

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6459192号  
(P6459192)

(45) 発行日 平成31年1月30日(2019.1.30)

(24) 登録日 平成31年1月11日(2019.1.11)

(51) Int. Cl. F I  
**G03F 7/004 (2006.01)** G O 3 F 7/004 5 1 5  
**G03F 7/038 (2006.01)** G O 3 F 7/038 5 0 3  
**C08F 232/08 (2006.01)** C O 8 F 232/08

請求項の数 4 (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2014-58138 (P2014-58138)  
 (22) 出願日 平成26年3月20日 (2014.3.20)  
 (65) 公開番号 特開2015-183024 (P2015-183024A)  
 (43) 公開日 平成27年10月22日 (2015.10.22)  
 審査請求日 平成29年1月5日 (2017.1.5)

(73) 特許権者 000002141  
 住友ベークライト株式会社  
 東京都品川区東品川2丁目5番8号  
 (74) 代理人 100110928  
 弁理士 速水 進治  
 (72) 発明者 大西 治  
 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
 ベークライト株式会社内  
 審査官 中村 英司

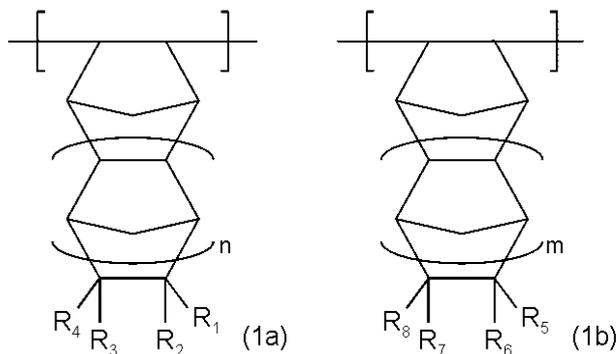
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物

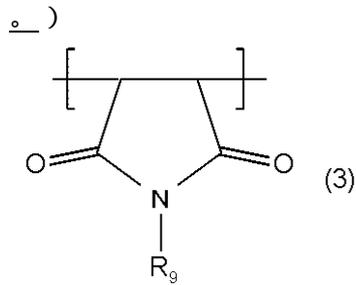
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1a)により示される構造単位と、下記式(1b)により示される構造単位と、下記式(3)により示される構造単位と、を主鎖中に含むポリマーを含む、永久膜を形成するために用いられる感光性樹脂組成物であって、ポジ型である感光性樹脂組成物。



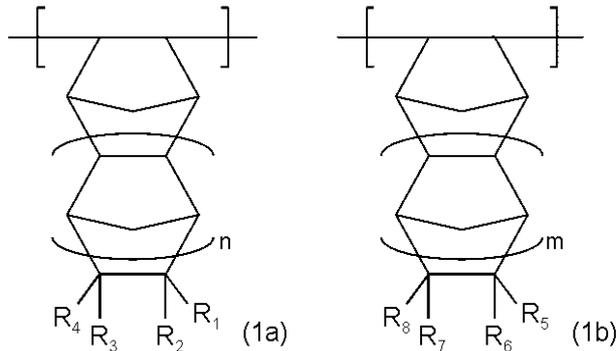
(式(1a)中、nは0、1または2である。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>はそれぞれ独立して水素または炭素数1~10の有機基であり、これらのうちの少なくとも一つがカルボキシル基、エポキシ環、またはオキサタン環を含む有機基である。式(1b)中、mは0、1または2である。R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>はそれぞれ独立して水素または炭素数1~10の有機基であり、これらのうちの少なくとも一つがアルコキシシリル基である



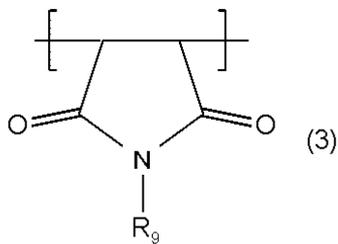
(式(3)中、 $R_9$ は、水素または炭素数1～12の有機基である。)

【請求項2】

下記式(1a)により示される構造単位と、下記式(1b)により示される構造単位と、下記式(3)により示される構造単位と、を主鎖中に含むポリマーを含む、永久膜を形成するために用いられる感光性樹脂組成物であって、ネガ型である感光性樹脂組成物。



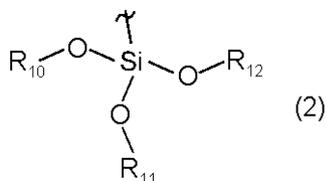
(式(1a)中、 $n$ は0、1または2である。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ はそれぞれ独立して水素または炭素数1～10の有機基であり、これらのうちの少なくとも一つがカルボキシル基、エポキシ環、またはオキセタン環を含む有機基である。式(1b)中、 $m$ は0、1または2である。 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ はそれぞれ独立して水素または炭素数1～10の有機基であり、これらのうちの少なくとも一つがアルコキシシリル基である。)



(式(3)中、 $R_9$ は、水素または炭素数1～12の有機基である。)

【請求項3】

請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物において、前記ポリマー中の前記アルコキシシリル基は、以下の式(2)により示される感光性樹脂組成物。



(式(2)中、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ および $R_{12}$ はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基である。)

【請求項4】

10

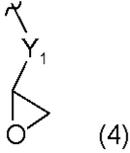
20

30

40

50

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物において、  
前記ポリマー中の前記式 ( 1 a ) により示される構造単位の少なくとも一部は、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  のうちの少なくとも一つが下記式 ( 4 ) により示される有機基である感光性樹脂組成物。



( 式 ( 4 ) 中、 $Y_1$  は、炭素数 4 ~ 10 の二価の有機基である。 )

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマー、および感光性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

電子装置を構成する絶縁膜として、感光性樹脂組成物を露光して得られる樹脂膜が利用されることがある。このような感光性樹脂組成物に関する技術としては、たとえば特許文献 1 に記載のものが挙げられる。特許文献 1 には、アルカリ可溶性樹脂と、1, 2 - キノンジアジド化合物と、2 個以上のエポキシ基を含有する架橋性化合物と、を含むポジ型感光性樹脂組成物が記載されている。また、特許文献 2 には、不飽和カルボン酸の重合単位および特定の化合物の重合単位を含む共重合体、1, 2 - キノンジアジド化合物、ならびに潜在性酸発生剤、を含有する感放射線性樹脂組成物が記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2004 - 271767 号公報

【特許文献 2】特開平 9 - 230596 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0004】

層間絶縁膜形成用感光性樹脂組成物のベースポリマーとしては、特許文献 2 に記載されるように、たとえばアクリル系ポリマーが使用されている。これに対し、本発明者は、耐熱性、絶縁性、低吸水性等により優れた脂環式オレフィン系ポリマーをベースポリマーとして用いることを検討した。しかし、とくに厚膜で使用した場合や、高濃度の現像液を用いた現像の際に、脂環式炭化水素骨格に由来する剛直性や疎水性に起因すると思われる塗膜への歪によって、樹脂膜に形成されるパターン下端にくぼみ ( アンダーカット ) が生じることが懸念される。このような状況下、層間絶縁膜等の硬化膜に要求される諸特性を満足すると共に、耐アンダーカット性に優れた感光性樹脂組成物の開発が強く望まれている。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

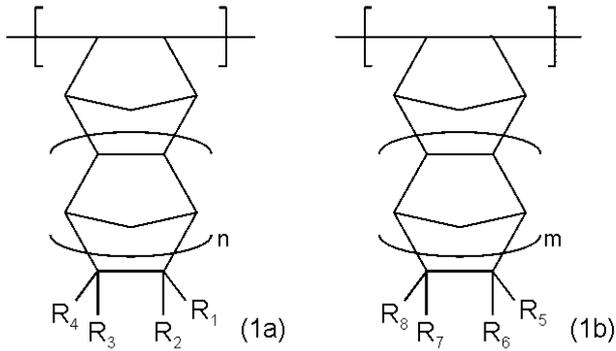
本発明によれば、下記式 ( 1 a ) により示される構造単位と、下記式 ( 1 b ) により示される構造単位と、下記式 ( 3 ) により示される構造単位と、を主鎖中に含むポリマーを含む、永久膜を形成するために用いられる感光性樹脂組成物であって、ポジ型である感光性樹脂組成物が提供される。

同様に、本発明によれば、下記式 ( 1 a ) により示される構造単位と、下記式 ( 1 b ) により示される構造単位と、下記式 ( 3 ) により示される構造単位と、を主鎖中に含むポリマーを含む、永久膜を形成するために用いられる感光性樹脂組成物であって、ネガ型である感光性樹脂組成物が提供される。

50

【 0 0 0 6 】

【 化 1 】

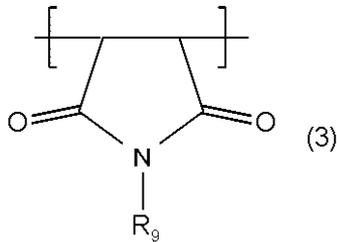


10

【 0 0 0 7 】

上記式(1a)中、 $n$ は0、1または2である。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ はそれぞれ独立して水素または炭素数1～10の有機基であり、これらのうちの少なくとも一つがカルボキシル基、エポキシ環、またはオキサタン環を含む有機基である。上記式(1b)中、 $m$ は0、1または2である。 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ はそれぞれ独立して水素または炭素数1～10の有機基であり、これらのうちの少なくとも一つがアルコキシシリル基である。

20



(式(3)中、 $R_9$ は、水素または炭素数1～12の有機基である)

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、パターンニング工程におけるアンダーカットの発生を抑制できる。

30

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 0 0 1 0 】

【 図 1 】 電子装置の一例を示す断面図である。

【 発 明 を 実 施 す る た め の 形 態 】

【 0 0 1 1 】

以下、実施の形態について、図面を用いて説明する。尚、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

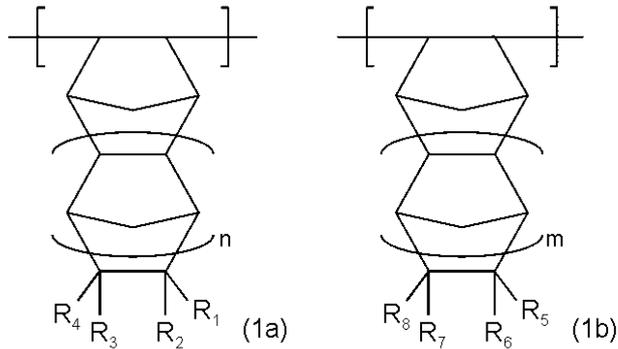
【 0 0 1 2 】

本実施形態に係るポリマー(第1ポリマー)は、下記式(1a)により示される構造単位、および下記式(1b)により示される構造単位を含んでいる。

40

【 0 0 1 3 】

## 【化 2】



10

## 【0014】

上記式(1a)中、 $n$ は0、1または2である。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ はそれぞれ独立して水素または炭素数1～10の有機基であり、これらのうちの少なくとも一つがカルボキシル基、エポキシ環、またはオキサタン環を含む有機基である。上記式(1b)中、 $m$ は0、1または2である。 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ はそれぞれ独立して水素または炭素数1～10の有機基であり、これらのうちの少なくとも一つがアルコキシシリル基である。

## 【0015】

本発明者は、感光性樹脂膜に対するパターンング工程におけるアンダーカットの発生を抑制することができる、すなわち耐アンダーカット性に優れた感光性樹脂組成物を実現することが可能な、新たなポリマーを鋭意検討した。その結果、上記式(1a)により示される構造単位、および上記式(1b)により示される構造単位を含む第1ポリマーを新規に開発するに至った。このような第1ポリマーを用いることにより、感光性樹脂膜と基板との密着性を向上させ、現像工程におけるアンダーカットの発生を抑制できる。したがって、本実施形態によれば、パターンング工程におけるアンダーカットの発生を抑制することが可能となる。

20

また、本実施形態によれば、上述のように耐アンダーカット性を向上させつつ、層間絶縁膜等の永久膜に求められる諸特性を満たすことも可能である。このような諸特性としては、たとえば耐熱性、透明性、化学薬液耐性、および低誘電率等が挙げられる。さらには、現像性、解像性、耐クラック性の向上に寄与することも可能となる。

30

## 【0016】

以下、第1ポリマー、感光性樹脂組成物、および電子装置について詳細に説明する。

## 【0017】

(第1ポリマー)

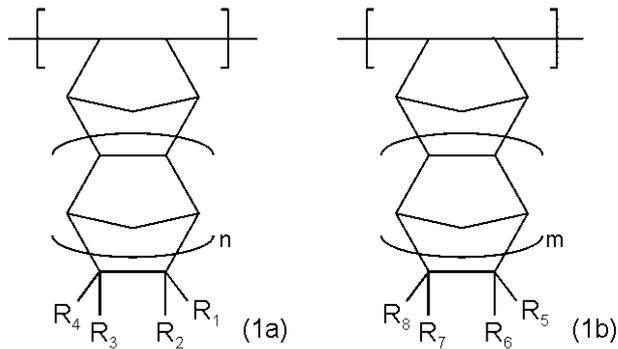
まず、第1ポリマーについて説明する。

本実施形態に係る第1ポリマーは、前述したとおり、下記式(1a)により示される構造単位、および下記式(1b)により示される構造単位を有する共重合体により構成される。

## 【0018】

40

## 【化3】



10

## 【0019】

上記式(1a)中、 $n$ は0、1または2である。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ はそれぞれ独立して水素または炭素数1～10の有機基であり、これらのうちの少なくとも一つがカルボキシル基、エポキシ環、またはオキサタン環を含む有機基である。上記式(1b)中、 $m$ は0、1または2である。 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ はそれぞれ独立して水素または炭素数1～10の有機基であり、これらのうちの少なくとも一つがアルコキシシリル基である。

## 【0020】

本実施形態に係る第1ポリマーは、上述のように、カルボキシル基、エポキシ環、またはオキサタン環を含む有機基を有するノルボルネン由来の構造単位と、アルコキシシリル基を有するノルボルネン由来の構造単位と、を有している。本発明者は、第1ポリマーがこれらの構造単位をともに含む場合において、第1ポリマーを含む感光性樹脂組成物を用いて形成される樹脂膜の耐アンダーカット性を向上させることができることを知見した。これは、感光性樹脂組成物を用いて形成される樹脂膜の、感度や、硬化性、他の部材に対する密着性等の諸特性のバランスを向上させることができることに起因するものと想定される。したがって、本実施形態によれば、パターニング工程におけるアンダーカットの発生を抑制することが可能となる。

20

また、本実施形態に係る第1ポリマーによれば、耐アンダーカット性に加えて、薬液耐性やリワーク特性、透明性等の、永久膜を形成するために用いられる感光性樹脂組成物に求められる特性を良好なものとすることも可能となる。

30

## 【0021】

第1ポリマー中に、上記式(1a)により示される構造単位が複数存在する場合には、上記式(1a)により示される各構造単位の構造はそれぞれ独立して決定し得る。また、第1ポリマー中に、上記式(1b)により示される構造単位が複数存在する場合には、上記式(1b)により示される各構造単位の構造はそれぞれ独立して決定し得る。

なお、本実施形態において、第1ポリマー中における式(1a)により示される構造単位のモル比は、とくに限定されないが、第1ポリマー全体に対して1以上90以下であることが好ましい。また、第1ポリマー中における式(1b)により示される構造単位のモル比は、とくに限定されないが、第1ポリマー全体に対して1以上50以下であることが好ましい。

