(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2006-111802
(P2006-111802A)
(43)公開日　平成18年4月27日(2006.4.27)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08F 20/30	(2006.01)	C08F	20/30	2H025
C08G 59/62	(2006.01)	C08G	59/62	4J036
C09D 133/14	(2006.01)	C09D	133/14	4J038
C09D 163/00	(2006.01)	C09D	163/00	4J100
G03F 7/039	(2006.01)	G03F	7/039　601	

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 16 頁）　最終頁に続く

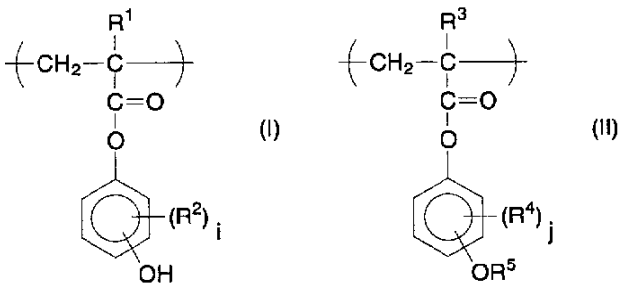
(21)出願番号　特願2004-302700 (P2004-302700)
(22)出願日　平成16年10月18日 (2004.10.18)

(71)出願人　000187068
昭和高分子株式会社
東京都千代田区神田錦町３丁目２０番地
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100108578
弁理士　高橋　詔男
(74)代理人　100089037
弁理士　渡邊　隆
(74)代理人　100101465
弁理士　青山　正和
(74)代理人　100094400
弁理士　鈴木　三義
(74)代理人　100107836
弁理士　西　和哉

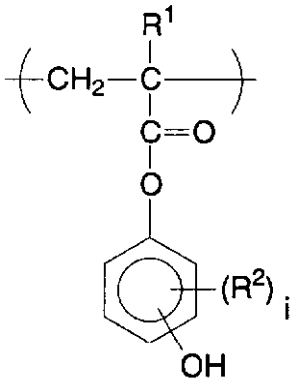
最終頁に続く

(54)【発明の名称】重合体、フォトレジスト、エポキシ硬化剤および塗料

(57)【要約】
【課題】　感度、解像度が高いフォトレジスト、耐熱性および電気特性に優れる硬化物を得ることができるエポキシ硬化剤、各種基材への密着性、耐熱性、耐水性に優れる塗料、フォトレジスト用樹脂として有用な重合体を提供する。
【解決手段】　式（Ｉ）の構成単位を有する重合体を含有するフォトレジスト、エポキシ硬化剤、塗料（R^1 は水素原子またはメチル基、R^2 は炭素数１～４のアルキル基、ｉは０～４の整数を表す）；および、式（II）の構成単位を有する重合体（R^3 は水素原子またはメチル基、R^4 は炭素数１～４のアルキル基、R^5 は酸で脱離する保護基、ｊは０～４の整数を表す）。
【化１】

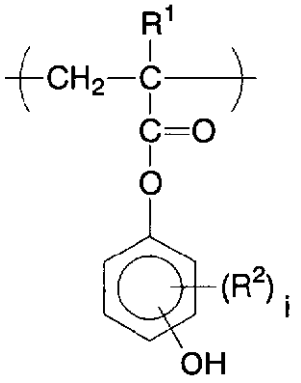


【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式（Ｉ）で示される構成単位を有する重合体を含有することを特徴とするフォトレジスト。
【化１】



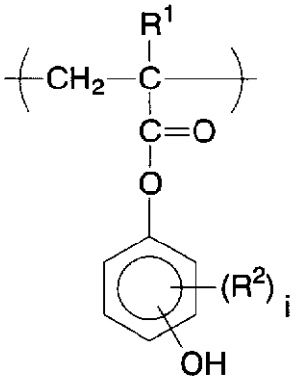
(I)

（式中、R^1 は、水素原子またはメチル基を表し、R^2 は、炭素数１～４のアルキル基を表し、ｉは０～４の整数を表す。）
【請求項２】
下記式（Ｉ）で示される構成単位を有する重合体を含有することを特徴とするエポキシ硬化剤。
【化２】



(I)

（式中、R^1 は、水素原子またはメチル基を表し、R^2 は、炭素数１～４のアルキル基を表し、ｉは０～４の整数を表す。）
【請求項３】
下記式（Ｉ）で示される構成単位を有する重合体を含有することを特徴とする塗料。
【化３】



(I)

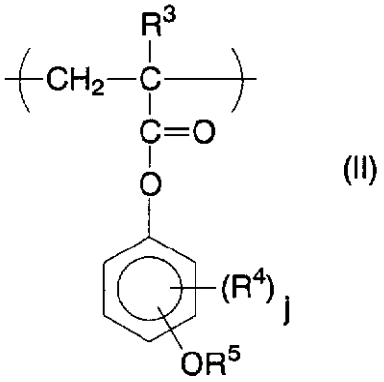
（式中、R^1 は、水素原子またはメチル基を表し、R^2 は、炭素数１～４のアルキル基を

表し、ｉは０～４の整数を表す。）

【請求項４】

下記式（II）で示される構成単位を有することを特徴とする重合体。

【化４】



(II)

