

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：P4106P68

※ 申請日期：P4.3.8

※IPC 分類：C08F32/00, G03F7/004, 7/038,
H01L 21/027

一、發明名稱：(中文/英文)

放射線感應組合物、層積體與其製造方法、以及電子元件

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日本傑恩股份有限公司/ ZEON CORPORATION

代表人：(中文/英文) 古河直純/ NAOZUMI FURUKAWA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區丸之內二丁目 6 番 1 號

國 籍：(中文/英文)

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 東廣和

2. 寺田和代

3. 木內孝司

國 籍：(中文/英文)

1. 日本/JAPAN

2. 日本/JAPAN

3. 日本/JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本、2004/03/31、2004-104226

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種放射線感應組合物以及在基板上具有由該放射線感應組合物所得到的層積體，更加詳細地說，關於一種適合在顯示元件、積體電路元件和固體攝影元件等之電子元件之製造上之放射線感應組合物、在基板上具有由該放射線感應組合物所得到之樹脂膜之層積體、其製造方法、以及由該層積體所構成之電子元件。

【先前技術】

在顯示元件、積體電路元件、固體攝影元件、彩色濾光片和黑色矩陣等之電子元件，設置各種樹脂膜，來作為用以防止其惡化或損傷之保護膜、用以對於元件表面或配線來進行平坦化之平坦化膜以及用以保持電氣絕緣性之電氣絕緣膜。此外，在薄膜電晶體型液晶顯示元件或積體電路元件等之元件，為了絕緣呈層狀地配置之配線間，因此，設置作為層間絕緣膜之樹脂膜。在此種樹脂膜，要求絕緣性、耐熱性、透明性、耐吸水性、耐藥品性等之各種特性。

在最近，在此種電子元件，要求可以進行多層配線、保持在各層間之高度絕緣性並且用以形成具有充分之平坦性之樹脂膜的材料。

因此，提議：含有具有酯基之鹼可溶性環狀烯烴樹脂、醌二疊氮基化合物和羥甲基三聚氰胺等之交聯劑的放射線感應樹脂組合物（專利文獻 1）。但是，得知：使用該放射線感應樹脂組合物所得到之樹脂膜係具有作為所謂低介

電係數、耐熱性、平坦性、透明性及耐溶劑性之絕緣膜之良好性質，在觀看基板整體時，形成之樹脂膜之厚度係不一定均勻，並且，在保存中析出聚合物等之保存穩定性，有問題發生。

在專利文獻 2，揭示：具有脂環式骨格並且由藉著酸作用來成為鹼可溶性之樹脂、放射線感應酸產生劑和特定溶媒所構成的放射線感應樹脂組合物。該發明係企圖藉由特定樹脂和特定溶媒之組合，而以均勻之厚度，來形成具有良好之感度、解析度和顯影性等之特性、特別是透明性相對於放射線等之良好之阻劑膜。

此外，在專利文獻 3，提議一種由脂環式烯烴樹脂、酸產生劑、交聯劑及溶媒所構成之放射線感應樹脂組合物，其特徵在於：該溶媒係至少含有特定之乙二醇系化合物。

但是，在這些放射線感應樹脂組合物，隨著近年來之元件之小型・薄型化及高性能化，而在放射線感應樹脂組合物所要求之更加高之性能，具體地說，在影響到樹脂膜均一性之溶解穩定性或者是影響到光干涉之塗敷不均之減低等，無法充分地應付。此外，同時於這個，因為對於環境之顧慮，所以，必須使用更加安全之化合物。特別是就呈多量地包含於放射線感應樹脂組合物之溶媒，要求更加低之毒性之溶媒之使用。

【專利文獻 1】日本特開平 10-307388 號公報

【專利文獻 2】日本特開平 10-254139 號公報

【專利文獻 3】日本特開 2003-156838 號公報

【發明內容】

【發明所欲解決的課題】

本發明係用以應付於近年來之元件之小型・薄型化及安全性之提升而完成的；提供一種電氣特性良好、溶解穩定性良好、沒有塗敷不均並且高度安全性之實用的放射線感應組合物、將使用該放射線感應組合物所構成之樹脂膜形成於基板上之層積體、以及該層積體之製造方法，來作為課題。

【用以解決課題的手段】

本發明人們係為了解決前述課題，因此，全心重複地進行檢討，結果，發現：在含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物、放射線感應組合物、交聯劑及溶媒予以包含的放射線感應組合物，在使用 2-庚酮、環己酮、內二醇單甲基醚乙酸鹽、二乙烯乙二醇單乙基醚或二乙烯乙二醇二乙基醚等之向來習知之溶媒來作為溶媒時，溶解穩定性變得不充分而看到塗敷不均，並且，在使用二乙烯乙二醇乙基甲基醚來作為溶媒時，得到溶解穩定性呈高度地良好、無塗敷不均並且高度安全性的放射線感應組合物；根據這些意見，以致於完成本發明。

像這樣，如果藉由本發明的話，則提供一種放射線感應組合物，係將含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物、放射線感應組合物、交聯劑及溶媒予以包含所構成的放射線感應組合物，其特徵在於：該溶媒係含有在同一分子內

具有相互呈不同之 2 個烷基之二亞烷基乙二醇二烷基醚所構成。

在本發明之放射線感應組合物，最好是在同一分子內具有相互呈不同之 2 個烷基之二亞烷基乙二醇二烷基醚係在同一分子內具有相互呈不同之 2 個烷基之二乙烯乙二醇二烷基醚。

在本發明之放射線感應組合物，特別最好是在同一分子內具有相互呈不同之 2 個烷基之二乙烯乙二醇二烷基醚係二乙烯乙二醇乙基甲基醚。

如果藉由本發明的話，則還提供一種由基板和在該基板上使用前述放射線感應組合物所形成之樹脂膜而構成之層積體。

該層積體係可以藉由使用前述放射線感應組合物，將樹脂膜形成在基板上，接著，配合於需要，來對於樹脂進行交聯，而得到層積體。

在本發明之層積體，樹脂膜係可以是圖案化樹脂膜。

如果藉由本發明的話，則還提供一種由使用放射線感應組合物、將樹脂膜形成在基板上、在該樹脂膜照射活性放射線、在樹脂膜中形成潛像圖案接著在樹脂膜接觸顯影液、對於潛像圖案來進行顯在化、在基板上形成圖案化樹脂膜而構成之基板以及形成於該基板上之圖案化樹脂膜所構成的層積體之製造方法。

