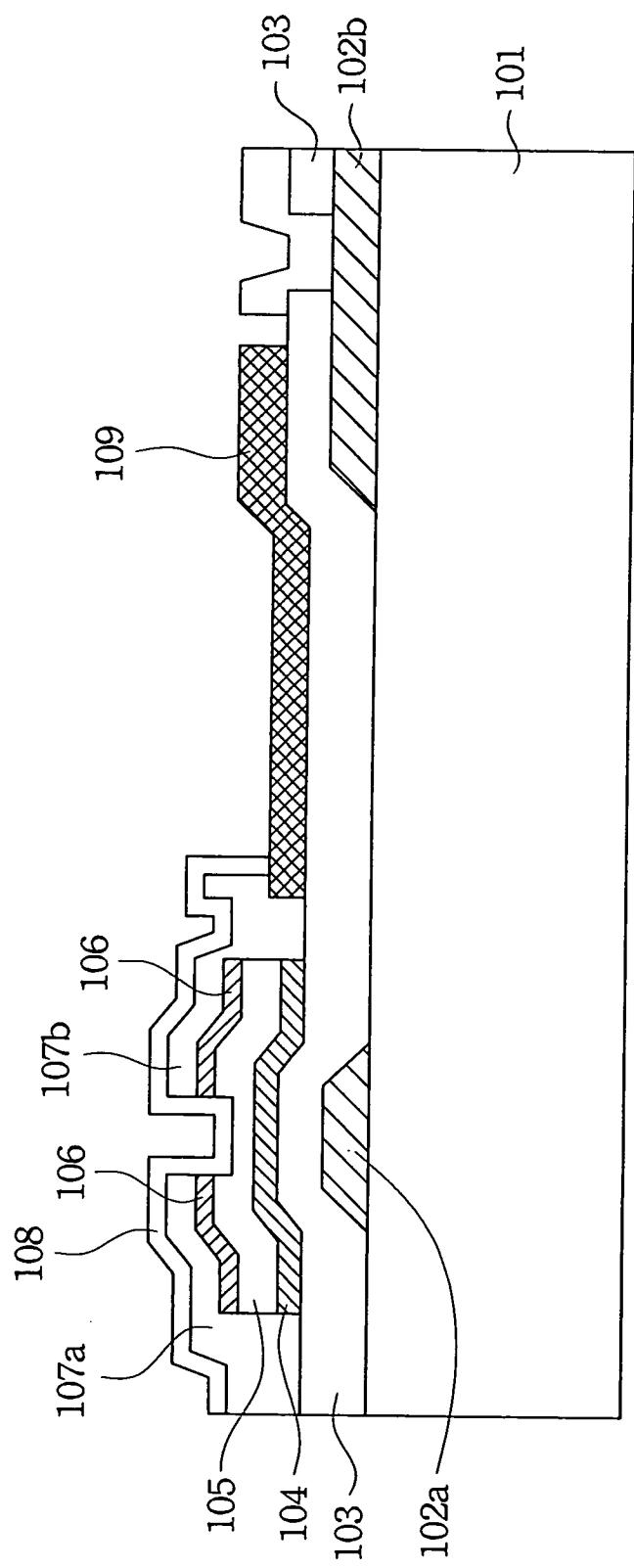
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之正型感光性樹脂組成物，其中該高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)與該酮醇系溶劑(C)之使用量重量比(A-1)/(C)為 0.2 至 1.8。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之正型感光性樹脂組成物，其中該高鄰位酚醛清漆樹脂(A-1)與該酮醇系溶劑(C)之使用量重量比(A-1)/(C)為 0.3 至 1.5。

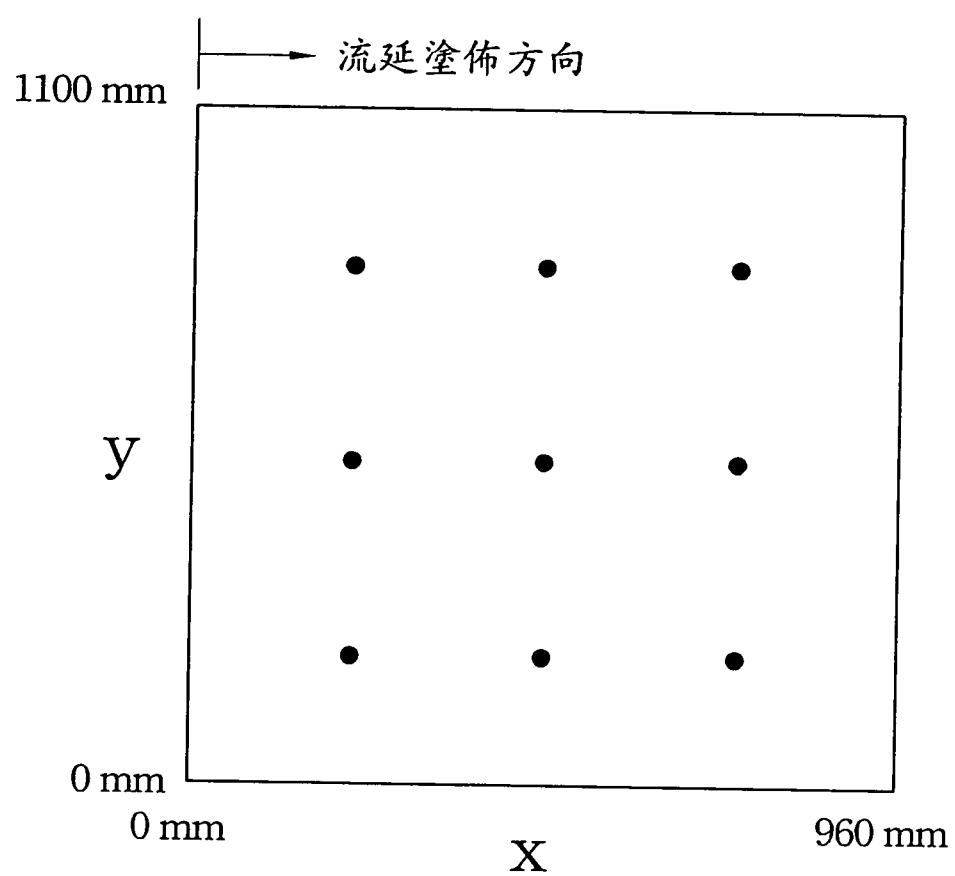
8. 一種圖案形成方法，係由對一如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述之正型感光性樹脂組成物依序施予一預烤步驟、一曝光步驟、一顯影步驟及一後烤處理步驟而於基板形成圖案。

9. 一種薄膜電晶體陣列基板，係包含一如申請專利範圍第 8 項所述方法形成之圖案。

10. 一種液晶顯示元件，係包含一如申請專利範圍第 9 項所述之薄膜電晶體陣列基板。



第1圖



第 2 圖