

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-14937

(P2010-14937A)

(43) 公開日 平成22年1月21日 (2010.1.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/023 (2006.01)	G03F 7/023	2H025
G03F 7/40 (2006.01)	G03F 7/40 501	2H096
G03F 7/075 (2006.01)	G03F 7/075 521	4J100
C08F 220/28 (2006.01)	C08F 220/28	4J127
C08F 290/06 (2006.01)	C08F 290/06	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2008-174432 (P2008-174432)	(71) 出願人	000002071
(22) 出願日	平成20年7月3日 (2008.7.3)		チッソ株式会社
			大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号
		(74) 代理人	100100549
			弁理士 川口 嘉之
		(74) 代理人	100090516
			弁理士 松倉 秀実
		(74) 代理人	100106622
			弁理士 和久田 純一
		(74) 代理人	100089244
			弁理士 遠山 勉
		(74) 代理人	100126505
			弁理士 佐貫 伸一
		(74) 代理人	100131392
			弁理士 丹羽 武司

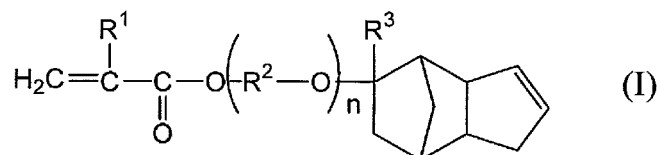
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性重合体組成物

(57) 【要約】

【課題】 感放射線感度と現像密着性の高い感光性重合体組成物と、これを用いて得られるパターン状透明膜と、該パターン状透明膜を有する表示素子を提供する。

【解決手段】 下記式 (I) で表される化合物を含むモノマーのラジカル重合による共重合体と 1, 2-キノンジアジド化合物とを含有し、化合物 (I) を含まないモノマーのラジカル重合による共重合体をさらに含有してもよいポジ型感光性重合体組成物を提供する。



(式中、 R^1 、 R^3 はそれぞれ水素、又は任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい炭素数 1～5 のアルキルであり、 R^2 は炭素数 1～5 のアルキルであり、 n は 1～30 の整数である)

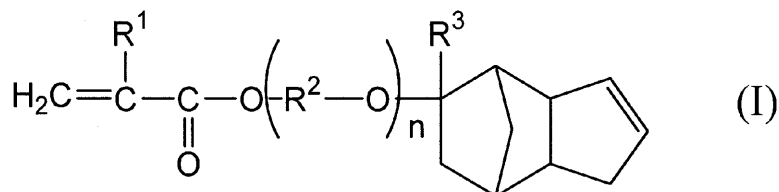
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (I) で表されるラジカル重合性モノマー (a 1)、及びその他のラジカル重合性モノマー (a 2) を重合して得られる共重合体 (A) と、1,2-キノンジアジド化合物 (B) とを含有する感光性重合体組成物。

【化 1】



10

(式 (I) 中、 R^1 、 R^3 はそれぞれ水素、又は任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい炭素数 1～5 のアルキルを表し、 R^2 は炭素数 1～5 のアルキレンを表し、 n は 1～30 の整数を表す。)

【請求項 2】

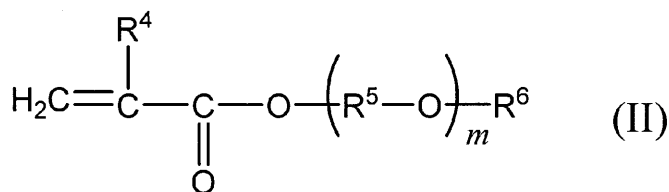
前記ラジカル重合性モノマー (a 1) が、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、及びジシクロペンテニルオキシプロピル (メタ) アクリレートから選ばれる 1 種以上である請求項 1 に記載の感光性重合体組成物。

【請求項 3】

前記ラジカル重合性モノマー (a 2) が、不飽和カルボン酸を有するラジカル重合性モノマー、不飽和カルボン酸無水物を有するラジカル重合性モノマー、フェノール性水酸基を有するラジカル重合性モノマー、エポキシを有するラジカル重合性モノマー、下記式 (I I) で表されるラジカル重合性モノマー、下記式 (I I I) で表されるラジカル重合性モノマー、N 置換マレイミドを有するラジカル重合性モノマー、及びジシクロペンタニルを有するラジカル重合性モノマーから選ばれる 1 種以上である請求項 1 又は 2 に記載の感光性重合体組成物。

20

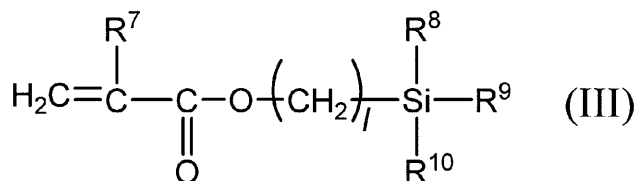
【化 2】



30

(式 (I I) 中、 R^4 は水素、又は任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい炭素数 1～5 のアルキルを表し、 R^5 は独立して炭素数 1～5 のアルキレンを表し、 R^6 は炭素数 1～10 のアルキルを表し、 m は 1～30 の整数を表す。)

【化 3】



40

(式 (I I I) 中、 R^7 は水素、又は任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい炭素数 1～5 のアルキルを表し、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ、水酸基、炭素数 1～5 のアルキル、炭素数 1～5 のアルコキシ、又は $-\text{O}(\text{Si}(\text{C}_j\text{H}_{2j+1})_2\text{O})_h\text{Si}(\text{C}_k\text{H}_{2k+1})_3$ を表し、 h は 0～10 の整数を表し、 j は 1～5 の整数を表し、 k は 1～5 の整数を表し、 l は 1～5 の整数を表す。)

【請求項 4】

前記不飽和カルボン酸を有するラジカル重合性モノマーが、(メタ) アクリル酸である

50

請求項 3 に記載の感光性重合体組成物。

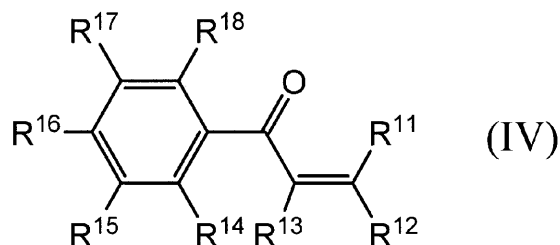
【請求項 5】

前記不飽和カルボン酸無水物を有するラジカル重合性モノマーが無水マレイン酸である請求項 3 又は 4 に記載の感光性重合体組成物。

【請求項 6】

前記フェノール性水酸基を有するラジカル重合性モノマーが、ヒドロキシスチレン及び下記式 (IV) で表される化合物の一方又は両方である請求項 3 ～ 5 のいずれか一項に記載の感光性重合体組成物。

【化 4】



10

(式 (IV) 中、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ、水素、又は任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい炭素数 1 ～ 3 のアルキルを表し、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} は、それぞれ、水素；ハロゲン； $-\text{CN}$ ； $-\text{CF}_3$ ； $-\text{OCF}_3$ ；水酸基；任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ で置き換えられてもよく、また任意の水素がハロゲンで置き換えられてもよい炭素数 1 ～ 5 のアルキル；又は任意の水素がハロゲンで置き換えられてもよい炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ；を表す。ただし、 $R^{14} \sim R^{18}$ のうち少なくとも 1 つは水酸基である。)

20

【請求項 7】

前記式 (IV) で表される化合物が 4-ヒドロキシフェニルビニルケトンである請求項 6 に記載の感光性重合体組成物。

【請求項 8】

前記エポキシを有するラジカル重合性モノマーが、グリシジル (メタ) アクリレート、メチルグリシジル (メタ) アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレート、(3-メチル-3-オキシタニル) メチル (メタ) アクリレート、(3-エチル-3-オキシタニル) メチル (メタ) アクリレート、(3-メチル-3-オキシタニル) エチル (メタ) アクリレート、及び (3-エチル-3-オキシタニル) エチル (メタ) アクリレートから選ばれる 1 種以上である請求項 3 ～ 7 のいずれか一項に記載の感光性重合体組成物。

30

【請求項 9】

前記 N 置換マレイミドを有するラジカル重合性モノマーが、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(4-アセチルフェニル) マレイミド、N-(2, 6-ジエチルフェニル) マレイミド、N-(4-ジメチルアミノ-3, 5-ジニトロフェニル) マレイミド、N-(1-アニリノナフチル-4) マレイミド、N-[4-(2-ベンズオキサゾリル) フェニル] マレイミド、及び N-(9-アクリジニル) マレイミドから選ばれる 1 種以上である請求項 3 ～ 8 のいずれか一項に記載の感光性重合体組成物。

40

【請求項 10】

前記ジシクロペンタニルを有するラジカル重合性モノマーが、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレートである請求項 3 ～ 9 のいずれか一項に記載の感光性重合体組成物。

