



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105324718 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 10

(21) 申请号 201480035928. 1

(72) 发明人 山崎健太 米泽裕之

(22) 申请日 2014. 06. 26

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

(30) 优先权数据

代理人 陶敏 臧建明

2013-135044 2013. 06. 27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2015. 12. 23

G03F 7/004(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

G03F 7/023(2006. 01)

PCT/JP2014/066935 2014. 06. 26

G03F 7/032(2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

G03F 7/039(2006. 01)

W02014/208647 JA 2014. 12. 31

G03F 7/40(2006. 01)

(71) 申请人 富士胶片株式会社

H01L 51/50(2006. 01)

地址 日本东京港区西麻布2丁目26番30号

H05B 33/22(2006. 01)

权利要求书4页 说明书64页 附图1页

(54) 发明名称

基的化合物。

感光性树脂组合物、硬化膜的制造方法、硬化膜、液晶显示装置及有机 EL 显示装置

(57) 摘要

本发明提供一种制成硬化膜时的耐化学品性良好且相对介电常数低的感光性树脂组合物、硬化膜的制造方法、硬化膜、液晶显示装置以及有机 EL 显示装置。本发明的感光性树脂组合物含有包含以下聚合物的聚合物成分、下述 (S) 成分、光酸产生剂、溶剂, 所述聚合物满足包括具有酸基由酸分解性基所保护的基团的构成单元及具有交联性基的构成单元的聚合物、包含具有酸基由酸分解性基所保护的基团的构成单元的聚合物及包括具有交联性基的构成单元的聚合物的至少一个; 并且 (S) 成分为如下化合物, 其包括直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基 (可在脂肪族烃基中具有选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的至少一种基团; 其中, 在具有 2 个以上的选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的基团的情况下, 所述 2 个以上的基团并不邻接) 以及具有选自烷氧基硅烷基、封闭型异氰酸酯基、封闭型异硫氰酸酯基、封闭型乙烯酮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、硫醇基及噁唑啉基、或者酯基、硫醚基、二硫化物基、酰胺基及氨基甲酸酯基中的至少一种基团的基团, 且不具有羧基及醇性羟基, 另外, 即便与聚合物成分的酸基进行反应, 也不产生羧基及醇性羟

1. 一种感光性树脂组合物,其含有:

(A-1) 包含满足下述 (1) 及 (2) 中至少一个的聚合物的聚合物成分:

(1) 包括 (a1-1) 具有酸基由酸分解性基所保护的基团的构成单元、以及 (a1-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物,

(2) 包括 (a1-1) 具有酸基由酸分解性基所保护的基团的构成单元的聚合物、以及包括 (a1-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物;

(S) 如下化合物,其包含直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基以及具有选自烷氧基硅烷基、封闭型异氰酸酯基、封闭型异硫氰酸酯基、封闭型乙烯酮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、硫醇基、噁唑啉基、酯基、硫醚基、二硫化物基、酰胺基及氨基甲酸酯基中的至少一种基团的基团,且不具有羧基及醇性羟基,另外,即便与聚合物成分的酸基进行反应,也不产生羧基及醇性羟基;

(B-1) 光酸产生剂;以及

(C-1) 溶剂;并且

可在所述脂肪族烃基中具有 1 个 -O-、-S-、环状亚烷基或者亚芳基;其中,在具有 2 个以上的选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的基团的情况下,所述 2 个以上的基团并不邻接。

2. 一种感光性树脂组合物,其含有:

(A-1) 包含满足下述 (1) 及 (2) 中至少一个的聚合物的聚合物成分:

(1) 包括 (a1-1) 具有酸基由酸分解性基所保护的基团的构成单元、以及 (a1-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物,

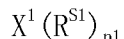
(2) 包括 (a1-1) 具有酸基由酸分解性基所保护的基团的构成单元的聚合物、以及包括 (a1-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物;

(S) 下述通式 (S1) 所表示的化合物;

(B-1) 光酸产生剂;以及

(C-1) 溶剂;并且

通式 (S1)



通式 (S1) 中, X^1 表示包含 $n1$ 价基团的基团,所述 $n1$ 价基团具有选自烷氧基硅烷基、封闭型异氰酸酯基、封闭型异硫氰酸酯基、封闭型乙烯酮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、硫醇基、噁唑啉基、酯基、硫醚基、二硫化物基、酰胺基及氨基甲酸酯基中的至少一种; R^{S1} 表示直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基,可在所述脂肪族烃基中具有选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的至少一种基团;其中,在具有 2 个以上的选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的基团的情况下,所述 2 个以上的基团并不邻接; $n1$ 表示 1 ~ 3 的整数;通式 (S1) 所表示的化合物是不具有羧基及醇性羟基,另外,即便与聚合物成分的酸基进行反应,也不产生羧基及醇性羟基的化合物。

3. 一种感光性树脂组合物,其含有:

(A-2) 包含满足下述 (1) 及 (2) 中至少一个的聚合物的聚合物成分:

(1) 包括 (a2-1) 具有酸基的构成单元、以及 (a2-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物,

(2) 包括 (a2-1) 具有酸基的构成单元的聚合物、以及包括 (a2-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物；

(A-2) 包含 (a2-1) 具有酸基的构成单元及 (a2-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物成分；

(B-2) 醌二叠氮化合物；

(S) 如下化合物,其包含直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基以及具有选自烷氧基硅烷基、封闭型异氰酸酯基、封闭型异硫氰酸酯基、封闭型乙烯酮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、硫醇基、噁唑啉基、酯基、硫醚基、二硫化物基、酰胺基及氨基甲酸酯基中的至少一种基团的基团,不具有羧基及醇性羟基,另外,即便与聚合物成分的酸基进行反应,也不产生羧基及醇性羟基;以及

(C-2) 溶剂;并且

可在所述脂肪族烃基中具有选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的至少一种基团;其中,在具有 2 个以上的选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的基团的情况下,所述 2 个以上的基团并不邻接。

4. 一种感光性树脂组合物,其含有:

(A-2) 包含满足下述 (1) 及 (2) 中至少一个的聚合物的聚合物成分:

(1) 包括 (a2-1) 具有酸基的构成单元、以及 (a2-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物,

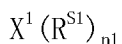
(2) 包括 (a2-1) 具有酸基的构成单元的聚合物、以及包括 (a2-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物;

(B-2) 醌二叠氮化合物;

(S) 下述通式 (S1) 所表示的化合物;以及

(C-2) 溶剂;并且

通式 (S1)



通式 (S1) 中, X^1 表示包含 $n1$ 价基团的基团,所述 $n1$ 价基团具有选自烷氧基硅烷基、封闭型异氰酸酯基、封闭型异硫氰酸酯基、封闭型乙烯酮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、硫醇基、噁唑啉基、酯基、硫醚基、二硫化物基、酰胺基及氨基甲酸酯基中的至少一种; R^{S1} 表示直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基,可在所述脂肪族烃基中具有选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的至少一种基团;其中,在具有 2 个以上的选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的基团的情况下,所述 2 个以上的基团并不邻接; $n1$ 表示 1 ~ 3 的整数;通式 (S1) 所表示的化合物是不具有羧基及醇性羟基,另外,即便与聚合物成分的酸基进行反应,也不产生羧基及醇性羟基的化合物。

5. 一种感光性树脂组合物,其含有:

(A-3) 聚合性单体;

(B-3) 光聚合引发剂;

(A-4) 包含满足下述 (1) 及 (2) 中至少一个的聚合物的聚合物成分:

(1) 包括 (a4-1) 具有酸基的构成单元、以及 (a4-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物,

(2) 包括 (a4-1) 具有酸基的构成单元的聚合物、以及包括 (a4-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物；

(S) 如下化合物，其包含直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基以及具有选自烷氧基硅烷基、封闭型异氰酸酯基、封闭型异硫氰酸酯基、封闭型乙烯酮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、硫醇基、噁唑啉基、酯基、硫醚基、二硫化物基、酰胺基及氨基甲酸酯基中的至少一种基团的基团，且不具有羧基及醇性羟基，另外，即便与聚合物成分的酸基进行反应，也不产生羧基及醇性羟基的化合物；以及

(C-3) 溶剂；

可在所述脂肪族烃基中具有 1 个 -O-、-S-、环状亚烷基或者亚芳基；其中，在具有 2 个以上的选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的基团的情况下，所述 2 个以上的基团并不邻接。

6. 一种感光性树脂组合物，其含有：

(A-3) 聚合性单体；

(B-3) 光聚合引发剂；

(A-4) 包含满足下述 (1) 及 (2) 中至少一个的聚合物的聚合物成分：

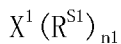
(1) 包括 (a4-1) 具有酸基的构成单元、以及 (a4-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物，

(2) 包括 (a4-1) 具有酸基的构成单元的聚合物、以及包括 (a4-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物；

(S) 下述通式 (S1) 所表示的化合物；以及

(C-3) 溶剂；并且

通式 (S1)



通式 (S1) 中， X^1 表示包含 $n1$ 价基团的基团，所述 $n1$ 价基团具有选自烷氧基硅烷基、封闭型异氰酸酯基、封闭型异硫氰酸酯基、封闭型乙烯酮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、硫醇基、噁唑啉基、酯基、硫醚基、二硫化物基、酰胺基及氨基甲酸酯基中的至少一种； R^{S1} 表示直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基，可在所述脂肪族烃基中具有选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的至少一种基团；其中，在具有 2 个以上的选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的基团的情况下，所述 2 个以上的基团并不邻接； $n1$ 表示 1 ~ 3 的整数；通式 (S1) 所表示的化合物是不具有羧基及醇性羟基，另外，即便与聚合物成分的酸基进行反应，也不产生羧基及醇性羟基的化合物。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的感光性树脂组合物，其中 (S) 成分中所含的直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基为直链状的化合物。

8. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的感光性树脂组合物，其中 (S) 成分中所含的直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基为饱和烃基。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的感光性树脂组合物，其中所述交联性基为选自环氧基、氧杂环丁基及 $NH-CH_2-O-R$ (R 为氢原子或者碳数 1 ~ 20 的烷基) 所表示的基团中的至少一种。

10. 根据权利要求 1、2 以及 7 至 9 中任一项所述的感光性树脂组合物，其中所述酸分解

性基是具有以缩醛的形式来保护的结构的基团。

11. 一种硬化膜的制造方法,其包括:

- (1) 将根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的感光性树脂组合物涂布于基板上的步骤;
- (2) 自所涂布的感光性树脂组合物中去除溶剂的步骤;
- (3) 利用光化射线对去除了溶剂的感光性树脂组合物进行曝光的步骤;
- (4) 利用水性显影液对经曝光的感光性树脂组合物进行显影的步骤;以及
- (5) 对经显影的感光性树脂组合物进行热硬化的后烘烤步骤。

12. 根据权利要求 11 所述的硬化膜的制造方法,其在所述显影步骤后,所述后烘烤步骤前包括 (6) 对经显影的感光性树脂组合物进行全面曝光的步骤。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的硬化膜的制造方法,其包括对具有在所述后烘烤步骤中进行热硬化而获得的硬化膜的基板进行干式蚀刻的步骤。

14. 一种硬化膜,其是将根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的感光性树脂组合物硬化而得,或者利用根据权利要求 11 至 13 中任一项所述的硬化膜的制造方法而形成。

15. 根据权利要求 14 所述的硬化膜,其为层间绝缘膜。

16. 一种有机电致发光显示装置或液晶显示装置,其具有根据权利要求 14 或 15 所述的硬化膜。

感光性树脂组合物、硬化膜的制造方法、硬化膜、液晶显示装置及有机 EL 显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种感光性树脂组合物（以下有时简称为“本发明的组合物”）。另外，本发明涉及一种使用所述感光性树脂组合物的硬化膜的制造方法、将感光性组合物硬化而成的硬化膜、使用所述硬化膜的各种图像显示装置。

[0002] 更详细而言，本发明涉及一种适合于形成液晶显示装置、有机电致发光（electroluminescence, 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感光性树脂组合物以及使用所述感光性树脂组合物的硬化膜的制造方法。

背景技术

[0003] 在有机 EL 显示装置、或液晶显示装置等中设置有形成有图案的层间绝缘膜。就用以获得所需图案形状的步骤数少，而且获得充分的平坦性的方面而言，在该层间绝缘膜的形成中广泛使用感光性树脂组合物。

[0004] 对于所述显示装置中的层间绝缘膜，除了绝缘性、耐溶剂性、耐热性、硬度、以及氧化铟锡（indium tin oxide, ITO）溅镀适应性优异等硬化膜的物性以外，还期望高透明性。因此，尝试使用透明性优异的丙烯酸系树脂作为膜形成成分。例如已知专利文献 1、专利文献 2 中记载的树脂。

[0005] [现有技术文献]

[0006] [专利文献]

[0007] [专利文献 1] 日本专利特开 2011-209681 号公报

[0008] [专利文献 2] 日本专利特开 2011-221471 号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 近年来，要求制成硬化膜时的耐化学品性良好且相对介电常数低的感光性树脂组合物。

[0011] 本申请发明解决所述课题，目的在于提供一种制成硬化膜时的耐化学品性良好且相对介电常数低的感光性树脂组合物。

[0012] 解决问题的技术手段

[0013] 基于所述状况，本申请发明人进行了研究，结果发现，可通过在感光性树脂组合物中调配如下的 (S) 成分来解决所述课题，所述 (S) 成分具有直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基及特定的官能基，且不具有羧基及醇性羟基，即便与聚合物成分的酸基进行反应，也不产生羧基及醇性羟基。

[0014] 具体而言，通过以下的解决手段 <1>，优选为通过 <2> ~ <16>，来解决所述课题。

[0015] <1> 一种感光性树脂组合物，其含有：

[0016] (A-1) 包含满足下述 (1) 及 (2) 中至少一个的聚合物的聚合物成分：

[0017] (1) 包括 (a1-1) 具有酸基由酸分解性基所保护的基团的构成单元、以及 (a1-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物，

[0018] (2) 包括 (a1-1) 具有酸基由酸分解性基所保护的基团的构成单元的聚合物、以及包括 (a1-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物；

[0019] (S) 如下化合物，其包括直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基以及具有选自烷氧基硅烷基、封闭型异氰酸酯基、封闭型异硫氰酸酯基、封闭型乙烯酮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、硫醇基、噁唑啉基、酯基、硫醚基、二硫化物基、酰胺基及氨基甲酸酯基中的至少一种基团的基团，且不具有羧基及醇性羟基，另外，即便与聚合物成分的酸基进行反应，也不产生羧基及醇性羟基的化合物；

[0020] (B-1) 光酸产生剂；以及

[0021] (C-1) 溶剂；并且

[0022] 可在脂肪族烃基中具有 1 个 -O-、-S-、环状亚烷基或者亚芳基；其中，在具有 2 个以上的选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的基团的情况下，所述 2 个以上的基团并不邻接。

[0023] <2> 一种感光性树脂组合物，其含有：

[0024] (A-1) 包含满足下述 (1) 及 (2) 中至少一个的聚合物的聚合物成分：

[0025] (1) 包括 (a1-1) 具有酸基由酸分解性基所保护的基团的构成单元、以及 (a1-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物，

[0026] (2) 包括 (a1-1) 具有酸基由酸分解性基所保护的基团的构成单元的聚合物、以及包括 (a1-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物；

[0027] (S) 下述通式 (S1) 所表示的化合物；

[0028] (B-1) 光酸产生剂；以及

[0029] (C-1) 溶剂；并且

[0030] 通式 (S1)

[0031] $X^1(R^{S1})_{n1}$

[0032] 通式 (S1) 中， X^1 表示包含 $n1$ 价基团的基团，所述 $n1$ 价基团具有选自烷氧基硅烷基、封闭型异氰酸酯基、封闭型异硫氰酸酯基、封闭型乙烯酮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、硫醇基、噁唑啉基、酯基、硫醚基、二硫化物基、酰胺基及氨基甲酸酯基中的至少一种； R^{S1} 表示直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基，可在脂肪族烃基中具有选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的至少一种基团；其中，在具有 2 个以上的选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的基团的情况下，所述 2 个以上的基团并不邻接； $n1$ 表示 1 ~ 3 的整数；通式 (S1) 所表示的化合物是不具有羧基及醇性羟基，另外，即便与聚合物成分的酸基进行反应，也不产生羧基及醇性羟基的化合物。

[0033] <3> 一种感光性树脂组合物，其含有：

[0034] (A-2) 包含满足下述 (1) 及 (2) 中至少一个的聚合物的聚合物成分：

[0035] (1) 包括 (a2-1) 具有酸基的构成单元、以及 (a2-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物，

[0036] (2) 包括 (a2-1) 具有酸基的构成单元的聚合物、以及包括 (a2-2) 具有交联性基的

构成单元的聚合物；

[0037] (B-2) 醌二叠氮化合物；

[0038] (S) 如下化合物,其包括直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基以及具有选自烷氧基硅烷基、封闭型异氰酸酯基、封闭型异硫氰酸酯基、封闭型乙烯酮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、硫醇基、噁唑啉基、酯基、硫醚基、二硫化物基、酰胺基及氨基甲酸酯基中的至少一种基团的基团,且不具有羧基及醇性羟基,另外,即便与聚合物成分的酸基进行反应,也不产生羧基及醇性羟基的化合物;以及

[0039] (C-2) 溶剂;并且

[0040] 可在脂肪族烃基中具有选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的至少一种基团;其中,在具有 2 个以上的选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的基团的情况下,所述 2 个以上的基团并不邻接。

[0041] <4> 一种感光性树脂组合物,其含有:

[0042] (A-2) 包含满足下述 (1) 及 (2) 中至少一个的聚合物的聚合物成分:

[0043] (1) 包括 (a2-1) 具有酸基的构成单元、以及 (a2-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物,

[0044] (2) 包括 (a2-1) 具有酸基的构成单元的聚合物、以及包括 (a2-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物;

[0045] (B-2) 醌二叠氮化合物;

[0046] (S) 下述通式 (S1) 所表示的化合物;以及

[0047] (C-2) 溶剂;并且

[0048] 通式 (S1)

[0049] $X^1 (R^{S1})_{n1}$

[0050] 通式 (S1) 中, X^1 表示包含 $n1$ 价基团的基团,所述 $n1$ 价基团具有选自烷氧基硅烷基、封闭型异氰酸酯基、封闭型异硫氰酸酯基、封闭型乙烯酮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、硫醇基、噁唑啉基、酯基、硫醚基、二硫化物基、酰胺基及氨基甲酸酯基中的至少一种; R^{S1} 表示直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基,可在脂肪族烃基中具有选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的至少一种基团;其中,在具有 2 个以上的选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的基团的情况下,所述 2 个以上的基团并不邻接; $n1$ 表示 1 ~ 3 的整数;通式 (S1) 所表示的化合物是不具有羧基及醇性羟基,另外,即便与聚合物成分的酸基进行反应,也不产生羧基及醇性羟基的化合物。

[0051] <5> 一种感光性树脂组合物,其含有:

[0052] (A-3) 聚合性单体;

[0053] (B-3) 光聚合引发剂;

[0054] (A-4) 包含满足下述 (1) 及 (2) 中至少一个的聚合物的聚合物成分:

[0055] (1) 包括 (a4-1) 具有酸基的构成单元、以及 (a4-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物,

[0056] (2) 包括 (a4-1) 具有酸基的构成单元的聚合物、以及包括 (a4-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物;

[0057] (S) 如下化合物,其包括直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基以及具有选自烷

氧基硅烷基、封闭型异氰酸酯基、封闭型异硫氰酸酯基、封闭型乙烯酮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、硫醇基、噁唑啉基、酯基、硫醚基、二硫化物基、酰胺基及氨基甲酸酯基中的至少一种基团的基团,且不具有羧基及醇性羟基,另外,即便与聚合物成分的酸基进行反应,也不产生羧基及醇性羟基的化合物;以及

[0058] (C-3) 溶剂;并且

[0059] 可在脂肪族烃基中具有 1 个 -O-、-S-、环状亚烷基或者亚芳基;其中,在具有 2 个以上的选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的基团的情况下,所述 2 个以上的基团并不邻接。

[0060] <6> 一种感光性树脂组合物,其含有:

[0061] (A-3) 聚合性单体;

[0062] (B-3) 光聚合引发剂;

[0063] (A-4) 包含满足下述 (1) 及 (2) 中至少一个的聚合物的聚合物成分:

[0064] (1) 包括 (a4-1) 具有酸基的构成单元、以及 (a4-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物,

[0065] (2) 包括 (a4-1) 具有酸基的构成单元的聚合物、以及包括 (a4-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物;

[0066] (S) 下述通式 (S1) 所表示的化合物;以及

[0067] (C-3) 溶剂;并且

[0068] 通式 (S1)

[0069] $X^1(R^{S1})_{n1}$

[0070] 通式 (S1) 中, X^1 表示包含 $n1$ 价基团的基团,所述 $n1$ 价基团具有选自烷氧基硅烷基、封闭型异氰酸酯基、封闭型异硫氰酸酯基、封闭型乙烯酮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、硫醇基、噁唑啉基、酯基、硫醚基、二硫化物基、酰胺基及氨基甲酸酯基中的至少一种; R^{S1} 表示直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基,可在脂肪族烃基中具有选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的至少一种基团;其中,在具有 2 个以上的选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的基团的情况下,所述 2 个以上的基团并不邻接; $n1$ 表示 1 ~ 3 的整数;通式 (S1) 所表示的化合物是不具有羧基及醇性羟基,另外,即便与聚合物成分的酸基进行反应,也不产生羧基及醇性羟基的化合物。

[0071] <7> 如 <1> ~ <6> 中任一所述的感光性树脂组合物,其中 (S) 成分中所含的直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基为直链状的化合物。

[0072] <8> 如 <1> ~ <6> 中任一项所述的感光性树脂组合物,其中 (S) 成分中所含的直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基为饱和烃基。

[0073] <9> 如 <1> ~ <8> 中任一项所述的感光性树脂组合物,其中交联性基为选自环氧基、氧杂环丁基及 $NH-CH_2-O-R$ (R 为氢原子或者碳数 1 ~ 20 的烷基) 所表示的基团中的至少一种。

[0074] <10> 如 <1>、<2> 及 <7> ~ <9> 中任一项所述的感光性树脂组合物,其中酸分解性基为具有以缩醛的形式来保护的结构基团。

[0075] <11> 一种硬化膜的制造方法,其包括:

[0076] (1) 将如 <1> ~ <10> 中任一项所述的感光性树脂组合物涂布于基板上的步骤;

- [0077] (2) 自所涂布的感光性树脂组合物中去除溶剂的步骤；
- [0078] (3) 利用光化射线对去除了溶剂的感光性树脂组合物进行曝光的步骤；
- [0079] (4) 利用水性显影液对经曝光的感光性树脂组合物进行显影的步骤；以及
- [0080] (5) 对经显影的感光性树脂组合物进行热硬化的后烘烤步骤。
- [0081] <12> 如<11>所述的硬化膜的制造方法,其在显影步骤后,后烘烤步骤前,包括(6)对经显影的感光性树脂组合物进行全面曝光的步骤。
- [0082] <13> 如<11>或<12>所述的硬化膜的制造方法,其包括对具有在后烘烤步骤中进行热硬化而获得的硬化膜的基板进行干式蚀刻的步骤。
- [0083] <14> 一种硬化膜,其是将如<1>~<10>中任一项所述的感光性树脂组合物硬化而得、或者利用如<11>~<13>中任一项所述的硬化膜的制造方法来形成。
- [0084] <15> 如<14>所述的硬化膜,其为层间绝缘膜。
- [0085] <16> 一种有机EL显示装置或者液晶显示装置,其具有如<14>或<15>所述的硬化膜。
- [0086] 发明的效果
- [0087] 依据本发明,可提供一种制成硬化膜时的耐化学品性良好且相对介电常数低的感光性树脂组合物。

附图说明

- [0088] 图1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性剖面图,包括作为层间绝缘膜的硬化膜17。
- [0089] 图2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性剖面图,包括平坦化膜4。

具体实施方式

- [0090] 以下,对本发明的内容进行详细说明。以下记载的构成要件的说明是基于本发明的代表性实施方式而进行,但本发明并不限于此种实施方式。此外,本申请说明书中所谓“~”,是以包含其前后所记载的数值来作为下限值以及上限值的含义来使用。
- [0091] 本说明书中的基团(原子团)的表述中,未记载经取代以及未经取代的表述不仅包含不具有取代基的,而且也包含具有取代基的。例如所谓“烷基”,不仅包含不具有取代基的烷基(未经取代的烷基),而且也包含具有取代基的烷基(经取代的烷基)。
- [0092] 以下,以第1形态~第3形态的顺序,对本发明的感光性树脂组合物(以下也称为本发明的组合物)进行说明。本发明的组合物的第1形态以及第2形态优选为用作正型的感光性树脂组合物。本发明的组合物的第3形态优选为用作负型的感光性树脂组合物。
- [0093] 本发明的感光性树脂组合物包含:包括具有交联性基的构成单元的聚合物成分、后述的(S)成分、以及溶剂,例如可通过将感光性树脂组合物涂布于基板上,去除溶剂,利用光化射线进行曝光,利用水性显影液(优选为碱显影液)进行显影,然后进行热硬化而制成硬化膜。
- [0094] 依据本发明,可提供一种制成硬化膜时的耐化学品性良好且相对介电常数低的感光性树脂组合物。

[0095] 该机制为推定,考虑如下。通过(S)成分具有直链或分支的碳数6~20的脂肪族烃基,聚合物成分与(S)成分的相容性良好,因此耐化学品性不会恶化,可在硬化膜中取入低极性的结构,硬化膜的相对介电常数不会过度上升。另外,(S)成分不具有羧基及醇性羟基,且即便(S)成分与聚合物成分的酸基(优选为羧基)进行反应,也不会产生羧基及醇性羟基。进而,(S)成分即便与聚合物成分中的交联性基进行反应,也不会产生羧基及醇性羟基。结果认为,由于硬化膜中的醇性羟基量不增加,故而可将硬化膜的相对介电常数维持在低的状态,进而,由于硬化膜中的羧基量也不增加,故而耐化学品性也不恶化。

[0096] 进而,在(S)成分包含与聚合物成分的酸基(优选为羧基)进行反应的特定官能基的情况下,可自硬化膜中进一步减少不耐受化学品的羧基的量,因此认为硬化膜的耐化学品性进一步提高。

[0097] 此外,由聚合物成分中所含的具有酸基由酸分解性基所保护的基团的构成单元而在硬化的步骤中产生酸基(例如羧基)。

[0098] [本发明的第1形态]

[0099] 本发明的组合物是含有以下成分的感光性树脂组合物:

[0100] (A-1) 包含满足下述(1)及(2)中至少一个的聚合物的聚合物成分:

[0101] (1) 包括(a1-1)具有酸基由酸分解性基所保护的基团的构成单元、以及(a1-2)具有交联性基的构成单元的聚合物,

[0102] (2) 包括(a1-1)具有酸基由酸分解性基所保护的基团的构成单元的聚合物、以及包括(a1-2)具有交联性基的构成单元的聚合物;

[0103] (S) 如下的化合物,其是包括直链或分支的碳数6~20的脂肪族烃基(可在脂肪族烃基中具有1个-O-、-S-、环状亚烷基或者亚芳基;其中,在具有2个以上的选自-O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的基团的情况下,所述2个以上的基团并不邻接。)以及具有选自烷氧基硅烷基、封闭型异氰酸酯基、封闭型异硫氰酸酯基、封闭型乙烯酮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、硫醇基、噁唑啉基、酯基、硫醚基、二硫化物基、酰胺基及氨基甲酸酯基中的至少一种基团的基团,且不具有羧基及醇性羟基,另外,即便与聚合物成分的酸基进行反应,也不产生羧基及醇性羟基的化合物;

[0104] (B-1) 光酸产生剂;以及

[0105] (C-1) 溶剂。

[0106] 本发明的组合物优选为(S)成分由下述通式(S1)所表示。

[0107] 通式(S1)