在本發明之層積體之製造方法，可以在基板上形成圖案化樹脂膜後，進行樹脂之交聯反應。

此外，如果藉由本發明的話，則提供一種由前述層積體所構成之電子元件。

【發明效果】

如果藉由本發明的話，則得到能夠賦予溶解穩定性良好並且塗敷不均極為少之樹脂膜的放射線感應組合物。使用該放射線感應組合物而在基板上形成樹脂膜的層積體係樹脂膜之電氣特性良好、塗敷不均極為少，因此，適合作為例如顯示元件、積體電路元件、固體攝影元件、彩色濾光片、黑色矩陣等之元件等之保護膜、用以對於元件表面或配線進行平坦化之平坦化膜、用以保持電氣絕緣性之絕緣膜（包含成為薄型電晶體型液晶顯示元件或積體電路元件之電氣絕緣膜之層間絕緣膜或鐳錫阻劑膜等）、微型透鏡、間隔件等之電子元件用材料。

【實施方式】

本發明之放射線感應組合物，係將含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物、放射線感應組合物、交聯劑及溶媒予以包含所構成的放射線感應組合物，其特徵在於：使用特定之化合物，來作為溶媒。

在本發明所使用之含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物，質子性極性基係在異原子、最好是週期表第 15 族及第 16 族之原子、更加理想是週期表第 15 族及第 16 族之第 1 和第 2 週期之原子、特別最好是氧原子來直接地結合氫原子之原子團。

作為質子性極性基之具體例係列舉：具有羧基、磺酸

基、磷酸基、羥基等之氧原子之極性基；具有伯胺基、仲胺基、伯醯胺基、仲醯胺基（醯亞胺基）等之氮原子之極性基；具有硫代基等之硫原子之極性基等。即使是在這些當中，也最好是具有氧原子，更加理想是羧基。

在本發明，包含於含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物之質子性極性基係並無特別限定於其數目，或者是也可以含有不同種類之質子性極性基。

在本發明，包含於含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物之質子性極性基係可以結合於環狀烯烴單體單位，也可以結合於環狀烯烴單體以外之單體單位，但是，最好是結合於環狀烯烴單體單位。

在本發明，構成含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物之質子性極性基以外之部分（以下，稱為「基體部分」。）之環狀烯烴系聚合物係可以是環狀烯烴之單獨聚合物及共聚物、以及環狀烯烴和其他單體間之共聚物之任何一種，並且，也可以是這些之氫添加物。

含有這些質子性極性基之環狀烯烴系聚合物係可以組合及使用分別單獨或2種以上之組成等之不同者。

在本發明所使用之含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物係可以僅是由含有質子性極性基之環狀烯烴單體（a）所衍生之單體單位而構成之聚合物、也可以是由含有質子性極性基之環狀烯烴單體（a）所衍生之單體單位以及可以共聚於含有質子性極性基之環狀烯烴單體（a）之其他單體所衍生之單體單位而構成之共聚物。

在本發明所使用之含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物，含有質子性極性基之單體單位和這個以外之單體單位間之比率（含有質子性極性基之單體單位／這個以外之單體單位）係進行選擇而使得重量比通常成為 100／0～10／90、最好是 90／10～20／80、更加理想是 80／20～30／70 之範圍。

作為含有質子性極性基之環狀烯烴（a）之具體例係列舉 5-羥基羧基二環[2.2.1]庚基-2-烯烴、5-甲基-5-羥基羧基二環[2.2.1]庚基-2-烯烴、5-羧基甲基-5-羥基羧基二環[2.2.1]庚基-2-烯烴、5-外-6-內-二羥基羧基二環[2.2.1]庚基-2-烯烴、8-羥基羧基四環[4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}]十二-3-烯烴、8-甲基-8-羥基羧基四環[4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}]十二-3-烯烴、8-外-9-內-二羥基羧基四環[4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}]十二-3-烯烴等之含有羧基之環狀烯烴；5-（4-羥基苯基）二環[2.2.1]庚基-2-烯烴、5-甲基-5-（4-羥基苯基）二環[2.2.1]庚基-2-烯烴、8-（4-羥基苯基）四環[4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}]十二-3-烯烴、8-甲基-8-（4-羥基苯基）四環[4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}]十二-3-烯烴等之含有羥基之環狀烯烴等，即使是在這些當中，也最好是含有羧基之環狀烯烴。含有這些質子性極性基之環狀烯烴係可以分別單獨使用，也可以組合 2 種以上而使用。

作為可共聚於含有質子性極性基之環狀烯烴單體（a）之單體係有：具有質子性極性基以外之極性基之環狀烯烴

單體 (b)、一切不具有極性基之環狀烯烴單體 (稱為「含有非極性基之環狀烯烴單體」) (c)、以及環狀烯烴以外之單體 (d)。

在這些當中，最好是含有質子性極性基以外之極性基之環狀烯烴單體 (b) 及含有非極性基之環狀烯烴單體 (c)、更加理想是含有質子性極性基以外之極性基之環狀烯烴單體 (b)。

作為質子性極性基以外之極性基之具體例係顯示：酯基 (總稱烷氧基羧基及芳氧基羧基)、N-取代醯亞胺基、環氧基、鹵素原子、氰基、羧基氧化羧基 (二羧酸之酸酐殘留基)、烷氧基、羧基、叔胺基、砒基、鹵素原子、丙烯醯基等。

在這些當中，最好是酯基、N-取代醯亞胺基及氰基、更加理想是酯基及 N-取代醯亞胺基、特別最好是 N-取代醯亞胺基。

作為含有酯基之環狀烯烴係列舉：例如 5-乙氧基二環 [2.2.1] 庚基-2-烯烴、5-甲氧基羧基二環 [2.2.1] 庚基-2-烯烴、5-甲基-5-甲氧基羧基二環 [2.2.1] 庚基-2-烯烴、8-乙氧基四環 [4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}] 十二-3-烯烴、8-甲氧基羧基四環 [4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}] 十二-3-烯烴、8-乙氧基羧基四環 [4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}] 十二-3-烯烴、8-n-丙氧基羧基四環 [4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}] 十二-3-烯烴、8-異丙氧基羧基四環 [4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}] 十二-3-烯烴、8-n-丁氧基羧基四環 [4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}] 十二-3-烯烴、8-甲基-8

— 甲氧基羧基四環 $[4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}]$ 十二—3—烯烴、8—甲基—8—乙氧基羧基四環 $[4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}]$ 十二—3—烯烴、8—甲基—8—*n*—丙氧基羧基四環 $[4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}]$ 十二—3—烯烴、8—甲基—8—異丙氧基羧基四環 $[4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}]$ 十二—3—烯烴、8—甲基—8—*n*—丁氧基羧基四環 $[4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}]$ 十二—3—烯烴、8—(2.2.2—三氟乙氧基羧基)四環 $[4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}]$ 十二—3—烯烴、8—甲基—8—(2.2.2—三氟乙氧基羧基)四環 $[4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}]$ 十二—3—烯烴等。