（式中、R^3 は、水素原子またはメチル基を表し、R^4 は、炭素数１～４のアルキル基を表し、R^5 は、酸で脱離する保護基を表し、ｊは０～４の整数を表す。）

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、重合体、フォトレジスト、エポキシ硬化剤および塗料に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年、ＬＳＩ等の半導体集積回路はその集積度を益々高めており、半導体集積回路の製造においては超微細パターンの加工が必要となってきている。そのため、フォトリソグラフィーに使用される光源波長は益々短波長化し、従来のｇ線、ｉ線に代わってエキシマレーザー光の使用が検討され、実用化に至っている。特にエキシマレーザー光を使用した場合は、高感度のフォトレジストとして、化学増幅型ポジ型フォトレジストが開発されている。化学増幅型ポジ型フォトレジストは、樹脂、および露光により酸を発生する物質（光酸発生剤）を含んでおり、以下の工程によりパターンを形成する。まず、フォトレジストをスピンコーター等で基板に塗布し、乾燥により塗膜を得る。次に、パターン露光により酸が発生し、露光後の加熱処理（ＰＥＢ）により酸の拡散、および酸による触媒反応が起こり、溶解抑止剤が失活して、あるいは樹脂の酸性基の保護基が脱離して、露光部分がアルカリ現像液に可溶となる。

【０００３】

化学増幅型ポジ型フォトレジストに使用される樹脂としては、例えば、特許文献１に記載されるポリヒドロキシスチレン系の樹脂、特許文献２に記載されるアクリル系樹脂、特許文献３に記載されるフェノール性水酸基が酸で脱離する保護基で保護されたノボラック樹脂などが検討されている。フォトレジストの高感度化、高解像度化には、露光に対する光透過性、ドライエッチング時に発生する熱でパターンの型崩れが起こらないための耐熱性、そしてなによりもアルカリ溶解性が必要とされる。しかしながら、これら樹脂は、光透過性、アルカリ溶解性、耐熱性を同時に、かつ十分に満足するものではなかった。

また、これら樹脂を用いた化学増幅型ポジ型フォトレジストは、近年ではエキシマレーザーを使用したフォトリソグラフィーのみならず、従来のｇ線、ｉ線を使用したフォトリソグラフィーへの適用も検討されており、さらなる高感度化、高解像度化が求められている。

【０００４】

本発明者らは、特許文献４にて、フォトレジストのさらなる高感度化、高解像度化を目指すべく、光透過性、アルカリ溶解性、耐熱性がポリヒドロキシスチレンよりも優れるＮ－置換アクリルアミド単位を有する重合体を提案した。また、特許文献５には、フェノー

ル性水酸基が酸で脱離する保護基で保護されたＮ－置換アクリルアミド単位を有する重合体が示されている。しかしながら、これら重合体は、構造中にアミド結合を有しているため、これが露光により発生した酸を消費する（クエンチャーとして作用する）ことにより、実質的にフォトレジストの高感度化、高解像度化が達成されない。

【特許文献１】特開２００４－１０９９５９号公報
【特許文献２】特開２００４－１２６６０５号公報
【特許文献３】特開２００４－１１５７２４号公報
【特許文献４】特開２００３－７３４２４号公報
【特許文献５】特開平６－２１４３８７号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

よって、本発明の目的は、従来のものよりも感度および解像度が高いフォトレジストを提供することことにある。

また、本発明の目的は、耐熱性および電気特性に優れる硬化物を得ることができるエポキシ硬化剤を提供することことにある。

また、本発明の目的は、各種基材への密着性、耐熱性、耐水性に優れる塗料を提供することことにある。

また、本発明の目的は、フォトレジストの高感度化、高解像度化を可能にするため、良好な光透過性、アルカリ溶解性、耐熱性を同時に満たし、かつ露光により発生した酸を消費しない、フォトレジスト用樹脂として有用な重合体を提供することことにある。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

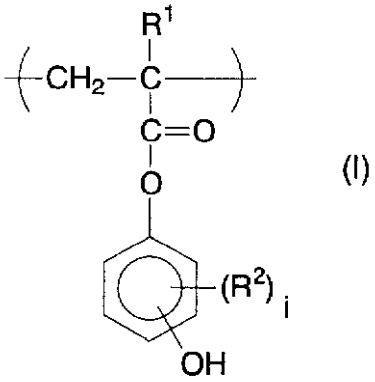
本発明者らは、鋭意検討を加えた結果、下記式（Ｉ）で示される構成単位を有する重合体が、良好な光透過性、アルカリ溶解性、耐熱性を同時に満たし、フォトレジスト用樹脂として有用であることを見出し、本発明を完成した。

【０００７】

すなわち、本発明のフォトレジストは、下記式（Ｉ）で示される構成単位を有する重合体を含有することを特徴とするものである。（式中、R^1 は、水素原子またはメチル基を表し、R^2 は、炭素数１～４のアルキル基を表し、ｉは０～４の整数を表す。）

【０００８】

【化１】



(I)

【０００９】

また、本発明のエポキシ硬化剤は、上記式（Ｉ）で示される構成単位を有する重合体を含有することを特徴とするものである。

また、本発明の塗料は、上記式（Ｉ）で示される構成単位を有する重合体を含有することを特徴とするものである。

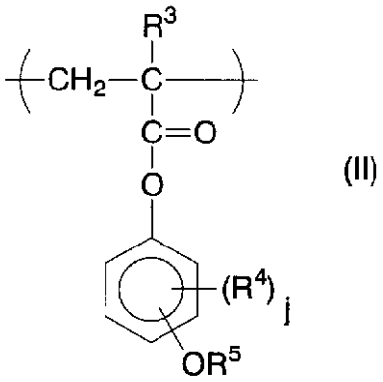
【００１０】

また、本発明の重合体は、下記式（II）で示される構成単位を有することを特徴とする

重合体。（式中、R^3 は、水素原子またはメチル基を表し、R^4 は、炭素数１～４のアルキル基を表し、R^5 は、酸で脱離する保護基を表し、ｊは０～４の整数を表す。）

【００１１】

【化２】



(II)

