



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1898605 B

(45) 授权公告日 2010.08.18

(21) 申请号 200580001422.X

(22) 申请日 2005.02.18

(30) 优先权数据

114525/2004 2004.04.08 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.05.22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2005/003071 2005.02.18

(87) PCT申请的公布数据

W02005/101124 JA 2005.10.27

(73) 专利权人 JSR 株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 梶田彻 蓑轮贵树 志保浩司

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 邹雪梅

(51) Int. Cl.

G03F 7/023 (2006.01)

G02B 3/00 (2006.01)

(56) 对比文件

W0 03/036388 A1, 2003.05.01, 说明书第 1 页第 14-20 行, 第 2 页第 6 行至第 3 页第 4 行.

CN 1379060 A, 2002.11.13, 全文.

JP 特开 2003-140338 A, 2003.05.14, 全文.

JP 特开 2003-344998 A, 2003.12.03, 全文.

W0 03/017001 A1, 2003.02.27, 全文.

JP 特开 2000-327877 A, 2000.11.28, 权利要求 1-5、说明书第 [0001]-[0030], [0054]-[0056], [0061] 段.

US 6399267 B1, 2002.06.04, 说明书第 2 栏第 18 行至第 8 栏第 58 行, 第 12 栏第 9 行至第 13 栏第 10 行, 第 14 栏第 13-28 行.

JP 特开 2003-41224 A, 2003.02.13, 全文.

审查员 戴翀

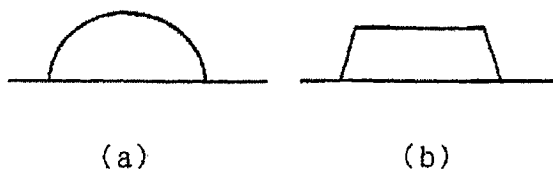
权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图 1 页

(54) 发明名称

辐射敏感性树脂组合物、层间绝缘膜和微透镜以及它们的制备方法

(57) 摘要

本发明提供适合形成层间绝缘膜或微透镜的辐射敏感性树脂组合物, 该组合物具有高辐射敏感度, 在显影步骤中具有显影宽容度, 即使超过最佳显影时间仍可形成良好的图案形状, 可容易地形成贴合性优异的图案状薄膜, 并且焙烘时产生的升华物减少。所述辐射敏感性树脂组合物含有 (A) 具有羧基和环氧基、且通过凝胶渗透色谱测定的经聚苯乙烯换算的重均分子量 (M_w) 与经聚苯乙烯换算的数均分子量 (M_n) 之比 (M_w/M_n) 为 1.7 以下的聚合物, 以及 (B) 1,2- 醌二叠氮基化合物。



1. 辐射敏感性树脂组合物,其特征在于:该组合物含有(A)和(B)1,2-醌二叠氮化合物,其中(A)是将含有以下成分(a1)、(a2)和(a3)的聚合性混合物用硫代羰基硫化合物作为控制剂进行活性自由基聚合而得到的共聚物,其通过凝胶渗透色谱测定的经聚苯乙烯换算的重均分子量 M_w 与经聚苯乙烯换算的数均分子量 M_n 之比即 M_w/M_n 为 1.5 以下,

(a1) 为选自下列的至少一种不饱和羧酸和/或不饱和羧酸酐:丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、柠康酸、中康酸、衣康酸、马来酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐、琥珀酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙]酯、邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙]酯、 ω -羧基聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯、5-羧基双环[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二羧基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羧基-5-甲基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羧基-5-乙基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羧基-6-甲基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羧基-6-乙基双环[2.2.1]庚-2-烯和5,6-二羧基双环[2.2.1]庚-2-烯无水物;

(a2) 为选自下列的至少一种含环氧基的不饱和化合物:丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、 α -乙基丙烯酸缩水甘油酯、 α -正丙基丙烯酸缩水甘油酯、 α -正丁基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸-3,4-环氧基丁酯、甲基丙烯酸-3,4-环氧基丁酯、丙烯酸-6,7-环氧基庚酯、甲基丙烯酸-6,7-环氧基庚酯、 α -乙基丙烯酸-6,7-环氧基庚酯、邻乙烯基苄基缩水甘油醚、间乙烯基苄基缩水甘油醚、对乙烯基苄基缩水甘油醚和甲基丙烯酸3,4-环氧基环己酯;

(a3) 为至少一种选自下列的不饱和化合物:甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己基酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸正月桂基酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸正硬脂基酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸2-甲基环己基酯、甲基丙烯酸三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基酯、甲基丙烯酸三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基氧基乙基酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸羟基甲酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸3-羟基丙酯、甲基丙烯酸4-羟基丁酯、一甲基丙烯酸二甘醇酯、甲基丙烯酸2,3-二羟基丙酯、2-甲基丙烯酰基乙基糖苷、甲基丙烯酸4-羟基苯基酯、丙烯酸环己基酯、丙烯酸2-甲基环己基酯、丙烯酸三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基酯、丙烯酸三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基氧基乙基酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸苯基酯、甲基丙烯酸苄基酯、丙烯酸苯基酯、丙烯酸苄基酯、马来酸二乙酯、富马酸二乙酯、衣康酸二乙酯、双环[2.2.1]庚-2-烯、5-甲基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-乙基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-甲氧基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-乙氧基双环[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二甲氧基双环[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二乙氧基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-叔丁氧基羰基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-环己氧基羰基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-苯氧基羰基双环[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二(叔丁氧基羰基)双环[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二(环己基氧基羰基)双环[2.2.1]庚-2-烯、5-(2'-羟基乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二羟基双环[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二(羟基甲基)双环[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二(2'-羟基乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羟基-5-甲基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羟基-5-乙基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羟基甲基-5-甲基双环[2.2.1]庚-2-烯、苯基马来酰亚胺、环己基马来酰亚胺、苄基马来酰亚胺、N-琥珀酰亚氨基-3-马来酰亚胺苯甲酸酯、N-琥珀酰亚氨基-4-马来酰亚胺丁酸酯、N-琥珀酰亚氨基-6-马来酰亚胺己酸酯、N-琥珀酰亚氨基-3-马来酰亚胺丙酸酯、N-(9-吡啶基)马来酰亚胺、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、间

甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对甲氧基苯乙烯、1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和乙酸乙烯酯；

其中,所述共聚物中,基于分别由上述化合物(a1)、(a2)和(a3)衍生的聚合单元的总量,含有由上述化合物(a1)衍生的聚合单元5~40重量%、由上述化合物(a2)衍生的聚合单元10~70重量%和上述化合物(a3)衍生的聚合单元5~70重量%。

2. 权利要求1的辐射敏感性树脂组合物,该组合物用于形成层间绝缘膜。
3. 权利要求1的辐射敏感性树脂组合物,该组合物用于形成微透镜。
4. 层间绝缘膜的形成方法,其特征在于按照下述顺序实施以下的步骤:
 - (1) 在基板上形成权利要求1的辐射敏感性树脂组合物的涂膜的步骤;
 - (2) 对该涂膜的至少一部分照射放射线的步骤;
 - (3) 显影步骤;以及
 - (4) 加热步骤。
5. 由权利要求4的方法形成的层间绝缘膜。
6. 微透镜的形成方法,其特征在于该方法包括按照下述顺序实施的以下步骤:
 - (1) 在基板上形成权利要求1的辐射敏感性树脂组合物的涂膜的步骤;
 - (2) 对该涂膜的至少一部分照射放射线的步骤;
 - (3) 显影步骤;以及
 - (4) 加热步骤。
7. 由权利要求6的方法形成的微透镜。

辐射敏感性树脂组合物、层间绝缘膜和微透镜以及它们的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及辐射敏感性树脂组合物、层间绝缘膜和微透镜以及它们的制备方法。

背景技术

[0002] 薄膜晶体管（以下称为“TFT”）型液晶显示元件或磁头元件、集成电路元件、固体摄像元件等电子元件中通常设有层间绝缘膜，以使层状配置的布线之间绝缘。作为形成层间绝缘膜的材料，由于优选使获得所需图案形状的步骤数少且具有充分平整性的材料，因此辐射敏感性树脂组合物得到广泛应用（参照日本特开 2001-354822 号公报和日本特开 2001-343743 号公报）。

[0003] 上述电子元件中，例如 TFT 型液晶显示元件是经过在上述层间绝缘膜的上面形成透明电极膜，再在其上形成液晶取向膜的步骤而制造的，因此层间绝缘膜在透明电极膜的形成步骤中暴露于高温条件下，又暴露于用于形成电极图案的保护膜的剥离液中，需要对它们具有足够的耐蚀性。

[0004] 近年来，TFT 型液晶显示元件的发展动向是大画面、高亮度、高清晰、高速响应、薄型化等，作为其中所使用的层间绝缘膜形成用组合物，要求高感度，对于所形成的层间绝缘膜，在低介电常数、高透射率等方面比以往的要求增加，要求更高的性能。

[0005] 另一方面，作为传真、电子复印机、固体摄像元件等的芯载彩色滤光片的成像光学系统或光纤连接器的光学系材料，使用了具有 3-100 μm 左右的透镜直径的微透镜、或者将这些微透镜规则地排列而成的微透镜阵列。

[0006] 已知微透镜或微透镜阵列的形成有以下的方法：形成对应于透镜的抗蚀图案，然后通过加热处理使其熔融，直接用作透镜的方法；将熔融的透镜图案作为掩模，通过干法蚀刻将透镜形状转印到基材上的方法等。上述透镜图案的形成中广泛使用了辐射敏感性树脂组合物（参照日本特开平 6-18702 号公报和日本特开平 6-136239 号公报）。

[0007] 形成了上述微透镜或微透镜阵列的元件在之后将用于以下的步骤：为了除去作为布线形成部分的焊盘上的各种绝缘膜，要涂布平整膜和蚀刻用保护膜，使用所需掩模进行曝光、显影，将焊盘部分的蚀刻抗蚀剂除去，接着通过蚀刻除去平整膜或各种绝缘膜，使焊盘部分露出。因此，在平整膜和蚀刻保护膜的成膜步骤以及蚀刻步骤中，微透镜或微透镜阵列必须具有耐溶剂性或耐热性。

[0008] 要求所述用于形成微透镜的辐射敏感性树脂组合物具有高感度，并且由其形成的微透镜具有所需的曲率半径，且为高耐热性、高透射率等。

[0009] 这样得到的层间绝缘膜或微透镜在其形成时的显影步骤中，若显影时间比最佳时间稍长一点，则显影液将渗透进图案和基板之间，容易发生剥离，因此必须严格控制显影时间，在产品的成品率方面有问题。

[0010] 这样，在由辐射敏感性树脂组合物形成层间绝缘膜或微透镜时，要求组合物为高感度，并且在形成步骤的显影步骤中，即使显影时间比规定时间长也不会发生图案的剥离，

显示良好的贴合性,且由其形成的层间绝缘膜具有高耐热性、高耐溶剂性、低介电常数、高透射率等。形成微透镜时,还要求微透镜具有良好的熔体形状(所需要的曲率半径)、高耐热性、高耐溶剂性、高透射率,但尚未见有满足上述要求的辐射敏感性树脂组合物。

[0011] 在形成上述层间绝缘膜或微透镜而进行的焙烘烧时产生的升华物可能污染生产线或装置,希望有产生的升华物得到减少的辐射敏感性树脂组合物。

发明内容

[0012] 本发明基于以上的情况而为。由此,本发明的目的在于提供一种辐射敏感性树脂组合物,该辐射敏感性树脂组合物具有高辐射敏感度;在显影步骤中具有显影宽容度,即使超过最佳显影时间,也能形成良好的图案;可容易地形成贴合性良好的图案状薄膜;焙烘时产生的升华物减少。