40

## 【0022】

上記式(1a)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ のうちの少なくとも一つは、カルボキシル基、エポキシ環、またはオキサタン環を有する炭素数1～10の有機基である。本実施形態においては、リワーク特性、経時安定性、および耐溶剤性のバランスを効果的に向上させる観点からは、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ のいずれか一つがカルボキシル基、エポキシ環、またはオキサタン環を有する炭素数1～10の有機基であり、他が水素であることがとくに好ましい。

## 【0023】

また、本実施形態においては、上記式(1a)により示される構造単位として、 $R_1$ 、

50

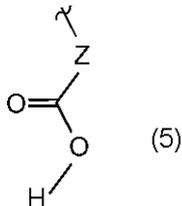
R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> の少なくとも一つがカルボキシル基を含む有機基であるもの、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> の少なくとも一つがエポキシ環を含む有機基であるもの、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> の少なくとも一つがオキセタン環を含む有機基であるもの、から選択される二種以上を第1ポリマー中に含むことがとくに好ましい。これにより、リワーク特性、経時安定性、および耐溶剤性のバランスをより効果的に向上させることが可能となる。

## 【0024】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> を構成するカルボキシル基を有する炭素数1～10の有機基としては、たとえば以下の式(5)により示される有機基が挙げられる。

## 【0025】

## 【化4】

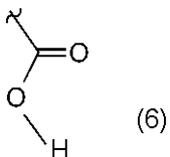


## 【0026】

上記式(5)中、Zは単結合または炭素数1～9の二価の有機基である。Zを構成する二価の有機基は、酸素、窒素およびケイ素のいずれか一種または二種以上を有していてもよい、直鎖状または分岐鎖状の二価の炭化水素基である。本実施形態においては、Zを、たとえば単結合または炭素数1～9のアルキレン基とすることができる。なお、Zを構成する有機基のうちの一以上の水素原子が、フッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素等のハロゲン原子によって置換されていてもよい。上記式(5)により示される有機基としては、以下の式(6)により示すものが一例として挙げられる。

## 【0027】

## 【化5】

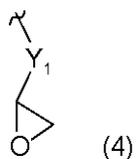


## 【0028】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> を構成するエポキシ環を有する炭素数1～10の有機基としては、たとえば以下の式(4)により示される有機基、および以下の式(7)により示される有機基が挙げられる。

## 【0029】

## 【化6】



## 【0030】

式(4)中、Y<sub>1</sub>は、炭素数4～8の二価の有機基である。このような有機基を有する式(1a)により示される構造単位を含むことにより、第1ポリマーを含む感光性樹脂組成物を用いて形成される樹脂膜の耐クラック性の向上を図ることが可能となる。Y<sub>1</sub>を構成する二価の有機基は、酸素、窒素およびケイ素のいずれか一種または二種以上を有していてもよい直鎖状または分岐鎖状の二価の炭化水素基である。本実施形態においては、Y<sub>1</sub>を、たとえば炭素数4～8の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基とすることができる

10

20

30

40

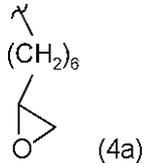
50

。耐クラック性を向上させる観点からは、 $Y_1$ として直鎖状のアルキレン基を採用することがより好ましい。 $Y_1$ を構成する有機基のうちの一以上の水素原子は、フッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素等のハロゲン原子によって置換されていてもよい。上記式(4)により示される有機基としては、以下の式(4a)により示すものが一例として挙げられる。

なお、本実施形態においては、第1ポリマーとして、たとえば上記式(1a)により示される構造単位を複数含み、かつ少なくとも一部の上記式(1a)により示される構造単位において $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ のうち少なくとも一つが上記式(4)により示される有機基であるものを採用することができる。

【0031】

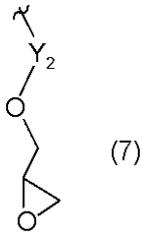
【化7】



10

【0032】

【化8】



20

【0033】

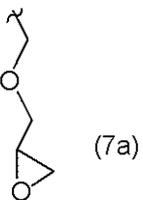
上記式(7)中、 $Y_2$ は単結合または炭素数1または2の二価の有機基である。 $Y_2$ を構成する二価の有機基は、酸素、窒素およびケイ素のいずれか一種または二種以上を有していてもよい、二価の炭化水素基である。本実施形態においては、 $Y_2$ を、たとえば炭素数1または2のアルキレン基とすることができる。 $Y_2$ を構成する有機基のうちの一以上の水素原子は、フッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素等のハロゲン原子によって置換されて

30

ものが一例として挙げられる。

【0034】

【化9】



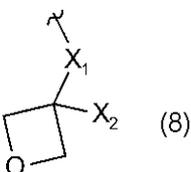
40

【0035】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ を構成するオキセタン環を有する炭素数1~10の有機基としては、たとえば以下の式(8)により示される有機基が挙げられる。

【0036】

【化10】



50

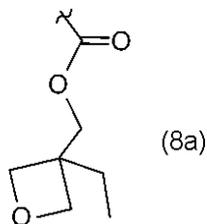
## 【 0 0 3 7 】

式(8)中、 $X_1$ は単結合または炭素数1~7の二価の有機基であり、 $X_2$ は水素または炭素数1~7のアルキル基である。 $X_1$ を構成する二価の有機基は、酸素、窒素およびケイ素のいずれか一種または二種以上を有していてもよい、直鎖状または分岐鎖状の二価の炭化水素基である。この中でも、アミノ基(-NR-)、アミド結合(-NHCO(=O)-)、エステル結合(-C(=O)-O-)、カルボニル基(-C(=O)-)またはエーテル結合(-O-)等の連結基を主鎖中に一以上有するものがより好ましく、エステル結合、カルボニル基またはエーテル結合を連結基として主鎖中に一以上有するものがとくに好ましい。なお、 $X_1$ を構成する有機基のうちの一以上の水素原子が、フッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素等のハロゲン原子によって置換されていてもよい。また、 $X_2$ を構成するアルキル基は、たとえばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、およびヘプチル基が挙げられる。なお、 $X_2$ を構成するアルキル基に含まれる一以上の水素原子が、フッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素等のハロゲン原子によって置換されていてもよい。上記式(8)により示される有機基としては、下記式(8a)に示されるものや、下記式(8b)により示されるものが例示して挙げられる。

10

## 【 0 0 3 8 】

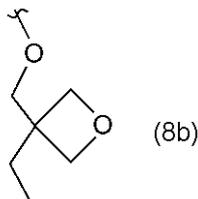
【化11】



20

## 【 0 0 3 9 】

【化12】



30

## 【 0 0 4 0 】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ を構成する炭素数1~10の有機基であってカルボキシ基、エポキシ環およびオキセタン環のいずれも有しないものとしては、たとえばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキリデン基、アリール基、アラルキル基、アルカリリル基、シクロアルキル基、ならびにエポキシ基およびオキセタン基を除くヘテロ環基が挙げられる。アルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、およびデシル基が挙げられる。アルケニル基としては、たとえばアリル基、ペンテニル基、およびビニル基が挙げられる。アルキニル基としては、エチニル基が挙げられる。アルキリデン基としては、たとえばメチリデン基、およびエチリデン基が挙げられる。アリール基としては、たとえばフェニル基、およびナフチル基が挙げられる。アラルキル基としては、たとえばベンジル基、およびフェネチル基が挙げられる。アルカリリル基としては、たとえばトリル基、キシリル基が挙げられる。シクロアルキル基としては、たとえばアダマンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、およびシクロオクチル基が挙げられる。なお、これらのアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキリデン基、アリール基、ア

40

50

ラルキル基、アルカリル基、シクロアルキル基、およびヘテロ環基は、一以上の水素原子が、フッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素等のハロゲン原子によって置換されていてもよい。

【0041】

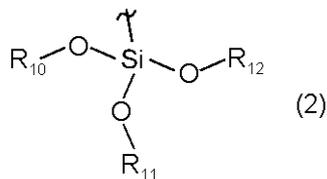
上記式(1b)において、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ のうちの少なくとも一つは、アルコキシシリル基である。本実施形態においては、耐アンダーカット性をより効果的に向上させる観点からは、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ のいずれか一つがアルコキシシリル基であり、他が水素であることがとくに好ましい。

【0042】

$R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ を構成するアルコキシシリル基は、たとえばトリアルコキシシリル基であることがより好ましい。これにより、耐アンダーカット性をより効果的に向上させることができる。本実施形態においては、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ を構成するトリアルコキシシリル基として、たとえば以下の式(2)により示されるものを採用することができる。

【0043】

【化13】

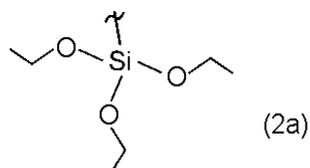


【0044】

上記式(2)中、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、および $R_{12}$ は、それぞれ独立して炭素数1~6のアルキル基である。アルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、およびヘキシル基が挙げられる。上記式(2)により示される有機基としては、以下の式(2a)により示すものが一例として挙げられる。

【0045】

【化14】



【0046】

$R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ を構成する炭素数1~10の有機基であってアルコキシシリル基でないものとしては、たとえばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキリデン基、アリール基、アラルキル基、アルカリル基、シクロアルキル基、ならびにエポキシ基およびオキサタン基を除くヘテロ環基が挙げられる。アルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、およびデシル基が挙げられる。アルケニル基としては、たとえばアリル基、ペンテニル基、およびビニル基が挙げられる。アルキニル基としては、エチニル基が挙げられる。アルキリデン基としては、たとえばメチリデン基、およびエチリデン基が挙げられる。アリール基としては、たとえばフェニル基、およびナフチル基が挙げられる。アラルキル基としては、たとえばベンジル基、およびフェネチル基が挙げられる。アルカリル基としては、たとえばトリル基、キシリル基が挙げられる。シクロアルキル基としては、たとえばアダマンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、およびシクロオクチル基が挙げられる。なお、これらのアルキル基、アルケニル基、ア

10

20

30

40

50

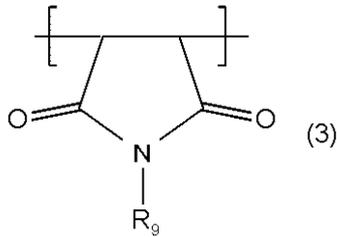
ルキニル基、アルキリデン基、アリール基、アラルキル基、アルカリル基、シクロアルキル基、およびヘテロ環基は、一以上の水素原子が、フッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素等のハロゲン原子によって置換されていてもよい。

【0047】

第1ポリマーは、たとえば以下の式(3)により示される構造単位をさらに含むことができる。これにより、耐熱性、透明性、低誘電率、低複屈折、耐薬品性およびはっ水性等の永久膜としての樹脂膜に求められる諸特性のバランスを向上させることができる。一方で、第1ポリマーは、以下の式(3)により示される構造単位を含まなくともよい。

【0048】

【化15】



10

【0049】

上記式(3)中、 $R_9$ は、水素または炭素数1~12の有機基である。 $R_9$ を構成する炭素数1~12の有機基としては、たとえばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキリデン基、アリール基、アラルキル基、アルカリル基、もしくはシクロアルキル基等の炭素数1~12の炭化水素基が挙げられる。アルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、およびデシル基が挙げられる。アルケニル基としては、たとえばアリル基、ペンテニル基、およびビニル基が挙げられる。アルキニル基としては、エチニル基が挙げられる。アルキリデン基としては、たとえばメチリデン基、およびエチリデン基が挙げられる。アリール基としては、たとえばフェニル基、およびナフチル基が挙げられる。アラルキル基としては、たとえばベンジル基、およびフェネチル基が挙げられる。アルカリル基としては、たとえばトリル基、キシリル基が挙げられる。シクロアルキル基としては、たとえばアダマンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、およびシクロオクチル基が挙げられる。なお、 $R_9$ に含まれる一以上の水素原子が、フッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素等のハロゲン原子によって置換されていてもよい。

20

30

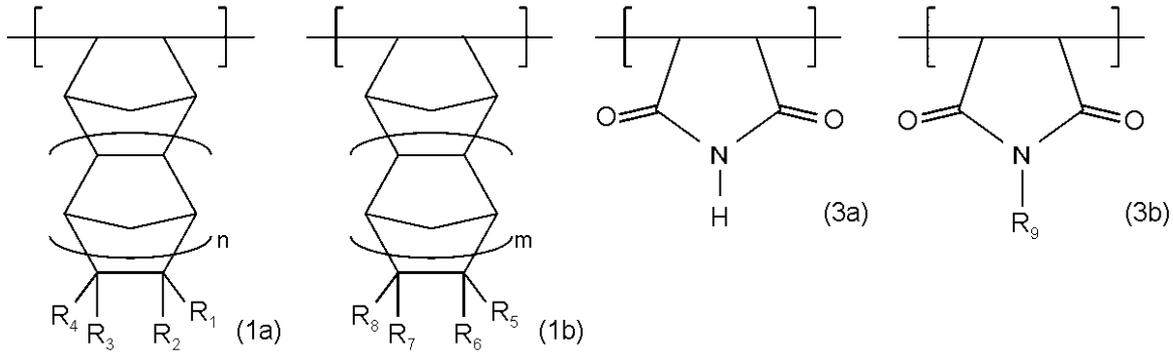
【0050】

本実施形態においては、第1ポリマーとして、たとえば $R_9$ が水素である式(3)により示される構造単位と、 $R_9$ が炭素数1~12の有機基である式(3)により示される構造単位と、を含むものを採用することができる。このような第1ポリマーは、たとえば以下のように下記式(1a)により示される構造単位、下記式(1b)により示される構造単位、下記式(3a)により示される構造単位、および下記式(3b)により示される構造単位を含むものである。下記式(3b)における $R_9$ は、炭素数1~12の有機基として式(3)において例示したものである。

40

【0051】

## 【化16】



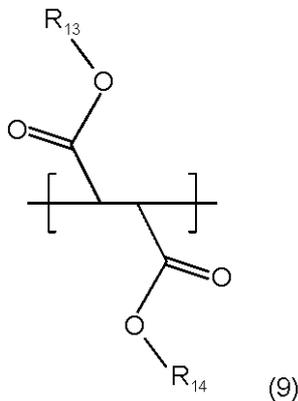
10

## 【0052】

第1ポリマーは、たとえば以下の式(9)により示される構造単位をさらに含むことができる。これにより、第1ポリマーを含む感光性樹脂組成物を用いて形成される樹脂膜の耐クラック性をより効果的に向上させることができる。一方で、第1ポリマーは、以下の式(9)により示される構造単位を含まなくともよい。

## 【0053】

## 【化17】



20

## 【0054】

上記式(9)中、R<sub>13</sub>およびR<sub>14</sub>はそれぞれ独立して炭素数1~10のアルキル基である。アルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、およびデシル基が挙げられる。本実施形態においては、耐クラック性を向上させる観点から、R<sub>13</sub>およびR<sub>14</sub>がそれぞれ独立して炭素数3~10のアルキル基であることがとくに好ましい。

30

## 【0055】

本実施形態において、上記式(9)により示される構造単位は、たとえばフマル酸ジエステルモノマー由来のものとすることができる。すなわち、主鎖に結合したカルボン酸エステルにより構成される構造単位を含む第1ポリマーを、無水マレイン酸を用いずに実現することが可能となる。このため、第1ポリマーを、無水マレイン酸由来の無水環を有する構造単位を含まないものとすることができる。これにより、感光性樹脂組成物を用いて形成される樹脂膜のリワーク特性や薬液耐性、透明性を、より効果的に向上させることができる。