【請求項 11】

エポキシを有する化合物をさらに含有する請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の感光性重合体組成物。

【請求項 12】

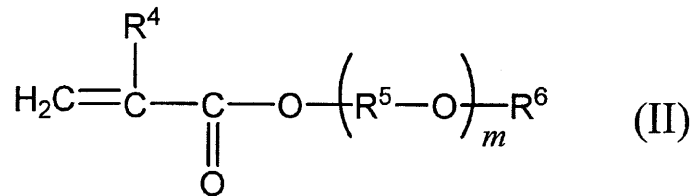
50

前記ラジカル重合性モノマー（a 2）の二種以上を重合して得られる共重合体（C）をさらに含有する請求項 1～11 のいずれか一項に記載の感光性重合体組成物。

【請求項 13】

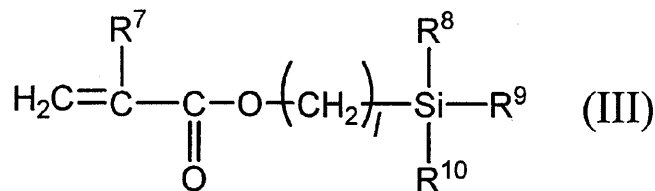
前記共重合体（C）における前記ラジカル重合性モノマー（a 2）が、不飽和カルボン酸を有するラジカル重合性モノマー、不飽和カルボン酸無水物を有するラジカル重合性モノマー、フェノール性水酸基を有するラジカル重合性モノマー、エポキシを有するラジカル重合性モノマー、下記式（I I）で表されるラジカル重合性モノマー、下記式（I I I）で表されるラジカル重合性モノマー、N置換マレイミドを有するラジカル重合性モノマー、及びジシクロペンタニルを有するラジカル重合性モノマーから選ばれる 1 種以上である請求項 12 に記載の感光性重合体組成物。

【化 5】



（式（I I）中、 R^4 は水素、又は任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい炭素数 1～5 のアルキルを表し、 R^5 は独立して炭素数 1～5 のアルキレンを表し、 R^6 は炭素数 1～10 のアルキルを表し、 m は 1～30 の整数を表す。）

【化 6】



（式（I I I）中、 R^7 は水素、又は任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい炭素数 1～5 のアルキルを表し、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ、水酸基、炭素数 1～5 のアルキル、炭素数 1～5 のアルコキシ、又は $-\text{O}(\text{Si}(\text{C}_j\text{H}_{2j+1})_2\text{O})_h\text{Si}(\text{C}_k\text{H}_{2k+1})_3$ を表し、 h は 0～10 の整数を表し、 j は 1～5 の整数を表し、 k は 1～5 の整数を表し、 l は 1～5 の整数を表す。）

【請求項 14】

請求項 1～13 のいずれか一項に記載の感光性重合体組成物の塗膜への、所望のパターンに応じた開口部を有するマスクを介する露光、現像、及び焼成によって得られるパターン状透明膜。

【請求項 15】

前記現像後、前記焼成前に、前記露光において前記マスクで覆われた前記塗膜の部分の前記感光性重合体組成物に放射線を照射して感光させる後露光をさらに含む操作によって得られる請求項 14 に記載のパターン状透明膜。

【請求項 16】

絶縁膜である請求項 14 又は 15 に記載のパターン状透明膜。

【請求項 17】

請求項 14～16 のいずれか一項に記載のパターン状透明膜を有する表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レジスト分野等で利用可能なポジ型感光性重合体組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

パターンニングされた透明膜は、スペーサー、絶縁膜、保護膜等表示素子の多くの部分で使用されており、これまでに多くのポジ型感光性重合体組成物がこの用途に提案されてきた（例えば、特許文献1～3参照。）。また、4-ヒドロキシスチレンをモノマーとする重合体を含有するポジ型感光性重合体組成物が知られている（例えば、特許文献4参照。）。

【0003】

一般に、薄膜トランジスタ型液晶表示素子や固体撮像素子等の電子部品には、層状に配置される配線の間を絶縁するために絶縁膜が設けられている。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の絶縁膜を得るための工程数が少ないポジ型感光性重合体組成物が幅広く使用されている。ポジ型感光性重合体組成物は絶縁膜を形成する過程において、製造時間を短縮化するために高い感度を有することが求められている。さらに、絶縁膜が現像時に下地基板から剥離するのを防ぐために、ポジ型感光性重合体組成物は高い現像密着性を有することが求められている。

10

また、ポジ型感光性重合体組成物は絶縁膜を形成する過程において、広いプロセスマージンを有することが必要である。更に、ポジ型感光性重合体組成物を用いた絶縁膜や表示素子は、製造後工程において、溶剤、酸・アルカリ溶液等に浸漬等によって接触すること及び熱処理されることが不可欠である。

【0004】

このような状況の下、高い感放射線感度と高い現像密着性を有し、且つ耐溶剤性、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、耐熱性、透明性、低誘電率性、下地との密着性等に優れ、アルカリ水溶液で現像することにより得られるパターンニングされた重合体膜、即ちパターンニングされた透明膜（パターン状透明膜）を形成できるポジ型感光性重合体組成物等が求められている。

20

【0005】

同様にして、耐溶剤性、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、耐熱性、透明性、低誘電率性、下地との密着性等に優れたパターン状透明膜や絶縁膜、表示素子等も求められている。

【特許文献1】特開昭51-34711号公報

【特許文献2】特開昭56-122031号公報

【特許文献3】特開平5-165214号公報

【特許文献4】特公昭52-41050号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、感放射線感度と現像密着性の高い感光性重合体組成物と、これを用いて得られるパターン状透明膜と、該パターン状透明膜を有する表示素子を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は、下記式（I）で表されるラジカル重合性モノマー（a1）と、他のラジカル重合性モノマー（a2）を重合して得られる共重合体（A）及び1,2-キノンジアジド化合物（B）を含有するポジ型感光性重合体組成物が、その現像時に高い感放射線感度と高い現像密着性を有することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。本発明は以下の項を含む。

40

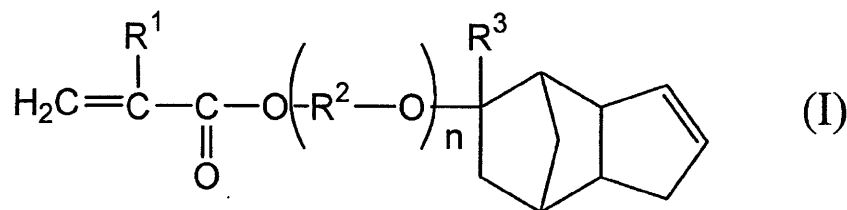
【0008】

[1]

下記式（I）で表されるラジカル重合性モノマー（a1）、及びその他のラジカル重合性モノマー（a2）を重合して得られる共重合体（A）と、1,2-キノンジアジド化合物（B）とを含有する感光性重合体組成物。

【0009】

【化 1】



【0010】

(式 (I) 中、 R^1 、 R^3 はそれぞれ水素、又は任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい炭素数 1～5 のアルキルを表し、 R^2 は炭素数 1～5 のアルキレンを表し、 n は 1～30 の整数を表す。)

10

【0011】

[2]

前記ラジカル重合性モノマー (a 1) が、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、及びジシクロペンテニルオキシプロピル (メタ) アクリレートから選ばれる 1 種以上である [1] に記載の感光性重合体組成物。

【0012】

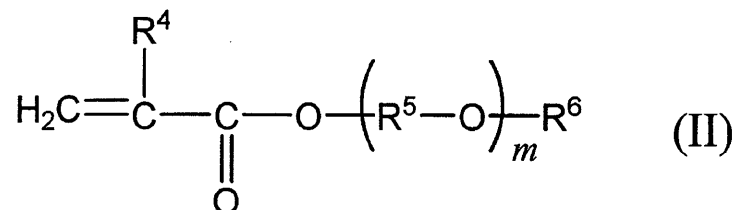
[3]

前記ラジカル重合性モノマー (a 2) が、不飽和カルボン酸を有するラジカル重合性モノマー、不飽和カルボン酸無水物を有するラジカル重合性モノマー、フェノール性水酸基を有するラジカル重合性モノマー、エポキシを有するラジカル重合性モノマー、下記式 (I I) で表されるラジカル重合性モノマー、下記式 (I I I) で表されるラジカル重合性モノマー、N 置換マレイミドを有するラジカル重合性モノマー、及びジシクロペンタニルを有するラジカル重合性モノマーから選ばれる 1 種以上である [1] 又は [2] に記載の感光性重合体組成物。

