(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 5 月 30 日(30.05.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/080838 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
C08F 220/26 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C08F 236/04 (2006.01) *H05B 33/22* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080860

(22) 国際出願日: 2013 年 11 月 15 日(15.11.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-255325 2012 年 11 月 21 日(21.11.2012) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 米澤　裕之(YONEZAWA Hiroyuki); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目８番７号　京橋日殖ビル８階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

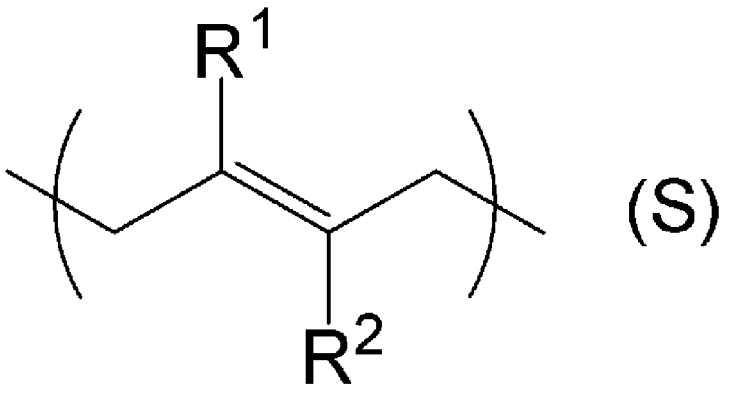
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2014/080838 A1

(54) **Title**: PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING CURED FILM, CURED FILM, ORGANIC EL DISPLAY DEVICE, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称 : 感光性樹脂組成物、硬化膜の製造方法、硬化膜、有機ＥＬ表示装置および液晶表示装置



(57) **Abstract**: Provided is a photosensitive resin composition which is capable of providing an interlayer insulating film that has low dielectric constant and low moisture absorption, while maintaining high sensitivity. A photosensitive resin composition that contains: (A) a polymer component which contains a polymer that satisfies (A1) and/or (A2) described below; (B) a photoacid generator; and (C) a solvent. (A1) a polymer which has (a1) a constituent unit having a residue wherein an acid group is protected with an acid-decomposable group and (a4) a constituent unit represented by general formula (S) (A2) a polymer which has (a1) a constituent unit having a residue wherein an acid group is protected with an acid-decomposable group, and a polymer which has (a4) a constituent unit represented by general formula (S) (In formula (S), each of R^1 and R^2 represents a hydrogen atom, an unsubstituted alkyl group having 1-3 carbon atoms or a perfluoroalkyl group having 1-3 carbon atoms.)

(57) 要約:

[続葉有]

高い感度を維持しつつ、誘電率が低く吸湿性が低い層間絶縁膜を得ることができる感光性樹脂組成物を提供する。 （Ａ）下記（Ａ１）および（Ａ２）の少なくとも一方を満たす重合体を含む重合体成分、 （Ａ１）（ａ１）酸基が酸分解性基で保護された残基を有する構成単位、および（ａ４）下記一般式（Ｓ)で表される構成単位、を有する重合体、 （Ａ２）（ａ１）酸基が酸分解性基で保護された残基を有する構成単位を有する重合体、および（ａ４）下記一般式（Ｓ)で表される構成単位を有する重合体、 （Ｂ）光酸発生剤、および （Ｃ）溶剤 を含有する感光性樹脂組成物。（式（Ｓ）中、R^1およびR^2はそれぞれ水素原子、炭素数１～３の無置換のアルキル基または炭素数１～３のパーフルオロアルキル基を表す。）

明　細　書

発明の名称 ：

感光性樹脂組成物、硬化膜の製造方法、硬化膜、有機ＥＬ表示装置および液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物（以下、単に、「本発明の組成物」ということがある）に関する。また、前記感光性樹脂組成物を用いた硬化膜の製造方法、感光性組成物を硬化してなる硬化膜、前記硬化膜を用いた各種画像表示装置に関する。さらに詳しくは、液晶表示装置、有機ＥＬ表示装置、集積回路素子、固体撮像素子などの電子部品の平坦化膜、保護膜や層間絶縁膜の形成に好適な、感光性樹脂組成物およびそれを用いた硬化膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 薄膜トランジスタ（以下、「ＴＦＴ」と記す。）型液晶表示素子や磁気ヘッド素子、集積回路素子、固体撮像素子などの電子部品には、一般に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が設けられている。層間絶縁膜を形成する材料としては、必要とするパターン形状を得るための工程数が少なくしかも十分な平坦性を有するものが好ましい。そのため、感光性樹脂組成物が幅広く使用されている。このような感光性樹脂組成物としては、例えば、特許文献１に開示されたものが挙げられる。

一方、特許文献２には、共役ジオレフィン系不飽和化合物から誘導される構成単位を有する共重合体を用いた熱硬化性樹脂組成物について開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１１－２０９６８１号公報

特許文献2：特開平６－１５７７１６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、電子材料分野においては、高集積化、多機能化、高性能化の進行に伴い、回路抵抗や配線間のコンデンサー容量が増大し、消費電力や遅延時間の増大を招いている。中でも、遅延時間の増大は、デバイスの信号スピードの低下やクロストークの発生の大きな要因となるため、この遅延時間を減少させてデバイスの高速化を図るべく、寄生容量の低減が求められている。この寄生容量を低減するため、層間絶縁膜の低誘電率化の要求が高まってきている。また、吸湿性が高いと物性が変化し、絶縁性が劣る場合がある。

一方、特許文献１および特許文献２には、低誘電率や低吸湿性について、何ら開示されていない。また、特許文献２に開示された組成物は、熱硬化性樹脂組成物であり、化学増幅型レジスト材料として用いることができない。

[0005] 本願発明は、以上のような事情を鑑みなされたものであり、高い感度を維持しつつ、誘電率が低く、吸湿性が低い硬化膜を得ることができる感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。さらに、この感光性樹脂組成物を用いた硬化膜の製造方法、硬化膜、有機ＥＬ表示装置および液晶表示装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] かかる状況のもと本願発明者が鋭意検討を行った結果、低分極で誘電率の低い炭化水素の構成単位を有するポリマーを主剤として感光性樹脂組成物に含有させることにより、高い感度を維持しつつ、誘電率が低く、吸湿性が低い硬化膜を得ることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

具体的には、下記手段＜１＞により、好ましくは、＜２＞～＜１２＞により、前記課題は解決された。

＜１＞（Ａ）下記（Ａ１）および（Ａ２）の少なくとも一方を満たす重合体を含む重合体成分、

（Ａ１）（ａ１）酸基が酸分解性基で保護された残基を有する構成単位、および（ａ４）下記一般式（Ｓ）で表される構成単位、を有する重合体、

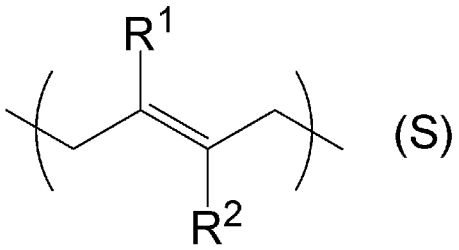
（Ａ２）（ａ１）酸基が酸分解性基で保護された残基を有する構成単位を有する重合体、および（ａ４）下記一般式（Ｓ）で表される構成単位を有する重合体、

（Ｂ）光酸発生剤、および

（Ｃ）溶剤

を含有する感光性樹脂組成物。

［化1］



（式（Ｓ）中、Ｒ[1]およびＲ[2]はそれぞれ水素原子、炭素数１～３の無置換のアルキル基または炭素数１～３のパーフルオロアルキル基を表す。）

＜２＞（Ａ）成分が、（ａ２）架橋性基を有する構成単位を含有する、＜１＞に記載の感光性樹脂組成物。

＜３＞（Ａ）成分のうち、（ａ４）の割合が５～７０モル％である、＜１＞または＜２＞に記載の感光性樹脂組成物。

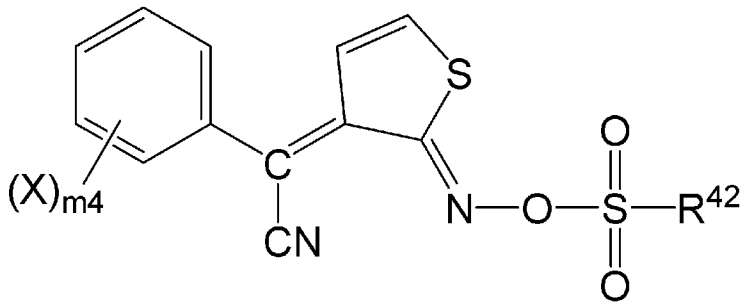
＜４＞（Ａ）成分のうち、（ａ４）の割合が１５～５０モル％である、＜３＞に記載の感光性樹脂組成物。

＜５＞（ａ２）架橋性基を有する構成単位が、エポキシ基、オキセタニル基、－ＮＨ－CH_2－Ｏ－Ｒ（Ｒは水素原子または炭素数１～２０のアルキル基）で表される基およびエチレン性不飽和基よりなる群から選ばれた少なくとも１つを含む構成単位を含有する、＜２＞～＜４＞のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

＜６＞（Ｂ）光酸発生剤が、下記一般式（Ｂ２）、（Ｂ３）および（Ｂ４）のいずれかで表されるオキシムスルホネート系酸発生剤である、＜１＞～＜５＞のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

一般式（Ｂ２）

[化2]

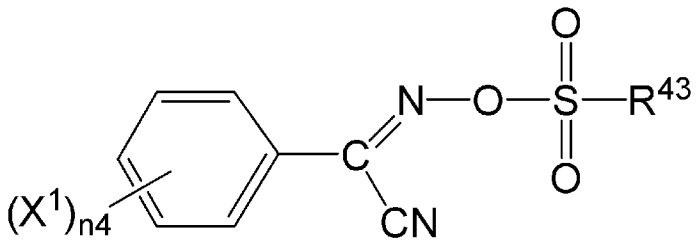


（Ｂ２）

（式（Ｂ２）中、R^{42}は、アルキル基またはアリール基を表し、Ｘは、アルキル基、アルコキシ基、または、ハロゲン原子を表し、ｍ４は、０～３の整数を表し、ｍ４が２または３であるとき、複数のＸは同一でも異なっていてもよい。）

一般式（Ｂ３）

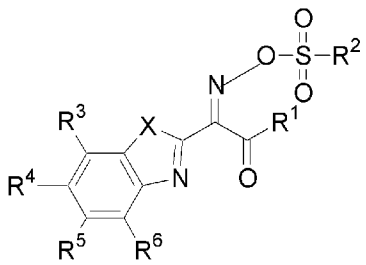
[化3]



（Ｂ３）

（式（Ｂ３）中、R^{43}は、アルキル基またはアリール基を表し、X^1は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、シアノ基またはニトロ基を表し、ｎ４は０～５の整数を表す。）

[化4]



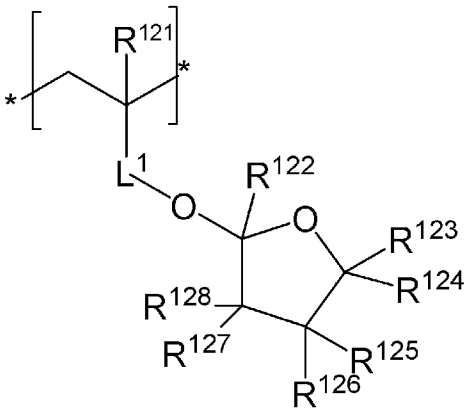
一般式（Ｂ４）

（式（Ｂ４）中、Ｒ[1]は、アルキル基またはアリール基を表し、Ｒ[2]は、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。Ｒ[3]～Ｒ[6]は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表す。但し、Ｒ[3]とＲ[4]、Ｒ[4]とＲ[5]、またはＲ[5]とＲ[6]が結合して脂環または芳香環を形成してもよい。Ｘは、－Ｏ－または－Ｓ－を表す。）

＜７＞酸基が酸分解性基で保護された残基を有する構成単位として、下記一般式（ａ１－１－３）で表される構造単位を有する、＜１＞～＜６＞のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

一般式（ａ１－１－３）

[化5]



（式（ａ１－１－３）中、Ｒ[121]は水素原子または炭素数１～４のアルキル基を表し、Ｌ[1]はカルボニル基またはフェニレン基を表し、Ｒ[122]～Ｒ[128]はそれぞれ、水素原子または炭素数１～４のアルキル基を表す。）

＜８＞（１）＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する工程、

（２）塗布された感光性樹脂組成物から溶剤を除去する工程、

（３）溶剤が除去された感光性樹脂組成物を活性光線により露光する工程、

（４）露光された感光性樹脂組成物を水性現像液により現像する工程、および、

（５）現像された感光性樹脂組成物を熱硬化するポストベーク工程、を含む硬化膜の製造方法。

＜９＞現像する工程後、ポストベーク工程前に、現像された感光性樹脂組成物を全面露光する工程を含む、＜８＞に記載の硬化膜の製造方法。

＜１０＞＜８＞または＜９＞に記載の硬化膜の製造方法により形成された硬化膜。

＜１１＞層間絶縁膜である、＜１０＞に記載の硬化膜。

＜１２＞＜１０＞または＜１１＞に記載の硬化膜を有する有機ＥＬ表示装置または液晶表示装置。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、高い感度を維持しつつ、誘電率が低く、吸湿性が低い硬化膜を得ることができる感光性樹脂組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]有機ＥＬ表示装置の一例の構成概念図を示す。ボトムエミッション型の有機ＥＬ表示装置における基板の模式的断面図を示し、平坦化膜４を有している。

[図2]液晶表示装置の一例の構成概念図を示す。液晶表示装置におけるアクティブマトリックス基板の模式的断面図を示し、層間絶縁膜である硬化膜１７を有している。

発明を実施するための形態

[0009] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

なお、本明細書における基（原子団）の表記において、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

[0010] 本発明の感光性樹脂組成物（以下、「本発明の組成物」ということがある。）は、（Ａ）下記（Ａ１）および（Ａ２）の少なくとも一方を満たす重合体を含む重合体成分、（Ｂ）光酸発生剤、および（Ｃ）溶剤を含有する。

以下、本発明の組成物の好ましい態様について詳細に説明する。

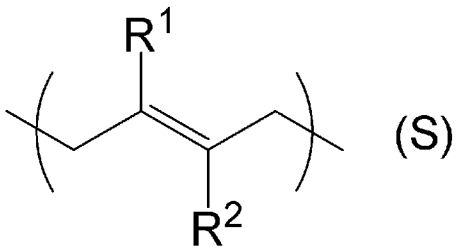
[0011] ＜（Ａ）重合体成分＞

本発明の組成物は、重合体成分として、下記（Ａ１）および（Ａ２）の少なくとも一方を満たす重合体を含む。

（Ａ１）（ａ１）酸基が酸分解性基で保護された残基を有する構成単位、および（ａ４）下記一般式（Ｓ）で表される構成単位、を有する重合体、

（Ａ２）（ａ１）酸基が酸分解性基で保護された残基を有する構成単位を有する重合体、および（ａ４）下記一般式（Ｓ）で表される構成単位を有する重合体。

[化6]



（式（Ｓ）中、R^1およびR^2はそれぞれ水素原子、炭素数１～３の無置換のアルキル基または炭素数１～３のパーフルオロアルキル基を表す。）

また、本発明の組成物は、これら以外の重合体を含んでいてもよい。本発明における（Ａ）重合体成分（以下、「（Ａ）成分」というがある）は、特に述べない限り、前記（Ａ１）および／または（Ａ２）に加え、必要に応じて添加される他の重合体を含めたものを意味する。

[0012] （Ａ）成分は、付加重合型の樹脂であることが好ましく、（メタ）アクリル酸および／またはそのエステルに由来する構成単位を含む重合体であることがより好ましい。なお、（メタ）アクリル酸および／またはそのエステルに由来する構成単位以外の構成単位、例えば、スチレンに由来する構成単位

や、ビニル化合物に由来する構成単位等を有していてもよい。

なお、「（メタ）アクリル酸および／またはそのエステルに由来する構成単位」を「アクリル系構成単位」ともいう。また、「（メタ）アクリル酸」は、「メタクリル酸および／またはアクリル酸」を意味するものとする。

[0013] ＜＜構成単位（ａ１）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位＞＞

成分Ａは、（ａ１）酸基が酸分解性基で保護された残基を有する構成単位を少なくとも有する。（Ａ）成分が構成単位（ａ１）を有することにより、極めて高感度な感光性樹脂組成物とすることができる。

本発明における「酸基が酸分解性基で保護された残基」は、酸基および酸分解性基として公知のものを使用でき、特に限定されない。具体的な酸基としては、カルボキシル基、および、フェノール性水酸基が好ましく挙げられる。また、酸分解性基としては、酸により比較的分解し易い基（例えば、後述する式（Ａ１）で表される基のエステル構造、テトラヒドロピラニルエステル基、または、テトラヒドロフラニルエステル基等のアセタール系官能基）や酸により比較的分解し難い基（例えば、ｔｅｒｔ－ブチルエステル基等の第三級アルキル基、ｔｅｒｔ－ブチルカーボネート基等の第三級アルキルカーボネート基）を用いることができる。

[0014] （ａ１）酸基が酸分解性基で保護された残基を有する構成単位は、酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位、または、酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位であることが好ましい。

以下、酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（ａ１－１）と、酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（ａ１－２）について、順にそれぞれ説明する。

[0015] ＜＜＜（ａ１－１）酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位＞＞＞

前記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（ａ１

－１）は、カルボキシル基を有する構成単位のカルボキシル基が、以下で詳細に説明する酸分解性基によって保護された保護カルボキシル基を有する構成単位である。

前記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（ａ１－１）に用いることができる前記カルボキシル基を有する構成単位としては、特に制限はなく公知の構成単位を用いることができる。例えば、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、不飽和トリカルボン酸などの、分子中に少なくとも１個のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸等に由来する構成単位（ａ１－１－１）が挙げられる。

以下、前記カルボキシル基を有する構成単位として用いられる、分子中に少なくとも１個のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸等に由来する構成単位（ａ１－１－１）について説明する。

[0016] ＜＜＜＜（ａ１－１－１）分子中に少なくとも１個のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸等に由来する構成単位＞＞＞＞

前記分子中に少なくとも１個のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸等に由来する構成単位（ａ１－１－１）として本発明で用いられる不飽和カルボン酸としては以下に挙げるようなものが用いられる。すなわち、不飽和モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、α－クロロアクリル酸、けい皮酸、２－（メタ）アクリロイロキシエチル-コハク酸、２－（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、２－（メタ）アクリロイロキシエチル-フタル酸、などが挙げられる。また、不飽和ジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸などが挙げられる。また、カルボキシル基を有する構成単位を得るために用いられる不飽和多価カルボン酸は、その酸無水物であってもよい。具体的には、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などが挙げられる。また、不飽和多価カルボン酸は、多価カルボン酸のモノ（２－メタクリロイロキシアルキル）エステルであってもよく、例えば、コハク酸モノ（２－アクリロイロキシエチル）、コハク酸モノ（２－

メタクリロイロキシエチル）、フタル酸モノ（２－アクリロイロキシエチル）、フタル酸モノ（２－メタクリロイロキシエチル）などが挙げられる。さらに、不飽和多価カルボン酸は、その両末端ジカルボキシポリマーのモノ（メタ）アクリレートであってもよく、例えば、ω－カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート、ω－カルボキシポリカプロラクトンモノメタクリレートなどが挙げられる。また、不飽和カルボン酸としては、アクリル酸－２－カルボキシエチルエステル、メタクリル酸－２－カルボキシエチルエステル、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、４－カルボキシスチレン等も用いることができる。

中でも、現像性の観点から、前記分子中に少なくとも１個のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸等に由来する構成単位（ａ１－１－１）を形成するためには、アクリル酸、メタクリル酸、２－（メタ）アクリロイロキシエチル-コハク酸、２－（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、２－（メタ）アクリロイロキシエチル-フタル酸、または不飽和多価カルボン酸の無水物等を用いることが好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、を用いることがより好ましい。

前記分子中に少なくとも１個のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸等に由来する構成単位（ａ１－１－１）は、１種単独で構成されていてもよいし、２種以上で構成されていてもよい。

[0017] ＜＜＜＜構成単位（ａ１－１）に用いることができる酸分解性基＞＞＞＞

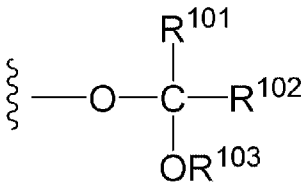
前記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（ａ１－１）に用いることができる前記酸分解性基としては上述の酸分解性基を用いることができる。

これらの酸分解性基の中でもカルボキシル基がアセタールの形で保護された保護カルボキシル基であることが、感光性樹脂組成物の基本物性、特に感度やパターン形状、コンタクトホールの形成性、感光性樹脂組成物の保存安定性の観点から好ましい。さらに酸分解性基の中でもカルボキシル基が下記

一般式（ａ１－１０）で表されるアセタールの形で保護された保護カルボキシル基であることが、感度の観点からより好ましい。なお、カルボキシル基が下記一般式（ａ１－１０）で表されるアセタールの形で保護された保護カルボキシル基である場合、保護カルボキシル基の全体としては、－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－ＣＲ^{101}Ｒ^{102}（ＯＲ^{103}）の構造となっている。

[0018] 一般式（ａ１－１）

[化7]



（式（ａ１－１）中、Ｒ^{101}およびＲ^{102}は、それぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表し、但し、Ｒ^{101}とＲ^{102}とが共に水素原子の場合を除く。Ｒ^{103}は、アルキル基を表す。Ｒ^{101}またはＲ^{102}と、Ｒ^{103}とが連結して環状エーテルを形成してもよい。）

[0019] 前記一般式（ａ１－１）中、Ｒ^{101}～Ｒ^{103}は、それぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表し、前記アルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。ここで、Ｒ^{101}およびＲ^{102}の双方が水素原子を表すことはなく、Ｒ^{101}およびＲ^{102}の少なくとも一方はアルキル基を表す。

[0020] 前記一般式（ａ１－１）において、Ｒ^{101}、Ｒ^{102}およびＲ^{103}がアルキル基を表す場合、前記アルキル基は直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれであってもよい。

前記直鎖状または分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数１～１２であることが好ましく、炭素数１～６であることがより好ましく、炭素数１～４であることがさらに好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ネオペンチル基、ｎ－ヘキシル基、テキシル基（２，３－ジメチル－２－ブチル基）、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オ

クチル基、２－エチルヘキシル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基等を挙げることができる。

[0021] 前記環状アルキル基としては、炭素数３～１２であることが好ましく、炭素数４～８であることがより好ましく、炭素数４～６であることがさらに好ましい。前記環状アルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基等を挙げることができる。

[0022] 前記アルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基が例示できる。置換基としてハロゲン原子を有する場合、R^{101}、R^{102}、R^{103}はハロアルキル基となり、置換基としてアリール基を有する場合、R^{101}、R^{102}、R^{103}はアラルキル基となる。

前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示され、これらの中でもフッ素原子または塩素原子が好ましい。

また、前記アリール基としては、炭素数６～２０のアリール基が好ましく、より好ましくは炭素数６～１２であり、具体的には、フェニル基、α－メチルフェニル基、ナフチル基等が例示でき、アリール基で置換されたアルキル基全体、すなわち、アラルキル基としては、ベンジル基、α－メチルベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が例示できる。

前記アルコキシ基としては、炭素数１～６のアルコキシ基が好ましく、より好ましくは炭素数１～４であり、メトキシ基またはエトキシ基がより好ましい。

また、前記アルキル基がシクロアルキル基である場合、前記シクロアルキル基は置換基として炭素数１～１０の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基を有していてもよく、アルキル基が直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である場合には、置換基として炭素数３～１２のシクロアルキル基を有していてもよい。

