

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4380703号
(P4380703)

(45) 発行日 平成21年12月9日 (2009. 12. 9)

(24) 登録日 平成21年10月2日 (2009. 10. 2)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/004 (2006. 01)
 G O 3 F 7/023 (2006. 01)
 G O 3 F 7/40 (2006. 01)
 H O 1 L 21/027 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 5 O 1
 G O 3 F 7/023 5 O 1
 G O 3 F 7/40 5 O 1
 H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2006-511987 (P2006-511987)
 (86) (22) 出願日 平成17年3月22日 (2005. 3. 22)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2005/005094
 (87) 国際公開番号 W02005/098539
 (87) 国際公開日 平成17年10月20日 (2005. 10. 20)
 審査請求日 平成19年9月19日 (2007. 9. 19)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-104226 (P2004-104226)
 (32) 優先日 平成16年3月31日 (2004. 3. 31)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000229117
 日本ゼオン株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
 (74) 代理人 100075166
 弁理士 山口 巖
 (74) 代理人 100085833
 弁理士 松崎 清
 (72) 発明者 東 広和
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
 本ゼオン株式会社内
 (72) 発明者 寺田 和代
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
 本ゼオン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線組成物、積層体及びその製造方法並びに電子部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体、感放射線化合物、架橋剤及び溶媒を含有してなる感放射線組成物であって、該溶媒が、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルを含有してなることを特徴とする感放射線組成物。

【請求項 2】

基板と、その上に請求項 1 に記載の感放射線組成物を用いて形成された樹脂膜と、からなる積層体。

【請求項 3】

樹脂膜がパターン化樹脂膜である請求項 2 に記載の積層体。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の感放射線組成物を用いて樹脂膜を基板上に形成することからなる、基板とその上に形成された樹脂膜とからなる積層体の製造方法。

【請求項 5】

樹脂膜を基板上に形成した後、樹脂を架橋することからなる請求項 4 に記載の積層体の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の感放射線組成物を用いて樹脂膜を基板上に形成し、この樹脂膜に活性放射線を照射して樹脂膜中に潜像パターンを形成し、次いで樹脂膜に現像液を接触させて潜像パターンを顕在化させ、基板上にパターン化樹脂膜を形成することからなる、基板と

10

20

その上に形成されたパターン化樹脂膜とからなる請求項3の積層体の製造方法。

【請求項 7】

基板上にパターン化樹脂膜を形成した後に、樹脂の架橋反応を行うことからなる請求項6に記載の積層体の製造方法。

【請求項 8】

請求項 2 又は 3 に記載の積層体からなる電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感放射線組成物及びこの感放射線組成物から得られる樹脂膜を基板上に有する積層体に関し、更に詳しくは、表示素子、集積回路素子、固体撮像素子等の電子部品の製造に好適な感放射線組成物、この感放射線組成物から得られる樹脂膜を基板上に有する積層体、その製造方法及びこの積層体からなる電子部品に関する。

10

【背景技術】

【0002】

表示素子、集積回路素子、固体撮像素子、カラーフィルター、ブラックマトリックス等の電子部品には、その劣化や損傷を防止するための保護膜、素子表面や配線を平坦化するための平坦化膜、電気絶縁性を保つための電気絶縁膜等として種々の樹脂膜が設けられている。また、薄膜トランジスタ型液晶表示素子や集積回路素子等の素子には、層状に配置される配線の間を絶縁するために層間絶縁膜としての樹脂膜が設けられている。このような樹脂膜には、絶縁性、耐熱性、透明性、耐吸水性、耐薬品性等の種々の特性が要求される。

20

最近では、このような電子部品においては、多層配線が行われるようになり、各層間の高度の絶縁性を保つことができ、しかも十分な平坦性を有する樹脂膜を形成するための材料が求められている。

【0003】

このため、エステル基を有するアルカリ可溶性環状オレフィン樹脂と、キノンジアジド化合物と、メチロールメラミン等の架橋剤とを含有する感放射線樹脂組成物が提案されている（特許文献 1）。しかしながら、この感放射線樹脂組成物を用いて得られる樹脂膜は、低誘電率、耐熱性、平坦性、透明性及び耐溶剤性といった絶縁膜としての性質に優れてはいるものの、基板全体をみたときに、形成された樹脂膜の厚みが必ずしも均一ではなく、また、保存中にポリマーが析出する等、保存安定性に問題があることが分かった。

30

特許文献 2 には、脂環式骨格を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる樹脂、感放射線酸発生剤及び特定の溶媒からなる感放射線樹脂組成物が開示されている。この発明は、特定の樹脂と特定の溶媒との組合せにより、感度、解像度、現像性等の特性に優れ、特に放射線に対する透明性等に優れたレジスト膜を均一な厚さで形成しようとするものである。

また、特許文献 3 には、脂環式オレフィン樹脂、酸発生剤、架橋剤及び溶媒からなる感放射線樹脂組成物であって、該溶媒が少なくとも特定のグリコール系化合物を含有するものであることを特徴とする感放射線樹脂組成物が提案されている。

40

【0004】

しかしながら、これらの感放射線樹脂組成物では、近年の素子の小型・薄型化及び高性能化に伴って感放射線樹脂組成物に要求される、より高い性能、具体的には、樹脂膜の均一性に影響する溶解安定性や光干渉に影響する塗布ムラの低減等に、十分に対応できなくなっている。また、それと同時に、環境への配慮から、より安全な化合物を使用することが必要になっている。特に、感放射線樹脂組成物に多量含まれる溶媒については、より低い毒性の溶媒の使用が求められている。