40

## 【0056】

なお、第1ポリマーは、本発明の効果を損なわない範囲において、上記式(1a)に示される構造単位、上記式(1b)に示される構造単位、上記式(3)に示される構造単位、および上記式(9)に示される構造単位以外の他の構造単位を含んでいてもよい。

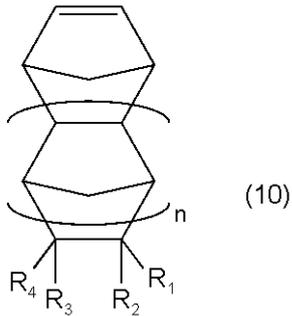
## 【0057】

50

第1ポリマーは、低分子量成分として、たとえば下記式(10)に示すモノマー、下記式(11)に示すモノマー、下記式(12)に示すモノマー、および下記式(13)に示すモノマーのうち的一种または二種以上を含んでいてもよい。

【0058】

【化18】

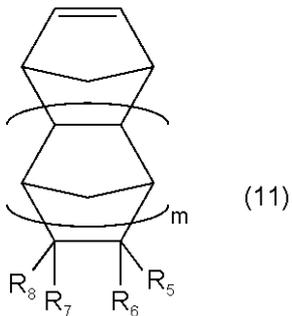


10

(式(10)中、 $n$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は、上記式(1a)において例示したものとすることができる)

【0059】

【化19】

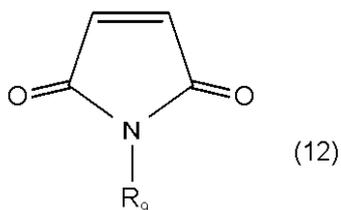


20

(式(11)中、 $m$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ は、上記式(1b)において例示したものとすることができる)

【0060】

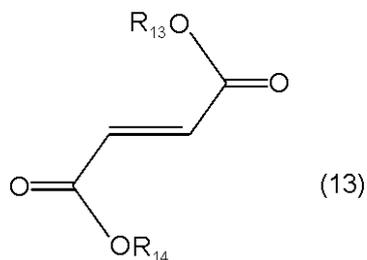
【化20】



(式(12)中、 $R_9$ は、上記式(3)において例示したものとすることができる)

【0061】

【化21】



40

(式(12)中、 $R_{13}$ および $R_{14}$ は、上記式(9)において例示したものとすることができる)

【0062】

50

第1ポリマーは、たとえば次のようにして合成することができる。

まず、上記式(10)により示される化合物と、上記式(11)により示される化合物と、を用意する。また、必要に応じて、上記式(12)により示される化合物や、上記式(13)により示される化合物、その他の化合物を一種または二種以上用意してもよい。なお、本実施形態においては、たとえば第1ポリマーを合成するためのモノマーとして、無水マレイン酸を使用しない合成方法を採用することができる。これにより、第1ポリマーを、無水マレイン酸由来の無水環を有する構造単位を含まないものとすることができる。

#### 【0063】

次いで、上記式(10)により示される化合物と、上記式(11)により示される化合物と、を付加重合し、これらの共重合体(共重合体1)を得る。ここでは、たとえばラジカル重合により付加重合が行われる。本実施形態においては、たとえば上記式(10)により示される化合物と、上記式(11)により示される化合物と、重合開始剤と、を溶媒に溶解した後、所定時間加熱することにより溶液重合を行うことができる。このとき、加熱温度は、たとえば50 ~ 80 とすることができる。また、加熱時間は、たとえば1時間~20時間とすることができる。なお、窒素バブリングにより溶媒中の溶存酸素を除去したうえで、溶液重合を行うことがより好ましい。

また、必要に応じて分子量調整剤や連鎖移動剤を使用する事ができる。連鎖移動剤としては、例えば、ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール、4,4-ビス(トリフルオロメチル)-4-ヒドロキシ-1-メルカプトブタン等のチオール化合物を挙げることができる。これらの連鎖移動剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0064】

溶液重合において用いられる溶媒としては、たとえばメチルエチルケトン(MEK)、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、トルエンのうち一種または二種以上を使用することができる。また、重合開始剤としては、アゾ化合物および有機過酸化物のうち一種または二種以上を使用できる。アゾ化合物としては、たとえばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)(ABCN)が挙げられる。有機過酸化物としては、たとえば過酸化水素、ジターシャリブチルパーオキシド(DTBP)、過酸化ベンゾイル(ベンゾイルパーオキシド(BPO))、およびメチルエチルケトンパーオキシド(MEKP)が挙げられる。

#### 【0065】

このようにして得られた共重合体1を含む反応液を、ヘキサンまたはメタノール中に添加してポリマーを析出させる。次いで、ポリマーを濾取し、ヘキサンまたはメタノール等により洗浄した後、これを乾燥させる。本実施形態においては、たとえばこのようにして第1ポリマーを合成することができる。

#### 【0066】

(感光性樹脂組成物)

感光性樹脂組成物は、永久膜を形成するために用いられる。

上記永久膜は、感光性樹脂組成物を硬化させることにより得られる樹脂膜により構成される。本実施形態においては、たとえば感光性樹脂組成物により構成される塗膜を露光および現像により所望の形状にパターンニングした後、当該塗膜を熱処理等によって硬化させることにより永久膜が形成される。

#### 【0067】

感光性樹脂組成物を用いて形成される永久膜としては、たとえば層間膜、表面保護膜、またはダム材が挙げられる。また、当該永久膜は、たとえば光学レンズ等の光学材料としても用いることができる。なお、永久膜の用途は、これらに限定されるものではない。

層間膜は、多層構造中に設けられる絶縁膜を指し、その種類はとくに限定されない。層

10

20

30

40

50

間膜としては、たとえば半導体素子の多層配線構造を構成する層間絶縁膜、回路基板を構成するビルドアップ層もしくはコア層等の半導体装置用途において用いられるものが挙げられる。また、層間膜としては、たとえば表示装置における薄膜トランジスタ(TFT(Thin Film Transistor))を覆う平坦化膜、液晶配向膜、MVA(Multi Domain Vertical Alignment)型液晶表示装置のカラーフィルタ基板上に設けられる突起、もしくは有機EL素子の陰極を形成するための隔壁等の表示装置用途において用いられるものも挙げられる。

表面保護膜は、電子部品や電子装置の表面に形成され、当該表面を保護するための絶縁膜を指し、その種類はとくに限定されない。このような表面保護膜としては、たとえば半導体素子上に設けられるパッシベーション膜、バンプ保護膜もしくはバッファークोट層、またはフレキシブル基板上に設けられるカバーコートが挙げられる。また、ダム材は、基板上に光学素子等を配置するための中空部分を形成するために用いられるスペーサである。

10

**【0068】**

感光性樹脂組成物は、第1ポリマーを含む。

**【0069】**

第1ポリマーとしては、上記において例示したものを使用することができる。本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、上記において例示した第1ポリマーのうち的一种または二種以上を含むことが可能である。感光性樹脂組成物中における第1ポリマーの含有量は、とくに限定されないが、感光性樹脂組成物の固形分全体に対して20質量%以上90質量%以下であることが好ましく、30質量%以上80質量%以下であることがより好ましい。なお、感光性樹脂組成物の固形分とは、感光性樹脂組成物中に含まれる溶媒を除く成分を指す。以下、本明細書において同様である。

20

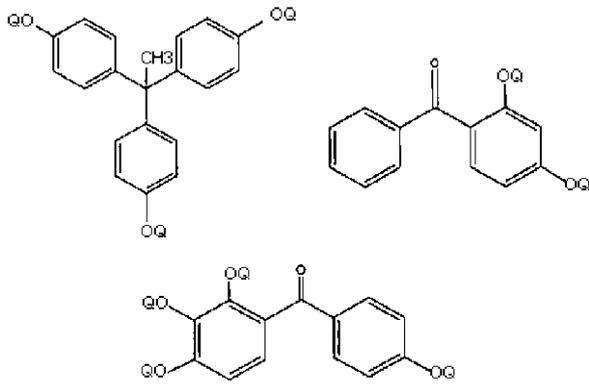
**【0070】**

感光性樹脂組成物は、たとえば感光剤を含むことができる。

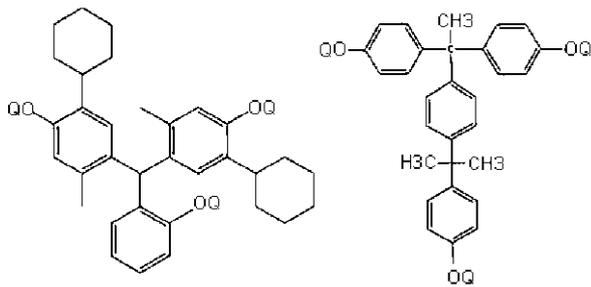
感光剤としては、たとえばジアゾキノン化合物を有することができる。感光剤として用いられるジアゾキノン化合物は、たとえば以下に例示するものを含む。

**【0071】**

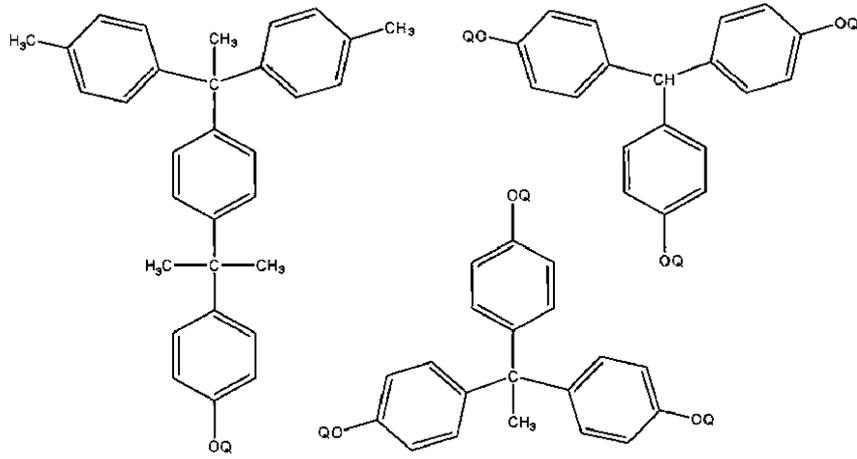
【化 2 2】



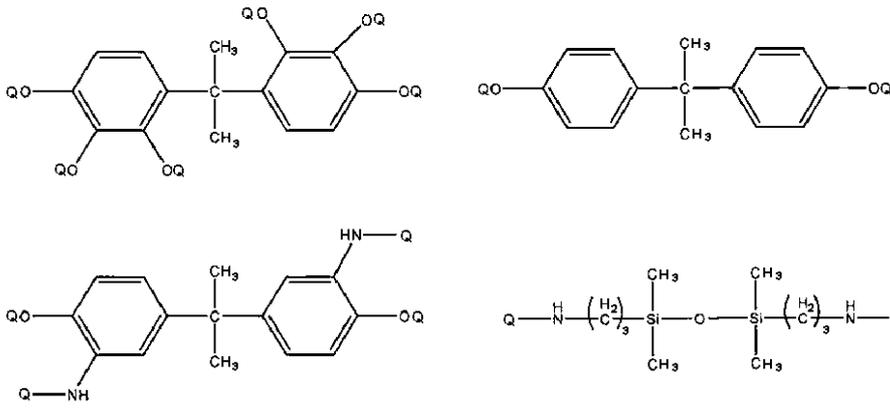
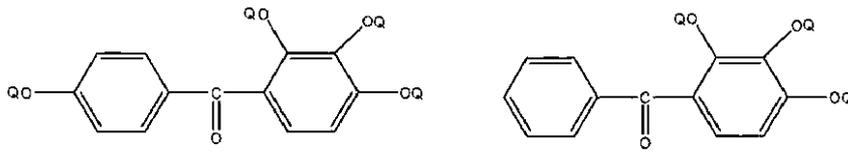
10



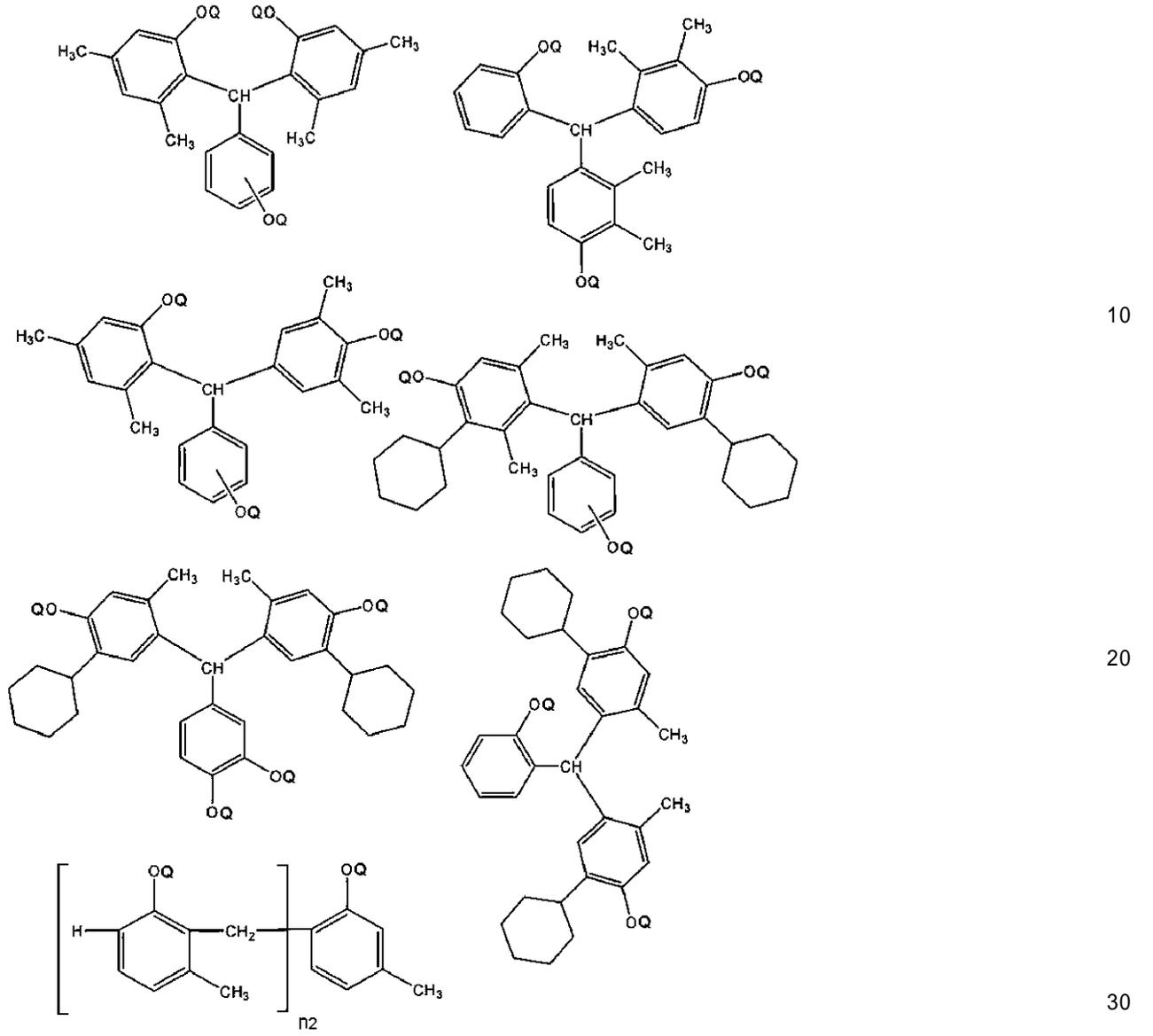
20

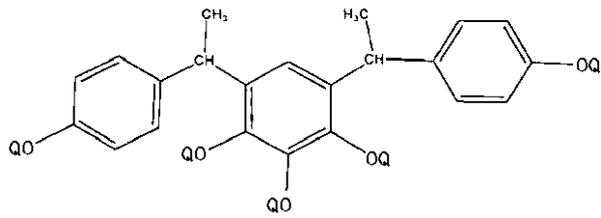
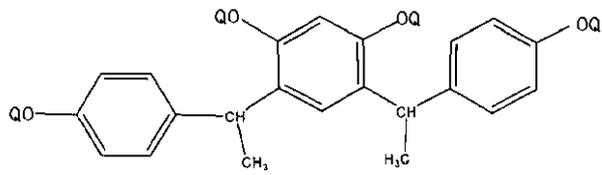