作為含有 N—取代醯亞胺基之環狀烯烴係列舉：例如 N—苯基—(5—原菠烷—2,3—二羧基醯亞胺)等。

作為含有氰基之環狀烯烴係列舉：例如 8—氰基四環 $[4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}]$ 十二—3—烯烴、8—甲基—8—氰基四環 $[4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}]$ 十二—3—烯烴、5—氰基二環 $[2.2.1]$ 庚基—2—烯烴等。

作為含有鹵素原子之環狀烯烴係列舉：例如 8—氯四環 $[4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}]$ 十二—3—烯烴、8—甲基—8—氯四環 $[4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}]$ 十二—3—烯烴等。

具有這些質子性極性基以外之極性基之環狀烯烴係可以分別單獨使用，也可以組合 2 種以上而使用。

作為含有非極性基之環狀烯烴單體(c)之具體例係列舉二環 $[2.2.1]$ 庚基—2—烯烴(慣用名稱：原菠烷)、5—乙基—二環 $[2.2.1]$ 庚基—2—烯烴、5—丁基—二環 $[2.2.1]$ 庚基—2—烯烴、5—亞乙基—二環 $[2.2.1]$ 庚基

- 2-烯烴、5-亞甲基-二環[2.2.1] 庚基-2-烯烴、5-
 - 乙基-二環[2.2.1] 庚基-2-烯烴、三環[4.3.0.1^{2,5}]
 + - 3,7-二烯烴（慣用名稱：二環戊二烯）、四環
 [8.4.0.1^{11,14}.0^{3,7}] + 五-3,5,7,12,11-五烯烴、四環
 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] + - 3-烯烴（慣用名稱：四環十二碳
 烯）、8-甲基-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] + 二-3-烯烴、8-
 - 乙基-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] + 二-3-烯烴、8-亞甲基-
 - 四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] + 二-3-烯烴、8-亞乙基-四環
 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] + 二-3-烯烴、8-乙基-四環
 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] + 二-3-烯烴、8-丙基-四環
 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] + 二-3-烯烴、五環
 [6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}] + 五-3,10-烯烴、環戊烯、環五烯
 烴、1,4-甲醇-1,4,4a,5,10,10a-六氫化蒽、8-苯基-
 四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] + 二-3-烯烴、四環
 [9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}] + 二-3,5,7,12-四烯烴（也稱為1,4-
 甲醇-1,4,4a,9a-四氫化-9H-芴）、五環
 [7.4.0.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}] + 五-4,11-二烯烴、五環
 [9.2.1.1^{4,7}.0^{2,10}.0^{3,8}] + 五-5,12-二烯烴等。這些非極性
 環狀烯烴係可以分別單獨使用，或者是也可以組合2種以
 上而使用。

作為環狀烯烴以外之單體(d)之代表例係列舉鏈狀烯
 烴。作為鏈狀烯烴係列舉例如乙烯；丙烯、1-丁烯、1-
 戊烯、1-己烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、
 3-乙基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己

烯、4,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-乙基-1-己烯、3-乙基-1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯等之碳數目 2~20 之 α -烯烴；1,4-己二烯烴、4-甲基-1,4-己二烯烴、5-甲基-1,4-己二烯烴、1,7-辛二烯烴等之非共軛二烯烴等。這些單體係可以分別單獨使用，或者是也可以組合 2 種以上而使用。

作為在本發明所使用之含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物之理想之製造方法係可以列舉：對於含有質子性極性基之環狀烯烴單體 (a) 進行聚合，配合於需要而進行氫添加之方法。

含有質子性極性基之環狀烯烴單體 (a) 係可以配合於需要，而得該含有質子性極性基之環狀烯烴單體 (a) 和可共聚於該含有質子性極性基之環狀烯烴單體 (a) 之單體 (前述單體 (b)、(c) 或 (d))，來進行共聚。

此外，在本發明所使用之含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物係也可以在不含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物，在藉由習知之方法而導入質子性極性基後，配合於需要，藉由進行氫添加之方法，而得到含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物。氫添加係可以就質子性極性基導入前之聚合物而進行。

在前述含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物之製法，質子性極性基係可以是其前驅物，也可以藉由利用光或熱所造成之分解、水解等之化學反應而將該前驅物轉換

成為質子性極性基。例如在質子性極性基成為羧基之狀態下，可以使用酯基，來取代質子性極性基。

不含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物係可以使用前述單體 (b) ~ (d) 而得到。此時，當然也可以併用含有質子性極性基之單體。

作為用以導入質子性極性基之變化例係通常使用在一分子內具有質子性極性基和反應性之碳—碳不飽和鍵之化合物。作為此種化合物之具體例係可以列舉丙烯酸、甲基丙烯酸、當歸酸、惕各酸、油酸、反油酸、芥酸、巴西烯酸、順丁烯二酸、富馬酸、檸康酸、中康酸、衣康酸、阿托酸、肉桂酸等之不飽和羧酸；烯丙基醇、甲基乙烯基甲醇、八豆酸醇、甲代烯丙基醇、1-苯基乙烯-1-醇、2-丙烯-1-醇、3-丁烯-1-醇、3-丁烯-2-醇、3-甲基-3-丁烯-1-醇、3-甲基-2-丁烯-1-醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、2-甲基-3-丁烯-1-醇、4-戊烯-1-醇、4-甲基-4-戊烯-1-醇、2-己烯-1-醇等之不飽和醇等。變性反應係可以按照常法，通常是進行於自由基產生劑之存在下。

前述各個單體之聚合方法係可以按照常法，例如採用開環聚合法或附加聚合法。

作為聚合觸媒係適合使用例如鉬、鈦、鐵等之金屬錯合物。這些聚合觸媒係可以分別單獨或者是也可以組合 2 種以上而使用。聚合觸媒量係以聚合觸媒中之金屬化合物：環狀烯烴之莫爾數比而通常成為 1 : 100 ~ 1 :

2,000,000、最好是 1:500~1:1,000,000、更加理想是 1:1,000~1:500,000 之範圍。

前述聚合物之氫添加係通常使用氫添加觸媒而進行。

作為氫添加觸媒係例如可以在烯烴化合物之氫添加之時，採用一般所使用者。具體地說，可以利用齊格勒（Ziegler）形式之均一系觸媒、貴金屬錯合物觸媒以及附載型貴金屬系觸媒等。在這些氫添加觸媒中，由不引起官能基發生變性等之副反應、能夠呈選擇性地對於聚合物中之碳—碳不飽和鍵來進行氫添加之方面來看的話，則最好是銻、釩等之貴金屬錯合物觸媒，特別最好是高度之電子供予性之含氮之雜環聚炔化合物或膦類所配位之釩觸媒。