[0013] 本发明的其它目的在于提供一种辐射敏感性树脂组合物,该辐射敏感性树脂组合物在用于形成层间绝缘膜时,可以形成高耐热性、高耐溶剂性、高透射率、低介电常数的层间绝缘膜;用于形成微透镜时,可形成具有高透射率和良好熔体形状的微透镜,并且在焙烘时产生的升华物减少。

[0014] 本发明的另一目的在于提供使用上述辐射敏感性树脂组合物形成层间绝缘膜和微透镜的方法。

[0015] 本发明的又一目的在于提供由本发明的方法形成的层间绝缘膜和微透镜。

[0016] 本发明的其它目的和优点如以下说明。

[0017] 根据本发明的第一方面,本发明的上述目的和优点通过辐射敏感性树脂组合物来实现,其特征在于该组合物含有:(A)具有羧基和环氧基、且通过凝胶渗透色谱测定的经聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)与经聚苯乙烯换算的数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)为1.7以下的聚合物;以及(B)1,2-醌二叠氮化合物。

[0018] 第二方面,本发明的上述目的和优点通过层间绝缘膜或微透镜的形成方法来实现,其特征在于该方法按照下述顺序实施以下的步骤:

[0019] (1)在基板上形成上述辐射敏感性树脂组合物的涂膜的步骤;

[0020] (2)对该涂膜的至少一部分照射放射线的步骤;

[0021] (3)显影步骤;以及

[0022] (4)加热步骤。

[0023] 第三方面,本发明的目的和优点通过由上述方法形成的层间绝缘膜和微透镜来实现。

[0024] 附图简述

[0025] 图1是表示微透镜的截面形状的模式图。

[0026] 实施发明的最佳方式

[0027] 以下对本发明的辐射敏感性树脂组合物进行详述。

[0028] 共聚物(A)

[0029] 本发明中使用的共聚物(A)可将优选含有以下成分的聚合性混合物进行活性自由基聚合来获得:

[0030] (a1) 不饱和羧酸和/或不饱和羧酸酐(以下可称为化合物(a1))、

[0031] (a2) 含环氧基的不饱和化合物 (以下可称为化合物 (a2))、以及

[0032] (a3) (a1) 成分和 (a2) 成分以外的不饱和化合物 (以下可称为化合物 (a3))。

[0033] 例如,可在溶剂中、在聚合引发剂存在下,通过将含有化合物 (a1)、化合物 (a2) 和化合物 (a3) 的聚合性混合物进行活性自由基聚合来制备共聚物 (A)。

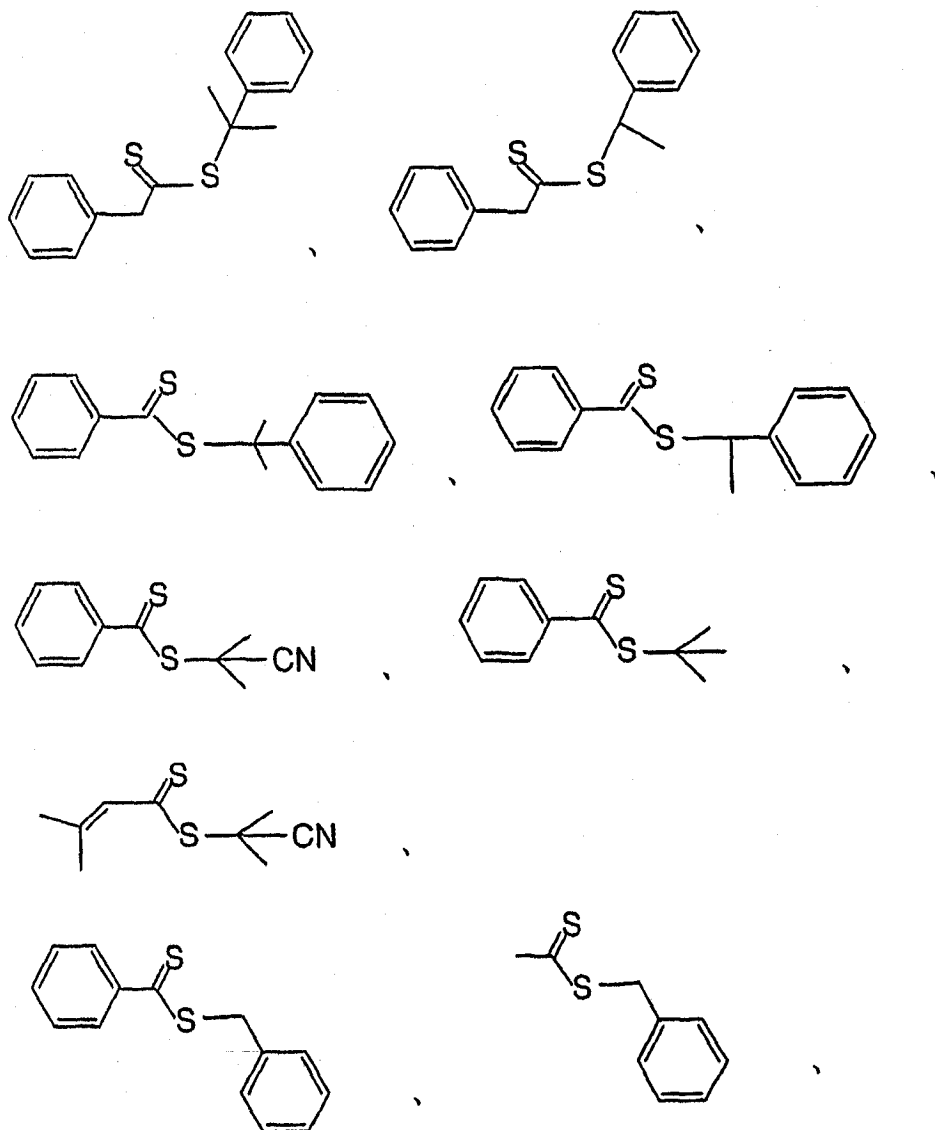
[0034] 上述得到的共聚物 (A) 所具有的羧基和环氧基分别来自化合物 (a1) 和化合物 (a2)。

[0035] 关于活性自由基聚合的引发剂系,人们提出了各种方案。例如可优选使用 Georges 等人发现的 TEMPO 系, Matyjaszewski 等人提出的由溴化铜、含溴酯化合物的组合构成的引发剂系, Higashimura 等人提出的由四氯化碳和钇 (II) 络合物的组合构成的引发剂系, 日本特表 2000-515181 号公报、日本特表 2002-500251 号公报以及日本特表 2004-518773 号公报记载的硫代羰基硫化合物和自由基引发剂的组合等。

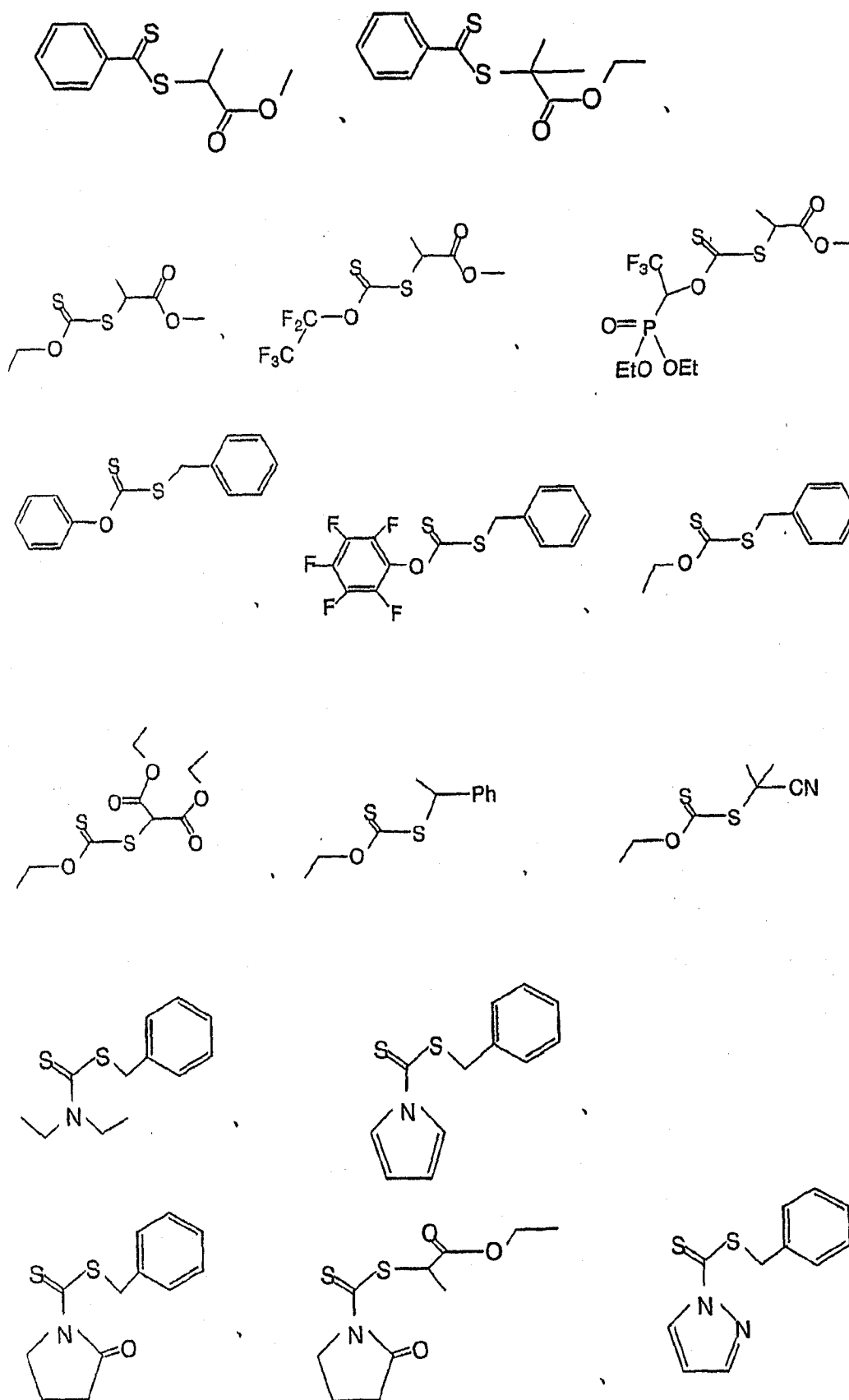
[0036] 为了获得本发明的聚合物 (A) 而优选的活性聚合引发剂系可以根据所使用的单体种类,适当选择增长末端不失活的体系,但从聚合效率等考虑,优选硫代羰基硫化合物和自由基引发剂的组合。这里,硫代羰基硫化合物例如有二硫代酯类、二硫代碳酸酯类、三硫代碳酸酯类、黄原酸酯类等。