10

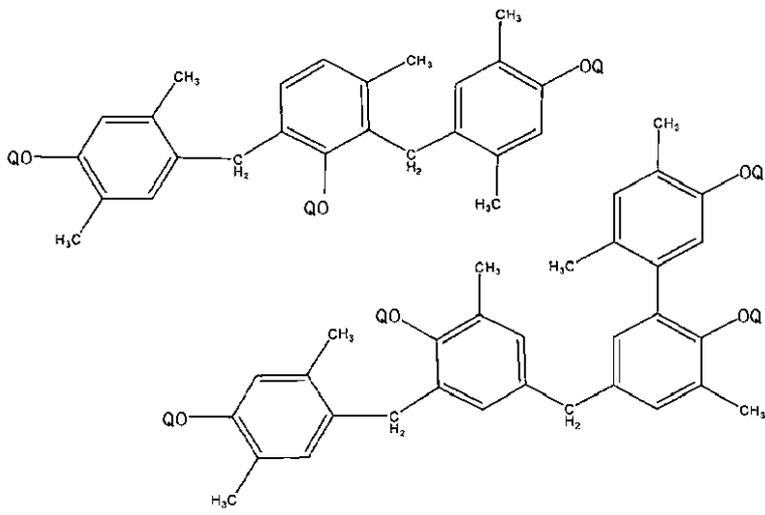
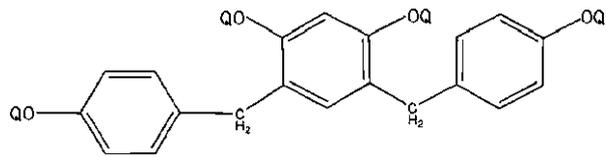


20

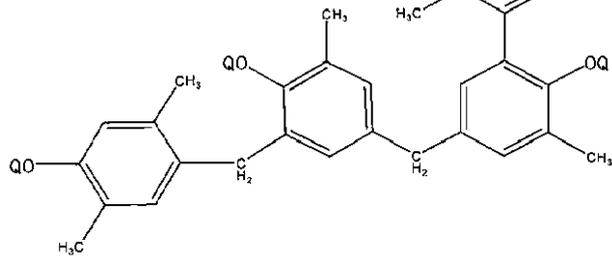




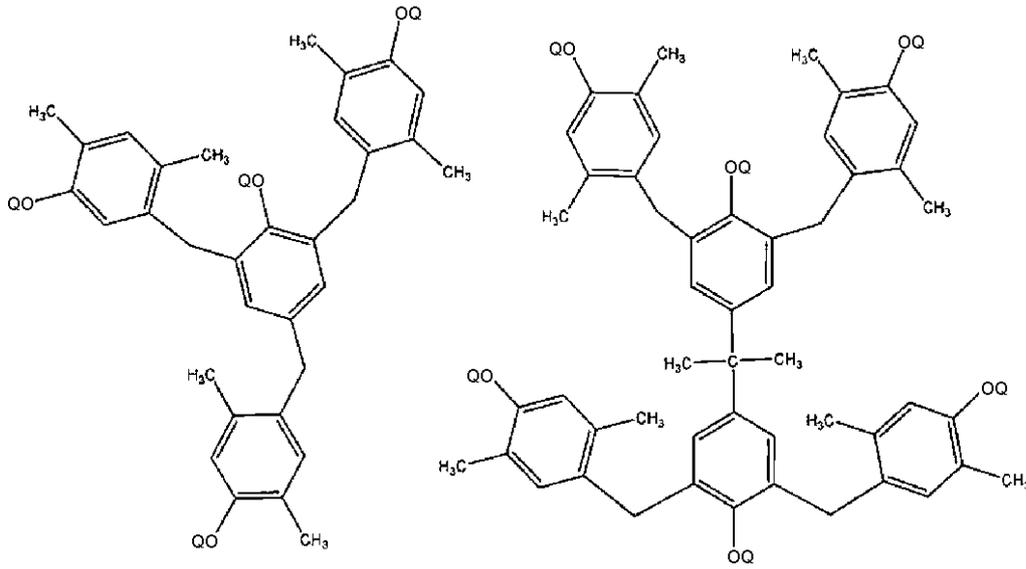
10



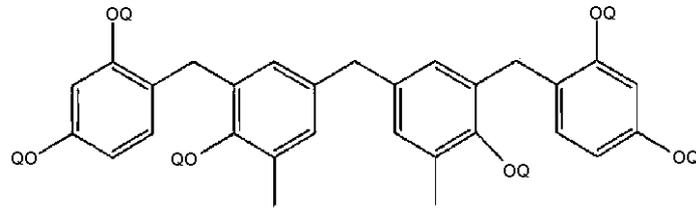
20



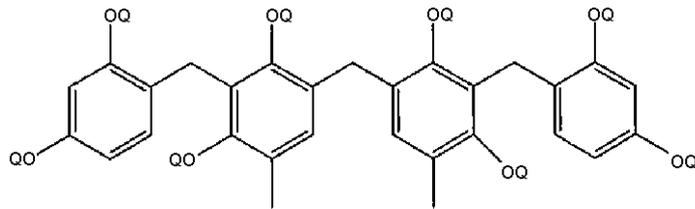
30



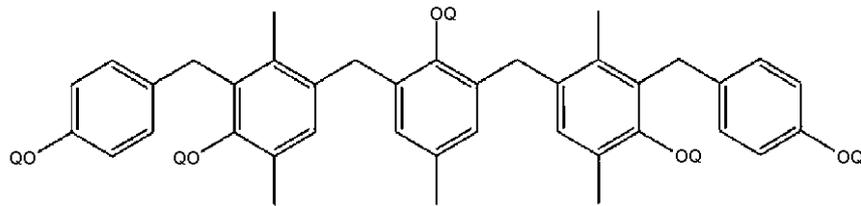
10

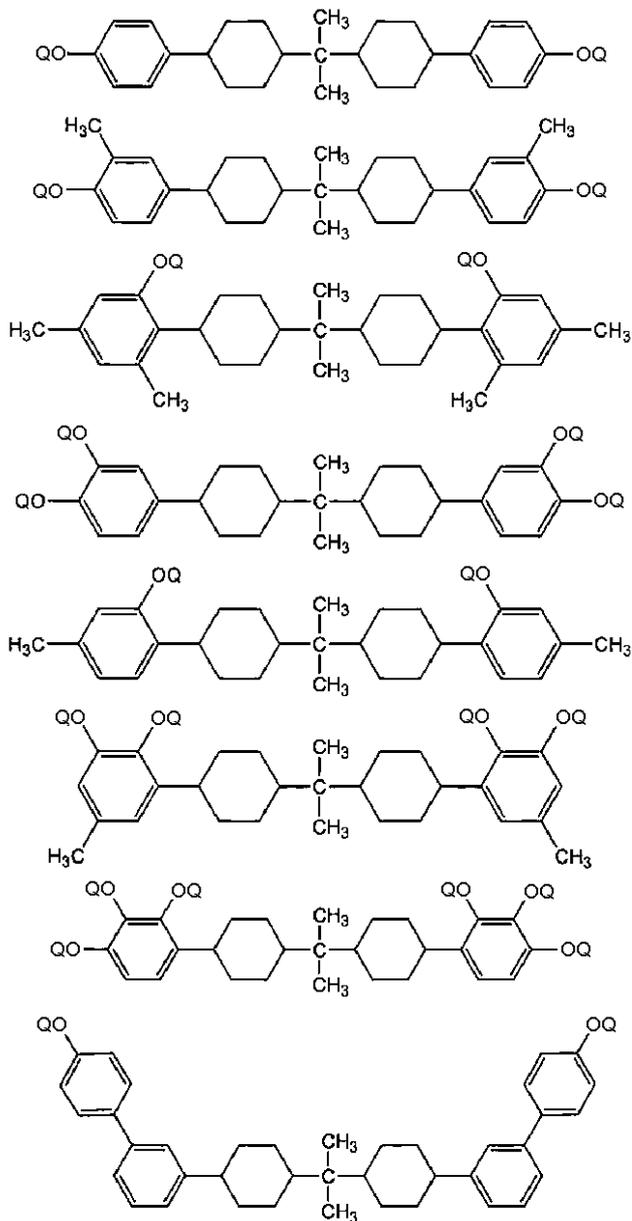


20



30





10

20

30

( n 2 は、 1 以上 5 以下の整数である )

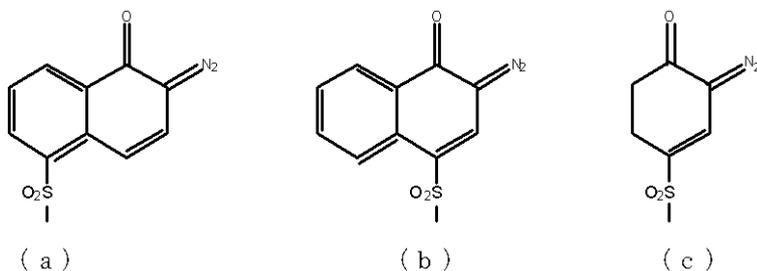
【 0 0 7 2 】

以上の各化合物において、Qは、以下に示す構造(a)、構造(b)および構造(c)のうちいずれか、または水素原子である。ただし、各化合物に含まれるQのうち少なくとも一つは、構造(a)、構造(b)および構造(c)のうちいずれかである。感光性樹脂組成物の透明性および誘電率の観点からは、Qが構造(a)あるいは構造(b)であるo-ナフトキノンジアジドスルホン酸誘導体がより好ましい。

【 0 0 7 3 】

40

【 化 2 3 】



【 0 0 7 4 】

50

感光性樹脂組成物中における感光剤の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全体に対して1質量%以上40質量%以下であることが好ましく、5質量%以上30質量%以下であることがより好ましい。これにより、感光性樹脂組成物における、反応性と、リワーク特性や現像性と、のバランスを効果的に向上させることが可能となる。

【0075】

感光性樹脂組成物は、たとえば光または熱により酸を発生する酸発生剤を含むことができる。光により酸を発生する光酸発生剤としては、たとえばトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス(4-t-ブチルフェニル)スルホニウム-トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどのスルホニウム塩類、p-ニトロフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェートなどのジアゾニウム塩類、アンモニウム塩類、ホスホニウム塩類、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(トリキュミル)ヨードニウム-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどのヨードニウム塩類、キノンジアジド類、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタンなどのジアゾメタン類、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、N-ヒドロキシナフタルイミド-トリフルオロメタンサルホネートなどのスルホン酸エステル類、ジフェニルジスルホンなどのジスルホン類、トリス(2,4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3,4-メチレンジオキシフェニル)-4,6-ビス-(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどのトリアジン類などの化合物を有することができる。本実施形態における感光性樹脂組成物は、上記において例示した光酸発生剤を一種または二種以上含むことも可能である。

【0076】

熱により酸を発生させる酸発生剤(熱酸発生剤)としては、たとえばSI-45L、SI-60L、SI-80L、SI-100L、SI-110L、SI-150L(三新化学工業(株)製)等の芳香族スルホニウム塩を有することができる。本実施形態における感光性樹脂組成物は、上記において例示した熱酸発生剤を一種または二種以上含むことも可能である。なお、本実施形態においては、上記において例示した光酸発生剤と、これらの熱酸発生剤を併用することも可能である。

【0077】

感光性樹脂組成物中における酸発生剤の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全体に対して0.1質量%以上15質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上10質量%以下であることがより好ましい。これにより、感光性樹脂組成物における、反応性と、リワーク特性や現像性と、のバランスを効果的に向上させることが可能となる。

【0078】

感光性樹脂組成物は、架橋剤を含んでいてもよい。これにより、硬化性の向上を図り、硬化膜の機械特性に寄与することができる。架橋剤は、たとえば反応性基としてヘテロ環を有する化合物を含むことが好ましく、なかでも、グリシジル基またはオキセタン基を有する化合物を含むことが好ましい。これらのうち、カルボキシル基や水酸基等の活性水素を持つ官能基との反応性の観点からは、グリシジル基を有する化合物を含むことがより好ましい。

【0079】

架橋剤として用いられるグリシジル基を有する化合物としては、エポキシ化合物があげられる。エポキシ化合物としては、たとえばn-ブチルグリシジルエーテル、2-エトキシヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ビスフェノールA(又はF)のグリシジルエーテル、等のグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、o-フタル酸ジグリシジルエステル等のグリシジルエステル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(3,4-エポキシシクロヘキサン)カルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシ

10

20

30

40

50

クロヘキシルメチル(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサン)カルボキシレート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、ジシクロペンタンジエンオキサイド、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテルや、(株)ダイセル製のセロキサイド2021、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、セロキサイド8000、エポリドGT401などの脂環式エポキシ、2,2'-(((1-(4-(2-(4-(オキシラン-2-イルメトキシ)フェニル)プロパン-2-イル)フェニル)エタン-1,1-ジイル)ビス(4,1-フェニレン))ビス(オキシ))ビス(メチレン))ビス(オキシラン)(たとえば、Techmore VG3101L((株)プリンテック製))、エポライト100MF(共栄化学工業(株)製)、エピオールTMP(日油(株)製)などの脂肪族ポリグリシジルエーテル、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチル-1,5-ビス(3-(オキシラン-2-イル・メトキシ)プロピル)トリ・シロキサン(たとえば、DMS-E09(ゲレスト社製))等を用いることができる。

10

## 【0080】

また、たとえばLX-01(ダイソー(株)製)、jER1001、同1002、同1003、同1004、同1007、同1009、同1010、同828(商品名;三菱化学(株)製)などのビスフェノールA型エポキシ樹脂、jER807(商品名;三菱化学(株)製)などのビスフェノールF型エポキシ樹脂、jER152、同154(商品名;三菱化学(株)製)、EPPN201、同202(商品名;日本化薬(株)製)などのフェノールノボラック型エポキシ樹脂、EOCN102、同103S、同104S、1020、1025、1027(商品名;日本化薬(株)製)、jER157S70(商品名;三菱化学(株)製)などのクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、アラルダイトCY179、同184(商品名;ハンツマンアドバンスドマテリアル社製)、ERL-4206、4221、4234、4299(商品名;ダウケミカル社製)、エピクロン200、同400(商品名;DIC(株)製)、jER871、同872(商品名;三菱化学(株)製)などの環状脂肪族エポキシ樹脂、Poly[(2-oxiranyl)-1,2-cyclohexanediol]2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol ether(3:1)等の多官能脂環式エポキシ樹脂、EHPE-3150((株)ダイセル製)を使用することもできる。