これらの置換基は、前記置換基でさらに置換されていてもよい。

[0023] 前記一般式（ａ１－１）において、R^{101}、R^{102}およびR^{103}がアリール基を表

す場合、前記アリール基は炭素数６～１２であることが好ましく、炭素数６～１０であることがより好ましい。前記アリール基は置換基を有していてもよく、前記置換基としては炭素数１～６のアルキル基が好ましく例示できる。アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、シリル基、クメニル基、１－ナフチル基等が例示できる。

[0024] また、R^{101}、R^{102}およびR^{103}は互いに結合して、それらが結合している炭素原子と一緒になって環を形成することができる。R^{101}とR^{102}、R^{101}とR^{103}またはR^{102}とR^{103}が結合した場合の環構造としては、例えばシクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、テトラヒドロフラニル基、アダマンチル基およびテトラヒドロピラニル基等を挙げることができる。

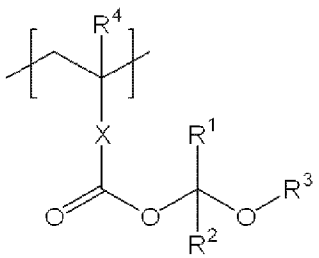
[0025] なお、前記一般式（ａ１－１）において、R^{101}およびR^{102}のいずれか一方が、水素原子またはメチル基であることが好ましい。

[0026] 前記一般式（ａ１－１）で表される保護カルボキシル基を有する構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体は、市販のものを用いてもよいし、公知の方法で合成したものを用いることもできる。例えば、特開２０１１－２２１４９４号公報の段落番号００３７～００４０に記載の合成方法などで合成することができる。

[0027] 前記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（ａ１－１）の第一の好ましい態様は、下記一般式（ａ１－１－２）で表される構成単位である。

一般式（ａ１－１－２）

[化8]



（式（ａ１－１－２）中、R^1およびR^2は、それぞれ、水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、少なくともR^1およびR^2のいずれか一方がアルキル基またはアリール基であり、R^3は、アルキル基またはアリール基を表し、R^1またはR^2と、R^3とが連結して環状エーテルを形成してもよく、R^4は、水素原子またはメチル基を表し、Ｘは単結合またはアリーレン基を表す。）

R^1およびR^2がアルキル基の場合、炭素数は１～１０のアルキル基が好ましい。R^1およびR^2がアリール基の場合、フェニル基が好ましい。R^1およびR^2は、それぞれ、水素原子または炭素数１～４のアルキル基が好ましい。

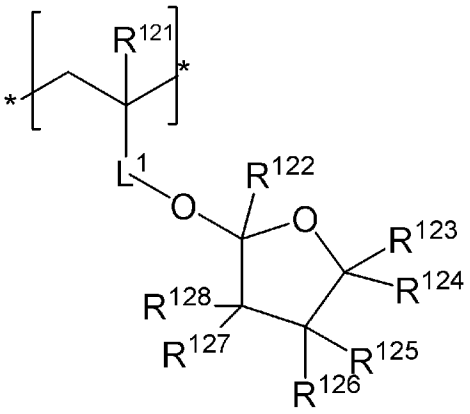
R^3は、アルキル基またはアリール基を表し、炭素数１～１０のアルキル基が好ましく、１～６のアルキル基がより好ましい。

Ｘは単結合またはアリーレン基を表し、単結合が好ましい。

[0028] 前記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（ａ１－１）の第二の好ましい態様は、下記一般式（ａ１－１－３）の構造単位である。

一般式（ａ１－１－３）

[化9]



（式（ａ１－１－３）中、R^{121}は水素原子または炭素数１～４のアルキル基を表し、L^1はカルボニル基またはフェニレン基を表し、R^{122}～R^{128}はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数１～４のアルキル基を表す。）

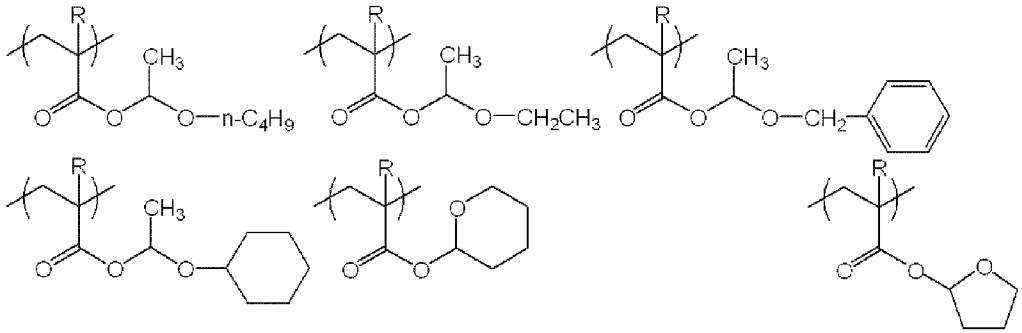
R^{121}は水素原子またはメチル基が好ましい。

L^1はカルボニル基が好ましい。

R^{122}～R^{128}は、水素原子が好ましい。

[0029] 前記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（ａ１－１）の好ましい具体例としては、下記の構成単位が例示できる。なお、Ｒは水素原子またはメチル基を表す。

[0030] [化10]



[0031] ＜＜＜（ａ１－２）酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位＞＞＞

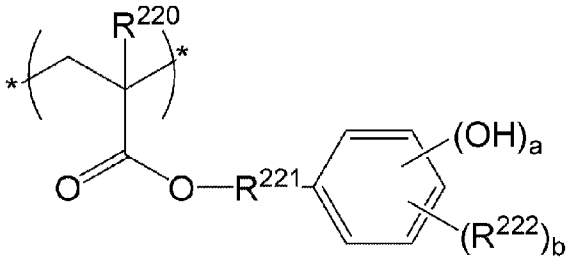
前記酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（ａ１－２）は、フェノール性水酸基を有する構成単位が、以下で詳細に説明する酸分解性基によって保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位である。

[0032] ＜＜＜＜（ａ１－２－１）フェノール性水酸基を有する構成単位＞＞＞＞

前記フェノール性水酸基を有する構成単位としては、ヒドロキシスチレン系構成単位やノボラック系の樹脂における構成単位が挙げられるが、これらの中では、ヒドロキシスチレン、またはα－メチルヒドロキシスチレンに由来する構成単位が、感度の観点から好ましい。またフェノール性水酸基を有する構成単位として、下記一般式（ａ１－２）で表される構成単位も、感度の観点から好ましい。

[0033] 一般式（ａ１－２）

［化11］



（一般式（ａ１－２）中、Ｒ^{220}は水素原子またはメチル基を表し、Ｒ^{221}は単結合または二価の連結基を表し、Ｒ^{222}はハロゲン原子または炭素数１～５の直鎖または分岐鎖状のアルキル基を表し、ａは１～５の整数を表し、ｂは０～４の整数を表し、ａ＋ｂは５以下である。なお、Ｒ^{222}が２以上存在する場合、これらのＲ^{222}は相互に異なっていてもよいし同じでもよい。）

［0034］ 前記一般式（ａ１－２）中、Ｒ^{220}は水素原子またはメチル基を表し、メチル基であることが好ましい。

また、Ｒ^{221}は単結合または二価の連結基を示す。単結合である場合には、感度を向上させることができ、さらに硬化膜の透明性を向上させることができるので好ましい。Ｒ^{221}の二価の連結基としてはアルキレン基が例示でき、Ｒ^{221}がアルキレン基である具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ｎ－ブチレン基、イソブチレン基、ｔｅｒｔ－ブチレン基、ペンチレン基、イソペンチレン基、ネオペンチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。中でも、Ｒ^{221}が単結合、メチレン基、エチレン基であることが好ましい。また、前記二価の連結基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基等が挙げられる。また、ａは１～５の整数を表すが、本発明の効果の観点や、製造が容易であるという点から、ａは１または２であることが好ましく、ａが１であることがより好ましい。

また、ベンゼン環における水酸基の結合位置は、Ｒ^{221}と結合している炭素原子を基準（１位）としたとき、４位に結合していることが好ましい。

Ｒ^{222}はハロゲン原子または炭素数１～５の直鎖または分岐鎖状のアルキル基

である。具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。中でも製造が容易であるという点から、塩素原子、臭素原子、メチル基またはエチル基であることが好ましい。

また、ｂは０または１～４の整数を表す。

[0035] ＜＜＜＜構成単位（ａ１－２）に用いることができる酸分解性基＞＞＞＞

前記酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（ａ１－２）に用いることができる前記酸分解性基としては、前記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（ａ１－１）に用いることができる前記酸分解性基と同様に、公知のものを使用でき、特に限定されない。酸分解性基の中でもアセタールで保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位であることが、感光性樹脂組成物の基本物性、特に感度やパターン形状、感光性樹脂組成物の保存安定性、コンタクトホールの形成性の観点から好ましい。さらに、酸分解性基の中でもフェノール性水酸基が前記一般式（ａ１－１）で表されるアセタールの形で保護された保護フェノール性水酸基であることが、感度の観点からより好ましい。なお、フェノール性水酸基が前記一般式（ａ１－１）で表されるアセタールの形で保護された保護フェノール性水酸基である場合、保護フェノール性水酸基の全体としては、－Ａｒ－Ｏ－ＣＲ^{101}Ｒ^{102}（ＯＲ^{103}）の構造となっている。なお、Ａｒはアリーレン基を表す。

[0036] フェノール性水酸基のアセタールエステル構造の好ましい例は、Ｒ^{101}＝Ｒ^{102}＝Ｒ^{103}＝メチル基やＲ^{101}＝Ｒ^{102}＝メチル基でＲ^{103}＝ベンジル基の組み合わせが例示できる。

[0037] また、フェノール性水酸基がアセタールの形で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体としては、例えば、特開２０１１－２１５５９０号公報の段落番号００４２に記載のものなどが挙げられる。

これらの中で、４－ヒドロキシフェニルメタクリレートの１－アルコキシアルキル保護体、４－ヒドロキシフェニルメタクリレートのテトラヒドロピラニル保護体、が透明性の観点から好ましい。

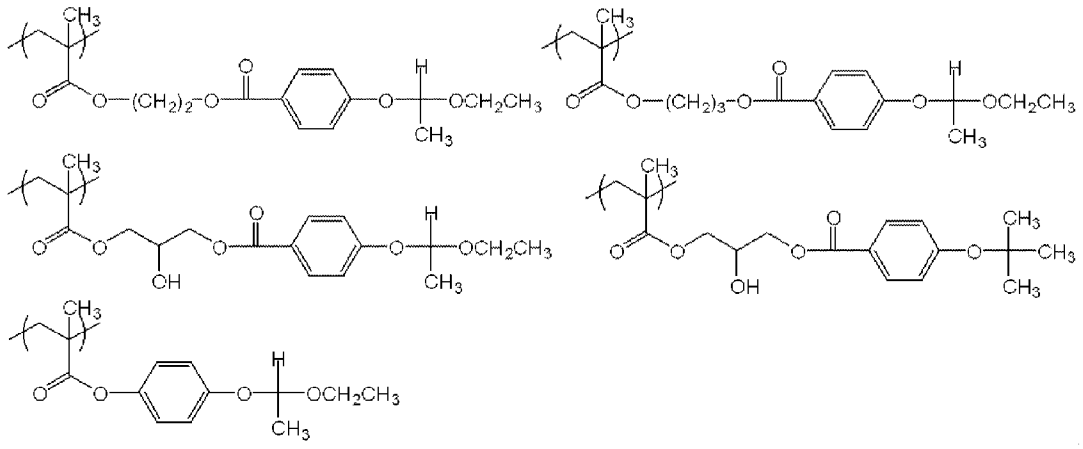
[0038] フェノール性水酸基のアセタール保護基の具体例としては、１－アルコキシアルキル基が挙げられ、例えば、１－エトキシエチル基、１－メトキシエチル基、１－ｎ－ブトキシエチル基、１－イソブトキシエチル基、１－（２－クロロエトキシ）エチル基、１－（２－エチルヘキシルオキシ）エチル基、１－ｎ－プロポキシエチル基、１－シクロヘキシルオキシエチル基、１－（２－シクロヘキシルエトキシ）エチル基、１－ベンジルオキシエチル基などを挙げることができ、これらは単独または２種類以上を組み合わせて使用することができる。

[0039] 前記酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（ａ１－２）を形成するために用いられるラジカル重合性単量体は、市販のものを用いてもよいし、公知の方法で合成したものを用いることもできる。例えば、フェノール性水酸基を有する化合物を酸触媒の存在下でビニルエーテルと反応させることにより合成することができる。前記の合成はフェノール性水酸基を有するモノマーをその他のモノマーと予め共重合させておき、その後に酸触媒の存在下でビニルエーテルと反応させてもよい。

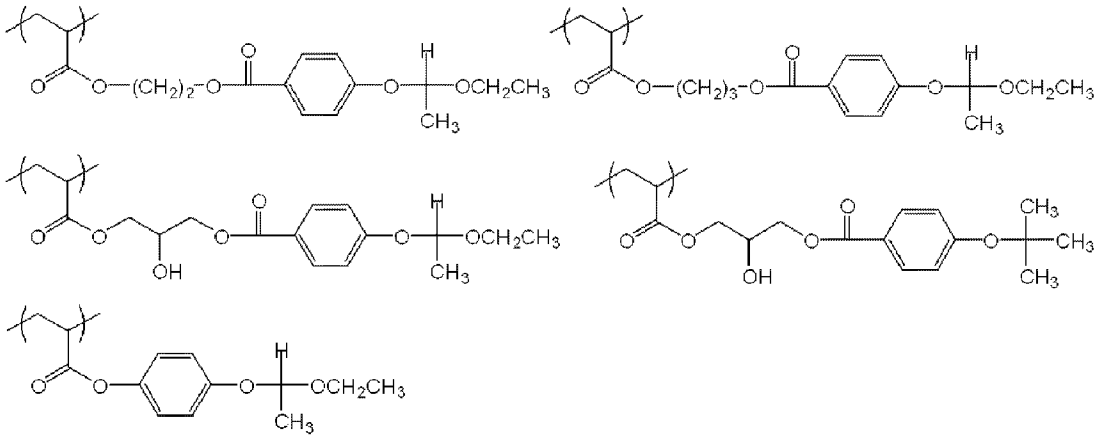
[0040] 前記酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（ａ１－２）の好ましい具体例としては、下記の構成単位が例示できるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0041]

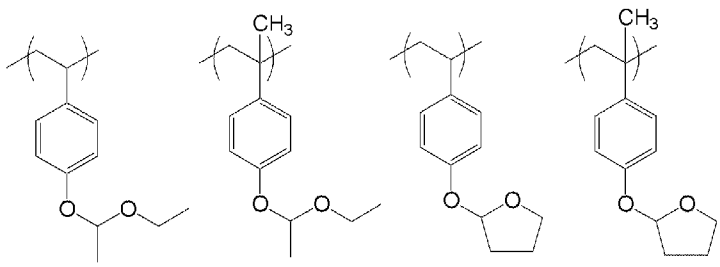
[化12]



[0042] [化13]



[0043] [化14]



[0044] <<<構成単位（ａ１）の好ましい態様>>>

前記構成単位（ａ１）を含有する重合体が、実質的に、後述する構成単位（ａ２）を含まない場合、構成単位（ａ１）は、該構成単位（ａ１）を含有する重合体中、２０～１００モル％が好ましく、３０～９０モル％がより好ましい。

前記構成単位（ａ１）を含有する重合体が、構成単位（ａ２）を含有する場合、構成単位（ａ１）は、該構成単位（ａ１）と構成単位（ａ２）を含有する重合体中、感度の観点から３～７０モル％が好ましく、１０～６０モル％がより好ましい。また、特に前記構成単位（ａ１）に用いることができる前記酸分解性基が、カルボキシル基がアセタールの形で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位である場合、２０～５０モル％が好ましい。

[0045] 前記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（ａ１－１）は、前記酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（ａ１－２）に比べると、現像が速いという特徴がある。よって、速く現像したい場合には酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（ａ１－１）が好ましい。逆に現像を遅くしたい場合には酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（ａ１－２）を用いることが好ましい。

[0046] ＜＜（ａ２）架橋性基を有する構成単位＞＞

（Ａ）成分は、架橋性基を有する構成単位（ａ２）を有することが好ましい。前記架橋性基は、加熱処理で硬化反応を起こす基であれば特に限定はされない。好ましい架橋性基を有する構成単位の態様としては、エポキシ基、オキセタニル基、－ＮＨ－CH_2－Ｏ－Ｒ（Ｒは水素原子または炭素数１～２０のアルキル基）で表される基およびエチレン性不飽和基よりなる群から選ばれた少なくとも１つを含む構成単位が挙げられ、エポキシ基、オキセタニル基、および、－ＮＨ－CH_2－Ｏ－Ｒ（Ｒは水素原子または炭素数１～２０のアルキル基）で表される基から選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。その中でも、本発明の感光性樹脂組成物は、前記（Ａ）成分が、エポキシ基およびオキセタニル基のうち少なくとも１つを含む構成単位を含むことが好ましい。より詳細には、以下のものが挙げられる。

[0047] ＜＜＜（ａ２－１）エポキシ基および／またはオキセタニル基を有する構成単位＞＞＞

前記（Ａ）共重合体は、エポキシ基および／またはオキセタニル基を有す

る構成単位（構成単位（ａ２－１））を含有することが好ましい。３員環の環状エーテル基はエポキシ基とも呼ばれ、４員環の環状エーテル基はオキセタニル基とも呼ばれる。

前記エポキシ基および／またはオキセタニル基を有する構成単位（ａ２－１）は、１つの構成単位中にエポキシ基またはオキセタニル基を少なくとも１つ有していればよく、１つ以上のエポキシ基および１つ以上オキセタニル基、２つ以上のエポキシ基、または、２つ以上のオキセタニル基を有していてもよく、特に限定されないが、エポキシ基および／またはオキセタニル基を合計１～３つ有することが好ましく、エポキシ基および／またはオキセタニル基を合計１または２つ有することがより好ましく、エポキシ基またはオキセタニル基を１つ有することがさらに好ましい。

[0048] エポキシ基を有する構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体の具体例としては、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、α－エチルアクリル酸グリシジル、α－ｎ－プロピルアクリル酸グリシジル、α－ｎ－ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸－３，４－エポキシブチル、メタクリル酸－３，４－エポキシブチル、アクリル酸－３，４－エポキシシクロヘキシルメチル、メタクリル酸－３，４－エポキシシクロヘキシルメチル、α－エチルアクリル酸－３，４－エポキシシクロヘキシルメチル、ｏ－ビニルベンジルグリシジルエーテル、ｍ－ビニルベンジルグリシジルエーテル、ｐ－ビニルベンジルグリシジルエーテル、特許第４１６８４４３号公報の段落番号００３１～００３５に記載の脂環式エポキシ骨格を含有する化合物などが挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

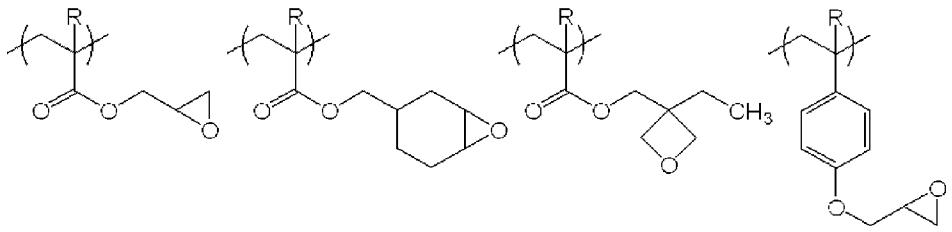
オキセタニル基を有する構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体の具体例としては、例えば、特開２００１－３３０９５３号公報の段落番号００１１～００１６に記載のオキセタニル基を有する（メタ）アクリル酸エステルなどが挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

前記エポキシ基および／またはオキセタニル基を有する構成単位（ａ２－１）を形成するために用いられるラジカル重合性単量体の具体例としては、メタクリル酸エステル構造を含有するモノマー、アクリル酸エステル構造を含有するモノマーであることが好ましい。

[0049] これらの中でも好ましいものは、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸３，４－エポキシシクロヘキシルメチル、メタクリル酸３，４－エポキシシクロヘキシルメチル、アクリル酸（３－エチルオキセタン－３－イル）メチル、および、メタクリル酸（３－エチルオキセタン－３－イル）メチルである。これらの構成単位は、１種単独または２種類以上を組み合わせて使用することができる。

[0050] 前記エポキシ基および／またはオキセタニル基を有する構成単位（ａ２－１）の好ましい具体例としては、下記の構成単位が例示できる。なお、Ｒは、水素原子またはメチル基を表す。

[0051] [化15]

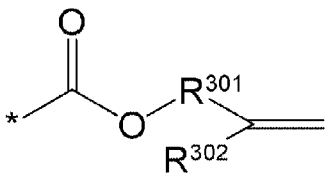


[0052] ＜＜＜（ａ２－２）エチレン性不飽和基を有する構成単位＞＞＞

前記架橋性基を有する構成単位（ａ２）の１つとして、エチレン性不飽和基を有する構成単位（ａ２－２）が挙げられる（以下、「構成単位（ａ２－２）」ともいう。）。前記エチレン性不飽和基を有する構成単位（ａ２－２）としては、側鎖にエチレン性不飽和基を有する構成単位が好ましく、末端にエチレン性不飽和基を有し、炭素数３～１６の側鎖を有する構成単位がより好ましく、下記一般式（ａ２－２－１）で表される側鎖を有する構成単位がさらに好ましい。

[0053] 一般式（ａ２－２－１）

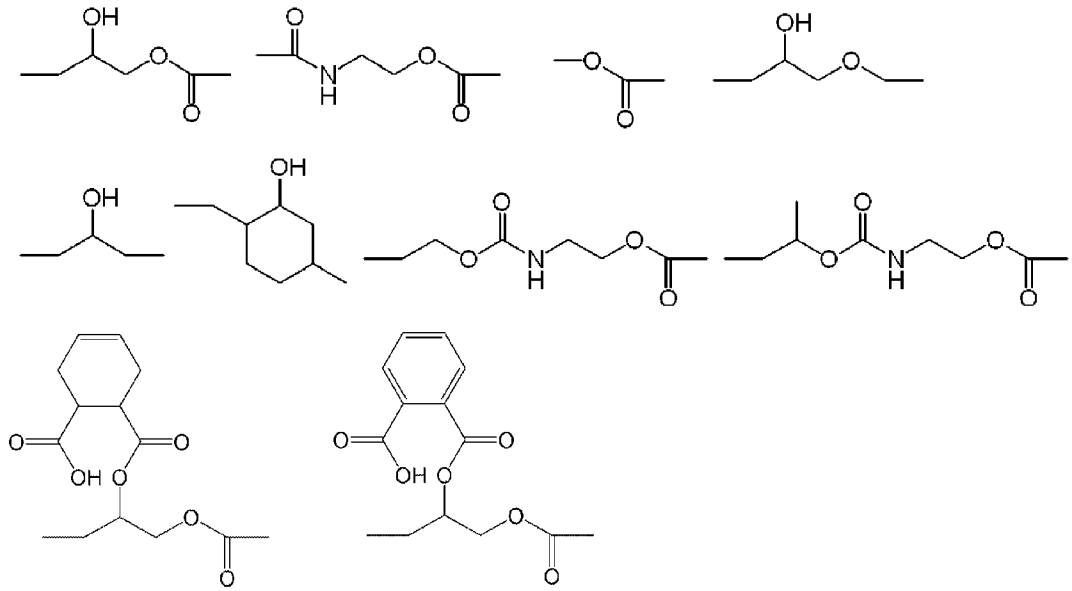
[化16]



（一般式（ａ２－２－１）中、Ｒ[301]は炭素数１～１３の二価の連結基を表し、Ｒ[302]は水素原子またはメチル基を表し、＊は架橋性基を有する構成単位（ａ２）の主鎖に連結する部位を表す。）