[0037] 其具体例子可以是下式所示化合物。

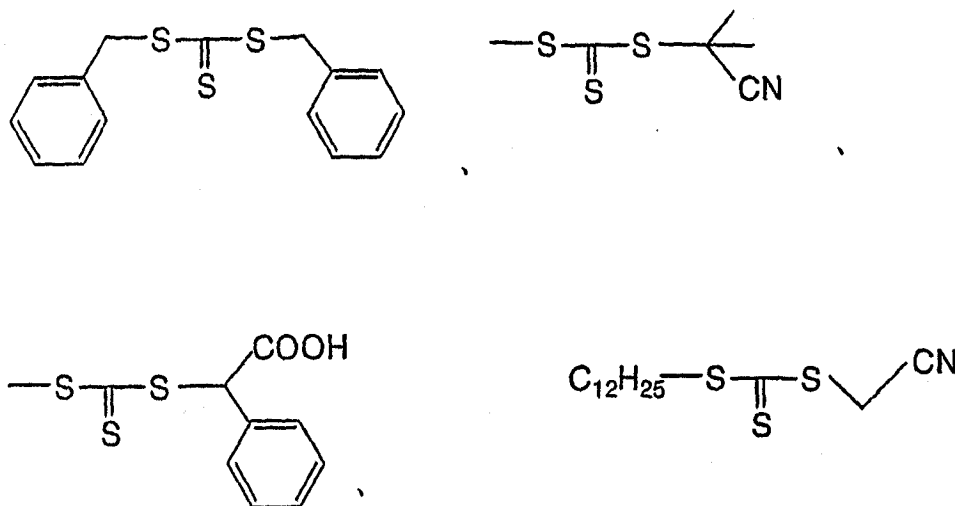
[0038]



[0039]



[0040]



[0041] 其中,可以例举二硫代苯甲酸苄基酯、S- 氰基甲基 -S- 十二烷基三硫代碳酸酯、吡唑-1- 二硫代羧酸苯基- 甲基酯、下述合成例 5 中使用的二硫代酯和下述合成例 6 中使用的黄原酸酯。

[0042] 自由基引发剂可以使用通常作为自由基聚合引发剂而已知的化合物,例如有:2, 2'- 偶氮二异丁腈、2,2'- 偶氮二-(2,4- 二甲基戊腈)、2,2'- 偶氮二-(4- 甲氧基-2, 4- 二甲基戊腈)等偶氮化合物;过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧新戊酸叔丁酯、1, 1'- 二-(叔丁基过氧基)环己烷等有机过氧化物;过氧化氢;含有上述过氧化物和还原剂的氧化还原型引发剂等。

[0043] 这些聚合引发剂可以单独或将 2 种以上混合使用。

[0044] 上述硫代羰基硫化物的用量相对于每 100 重量份聚合引发剂优选为 1-10,000 重量份,进一步优选 10-1,000 重量份。另外,相对于每 100 重量份含有含环氧基的聚合性不饱和化合物的单体混合物,自由基聚合引发剂的用量优选为 0.01-100 重量份,进一步优选 0.1-10 重量份。上述活性自由基聚合时的聚合温度没有特别限定,优选 0℃-100℃,进一步优选 10℃-85℃。

[0045] 根据引发剂系的不同,为了使聚合引发剂不失活,可使用通过适当保护基团对化合物(a1)的羧基进行保护的酯化合物(a1')进行聚合,然后再通过去保护得到共聚物(A)。

[0046] 本发明所使用的共聚物(A)中,优选由化合物(a1)衍生的聚合单元占分别由化合物(a1)、(a2)和(a3)衍生的聚合单元或重复单元总量的 5-40%重量,特别优选 10-30%重量。若使用该聚合单元低于 5%重量的共聚物,则显影步骤时难以溶解于碱水溶液中,而超过 40%重量的共聚物则有在碱水溶液中溶解性过大的倾向。

[0047] 化合物(a1)是具有自由基聚合性的不饱和羧酸和/或不饱和羧酸酐,例如有一元羧酸、二元羧酸、二羧酸酐、多元羧酸的单[(甲基)丙烯酰氧基烷基]酯、两末端分别具有羧基和羟基的聚合物的单(甲基)丙烯酸酯、具有羧基的多环式化合物及其无水物等。

[0048] 作为上述的具体例子,一元羧酸例如有丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等;

[0049] 二元羧酸例如有马来酸、富马酸、柠康酸、中康酸、衣康酸等;

[0050] 二元羧酸酐例如有上述作为二元羧酸所列举的上述化合物的酸酐等;

[0051] 多元羧酸的单[(甲基)丙烯酰氧基烷基]酯例如有:琥珀酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙]酯、邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙]酯等;

[0052] 两末端分别具有羧基和羟基的聚合物的单(甲基)丙烯酸酯例如有:ω-羧基聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯等;

[0053] 具有羧基的多环式化合物及其无水物例如分别有:5-羧基双环[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二羧基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羧基-5-甲基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羧基-5-乙基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羧基-6-甲基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羧基-6-乙基双环[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二羧基双环[2.2.1]庚-2-烯无水物等。

[0054] 其中,优选使用一元羧酸、二元羧酸酐,从共聚反应性、在碱水溶液中的溶解性和容易购得的角度考虑,特别优选使用丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐。它们可以单独或组合使用。

[0055] 对保护化合物(a1)的羧基的保护基没有特别限定,可以使用作为羧基的保护基而公知的基团。例如有:三烷基甲硅烷基、1-烷氧基烷基、环状1-烷氧基烷基等。更具体来讲,例如有:三甲基甲硅烷基、二甲基丁基甲硅烷基、1-乙氧基乙基、1-丙氧基乙基、四氢呋喃基、四氢吡喃基、三苯基甲基等。

[0056] 本发明所使用的共聚物(A)中,优选由化合物(a2)衍生的聚合单元占分别由化合物(a1)、(a2)和(a3)衍生的聚合单元总量的10-70%重量,特别优选20-60%重量。该聚合单元低于10%重量时,所得层间绝缘膜或微透镜的耐热性或表面硬度有降低的倾向,而该聚合单元的量超过70%重量时,辐射敏感性树脂组合物的保存稳定性有降低的倾向。

[0057] 化合物(a2)是具有自由基聚合性的含环氧基不饱和化合物。其例子有:丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、α-乙基丙烯酸缩水甘油酯、α-正丙基丙烯酸缩水甘油酯、α-正丁基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸-3,4-环氧基丁酯、甲基丙烯酸-3,4-环氧基丁酯、丙烯酸-6,7-环氧基庚酯、甲基丙烯酸-6,7-环氧基庚酯、α-乙基丙烯酸-6,7-环氧基庚酯、邻乙烯基苄基缩水甘油醚、间乙烯基苄基缩水甘油醚、对乙烯基苄基缩水甘油醚等。其中,从共聚反应性和提高所得层间绝缘膜或微透镜的耐热性、表面硬度的角度考虑,优选使用甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸-6,7-环氧基庚酯、邻乙烯基苄基缩水甘油醚、间乙烯基苄基缩水甘油醚、对乙烯基苄基缩水甘油醚、甲基丙烯酸3,4-环氧基环己酯。它们可以单独或组合使用。

[0058] 本发明所使用的共聚物(A)中,优选由化合物(a3)衍生的聚合单元占分别由化合物(a1)、(a2)和(a3)衍生的聚合单元总量的5-70%重量,特别优选5-50%重量。该聚合单元低于5%重量时,辐射敏感性树脂组合物的保存稳定性有降低的倾向,而超过70%重量时,在形成层间绝缘膜或微透镜工艺的显影步骤中,可能难以溶解于碱水溶液。

[0059] 化合物(a3)只要是具有自由基聚合性的不饱和化合物即可,没有特别限定,例如可以是:甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸环烷基酯、具有羟基的甲基丙烯酸酯、丙烯酸环烷基酯、甲基丙烯酸芳基酯、丙烯酸芳基酯、不饱和二羧酸二酯、双环不饱和化合物、马来酰亚胺化合物、不饱和芳族化合物、共轭二烯。

[0060] 作为上述的具体例子,甲基丙烯酸烷基酯例如有甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己基酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸正月桂基酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸正硬脂基酯等;

[0061] 丙烯酸烷基酯例如有丙烯酸甲酯、丙烯酸异丙酯等;

[0062] 甲基丙烯酸环烷基酯例如有：甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸 2-甲基环己基酯、甲基丙烯酸三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷-8-基酯、甲基丙烯酸三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷-8-基氧基乙基酯、甲基丙烯酸异冰片酯等；

[0063] 具有羟基的甲基丙烯酸酯例如有：甲基丙烯酸羟基甲酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸 3-羟基丙酯、甲基丙烯酸 4-羟基丁酯、一甲基丙烯酸二甘醇酯、甲基丙烯酸 2,3-二羟基丙酯、2-甲基丙烯酰基乙基糖苷、甲基丙烯酸 4-羟基苯基酯等；

[0064] 丙烯酸环烷基酯例如有丙烯酸环己基酯、丙烯酸 2-甲基环己基酯、丙烯酸三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷-8-基酯、丙烯酸三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷-8-基氧基乙基酯、丙烯酸异冰片酯等；

[0065] 甲基丙烯酸芳基酯例如有甲基丙烯酸苯基酯、甲基丙烯酸苄基酯等；

[0066] 丙烯酸芳基酯例如有丙烯酸苯基酯、丙烯酸苄基酯等；

[0067] 饱和和二羧酸二酯例如有马来酸二乙酯、富马酸二乙酯、衣康酸二乙酯等；

[0068] 双环不饱和化合物例如有：双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-甲基双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-乙基双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-甲氧基双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-乙氧基双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5,6-二甲氧基双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5,6-二乙氧基双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-叔丁氧基羰基双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-环己氧基羰基双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-苯氧基羰基双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5,6-二(叔丁氧基羰基)双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5,6-二(环己氧基羰基)双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-(2'-羟基乙基)双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5,6-二羟基双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5,6-二(羟基甲基)双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5,6-二(2'-羟基乙基)双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-羟基-5-甲基双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-羟基-5-乙基双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-羟基甲基-5-甲基双环 [2.2.1] 庚-2-烯等；

[0069] 马来酰亚胺化合物例如有：苯基马来酰亚胺、环己基马来酰亚胺、苄基马来酰亚胺、N-琥珀酰亚氨基-3-马来酰亚胺苯甲酸酯、N-琥珀酰亚氨基-4-马来酰亚胺丁酸酯、N-琥珀酰亚氨基-6-马来酰亚胺己酸酯、N-琥珀酰亚氨基-3-马来酰亚胺丙酸酯、N-(9-吡啶基)马来酰亚胺等；

[0070] 不饱和芳族化合物例如有苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对甲氧基苯乙烯等；

[0071] 共轭二烯例如有 1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯等；

[0072] 其它不饱和化合物例如有：丙烯腈、甲基丙烯腈、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、乙酸乙烯酯。

[0073] 其中，优选使用甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸环烷基酯、双环不饱和化合物、不饱和芳族化合物、共轭二烯，其中，从共聚反应性和在碱水溶液中的溶解性的角度考虑，特别优选苯乙烯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷-8-基酯、对甲氧基苯乙烯、丙烯酸 2-甲基环己酯、1,3-丁二烯、双环 [2.2.1] 庚-2-烯。它们可以单独或组合使用。

[0074] 本发明中所使用的共聚物 (A) 的优选具体例子例如有：甲基丙烯酸 / 苯乙烯 / 甲基丙烯酸三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷-8-基酯 / 甲基丙烯酸缩水甘油酯 / 甲基丙烯酸四氢糠酯共聚物、甲基丙烯酸 / 苯乙烯 / 甲基丙烯酸三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷-8-基酯 / 甲基丙烯酸缩水甘油酯 / 对乙烯基苄基缩水甘油醚 / 甲基丙烯酸四氢糠酯共聚物、甲基丙烯酸 / 苯乙