[0108] $X^1(R^{S1})_{n1}$

[0109] (通式(S1)中, X^1 表示包含 $n1$ 价基团的基团,所述 $n1$ 价基团具有选自烷氧基硅烷基、封闭型异氰酸酯基、封闭型异硫氰酸酯基、封闭型乙烯酮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、硫醇基、噁唑啉基、酯基、硫醚基、二硫化物基、酰胺基及氨基甲酸酯基中的至少一种; R^{S1} 表示直链或分支的碳数6~20的脂肪族烃基,可在所述脂肪族烃基中具有选自-O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的至少一种基团;其中,在具有2个以上的选自-O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的基团的情况下,所述2个以上的基团并不邻接; $n1$ 表示1~3的整数;通式(S1)所表示的化合物是不具有羧基及醇性羟基,另外,即便与聚合物成分的酸基进行反应,也不产生羧基及醇性羟基的化合物。)

[0110] 以下,对本发明的组合物的第 1 形态进行详细说明。

[0111] <(A-1) 聚合物成分>

[0112] 本发明的组合物包含以下聚合物的至少一个作为聚合物成分:包括(a1-1)具有酸基由酸分解性基所保护的基团的构成单元及(a1-2)具有交联性基的构成单元的聚合物(1)、以及包括(a1-1)具有酸基由酸分解性基所保护的基团的构成单元的聚合物及包括(a1-2)具有交联性基的构成单元的聚合物(2)。进而,也可包含这些以外的聚合物。只要未特别说明,则本发明中的(A-1)聚合物成分是指除了所述聚合物(1)和/或所述聚合物(2)以外,包含视需要添加的其他聚合物的成分。

[0113] 在包含(2)包括(a1-1)具有酸基由酸分解性基所保护的基团的构成单元的聚合物及包括(a1-2)具有交联性基的构成单元的聚合物的情况下,包括(a1-1)具有酸基由酸分解性基所保护的基团的构成单元的聚合物与包括(a1-2)具有交联性基的构成单元的聚合物的比例优选为95:5~5:95,更优选为80:20~20:80,尤其优选为70:30~30:70。

[0114] (A-1)聚合物成分优选为加成聚合型的树脂,更优选为包含来源于(甲基)丙烯酸和/或其酯的构成单元的聚合物。此外,也可包括来源于(甲基)丙烯酸和/或其酯的构成单元以外的构成单元,例如来源于苯乙烯的构成单元、或来源于乙烯基化合物的构成单元等。此外,将“来源于(甲基)丙烯酸和/或其酯的构成单元”也称为“丙烯酸系构成单元”。

[0115] <<(a1-1)具有酸基由酸分解性基所保护的基团的构成单元>>

[0116] (A-1)聚合物成分至少包括具有酸基由酸分解性基所保护的基团的构成单元(a1-1)。通过(A-1)聚合物成分包括构成单元(a1-1),可制成灵敏度极高的感光性树脂组合物。

[0117] 本发明中的“酸基由酸分解性基所保护的基团”可使用公知的基团作为酸基以及酸分解性基,并无特别限定。

[0118] 具体的酸基优选为可列举羧基及酚性羟基。

[0119] 另外,具体的酸分解性基可使用因酸而比较容易分解的基团(例如:后述的酯结构、四氢吡喃酯基、或者四氢呋喃酯基等缩醛系官能基)或因酸而比较难以分解的基团(例如叔丁酯基等三级烷基、叔丁基碳酸酯基等三级烷基碳酸酯基)。

[0120] 构成单元(a1-1)优选为具有由酸分解性基所保护的的保护羧基的构成单元、或者具有由酸分解性基所保护的的保护酚性羟基的构成单元。

[0121] 以下,依次对具有由酸分解性基所保护的的保护羧基的构成单元(a1-1-1)、及具有由酸分解性基所保护的的保护酚性羟基的构成单元(a1-1-2)分别进行说明。

[0122] <<<(a1-1-1)具有由酸分解性基所保护的的保护羧基的构成单元>>>

[0123] 构成单元(a1-1-1)是具有羧基的构成单元的羧基由以下所详细说明了的酸分解性基来保护的具有保护羧基的构成单元。

[0124] 所述构成单元(a1-1-1)中可使用的所述具有羧基的构成单元并无特别限制,可使用公知的构成单元。例如可列举来源于不饱和单羧酸、不饱和二羧酸、不饱和三羧酸等分子中具有至少一个羧基的不饱和羧酸等的构成单元(a1-1-1-1)。

[0125] 以下,对用作所述具有羧基的构成单元的构成单元(a1-1-1-1)进行说明。

[0126] <<<<(a1-1-1-1) 来源于分子中具有至少一个羧基的不饱和羧酸等的构成单元 >>>>

[0127] 本发明中使用的不饱和羧酸可使用如以下所列举的羧酸。

[0128] 即, 不饱和单羧酸例如可列举: 丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、 α -氯丙烯酸、桂皮酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-丁二酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸等。

[0129] 另外, 不饱和二羧酸例如可列举: 顺丁烯二酸、反丁烯二酸、衣康酸、柠康酸、中康酸等。

[0130] 另外, 用于获得具有羧基的构成单元的不饱和多元羧酸也可为其酸酐。具体而言, 可列举顺丁烯二酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐等。另外, 不饱和多元羧酸也可多元羧酸的单(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, 不饱和多元羧酸也可为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, 不饱和羧酸也可使用: 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。

[0131] 其中, 就显影性的观点而言, 为了形成所述构成单元(a1-1-1-1), 优选为使用丙烯酸、甲基丙烯酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-丁二酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸、或者不饱和多元羧酸的酐等, 更优选为使用丙烯酸、甲基丙烯酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸。

[0132] 构成单元(a1-1-1-1)可由1种单独构成, 也可由2种以上构成。

[0133] <<<<构成单元(a1-1-1)中可使用的酸分解性基>>>>

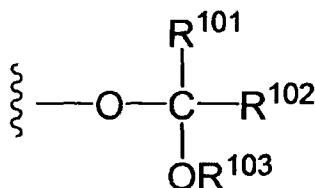
[0134] 构成单元(a1-1-1)中可使用的所述酸分解性基可使用所述的酸分解性基。

[0135] 这些酸分解性基中, 优选为具有酸分解性基以缩醛的形式来保护的结构的基团。例如, 就感光性树脂组合物的基本物性, 特别是灵敏度或图案形状、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, 优选为羧基以缩醛的形式来保护的羧基。进而, 就灵敏度的观点而言, 羧基更优选为下述通式(a1-10)所表示的以缩醛的形式来保护的羧基。此外, 在羧基为下述通式(a1-10)所表示的以缩醛的形式来保护的羧基的情况下, 保护羧基的整体形成 $-(C=O)-O-CR^{101}R^{102}(OR^{103})$ 的结构。

[0136] 通式(a1-10)

[0137] [化1]

[0138]



[0139] (式(a1-10)中, R^{101} 及 R^{102} 分别独立地表示氢原子或者烷基, 其中, R^{101} 与 R^{102} 均为氢原子的情况除外; R^{103} 表示烷基; R^{101} 或 R^{102} 与 R^{103} 可连结而形成环状醚。)

[0140] 所述通式(a1-10)中, $R^{101} \sim R^{103}$ 分别独立地表示氢原子或者烷基, 所述烷基可为

直链状、分支链状、环状的任一种。此处,不存在 R^{101} 及 R^{102} 的两者均表示氢原子的情况, R^{101} 及 R^{102} 的至少一个表示烷基。

[0141] 所述直链状或分支链状的烷基优选为碳数 1~12,更优选为碳数 1~6,尤其优选为碳数 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。

[0142] 所述通式(a1-10)中, R^{101} ~ R^{103} 分别独立地表示氢原子或者烷基。所述烷基可为直链状、分支链状、环状的任一种。此处,不存在 R^{101} 及 R^{102} 的两者均表示氢原子的情况, R^{101} 及 R^{102} 的至少一个表示烷基。

[0143] 所述直链状或分支链状的烷基优选为碳数 1~12,更优选为碳数 1~6,尤其优选为碳数 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。

[0144] 所述环状烷基优选为碳数 3~12,更优选为碳数 4~8,尤其优选为碳数 4~6。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。

[0145] 所述烷基可具有取代基,取代基可例示卤素原子、芳基、烷氧基。在具有卤素原子作为取代基的情况下, R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 成为卤代烷基,在具有芳基作为取代基的情况下, R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 成为芳烷基。

[0146] 所述卤素原子可例示氟原子、氯原子、溴原子、碘原子,这些原子中优选为氟原子或者氯原子。

[0147] 另外,所述芳基优选为碳数 6~20 的芳基,更优选为碳数 6~12,具体而言,可例示苯基、 α -甲基苯基、萘基等,经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。

[0148] 所述烷氧基优选为碳数 1~6 的烷氧基,更优选为碳数 1~4,且更优选为甲氧基或者乙氧基。

[0149] 另外,在所述烷基为环烷基的情况下,所述环烷基可具有碳数 1~10 的直链状或分支链状的烷基作为取代基,在烷基为直链状或分支链状的烷基的情况下,可具有碳数 3~12 的环烷基作为取代基。

[0150] 这些取代基可经所述取代基进一步取代。

[0151] 所述通式(a1-10)中,在 R^{101} 、 R^{102} 及 R^{103} 表示芳基的情况下,所述芳基优选为碳数 6~12,更优选为碳数 6~10。所述芳基可具有取代基,所述取代基优选为可例示碳数 1~6 的烷基。芳基例如可例示苯基、甲苯基、硅烷基、枯烯基、1-萘基等。

[0152] 另外, R^{101} 、 R^{102} 及 R^{103} 可相互键结而与它们所键结的碳原子一起形成环。 R^{101} 与 R^{102} 、 R^{101} 与 R^{103} 或者 R^{102} 与 R^{103} 键结的情况下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、金刚烷基以及四氢吡喃基等。

[0153] 此外,所述通式(a1-10)中,优选为 R^{101} 及 R^{102} 的任一个为氢原子或者甲基。

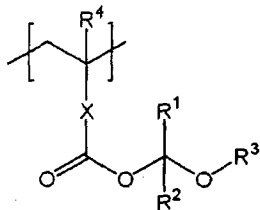
[0154] 用于形成具有所述通式(a1-10)所表示的保护羧基的构成单元的自由基聚合性单体可使用市售的,也可使用以公知方法所合成的。例如,可利用日本专利特开

2011-221494 号公报的段落编号 0037 ~ 段落编号 0040 中记载的合成方法来合成,该内容并入本申请说明书中。

[0155] 所述构成单元 (a1-1-1) 的第一优选形态为下述通式 (A2') 所表示的构成单元。

[0156] [化 2]

[0157]



(A2')

[0158] (式 (A2') 中, R¹ 及 R² 分别表示氢原子、烷基或者芳基, 至少 R¹ 及 R² 的任一个表示烷基或者芳基, R³ 表示烷基或者芳基, R¹ 或 R² 与 R³ 可连结而形成环状醚, R⁴ 表示氢原子或者甲基, X 表示单键或者亚芳基。)

[0159] 在 R¹ 及 R² 为烷基的情况下, 优选为碳数为 1 ~ 10 的烷基。在 R¹ 及 R² 为芳基的情况下, 优选为苯基。R¹ 及 R² 分别优选为氢原子或者碳数 1 ~ 4 的烷基。

[0160] R³ 表示烷基或者芳基, 优选为碳数 1 ~ 10 的烷基, 更优选为 1 ~ 6 的烷基。

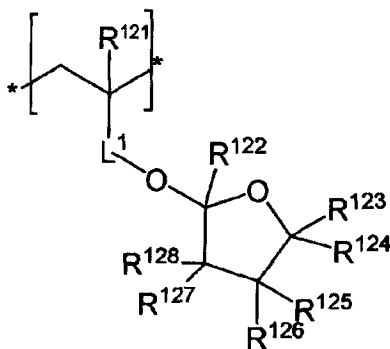
[0161] X 表示单键或者亚芳基, 优选为单键。

[0162] 所述构成单元 (a1-1-1) 的第二优选形态为下述通式 (1-12) 所表示的构成单元。

[0163] 通式 (1-12)

[0164] [化 3]

[0165]



[0166] (式 (1-12) 中, R¹²¹ 表示氢原子或者碳数 1 ~ 4 的烷基, L¹ 表示羰基或者亚苯基, R¹²² ~ R¹²⁸ 分别独立地表示氢原子或者碳数 1 ~ 4 的烷基。)

[0167] R¹²¹ 优选为氢原子或者甲基。

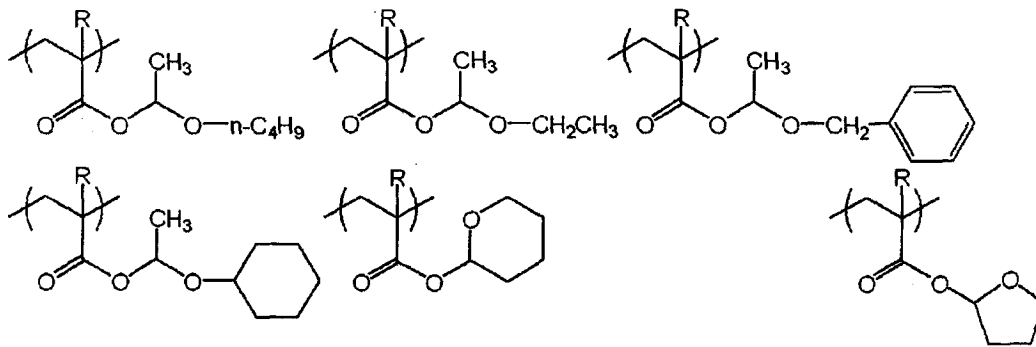
[0168] L¹ 优选为羰基。

[0169] R¹²² ~ R¹²⁸ 优选为氢原子。

[0170] 所述构成单元 (a1-1-1) 的优选具体例可例示下述的构成单元。此外, 下述的构成单元中, R 表示氢原子或者甲基。

[0171] [化 4]

[0172]



[0173] <<<(a1-1-2) 具有由酸分解性基所保护的酚性羟基的构成单元>>>

[0174] 构成单元 (a1-1-2) 是具有酚性羟基的构成单元由以下所详细说明了酸分解性基来保护的具有保护酚性羟基的构成单元 (a1-1-2-1)。

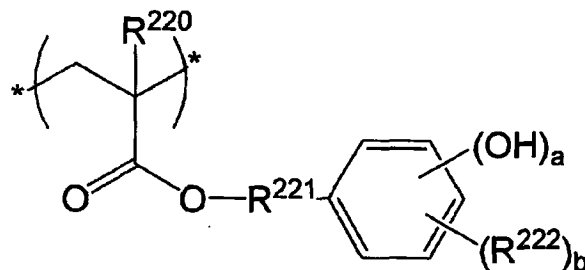
[0175] <<<<(a1-1-2-1) 具有酚性羟基的构成单元>>>>

[0176] 所述具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树脂中的构成单元, 这些构成单元中, 就灵敏度的观点而言, 优选为来源于羟基苯乙烯、或者 α -甲基羟基苯乙烯的构成单元。另外, 就灵敏度的观点而言, 具有酚性羟基的构成单元也优选为下述通式 (a1-20) 所表示的构成单元。

[0177] 通式 (a1-20)

[0178] [化 5]

[0179]



[0180] (通式 (a1-20) 中, R^{220} 表示氢原子或者甲基, R^{221} 表示单键或者二价连结基, R^{222} 表示卤素原子或者碳数 1 ~ 5 的直链或分支链状的烷基, a 表示 1 ~ 5 的整数, b 表示 0 ~ 4 的整数, a+b 为 5 以下。此外, 在 R^{222} 存在 2 个以上的情况下, 这些 R^{222} 相互可不同, 也可相同。)

[0181] 所述通式 (a1-20) 中, R^{220} 表示氢原子或者甲基, 优选为甲基。

[0182] 另外, R^{221} 表示单键或者二价连结基。在单键的情况下, 可提高灵敏度, 进而可提高硬化膜的透明性, 因此优选。 R^{221} 的二价连结基可例示亚烷基, R^{221} 为亚烷基的具体例可列举: 亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丙基、亚正丁基、亚异丁基、亚叔丁基、亚戊基、亚异戊基、亚新戊基、亚己基等。其中, R^{221} 优选为单键、亚甲基、亚乙基。另外, 所述二价连结基可具有取代基, 取代基可列举卤素原子、羟基、烷氧基等。另外, a 表示 1 ~ 5 的整数, 但就本发明的效果的观点、或容易制造的方面而言, a 优选为 1 或 2, 更优选为 a 为 1。

[0183] 另外, 当以与 R^{221} 键结的碳原子为基准 (1 位) 时, 苯环中的羟基的键结位置优选为键结于 4 位。

[0184] R^{222} 为卤素原子或者碳数 1 ~ 5 的直链或分支链状的烷基。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。其中就容易制造的方面而言,优选为氯原子、溴原子、甲基或者乙基。

[0185] 另外, b 表示 0 或 1 ~ 4 的整数。

[0186] <<<< 构成单元 (a1-1-2) 中可使用的酸分解性基 >>>>

[0187] 所述构成单元 (a1-1-2) 中可使用的所述酸分解性基可与所述构成单元 (a1-1-1) 中可使用的酸分解性基同样地使用公知的,并无特别限定。酸分解性基中,就感光性树脂组合物的基本物性,特别是灵敏度或图案形状、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,优选为具有以缩醛保护的酚性羟基的构成单元。进而,酸分解性基中,就灵敏度的观点而言,酚性羟基更优选为所述通式 (a1-10) 所表示的以缩醛的形式来保护的酚性羟基。此外,在酚性羟基为所述通式 (a1-10) 所表示的以缩醛的形式来保护的酚性羟基的情况下,保护酚性羟基的整体成为 $-\text{Ar}-\text{O}-\text{CR}^{101}\text{R}^{102}(\text{OR}^{103})$ 的结构。此外, Ar 表示亚芳基。

[0188] 酚性羟基的缩醛酯结构的优选例可例示 $\text{R}^{101} = \text{R}^{102} = \text{R}^{103} = \text{甲基}$ 或 $\text{R}^{101} = \text{R}^{102} = \text{甲基}$ 且 $\text{R}^{103} = \text{苄基}$ 的组合。

[0189] 另外,用于形成具有酚性羟基为以缩醛的形式来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日本专利特开 2011-215590 号公报的段落编号 0042 中记载的单体等。

[0190] 这些单体中,就透明性的观点而言,优选为甲基丙烯酸 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。

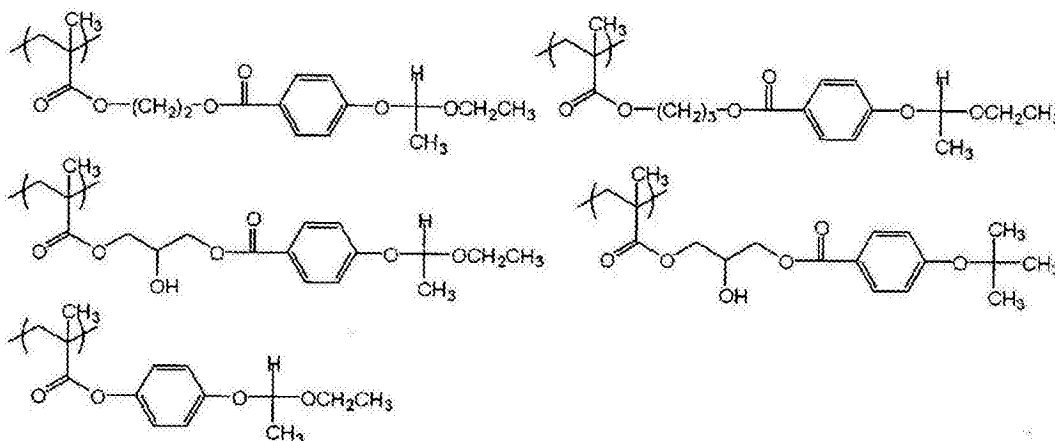
[0191] 酚性羟基的缩醛保护基的具体例可列举 1-烷氧基烷基,例如可列举:1-乙氧基乙基、1-甲氧基乙基、1-正丁氧基乙基、1-异丁氧基乙基、1-(2-氯乙氧基)乙基、1-(2-乙基己氧基)乙基、1-正丙氧基乙基、1-环己氧基乙基、1-(2-环己基乙氧基)乙基、1-苄氧基乙基等,这些基团可单独使用或者将 2 种以上组合使用。

[0192] 用于形成所述构成单元 (a1-1-2) 的自由基聚合性单体可使用市售的,也可使用以公知的方法来合成的。例如,可通过在酸催化剂的存在下,使具有酚性羟基的化合物与乙烯基醚进行反应而合成。所述合成可使具有酚性羟基的单体与其他单体预先进行共聚合,然后在酸催化剂的存在下与乙烯基醚进行反应。

[0193] 所述构成单元 (a1-1-2) 的优选具体例可例示下述构成单元,但本发明并不限定于这些构成单元。

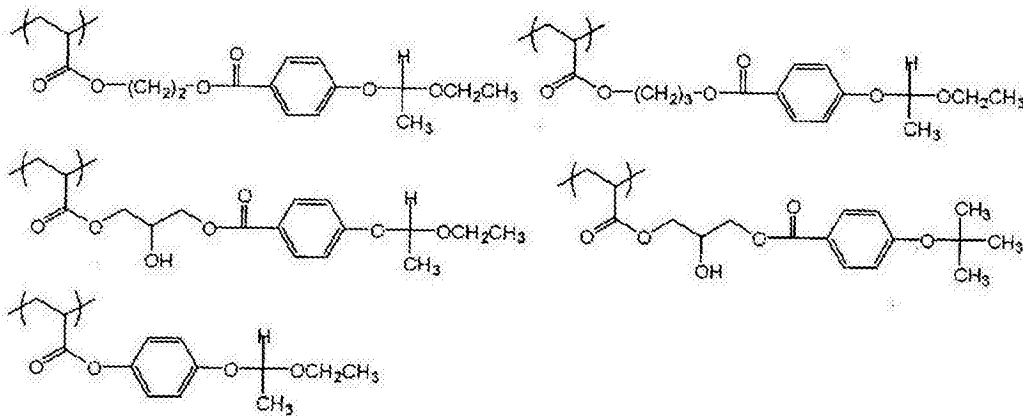
[0194] [化 6]

[0195]



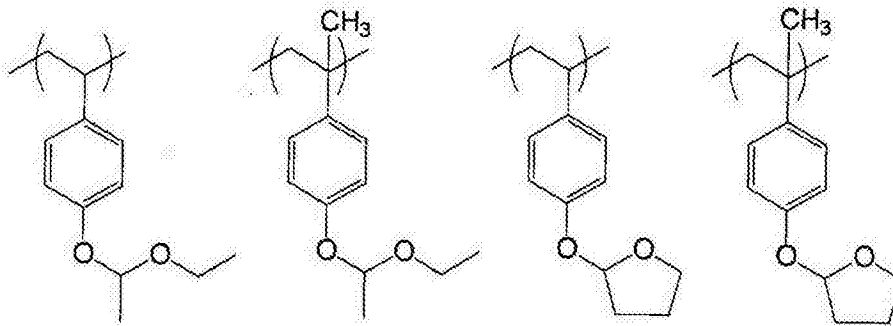
[0196] [化 7]

[0197]



[0198] [化 8]

[0199]



[0200] <<< 构成单元 (a1-1) 的优选形态 >>>

[0201] 在含有所述构成单元 (a1-1) 的聚合物实质上不含构成单元 (a1-2) 的情况下, 聚合物中, 构成单元 (a1-1) 的含量优选为 20 摩尔%~100 摩尔%, 更优选为 30 摩尔%~90 摩尔%。

[0202] 在含有所述构成单元 (a1-1) 的聚合物含有构成单元 (a1-2) 的情况下, 聚合物中, 就灵敏度的观点而言, 单构成单元 (a1-1) 的含量优选为 3 摩尔%~70 摩尔%, 更优选为 10 摩尔%~60 摩尔%。另外, 特别是具有在所述构成单元 (a1) 中可使用的所述酸分解性基为羧基以缩醛的形式来保护的构成单元的情况下, 优选为 20 摩尔%~50 摩尔%。

[0203] 若与所述构成单元 (a1-1-2) 相比, 所述构成单元 (a1-1-1) 具有显影快速的特征。因此, 在欲快速显影的情况下, 优选为构成单元 (a1-1-1)。相反, 在欲减缓显影的情况下, 优选为使用构成单元 (a1-1-2)。

[0204] <<(a1-2) 具有交联性基的构成单元 >>

[0205] (A-1) 聚合物成分包括具有交联性基的构成单元 (a1-2)。所述交联性基只要是在加热处理中产生硬化反应的基团, 则并无特别限定。优选的具有交联性基的构成单元的形式可列举包含选自环氧基、氧杂环丁基、-NH-CH₂-O-R (R 为氢原子或者碳数 1~20 的烷基) 所表示的基团以及乙烯性不饱和基所组成的组群中的至少一个的构成单元, 优选为选自环氧基、氧杂环丁基及 -NH-CH₂-O-R (R 为氢原子或者碳数 1~20 的烷基) 所表示的基团中的至少一种。其中, 本发明的感光性树脂组合物优选为 (A-1) 聚合物成分包括包含环氧基及氧杂环丁基中的至少一个的构成单元。更详细而言, 可列举以下的构成单元。

[0206] <<<(a1-2-1) 具有环氧基和 / 或氧杂环丁基的构成单元 >>>

[0207] 所述 (A-1) 聚合物成分优选为含有具有环氧基和 / 或氧杂环丁基的构成单元 (以下也称为构成单元 (a1-2-1))。

[0208] 所述构成单元 (a1-2-1) 只要在 1 个构成单元中具有至少一个环氧基或者氧杂环丁基即可,也可具有 1 个以上的环氧基以及 1 个以上氧杂环丁基、2 个以上的环氧基、或者 2 个以上的氧杂环丁基,并无特别限定,优选为具有合计为 1 个~3 个的环氧基和 / 或氧杂环丁基,更优选为具有合计为 1 个或 2 个的环氧基和 / 或氧杂环丁基,尤其优选为具有 1 个环氧基或者氧杂环丁基。

[0209] 用于形成具有环氧基的构成单元的自由基聚合性单体的具体例例如可列举:丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、 α -乙基丙烯酸缩水甘油酯、 α -正丙基丙烯酸缩水甘油酯、 α -正丁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-3,4-环氧基环己基甲酯、甲基丙烯酸-3,4-环氧基环己基甲酯、 α -乙基丙烯酸-3,4-环氧基环己基甲酯、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、日本专利第 4168443 号公报的段落编号 0031 ~ 段落编号 0035 中记载的含有脂环式环氧骨架的化合物等,这些内容并入本申请说明书中。

[0210] 用于形成具有氧杂环丁基的构成单元的自由基聚合性单体的具体例例如可列举:日本专利特开 2001-330953 号公报的段落编号 0011 ~ 段落编号 0016 中记载的具有氧杂环丁基的(甲基)丙烯酸酯、或日本专利特开 2012-088459 公报的段落编号 0027 中记载的化合物等,这些内容并入本申请说明书中。

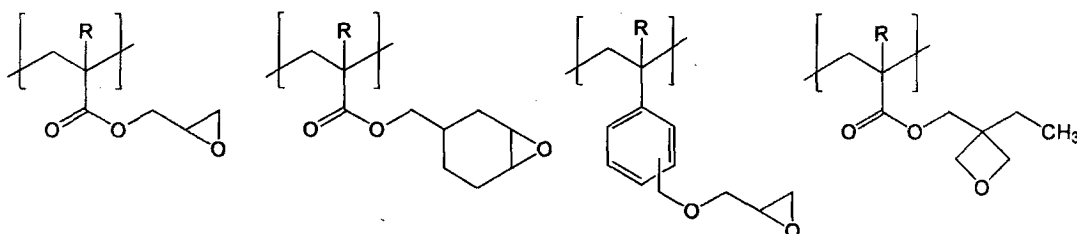
[0211] 用于形成所述具有环氧基和 / 或氧杂环丁基的构成单元 (a1-2-1) 的自由基聚合性单体的具体例优选为含有甲基丙烯酸酯结构的单体、含有丙烯酸酯结构的单体。