[0054] Ｒ[301]は、炭素数１～１３の二価の連結基であって、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリーレン基またはこれらを組み合せた基を含み、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、ウレタン結合等の結合を含んでいてもよい。また、二価の連結基は、任意の位置にヒドロキシ基、カルボキシル基等の置換基を有していてもよい。Ｒ[301]の具体例としては、下記の二価の連結基が挙げられる。

[0055] [化17]



[0056] 前記一般式（ａ２－２－１）で表される側鎖の中でも、前記Ｒ[301]で表される２価の連結基を含めて脂肪族の側鎖が好ましい。

[0057] その他（ａ２－２）エチレン性不飽和基を有する構成単位については、特

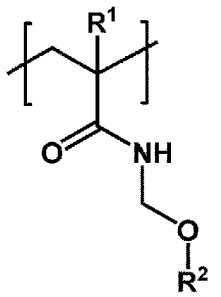
開２０１１－２１５５８０号公報の段落番号００７２～００９０の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0058] ＜＜＜（ａ２－３）－ＮＨ－ＣＨ$_2$－Ｏ－Ｒ（Ｒは水素原子または炭素数１～２０のアルキル基）で表される基を有する構成単位＞＞＞

本発明で用いる共重合体は、－ＮＨ－ＣＨ$_2$－Ｏ－Ｒ（Ｒは水素原子または炭素数１～２０のアルキル基）で表される基を有する構成単位（ａ２－３）も好ましい。構成単位（ａ２－３）を有することで、緩やかな加熱処理で硬化反応を起こすことができ、諸特性に優れた硬化膜を得ることができる。ここで、Ｒは炭素数１～９のアルキル基が好ましく、炭素数１～４のアルキル基がより好ましい。また、アルキル基は、直鎖、分岐または環状のアルキル基のいずれであってもよいが、好ましくは、直鎖または分岐のアルキル基である。構成単位（ａ２）は、より好ましくは、下記一般式（ａ２－３０）で表される基を有する構成単位である。

一般式（ａ２－３）

[化18]



（一般式（ａ２－３）中、Ｒ^{1}は水素原子またはメチル基を表し、Ｒ^{2}は水素原子または炭素数１～２０のアルキル基を表す。）

Ｒ^{2}は、炭素数１～９のアルキル基が好ましく、炭素数１～４のアルキル基がさらに好ましい。また、アルキル基は、直鎖、分岐または環状のアルキル基のいずれであってもよいが、好ましくは、直鎖または分岐のアルキル基である。

Ｒ^{2}の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基

、シクロヘキシル基、およびｎ－ヘキシル基を挙げることができる。中でもｉ－ブチル基、ｎ－ブチル基、メチル基が好ましい。

[0059] ＜＜＜構成単位（ａ２）の好ましい態様＞＞＞

前記構成単位（ａ２）を含有する重合体が、実質的に、前記構成単位（ａ１）を含まない場合、構成単位（ａ２）は、該構成単位（ａ２）を含有する重合体中、５～９０モル％が好ましく、２０～８０モル％がより好ましい。

前記構成単位（ａ２）を含有する重合体が、前記構成単位（ａ１）を含有する場合、構成単位（ａ２）は、該構成単位（ａ１）と構成単位（ａ２）を含有する重合体中、薬品耐性の観点から３～７０モル％が好ましく、１０～６０モル％がより好ましい。

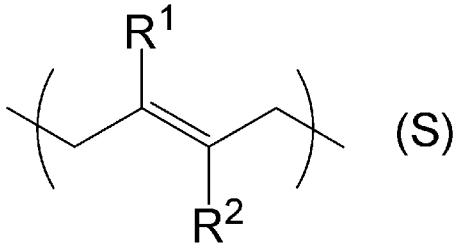
本発明では、さらに、いずれの態様にかかわらず、（Ａ）成分の全構成単位中、構成単位（ａ２）を３～７０モル％含有することが好ましく、１０～６０モル％含有することがより好ましい。

前記の数値の範囲内であると、感光性樹脂組成物から得られる硬化膜の透明性および薬品耐性が良好となる。

[0060] ＜＜（ａ４）共役オレフィンの構成単位＞＞

本発明において、（Ａ）成分は、低分極で誘電率の低い炭化水素の構成単位、すなわち、下記一般式（Ｓ）で表される構成単位（ａ４）を含有している。

[化19]



（式（Ｓ）中、R^1およびR^2はそれぞれ水素原子、炭素数１～３の無置換のアルキル基または炭素数１～３のパーフルオロアルキル基を表す。）

[0061] 炭素数１～３の無置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－

プロピル基、イソプロピル基が挙げられ、誘電率を下げる観点からメチル基が好ましい。

炭素数１～３のパーフルオロアルキル基としては、－ＣＦ$_3$、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_3$、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_3$、－ＣＦＣＦ$_3$ＣＦ$_3$が挙げられ、誘電率を下げる観点から－ＣＦ$_3$が好ましい。

[0062] 構成単位（ａ４）を有する重合体は、特に限定されないが、例えば、１，３－ブタジエン、２－メチル－１，３－ブタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、２－トリフルオロメチル－１，３－ブタジエン、２，３－ビス（トリフルオロメチル）－１，３－ブタジエンを用いて得ることができる。

[0063] 構成単位（ａ４）は、前記重合体成分（Ａ１）および／または（Ａ２）が含んでいてもよいが、重合体成分（Ａ１）が含んでいることが好ましい。また、例えば、前記構成単位（ａ１）、前記構成単位（ａ２）および構成単位（ａ３）を有する重合体成分と、前記構成単位（ａ３）および構成単位（ａ４）を有する重合体成分とを用いてもよい。

前記（Ａ）重合体成分の全構成単位中、構成単位（ａ４）を５～７０モル％含有することが好ましく、１５～５０モル％含有することがより好ましく、２０～４０モル％含有することがさらに好ましい。（Ａ）重合体成分の全構成単位中、構成単位（ａ４）を５モル％以上含有させることによって、高い感度を維持しつつ、より誘電率が低く、より吸湿性が低い硬化膜が得られる感光性樹脂組成物を提供することができる。また、（Ａ）重合体成分の全構成単位中、構成単位（ａ４）を７０モル％以下含有させることによって、本発明の感光性樹脂組成物を硬化膜としたときの硬化膜と基板との間の密着性を向上させることができる。（Ａ）重合体成分中の構成単位（ａ４）は、２種以上のものを併用してもよい。

[0064] ＜＜（ａ３）その他の構成単位＞＞

本発明において、（Ａ）成分は、前記構成単位（ａ１）、（ａ２）、（ａ４）に加えて、これら以外の他の構成単位（ａ３）を有していてもよい。こ

れらの構成単位は、前記重合体成分（Ａ１）および／または（Ａ２）が含んでいてもよい。また、前記重合体成分（Ａ１）および／または（Ａ２）とは別に、実質的に（ａ１）、（ａ２）および（ａ４）を含まずに構成単位（ａ３）を有する重合体成分を有していてもよい。前記重合体成分（Ａ）とは別に、実質的に（ａ１）、（ａ２）および（ａ４）を含まずに構成単位（ａ３）を有する重合体成分を含む場合、該重合体成分の配合量は、全重合体成分中、６０質量％以下であることが好ましく、４０質量％以下であることがより好ましく、２０質量％以下であることがさらに好ましい。

[0065] 構成単位（ａ３）となるモノマーとしては、特に制限はなく、例えば、スチレン類、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸環状アルキルエステル、（メタ）アクリル酸アリールエステル、不飽和ジカルボン酸ジエステル、ビシクロ不飽和化合物類、マレイミド化合物類、不飽和芳香族化合物、共役ジエン系化合物、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン酸無水物、その他の不飽和化合物を挙げることができる。また、後述するとおり、酸基を有する構成単位を有していてもよい。構成単位（ａ３）となるモノマーは、単独または２種類以上を組み合わせて使用することができる。

[0066] 構成単位（ａ３）は、具体的には、スチレン、ｔｅｒｔ－ブトキシスチレン、メチルスチレン、ヒドロキシスチレン、α－メチルスチレン、アセトキシスチレン、メトキシスチレン、エトキシスチレン、クロロスチレン、ビニル安息香酸メチル、ビニル安息香酸エチル、４－ヒドロキシ安息香酸（３－メタクリロイルオキシプロピル）エステル、（メタ）アクリル酸、（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ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、アクリロニトリル、エチレングリコールモノアセトアセテートモノ（メタ）アクリレートなどによる構成単位を挙げることができる。この他、特開２００４－２６４６２３号公

報の段落番号００２１～００２４に記載の化合物を挙げることができる。

[0067] また、構成単位（ａ３）としてスチレン類、脂肪族環式骨格を有する基が、電気特性の観点で好ましい。具体的にはスチレン、ｔｅｒｔ－ブトキシスチレン、メチルスチレン、ヒドロキシスチレン、α－メチルスチレン、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0068] さらにまた、構成単位（ａ３）として（メタ）アクリル酸アルキルエステルが、密着性の観点で好ましい。具体的には（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル等が挙げられ、（メタ）アクリル酸メチルがより好ましい。

[0069] 構成単位（ａ３）として、酸基を含むことが好ましい。酸基を含むことにより、アルカリ性の現像液に溶けやすくなり、本発明の効果がより効果的に発揮される。本発明における酸基とは、ｐＫａが７より小さいプロトン解離性基を意味する。酸基は、通常、酸基を形成しうるモノマーを用いて、酸基を含む構成単位として、重合体に組み込まれる。このような酸基を含む構成単位を重合体中に含めることにより、アルカリ性の現像液に対して溶けやすくなる傾向にある。

本発明で用いられる酸基としては、カルボン酸基由来のもの、スルホンアミド基に由来のもの、ホスホン酸基に由来のもの、スルホン酸基に由来のもの、フェノール性水酸基に由来するもの、スルホンアミド基、スルホニルイミド基等が例示され、カルボン酸基由来のものおよび／またはフェノール性水酸基に由来のものが好ましい。

本発明で用いられる酸基を含む構成単位は、スチレンに由来する構成単位や、ビニル化合物に由来する構成単位、（メタ）アクリル酸および／またはそのエステルに由来する構成単位であることがより好ましい。

[0070] このような重合体としては、側鎖にカルボキシル基を有する樹脂が好ましい。例えば、特開昭５９－４４６１５号公報、特公昭５４－３４３２７号公

報、特公昭５８－１２５７７号公報、特公昭５４－２５９５７号公報、特開昭５９－５３８３６号公報、特開昭５９－７１０４８号公報の各公報に記載されているような、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等、並びに側鎖にカルボキシル基を有する酸性セルロース誘導体、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの等が挙げられ、さらに側鎖に（メタ）アクリロイル基を有する高分子重合体も好ましいものとして挙げられる。

[0071] 例えば、ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート／ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体、特開平７－１４０６５４号公報に記載の、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピルアクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、２－ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／メチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、２－ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体などが挙げられる。

その他にも、特開平７－２０７２１１号公報、特開平８－２５９８７６号公報、特開平１０－３００９２２号公報、特開平１１－１４０１４４号公報、特開平１１－１７４２２４号公報、特開２０００－５６１１８号公報、特開２００３－２３３１７９号公報、特開２００９－５２０２０号公報等に記載の公知の高分子化合物を使用することができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

これらの重合体は、１種類のみ含んでいてもよいし、２種類以上含んでいてもよい。

[0072] これらの重合体として、市販されている、ＳＭＡ　１０００Ｐ、ＳＭＡ

２０００Ｐ、ＳＭＡ　３０００Ｐ、ＳＭＡ　１４４０Ｆ、ＳＭＡ　１７３５２Ｐ、ＳＭＡ　２６２５Ｐ、ＳＭＡ　３８４０Ｆ（以上、サートマー社製）、ＡＲＵＦＯＮ　ＵＣ－３０００、ＡＲＵＦＯＮ　ＵＣ－３５１０、ＡＲＵＦＯＮ　ＵＣ－３９００、ＡＲＵＦＯＮ　ＵＣ－３９１０、ＡＲＵＦＯＮ　ＵＣ－３９２０、ＡＲＵＦＯＮ　ＵＣ－３０８０（以上、東亞合成（株）製）、Ｊｏｎｃｒｙｌ　６９０、Ｊｏｎｃｒｙｌ　６７８、Ｊｏｎｃｒｙｌ　６７、Ｊｏｎｃｒｙｌ　５８６（以上、ＢＡＳＦ製）等を用いることもできる。

[0073] 本発明では、特に、カルボキシル基を有する構成単位、または、フェノール性水酸基を有する構成単位を含有することが、感度の観点で好ましい。

[0074] 酸基を含む構成単位は、全重合体成分の構成単位の１～８０モル％が好ましく、１～５０モル％がより好ましく、５～４０モル％がさらに好ましく、５～３０モル％が特に好ましく、５～２０モル％が特に好ましい。

[0075] 以下に、本発明の（Ａ）重合体成分の好ましい実施形態を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（第１の実施形態）

重合体成分（Ａ１）が、構成単位（ａ１）と構成単位（ａ４）に加えて、構成単位（ａ２）と、構成単位（ａ３）を有する態様。

（第２の実施形態）

重合体成分（Ａ２）として、構成単位（ａ１）と、構成単位（ａ２）と、構成単位（ａ３）とを有する第１の重合体と、構成単位（ａ２）と、構成単位（ａ３）と、構成単位（ａ４）とを有する第２の重合体とを用いる態様。

（第３の実施形態）

重合体成分（Ａ１）が、さらに、１種または２種以上の構成単位（ａ３）を有する態様。

（第４の実施形態）

重合体成分（Ａ２）の構成単位（ａ１）を有する重合体が、さらに、１種または２種以上の構成単位（ａ３）を有する態様。

（第５の実施形態）

重合体成分（Ａ２）の構成単位（ａ２）を有する重合体が、さらに、１種または２種以上の構成単位（ａ３）を有する態様。

（第６の実施形態）

第１～第５の実施形態のいずれかにおいて、構成単位（ａ３）として、少なくとも酸基を含む構成単位を含む態様。

（第７の実施形態）

重合体成分（Ａ１）または（Ａ２）とは別に、さらに、実質的に構成単位（ａ１）および構成単位（ａ２）を含まずに構成単位（ａ３）を有する重合体を有する態様。

（第８の実施形態）

第１～第７の実施形態の２以上の組み合わせからなる形態。

[0076] 前記（Ａ）重合体成分の全構成単位中、構成単位（ａ１）、構成単位（ａ２）（好ましくは、エポキシ基、オキセタニル基、－ＮＨ－CH_2－Ｏ－Ｒ（Ｒは水素原子または炭素数１～２０のアルキル基）で表される基およびエチレン性不飽和基よりなる群から選ばれた少なくとも１つを含む構成単位）、構成単位（ａ３）（酸基）および構成単位（ａ４）の合計量は、９５モル％以上であることが好ましく、９８モル％以上であることがより好ましい。

[0077] ＜＜（Ａ）重合体の分子量＞＞

（Ａ）重合体の分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量で、好ましくは１，０００～２００，０００、より好ましくは２，０００～５０，０００の範囲である。前記の数値の範囲内であると、諸特性が良好である。数平均分子量と重量平均分子量の比（分散度）は１．０～５．０が好ましく１．５～３．５がより好ましい。

[0078] ＜＜（Ａ）重合体の製造方法＞＞

また、（Ａ）成分の合成法についても、様々な方法が知られているが、一例を挙げると、少なくとも前記（ａ１）および前記（ａ４）で表される構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体を含むラジカル重合

性単量体混合物を有機溶剤中、ラジカル重合開始剤を用いて重合することにより合成することができる。また、いわゆる高分子反応で合成することもできる。

[0079] ＜（Ｂ）光酸発生剤＞

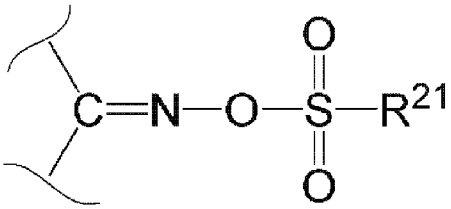
本発明の感光性樹脂組成物は、（Ｂ）光酸発生剤を含有する。本発明で使用される光酸発生剤（「（Ｂ）成分」ともいう。）としては、波長３００ｎｍ以上、好ましくは波長３００～４５０ｎｍの活性光線に感応し、酸を発生する化合物が好ましいが、その化学構造に制限されるものではない。また、波長３００ｎｍ以上の活性光線に直接感応しない光酸発生剤についても、増感剤と併用することによって波長３００ｎｍ以上の活性光線に感応し、酸を発生する化合物であれば、増感剤と組み合わせて好ましく用いることができる。本発明で使用される光酸発生剤としては、ｐＫａが４以下の酸を発生する光酸発生剤が好ましく、ｐＫａが３以下の酸を発生する光酸発生剤がより好ましく、２以下の酸を発生する光酸発生剤が最も好ましい。

[0080] 光酸発生剤の例として、トリクロロメチルーｓートリアジン類、スルホニウム塩やヨードニウム塩、第四級アンモニウム塩類、ジアゾメタン化合物、イミドスルホネート化合物、および、オキシムスルホネート化合物などを挙げることができる。これらの中でも、絶縁性の観点から、オキシムスルホネート化合物を用いることが好ましい。これら光酸発生剤は、１種単独または２種類以上を組み合わせて使用することができる。トリクロロメチルーｓートリアジン類、ジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類、第四級アンモニウム塩類、およびジアゾメタン誘導体の具体例としては、特開２０１１－２２１４９４号公報の段落番号００８３～００８８に記載の化合物が例示でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0081] オキシムスルホネート化合物、すなわち、オキシムスルホネート構造を有する化合物としては、下記一般式（Ｂ１）で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物が好ましく例示できる。

[0082] 一般式（Ｂ１）

[化20]



B1

（一般式（Ｂ１）中、R^{21}は、アルキル基またはアリール基を表す。波線は他の基との結合を表す。）

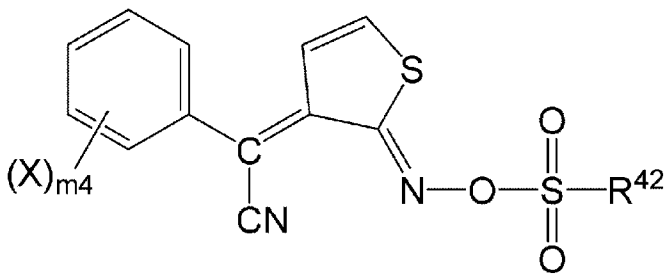
[0083] いずれの基も置換されてもよく、R^{21}におけるアルキル基は直鎖状でも分岐状でも環状でもよい。許容される置換基は以下に説明する。

R^{21}のアルキル基としては、炭素数１～１０の、直鎖状または分岐状アルキル基が好ましい。R^{21}のアルキル基は、炭素数６～１１のアリール基、炭素数１～１０のアルコキシ基、または、シクロアルキル基（７，７－ジメチル－２－オキソノルボルニル基などの有橋式脂環基を含む、好ましくはビシクロアルキル基等）で置換されてもよい。

R^{21}のアリール基としては、炭素数６～１１のアリール基が好ましく、フェニル基またはナフチル基がより好ましい。R^{21}のアリール基は、低級アルキル基、アルコキシ基あるいはハロゲン原子で置換されてもよい。

[0084] 前記一般式（Ｂ１）で表されるオキシムスルホネート構造を含有する前記化合物は、下記一般式（Ｂ２）で表されるオキシムスルホネート化合物であることも好ましい。

[0085] [化21]



（B2）

（式（Ｂ２）中、R^{42}は、アルキル基またはアリール基を表し、Ｘは、アルキル基、アルコキシ基、または、ハロゲン原子を表し、ｍ４は、０～３の整数

を表し、ｍ４が２または３であるとき、複数のＸは同一でも異なっていてもよい。）

[0086] Ｘとしてのアルキル基は、炭素数１～４の直鎖状または分岐状アルキル基が好ましい。

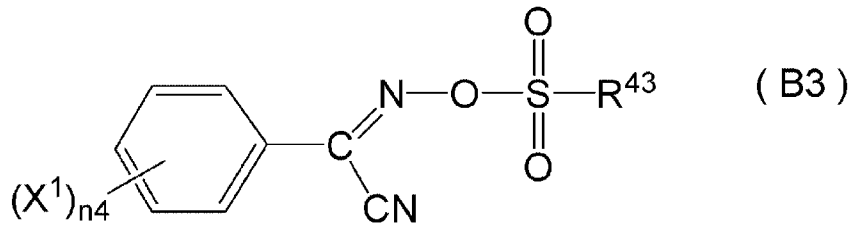
Ｘとしてのアルコキシ基は、炭素数１～４の直鎖状または分岐状アルコキシ基が好ましい。

Ｘとしてのハロゲン原子は、塩素原子またはフッ素原子が好ましい。

ｍ４は、０または１が好ましい。前記一般式（Ｂ２）中、ｍ４が１であり、Ｘがメチル基であり、Ｘの置換位置がオルト位であり、R^{42}が炭素数１～１０の直鎖状アルキル基、７，７－ジメチル－２－オキソノルボルニルメチル基、またはｐ－トルイル基である化合物が特に好ましい。

[0087] 前記一般式（Ｂ１）で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物は、下記一般式（Ｂ３）で表されるオキシムスルホネート化合物であることも好ましい。

[0088] [化22]



（B3）

（式（Ｂ３）中、R^{43}は式（Ｂ２）におけるR^{42}と同義であり、X^{1}は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、シアノ基またはニトロ基を表し、ｎ４は０～５の整数を表す。）

[0089] 前記一般式（Ｂ３）におけるR^{43}としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－オクチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロ－ｎ－プロピル基、パーフルオロ－ｎ－ブチル基、ｐ－トリル基、４－クロロフェニル基またはペンタフルオロフェニル基が好ましく、ｎ－オクチル基が特に好ましい。

X^{1}としては、炭素数１～５のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基がより

好ましい。

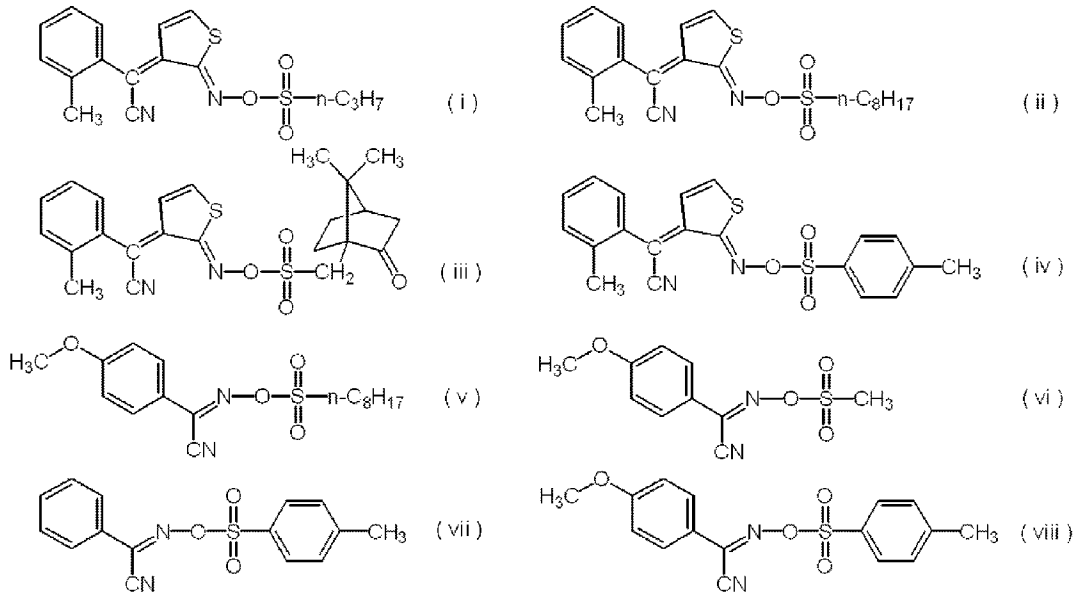
ｎ４としては、０～２が好ましく、０～１が特に好ましい。

[0090] 前記一般式（Ｂ３）で表される化合物の具体例としては、α－（メチルスルホニルオキシイミノ）ベンジルシアニド、α－（エチルスルホニルオキシイミノ）ベンジルシアニド、α－（ｎ－プロピルスルホニルオキシイミノ）ベンジルシアニド、α－（ｎ－ブチルスルホニルオキシイミノ）ベンジルシアニド、α－（４－トルエンスルホニルオキシイミノ）ベンジルシアニド、α－〔（メチルスルホニルオキシイミノ）－４－メトキシフェニル〕アセトニトリル、α－〔（エチルスルホニルオキシイミノ）－４－メトキシフェニル〕アセトニトリル、α－〔（ｎ－プロピルスルホニルオキシイミノ）－４－メトキシフェニル〕アセトニトリル、α－〔（ｎ－ブチルスルホニルオキシイミノ）－４－メトキシフェニル〕アセトニトリル、α－〔（４－トルエンスルホニルオキシイミノ）－４－メトキシフェニル〕アセトニトリルを挙げることができる。