烯 / 甲基丙烯酸三环 [5. 2. 1. 0^{2,6}] 癸烷 -8- 基酯 / 甲基丙烯酸缩水甘油酯 / 聚乙二醇单甲基丙烯酸酯共聚物、甲基丙烯酸 / 苯乙烯 / 甲基丙烯酸三环 [5. 2. 1. 0^{2,6}] 癸烷 -8- 基酯 / 甲基丙烯酸缩水甘油酯 / 聚丙二醇单甲基丙烯酸酯共聚物。

[0075] 本发明所使用的共聚物 (A) 通过凝胶渗透色谱测定的经聚苯乙烯换算的重均分子量 (以下称为 “Mw”) 与经聚苯乙烯换算的数均分子量 (以下称为 “Mn”) 之比 (Mw/Mn) 为 1.7 以下, 优选 1.5 以下。Mw/Mn 超过 1.7, 则所得层间绝缘膜或微透镜的图案形状变差。另外, Mw 优选为 2×10^3 – 1×10^5 , 更优选 5×10^3 – 5×10^4 , Mw 低于 2×10^3 , 则可能显影宽容度不足, 所得被膜的留膜率等降低, 或所得层间绝缘膜或微透镜的图案形状、耐热性等差。另一方面, Mw 超过 1×10^5 , 则感度降低, 或图案形状差。Mn 优选为 1.2×10^3 – 1×10^5 , 更优选 2.9×10^3 – 5×10^4 。含有上述共聚物 [A] 的辐射敏感性树脂组合物在显影时不产生显影残留, 可容易地形成规定的图案形状。

[0076] 并且, 本发明所使用的共聚物 (A) 通过凝胶渗透色谱测定的残留单体量优选低于 5.0%, 更优选低于 3.0%, 特别优选低于 2.0%。通过使用所述残留单体含量的共聚物, 可得到焙烘时的升华物减少的保护膜。

[0077] 本发明中, 共聚物 (A) 可以单独或将 2 种以上混合使用。

[0078] 共聚物 (A) 的制备中所使用的溶剂例如有: 醇、醚、二醇醚、乙二醇烷基醚乙酸酯、二甘醇、丙二醇单烷基醚、丙二醇烷基醚乙酸酯、丙二醇烷基醚丙酸酯、芳族烃、酮、酯等。

[0079] 它们的具体例子如下:

[0080] 作为醇, 例如有甲醇、乙醇、苄醇、2- 苯基乙基醇、3- 苯基 -1- 丙醇等;

[0081] 醚类例如有四氢呋喃等;

[0082] 二醇醚例如有: 乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚等;

[0083] 乙二醇烷基醚乙酸酯例如有甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、乙二醇单丁基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯等;

[0084] 二甘醇例如有二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、二甘醇二甲基醚、二甘醇二乙基醚、二甘醇乙基甲基醚等;

[0085] 丙二醇单烷基醚例如有: 丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚等、丙二醇单丙基醚、丙二醇单丁基醚等;

[0086] 丙二醇烷基醚乙酸酯例如有丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、丙二醇丁基醚乙酸酯等;

[0087] 丙二醇烷基醚丙酸酯例如有丙二醇甲基醚丙酸酯、丙二醇乙基醚丙酸酯、丙二醇丙基醚丙酸酯、丙二醇丁基醚丙酸酯等;

[0088] 芳族烃例如有甲苯、二甲苯等;

[0089] 酮例如有甲基乙基酮、环己酮、4- 羟基 -4- 甲基 -2- 戊酮等;

[0090] 酯例如有: 乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、2- 羟基丙酸乙酯、2- 羟基 -2- 甲基丙酸甲酯、2- 羟基 -2- 甲基丙酸乙酯、羟基乙酸甲酯、羟基乙酸乙酯、羟基乙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、3- 羟基丙酸甲酯、3- 羟基丙酸乙酯、3- 羟基丙酸丙酯、3- 羟基丙酸丁酯、2- 羟基 -3- 甲基丁酸甲酯、甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸丙酯、乙氧基乙酸丁酯、丙氧基乙酸甲酯、丙氧基乙酸乙酯、丙氧基乙酸丙酯、丙氧基乙酸丁酯、丁

氧基乙酸甲酯、丁氧基乙酸乙酯、丁氧基乙酸丙酯、丁氧基乙酸丁酯、2- 甲氧基丙酸甲酯、2- 甲氧基丙酸乙酯、2- 甲氧基丙酸丙酯、2- 甲氧基丙酸丁酯、2- 乙氧基丙酸甲酯、2- 乙氧基丙酸乙酯、2- 乙氧基丙酸丙酯、2- 乙氧基丙酸丁酯、2- 丁氧基丙酸甲酯、2- 丁氧基丙酸乙酯、2- 丁氧基丙酸丙酯、2- 丁氧基丙酸丁酯、3- 甲氧基丙酸甲酯、3- 甲氧基丙酸乙酯、3- 甲氧基丙酸丙酯、3- 甲氧基丙酸丁酯、3- 乙氧基丙酸甲酯、3- 乙氧基丙酸乙酯、3- 乙氧基丙酸丙酯、3- 乙氧基丙酸丁酯、3- 丙氧基丙酸甲酯、3- 丙氧基丙酸乙酯、3- 丙氧基丙酸丙酯、3- 丙氧基丙酸丁酯、3- 丁氧基丙酸甲酯、3- 丁氧基丙酸乙酯、3- 丁氧基丙酸丙酯、3- 丁氧基丙酸丁酯等酯。

[0091] 其中, 优选乙二醇烷基醚乙酸酯、二甘醇、丙二醇单烷基醚、丙二醇烷基醚乙酸酯, 其中特别优选二甘醇二甲基醚、二甘醇乙基甲基醚、丙二醇甲基醚、丙二醇甲基醚乙酸酯。

[0092] (B) 成分

[0093] 本发明所使用的 (B) 成分是经放射线照射而产生羧酸的 1,2- 萘醌二叠氮化合物, 可以使用酚性化合物或醇性化合物 (以下称为 “母核”) 与 1,2- 萘醌二叠氮基磺酰卤的缩合物。

[0094] 上述母核例如有三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、五羟基二苯甲酮、六羟基二苯甲酮、(多羟基苯基) 烷烃、其它母核。

[0095] 它们的具体例子如下 :

[0096] 三羟基二苯甲酮例如有 : 2,3,4- 三羟基二苯甲酮、2,4,6- 三羟基二苯甲酮等 ;

[0097] 四羟基二苯甲酮例如有 : 2,2',4,4' - 四羟基二苯甲酮、2,3,4,3' - 四羟基二苯甲酮、2,3,4,4' - 四羟基二苯甲酮、2,3,4,2' - 四羟基 -4' - 甲基二苯甲酮、2,3,4,4' - 四羟基 -3' - 甲氧基二苯甲酮等 ;

[0098] 五羟基二苯甲酮例如有 : 2,3,4,2',6' - 五羟基二苯甲酮等 ;

[0099] 六羟基二苯甲酮例如有 : 2,4,6,3',4',5' - 六羟基二苯甲酮、3,4,5,3',4',5' - 六羟基二苯甲酮等 ;

[0100] (多羟基苯基) 烷烃例如有 : 二 (2,4- 二羟基苯基) 甲烷、二 (对羟基苯基) 甲烷、三 (对羟基苯基) 甲烷、1,1,1- 三 (对羟基苯基) 乙烷、二 (2,3,4- 三羟基苯基) 甲烷、2,2- 二 (2,3,4- 三羟基苯基) 丙烷、1,1,3- 三 (2,5- 二甲基 -4- 羟基苯基) -3- 苯基丙烷、4,4'-[1-[4-[1-[4- 羟基苯基]-1- 甲基乙基] 苯基] 亚乙基] 双酚、二 (2,5- 二甲基 -4- 羟基苯基) -2- 羟基苯基甲烷、3,3,3',3' - 四甲基 -,1' - 螺二茛 -5,6,7,5',6',7' - 己醇、2,2,4- 三甲基 -7,2',4' - 三羟基黄烷等 ;

[0101] 其它母核例如有 : 2- 甲基 -2-(2,4- 二羟基苯基)-4-(4- 羟基苯基)-7- 羟基苯并二氢吡喃、2-[双 { (5- 异丙基 -4- 羟基 -2- 甲基) 苯基 } 甲基]、1-[1-(3-{1-(4- 羟基苯基)-1- 甲基乙基 }-4,6- 二羟基苯基)-1- 甲基乙基]-3-(1-(3-{1-(4- 羟基苯基)-1- 甲基乙基 }-4,6- 二羟基苯基)-1- 甲基乙基) 苯、4,6- 双 {1-(4- 羟基苯基)-1- 甲基乙基 }-1,3- 二羟基苯。

[0102] 还优选使用将上述例举的母核中的酯键改为酰胺键的 1,2- 萘醌二叠氮基磺酰胺类, 例如 2,3,4- 三羟基二苯甲酮 -1,2- 萘醌二叠氮基 -4- 磺酰胺等。

[0103] 这些母核中, 优选 2,3,4,4' - 四羟基二苯甲酮、4,4'-[1-[4-[1-[4- 羟基苯基]-1- 甲基乙基] 苯基] 亚乙基] 双酚。

[0104] 作为 1,2-萘醌二叠氮基磺酰卤,优选 1,2-萘醌二叠氮基磺酰氯,其具体例子有:1,2-萘醌二叠氮基-4-磺酰氯和 1,2-萘醌二叠氮基-5-磺酰氯,其中优选使用 1,2-萘醌二叠氮基-5-磺酰氯。

[0105] 缩合反应中,相对于 1 当量酚性化合物或醇性化合物中的 OH 基,可优选使用相当于 30-85%摩尔、更优选 50-70%摩尔的 1,2-萘醌二叠氮基磺酰卤。

[0106] 缩合反应可通过公知的方法实施。

[0107] 上述 (B) 成分可以单独或将 2 种以上组合使用。

[0108] 相对于 100 重量份共聚物 (A), (B) 成分的使用比例优选为 5-100 重量份,更优选为 10-50 重量份。该比例低于 5 重量份时,放射线照射部分和未照射部分在作为显影液的碱水溶液中的溶解度差小,难以制图案,另外所得层间绝缘膜或微透镜的耐热性和耐溶剂性不足。另一方面,该比例超过 100 重量份时,放射线照射部分在上述碱水溶液中的溶解度不够,难以显影。

[0109] 其它成分

[0110] 本发明的辐射敏感性树脂组合物除含有上述共聚物 (A) 和 (B) 成分之外,还可根据需要含有 (C) 感热性酸生成化合物、(D) 具有至少一个烯键式不饱和双键的聚合性化合物、(E) 共聚物 (A) 以外的环氧树脂、(F) 表面活性剂或 (G) 胶粘助剂等。

[0111] 上述 (C) 感热性酸生成化合物可用于提高耐热性或硬度。其具体例子有:铈盐、苯并噻唑鎓盐、铵盐、鎓盐等鎓盐。

[0112] 上述铈盐的具体例子有:烷基铈盐、苄基铈盐、二苄基铈盐、取代苄基铈盐等。

[0113] 上述的具体例子如下:

[0114] 烷基铈盐例如有:六氟锑酸 4-乙酰苯基二甲基铈、六氟锑酸 4-乙酰氧基苯基二甲基铈、六氟锑酸二甲基-4-(苄基氧基羰基氧基)苯基铈、六氟锑酸二甲基-4-(苯甲酰氧基)苯基铈、六氟锑酸二甲基-4-(苯甲酰氧基)苯基铈、六氟锑酸二甲基-3-氯-4-乙酰氧基苯基铈等;