20

なお、本実施形態における感光性樹脂組成物は、上記において例示したエポキシ化合物を一種または二種以上含むことが可能である。

30

## 【0081】

架橋剤として用いられるオキセタニル基を有する化合物としては、たとえば1,4-ビス{[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]メチル}ベンゼン、ビス[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル、4,4'-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシメチル]ピフェニル、4,4'-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ピフェニル、エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)ジフェノエート、トリメチロールプロパントリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ポリ[[3-[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]プロピル]シラセスキオキサン]誘導体、オキセタニルシリケート、フェノールノボラック型オキセタン、1,3-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されない。これらは単独でも複数組み合わせ用いてもよい。

40

## 【0082】

本実施形態において、感光性樹脂組成物における架橋剤の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全体に対して1質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましい。一方で、感光性樹脂組成物における架橋剤の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全体に対して50質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であるこ

50

とがより好ましい。架橋剤の含有量をこのような範囲に調整することにより、感光性樹脂組成物における、反応性と、経時安定性と、のバランスをより効果的に向上させることが可能となる。

#### 【0083】

感光性樹脂組成物は、密着助剤を含んでいてもよい。密着助剤は、とくに限定されないが、たとえばアミノシラン、エポキシシラン、アクリルシラン、メルカプトシラン、ビニルシラン、ウレイドシラン、またはスルフィドシラン等のシランカップリング剤を含むことができる。これらは、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。これらの中でも、他の部材に対する密着性を効果的に向上させる観点からは、エポキシシランを用いることがより好ましい。

10

アミノシランとしては、たとえばビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、およびN-フェニル-アミノ-プロピルトリメトキシシランが挙げられる。エポキシシランとしては、たとえばグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、および(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランが挙げられる。アクリルシランとしては、たとえば(メタクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタクリロキシプロピル)メチルジメトキシシラン、および(メタクリロキシプロピル)メチルジエトキシシランが挙げられる。メルカプトシランとしては、たとえばメルカプトプロピルトリメトキシシランが挙げられる。ビニルシランとしては、たとえばビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、およびビニルトリメトキシシランが挙げられる。ウレイドシランとしては、たとえば3-ウレイドプロピルトリエトキシシランが挙げられる。スルフィドシランとしては、たとえばビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)ジスルフィド、およびビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)テトラスルフィドが挙げられる。

20

#### 【0084】

本実施形態において、感光性樹脂組成物中における密着助剤の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全体に対して0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましい。一方で、感光性樹脂組成物中における密着助剤の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全体に対して20質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましい。密着助剤の含有量をこのような範囲に調整することにより、感光性樹脂組成物を用いて形成される硬化膜の他の部材に対する密着性を、より効果的に向上させることができる。

30

#### 【0085】

感光性樹脂組成物は、界面活性剤を含んでいてもよい。界面活性剤は、たとえばフッ素基(たとえば、フッ素化アルキル基)もしくはシラノール基を含む化合物、またはシロキサン結合を主骨格とする化合物を含むものである。本実施形態においては、界面活性剤として、フッ素系界面活性剤またはシリコーン系界面活性剤を含むものを用いることがより好ましく、フッ素系界面活性剤を用いることがとくに好ましい。界面活性剤としては、たとえばDIC(株)製のメガファックF-554、F-556、およびF-557等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

40

#### 【0086】

本実施形態において、感光性樹脂組成物中における界面活性剤の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全体に対して0.1質量%以上であることが好ましく、0.2質量%以上であることがより好ましい。一方で、感光性樹脂組成物中における界面活性剤の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全体に対して3質量%以下であることが好ましく、2質量%

50

以下であることがより好ましい。界面活性剤の含有量をこのような範囲に調整することにより、感光性樹脂組成物の平坦性を効果的に向上させることができる。また、回転塗布の際に、塗布膜上に放射線状のストリーションが発生することを防止することが可能となる。

#### 【0087】

なお、感光性樹脂組成物中には、必要に応じて酸化防止剤、フィラー、増感剤等の添加剤を添加してもよい。酸化防止剤は、たとえばフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤およびチオエーテル系酸化防止剤の群から選択される一種または二種以上を含むことができる。フィラーは、たとえばシリカ等の無機充填剤から選択される一種または二種以上を含むことができる。増感剤は、たとえばアントラセン類、キサントン類、アントラキノ

10

#### 【0088】

感光性樹脂組成物は、溶媒を含んでいてもよい。この場合、感光性樹脂組成物は、ワニス状となる。溶媒は、たとえばプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、乳酸エチル、メチルイソブチルカルピノール(MIBC)、ガンマブチロラクトン(GBL)、N-メチルピロリドン(NMP)、メチルn-アミルケトン(MAK)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、およびベンジルアルコールのうち的一种または二種以上を含むことができる。なお、本実施形態において用いることのできる溶媒は、これらに限定されない。

20

#### 【0089】

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、たとえばポジ型とすることができる。これにより、感光性樹脂組成物を用いて形成される樹脂膜をリソグラフィによってパターンニングする際に、微細なパターン形成をさらに容易とすることができる。また、樹脂膜の低誘電率化に寄与することも可能である。また、後述するネガ型の感光性樹脂組成物と比較して、リソグラフィを行う際にPEB(Post Exposure Bake)処理が不要となることから、工程数の削減を図ることもできる。

感光性樹脂組成物がポジ型である場合、感光性樹脂組成物は、たとえば第1ポリマーと、感光剤と、を含む。また、ポジ型である感光性樹脂組成物は、たとえば第1ポリマーおよび感光剤とともに、酸発生剤を含むこともできる。これにより、感光性樹脂組成物の硬化性をより効果的に向上させることができる。なお、ポジ型の感光性樹脂組成物は、上記において例示した、第1ポリマー、感光剤および酸発生剤以外の各成分をさらに含むことが可能である。

30

#### 【0090】

ポジ型である感光性樹脂組成物を用いて形成される樹脂膜に対するパターンニングは、たとえば次のように行うことができる。まず、感光性樹脂組成物の塗布膜をプリベークして得られる樹脂膜に対し、露光処理を行う。次いで、露光された樹脂膜に対し現像液を用いて現像処理を行った後、純水によりリンスを行う。これにより、パターンが形成された樹脂膜が得られることとなる。

40

#### 【0091】

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、たとえばネガ型とすることができる。これにより、感光性樹脂組成物を用いて形成される樹脂膜の透明性や薬液耐性をより効果的に向上させることができる。感光性樹脂組成物がネガ型である場合、感光性樹脂組成物は、たとえば第1ポリマーと、光酸発生剤と、を含む。一方で、ネガ型である感光性樹脂組成物は、感光剤を含まない。なお、ネガ型の感光性樹脂組成物は、上記において例示した、第1ポリマー、光酸発生剤および感光剤以外の各成分をさらに含むことが可能である。

#### 【0092】

ネガ型である感光性樹脂組成物を用いて形成される樹脂膜に対するパターンニングは、た

50

たとえば次のように行うことができる。まず、感光性樹脂組成物の塗布膜をプリベークして得られる樹脂膜に対し、露光処理を行う。次いで、露光された樹脂膜に対しPEB (Post Exposure Bake) 処理を行う。これにより、第1ポリマーの架橋反応を促進させ、照射部の不溶化を進めることができる。なお、PEBの条件は、とくに限定されないが、たとえば100~150、120秒とすることができる。次いで、PEB処理が行われた樹脂膜に対し現像液を用いて現像処理を行った後、純水によりリンスを行う。これにより、パターンが形成された樹脂膜が得られることとなる。

#### 【0093】

以上のような感光性樹脂組成物は、以下に記載する物性を有することが好ましい。これらの物性は、感光性樹脂組成物に含まれる各成分の種類や含有量を適切に調整することにより実現することが可能である。

#### 【0094】

##### (1) 残膜率

感光性樹脂組成物は、たとえば現像後の残膜率が80%以上であることが好ましい。また、感光性樹脂組成物は、たとえばポストベーク後の残膜率が70%以上であることが好ましい。これにより、所望の形状を有するパターンを非常に精度良く実現することができる。現像後の残膜率とポストベーク後の残膜率の上限値は、とくに限定されないが、たとえば99%とすることができる。

残膜率の測定は、たとえば次のようにして行うことができる。まず、感光性樹脂組成物をガラス基板上に回転塗布し、100、120秒間ホットプレートで加熱し、これにより得られる樹脂膜を薄膜Aとする。次いで、露光装置を用いて5 $\mu$ mのラインとスペースの幅が1:1となるように、最適露光量で露光する。感光性樹脂組成物がネガ型である場合には、露光後の薄膜Aを100~150、120秒間ホットプレートにてベークする。次いで、薄膜Aを、現像液を用いて23、90秒間現像して、薄膜Bを得る。次いで、薄膜Bに対し300mJ/cm<sup>2</sup>でg+h+i線によって全面露光した後、オープン中で230、60分間加熱することによりポストベーク処理を行い、これを薄膜Cとする。そして、測定された薄膜Aと薄膜Bと薄膜Cの膜厚から、以下の式より残膜率を算出する。

現像後残膜率(%) = [薄膜Bの膜厚( $\mu$ m) / 薄膜Aの膜厚( $\mu$ m)] × 100

ベーク後残膜率(%) = [薄膜Cの膜厚( $\mu$ m) / 薄膜Aの膜厚( $\mu$ m)] × 100

#### 【0095】

##### (2) 比誘電率

感光性樹脂組成物を用いて形成される樹脂膜の比誘電率は、たとえば5.0以下であることが好ましい。なお、比誘電率の下限値は、とくに限定されないが、たとえば1とすることができる。

ポジ型感光性樹脂組成物において、比誘電率の測定は、たとえば次のようにして行うことができる。まず、上記感光性樹脂組成物をアルミニウム基板上に回転塗布し、100、120秒間ホットプレートにてベークして樹脂膜を得る。次いで、300mJ/cm<sup>2</sup>でg+h+i線によって全面露光した後、オープン中で230、60分間加熱することによりポストベーク処理を行い、厚さ3 $\mu$ mの膜とする。その後、この膜上に金電極を形成し、室温(25)、10kHzにおける条件でLCRメータを用いて比誘電率を計測する。

ネガ型感光性樹脂組成物において、比誘電率の測定は、たとえば次のようにして行うことができる。まず、上記感光性樹脂組成物をアルミニウム基板上に回転塗布し、100、120秒間ホットプレートにてベークして、樹脂膜を得る。次いで、上記樹脂膜を、300mJ/cm<sup>2</sup>でg+h+i線によって全面露光する。次いで、露光後の上記樹脂膜を100~150、120秒間ホットプレートにてベークする。次いで、オープン中で230、60分間加熱することによりポストベーク処理を行い、厚さ3 $\mu$ mの膜とする。その後、この膜上に金電極を形成し、室温(25)、10kHzにおける条件でLCRメータを用いて比誘電率を計測する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 6 】

## ( 3 ) 透過率

感光性樹脂組成物を用いて形成される樹脂膜の、光の波長 4 0 0 n m における透過率は、たとえば 8 0 % 以上であることが好ましい。なお、透過率の上限値は、とくに限定されないが、たとえば 9 9 . 9 % とすることができる。

ポジ型感光性樹脂組成物において、透過率の測定は、たとえば次のようにして行うことができる。まず、感光性樹脂組成物をガラス基板上に回転塗布し、1 0 0 、 1 2 0 秒間ホットプレートにてベークして樹脂膜を得る。次いで、上記樹脂膜を現像液に 9 0 秒間浸した後、純水でリンスする。次いで、上記樹脂膜に対して、3 0 0 m J / c m <sup>2</sup> で g + h + i 線によって全面露光した後、オープン中で 2 3 0 、 6 0 分間加熱することによりポストベーク処理を行う。そして、この樹脂膜について光の波長 4 0 0 n m における透過率を、紫外 - 可視分光光度計を用いて測定し、膜厚 3 μ m に換算した数値を透過率とする。

10

ネガ型感光性樹脂組成物において、透過率の測定は、たとえば次のようにして行うことができる。まず、感光性樹脂組成物をガラス基板上に回転塗布し、1 0 0 、 1 2 0 秒間ホットプレートにてベークして樹脂膜を得る。次いで、上記樹脂膜に対して、3 0 0 m J / c m <sup>2</sup> で g + h + i 線によって全面露光する。次いで、露光後の上記樹脂膜を 1 0 0 ~ 1 5 0 、 1 2 0 秒間ホットプレートにてベークする。次いで、上記樹脂膜を現像液に 9 0 秒間浸した後、純水でリンスする。次いで、オープン中で 2 3 0 、 6 0 分間加熱することによりポストベーク処理を行う。そして、この樹脂膜について光の波長 4 0 0 n m における透過率を、紫外 - 可視分光光度計を用いて測定し、膜厚 3 μ m に換算した数値を透過率とする。

20

## 【 0 0 9 7 】

## ( 4 ) 膨潤率、リカバー率

感光性樹脂組成物の膨潤率は、たとえば 2 0 % 以下であることが好ましい。また、感光性樹脂組成物のリカバー率は、たとえば 9 5 % 以上 1 0 5 % 以下であることが好ましい。これにより、優れた薬液耐性を有する感光性樹脂組成物が実現される。なお、膨潤率の下限値は、とくに限定されないが、たとえば 0 % とすることができる。

ポジ型感光性樹脂組成物において、膨潤率およびリカバー率の測定は、たとえば次のように行うことができる。まず、感光性樹脂組成物をガラス基板上に回転塗布し、ホットプレートを用いて 1 0 0 、 1 2 0 秒の条件でプリベークすることにより樹脂膜を得る。次いで、上記樹脂膜を現像液に 9 0 秒浸した後、純水でリンスする。次いで、上記樹脂膜に対し、g + h + i 線を積算光量が 3 0 0 m J / c m <sup>2</sup> となるように全面露光する。次いで、上記樹脂膜に対し、オープン中、2 3 0 、 6 0 分間の条件下で熱硬化処理を行う。次いで、これにより得られる硬化膜の膜厚（第 1 膜厚）を計測する。次いで、上記硬化膜を、7 0 の TOK 1 0 6（東京応化工業（株）製）中に 1 5 分間浸漬した後、純水で 3 0 秒間リンスする。このとき、上記硬化膜のリンス後における膜厚を第 2 膜厚として、次の式から膨潤率を算出する。

30

膨潤率：[（第 2 膜厚 - 第 1 膜厚）/（第 1 膜厚）] × 1 0 0（%）

次いで、上記硬化膜をオープン中で、2 3 0 、 1 5 分間加熱し、加熱後の膜厚（第 3 膜厚）を計測する。そして、下記式からリカバー率を算出する。

40

リカバー率：[（第 3 膜厚）/（第 1 膜厚）] × 1 0 0（%）

ネガ型感光性樹脂組成物において、膨潤率およびリカバー率の測定は、たとえば次のように行うことができる。まず、感光性樹脂組成物をガラス基板上に回転塗布し、ホットプレートを用いて 1 0 0 、 1 2 0 秒の条件でプリベークすることにより樹脂膜を得る。次いで、上記樹脂膜に対し、g + h + i 線を積算光量が 3 0 0 m J / c m <sup>2</sup> となるように全面露光する。次いで、露光後の上記樹脂膜を 1 0 0 ~ 1 5 0 、 1 2 0 秒間ホットプレートにてさらにベークする。次いで、上記樹脂膜を現像液に 9 0 秒浸した後、純水でリンスする。次いで、上記樹脂膜に対し、オープン中、2 3 0 、 6 0 分間の条件下で熱硬化処理を行う。次いで、これにより得られる硬化膜の膜厚（第 1 膜厚）を計測する。次いで、