20

【0013】

【化 2】



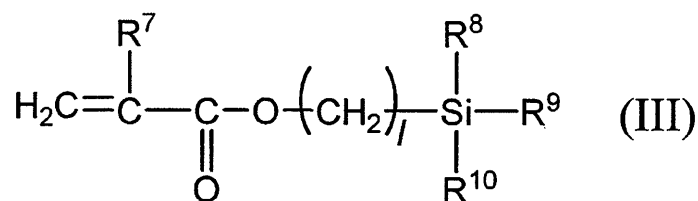
30

【0014】

(式 (I I) 中、 R^4 は水素、又は任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい炭素数 1～5 のアルキルを表し、 R^5 は独立して炭素数 1～5 のアルキレンを表し、 R^6 は炭素数 1～10 のアルキルを表し、 m は 1～30 の整数を表す。)

【0015】

【化 3】



40

【0016】

(式 (I I I) 中、 R^7 は水素、又は任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい炭素数 1～5 のアルキルを表し、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ、水酸基、炭素数 1～5 のアルキル、炭素数 1～5 のアルコキシ、又は $-\text{O}(\text{Si}(\text{C}_j\text{H}_{2j+1})_2\text{O})_h\text{Si}(\text{C}_k\text{H}_{2k+1})_3$ を表し、 h は 0～10 の整数を表し、 j は 1～5 の整数を表し、 k は 1～5 の整数を表

50

し、 l は 1 ～ 5 の整数を表す。)

【0017】

[4]

前記不飽和カルボン酸を有するラジカル重合性モノマーが、(メタ)アクリル酸である
[3] に記載の感光性重合体組成物。

【0018】

[5]

前記不飽和カルボン酸無水物を有するラジカル重合性モノマーが無水マレイン酸である
[3] 又は [4] に記載の感光性重合体組成物。

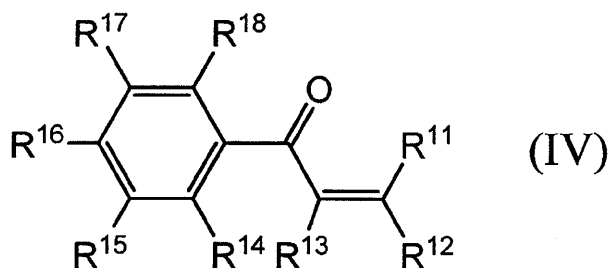
【0019】

[6]

前記フェノール性水酸基を有するラジカル重合性モノマーが、ヒドロキシスチレン及び
下記式 (IV) で表される化合物の一方又は両方である [3] ～ [5] のいずれか一項に
記載の感光性重合体組成物。

【0020】

【化4】



【0021】

(式 (IV) 中、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ、水素、又は任意の水素がフッ素で置
き換えられてもよい炭素数 1 ～ 3 のアルキルを表し、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} は
、それぞれ、水素；ハロゲン； $-\text{CN}$ ； $-\text{CF}_3$ ； $-\text{OCF}_3$ ；水酸基；任意の $-\text{CH}_2-$
が $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ で置き換えられてもよく、また任意の水素がハロゲ
ンで置き換えられてもよい炭素数 1 ～ 5 のアルキル；又は任意の水素がハロゲンで置き換
えられてもよい炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ；を表す。ただし、 $R^{14} \sim R^{18}$ のうち少なくと
も 1 つは水酸基である。)

【0022】

[7]

前記式 (IV) で表される化合物が 4-ヒドロキシフェニルビニルケトンである [6]
に記載の感光性重合体組成物。

【0023】

[8]

前記エポキシを有するラジカル重合性モノマーが、グリシジル(メタ)アクリレート、
メチルグリシジル(メタ)アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)
アクリレート、(3-メチル-3-オキシタニル)メチル(メタ)アクリレート、(3-
エチル-3-オキシタニル)メチル(メタ)アクリレート、(3-メチル-3-オキシ
タニル)エチル(メタ)アクリレート、及び(3-エチル-3-オキシタニル)エチル(
メタ)アクリレートから選ばれる 1 種以上である [3] ～ [7] のいずれか一項に記載の
感光性重合体組成物。

【0024】

[9]

前記 N 置換マレイミドを有するラジカル重合性モノマーが、N-メチルマレイミド、N-
エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベン
ジルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(4-アセチルフェニル)マレイミド、

10

20

30

40

50

N-（2，6-ジエチルフェニル）マレイミド、N-（4-ジメチルアミノ-3，5-ジニトロフェニル）マレイミド、N-（1-アニリノナフチル-4）マレイミド、N-〔4-（2-ベンズオキサゾリル）フェニル〕マレイミド、及びN-（9-アクリジニル）マレイミドから選ばれる1種以上である〔3〕～〔8〕のいずれか一項に記載の感光性重合体組成物。

【0025】

〔10〕

前記ジシクロペンタニルを有するラジカル重合性モノマーが、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレートである〔3〕～〔9〕のいずれか一項に記載の感光性重合体組成物。

【0026】

〔11〕

エポキシを有する化合物をさらに含有する〔1〕～〔10〕のいずれか一項に記載の感光性重合体組成物。

【0027】

〔12〕

前記ラジカル重合性モノマー（a2）の二種以上を重合して得られる共重合体（C）をさらに含有する〔1〕～〔11〕のいずれか一項に記載の感光性重合体組成物。

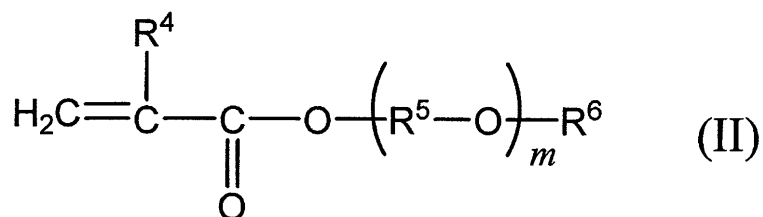
【0028】

〔13〕

前記共重合体（C）における前記ラジカル重合性モノマー（a2）が、不飽和カルボン酸を有するラジカル重合性モノマー、不飽和カルボン酸無水物を有するラジカル重合性モノマー、フェノール性水酸基を有するラジカル重合性モノマー、エポキシを有するラジカル重合性モノマー、下記式（II）で表されるラジカル重合性モノマー、下記式（III）で表されるラジカル重合性モノマー、N置換マレイミドを有するラジカル重合性モノマー、及びジシクロペンタニルを有するラジカル重合性モノマーから選ばれる1種以上である〔12〕に記載の感光性重合体組成物。

【0029】

【化5】

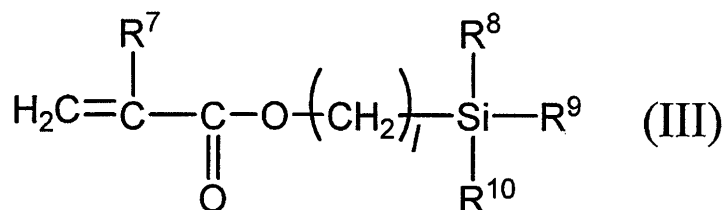


【0030】

（式（II）中、 R^4 は水素、又は任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい炭素数1～5のアルキルを表し、 R^5 は独立して炭素数1～5のアルキレンを表し、 R^6 は炭素数1～10のアルキルを表し、 m は1～30の整数を表す。）

【0031】

【化6】



【0032】

（式（III）中、 R^7 は水素、又は任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい炭素数1～5のアルキルを表し、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ、水酸基、炭素数1～5のアルキル、炭素数1～5のアルコキシ、又は $-\text{O}(\text{Si}(\text{C}_j\text{H}_{2j+1})_2\text{O})_h\text{Si}(\text{C}_k\text{H}_{2k+1})$

10

20

30

40

50

₃を表し、hは0～10の整数を表し、jは1～5の整数を表し、kは1～5の整数を表し、lは1～5の整数を表す。)

【0033】

[14]

[1]～[13]のいずれか一項に記載の感光性重合体組成物の塗膜への、所望のパターンに応じた開口部を有するマスクを介する露光、現像、及び焼成によって得られるパターン状透明膜。

【0034】

[15]

前記現像後、前記焼成前に、前記露光において前記マスクで覆われた前記塗膜の部分の前記感光性重合体組成物に放射線を照射して感光させる後露光をさらに含む操作によって得られる[14]に記載のパターン状透明膜。

【0035】

[16]

絶縁膜である[14]又は[15]に記載のパターン状透明膜。

【0036】

[17]

[14]～[16]のいずれか一項に記載のパターン状透明膜を有する表示素子。

【0037】

本明細書中、アクリル酸とメタクリル酸の両者を示すために「(メタ)アクリル酸」のように表記することがある。また同様にアクリレートとメタクリレートの一方又は両者を示すために「(メタ)アクリレート」のように表記することがある。

【0038】

本明細書中、「アルキル」とは、直鎖又は分岐鎖のアルキルであり、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシルが挙げられる。

【発明の効果】

【0039】

本発明の感光性重合体組成物は、高い感放射線感度を有することから、これを用いて形成されるパターン状透明膜の製造工程において、露光時間を短縮できる。また、本発明の感光性重合体組成物は、高い現像密着性を有することから、これを用いて形成されるパターン状透明膜の製造工程において、形成されたパターンが現像時に下地基板から剥離することを防ぐことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0040】