[0115] 苄基铈盐例如有:六氟锑酸苄基-4-羟基苯基甲基铈、六氟磷酸苄基-4-羟基苯基甲基铈、六氟锑酸 4-乙酰氧基苯基苄基甲基铈、六氟锑酸苄基-4-甲氧基苯基甲基铈、六氟锑酸苄基-2-甲基-4-羟基苯基甲基铈、六氟锑酸苄基-3-氯-4-羟基苯基甲基铈、六氟磷酸 4-甲氧基苄基-4-羟基苯基甲基铈等;

[0116] 二苄基铈盐例如有:六氟锑酸二苄基-4-羟基苯基铈、六氟磷酸二苄基-4-羟基苯基铈、六氟锑酸 4-乙酰氧基苯基二苄基铈、六氟锑酸二苄基-4-甲氧基苯基铈、六氟锑酸二苄基-3-氯-4-羟基苯基铈、六氟锑酸二苄基-3-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基铈、六氟磷酸苄基-4-甲氧基苄基-4-羟基苯基铈等;

[0117] 取代苄基铈盐例如有:六氟锑酸对氯苄基-4-羟基苯基甲基铈、六氟锑酸对硝基苄基-4-羟基苯基甲基铈、六氟磷酸对氯苄基-4-羟基苯基甲基铈、六氟锑酸对硝基苄基-3-甲基-4-羟基苯基甲基铈、六氟锑酸 3,5-二氯苄基-4-羟基苯基甲基铈、六氟锑酸邻氯苄基-3-氯-4-羟基苯基甲基铈等。

[0118] 上述苯并噻唑鎓盐的具体例子有:六氟锑酸 3-苄基苯并噻唑鎓、六氟磷酸 3-苄基苯并噻唑鎓、四氟硼酸 3-苄基苯并噻唑鎓、六氟锑酸 3-(对甲氧基苄基)苯并噻唑鎓、六氟锑酸 3-苄基-2-甲基硫代苯并噻唑鎓、六氟锑酸 3-苄基-5-氯苯并噻唑鎓等苄基苯并噻

唑鎓盐。

[0119] 其中优选使用铈盐和苯并噻唑鎓盐,特别优选使用六氟砷酸 4-乙酰氧基苯基二甲基铈、六氟锑酸苄基-4-羟基苯基甲基铈、六氟锑酸 4-乙酰氧基苯基苄基甲基铈、六氟锑酸二苄基-4-羟基苯基铈、六氟锑酸 4-乙酰氧基苯基苄基铈、六氟锑酸 3-苄基苯并噻唑鎓。

[0120] 它们的市售品有サンエイド SI-L85、サンエイド SI-L110、サンエイド SI-L145、サンエイド SI-L150、サンエイド SI-L160(三新化学工业(株)制造)等。

[0121] 相对于 100 重量份共聚物 (A), (C) 成分的使用比例优选为 20 重量份以下,更优选为 5 重量份以下。该用量超过 20 重量份时,涂膜形成步骤中将析出沉淀物,对涂膜的形成产生阻碍。

[0122] 作为上述 (D) 成分的具有至少一个烯键式不饱和双键的聚合性化合物(以下可以称为“D 成分”),优选例如单官能(甲基)丙烯酸酯、双官能(甲基)丙烯酸酯或三官能以上的(甲基)丙烯酸酯。

[0123] 上述单官能(甲基)丙烯酸酯例如有:(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸卡必醇酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸 3-甲氧基丁基酯、邻苯二甲酸 2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-2-羟基丙基酯等。它们的市售品例如有アロニックス M-101、アロニックス M-111、アロニックス M-114(以上为东亚合成(株)制造), KAYARAD TC-110S、KAYARAD TC-120S(以上为日本化药(株)制造),ビスコート 158、ビスコート 2311(以上为大阪有机化学工业(株)制造)等。

[0124] 上述双官能(甲基)丙烯酸酯例如有(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,9-壬二醇酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸丁二醇酯、双苯氧基乙醇苄二丙烯酸酯、双苯氧基乙醇苄二丙烯酸酯等。它们的市售品例如有アロニックス M-210、アロニックス M-240、アロニックス M-6200(以上为东亚合成(株)制造), KAYARAD HDDA、KAYARAD HX-220、KAYARAD R-604(以上为日本化药(株)制造),ビスコート 260、ビスコート 312、ビスコート 335HP(以上为大阪有机化学工业(株)制造)等。

[0125] 上述三官能以上的(甲基)丙烯酸酯例如有:三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、磷酸三((甲基)丙烯酰氧基乙基)酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、五(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯等。它们的市售品例如有アロニックス M-309、アロニックス M-400、アロニックス M-405、アロニックス M-450、アロニックス M-7100、アロニックス M-8030、アロニックス M-8060(以上为东亚合成(株)制造), KAYARAD TMPTA、KAYARAD DPHA、KAYARAD DPCA-20、KAYARAD DPCA-30、KAYARAD DPCA-60、KAYARAD DPCA-120(以上为日本化药(株)制造),ビスコート 295、ビスコート 300、ビスコート 360、ビスコート GPT、ビスコート 3PA、ビスコート 400(以上为大阪有机化学工业(株)制造)等。

[0126] 其中,优选使用三官能以上的(甲基)丙烯酸酯,其中特别优选三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯。

[0127] 这些单官能、双官能或三官能以上的(甲基)丙烯酸酯可以单独或组合使用。相对于 100 重量份共聚物 (A), (D) 成分的使用比例优选 50 重量份以下,更优选 30 重量份以

下。

[0128] 通过以上述比例含有 (D) 成分,可以提高由本发明的辐射敏感性树脂组合物得到的层间绝缘膜或微透镜的耐热性以及表面硬度等。该使用量超过 50 重量份,则在基板上形成辐射敏感性树脂组合物的涂膜的步骤中可能产生干膜的问题。

[0129] 对作为上述 (E) 成分的共聚物 (A) 以外的环氧树脂(以下可称为“E 成分”)没有限定,只要对相容性没有影响即可,优选双酚 A 型环氧树脂、可溶可熔酚醛型环氧树脂、甲酚可溶酚醛型环氧树脂、环状脂族环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、缩水甘油基胺型环氧树脂、杂环式环氧树脂、甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚而成的树脂等。其中,进一步优选双酚 A 型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂等。

[0130] 相对于 100 重量份共聚物 (A), (E) 成分的使用比例优选为 30 重量份以下。通过以上述比例含有 (E) 成分,可进一步提高由本发明的辐射敏感性树脂组合物得到的保护膜或绝缘膜的耐热性和表面硬度等。该比例超过 30 重量份,则在基板上形成辐射敏感性树脂组合物的涂膜时,涂膜的膜厚均匀性不够。

[0131] 共聚物 (A) 也可以称为“环氧树脂”,但共聚物 (A) 具有碱可溶性,这点与 (E) 成分不同。

[0132] 为了进一步提高涂布性,本发明的辐射敏感性树脂组合物中还可以使用作为上述 (F) 成分的表面活性剂。这里,可使用的 (F) 表面活性剂例如可适合使用氟系表面活性剂、有机硅系表面活性剂和非离子系表面活性剂。

[0133] 氟系表面活性剂的具体例子有:1,1,2,2-四氟辛基(1,1,2,2-四氟丙基)醚、1,1,2,2-四氟辛基己基醚、八甘醇二(1,1,2,2-四氟丁基)醚、六甘醇(1,1,2,2,3,3-六氟戊基)醚、八丙二醇二(1,1,2,2-四氟丁基)醚、六丙二醇二(1,1,2,2,3,3-六氟戊基)醚、全氟十二烷基磺酸钠、1,1,2,2,8,8,9,9,10,10-十氟十二烷、1,1,2,2,3,3-六氟癸烷等,除此之外还有:氟代烷基苯磺酸钠;氟代烷氧基乙烯醚类氟代烷基碘化铵、氟代烷基聚氧乙烯醚、全氟烷基聚氧乙醇;全氟烷基醇化物;氟系烷基酯等。它们的市售品例如有 BM-1000、BM-1100(以上由 BMChemie 公司制造),メガアツク F142D、メガアツク F172、メガアツク F173、メガアツク F183、メガアツク F178、メガアツク F191、メガアツク F471(以上由大日本油墨化学工业(株)制造),フロラード FC-170C、FC-171、FC-430、FC-431(以上由住友スリーエム(株)制造),サーフロン S-112、サーフロン S-113、サーフロン S-131、サーフロン S-141、サーフロン S-145、サーフロン S-382、サーフロン SC-101、サーフロン SC-102、サーフロン SC-103、サーフロン SC-104、サーフロン SC-105、サーフロン SC-106(以上由旭硝子(株)制造),エフトップ EF301、エフトップ EF303、エフトップ EF352(以上由新秋田化成(株)制造)等。

[0134] 上述有机硅系表面活性剂有例如以 DC3PA、DC7PA、FS-1265、SF-8428、SH11PA、SH21PA、SH28PA、SH29PA、SH30PA、SH-190、SH-193、SZ-6032(以上由東レ・ダウコーニング・シリコン(株)制造);TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4446、TSF-4460、TSF-4452(以上由 GE 东芝シリコン(株)制造)等商品名销售的表面活性剂。

[0135] 上述非离子系表面活性剂例如可以使用:聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚;聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等聚氧乙烯芳基醚;聚氧乙烯二月桂酸酯、聚氧乙烯二硬脂酸酯等聚氧乙烯二烷基酯等;(甲基)丙

烯酸酯系共聚物ポリフロ-No. 57、59(共荣社化学(株)制造)等。

[0136] 这些表面活性剂可以单独或将2种以上组合使用。

[0137] 相对于100重量份共聚物(A),这些(F)表面活性剂优选使用5重量份以下,更优选使用2重量份以下。(F)表面活性剂的用量超过5重量份,则在基板上形成涂膜时,容易产生涂膜的干膜。

[0138] 为提高与基体的胶粘性,本发明的辐射敏感性树脂组合物可以使用作为(G)成分的胶粘助剂。所述(G)胶粘助剂例如优选使用官能性硅烷偶联剂。其例子有:具有羧基、甲基丙烯酰基、异氰酸酯基、环氧基等反应性取代基的硅烷偶联剂。更具体地说,有三甲氧基甲硅烷基苯甲酸、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、 γ -异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷等。相对于100重量份共聚物(A),所述(G)胶粘助剂优选以20重量份以下、更优选10重量份以下的量使用。胶粘助剂的量超过20重量份,则在显影步骤中容易产生显影残留。

[0139] 辐射敏感性树脂组合物

[0140] 本发明的辐射敏感性树脂组合物通过将上述共聚物(A)和(B)成分以及如上所述任意添加的其它成分均匀混合来制备。本发明的辐射敏感性树脂组合物优选溶解于适当的溶剂中,以溶液状态使用。例如,通过将共聚物(A)和(B)成分以及任意添加的其它成分以规定的比例混合,可以制备溶液状态的辐射敏感性树脂组合物。

[0141] 本发明的辐射敏感性树脂组合物的制备所使用的溶剂可以使用可均匀溶解共聚物(A)和(B)成分以及任意混合的其它成分等各成分,不与各成分反应的溶剂。

[0142] 所述溶剂可以是与例举的可用于制备上述共聚物(A)的溶剂相同的溶剂。

[0143] 所述溶剂中,从各成分的溶解性、与各成分的反应性、涂膜形成的容易程度等角度看,优选使用例如醇、二醇醚、乙二醇烷基醚乙酸酯、酯和二甘醇。其中,例如可特别优选使用苄醇、2-苯基乙醇、3-苯基-1-丙醇、乙二醇单丁基醚乙酸酯、二甘醇单乙基醚乙酸酯、二甘醇二乙基醚、二甘醇乙基甲基醚、二甘醇二甲基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯。