在本發明所使用之含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物之重量平均分子量（ M_w ）係通常是 1,000~1,000,000、最好是 1,500~100,000、更加理想是 2,000~10,000 之範圍。

在本發明所使用之含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物之分子量分布係以重量平均分子量／數目平均分子量（ M_w/M_n ）之比值而通常成為 4 以下、最好是 3 以下、更加理想是 2.5 以下。

在本發明所使用之含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物之碘價係通常成為 200 以下、最好是 50 以下、更加理想是 10 以下。在含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物之碘價位處於該範圍時，具有特別良好之耐熱性而變得適合。

在本發明所使用之放射線感應組合物係可以吸收紫外

線或電子線等之放射線而引起化學反應之化合物，並且，可以控制在本發明所使用之具有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物之鹼溶解性。

作為此種放射線感應組合物係列舉例如乙醯苯化合物、三芳基鎔鹽、醌二疊氮基化合物等之疊氮基化合物等，但是，最好是疊氮基化合物、特別最好是醌二疊氮基化合物。

作為醌二疊氮基化合物係可以使用例如醌二疊氮基磺酸鹵化物和具有苯酚性羥基之化合物間之酯化合物。

作為醌二疊氮基磺酸鹵化物係列舉 1,2-萘并醌二疊氮基-5-磺酸鹵化物、1,2-萘并醌二疊氮基-4-磺酸鹵化物、1,2-苯并醌二疊氮基-5-磺酸鹵化物等。

作為具有苯酚性羥基之化合物之代表例係列舉 1,1,3-三(2,5-二甲基-4-羥基苯基)-3-苯基丙烷、4,4'-[1-[4-[1-[4-羥基苯基]-1-甲基乙基]苯基]亞乙基]雙苯酚等。

作為這個以外之具有苯酚性羥基之化合物係列舉對於 2,3,4-三羥基苯并苯酮、2,3,4,4'-四羥基苯并苯酮、2-雙(4-羥基苯基)丙烷、三(4-羥基苯基)甲烷、1,1,1-三(4-羥基-3-甲基苯基)乙烷、1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷、酚醛樹脂之寡聚物、具有 1 個以上之苯酚性羥基之化合物和二環戊二烯來進行共聚而得到之寡聚物等。

這些放射線感應組合物係可以分別單獨或者是也可以

組合 2 種以上而使用。

放射線感應組合物之使用量係相對於含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物 100 重量份而通常成為 1~100 重量份、最好是 5~50 重量份、更加理想是 10~40 重量份之範圍。在放射線感應組合物之使用量位處於該範圍時，在對於形成在基板上之樹脂膜來進行圖案化之劑，使得放射線照射部和放射線未照射部間之溶解度差變大，使得由於顯影所造成之圖案化變得容易，並且，放射線感度也變高，因此，變得理想。

在本發明，作為交聯劑係使用在分子內具有 2 個以上、最好是 3 個以上之能夠反應於含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物之質子性極性基之官能基者。作為能夠反應於質子性極性基之官能基係列舉例如胺基、羧基、羥基、環氧基、異氰酸酯基等、最好是胺基、環氧基、異氰酸酯基、更加理想是環氧基。

作為此種交聯劑之具體例係列舉六亞甲基二胺等之脂肪族聚胺類；4,4'-二胺基二苯基醚、二胺基二苯基醚等之芳香族聚胺類；2,6-雙(4'-疊氮基苄叉)環己酮、4,4'-二疊氮基二苯基醚等之疊氮基類；耐綸、聚六亞甲基二胺對苯二甲醯胺、聚六亞甲基異酞醯胺等之聚醯胺類；N,N,N',N'',N''-(六烷氧基甲基)三聚氰胺等之三聚氰胺類；N,N',N'',N''-(四烷氧基甲基)甘脲等之甘脲類；乙烯乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等之丙烯酸酯化合物；六亞甲基二異氰酸酯系聚異氰酸酯、異佛爾酮

二異氰酸酯系聚異氰酸酯、甲代苯撐二異氰酸酯系聚異氰酸酯、添加水之二苯基甲烷二異氰酸酯等之異氰酸酯系化合物；1,4-二-(羥基甲基)環己烷、1,4-二-(羥基甲基)原菠烷；1,3,4-三羥基環己烷；具有脂環式骨格並且具有2個以上之環氧基之環氧化合物、具有甲酚酚醛骨格並且具有2個以上之環氧基之環氧化合物、具有苯酚酚醛骨格並且具有2個以上之環氧基之環氧化合物、具有雙苯酚A骨格並且具有2個以上之環氧基之環氧化合物、具有萘骨格並且具有2個以上之環氧基之環氧化合物等之多官能環氧化合物等。即使是在這些當中，也最好是多官能環氧化合物，特別是由於塗膜形成性變得良好，因此，最好是具有脂環式骨格並且具有2個以上之環氧基、更加理想是具有3個以上之環氧基之多官能環氧化合物。

這些交聯劑係可以分別單獨或者是也可以組合2種以上而使用。交聯劑之使用量係相對於含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物100重量份而通常成為1~100重量份、最好是10~70重量份、更加理想是20~50重量份之範圍。在交聯劑位處於該範圍時，高度地改善耐熱性。

本發明之放射線感應組合物係必須使用在同一分子內具有相互呈不同之2個烷基之二亞烷基乙二醇二烷基醚，來作為溶媒。可以藉由使用在同一分子內具有相互呈不同之2個烷基之二亞烷基乙二醇二烷基醚，來作為溶媒，而提高溶解穩定性，來減低塗敷之不均。

在同一分子內具有相互呈不同之2個烷基之二亞烷基

乙二醇二烷基醚之烷基係最好是碳數目位處於 1~4 之範圍、更加理想是 1~3 之範圍。

此外，在同一分子內具有相互呈不同之 2 個烷基之二亞烷基乙二醇二烷基醚之 1 個亞烷基鏈之碳數目係最好是位處於 1~4 之範圍、更加理想是 2~3 之範圍。

作為在同一分子內具有相互呈不同之 2 個烷基之二乙烯乙二醇二烷基醚之具體例係可以列舉二乙烯乙二醇乙基甲基醚、二乙烯乙二醇甲基丙基醚、二乙烯乙二醇丁基甲基醚、二乙烯乙二醇乙基丙基醚、二乙烯乙二醇丁基乙基醚、二乙烯乙二醇丁基丙基醚等之在同一分子內具有相互呈不同之 2 個烷基之二乙烯乙二醇二烷基醚；二丙二醇乙基甲基醚、二丙二醇甲基丙基醚、二丙二醇丁基甲基醚、二丙二醇乙基丙基醚、二丙二醇丁基乙基醚、二乙烯乙二醇丁基丙基醚等之在同一分子內具有相互呈不同之 2 個烷基之二乙烯乙二醇二烷基醚等。