【発明の効果】

【００１２】

本発明のフォトレジストは、上記式（Ｉ）で示される構成単位を有する重合体を含有しているので、従来のものよりも感度および解像度が高い。

また、本発明のエポキシ硬化剤は、上記式（Ｉ）で示される構成単位を有する重合体を含有しているので、耐熱性および電気特性に優れる硬化物を得ることができる。

また、本発明の塗料は、上記式（Ｉ）で示される構成単位を有する重合体を含有しているので、各種基材への密着性、耐熱性、耐水性に優れる。

また、本発明の重合体は、良好な光透過性、アルカリ溶解性、耐熱性を同時に満たし、かつ露光により発生した酸を消費しないため、フォトレジスト用樹脂として有用である。これにより、フォトレジストの高感度化、高解像度化が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１３】

以下、本発明を詳細に説明する。ここで、「（メタ）アクリロイル」は「アクリロイルおよび／またはメタクリロイル」を意味し、「（メタ）アクリル」は「アクリルおよび／またはメタクリル」を意味する。

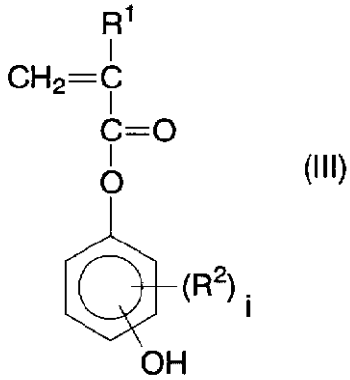
【００１４】

＜重合体（Ｉ）＞

上記式（Ｉ）で示される構成単位を有する重合体（以下、重合体（Ｉ）と記す）は、下記式(III)で示される重合性化合物（以下、重合性化合物(III)と記す）の単独重合体、または重合性化合物(III)と他の重合性単量体との共重合体である。（式中、R^1 は、水素原子またはメチル基を表し、R^2 は、炭素数１～４のアルキル基を表し、ｉは０～４の整数を表す。）

【００１５】

【化３】



(III)

【００１６】

重合性化合物(III)は、上記式(III)に示す通り、フェノールのベンゼン核と不飽和基とが、エステル結合を介して結合していることが必要である。これは、フェノールのベンゼン核と（メタ）アクリロイル基との間にアルキレン鎖が入ると、アルカリ溶解性および耐熱性が悪くなる傾向があるためである。また、フェノールのベンゼン核と不飽和基とが、アミド結合を介して結合している構造を有する重合体は、化学増幅型ポジ型レジストとした場合に、露光により発生した酸を捕捉するため、高感度が得られない傾向にある。

【００１７】

重合性化合物(III)は、二価フェノール類と（メタ）アクリル酸無水物とを反応させて得られる。この場合、反応生成物としては、二価フェノール類の一方の水酸基のみが（メタ）アクリロイル化された上記式(III)の化合物の他に、二価フェノール類の両方の水酸基が（メタ）アクリロイル化された化合物が生成する。この両方の水酸基が（メタ）アクリロイル化された化合物が含まれていると、重合時にスポットゲルを発生することがあるので、この化合物は精製により取り除くことが好ましい。

【００１８】

二価フェノール類としては、例えば、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、メチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルヒドロキノンなどが挙げられる。

二価フェノール類と（メタ）アクリル酸無水物とを反応させる際のモル比は、二価フェノール類１．０モルに対し、（メタ）アクリル酸無水物０．５～１．２モル、好ましくは０．８～１．１モルである。二価フェノール類１．０モルに対し（メタ）アクリル酸無水物が０．５モル未満では、収率が低く好ましくない。また、二価フェノール類１．０モルに対し（メタ）アクリル酸無水物が１．２モルを超えると、二価フェノール類の両方の水酸基が（メタ）アクリロイル化された化合物が多く生成し、好ましくない。

【００１９】

反応の際には、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの溶媒を使用することが好ましい。溶媒の使用量は、二価フェノール類と（メタ）アクリル酸無水物との合計量１００質量部に対して、０～１０００質量部、好ましくは１０～２００質量部である。反応は、室温から１２０℃の範囲で、１～２４時間行われる。

【００２０】

反応の際には、触媒を使用することが好ましく、中でも酸性触媒を使用することが好ましい。具体的には、蓚酸、酢酸などの有機カルボン酸；ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などの有機スルホン酸；塩酸、硫酸、燐酸などの無機酸が挙げられる。触媒の使用量は、二価フェノール類と（メタ）アクリル酸無水物との合計量１００質量部に対して、０．０１～２０質量部であり、使用する溶媒量、反応温度を考慮して決定する。この反応を塩基性触媒の存在下で行うと、二価フェノール類の両方の水酸基が（メタ）アクリロイル化された化合物が多く生成し、好ましくない。

【００２１】

得られた反応溶液を水で繰り返し洗浄し、析出した結晶を濾過、乾燥することで、未反応の二価フェノール類を除去することができる。また、ヘキサン等の非極性溶媒により、二価フェノール類の両方の水酸基が（メタ）アクリロイル化された化合物を除去することができる。

【００２２】

他の重合性化合物としては、例えば、スチレン、ヒドロキシスチレン、イソプロペニルフェノール、メトキシスチレン、エトキシエトキシスチレン、ｔ－ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、ｔ－ブトキシカルボニロキシスチレンなどの芳香族ビニル化合物；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ｎ－ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸アダマンチルなどの（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシ）ベンジル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－４－ヒドロキシフェニル（メタ）アクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド類；Ｎ－ヒドロキシフェニルマレイミド、アクリロニトリル、インデンなどが挙げられる。また、珪素またはフッ素を含有する重合性化合物、スルホン基またはスルホン酸ナトリウムを含有する重合性化合物などが挙げられる。これらの重合性化合物は、重合体（Ｉ）をフォトレジストに使用する際における、アルカリ溶解性、光透過性、耐熱性、密着性、柔軟性、塗膜やパターンの強度などの調節の目的で、任意に使用できる。