[0212] 这些单体中优选的是,就共聚合反应性以及硬化膜的诸特性提高的观点而言,优选为:甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸 3,4-环氧基环己基甲酯、甲基丙烯酸 3,4-环氧基环己基甲酯、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、丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲酯、以及甲基丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲酯。这些构成单元可单独使用 1 种或者将 2 种以上组合使用。

[0213] 所述构成单元 (a1-2-1) 的优选具体例可例示下述的构成单元。此外,下述构成单元中,R 表示氢原子或者甲基。

[0214] [化 9]

[0215]



[0216] <<<(a1-2-2) 具有乙烯性不饱和基的构成单元 >>>

[0217] 所述具有交联性基的构成单元 (a1-2) 的 1 种可列举具有乙烯性不饱和基的构成单元 (a1-2-2)。所述构成单元 (a1-2-2) 优选为在侧链上具有乙烯性不饱和基的构成单元,更优选为在末端具有乙烯性不饱和基且具有碳数 3 ~ 16 的侧链的构成单元。

[0218] 除此以外,构成单元(a1-2-2)可列举日本专利特开2011-215580号公报的段落编号0072~段落编号0090的记载以及日本专利特开2008-256974的段落编号0013~段落编号0031中记载的化合物等作为优选的化合物,这些内容并入本申请说明书中。

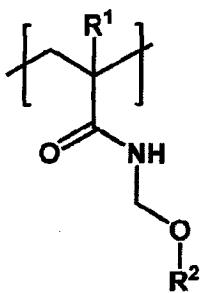
[0219] <<<(a1-2-3)具有-NH-CH₂-O-R(R为氢原子或者碳数1~20的烷基)所表示的基团的构成单元>>>

[0220] 本发明中使用的(A-1)聚合物成分也优选为具有-NH-CH₂-O-R(R为氢原子或者碳数1~20的烷基)所表示的基团的构成单元(a1-2-3)。通过具有构成单元(a1-2-3),可在缓和的加热处理中产生硬化反应,可获得诸特性优异的硬化膜。此处,R优选为碳数1~9的烷基,更优选为碳数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,优选为直链或分支的烷基。构成单元(a1-2-3)更优选为具有下述通式(a2-30)所表示的基团的构成单元。

[0221] 通式(a2-30)

[0222] [化10]

[0223]



[0224] (通式(a2-30)中,R¹表示氢原子或者甲基,R²表示氢原子或者碳数1~20的烷基。)

[0225] R²优选为碳数1~9的烷基,尤其优选为碳数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,优选为直链或分支的烷基。

[0226] R²的具体例可列举甲基、乙基、正丁基、异丁基、环己基及正己基。其中优选为异丁基、正丁基、甲基。

[0227] <<<具有交联性基的构成单元(a1-2)的优选形态>>>

[0228] 在含有所述构成单元(a1-2)的聚合物实质上不含构成单元(a1-1)的情况下,聚合物中,构成单元(a1-2)的含量优选为5摩尔%~90摩尔%,更优选为20摩尔%~80摩尔%。

[0229] 在含有所述构成单元(a1-2)的聚合物含有所述构成单元(a1-1)的情况下,聚合物中,就耐化学品性的观点而言,单构成单元(a1-2)的含量优选为3摩尔%~70摩尔%,更优选为10摩尔%~60摩尔%。

[0230] 本发明中,进而,不论哪一种形态,(A-1)聚合物成分的全部构成单元中,构成单元(a1-2)的含量均优选为3摩尔%~70摩尔%,更优选为10摩尔%~60摩尔%。

[0231] 通过设为所述的数值范围内,可形成诸特性优异的硬化膜。

[0232] <<(a1-3)其他构成单元>>

[0233] 本发明中,(A-1)聚合物成分除了具有所述构成单元(a1-1)和/或构成单元(a1-2)以外,也可具有这些以外的其他构成单元(a1-3)。构成单元(a1-3)也可包含所述

聚合物 (1) 和 / 或 (2)。另外,除了所述聚合物 (1) 或 (2) 以外,也可包括实质上不含构成单元 (a1-1) 及构成单元 (a1-2) 而具有其他构成单元 (a1-3) 的聚合物。

[0234] 成为其他构成单元 (a1-3) 的单体并无特别限制,例如可列举:苯乙烯类、(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸环状烷基酯、(甲基)丙烯酸芳基酯、不饱和二羧酸二酯、双环不饱和化合物类、顺丁烯二酰亚胺化合物类、不饱和芳香族化合物、共轭二烯系化合物、不饱和单羧酸、不饱和二羧酸、不饱和二羧酸酐、其他的不饱和化合物。另外,如后所述,也可包括具有酸基的构成单元。成为其他构成单元 (a1-3) 的单体可单独使用或者将 2 种以上组合使用。

[0235] 具体而言,构成单元 (a1-3) 可列举来源于以下化合物的构成单元:苯乙烯、甲基苯乙烯、羟基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙酰氧基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基苯甲酸甲酯、乙烯基苯甲酸乙酯、4-羟基苯甲酸(3-甲基丙烯酰氧基丙基)酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酰基吗啉、N-环己基顺丁烯二酰亚胺、丙烯腈、乙二醇单乙酰乙酸酯单(甲基)丙烯酸酯等。除此以外,可列举日本专利特开 2004-264623 号公报的段落编号 0021 ~ 段落编号 0024 中记载的化合物。

[0236] 另外,就电特性的观点而言,其他构成单元 (a1-3) 优选为苯乙烯类、具有脂肪族环式骨架的基团。具体而言可列举:苯乙烯、甲基苯乙烯、羟基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苄酯等。

[0237] 进而,另外,就密接性的观点而言,其他构成单元 (a1-3) 优选为(甲基)丙烯酸烷基酯。具体而言,可列举(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯等,更优选为(甲基)丙烯酸甲酯。

[0238] 其他构成单元 (a1-3) 优选为含有包含酸基的重复单元。通过包含酸基,而变得容易溶解于碱性的显影液中,更有效果地发挥本发明的效果。本发明中的所谓酸基,是指 pKa 小于 7 的质子解离性基。酸基通常是使用可形成酸基的单体,作为包含酸基的构成单元而并入至聚合物中。通过在聚合物中含有此种包含酸基的构成单元,而存在变得容易溶解于碱性的显影液中的倾向。

[0239] 本发明中使用的酸基可例示:来源于羧酸基的、来源于磺酰胺基的、来源于膦酸基的、来源于磺酸基的、来源于酚性羟基的、磺酰胺基、磺酰亚胺基等,优选为来源于羧酸基的和 / 或来源于酚性羟基的。

[0240] 本发明中使用的包含酸基的构成单元更优选为来源于苯乙烯的构成单元、或来源于乙烯基化合物的构成单元、来源于(甲基)丙烯酸和 / 或其酯的构成单元。例如可使用日本专利特开 2012-88459 号公报的段落编号 0021 ~ 段落编号 0023 以及段落编号 0029 ~ 段落编号 0044 记载的化合物,该内容并入至本申请说明书中。其中,优选为来源于对羟基苯乙烯、(甲基)丙烯酸、顺丁烯二酸、顺丁烯二酸酐的构成单元。

[0241] 作为包含酸基的重复单元的导入方法,可导入至与 (a1-1) 构成单元和 / 或 (a1-2) 构成单元相同的聚合物中,也可作为与 (a1-1) 构成单元及 (a1-2) 构成单元不同的聚合物的构成单元而导入。

[0242] 此种聚合物优选为在侧链上具有羧基的树脂。例如可列举：如日本专利特开昭 59-44615 号、日本专利特公昭 54-34327 号、日本专利特公昭 58-12577 号、日本专利特公昭 54-25957 号、日本专利特开昭 59-53836 号、日本专利特开昭 59-71048 号的各公报中所记载的甲基丙烯酸共聚物、丙烯酸共聚物、衣康酸共聚物、巴豆酸共聚物、顺丁烯二酸共聚物、部分酯化顺丁烯二酸共聚物等，以及在侧链上具有羧基的酸性纤维素衍生物、在具有羟基的聚合物中加成有酸酐的等，进而也可列举在侧链上具有（甲基）丙烯酰基的高分子聚合物作为优选的。

[0243] 例如可列举：（甲基）丙烯酸苄酯 /（甲基）丙烯酸共聚物、（甲基）丙烯酸 2- 羟基乙酯 /（甲基）丙烯酸苄酯 /（甲基）丙烯酸共聚物、日本专利特开平 7-140654 号公报中记载的（甲基）丙烯酸 2- 羟基丙酯 / 聚苯乙烯大分子单体（macromonomer）/ 甲基丙烯酸苄酯 / 甲基丙烯酸共聚物、丙烯酸 2- 羟基 -3- 苯氧基丙酯 / 聚甲基丙烯酸甲酯大分子单体 / 甲基丙烯酸苄酯 / 甲基丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸 2- 羟基乙酯 / 聚苯乙烯大分子单体 / 甲基丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸 2- 羟基乙酯 / 聚苯乙烯大分子单体 / 甲基丙烯酸苄酯 / 甲基丙烯酸共聚物等。

[0244] 除此以外，也可使用：日本专利特开平 7-207211 号公报、日本专利特开平 8-259876 号公报、日本专利特开平 10-300922 号公报、日本专利特开平 11-140144 号公报、日本专利特开平 11-174224 号公报、日本专利特开 2000-56118 号公报、日本专利特开 2003-233179 号公报、日本专利特开 2009-52020 号公报等中记载的公知的高分子化合物，这些内容并入本申请说明书中。

[0245] 这些聚合物可仅包含 1 种，也可包含 2 种以上。

[0246] 这些聚合物可使用市售的：SMA 1000P、SMA 2000P、SMA 3000P、SMA 1440F、SMA 17352P、SMA 2625P、SMA 3840F（以上由沙多玛（Sartomer）公司制造），阿路佛（ARUFON）UC-3000、阿路佛（ARUFON）UC-3510、阿路佛（ARUFON）UC-3900、阿路佛（ARUFON）UC-3910、阿路佛（ARUFON）UC-3920、阿路佛（ARUFON）UC-3080（以上由东亚合成（股）制造），冢克力（Joncryl）690、冢克力（Joncryl）678、冢克力（Joncryl）67、冢克力（Joncryl）586（以上由巴斯夫（BASF）制造）等。

[0247] 本发明中，就灵敏度的观点而言，特别优选为含有具有羧基的构成单元、或者具有酚性羟基的构成单元。例如，可使用日本专利特开 2012-88459 号公报的段落编号 0021 ~ 段落编号 0023 以及段落编号 0029 ~ 段落编号 0044 记载的化合物，该内容并入至本申请说明书中。

[0248] 包含酸基的构成单元优选为全部聚合物成分的构成单元的 1 摩尔% ~ 80 摩尔%，更优选为 1 摩尔% ~ 50 摩尔%，尤其优选为 5 摩尔% ~ 40 摩尔%，特别优选为 5 摩尔% ~ 30 摩尔%，特别优选为 5 摩尔% ~ 25 摩尔%。

[0249] 以下，列举本发明的聚合物成分的优选实施形态，但本发明并不限于这些实施形态。

[0250] （第 1 实施形态）

[0251] 聚合物（1）更具有 1 种或者 2 种以上的其他构成单元（a1-3）的形态。

[0252] （第 2 实施形态）

[0253] 聚合物（2）中的包括（a1-1）具有酸基由酸分解性基所保护的基团的构成单元的

聚合物更具有 1 种或者 2 种以上的其他构成单元 (a1-3) 的形态。

[0254] (第 3 实施形态)

[0255] 聚合物 (2) 中的包括 (a1-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物更具有 1 种或者 2 种以上的其他构成单元 (a1-3) 的形态。

[0256] (第 4 实施形态)

[0257] 所述第 1 实施形态~第 3 实施形态的任一形态中,包括至少包含酸基的构成单元作为其他构成单元 (a1-3) 的形态。

[0258] (第 5 实施形态)

[0259] 除了所述聚合物 (1) 或聚合物 (2) 以外,还包含实质不含构成单元 (a1-1) 及构成单元 (a1-2),而包括其他构成单元 (a1-3) 的聚合物的形态。

[0260] (第 6 实施形态)

[0261] 包含所述第 1 实施形态~第 5 实施形态的 2 种以上的组合的形态。

[0262] 包含实质上不含 (a1-1) 及 (a1-2) 而包括其他构成单元 (a1-3) 的聚合物的形态中,包括 (a1-1) 和 / 或 (a1-2) 的聚合物的合计量、与实质上不含 (a1-1) 及 (a1-2) 而包括其他构成单元 (a1-3) 的聚合物的合计量的重量比例优选为 99 : 1 ~ 5 : 95,更优选为 97 : 3 ~ 30 : 70,尤其优选为 95 : 5 ~ 50 : 50。

[0263] <<(A-1) 聚合物成分的分子量>>

[0264] (A-1) 聚合物成分的分子量以聚苯乙烯换算重量平均分子量计,优选为 1,000 ~ 200,000,更优选为 2,000 ~ 50,000 的范围。若为所述的数值范围内,则诸特性良好。数平均分子量与重量平均分子量的比(分散度)优选为 1.0 ~ 5.0 更优选为 1.5 ~ 3.5。

[0265] (A-1) 聚合物成分的重量平均分子量以及分散度被定义为由凝胶渗透色谱法(Gel Permeation Chromatography, GPC)测定而得的聚苯乙烯换算值。本说明书中,聚合物成分的重量平均分子量(Mw)以及数平均分子量(Mn)例如可通过使用 HLC-8120(东曹(股)制造),使用 TSK gel Multipore HXL-M(东曹(股)制造,7.8mmID×30.0cm 作为管柱,且使用四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)作为洗脱液来求出。

[0266] <<(A-1) 聚合物成分的制造方法>>

[0267] 另外,关于(A-1)聚合物成分的合成法也已知多种方法,若列举一例,则可通过使用自由基聚合引发剂,将至少包含用于形成所述(a1-1)及所述(a1-3)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而合成。另外,也可利用所谓的高分子反应来合成。

[0268] 相对于全部构成单元,(A-1)聚合物优选为含有 50 摩尔%以上的来源于(甲基)丙烯酸和 / 或其酯的构成单元,更优选为含有 80 摩尔%以上。

[0269] <(B-1) 光酸产生剂>

[0270] 本发明的感光性树脂组合物含有(B-1)光酸产生剂。本发明中使用的光酸产生剂优选为对波长 300nm 以上、优选为波长 300nm ~ 450nm 的光化射线进行感应而产生酸的化合物,但对其化学结构并无限制。另外,关于对波长 300nm 以上的光化射线并不直接感应的光酸产生剂,也只要是通过与增感剂并用而对波长 300nm 以上的光化射线进行感应来产生酸的化合物,则可与增感剂组合而优选地使用。本发明中使用的光酸产生剂优选为产生 pKa 为 4 以下的酸的光酸产生剂,更优选为产生 pKa 为 3 以下的酸的光酸产生剂,最优选为产生

2 以下的酸的光酸产生剂。

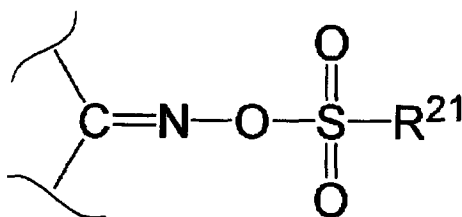
[0271] 光酸产生剂的例子可列举：三氯甲基-均三嗪类、铊盐或铯盐、四级铵盐类、重氮甲烷化合物、酰亚胺磺酸酯化合物、以及脞磺酸酯化合物等。这些化合物中，就绝缘性的观点而言，优选为使用脞磺酸酯化合物。这些光酸产生剂可单独使用 1 种或者将 2 种以上组合使用。三氯甲基-均三嗪类、二芳基铯盐类、三芳基铊盐类、四级铵盐类、以及重氮甲烷衍生物的具体例可例示日本专利特开 2011-221494 号公报的段落编号 0083 ~ 段落编号 0088 中记载的化合物，这些内容并入本申请说明书中。

[0272] 脞磺酸酯化合物即具有脞磺酸酯结构的化合物优选为可例示下述通式 (B1-1) 所表示的含有脞磺酸酯结构的化合物。

[0273] 通式 (B1-1)

[0274] [化 11]

[0275]



[0276] (通式 (B1-1) 中, R^{21} 表示烷基或者芳基; 波形线表示与其他基团的键。)

[0277] 通式 (B1-1) 中, 任一个基团均可经取代, R^{21} 中的烷基可为直链状, 可为分支状, 也可为环状。以下对所容许的取代基进行说明。

[0278] R^{21} 的烷基优选为碳数 1 ~ 10 的直链状或分支状烷基。 R^{21} 的烷基可经卤素原子、碳数 6 ~ 11 的芳基、碳数 1 ~ 10 的烷氧基、或者环烷基 (包含 7,7-二甲基-2-氧代降冰片基等桥环式脂环基, 优选为双环烷基等) 所取代。

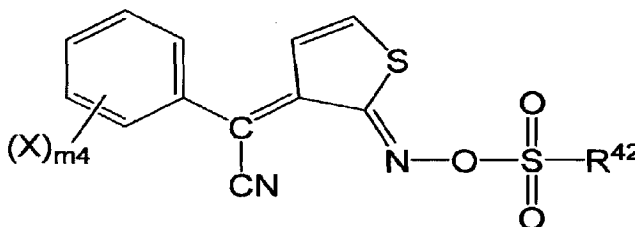
[0279] R^{21} 的芳基优选为碳数 6 ~ 11 的芳基, 更优选为苯基或者萘基。 R^{21} 的芳基可经低级烷基、烷氧基或卤素原子所取代。

[0280] 所述通式 (B1-1) 所表示的含有脞磺酸酯结构的所述化合物也优选为下述通式 (B1-2) 所表示的脞磺酸酯化合物。

[0281] 通式 (B1-2)

[0282] [化 12]

[0283]



[0284] (式 (B1-2) 中, R^{42} 表示可经取代的烷基或者芳基, X 表示烷基、烷氧基、或者卤素原子, m_4 表示 0 ~ 3 的整数, 当 m_4 为 2 或 3 时, 多个 X 可相同, 也可不同。)

[0285] R^{42} 的优选范围与所述 R^{21} 的优选范围相同。

[0286] 作为 X 的烷基优选为碳数 1 ~ 4 的直链状或分支状烷基。另外, 作为 X 的烷氧基

优选为碳数 1 ~ 4 的直链状或分支状烷氧基。另外,作为 X 的卤素原子优选为氯原子或者氟原子。

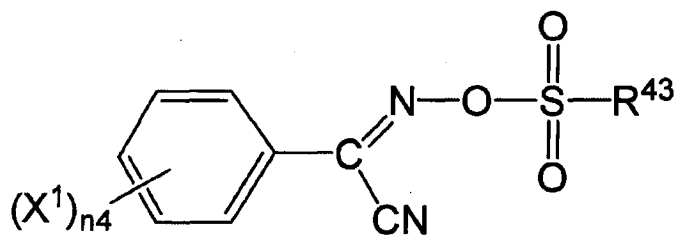
[0287] m₄ 优选为 0 或 1。特别优选为所述通式 (B2) 中, m₄ 为 1, X 为甲基, X 的取代位置为邻位, R⁴² 为碳数 1 ~ 10 的直链状烷基、7,7-二甲基-2-氧代降冰片基甲基、或者对甲苯甲酰基的化合物。

[0288] 所述通式 (B1-1) 所表示的含有脞磺酸酯结构的化合物也优选为下述通式 (B1-3) 所表示的脞磺酸酯化合物。

[0289] 通式 (B1-3)

[0290] [化 13]

[0291]



[0292] (式 (B1-3) 中, R⁴³ 与式 (B1-2) 中的 R⁴² 为相同含义, X¹ 表示卤素原子、羟基、碳数 1 ~ 4 的烷基、碳数 1 ~ 4 的烷氧基、氰基或者硝基, n₄ 表示 0 ~ 5 的整数。)

[0293] 所述通式 (B1-3) 中的 R⁴³ 优选为: 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-氯苯基或者五氟苯基, 特别优选为正辛基。

[0294] X¹ 优选为碳数 1 ~ 5 的烷氧基, 更优选为甲氧基。

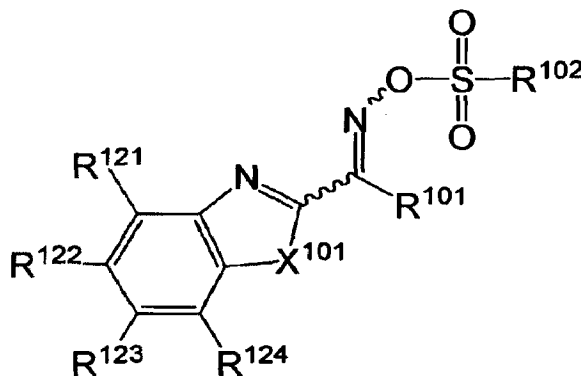
[0295] n₄ 优选为 0 ~ 2, 特别优选为 0 ~ 1。

[0296] 所述通式 (B1-3) 所表示的化合物的具体例以及优选的脞磺酸酯化合物的具体例可参考日本专利特开 2012-163937 号公报的段落编号 0080 ~ 段落编号 0082 的记载, 该内容并入至本申请说明书中。

[0297] 所述通式 (B1-1) 所表示的含有脞磺酸酯结构的化合物也优选为下述通式 (OS-1) 所表示的化合物。

[0298] [化 14]

[0299]



(OS-1)

[0300] 所述通式 (OS-1) 中, R^{101} 表示氢原子、烷基、烯基、烷氧基、烷氧基羰基、酰基、氨基甲酰基、氨基磺酰基、磺基、氰基、芳基、或者杂芳基。 R^{102} 表示烷基、或者芳基。

[0301] X^{101} 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{105}-$ 、 $-CH^2-$ 、 $-CR^{106}H-$ 、或者 $-CR^{105}R^{107}-$, $R^{105} \sim R^{107}$ 表示烷基、或者芳基。

[0302] $R^{121} \sim R^{124}$ 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、或者芳基。 $R^{121} \sim R^{124}$ 中的 2 个可分别相互键结而形成环。

[0303] $R^{121} \sim R^{124}$ 优选为氢原子、卤素原子、以及烷基, 另外, 另外, 也可优选地列举 $R^{121} \sim R^{124}$ 中的至少两个相互键结而形成芳基的形态。其中, 就灵敏度的观点而言, 优选为 $R^{121} \sim R^{124}$ 均为氢原子的形态。

[0304] 已述的官能基均可更具有取代基。

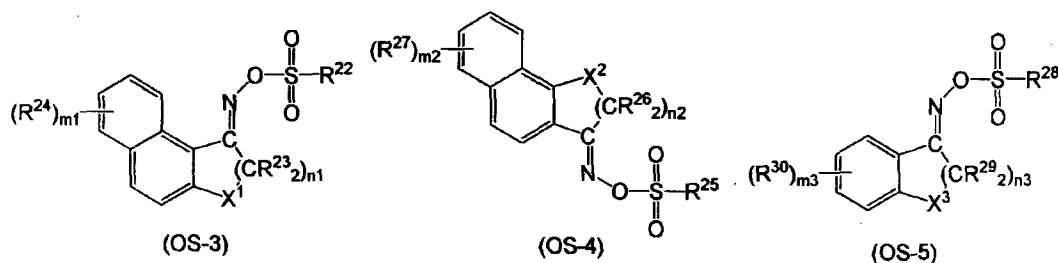
[0305] 所述通式 (OS-1) 所表示的化合物例如优选为日本专利特开 2012-163937 号公报的段落编号 0087 ~ 段落编号 0089 中记载的通式 (OS-2) 所表示的化合物, 该内容并入至本申请说明书中。

[0306] 本发明中可适宜使用的所述通式 (OS-1) 所表示的化合物的具体例可列举日本专利特开 2011-221494 号公报的段落编号 0128 ~ 段落编号 0132 中记载的化合物 (例示化合物 b-1 ~ 例示化合物 b-34), 但本发明并不限于此。

[0307] 本发明中, 所述通式 (B1-1) 所表示的含有脞磺酸酯结构的化合物优选为下述通式 (OS-3)、下述通式 (OS-4) 或者下述通式 (OS-5) 所表示的脞磺酸酯化合物。

[0308] [化 15]

[0309]



[0310] (通式 (OS-3) ~ 通式 (OS-5) 中, R^{22} 、 R^{25} 及 R^{28} 分别独立地表示烷基、芳基或者杂芳基, R^{23} 、 R^{26} 及 R^{29} 分别独立地表示氢原子、烷基、芳基或者卤素原子, R^{24} 、 R^{27} 及 R^{30} 分别独立地表示卤素原子、烷基、烷氧基、磺基、氨基磺酰基或者烷氧基磺酰基, $X^1 \sim X^3$ 分别独立地表示氧原子或者硫原子, $n^1 \sim n^3$ 分别独立地表示 1 或 2, $m^1 \sim m^3$ 分别独立地表示 0 ~ 6 的整数。)

[0311] 所述通式 (OS-3) ~ 通式 (OS-5) 例如可参考日本专利特开 2012-163937 号公报的段落编号 0098 ~ 段落编号 0115 的记载, 该内容并入至本申请说明书中。

[0312] 另外, 所述通式 (B1-1) 所表示的含有脞磺酸酯结构的化合物例如特别优选为日本专利特开 2012-163937 号公报的段落编号 0117 中记载的通式 (OS-6) ~ 通式 (OS-11) 的任一项所表示的化合物, 该内容并入至本申请说明书中。

[0313] 所述通式 (OS-6) ~ 通式 (OS-11) 中的优选范围与日本专利特开 2011-221494 号公报的段落编号 0110 ~ 段落编号 0112 中记载的通式 (OS-6) ~ 通式 (OS-11) 的优选范围

相同,该内容并入至本申请说明书中。

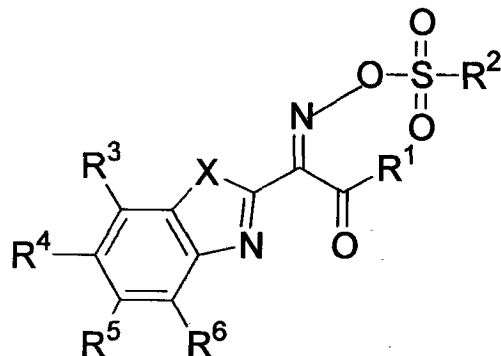
[0314] 所述通式 (OS-3) ~ 所述通式 (OS-5) 所表示的脞磺酸酯化合物的具体例可列举日本专利特开 2011-221494 号公报的段落编号 0114 ~ 段落编号 0120 中记载的化合物,该内容并入至本申请说明书中。本发明并不限于这些化合物。

[0315] 所述通式 (B1-1) 所表示的含有脞磺酸酯结构的化合物也优选为下述通式 (B1-4) 所表示的脞磺酸酯化合物。

[0316] 通式 (B1-4)

[0317] [化 16]

[0318]



[0319] (通式 (B1-4) 中, R^1 表示烷基或者芳基, R^2 表示烷基、芳基、或者杂芳基; $R^3 \sim R^6$ 分别表示氢原子、烷基、芳基、卤素原子。其中, R^3 与 R^4 、 R^4 与 R^5 、或者 R^5 与 R^6 可键结而形成脂环或者芳香环; X 表示 -O- 或 S-)。