[0144] 为了提高膜厚的面内均匀性,还可以将高沸点溶剂与上述溶剂结合使用。可以结合使用的高沸点溶剂例如有:N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基甲酰苯胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜、苄基乙基醚、二己基醚、丙酮基丙酮、异佛尔酮、己酸、癸酸、1-辛醇、1-壬醇、乙酸苄酯、苯甲酸乙酯、草酸二乙酯、马来酸二乙酯、 γ -丁内酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、苯基溶纤剂乙酸酯等。其中优选N-甲基吡咯烷酮、 γ -丁内酯、N,N-二甲基乙酰胺。

[0145] 作为本发明的辐射敏感性树脂组合物的溶剂,结合使用高沸点溶剂时,其使用量相对于溶剂总量优选为50%重量以下,更优选40%重量以下,进一步优选30%重量以下。高沸点溶剂的用量超过该用量,则涂膜的膜厚均匀性、感度和留膜率可能降低。

[0146] 将本发明的辐射敏感性树脂组合物制备成溶液状态时,溶液中的溶剂以外的成分、即共聚物(A)和(B)成分以及任意添加的其它成分的合计比例可根据使用目的、所需膜厚的值等任意设定,例如为5-50%重量、优选10-40%重量、进一步优选15-35%重量。

[0147] 上述制备的组合物溶液可在用孔径0.2 μ m左右的微孔过滤器等过滤后供使用。

[0148] 层间绝缘膜、微透镜的形成

[0149] 接着,对使用本发明的辐射敏感性树脂组合物形成本发明的层间绝缘膜、微透镜的方法进行说明。本发明的层间绝缘膜和微透镜的各形成方法都包含以下的步骤,按照以下的顺序来实施。

[0150] (1) 在基板上形成本发明的辐射敏感性树脂组合物的涂膜的步骤;

[0151] (2) 对该涂膜的至少一部分照射放射线的步骤;

[0152] (3) 显影步骤;以及

[0153] (4) 加热步骤。

[0154] (1) 在基板上形成本发明的辐射敏感性树脂组合物的涂膜的步骤

[0155] 上述(1)的步骤中,将本发明的组合物溶液涂布在基板表面,优选通过前烘除去溶剂,形成辐射敏感性树脂组合物的涂膜。

[0156] 可使用的基板的种类例如有玻璃基板、硅晶片和在上述表面形成有各种金属的基板。

[0157] 对组合物溶液的涂布方法没有特别限定,例如可采用喷雾法、辊涂法、旋转涂布法(旋涂法)、缝模涂布法、棒涂法、喷墨涂布法等适当的方法,特别优选旋涂法、缝模涂布法。前烘的条件因各成分的种类、使用比例等而不同。例如可以是在60-110℃焙烘30秒-15分钟左右。

[0158] 从前烘之后的值看,在形成层间绝缘膜时,所形成的涂膜的厚度优选例如3-6 μm ,在形成微透镜时优选例如0.5-3 μm 。

[0159] (2) 对该涂膜的至少一部分照射放射线的步骤

[0160] 在上述(2)的步骤中,对所形成的涂膜经由具有规定图案的掩模照射放射线。然后在下一步骤(3)中,使用显影液进行显影处理,除去放射线的照射部分,由此形成图案。此时所使用的放射线例如有紫外线、远紫外线、X射线、带电粒子射线等。

[0161] 上述紫外线例如有g射线(波长436nm)、i射线(波长365nm)等。远紫外线例如有KrF受激准分子激光器等。X射线例如有同步加速器射线等。带电粒子射线例如有电子射线等。

[0162] 其中,优选紫外线,特别优选含有g射线和/或i射线的放射线。

[0163] 关于曝光量,在形成层间绝缘膜时,例如优选50-1,500J/m²,在形成微透镜时,例如优选50-2,000J/m²。

[0164] (3) 显影步骤

[0165] 显影处理所使用的显影液例如可以使用氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨、乙胺、正丙胺、二乙胺、二乙基氨基乙醇、二正丙胺、三乙胺、甲基二乙胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、吡咯、哌啶、1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯、1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烷等碱(碱性化合物)的水溶液。作为显影液,还可以使用在上述碱水溶液中适量添加甲醇、乙醇等水溶性有机溶剂或表面活性剂的水溶液,或者溶解本发明的组合物的各种有机溶剂。并且,作为显影方法,可以利用铺液(液盛り)法、浸渍法、摇晃浸渍法、冲洗法等适当的方法。此时的显影时间根据组合物的组成而不同,例如可以是在30-120秒之间。

[0166] 对于以往已知的辐射敏感性树脂组合物,如果显影时间比最佳显影时间超过

20-25 秒左右,则形成的图案发生剥离,因此必须严格控制显影时间,但对于本发明的辐射敏感性树脂组合物,即使时间超过最佳显影时间的 30 秒以上,也可形成良好的图案,在产品产率上有优势。

[0167] (4) 加热步骤

[0168] 在如上实施的 (3) 显影步骤之后,对已制图的薄膜优选进行例如通过流水洗涤的漂洗处理,进一步优选通过高压汞灯等全面照射放射线(后曝光),进行残存于该薄膜中的 1,2- 醌二叠氮化合物的分解处理,然后将该薄膜通过热板、加热炉等加热装置进行加热处理(后烘处理),由此进行该薄膜的硬化处理。上述后曝光步骤中的曝光量优选 2,000-5,000J/m² 左右。该硬化处理中的加热温度例如是 120-250℃。加热时间根据加热机器的种类而不同,例如在热板上进行加热处理时,加热时间例如为 5-30 分钟,在加热炉中进行加热处理时,加热时间例如可以是 30-90 分钟。此时,可以使用进行 2 次以上加热步骤的阶段焙烘法等。

[0169] 这样,可以在基板表面上形成对应于目标层间绝缘膜或微透镜的图案状薄膜。

[0170] 从后述的实施例中可以看出,如上所述形成的层间绝缘膜和微透镜的贴合性、耐热性、耐溶剂性和透明性等优异。

[0171] 层间绝缘膜

[0172] 如上所述形成的本发明的层间绝缘膜与基板的贴合性良好,耐溶剂性和耐热性优异,具有高的透射率,介电常数低,可优选用作电子元件的层间绝缘膜。

[0173] 微透镜

[0174] 如上所述形成的本发明的微透镜与基板的贴合性良好,耐溶剂性和耐热性优异,且具有高的透射率和良好的熔体形状,可优选用作固体摄像元件的微透镜。

[0175] 本发明的微透镜的形状如图 1(a) 所示,为半凸透镜形状。

[0176] 实施例

[0177] 以下给出合成例、实施例,进一步具体说明本发明,但本发明并不限定为以下的实施例。

[0178] < 凝胶渗透色谱测定共聚物的分子量 >

[0179] 装置:GPC-101(昭和电工(株)制造)

[0180] 柱:GPC-KF-801、GPC-KF-802、GPC-KF-804 和 GPC-KF-804 结合

[0181] 移动相:含有 0.5% 重量磷酸的四氢呋喃。

[0182] 共聚物 (A) 的合成例

[0183] 合成例 1

[0184] 向具备冷凝管、搅拌器的烧瓶中加入 1 重量份偶氮二异丁腈、4 重量份二硫代苯甲酸枯基酯和 50 重量份二甘醇乙基甲基醚。接着加入 20 重量份苯乙烯、20 重量份甲基丙烯酸、20 重量份甲基丙烯酸三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷 -8- 基酯、40 重量份甲基丙烯酸缩水甘油酯,用氮置换后,开始缓慢搅拌。使溶液的温度上升到 60℃,将该温度保持 24 小时,然后追加 3 重量份偶氮二异丁腈,再在 60℃ 搅拌 4 小时,追加 200 重量份二甘醇乙基甲基醚,得到共聚物 (A-1) 的溶液。共聚物 (A-1) 的经聚苯乙烯换算的重均分子量 (Mw) 为 10,000,分子量分布 (Mw/Mn) 为 14,残留单体为 2.0% 重量。聚合物溶液的固态部分浓度为 29.8% 重量。

[0185] 合成例 2

[0186] 向具备冷凝管、搅拌器的烧瓶中加入 1 重量份偶氮二异丁腈、4 重量份二硫代苯甲酸枯基酯和 50 重量份二甘醇乙基甲基醚。接着加入 16 重量份甲基丙烯酸、18 重量份甲基丙烯酸缩水甘油酯、6 重量份甲基丙烯酸三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷-8-基酯、30 重量份对乙烯基苄基缩水甘油醚、30 重量份聚乙二醇 (n = 2) 单甲基丙烯酸酯, 用氮置换后, 开始缓慢搅拌。使溶液的温度上升到 60℃, 将该温度保持 24 小时, 然后追加 3 重量份偶氮二异丁腈, 再在 60℃ 搅拌 4 小时, 追加 200 重量份二甘醇乙基甲基醚, 得到共聚物 (A-2) 的溶液。共聚物 (A-2) 的经聚苯乙烯换算的重均分子量 (Mw) 为 11,000, 分子量分布 (Mw/Mn) 为 1.3, 残留单体为 1.2% 重量。这里所得聚合物溶液的固态部分浓度为 30.1% 重量。

[0187] 合成例 3

[0188] 使用 S- 氰基甲基 -S- 十二烷基三硫代碳酸酯代替合成例 1 中的二硫代苯甲酸枯基酯, 除此以外按照合成例 1 得到共聚物 (A-3) 的溶液。共聚物 (A-3) 的经聚苯乙烯换算的重均分子量 (Mw) 为 9,500, 分子量分布 (Mw/Mn) 为 1.3, 残留单体为 1.5% 重量。这里所得聚合物溶液的固态部分浓度为 29.6% 重量。

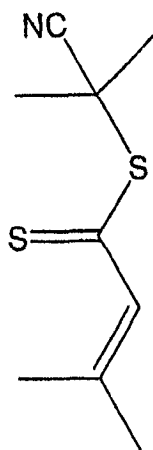
[0189] 合成例 4

[0190] 使用吡唑-1-二硫代羧酸苯基-甲基酯代替合成例 2 中的二硫代苯甲酸枯基酯, 除此以外按照合成例 2 得到含有共聚物 (A-4) 的聚合物溶液。共聚物 (A-4) 的经聚苯乙烯换算的重均分子量 (Mw) 为 12,000, 分子量分布 (Mw/Mn) 为 1.4, 残留单体为 1.3% 重量。聚合物溶液的固态部分浓度为 29.7% 重量。

[0191] 合成例 5

[0192] 使用下述二硫酯代替合成例 1 中的二硫代苯甲酸枯基酯, 除此以外按照合成例 1 得到含有共聚物 (A-5) 的聚合物溶液。共聚物 (A-5) 的经聚苯乙烯换算的重均分子量 (Mw) 为 11,000, 分子量分布 (Mw/Mn) 为 1.3, 残留单体为 1.4% 重量。这里所得聚合物溶液的固态部分浓度为 29.8% 重量。

[0193]