【００２３】

また、他の重合性化合物として、酸解離性の（メタ）アクリル酸エステル、例えば、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸２－テトラヒドロピラニル、（メタ）アクリル酸２－テトラヒドロフラニル、（メタ）アクリル酸１－エチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸２－エチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸２－エチル－２－アダマンチル、（メタ）アクリル酸１－エトキシエチル、（メタ）アクリル酸１－メトキシプロピル、（メタ）アクリル酸３－オキサシクロペンタ－２－オン－１－イルなどを用いることができる。

【００２４】

重合体（Ｉ）は、常法の重合方法により、重合性化合物(III)を単独重合、または重合性化合物(III)と他の重合性化合物とを共重合することにより得られる。具体的には、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、配位アニオン重合などが挙げられる。

重合体（Ｉ）の質量平均分子量は、ポリスチレンを標準とするＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィー）測定において、１，０００～１００，０００であり、フォトレジスト用としてはアルカリ溶解性、耐熱性の点で、好ましくは５，０００～５０，０００である。分子量を調節するために、連鎖移動剤を使用することもできる。

【００２５】

＜フォトレジスト＞

本発明のフォトレジストは、重合体（Ｉ）を含有するものであり、必要に応じて、これと、光酸発生剤、有機溶剤などとを混合したものである。

光酸発生剤は、使用する光源波長により適宜選択される。ｇ線、ｉ線では、ジアゾナフトキノン系光酸発生剤が用いられる。ＫｒＦ、ＡｒＦエキシマレーザーでは、オニウム塩類、スルホン酸エステル類、ハロゲン系化合物類、シアノ基を有するオキシムスルホネートなどの光酸発生剤が用いられる。有機溶剤としては、一般に使用されているＰＧＭＥＡ（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）、乳酸エチルなどが使用できる。

【００２６】

本発明のフォトレジストの用途としては、半導体集積回路の製造等に使用される微細加工用フォトレジスト、半導体集積回路の周辺材料に使用されるバンプ形成用レジスト、再配線用レジスト等の厚膜レジスト、感光性絶縁膜、プリント基板やフラットパネルディスプレイの製造等に使用されるエッチングレジスト、メッキレジスト、ソルダーレジスト、

カラーフィルターレジスト、写真製版やデジタル製版に用いられる印刷版（ＰＳ版、ＣＴＰ版）の感光層などといった、各種フォトレジストが挙げられる。

【００２７】

重合体（Ｉ）と、光酸発生剤と、有機溶剤とを含有する組成物を、基材に塗布、乾燥し、パターンマスクを介した露光、もしくはレーザーによるダイレクト描画を行い、必要に応じて加熱工程を経た後、アルカリ水溶液で現像すると、ポジ画像が得られる。

また、重合体（Ｉ）と、エポキシ樹脂、メトキシメチル化メラミン樹脂などの架橋剤と、光酸発生剤と、有機溶剤とを含有する組成物、あるいは不飽和二重結合が導入された重合体（Ｉ）と、光ラジカル発生剤と、有機溶剤とを含有する組成物を、基材に塗布、乾燥し、パターンマスクを介した露光、もしくはレーザーによるダイレクト描画を行い、必要に応じて加熱工程を経た後、アルカリ水溶液で現像すると、ネガ画像が得られる。

【００２８】

＜エポキシ硬化剤＞

本発明のエポキシ硬化剤は、重合体（Ｉ）を含有するものであり、必要に応じて、硬化促進剤を含有するものである。また、重合体（Ｉ）と、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂など他のエポキシ硬化剤とを併用してもよい。

エポキシ硬化剤は、エポキシ樹脂と反応して三次元橋かけ構造を形成し、エポキシ樹脂を硬化させるものである。本発明のエポキシ硬化剤は、特に、絶縁材料に使用されるエポキシ樹脂の硬化剤として好適である。

具体的用途としては、半導体封止材、積層板、接着剤、注型用、ＦＲＰなどが挙げられる。

【００２９】

＜塗料＞

本発明の塗料は、重合体（Ｉ）を含有するものであり、必要に応じて、これと、顔料、各種添加剤、有機溶剤などとを混合したものである。

本発明の塗料は、各種コーティング剤、プライマー等に用いられる。

【００３０】

＜重合体（II）＞

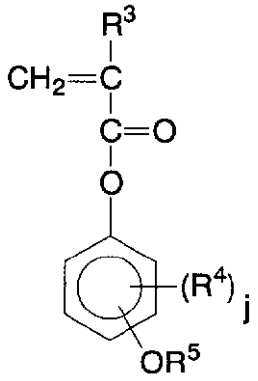
本発明の重合体は、上記式（II）で示される構成単位を有する重合体（以下、重合体（II）と記す）である。フェノール性水酸基の保護基であるR^5は、酸で脱離する基であり、このような保護基としては、例えば、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、１－エトキシエチル基、テトラヒドロ－２－ピラニル基などが挙げられる。化学増幅ポジ型フォトレジストの場合は、酸で脱離する保護基でアルカリ可溶性基が保護された比較的低分子量の化合物を混合することも検討されており、アルカリ可溶性化合物のフェノール性水酸基またはカルボキシル基を、酸で脱離する保護基で保護した化合物が用いられる。

【００３１】

重合体（II）は、上記重合体（Ｉ）のフェノール性水酸基の一部または全部に保護基を導入する方法；下記式（IV）で示される、重合性化合物(III）に保護基を導入した重合性化合物（以下、重合性化合物（IV）と記す）を単独重合、または重合性化合物（IV）と他の重合性化合物とを共重合する方法；重合性化合物(III）と重合性化合物(IV)と、必要に応じて他の重合性化合物とを共重合する方法；重合性化合物（IV）の重合体における保護基の一部を脱離する方法；などで製造することができる。

【００３２】

【化４】



(IV)