50

上記硬化膜を、70 の TOK106 (東京応化工業(株)製)中に15分間浸漬した後、純水で30秒間リンスする。このとき、上記硬化膜のリンス後における膜厚を第2膜厚として、次の式から膨潤率を算出する。

膨潤率： $[(第2膜厚 - 第1膜厚) / (第1膜厚)] \times 100 (\%)$

次いで、上記硬化膜をオープン中で、230、15分間加熱し、加熱後の膜厚(第3膜厚)を計測する。そして、下記式からリカバー率を算出する。

リカバー率： $[(第3膜厚) / (第1膜厚)] \times 100 (\%)$

【0098】

(5) 感度

感光性樹脂組成物の感度は、たとえば $200 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上 $600 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下とすることが好ましい。これにより、優れたリソグラフィ性能を有する感光性樹脂組成物を実現することができる。

ポジ型の感光性樹脂組成物について、感度の測定は、たとえば次のように行うことができる。まず、感光性樹脂組成物をガラス基板上に回転塗布し、100、120秒間ホットプレートにてベークして、約 $3.5 \mu\text{m}$ 厚の薄膜を得る。この薄膜に対し、露光装置を用いて $5 \mu\text{m}$ のホールパターンのマスクを使用して露光する。次いで、現像液を用いて23、90秒間現像することで形成されるレジストパターンをSEM観察し、 $5 \mu\text{m}$ 角のホールパターンが得られるときの露光量を感度とする。

また、ネガ型感光性樹脂組成物において、感度の測定は、たとえば次のように行うことができる。まず、得られた感光性樹脂組成物をガラス基板に回転塗布し、100、120秒間ホットプレートにてベークして、約 $3.5 \mu\text{m}$ 厚の薄膜Aを得る。この薄膜Aに対し、露光装置を用いて $20 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ずつ露光量を変動させて露光を行う。露光装置としては、たとえばキヤノン(株)製g+h+i線マスクアライナー(PLA-501F)を用いることができる。次いで、露光後の薄膜Aを100~150、120秒間ホットプレートにてベークする。次いで、現像液を用いて23、90秒間現像し、純水リンスを施して、薄膜Bを得る。そして、 $薄膜B / 薄膜A \times 100 = 95\%$ となる露光量を感度( $\text{mJ} / \text{cm}^2$ )とする。

【0099】

(電子装置)

次に、本実施形態に係る電子装置100について説明する。

電子装置100は、たとえば上述の感光性樹脂組成物により形成される永久膜である絶縁膜20を備える。本実施形態に係る電子装置100は、感光性樹脂組成物により形成される絶縁膜を備えるものであればとくに限定されないが、たとえば絶縁膜20を平坦化膜やマイクロレンズとして有する表示装置や、絶縁膜20を層間絶縁膜として用いた多層配線構造を備える半導体装置等が挙げられる。

【0100】

図1は、電子装置100の一例を示す断面図である。

図1においては、電子装置100が液晶表示装置であり、絶縁膜20が平坦化膜として用いられる場合が例示されている。図1に示す電子装置100は、たとえば基板10と、基板10上に設けられたトランジスタ30と、トランジスタ30を覆うように基板10上に設けられた絶縁膜20と、絶縁膜20上に設けられた配線40と、を備えている。

【0101】

基板10は、たとえばガラス基板である。トランジスタ30は、たとえば液晶表示装置のスイッチング素子を構成する薄膜トランジスタである。基板10上には、たとえば複数のトランジスタ30がアレイ状に配列されている。図1に示すトランジスタ30は、たとえばゲート電極31と、ソース電極32と、ドレイン電極33と、ゲート絶縁膜34と、半導体層35と、により構成される。ゲート電極31は、たとえば基板10上に設けられている。ゲート絶縁膜34は、ゲート電極31を覆うように基板10上に設けられる。半導体層35は、ゲート絶縁膜34上に設けられている。また、半導体層35は、たとえばシリコン層である。ソース電極32は、一部が半導体層35と接触するよう基板10上に

10

20

30

40

50

設けられる。ドレイン電極 33 は、ソース電極 32 と離間し、かつ一部が半導体層 35 と接触するよう基板 10 上に設けられる。

【0102】

絶縁膜 20 は、トランジスタ 30 等に起因する段差をなくし、基板 10 上に平坦な表面を形成するための平坦化膜として機能する。また、絶縁膜 20 は、上述の感光性樹脂組成物の硬化物により構成される。絶縁膜 20 には、ドレイン電極 33 に接続するよう絶縁膜 20 を貫通する開口 22 が設けられている。

絶縁膜 20 上および開口 22 内には、ドレイン電極 33 と接続する配線 40 が形成されている。配線 40 は、液晶とともに画素を構成する画素電極として機能する。

また、絶縁膜 20 上には、配線 40 を覆うように配向膜 90 が設けられている。

10

【0103】

基板 10 のうちトランジスタ 30 が設けられている一面の上方には、基板 10 と対向するよう対向基板 12 が配置される。対向基板 12 のうち基板 10 と対向する一面には、配線 42 が設けられている。配線 42 は、配線 40 と対向する位置に設けられる。また、対向基板 12 の上記一面上には、配線 42 を覆うように配向膜 92 が設けられている。

基板 10 と当該対向基板 12 との間には、液晶層 14 を構成する液晶が充填される。

【0104】

図 1 に示す電子装置 100 は、たとえば次のように形成することができる。

まず、基板 10 上にトランジスタ 30 を形成する。次いで、基板 10 のうちトランジスタ 30 が設けられた一面上に、印刷法あるいはスピンコート法により上記感光性樹脂組成物を塗布し、トランジスタ 30 を覆う絶縁膜 20 を形成する。次いで、絶縁膜 20 に対して紫外線等を露光し、現像して、絶縁膜 20 をパターニングする。これにより、絶縁膜 20 の一部に開口 22 を形成する。次いで、絶縁膜 20 を加熱硬化させる。これにより、基板 10 上に、平坦化膜である絶縁膜 20 が形成されることとなる。

20

次いで、絶縁膜 20 の開口 22 内に、ドレイン電極 33 に接続された配線 40 を形成する。その後、絶縁膜 20 上に対向基板 12 を配置し、対向基板 12 と絶縁膜 20 との間に液晶を充填し、液晶層 14 を形成する。

これにより、図 1 に示す電子装置 100 が形成されることとなる。

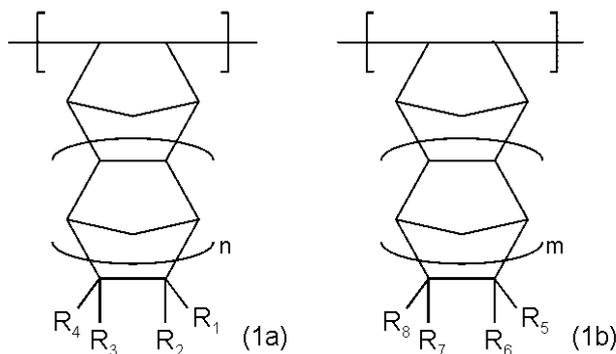
【0105】

なお、本発明は前述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。

30

以下、参考形態の例を付記する。

1. 下記式 (1a) により示される構造単位、および下記式 (1b) により示される構造単位を含むポリマー。

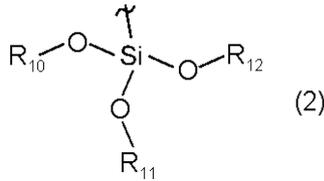


40

(式 (1a) 中、n は 0、1 または 2 である。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> はそれぞれ独立して水素または炭素数 1 ~ 10 の有機基であり、これらのうちの少なくとも一つがカルボキシル基、エポキシ環、またはオキサタン環を含む有機基である。式 (1b) 中、m は 0、1 または 2 である。R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> および R<sub>8</sub> はそれぞれ独立して水素または炭素数 1 ~ 10 の有機基であり、これらのうちの少なくとも一つがアルコキシシリル基である)

50

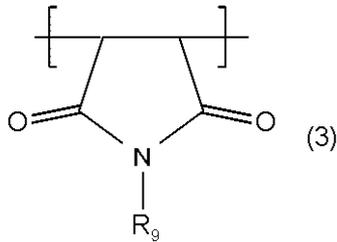
2. 1.に記載のポリマーにおいて、  
前記アルコキシシリル基は、以下の式(2)により示されるポリマー。



(式(2)中、 $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ および $\text{R}_{12}$ はそれぞれ独立して炭素数1~6のアルキル基である)

10

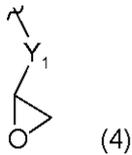
3. 1.または2.に記載のポリマーにおいて、  
下記式(3)により示される構造単位をさらに含むポリマー。



(式(3)中、 $\text{R}_9$ は、水素または炭素数1~12の有機基である)

20

4. 1.~3.いずれか一つに記載のポリマーにおいて、  
前記式(1a)により示される構造単位の少なくとも一部は、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ および $\text{R}_4$ のうちの少なくとも一つが下記式(4)により示される有機基であるポリマー。



(式(4)中、 $\text{Y}_1$ は、炭素数4~10の二価の有機基である)

5. 永久膜を形成するために用いられる感光性樹脂組成物であって、

30

1.~4.いずれか一つに記載のポリマーを含む感光性樹脂組成物。

6. 5.に記載の感光性樹脂組成物であって、

ポジ型である感光性樹脂組成物。

7. 5.に記載の感光性樹脂組成物であって、

ネガ型である感光性樹脂組成物。

#### 【実施例】

##### 【0106】

次に、本発明の実施例について説明する。

##### 【0107】

(ポリマーの合成)

40

(合成例1)

攪拌機及び冷却管を備えた反応容器内に、トリエトキシシリルノルボルネン(3.84g、15mmol)、マレイミド(2.43g、25mmol)、N-シクロヘキシルマレイミド(4.48g、25mmol)、ノルボルネンカルボン酸(3.25g、25mmol)、メチルグリシジルエーテルノルボルネン(0.9g、5mmol)、ジブチルフマル酸(1.14g、5mmol)を計量した。さらに、V-601(0.92g、4.0mmol)を溶解させたプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート9.1gを反応容器に加え、攪拌・溶解させた。次いで、窒素バブリングにより系内の溶存酸素を除去したのち、窒素雰囲気下にて70℃に保持し、5時間反応させた。次いで、反応混合物を室温まで冷却し、MEK30gを添加し希釈した。希釈後の溶液を大量のヘキサン

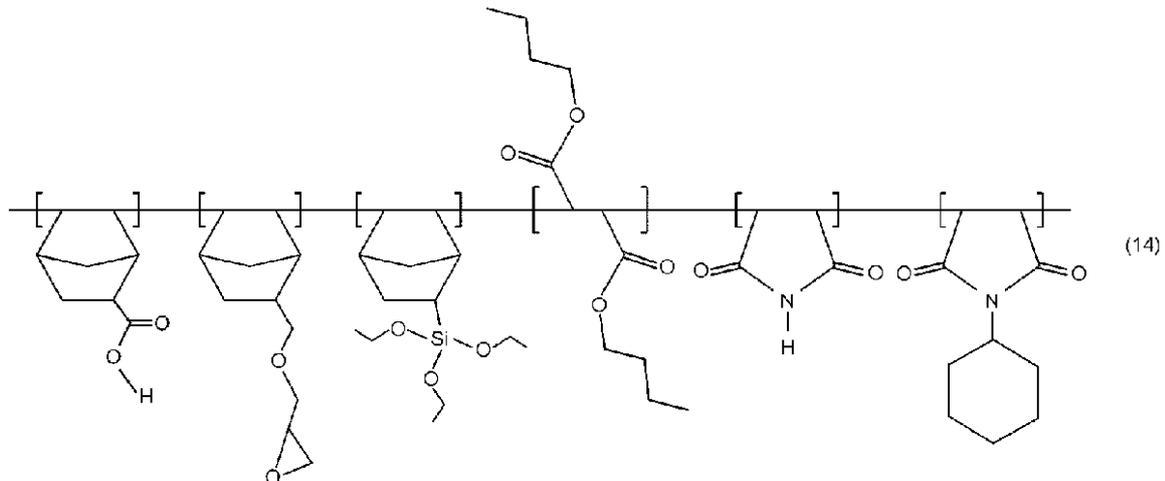
50

中に注ぎ、ポリマーを析出させた。次いで、ポリマーを濾取しヘキサンにてさらに洗浄した後、30、16時間真空乾燥させた。ポリマーの収得量は13.2g、収率は82%であった。また、ポリマーは、重量平均分子量Mwが11,430であり、分散度(重量平均分子量Mw/数平均分子量Mn)が2.34であった。

得られたポリマーは、下記式(14)により示される構造を有していた。

【0108】

【化24】



10

20

【0109】

得られたポリマーの重量平均分子量(Mw)、および数平均分子量(Mn)は、GPC測定により得られる標準ポリスチレン(PS)の検量線から求めた、ポリスチレン換算値を用いた。測定条件は、以下の通りである。

東ソー(株)社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー装置HLC-8320GPC  
カラム:東ソー(株)社製TSK-GEL Supermultipore HZ-M  
検出器:液体クロマトグラム用RI検出器

測定温度:40

溶媒:THF

試料濃度:2.0mg/ミリリットル

30

なお、重量平均分子量(Mw)、および数平均分子量(Mn)の測定条件は、後述する合成例2~4において同様である。

【0110】

(合成例2)

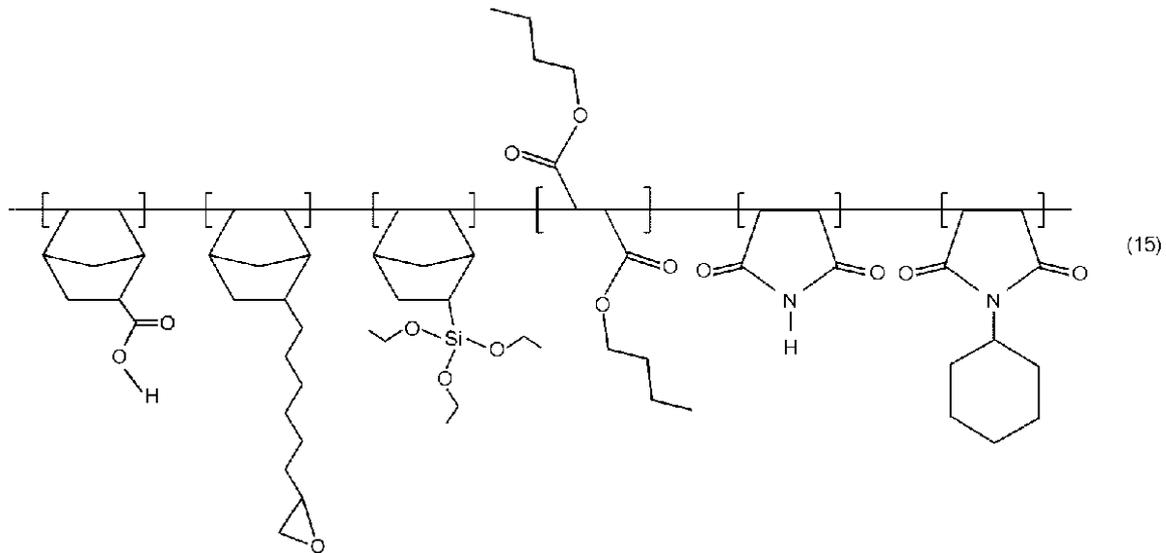
攪拌機及び冷却管を備えた反応容器内に、トリエトキシシリルノルボルネン(3.20g、12.5mmol)、マレイミド(2.43g、25mmol)、N-シクロヘキシルマレイミド(4.48g、25mmol)、ノルボルネンカルボン酸(3.58g、27.5mmol)、エポキシオクチルノルボルネン(1.10g、5mmol)、ジブチルフマル酸(1.14g、5mmol)を計量した。さらに、V-601(0.92g、4.0mmol)を溶解させたプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート8.9gを反応容器に加え、攪拌・溶解させた。次いで、窒素バブリングにより系内の溶存酸素を除去したのち、窒素雰囲気下にて70に保持し、5時間反応させた。次いで、反応混合物を室温まで冷却し、MEK30gを添加し希釈した。希釈後の溶液を大量のヘキサン中に注ぎ、ポリマーを析出させた。次いで、ポリマーを濾取しヘキサンにてさらに洗浄した後、30、16時間真空乾燥させた。ポリマーの収得量は13.2g、収率は83%であった。また、ポリマーは、重量平均分子量Mwが12,100であり、分散度(重量平均分子量Mw/数平均分子量Mn)が2.40であった。