[0320] R^1 表示烷基或者芳基。烷基优选为具有分支结构的烷基或环状结构的烷基。

[0321] 烷基的碳数优选为 3 ~ 10。特别是在烷基具有分支结构的情况下,优选为碳数 3 ~ 6 的烷基,在具有环状结构的情况下,优选为碳数 5 ~ 7 的烷基。

[0322] 烷基例如可列举:丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、1,1-二甲基丙基、己基、2-乙基己基、环己基、辛基等,优选为异丙基、叔丁基、新戊基、环己基。

[0323] 芳基的碳数优选为 6 ~ 12,更优选为 6 ~ 8,尤其优选为 6 ~ 7。所述芳基可列举苯基、萘基等,优选为苯基。

[0324] R^1 所表示的烷基及芳基可具有取代基。取代基例如可列举:卤素原子(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、直链、分支或环状的烷基(例如甲基、乙基、丙基等)、烯基、炔基、芳基、酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、氰基、羧基、羟基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、杂环氧基、酰氧基、氨基、硝基、胍基、杂环基等。另外,也可经这些基团进一步取代。优选为卤素原子、甲基。

[0325] 本发明的感光性树脂组合物就透明性的观点而言, R^1 优选为烷基,就兼具保存稳定性及灵敏度的观点而言, R^1 优选为碳数 3 ~ 6 的具有分支结构的烷基、碳数 5 ~ 7 的环状结构的烷基、或者苯基,更优选为碳数 3 ~ 6 的具有分支结构的烷基、或者碳数 5 ~ 7 的环状结构的烷基。通过采用此种大体积的基团(特别是大体积的烷基)作为 R^1 ,可进一步提高透明性。

[0326] 大体积的取代基中,优选为异丙基、叔丁基、新戊基、环己基,更优选为叔丁基、环

己基。

[0327] R^2 表示烷基、芳基、或者杂芳基。 R^2 所表示的烷基优选为碳数 1 ~ 10 的直链、分支或环状的烷基。所述烷基例如可列举甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、环己基等，优选为甲基。

[0328] 芳基优选为碳数 6 ~ 10 的芳基。所述芳基可列举苯基、萘基、对甲苯甲酰基（对甲基苯基）等，优选为苯基、对甲苯甲酰基。

[0329] 杂芳基例如可列举：吡咯基、吡啶基、咪唑基、呋喃基、噻吩基等。

[0330] R^2 所表示的烷基、芳基及杂芳基可具有取代基。取代基与 R^1 所表示的烷基及芳基可具有的取代基为相同含义。

[0331] R^2 优选为烷基或者芳基，更优选为芳基，更优选为苯基。苯基的取代基优选为甲基。

[0332] $R^3 \sim R^6$ 分别表示氢原子、烷基、芳基、或者卤素原子（氟原子、氯原子、溴原子、碘原子）。 $R^3 \sim R^6$ 所表示的烷基与 R^2 所表示的烷基为相同含义，优选范围也相同。另外， $R^3 \sim R^6$ 所表示的芳基与 R^1 所表示的芳基为相同含义，优选范围也相同。

[0333] $R^3 \sim R^6$ 中， R^3 与 R^4 、 R^4 与 R^5 、或者 R^5 与 R^6 可键结而形成环，作为环，优选为形成脂环或者芳香环，更优选为苯环。

[0334] $R^3 \sim R^6$ 优选为氢原子、烷基、卤素原子（氟原子、氯原子、溴原子），或者 R^3 与 R^4 、 R^4 与 R^5 、或 R^5 与 R^6 键结而构成苯环，更优选为氢原子、甲基、氟原子、氯原子、溴原子或者 R^3 与 R^4 、 R^4 与 R^5 、或 R^5 与 R^6 键结而构成苯环。

[0335] $R^3 \sim R^6$ 的优选形态如以下所述。

[0336] （形态 1）至少两个为氢原子。

[0337] （形态 2）烷基、芳基、或者卤素原子的数量为 1 个以下。

[0338] （形态 3） R^3 与 R^4 、 R^4 与 R^5 、或者 R^5 与 R^6 键结而构成苯环。

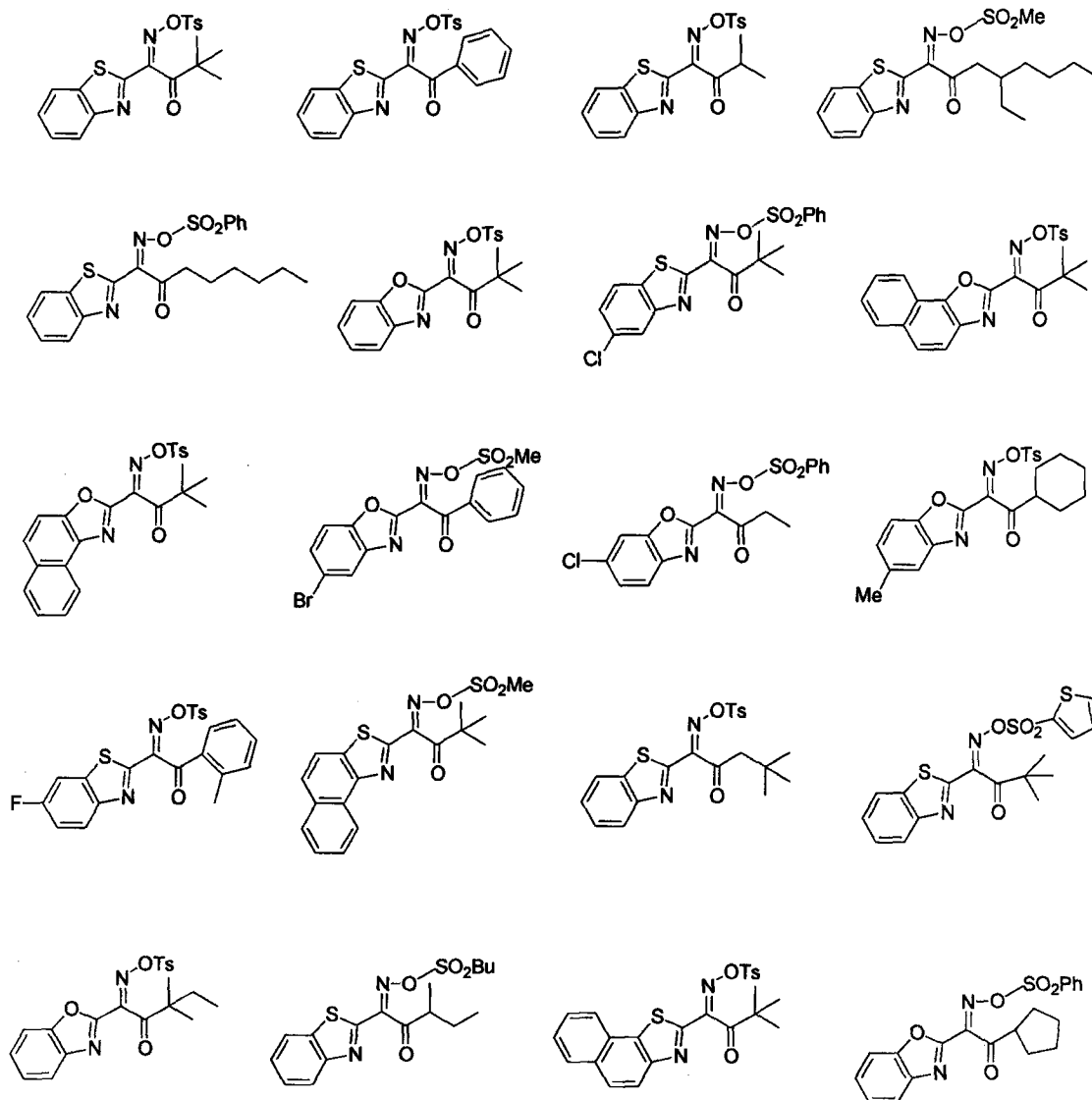
[0339] （形态 4）满足所述形态 1 及形态 2 的形态、和 / 或满足所述形态 1 及形态 3 的形态。

[0340] X 表示 -O- 或 S-。

[0341] 所述通式 (B1-4) 的具体例可列举如以下所述的化合物，但本发明中并不特别限定于此。此外，例示化合物中，Ts 表示甲苯磺酰基（对甲苯磺酰基），Me 表示甲基，Bu 表示正丁基，Ph 表示苯基。

[0342] [化 17]

[0343]



[0344] 本发明的感光性树脂组合物中,相对于感光性树脂组合物中的全部固体成分 100 质量份,(B-1) 光酸产生剂的含量优选为 0.1 质量份~20 质量份,更优选为 0.5 质量份~10 质量份,尤其优选为 0.5 质量份~5 质量份。光酸产生剂可仅使用 1 种,也可将 2 种以上并用。

[0345] <(C-1) 溶剂>

[0346] 本发明的感光性树脂组合物含有 (C-1) 溶剂。本发明的感光性树脂组合物优选为制备成将本发明的必需成分、与进而后述的任意成分溶解于溶剂中而得的溶液。用于制备本发明的组合物的溶剂是使用将必需成分以及任意成分均匀溶解且不与各成分进行反应的溶剂。

[0347] 本发明的感光性树脂组合物中使用的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、乙二醇单烷基醚乙酸酯类、丙二醇单烷基醚类、丙二醇二烷基醚类、丙二醇单烷基醚乙酸酯类、二乙二醇二烷基醚类、二乙二醇单烷基醚乙酸酯类、二丙二醇单烷基醚类、二丙二醇二烷基醚类、二丙二醇单烷基醚乙酸酯类、酯类、酮类、酰胺类、内酯类等。另外,本发明的感光性树脂组合物中使用的溶剂的具体例也可列举:日本专利特开 2011-221494 号公报的段落编号 0174~段落编号 0178 中记载的溶剂、日本专利特

开 2012-194290 公报的段落编号 0167 ~ 段落编号 0168 中记载的溶剂, 这些内容并入本申请说明书中。

[0348] 另外, 视需要也可进而向这些溶剂中添加: 苄基乙醚、二己醚、乙二醇单苯醚乙酸酯、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、乙酸苄酯、苯甲酸乙酯、草酸二乙酯、顺丁烯二酸二乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等溶剂。这些溶剂可单独使用 1 种或者将 2 种以上混合使用。本发明中可使用的溶剂优选为单独 1 种、或者将 2 种并用, 更优选为将 2 种并用, 尤其优选为将丙二醇单烷基醚乙酸酯类或者二烷基醚类、二乙酸酯类与二乙二醇二烷基醚类、或者酯类与丁二醇烷基醚乙酸酯类并用。

[0349] 另外, 溶剂优选为沸点为 130℃ 以上且小于 160℃ 的溶剂、沸点为 160℃ 以上的溶剂、或者这些溶剂的混合物。

[0350] 沸点为 130℃ 以上且小于 160℃ 的溶剂可例示: 丙二醇单甲醚乙酸酯 (沸点为 146℃)、丙二醇单乙醚乙酸酯 (沸点为 158℃)、丙二醇甲基-正丁醚 (沸点为 155℃)、丙二醇甲基-正丙醚 (沸点为 131℃)。

[0351] 沸点为 160℃ 以上的溶剂可例示: 3-乙氧基丙酸乙酯 (沸点为 170℃)、二乙二醇甲基乙醚 (沸点为 176℃)、丙二醇单甲醚丙酸酯 (沸点为 160℃)、二丙二醇甲醚乙酸酯 (沸点为 213℃)、3-甲氧基丁醚乙酸酯 (沸点为 171℃)、二乙二醇二乙基醚 (沸点为 189℃)、二乙二醇二甲醚 (沸点为 162℃)、丙二醇二乙酸酯 (沸点为 190℃)、二乙二醇单乙醚乙酸酯 (沸点为 220℃)、二丙二醇二甲醚 (沸点为 175℃)、1,3-丁二醇二乙酸酯 (沸点为 232℃)。

[0352] 相对于感光性树脂组合物中的全部成分 100 质量份, 本发明的感光性树脂组合物中的溶剂的含量优选为 50 质量份~95 质量份, 尤其优选为 60 质量份~90 质量份。

[0353] <(S) 成分>

[0354] 本发明的组合物包含如下的化合物作为 (S) 成分, 所述化合物包括直链或分支的碳数 6~20 的脂肪族烃基 (可在所述脂肪族烃基中具有 1 个 -O-、-S-、环状亚烷基或者亚芳基; 其中, 在具有 2 个以上的选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的基团的情况下, 所述 2 个以上的基团并不邻接), 以及具有选自烷氧基硅烷基、封闭型异氰酸酯基、封闭型异硫氰酸酯基、封闭型乙烯酮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、硫醇基、噁唑啉基、酯基、硫醚基、二硫化物基、酰胺基及氨基甲酸酯基中的至少一个的基团, 且不具有羧基及醇性羟基, 另外, 即便与聚合物成分的酸基进行反应, 也不产生羧基及醇性羟基。

[0355] 本发明的组合物特别优选为包含下述通式 (S1) 所表示的化合物。

[0356] 通式 (S1)

[0357] $X^1(R^{S1})_{n1}$

[0358] (通式 (S1) 中, X^1 表示包含 $n1$ 价基团的基团, 所述 $n1$ 价基团具有选自烷氧基硅烷基、封闭型异氰酸酯基、封闭型异硫氰酸酯基、封闭型乙烯酮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、硫醇基、噁唑啉基、酯基、硫醚基、二硫化物基、酰胺基及氨基甲酸酯基中的至少一种; R^{S1} 表示直链或分支的碳数 6~20 的脂肪族烃基, 可在所述脂肪族烃基中具有选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的至少一种基团; 其中, 在具有 2 个以上的选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的基团的情况下, 所述 2 个以上的基团并不邻接; $n1$ 表示 1~3 的整数; 通式

(S1) 所表示的化合物是不具有羧基及醇性羟基, 另外, 即便与聚合物成分的酸基进行反应, 也不产生羧基及醇性羟基的化合物。)

[0359] 通式 (S1) 中, X^1 表示包含 $n1$ 价基团的基团, 所述 $n1$ 价基团具有选自烷氧基硅烷基、封闭型异氰酸酯基、封闭型异硫氰酸酯基、封闭型乙烯酮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、硫醇基、噁唑啉基、酯基、硫醚基、二硫化物基、酰胺基及氨基甲酸酯基中的至少一种。

[0360] 通式 (S1) 中, 在 $n1$ 表示 1 的情况下, X^1 优选为具有选自烷氧基硅烷基、封闭型异氰酸酯基、封闭型异硫氰酸酯基、封闭型乙烯酮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、硫醇基以及噁唑啉基中的至少一种的 1 价基团, 更优选为烷氧基硅烷基、封闭型异氰酸酯基、硫醇基或者噁唑啉基。

[0361] 通式 (S1) 中, 在 $n1$ 表示 2 或 3 的情况下, X^1 优选为具有选自酯基、硫醚基、二硫化物基、酰胺基及氨基甲酸酯基中的至少一种的 2 价或 3 价基团, 更优选为具有选自酯基、硫醚基及二硫化物基中的至少一种的 2 价或 3 价基团。

[0362] 另外, 通式 (S1) 中, 在 $n1$ 表示 2 或 3 的情况下, X^1 优选为包含选自酯基、硫醚基、二硫化物基、酰胺基及氨基甲酸酯基中的至少一种与 2 价或 3 价连结基的组的基团。

[0363] 2 价或 3 价的连结基优选为直链状、分支状或环状的烃基, 更优选为直链状或环状的烃基。直链状的烃基优选为碳数 2 ~ 20 的亚烷基, 更优选为碳数 6 ~ 20 的亚烷基。分支状的烃基优选为碳数 3 ~ 20 的亚烷基, 更优选为碳数 6 ~ 20 的亚烷基。环状的烃基优选为碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基或者芳香族烃基, 更优选为碳数 6 ~ 12 的芳香族烃基, 尤其优选为亚苯基。

[0364] 烷氧基硅烷基例如优选为由下述通式所表示。

[0365] $*-\text{Si}-(\text{OR}^{\text{S}2})_3$

[0366] (通式中, $\text{R}^{\text{S}2}$ 为碳数 1 ~ 3 的烷基, n 为 1 ~ 3 的整数, $*$ 表示与通式 (S1) 中的 $\text{R}^{\text{S}1}$ 的键结部位。)

[0367] $\text{R}^{\text{S}2}$ 为碳数 1 ~ 3 的烷基, 优选为甲基或者乙基, 更优选为甲基。

[0368] n 为 1 ~ 3 的整数, 优选为 2 或 3, 更优选为 3。

[0369] 所谓封闭型异氰酸酯基, 是指利用热等, 封闭结构解离而产生异氰酸酯基的基团, 例如是使具有可与异氰酸酯基进行反应的氢原子的化合物 (通常称为封闭剂) 进行反应来保护异氰酸酯基的基团。所导入的保护基是自封闭剂中去除氢原子而成的基团, 通常称为封闭基。例如在 $\text{A}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 所表示的结构中, A 为保护基。

[0370] 本发明中使用的封闭剂例如可使用日本专利特开平 5-186564 号公报的段落 0009 中记载的封闭化剂、日本专利特开 2002-275231 号公报的段落 0022 中记载的封闭剂, 这些内容并入本申请说明书中。

[0371] 具体而言, 可列举: 苯酚、萘酚、甲酚、二甲酚、经卤素取代的苯酚等具有酚性羟基的化合物; 丙酮肟 (acetoxime)、甲醛肟 (formaldoxime)、环己烷肟、甲基乙基酮肟等肟系化合物; 吡唑、甲基吡唑、二甲基吡唑等具有吡唑结构的化合物; 甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、环己醇、乙二醇单烷基醚、丙二醇单烷基醚、乳酸烷基酯等醇系化合物; 乙酰乙酸乙酯、丙二酸二乙酯、乙酰丙酮等具有活性亚甲基的化合物; 烷基硫醇、芳基硫醇等硫醇系化合物; α -内酰胺、 β -内酰胺、 γ -内酰胺、 δ -内酰胺、 ϵ -己内酰胺等内酰胺系化合物, 除此以外, 可列举酰亚胺系化合物、咪唑系化合物、一级胺、二级胺等。

[0372] 本发明中使用的封闭基例如优选为来源于具有酚性羟基的化合物、脞系化合物或者醇系化合物的基团,更优选为来源于脞系化合物或者醇系化合物的基团,尤其优选为来源于脞系化合物的基团。

[0373] 本发明中使用的通式 (S1) 所表示的化合物只要在 1 分子中包含至少一种封闭型异氰酸酯基即可,也可包含 2 种以上。

[0374] 本发明中使用的通式 (S1) 所表示的化合物 1 分子中,封闭型异氰酸酯基的数的上限并无特别限定,例如优选为 5 个以下,更优选为 3 个以下,特别优选为 1 个。

[0375] 另外,所谓封闭型异硫氰酸酯基以及封闭型乙烯酮基,是指与所述的封闭型异氰酸酯基同样,分别利用热等,封闭结构解离而产生异硫氰酸酯基或者乙烯酮基的基团,其他的说明与所述的封闭型异氰酸酯基相同。

[0376] R^{S1} 表示直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基。 R^{S1} 优选为直链状或分支状的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基,更优选为直链状的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基,尤其优选为直链状的碳数 10 ~ 20 的脂肪族烃基。

[0377] 另外, R^{S1} 可在不会对所述聚合物成分与 (S) 成分的相容性造成不良影响的范围内,在直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基中具有既定的基团。例如,可在直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基中具有选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的至少一种基团。环状亚烷基优选为碳数 3 ~ 12,更优选为碳数 4 ~ 8,尤其优选为亚环己基。亚芳基优选为碳数 6 ~ 12,更优选为亚苯基。

[0378] R^{S1} 可为饱和的脂肪族烃基,也可为不饱和的脂肪族烃基,优选为饱和的脂肪族烃基或者脂肪族烃基中的不饱和键数为 1 个 ~ 3 个的脂肪族烃基,更优选为饱和的脂肪族烃基。 R^{S1} 特别优选为未经取代的饱和脂肪族烃基,且在所述直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基中不具有既定的基团,更优选为由 $-(CH_2)_n-H$ (n 表示 6 ~ 20 的整数) 所表示。

[0379] R^{S1} 可经由连结基而与 X^1 键结,也可与 X^1 直接键结,但优选为与 X^1 直接键结。

[0380] 通式 (S1) 中, X^1 及 R^{S1} 可具有取代基。通式 (S1) 中,在 X^1 及 R^{S1} 具有取代基的情况下,取代基可列举烷基 (优选为碳数 1 ~ 3 的烷基,更优选为甲基)、羟基、卤素原子、烷氧基等。

[0381] (S) 成分特别优选为下述通式 (S2) 所表示的化合物或者下述通式 (S3) 所表示的化合物。

[0382] 通式 (S2)

[0383] $X^2-X^3-R^{S11}$

[0384] (通式 (S2) 中, X^2 表示选自烷氧基硅烷基、封闭型异氰酸酯基、封闭型异硫氰酸酯基、封闭型乙烯酮基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、硫醇基、噁唑啉基中的至少一种; X^3 表示单键或者 2 价连结基; R^{S11} 表示直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基,可在所述脂肪族烃基中具有选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的至少一种基团;其中,在具有 2 个以上的选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的基团的情况下,所述 2 个以上的基团并不邻接;通式 (S2) 所表示的化合物是不具有羧基及醇性羟基,另外,即便与聚合物成分的酸基进行反应,也不产生羧基及醇性羟基的化合物。)

[0385] 通式 (S2) 中, X^2 与下述通式 (S1) 中的 n1 表示 1 的情况下的 X^1 为相同的优选范围。

[0386] 通式 (S2) 中, X^3 优选为单键。在 X^3 表示 2 价连结基的情况下, 2 价连结基并无特别限定, 例如可列举直链状、分支状或环状亚烷基、-O-、-S-、-C(=O)-、-C(=O)O-、或者包含这些基团的组合的基团。

[0387] 通式 (S2) 中, R^{S11} 与所述通式 (S1) 中的 R^{S1} 为相同含义, 优选范围也相同。

[0388] 通式 (S3)

[0389] $X^6-(X^4-X^5-R^{S12})_{n2}$

[0390] (通式 (S3) 中, X^4 表示选自酯基、硫醚基、二硫化物基、酰胺基及氨基甲酸酯基中的至少一种; X^5 表示单键或者 2 价连结基; X^6 表示 $n2$ 价连结基; R^{S12} 表示直链或分支的碳数 6 ~ 20 的脂肪族烃基, 可在所述脂肪族烃基中所述脂肪族烃基中具有选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的至少一种基团; 其中, 在具有 2 个以上的选自 -O-、-S-、环状亚烷基及亚芳基中的基团的情况下, 所述 2 个以上的基团并不邻接; $n3$ 表示 2 或 3; 通式 (S3) 所表示的化合物是不具有羧基及醇性羟基, 另外, 即便与聚合物成分的酸基进行反应, 也不产生羧基及醇性羟基的化合物。)

[0391] 通式 (S3) 中, R^{S12} 与所述通式 (S1) 中的 R^{S1} 为相同含义, 优选范围也相同。

[0392] 通式 (S3) 中, X^4 与所述通式 (S1) 中的 $n1$ 表示 2 或 3 的情况下的 X^1 为相同含义, 优选范围也相同。

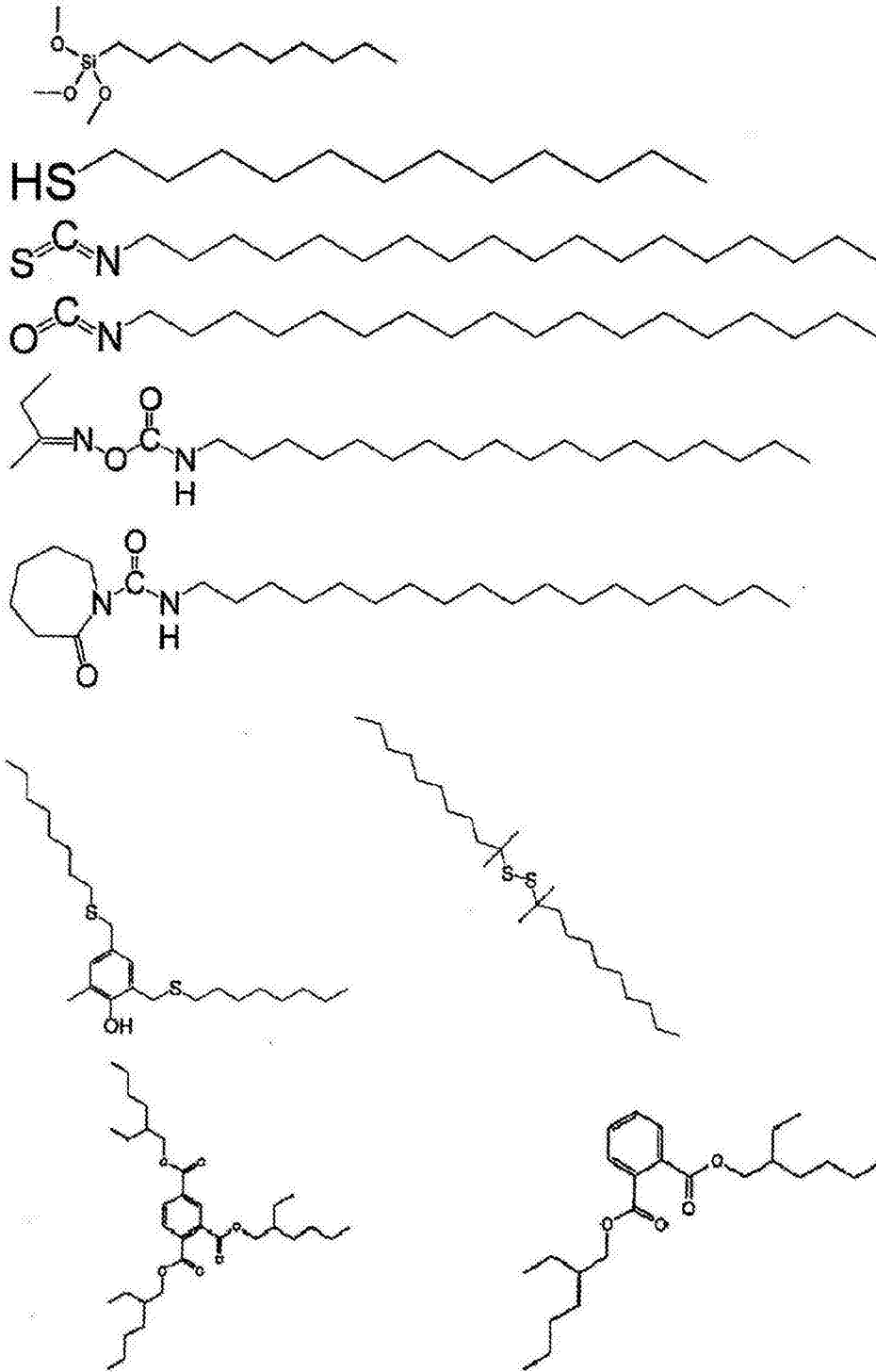
[0393] 通式 (S3) 中, X^5 优选为单键。在 X^5 表示 2 价连结基的情况下, 2 价连结基与所述通式 (S2) 中的 X^3 为相同含义。

[0394] 通式 (S3) 中, X^6 与所述通式 (S1) 中的 $n1$ 表示 2 或 3 的情况下的 X^1 所具有的 2 价或 3 价连结基为相同含义, 优选范围也相同。