<1. 本発明の感光性重合体組成物>

本発明の感光性重合体組成物は、式(I)で表されるラジカル重合性モノマー(a1)及びその他のラジカル重合性モノマー(a2)を重合して得られる共重合体(A)と、1,2-キノンジアジド化合物(B)とを含有する。共重合体(A)は一種でも二種以上でもよい。また1,2-キノンジアジド化合物(B)も一種でも二種以上でもよい。

感光性重合体組成物における共重合体(A)の含有量は、ラジカル重合性モノマー(a1)、及び(a2)による特性をより多く発現させる観点から、5～40重量%が好ましく、8～30重量%がより好ましい。

【0041】

<1-1. 共重合体(A)>

本発明の共重合体(A)は、式(I)で表されるラジカル重合性モノマー(a1)とその他のラジカル重合性モノマー(a2)を重合して得られる重合体である。すなわち、この共重合体(A)は、ラジカル重合性モノマー(a1)を含むモノマーの混合物を重合させて得られる共重合体である。

【0042】

前記共重合体(A)において、式(I)で表されるラジカル重合性モノマー(a1)は

10

20

30

40

50

一種類でも二種類以上でもよい。ラジカル重合性モノマー（a1）は、共重合体（A）の全モノマー中、1～40重量%含有されることが、現像密着性を損なうことなく感放射線感度を高める観点から好ましく、2～20重量%含有されることがより好ましい。

【0043】

前記共重合体（A）において、前記ラジカル重合性モノマー（a2）は一種類でも二種類以上でもよい。ラジカル重合性モノマー（a2）は、共重合体（A）の全モノマー中、60～99重量%含有されることが、本発明の感光性重合体組成物においてラジカル重合性モノマー（a2）による特性を発現させる観点から好ましく、80～98重量%含有されることがより好ましい。

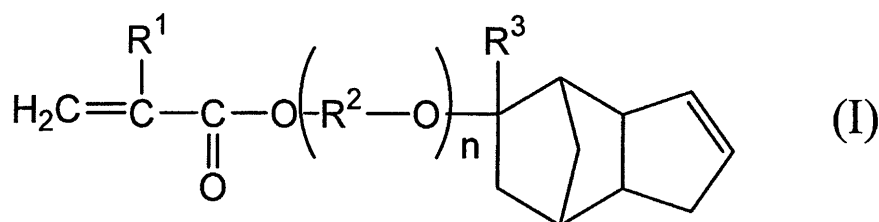
【0044】

<1-1-1. 式（I）で表されるラジカル重合性モノマー（a1）>

ラジカル重合性モノマー（a1）は下記式（I）で表される。

【0045】

【化7】



【0046】

式（I）中、R¹、R³はそれぞれ水素、又は任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい炭素数1～5のアルキルを表し、R²は炭素数1～5のアルキレンを表し、nは1～30の整数を表す。

【0047】

前記ラジカル重合性モノマー（a1）としては、例えばジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、及びジシクロペンテニルオキシプロピル（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0048】

通常、感光性重合体組成物の感放射線感度が高いと、現像時の下地基板に対するパターンの現像密着性が低い場合があるが、上記のラジカル重合性モノマーを使用した共重合体を用いると、現像密着性の低下を抑えることが出来る。すなわち未露光部のドット等のパターンの現像密着性が向上する。

上記のラジカル重合性モノマーを使用した共重合体を含有する感光性重合体組成物は、上述したように高い現像密着性に加え、高い感放射線感度を有する。これらのことから、該感光性重合体組成物を用いて現像を行った場合、露光部のホール等のパターンサイズを大きくしても、未露光部の現像後膜厚をほとんど変化させることがない。

【0049】

<1-1-2. その他のラジカル重合性モノマー（a2）>

前記ラジカル重合性モノマー（a2）は、前記ラジカル重合性モノマー（a1）以外のラジカル重合性モノマーであればよく、感光性重合体組成物の用途に応じた所望の特性を発現させる観点から選ぶことができる。このようなラジカル重合性モノマー（a2）としては、例えば酸性基を有するラジカル重合性モノマー、エポキシを有するラジカル重合性モノマー、ケイ素を有するラジカル重合性モノマー、下記式（II）で表されるラジカル重合性モノマー、N置換マレイミドを有するラジカル重合性モノマー、及びジシクロペンタニルを有するラジカル重合性モノマーが挙げられる。

【0050】

<1-1-2-1. 酸性基を有するラジカル重合性モノマー（a2）>

前記酸性基を有するラジカル重合性モノマーは、共重合体（A）が酸性基を有するように共重合体（A）を構成するモノマーである。酸性基を有するラジカル重合性モノマーは

、ラジカル重合性モノマー（a 2）の全モノマー中、5～80重量%含有されることが、十分な現像性を発現させる観点から好ましい。

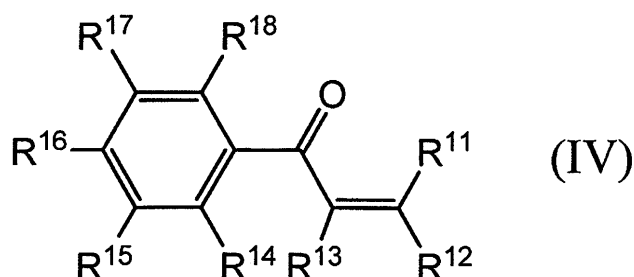
【0051】

酸性基を有するラジカル重合性モノマーとしては、例えば不飽和カルボン酸を有するラジカル重合性モノマー、不飽和カルボン酸無水物を有するラジカル重合性モノマー、フェノール性水酸基を有するラジカル重合性モノマーが挙げられる。不飽和カルボン酸を有するラジカル重合性モノマーとしては、例えば（メタ）アクリル酸が挙げられる。不飽和カルボン酸無水物を有するラジカル重合性モノマーとしては、例えば無水マレイン酸が挙げられる。フェノール性水酸基を有するラジカル重合性モノマーとしては、例えばヒドロキシスチレン、及び下記式（IV）で表されるラジカル重合性モノマーが挙げられる。

10

【0052】

【化8】



20

【0053】

式（IV）中、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ、水素、又は任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい炭素数1～3のアルキルを表し、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} は、それぞれ、水素；ハロゲン； $-CN$ ； $-CF_3$ ； $-OCF_3$ ；水酸基；任意の $-CH_2-$ が $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ で置き換えられてもよく、また任意の水素がハロゲンで置き換えられてもよい炭素数1～5のアルキル；又は任意の水素がハロゲンで置き換えられてもよい炭素数1～5のアルコキシ；を表す。ただし、 $R^{14} \sim R^{18}$ のうち少なくとも1つは水酸基である。

【0054】

式（IV）で表されるラジカル重合性モノマーとしては、例えば4-ヒドロキシフェニルビニルケトンが挙げられる。

30

【0055】

前述した酸性基を有するラジカル重合性モノマーの具体例は、良好なアルカリ可溶性を達成する観点から好ましい。

【0056】

上記具体例の中でも、メタクリル酸、ヒドロキシスチレン、及び4-ヒドロキシフェニルビニルケトンが好ましい。メタクリル酸及びヒドロキシスチレンは入手が容易である観点から好ましい。4-ヒドロキシフェニルビニルケトンは、高耐熱性及び高透明性を示す観点から好ましい。さらにメタクリル酸は、現像時のアルカリ水溶液に対する溶解性、すなわち現像性を高める観点からより好ましい。

40

【0057】

<1-1-2-2. エポキシを有するラジカル重合性モノマー（a 2）>

前記エポキシを有するラジカル重合性モノマーは、環状エーテル基を有するラジカル重合性モノマーである。エポキシを有するラジカル重合性モノマーは、ラジカル重合性モノマー（a 2）の全モノマー中、10～80重量%含有されることが、本発明のパターン状透明膜の耐熱性を高める観点から好ましい。

【0058】

エポキシを有するラジカル重合性モノマーとしては、例えばグリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、 α -エチルアクリル酸グリシジルエステル-3, 4-エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、（3-メチル-3-オキ

50

セタニル)メチル(メタ)アクリレート、(3-エチル-3-オキシセタニル)メチル(メタ)アクリレート、(3-メチル-3-オキシセタニル)エチル(メタ)アクリレート、及び(3-エチル-3-オキシセタニル)エチル(メタ)アクリレートが挙げられる。これらのラジカル重合性モノマーは、前記パターン状透明膜における良好な耐熱性と透明性の向上の観点から好ましい。

【0059】

上記具体例の中でも、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、及び(3-エチル-3-オキシセタニル)メチル(メタ)アクリレートは、入手が容易であり、また得られたパターン状透明膜の耐溶剤性、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、耐熱性、透明性を高める観点から好ましい。