[0091] 好ましいオキシムスルホネート化合物の具体例としては、下記化合物（ｉ）～（ｖｉｉｉ）等が挙げられ、１種単独で使用、または、２種類以上を併用することができる。化合物（ｉ）～（ｖｉｉｉ）は、市販品として、入手することができる。また、他の種類の（Ｂ）光酸発生剤と組み合わせて使用することもできる。

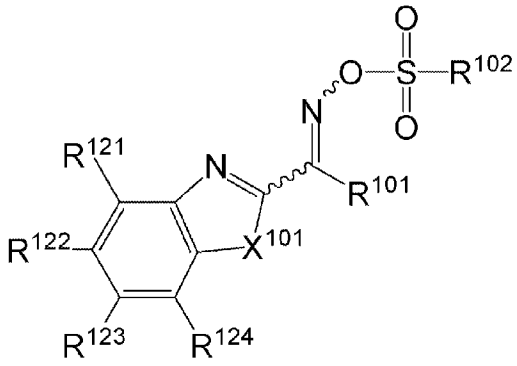
[0092]

[化23]



[0093] 前記一般式（Ｂ１）で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物としては、下記一般式（ＯＳ－１）で表される化合物であることも好ましい。

[0094] [化24]



(OS-1)

[0095] 前記一般式（ＯＳ－１）中、R^{101}は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホ基、シアノ基、アリール基、または、ヘテロアリール基を表す。R^{102}は、アルキル基、または、アリール基を表す。

X^{101}は－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＨ－、－ＮＲ^{105}－、－ＣＨ$_2$－、－ＣＲ^{106}Ｈ－、

または、－ＣＲ^{105}Ｒ^{107}－を表し、Ｒ^{105}～Ｒ^{107}はアルキル基、または、アリール基を表す。

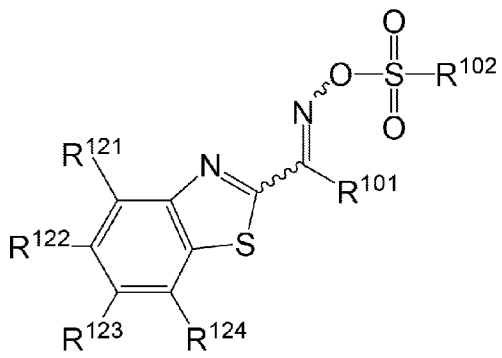
Ｒ^{121}～Ｒ^{124}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アミノ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アミド基、スルホ基、シアノ基、または、アリール基を表す。Ｒ^{121}～Ｒ^{124}のうち２つは、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

Ｒ^{121}～Ｒ^{124}としては、水素原子、ハロゲン原子、および、アルキル基が好ましく、また、Ｒ^{121}～Ｒ^{124}のうち少なくとも２つが互いに結合してアリール基を形成する態様もまた、好ましく挙げられる。中でも、Ｒ^{121}～Ｒ^{124}がいずれも水素原子である態様が感度の観点から好ましい。

既述の官能基は、いずれも、さらに置換基を有していてもよい。

[0096] 前記一般式（ＯＳ－１）で表される化合物は、下記一般式（ＯＳ－２）で表される化合物であることがより好ましい。

[0097] [化25]



(OS-2)

[0098] 前記一般式（ＯＳ－２）中、Ｒ^{101}、Ｒ^{102}、Ｒ^{121}～Ｒ^{124}は、それぞれ式（ＯＳ－１）におけるものと同義であり、好ましい例もまた同様である。

これらの中でも、前記一般式（ＯＳ－１）および前記一般式（ＯＳ－２）におけるＲ^{101}がシアノ基、または、アリール基である態様がより好ましく、前記一般式（ＯＳ－２）で表され、Ｒ^{101}がシアノ基、フェニル基またはナフチル

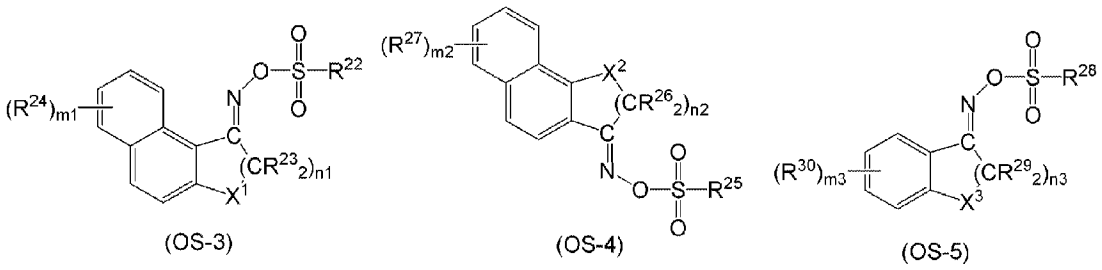
基である態様が最も好ましい。

[0099] また、前記オキシムスルホネート化合物においてオキシムやベンゾチアゾール環の立体構造（Ｅ，Ｚ等）のついてはそれぞれ、どちらか一方であっても、混合物であってもよい。

[0100] 本発明に好適に用いうる前記一般式（ＯＳ－１）で表される化合物の具体例としては、特開２０１１－２２１４９４号公報の段落番号０１２８～０１３２に記載の化合物（例示化合物ｂ－１～ｂ－３４）が挙げられるが、本発明はこれに限定されない。

[0101] 本発明では、前記一般式（Ｂ１）で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物としては、下記一般式（ＯＳ－３）、下記一般式（ＯＳ－４）または下記一般式（ＯＳ－５）で表されるオキシムスルホネート化合物であることが好ましい。

[0102] [化26]



（一般式（ＯＳ－３）～一般式（ＯＳ－５）中、R^{22}、R^{25}およびR^{28}はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、R^{23}、R^{26}およびR^{29}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはハロゲン原子を表し、R^{24}、R^{27}およびR^{30}はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、スルホン酸基、アミノスルホニル基またはアルコキシスルホニル基を表し、X^1～X^3はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子を表し、n^1～n^3はそれぞれ独立に１または２を表し、m^1～m^3はそれぞれ独立に０～６の整数を表す。）

[0103] 前記一般式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、R^{22}、R^{25}およびR^{28}におけるア

ルキル基、アリール基またはヘテロアリール基は、置換基を有していてもよい。

前記式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、R^{22}、R^{25}およびR^{28}におけるアルキル基としては、置換基を有していてもよい総炭素数１～３０のアルキル基であることが好ましい。

[0104] また、前記一般式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、R^{22}、R^{25}およびR^{28}におけるアリール基としては、置換基を有してもよい総炭素数６～３０のアリール基が好ましい。

[0105] また、前記一般式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、R^{1}におけるヘテロアリール基としては、置換基を有してもよい総炭素数４～３０のヘテロアリール基が好ましい。

[0106] 前記一般式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、R^{22}、R^{25}およびR^{28}におけるヘテロアリール基は、少なくとも１つの環が複素芳香環であればよく、例えば、複素芳香環とベンゼン環とが縮環していてもよい。

[0107] 前記一般式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、R^{23}、R^{26}およびR^{29}は、水素原子、アルキル基またはアリール基であることが好ましく、水素原子またはアルキル基であることがより好ましい。

前記一般式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、化合物中に２以上存在するR^{23}、R^{26}およびR^{29}のうち、１つまたは２つがアルキル基、アリール基またはハロゲン原子であることが好ましく、１つがアルキル基、アリール基またはハロゲン原子であることがより好ましく、１つがアルキル基であり、かつ残りが水素原子であることが特に好ましい。

[0108] R^{23}、R^{26}およびR^{29}におけるアルキル基としては、置換基を有してもよい総炭素数１～１２のアルキル基であることが好ましく、置換基を有してもよい総炭素数１～６のアルキル基であることがより好ましい。

[0109] R^{23}、R^{26}およびR^{29}におけるアリール基としては、置換基を有してもよい総炭素数６～３０のアリール基であることが好ましい。

[0110] 前記一般式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、X^{1}～X^{3}はそれぞれ独立にＯま

たはＳを表し、Ｏであることが好ましい。

前記一般式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）において、X^1～X^3を環員として含む環は、５員環または６員環である。

前記一般式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、n^1～n^3はそれぞれ独立に１または２を表し、X^1～X^3がＯである場合、n^1～n^3はそれぞれ独立に１であることが好ましく、また、X^1～X^3がＳである場合、n^1～n^3はそれぞれ独立に２であることが好ましい。

[0111] 前記一般式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、R^{24}、R^{27}およびR^{30}はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、スルホン酸基、アミノスルホニル基またはアルコキシスルホニル基を表す。その中でも、R^{24}、R^{27}およびR^{30}はそれぞれ独立にアルキル基またはアルキルオキシ基であることが好ましい。

R^{24}、R^{27}およびR^{30}におけるアルキル基、アルキルオキシ基、スルホン酸基、アミノスルホニル基およびアルコキシスルホニル基は、置換基を有していてもよい。

前記一般式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、R^{24}、R^{27}およびR^{30}におけるアルキル基としては、置換基を有していてもよい総炭素数１～３０のアルキル基であることが好ましい。

[0112] 前記一般式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、R^{24}、R^{27}およびR^{30}におけるアルキルオキシ基としては、置換基を有してもよい総炭素数１～３０のアルキルオキシ基であることが好ましい。

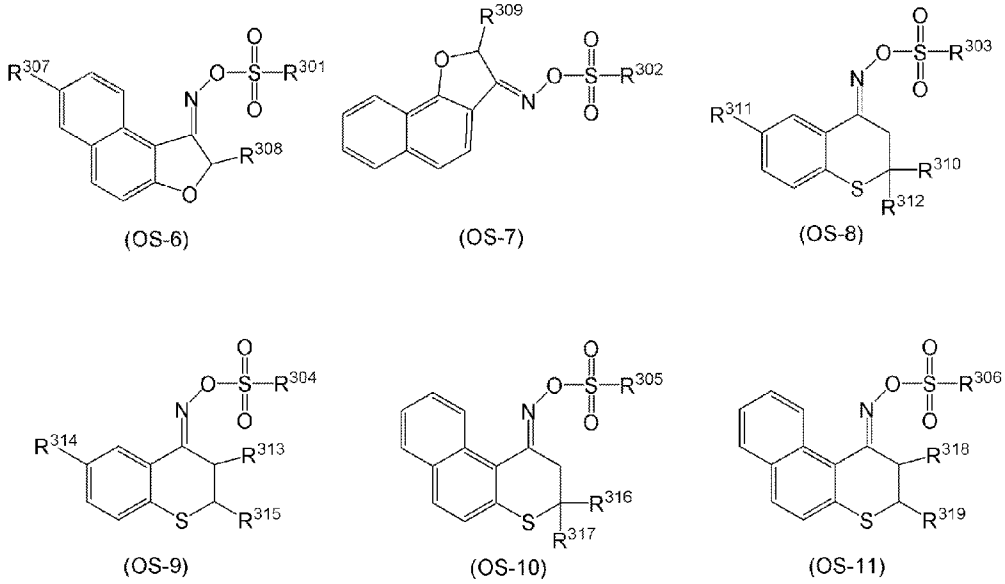
[0113] また、前記一般式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、m^1～m^3はそれぞれ独立に０～６の整数を表し、０～２の整数であることが好ましく、０または１であることがより好ましく、０であることが特に好ましい。

また、前記（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）のそれぞれの置換基について、特開２０１１－２２１４９４号公報の段落番号００９２～０１０９に記載の（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）の置換基の好ましい範囲も同様に好ましい。

[0114] また、前記一般式（Ｂ１）で表されるオキシムスルホネート構造を含有す

る化合物は、下記一般式（ＯＳ－６）～（ＯＳ－１１）のいずれかで表される化合物であることが特に好ましい。

[0115] [化27]



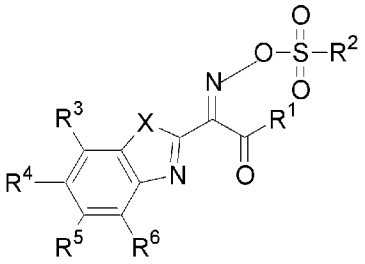
（式（ＯＳ－６）～（ＯＳ－１１）中、R^{301}～R^{306}はアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、R^{307}は、水素原子または臭素原子を表し、R^{308}～R^{310}、R^{313}、R^{316}およびR^{318}はそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～８のアルキル基、ハロゲン原子、クロロメチル基、ブロモメチル基、ブロモエチル基、メトキシメチル基、フェニル基またはクロロフェニル基を表し、R^{311}およびR^{314}はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはメトキシ基を表し、R^{312}、R^{315}、R^{317}およびR^{319}はそれぞれ独立には水素原子またはメチル基を表す。）

[0116] 前記一般式（ＯＳ－６）～（ＯＳ－１１）における好ましい範囲は、特開２０１１－２２１４９４号公報の段落番号０１１０～０１１２に記載される（ＯＳ－６）～（ＯＳ－１１）の好ましい範囲と同様である。

[0117] 前記一般式（ＯＳ－３）～前記一般式（ＯＳ－５）で表されるオキシムスルホネート化合物の具体例としては、特開２０１１－２２１４９４号公報の段落番号０１１４～０１２０に記載の化合物が挙げられるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

[0118] 前記一般式（Ｂ１）で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物は、下記一般式（Ｂ４）で表されるオキシムスルホネート化合物であることも好ましい。

[化28]



一般式（Ｂ４）

（一般式（Ｂ４）中、R^1は、アルキル基またはアリール基を表し、R^2は、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。R^3～R^6は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表す。但し、R^3とR^4、R^4とR^5、またはR^5とR^6が結合して脂環または芳香環を形成してもよい。Ｘは、－Ｏ－または－Ｓ－を表す。）

[0119] R^1は、アルキル基またはアリール基を表す。アルキル基は、分岐構造を有するアルキル基または環状構造のアルキル基が好ましい。

アルキル基の炭素数は、好ましくは３～１０である。特にアルキル基が分岐構造を有する場合、炭素数３～６のアルキル基が好ましく、環状構造を有する場合、炭素数５～７のアルキル基が好ましい。

アルキル基としては、例えば、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、１，１－ジメチルプロピル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などが挙げられ、好ましくは、イソプロピル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基である。

アリール基の炭素数は、好ましくは６～１２であり、より好ましくは６～８であり、さらに好ましくは６～７である。前記アリール基としては、フェ

ニル基、ナフチル基などが挙げられ、好ましくは、フェニル基である。

R^1が表すアルキル基およびアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子、クロロ原子、臭素原子、ヨウ素原子）、直鎖、分岐または環状のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基など）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基などが挙げられる。また、これらの基によってさらに置換されていてもよい。好ましくは、ハロゲン原子、メチル基である。

[0120] 本発明の感光性樹脂組成物は、透明性の観点から、R^1はアルキル基が好ましく、保存安定性と感度とを両立させる観点から、R^1は、炭素数３～６の分岐構造を有するアルキル基、炭素数５～７の環状構造のアルキル基、または、フェニル基が好ましく、炭素数３～６の分岐構造を有するアルキル基、または炭素数５～７の環状構造のアルキル基がより好ましい。このようなかさ高い基（特に、かさ高いアルキル基）をR^1として採用することにより、透明性をより向上させることが可能になる。かさ高い置換基の中でも、イソプロピル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基が好ましく、ｔｅｒｔ－ブチル基、シクロヘキシル基がより好ましい。

[0121] R^2は、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。R^2が表すアルキル基としては、炭素数１～１０の、直鎖、分岐または環状のアルキル基が好ましい。前記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－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、シクロヘキシル基などが挙げられ、好ましくは、メチル基である。

アリール基としては、炭素数６～１０のアリール基が好ましい。前記アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ｐ－トルイル基（ｐ－メチルフ

ェニル基）などが挙げられ、好ましくは、フェニル基、ｐ－トルイル基である。

ヘテロアリール基としては、例えば、ピロール基、インドール基、カルバゾール基、フラン基、チオフェン基などが挙げられる。

R^2が表すアルキル基、アリール基、およびヘテロアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、R^1が表すアルキル基およびアリール基が有していてもよい置換基と同義である。

R^2は、アルキル基またはアリール基が好ましく、アリール基がより好ましく、フェニル基がより好ましい。フェニル基の置換基としてはメチル基が好ましい。

[0122] R^3～R^6は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アリール基、またはハロゲン原子（フッ素原子、クロロ原子、臭素原子、ヨウ素原子）を表す。R^3～R^6が表すアルキル基としては、R^2が表すアルキル基と同義であり、好ましい範囲も同様である。また、R^3～R^6が表すアリール基としては、R^1が表すアリール基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R^3～R^6のうち、R^3とR^4、R^4とR^5、またはR^5とR^6が結合して環を形成してもよく、環としては、脂環または芳香環を形成していることが好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

R^3～R^6は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子（フッ素原子、クロロ原子、臭素原子）、または、R^3とR^4、R^4とR^5、またはR^5とR^6が結合してベンゼン環を構成していることが好ましく、水素原子、メチル基、フッ素原子、クロロ原子、臭素原子またはR^3とR^4、R^4とR^5、またはR^5とR^6が結合してベンゼン環を構成していることがより好ましい。

R^3～R^6の好ましい態様は以下の通りである。

（態様１）少なくとも２つは水素原子である。

（態様２）アルキル基、アリール基、またはハロゲン原子の数は、１つ以下である。

（態様３）R^3とR^4、R^4とR^5、またはR^5とR^6が結合してベンゼン環を構成し

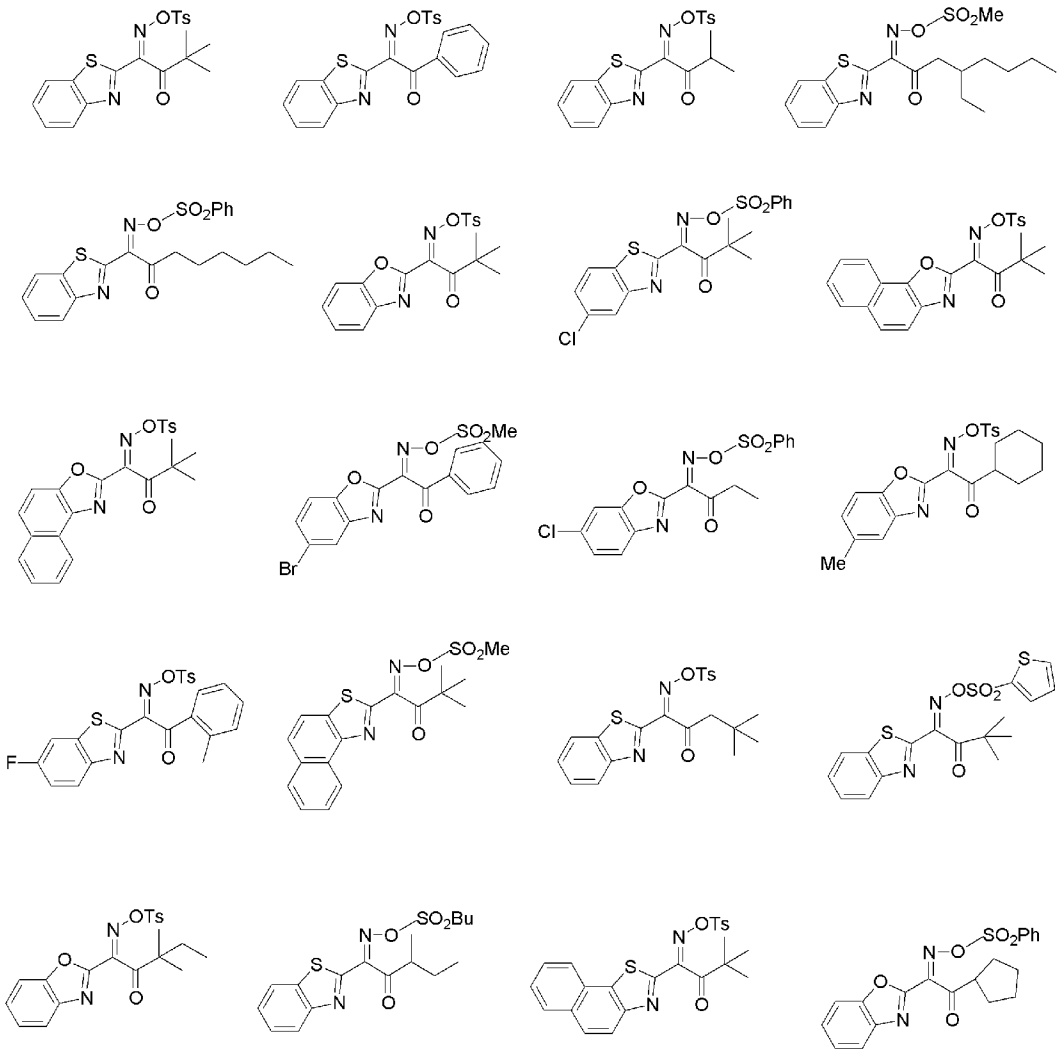
ている。

（態様４）前記態様１と２を満たす態様、および／または、前記態様１と３を満たす態様。

[0123] Ｘは、－Ｏ－または－Ｓ－を表す。

[0124] 前記一般式（Ｂ４）の具体例としては、以下のような化合物が挙げられるが、本発明では特にこれに限定されない。なお、例示化合物中、Ｔｓはトシル基（ｐ－トルエンスルホニル基）を表し、Ｍｅはメチル基を表し、Ｂｕはｎ－ブチル基を表し、Ｐｈはフェニル基を表す。

[0125] [化29]



[0126] 本発明の感光性樹脂組成物において、（Ｂ）光酸発生剤は、感光性樹脂組成物中の全樹脂成分（好ましくは固形分、より好ましくは共重合体の合計）

１００質量部に対して、０．１～１０質量部使用することが好ましく、０．５～１０質量部使用することがより好ましい。２種以上を併用することもできる。

[0127] ＜（Ｃ）溶剤＞

本発明の感光性樹脂組成物は、（Ｃ）溶剤を含有する。本発明の感光性樹脂組成物は、本発明の必須成分と、さらに後述の任意の成分を（Ｃ）溶剤に溶解した溶液として調製されることが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物に使用される（Ｃ）溶剤としては、公知の溶剤を用いることができ、エチ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ジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチ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アルキルエーテルアセテート類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、エステル類、ケトン類、アミド類、ラクトン類等が例示できる。また、本発明の感光性樹脂組成物に使用される（Ｃ）溶剤の具体例としては特開２０１１－２２１４９４号公報の段落番号０１７４～０１７８に記載の溶剤も挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0128] また、これらの溶剤にさらに必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、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、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、１－オクタノール、１－ノナール、ベンジルアルコール、アニソール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の溶剤を添加することもできる。これら溶剤は、１種単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。本発明に用いることができる溶剤