[0395] 以下, 示出本发明中使用的 (S) 成分的例示化合物, 但本发明当然并不限定于这些化合物。

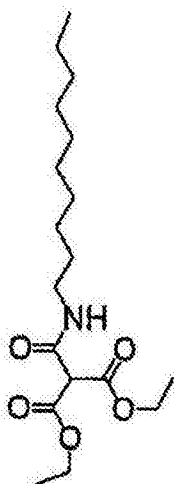
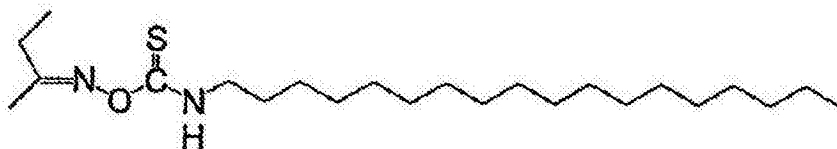
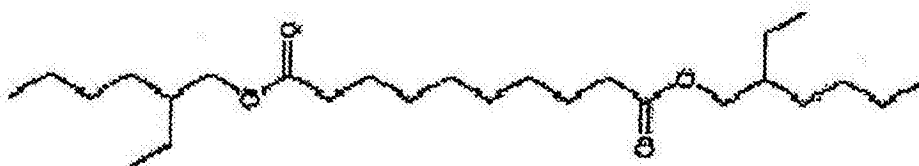
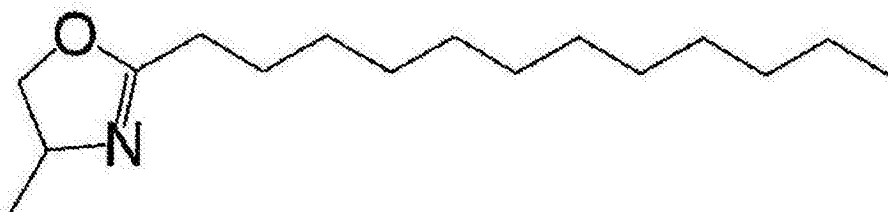
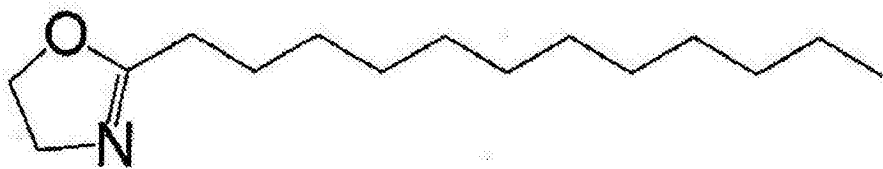
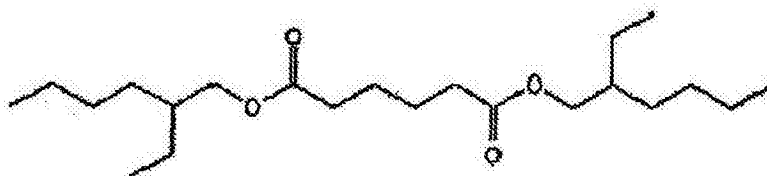
[0396] [化 18]

[0397]



[0398] [化 19]

[0399]



[0400] 相对于全部固体成分,本发明的感光性树脂组合物优选为以 0.5 质量%~20 质量%的比例包含 (S) 成分,更优选为以 1 质量%~15 质量%的比例包含 (S) 成分,尤其优选为以 2 质量%~10 质量%的比例包含 (S) 成分。(S) 成分可仅为 1 种,也可为 2 种以上。在 (S) 成分为 2 种以上的情况下,优选为其合计为所述范围。

[0401] <其他成分>

[0402] 在本发明的感光性树脂组合物中除了所述成分以外,视需要可优选地添加增感剂、交联剂、烷氧基硅烷化合物、碱性化合物、表面活性剂、抗氧化剂。进而可在本发明的感光性树脂组合物中添加酸增殖剂、显影促进剂、塑化剂、热自由基产生剂、热酸产生剂、紫外线吸收剂、增粘剂、以及有机或无机的沉淀防止剂等公知的添加剂。另外,这些化合物例如可使用日本专利特开 2012-88459 号公报的段落编号 0201 ~ 段落编号 0224 中记载的化合物,这些内容并入本申请说明书中。

[0403] << 增感剂 >>

[0404] 本发明的感光性树脂组合物在与光酸产生剂的组合中,为了促进其分解,优选为含有增感剂。增感剂吸收光化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转移、能量转移、发热等作用。由此,光酸产生剂产生化学变化而分解,生成酸。优选的增感剂的例子可列举属于以下化合物类,且在 350nm 至 450nm 的波长区域的任一波长下具有吸收波长的化合物。

[0405] 多核芳香族类(例如:芘(pyrene)、茈(perylene)、三亚苯、蒽、9,10-二丁氧基蒽、9,10-二乙氧基蒽、3,7-二甲氧基蒽、9,10-二丙氧基蒽)、氧杂蒽(xanthene)类(例如:荧光素(fluorescein)、曙红(eosin)、赤藓红(erythrosine)、玫瑰红 B(rhodamine B)、孟加拉玫瑰红(rose bengal)、氧杂蒽酮(xanthone)类(例如:氧杂蒽酮、硫杂蒽酮(thioxanthone)、二甲基硫杂蒽酮、二乙基硫杂蒽酮)、花青(cyanine)类(例如:硫杂羰花青(thiacarbocyanine)、氧杂羰花青(oxacarbocyanine)、部花青(merocyanine)类(例如:部花青、羰部花青(carbomercyanine)、若丹菁(rhodacyanine)类、氧杂菁(oxonol)类、噻嗪(thiazine)类(例如:噻啉(thionine)、亚甲基蓝(methylene blue)、甲苯胺蓝(toluidine blue)、吡啶(acridine)类(例如:吡啶橙(acridine orange)、氯黄素(chloroflavine)、吡啶黄素(acriflavine)、吡啶酮(acridone)类(例如:吡啶酮、10-丁基-2-氯吡啶酮)、蒽醌(anthraquinone)类(例如:蒽醌)、方酸内鎗盐(squarylium)类(例如:方酸内鎗盐)、苯乙烯基类、碱性苯乙烯基类(例如:2-[2-[4-(二甲基氨基)苯基]乙烯基]苯并噁唑)、香豆素(coumarin)类(例如:7-二乙氨基 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)

[0406] 这些增感剂中,优选为多核芳香族类、吡啶酮类、苯乙烯基类、碱性苯乙烯基类、香豆素类,更优选为多核芳香族类。多核芳香族类中最优选为蒽衍生物。

[0407] 相对于感光性树脂组合物中的全部固体成分 100 质量份,本发明的感光性树脂组合物中的增感剂的添加量优选为 0.001 质量份~100 质量份,更优选为 0.1 质量份~50 质量份,尤其优选为 0.5 质量份~20 质量份。增感剂也可并用 2 种以上。

[0408] << 交联剂 >>

[0409] 本发明的感光性树脂组合物优选为视需要而含有交联剂。通过添加交联剂,可使由本发明的感光性树脂组合物获得的硬化膜形成更牢固的膜。

[0410] 交联剂只要利用热而产生交联反应,则无限制。例如可添加:以下所述的分子内具有 2 个以上环氧基或者氧杂环丁基的化合物、含烷氧基甲基的交联剂、或者具有至少一个乙烯性不饱和双键的化合物、封闭型异氰酸酯化合物等。

[0411] 相对于所述(A-1)聚合物成分的合计 100 质量份,本发明的感光性树脂组合物中

的交联剂的添加量优选为 0.01 质量份~50 质量份,更优选为 0.1 质量份~30 质量份,尤其优选为 0.5 质量份~20 质量份。通过在该范围内添加,而获得机械强度以及耐溶剂性优异的硬化膜。交联剂也可并用多种,该情况下将交联剂全部合计来计算含量。

[0412] <<< 分子内具有 2 个以上环氧基或者氧杂环丁基的化合物 >>>

[0413] 分子内具有 2 个以上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。

[0414] 这些化合物可作为市售品而获取。例如可列举:JER152、JER157S70、JER157S65、JER806、JER828、JER1007(三菱化学控股(Mitsubishi Chemical Holdings)(股)制造)等,日本专利特开 2011-221494 号公报的段落编号 0189 中记载的市售品等,除此以外,可列举:代那科(Denacol)EX-611、EX-612、EX-614、EX-614B、EX-622、EX-512、EX-521、EX-411、EX-421、EX-313、EX-314、EX-321、EX-211、EX-212、EX-810、EX-811、EX-850、EX-851、EX-821、EX-830、EX-832、EX-841、EX-911、EX-941、EX-920、EX-931、EX-212L、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L、DLC-201、DLC-203、DLC-204、DLC-205、DLC-206、DLC-301、DLC-402(以上由长濑化成(Nagase ChemteX)制造),YH-300、YH-301、YH-302、YH-315、YH-324、YH-325(以上新日铁化学制造),赛罗西德(Celloxide)2021P(大赛璐(Daicel)(股)制造)等。这些化合物可单独使用 1 种或者将 2 种以上组合使用。

[0415] 这些化合物中,更优选为可列举: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以及脂肪族环氧树脂,特别优选为可列举双酚 A 型环氧树脂。

[0416] 分子内具有 2 个以上氧杂环丁基的化合物的具体例可使用:亚龙氧杂环丁烷(Aron Oxetane)OXT-121、OXT-221、OX-SQ、PNOX(以上由东亚合成(股)制造)。

[0417] 另外,包含氧杂环丁基的化合物优选为单独使用或者与包含环氧基的化合物混合使用。

[0418] 另外,其他交联剂也可优选地使用日本专利特开 2012-8223 号公报的段落编号 0107~段落编号 0108 中记载的含烷氧基甲基的交联剂、以及具有至少一个乙烯性不饱和双键的化合物等,这些内容并入本申请说明书中。含烷氧基甲基的交联剂优选为烷氧基甲基化甘脲。

[0419] <<< 封闭型异氰酸酯化合物 >>>

[0420] 本发明的感光性树脂组合物中,也可优选地采用封闭型异氰酸酯系化合物作为交联剂。封闭型异氰酸酯化合物只要是所述通式(S1)所表示的化合物以外的具有封闭型异氰酸酯基的化合物,则并无特别限制,但就硬化性的观点而言,优选为在 1 分子内具有 2 个以上封闭型异氰酸酯基的化合物。

[0421] 此外,本发明中的所谓封闭型异氰酸酯基,是指可利用热而生成异氰酸酯基的基团,例如,优选为可例示使封闭剂与异氰酸酯基进行反应来保护异氰酸酯基的基团。另外,所述封闭型异氰酸酯基优选为可利用 90℃~250℃的热而生成异氰酸酯基的基团。

[0422] 另外,封闭型异氰酸酯化合物对其骨架并无特别限定,只要是 1 分子中具有 2 个异氰酸酯基的,则可为任意的,宜为脂肪族、脂环族或者芳香族的聚异氰酸酯,例如可适宜使用:2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1,3-三亚甲基二异氰酸酯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、1,9-九亚甲基二异氰酸酯、1,10-十

亚甲基二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、2,2'-二乙醚二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、邻二甲苯二异氰酸酯、间二甲苯二异氰酸酯、对二甲苯二异氰酸酯、亚甲基双(环己基异氰酸酯)、环己烷-1,3-二亚甲基二异氰酸酯、环己烷-1,4-二亚甲基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、3,3'-亚甲基二甲苯-4,4'-二异氰酸酯、4,4'-二苯醚二异氰酸酯、四氯苯二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯、氢化1,3-苯二甲基二异氰酸酯、氢化1,4-苯二甲基二异氰酸酯等异氰酸酯化合物以及由这些化合物衍生的预聚物型骨架的化合物。这些化合物中,特别优选为甲苯二异氰酸酯(toluene diisocyanate, TDI)或二苯基甲烷二异氰酸酯(diphenylmethane diisocyanate, MDI)、六亚甲基二异氰酸酯(hexamethylene diisocyanate, HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(isophorone diisocyanate, IPDI)。

[0423] 本发明的感光性树脂组合物中的封闭型异氰酸酯化合物的母结构可列举:缩二脲(biuret)型、异氰脲酸酯(isocyanurate)型、加合物(adduct)型、二官能预聚物型等。

[0424] 形成所述封闭型异氰酸酯化合物的封闭结构的封闭剂可列举:脞化合物、内酰胺化合物、酚化合物、醇化合物、胺化合物、活性亚甲基化合物、吡唑化合物、硫醇化合物、咪唑系化合物、酰亚胺系化合物等。这些化合物中,特别优选为选自脞化合物、内酰胺化合物、酚化合物、醇化合物、胺化合物、活性亚甲基化合物、吡唑化合物中的封闭剂。

[0425] 所述脞化合物可列举脞、及酮脞,具体而言可例示:丙酮脞、甲醛脞、环己烷脞、甲基乙基酮脞、环己酮脞、二苯甲酮脞、丙酮脞等。

[0426] 所述内酰胺化合物可例示: ϵ -己内酰胺、 γ -丁内酰胺等。

[0427] 所述酚化合物可例示:苯酚、萘酚、甲酚、二甲酚、经卤素取代的苯酚等。

[0428] 所述醇化合物可例示:甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、环己醇、乙二醇单烷基醚、丙二醇单烷基醚、乳酸烷基酯等。

[0429] 所述胺化合物可列举一级胺以及二级胺,可为芳香族胺、脂肪族胺、脂环族胺任一个,可例示:苯胺、二苯基胺、乙烯亚胺、聚乙烯亚胺(polyethylene imine)等。

[0430] 所述活性亚甲基化合物可例示:丙二酸二乙酯、丙二酸二甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸甲酯等。

[0431] 所述吡唑化合物可例示:吡唑、甲基吡唑、二甲基吡唑等。

[0432] 所述硫醇化合物可例示:烷基硫醇、芳基硫醇等。

[0433] 本发明的感光性树脂组合物中可使用的封闭型异氰酸酯化合物可作为市售品而获取,例如优选为可使用:考洛奈特 AP 斯泰布 M(Coronate AP Stable M)、考洛奈特(Coronate)2503、2515、2507、2513、2555、米牢奈特(Millionate)MS-50(以上由日本聚氨酯工业(Nippon Polyurethane Industry)(股)制造),塔克奈特(Takenate)B-830、B-815N、B-820NSU、B-842N、B-846N、B-870N、B-874N、B-882N(以上由三井化学(股)制造),多耐德(Duranate)17B-60PX、17B-60P、TPA-B80X、TPA-B80E、MF-B60X、MF-B60B、MF-K60X、MF-K60B、E402-B80B、SBN-70D、SBB-70P、K6000(以上由旭化成化学(股)制造),德斯莫杜尔(Desmodur)BL1100、BL1265MPA/X、BL3575/1、BL3272MPA、BL3370MPA、BL3475BA/SN、BL5375MPA、VPLS2078/2、BL4265SN、PL340、PL350、苏米杜尔(Sumidur)BL3175(以上由住化拜耳氨基酯(Sumika Bayer Urethane)(股)制造)等。

[0434] <<烷氧基硅烷化合物>>

[0435] 本发明的感光性树脂组合物可含有烷氧基硅烷化合物作为密接改良剂。若使用烷氧基硅烷化合物,则可提高由本发明的感光性树脂组合物形成的膜与基板的密接性,或者可调整由本发明的感光性树脂组合物形成的膜的性质。本发明的感光性树脂组合物中可使用的烷氧基硅烷化合物优选为提高成为基材的无机物与绝缘膜的密接性的化合物,所述无机物为例如:硅、氧化硅、氮化硅等硅化合物,金、铜、钼、钛、铝等金属。具体而言,公知的硅烷偶合剂等也有效。

[0436] 硅烷偶合剂例如可列举: 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-环氧基环己基)乙基三烷氧基硅烷、乙烯基三烷氧基硅烷。这些化合物中,更优选为 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,尤其优选为 γ -缩水甘油氧基丙基三烷氧基硅烷,尤其更优选为3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷。这些化合物可单独使用1种或者将2种以上组合使用。

[0437] 本发明的感光性树脂组合物中的(G-1)烷氧基硅烷化合物并不特别限定于这些化合物,可使用公知的化合物。

[0438] 相对于感光性组合物中的全部固体成分100质量份,本发明的感光性树脂组合物中的(G-1)烷氧基硅烷化合物的含量优选为0.1质量份~30质量份,更优选为0.5质量份~20质量份。

[0439] <<碱性化合物>>

[0440] 本发明的感光性树脂组合物也可含有碱性化合物。碱性化合物可自化学增幅抗蚀剂所使用者中任意选择来使用。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。这些化合物的具体例可列举日本专利特开2011-221494号公报的段落编号0204~段落编号0207中记载的化合物,这些内容并入本申请说明书中。

[0441] 具体而言,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。

[0442] 芳香族胺例如可列举:苯胺、苄基胺、N,N-二甲基苯胺、二苯基胺等。

[0443] 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、烟酸、烟酰胺、喹啉、8-羟基喹啉、吡嗪、吡唑、哒嗪、嘌呤、吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉、4-甲基吗啉、N-环己基-N'-[2-(4-吗啉基)乙基]硫脲、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。

[0444] 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。

[0445] 羧酸的四级铵盐例如可列举:乙酸四甲基铵、苯甲酸四甲基铵、乙酸四-正丁基铵、苯甲酸四-正丁基铵等。

[0446] 本发明中可使用的碱性化合物可单独使用1种,也可并用2种以上。

[0447] 相对于感光性树脂组合物中的全部固体成分100质量份,本发明的感光性树脂组

合物中的(H)碱性化合物的含量优选为0.001质量份~3质量份,更优选为0.005质量份~1质量份。

[0448] <<表面活性剂>>

[0449] 本发明的感光性树脂组合物可含有表面活性剂。表面活性剂也可使用阴离子系、阳离子系、非离子系、或者两性中的任一种,优选的表面活性剂为非离子表面活性剂。本发明的组合物中使用的表面活性剂例如可使用:日本专利特开2012-88459号公报的段落编号0201~段落编号0205中记载的、或日本专利特开2011-215580号公报的段落编号0185~段落编号0188中记载的,这些记载并入至本申请说明书中。

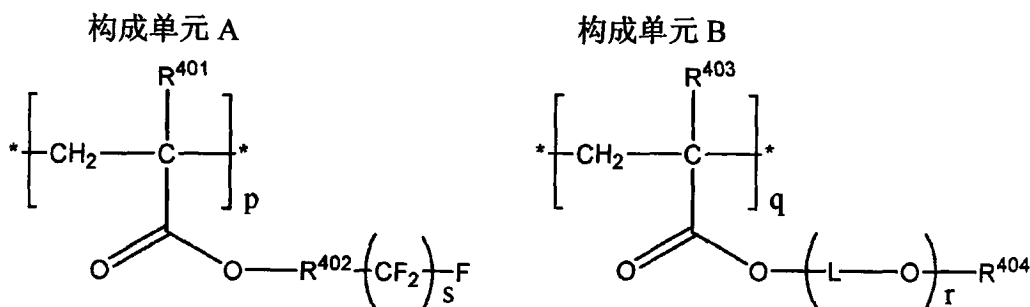
[0450] 非离子系表面活性剂的例子可列举:聚氧乙烯高级烷基醚类、聚氧乙烯高级烷基苯醚类、聚氧乙二醇的高级脂肪酸二酯类、硅酮系、氟系表面活性剂。另外,可列举以下商品名:KP-341、X-22-822(信越化学工业(股)制造),珀利弗洛(Polyflow)No.99C(共荣社化学(股)制造),艾福拓(Eftop)(三菱材料化成公司制造),美佳法(Megafac)(迪爱生(DIC)(股)制造),弗洛德诺贝克(Fluorad Novec)FC-4430(住友3M(股)制造),沙福隆(Surflon)S-242(AGC清美化学公司(AGC Seimi Chemical Co.,Ltd.)制造),波利佛斯(PolyFox)PF-6320(欧诺法(OMNOVA)公司制造),SH-8400(东丽道康宁硅酮(Toray Dow Corning Silicone)),福杰特(Ftergent)FTX-218G(尼奥斯(Neos)公司制造)等。

[0451] 另外,表面活性剂可列举如下共聚物作为优选例,该共聚物包含下述通式(I-1-1)所表示的构成单元A以及构成单元B,且利用将四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)作为溶剂的情况下的凝胶渗透色谱法进行测定而得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。

[0452] 通式(I-1-1)

[0453] [化20]

[0454]



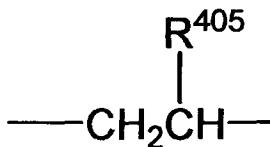
[0455] (式(I-1-1)中, R^{401} 及 R^{403} 分别独立地表示氢原子或者甲基, R^{402} 表示碳数1以上、4以下的直链亚烷基, R^{404} 表示氢原子或者碳数1以上、4以下的烷基,L表示碳数3以上、6以下的亚烷基,p及q为表示聚合比的质量百分率,p表示10质量%以上、80质量%以下的数值,q表示20质量%以上、90质量%以下的数值,r表示1以上、18以下的整数,s表示1以上、10以下的整数。)

[0456] 所述L优选为下述通式(I-1-2)所表示的分支亚烷基。通式(I-1-2)中的 R^{405} 表示碳数1以上、4以下的烷基,就相容性以及对被涂布面的润湿性的方面而言,优选为碳数1以上、3以下的烷基,更优选为碳数2或3的烷基。p与q的和(p+q)优选为p+q=100,即100质量%。

[0457] 通式 (I-1-2)

[0458] [化 21]

[0459]



[0460] 所述共聚物的重量平均分子量 (Mw) 更优选为 1,500 以上、5,000 以下。

[0461] 这些表面活性剂可单独使用 1 种或者将 2 种以上混合使用。

[0462] 相对于感光性树脂组合物中的全部固体成分 100 质量份,本发明的感光性树脂组合物中的表面活性剂的添加量优选为 10 质量份以下,更优选为 0.001 质量份~10 质量份,尤其优选为 0.01 质量份~3 质量份。

[0463] << 抗氧化剂 >>

[0464] 本发明的感光性树脂组合物可含有抗氧化剂。作为抗氧化剂,可含有公知的抗氧化剂。通过添加抗氧化剂而具有以下优点:可防止硬化膜的着色,或者可降低由分解引起的膜厚减少,另外,耐热透明性优异。

[0465] 此种抗氧化剂例如可列举:磷系抗氧化剂、酰胺类、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、羟基胺衍生物等。这些化合物中,就硬化膜的着色、膜厚减少的观点而言,特别优选为酚系抗氧化剂、受阻胺系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、酰胺系抗氧化剂、酰肼系抗氧化剂、硫系抗氧化剂,最优选为酚系抗氧化剂。这些化合物可单独使用 1 种,也可将 2 种以上混合。

[0466] 具体例可列举日本专利特开 2005-29515 号公报的段落编号 0026~段落编号 0031 中记载的化合物、日本专利特开 2011-227106 号公报的段落编号 0106~段落编号 0116 中记载的化合物,这些内容并入本申请说明书中。

[0467] 优选的市售品可列举:艾迪科斯塔波 (Adekastab)A0-20、艾迪科斯塔波 (Adekastab)A0-60、艾迪科斯塔波 (Adekastab)A0-80、艾迪科斯塔波 (Adekastab)LA-52、艾迪科斯塔波 (Adekastab)LA-81、艾迪科斯塔波 (Adekastab)A0-412S、艾迪科斯塔波 (Adekastab)PEP-36、易璐诺斯 (Irganox)1035、易璐诺斯 (Irganox)1098、帝奴彬 (Tinuvin)144。

[0468] 相对于感光性树脂组合物中的全部固体成分 100 质量份,抗氧化剂的含量优选为 0.1 质量份~10 质量份,更优选为 0.2 质量份~5 质量份,特别优选为 0.5 质量份~4 质量份。通过设为该范围,而获得所形成的膜的充分透明性,且图案形成时的灵敏度也变得良好。

[0469] << 酸增殖剂 >>

[0470] 本发明的感光性树脂组合物可出于提高灵敏度的目的而使用酸增殖剂。

[0471] 本发明中可使用的酸增殖剂是可利用酸催化剂反应而进一步产生酸,使反应系内的酸浓度上升的化合物,是在酸不存在的状态下稳定存在的化合物。

[0472] 此种酸增殖剂的具体例可列举日本专利特开 2011-221494 的段落编号 0226~段落编号 0228 中记载的酸增殖剂,该内容并入至本申请说明书中。

[0473] << 显影促进剂 >>

[0474] 本发明的感光性树脂组合物可含有显影促进剂。

[0475] 显影促进剂可参考日本专利特开 2012-042837 号公报的段落编号 0171 ~ 段落编号 0172 中记载的,该内容并入至本申请说明书中。

[0476] 显影促进剂可单独使用 1 种,也可并用 2 种以上。

[0477] 就灵敏度及残膜率的观点而言,相对于感光性组合物的全部固体成分 100 质量份,本发明的感光性树脂组合物中的显影促进剂的添加量优选为 0 质量份 ~ 30 质量份,更优选为 0.1 质量份 ~ 20 质量份,最优选为 0.5 质量份 ~ 10 质量份。

[0478] 另外,其他添加剂也可使用日本专利特开 2012-8223 号公报的段落编号 0120 ~ 段落编号 0121 中记载的热自由基产生剂、W02011/136074A1 中记载的含氮化合物以及热酸产生剂,这些内容并入本申请说明书中。

[0479] [本发明的第 2 形态]

[0480] 以下,对本发明的组合物的第 2 形态进行说明。

[0481] 本发明的组合物的特征在于含有 :

[0482] (A-2) 包含满足下述 (1) 及 (2) 中至少一个的聚合物的聚合物成分 :

[0483] (1) 包括 (a2-1) 具有酸基的构成单元、以及 (a2-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物,

[0484] (2) 包括 (a2-1) 具有酸基的构成单元的聚合物、以及包括 (a2-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物 ;

[0485] (B-2) 醌二叠氮化合物 ;

[0486] (S) 所述 (S) 成分 (优选为所述通式 (S1) 所表示的化合物) ;以及

[0487] (C-2) 溶剂。

[0488] < (A-2) 聚合物成分 >

[0489] 本发明中使用的 (A-2) 聚合物成分包含以下聚合物的至少一个 :包括 (a2-1) 具有酸基的构成单元及 (a2-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物、以及包括 (a2-1) 具有酸基的构成单元的聚合物及包括 (a2-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物。进而, (A-2) 聚合物成分也可包含这些以外的聚合物。

[0490] << (a2-1) 具有酸基的构成单元 >>

[0491] 通过在 (A-2) 聚合物成分中包含 (a2-1) 具有酸基的构成单元,而变得容易溶解于碱性的显影液中,更有效果地发挥本发明的效果。酸基通常是使用可形成酸基的单体,作为具有酸基的构成单元而并入至聚合物中。通过在聚合物中包含此种具有酸基的构成单元,而存在变得容易溶解于碱性的显影液中的倾向。

[0492] 本发明中使用的酸基可例示 :来源于羧酸基的、来源于磺酰胺基的、来源于膦酸基的、来源于磺酸基的、来源于酚性羟基的、磺酰胺基、磺酰亚胺基等,优选为来源于羧酸基的和 / 或来源于酚性羟基的。本发明中使用的具有酸基的构成单元特别优选为具有羧基和 / 或酚性羟基的构成单元。

[0493] 本发明中使用的具有酸基的构成单元也优选为来源于苯乙烯的构成单元、或来源于乙烯基化合物的构成单元、来源于 (甲基) 丙烯酸和 / 或其酯的构成单元。例如可使用日本专利特开 2012-88459 号公报的段落编号 0021 ~ 段落编号 0023 以及段落编号 0029 ~ 段落编号 0044 记载的化合物,该内容并入至本申请说明书中。其中,优选为来源于对羟基

苯乙烯、(甲基)丙烯酸、顺丁烯二酸、顺丁烯二酸酐的构成单元。

[0494] 本发明中,就灵敏度的观点而言,特别优选为含有具有羧基的重复单元、或者具有酚性羟基的重复。例如可使用日本专利特开 2012-88459 号公报的段落编号 0021 ~ 段落编号 0023 以及段落编号 0029 ~ 段落编号 0044 记载的化合物,该内容并入至本申请说明书中。