【００３３】

（式中、R^3は、水素原子またはメチル基を表し、R^4は、炭素数１～４のアルキル基を表し、R^5は、酸で脱離する保護基を表し、ｊは０～４の整数を表す。）

他の重合性化合物としては、上述の重合体（Ｉ）で使用した他の重合性化合物を用いることができる。

また、他の重合性化合物として、上述の酸解離性の（メタ）アクリル酸エステルを用いることができる。

【００３４】

重合体（II）の質量平均分子量は、ポリスチレンを標準とするＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィー）測定において、１，０００～１００，０００であり、フォトレジスト用としてはアルカリ溶解性、耐熱性の点で、好ましくは５，０００～５０，０００である。分子量を調節するために、連鎖移動剤を使用することもできる。

【００３５】

本発明の重合体（II）は、重合体（Ｉ）と同様に、微細加工用フォトレジスト、バンプ形成用レジスト、再配線用レジスト等の厚膜レジスト、感光性絶縁膜、エッチングレジスト、メッキレジスト、ソルダーレジスト、カラーフィルターレジスト、印刷版（ＰＳ版、ＣＴＰ版）の感光層などといった各種フォトレジスト；エポキシ硬化剤；各種コーティング剤、プライマー等の塗料に用いることができる。

【００３６】

＜作用＞

以上説明した重合体（Ｉ）は、フェノールのベンゼン核と不飽和基とが、エステル結合を介して結合し、フェノールのベンゼン核と不飽和基との間にアルキレン鎖が入っていない重合性化合物(III)に由来する構成単位を有しているので、アルカリ溶解性および耐熱性が良好である。また、エステル結合を有するため、紫外線領域での光透過性も良好である。そして、露光により発生した酸を捕捉する基を有していない。よって、このような重合体（Ｉ）を含有する本発明のフォトレジストは、高感度化、高解像度化が可能となる。

【００３７】

また、重合体（Ｉ）は、不飽和二重結合の重合により得られるものであり、エポキシ硬化剤として通常用いられるフェノール・ホルムアルデヒド樹脂に比べて低分子量成分が少ない。よって、このような重合体（Ｉ）を含有する本発明のエポキシ硬化剤は、耐熱性に優れる硬化物を得ることができる。また、重合体（Ｉ）は、主鎖がアルキレン鎖で構成された重合体であるため、自由体積が大きく、重合体（Ｉ）を含有する本発明のエポキシ硬化剤は、吸水率が低く、電気特性に優れる硬化物を得ることができる。

また、重合体（Ｉ）は、適度な疎水性と親水性とを兼ね備えているため、各種添加剤への相溶性に優れ、このような重合体（Ｉ）を含有する本発明の塗料は、各種基材への密着性に優れる。

【００３８】

また、本発明の重合体（II）は、重合体（Ｉ）のフェノール性水酸基の一部または全部

が酸で脱離する基で保護された重合体であり、フェノールのベンゼン核と不飽和基とが、エステル結合を介して結合した重合性化合物（IV）に由来する構成単位を有しているので、耐熱性が良好である。また、紫外線領域での光透過性に優れ、露光により発生した酸を捕捉する基を有していない。発生した酸の作用で脱保護が起こると、アルカリ溶解速度が極端に速くなる。よって、このような重合体（II）は、特にフォトレジスト用樹脂として有用であり、フォトレジストの高感度化、高解像度化が可能となる。

【実施例】

【００３９】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

【００４０】

本実施例における重合体の評価は、以下のようにして行った。

（質量平均分子量）

ＧＰＣを用い、ポリスチレン換算で質量平均分子量を求めた。

（アルカリ溶解速度）

アルカリ溶解速度は、２．３８質量％のＴＭＡＨ（水酸化テトラメチルアンモニウム）水溶液を用い、現像前後の膜厚の差を現像時間で割った値として定義した。

【００４１】

（光透過率）

重合体をメタノールに溶解して、０．２４ｇ／Ｌのメタノール溶液を用意した。この溶液の光透過率を紫外可視分光光度計で測定した。

（ＤＳＣ変曲点）

窒素雰囲気下、１０℃／ｍｉｎの昇温速度で測定した。

【００４２】

［製造例１］

４－ヒドロキシフェニルメタクリレートの合成：

フラスコにヒドロキノン１１００ｇ（１０モル）、メタクリル酸無水物１５４０ｇ（１０モル）およびジオキサン２５００ｇを入れ、窒素雰囲気下にて６５℃まで昇温した。その溶液に、パラトルエンスルホン酸１．０ｇを添加し、６５℃で１５時間反応させ、炭酸ナトリウムで中和した。イオン交換水で洗浄を繰り返し、析出した結晶を濾過、乾燥し、白色の粗結晶１３２０ｇを得た。この粗結晶をヘキサンで再結晶し白色の結晶４００ｇを得た。窒素雰囲気下、昇温速度１０℃／ｍｉｎのＤＳＣ測定（示差走査熱量測定）から融点は１１７℃であった。得られた結晶の ^{1}Ｈ－ＮＭＲおよび ^{13}Ｃ－ＮＭＲチャートを図１および図２に示す。

【００４３】

［製造例２］

２－ヒドロキシフェニルメタクリレートの合成：

製造例１のヒドロキノンをカテコールに変えた以外は、同様に行った。融点７２℃の白色の結晶を得た。

【００４４】

［製造例３］

４－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニルメタクリレートの合成：

製造例１のヒドロキノンを２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルヒドロキノン２２２０ｇに変えた以外は、同様に行った。融点１３５℃の白色の結晶を得た。

【００４５】

［製造例４］

ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル化４－ヒドロキシフェニルメタクリレートの合成：

フラスコに製造例１で得られた化合物１７８ｇ（１．０モル）とジ－ｔｅｒｔ－ブチルジカーボネート２１８ｇ（１．０モル）およびジオキサン１５０ｇを入れ、窒素雰囲気下にて７０℃まで昇温した。その溶液に、ピリジン０．４ｇを添加し、７０℃で１２時間反