【0005】

【特許文献 1】特開平 10 - 307388 号公報

【特許文献 2】特開平 10 - 254139 号公報

50

【特許文献3】特開2003-156838号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、近年の素子の小型・薄型化及び安全性の向上に対応するためになされたものであり、電気特性に優れ、溶解安定性が良好で、塗布ムラがなく、しかも安全性が高く実用的な感放射線組成物、この感放射線組成物を用いてなる樹脂膜を基板上に形成した積層体、及びこの積層体の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体、感放射線化合物、架橋剤及び溶媒を含む感放射線組成物において、溶媒として、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、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モノエチルエーテル又はジエチレングリコールジエチルエーテル等の従来知られている溶媒を用いると、溶解安定性が十分でなく塗布ムラが見られること、及び溶媒としてジエチレングリコールエチルメチルエーテルを使用すると、高度に溶解安定性が良好で、塗布ムラがなく、しかも安全性の高い感放射線組成物が得られることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】

かくして本発明によれば、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体、感放射線化合物、架橋剤及び溶媒を含有してなる感放射線組成物であって、該溶媒が、同一分子内に互いに異なる二つのアルキル基を有するジエチレングリコールジアルキルエーテルを含有してなることを特徴とする感放射線組成物が提供される。

本発明の感放射線組成物においては、同一分子内に互いに異なる二つのアルキル基を有するジアルキレングリコールジアルキルエーテルが、同一分子内に互いに異なる二つのアルキル基を有するジエチレングリコールジアルキルエーテルであることが好ましい。

本発明の感放射線組成物においては、同一分子内に互いに異なる二つのアルキル基を有するジエチレングリコールジアルキルエーテルが、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルであることが特に好ましい。

【0009】

本発明によれば、また、基板と、その上に上記感放射線組成物を用いて形成された樹脂膜と、からなる積層体が提供される。

この積層体は、上記感放射線組成物を用いて樹脂膜を基板上に形成し、次いで必要に応じて樹脂を架橋させることにより得ることができる。

本発明の積層体において、樹脂膜は、パターン化樹脂膜であってもよい。

本発明によれば更に、感放射線組成物を用いて樹脂膜を基板上に形成し、この樹脂膜に活性放射線を照射して樹脂膜中に潜像パターンを形成し、次いで樹脂膜に現像液を接触させて潜像パターンを顕在化させ、基板上にパターン化樹脂膜を形成することからなる、基板とその上に形成されたパターン化樹脂膜とからなる積層体の製造方法が提供される。

本発明の積層体の製造方法において、基板上にパターン化樹脂膜を形成した後に、樹脂の架橋反応を行うことができる。

更に、本発明によれば、上記積層体からなる電子部品が提供される。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、溶解安定性に優れ、しかも塗布ムラの極めて少ない樹脂膜を与えることのできる感放射線組成物が得られる。この感放射線組成物を用いて基板上に樹脂膜を形成した積層体は、樹脂膜の電気特性に優れ、塗布ムラが極めて少ないことから、例えば、表示素子、集積回路素子、固体撮像素子、カラーフィルター、ブラックマトリックス等の素子等の保護膜、素子表面や配線を平坦化するための平坦化膜、電気絶縁性を保つための

10

20

30

40

50

絶縁膜（薄型トランジスタ型液晶表示素子や集積回路素子の電気絶縁膜である層間絶縁膜やソルダーレジスト膜等を含む）、マイクロレンズ、スペーサ等の電子部品用材料として好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の感放射線組成物は、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体、感放射線化合物、架橋剤及び溶媒を含有してなる感放射線組成物であって、溶媒として特定の化合物を用いることを特徴とする。

【0012】

本発明に使用されるプロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体において、プロトン性極性基は、ヘテロ原子、好ましくは、周期律表第15族及び第16族の原子、更に好ましくは周期律表第15族及び第16族第1及び第2周期の原子、特に好ましくは酸素原子に水素原子が直接結合した原子団である。

プロトン性極性基の具体例としては、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、ヒドロキシ基等の酸素原子を有する極性基；第一級アミノ基、第二級アミノ基、第一級アミド基、第二級アミド基（イミド基）等の窒素原子を有する極性基；チオール基等のイオウ原子を有する極性基；等が挙げられる。これらの中でも、酸素原子を有するものが好ましく、カルボキシ基がより好ましい。

【0013】

本発明において、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体に含まれるプロトン性極性基は、その数に特に限定はなく、また、種類が異なるプロトン性極性基が含まれていてもよい。

本発明において、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体に含まれるプロトン性極性基は、環状オレフィン単量体単位に結合していても、環状オレフィン単量体以外の単量体単位に結合していてもよいが、環状オレフィン単量体単位に結合していることが望ましい。

【0014】

本発明において、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体のプロトン性極性基以外の部分（以下、「基体部分」ということがある。）を構成する環状オレフィン系重合体は、環状オレフィンの単独重合体及び共重合体、環状オレフィンと他の単量体との共重合体のいずれであってもよく、また、これらの水素添加物であってもよい。

これらのプロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体は、組成等の異なるものを、それぞれ単独で又は2種類以上組合せて用いることができる。

【0015】

本発明において使用するプロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体は、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン単量体（a）から誘導される単量体単位のみからなる重合体であっても、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン単量体（a）から誘導される単量体単位とプロトン性極性基を含有する環状オレフィン単量体（a）と共重合可能な他の単量体から誘導される単量体単位とからなる共重合体であってもよい。

【0016】

本発明で使用するプロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体において、プロトン性極性基を含有する単量体単位とこれ以外の単量体単位との比率（プロトン性極性基を含有する単量体単位／これ以外の単量体単位）は、重量比で、通常、100/0～10/90、好ましくは90/10～20/80、より好ましくは80/20～30/70の範囲になるように選択される。

【0017】

プロトン性極性基を含有する環状オレフィン（a）の具体例としては、5-ヒドロキシカルボニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-ヒドロキシカルボニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-カルボキシメチル-5-ヒドロキシカルボニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エキソ-6-エンド-ジヒ