[0495] <<(a2-2) 具有交联性基的构成单元 >>

[0496] 另外,(a2-2) 具有交联性基的构成单元优选为含有包含选自环氧基、氧杂环丁基、 $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$ (R 为氢原子或者碳数 1 ~ 20 的烷基) 所表示的基团、乙烯性不饱和基所组成的组群中的至少一种的构成单元。

[0497] (a2-2) 具有交联性基的构成单元与上述 (A-1) 聚合物中的 (a1-2) 具有交联性基的构成单元为相同含义,除调配量以外,优选范围也相同。

[0498] <<(a2-3) 其他构成单元 >>

[0499] 进而,(A-2) 聚合物成分中,不仅包括所述构成单元 (a2-1) 以及所述构成单元 (a2-2),也可包括所述构成单元 (a2-1) 以及所述构成单元 (a2-2) 以外的构成单元 (a2-3)。

[0500] 成为构成单元 (a2-3) 的单体只要是所述构成单元 (a2-1) 以及构成单元 (a2-2) 以外的不饱和化合物,则并无特别限制。

[0501] 例如可列举:苯乙烯类、(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸环状烷基酯、(甲基)丙烯酸芳基酯、不饱和二羧酸二酯、双环不饱和化合物类、顺丁烯二酰亚胺化合物类、不饱和芳香族化合物、共轭二烯系化合物、其他的不饱和化合物。成为构成单元 (a2-3) 的单体可单独使用或者将 2 种以上组合使用。

[0502] (A-2) 聚合物成分的全部构成单元中,优选为含有 3 摩尔% ~ 70 摩尔%的构成单元 (a2-1),更优选为含有 10 摩尔% ~ 60 摩尔%的构成单元 (a2-1),尤其优选为含有 15 摩尔% ~ 50 摩尔%的构成单元 (a2-1)。

[0503] (A-2) 聚合物成分的全部构成单元中,优选为含有 3 摩尔% ~ 70 摩尔%的构成单元 (a2-2),更优选为含有 10 摩尔% ~ 60 摩尔%的构成单元 (a2-2),尤其优选为含有 15 摩尔% ~ 40 摩尔%的构成单元 (a2-2)。

[0504] (A-2) 聚合物成分的全部构成单元中,优选为含有 1 摩尔% ~ 80 摩尔%的构成单元 (a2-3),更优选为含有 5 摩尔% ~ 50 摩尔%的构成单元 (a2-3),尤其优选为含有 8 摩尔% ~ 30 摩尔%的构成单元 (a2-3)。

[0505] <(B-2) 醌二叠氮化合物 >

[0506] 本发明的组合物中使用的醌二叠氮化合物可使用通过光化射线的照射而产生羧酸的 1,2-醌二叠氮化合物。1,2-醌二叠氮化合物可使用酚性化合物或者醇性化合物(以下称为“母核”)与 1,2-萘醌二叠氮磺酰卤的缩合物。这些化合物的具体例可参考例如日本专利特开 2012-088459 公报的段落编号 0075 ~ 段落编号 0078 的记载,该内容并入至本申请说明书中。

[0507] 在酚性化合物或者醇性化合物(母核)、与 1,2-萘醌二叠氮磺酰卤的缩合反应中,相对于酚性化合物或者醇性化合物中的 OH 基数,可使用相当于优选为 30 摩尔% ~ 85 摩尔%、更优选为 50 摩尔% ~ 70 摩尔%的 1,2-萘醌二叠氮磺酰卤。缩合反应可利用公知的方法来实施。

[0508] 另外,1,2-醌二叠氮化合物也适宜使用将所述例示的母核的酯键变更为酰胺键的1,2-萘醌二叠氮磺酰胺类,例如2,3,4-三氨基二苯甲酮-1,2-萘醌二叠氮-4-磺酰胺等。

[0509] 这些醌二叠氮化合物可单独使用或者将2种以上组合使用。相对于所述感光性树脂组合物中的全部固体成分100质量份,本发明的感光性树脂组合物中的醌二叠氮化合物的调配量优选为1质量份~50质量份,更优选为2质量份~40质量份,尤其优选为10质量份~25质量份。

[0510] 通过将(B)醌二叠氮化合物的调配量设为所述范围,则光化射线对成为显影液的碱性水溶液的照射部分与未照射部分的溶解度的差大,图案化性能变得良好,另外,所得的硬化膜的耐溶剂性变得良好。

[0511] <(S)成分>

[0512] 本发明的组合物包含所述(S)成分。

[0513] 相对于全部固体成分,本发明的组合物优选为以0.5质量%~20质量%的比例包含(S)成分,更优选为以1质量%~15质量%的比例包含(S)成分,尤其优选为以2质量%~10质量%的比例包含(S)成分。(S)成分可仅使用1种,也可为2种以上。在2种以上的情况下,优选为其合计为所述范围。

[0514] <(C-2)溶剂>

[0515] 本发明的感光性树脂组合物含有溶剂。本发明的感光性树脂组合物中使用的溶剂可使用所述第1形态的(C-1)溶剂,优选范围也相同。

[0516] 相对于感光性树脂组合物中的全部成分100质量份,本发明的感光性树脂组合物中的溶剂的含量优选为50质量份~95质量份,尤其优选为60质量份~90质量份。

[0517] <其他成分>

[0518] 本发明的组合物除了添加所述成分以外,可在不损及本发明效果的范围内,视需要而优选地添加交联剂、烷氧基硅烷化合物、碱性化合物、表面活性剂、抗氧化剂。进而本发明的感光性树脂组合物中可添加显影促进剂、塑化剂、热自由基产生剂、热酸产生剂、紫外线吸收剂、增粘剂、以及、有机或者无机的沉淀防止剂等公知的添加剂。这些成分与所述第1形态相同,优选范围也相同。

[0519] [本发明的组合物的第3形态]

[0520] 本发明的组合物的特征在于含有:

[0521] (A-3) 聚合性单体;

[0522] (B-3) 光聚合引发剂;

[0523] (A-4) 包含满足下述(1)及(2)中至少一个的聚合物的聚合物成分:

[0524] (1) 包括(a4-1)具有酸基的构成单元、以及(a4-2)具有交联性基的构成单元的聚合物,

[0525] (2) 包括(a4-1)具有酸基的构成单元的聚合物、以及包括(a4-2)具有交联性基的构成单元的聚合物;

[0526] (S) 所述(S)成分(优选为所述通式(S1)所表示的化合物);以及

[0527] (C-3) 溶剂。

[0528] (A-3) 聚合性单体

[0529] 本发明中使用的聚合性单体可适当选定适用于此种组合物的单体来使用,其中,

优选为使用乙烯性不饱和化合物。

[0530] 乙烯性不饱和化合物为具有至少一个乙烯性不饱和双键的聚合性化合物。乙烯性不饱和化合物的例子可列举：不饱和羧酸（例如：丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、顺丁烯二酸等）或其酯类、酰胺类，优选为使用不饱和羧酸与脂肪族多元醇化合物的酯、不饱和羧酸与脂肪族多元胺化合物的酰胺类。

[0531] 例如可列举日本专利特开 2006-23696 号公报的段落 0011 中记载的成分、或日本专利特开 2006-64921 号公报的段落 0031 ~ 段落 0047 中记载的成分，这些记载并入至本申请说明书中。

[0532] 另外，使用异氰酸酯与羟基的加成反应来制造的氨基甲酸酯加成聚合性化合物也适宜，如日本专利特开昭 51-37193 号公报、日本专利特公平 2-32293 号公报、日本专利特公平 2-16765 号公报中所记载的丙烯酸氨基甲酸酯类，或日本专利特公昭 58-49860 号公报、日本专利特公昭 56-17654 号公报、日本专利特公昭 62-39417 号公报、日本专利特公昭 62-39418 号公报中记载的具有环氧乙烷骨架的氨基甲酸酯化合物类也适宜，这些记载并入至本申请说明书中。

[0533] 其他例可列举：如日本专利特开昭 48-64183 号公报、日本专利特公昭 49-43191 号公报、日本专利特公昭 52-30490 号公报的各公报中所记载的聚酯丙烯酸酯类，使环氧树脂与（甲基）丙烯酸进行反应而获得的环氧丙烯酸酯类等多官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，这些记载并入至本申请说明书中。进而也可使用在《日本粘接协会会志》第 20 卷第 7 期第 300 ~ 308 页（1984 年）中作为光硬化性单体以及寡聚物来介绍的化合物。

[0534] 关于这些乙烯性不饱和化合物，其结构、单独使用或并用、添加量等使用方法的详情可根据最终的感光材料的性能设计来任意地设定。例如，根据如下所述的观点来选择。

[0535] 聚合性单体优选为多官能，更优选为三官能以上，尤其优选为四官能以上。并无特别的上限，但实际上为十官能以下。进而，也有效为通过将具有不同的官能数和 / 或不同的聚合性基（例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯化合物、乙烯基醚化合物）的化合物并用来调节力学特性。

[0536] 另外，就显影性的调整的观点而言，也优选为含有羧基的聚合性化合物。该情况下，通过与树脂的（C-3）成分 of 的交联，可提高力学特性，故而优选。

[0537] 进而，就与基板的密接性、与自由基聚合引发剂的相容性等观点而言，也优选为含有环氧乙烷（ethylene oxide, EO）改性体、氨基甲酸酯键。

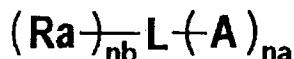
[0538] 就以上的观点而言，优选为：季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇六（甲基）丙烯酸酯、三（（甲基）丙烯酰氧基乙基）异氰脲酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯 EO 改性体、二季戊四醇六（甲基）丙烯酸酯 EO 改性体等，以及市售品优选为：卡亚拉德（KAYARAD）DPHA（日本化药（股）制造）、NK 酯（NK Ester）A-TMMT、NK 酯（NK Ester）A-TMPT、NK 酯（NK Ester）A-TMM-3、NK 寡聚（NK Oligo）UA-32P、NK 寡聚（NK Oligo）UA-7200（以上由新中村化学工业（股）制造）、奥尼克斯（Aronix）M-305、奥尼克斯（Aronix）M-306、奥尼克斯（Aronix）M-309、奥尼克斯（Aronix）M-450、奥尼克斯（Aronix）M-402、T0-1382（以上由东亚合成（股）制造）、V#802（大阪有机化学工业（股）制造）。

[0539] 本发明中适用的聚合性单体优选为下述式（A-3-1）所表示的化合物。

[0540] 式 (A-3-1)

[0541] [化 22]

[0542]



[0543] 式 (A-3-1) 中, L 表示 2 价以上的连结基。连结基并无特别限定, 可列举: 亚烷基、羰基、亚氨基、醚基 (-O-)、硫醚基 (-S-)、或者这些基团的组合。连结基的碳数并无特别限定, 优选为 2 ~ 24, 更优选为 2 ~ 12。其中, 优选为所述碳数的分支亚烷基。

[0544] 式 (A-3-1) 中, A 表示聚合性官能基。聚合性官能基优选为乙烯基或者含乙烯基的基团。含乙烯基的基团可列举: 丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、乙烯基苯基等。

[0545] 式 (A-3-1) 中, Ra 表示取代基。取代基并无特别限定, 可列举: 烷基 (优选为碳数 1 ~ 21)、烯基 (优选为碳数 2 ~ 12)、芳基 (优选为碳数 6 ~ 24) 等。这些取代基可更具有取代基, 可具有的取代基可列举: 羟基、烷氧基 (优选为碳数 1 ~ 6)、羧基、酰基 (优选为碳数 1 ~ 6) 等。

[0546] 式 (A-3-1) 中, na 表示 1 ~ 10 的整数, 优选为 3 ~ 8。nb 表示 0 ~ 9 的整数, 优选为 2 ~ 7。na+nb 为 10 以下, 优选为 2 ~ 8。当 na、nb 为 2 以上时, 则所规定的多个结构部位可相互不同。

[0547] 相对于所述 (A-3) 聚合物成分的合计 100 质量份, 聚合性单体的含量优选为 5 质量份 ~ 60 质量份, 更优选为 10 质量份 ~ 50 质量份, 尤其优选为 15 质量份 ~ 45 质量份。

[0548] 相对于全部固体成分, 本发明的感光性树脂组合物优选为以 5 质量% ~ 60 质量% 的比例包含聚合性单体, 更优选为以 10 质量% ~ 50 质量% 的比例包含聚合性单体, 尤其优选为以 15 质量% ~ 45 质量% 的比例包含聚合性单体。

[0549] (B-3) 光聚合引发剂

[0550] 本发明中可使用的光聚合引发剂是利用光化射线而感光, 引发、促进所述聚合性单体的聚合的化合物。

[0551] 本发明中可使用的光聚合引发剂优选为利用光化射线而感光, 引发、促进所述乙烯性不饱和化合物的聚合的化合物。

[0552] 本发明中所谓的“放射线”, 只要是能够通过所述放射线的照射来赋予可由成分 B-3 产生引发种的能量的活性能量线, 则并无特别限制, 广泛地包含 α 射线、 γ 射线、X 射线、紫外线 (ultraviolet, UV)、可见光线、电子束等。

[0553] 光聚合引发剂优选为对波长 300nm 以上、更优选为波长 300nm ~ 450nm 的光化射线进行感应, 而引发、促进所述 (A-3) 聚合性单体的聚合的化合物。另外, 关于对波长 300nm 以上的光化射线并不直接感应的光聚合引发剂, 也只要是通过与增感剂并用而对波长 300nm 以上的光化射线进行感应的化合物, 则可与增感剂组合而优选地使用。

[0554] 光聚合引发剂例如可列举: 脲酯化合物、有机卤化化合物、氧二唑化合物、羰基化合物、缩酮化合物、安息香化合物、吡啶化合物、有机过氧化化合物、偶氮化合物、香豆素化合物、叠氮化合物、茂金属化合物、六芳基联咪唑化合物、有机硼酸化合物、二磺酸化合物、 α 氨基酮化合物、鎓盐化合物、酰基膦 (氧化物) 化合物。这些化合物中, 就灵敏度的方面而言, 优选为脲酯化合物、 α 氨基酮化合物、六芳基联咪唑化合物, 更优选为脲酯化合物、或

者 α 氨基酮化合物。

[0555] 这些化合物的具体例例如可参考日本专利特开 2011-186398 公报的段落编号 0061 ~ 段落编号 0073 的记载,该内容并入至本申请说明书中。

[0556] 光聚合引发剂可使用 1 种或者将 2 种以上组合使用。另外,在使用对曝光波长不具有吸收的引发剂的情况下,必须使用增感剂。

[0557] 相对于所述 (A-3) 聚合物成分的合计 100 质量份,本发明的感光性树脂组合物中的光聚合引发剂的含量优选为 0.5 重量份 ~ 30 重量份,更优选为 2 重量份 ~ 20 重量份。

[0558] 相对于全部固体成分,本发明的感光性树脂组合物优选为以 0.5 质量% ~ 30 质量%的比例包含光聚合引发剂,更优选为以 2 质量% ~ 20 质量%的比例包含光聚合引发剂。

[0559] (A-4) 聚合物成分

[0560] 本发明中使用的 (A-4) 聚合物成分包含以下聚合物的至少一个:包括 (a4-1) 具有酸基的构成单元及 (a4-2) 具有交联性基的重复单元的聚合物、以及包括 (a4-1) 具有酸基的构成单元的聚合物及包括 (a4-2) 具有交联性基的构成单元的聚合物。进而,(A-4) 聚合物成分中不仅具有所述构成单元 (a4-1) 以及所述构成单元 (a4-2),而且也可具有所述构成单元 (a4-1) 以及所述构成单元 (a4-2) 以外的构成单元 (a4-3)。

[0561] (A-4) 聚合物中所含的 (a4-1) 具有酸基的构成单元可采用与所述第 2 形态的 (A-2) 聚合物成分中所述的 (a2-1) 具有酸基的构成单元相同的构成单元,优选范围也相同。

[0562] (A-4) 聚合物中所含的 (a4-2) 具有交联性基的构成单元可采用与所述第 2 形态的 (A-2) 聚合物成分中所述的 (a2-2) 具有交联性基的构成单元相同的构成单元,优选范围也相同。

[0563] (A-4) 聚合物中所含的构成单元 (a4-3) 可采用与例如所述第 2 形态的 (A-2) 聚合物成分中所述的 (a2-3) 其他构成单元相同的构成单元,优选范围也相同。

[0564] <(C-3) 溶剂>

[0565] 本发明的感光性树脂组合物含有溶剂。本发明的感光性树脂组合物优选为制备成将本发明的各成分溶解于溶剂中而得的溶液。

[0566] 本发明的感光性树脂组合物中使用的溶剂可使用公知的溶剂,例如所述第 1 形态的 (C-1) 溶剂。

[0567] 相对于感光性树脂组合物中的全部成分 100 质量份,本发明的感光性树脂组合物中的溶剂的含量优选为 50 质量份 ~ 95 质量份,尤其优选为 60 质量份 ~ 90 质量份。

[0568] <(S) 成分>

[0569] 本发明的组合物包含所述 (S) 成分。

[0570] 相对于全部固体成分,本发明的感光性树脂组合物优选为以 0.5 质量% ~ 20 质量%的比例包含 (S) 成分,更优选为以 1 质量% ~ 15 质量%的比例包含 (S) 成分,尤其优选为以 2 质量% ~ 10 质量%的比例包含 (S) 成分。(S) 成分可仅为 1 种,也可为 2 种以上。在 (S) 成分为 2 种以上的情况下,优选为其合计为所述范围。

[0571] <其他成分>

[0572] 本发明的感光性树脂组合物中除了所述成分以外,可视需要而优选地添加烷氧基

硅烷化合物、表面活性剂、聚合抑制剂等。

[0573] 烷氧基硅烷化合物以及表面活性剂可使用与上述第 1 形态的烷氧基硅烷化合物以及表面活性剂相同的化合物,优选范围也相同。

[0574] 所述聚合抑制剂例如可使用日本专利特开 2008-250074 号公报的段落编号 0101 ~ 段落编号 0102 中记载的热聚合抑制剂,该内容并入至本申请说明书中。

[0575] < 感光性树脂组合物的制备方法 >

[0576] 以既定的比例且利用任意的将各成分进行混合,进行搅拌溶解而制备感光性树脂组合物。例如,也可将成分分别制成预先溶解于溶剂中的溶液后,将这些溶液以既定的比例进行混合而制备树脂组合物。以所述方式制备的组合物溶液也可使用例如孔径 0.2 μm 的过滤器等进行过滤后来使用。

[0577] < 本发明的第 1 形态的硬化膜的制造方法 >

[0578] 本发明的第 1 形态的硬化膜的制造方法优选为包括以下的 (1-1) ~ (5-1) 的步骤。

[0579] (1-1) 将本发明的第 1 形态的感光性树脂组合物涂布于基板上的步骤;

[0580] (2-1) 自所涂布的感光性树脂组合物中去除溶剂的步骤;

[0581] (3-1) 利用光化射线对去除了溶剂的感光性树脂组合物进行曝光的步骤;

[0582] (4-1) 利用水性显影液对经曝光的感光性树脂组合物进行显影的步骤;以及

[0583] (5-1) 对经显影的感光性树脂组合物进行热硬化的后烘烤步骤。

[0584] 以下依次对各步骤进行说明。

[0585] 在 (1-1) 的涂布步骤中,优选为将本发明的感光性树脂组合物涂布于基板上而制成包含溶剂的湿润膜。优选为在将感光性树脂组合物涂布于基板上之前进行碱清洗或等离子体清洗等基板的清洗,更优选为进而在基板清洗后利用六甲基二硅氮烷来对基板表面进行处理。通过进行该处理,存在感光性树脂组合物对基板的密接性提高的倾向。利用六甲基二硅氮烷对基板表面进行处理的方法并无特别限定,例如可列举事先将基板暴露于六甲基二硅氮烷蒸气中的方法等。

[0586] 所述基板可列举无机基板、树脂、树脂复合材料等。

[0587] 无机基板例如可列举:玻璃、石英、硅酮、氮化硅、以及在如上所述的基板上蒸镀有钼、钛、铝、铜等的复合基板。

[0588] 可列举包含:聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸丁二酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚砜、聚醚砜、聚芳酯、烯丙基二甘醇 (diglycol) 碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚苯并唑 (polybenzazole)、聚苯硫醚、聚环烯烃、降冰片烯树脂、聚氯三氟乙烯等氟树脂、液晶聚合物、丙烯酸树脂、环氧树脂、硅酮树脂、离子聚合物树脂、氰酸酯树脂、交联反丁烯二酸二酯、环状聚烯烃、芳香族醚、顺丁烯二酰亚胺-烯烃、纤维素、环硫化物 (episulfide) 化合物等合成树脂作为树脂的基板。

[0589] 这些基板以所述形态直接使用的情况少,通常通过最终制品的形态而形成例如薄膜晶体管 (Thin Film Transistor, TFT) 元件之类的多层层叠结构。

[0590] 对基板的涂布方法并无特别限定,例如可使用:狭缝涂布法、喷雾法、辊式涂布法、旋转涂布法、流延涂布法、狭缝及旋转法 (slit-and-spin method) 等方法。

[0591] 涂布时的湿润膜厚并无特别限定,能够以根据用途的膜厚来涂布,通常以

0.5 μm ~ 10 μm 的范围来使用。

[0592] 进而,在基板上涂布本发明中使用的组合物之前,也可应用如日本专利特开 2009-145395 号公报中记载的所谓预湿法 (pre-wet method)。

[0593] 在 (2-1) 的溶剂去除步骤中,通过减压 (真空) 和 / 或加热等,自所涂布的所述膜中去除溶剂而在基板上形成干燥涂膜。溶剂去除步骤的加热条件优选为 70 $^{\circ}\text{C}$ ~ 130 $^{\circ}\text{C}$ 且 30 秒 ~ 300 秒左右。在温度及时间为所述范围的情况下,存在图案的密接性更良好,且残渣也可进一步减少的倾向。

[0594] 在 (3-1) 的曝光步骤中,对设置有涂膜的基板照射既定图案的光化射线。该步骤中,光酸产生剂分解而产生酸。利用所产生的酸的催化剂作用,涂膜成分中所含的酸分解性基被水解而生成羧基或酚性羟基。

[0595] 利用光化射线的曝光光源可使用: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,可优选地使用 i 射线 (365nm)、h 射线 (405nm)、g 射线 (436nm) 等具有波长 300nm 以上 450nm 以下的波长的光化射线。另外,视需要也可通过长波长截止滤波器、短波长截止滤波器、带通滤波器之类的分光滤波器来调整照射光。曝光量优选为 1mj/cm² ~ 500mj/cm²。

[0596] 曝光装置可使用:镜面投影对准曝光器 (mirror projection aligner), 步进器 (stepper), 扫描器 (scanner), 近接式 (proximity)、接触式 (contact)、微透镜数组式 (microlens array)、透镜扫描器式、激光曝光式等各种方式的曝光机。

[0597] 在生成有酸催化剂的区域,为了加快所述水解反应,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,可促进由酸分解性基生成羧基或酚性羟基。进行 PEB 的情况下的温度优选为 30 $^{\circ}\text{C}$ 以上、130 $^{\circ}\text{C}$ 以下,更优选为 40 $^{\circ}\text{C}$ 以上、110 $^{\circ}\text{C}$ 以下,特别优选为 50 $^{\circ}\text{C}$ 以上、100 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0598] 其中,本发明中的酸分解性基由于酸分解的活化能量低,容易通过因曝光所产生的源自酸产生剂的酸而分解,产生羧基或酚性羟基,故而也可不必进行 PEB,而通过显影来形成正像。

[0599] 在 (4-1) 的显影步骤中,使用碱性显影液将具有游离的羧基或酚性羟基的共聚物进行显影。通过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,而形成正像。

[0600] 显影步骤中使用的显影液中优选为包含碱性化合物。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、氢氧化胆碱等氢氧化铵类;硅酸钠、偏硅酸钠等的水溶液。另外,也可将在所述碱类的水溶液中添加有适量的甲醇或乙醇等水溶性有机溶剂或表面活性剂的水溶液用作显影液。

[0601] 优选的显影液可列举氢氧化四甲基铵的 0.4% ~ 2.5% 水溶液。

[0602] 显影液的 pH 值优选为 10.0 ~ 14.0。

[0603] 显影时间优选为 30 秒 ~ 500 秒,另外,显影的手法可为覆液法 (puddle method)、冲淋法 (Shower method)、浸渍法等的任一种。

[0604] 显影后,也可进行淋洗步骤。淋洗步骤中,通过利用纯水等对显影后的基板进行清洗,来进行所附着的显影液去除、显影残渣去除。淋洗方法可使用公知的方法。例如可列举

冲淋洗或浸渍淋洗等。

[0605] 在(5-1)的后烘烤步骤中,通过对所得的正像进行加热,而将酸分解性基进行热分解,生成羧基或酚性羟基,与交联性基、交联剂等进行交联,由此可形成硬化膜。该加热优选为使用加热板或烘箱等加热装置,在既定的温度,例如 $180^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 下进行既定的时间的加热处理,例如若为加热板上则进行5分钟 \sim 90分钟,若为烘箱则进行30分钟 \sim 120分钟。通过以所述方式进行交联反应,可形成耐热性、硬度等更优异的保护膜或层间绝缘膜。另外,进行加热处理时,通过在氮气环境下进行,也可进一步提高透明性。

[0606] 在后烘烤之前,也可在比较低的温度下进行烘烤后进行后烘烤(中间烘烤步骤的追加)。在进行中间烘烤的情况下,优选为在 $90^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下加热1分钟 \sim 60分钟后,在 200°C 以上的高温下进行后烘烤。另外,也可将中间烘烤、后烘烤分成3阶段以上的多阶段来进行加热。通过此种中间烘烤、后烘烤的操作,可调整图案的锥角。这些加热可使用加热板、烘箱、红外线加热器等公知的加热方法。

[0607] 此外,在后烘烤之前,利用光化射线对形成有图案的基板进行全面再曝光(后曝光)后,进行后烘烤,由此可由存在于未曝光部分的光酸产生剂来产生酸,而发挥作为促进交联步骤的催化剂的功能,可促进膜的硬化反应。包括后曝光步骤的情况下的优选曝光量优选为 $100\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 3,000\text{mJ}/\text{cm}^2$,特别优选为 $100\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0608] 进而,由本发明的感光性树脂组合物所获得的硬化膜也可用作干式蚀刻抗蚀剂(dry etching resist)。在将通过后烘烤步骤而热硬化所得的硬化膜用作干式蚀刻抗蚀剂的情况下,蚀刻处理可进行灰化、等离子体蚀刻、臭氧蚀刻等干式蚀刻处理。

[0609] <本发明的第2形态的硬化膜的制造方法>

[0610] 本发明的第2形态的硬化膜的制造方法优选为包括以下的(1-2) \sim (5-2)的步骤。

[0611] (1-2) 将本发明的第2形态的感光性树脂组合物涂布于基板上的步骤;

[0612] (2-2) 自所涂布的感光性树脂组合物中去除溶剂的步骤;

[0613] (3-2) 利用光化射线对去除了溶剂的感光性树脂组合物进行曝光的步骤;

[0614] (4-2) 利用水性显影液对经曝光的感光性树脂组合物进行显影的步骤;以及

[0615] (5-2) 对经显影的感光性树脂组合物进行热硬化的后烘烤步骤。

[0616] 本发明的硬化膜的制造方法的各步骤(1-2) \sim (5-2)分别可以与所述第1形态的硬化膜的制造方法的(1-1) \sim (5-1)的步骤相同的方式进行,优选条件也相同。

[0617] 由本发明的组合物所获得的硬化膜也可用作蚀刻抗蚀剂(etching resist)。

[0618] [本发明的第3形态的硬化膜的制造方法]

[0619] 本发明的第3形态的硬化膜的制造方法优选为包括以下的(1-3) \sim (5-3)的步骤。

[0620] (1-3) 将本发明的第3形态的感光性树脂组合物涂布于基板上的步骤;