は、１種単独、または、２種を併用することが好ましく、２種を併用することがより好ましく、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類またはジアルキルエーテル類、ジアセテート類とジエチレングリコールジアルキルエーテル類、あるいは、エステル類とブチレングリコールアルキルエーテルアセテート類とを併用することがさらに好ましい。

[0129] また、溶剤は、沸点１３０℃以上１６０℃未満の溶剤、沸点１６０℃以上の溶剤、または、これらの混合物であることが好ましい。

沸点１３０℃以上１６０℃未満の溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（沸点１４６℃）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート(沸点１５８℃)、プロピレングリコールメチルーｎーブチルエーテル（沸点１５５℃）、プロピレングリコールメチルーｎープロピルエーテル（沸点１３１℃）が例示できる。

沸点１６０℃以上の溶剤としては、３－エトキシプロピオン酸エチル（沸点１７０℃）、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル（沸点１７６℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート（沸点１６０℃）、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（沸点２１３℃）、３－メトキシブチルエーテルアセテート（沸点１７１℃）、ジエチレングリコールジエチルエーテル（沸点１８９℃）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（沸点１６２℃）、プロピレングリコールジアセテート（沸点１９０℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（沸点２２０℃）、ジプロピレングリコールジメチルエーテル（沸点１７５℃）、１，３－ブチレングリコールジアセテート（沸点２３２℃）が例示できる。

[0130] 本発明の感光性樹脂組成物における（Ｃ）溶剤の含有量は、感光性樹脂組成物中の全成分１００質量部当たり、２０～９５質量部であることが好ましく、３０～９０質量部であることがさらに好ましい。

[0131] 以上説明したように、本発明の感光性樹脂組成物は、上述した（Ａ１）および（Ａ２）の少なくとも一方を満たす重合体を含む重合体成分、（Ｂ）光酸発生剤、および（Ｃ）溶剤を含有する。かかる感光性樹脂組成物を用いる

ことにより、感度を維持しつつ、誘電率が低く、吸湿性が低い硬化膜を得ることができる。

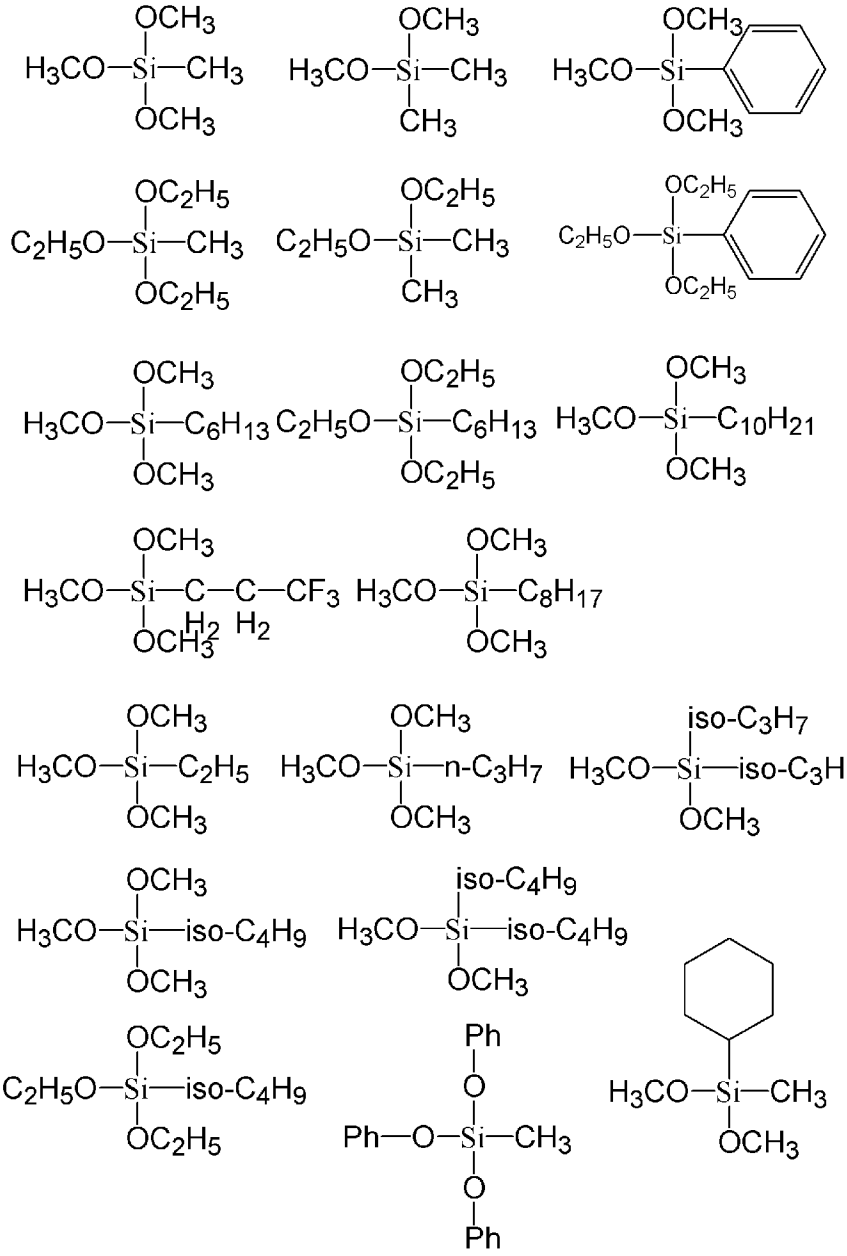
[0132] （Ｅ）アルコキシシラン化合物

本発明の感光性樹脂組成物は、（Ｅ）アルコキシシラン化合物を含有していることが好ましい。アルコキシシラン化合物を用いると、本発明の感光性樹脂組成物により形成された膜と基板との密着性を向上できたり、本発明の感光性樹脂組成物により形成された膜の性質を調整することができる。本発明の感光性樹脂組成物に用いることができる（Ｅ）アルコキシシラン化合物は、基材となる無機物、例えば、シリコン、酸化シリコン、窒化シリコン等のシリコン化合物、金、銅、モリブデン、チタン、アルミニウム等の金属と絶縁膜との密着性を向上させる化合物であることが好ましい。具体的には、公知のシランカップリング剤等も有効である。

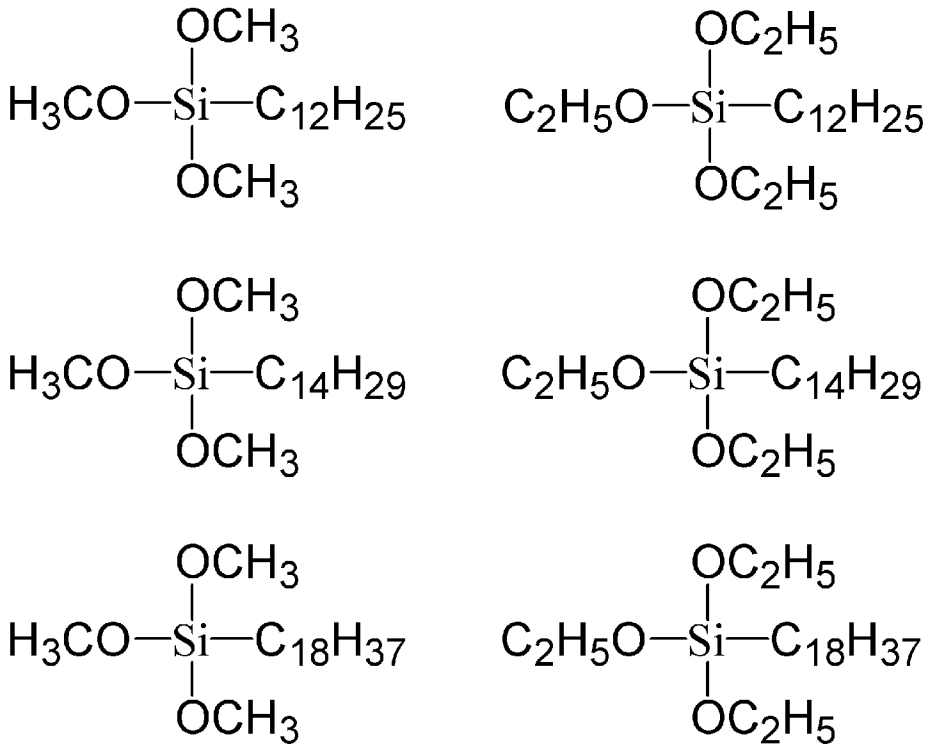
シランカップリング剤としては、例えば、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、γ－グリシドキシプロピルアルキルジアルコキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリアルコキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルアルキルジアルコキシシラン、γ－クロロプロピルトリアルコキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリアルコキシシラン、ビニルトリアルコキシシランが挙げられる。これらのうち、γ－グリシドキシプロピルトリアルコキシシランやγ－メタクリロキシプロピルトリアルコキシシランがより好ましく、γ－グリシドキシプロピルトリアルコキシシランがさらに好ましく、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシランがよりさらに好ましい。これらは１種単独または２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0133] また、下記の化合物も好ましく採用できる。

[化30]



[化31]



[0134] 前記において、Ｐｈはフェニル基である。

[0135] 本発明の感光性樹脂組成物における（Ｅ）アルコキシシラン化合物は、特にこれらに限定することなく、公知のものを使用することができる。

本発明の感光性樹脂組成物における（Ｅ）アルコキシシラン化合物の含有量は、感光性組成物中の全固形分１００質量部に対して、０．１～３０質量部が好ましく、０．５～２０質量部がより好ましい。

[0136] （Ｈ）塩基性化合物

本発明の感光性樹脂組成物は、（Ｈ）塩基性化合物を含有していることが好ましい。（Ｈ）塩基性化合物としては、化学増幅レジストで用いられるものの中から任意に選択して使用することができる。例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、複素環式アミン、第四級アンモニウムヒドロキシド、カルボン酸の第四級アンモニウム塩等が挙げられる。これらの具体例としては、特開２０１１－２２１４９４号公報の段落番号０２０４～０２０７に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0137] 具体的には、脂肪族アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジーｎープロピルアミン、トリーｎープロピルアミン、ジーｎーペンチルアミン、トリーｎーペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミンなどが挙げられる。

芳香族アミンとしては、例えば、アニリン、ベンジルアミン、Ｎ，Ｎージメチルアニリン、ジフェニルアミンなどが挙げられる。

複素環式アミンとしては、例えば、ピリジン、２ーメチルピリジン、４ーメチルピリジン、２ーエチルピリジン、４ーエチルピリジン、２ーフェニルピリジン、４ーフェニルピリジン、Ｎーメチルー４ーフェニルピリジン、４ージメチルアミノピリジン、イミダゾール、ベンズイミダゾール、４ーメチルイミダゾール、２ーフェニルベンズイミダゾール、２，４，５ートリフェニルイミダゾール、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、８ーオキシキノリン、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、４ーメチルモルホリン、Ｎーシクロヘキシルー Ｎ’ー［２ー（４ーモルホリニル）エチル］チオ尿素、１，５ージアザビシクロ［４．３．０］ー５ーノネン、１，８ージアザビシクロ［５．３．０］ー７ーウンデセンなどが挙げられる。

第四級アンモニウムヒドロキシドとしては、例えば、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、テトラーｎーブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラーｎーヘキシルアンモニウムヒドロキシドなどが挙げられる。

カルボン酸の第四級アンモニウム塩としては、例えば、テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラメチルアンモニウムベンゾエート、テトラーｎーブチルアンモニウムアセテート、テトラーｎーブチルアンモニウムベンゾエートなどが挙げられる。

[0138] 本発明に用いることができる塩基性化合物は、１種単独で使用しても、２種以上を併用してもよい。

[0139] 本発明の感光性樹脂組成物における（Ｈ）塩基性化合物の含有量は、感光性樹脂組成物中の全固形分１００質量部に対して、０．００１～３質量部であることが好ましく、０．００５～２質量部であることがより好ましい。

[0140] （Ｉ）界面活性剤

本発明の感光性樹脂組成物は、（Ｉ）界面活性剤を含有していることが好ましい。（Ｉ）界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、または、両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン界面活性剤である。

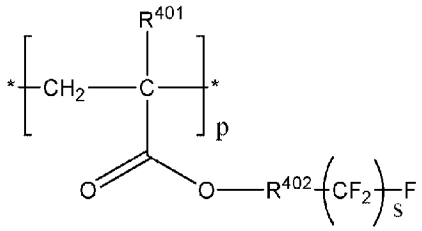
ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類、シリコーン系、フッ素系界面活性剤を挙げることができる。また、以下商品名で、ＫＰ（信越化学工業（株）製）、ポリフロー（共栄社化学（株）製）、エフトップ（ＪＥＭＣＯ社製）、メガファック（ＤＩＣ（株）製）、フロラード（住友スリーエム（株）製）、アサヒガード、サーフロン（旭硝子（株）製）、ＰｏｌｙＦｏｘ（ＯＭＮＯＶＡ社製）、ＳＨ－８４００（東レ・ダウコーニングシリコーン）等の各シリーズを挙げることができる。

また、界面活性剤として、下記一般式（Ｉ－１）で表される構成単位Ａおよび構成単位Ｂを含み、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を溶剤とした場合のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）が１，０００以上１０，０００以下である共重合体を好ましい例として挙げることができる。

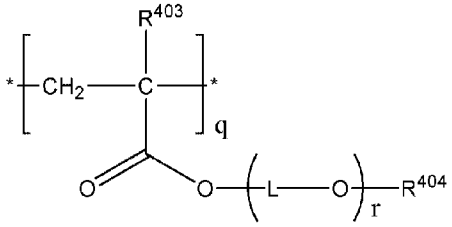
[0141] 一般式（Ｉ－１）

[化32]

構成単位A



構成単位B

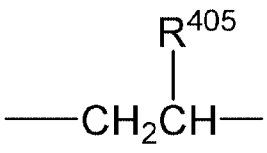


（式（Ｉ－１）中、Ｒ[401]およびＲ[403]はそれぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表し、Ｒ[402]は炭素数１以上４以下の直鎖アルキレン基を表し、Ｒ[404]は水素原子または炭素数１以上４以下のアルキル基を表し、Ｌは炭素数３以上６以下のアルキレン基を表し、ｐおよびｑは重合比を表す質量百分率であり、ｐは１０質量％以上８０質量％以下の数値を表し、ｑは２０質量％以上９０質量％以下の数値を表し、ｒは１以上１８以下の整数を表し、ｓは１以上１０以下の整数を表す。）

[0142] 前記Ｌは、下記一般式（Ｉ－２）で表される分岐アルキレン基であることが好ましい。一般式（Ｉ－２）におけるＲ[405]は、炭素数１以上４以下のアルキル基を表し、相溶性と被塗布面に対する濡れ性の点で、炭素数１以上３以下のアルキル基が好ましく、炭素数２または３のアルキル基がより好ましい。ｐとｑとの和（ｐ＋ｑ）は、ｐ＋ｑ＝１００、すなわち、１００質量％であることが好ましい。

[0143] 一般式（Ｉ－２）

[化33]



[0144] 前記共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、１，５００以上５，０００以下がより好ましい。

[0145] これらの界面活性剤は、１種単独でまたは２種以上を混合して使用するこ

とができる。

本発明の感光性樹脂組成物における（Ｉ）界面活性剤の添加量は、感光性樹脂組成物中の全固形分１００質量部に対して、１０質量部以下であることが好ましく、０．００１～１０質量部であることがより好ましく、０．０１～３質量部であることがさらに好ましい。

[0146] ＜その他の成分＞

本発明の感光性樹脂組成物には、前記成分に加えて、必要に応じて、増感剤、架橋剤、酸化防止剤を好ましく加えることができる。さらに本発明の感光性樹脂組成物には、酸増殖剤、現像促進剤、可塑剤、熱ラジカル発生剤、熱酸発生剤、紫外線吸収剤、増粘剤、および、有機または無機の沈殿防止剤などの公知の添加剤を加えることができる。

[0147] 増感剤

本発明の感光性樹脂組成物は、（Ｂ）光酸発生剤との組み合わせにおいて、その分解を促進させるために、増感剤を含有することが好ましい。増感剤は、活性光線または放射線を吸収して電子励起状態となる。電子励起状態となった増感剤は、光酸発生剤と接触して、電子移動、エネルギー移動、発熱などの作用が生じる。これにより光酸発生剤は化学変化を起こして分解し、酸を生成する。好ましい増感剤の例としては、以下の化合物類に属しており、かつ３５０ｎｍから４５０ｎｍの波長域のいずれかに吸収波長を有する化合物を挙げることができる。

[0148] 多核芳香族類（例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、アントラセン、９，１０－ジブトキシアントラセン、９，１０－ジエトキシアントラセン，３，７－ジメトキシアントラセン、９，１０－ジプロピルオキシアントラセン）、キサンテン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンＢ、ローズベンガル）、キサントン類（例えば、キサントン、チオキサントン、ジメチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン）、シアニン類（例えばチアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、ローダシアニ

ン類、オキソノール類、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、アクリドン類（例えば、アクリドン、１０－ブチル－２－クロロアクリドン）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリウム類（例えば、スクアリウム）、スチリル類、ベーススチリル類（例えば、２－［２－［４－（ジメチルアミノ）フェニル］エテニル］ベンゾオキサゾール）、クマリン類（例えば、７－ジエチルアミノ－４－メチルクマリン、７－ヒドロキシ－４－メチルクマリン、２，３，６，７－テトラヒドロ－９－メチル－１Ｈ，５Ｈ，１１Ｈ［１］ベンゾピラノ［６，７，８－ｉｊ］キノリジン－１１－ノン）。

これら増感剤の中でも、多核芳香族類、アクリドン類、スチリル類、ベーススチリル類、クマリン類が好ましく、多核芳香族類がより好ましい。多核芳香族類の中でもアントラセン誘導体が最も好ましい。

[0149] 本発明の感光性樹脂組成物中における増感剤の添加量は、感光性樹脂組成物の光酸発生剤１００質量部に対し、０～１０００質量部であることが好ましく、１０～５００質量部であることがより好ましく、５０～２００質量部であることがさらに好ましい。増感剤は、２種以上を併用することもできる。

[0150] 架橋剤

本発明の感光性樹脂組成物は、必要に応じて、架橋剤を含有することが好ましい。架橋剤を添加することにより、本発明の感光性樹脂組成物により得られる硬化膜をより強固な膜とすることができる。

架橋剤としては、熱によって架橋反応が起こるものであれば制限は無い。（Ａ成分を除く）。例えば、以下に述べる分子内に２個以上のエポキシ基またはオキセタニル基を有する化合物、アルコキシメチル基含有架橋剤、または、少なくとも１個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、ブロックイソシアネート化合物等を添加することができる。

本発明の感光性樹脂組成物中における架橋剤の添加量は、感光性樹脂組成

物の全固形分１００質量部に対し、０．０１～５０質量部であることが好ましく、０．１～３０質量部であることがより好ましく、０．５～２０質量部であることがさらに好ましい。この範囲で添加することにより、機械的強度および耐溶剤性に優れた硬化膜が得られる。架橋剤は複数を併用することもでき、その場合は架橋剤を全て合算して含有量を計算する。

[0151] ＜分子内に２個以上のエポキシ基またはオキセタニル基を有する化合物＞

分子内に２個以上のエポキシ基を有する化合物の具体例としては、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等を挙げることができる。

[0152] これらは市販品として入手できる。例えば、ＪＥＲ１５７Ｓ７０、ＪＥＲ１５７Ｓ６５（（株）三菱ケミカルホールディングス製）など、特開２０１１－２２１４９４号公報の段落番号０１８９に記載の市販品などが挙げられ、その他にも、デナコールＥＸ－６１１、ＥＸ－６１２、ＥＸ－６１４、ＥＸ－６１４Ｂ、ＥＸ－６２２、ＥＸ－５１２、ＥＸ－５２１、ＥＸ－４１１、ＥＸ－４２１、ＥＸ－３１３、ＥＸ－３１４、ＥＸ－３２１、ＥＸ－２１１、ＥＸ－２１２、ＥＸ－８１０、ＥＸ－８１１、ＥＸ－８５０、ＥＸ－８５１、ＥＸ－８２１、ＥＸ－８３０、ＥＸ－８３２、ＥＸ－８４１、ＥＸ－９１１、ＥＸ－９４１、ＥＸ－９２０、ＥＸ－９３１、ＥＸ－２１２Ｌ、ＥＸ－２１４Ｌ、ＥＸ－２１６Ｌ、ＥＸ－３２１Ｌ、ＥＸ－８５０Ｌ、ＤＬＣ－２０１、ＤＬＣ－２０３、ＤＬＣ－２０４、ＤＬＣ－２０５、ＤＬＣ－２０６、ＤＬＣ－３０１、ＤＬＣ－４０２（以上ナガセケムテック製）、ＹＨ－３００、ＹＨ－３０１、ＹＨ－３０２、ＹＨ－３１５、ＹＨ－３２４、ＹＨ－３２５（以上新日鐵化学製）などが挙げられる。

これらは１種単独または２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0153] これらの中でも、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂および脂肪族エポキシ樹脂がより好ましく挙げられ、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂が特に好ま

しく挙げられる。

[0154] 分子内に２個以上のオキセタニル基を有する化合物の具体例としては、アロンオキセタンＯＸＴ－１２１、ＯＸＴ－２２１、ＯＸ－ＳＱ、ＰＮＯＸ（以上、東亞合成（株）製）を用いることができる。

[0155] また、オキセタニル基を含む化合物は、単独でまたはエポキシ基を含む化合物と混合して使用することが好ましい。

[0156] また、その他の架橋剤としては特開２０１２－８２２３号公報の段落番号０１０７～０１０８に記載のアルコキシメチル基含有架橋剤、および少なくとも１個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物なども好ましく用いることができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。アルコキシメチル基含有架橋剤としては、アルコキシメチル化グリコールウリルが好ましい。

[0157] ＜ブロックイソシアネート化合物＞

本発明の感光性樹脂組成物では、架橋剤として、ブロックイソシアネート系化合物も好ましく採用できる。ブロックイソシアネート化合物は、ブロックイソシアネート基を有する化合物であれば特に制限はないが、硬化性の観点から、１分子内に２以上のブロックイソシアネート基を有する化合物であることが好ましい。

なお、本発明におけるブロックイソシアネート基とは、熱によりイソシアネート基を生成することが可能な基であり、例えば、ブロック剤とイソシアネート基とを反応させイソシアネート基を保護した基が好ましく例示できる。また、前記ブロックイソシアネート基は、９０℃～２５０℃の熱によりイソシアネート基を生成することが可能な基であることが好ましい。

また、ブロックイソシアネート化合物としては、その骨格は特に限定されるものではなく、１分子中にイソシアネート基を２個有するものであればどのようなものでもよく、脂肪族、脂環族または芳香族のポリイソシアネートであってよいが、例えば２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、１，３－トリメチレンジイソシアネート、１，４－

テトラメチレンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、１，９－ノナメチレンジイソシアネート、１，１０－デカメチレンジイソシアネート、１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、２，２’－ジエチルエーテルジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、ｏ－キシレンジイソシアネート、ｍ－キシレンジイソシアネート、ｐ－キシレンジイソシアネート、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、シクロヘキサン－１，３－ジメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン－１，４－ジメチレンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソシアネート、３，３’－メチレンジトリレン－４，４’－ジイソシアネート、４，４’－ジフェニルエーテルジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、水素化１，３－キシリレンジイソシアネート、水素化１，４－キシリレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物およびこれらの化合物から派生するプレポリマー型の骨格の化合物を好適に用いることができる。これらの中でも、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）やジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）が特に好ましい。

[0158] 本発明の感光性樹脂組成物におけるブロックイソシアネート化合物の母構造としては、ビウレット型、イソシアヌレート型、アダクト型、２官能プレポリマー型等を挙げることができる。