10

20

30

40

50

ドロキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8-ヒドロキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-ヒドロキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-エキソ-9-エンド-ジヒドロキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン等のカルボキシル基含有環状オレフィン；5-(4-ヒドロキシフェニル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(4-ヒドロキシフェニル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8-(4-ヒドロキシフェニル)テトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-(4-ヒドロキシフェニル)テトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン等のヒドロキシ基含有環状オレフィン等が挙げられ、これらの中でもカルボキシル基含有環状オレフィンが好ましい。これらのプロトン性極性基含有環状オレフィンは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組合せて用いてもよい。

10

【0018】

プロトン性極性基を含有する環状オレフィン単量体(a)と共重合可能な単量体としては、プロトン性極性基以外の極性基を有する環状オレフィン単量体(b)、極性基を一切持たない環状オレフィン単量体(「極性基非含有環状オレフィン単量体」ということがある。)(c)、及び環状オレフィン以外の単量体(d)がある。

これらのうち、プロトン性極性基以外の極性基を含有する環状オレフィン単量体(b)及び極性基非含有環状オレフィン単量体(c)が好ましく、プロトン性極性基以外の極性基を含有する環状オレフィン単量体(b)がより好ましい。

20

【0019】

プロトン性極性基以外の極性基の具体例としては、エステル基(アルコキシカルボニル基及びアリーロキシカルボニル基を総称していう。)、N-置換イミド基、エポキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボニルオキシカルボニル基(ジカルボン酸の酸無水物残基)、アルコキシ基、カルボニル基、第三級アミノ基、スルホン基、ハロゲン原子、アクリロイル基等が示される。

これらのうち、エステル基、N-置換イミド基及びシアノ基が好ましく、エステル基及びN-置換イミド基がより好ましく、N-置換イミド基が特に好ましい。

【0020】

30

エステル基含有環状オレフィンとしては、例えば、5-アセトキシビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8-アセトキシテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-(2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン等が挙げられる。

40

50

【 0 0 2 1 】

N - 置換イミド基含有環状オレフィンとしては、例えば、N - フェニル - (5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド) 等が挙げられる。

シアノ基含有環状オレフィンとしては、例えば、8 - シアノテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² , 5 . 1 ⁷ , 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、8 - メチル - 8 - シアノテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² , 5 . 1 ⁷ , 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、5 - シアノビスシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン等が挙げられる。

ハロゲン原子含有環状オレフィンとしては、例えば、8 - クロロテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² , 5 . 1 ⁷ , 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、8 - メチル - 8 - クロロテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² , 5 . 1 ⁷ , 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン等が挙げられる。

これらのプロトン性極性基以外の極性基を有する環状オレフィンは、それぞれ単独で用いてもよく、2 種以上を組合せて用いてもよい。

【 0 0 2 2 】

極性基非含有環状オレフィン単量体 (c) の具体例としては、ビスシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン (慣用名 : ノルボルネン)、5 - エチル - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - ブチル - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - エチリデン - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - メチリデン - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - ビニル - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、トリシクロ [4 . 3 . 0 . 1 ² , 5] デカ - 3 , 7 - ジエン (慣用名 : ジシクロペンタジエン)、テトラシクロ [8 . 4 . 0 . 1 ¹ , 1 ¹ , 1 ⁴ . 0 ³ , 7] ペンタデカ - 3 , 5 , 7 , 1 2 , 1 1 - ペンタエン、テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² , 5 . 1 ⁷ , 1 ⁰] デカ - 3 - エン (慣用名 : テトラシクロドデセン)、8 - メチル - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² , 5 . 1 ⁷ , 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、8 - エチル - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² , 5 . 1 ⁷ , 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、8 - メチリデン - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² , 5 . 1 ⁷ , 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、8 - エチリデン - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² , 5 . 1 ⁷ , 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、8 - ビニル - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² , 5 . 1 ⁷ , 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、8 - プロベニル - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² , 5 . 1 ⁷ , 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、ペンタシクロ [6 . 5 . 1 . 1 ³ , 6 . 0 ² , 7 . 0 ⁹ , 1 ³] ペンタデカ - 3 , 1 0 - ジエン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、1 , 4 - メタノ - 1 , 4 , 4 a , 5 , 1 0 , 1 0 a - ヘキサヒドロアントラセン、8 - フェニル - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² , 5 . 1 ⁷ , 1 ⁰] ドデカ - 3 - エン、テトラシクロ [9 . 2 . 1 . 0 ² , 1 ⁰ . 0 ³ , 8] テトラデカ - 3 , 5 , 7 , 1 2 - テトラエン (1 , 4 - メタノ - 1 , 4 , 4 a , 9 a - テトラヒドロ - 9 H - フルオレンともいう)、ペンタシクロ [7 . 4 . 0 . 1 ³ , 6 . 1 ¹ , 0 , 1 ³ . 0 ² , 7] ペンタデカ - 4 , 1 1 - ジエン、ペンタシクロ [9 . 2 . 1 . 1 ⁴ , 7 . 0 ² , 1 ⁰ . 0 ³ , 8] ペンタデカ - 5 , 1 2 - ジエン等が挙げられる。これらの非極性環状オレフィンは、それぞれ単独で又は 2 種以上を組合せて用いることができる。

【 0 0 2 3 】

環状オレフィン以外の単量体 (d) の代表例として鎖状オレフィンが挙げられる。鎖状オレフィンとしては、例えば、エチレン ; プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、3 - メチル - 1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、3 - エチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ヘキセン、4 , 4 - ジメチル - 1 - ヘキセン、4 , 4 - ジメチル - 1 - ペンテン、4 - エチル - 1 - ヘキセン、3 - エチル - 1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン、1 - オクタデセン、1 - エイコセン等の炭素数 2 ~ 2 0 の - オレフィン ; 1 , 4 - ヘキサジエン、4 - メチル - 1 , 4 - ヘキサジエン、5 - メチル - 1 , 4 - ヘキサジエン、1 , 7 - オクタジエン等の非共役ジエン等が挙げられる。これらの単量体は、それぞれ単独で又は 2 種以上を組合せて用いることができる。