10

【0060】

<1-1-2-3. ケイ素を有するラジカル重合性モノマー(a2)>

前記ケイ素を有するラジカル重合性モノマーは、主鎖の一部の炭素、好ましくは主鎖の端部の炭素、がケイ素に置き換わったモノマーである。ケイ素を有するラジカル重合性モノマーは、ラジカル重合性モノマー(a2)の全モノマー中、10~80重量%含有されることが、本発明の感光性重合体組成物における高温時の特性の劣化を抑制する観点から好ましい。

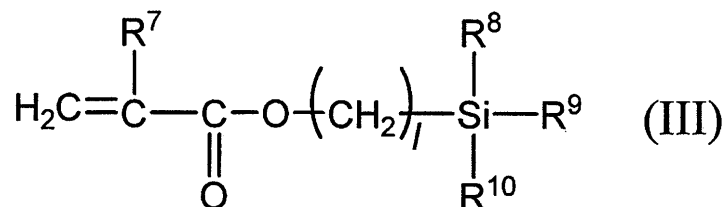
【0061】

前記ケイ素を有するラジカル重合性モノマーとしては、下記式(III)で表されるラジカル重合性モノマーが挙げられる。

20

【0062】

【化9】



【0063】

式(III)中、 R^7 は水素、又は任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい炭素数1~5のアルキルを表し、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ、水酸基、炭素数1~5のアルキル、炭素数1~5のアルコキシ、又は $-\text{O}(\text{Si}(\text{C}_j\text{H}_{2j+1})_2\text{O})_h\text{Si}(\text{C}_k\text{H}_{2k+1})_3$ を表し、 h は0~10の整数を表し、 j は1~5の整数を表し、 k は1~5の整数を表し、 l は1~5の整数を表す。

30

【0064】

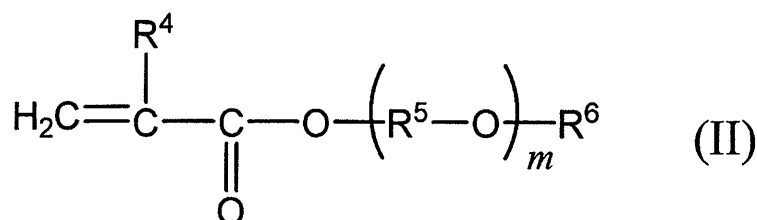
式(III)で表されるラジカル重合性モノマーは、前記パターン状透明膜において、透明性が高く、かつ高温での焼成による透明性の劣化がほとんどなくなることから好ましい。式(III)で表されるラジカル重合性モノマーとしては、例えば3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、及びメタクリロイロキシプロピルトリス-トリメチルシロキシシランが挙げられる。

40

【0065】

<1-1-2-4. 式(II)で表されるラジカル重合性モノマー(a2)>

【化10】



50

【0066】

式(11)中、 R^4 は水素、又は任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい炭素数1～5のアルキルを表し、 R^5 は独立して炭素数1～5のアルキレンを表し、 R^6 は炭素数1～10のアルキルを表し、 m は1～30の整数を表す。

【0067】

式(11)で表されるラジカル重合性モノマーは、ラジカル重合性モノマー(a2)の全モノマー中、1～20重量%含有されることが、未露光部と露光部のアルカリ水溶液に対する溶解度の差を広げる、すなわち感放射線感度を高める観点から好ましい。

【0068】

式(11)で表されるラジカル重合性モノマーとしては、例えばメトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、及びエトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0069】

<1-1-2-5. N置換マレイミドを有するラジカル重合性モノマー(a2)>

前記N置換マレイミドを有するラジカル重合性モノマーは、共重合体(A)の生成において、マレイミドの二重結合がラジカル重合に供される化合物である。N置換マレイミドを有するラジカル重合性モノマーは、ラジカル重合性モノマー(a2)の全モノマー中、5～70重量%含有されていることが、前記パターン状透明膜における耐熱性及び低誘電率性を高める観点から好ましい。

【0070】

前記N置換マレイミドを有するラジカル重合性モノマーとしては、例えばN-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(4-アセチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、N-(4-ジメチルアミノ-3,5-ジニトロフェニル)マレイミド、N-(1-アニリノナフチル-4)マレイミド、N-[4-(2-ベンズオキサゾリル)フェニル]マレイミド、及びN-(9-アクリジニル)マレイミドが挙げられる。

【0071】

<1-1-2-6. ジシクロペンタニルを有するラジカル重合性モノマー(a2)>

前記ジシクロペンタニルを有するラジカル重合性モノマーは、ジシクロペンタニルとラジカル重合性基とを有する化合物である。ジシクロペンタニルを有するラジカル重合性モノマーは、ラジカル重合性モノマー(a2)の全モノマー中、5～70重量%含有されていることが、前記パターン状透明膜における耐熱性及び低誘電率性を高める観点から好ましい。

【0072】

前記ジシクロペンタニルを有するラジカル重合性モノマーとしては、例えばジシクロペンタニルアクリレート及びジシクロペンタニルメタクリレートが挙げられる。

【0073】

<1-1-2-7. その他の成分>

前記共重合体(A)は、その他のラジカル重合性モノマー(a2)として、前述したラジカル重合性モノマー以外のラジカル重合性モノマーを含んでもよい。このようなその他のラジカル重合性モノマーは、ラジカル重合性モノマー(a2)の全モノマー中、1～50重量%含有されていることが、本発明の効果を損なわずに、前記のその他のラジカル重合性モノマーによる特性を発現させる観点から好ましい。このようなその他のラジカル重合性モノマーとしては、例えばスチレンのような芳香族基とラジカル重合性基とを有する化合物、及びメチル(メタ)アクリレートのような不飽和カルボン酸エステルが挙げられる。

【0074】

好ましい共重合体(A)に用いられる、その他のラジカル重合性モノマー(a2)は、

10

20

30

40

50

例えば、フェノール性水酸基を有するラジカル重合性モノマー及びエポキシを有するラジカル重合性モノマーを含み、必要に応じてケイ素を有するラジカル重合性モノマー、式 (I I) で表されるラジカル重合性モノマー、N置換マレイミドを有するラジカル重合性モノマー、及びジシクロペンタニルを有するラジカル重合性モノマーからなる群から選ばれる少なくとも1つのモノマーをさらに含んでもよい。

【0075】

また、本発明の感光性重合体組成物では、二種以上の共重合体 (A) を用いることができ、このような複数の共重合体 (A) の好ましい組み合わせとしては、例えば、以下の共重合体 (A 1) 及び共重合体 (A 2) の組み合わせが挙げられる。共重合体 (A 1) は、不飽和カルボン酸を有するラジカル重合性モノマー、式 (I I) で表されるラジカル重合性モノマー、N置換マレイミドを有するラジカル重合性モノマー、及びジシクロペンタニルを有するラジカル重合性モノマーからなる群から選ばれる少なくとも1つのモノマー、及びラジカル重合性モノマー (a 1) を重合することにより得られる。共重合体 (A 2) は、フェノール性水酸基を有するラジカル重合性モノマー、エポキシを有するラジカル重合性モノマー、ケイ素を有するラジカル重合性モノマーからなる群から選ばれる少なくとも1つのモノマー、及びラジカル重合性モノマー (a 1) を重合することにより得られる。

10

【0076】

さらに、複数の共重合体 (A) の好ましい組み合わせとしては、例えば、以下の共重合体 (A 3) 及び共重合体 (A 4) の組み合わせが挙げられる。共重合体 (A 3) は、ラジカル重合性モノマー (a 1) と、不飽和カルボン酸を有するラジカル重合性モノマー及びフェノール性水酸基を有するラジカル重合性モノマーの一方又は両方を含むその他のラジカル重合性モノマー (a 2) を重合することにより得られる。なお、その他のラジカル重合性モノマー (a 2) は、必要に応じて、ケイ素を有するラジカル重合性モノマー、式 (I I) で表されるラジカル重合性モノマー、N置換マレイミドを有するラジカル重合性モノマー、及びジシクロペンタニルを有するラジカル重合性モノマーからなる群から選ばれる少なくとも1つのモノマーをさらに含んでもよい。共重合体 (A 4) は、ラジカル重合性モノマー (a 1) と、エポキシを有するラジカル重合性モノマーを含むその他のラジカル重合性モノマー (a 2) を重合することにより得られる。なお、その他のラジカル重合性モノマー (a 2) は、必要に応じて、フェノール性水酸基を有するラジカル重合性モノマー、ケイ素を有するラジカル重合性モノマー、式 (I I) で表されるラジカル重合性モノマー、N置換マレイミドを有するラジカル重合性モノマー、ジシクロペンタニルを有するラジカル重合性モノマーからなる群から選ばれる少なくとも1つのモノマーをさらに含んでもよい。