前記ブロックイソシアネート化合物のブロック構造を形成するブロック剤としては、オキシム化合物、ラクタム化合物、フェノール化合物、アルコール化合物、アミン化合物、活性メチレン化合物、ピラゾール化合物、メルカプタン化合物、イミダゾール系化合物、イミド系化合物等を挙げることができる。これらの中でも、オキシム化合物、ラクタム化合物、フェノール化合物、アルコール化合物、アミン化合物、活性メチレン化合物、ピラゾール化合物から選ばれるブロック剤が特に好ましい。

[0159] 前記オキシム化合物としては、オキシム、および、ケトオキシムが挙げられ、具体的には、ホルムアルドキシム、シクロヘキサンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム、アセトキシム等が例示できる。

前記ラクタム化合物としてはεーカプロラクタム、γーブチロラクタム等が例示できる。

前記フェノール化合物としては、フェノール、ナフトール、クレゾール、キシレノール、ハロゲン置換フェノール等が例示できる。

前記アルコール化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル等が例示できる。

前記アミン化合物としては、１級アミンおよび２級アミンが上げられ、芳香族アミン、脂肪族アミン、脂環族アミンいずれでもよく、アニリン、ジフェニルアミン、エチレンイミン、ポリエチレンイミン等が例示できる。

前記活性メチレン化合物としては、マロン酸ジエチル、マロン酸ジメチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル等が例示できる。

前記ピラゾール化合物としては、ピラゾール、メチルピラゾール、ジメチルピラゾール等が例示できる。

前記メルカプタン化合物としては、アルキルメルカプタン、アリールメルカプタン等が例示できる。

[0160] 本発明の感光性樹脂組成物に使用できるブロックイソシアネート化合物は、市販品として入手可能であり、例えば、コロネートＡＰステーブルM、コロネート２５０３、２５１５、２５０７、２５１３、２５５５、ミリオネートＭＳ－５０（以上、日本ポリウレタン工業（株）製）、タケネートＢ－８３０、Ｂ－８１５Ｎ、Ｂ－８２０ＮＳＵ、Ｂ－８４２Ｎ、Ｂ－８４６Ｎ、Ｂ－８７０Ｎ、Ｂ－８７４Ｎ、Ｂ－８８２Ｎ（以上、三井化学（株）製）、デュラネート１７Ｂ－６０ＰＸ、１７Ｂ－６０Ｐ、ＴＰＡ－Ｂ８０Ｘ、ＴＰＡ

－Ｂ８０Ｅ、ＭＦ－Ｂ６０Ｘ、ＭＦ－Ｂ６０Ｂ、ＭＦ－Ｋ６０Ｘ、ＭＦ－Ｋ６０Ｂ、Ｅ４０２－Ｂ８０Ｂ、ＳＢＮ－７０Ｄ、ＳＢＢ－７０Ｐ、Ｋ６００（以上、旭化成ケミカルズ（株）製）、デスモジュールＢＬ１１００、ＢＬ１２６５　ＭＰＡ／Ｘ、ＢＬ３５７５／１、ＢＬ３２７２ＭＰＡ、ＢＬ３３７０ＭＰＡ、ＢＬ３４７５ＢＡ／ＳＮ、ＢＬ５３７５ＭＰＡ、ＶＰＬＳ２０７８／２、ＢＬ４２６５ＳＮ、ＰＬ３４０、ＰＬ３５０、スミジュールＢＬ３１７５（以上、住化バイエルウレタン（株）製）等を好ましく使用することができる。

[0161] 酸化防止剤

本発明の感光性樹脂組成物は、酸化防止剤を含有してもよい。酸化防止剤としては、公知の酸化防止剤を含有することができる。酸化防止剤を添加することにより、硬化膜の着色を防止できる、または、分解による膜厚減少を低減でき、また、耐熱透明性に優れるという利点がある。

このような酸化防止剤としては、例えば、リン系酸化防止剤、アミド類、ヒドラジド類、ヒンダードアミン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、アスコルビン酸類、硫酸亜鉛、糖類、亜硝酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、ヒドロキシルアミン誘導体などを挙げることができる。これらの中では、硬化膜の着色、膜厚減少の観点から特にフェノール系酸化防止剤、アミド系酸化防止剤、ヒドラジド系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤が好ましい。これらは１種単独で用いてもよいし、２種以上を混合してもよい。

フェノール系酸化防止剤の市販品としては、例えば、アデカスタブＡＯ－１５、アデカスタブＡＯ－１８、アデカスタブＡＯ－２０、アデカスタブＡＯ－２３、アデカスタブＡＯ－３０、アデカスタブＡＯ－３７、アデカスタブＡＯ－４０、アデカスタブＡＯ－５０、アデカスタブＡＯ－５１、アデカスタブＡＯ－６０、アデカスタブＡＯ－７０、アデカスタブＡＯ－８０、アデカスタブＡＯ－３３０、アデカスタブＡＯ－４１２Ｓ、アデカスタブＡＯ－５０３、アデカスタブＡ－６１１、アデカスタブＡ－６１２、アデカスタ

ブＡ－６１３、アデカスタブＰＥＰ－４Ｃ、アデカスタブＰＥＰ－８、アデカスタブＰＥＰ－８Ｗ、アデカスタブＰＥＰ－２４Ｇ、アデカスタブＰＥＰ－３６、アデカスタブＰＥＰ－３６Ｚ、アデカスタブＨＰ－１０、アデカスタブ２１１２、アデカスタブ２６０、アデカスタブ５２２Ａ、アデカスタブ１１７８、アデカスタブ１５００、アデカスタブＣ、アデカスタブ１３５Ａ、アデカスタブ３０１０、アデカスタブＴＰＰ、アデカスタブＣＤＡ－１、アデカスタブＣＤＡ－６、アデカスタブＺＳ－２７、アデカスタブＺＳ－９０、アデカスタブＺＳ－９１（以上、（株）ＡＤＥＫＡ製）、イルガノックス２４５ＦＦ、イルガノックス１０１０ＦＦ、イルガノックス１０１０、イルガノックスＭＤ１０２４、イルガノックス１０３５ＦＦ、イルガノックス１０３５、イルガノックス１０９８、イルガノックス１３３０、イルガノックス１５２０Ｌ、イルガノックス３１１４、イルガノックス１７２６、イルガフォス１６８、イルガモッド２９５（ＢＡＳＦ（株）製）などが挙げられる。中でも、アデカスタブＡＯ－６０、アデカスタブＡＯ－８０、イルガノックス１７２６、イルガノックス１０３５、イルガノックス１０９８を好適に使用することができる。

[0162] 酸化防止剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、０．１～１０質量％であることが好ましく、０．２～５質量％であることがより好ましく、０．５～４質量％であることが特に好ましい。この範囲にすることで、形成された膜の十分な透明性が得られ、且つ、パターン形成時の感度も良好となる。

また、酸化防止剤以外の添加剤として、“高分子添加剤の新展開（（株）日刊工業新聞社）”に記載の各種紫外線吸収剤や、金属不活性化剤等を本発明の感光性樹脂組成物に添加してもよい。

[0163] 〔酸増殖剤〕

本発明の感光性樹脂組成物は、感度向上を目的に、酸増殖剤を用いることができる。

本発明に用いることができる酸増殖剤は、酸触媒反応によってさらに酸を

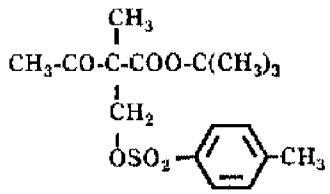
発生して反応系内の酸濃度を上昇させることができる化合物であり、酸が存在しない状態では安定に存在する化合物である。このような化合物は、１回の反応で１つ以上の酸が増えるため、反応の進行に伴って加速的に反応が進むが、発生した酸自体が自己分解を誘起するため、ここで発生する酸の強度は、酸解離定数、ｐＫａとして３以下であるのが好ましく、特に２以下であるのが好ましい。

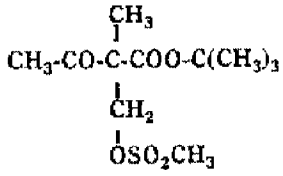
酸増殖剤の具体例としては、特開平１０－１５０８号公報の段落番号０２０３～０２２３、特開平１０－２８２６４２号公報の段落番号００１６～００５５、および、特表平９－５１２４９８号公報第３９頁１２行目～第４７頁２行目に記載の化合物を挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

本発明で用いることができる酸増殖剤としては、酸発生剤から発生した酸によって分解し、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、フェニルホスホン酸などのｐＫａが３以下の酸を発生させる化合物を挙げることができる。

具体的には以下のものが挙げられる。

[化34]





酸増殖剤の感光性組成物への含有量は、光酸発生剤１００質量部に対して、１０～１，０００質量部とするのが、露光部と未露光部との溶解コントラストの観点から好ましく、２０～５００質量部とするのがさらに好ましい。

[0164] 〔現像促進剤〕

本発明の感光性樹脂組成物は、現像促進剤を含有することができる。

現像促進剤としては、特開２０１２－０４２８３７号公報の段落番号０１７１～０１７２の記載を参酌でき、かかる内容は本願明細書に組み込まれる

。

現像促進剤は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用することも可能である。

本発明の感光性樹脂組成物における現像促進剤の添加量は、感度と残膜率の観点から、感光性組成物の全固形分１００質量部に対し、０～３０質量部が好ましく、０．１～２０質量部がより好ましく、０．５～１０質量部であることが最も好ましい。

また、その他の添加剤としては特開２０１２－８２２３号公報の段落番号０１２０～０１２１に記載の熱ラジカル発生剤、ＷＯ２０１１／１３６０７４Ａ１に記載の窒素含有化合物および熱酸発生剤も用いることができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0165] ＜感光性樹脂組成物の調製方法＞

各成分を所定の割合でかつ任意の方法で混合し、撹拌溶解して感光性樹脂組成物を調製する。例えば、成分を、それぞれ予め溶剤に溶解させた溶液とした後、これらを所定の割合で混合して樹脂組成物を調製することもできる。以上のように調製した組成物溶液は、孔径０．２μｍのフィルター等を用いてろ過した後に、使用に供することもできる。

[0166] ［硬化膜の製造方法］

次に、本発明の硬化膜の製造方法を説明する。

本発明の硬化膜の製造方法は、以下の（１）～（５）の工程を含むことが好ましい。

（１）本発明の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する工程；

（２）塗布された感光性樹脂組成物から溶剤を除去する工程；

（３）溶剤が除去された感光性樹脂組成物を活性光線により露光する工程；

（４）露光された感光性樹脂組成物を水性現像液により現像する工程；

（５）現像された感光性樹脂組成物を熱硬化するポストベーク工程。

以下に各工程を順に説明する。

[0167] （１）の塗布工程では、本発明の感光性樹脂組成物を基板上に塗布して溶剤を含む湿潤膜とすることが好ましい。感光性樹脂組成物を基板へ塗布する前にアルカリ洗浄やプラズマ洗浄といった基板の洗浄を行うことが好ましく、さらに基板洗浄後にヘキサメチルジシラザンで基板表面を処理することがより好ましい。この処理を行うことにより、感光性樹脂組成物の基板への密着性が向上する傾向にある。ヘキサメチルジシラザンで基板表面を処理する方法としては、特に限定されないが、例えば、ヘキサメチルジシラザン蒸気に中に基板を晒しておく方法等が挙げられる。

前記の基板としては、無機基板、樹脂、樹脂複合材料などが挙げられる。

無機基板としては、例えばガラス、石英、シリコーン、シリコンナイトライド、および、それらのような基板上にモリブデン、チタン、アルミ、銅などを蒸着した複合基板が挙げられる。

樹脂としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、アリルジグリコールカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンズアゾール、ポリフェニレンサルファイド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリクロロトリフルオロエチレン等のフッ素樹脂、液晶ポリマー、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アイオノマー樹脂、シアネート樹脂、架橋フマル酸ジエステル、環状ポリオレフィン、芳香族エーテル、マレイミド－オレフィン、セルロース、エピスルフィド化合物等の合成樹脂からなる基板が挙げられる。

これらの基板は、前記の形態のまま用いられる場合は少なく、通常、最終製品の形態によって、例えばＴＦＴ素子のような多層積層構造が形成されている。

基板への塗布方法は特に限定されず、例えば、スリットコート法、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法、流延塗布法、スリットアンドスピン法

等の方法を用いることができる。さらに、特開２００９－１４５３９５号公報に記載されているような、所謂プリウェット法を適用することも可能である。

塗布したときのウエット膜厚は特に限定されるものではなく、用途に応じた膜厚で塗布することができるが、通常は０．５～１０μｍの範囲で使用される。

[0168] （２）の溶剤除去工程では、塗布された前記の膜から、減圧（バキューム）および／または加熱により、溶剤を除去して基板上に乾燥塗膜を形成させる。溶剤除去工程の加熱条件は、好ましくは７０～１３０℃で３０～３００秒間程度である。温度と時間が前記範囲である場合、パターンの密着性がより良好で、且つ残渣もより低減できる傾向にある。

[0169] （３）の露光工程では、塗膜を設けた基板に所定のパターンを有するマスクを介して、活性光線を照射する。この工程では、光酸発生剤が分解し酸が発生する。発生した酸の触媒作用により、塗膜成分中に含まれる酸分解性基が加水分解されて、カルボキシル基またはフェノール性水酸基が生成する。

活性光線による露光光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ＬＥＤ光源、エキシマレーザー発生装置などを用いることができ、ｇ線（４３６ｎｍ）、ｉ線（３６５ｎｍ）、ｈ線（４０５ｎｍ）などの波長３００ｎｍ以上４５０ｎｍ以下の波長を有する活性光線が好ましく使用できる。また、必要に応じて長波長カットフィルター、短波長カットフィルター、バンドパスフィルターのような分光フィルターを通して照射光を調整することもできる。

露光装置としては、ミラープロジェクションアライナー、ステッパー、スキャナー、プロキシミティ、コンタクト、マイクロレンズアレイ、レンズスキャナ、レーザー露光、など各種方式の露光機を用いることができる。

酸触媒の生成した領域において、前記の加水分解反応を加速させるために、露光後加熱処理：Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ（以下、「ＰＥＢ」ともいう。）を行うことができる。ＰＥＢにより、酸分解性基からのカ

ルボキシル基またはフェノール性水酸基の生成を促進させることができる。ＰＥＢを行う場合の温度は、３０℃以上１３０℃以下であることが好ましく、４０℃以上１１０℃以下がより好ましく、５０℃以上１００℃以下が特に好ましい。

ただし、本発明における酸分解性基は、酸分解の活性化エネルギーが低く、露光による酸発生剤由来の酸により容易に分解し、カルボキシル基またはフェノール性水酸基を生じるため、必ずしもＰＥＢを行うことなく、現像によりポジ画像を形成することもできる。

[0170] （４）の現像工程では、遊離したカルボキシル基またはフェノール性水酸基を有する共重合体を、アルカリ性現像液を用いて現像する。アルカリ性現像液に溶解しやすいカルボキシル基またはフェノール性水酸基を有する樹脂組成物を含む露光部領域を除去することにより、ポジ画像が形成する。

現像工程で使用する現像液には、塩基性化合物が含まれることが好ましい。塩基性化合物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩類；重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウムなどのアルカリ金属重炭酸塩類；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、コリンヒドロキシド等のアンモニウムヒドロキシド類；ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの水溶液を使用することができる。また、前記アルカリ類の水溶液にメタノールやエタノールなどの水溶性有機溶剤や界面活性剤を適当量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

好ましい現像液として、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドの０．４％水溶液、０．５％水溶液、０．７％水溶液、２．３８％水溶液を挙げる事ができる。

現像液のｐＨは、好ましくは１０．０～１４．０である。

現像時間は、好ましくは３０～５００秒間であり、また、現像の手法は液盛り法（パドル法）、シャワー法、ディップ法等の何れでもよい。

現像の後に、リンス工程を行うこともできる。リンス工程では、現像後の基板を純水などで洗うことで、付着している現像液除去、現像残渣除去を行う。リンス方法は公知の方法を用いることができる。例えばシャワーリンスやディップリンスなどを挙げる事ができる。

[0171] （５）のポストベーク工程では、得られたポジ画像を加熱することにより、酸分解性基を熱分解しカルボキシル基またはフェノール性水酸基を生成させ、架橋性基、架橋剤等と架橋させることにより、硬化膜を形成することができる。この加熱は、ホットプレートやオーブン等の加熱装置を用いて、所定の温度、例えば１８０～２５０℃で所定の時間、例えばホットプレート上なら５～９０分間、オーブンならば３０～１２０分間、加熱処理をすることが好ましい。このように架橋反応を進行させることにより、耐熱性、硬度等により優れた保護膜や層間絶縁膜を形成することができる。また、加熱処理を行う際は窒素雰囲気下で行うことにより、透明性をより向上させることもできる。

ポストベークの前に、比較的低温でベークを行った後にポストベークすることもできる（ミドルベーク工程の追加）。ミドルベークを行う場合は、９０～１５０℃で１～６０分加熱した後に、２００℃以上の高温でポストベークすることが好ましい。また、ミドルベーク、ポストベークを３段階以上の多段階に分けて加熱する事もできる。このようなミドルベーク、ポストベークの工夫により、パターンのテーパー角を調整することができる。これらの加熱は、ホットプレート、オーブン、赤外線ヒーターなど、公知の加熱方法を使用することができる。

なお、ポストベークに先立ち、パターンを形成した基板に活性光線により全面再露光（ポスト露光）した後、ポストベークすることにより未露光部分に存在する光酸発生剤から酸を発生させ、架橋工程を促進する触媒として機能させることができ、膜の硬化反応を促進することができる。ポスト露光工程を含む場合の好ましい露光量としては、１００～３，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}が好ましく、１００～５００ｍJ／ｃｍ^{2}が特に好ましい。

[0172] さらに、本発明の感光性樹脂組成物より得られた硬化膜は、ドライエッチングレジストとして使用することもできる。ポストベーク工程により熱硬化して得られた硬化膜をドライエッチングレジストとして使用する場合、エッチング処理としてはアッシング、プラズマエッチング、オゾンエッチングなどのドライエッチング処理を行うことができる。

[0173] ［硬化膜］

本発明の硬化膜は、本発明の感光性樹脂組成物を硬化して得られた硬化膜である。

本発明の硬化膜は、層間絶縁膜として好適に用いることができる。また、本発明の硬化膜は、本発明の硬化膜の形成方法により得られた硬化膜であることが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物により、絶縁性に優れ、高温でベークされた場合においても高い透明性を有する層間絶縁膜が得られる。

［表示装置］

本発明の感光性樹脂組成物を用いてなる層間絶縁膜は、高い透明性を有し、硬化膜物性に優れるため、表示装置（好ましくは液晶表示装置や有機ＥＬ表示装置）の用途に有用である。

[0174] ［液晶表示装置］

本発明の液晶表示装置は、本発明の硬化膜を具備することを特徴とする。

本発明の液晶表示装置としては、前記本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成される平坦化膜や層間絶縁膜を有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとる公知の液晶表示装置を挙げることができる。

例えば、本発明の液晶表示装置が具備するＴＦＴ（Ｔｈｉｎ－Ｆｉｌｍ Ｔｒａｎｓｉｓｔｏｒ）の具体例としては、アモルファスシリコンーＴＦＴ、低温ポリシリコンーＴＦＴ、酸化物半導体ＴＦＴ等が挙げられる。本発明の硬化膜は電気特性に優れるため、これらのＴＦＴに組み合わせて好ましく用いることができる。

また、本発明の液晶表示装置が取りうる液晶駆動方式としてはＴＮ（Ｔｗ

ｉｓｔｅｄＮｅｍａｔｉｃ）方式、ＶＡ（Ｖｉｒｔｉｃａｌ　Ａｌｉｇｎｍｅｎｔ）方式、ＩＰＳ（Ｉｎ－Ｐｌａｃｅ－Ｓｗｉｔｃｈｉｎｇ）方式、ＦＦＳ（Ｆｒｉｎｇｓ　Ｆｉｅｌｄ　Ｓｗｉｔｃｈｉｎｇ）方式、ＯＣＢ（Ｏｐｔｉｃａｌ　Ｃｏｍｐｅｎｓａｔｅｄ　Ｂｅｎｄ）方式などが挙げられる。

パネル構成においては、ＣＯＡ（Ｃｏｌｏｒ　Ｆｉｌｔｅｒ　ｏｎ　Ａｌｌａｙ）方式の液晶表示装置でも本発明の硬化膜を用いることができ、例えば、特開２００５－２８４２９１号公報の有機絶縁膜（１１５）や、特開２００５－３４６０５４号公報の有機絶縁膜（２１２）として用いることができる。

また、本発明の液晶表示装置が取りうる液晶配向膜の具体的な配向方式としてはラビング配向法、光配向法などが挙げられる。また、特開２００３－１４９６４７号公報や特開２０１１－２５７７３４号公報に記載のＰＳＡ（Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｓｕｓｔａｉｎｅｄ　Ａｌｉｇｎｍｅｎｔ）技術によってポリマー配向支持されていてもよい。

また、本発明の感光性樹脂組成物および本発明の硬化膜は、前記用途に限定されず種々の用途に使用することができる。例えば、平坦化膜や層間絶縁膜以外にも、カラーフィルターの保護膜や、液晶表示装置における液晶層の厚みを一定に保持するためのスペーサーや固体撮像素子においてカラーフィルター上に設けられるマイクロレンズ等に好適に用いることができる。

図２は、アクティブマトリックス方式の液晶表示装置１０の一例を示す概念的断面図である。このカラー液晶表示装置１０は、背面にバックライトユニット１２を有する液晶パネルであって、液晶パネルは、偏光フィルムが貼り付けられた２枚のガラス基板１４，１５の間に配置されたすべての画素に対応するＴＦＴ１６の素子が配置されている。ガラス基板上に形成された各素子には、硬化膜１７中に形成されたコンタクトホール１８を通して、画素電極を形成するＩＴＯ透明電極１９が配線されている。ＩＴＯ透明電極１９の上には、液晶２０の層とブラックマトリックスを配置したＲＧＢカラーフ

ィルター２２が設けられている。

バックライトの光源としては、特に限定されず公知の光源を用いることができる。例えば白色ＬＥＤ、青色・赤色・緑色などの多色ＬＥＤ、蛍光灯（冷陰極管）、有機ＥＬなどを挙げる事ができる。

また、液晶表示装置は、３Ｄ（立体視）型のものとしたり、タッチパネル型のものとしたりすることも可能である。さらにフレキシブル型にすることも可能であり、特開２０１１－１４５６８６の第２層間絶縁膜（４８）や、特開２００９－２５８７５８の層間絶縁膜（５２０）として用いることができる。

[0175] ［有機ＥＬ表示装置］

本発明の有機ＥＬ表示装置は、本発明の硬化膜を具備することを特徴とする。

本発明の有機ＥＬ表示装置としては、前記本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成される平坦化膜や層間絶縁膜を有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとる公知の各種有機ＥＬ表示装置や液晶表示装置を挙げることができる。

例えば、本発明の有機ＥＬ表示装置が具備するＴＦＴ（Ｔｈｉｎ－Ｆｉｌｍ　Ｔｒａｎｓｉｓｔｏｒ）の具体例としては、アモルファスシリコンーＴＦＴ、低温ポリシリコンーＴＦＴ、酸化物半導体ＴＦＴ等が挙げられる。本発明の硬化膜は電気特性に優れるため、これらのＴＦＴに組み合わせて好ましく用いることができる。

図１は、有機ＥＬ表示装置の一例の構成概念図である。ボトムエミッション型の有機ＥＬ表示装置における基板の模式的断面図を示し、平坦化膜４を有している。

ガラス基板６上にボトムゲート型のＴＦＴ１を形成し、このＴＦＴ１を覆う状態でSi_3N_4から成る絶縁膜３が形成されている。絶縁膜３に、ここでは図示を省略したコンタクトホールを形成した後、このコンタクトホールを介してＴＦＴ１に接続される配線２（高さ１．０μｍ）が絶縁膜３上に形成さ