40

得られたポリマーは、下記式(15)により示される構造を有していた。

【0111】

## 【化 2 5】



10

## 【 0 1 1 2】

## (合成例 3)

攪拌機及び冷却管を備えた反応容器内に、トリエトキシシリルノルボルネン(3.84 g、15 mmol)、マレイミド(2.67 g、27.5 mmol)、N-シクロヘキシルマレイミド(4.03 g、22.5 mmol)、ノルボルネンカルボン酸(0.65 g、5 mmol)、メチルグリシジルエーテルノルボルネン(4.50 g、25 mmol)、ジブチル fumaric acid(1.14 g、5 mmol)を計量した。さらに、V-601(0.92 g、4.0 mmol)を溶解させたプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート9.1 gを反応容器に加え、攪拌・溶解させた。次いで、窒素バブリングにより系内の溶存酸素を除去したのち、窒素雰囲気下にて70℃に保持し、5時間反応させた。次いで、反応混合物を室温まで冷却し、MEK 30 gを添加し希釈した。希釈後の溶液を大量のヘキサン中に注ぎ、ポリマーを析出させた。次いで、ポリマーを濾取しヘキサンにてさらに洗浄した後、30℃、16時間真空乾燥させた。ポリマーの収得量は13.2 g、収率は82%であった。また、ポリマーは、重量平均分子量Mwが9,450であり、分散度(重量平均分子量Mw/数平均分子量Mn)が2.38であった。

20

30

得られたポリマーは、上記式(14)により示される構造を有していた。

## 【 0 1 1 3】

## (合成例 4)

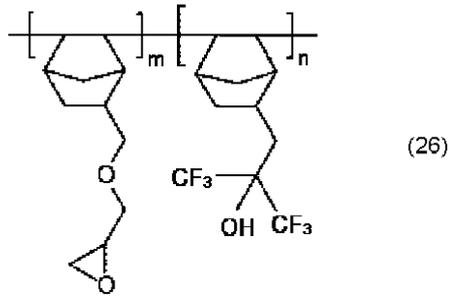
メチルグリシジルエーテルノルボルネン(0.66 g、3 mmol)、ヘキサフルオロメチルアルコールノルボルネン(7.40 g、27 mmol)、トルエン(18 g)を、攪拌装置を備えた反応容器に仕込み、乾燥窒素ガスで内部を置換した。内容物を加熱し内温が60℃に到達したところで(<sup>6</sup>-トルエン)Ni(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(0.29 g、0.60 mmol)を10 gのトルエンに溶解させた溶液を添加した。次いで、60℃で5時間反応させた後、室温まで冷却した。反応後の溶液にTHFを30 g添加し、更に酢酸(6 g)及び30%過酸化水素水(8.0 g)を添加し、室温で5時間攪拌した。その後、イオン交換水による水洗作業を3回実施した。有機層をエバポレーターで濃縮した後、300 gのヘキサンで再沈殿し、白色固体を得た。得られた固体を30℃の真空乾燥機で一晩乾燥し、6.0 gの白色粉末が得られた。得られたポリマーの分子量はGPCによりMw = 23,500、Mn = 13,700であった。

40

得られたポリマーは、下記式(26)により示される構造を有していた。

## 【 0 1 1 4】

## 【化 26】



## 【0115】

(感光性樹脂組成物の調整)

(実施例1)

合成例1により合成されたポリマー10.0g、4,4'-(1-{4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル}エチリデン)ビスフェノールと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロライドとのエステル化物(ダイトケミックス(株)製:PA-28)を2.2g、ε-カプロラクトン変性3,4'-エポキシシクロヘキシルメチル3,4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(株式会社ダイセル製セロキサイド2081)を3.0g(ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート(サンアプロ製CPI-110B)を0.2g、密着性を改善するためにKBM-403(信越シリコン社製)を1.0g、回転塗布の際にレジスト膜上にできる放射線状のストリエーションを防止するためにF-557(DIC製)を0.05g、をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート:ジエチレングリコールメチルエチルエーテル:ベンジルアルコール=50:42.5:7.5の混合溶媒に固形分20%となるよう溶解した。これを、0.2μmのPTFEフィルターで濾過して、ポジ型感光性樹脂組成物を調製した。

## 【0116】

(実施例2)

合成例2により合成されたポリマー10.0g、4,4'-(1-{4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル}エチリデン)ビスフェノールと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロライドとのエステル化物(ダイトケミックス(株)製:PA-28)を2.0g、ε-カプロラクトン変性3,4'-エポキシシクロヘキシルメチル3,4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(株式会社ダイセル製セロキサイド2081)を2.0g(ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート(サンアプロ製CPI-110B)を0.5g、密着性を改善するためにKBM-403(信越シリコン社製)を0.5g、回転塗布の際にレジスト膜上にできる放射線状のストリエーションを防止するためにF-557(DIC製)を0.05g、をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート:ジエチレングリコールメチルエチルエーテル=50:50の混合溶媒に固形分20%となるよう溶解した。これを、0.2μmのPTFEフィルターで濾過して、ポジ型感光性樹脂組成物を調製した。

## 【0117】

(実施例3)

合成例3により合成されたポリマー10.0g、4,4'-(1-{4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル}エチリデン)ビスフェノールと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロライドとのエステル化物(ダイトケミックス(株)製:PA-28)を2.2g、ε-カプロラクトン変性3,4'-エポキシシクロヘキシルメチル3,4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(株式会社ダイセル製セロキサイド2081)を3.0g(ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート(サンアプロ製CPI-110B)を0.2g、密着性を改善するためにKBM-403(信越シリコン社製)を

10

20

30

40

50

1.0 g、回転塗布の際にレジスト膜上にできる放射線状のストリーションを防止するためにF-557(DIC製)を0.05 g、をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート：ジエチレングリコールメチルエーテル=50：50の混合溶媒に固形分20%となるよう溶解した。これを、0.2 μmのPTFEフィルターで濾過して、ポジ型感光性樹脂組成物を調製した。

【0118】

(実施例4)

セロキサイド2081をダイセル(株)製LX-01に変更した以外は、実施例3と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物を調製した。なお、各成分の配合量は表1に示すとおりである。

【0119】

(実施例5)

セロキサイド2081をダイセル(株)製EHPE-3150に変更した以外は、実施例3と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物を調製した。なお、各成分の配合量は表1に示すとおりである。

【0120】

(比較例1)

ポリマーとして合成例4で合成されたものを用いた以外、実施例1と同様にポジ型感光性樹脂組成物を調整した。なお、各成分の配合量は表1に示すとおりである。

【0121】

(耐アンダーカット性)

実施例1～5および比較例1について、次のようにして耐アンダーカット性を評価した。まず、得られた感光性樹脂組成物を縦100 mm、横100 mmサイズのコーニング社製1737ガラス基板に回転塗布し、100、120秒間ホットプレートにてベーク後、約3.5 μm厚の薄膜を得た。この薄膜にキヤノン(株)製g+h+i線マスクアライナー(PLA-501F)にて5 μmのホールパターンのマスクを使用し露光した。次いで、現像液を用いて23、90秒間現像することでパターン付きの薄膜を得た。なお、実施例1、2においては上記現像液として0.5質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を、実施例3～5および比較例1においては上記現像液として2.38質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を、それぞれ使用して現像処理を行った。この薄膜にPLA-501Fにて300 mJ/cm<sup>2</sup>全面露光した後、オープン中で230、60分間加熱することによりポストベーク処理を行った。上記薄膜に形成されたホールパターンの断面をSEM観察し、ホールパターンの下端にアンダーカットが観察されなかったものを、アンダーカットが観察されたものをxとして、耐アンダーカット性の評価を行った。

【0122】

(耐クラック性)

実施例1～5および比較例1について、次のようにして耐クラック性を評価した。まず、得られた感光性樹脂組成物を縦100 mm、横100 mmサイズのコーニング社製1737ガラス基板に回転塗布し、100、120秒間ホットプレートにてベーク後、約3.5 μm厚の薄膜を得た。この薄膜にキヤノン(株)製g+h+i線マスクアライナー(PLA-501F)にて5 μmのホールパターンのマスクを使用し露光した。次いで、現像液を用いて23、90秒間現像することでレジストパターンを形成した。なお、実施例1、2においては上記現像液として0.5質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を、実施例3～5および比較例1においては上記現像液として2.38質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を、それぞれ使用して現像処理を行った。次いで、形成されたレジストパターンの表面をSEM観察し、薄膜にクラックが入っているものをx、クラックがないものをとして、耐クラック性の評価を行った。

【0123】

(リワーク特性)

実施例 1 ~ 5 および比較例 1 について、次のようにして感光性樹脂組成物のリワーク特性を評価した。まず、感光性樹脂組成物を、縦 100 mm、横 100 mm サイズのコーニング社製 1737 ガラス基板に回転塗布し（回転数 500 ~ 2500 rpm）、ホットプレートを用いて 100、120 秒の条件でプリベークすることにより、約 3.0 μm 厚の樹脂膜を得た。次いで、上記樹脂膜に対し、幅 5 μm のマスクパターンを有するマスクを用いて、g + h + i 線マスクアライナー（キヤノン（株）社製、PLA-501F（超高圧水銀ランプ））により g + h + i 線を積算光量が 300 mJ/cm<sup>2</sup> となるように露光した。その後、現像液を用いて現像処理、更に純水でリンスすることによりパターン付きの薄膜を得た。なお、実施例 1、2 においては上記現像液として 0.5 質量% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を、実施例 3 ~ 5 および比較例 1 においては上記現像液として 2.38 質量% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を、それぞれ使用して現像処理を行った。この薄膜に対してマスクを介さず、積算光量が 300 mJ/cm<sup>2</sup> となるようブリーチ処理を行った。次いで、上記樹脂膜を、気温 23 ± 1、湿度 40 ± 5% に保ったイエロールーム内（HEPA フィルター使用）で 24 時間放置した後、上記樹脂膜に対しマスクを介さずに g + h + i 線を積算光量が 300 mJ/cm<sup>2</sup> となるよう再度ブリーチ処理を行った。次いで、上記樹脂膜を 23 ± 1 の 2.38% TMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）溶液中に 240 秒間浸漬した。このとき、基板上における上記樹脂膜の残存の有無を、顕微鏡にて観察した。ここでは、上記樹脂膜の残存が観察されなかったものを、上記樹脂膜の残存が観察されたものを x として、リワーク特性の評価を行った。

10

20

## 【0124】

（薄膜パターンの形成）

実施例 1 ~ 5 および比較例 1 について、次のようにして薄膜パターンを形成した。まず、得られた感光性樹脂組成物を、縦 100 mm、横 100 mm サイズのコーニング社製 1737 ガラス基板に回転塗布し（回転数 300 ~ 2500 rpm）、100、120 秒間ホットプレートにてベーク後、約 3.5 μm 厚の薄膜 A を得た。この薄膜 A にキヤノン（株）製 g + h + i 線マスクアライナー（PLA-501F）にて 5 μm のラインとスペースの幅が 1 : 1 となるように、最適露光量で露光し、現像液を用いて 23、90 秒間現像することで、ラインとスペース幅が 1 : 1 のライン & スペースパターン付き薄膜 B を得た。なお、実施例 1、2 においては上記現像液として 0.5 質量% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を、実施例 3 ~ 5 および比較例 1 においては上記現像液として 2.38 質量% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を、それぞれ使用して現像処理を行った。この薄膜 B を PLA-501F にて 300 mJ/cm<sup>2</sup> 全面露光した後、オープン中で 230、60 分間加熱することによりポストベーク処理を行い、パターン付き薄膜 C を得た。

30

## 【0125】

（現像後、ポストベーク後残膜率）

実施例 1 ~ 5 および比較例 1 について、上述の薄膜パターンの形成により得られた薄膜 A と薄膜 B と薄膜 C の膜厚から、以下の式より残膜率を算出した。

現像後残膜率（%）= [ 薄膜 B の膜厚（μm） / 薄膜 A の膜厚（μm） ] × 100

ポストベーク後残膜率（%）= [ 薄膜 C の膜厚（μm） / 薄膜 A の膜厚（μm） ] × 100

40

## 【0126】

（現像性）

実施例 1 ~ 5 および比較例 1 について、上述の薄膜パターンの形成により得られた薄膜 B の 5 μm のパターンを SEM（走査型電子顕微鏡）にて観察した。スペース部分に残渣が見られた場合は x、残渣が見られない場合には として現像性を評価した。

## 【0127】

（比誘電率）

実施例 1 ~ 5 および比較例 1 について、PLA-501F にてテストパターンを露光現

50

像せず、かつ基板としてアルミニウム基板を使用する点以外は、上述の薄膜パターンの形成と同様の操作を行うことにより、パターンのない $3.0\ \mu\text{m}$ 厚の薄膜をアルミニウム基板上に得た。その後、この薄膜上に金電極を形成し、室温(25)、10kHzにおける条件で、Hewlett Packard社製LCRメータ(4282A)を用いて得られた静電容量から比誘電率を算出した。

【0128】

(透過率)

実施例1~5および比較例1について、テストパターンを露光しない以外は、上述の薄膜パターンの形成と同様の操作を行うことにより、パターンのない薄膜をガラス基板上に得た。この薄膜について光の波長400nmにおける透過率(%)を、紫外-可視分光光度計を用いて測定し、膜厚 $3\ \mu\text{m}$ に換算した数値を透過率とした。

10

【0129】

(薬液耐性)

実施例1~5および比較例1について、次のようにして膨潤率およびリカバー率を測定した。まず、得られた感光性樹脂組成物を、縦100mm、横100mmサイズのコーニング社製1737ガラス基板に回転塗布し、ホットプレートを用いて100、120秒の条件でプリベークすることにより、約 $3.5\ \mu\text{m}$ 厚の樹脂膜を得た。次いで、上記樹脂膜を現像液に90秒浸した後、純水でリンスした。なお、実施例1、2においては上記現像液として0.5質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を、実施例3~5および比較例1においては上記現像液として2.38質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を、それぞれ使用して現像処理を行った。次いで、上記樹脂膜に対し、g+h+i線マスクアライナー(キヤノン(株)社製、PLA-501F(超高压水銀ランプ))を用いてg+h+i線を積算光量が $300\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ となるように全面露光した。次いで、上記樹脂膜に対し、オープン中、230、60分間の条件下で熱硬化処理を行った。次いで、得られた硬化膜の膜厚(第1膜厚)を計測した。次いで、上記硬化膜を、70のTOK106(東京応化工業(株)製)中に15分間浸漬した後、純水で30秒間リンスした。このとき、上記硬化膜のリンス後における膜厚を第2膜厚として、次の式から膨潤率を算出した。