在這些當中，最好是在同一分子內具有相互呈不同之 2 個烷基之二乙烯乙二醇二烷基醚、特別最好是二乙烯乙二醇乙基甲基醚。

在同一分子內具有相互呈不同之 2 個烷基之二亞烷基乙二醇二烷基醚之使用量係相對於含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物 100 重量份而通常成為 20~10,000 重量份、最好是 50~5,000 重量份、更加理想是 100~1,000 重量份之範圍。

在本發明，也可以併用在同一分子內具有相互呈不同

之 2 個烷基之二亞烷基乙二醇二烷基醚和其他溶媒。

作為可併用之溶媒係列舉例如甲基乙基酮、環己酮、2-庚酮、4-羥基-4-甲基-2-庚酮等之鏈狀及環狀酮類；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、3-甲氧基-3-甲基丙醇等之醇類；四氫化呋喃、二噁烷等之環狀醚類；乙烯乙二醇單乙基醚、乙烯乙二醇單丙基醚、乙烯乙二醇單丁基醚；丙二醇單乙基醚、丙二醇單丙基醚、丙二醇單丁基醚等之單亞烷基乙二醇單烷基醚類；乙烯乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙烯乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙烯乙二醇單丙基醚乙酸酯、乙烯乙二醇單丁基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單丙基醚乙酸酯、丙二醇單丁基醚乙酸酯等之單亞烷基乙二醇單烷基醚酯（單亞烷基乙二醇單醚乙酸酯）類；乙烯乙二醇二甲基醚、乙烯乙二醇二乙基醚；丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚等之單亞烷基乙二醇二烷基醚類；二乙烯乙二醇單甲基醚、二乙烯乙二醇單乙基醚；二丙二醇單甲基醚、二丙二醇單乙基醚等之二亞烷基乙二醇單烷基醚類；二乙烯乙二醇二甲基醚、二乙烯乙二醇二乙基醚；二丙二醇二甲基醚、二丙二醇二乙基醚等之在同一分子內具有相同之 2 個烷基之二亞烷基乙二醇二烷基醚類；三乙烯乙二醇單甲基醚、三乙烯乙二醇單乙基醚、三丙二醇單甲基醚、三丙二醇單乙基醚等之三亞烷基乙二醇單烷基醚類；三乙烯乙二醇二甲基醚、三乙烯乙二醇二乙基醚、三乙烯乙二醇乙基甲基醚；三丙二醇二甲基醚、三丙二醇二乙基醚、三丙二醇乙基甲

基醚等之三亞烷基乙二醇二烷基醚類等；苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴類；乙基乙酸、丁基乙酸、乙基乳酸、2-羥基-2-甲基丙酸甲基、2-羥基-2-甲基丙酸乙基、乙氧基乙酸乙基、羥基乙酸乙基、2-羥基-3-甲基丁烷酸甲基、3-甲氧基丙酸甲基、3-甲氧基丙酸乙基、3-乙氧基丙酸乙基、3-乙氧基丙酸甲基、 γ -丁內酯等之酯類；N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基乙醯醯胺、N,N-二甲基乙醯醯胺等之醯胺類；二甲基亞碼等。

些其他之溶媒係可以分別單獨或者是也可以組合 2 種以上而使用。

本發明之放射線感應組合物係可以配合於需要而將含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物以外之樹脂成分或其他之配合劑等予以包含。

作為其他之樹脂成分係可以列舉例如不具有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物、苯乙烯系樹脂、氯化乙烯系樹脂、丙烯系樹脂、聚亞苯基醚樹脂、聚丙炔硫化物樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚醚醚樹脂、聚醚樹脂、聚醯亞胺樹脂、橡膠及彈性體等。這些其他之樹脂成分係可以分別單獨或者是也可以組合 2 種以上而使用，其配合量係在不損害本發明效果之範圍內，適當地進行選擇。

作為其他之配合劑係可以列舉例如增感劑、界面活性劑、潛在之酸產生劑、氧化防止劑、光穩定劑、接著助劑、

帶電防止劑、消泡劑、顏料，染料等。

作為增感劑係最好是列舉例如 2H-吡啶 - (3, 2-b) - 1, 4-噁嗪 - 3 (4H) - 酮類、10H-吡啶 - (3, 2-b) - 1, 4-苯并噁嗪類、尿唑類、乙內醯脲類、巴士土酸類、甘氨酸酐類、1-羥基苯并三氮雜茂類、四氧嘧啶類、馬來酸酐縮亞胺等。

界面活性劑係使用在條紋（塗敷線條後）之防止、顯影性之提升等之目的，列舉例如聚氧化乙烯月桂基醚、聚氧化乙烯硬脂基醚、聚氧化乙烯油烯基醚等之聚氧化乙烯烷基醚類；聚氧化乙烯辛基苯基醚、聚氧化乙烯壬基苯基醚等之聚氧化乙烯芳基醚類；聚氧化乙烯二月桂酸酯、聚氧化乙烯二硬脂酸酯等之聚氧化乙烯二烷基酯類等之非離子系界面活性劑；氟系界面活性劑；矽酮系界面活性劑；（偏）丙烯酸共聚物系界面活性劑等。

潛在之酸產生劑係使用在提高本發明之放射線感應組合物之耐熱性及耐藥品性之目的，例如藉由加熱而產生酸之陽離子聚合觸媒，列舉鎔鹽、苯并噁唑鹽、銨鹽、鎂鹽等。即使是在這些當中，也最好是鎔鹽及苯并噁唑鹽。

作為氧化防止劑係可以使用通常之聚合物所採用之苯酚系氧化防止劑、磷系氧化防止劑、硫系氧化防止劑、內酯系氧化防止劑等。例如作為苯酚系氧化防止劑係可以列舉 2, 6-二-t (第三) - 丁基 - 4-甲基苯酚、p-甲氧基苯酚、苯乙烯化苯酚、n-十八烷基 - 3- (3', 5' - 二-第三 - 丁基 - 4' - 羥基苯基) 丙酸酯、2', 2' - 亞甲基

—雙(4-甲基-6-第三-丁基苯酚)、2-第三-丁基-6-(3'-第三-丁基-5'-甲基-2'-羥基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、4,4'-亞丁基-雙-(3-甲基-6-第三-丁基苯酚)、4,4'-硫代-雙(3-甲基-6-第三-丁基苯酚)、季戊四醇四[3-(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、烷基化雙苯酚等。作為磷系氧化防止劑係列舉亞磷酸三苯基、亞磷酸三(壬基苯基)等。作為硫系氧化防止劑係列舉二月桂基硫代二丙酸等。即使是在這些當中，也由於加熱時之黃變之觀點來看的話，則最好是苯酚系氧化防止劑，即使是在其中，也最好是季戊四醇四[3-(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]。