れている。配線２は、ＴＦＴ１間または、後の工程で形成される有機ＥＬ素子とＴＦＴ１とを接続するためのものである。

さらに、配線２の形成による凹凸を平坦化するために、配線２による凹凸を埋め込む状態で絶縁膜３上に平坦化膜４が形成されている。

平坦化膜４上には、ボトムエミッション型の有機ＥＬ素子が形成されている。すなわち、平坦化膜４上に、ＩＴＯからなる第一電極５が、コンタクトホール７を介して配線２に接続させて形成されている。また、第一電極５は、有機ＥＬ素子の陽極に相当する。

第一電極５の周縁を覆う形状の絶縁膜８が形成されており、この絶縁膜８を設けることによって、第一電極５とこの後の工程で形成する第二電極との間のショートを防止することができる。

さらに、図２には図示していないが、所望のパターンマスクを介して、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層を順次蒸着して設け、次いで、基板上方の全面にＡｌから成る第二電極を形成し、封止用ガラス板と紫外線硬化型エポキシ樹脂を用いて貼り合わせることで封止し、各有機ＥＬ素子にこれを駆動するためのＴＦＴ１が接続されてなるアクティブマトリックス型の有機ＥＬ表示装置が得られる。

[0176] 本発明の感光性樹脂組成物は、硬化性および硬化膜特性に優れるため、ＭＥＭＳデバイスの構造部材として、本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成されたレジストパターンを隔壁としたり、機械駆動部品の一部として組み込んで使用される。このようなＭＥＭＳ用デバイスとしては、例えばＳＡＷフィルター、ＢＡＷフィルター、ジャイロセンサー、ディスプレイ用マイクロシャッター、イメージセンサー、電子ペーパー、インクジェットヘッド、バイオチップ、封止剤等の部品が挙げられる。より具体的な例は、特表２００７－５２２５３１号公報、特開２００８－２５０２００号公報、特開２００９－２６３５４４号公報等に例示されている。

[0177] 本発明の感光性樹脂組成物は、平坦性や透明性に優れるため、例えば特開２０１１－１０７４７６号公報の図２に記載のバンク層（１６）および平坦

化膜（５７）、特開２０１０－９７９３号公報の図４（ａ）に記載の隔壁（１２）および平坦化膜（１０２）、特開２０１０－２７５９１号公報の図１０に記載のバンク層（２２１）および第３層間絶縁膜（２１６ｂ）、特開２００９－１２８５７７号公報の図４（ａ）に記載の第２層間絶縁膜（１２５）および第３層間絶縁膜（１２６）、特開２０１０－１８２６３８号公報の図３に記載の平坦化膜（１２）および画素分離絶縁膜（１４）などの形成に用いることもできる。

実施例

[0178] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」、「％」は質量基準である。

[0179] 以下の合成例において、以下の符号はそれぞれ以下の化合物を表す。

ＭＡＴＨＦ：２－テトラヒドロフラニルメタクリレート（合成品）

ＭＡＥＶＥ：１－エトキシエチルメタクリレート（合成品）

ＭＡＣＨＯＥ：メタクリル酸１－（シクロヘキシルオキシ）エチル（合成品）

ＭＡＴＨＰ：メタクリル酸テトラヒドロ－２Ｈ－ピラン－２－イル（新中村化学工業（株）製）

ＰＨＳＥＶＥ：４－（１－エトキシエチルオキシ）スチレン（合成品）

ＰＨＳＴＨＦ：（合成品）

ＧＭＡ：グリシジルメタクリレート（和光純薬工業社製）

ＯＸＥ－３０：３－エチル－３－オキセタニルメチルメタクリレート（大阪有機化学工業社製）

ＮＢＭＡ：ｎ－ブトキシメチルアクリルアミド（東京化成製）ＭＡＡ：メタクリル酸（和光純薬工業社製）

ＭＡＡ：メタクリル酸（和光純薬工業（株）製）

ＭＭＡ：メチルメタクリレート（和光純薬工業社製）

Ｓｔ：スチレン（和光純薬工業社製）

ＤＣＰＭ：ジシクロペンタニルメタクリレート（日立化成工業（株）製）

１，３－ブタジエン（東京化成社製）

２－トリフルオロメチル－１，３－ブタジエン（東京化成社製）

２－メチル－１，３－ブタジエン（東京化成社製）

２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン（東京化成社製）

２，３－ジオール－１，３－ブタジエン（東京化成社製）

Ｖ－６０１：ジメチル　２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）（和光純薬工業社製）

Ｖ－６５：２，２‘－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業社製）

ＭＥＤＧ（ジエチレングリコールエチルメチルエーテル）：ハイソルブＥＤＭ（東邦化学工業社製）

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）：（昭和電工社製）

[0180] ＜ＭＡＴＨＦの合成＞

メタクリル酸（８６ｇ、１ｍｏｌ）を１５℃に冷却しておき、カンファースルホン酸（４．６ｇ，０．０２ｍｏｌ）添加した。その溶液に、２－ジヒドロフラン（７１ｇ、１ｍｏｌ、１．０当量）を滴下した。１時間撹拌した後に、飽和炭酸水素ナトリウム（５００ｍＬ）を加え、酢酸エチル（５００ｍＬ）で抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後、不溶物を濾過後４０℃以下で減圧濃縮し、残渣の黄色油状物を減圧蒸留して沸点（ｂｐ．）５４～５６℃／３．５ｍｍＨｇ留分のメタクリル酸テトラヒドロ－２Ｈ－フラン－２－イル（ＭＡＴＨＦ）１２５ｇを無色油状物として得た（収率８０％）。

[0181] ＜ＭＡＥＶＥの合成＞

エチルビニルエーテル１４４．２部（２モル当量）にフェノチアジン０．５部を添加し、反応系中を１０℃以下に冷却しながらメタクリル酸８６．１

部（１モル当量）を滴下後、室温（２５℃）で４時間撹拌した。ｐ－トルエンスルホン酸ピリジニウム５．０部を添加後、室温で２時間撹拌し、一夜室温放置した。反応液に炭酸水素ナトリウム５部および硫酸ナトリウム５部を添加し、室温で１時間撹拌し、不溶物を濾過後４０℃以下で減圧濃縮し、残渣の黄色油状物を減圧蒸留して沸点（ｂｐ．）４３～４５℃／７ｍｍＨｇ留分のメタクリル酸１－エトキシエチル１３４．０部を無色油状物として得た。

[0182] ＜ＰＨＳＥＶＥの合成＞

ＰＨＳＥＶＥは、ＭＡＥＶＥ合成法のメタクリル酸を４－ヒドロキシスチレンに変更し合成した。

＜ＭＡＣＨＯＥの合成＞

ＭＡＣＨＯＥは、ＭＡＴＨＦの合成において２－ジヒドロフランを２－ジヒドロピランに変更し合成した。

＜ＰＨＳＴＨＦの合成＞

ＰＨＳＴＨＦは、ＭＡＴＨＦ合成法のメタクリル酸を４－ヒドロキシスチレンに変更し合成した。

[0183] ＜重合体Ｐ－１の合成例＞

３つ口フラスコにＭＥＤＧ（８９ｇ）を入れ、窒素雰囲気下において９０℃に昇温した。その溶液にＭＡＡ（全単量体成分中の１２ｍｏｌ％となる量）、ＭＡＴＨＦ（全単量体成分中の２８ｍｏｌ％となる量）、１，３－ブタジエン（全単量体成分中の６０ｍｏｌ％となる量）、Ｖ－６５（全単量体成分の合計１００ｍｏｌ％に対して４ｍｏｌ％に相当）を溶解させ、２時間かけて滴下した。滴下終了後２時間攪拌し、反応を終了させた。それにより重合体Ｐ－１を得た。

得られた重合体Ｐ－１のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定した重量平均分子量は、１５，０００であった。

＜重合体Ｐ－２～Ｐ－２３、Ｐ’－１～Ｐ’－８の合成例＞

使用した各モノマーおよびその使用量を、下記表に記載のものに変更した

以外は、重合体Ｐ－１の合成と同様にして、他の重合体をそれぞれ合成した。

[0184]

[表1]

			P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10	P-11	P-12	P-13	P-14	P-15	P-16	P-17	P-18	P-19	P-20	P-21	P-22	P-23	P'-1	P'-2	P'-3	P'-4	P'-5	P'-6	P'-7	P'-8
単量体成分	(a1)の原料	MATHF	28	40	40	40	40	40	40	34	40	40	40	40	40	40					40	40	40	40	40	70	70	40	40	40	40		
		MAEVE															40																
		MACHOE																40															
		MATHP																	40														
		PISEVE																		40													
		PHSTHF																															
	(a2)の原料	GMA						8	18	6	18	18	18	18	18	18	18	18	18	40	18		8	8	8		18			18	8		18
		OXE-30																			18												
		NBMA																				18											
	(a3)の原料	MAA	12	12	12	12	12	12	12	10	12	12	12	12	12	12	12	12	12		12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
		MMA			18	32	39	10			14	21														18		18	32		10	28	10
		St																					10		5							
		DOPM																						10	5								
	(a4)の原料	1,3-ブタンジエン	60	48	30	16	9	30	30	48	16	9			30	30	30	30	30		30	30	30	30	30						60	60
		2-ヒドロキシエチル-1,3-ブタジエン											30																				
		2-メチル-1,3-ブタジエン												30																			
		2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン													30																		
		2,3-ジオール-1,3-ブタジエン																										30	16	30	30		
溶剤			MEDG																														
固形分濃度			40																														
重量平均分子量(Mw)			15000	14000	15000	14000	15000	14000	15000	16000	14000	14000	13000	15000	14000	15000	12000	16000	15000	16000	15000	14000	15000	14000	15000	15000	15000	14000	14000	14000	14000	14000	14000

[0185] 前記表において、表中の特に単位を付していない数値はｍｏｌ％を単位とする。重合開始剤および添加剤の数値は、単量体成分を１００ｍｏｌ％とした場合の、ｍｏｌ％である。固形分濃度は、モノマー質量／（モノマー質量＋溶剤質量）×１００（単位：質量％）として示している。重合開始剤としてＶ－６０１を用いた場合は、反応温度は９０℃、Ｖ－６５を用いた場合は７０℃を反応温度とした。

[0186] ＜感光性樹脂組成物の調製＞

下記表に示す固形分比となるように、重合体、光酸発生剤、アルコキシシラン化合物、塩基性化合物、界面活性剤およびその他の成分を溶剤（ＭＥＤＧ）に固形分濃度４０質量％になるまで溶解混合し、口径０．２μｍのポリテトラフルオロエチレン製フィルターで濾過して、各種実施例および比較例の感光性樹脂組成物を得た。

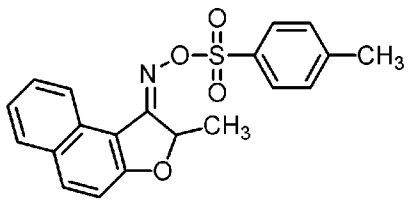
[0187] 実施例および比較例に用いた各化合物を示す略号の詳細は、以下の通りである。

Ｐ－１～Ｐ－２３、Ｐ’－１～Ｐ’－８：前記合成例に従って合成した重合体

[0188] （光酸発生剤）

Ｂ－１：下記構造の化合物（合成品）

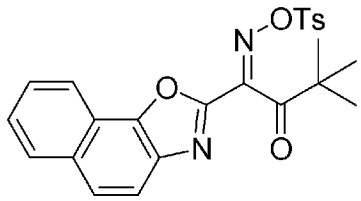
[化35]



Ｂ－１

Ｂ－２：下記構造の化合物（合成品）

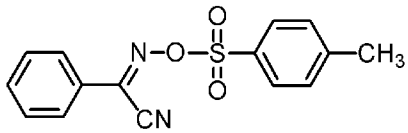
[化36]



（Ｔｓはトシル基（ｐ－トルエンスルホニル基）を表す）

Ｂ－３：下記構造の化合物（特表２００２－５２８４５１号公報の段落０１０８に記載の方法に従って合成した）

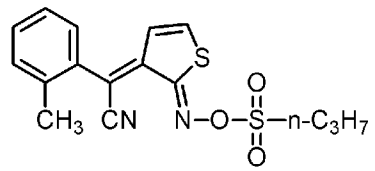
[化37]



Ｂ－３

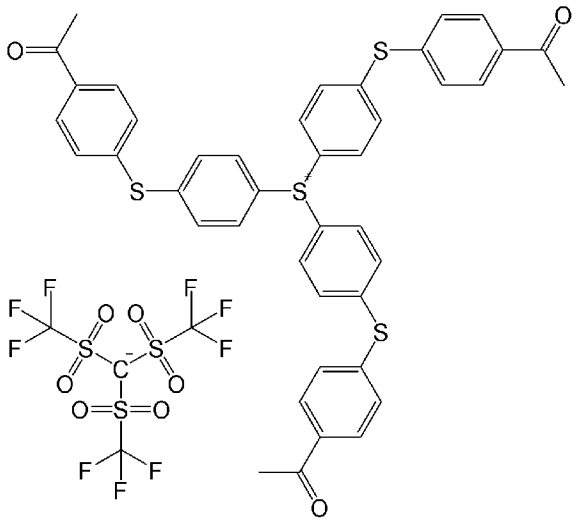
Ｂ－４：ＰＡＧ－１０３（下記に示す構造、ＢＡＳＦ社製）

[化38]



Ｂ－４

Ｂ－５：ＧＳＩＤ－２６－１、トリアリールスルホニウム塩（ＢＡＳＦ社製）



[0189] ＜Ｂ－１の合成＞

２－ナフトール（１０ｇ）、クロロベンゼン（３０ｍＬ）の懸濁溶液に塩化アルミニウム（１０．６ｇ）、２－クロロプロピオニルクロリド（１０．１ｇ）を添加し、混合液を４０℃に加熱して２時間反応させた。氷冷下、反応液に４ＮＨＣｌ水溶液（６０ｍＬ）を滴下し、酢酸エチル（５０ｍＬ）を添加して分液した。有機層に炭酸カリウム（１９．２ｇ）を加え、４０℃で１時間反応させた後、２ＮＨＣｌ水溶液（６０ｍＬ）を添加して分液し、有機層を濃縮後、結晶をジイソプロピルエーテル（１０ｍＬ）でリスラリーし、ろ過、乾燥してケトン化合物（６．５ｇ）を得た。

得られたケトン化合物（３．０ｇ）、メタノール（３０ｍＬ）の懸濁溶液に酢酸（７．３ｇ）、５０質量％ヒドロキシルアミン水溶液（８．０ｇ）を添加し、加熱還流した。放冷後、水（５０ｍＬ）を加え、析出した結晶をろ過、冷メタノール洗浄後、乾燥してオキシム化合物（２．４ｇ）を得た。

得られたオキシム化合物（１．８ｇ）をアセトン（２０ｍＬ）に溶解させ、氷冷下トリエチルアミン（１．５ｇ）、ｐ－トルエンスルホニルクロリド（２．４ｇ）を添加し、室温に昇温して１時間反応させた。反応液に水（５０ｍＬ）を添加し、析出した結晶をろ過後、メタノール（２０ｍＬ）でリスラリーし、ろ過、乾燥してＢ－１の化合物（上述の構造）（２．３ｇ）を得た。

なお、Ｂ－１の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（３００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_{3}$）は、δ＝８．３（ｄ，１Ｈ），８．０（ｄ，２Ｈ），７．９（ｄ，１Ｈ），７．８（ｄ，１Ｈ），７．６（ｄｄ，１Ｈ），７．４（ｄｄ，１Ｈ）７．３（ｄ，２Ｈ），７．１（ｄ．１Ｈ），５．６（ｑ，１Ｈ），２．４（ｓ，３Ｈ），１．７（ｄ，３Ｈ）であった。

[0190] ＜Ｂ－２の合成＞

２－アミノ－１－ナフトール塩酸塩（東京化成製）３．０ｇと４，４－ジメチル－３－オキソ吉草酸メチル（和光純薬製）８．７ｇを混合し、ｐ－トルエンスルホン酸一水和物（和光純薬製）０．５ｇを添加して窒素雰囲気下１２０℃で２時間加熱した。放冷後、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー精製して、中間体Ｂ－２Ａを４．４ｇ得た。

Ｂ－２Ａ（２．０ｇ）とｐ－キシレン（１０ｍＬ）を混合し、ｐ－トルエンスルホン酸一水和物（和光純薬製）０．３ｇを添加して１４０℃で６時間加熱した。放冷後、反応混合液に水、酢酸エチルを添加して分液し、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過、濃縮して粗Ｂ－２Ｂを得た。

ＴＨＦ（１．５ｍＬ）と粗Ｂ－２Ｂ全量を混合し、氷冷下２Ｍ塩酸／ＴＨＦ溶液８．５ｍＬ、次いで亜硝酸イソペンチル（和光純薬製）（１．２ｇ）を滴下し、室温まで昇温後２時間攪拌した。得られた反応混合物に水、酢酸エチルを添加して分液し、有機層を水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、濃縮して中間体粗Ｂ－２Ｃを得た。

中間体粗Ｂ－２Ｃ（１．０ｇ）をアセトン（１０ｍＬ）と混合し、氷冷下でトリエチルアミン（和光純薬製）（０．７４ｇ）、ｐ－トルエンスルホニ

ルクロリド（東京化成製）（１．０ｇ）を添加後、室温まで昇温して１時間撹拌した。得られた反応混合液に水、酢酸エチルを添加して分液し、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過、濃縮して粗Ｂ－２を得た。粗Ｂ－２をメタノールでリスラリー後、ろ過、乾燥してＢ－２（１．０ｇ）を得た。

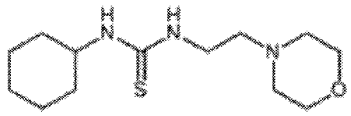
[0191] （アルコキシシラン化合物）

Ｅ－１：γ－グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン（ＫＢＭ－４０３：信越化学社製）

[0192] （塩基性化合物）

Ｈ－１：下記構造の化合物

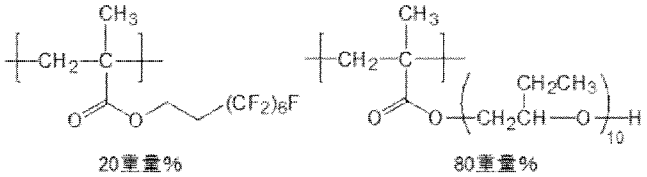
[化39]



[0193] （界面活性剤）

Ｉ－１：下記構造式で示されるパーフルオロアルキル基含有ノニオン界面活性剤（Ｆ－５５４，ＤＩＣ製）

[化40]



[0194]

[表2]

	(A)重合体成分				(B)光酸発生剤		(E)アルコキシシラン化合物		(H)塩基性化合物		(I)界面活性剤	
	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量
実施例1	P-1	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例2	P-2	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例3	P-3	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例4	P-4	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例5	P-5	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例6	P-6	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例7	P-7	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例8	P-8	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例9	P-9	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例10	P-10	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例11	P-11	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例12	P-12	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例13	P-13	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例14	P-14	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例15	P-15	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例16	P-16	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例17	P-17	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例18	P-18	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例19	P-19	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例20	P-20	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例21	P-21	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例22	P-22	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例23	P-23	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例24	P'-1	50	P'-7	50	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例25	P'-1	50	P'-8	50	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例26	P'-2	50	P'-7	50	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例27	P'-2	50	P'-8	50	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例28	P-7	100	-	-	B-2	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例29	P-7	100	-	-	B-3	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例30	P-7	100	-	-	B-4	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
実施例31	P-7	100	-	-	B-5	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
比較例1	P'-1	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
比較例2	P'-2	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
比較例3	P'-3	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
比較例4	P'-4	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
比較例5	P'-5	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
比較例6	P'-6	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
比較例7	P'-7	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
比較例8	P'-8	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09
比較例9	特許第3321858号公報の実施例3											
比較例10	特許第3321858号公報の実施例5											

[0195]

[表3]

	比誘電率	吸湿性	感度	密着性
実施例1	A	B	C	C
実施例2	A	C	B	B
実施例3	A	C	A	A
実施例4	B	C	A	A
実施例5	C	C	A	A
実施例6	A	B	A	A
実施例7	A	A	A	A
実施例8	A	A	B	A
実施例9	B	B	A	A
実施例10	C	B	A	A
実施例11	A	A	A	A
実施例12	A	A	A	A
実施例13	A	A	A	A
実施例14	A	A	A	A
実施例15	A	A	B	A
実施例16	A	A	B	A
実施例17	A	A	C	A
実施例18	A	A	C	A
実施例19	A	A	A	A
実施例20	A	B	A	A
実施例21	A	B	A	A
実施例22	A	B	A	A
実施例23	A	B	A	A
実施例24	A	C	A	A
実施例25	A	B	A	A
実施例26	A	B	A	A
実施例27	A	A	A	A
実施例28	A	A	A	A
実施例29	A	A	A	A
実施例30	A	A	A	A
実施例31	A	A	A	A
比較例1	D	E	A	A
比較例2	E	D	A	A
比較例3	D	E	A	B
比較例4	D	E	A	B
比較例5	E	D	A	B
比較例6	E	D	A	B
比較例7	パターン形成不可			
比較例8	パターン形成不可			
比較例9	D	D	C	B
比較例10	E	E	C	B

[0196] ＜比誘電率の評価＞

ベアウエハ基板（Ｎ型低抵抗）（ＳＵＭＣＯ社製）に各感光性樹脂組成物

をスピンコートした後、９０℃／１２０秒ホットプレート上でプリベークして溶剤を揮発させ、膜厚３．０μｍの感光性樹脂組成物層を形成した。続いて超高圧水銀灯を用いて積算照射量が３００ｍＪ／ｃｍ^2（エネルギー強度：２０ｍＷ／ｃｍ^2、ｉ線）となるように露光し、この基板をオーブンにて２３０℃／３０分間加熱した後、さらにオーブンにて２３０℃／２時間加熱した。

この硬化膜について、ＣＶｍａｐ９２Ａ（Ｆｏｕｒ　Ｄｉｍｅｎｓｉｏｎｓ　Ｉｎｃ．社製）を用い、測定周波数１ＭＨｚで比誘電率を測定した。その結果を下記表に示した。数値としては小さいほど良く、Ａ～Ｃが好ましい。

Ａ：３．０未満

Ｂ：３．０以上３．３未満

Ｃ：３．３以上３．７未満

Ｄ：３．７以上４．０未満

Ｅ：４．０以上

[0197] ＜吸湿性の評価＞

ポリイミドフィルム上に各感光性樹脂組成物をスピンコートした後、９０℃／１２０秒ホットプレート上でプリベークして溶剤を揮発させ、膜厚３．０μｍの感光性樹脂組成物層を形成した。続いて超高圧水銀灯を用いて積算照射量が３００ｍＪ／ｃｍ^2（エネルギー強度：２０ｍＷ／ｃｍ^2、ｉ線）となるように露光し、この基板をオーブンにて２３０℃／３０分間加熱した後、さらにオーブンにて２３０℃／２時間加熱した。

この硬化膜について、ＬＹＳＳＹ水蒸気透過度計（Ｓｙｓｔｅｃｈ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社製）　を用いて水蒸気透過率の評価を行った。

その結果を下記表に示した。Ａ～Ｃが好ましい。

Ａ：１ｇ／ｍ^2・ｄａｙ未満

Ｂ：１ｇ／ｍ^2・ｄａｙ以上　５ｇ／ｍ^2・ｄａｙ未満

Ｃ：５ｇ／ｍ^2・ｄａｙ以上　１０ｇ／ｍ^2・ｄａｙ未満

Ｄ：１０ｇ／m^2・ｄａｙ以上　５０ｇ／m^2・ｄａｙ未満

Ｅ：５０ｇ／m^2・ｄａｙ以上

[0198] ＜感度の評価＞

ガラス基板（ＥＡＧＬＥ　ＸＧ、０．７ｍｍ厚（コーニング社製））を、ヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）蒸気下に３０秒曝し、各感光性樹脂組成物をスピンコートした後、９０℃／１２０秒ホットプレート上でプリベークして溶剤を揮発させ、膜厚３．０μｍの感光性樹脂組成物層を形成した。