応させた。イオン交換水で洗浄を繰り返し、析出した結晶を濾過、乾燥し、白色結晶２６０ｇを得た。

【００４６】

［実施例１］

４－ヒドロキシフェニルメタクリレートの重合体の合成：

フラスコに製造例１で得られた化合物１００ｇ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド３００ｇ、アゾビスイソブチロニトリル４．０ｇを入れ、窒素雰囲気下にて８０℃まで昇温し、８０℃で８時間重合反応を行った。メタノール２００ｇを添加し、これを、激しく攪拌した大量のイオン交換水へ２時間かけて滴下した。析出した重合体を濾過、乾燥して重合体９９．０ｇを得た。ＧＰＣによる質量平均分子量はポリスチレン換算で２１，０００であった。アルカリ溶解速度、光透過率、ＤＳＣ変曲点を測定した。結果を表１に示す。

【００４７】

フォトレジストの評価：

得られた重合体１．０ｇ、ビスフェノールＡ１モルと１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸２モルとの縮合物０．２ｇを乳酸エチル３．０ｇに溶解し、０．２μｍのフィルターで濾過してフォトレジストを調製した。ブリキ板に塗布し、１１０℃で２０分乾燥して厚さ約５μｍの塗膜を得た。その塗膜にパターンマスクを被せ、超高圧水銀灯を用いて積算光量５００ｍＪ／ｃｍ^2 で露光し、２．３８％テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液にて現像した所、マスクと同様のパターンが形成された。

【００４８】

［実施例２］

４－ヒドロキシフェニルメタクリレートの重合体の合成：

実施例１におけるＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを３００ｇから６００ｇに変えた以外は、同様にして重合体を得た。得られた重合体について、ＧＰＣによる質量平均分子量、アルカリ溶解速度、光透過率、ＤＳＣ変曲点を測定した。結果を表１に示す。

【００４９】

フォトレジストの評価：

得られた重合体１．０ｇ、ビスフェノールＡ１モルと１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸２モルとの縮合物０．２ｇを乳酸エチル３．０ｇに溶解し、０．２μｍのフィルターで濾過してフォトレジストを調製した。ブリキ板に塗布し、１１０℃で２０分乾燥して厚さ約５μｍの塗膜を得た。その塗膜にパターンマスクを被せ、超高圧水銀灯を用いて積算光量５００ｍＪ／ｃｍ^2 で露光し、２．３８％テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液にて現像した所、マスクと同様のパターンが形成された。

【００５０】

［実施例３］

２－ヒドロキシフェニルメタクリレートの重合体の合成：

実施例１における製造例１で得られた化合物を製造例２で得られた化合物に変えた以外は、同様にして重合体を得た。得られた重合体について、ＧＰＣによる質量平均分子量、アルカリ溶解速度、光透過率、ＤＳＣ変曲点を測定した。結果を表１に示す。

【００５１】

フォトレジストの評価：

得られた重合体１．０ｇ、ビスフェノールＡ１モルと１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸２モルとの縮合物０．２ｇを乳酸エチル３．０ｇに溶解し、０．２μｍのフィルターで濾過してフォトレジストを調製した。ブリキ板に塗布し、１１０℃で２０分乾燥して厚さ約５μｍの塗膜を得た。その塗膜にパターンマスクを被せ、超高圧水銀灯を用いて積算光量５００ｍＪ／ｃｍ^2 で露光し、２．３８％テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液にて現像した所、マスクと同様のパターンが形成された。

【００５２】

［実施例４］

４－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニルメタクリレートの重合体の合成

：

実施例１における製造例１で得られた化合物を製造例３で得られた化合物に変えた以外は、同様にして重合体を得た。得られた重合体について、ＧＰＣによる質量平均分子量、アルカリ溶解速度、光透過率、ＤＳＣ変曲点を測定した。結果を表１に示す。

【００５３】

フォトレジストの評価：

得られた重合体１．０ｇ、ビスフェノールＡ１モルと１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸２モルとの縮合物０．２ｇを乳酸エチル３．０ｇに溶解し、０．２μｍのフィルターで濾過してフォトレジストを調製した。ブリキ板に塗布し、１１０℃で２０分乾燥して厚さ約５μｍの塗膜を得た。その塗膜にパターンマスクを被せ、超高圧水銀灯を用いて積算光量５００ｍＪ／ｃｍ^{2}で露光し、２．３８％テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液にて現像した所、マスクと同様のパターンが形成された。

【００５４】

【表１】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
質量平均分子量	21,000	16,000	25,000	26,000
アルカリ溶解速度 (nm/sec)	140	170	100	80
光透過率(365nm) (%T)	97	96	96	99
DSC変曲点 (℃)	155	150	140	155

【００５５】

［実施例５］

４－ヒドロキシフェニルメタクリレート６０モル％およびｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル化４－ヒドロキシフェニルメタクリレート４０モル％の共重合体の合成：

フラスコに製造例１で得られた化合物１０７ｇ、製造例４で得られた化合物１１６ｇ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド６７０ｇ、アゾビスイソブチロニトリル８．９２ｇを入れ、窒素雰囲気下にて８０℃まで昇温し、８０℃で８時間重合反応を行った。メタノール２００ｇを添加し、これを、激しく攪拌した大量のイオン交換水へ２時間かけて滴下した。析出した重合体を濾過、乾燥して重合体２２０ｇを得た。ＧＰＣによる質量平均分子量はポリスチレン換算で２４，０００であった。アルカリ溶解速度、光透過率、ＤＳＣ変曲点を測定した。結果を表２に示す。