【 0 0 2 4 】

本発明において使用するプロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体の好まし

10

20

30

40

50

い製造方法として、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン単量体 (a) を重合し、必要に応じて水素添加を行う方法、を挙げることができる。

プロトン性極性基を含有する環状オレフィン単量体 (a) は、必要に応じて、これと共重合可能な単量体 (上述の単量体 (b)、(c) 又は (d)) と共重合することができる。

【0025】

また、本発明において使用するプロトン性極性基含有環状オレフィン系重合体は、プロトン性極性基を含有しない環状オレフィン系重合体に、公知の方法により、プロトン性極性基を導入した後、必要に応じて水素添加を行う方法によっても得ることができる。水素添加は、プロトン性極性基導入前の重合体について行ってもよい。

【0026】

上記プロトン性極性基含有環状オレフィン系重合体の製法において、プロトン性極性基はその前駆体であってもよく、この前駆体を光や熱による分解、加水分解等の化学反応によって、プロトン性極性基に変換すればよい。例えば、プロトン性極性基がカルボキシル基である場合に、プロトン性極性基に代えてエステル基を使用してもよい。

【0027】

プロトン性極性基を含有しない環状オレフィン系重合体は、前記単量体 (b) ~ (d) を使用して得ることができる。この際、プロトン性極性基を含有する単量体を併用しても勿論構わない。

【0028】

プロトン性極性基を導入するための変性剤としては、通常、一分子内にプロトン性極性基と反応性の炭素 - 炭素不飽和結合を有する化合物が用いられる。このような化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アングリカ酸、チグリン酸、オレイン酸、エライジン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、アトロパ酸、ケイ皮酸等の等の不飽和カルボン酸；アリルアルコール、メチルビニルメタノール、クロチルアルコール、メタリルアルコール、1 - フェニルエテン - 1 - オール、2 - プロペン - 1 - オール、3 - ブテン - 1 - オール、3 - ブテン - 2 - オール、3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オール、3 - メチル - 2 - ブテン - 1 - オール、2 - メチル - 3 - ブテン - 2 - オール、2 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オール、4 - ペンテン - 1 - オール、4 - メチル - 4 - ペンテン - 1 - オール、2 - ヘキセン - 1 - オール等の不飽和アルコール；等を挙げることができる。変性反応は、常法に従えばよく、通常、ラジカル発生剤の存在下で行われる。

【0029】

上記各単量体の重合方法は、常法に従えばよく、例えば、開環重合法や付加重合法が採用される。

重合触媒としては、例えば、モリブデン、ルテニウム、オスミウム等の金属錯体が好適に用いられる。これらの重合触媒は、それぞれ単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。重合触媒の量は、重合触媒中の金属化合物：環状オレフィンのモル比で、通常、1：1000～1：2，000，000、好ましくは1：500～1：1，000，000、より好ましくは1：1，000～1：500，000の範囲である。

【0030】

上記重合体の水素添加は、通常、水素添加触媒を用いて行われる。

水素添加触媒としては、例えば、オレフィン化合物の水素添加に際して一般的に使用されているものを用いることができる。具体的には、チーグラータタイプの均一系触媒、貴金属錯体触媒、及び担持型貴金属系触媒等が利用できる。これらの水素添加触媒のうち、官能基が変性する等の副反応が起きず、重合体中の炭素 - 炭素不飽和結合を選択的に水素添加できる点から、ロジウム、ルテニウム等の貴金属錯体触媒が好ましく、電子供与性の高い含窒素複素環式カルベン化合物又はホスフィン類が配位したルテニウム触媒が特に好ましい。

【0031】

本発明で使用されるプロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体の重量平均分子量 (M_w) は、通常、1,000 ~ 1,000,000、好ましくは1,500 ~ 100,000、より好ましくは2,000 ~ 10,000の範囲である。

本発明で使用されるプロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体の分子量分布は、重量平均分子量 / 数平均分子量 (M_w / M_n) 比で、通常、4以下、好ましくは3以下、より好ましくは2.5以下である。

本発明で使用されるプロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体のヨウ素価は、通常、200以下、好ましくは50以下、より好ましくは10以下である。プロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体のヨウ素価がこの範囲にある時に特に耐熱性に優れ好適である。

10

【0032】

本発明で使用される感放射線化合物は、紫外線や電子線等の放射線を吸収し、化学反応を引き起こすことのできる化合物であり、且つ、本発明で使用されるプロトン性極性基を有する環状オレフィン系重合体のアルカリ溶解性を制御できるものである。

このような感放射線化合物としては、例えば、アセトフェノン化合物、トリアリールスルホニウム塩、キノンジアジド化合物等のアジド化合物等が挙げられるが、好ましくはアジド化合物、特に好ましくはキノンジアジド化合物である。

キノンジアジド化合物としては、例えば、キノンジアジドスルホン酸ハライドとフェノール性水酸基を有する化合物とのエステル化合物を用いることができる。

キノンジアジドスルホン酸ハライドとしては、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリド、1,2-ベンゾキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド等が挙げられる。

20

フェノール性水酸基を有する化合物の代表例としては、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン、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]ビスフェノール等が挙げられる。

これ以外のフェノール性水酸基を有する化合物としては、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ノボラック樹脂のオリゴマー、フェノール性水酸基を1つ以上有する化合物とジシクロペンタジエンとを共重合して得られるオリゴマー等が挙げられる。

30

これらの感放射線化合物は、それぞれ単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

【0033】

感放射線化合物の使用量は、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体100重量部に対して、通常、1 ~ 100重量部、好ましくは5 ~ 50重量部、より好ましくは10 ~ 40重量部の範囲である。感放射線化合物の使用量がこの範囲にあると、基板上に形成させた樹脂膜をパターンニングする際に、放射線照射部と放射線未照射部との溶解度差が大きくなり、現像によるパターンニングが容易で、且つ、放射線感度も高くなるので好ましい。