[0621] (2-3) 自所涂布的感光性树脂组合物中去除溶剂的步骤;

[0622] (3-3) 利用活性放射线对去除了溶剂的感光性树脂组合物进行曝光的步骤;

[0623] (4-3) 利用水性显影液等对经曝光的感光性树脂组合物进行显影的步骤;以及

[0624] (5-3) 对经显影的感光性树脂组合物进行热硬化的后烘烤步骤。

[0625] 以下依次对各步骤进行说明。

[0626] 在(1-3)的涂布步骤中,将感光性树脂组合物涂布于基板上。

[0627] 感光性树脂组合物的制备例如也可将所述的含有成分分别制成预先溶解于溶剂中而得的溶液后,将这些溶液以既定的比例进行混合而制备树脂组合物。以所述方式制备的组合物溶液也可使用例如孔径 $0.2\mu\text{m}$ 的过滤器等进行过滤后,供于使用。

[0628] 在(1-3)的涂布步骤中,可使用所述(1-1)步骤中记载的基板,另外,可使用所述(1-1)步骤中记载的涂布方法。

[0629] 在(2-3)的溶剂去除步骤中,优选为通过减压和/或加热,自所涂布的感光性树脂组合物中去除溶剂而在基板上形成干燥涂膜。(2-3)溶剂去除步骤的加热条件虽根据各成分的种类或调配比而不同,但优选为在 $80^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ 下进行30秒 \sim 120秒左右。

[0630] 在(3-3)的曝光步骤中,优选为以既定的图案状,对所得的涂膜照射波长300nm以上450nm以下的光化射线。该步骤中,聚合性单体(聚合性化合物)通过聚合引发剂的作用而进行聚合硬化。

[0631] 利用光化射线的曝光中,可使用所述第1形态的硬化膜的制造方法中的曝光步骤的说明中所列举的光化射线。另外,视需要也可通过长波长截止滤波器、短波长截止滤波器、带通滤波器之类的分光滤波器来调整照射光。

[0632] 在(4-3)的显影步骤中,优选为使用碱性显影液来进行显影。通过将包含具有酸基的树脂组合物的未曝光部区域去除而形成负像。

[0633] 显影步骤中使用的显影液中优选为包含碱性化合物。碱性化合物例如可使用所述第1形态的硬化膜的制造方法中的显影步骤的说明中所列举的碱性化合物。

[0634] 显影液的pH值优选为 $10.0\sim 14.0$ 。显影时间优选为30秒 \sim 180秒,另外,显影的手法可为覆液法、浸渍法等任一种。显影后,可进行30秒 \sim 90秒的流水清洗,而形成所需的图案。显影后,也可以与所述第1形态的硬化膜的制造方法相同的方式进行淋洗步骤。

[0635] 在(5-3)的后烘烤步骤中,通过对所得的负像进行加热,而将残存的溶剂成分去除,视需要促进树脂的交联,由此可形成硬化膜。该加热优选为加热至 150°C 以上的高温,更优选为加热至 $180^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$,特别优选为加热至 $200^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ 。加热时间可根据加热温度等来适当设定,优选为设为10分钟 \sim 120分钟的范围。也可以与所述第1形态的硬化膜的制造方法相同的方式实施中间烘烤。

[0636] 若在后烘烤步骤之前添加对显影图案全面照射光化射线、优选为紫外线的步骤(后曝光步骤),则可通过光化射线照射而促进交联反应。进而,由本发明的感光性树脂组合物所获得的硬化膜也可用作干式蚀刻抗蚀剂。

[0637] 在将通过(5-3)的后烘烤步骤进行热硬化而获得的硬化膜用作干式蚀刻抗蚀剂的情况下,作为蚀刻处理,可进行灰化、等离子体蚀刻、臭氧蚀刻等干式蚀刻处理。

[0638] [硬化膜]

[0639] 本发明的硬化膜是将所述本发明的第1形态 \sim 第3形态的感光性树脂组合物进行硬化而获得的硬化膜。

[0640] 本发明的硬化膜可适宜用作层间绝缘膜。另外,本发明的硬化膜优选为利用所述本发明的第1形态 \sim 第3形态的硬化膜的形成方法而获得的硬化膜。

[0641] 根据本发明的感光性树脂组合物,而获得绝缘性优异、且于在高温下烘烤的情况

下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由于具有高透明性,硬化膜物性优异,故而可用于液晶显示装置或有机 EL 显示装置的用途。

[0642] [液晶显示装置]

[0643] 本发明的液晶显示装置的特征在于包括本发明的硬化膜。

[0644] 本发明的液晶显示装置除了具有使用所述本发明的感光性树脂组合物而形成的平坦化膜或层间绝缘膜以外,并无特别限制,可列举采取多种结构的公知的液晶显示装置。

[0645] 例如,本发明的液晶显示装置所包括的薄膜晶体管 (Thin-Film Transistor, TFT) 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,故而可组合在这些 TFT 中而优选地使用。

[0646] 另外,本发明的液晶显示装置可采取的液晶驱动方式可列举:扭转向列 (Twisted Nematic, TN) 方式、垂直取向 (Vertical Alignment, VA) 方式、共面切换 (In-Place-Switching, IPS) 方式、边缘场切换 (FringsField Switching, FFS) 方式、光学补偿弯曲 (Optical Compensated Bend, OCB) 方式等。

[0647] 面板构成中,彩色滤光片数组 (Color Filter on Allay, COA) 方式的液晶显示装置中也可使用本发明的硬化膜,例如可用作日本专利特开 2005-284291 的有机绝缘膜 (115)、或日本专利特开 2005-346054 的有机绝缘膜 (212)。另外,本发明的液晶显示装置可采取的液晶取向膜的具体取向方式可列举摩擦取向法、光取向法等。另外,也可利用日本专利特开 2003-149647 号公报或日本专利特开 2011-257734 号公报中记载的聚合物稳定取向 (Polymer Sustained Alignment, PSA) 技术而经聚合物取向支持。

[0648] 另外,本发明的感光性树脂组合物以及本发明的硬化膜并不限于所述用途,可用于多种用途。例如,除了平坦化膜或层间绝缘膜以外,也可适宜用于彩色滤光片的保护膜、或用以使液晶显示装置中的液晶层的厚度保持固定的间隔片或固体摄影元件中设置于彩色滤光片上的微透镜等。

[0649] 图 1 是表示有源矩阵方式的液晶显示装置 10 的一例的概念性剖面图。该彩色液晶显示装置 10 是在背面具有背光单元 12 的液晶面板,液晶面板配置有 TFT 16 的元件,该 TFT 16 的元件与配置于贴附有偏光膜的 2 块玻璃基板 14、15 之间的所有像素相对应。形成于玻璃基板上的各元件上,通过形成于硬化膜 17 中的接触孔 18,而配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 的层与配置有黑色矩阵的红绿蓝 (red green blue, RGB) 彩色滤光片 22。

[0650] 背光的光源并无特别限定,可使用公知的光源。例如可列举白色 LED、蓝色·红色·绿色等多色 LED、荧光灯 (冷阴极管)、有机 EL 等。

[0651] 另外,液晶显示装置也可制成 3D (立体视) 型装置,或者制成触摸屏型装置。进而也可制成可挠型,且可用作日本专利特开 2011-145686 号公报中记载的第 2 层间绝缘膜 (48)、或日本专利特开 2009-258758 号公报中记载的层间绝缘膜 (520)。

[0652] [有机 EL 显示装置]

[0653] 本发明的有机 EL 显示装置的特征在于包括本发明的硬化膜。

[0654] 本发明的有机 EL 显示装置除了具有使用所述本发明的感光性树脂组合物而形成的平坦化膜或层间绝缘膜以外,并无特别限制,可列举采取多种结构的公知的各种有机 EL 显示装置或液晶显示装置。

[0655] 例如,本发明的有机 EL 显示装置所包括的薄膜晶体管 (Thin-Film Transistor, TFT) 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,故而可组合在这些 TFT 中而优选地使用。

[0656] 图 2 是有机 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性剖面图,包括平坦化膜 4。

[0657] 在玻璃基板 6 上形成底栅极型 TFT 1,以覆盖该 TFT 1 的状态形成包含 Si₃N₄ 的绝缘膜 3。在绝缘膜 3 上形成此处省略图示的接触孔后,经由该接触孔而在绝缘膜 3 上形成与 TFT 1 连接的配线 2(高度为 1.0 μm)。配线 2 用以将 TFT 1 间或者后述步骤中形成的有机 EL 元件与 TFT 1 连接。

[0658] 进而,为了使由配线 2 的形成所引起的凹凸变得平坦,而以埋入由配线 2 引起的凹凸的状态,在绝缘膜 3 上形成平坦化层 4。

[0659] 在平坦化膜 4 上形成底部发光型的有机 EL 元件。即,在平坦化膜 4 上,包含 ITO 的第一电极 5 是经由接触孔 7 而与配线 2 连接来形成。另外,第一电极 5 相当于有机 EL 元件的阳极。

[0660] 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 与其后的步骤中形成的第二电极之间的短路。

[0661] 进而,图 2 中未图示,隔着所需的图案掩模,依次蒸镀设置空穴传输层、有机发光层、电子传输层,继而,在基板上方的整个面形成包含 Al 的第二电极,通过使用紫外线硬化型环氧树脂而与密封用玻璃板贴合来密封,获得在各有机 EL 元件上连接用以将其驱动的 TFT 1 而成的有源矩阵型有机 EL 显示装置。

[0662] 本发明的感光性树脂组合物由于硬化性以及硬化膜特性优异,故而作为微机电系统 (micro electro mechanical systems, MEMS) 元件的结构构件,将使用本发明的感光性树脂组合物而形成的抗蚀剂图案制成隔离壁,或者作为机械驱动零件的一部分而加以组装来使用。此种 MEMS 用元件例如可列举:表面声波 (surface acoustic wave, SAW) 滤波器、体声波 (bulk acoustic wave, BAW) 滤波器、陀螺仪传感器 (gyro sensor)、显示器用微快门 (micro shutter)、图像传感器 (image sensor)、电子纸、喷墨头 (inkjet head)、生物芯片 (biochip)、密封剂等零件。更具体的例子例示在日本专利特表 2007-522531、日本专利特开 2008-250200、日本专利特开 2009-263544 等中。

[0663] 本发明的感光性树脂组合物由于平坦性或透明性优异,故而例如也可用于形成:日本专利特开 2011-107476 号公报的图 2 中记载的堆积层 (bank layer) (16) 以及平坦化膜 (57)、日本专利特开 2010-9793 号公报的图 4(a) 中记载的隔离壁 (12) 以及平坦化膜 (102)、日本专利特开 2010-27591 号公报的图 10 中记载的堆积层 (221) 以及第 3 层间绝缘膜 (216b)、日本专利特开 2009-128577 号公报的图 4(a) 中记载的第 2 层间绝缘膜 (125) 以及第 3 层间绝缘膜 (126)、日本专利特开 2010-182638 号公报的图 3 中记载的平坦化膜 (12) 以及像素分离绝缘膜 (14) 等。除此以外,也适宜用于:用以将液晶显示装置中的液晶层的厚度保持一定的间隔片,或传真机、电子复印机、固体摄影元件等的晶载彩色滤光片 (on chip color filter) 的成像光学系统或者光纤连接器的微透镜。

[0664] [实施例]

[0665] 以下列举实施例,对本发明进一步进行具体说明。以下实施例中所示的材料、使用

量、比例、处理内容、处理程序等只要不脱离本发明的主旨,则可适当变更。因此,本发明的范围并不限于以下所示的具体例。此外,只要无特别说明,则“份”、“%”为质量基准。

[0666] 以下合成例中,以下符号分别表示以下化合物。

[0667] MATHF:甲基丙烯酸 2- 四氢呋喃酯(合成品)

[0668] MAEVE:甲基丙烯酸 1- 乙氧基乙酯(和光纯药工业公司制造)

[0669] OXE-30:甲基丙烯酸 3- 乙基 -3- 氧杂环丁基甲酯(大阪有机化学工业公司制造)

[0670] GMA:甲基丙烯酸缩水甘油酯(和光纯药工业公司制造)

[0671] NBMA:正丁氧基甲基丙烯酸酰胺(东京化成制造)

[0672] HEMA:甲基丙烯酸羟基乙酯(和光纯药公司制造)

[0673] MAA:甲基丙烯酸(和光纯药工业公司制造)

[0674] MMA:甲基丙烯酸甲酯(和光纯药工业公司制造)

[0675] St:苯乙烯(和光纯药工业公司制造)

[0676] DCPM:甲基丙烯酸二环戊酯

[0677] V-601:2,2' - 偶氮双(2- 甲基丙酸)二甲酯(和光纯药工业公司制造)

[0678] V-65:2,2' - 偶氮双(2,4- 二甲基戊腈)(和光纯药工业公司制造)

[0679] [第1实施例]

[0680] <MATHF 的合成>

[0681] 预先将甲基丙烯酸(86g、1mol)冷却至 15℃,添加樟脑磺酸(4.6g、0.02mol)。在该溶液中,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),以乙酸乙酯(500mL)进行提取,以硫酸镁进行干燥后,将不溶物过滤,然后在 40℃ 以下进行减压浓缩,将残渣的黄色油状物减压蒸馏,以无色油状物的形式获得沸点(bp.)为 54℃ /3.5mmHg ~ 56℃ /3.5mmHg 馏分的甲基丙烯酸四氢 -2H- 呋喃 -2- 基酯(MATHF)125g(产率 80%)。

[0682] <聚合物 P-1 的合成例>

[0683] 在三口烧瓶中加入丙二醇单甲醚乙酸酯(propylene glycol monomethyl ether acetate,PGMEA)(89g),在氮气环境下升温至 90℃。在该溶液中溶解 MAA(成为全部单体成分中的 9.5mol%的量)、MATHF(成为全部单体成分中的 43mol%的量)、GMA(相当于全部单体成分中的 47.5mol%)、V-65(相对于全部单体成分的合计 100mol%,相当于 4mol%),花 2 小时来滴加。滴加结束后搅拌 2 小时,使反应结束。由此获得聚合物 P-1。此外,将溶剂以外的成分(称为固体成分)的浓度调整为 40 质量%。

[0684] 将单体种类等变更为如下述表中所示,来合成其他的聚合物。

[0685]

[表 1]

	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10	P-11	P-12	P-13	P-14	P-15	
单体成分	(a1) 的原料	MATHF 43		40.5	40.5	40.5	43	43	80	65						
		MAEVE 43														
		OXE-30			37.5	37.5										
	(a2) 的原料	GMA 47.5	47.5	37.5		12.5	47.5	47.5			70			35		
		NBMA										35	20		25	
		HEMA			12.5											
		MAA 9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	20	15	10	10	40	20	35	35
	(a3) 其他原料	MMA		12.5		9.5				20				10		
		St			12.5						15	15	10	50	15	40
		DCPM									5	5	15		15	
聚合引发剂	V-601				2.7				2.7	2.7		4	4			
	V-65	4	4	4	4	4	8	2			4			4	4	
溶剂		PGMEA	MEDG	MEDG	MEDG	MEDG	MEDG	MEDG	PGMEA	PGMEA	MEDG	PGMEA	PGMEA	MEDG	MEDG	
	反应温度 (°C)	70	70	70	70	70	70	70	90	90	70	85	85	70	70	
	固体成分浓度 (质量%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
重量平均分子量 (Mw)	15000	14000	15000	15000	14000	15000	8000	30000	15000	15000	12000	12000	12000	12000	12000	

[0686] 所述表中,表中的未特别标注单位的数值是以mol%为单位。聚合引发剂以及添加剂的数值是将单体成分设为100mol%的情况下的mol%。固体成分浓度是表示为单体质量

/ (单体质量 + 溶剂质量) × 100 (单位质量%)。在使用 V-601 作为聚合引发剂的情况下, 反应温度为 90°C, 在使用 V-65 的情况下, 将 70°C 作为反应温度。

[0687] < 感光性树脂组合物的制备 >

[0688] 以成为下述表中记载的固体成分比的方式, 由聚合物成分、聚合性单体、光酸产生剂、醌二叠氮化合物、光聚合引发剂、增感剂、碱性化合物、烷氧基硅烷化合物、表面活性剂以及其他的成分, 分别使用下述表中所示的各实施例·各比较例所示的成分, 在溶剂 (PGMEA) 中溶解混合至固体成分浓度达到 25% 为止, 以口径为 0.2 μm 的聚四氟乙烯制过滤器进行过滤, 获得各种实施例以及比较例的感光性树脂组合物。

[0689] 实施例以及比较例中使用的表示各化合物的略号的详情如下所述。

[0690] (聚合物成分)

[0691] 使用所述表 1 所示的 P-1 ~ P-15 来作为 (A-1) 聚合物成分、(A-2) 聚合物成分、(A-4) 聚合物成分。另外, 使用下述 P-16 以及 P-17 来作为表 1 中记载以外的聚合物成分。

[0692] P-16 : 冢克力 (Joncryl) 67 (巴斯夫制造)

[0693] P-17 : 阿路佛 (ARUFON) UC-3910 (东亚合成 (股) 制造)

[0694] (聚合性单体)

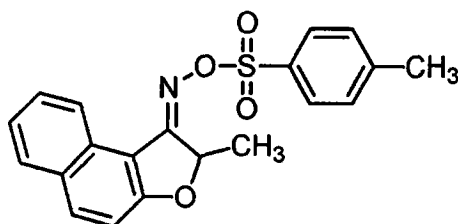
[0695] A-3-1 : 卡亚拉德 (KAYARAD) DPHA (日本化药 (股) 制造)

[0696] (光酸产生剂)

[0697] B-1-1 : 下述所示的结构 (下文对合成例进行说明。)

[0698] [化 23]

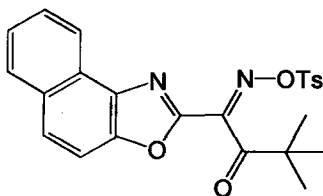
[0699]



[0700] B-1-2 : 下述所示的结构 (下文对合成例进行说明)

[0701] [化 24]

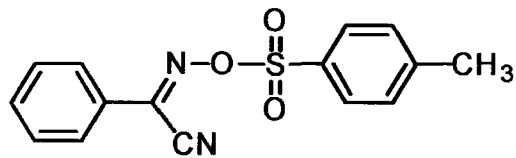
[0702]



[0703] B-1-3 : 下述所示的结构 (依据日本专利特表 2002-528451 号公报的段落 0108 中记载的方法来合成)

[0704] [化 25]

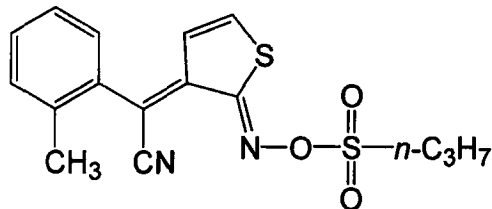
[0705]



[0706] B-1-4 :PAG-103 (商品名, 下述所示的结构, 巴斯夫公司制造)

[0707] [化 26]

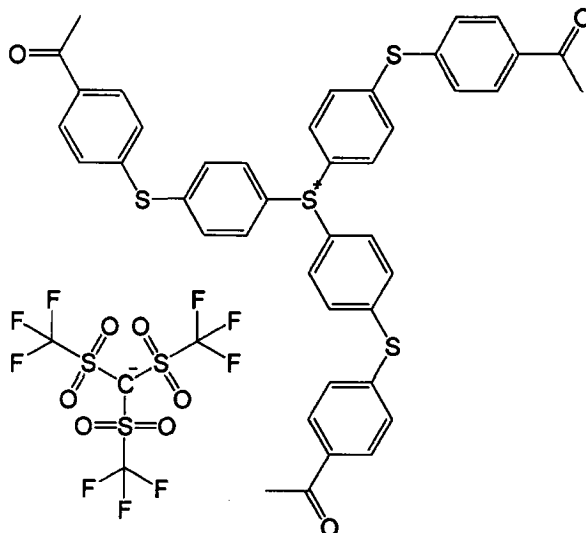
[0708]



[0709] B-1-5 :GSID-26-1、三芳基铈盐 (巴斯夫公司制造)

[0710] [化 27]

[0711]



[0712] <B-1-1 的合成 >

[0713] 在 2- 萘酚 (10g)、氯苯 (30mL) 的悬浮溶液中添加氯化铝 (10.6g)、2- 氯丙酰氯 (10.1g), 将混合液加热至 40℃, 反应 2 小时。在冰浴冷却下, 向反应液中滴加 4N HCl 水溶液 (60mL), 添加乙酸乙酯 (50mL) 进行分液。在有机层中添加碳酸钾 (19.2g), 在 40℃ 下反应 1 小时后, 添加 2N HCl 水溶液 (60mL) 进行分液, 将有机层浓缩后, 利用二异丙醚 (10mL) 将结晶进行再浆料化, 过滤、干燥而获得酮化合物 (6.5g)。

[0714] 在所得的酮化合物 (3.0g)、甲醇 (30mL) 的悬浮溶液中添加乙酸 (7.3g)、50 质量% 羟基胺水溶液 (8.0g), 进行加热回流。放置冷却后, 添加水 (50mL), 将所析出的结晶进行过滤、冷甲醇清洗后, 干燥而获得肟化合物 (2.4g)。

[0715] 使所得的肟化合物 (1.8g) 溶解于丙酮 (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, 反应 1 小时。在反应液中添加水 (50mL), 将所析出的结晶进行过滤后, 以甲醇 (20mL) 进行再浆料化, 过滤、干燥而获得 B-1-1 的化合物 (所述结构) (2.3g)。

[0716] 此外, B-1-1 的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱 (300MHz、 CDCl_3) 为: $\delta = 8.3(\text{d}, 1\text{H}), 8.0(\text{d}, 2\text{H}), 7.9(\text{d}, 1\text{H}), 7.8(\text{d}, 1\text{H}), 7.6(\text{dd}, 1\text{H}), 7.4(\text{dd}, 1\text{H}), 7.3(\text{d}, 2\text{H}), 7.1(\text{d}, 1\text{H}), 5.6(\text{q}, 1\text{H}), 2.4(\text{s}, 3\text{H}), 1.7(\text{d}, 3\text{H})$ 。

[0717] <B-1-2 的合成>

[0718] 使 1-氨基-2-萘酚盐酸盐 (东京化成制造) 4.0g 悬浮于 N-甲基吡咯烷酮 (和光纯药精) 16g 中, 添加碳酸氢钠 (和光纯药制造) 3.4g 后, 滴加 4,4-二甲基-3-氧代戊酸甲酯 (和光纯药制造) 4.9g, 在氮气环境下, 以 120°C 加热 2 小时。放置冷却后, 在反应混合物中添加水、乙酸乙酯来进行分液, 将有机相以硫酸镁进行干燥, 过滤、浓缩而获得粗 B-1-2A。利用硅胶管柱色谱法将粗 B-1-2A 进行纯化, 获得 1.7g 的中间体 B-1-2A。

[0719] 将 B-1-2A (1.7g) 与对二甲苯 (6mL) 进行混合, 添加对甲苯磺酸一水合物 (和光纯药制造) 0.23g, 在 140°C 下加热 2 小时。放置冷却后, 在反应混合物中添加水、乙酸乙酯来进行分液, 将有机相以硫酸镁进行干燥后, 过滤、浓缩而获得粗 B-1-2B。

[0720] 将 THF (2mL) 与粗 B-1-2B 的全部量进行混合, 在冰浴冷却下, 滴加 2M 盐酸 / THF 溶液 6.0mL, 继而滴加亚硝酸异戊酯 (和光纯药制造) (0.84g), 升温至室温后, 搅拌 2 小时。在所得的反应混合物中添加水、乙酸乙酯来进行分液, 将有机层以水清洗后, 以硫酸镁进行干燥, 过滤、浓缩而获得中间体粗 B-1-2C。

[0721] 将中间体粗 B-1-2C 全部量与丙酮 (10mL) 进行混合, 在冰浴冷却下添加三乙胺 (和光纯药制造) (1.2g)、对甲苯磺酰氯 (东京化成制造) (1.4g) 后, 升温至室温, 搅拌 1 小时。在所得的反应混合物中添加水、乙酸乙酯来进行分液, 将有机相以硫酸镁进行干燥后, 过滤、浓缩而获得粗 B-1-2。以冷甲醇将粗 B-1-2 进行再浆料化后, 过滤、干燥而获得 B-1-2 (1.2g)。

[0722] 此外, B-1-2 的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱 (300MHz、 CDCl_3) 为: $\delta = 8.5-8.4(\text{m}, 1\text{H}), 8.0-7.9(\text{m}, 4\text{H}), 7.7-7.6(\text{m}, 2\text{H}), 7.6-7.5(\text{m}, 1\text{H}), 7.4(\text{d}, 2\text{H}), 2.4(\text{s}, 3\text{H}), 1.4(\text{s}, 9\text{H})$ 。

[0723] (醌二叠氮化合物)

[0724] B-2-1: 4,4'-[1-[4-[1-[4-羟基苯基]-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 (3.0 摩尔) 的缩合物

[0725] B-2-2: 1,1,1-三(对羟基苯基)乙烷 (1.0 摩尔) 与 1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰氯 (2.0 摩尔) 的缩合物

[0726] B-2-3: 2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮 (1.0 摩尔) 与 1,2-萘醌二叠氮-5-磺酸酯 (2.44 摩尔) 的缩合物

[0727] (光聚合引发剂)

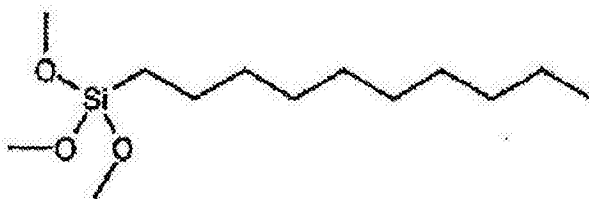
[0728] B-3-1: 艳佳固 (IRGACURE) OXE 01 (巴斯夫制造)

[0729] ((S) 成分)

[0730] [化 28]

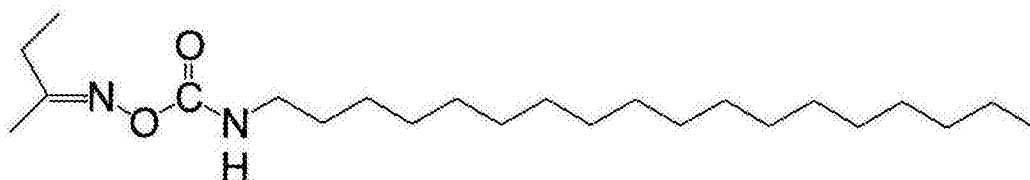
[0731] S-1: 下述结构的化合物 (制品名: KBM-3103, 信越化学工业公司制造)

[0732]



[0733] S-2 : 下述结构的化合物

[0734]



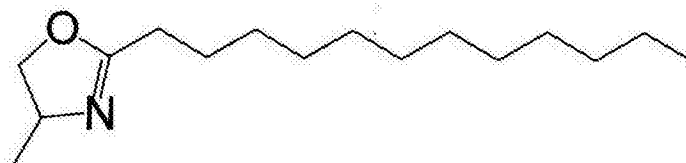
[0735] S-3 : 下述结构的化合物 (制品名 : 1- 十二烷硫醇, 东京化成工业公司制造)

[0736]



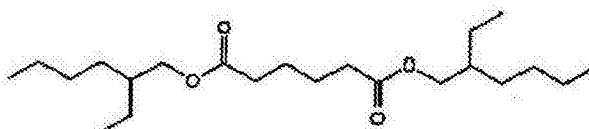
[0737] S-4 : 下述结构的化合物

[0738]



[0739] S-5 : 下述结构的化合物

[0740]



[0741] (比较化合物 S')

[0742] S' -1 : 硬脂酸 (东京化成工业公司制造)

[0743] S' -2 : 1,2- 环氧基十六烷 (东京化成工业公司制造)

[0744] S' -3 : 1- 十二醇 (东京化成工业公司制造)