【００５６】

フォトレジストの評価：

得られた重合体１．０ｇ、ＳＰ－１５２（旭電化工業株式会社製、トリアリールスルホニウム塩系光酸発生剤）０．０５ｇを乳酸エチル２．０ｇに溶解し、０．２μｍのフィルターで濾過してフォトレジストを調製した。ブリキ板に塗布し、１１０℃で２０分乾燥して厚さ約５μｍの塗膜を得た。その塗膜にパターンマスクを被せ、超高圧水銀灯を用いて積算光量５００ｍＪ／ｃｍ^{2}で露光し、１３０℃で２０分加熱を行い、２．３８％テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液にて現像した所、マスクと同様のパターンが形成された。

【００５７】

［実施例６］

４－ヒドロキシフェニルメタクリレート６０モル％およびｔ－ブチルアクリレート４０モル％の共重合体の合成：

フラスコに製造例１で得られた化合物１０７ｇ、ｔ－ブチルアクリレート５１．２ｇ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド４７５ｇ、アゾビスイソブチロニトリル６．３３ｇを入れ、窒素雰囲気下にて８０℃まで昇温し、８０℃で８時間重合反応を行った。メタノール２

００ｇを添加し、これを、激しく攪拌した大量のイオン交換水へ２時間かけて滴下した。析出した重合体を濾過、乾燥して重合体１５７ｇを得た。ＧＰＣによる質量平均分子量はポリスチレン換算で２３，０００であった。アルカリ溶解速度、光透過率、ＤＳＣ変曲点を測定した。結果を表２に示す。

【００５８】

フォトレジストの評価：

得られた重合体１．０ｇ、ＳＰ－１５２（旭電化工業株式会社製、トリアリールスルホニウム塩系光酸発生剤）０．０５ｇを乳酸エチル２．０ｇに溶解し、０．２μｍのフィルターで濾過してフォトレジストを調製した。ブリキ板に塗布し、１１０℃で２０分乾燥して厚さ約５μｍの塗膜を得た。その塗膜にパターンマスクを被せ、超高圧水銀灯を用いて積算光量５００ｍＪ／ｃｍ^{2}で露光し、１３０℃で２０分加熱を行い、２．３８％テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液にて現像した所、マスクと同様のパターンが形成された。

【００５９】

［比較例１］

Ｎ－４－ヒドロキシフェニルメタクリルアミド６０モル％およびｔ－ブチルアクリレート４０モル％の共重合体の合成：

フラスコにｐ－アミノフェノール１０９ｇおよびイオン交換水１０００ｇを入れ、室温にてメタクリル酸無水物１５４ｇを３時間かけて滴下した。室温で２時間反応後、濾過、乾燥し、白色の粉末１３０ｇを得た。

得られた粉末１０６ｇ、ｔ－ブチルアクリレート５１．２ｇ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド４７２ｇ、アゾビスイソブチロニトリル６．２９ｇを入れ、窒素雰囲気下にて８０℃まで昇温し、８０℃で８時間重合反応を行った。メタノール２００ｇを添加し、これを、激しく攪拌した大量のイオン交換水へ２時間かけて滴下した。析出した重合体を濾過、乾燥して重合体１５５ｇを得た。ＧＰＣによる質量平均分子量はポリスチレン換算で１２，０００であった。アルカリ溶解速度、光透過率、ＤＳＣ変曲点を測定した。結果を表２に示す。

【００６０】

フォトレジストの評価：

得られた重合体１．０ｇ、ＳＰ－１５２（旭電化工業株式会社製、トリアリールスルホニウム塩系光酸発生剤）０．０５ｇを乳酸エチル２．０ｇに溶解し、０．２μｍのフィルターで濾過してフォトレジストを調製した。ブリキ板に塗布し、１１０℃で２０分乾燥して厚さ約５μｍの塗膜を得た。その塗膜にパターンマスクを被せ、超高圧水銀灯を用いて積算光量２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で露光し、１３０℃で２０分加熱を行い、２．３８％テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液にて現像した所、パターンは形成されなかった。露光部および未露光部で塗膜のＩＲ測定を行った所、ｔ－ブチルエステルに由来する吸収に変化が見られなかった。

【００６１】

【表２】

	実施例5	実施例6	比較例1
質量平均分子量	24,000	23,000	12,000
アルカリ溶解速度 (nm/sec)	10以下	10以下	10以下
光透過率(365nm) (%T)	99	99	99
DSC変曲点 (℃)	変曲点示さず	変曲点示さず	変曲点示さず

【００６２】

［実施例７］

エポキシ硬化剤：

エポキシ樹脂（商品名：ＹＤＣＮ－７０３、東都化成（株）製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）、硬化剤（実施例１で得られた重合体）、硬化促進剤（トリフェニルホスフィン）を、表３に示す割合で有機溶剤（メチルエチルケトン）２００質量部に溶解してワニスを得た。このワニスを乾燥させて得られた樹脂シート（１０ｍｍ×１０ｍｍ×厚さ１．５ｍｍ）を１５０℃で２時間、さらに１７５℃で５時間加熱し、硬化させた。ＴＭＡ（熱機械的分析装置）を用い、窒素雰囲気下、昇温温度５℃／分の条件で測定した硬化物のガラス転移温度（Ｔｇ）、および空洞共振振動法により測定した１ＧＨｚでの誘電率を表３に示す。

【００６３】

［比較例２］

実施例７における硬化剤を、通常の硬化剤（商品名：ＢＲＧ－５５８、昭和高分子（株）製、フェノールノボラック樹脂）とし、表３に示す配合とした以外は、実施例７と同様に行った。ガラス転移温度（Ｔｇ）および誘電率を表３に示す。