40

【0034】

本発明において、架橋剤としては、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体のプロトン性極性基と反応し得る官能基を分子内に2つ以上、好ましくは3つ以上有するものが用いられる。プロトン性極性基と反応し得る官能基としては、例えば、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、イソシアネート基等が挙げられ、好ましくはアミノ基、エポキシ基、イソシアネート基であり、更に好ましくはエポキシ基である。

【0035】

50

このような架橋剤の具体例としては、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ポリアミン類；4，4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ポリアミン類；2，6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、4，4'-ジアジドジフェニルスルホン等のアジド類；ナイロン、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド等のポリアミド類；N，N，N'，N'，N''，N''-(ヘキサアルコキシメチル)メラミン等のメラミン類；N，N'，N''，N''-(テトラアルコキシメチル)グリコールウリル等のグリコールウリル類；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のアクリレート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート系ポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；1，4-ジ-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサノール、1，4-ジ-(ヒドロキシメチル)ノルボルナン；1，3，4-トリヒドロキシシクロヘキサノール；脂環式骨格を有し且つエポキシ基を2つ以上有するエポキシ化合物、クレゾールノボラック骨格を有し且つエポキシ基を2つ以上有するエポキシ化合物、フェノールノボラック骨格を有し且つエポキシ基を2つ以上有するエポキシ化合物、ビスフェノールA骨格を有し且つエポキシ基を2つ以上有するエポキシ化合物、ナフタレン骨格を有し且つエポキシ基を2つ以上有するエポキシ化合物等の多官能エポキシ化合物；等が挙げられる。これらの中でも、多官能エポキシ化合物が好ましく、特に、塗膜形成性の良いことから、脂環式骨格を有し且つエポキシ基を2つ以上、より好ましくは3つ以上有する多官能エポキシ化合物が好ましい。

【0036】

これらの架橋剤は、それぞれ単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。架橋剤の使用量は、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体100重量部に対して、通常、1～100重量部、好ましくは10～70重量部、より好ましくは20～50重量部の範囲である。架橋剤がこの範囲にある時に耐熱性が高度に改善される。

【0037】

本発明の感放射線組成物は、溶媒として、同一分子内に互いに異なる二つのアルキル基を有するジアルキレングリコールジアルキルエーテルを用いることが必須である。溶媒として、同一分子内に互いに異なる二つのアルキル基を有するジアルキレングリコールジアルキルエーテルを使用することによって、溶解安定性が向上し、塗布ムラを低減することが可能となる。

同一分子内に互いに異なる二つのアルキル基を有するジアルキレングリコールジアルキルエーテルにおけるアルキル基は、炭素数が1～4の範囲にあることが好ましく、より好ましくは1～3の範囲である。

また、同一分子内に互いに異なる二つのアルキル基を有するジアルキレングリコールジアルキルエーテルにおける一つのアルキレン鎖の炭素数は1～4の範囲にあることが好ましく、より好ましくは2～3の範囲である。

【0038】

同一分子内に互いに異なる二つのアルキル基を有するジエチレングリコールジアルキルエーテルの具体例としては、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルプロピルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルプロピルエーテル、ジエチレングリコールブチルエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルプロピルエーテル等の同一分子内に互いに異なる二つのアルキル基を有するジエチレングリコールジアルキルエーテル；ジプロピレングリコールエチルメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルプロピルエーテル、ジプロピレングリコールブチルメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルプロピルエーテル、ジプロピレングリコールブチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールブチルプロピルエーテル等の同一分子内に互いに異なる二つのアルキル基を有するジプロピレングリコールジアルキルエーテル；等を挙げることができる。

これらのうち、同一分子内に互いに異なる二つのアルキル基を有するジエチレングリコ

ールジアルキルエーテルが好ましく、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルが特に好ましい。

同一分子内に互いに異なる二つのアルキル基を有するジアルキレングリコールジアルキルエーテルの使用量は、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体 100 重量部に対して、通常、20 ~ 10,000 重量部、好ましくは 50 ~ 5,000 重量部、より好ましくは 100 ~ 1,000 重量部の範囲である。

【0039】

本発明において、同一分子内に互いに異なる二つのアルキル基を有するジアルキレングリコールジアルキルエーテルと他の溶媒とを併用してもよい。

併用可能な溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン等の鎖状及び環状ケトン類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、3 - メトキシ - 3 - メチルブタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；

エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル；プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のモノアルキレングリコールモノアルキルエーテル類；

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のモノアルキレングリコールモノアルキルエーテルエステル（モノアルキレングリコールモノエーテルアセテート）類；

【0040】

エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル等のモノアルキレングリコールジアルキルエーテル類；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モノエチルエーテル；ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等のジアルキレングリコールモノアルキルエーテル類；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ジエチルエーテル；ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等の同一分子内に同一の二つのアルキル基を有するジアルキレングリコールジアルキルエーテル類；トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等のトリアルキレングリコールモノアルキルエーテル類；トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールエチルメチルエーテル；トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールエチルメチルエーテル等のトリアルキレングリコールジアルキルエーテル類；等；

【0041】

ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2 - ヒドロキシ - 3 - メチルブタン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、 γ - ブチロラクトン等のエステル類；N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド；等が挙げられる。

これらその他の溶媒は、それぞれ単独で、又は2種以上を組合せて用いることができ、

10

20

30

40

50

その使用量は、本発明の効果を損ねない範囲で適宜選択される。

【0042】

本発明の感放射線組成物は、必要に応じて、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体以外の樹脂成分や、その他の配合剤等を含んでいてもよい。

その他の樹脂成分としては、例えば、プロトン性極性基を有さない環状オレフィン系重合体、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアリーレンスルフィド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ゴム及びエラストマー等を挙げることができる。これらのその他の樹脂成分は、それぞれ単独で又は2種以上を組合せて用いることができ、その配合量は本発明の効果を損ねない範囲で適宜