20

30

【0077】

< 1-2. 1, 2-キノンジアジド化合物 (B) >

1, 2-キノンジアジド化合物 (B) には、例えばレジスト分野において感光剤として使用される化合物を用いることができる。1, 2-キノンジアジド化合物 (B) としては、例えば、フェノール化合物と1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸又は1, 2-ベンゾキノンジアジド-5-スルホン酸とのエステル、フェノール化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸又は1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸とのエステル、フェノール化合物の水酸基をアミノ基に置き換えた化合物と1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸又は1, 2-ベンゾキノンジアジド-5-スルホン酸とのスルホンアミド、及び、フェノール化合物の水酸基をアミノ基に置き換えた化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸又は1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸とのスルホンアミド、が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2つ以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0078】

前記フェノール化合物としては、例えば2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベ

50

ンゾフェノン、2, 3, 3', 4-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、トリ(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン、4, 4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、ビス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインデン-5, 6, 7, 5', 6', 7'-ヘキサノール、又は2, 2, 4-トリメチル-7, 2', 4'-トリヒドロキシフラバンが挙げられる。

10

【0079】

1, 2-キノンジアジド化合物(B)として、例えば、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸とのエステル、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸とのエステル、4, 4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノールと1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸とのエステル、又は4, 4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノールと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸とのエステルを用いると、本発明の感光性重合体組成物の透明性を高める観点から好ましい。これらは単独で用いてもよく、2つ以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0080】

前記1, 2-キノンジアジド化合物(B)の含有量は、本発明の感光性重合体組成物において、共重合体(A)を含む重合体成分の合計量100重量部に対し5~50重量部であることが好ましい。

【0081】

<1-3. さらなる成分>

本発明の感光性重合体組成物は、さらなる特性の付加の観点から、前述した共重合体(A)及び1, 2-キノンジアジド化合物(B)以外の成分をさらに含有していてもよい。このようなさらなる成分としては、例えば共重合体(A)以外の共重合体である共重合体(C)、溶剤、添加剤、多価カルボン酸、及びエポキシを有する化合物が挙げられる。

30

【0082】

<1-3-1. 共重合体(C)>

前記共重合体(C)は、前記ラジカル重合性モノマー(a2)の二種以上を重合して得られる共重合体である。共重合体(C)は一種でも二種以上でもよい。共重合体(C)に用いられるラジカル重合性モノマー(a2)は、前記式(I)で表されるラジカル重合性モノマー(a1)を除く以外は、前記共重合体(A)における含有比の範囲で用いられて共重合体(C)を得ることができる。このような共重合体(C)を含有させることは、透明性、加熱時の透明性劣化の抑制、低誘電率性、耐溶剤性、高耐水性、高耐酸性、及び高耐アルカリ性等のラジカル重合性モノマー(a2)によって発現される特性の種類や強度を調整する観点から好ましい。

40

共重合体(C)の含有量は、共重合体(A)100重量部に対して1~1000重量部であることが好ましく、20~500重量部であることがより好ましく、50~200重量部であることがさらに好ましい。

【0083】

例えば、共重合体(C)に用いられるラジカル重合性モノマー(a2)に、共重合体(A)で用いられているラジカル重合性モノマー(a2)と同じ又は同類以外のラジカル重合性モノマーを用いることは、ラジカル重合性モノマーによる特性をより多く発現させる観点から好ましい。また共重合体(C)に用いられるラジカル重合性モノマー(a2)に

50

、共重合体（A）で用いられているラジカル重合性モノマー（a 2）と同じ又は同類のラジカル重合性モノマーを用いることは、ラジカル重合性モノマーによる特定の特性をより強く発現させる観点から好ましい。

【0084】

共重合体（A）と共重合体（C）の好ましい組み合わせとしては、例えば、共重合体（A）は、ラジカル重合性モノマー（a 1）と、不飽和カルボン酸を有するラジカル重合性モノマーを含むその他のラジカル重合性モノマー（a 2）を重合することにより得られ、共重合体（C）は、エポキシを有するラジカル重合性モノマーを含むその他のラジカル重合性モノマー（a 2）を重合することにより得られる。なお、共重合体（A）に用いられるその他のラジカル重合性モノマー（a 2）は、必要に応じて、フェノール性水酸基を有するラジカル重合性モノマー、ケイ素を有するラジカル重合性モノマー、式（I I）で表されるラジカル重合性モノマー、N置換マレイミドを有するラジカル重合性モノマー、ジシクロペンタニルを有するラジカル重合性モノマーからなる群から選ばれる少なくとも1つのモノマーをさらに含んでいてもよく、共重合体（C）に用いられるその他のラジカル重合性モノマー（a 2）は、必要に応じて、フェノール性水酸基を有するラジカル重合性モノマー、ケイ素を有するラジカル重合性モノマー、式（I I）で表されるラジカル重合性モノマー、N置換マレイミドを有するラジカル重合性モノマー、ジシクロペンタニルを有するラジカル重合性モノマーからなる群から選ばれる少なくとも1つのモノマーにさらに含んでいてもよい。

【0085】

さらに、共重合体（A）と共重合体（C）の好ましい組み合わせとしては、例えば、共重合体（A）は、ラジカル重合性モノマー（a 1）と、エポキシを有するラジカル重合性モノマーを含むその他のラジカル重合性モノマー（a 2）を重合することにより得られ、共重合体（C）は、不飽和カルボン酸を有するラジカル重合性モノマーを含むその他のラジカル重合性モノマー（a 2）を重合することにより得られる。なお、共重合体（A）に用いられるその他のラジカル重合性モノマー（a 2）は、エポキシを有するラジカル重合性モノマー以外に、必要に応じて、フェノール性水酸基を有するラジカル重合性モノマー、ケイ素を有するラジカル重合性モノマー、式（I I）で表されるラジカル重合性モノマー、N置換マレイミドを有するラジカル重合性モノマー、ジシクロペンタニルを有するラジカル重合性モノマーからなる群から選ばれる少なくとも1つのモノマーをさらに含んでいてもよく、共重合体（C）に用いられるその他のラジカル重合性モノマー（a 2）は、不飽和カルボン酸を有するラジカル重合性モノマー以外に、必要に応じて、フェノール性水酸基を有するラジカル重合性モノマー、ケイ素を有するラジカル重合性モノマー、式（I I）で表されるラジカル重合性モノマー、N置換マレイミドを有するラジカル重合性モノマー、ジシクロペンタニルを有するラジカル重合性モノマーからなる群から選ばれる少なくとも1つのモノマーをさらに含んでいてもよい。

【0086】

<1-3-2. 溶剤>

前記溶剤は、前記共重合体（A）及び1, 2-キノンジアジド化合物（B）を溶解する溶剤が好ましく、感光性重合体組成物が、さらに共重合体（C）を含有する場合には共重合体（C）をも溶解する溶剤がさらに好ましい。溶剤は一種でも二種以上でもよい。

【0087】

また前記溶剤は、沸点が100℃～300℃である化合物が好ましい。沸点が100℃～300℃である前記溶剤としては、例えば水、酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メ

トキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル、ジオキサン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、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メチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、トルエン、キシレン、 γ -ブチロラクトン、及びN,N-ジメチルアセトアミドが挙げられる。

10

【0088】

20

前記溶剤は、これらの沸点が100℃～300℃である溶剤を20重量%以上含有する混合溶剤であってもよい。混合溶剤における、沸点が100℃～300℃である溶剤以外の溶剤には、公知の溶剤の一又は二以上を用いることができる。

【0089】

前記溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、乳酸エチル、及び酢酸ブチルから選ばれる少なくとも1つであると、感光性重合体組成物の塗布均一性を高める観点からより好ましい。さらに前記溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、乳酸エチル、及び酢酸ブチルから選ばれる少なくとも1つであると、感光性重合体組成物の塗布均一性を高める観点及び人体への安全性の観点からより一層好ましい。

30

【0090】

前記溶剤は、本発明の感光性重合体組成物において、固形分である共重合体(A)、1,2-キノンジアジド化合物及び溶剤以外のさらなる成分が総量で5～50重量%となるように配合されることが好ましい。

【0091】

40

<1-3-3. 添加剤>

前記添加剤は、解像度、塗布均一性、現像性、接着性、安定性等の、本発明における感光性重合体組成物の特性を向上させる観点から添加される。前記添加剤には、例えばアクリル系、スチレン系、ポリエチレンイミン系又はウレタン系の高分子分散剤、アニオン系、カチオン系、ノニオン系又はフッ素系の界面活性剤、シリコン重合体系塗布性向上剤、シランカップリング剤等の密着性向上剤、アルコキシベンゾフェノン類等の紫外線吸収剤、ポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤、メラミン化合物又はビスアジド化合物等の熱架橋剤、有機カルボン酸、フェノール化合物等のアルカリ溶解性促進剤、及びヒンダード系フェノール等の酸化防止剤が挙げられる。