光穩定劑係可以是苯并苯酮系、水楊酸酯系、苯并三唑系、氰基丙烯酸酯系、金屬錯化鹽系等之紫外線吸收劑、受阻胺系(HALS)等以及捕捉由於光所產生之自由基者等之任何一種。即使是在這些當中，也最好是HALS成為具有哌啶構造之化合物，對於本發明之放射線感應組合物，著色變少，穩定性良好。作為具體之化合物係列舉雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基/十三烷基1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、雙(1-辛基氧化-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯等。

作為接著助劑係列舉例如官能性矽烷偶合劑等，作為其具體例係列舉三甲氧基甲矽烷基安息香酸、 γ -甲基丙烯酸鹽基丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙酸基矽烷、乙烯基

三甲氧基矽烷、 γ -異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷等。

本發明之放射線感應組合物係可以使得含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物、放射線感應組合物及交聯劑，成為必要成分，配合於需要而加入其他成分，藉由含有在同一分子內具有相互呈不同之 2 個烷基之二亞烷基乙二醇二烷基醚所構成之溶媒而進行分散或溶解，來進行製造。在溶媒中而溶解或分散各種成分之方法係可以按照常法，例如可以藉由使用攪拌子和磁性攪拌器之攪拌或者是使用高速勻化器、分散、遊星攪拌機、二軸攪拌機、球磨機、三輥等而進行。本發明之放射線感應組合物係最好是在溶解或分散於溶媒後，例如在使用孔徑 $0.5\mu\text{m}$ 程度之過濾器等而進行過濾後，供應在使用上。

本發明之放射線感應組合物之固態成分濃度係通常是 1~70 重量%、最好是 5~50 重量%、更加理想是 10~40 重量%。在固態成分濃度位處於該範圍時，溶解穩定性變得良好，並且，也減低塗敷之不均。

本發明之層積體係由基板和在該基板上使用本發明之放射線感應組合物所形成之樹脂膜而構成。

在本發明，基板係可以使用例如印刷電路板、矽晶圓基板、玻璃基板、塑膠基板等。此外，適合在顯示器領域，在使用之玻璃基板或塑膠基板等，採用形成薄型電晶體型液晶顯示元件、彩色濾光片、黑色矩陣等者。

樹脂膜之厚度係通常是 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、最好是 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、更加理想是 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 之範圍。

本發明之層積體係可以在使用本發明之放射線感應組合物而在基板上形成樹脂膜後，配合於需要，來交聯樹脂膜所得到。

將樹脂膜形成於基板上之方法係並無特別限定，例如可以使用塗敷法或薄膜層積法等之方法。塗敷法係例如在放射線感應組合物塗敷於基板上之後，進行加熱乾燥，除去溶媒，接著，配合於需要而進行交聯之方法。作為將放射線感應組合物塗敷於基板上之方法係例如可以採用噴射法、旋轉塗敷法、輥壓塗敷法、模子塗敷法、刮刀法、旋轉塗敷法、棒桿塗敷法、網版印刷法等之各種方法。加熱乾燥條件係配合於各種成分之種類或配合比例而不同，但是，可以進行於通常 $30 \sim 150^\circ\text{C}$ 、最好是 $60 \sim 120^\circ\text{C}$ 、通常 $0.5 \sim 90$ 分鐘、最好是 $1 \sim 60$ 分鐘、更加理想是 $1 \sim 30$ 分鐘。

薄膜層積法係例如在放射線感應組合物塗敷於樹脂薄膜或金屬薄膜等之基板上之後，藉由加熱乾燥而除去溶媒，得到 B 台座薄膜，接著，將該 B 台座薄膜層積於基板上之方法。加熱乾燥條件係配合於各種成分之種類或配合比例而不同，但是，可以進行於通常 $30 \sim 150^\circ\text{C}$ 、最好是 $60 \sim 120^\circ\text{C}$ 、通常 $0.5 \sim 90$ 分鐘、最好是 $1 \sim 60$ 分鐘、更加理想是 $1 \sim 30$ 分鐘。薄膜層積係可以使用加壓層壓機、沖床、真空層壓機、真空沖床、輥壓層壓機等之壓合機而進

行。

在本發明，樹脂膜係可以是圖案化之樹脂膜（以下、稱為「圖案化樹脂膜」）。

本發明之層積體、特別是在基板上形成圖案化樹脂膜之層積體係有用於作為各種電子元件。

在基板上進行圖案化之樹脂膜係可以正如以下而形成。

首先，正如前面敘述，在形成於基板上之樹脂膜，照射活性放射線而形成要求之圖案之潛像。作為活性放射線係如果是可以對於放射線感應化合物進行活化而改變放射線感應組合物之鹼可溶性的話，則並無特別限定。具體地說，可以使用紫外線、g 射線或 i 射線等之單一波長之紫外線、KrF 準分子雷射光、ArF 準分子雷射光等之光線；電子線之粒子線等。為了呈選擇性且圖案狀地照射這些活性放射線而形成潛像圖案，因此，可以按照常法，例如可以藉由縮小投影曝光裝置等而透過要求之罩幕圖案來照射紫外線、g 射線、i 射線、KrF 準分子雷射光、ArF 準分子雷射光等之光線之方法或者是藉由電子線等之粒子線而進行描畫之方法等。在使用光線來作為活性放射線之狀態下，光線係可以是單一波長光，也可以是混合波長光。照射條件係配合於使用之活性放射線而適當地進行選擇，但是，例如在使用波長 200~450nm 光線之狀態下，照射係通常 10~1,000mJ/cm²、最好是 50~500mJ/cm² 之範圍，配合於照射時間和照度而決定。在像這樣而照射活性放射線

後，配合於需要，而在 $60\sim 130^{\circ}\text{C}$ 程度之溫度，對於樹脂膜進行 $1\sim 2$ 分鐘程度之加熱處理。

接著，對於形成在樹脂膜之潛像圖案來進行顯影而進行顯著化。在本發明，將此種製程稱為「圖案化」，將圖案化之樹脂膜，稱為「圖案化樹脂膜」。作為顯影液係通常使用鹼性化合物之水性溶液。鹼性化合物係可以是無機化合物，也可以是有機化合物。作為這些化合物之具體例係列舉氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、矽酸鈉等之鹼金屬鹽；氨水；乙基胺、 n -丙基胺等之伯胺；二乙基胺、 n -丙基胺等之仲胺；三乙基胺、甲基二乙基胺等之叔胺；四甲基羥基銨、四乙基羥基銨、四丁基羥基銨、胆碱等之季銨鹽；二甲基乙醇胺、三乙醇胺等之醇胺；吡咯、哌啶、 $1,8$ -二吡二環 $[5.4.0]$ 十一-7-烯烴、 $1,5$ -二吡二環 $[4.3.0]$ 九-5-烯烴、 N -甲基吡咯烷酮等之環狀胺類等。這些鹼性化合物係可以分別單獨或者是也可以組合2種以上而使用。作為鹼水性溶液之水性媒體係可以使用水、甲醇、乙醇等之水溶性有機溶媒。鹼水性溶液係可以是添加適當量之界面活性劑等者。