20

膨潤率： $[(\text{第2膜厚} - \text{第1膜厚}) / (\text{第1膜厚})] \times 100(\%)$

次いで、上記硬化膜をオープン中で、230、15分間加熱し、加熱後の膜厚(第3膜厚)を計測した。そして、下記式からリカバー率を算出した。

30

リカバー率： $[(\text{第3膜厚}) / (\text{第1膜厚})] \times 100(\%)$

【0130】

(感度)

実施例1~5および比較例1について、次のようにして感度を測定した。まず、得られた感光性樹脂組成物を縦100mm、横100mmサイズのコーニング社製1737ガラス基板に回転塗布し、100、120秒間ホットプレートにてベーク後、約 $3.5\ \mu\text{m}$ 厚の薄膜Aを得た。この薄膜にキヤノン(株)製g+h+i線マスクアライナー(PLA-501F)にて $5\ \mu\text{m}$ のホールパターンのマスクを使用し露光した。次いで、現像液を用いて23、90秒間現像することでレジストパターンを形成した。なお、実施例1、2においては上記現像液として0.5質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を、実施例3および比較例1においては上記現像液として2.38質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を、それぞれ使用して現像処理を行った。次いで、形成されたレジストパターンをSEM観察し、 $5\ \mu\text{m}$ 角のホールパターンが得られるときの露光量( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )を感度とした。

40

【0131】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	
ポジ型感光性樹脂組成物	ポリマー	合成例1	10.0 (60.8)					
		合成例2		10.0 (66.4)				
		合成例3			10.0 (60.8)	10.0 (60.8)	10.0 (60.8)	
		合成例4						10.0 (66.4)
	PA-28	2.2 (13.4)	2.0 (13.3)	2.2 (13.4)	2.2 (13.4)	2.2 (13.4)	2.0 (13.3)	
	セロキサイド2081	3.0 (18.2)	2.0 (13.3)	3.0 (18.2)			2.0 (13.3)	
	LX-01				3.0 (18.2)			
	EHPE-3150					3.0 (18.2)		
	CPI-110B	0.2 (1.2)	0.5 (3.3)	0.2 (1.2)	0.2 (1.2)	0.2 (1.2)	0.5 (3.3)	
	KBM-403	1.0 (6.1)	0.5 (3.3)	1.0 (6.1)	1.0 (6.1)	1.0 (6.1)	0.5 (3.3)	
F-557	0.05 (0.3)	0.05 (0.3)	0.05 (0.3)	0.05 (0.3)	0.05 (0.3)	0.05 (0.3)		
耐アンダーカット性	○	○	○	○	○	×		
耐クラック性	○	○	○	○	○	×		
リワーク特性	○	○	○	○	○	×		
現像後残膜率(%)	90	92	99	99	99	95		
ポストベーク後残膜率(%)	85	87	84	81	86	90		
現像性	○	○	○	○	○	○		
比誘電率	3.4	3.3	3.4	3.2	3.5	4.5		
透過率(%)	89	91	89	89	91	92		
膨潤率(%)	4	4	4	2	9	15		
リカバー率(%)	100	100	95	98	102	96		
感度(mJ/cm <sup>2</sup> )	330	320	270	400	600	490		

10

20

## 【0132】

表1中において、感光性樹脂組成物に含まれる各成分の配合量を示す数値のうち、かっこ外の数値は各成分の質量(g)を、かっこ内の数値は樹脂組成物の全固形分(すなわち、溶媒を除く成分)を100質量%としたときの各成分の配合割合(質量%)を、それぞれ示している。

## 【0133】

(実施例6)

合成例1により合成されたポリマー10.0g、ダイセル株式会社製セロキサイド2081を2.0g、ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート(サンアプロ製CPI-110B)を0.5g、密着性を改善するためにKBM-403(信越シリコン社製)を0.5g、回転塗布の際にレジスト膜上にできる放射線状のストリーションを防止するためにF-557(DIC製)を0.05g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート:ジエチレングリコールメチルエチルエーテル:ベンジルアルコール=42.5:50:7.5の混合溶媒に固形分20%となるよう溶解した。これを、0.2μmのPTFEフィルターで濾過して、ネガ型感光性樹脂組成物を調製した。

30

## 【0134】

(実施例7)

ポリマーとして合成例2で合成されたものを用いた以外、実施例6と同様にネガ型感光性樹脂組成物を調整した。なお、各成分の配合量は表2に示すとおりである。

40

## 【0135】

(耐アンダーカット性)

実施例6、7について、次のようにして耐アンダーカット性を評価した。まず、得られた感光性樹脂組成物を縦100mm、横100mmサイズのコーニング社製1737ガラス基板に回転塗布し、100、120秒間ホットプレートにてベーク後、約3.5μm厚の薄膜を得た。この薄膜にキヤノン(株)製g+h+i線マスクアライナー(PLA-501F)にて10μmのホールパターンのマスクを使用し露光した。次いで、上記薄膜を140、120秒間ホットプレートにてベークした。次いで、0.5質量%水酸化テ

50

トラメチルアンモニウム水溶液を用いて23、90秒間現像することでパターン付きの薄膜を得た。この薄膜にPLA-501Fにて300mJ/cm<sup>2</sup>全面露光した後、オープン中で230、60分間加熱することによりポストベーク処理を行った。上記薄膜に形成されたホールパターンの断面をSEM観察し、ホールパターンの下端にアンダーカットが観察されなかったものを、アンダーカットが観察されたものをxとして、耐アンダーカット性の評価を行った。

#### 【0136】

(耐クラック性)

実施例6、7について、次のようにして耐クラック性の評価を行った。まず、得られた感光性樹脂組成物を縦100mm、横100mmサイズのコニング社製1737ガラス基板に回転塗布し、100、120秒間ホットプレートにてベーク後、約3.5μm厚の薄膜を得た。この薄膜にキヤノン(株)製g+h+i線マスクアライナー(PLA-501F)にて10μmのホールパターンのマスクを使用し露光した。次いで、上記薄膜を140、120秒間ホットプレートにてベークした。次いで、0.5質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて23、90秒間の条件で現像することでレジストパターンを形成した。次いで、形成されたレジストパターンの表面をSEM観察し、薄膜にクラックが入っているものをx、クラックがないものをとした。

#### 【0137】

(薄膜パターンの形成)

実施例6、7について、次のようにして薄膜パターンを形成した。まず、得られた感光性樹脂組成物を、縦100mm、横100mmサイズのコニング社製1737ガラス基板に回転塗布し(回転数300~2500rpm)、100、120秒間ホットプレートにてベーク後、約3.5μm厚の薄膜Aを得た。この薄膜Aにキヤノン(株)製g+h+i線マスクアライナー(PLA-501F)にて10μmのラインとスペースの幅が1:1となるように、最適露光量で露光し、140、120秒間ホットプレートにてベークした。その後、上記薄膜を、0.5質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて23、90秒間現像することで、ラインとスペース幅が1:1のライン&スペースパターン付き薄膜Bを得た。この薄膜BをPLA-501Fにて300mJ/cm<sup>2</sup>全面露光した後、オープン中で230、60分間加熱することによりポストベーク処理を行い、約3.0μm厚のパターン付き薄膜Cを得た。

#### 【0138】

(現像後、ポストベーク後残膜率の評価)

実施例6、7について、上述の薄膜パターンの形成により得られた薄膜Aと薄膜Bと薄膜Cの膜厚から、以下の式より残膜率を算出した。

$$\text{現像後残膜率(\%)} = \left[ \frac{\text{薄膜Bの膜厚}(\mu\text{m})}{\text{薄膜Aの膜厚}(\mu\text{m})} \right] \times 100$$

$$\text{ポストベーク後残膜率(\%)} = \left[ \frac{\text{薄膜Cの膜厚}(\mu\text{m})}{\text{薄膜Aの膜厚}(\mu\text{m})} \right] \times 100$$

#### 【0139】

(現像性の評価)

実施例6、7について、上述の薄膜パターンの形成により得られた薄膜Bの10μmのパターンをSEM(走査型電子顕微鏡)にて観察した。スペース部分に残渣が見られた場合はx、残渣が見られない場合にはとして現像性を評価した。

#### 【0140】

(比誘電率の評価)

実施例6、7について、次のようにして比誘電率を測定した。まず、得られた感光性樹脂組成物を、アルミニウム基板に回転塗布し(回転数300~2500rpm)、100、120秒間ホットプレートにてベーク後、約3.5μmの薄膜を得た。次いで、上記薄膜を、キヤノン(株)製g+h+i線マスクアライナー(PLA-501F)を用いて300mJ/cm<sup>2</sup>全面露光した。次いで、露光後の上記薄膜を140、120秒間の条件でホットプレートにてベークした。次いで、オープン中で230、60分間加熱す

10

20

30

40

50

ることによりポストベーク処理を行い、パターンのない $3.0\ \mu\text{m}$ 厚の薄膜をアルミニウム基板上に得た。その後、この薄膜上に金電極を形成し、室温(25)、10kHzにおける条件で、Hewlett Packard社製LCRメータ(4282A)を用いて得られた静電容量から比誘電率を算出した。

#### 【0141】

(透過率の評価)

実施例6、7について、次のようにして透過率を測定した。まず、得られた感光性樹脂組成物を、縦100mm、横100mmサイズのコーニング社製1737ガラス基板に回転塗布し(回転数300~2500rpm)、100、120秒間ホットプレートにてベーク後、約 $3.5\ \mu\text{m}$ の薄膜を得た。次いで、上記薄膜を、キヤノン(株)製g+h+i線マスクアライナー(PLA-501F)を用いて $300\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 全面露光した。次いで、露光後の上記薄膜を140、120秒間の条件でホットプレートにてベークした。次いで、上記薄膜を、0.5質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて23、90秒間現像した後、純水でリンスする。次いで、オープン中で230、60分間加熱することによりポストベーク処理を行い、パターンのない薄膜をガラス基板上に得た。この薄膜について光の波長400nmにおける透過率(%)を、紫外-可視分光光度計を用いて測定し、膜厚 $3\ \mu\text{m}$ に換算した数値を透過率とした。

10

#### 【0142】

(薬液耐性の評価)

実施例6、7について、次のようにして膨潤率およびリカバー率を測定した。まず、得られた感光性樹脂組成物を、縦100mm、横100mmサイズのコーニング社製1737ガラス基板に回転塗布し、ホットプレートを用いて100、120秒の条件でプリベークすることにより、約 $3.5\ \mu\text{m}$ 厚の樹脂膜を得た。次いで、上記樹脂膜を、キヤノン(株)製g+h+i線マスクアライナー(PLA-501F)を用いて $300\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 全面露光した。次いで、露光後の上記樹脂膜を140、120秒の条件でベークした。次いで、上記樹脂膜を現像液(0.5wt%TMAH)に90秒浸した後、純水でリンスした。次いで、上記樹脂膜に対し、オープン中、230、60分間の条件下で熱硬化処理を行った。次いで、得られた硬化膜の膜厚(第1膜厚)を計測した。次いで、上記硬化膜を、70のTOK106(東京応化工業(株)製)中に15分間浸漬した後、純水で30秒間リンスした。このとき、上記樹脂膜のリンス後における膜厚を第2膜厚として、次の式から膨潤率を算出した。

20

膨潤率： $[(\text{第2膜厚} - \text{第1膜厚}) / (\text{第1膜厚})] \times 100 (\%)$

次いで、上記硬化膜をオープン中で、230、15分間加熱し、加熱後の膜厚(第3膜厚)を計測した。そして、下記式からリカバー率を算出した。

リカバー率： $[(\text{第3膜厚}) / (\text{第1膜厚})] \times 100 (\%)$

30

#### 【0143】

(感度)

実施例6、7について、次のようにして感度を測定した。まず、得られた感光性樹脂組成物を縦100mm、横100mmサイズのコーニング社製1737ガラス基板に回転塗布し、100、120秒間ホットプレートにてベーク後、約 $3.5\ \mu\text{m}$ 厚の薄膜Aを得た。この薄膜にキヤノン(株)製g+h+i線マスクアライナー(PLA-501F)にて $20\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ ずつ露光量を変動させて露光した。次いで、140、120秒間、ホットプレートにてベークし、0.5質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で23、90秒間現像、純水リンスを施した後、薄膜Bを得た。そして、薄膜B/薄膜A $\times 100 = 95\%$ となる露光量を感度( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )とした。

40

#### 【0144】

【表 2】

		実施例6	実施例7	
ネガ型感光性樹脂組成物	ポリマー	合成例1	10.0 (76.6)	
		合成例2		10.0 (73.8)
		合成例3		
		合成例4		
	PA-28			
	セロキサイド2081		2.0 (15.3)	2.0 (14.8)
	CPI-110B		0.5 (3.8)	0.5 (3.7)
	KBM-403		0.5 (3.8)	1.0 (7.4)
	F-557		0.05 (0.4)	0.05 (0.4)
	耐アンダーカット性		○	○
耐クラック性		○	○	
現像後残膜率(%)		83	81	
ポストベーク後残膜率(%)		91	90	
現像性		○	○	
比誘電率		3.4	3.5	
透過率(%)		98	98	
膨潤率(%)		0	1	
リカバー率(%)		97	96	
感度(mJ/cm <sup>2</sup> )		420	240	

10

## 【0145】

20

表2中において、感光性樹脂組成物に含まれる各成分の配合量を示す数値のうち、かっこ外の数値は各成分の質量(g)を、かっこ内の数値は樹脂組成物の全固形分(すなわち、溶媒を除く成分)を100質量%としたときの各成分の配合割合(質量%)を、それぞれ示している。

## 【符号の説明】

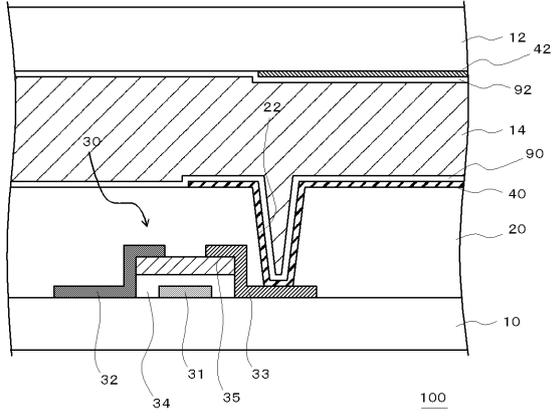
## 【0146】

- 10 基板
- 12 対向基板
- 14 液晶層
- 20 絶縁膜
- 22 開口
- 30 トランジスタ
- 31 ゲート電極
- 32 ソース電極
- 33 ドレイン電極
- 34 ゲート絶縁膜
- 35 半導体層
- 40、42 配線
- 90、92 配向膜
- 100 電子装置

30

40

【図1】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-237506(JP,A)  
特開2009-111356(JP,A)  
特表2005-531680(JP,A)  
特表2001-516804(JP,A)  
特開平11-228536(JP,A)  
特開2004-190008(JP,A)  
国際公開第2015/141528(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 232/00  
G03F 7/00