[0745] (增感剂)

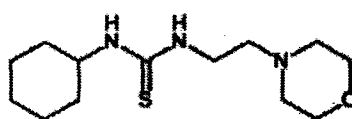
[0746] E-1 : 9,10- 二丁氧基蒽 (川崎化成公司制造)

[0747] (碱性化合物)

[0748] H-1 : 下述结构的化合物

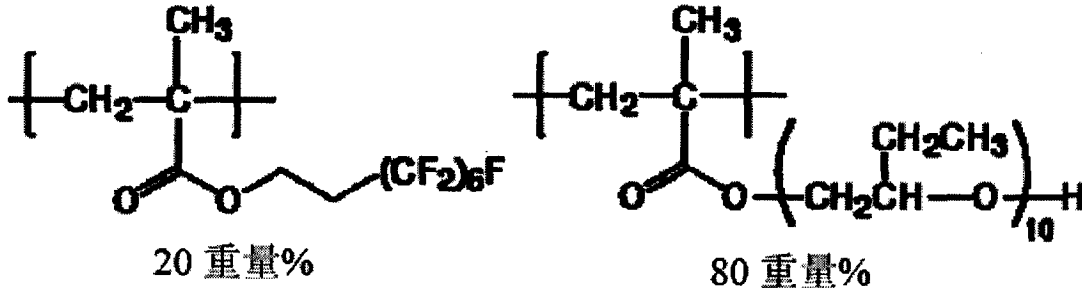
[0749] [化 29]

[0750]



[0751] (烷氧基硅烷化合物)

- [0752] G-1 : γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷 (KBM-403 : 信越化学公司制造)
 [0753] (表面活性剂)
 [0754] W-1 : 下述结构式所表示的含全氟烷基的非离子表面活性剂 (F-554, 迪爱生制造)
 [0755] [化 30]
 [0756]



- [0757] (溶剂)
 [0758] MEDG (乙二醇乙基甲醚) : 菲索维 (Hisolve) EDM (东邦化学工业公司制造)
 [0759] PGMEA (丙二醇单甲醚乙酸酯) : (昭和电工公司制造)
 [0760] (其他添加剂)
 [0761] F-1 : JER828 (三菱化学控股(股)制造)
 [0762] F-2 : JER1007 (三菱化学控股(股)制造)
 [0763] F-3 : JER157S65 (三菱化学控股(股)制造)
 [0764] F-4 : 多耐德 (Duramate) 17B-60P (旭化成化学(股)制造)
 [0765] F-5 : 赛罗西德 (Celloxide) 2021P (大赛璐(股)制造)
 [0766] F-6 : 塔克奈特 (Takenate) B-870N (三井化学(股)制造)
 [0767] J-1 : 艾迪科斯塔波 (Adekastab) A0-60 (艾迪科 (ADEKA) (股)制造)
 [0768] J-2 : 易璐诺斯 (Irganox) 1035 (巴斯夫制造)
 [0769] J-3 : 易璐诺斯 (Irganox) 1098 (巴斯夫制造)
 [0770] <耐化学品性的评价>

[0771] 将玻璃基板在六甲基二硅氮烷 (hexamethyl disilazane, HMDS) 蒸气下暴露 30 秒, 在基板上旋转涂布涂布各感光性树脂组合物后, 在加热板上进行 90°C / 120 秒的预烘烤而使溶剂挥发, 形成膜厚为 3.0 μm 的感光性树脂组合物层。继而, 使用超高压水银灯, 以累计照射量达到 300 mJ/cm^2 (能量强度 : 20 mW/cm^2 , i 射线) 的方式进行曝光, 将该基板在烘箱中进行 230°C / 30 分钟的加热。

[0772] 测定所得的硬化膜的膜厚 (T1)。然后, 将形成有该硬化膜的基板在温度被控制为 60°C 的单乙醇胺中浸渍 2 分钟后, 测定浸渍后的硬化膜的膜厚 (t1), 算出由浸渍所引起的膜厚变化率 $\{ |t1-T1| / T1 \} \times 100 [\%]$ 。将结果示于下述表中。

[0773] 越小越好, C 以上为实用上无问题的水平。

- [0774] A : 小于 2%
 [0775] B : 2% 以上且小于 3%
 [0776] C : 3% 以上且小于 4%
 [0777] D : 4% 以上且小于 6%

[0778] E :6%以上

[0779] < 相对介电常数的评价 >

[0780] 在裸晶片基板 (N 型低电阻) (三菱住友 (SUMCO) 公司制造) 上旋转涂布涂布各感光性树脂组合物后, 在加热板上进行 90℃ /120 秒的预烘烤而使溶剂挥发, 形成膜厚为 0.5 μm 的感光性树脂组合物层。继而, 使用超高压水银灯, 以累计照射量达到 300mJ/cm² (能量强度 :20mW/cm², i 射线) 的方式进行曝光, 将该基板在烘箱中进行 230℃ /30 分钟的加热。

[0781] 对于该硬化膜, 使用 CVmap92A (四维股份有限公司 (Four Dimensions Inc.) 公司制造), 以测定频率 1MHz 来测定相对介电常数。

[0782] < 综合评价 >

[0783] 基于耐化学品性的评价以及相对介电常数的评价, 以 5 个等级进行综合评价。1 为最优异。实用水平为 3 以上。将以上的结果归纳而示于下述表中。

[0784]

[表 2]

实施例	聚合物成分、聚合性单体										(S) 成分		(B) 成分		增感剂		碱性化合物		羟基硅烷化合物		表面活性剂		其他成分	
	种类	添加量 (质量%)	种类	添加量 (质量%)	种类	添加量 (质量%)	种类	添加量 (质量%)	种类	添加量 (质量%)	种类	添加量 (质量%)	种类	添加量 (质量%)	种类	添加量 (质量%)	种类	添加量 (质量%)	种类	添加量 (质量%)	种类	添加量 (质量%)	种类	添加量 (质量%)
实施例 1	P-1	86.10	-	-	-	-	-	S-2	3.00	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00			
实施例 2	P-2	86.10	-	-	-	-	-	S-2	3.00	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00			
实施例 3	P-3	86.10	-	-	-	-	-	S-2	3.00	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00			
实施例 4	P-4	86.10	-	-	-	-	-	S-2	3.00	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00			
实施例 5	P-5	86.10	-	-	-	-	-	S-2	3.00	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00			
实施例 6	P-6	86.10	-	-	-	-	-	S-2	3.00	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00			
实施例 7	P-7	86.10	-	-	-	-	-	S-2	3.00	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00			
实施例 8	P-8	86.10	-	-	-	-	-	S-2	3.00	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00			
实施例 9	P-3	86.10	-	-	-	-	-	S-1	3.00	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00			
实施例 10	P-3	86.10	-	-	-	-	-	S-3	3.00	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00			
实施例 11	P-3	86.10	-	-	-	-	-	S-4	3.00	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00			
实施例 12	P-3	86.10	-	-	-	-	-	S-5	3.00	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00			
实施例 13	P-9	45.40	P-11	41.20	-	-	-	S-1	2.50	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00			
实施例 14	P-10	45.40	P-11	41.20	-	-	-	S-1	2.50	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00			
实施例 15	P-5	66.60	P-12	20.00	-	-	-	S-1	2.50	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00			
实施例 16	P-5	66.60	P-13	20.00	-	-	-	S-1	2.50	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00			
实施例 17	P-10	35.40	P-11	36.20	P-12	15.00	-	S-1	2.50	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00			
实施例 18	P-10	35.40	P-11	36.20	P-13	15.00	-	S-1	2.50	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00			
实施例 19	P-10	45.40	P-11	41.20	-	-	-	S-1	2.50	B-1-2	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00			
实施例 20	P-10	44.36	P-11	41.20	-	-	-	S-1	2.50	B-1-3	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00			
实施例 21	P-10	45.40	P-11	41.20	-	-	-	S-1	2.50	B-1-4	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00			
实施例 22	P-10	45.40	P-11	41.20	-	-	-	S-1	2.50	B-1-5	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00			

[0785]

实施例 23	P-10	37.20	P-11	36.20	P-13	15.00	-	-	S-3	0.70	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00
实施例 24	P-10	36.40	P-11	36.20	P-13	15.00	-	-	S-3	1.50	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00
实施例 25	P-10	32.90	P-11	36.20	P-13	15.00	-	-	S-3	5.00	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00
实施例 26	P-10	25.90	P-11	36.20	P-13	15.00	-	-	S-3	12.00	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00
实施例 27	P-10	20.90	P-11	36.20	P-13	15.00	-	-	S-3	17.00	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00
实施例 28	P-10	44.36	P-11	41.20	-	-	-	-	S-2	2.50	B-1-3	1.62	E-1 (DBA)	1.04	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-2	3.00
实施例 29	P-10	44.36	P-11	41.20	-	-	-	-	S-2	2.50	B-1-3	1.62	E-1 (DBA)	1.04	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-3	3.00
实施例 30	P-10	42.36	P-11	41.20	-	-	-	-	S-2	2.50	B-1-3	1.62	E-1 (DBA)	1.04	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-2/J-1	4.00/1.00
实施例 31	P-10	43.36	P-11	41.20	-	-	-	-	S-2	2.50	B-1-3	1.62	E-1 (DBA)	1.04	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	J-1/J-2	2.00/2.00
实施例 32	P-10	42.36	P-11	41.20	-	-	-	-	S-2	2.50	B-1-3	1.62	E-1 (DBA)	1.04	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-3/J-3	3.00/2.00
实施例 33	P-14	73.91	-	-	-	-	-	-	S-2	3.00	B-2-1	20.0	-	-	-	-	G-1	3.00	W-1	0.09	-	-
实施例 34	P-14	73.91	-	-	-	-	-	-	S-1	3.00	B-2-2	20.0	-	-	-	-	G-1	3.00	W-1	0.09	-	-
实施例 35	P-14	73.91	-	-	-	-	-	-	S-3	3.00	B-2-3	20.0	-	-	-	-	G-1	3.00	W-1	0.09	-	-
实施例 36	P-14	48.91	A-3-1	40.00	-	-	-	-	S-1	3.00	B-3-1	5.00	-	-	-	-	G-1	3.00	W-1	0.09	-	-
实施例 37	P-15	48.91	A-3-1	40.00	-	-	-	-	S-3	3.00	B-3-1	5.00	-	-	-	-	G-1	3.00	W-1	0.09	-	-
实施例 38	P-10	40.00	P-11	38.00	P-13	7.85	P-16	1.00	S-1	2.00	B-1-2	1.50	-	-	H-1	0.06	G-1	4.00	W-1	0.09	F-4/F-5/ F-6/J-2	2.00/0.50/ 2.00/1.00
实施例 39	P-10	39.00	P-11	37.00	P-13	7.85	P-16	1.00	S-1	2.00	B-1-2	2.00	E-1 (DBA)	1.50	H-1	0.06	G-1	4.00	W-1	0.09	F-4/F-5/ F-6/J-2	2.00/0.50/ 2.00/1.00
实施例 40	P-10	39.00	P-11	13.00	P-13	33.35	P-16	1.00	S-1	2.00	B-1-2	2.00	-	-	H-1	0.06	G-1	4.00	W-1	0.09	F-4/F-5/ F-6/J-2	2.00/0.50/ 2.00/1.00
实施例 41	P-10	39.00	P-11	37.00	P-13	7.85	P-17	1.00	S-1	2.00	B-1-2	2.00	E-1 (DBA)	1.50	H-1	0.06	G-1	4.00	W-1	0.09	F-1/F-3/ F-4/J-1	2.00/0.50/ 2.00/1.00
比较例 1	P-3	89.10	-	-	-	-	-	-	-	-	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00
比较例 2	P-3	86.10	-	-	-	-	-	-	S-1	3.00	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00
比较例 3	P-3	86.10	-	-	-	-	-	-	S-2	3.00	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00
比较例 4	P-3	86.10	-	-	-	-	-	-	S-3	3.00	B-1-1	1.62	-	-	H-1	0.15	G-1	6.04	W-1	0.09	F-1	3.00
比较例 5	P-14	76.91	-	-	-	-	-	-	-	-	B-2-1	20.00	-	-	-	-	G-1	3.00	W-1	0.09	-	-
比较例 6	P-14	73.91	-	-	-	-	-	-	S-1	3.00	B-2-1	20.00	-	-	-	-	G-1	3.00	W-1	0.09	-	-
比较例 7	P-15	48.91	A-3-1	40.00	-	-	-	-	S-3	3.00	B-3-1	5.00	-	-	-	-	G-1	3.00	W-1	0.09	-	-

[0786] [表 3]

[0787]

	耐化学品性	相对介电常数	综合评价
实施例 1	A	3.5	1
实施例 2	A	3.5	1
实施例 3	A	3.5	1
实施例 4	A	3.5	1
实施例 5	B	3.4	2
实施例 6	B	3.4	2
实施例 7	A	3.5	1
实施例 8	A	3.5	1
实施例 9	A	3.5	1
实施例 10	A	3.5	1
实施例 11	A	3.5	1
实施例 12	B	3.4	2
实施例 13	A	3.5	1
实施例 14	A	3.5	1
实施例 15	B	3.3	1
实施例 16	B	3.3	1
实施例 17	A	3.4	1
实施例 18	A	3.4	1
实施例 19	A	3.5	1
实施例 20	A	3.5	1
实施例 21	A	3.5	1
实施例 22	A	3.5	1
实施例 23	A	3.7	3

实施例 24	A	3.6	2
实施例 25	A	3.5	1
实施例 26	B	3.4	3
实施例 27	C	3.3	3
实施例 28	A	3.5	1
实施例 29	A	3.5	1
实施例 30	A	3.5	1
实施例 31	A	3.5	1
实施例 32	A	3.5	1
实施例 33	A	3.5	1
实施例 34	A	3.5	1
实施例 35	A	3.5	1
实施例 36	A	3.5	1
实施例 37	A	3.5	1
实施例 38	A	3.5	1
实施例 39	A	3.5	1
实施例 40	A	3.5	1
实施例 41	A	3.5	1
比较例 1	A	3.8	4
比较例 2	A	3.8	4
比较例 3	A	3.9	5
比较例 4	A	3.9	5
比较例 5	A	3.8	4
比较例 6	A	3.8	4

比较例 7	A	3.9	5
-------	---	-----	---

[0788] 如所述结果所明示,可知,本发明的感光性树脂组合物的制成硬化膜时的耐化学品性良好,相对介电常数低。与此相对,可知,与本发明的感光性树脂组合物不同的比较例的感光性树脂组合物均不满足制成硬化膜时的耐化学品性以及相对介电常数的至少一种项目。

[0789] < 实施例 42 >

[0790] 在日本专利第 3321003 号公报的图 1 中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 来作为层间绝缘膜,获得实施例 42 的液晶显示装置。即,使用实施例 1 的感光性树脂组合物,形成硬化膜 17 作为层间绝缘膜。

[0791] 即,作为日本专利第 3321003 号公报的 0058 段落的提高基板与层间绝缘膜 17 的润湿性的前处理,将基板在六甲基二硅氮烷 (HMDS) 蒸气下暴露 30 秒,然后,旋转涂布涂布实施例 1 的感光性树脂组合物后,在加热板上进行 90℃、2 分钟的预烘烤而使溶剂挥发,形成膜厚为 3 μm 的感光性树脂组合物层。继而,对于所得的感光性树脂组合物层,使用佳能 (Canon) (股) 制造的 MPA 5500CF (高压水银灯),隔着 10 μm φ 的孔图案的掩模,以成为 40mJ/cm² (能量强度:20mW/cm², i 射线) 的方式进行曝光。接着,将曝光后的感光性树脂组合物层,利用碱显影液 (0.4% 的氢氧化四甲基铵水溶液) 进行 23℃ /60 秒的覆液显影后,以超纯水淋洗 20 秒。继而,使用超高压水银灯,以累计照射量达到 300mJ/cm² (能量强度:20mW/cm², i 射线) 的方式进行全面曝光,然后,将该基板在烘箱中以 230℃ 加热 30 分钟而获得硬化膜。

[0792] 涂布所述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上未确认到皱褶或龟裂的产生。

[0793] 对所得的液晶显示装置施加驱动电压,结果可知为表现出良好的显示特性且可靠性高的液晶显示装置。

[0794] < 实施例 43 >

[0795] 仅变更以下的工艺,而获得与实施例 42 相同的液晶显示装置。即,即便将曝光装置由佳能 (股) 制造的 MPA 5500CF (高压水银灯) 变更为尼康 (Nikon) (股) 制造的 FX-803M (gh 线步进机),作为液晶显示装置的性能也与实施例 42 同样地良好。

[0796] < 实施例 44 >

[0797] 仅变更以下的工艺,而获得与实施例 42 相同的液晶显示装置。即,即便将曝光装置由佳能 (股) 制造的 MPA 5500CF (高压水银灯),变更为使用 V 科技 (V-Technology) 股份有限公司公司制造的“AEGLIS” (波长 355nm, 脉冲宽度 6nsec),作为液晶显示装置的性能也与实施例 42 同样地良好。

[0798] < 实施例 45 >

[0799] 仅变更以下的工艺,而获得与实施例 42 相同的液晶显示装置。即,在省略作为基板的前处理的六甲基二硅氮烷 (HMDS) 处理来涂布实施例 1 的感光性树脂组合物的情况下,所得的硬化膜也为不存在图案的缺陷或剥落的良好状态。另外,作为液晶显示装置的性能也与实施例 42 同样地良好。认为其原因在于,本发明的组合物与基板的密接性优异。就提高生产性的观点而言,也优选为省略所述基板的前处理的步骤。

[0800] < 实施例 46 >

[0801] 仅变更以下的工艺,而获得与实施例 42 相同的液晶显示装置。即,即便在预烘烤后导入减压干燥步骤(真空干燥(Vacuum Dry, VCD)),所得的硬化膜也为不存在图案的缺陷或剥落的良好状态。另外,作为液晶显示装置的性能也与实施例 42 同样地良好。就根据组合物的固体成分浓度或膜厚来抑制涂布不均的观点而言,也优选为导入减压干燥步骤。

[0802] < 实施例 47 >

[0803] 仅变更以下的工艺,而获得与实施例 42 相同的液晶显示装置。即,即便在掩模曝光后至显影步骤之间导入 PEB 步骤,所得的硬化膜也为不存在图案的缺陷或剥落的良好状态。另外,作为液晶显示装置的性能也与实施例 42 同样地良好。就提高尺寸稳定性的观点而言,也优选为导入 PEB 步骤。

[0804] < 实施例 48 >

[0805] 仅变更以下的工艺,而获得与实施例 42 相同的液晶显示装置。即,即便将碱显影液由 0.4% 的氢氧化四甲基铵水溶液变更为 2.38% 的氢氧化四甲基铵水溶液,所得的硬化膜也为不存在图案的缺陷或剥落的良好状态。另外,作为液晶显示装置的性能也与实施例 42 同样地良好。认为其原因在于,本发明的组合物与基板的密接性优异。

[0806] < 实施例 49 >

[0807] 仅变更以下的工艺,而获得与实施例 42 相同的液晶显示装置。即,即便将碱显影方法由覆液显影变更为冲淋显影,所得的硬化膜也为不存在图案的缺陷或剥落的良好状态。另外,作为液晶显示装置的性能也与实施例 42 同样地良好。认为其原因在于,本发明的组合物与基板的密接性优异。

[0808] < 实施例 50 >

[0809] 仅变更以下的工艺,而获得与实施例 42 相同的液晶显示装置。即,即便将碱显影液由 0.4% 的氢氧化四甲基铵水溶液变更为 0.04% 的 KOH 水溶液,所得的硬化膜也为不存在图案的缺陷或剥落的良好状态。另外,作为液晶显示装置的性能也与实施例 42 同样地良好。认为其原因在于,本发明的组合物与基板的密接性优异。

[0810] < 实施例 51 >

[0811] 仅变更以下的工艺,而获得与实施例 42 相同的液晶显示装置。即,省略显影·淋洗后的全面曝光的步骤,在烘箱中以 230℃ 加热 30 分钟而获得硬化膜。作为所得的液晶显示装置的性能与实施例 42 同样地良好。认为其原因在于,本发明的组合物的耐化学品性优异。就提高生产性的观点而言,也优选为省略全面曝光的步骤。

[0812] < 实施 52 >

[0813] 仅变更以下的工艺,而获得与实施例 42 相同的液晶显示装置。即,在全面曝光的步骤与烘箱中的 230℃ /30 分钟加热步骤之间追加在加热板上进行 100℃、3 分钟的加热的步骤。作为所得的液晶显示装置的性能与实施例 42 同样地良好。就使孔图案的形状一致的观点而言,也优选为追加本步骤。

[0814] < 实施例 53 >

[0815] 仅变更以下的工艺,而获得与实施例 42 相同的液晶显示装置。即,在显影·淋洗的步骤与全面曝光的步骤之间追加在加热板上进行 100℃、3 分钟的加热的步骤。作为所得的液晶显示装置的性能与实施例 42 同样地良好。就使孔图案的形状一致的观点而言,也优

选为追加本步骤。

[0816] 利用以下方法来制作使用薄膜晶体管 (TFT) 的有机 EL 显示装置 (参照图 2)。

[0817] 在玻璃基板 6 上形成底栅极型的 TFT 1, 以覆盖该 TFT 1 的状态形成包含 Si_3N_4 的绝缘膜 3。继而, 在该绝缘膜 3 上形成此处省略图示的接触孔后, 在绝缘膜 3 上形成经由该接触孔而与 TFT 1 连接的配线 2 (高度为 $1.0\ \mu\text{m}$)。该配线 2 用以将 TFT 1 间或者后述步骤中所形成的有机 EL 元件与 TFT 1 连接。

[0818] 进而, 为了使由配线 2 的形成所引起的凹凸变得平坦, 而以埋入由配线 2 引起的凹凸的状态, 在绝缘膜 3 上形成平坦化膜 4。在绝缘膜 3 上形成平坦化膜 4, 是将实施例 1 的感光性树脂组合物旋转涂布于基板上, 在加热板上进行预烘烤 ($90^\circ\text{C}/120$ 秒) 后, 自掩模上, 使用高压水银灯来照射 $45\text{mJ}/\text{cm}^2$ (能量强度 $20\text{mW}/\text{cm}^2$) 的 i 射线 (365nm) 后, 利用碱性水溶液 (0.4% 的 TMAH 水溶液) 进行显影而形成图案, 使用超高压水银灯, 以累计照射量达到 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ (能量强度: $20\text{mW}/\text{cm}^2$, i 射线) 的方式进行全面曝光, 进行 $230^\circ\text{C}/30$ 分钟的加热处理。

[0819] 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上未确认到皱褶或龟裂的产生。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 $2,000\text{nm}$ 。

[0820] 继而, 在所得的平坦化膜 4 上形成底部发光型的有机 EL 元件。首先, 在平坦化膜 4 上, 使包含 ITO 的第一电极 5 经由接触孔 7 而与配线 2 连接而形成。然后, 涂布抗蚀剂, 进行预烘烤, 隔着所需图案的掩模进行曝光、显影。将该抗蚀剂图案作为掩模, 通过使用 ITO 蚀刻剂的湿式蚀刻来进行图案加工。然后, 使用抗蚀剂剥离液 (去除剂 (Remover) 100, 安智电子材料 (AZ Electronic Materials) 公司制造), 在 50°C 下剥离所述抗蚀剂图案。以所述方式获得的第一电极 5 相当于有机 EL 元件的阳极。

[0821] 继而, 形成覆盖第一电极 5 的周缘的形状的绝缘膜 8。在绝缘膜 8 上, 使用实施例 1 的感光性树脂组合物, 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 与其后的步骤中形成的第二电极之间的短路。

[0822] 进而, 在真空蒸镀装置内隔着所需的图案掩模, 依次蒸镀而设置空穴传输层、有机发光层、电子传输层。继而, 在基板上方的整个面形成包含 Al 的第二电极。自蒸镀机中取出所得的所述基板, 通过使用紫外线硬化型环氧树脂, 与密封用玻璃板贴合来密封。

[0823] 以所述方式, 获得在各有机 EL 元件上连接有用以将其驱动的 TFT 1 的有源矩阵型有机 EL 显示装置。经由驱动电路来施加电压, 结果可知为表现出良好的显示特性且可靠性高的有机 EL 显示装置。

[0824] [第 2 实施例]

[0825] <实施例 54>

[0826] 以与所述第 1 实施例相同的方式, 使用实施例 33 的感光性树脂组合物来获得液晶显示装置。对所得的液晶显示装置施加驱动电压, 结果可知为表现出良好的显示特性且可靠性高的液晶显示装置。

[0827] 另外, 以与所述第 1 实施例相同的方式, 使用实施例 33 的感光性树脂组合物, 来制作使用薄膜晶体管 (TFT) 的有机 EL 显示装置。经由驱动电路来施加电压, 结果可知为表现出良好的显示特性且可靠性高的有机 EL 显示装置。

[0828] [第 3 实施例]

[0829] < 实施例 55 >

[0830] 以与所述第 1 实施例相同的方式,使用实施例 36 的感光性树脂组合物而获得液晶显示装置。对所得的液晶显示装置施加驱动电压,结果可知为表现出良好的显示特性且可靠性高的液晶显示装置。

[0831] 另外,以与所述第 1 实施例相同的方式,使用实施例 36 的感光性树脂组合物,来制作使用薄膜晶体管 (TFT) 的有机 EL 显示装置。经由驱动电路来施加电压,结果可知为表现出良好的显示特性且可靠性高的有机 EL 显示装置。

[0832] [符号的说明]

[0833] 1 :TFT (薄膜晶体管)

[0834] 2 :配线

[0835] 3 :绝缘膜

[0836] 4 :平坦化膜

[0837] 5 :第一电极

[0838] 6 :玻璃基板

[0839] 7 :接触孔

[0840] 8 :绝缘膜

[0841] 10 :液晶显示装置

[0842] 12 :背光单元

[0843] 14、15 :玻璃基板

[0844] 16 :TFT

[0845] 17 :硬化膜

[0846] 18 :接触孔

[0847] 19 :ITO 透明电极

[0848] 20 :液晶

[0849] 22 :彩色滤光片

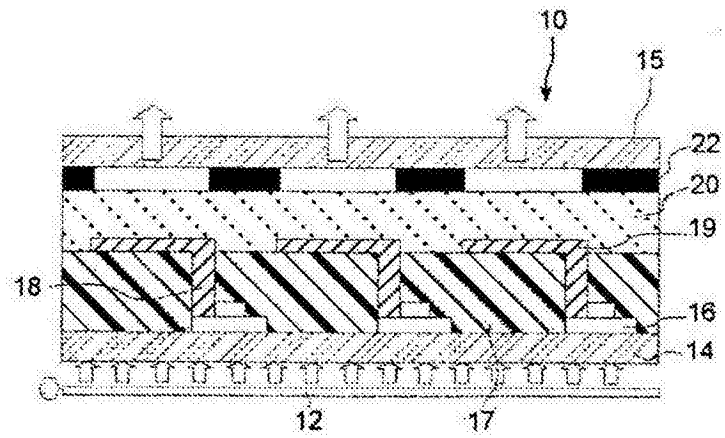


图 1

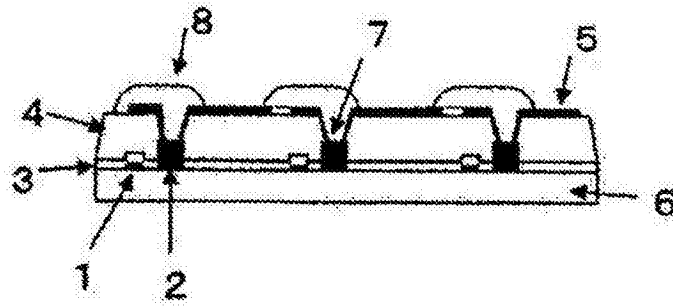


图 2