10

【0043】

その他の配合剤としては、例えば、増感剤、界面活性剤、潜在的酸発生剤、酸化防止剤、光安定剤、接着助剤、帯電防止剤、消泡剤、顔料、染料等を挙げることができる。

増感剤としては、例えば、2H-ピリド-(3,2-b)-1,4-オキサジン-3(4H)-オン類、10H-ピリド-(3,2-b)-1,4-ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類、マレイミド類等が好ましく挙げられる。

【0044】

界面活性剤は、ストリエ-ション(塗布筋あと)の防止、現像性の向上等の目的で使用され、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレート等のポリオキシエチレンジアルキルエステル類等のノニオン系界面活性剤；フッ素系界面活性剤；シリコーン系界面活性剤；(メタ)アクリル酸共重合体系界面活性剤等が挙げられる。

20

【0045】

潜在的酸発生剤は、本発明の感放射線組成物の耐熱性及び耐薬品性を向上する目的で使用され、例えば、加熱により酸を発生するカチオン重合触媒であり、スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられる。これらの中でも、スルホニウム塩およびベンゾチアゾリウム塩が好ましい。

30

【0046】

酸化防止剤としては、通常の重合体に使用されている、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤等が使用できる。例えば、フェノール系酸化防止剤として、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、p-メトキシフェノール、スチレン化フェノール、n-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2-t-ブチル-6-(3'-t-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、4,4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-チオ-ビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、アルキル化ビスフェノール等を挙げることができる。リン系酸化防止剤としては、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリス(ノニルフェニル)等が挙げられる。イオウ系酸化防止剤としては、チオジプロピオン酸ジラウリル等が挙げられる。これらの中でも、加熱時の黄変の観点から、フェノール系酸化防止剤が好ましく、中でも、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が好ましい。

40

【0047】

50

光安定剤は、ベンゾフェノン系、サリチル酸エステル系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、金属錯塩系等の紫外線吸収剤、ヒンダ - ドアミン系 (HALS) 等、光により発生するラジカルを捕捉するものなどのいずれでもよい。これらの中でも、HALSは、ピペリジン構造を有する化合物であって、本発明の感放射線組成物に対し着色が少なく、安定性が良いので好ましい。具体的な化合物としては、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバケート、1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルノトリデシル1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1 - オクチロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバケート等が挙げられる。

接着助剤としては、例えば、官能性シランカップリング剤等が挙げられ、その具体例としては、トリメトキシシリル安息香酸、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - (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等が挙げられる。

【0048】

本発明の感放射線組成物は、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体、感放射線化合物及び架橋剤を必須成分として、必要に応じてその他の成分を加え、同一分子内に互いに異なる二つのアルキル基を有するジアルキレングリコールジアルキルエーテルを含有してなる溶媒で分散又は溶解させて製造することができる。溶媒中に各成分を溶解又は分散させる方法は、常法に従えばよく、例えば、攪拌子とマグネティックスターラーを使用して攪拌によって、又は、高速ホモジナイザー、ディスパージョン、遊星攪拌機、二軸攪拌機、ボールミル、三本ロール等を使用して行うことができる。本発明の感放射線組成物は、溶媒に溶解又は分散した後に、例えば孔径が0.5 µm程度のフィルター等を用いて濾過した後、使用に供することが好ましい。

本発明の感放射線組成物の固形分濃度は、通常、1 ~ 70 重量%、好ましくは、5 ~ 50 重量%、より好ましくは10 ~ 40 重量%である。固形分濃度がこの範囲にある時に、溶解安定性が良好でしかも塗布ムラが低減される。

【0049】

本発明の積層体は、基板とその上に本発明の感放射線組成物を用いて形成した樹脂膜とからなる。

本発明において、基板は、例えば、プリント配線基板、シリコンウエハー基板、ガラス基板、プラスチック基板等を用いることができる。また、ディスプレイ分野において使用される、ガラス基板やプラスチック基板等に薄型トランジスタ型液晶表示素子、カラーフィルター、ブラックマトリックス等が形成されたものも好適に用いられる。

樹脂膜の厚さは、通常、0.1 ~ 100 µm、好ましくは0.5 ~ 50 µm、より好ましくは0.5 ~ 30 µmの範囲である。

【0050】

本発明の積層体は、本発明の感放射線組成物を用いて基板上に樹脂膜を形成させた後、必要に応じて樹脂膜を架橋させて得ることができる。

樹脂膜を基板上に形成する方法は、特に限定されず、例えば、塗布法やフィルム積層法等の方法を用いることができる。塗布法は、例えば、感放射線組成物を基板上に塗布した後、加熱乾燥して溶媒を除去し、次いで必要に応じて、架橋する方法である。感放射線組成物を基板上に塗布する方法としては、例えば、スプレー法、スピンコート法、ロールコート法、ダイコート法、ドクターブレード法、回転塗布法、バー塗布法、スクリーン印刷法等の各種の方法を採用することができる。加熱乾燥条件は、各成分の種類や配合割合に応じて異なるが、通常、30 ~ 150 °C、好ましくは60 ~ 120 °Cで、通常、0.5 ~ 90 分間、好ましくは1 ~ 60 分間、より好ましくは1 ~ 30 分間で行えばよい。

フィルム積層法は、例えば、感放射線組成物を樹脂フィルムや金属フィルム等の基材上に塗布した後に加熱乾燥により溶媒を除去してBステージフィルムを得、次いで、このBステージフィルムを基板上に積層する方法である。加熱乾燥条件は、各成分の種類や配合

割合に応じて異なるが、通常、30～150、好ましくは60～120で、通常、0.5～90分間、好ましくは1～60分間、より好ましくは1～30分間行えばよい。フィルム積層は、加圧ラミネータ、プレス、真空ラミネータ、真空プレス、ロールラミネータ等の圧着機を用いて行うことができる。