【0092】

50

添加剤としては、例えばポリフローNo. 45、ポリフローKL-245、ポリフローNo. 75、ポリフローNo. 90、ポリフローNo. 95（以上いずれも商品名、共栄社化学工業株式会社）、ディスパーベイク（Disperbyk）161、ディスパーベイク162、ディスパーベイク163、ディスパーベイク164、ディスパーベイク166、ディスパーベイク170、ディスパーベイク180、ディスパーベイク181、ディスパーベイク182、BYK300、BYK306、BYK310、BYK320、BYK330、BYK344、BYK346（以上いずれも商品名、ビッケミー・ジャパン株式会社）、KP-341、KP-358、KP-368、KF-96-50CS、KF-50-100CS（以上いずれも商品名、信越化学工業株式会社）、サーフロンSC-101、サーフロンKH-40（以上いずれも商品名、セイミケミカル株式会社）、フタージェント222F、フタージェント251、FTX-218（以上いずれも商品名、株式会社ネオス）、EFTOP EF-351、EFTOP EF-352、EFTOP EF-601、EFTOP EF-801、EFTOP EF-802（以上いずれも商品名、三菱マテリアル株式会社）、メガファックF-171、メガファックF-177、メガファックF-475、メガファックR-08、メガファックR-30（以上いずれも商品名、大日本インキ化学工業株式会社）、フルオロアルキルベンゼンスルホン酸塩、フルオルアルキルカルボン酸塩、フルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル、フルオロアルキルアンモニウムヨージド、フルオロアルキルベタイン、フルオロアルキルスルホン酸塩、ジグリセリンテトラキス（フルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル）、フルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩、フルオロアルキルアミノスルホン酸塩、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンオレレート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンラウリルアミン、ソルビタンラウレート、ソルビタンパルミテート、ソルビタンステアレート、ソルビタンオレエート、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンオレエート、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、及びアルキルジフェニルエテルジスルホン酸塩が挙げられる。これらから選ばれる少なくとも1つを前記添加剤に用いることが好ましい。

10

20

30

【0093】

これらの添加剤の中でも、フルオロアルキルベンゼンスルホン酸塩、フルオルアルキルカルボン酸塩、フルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル、フルオロアルキルアンモニウムヨージド、フルオロアルキルベタイン、フルオロアルキルスルホン酸塩、ジグリセリンテトラキス（フルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル）、フルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩、またはフルオロアルキルアミノスルホン酸塩等のフッ素系の界面活性剤、BYK306、BYK344、BYK346、KP-341、KP-358、及びKP-368等のシリコン樹脂系塗布性向上剤の中から選ばれる少なくとも1種を用いると、ポジ型感光性組成物の塗布均一性を高める観点から好ましい。

40

【0094】

前記ヒンダード系フェノール酸化防止剤は、フェノールのOHのオルト位にｔ-ブチルを有し、さらにアルキル基等の置換基を有していてもよい化合物、及び、パラ位の二価の有機基を介してパラ位で結合する前記化合物の2～4量体のような公知の化合物が用いられる。市販品としては、イルガノックス（Irganox）1010（商品名、チバ・ジャパン株式会社）などがある。ヒンダード系フェノール酸化防止剤は、感光性重合体組成物の変色を抑制する観点から、例えば共重合体成分100重量部に対して1～20重量部程度の量で感光性重合体組成物に添加される。

【0095】

50

< 1-3-4. 多価カルボン酸 >

前記多価カルボン酸は、本発明の感光性重合体組成物の保存時に、1, 2-キノンジアジド化合物 (B) の分解を抑制し、感光性重合体組成物の着色を防止する観点から好ましい。また前記多価カルボン酸は、本発明の感光性重合体組成物にエポキシが含まれる場合には、多価カルボン酸のカルボキシルが前記エポキシと加熱により反応する。したがって耐熱性及び耐薬品性をさらに向上させる観点から好ましい。

【0096】

前記多価カルボン酸としては、例えば無水トリメリット酸、無水フタル酸、及び4-メチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物が挙げられる。これらの多価カルボン酸の中でも無水トリメリット酸が好ましい。

10

【0097】

前記多価カルボン酸の含有量は、本発明の感光性重合体組成物中における共重合体成分の合計量100重量部に対し、1~30重量部であることが好ましく、2~20重量部であることがさらに好ましい。

【0098】

< 1-3-5. エポキシを有する化合物 >

前記エポキシを有する化合物は、例えば前記パターン状透明膜における耐久性を向上させる観点から、感光性重合体組成物にさらに添加することができる。前記エポキシを有する化合物は、前記エポキシを有すれば特に限定されず、一種でも二種以上でもよい。エポキシを有する化合物の添加量は、前記パターン状透明膜の物理的な耐久性を高める観点から、0.1~40重量%であることが好ましく、0.2~30重量%であることがより好ましい。

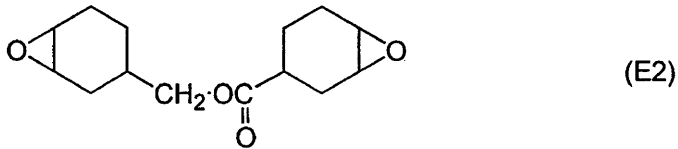
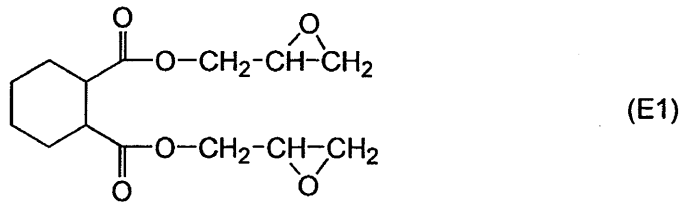
20

【0099】

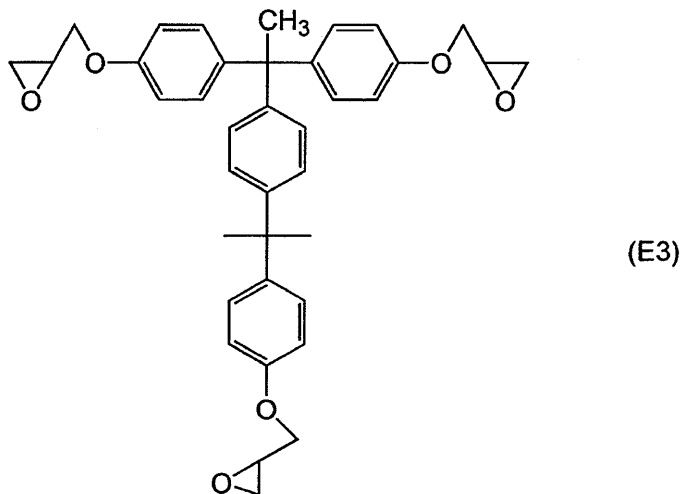
前記エポキシを有する化合物としては、例えば、前記エポキシを有するラジカル重合性モノマーをモノマーに含む、単重合体、共重合体、及びオリゴマー等の化合物、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、下記式(E1)~(E5)で表される化合物が挙げられる。なお式(E4)中、nは0~10の整数を表す。

【0100】

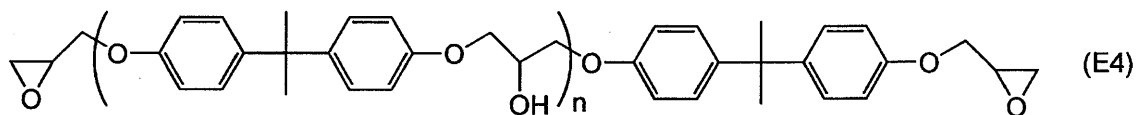
【化 1 1】



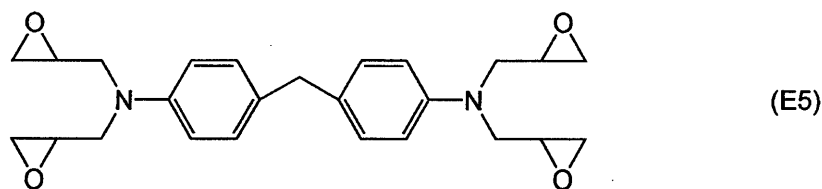
10



20



30



【0101】

さらに具体的には、前記エポキシを有する樹脂としては、jER807、jER815、jER825、jER827（いずれも商品名、ジャパンエポキシレジン株式会社）が挙げられる。式（E1）で表される化合物としては、アラルダイト（Araldite）CY184（商品名、チバ・ジャパン株式会社）が挙げられる。式（E2）で表される化合物としては、セロキサイド（CELLOXIDE）2021P（商品名、ダイセル化学工業株式会社）が挙げられる。式（E3）で表される化合物としては、テクモア（TECHMORE）VG3101L（商品名、三井化学株式会社）が挙げられる。式（E4）で表される化合物としては、jER828、jER190P、jER191P、jER1004、jER1256（いずれも商品名、ジャパンエポキシレジン株式会社）、アラルダイトCY177（商品名、チバ・ジャパン株式会社）が挙げられる。式（E5）で表される化合物としては、「4，4'-メチレンビス（N，N-ジグリシジルアニリン）」（シグマ・アルドリッチ社）が挙げられる。