表３の結果からわかるように、本発明の重合体を硬化剤として用いて得られるエポキシ硬化物は、耐熱性、電気特性に優れる。

【００６４】

【表３】

	実施例7	比較例2
配合(質量部)		
YDCN－703	100	100
実施例1で得られた重合体	89.2	－
BRG－558	－	51.6
トリフェニルホスフィン	1.0	1.0
水酸基当量／エポキシ当量	1.0	1.0
硬化物特性		
Tg (℃)	155	140
誘電率(1GHz)	3.0	3.3

【００６５】

［実施例８］

塗料：

実施例１で得られた重合体１．０ｇを乳酸エチル２．０ｇに溶解し、コーティング材を調製した。これをブリキ板に塗布し、１１０℃で２０分間加熱して乾燥し、厚さ５約５μｍの塗膜を得た。この塗膜を９０℃の温水中に浸漬し、塗膜の変化を観察した。結果を表４に示す。

【００６６】

［比較例３］

実施例８における重合体をポリヒドロキシスチレンとした以外は、実施例７と同様に行った。結果を表４に示す。

表４の結果からわかるように、本発明の重合体を用いた塗料は、耐熱性、密着性、耐水性に優れる。

【００６７】

【表４】

	実施例8	比較例3
5分後	変化なし	白化
10分後	変化なし	剥離
30分後	変化なし	―
60分後	変化なし	―

【産業上の利用可能性】

【００６８】

本発明は、微細加工用フォトレジスト、バンプ形成用レジスト、再配線用レジスト等の厚膜レジスト、感光性絶縁膜、エッチングレジスト、メッキレジスト、ソルダーレジスト、カラーフィルターレジスト、印刷版（ＰＳ版、ＣＴＰ版）の感光層などといった各種フォトレジスト；エポキシ硬化剤；各種コーティング剤、プライマー等の塗料に有用である。

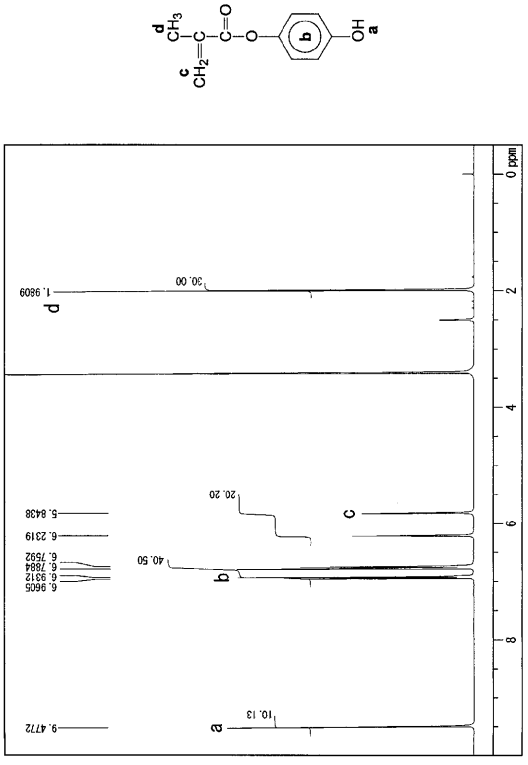
【図面の簡単な説明】

【００６９】

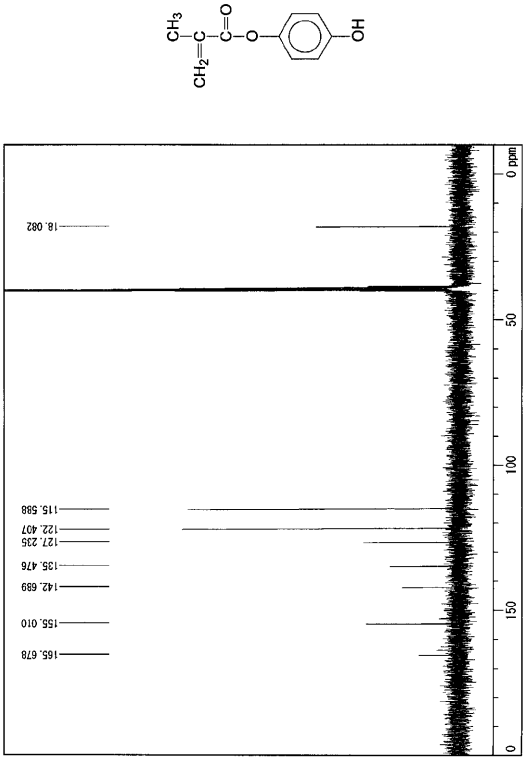
【図１】実施例で得られた４－ヒドロキシフェニルメタクリレートの ^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートである。

【図２】実施例で得られた４－ヒドロキシフェニルメタクリレートの ^{13}Ｃ－ＮＭＲチャートである。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	FI	テーマコード（参考）
H01L 21/027 (2006.01)	Ｈ０１Ｌ 21/30 ５０２Ｒ	

(74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
(72)発明者 遠藤 充雄
群馬県伊勢崎市富塚町１０２１ 昭和高分子株式会社フェノール樹脂研究所内
(72)発明者 小川 幸志
群馬県伊勢崎市富塚町１０２１ 昭和高分子株式会社フェノール樹脂研究所内
(72)発明者 藤川 八洲興
群馬県伊勢崎市富塚町１０２１ 昭和高分子株式会社フェノール樹脂研究所内

Ｆターム(参考) 2H025 AA04 AA10 AA14 AB16 AC08 AD03 BE00 BE10 BG00 CB14
CB41 CB45
4J036 AA01 FB03 JA06 JA07 JA08
4J038 CG141 CH121
4J100 AB02Q AB07Q AJ02Q AL03Q AL04Q AL08P AL08Q AM02Q AM15Q AM17Q
AM21Q AM49Q AR10Q BA03P BA03Q BA04Q BA05Q BA06Q BA15Q BC04Q
BC09Q BC43P BC43Q BC53Q JA01 JA38 JA44

【要約の続き】
【選択図】 なし