作為在具有潛像圖案之樹脂膜來接觸顯影液之方法係使用例如攪拌法、噴射法、浸漬法等之方法。顯影條件係適當地選擇在通常 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、最好是 $5\sim 55^{\circ}\text{C}$ 、更加理想是 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ 之範圍、在通常 $30\sim 180$ 秒鐘之範圍。

在像這樣而使得成為目的之圖案化樹脂膜形成於基板上之後，為了配合於需要而除去基板上、基板背面及基板

端部之顯影殘渣，因此，可以藉由漂洗液而漂洗基板。在漂洗處理後，藉由壓縮空氣或壓縮氮而除去殘留之漂洗液。

此外，為了配合於需要而鈍化放射線感應化合物，因此，也可以在具有圖案化樹脂膜之基板整個面，照射活性放射線。在活性放射線之照射，可以利用例舉於前述潛像圖案之形成之方法。可以在同時於照射或者是照射後，加熱樹脂膜。作為加熱方法係列舉例如在加熱板或烤箱內而加熱基板之方法。溫度係通常 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、最好是 $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ 之範圍。

可以在基板上形成圖案化樹脂膜後，交聯樹脂。

形成於基板上之圖案化樹脂膜之交聯係可以配合於交聯劑之種類而選擇適當之方法，但是，通常藉由加熱而進行。加熱方法係可以例如使用加熱板、烤箱等而進行。加熱溫度係通常 $180\sim 250^{\circ}\text{C}$ ，加熱時間係藉由樹脂膜之大小或厚度及使用機器等而適當地進行選擇，例如在使用加熱板之狀態下，通常成為 $5\sim 60$ 分鐘，在使用烤箱之狀態下，通常成為 $30\sim 90$ 分鐘之範圍。加熱係可以配合於需要而進行於惰性氣體氣氛下。作為惰性氣體係可以不包含氧並且不氧化樹脂膜，例如列舉氮、氫、氬、氖、氦、氙等。即使是在這些當中，也最好是氮和氫，特別最好是氮。特別適合是氧含有量成為 0.1 體積%以下、最好是 0.01 體積%以下之惰性氣體、特別是氮。這些惰性氣體係可以分別單獨或者是也可以組合 2 種以上而使用。

【實施例】

以下，列舉合成例及實施例而更加具體地說明本發明。此外，各個例子中之份及％係並無特別限定而成為質量基準。

此外，各個特性係藉由以下之方法而進行評價。

[聚合物之重量平均分子量 (Mw) 及數目平均分子量 (Mn)]

使用凝膠滲透色譜法而求出成為聚異戊二烯換算分子量。

[氫化率]

氫化率係藉由 ^1H -NMR 光譜而求出氫化之碳—碳二重鍵莫爾數相對於氫添加前之碳—碳二重鍵莫爾數之比例。

[碘價]

按照 JIS K0070B 而進行測定。

[溶媒之安全性]

藉由利用由於溶媒施加至老鼠之經口施加所造成之急性毒性試驗而得到之 LD_{50} 值，利用以下之基準，來進行判斷。此外，數值係根據於製品安全性數據表（就丙二醇單甲基醚乙酸酯而成為 Diecell 化學工業社發行者、就這個以外之溶劑而成為東邦化學工業社發行者）。

○：5,000mg/kg 以上

×：未滿 5,000mg/kg

[溶解穩定性]

在 -20°C 環境下及 5°C 環境下，分別個別地保管放射線感應組合物 1 日，觀察有無沉澱物，以下列之基準而進行判斷。

○：在 -20°C 及 5°C 之任何一種環境條件下，在保存後，也並無看到沉澱物。

△：在 -20°C 環境條件下，在保存後，看到沉澱物，但是，在 5°C 環境條件下，在保存後，並無看到沉澱物。

×：在 -20°C 環境條件之保存後及 5°C 環境條件之保存後，皆看到沉澱物。

[放射線感應組合物樹脂膜之形成及塗敷不均]

在 $550 \times 650 \times 0.7\text{mm}$ 之附有低反射Cr膜之玻璃基板上而滴下 50ml 之放射線感應組合物來進行旋轉塗敷後，在加熱板上，在 95°C ，進行2分鐘之乾燥處理，形成膜厚 $3\mu\text{m}$ 之塗敷基板。將干涉線條檢查燈HCN052NA（東芝公司製）之光，照射在塗敷基板，藉由干涉線條之狀態而觀察有無殘留滴下溶液之痕跡「滴下痕跡」以及在旋轉塗敷時而溶液擴散時之所生成之線條狀之不均「線條不均」，藉由以下之基準而進行判定。這些不均係皆顯示在厚度計之無法檢測之區域之微小之膜厚差。

○：也並無觀察到任何一種不均。

△：僅觀察到滴下痕跡。

×：觀察到滴下痕跡及線條不均之兩者。

[樹脂膜之介電特性]

在鋁基板上，使用旋轉器（Mikasa公司製），在塗敷放射線感應組合物後，藉由加熱板，而在 95°C ，進行120秒鐘之乾燥處理，進行成膜而在藉由觸針式膜厚計P-10（Tencoal公司製）來進行測定時，成為 $3\mu\text{m}$ 。對於該膜

不進行曝光處理，在四甲基銨羥基 0.3% 水溶液，在 23°C 而進行 100 秒鐘之浸漬來進行顯影處理後，藉由超純水而進行 1 分鐘之漂洗處理，接著，在樹脂膜之整個面，照射 365nm 之光強度成為 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ 之紫外線，鈍化放射線感應化合物。然後，藉由 230°C 之加熱板而進行 1 小時之加熱。在該樹脂膜上，形成 $0.3\mu\text{m}$ 之鋁膜，在 23°C 之環境下，測定 1MHz 之介電係數。根據該介電係數，而以下列之基準，來進行判定。

○：介電係數未滿 3。

×：介電係數 3 以上

[合成例]

將 8-羥基羧基四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二-3-烯烴 60 重量份、N-苯基-(5-原菠烷-2,3-二羧基鹽亞胺) 40 重量份、1-己烯 1.3 重量份、1,3-二甲基咪唑烷基-2-叉(三環己基磷)苺叉鈦二氯化物 0.05 重量份及四氫化呋喃 400 重量份，裝入至氮取代之玻璃置耐壓反應器，進行攪拌，並且，在 70°C，進行 2 小時之反應，得到聚合物溶液 A (固態成分濃度：大約 20%)。