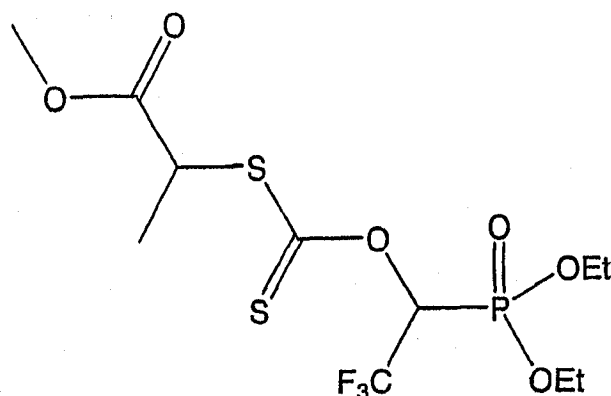


[0194] 合成例 6

[0195] 使用下述黄原酸酯代替合成例 2 中的二硫代苯甲酸枯基酯, 除此以外按照合成例 2 得到含有共聚物 (A-6) 的聚合物溶液。共聚物 (A-6) 的经聚苯乙烯换算的重均分子量 (Mw) 为 11,000, 分子量分布 (Mw/Mn) 为 1.3, 残留单体为 1.5% 重量。聚合物溶液的固态部

分浓度为 30.1%重量。

[0196]



[0197] 比较合成例 1

[0198] 向具备冷凝管、搅拌器的烧瓶中加入 8 重量份 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)和 220 重量份二甘醇乙基甲基醚。接着加入 20 重量份苯乙烯、20 重量份甲基丙烯酸、40 重量份甲基丙烯酸缩水甘油酯和 20 重量份苯基马来酰亚胺,用氮置换后,开始缓慢搅拌。使溶液的温度上升到 70℃,将该温度保持 5 小时,得到含有共聚物(a-1)的聚合物溶液。

[0199] 共聚物(a-1)的经聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)为 7,500,分子量分布(Mw/Mn)为 2.4,残留单体为 5.8%重量。这里所得到的聚合物溶液的固态部分浓度为 30.6%重量。

[0200] 实施例 1

[0201] 辐射敏感性树脂组合物的制备

[0202] 以上述合成例 1 中合成的含有聚合物(A-1)的溶液作为(A)成分,以 4,4'-[1-[4-[1-[4-羟基苯基]-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚(1.0 摩尔)和 1,2-萘醌二叠氮基-5-磺酰氯(2.0 摩尔)的缩合物(B-1)作为成分(B),将相当于 100 重量份聚合物(A-1)(固态部分)的量的成分(A)与 30 重量份成分(B)混合,并溶解于二甘醇乙基甲基醚中,使固态部分浓度为 30%重量,然后用孔径 0.2 μm 的膜过滤器过滤,制成辐射敏感性树脂组合物的溶液(S-1)。

[0203] 实施例 2-9、11-14、比较例 1

[0204] 辐射敏感性树脂组合物的制备

[0205] 对于实施例 1 中的(A)成分和(B)成分,使用如表 1 记载的种类、量,除此之外与实施例 1 同样地进行操作,制得辐射敏感性树脂组合物的溶液(S-2)-(S-9)、(S-11)-(S-14)和(s-1)。

[0206] 表 1 中,实施例 8 的(B)成分的记载是表示将 B-1(20 重量份)和 B-2(15 重量份)两种 1,2-萘醌二叠氮化合物结合使用。

[0207] 实施例 10

[0208] 实施例 1 中,溶解于二甘醇乙基甲基醚中,使固态部分浓度为 15%重量,除此之外与实施例 1 同样地制备组合物,制得辐射敏感性树脂组合物的溶液(S-10)。

[0209] 表 1 中,成分的简称表示以下的化合物。

[0210] (B-1): 4,4'-[1-[4-[1-[4-羟基苯基]-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚(1.0 摩尔)与 1,2-萘醌二叠氮基-5-磺酰氯(2.0 摩尔)的缩合物

[0211] (B-2): 4,4'-[1-[4-[1-[4-羟基苯基]-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚(1.0 摩尔)与 1,2-萘醌二叠氮基-5-磺酰氯(1.0 摩尔)的缩合物

[0212] (B-3): 2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮(1.0 摩尔)和 1,2-萘醌二叠氮基-5-磺酸酯(2.44 摩尔)

[0213] (B-4): 4,4'-[1-[4-[1-[4-羟基苯基]-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚(1.0 摩尔)与 1,2-萘醌二叠氮基-4-磺酰氯(1.0 摩尔)的缩合物

[0214] (F): SH-28PA(東レ・ダウニング・シリコン(株)制造)

[0215] 表 1

[0216]

	组合物 种类	共聚物 A		B 成分		其它成分	
		种类	重量份	种类	重量份	种类	重量份
实施例 1	(S-1)	A-1	100	B-1	30	—	—
实施例 2	(S-2)	A-2	100	B-1	25	—	—
实施例 3	(S-3)	A-2	100	B-1	30	—	—
实施例 4	(S-4)	A-1	100	B-1	35	—	—
实施例 5	(S-5)	A-1	100	B-2	40	—	—
实施例 6	(S-6)	A-1	100	B-3	30	—	—
实施例 7	(S-7)	A-1	100	B-4	30	—	—
实施例 8	(S-8)	A-1	100	B-1+B-2	20+15	—	—
实施例 9	(S-9)	A-1	100	B-1	30	F	0.01
实施例 10	(S-10)	A-1	100	B-1	30	—	—
实施例 11	(S-11)	A-3	100	B-1	30	—	—
实施例 12	(S-12)	A-4	100	B-1	30	—	—
实施例 13	(S-13)	A-5	100	B-1	30	—	—
实施例 14	(S-14)	A-6	100	B-1	30	—	—
比较例 1	(s-1)	a-1	100	B-3	30	—	—

[0217] 实施例 15-28、比较例 2-4

[0218] 作为层间绝缘膜时的性能评价

[0219] 使用如上所述制备的辐射敏感性树脂组合物,如下评价作为层间绝缘膜时的各种特性。在比较例 3 和 4 中使用的组合物都是间/对甲酚可溶酚醛树脂和 1,2-萘醌二叠氮

基-5-磺酸酯的组合物的市售品（东京应化（株）制造）。

[0220] 感度的评价

[0221] 对于实施例 15-27、比较例 2-4 使用旋涂仪，对于实施例 28 使用缝模涂布仪，在硅基板上涂布表 2 的组合物，然后在 90℃、在热板上前烘 2 分钟，形成膜厚 3.0 μm 的涂膜。通过キヤノン（株）制造的 PLA-501F 曝光机（超高压汞灯），改变曝光时间，经由具有规定图案的掩模对所得涂膜进行曝光，然后，用表 2 的显影液浓度的氢氧化四甲基铵水溶液，通过铺液法显影 90 秒。用超纯水流水洗涤 1 分钟，使其干燥，在硅晶片上形成图案。测定 3.0 μm 的线与间隙（10 比 1）的间隙图案完全溶解所需的曝光量。以该值作为感度，表示在表 2 中。该值为 1,000J/m² 以下时，可以说感度良好。

[0222] 显影宽容度的评价

[0223] 对于实施例 15-27、比较例 2-4 使用旋涂仪，对于实施例 28 使用缝模涂布仪，在硅基板上涂布表 2 的组合物，然后在 90℃、在热板上前烘 2 分钟，形成膜厚 3.0 μm 的涂膜。使用 Canon 株式会社制造的 PLA-501F 曝光机（超高压汞灯），经由具有 3.0 μm 的线与间隙（10 比 1）的图案的掩模，用相当于上述“感度评价”中测定的感度值的曝光量对所得涂膜进行曝光，用表 2 的显影液浓度的氢氧化四甲基铵水溶液，在 25℃，通过铺液法显影 90 秒。用超纯水流水洗涤 1 分钟，使其干燥，在硅晶片上形成图案。此时以线宽达到 3 μm 所需的显影时间为最佳显影时间，表示在表 2 中。继续显影，测定由最佳显影时间到 3.0 μm 的线图案剥离的时间，作为显影宽容度，表示在表 2 中。该值为 30 秒以上时，可以说显影宽容度良好。

[0224] 耐溶剂性的评价

[0225] 对于实施例 15-27、比较例 2-4 使用旋涂仪，对于实施例 28 使用缝模涂布仪，在硅基板上涂布表 2 的组合物，然后在 90℃、在热板上前烘 2 分钟，形成膜厚 3.0 μm 的涂膜。用 Canon 株式会社制造的 PLA-501F 曝光机（超高压汞灯）对所得涂膜进行曝光，使累积照射量为 3,000J/m²，将该硅基板在洁净烘箱内、在 220℃加热 1 小时，得到硬化膜。测定所得硬化膜的膜厚（T1）。将形成了该硬化膜的硅基板在温度控制在 70℃的二甲基亚砩中浸泡 20 分钟，然后测定该硬化膜的膜厚（t1），计算由浸泡导致的膜厚变化率 $\{|t1-T1|/T1\} \times 100[\%]$ 。结果如表 2 所示。该值为 5% 以下时，可以说耐溶剂性良好。

[0226] 在耐溶剂性的评价中，无需在所形成的膜上制图案，因此省略放射线照射步骤和显影步骤，只进行形成涂膜的步骤、后烘步骤和加热步骤用于评价。

[0227] 耐热性的评价

[0228] 与上述耐溶剂性的评价同样操作，形成硬化膜，测定所得硬化膜的膜厚（T2）。接着，将该硬化膜基板在洁净烘箱内、在 240℃追加焙烘 1 小时，然后测定该硬化膜的膜厚（t2），计算由追加焙烘导致的膜厚变化率 $\{|t2-T2|/T2\} \times 100[\%]$ 。结果如表 2 所示。该值为 5% 以下时，可以说耐热性良好。

[0229] 透明性评价

[0230] 在上述的耐溶剂性评价中，使用玻璃基板“コーニング 7059（コーニング公司制造）”代替硅基板，除此之外同样地在玻璃基板上形成硬化膜。用分光光度计“150-20 型 Double Beam（株）日立制作所制造”，以 400-800nm 范围的波长测定具有该硬化膜的玻璃基板的光线透射率。此时的最低光线透射率的值表示在表 2 中。该值为 90% 以上时，可以说

透明性良好。

[0231] 相对介电常数的评价

[0232] 对于实施例 15-27、比较例 2-4 使用旋涂仪,对于实施例 28 使用缝模涂布仪,在经研磨的 SUS304 制基板上涂布表 2 的组合物,然后在 90℃、在热板上前烘 2 分钟,形成膜厚 3.0 μm 的涂膜。用 Canon 株式会社制造的 PLA-501F 曝光机(超高压汞灯)对所得涂膜进行曝光,使累积照射量为 3,000J/m²,将该基板在洁净烘箱内、在 220℃焙烘 1 小时,得到硬化膜。

[0233] 通过蒸镀法在该硬化膜上形成 Pt/Pd 电极图案,制成用于测定介电常数的样品。使用横河惠普株式会社制造的 HP16451B 电极和 HP4284A 精密 LCR 仪,以 10kHz 的频率,通过 CV 法测定该基板的相对介电常数。结果如表 2 所示。该值为 3.6 以下时,可以说相对介电常数良好。