次に、得られた感光性樹脂組成物層を、キヤノン（株）製　ＭＰＡ　５５００ＣＦ（高圧水銀灯）を用いて、所定のマスクを介して露光した。そして、露光後の感光性樹脂組成物層を、アルカリ現像液（０．４％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）で２３℃／６０秒間現像した後、超純水で２０秒リンスした。これらの操作により５μｍのホールを解像する時の最適ｉ線露光量（Ｅｏｐｔ）を感度とした。

Ａ：２０ｍＪ／ｃm^2未満

Ｂ：２０ｍＪ／ｃm^2以上、４０ｍＪ／ｃm^2未満

Ｃ：４０ｍＪ／ｃm^2以上、８０ｍＪ／ｃm^2未満

Ｄ：８０ｍＪ／ｃm^2以上、１６０ｍＪ／ｃm^2未満

Ｅ：１６０ｍＪ／ｃm^2以上

[0199] ＜硬化膜密着性＞

Ｍｏ（モリブデン）薄膜が成膜されたガラス基板上に、各感光性樹脂組成物をスピンコートした後、９０℃／１２０秒ホットプレート上でプリベークして溶剤を揮発させ、膜厚３．０μｍの感光性樹脂組成物層を形成した。続いて超高圧水銀灯を用いて積算照射量が３００ｍＪ／ｃm^2（エネルギー強度：２０ｍＷ／ｃm^2、ｉ線）となるように露光し、その後、この基板をオーブンにて２３０℃／３０分加熱して硬化膜を得た。

次に、硬化膜にカッターを用いて、縦横に１ｍｍの間隔で切り込みを入れ、スコッチテープを用いてテープ剥離試験（１００マスクロスカット法：ＪＩＳ５６００に準拠）を行った。テープ裏面に転写された硬化膜の面積から硬

化膜と基板間の密着性を評価した。その結果を下記表に示した。数値としては小さいほど下地基板との密着性が高く、ＡまたはＢが実用レベルである。

Ａ：転写された面積が１％未満

Ｂ：転写された面積が１％以上５％未満

Ｃ：転写された面積が５％以上１０％未満

Ｄ：転写された面積が１０％以上５０％未満

Ｅ：転写された面積が５０％以上

[0200] 前記結果から明らかなとおり、本発明の感光性樹脂組成物を用いることにより、高い感度を維持しつつ、誘電率が低く、吸湿性が低い硬化膜を得ることができた。また、感光性樹脂組成物の（Ａ）重合体成分の全構成単位中、構成単位（ａ４）を４０モル％以下含有させることによって、本発明の感光性樹脂組成物を硬化膜としたときの硬化膜と基板との間の密着性をより向上させることができた。

[0201] ＜実施例３２＞

実施例３２は、実施例１において、露光機を、キヤノン（株）製　ＭＰＡ５５００ＣＦから、Ｎｉｋｏｎ（株）製ＦＸ－８０３Ｍ（ｇｈ－Ｌｉｎｅステッパ）に変更した以外は同様に行った。感度の評価は実施例１と同レベルであった。

[0202] ＜実施例３３＞

実施例３３は、実施例１において、露光機を、キヤノン（株）製　ＭＰＡ５５００ＣＦから、３５５ｎｍレーザー露光機に変更して３５５ｎｍレーザー露光を行った以外は同様に行った。ここで、３５５ｎｍレーザー露光機としては、株式会社ブイテクノロジー社製の「ＡＥＧＩＳ」を使用し（波長３５５ｎｍ、パルス幅６ｎｓｅｃ）、露光量はＯＰＨＩＲ社製の「ＰＥ１０Ｂ－Ｖ２」を用いて測定した。

感度の評価は実施例１と同レベルであった。

[0203] ＜実施例３４＞

特許第３３２１００３号公報の図１に記載のアクティブマトリクス型液晶

表示装置において、層間絶縁膜として硬化膜１７を以下のようにして形成し、実施例３４の液晶表示装置を得た。すなわち、実施例１の感光性樹脂組成物を用い、層間絶縁膜として硬化膜１７を形成した。

すなわち、特許第３３２１００３号公報の５８段落の基板と層間絶縁膜１７の濡れ性を向上させる前処理として、基板をヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）蒸気下に３０秒曝し、その後、実施例１の感光性樹脂組成物をスピンコート塗布した後、９０℃で２分ホットプレート上でプリベークして溶剤を揮発させ、膜厚３μｍの感光性樹脂組成物層を形成した。次に、得られた感光性樹脂組成物層を、キヤノン（株）製　ＭＰＡ　５５００ＣＦ（高圧水銀灯）を用いて、１０μｍφのホールパターンのマスクを介して４０ｍＪ／ｃｍ^2（エネルギー強度：２０ｍＷ／ｃｍ^2、ｉ線）となるよう露光した。そして、露光後の感光性樹脂組成物層を、アルカリ現像液（０．４％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）で２３℃／６０秒間パドル現像した後、超純水で２０秒リンスした。続いて超高圧水銀灯を用いて積算照射量が３００ｍＪ／ｃｍ^2（エネルギー強度：２０ｍＷ／ｃｍ^2、ｉ線）となるように全面露光し、その後、この基板をオーブンにて２３０℃で３０分加熱して硬化膜を得た。

前記感光性樹脂組成物を塗布する際の塗布性は良好で、露光、現像、焼成の後に得られた硬化膜には、しわやクラックの発生は認められなかった。

[0204] 得られた液晶表示装置に対して、駆動電圧を印加したところ、良好な表示特性を示し、信頼性の高い液晶表示装置であることが分かった。

[0205] ＜実施例３５＞

実施例３４と以下のプロセスのみ変更して、同様の液晶表示装置を得た。すなわち、基板の前処理であるヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）処理を省いて、実施例１の感光性樹脂組成物を塗布した場合でも、得られた硬化膜として、パターンの欠けや剥がれの無い良好な状態であった。また液晶表示装置としての性能も実施例３４と同様に良好であった。これは本発明の組成物が基板との密着性に優れるためであると思われる。生産性を向上させる観

点では、前記基板の前処理の工程を省くことも好ましい。

[0206] ＜実施例３６＞

実施例３４と以下のプロセスのみ変更して、同様の液晶表示装置を得た。すなわち、プリベーク後に減圧乾燥工程（ＶＣＤ）を導入しても、得られた硬化膜として、パターンの欠けや剥がれの無い良好な状態であった。また液晶表示装置としての性能も実施例３４と同様に良好であった。組成物の固形分濃度や膜厚に応じて、塗布ムラを抑制する観点から、減圧乾燥工程を導入することも好ましい。

[0207] ＜実施例３７＞

実施例３４と以下のプロセスのみ変更して、同様の液晶表示装置を得た。すなわち、マスク露光してから現像工程の間にＰＥＢ工程を導入しても、得られた硬化膜として、パターンの欠けや剥がれの無い良好な状態であった。また液晶表示装置としての性能も実施例３４と同様に良好であった。寸法安定性を高める観点では、ＰＥＢ工程を導入することも好ましい。

[0208] ＜実施例３８＞

実施例３４と以下のプロセスのみ変更して、同様の液晶表示装置を得た。すなわち、アルカリ現像液を０．４％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液から２．３８％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に変更しても、得られた硬化膜として、パターンの欠けや剥がれの無い良好な状態であった。また液晶表示装置としての性能も実施例３４と同様に良好であった。これは本発明の組成物が基板との密着性に優れるためであると思われる。

[0209] ＜実施例３９＞

実施例３４と以下のプロセスのみ変更して、同様の液晶表示装置を得た。すなわち、アルカリ現像方法をパドル現像からシャワー現像に変更しても、得られた硬化膜として、パターンの欠けや剥がれの無い良好な状態であった。また液晶表示装置としての性能も実施例３４と同様に良好であった。これは本発明の組成物が基板との密着性に優れるためであると思われる。

[0210] ＜実施例４０＞

実施例３４と以下のプロセスのみ変更して、同様の液晶表示装置を得た。すなわち、アルカリ現像液を０．４％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液から０．０４％のＫＯＨ水溶液に変更しても、得られた硬化膜として、パターンの欠けや剥がれの無い良好な状態であった。また液晶表示装置としての性能も実施例３４と同様に良好であった。これは本発明の組成物が基板との密着性に優れるためであると思われる。

[0211] ＜実施例４１＞

実施例３４と以下のプロセスのみ変更して、同様の液晶表示装置を得た。すなわち、現像・リンス後の全面露光の工程を省いて、オーブンにて２３０℃で３０分加熱して硬化膜を得た。得られた液晶表示装置としての性能は実施例３４と同様に良好であった。これは本発明の組成物が薬品耐性に優れるためであると思われる。生産性を向上させる観点では、全面露光の工程を省くことも好ましい。

[0212] ＜実施例４２＞

実施例３４と以下のプロセスのみ変更して、同様の液晶表示装置を得た。すなわち、全面露光の工程とオーブンでの２３０℃／３０分加熱工程の間に、１００℃で３分ホットプレート上で加熱する工程を追加した。得られた液晶表示装置としての性能は実施例３４と同様に良好であった。ホールパターンの形状を整えるという観点で、本工程を追加することも好ましい。

[0213] ＜実施例４３＞

実施例３４と以下のプロセスのみ変更して、同様の液晶表示装置を得た。すなわち、現像・リンスの工程と全面露光の工程の間に、１００℃で３分ホットプレート上で加熱する工程を追加した。得られた液晶表示装置としての性能は実施例３２と同様に良好であった。ホールパターンの形状を整えるという観点で、本工程を追加することも好ましい。

[0214] 薄膜トランジスター（ＴＦＴ）を用いた有機ＥＬ表示装置を以下の方法で作製した（図１参照）。

ガラス基板６上にボトムゲート型のＴＦＴ１を形成し、このＴＦＴ１を覆う状態でSi_3N_4から成る絶縁膜３を形成した。次に、この絶縁膜３に、ここでは図示を省略したコンタクトホールを形成した後、このコンタクトホールを介してＴＦＴ１に接続される配線２（高さ１．０μｍ）を絶縁膜３上に形成した。この配線２は、ＴＦＴ１間または、後の工程で形成される有機ＥＬ素子とＴＦＴ１とを接続するためのものである。

[0215] さらに、配線２の形成による凹凸を平坦化するために、配線２による凹凸を埋め込む状態で絶縁膜３上へ平坦化膜４を形成した。絶縁膜３上への平坦化膜４の形成は、実施例１の感光性樹脂組成物を基板上にスピン塗布し、ホットプレート上でプリベーク（９０℃／１２０秒）した後、マスク上から高圧水銀灯を用いてｉ線（３６５ｎｍ）を４５ｍＪ／ｃｍ^2（エネルギー強度２０ｍＷ／ｃｍ^2）照射した後、アルカリ水溶液（０．４％のＴＭＡＨ水溶液）にて現像してパターンを形成し、超高圧水銀灯を用いて積算照射量が３００ｍＪ／ｃｍ^2（エネルギー強度：２０ｍＷ／ｃｍ^2、ｉ線）となるように全面露光し、２３０℃／３０分間の加熱処理を行った。

感光性樹脂組成物を塗布する際の塗布性は良好で、露光、現像、焼成の後に得られた硬化膜には、しわやクラックの発生は認められなかった。さらに、配線２の平均段差は５００ｎｍ、作製した平坦化膜４の膜厚は２，０００ｎｍであった。

[0216] 次に、得られた平坦化膜４上に、ボトムエミッション型の有機ＥＬ素子を形成した。まず、平坦化膜４上に、ＩＴＯからなる第一電極５を、コンタクトホール７を介して配線２に接続させて形成した。その後、レジストを塗布、プリベークし、所望のパターンのマスクを介して露光し、現像した。このレジストパターンをマスクとして、ＩＴＯエッチャント用いたウエットエッチングによりパターン加工を行った。その後、レジスト剥離液（リムーバ１００、ＡＺエレクトロニックマテリアルズ社製）を用いて前記レジストパターンを５０℃で剥離した。こうして得られた第一電極５は、有機ＥＬ素子の陽極に相当する。

[0217] 次に、第一電極５の周縁を覆う形状の絶縁膜８を形成した。絶縁膜８には、実施例１の感光性樹脂組成物を用い、前記と同様の方法で絶縁膜８を形成した。この絶縁膜８を設けることによって、第一電極５とこの後の工程で形成する第二電極との間のショートを防止することができる。

[0218] さらに、真空蒸着装置内で所望のパターンマスクを介して、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層を順次蒸着して設けた。次いで、基板上方の全面にＡｌから成る第二電極を形成した。得られた前記基板を蒸着機から取り出し、封止用ガラス板と紫外線硬化型エポキシ樹脂を用いて貼り合わせることで封止した。

[0219] 以上のようにして、各有機ＥＬ素子にこれを駆動するためのＴＦＴ１が接続してなるアクティブマトリックス型の有機ＥＬ表示装置が得られた。駆動回路を介して電圧を印加したところ、良好な表示特性を示し、信頼性の高い有機ＥＬ表示装置であることが分かった。

符号の説明

[0220] １：ＴＦＴ（薄膜トランジスタ）

２：配線

３：絶縁膜

４：平坦化膜

５：第一電極

６：ガラス基板

７：コンタクトホール

８：絶縁膜

１０：液晶表示装置

１２：バックライトユニット

１４，１５：ガラス基板

１６：ＴＦＴ

１７：硬化膜

１８：コンタクトホール

１９：ＩＴＯ透明電極

２０：液晶

２２：カラーフィルタ

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）下記（Ａ１）および（Ａ２）の少なくとも一方を満たす重合体を含む重合体成分、

（Ａ１）（ａ１）酸基が酸分解性基で保護された残基を有する構成単位、および（ａ４）下記一般式（Ｓ）で表される構成単位、を有する重合体、

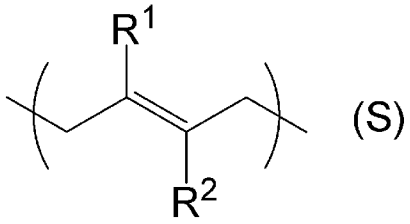
（Ａ２）（ａ１）酸基が酸分解性基で保護された残基を有する構成単位を有する重合体、および（ａ４）下記一般式（Ｓ）で表される構成単位を有する重合体、

（Ｂ）光酸発生剤、および

（Ｃ）溶剤

を含有する感光性樹脂組成物。

[化1]



（式（Ｓ）中、R^1およびR^2はそれぞれ水素原子、炭素数１～３の無置換のアルキル基または炭素数１～３のパーフルオロアルキル基を表す。）

[請求項2] 前記（Ａ）成分が、（ａ２）架橋性基を有する構成単位を含有する、請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項3] 前記（Ａ）成分のうち、前記（ａ４）の割合が５～７０モル％である、請求項１または２に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項4] 前記（Ａ）成分のうち、前記（ａ４）の割合が１５～５０モル％である、請求項３に記載の感光性樹脂組成物。

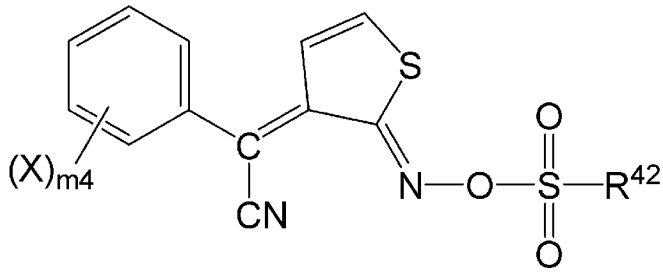
[請求項5] （ａ２）架橋性基を有する構成単位が、エポキシ基、オキセタニル基

、－ＮＨ－ＣＨ$_2$－Ｏ－Ｒ（Ｒは水素原子または炭素数１～２０のアルキル基）で表される基およびエチレン性不飽和基よりなる群から選ばれた少なくとも１つを含む構成単位を含有する、請求項２～４のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

［請求項6］ 前記（Ｂ）光酸発生剤が、下記一般式（Ｂ２）、（Ｂ３）および（Ｂ４）のいずれかで表されるオキシムスルホネート系酸発生剤である、請求項１～５のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

一般式（Ｂ２）

［化2］

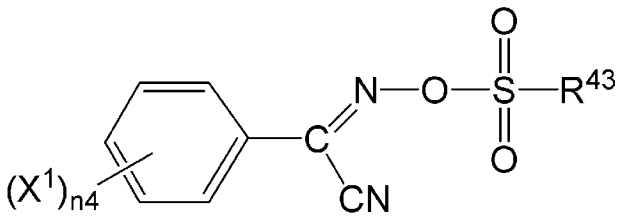


（B2）

（式（Ｂ２）中、R^{42}は、アルキル基またはアリール基を表し、Ｘは、アルキル基、アルコキシ基、または、ハロゲン原子を表し、ｍ４は、０～３の整数を表し、ｍ４が２または３であるとき、複数のＸは同一でも異なっていてもよい。）

一般式（Ｂ３）

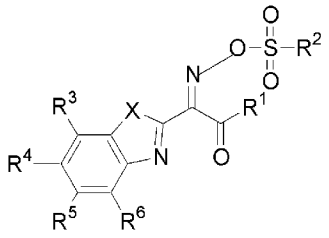
［化3］



（B3）

（式（Ｂ３）中、R^{43}は、アルキル基またはアリール基を表し、X^1は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、シアノ基またはニトロ基を表し、ｎ４は０～５の整数を表す。）

[化4]



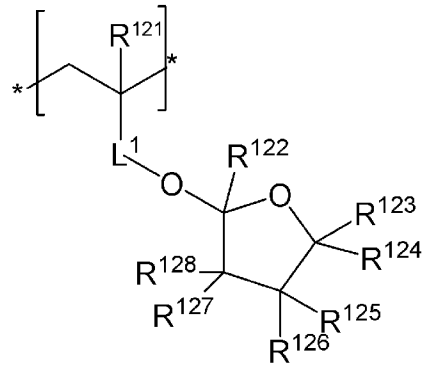
一般式（Ｂ４）

（式（Ｂ４）中、Ｒ[1]は、アルキル基またはアリール基を表し、Ｒ[2]は、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。Ｒ[3]～Ｒ[6]は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表す。但し、Ｒ[3]とＲ[4]、Ｒ[4]とＲ[5]、またはＲ[5]とＲ[6]が結合して脂環または芳香環を形成してもよい。Ｘは、－Ｏ－または－Ｓ－を表す。）

[請求項7] 前記酸基が酸分解性基で保護された残基を有する構成単位として、下記一般式（ａ１－１－３）で表される構造単位を有する、請求項１～６のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

一般式（ａ１－１－３）

[化5]



（式（ａ１－１－３）中、Ｒ[121]は水素原子または炭素数１～４のアルキル基を表し、Ｌ[1]はカルボニル基またはフェニレン基を表し、Ｒ[122]～Ｒ[128]はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数１～４のアルキル基を表す。）

[請求項8] （１）請求項１～７のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する工程、

（２）塗布された感光性樹脂組成物から溶剤を除去する工程、

（３）溶剤が除去された感光性樹脂組成物を活性光線により露光する工程、

（４）露光された感光性樹脂組成物を水性現像液により現像する工程、および、

（５）現像された感光性樹脂組成物を熱硬化するポストベーク工程、を含む硬化膜の製造方法。

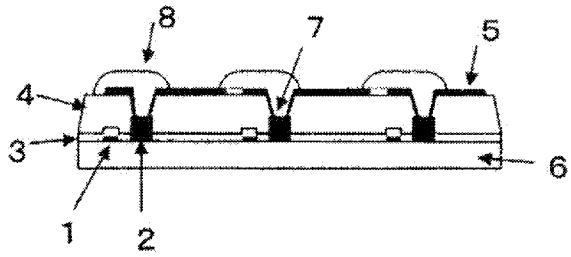
[請求項9] 前記現像する工程後、前記ポストベーク工程前に、現像された感光性樹脂組成物を全面露光する工程を含む、請求項８に記載の硬化膜の製造方法。

[請求項10] 請求項８または９に記載の硬化膜の製造方法により形成された硬化膜。

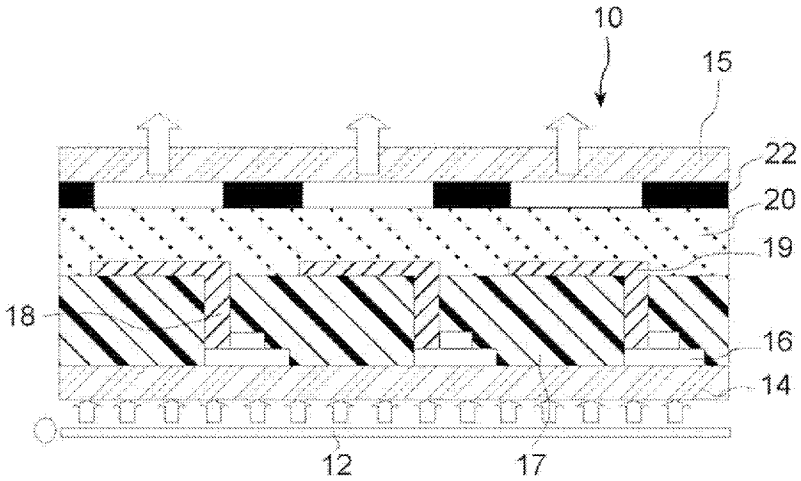
[請求項11] 層間絶縁膜である、請求項１０に記載の硬化膜。

[請求項12] 請求項１０または１１に記載の硬化膜を有する有機ＥＬ表示装置または液晶表示装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/080860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/039(2006.01)i, *C08F220/26*(2006.01)i, *C08F236/04*(2006.01)i, *G03F7/004*(2006.01)i, *H01L21/027*(2006.01)i, *H01L51/50*(2006.01)i, *H05B33/22*(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/039, C08F220/26, C08F236/04, G03F7/004, H01L21/027, H01L51/50, H05B33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-267284 A (Sumitomo Durez Co., Ltd.), 29 September 2000 (29.09.2000), entire text (Family: none)	1,3-4,7 2,5-6,8-12
X A	JP 7-219228 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 18 August 1995 (18.08.1995), claims 1 to 4; paragraph [0025]; example 3 (Family: none)	1,3-4 2,5-12
A	JP 2011-209692 A (Fujifilm Corp.), 20 October 2011 (20.10.2011), claims; examples & WO 2011/111424 A1 & CN 102792227 A & KR 10-2013-0014051 A	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 January, 2014 (21.01.14)	28 January, 2014 (28.01.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/080860

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-248331 A (JSR Corp.), 08 December 2011 (08.12.2011), claims; examples & WO 2011/135947 A1 & TW 201202738 A & CN 102870045 A & KR 10-2012-0140664 A	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０８０８６０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/039(2006.01)i, C08F220/26(2006.01)i, C08F236/04(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/22(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/039, C08F220/26, C08F236/04, G03F7/004, H01L21/027, H01L51/50, H05B33/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2000-267284 A (住友デュレズ株式会社) 2000.09.29, 全文（ファミリーなし）	1,3-4,7 2,5-6,8-12
X A	JP 7-219228 A (株式会社巴川製紙所) 1995.08.18, 請求項1-4, [0025], 実施例3（ファミリーなし）	1,3-4 2,5-12
A	JP 2011-209692 A (富士フイルム株式会社) 2011.10.20, 請求項及び実施例 & WO 2011/111424 A1 & CN 102792227 A & KR 10-2013-0014051 A	1-12

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２１．０１．２０１４	国際調査報告の発送日 ２８．０１．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　９８１２ 大瀧　真理 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2011-248331 A (ＪＳＲ株式会社) 2011.12.08, 請求項及び実施例 & WO 2011/135947 A1 & TW 201202738 A & CN 102870045 A & KR 10-2012-0140664 A	1-12