【0051】

本発明において、樹脂膜は、パターン化された樹脂膜（以下、「パターン化樹脂膜」という）であってもよい。

本発明の積層体、特に基板上にパターン化樹脂膜を形成した積層体は、種々の電子部品として有用である。

基板上にパターン化された樹脂膜は、以下のようにして形成することができる。

まず、上述のようにして基板上に形成した樹脂膜に活性放射線を照射して所望のパターンの潜像を形成する。活性放射線としては、感放射線化合物を活性化させ、感放射線組成物のアルカリ可溶性を変化させることができるものであれば特に限定されない。具体的には、紫外線、g線やi線等の単一波長の紫外線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光等の光線；電子線のような粒子線；等を用いることができる。これらの活性放射線を選択的にパターン状に照射して潜像パターンを形成するためには、常法に従えばよく、例えば、縮小投影露光装置等により、紫外線、g線、i線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光等の光線を所望のマスクパターンを介して照射する方法、又は電子線等の粒子線により描画する方法等を用いることができる。活性放射線として光線を用いる場合は、光線は単一波長光であっても、混合波長光であってもよい。照射条件は、使用する活性放射線に応じて適宜選択されるが、例えば、波長200～450nmの光線を使用する場合、照射量は、通常10～1,000mJ/cm²、好ましくは50～500mJ/cm²の範囲であり、照射時間と照度に応じて決まる。このようにして活性放射線を照射した後、必要に応じ、樹脂膜を60～130程度の温度で1～2分間程度加熱処理する。

【0052】

次に、樹脂膜に形成された潜像パターンを現像して顕在化させる。本発明では、このような工程を「パターン化」といい、パターン化された樹脂膜を「パターン化樹脂膜」という。現像液としては、通常、アルカリ性化合物の水溶性溶液が用いられる。アルカリ性化合物は、無機化合物であっても有機化合物であってもよい。これらの化合物の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等のアルカリ金属塩；アンモニア水；エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一級アミン；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第二級アミン；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三級アミン；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン；ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、N-メチルピロリドン等の環状アミン類；等が挙げられる。これらアルカリ性化合物は、それぞれ単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。アルカリ水性溶液の水溶性媒体としては、水；メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒を使用することができる。アルカリ水性溶液は、界面活性剤等を適量添加したものであってもよい。

【0053】

潜像パターンを有する樹脂膜に現像液を接触させる方法としては、例えば、パドル法、スプレー法、ディッピング法等の方法が用いられる。現像条件は、通常、0～100、好ましくは5～55、より好ましくは10～30の範囲で、通常、30～180秒間の範囲で適宜選択される。

このようにして目的とするパターン化樹脂膜を基板上に形成した後、必要に応じて、基板上、基板裏面及び基板端部の現像残渣を除去するために、基板をリンス液でリンスすることができる。リンス処理の後、残存しているリンス液を圧縮空気や圧縮窒素により除去

する。

更に、必要に応じて、感放射線化合物を失活させるために、パターン化樹脂膜を有する基板全面に活性放射線を照射することもできる。活性放射線の照射には、上記潜像パターンの形成に例示した方法を利用できる。照射と同時に又は照射後に樹脂膜を加熱してもよい。加熱方法としては、例えば、基板をホットプレートやオープン内で加熱する方法が挙げられる。温度は、通常、100～300、好ましくは120～200の範囲である。

【0054】

基板上にパターン化樹脂膜を形成した後、樹脂を架橋してもよい。

基板上に形成されたパターン化樹脂膜の架橋は、架橋剤の種類に応じて適宜方法を選択すればよいが、通常、加熱により行う。加熱方法は、例えば、ホットプレート、オープン等を用いて行うことができる。加熱温度は、通常、180～250であり、加熱時間は、樹脂膜の大きさや厚さ及び使用機器等により適宜選択され、例えばホットプレートを用いる場合は、通常、5～60分間、オープンを用いる場合は、通常、30～90分間の範囲である。加熱は、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。不活性ガスとしては、酸素を含まず且つ樹脂膜を酸化させないものであればよく、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトン等が挙げられる。これらの中でも窒素とアルゴンが好ましく、特に窒素が好ましい。特に、酸素含有量が0.1体積%以下、好ましくは0.01体積%以下の不活性ガス、特に窒素が好適である。これらの不活性ガスは、それぞれ単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

【実施例】

【0055】

以下に合成例及び実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、各例中の部及び%は特に断りのない限り、質量基準である。

なお、各特性は、以下の方法により評価した。

〔重合体の重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)〕

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて、ポリイソブレン換算分子量として求める。

〔水素化率〕

水素化率は、¹H-NMRスペクトルにより、水素化された炭素-炭素二重結合モル数の水素添加前の炭素-炭素二重結合モル数に対する割合として求める。

〔ヨウ素価〕

JIS K0070Bに従って測定する。

【0056】

〔溶媒の安全性〕

ラットへの溶媒の経口投与による急性毒性試験で得られたLD₅₀値により、以下の基準で判断する。なお、数値は、製品安全性データシート(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートについてはダイセル化学工業社、それ以外の溶剤については東邦化学工業社発行のもの)に拠る。

：5,000mg/kg以上

×：5,000mg/kg未満

〔溶解安定性〕

感放射線組成物を-20環境下及び5環境下に、それぞれ、別個に1日間保管し、沈殿物の有無を観察し、下記の基準で判断する。

：-20及び5のどちらの環境条件下保存後も沈殿物が見られない。

：-20環境条件下保存後に沈殿物が見られるが、5環境条件下保存後には沈殿物が見られない。

×：-20環境条件下保存後及び5環境条件下保存後に、いずれも、沈殿物が見られる。

【0057】

〔感放射線組成物樹脂膜の形成及び塗布ムラ〕

550×650×0.7mmの低反射Cr膜付きガラス基板上に、感放射線組成物を50ml滴下しスピンコートした後、ホットプレート上において95℃で2分間乾燥処理をして、膜厚3μmの塗布基板を形成する。干渉縞検査灯HCN052NA（東芝社製）の光を塗布基板に照射し干渉縞の状態により、溶液を滴下した跡が残る「滴下跡」及びスピンコート時に溶液が広がる際に生成される筋状のムラ「筋ムラ」の有無を観察して、以下の基準で判定する。これらのムラは、いずれも、膜厚計では検出不能な領域での微小な膜厚差を示すものである。