[0234] 相对介电常数的评价中,无需在所形成的膜上制图案,因此省略放射线照射步骤和显影步骤,只进行形成涂膜的步骤、后烘步骤和加热步骤用于评价。

[0235] 升华物的评价

[0236] 对于实施例 15-27、比较例 2-4 使用旋涂仪,对于实施例 28 使用缝模涂布仪,在硅基板上涂布表 2 的组合物,然后在 90℃、在热板上前烘 2 分钟,形成膜厚 3.0 μm 的涂膜。用 Canon 株式会社制造的 PLA-501F 曝光机(超高压汞灯)对所得涂膜进行曝光,使累积照射量达到 3,000J/m²,将该硅基板在洁净烘箱内、在 220℃加热 1 小时,得到硬化膜。在所得硬化膜的上方空出 1 厘米间隔,安装用于冷却的裸硅晶片,在热板上、在 230℃进行 1 小时的加温处理。不更换冷却用裸硅晶片,将 20 片另外形成上述硬化膜的硅基板连续处理,然后目视验证是否有升华物附着于裸硅晶片上。未见有升华物时,可以说升华物评价为良好。

[0237]

表 2

	组合物种类	感度评价		显影宽容度		耐溶剂性		耐热性		透明性 (%)	相对介 电常数	升华物
		显影液浓 度(%重量)	感度 (J/m ²)	最佳显影 时间(秒)	显影宽 容度(秒)	硬化后硬 化膜(μm)	膜厚变 化(%)	硬化后硬 化膜(μm)	膜厚变 化(%)			
实施例 15	(S-1)	0.5	550	60	30	2.3	1	2.3	1	92	3.5	无
实施例 16	(S-2)	0.5	550	60	30	2.4	1	2.4	1	93	3.4	无
实施例 17	(S-3)	0.4	600	60	35	2.5	1	2.5	1	93	3.3	无
实施例 18	(S-4)	0.4	500	60	30	2.5	1	2.5	1	93	3.3	无
实施例 19	(S-5)	0.4	600	70	30	2.5	1	2.5	1	93	3.4	无
实施例 20	(S-6)	0.4	500	60	30	2.3	1	2.3	1	92	3.4	无
实施例 21	(S-7)	2.38	600	60	35	2.3	1	2.3	1	91	3.5	无
实施例 22	(S-8)	0.4	550	60	30	2.3	1	2.3	1	93	3.4	无
实施例 23	(S-9)	0.4	500	60	35	2.4	1	2.4	1	93	3.3	无
实施例 24	(S-10)	0.5	600	60	30	2.3	1	2.3	1	92	3.4	无
实施例 25	(S-11)	0.5	550	60	30	2.3	1	2.3	1	92	3.5	无
实施例 26	(S-12)	0.5	500	60	30	2.4	1	2.4	1	93	3.4	无
实施例 27	(S-13)	0.5	550	60	30	2.3	1	2.3	1	92	3.3	无
实施例 28	(S-14)	0.5	500	60	30	2.4	1	2.4	1	93	3.3	无
比较例 2	(s-1)	0.4	700	60	15	2.4	3	2.4	3	94	3.3	有
比较例 3	OFPR-800	2.38	2200	60	25	2	10	2	15	83	3.7	有
比较例 4	OFPR-5000	2.38	2200	60	20	1.9	12	1.9	14	82	3.7	有

[0238] 实施例 29-42、比较例 5-7

[0239] < 用作微透镜时的性能评价 >

[0240] 使用如上所述制备的辐射敏感性树脂组合物,如下进行微透镜的各种特性的评价。耐热性评价、透明性评价可参照上述作为层间绝缘膜时的性能评价的结果(表2)。

[0241] 比较例6和7中所使用的组合物都是间/对甲酚可溶酚醛树脂和1,2-萘醌二叠氨基-5-磺酸酯的组合物市售品(东京应化(株)制造)。

[0242] 感度的评价

[0243] 对于实施例29-38、40-42、比较例5-7使用旋涂仪,对于实施例39使用缝模涂布仪,在硅基板上涂布表3的组合物,然后在90℃、在热板上前烘2分钟,形成膜厚3.0μm的涂膜。通过ニコン(株)制造的NSR1755i7A缩小投影曝光机(NA=0.50、λ=365nm),改变曝光时间,经由具有规定图案的掩模对所得涂膜进行曝光,然后,用表3的显影液浓度的氢氧化四甲基铵水溶液,在25℃通过铺液法显影1分钟。用水淋洗,干燥,在硅晶片上形成图案。测定0.8μm的线与间隙图案(1比1)的间隙线宽达到0.8μm所需的曝光时间。以该值作为感度,表示在表3中。该值为2,500J/m²以下时,可以说感度良好。

[0244] 显影宽容度的评价

[0245] 对于实施例29-38、40-42、比较例5-7使用旋涂仪,对于实施例39使用缝模涂布仪,在硅基板上涂布表3的组合物,然后在90℃、在热板上前烘2分钟,形成膜厚3.0μm的涂膜。通过ニコン(株)制造的NSR1755i7A缩小投影曝光机(NA=0.50、λ=365nm),经由具有规定图案的掩模,用相当于上述“感度评价”中测定的感度值的曝光量对所得涂膜进行曝光,用表3的显影液浓度的氢氧化四甲基铵水溶液,在25℃,通过铺液法显影1分钟。用水淋洗,干燥,在硅晶片上形成图案。以0.8μm的线与间隙图案(1比1)的间隙线宽达到0.8μm所需的显影时间为最佳显影时间,表示在表3中。继续显影,测定由最佳显影时间到宽0.8μm的图案剥离的时间(显影宽容度),以此作为显影宽容度,表示在表3中。该值为30秒以上时,可以说显影宽容度良好。

[0246] 耐溶剂性的评价

[0247] 对于实施例29-38、40-42、比较例5-7使用旋涂仪,对于实施例39使用缝模涂布仪,在硅基板上涂布表3的组合物,然后在90℃、在热板上前烘2分钟,形成膜厚3.0μm的涂膜。用Canon株式会社制造的PLA-501F曝光机(超高压汞灯)进行曝光,使累积照射量为3,000J/m²,将该硅基板在洁净烘箱内、在220℃加热1小时,得到硬化膜。测定所得硬化膜的膜厚(T3)。将形成该硬化膜的硅基板在温度控制在50℃的异丙醇中浸泡10分钟,然后测定该硬化膜的膜厚(t3),计算由浸泡导致的膜厚变化率{|t3-T3|/T3}×100[%]。结果如表3所示。该值为5%以下时,可以说耐溶剂性良好。

[0248] 耐溶剂性的评价中,无需在所形成膜上制图,因此省略放射线照射步骤和显影步骤,只进行形成涂膜的步骤、后烘步骤和加热步骤用于评价。

[0249] 微透镜的形成

[0250] 对于实施例29-38、40-42、比较例5-7使用旋涂仪,对于实施例39使用缝模涂布仪,在硅基板上涂布表3的组合物,然后在90℃、在热板上前烘2分钟,形成膜厚3.0μm的涂膜。通过ニコン(株)制造的NSR1755i7A缩小投影曝光机(NA=0.50、λ=365nm),经由具有4.0μm点和2.0μm间隙图案的掩模,用相当于上述“感度评价”中测定的感度值的曝光量对所得涂膜进行曝光,用表3中作为感度评价的的显影液浓度记载的浓度的氢氧化四甲基铵水溶液,在25℃,通过铺液法显影1分钟。用水淋洗,干燥,在硅晶片上形成图

案。然后用 Canon 株式会社制造的 PLA-501F 曝光机（超高压汞灯）进行曝光，使累积照射量为 $3,000\text{J}/\text{m}^2$ 。之后用热板在 160°C 加热 10 分钟，再在 230°C 加热 10 分钟，使图案熔融，形成微透镜。

[0251] 形成的微透镜的底部（与基板相接触的面）的尺寸（直径）和截面形状如表 3 所示。微透镜底部的尺寸超过 $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 但低于 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 时，可以说良好。若该尺寸为 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上，则相邻的透镜之间呈接触的状态，不优选。另外截面形状为图 1 所示模式图中 (a) 那样的半凸透镜形状时，则良好，如果为 (b) 那样的略呈方台形，则不良。

[0252]

表 3

	组合物种类	感度评价		显影宽容度		耐溶剂性		微透镜形状	
		显影液浓度(%重量)	感度(J/m ²)	最佳显影时间(秒)	显影宽容度(秒)	硬化后硬化膜(μm)	膜厚度变化(%)	底部尺寸(mm)	截面形状
实施例 29	(S-1)	0.5	620	60	30	2.3	1	4.2	半凸透镜上
实施例 30	(S-2)	0.5	690	60	30	2.4	1	4.3	半凸透镜上
实施例 31	(S-3)	0.4	670	60	35	2.5	1	4.3	半凸透镜上
实施例 32	(S-4)	0.4	730	60	30	2.5	1	4.3	半凸透镜上
实施例 33	(S-5)	0.4	620	70	30	2.5	1	4.3	半凸透镜上
实施例 34	(S-6)	0.4	690	60	30	2.3	1	4.6	半凸透镜上
实施例 35	(S-7)	2.38	720	60	35	2.3	1	4.5	半凸透镜上
实施例 36	(S-8)	0.4	680	60	30	2.3	1	4.6	半凸透镜上
实施例 37	(S-9)	0.4	620	60	35	2.4	1	4.2	半凸透镜上
实施例 38	(S-10)	0.5	620	60	35	2.3	1	4.2	半凸透镜上
实施例 39	(S-11)	0.5	620	60	30	2.3	1	4.2	半凸透镜上
实施例 40	(S-12)	0.5	680	60	30	2.4	1	4.3	半凸透镜上
实施例 41	(S-13)	0.5	660	60	30	2.3	1	4.2	半凸透镜上
实施例 42	(S-14)	0.5	700	60	30	2.4	1	4.3	半凸透镜上
比较例 5	(s-1)	0.4	840	60	15	2.4	3	4.4	半凸透镜上

[0253]

比较例 6	OFPR-800	2.38	2800	60	25	2	8	>5.0	相邻透镜接触，无法观察形状
比较例 7	OFPR-5000	2.38	3000	60	20	1.9	10	>5.0	相邻透镜接触，无法观察形状

[0254] 本发明的辐射敏感性树脂组合物具有高辐射敏感度，在显影步骤中具有显影宽容度，即使超过最佳显影时间，也可以形成良好的图案形状，可以容易地形成贴合性优异的图

案状薄膜,焙烘时产生的升华物减少。

[0255] 由上述组合物形成的本发明的层间绝缘膜与基板的贴合性良好,耐溶剂性和耐热性优异,具有高透射率,介电常数低,适合用作电子元件的层间绝缘膜。

[0256] 由上述组合物形成的本发明的微透镜与基板的贴合性良好,耐溶剂性和耐热性优异,且具有高透射率和良好的熔体形状,适合用作固体摄像元件的微透镜。

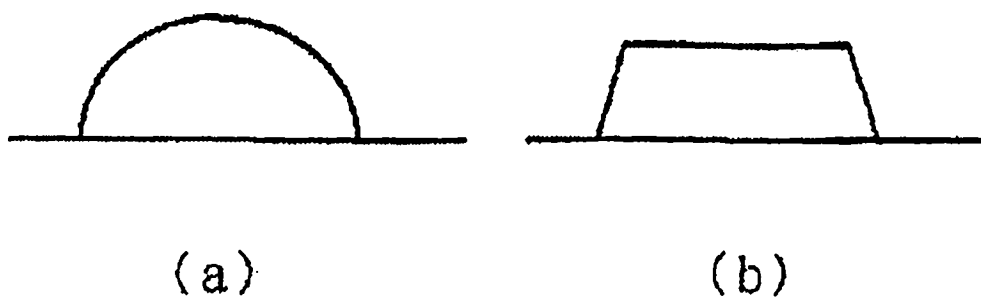


图 1