將該聚合物溶液 A 之一部分，移送至附有攪拌機之高壓鍋，在 150°C，以壓力 4MPa 來溶存氫，進行 5 小時之反應，得到包含氫化之聚合物(氫化率 100%)之聚合物溶液 B (固態成分濃度：大約 20%)。

將在 100 重量份之聚合物溶液 B 添加 1 重量份之活性碳粉末之耐熱容器，放入至高壓鍋，進行攪拌，並且，在

150°C，以 4MPa 之壓力，來溶存氫 3 小時。接著，取出溶液，藉由孔徑 0.2 μm 之氟樹脂製過濾器而進行過濾，分離活性碳，得到聚合物溶液。呈無遲滯地進行過濾。將聚合物溶液注入至乙醇中，進行凝固，乾燥生成之昏暈，得到聚合物。得到之聚合物之聚異戊二烯換算之 M_w 係 5,500， M_n 係 3,200。並且，碘價係 1。

[實施例 1]

在將在合成例 1 所得到之聚合物 100 重量份、作為溶媒之二乙烯乙二醇乙基甲基醚 550 重量份、作為 1,2-醌二疊氮基化合物之 4,4' - [1 - [4 - [1 - [4 - 羥基苯基] - 1 - 甲基乙基]苯基]亞乙基]雙苯酚 (1 莫爾) 和 1,2-萘并醌二疊氮基 - 5 - 磺酸氯化物 (2.5 莫爾) 之縮合物 25 重量份、作為交聯劑之含有脂環式構造之多官能環氧化合物 (分子量 2,700、環氧基數 15、Diecell 化學工業社製、EHPE3150) 20 重量份、作為接著助劑之 γ - 環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 1 重量份及矽酮系界面活性劑 (信越化學工業社製、KP-341) 0.05 重量份予以混合及溶解後，藉由孔徑 0.45 μm 之聚四氟乙烯製之過濾器而進行過濾，調製放射線感應組合物。就該放射線感應組合物而言，評價溶解穩定性、塗敷不均及介電係數。將結果顯示在表 1。

[比較例 1~4]

除了為了取代二乙烯乙二醇乙基甲基醚而分別使用丙二醇單甲基醚乙酸酯 (比較例 1)、二乙烯乙二醇二甲基醚 (比較例 2)、二乙烯乙二醇二乙基醚 (比較例 3)、二

乙烯乙二醇單乙基醚和丙二醇單乙基醚間之 1:4(重量比)之混合溶媒(比較例 4)以外,其餘係相同於實施例 1,調製放射線感應組合物。就該放射線感應組合物而言,評價溶解穩定性、塗敷不均及介電係數。將結果顯示在表 1。

【表 1】

	溶媒(※1)	安全性	溶解穩定性	塗敷不均	介電係數
實施例 1	DEGEME	○	○	○	○
比較例 1	PGMEA	○	×	× ※2	○
比較例 2	DEGDME	×	○	○	○
比較例 3	DEGDME	×	○	△	○
比較例 4	DEGEE	○	○	×	○
	PGEE	×			

[表 1 之註腳]

※1 DEGEME: 二乙烯乙二醇乙基甲基醚

PGMEA: 丙二醇單甲基醚乙酸酯

DEGDME: 二乙烯乙二醇二甲基醚

DEGDDEE: 二乙烯乙二醇二乙基醚

DEGEE: 二乙烯乙二醇單乙基醚

PGEE: 丙二醇單乙基醚

*2 溶解穩定性變差,在塗敷膜,存在不溶物。

由表 1 之結果而得知:在使用成為在同一分子內具有相互呈不同之 2 個烷基之二亞烷基乙二醇二烷基醚之二乙烯乙二醇乙基甲基醚之狀態下,得到在安全性沒有問題、溶解穩定性良好並且沒有塗敷不均的放射線感應組合物,

使用這個所得到之樹脂膜係具有良好之介電特性。

得知：相對於此，在使用這個以外之溶媒之狀態下，得到之放射線感應組合物係在安全性，有問題發生，或者是在溶解穩定性及塗敷不均之任何一種，顯示不滿足之結果。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

〔課題〕 提供一種電氣特性良好、溶解穩定性良好、沒有塗敷不均並且高度安全性的放射線感應組合物、將使用該放射線感應組合物所構成之樹脂膜形成於基板上之層積體、以及該層積體之製造方法。

〔解決手段〕 一種放射線感應組合物係將含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物、放射線感應組合物、交聯劑及溶媒予以包含所構成的放射線感應組合物，其特徵在於：該溶媒係含有在同一分子內具有相互呈不同之 2 個烷基之二亞烷基乙二醇二烷基醚所構成。一種層積體係由基板和在該基板上使用前述放射線感應組合物所形成之樹脂膜而構成之層積體。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無



十、申請專利範圍：

1. 一種放射線感應組合物，由包括含有質子性極性基之環狀烯烴系聚合物、放射線感應組合物、交聯劑及溶媒所構成，

其特徵在於：

該溶媒包含在同一分子內具有 2 個互相不同的烷基之二亞烷基乙二醇二烷基醚所構成，

其中，該在同一分子內具有 2 個互相不同的烷基之二乙烯乙二醇二烷基醚係二乙烯乙二醇乙基甲基醚。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之放射線感應組合物，其中該質子性極性基係羧基。

3. 一種層積體，其特徵在於：由基板和在該基板上使用如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之放射線感應組合物所形成之樹脂膜而構成之層積體。

4. 如申請專利範圍第 3 項之層積體，其中，樹脂膜係圖案化樹脂膜。

5. 一種層積體之製造方法，其特徵在於：由使用如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之放射線感應組合物來將樹脂膜形成在基板上而構成之基板以及形成於該基板上之樹脂膜所構成。

6. 如申請專利範圍第 5 項之層積體之製造方法，其中，在樹脂膜形成於基板上之後，對於樹脂進行交聯所構成。

7. 一種如申請專利範圍第 4 項之層積體之製造方法，

其係由基板以及形成於該基板上之圖案化的樹脂膜所構成，係由使用如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之放射線感應組合物；在基板上形成樹脂膜；在該樹脂膜照射活性放射線；使樹脂膜中形成潛像圖案；接著使樹脂膜接觸顯影液；使潛像圖案進行顯在化；在基板上形成圖案化樹脂膜所構成。

8. 如申請專利範圍第 6 項之層積體之製造方法，其中，在基板上形成圖案化樹脂膜之後，進行樹脂之交聯反應所構成。

9. 一種電子元件，其特徵在於：由如申請專利範圍第 3 或 4 項所述之層積體而構成。