○：いずれのムラも観察されない。

△：滴下跡のみが観察される。

×：滴下跡および筋ムラの両方が観察される。

【0058】

〔樹脂膜の誘電特性〕

アルミニウム基板上にスピナー（ミカサ社製）を用いて、感放射線組成物を塗布した後、ホットプレートで95℃、120秒間の乾燥処理を行い、触針式膜厚計P-10（テンコール社製）で測定したときに3μmになるように、成膜する。この膜を露光処理しないで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.3%水溶液に23℃で100秒間浸漬して現像処理を行った後、超純水で1分間リンス処理し、次いで、樹脂膜全面に365nmにおける光強度が5mW/cm²である紫外線を照射して、感放射線化合物を失活させる。その後、230℃のホットプレートで1時間加熱を行う。この樹脂膜の上に、0.3μmのアルミニウム膜を形成し、23℃の環境下で1MHzの誘電率を測定する。この誘電率に基づいて、下記の基準で判定する。

○：誘電率が3未満。

×：誘電率が3以上。

【0059】

〔合成例1〕

8-ヒドロキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン60部、N-フェニル-(5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド)40部、1-ヘキセン1.3部、1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド0.05部、及びテトラヒドロフラン400部を、窒素置換したガラス製耐圧反応器に仕込み、攪拌しつつ70℃で2時間反応させて重合体溶液A（固形分濃度：約20%）を得た。

この重合体溶液Aの一部を攪拌機付オートクレーブに移し、150℃で水素を圧力4MPaで溶存させて5時間反応させ、水素化された重合体（水素化率100%）を含む重合体溶液B（固形分濃度：約20%）を得た。

100部の重合体溶液Bに1部の活性炭粉末を添加した耐熱容器をオートクレーブに入れ、攪拌しつつ150℃で水素を4MPaの圧力で3時間溶存させた。次いで、溶液を取り出して孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターでろ過して活性炭を分離して重合体溶液を得た。ろ過は滞りなく行えた。重合体溶液をエチルアルコール中に注いで凝固させ、生成したクラムを乾燥して重合体を得た。得られた重合体のポリイソブレン換算のMwは5,500であり、Mnは3,200であった。またヨウ素価は1であった。

【0060】

〔実施例1〕

合成例1で得た重合体100部、溶媒としてジエチレングリコールエチルメチルエーテル550部、1,2-キノンジアジド化合物として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(1モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(2.5モル)との縮合物25重量部、架橋剤として脂環式構造含有多官能エポキシ化合物(分子量2,700、エポキシ基数15、ダイセル化学工業社製、EHPE3150)20部、接着助剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1部、及びシリコーン系界面活性剤(信

10

20

30

40

50

越化学工業社製、K P - 3 4 1) 0 . 0 5 部を混合し溶解させた後、孔径 0 . 4 5 μ m のポリテトラフルオロエチレン製フィルターでろ過して感放射線組成物を調製した。この感放射線組成物について、溶解安定性、塗布ムラ及び誘電率を評価した。結果を、表 1 に示す。

【 0 0 6 1 】

[比較例 1 ~ 4]

ジエチレングリコールエチルメチルエーテルに代えて、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（比較例 1）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（比較例 2）、ジエチレングリコールジエチルエーテル（比較例 3）、ジエチレングリコールモノエチルエーテルとプロピレングリコールモノエチルエーテルとの 1 : 4（重量比）混合溶媒（比較例 4）を、それぞれ、用いる以外は実施例 1 と同様にして感放射線組成物を調製した。この感放射線組成物について、溶解安定性、塗布ムラ及び誘電率を評価した。結果を、表 1 に示す。

【 0 0 6 2 】

【表 1】

	溶媒(※1)	安全性	溶解安定性	塗布ムラ	誘電特性
実施例1	DEGEME	○	○	○	○
比較例1	PGMEA	○	×	× ※2	○
比較例2	DEGDME	×	○	○	○
比較例3	DEGDDEE	×	○	△	○
比較例4	DEGEE	○	○	×	○
	PGEE	×			

【 0 0 6 3 】

[表 1 の脚注]

- 1 D E G E M E : ジエチレングリコールエチルメチルエーテル
 P G M E A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
 D E G D M E : ジエチレングリコールジメチルエーテル
 D E G D E E : ジエチレングリコールジエチルエーテル
 D E G E E : ジエチレングリコールモノエチルエーテル
 P G E E : プロピレングリコールモノエチルエーテル
- 2 溶解安定性が悪く、塗布膜に不溶物が存在した。

【 0 0 6 4 】

表 1 の結果から、溶媒として、同一分子内に互いに異なる二つのアルキル基を有するジアルキレングリコールジアルキルエーテルであるジエチレングリコールエチルメチルエーテルを使用した場合は、安全性に問題がなく、溶解安定性に優れ、塗布ムラがない感放射線組成物が得られ、これを用いて得た樹脂膜は誘電特性に優れていることが分かる。

これに対して、それ以外の溶媒を使用した場合には、得られる感放射線組成物は、安全性に問題があるか、溶解安定性及び塗布ムラのいずれかで不満足な結果を示すことが分かる。

フロントページの続き

(72)発明者 木内 孝司

東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開平10-307388(JP,A)

特開平08-254827(JP,A)

特開平09-230596(JP,A)

特開2002-287351(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004

G03F 7/023

G03F 7/40

H01L 21/027