40

50

【0102】

これらの中でも、式(E4)で表される化合物($n = 0 \sim 4$ の化合物の混合物)であるjER828(商品名、ジャパンエポキシレジン株式会社)、式(E1)で表される化合物であるアラルナイトCY184(商品名、チバ・ジャパン株式会社(株)製)、式(E2)で表される化合物である商品名「セロキサイド2021P」(商品名、ダイセル化学工業株式会社)、式(E3)で表される化合物である商品名「テクモアVG3101L」(商品名、三井化学株式会社)、及び式(E5)で表される化合物「4, 4'-メチレンビス(N, N-ジグリシジルアニリン)」(シグマ・アルドリッチ・ジャパン株式会社)は、前記パターン状透明膜の透明性と平坦性と高める観点から好ましい。

【0103】

<1-4. 共重合体(A)及び共重合体(C)の合成方法>

共重合体(A)、共重合体(C)の合成方法は、特に制限されないが、溶剤を用いた溶液中でのラジカル重合が好ましい。重合温度は使用する重合開始剤からラジカルが十分発生する温度であれば特に限定されないが、通常 $50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲である。重合時間も特に限定されないが、通常1~24時間の範囲である。また、当該重合は、加圧、減圧又は大気圧のいずれの圧力下でも行うことができる。

【0104】

上記の重合反応で使用される溶剤は、使用するラジカル重合性モノマー(a1)及び(a2)及び生成する共重合体(A)及び共重合体(C)を溶解する溶剤が好ましい。当該溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、アセトン、2-ブタノン、酢酸エチル、酢酸プロピル、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジオキサン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、N, N-ジメチルホルムアミド、酢酸、及び水が挙げられる。前記溶剤は、これらの一種であってもよいし、これらの二種以上の混合物であってもよい。

【0105】

共重合体(A)及び共重合体(C)の合成には、公知の重合開始剤を用いることができる。前記重合開始剤としては、熱によりラジカルを発生する化合物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤、及び過酸化ベンゾイル等の過氧化物系開始剤が挙げられる。前記ラジカル重合反応では、生成する共重合体の分子量を調節するために、チオグリコール酸等の連鎖移動剤を適量添加してもよい。

【0106】

共重合体(A)及び共重合体(C)は、ポリエチレンオキシドを標準としたGPC分析で求めた重量平均分子量が $1,000 \sim 100,000$ の範囲であると、露光部分がアルカリ現像液で溶解されるまでの現像時間が適正であり、かつ、現像時に膜の表面が荒れにくくなり好ましい。さらに、重量平均分子量が $1,000 \sim 50,000$ の範囲であると、未露光部分がアルカリ現像液で溶解されるまでの現像時間が適正であり、かつ、現像時に膜の表面が荒れにくく、現像残渣も極めて少なくなるので、一層好ましい。同様の理由により、重量平均分子量が $1,500 \sim 20,000$ の範囲であると、特に一層好ましい。

【0107】

共重合体(A)及び共重合体(C)の重量平均分子量は、例えば、標準のポリエチレンオキシドには、重量平均分子量が $1,000 \sim 510,000$ のポリエチレンオキシド(例えば東ソー(株)製のTSK standard)を用い、カラムにはShodex KD-806M(昭和電工(株)製)を用い、移動相としてDMFを用いる条件で測定することができる。

【0108】

なお、本発明の感光性重合体組成物中の前記共重合体(A)及び共重合体(C)は、例えば共重合体(A)及び共重合体(C)が熱分解したときに、熱分解により生じたガスを

10

20

30

40

50

GC-MSで測定することによって検出されるモノマー成分からその組成を推定することができる。

【0109】

また、本発明の感光性重合体組成物は、1, 2-キノンジアジド化合物以外の成分が、その溶液のスピンコート及び120℃30分間の加熱で形成される厚さ0.01~100μmの被膜を、例えば25℃程度の2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で5分間浸した後に純水ですすいだときに、前記被膜が残らない程度にアルカリへ溶解する性質を有することが好ましい。

【0110】

<1-5. 感光性重合体組成物の保存>

本発明の感光性重合体組成物は、温度-30℃~25℃の範囲で遮光して保存すると、組成物の経時安定性が良好となり好ましい。保存温度が-20℃~10℃であれば、析出物もなく一層好ましい。

【0111】

<1-6. 効果>

前記感光性重合体組成物は、例えば、パターン状透明膜及び絶縁膜に対して一般的に求められている、感光性重合体組成物から形成される膜における高耐溶剤性、高耐水性、高耐酸性、高耐アルカリ性、高耐熱性、高透明性、低誘電率性、下地との密着性等の各種特性を有する。

【0112】

前記感光性重合体組成物は、高い感放射線感度を有し、更に耐溶剤性、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、耐熱性、透明性、低誘電率性に優れている。当該感光性重合体組成物は、高い感放射線感度を有していることから、例えばパターン状透明膜の製造工程において、露光時間の短縮が得られる。また、当該感光性重合体組成物は、高い現像密着性を有することから、これを用いて例えばパターン状透明膜を製造したときに、形成されたパターンが現像時に下地基板から剥離することを防ぐことができ、それを用いた表示素子の表示品位を高めることができる。

【0113】

<2. 本発明のパターン状透明膜>

本発明のパターン状透明膜は、前述した感光性重合体組成物の塗膜への、所望のパターンに対応した開口部を有するマスクを介する露光、現像、及び焼成により得られる膜である。さらに前記パターン状透明膜において、前期現像と焼成との間に後露光が行われることは、前記パターン状透明膜の透明性を高める観点から好ましい。後露光は、前記パターン状透明膜の透明性の向上の必要性に応じて省略することができる。本発明の感光性重合体組成物は、透明の重合体膜を形成するのに適しており、パターンニングの際の解像度が比較的高いことから10μm以下の小さな穴の開いたパターン状透明膜を形成するのに最適である。このパターン状透明膜の用途としては、絶縁膜が好ましい。ここで、絶縁膜とは、例えば、層状に配置される配線間を絶縁するために設ける膜（層間絶縁膜）等をいう。

【0114】

前記パターン状透明膜は、レジスト分野において重合体膜を形成する通常の方法で形成することができ、例えば以下のようにして形成される。

【0115】

1) 塗膜の形成

まず、本発明の感光性重合体組成物をスピンコート、ロールコート、スリットコート等の公知の方法により、ガラス等の基板上に塗布し、塗膜を形成する。次に、基板上の感光性重合体組成物の塗膜をホットプレート又はオーブンで乾燥する。通常、60~150℃で1~10分間乾燥する。基板としては、例えば、白板ガラス、青板ガラス、シリカコート青板ガラス等の透明ガラス基板、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエステル、アクリル重合体、塩化ビニール重合体、芳香族ポリアミド重合体、ポリアミドイミド、ポリイミド等の合成重合体製シート、フィルム又は基板、アルミニウム板、銅板、ニ

10

20

30

40

50

ッケル板、ステンレス板等の金属基板、その他セラミック板、及び、光電変換素子を有する半導体基板が挙げられる。これらの基板には所望により、シランカップリング剤等の薬品処理、プラズマ処理、イオンプレーティング、スパッタリング、気相反応法、真空蒸着等の前処理を行うことができる。

【0116】

2) 露光

乾燥した基板上の前記塗膜に、所望のパターン形状のマスクを介して紫外線等の放射線を照射する。照射条件は、感光性重合体組成物中の感光剤の種類にもより、感光剤が1, 2-キノンジアジド化合物(B)であれば、i線で $5 \sim 700 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ が適当である。紫外線の当たった部分の1, 2-キノンジアジド化合物(B)はインデンカルボン酸となり速やかに現像液に溶解する状態になる。

10

【0117】

3) 現像

放射線を照射後の膜は、アルカリ溶液等の現像液を用いて現像される。この現像により、前記膜において放射線が照射された部分は速やかに現像液に溶解する。現像方法は特に限定されず、ディップ現像、パドル現像、シャワー現像のいずれも用いることができる。現像された前記膜は、純水で十分にすすがれる。

【0118】

前記現像液はアルカリ溶液が好ましい。アルカリ溶液に含まれるアルカリとしては、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、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムハイドロオキシド、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウムが挙げられる。また、現像液としては、これらのアルカリの水溶液が好適に用いられる。すなわち、現像液としては、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、及び2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムハイドロオキシド等の有機アルカリ類；炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウム等の無機アルカリ類；の水溶液が挙げられる。

20

【0119】

現像液には現像残渣の低減やパターン形状の適性化を目的として、メタノール、エタノールや界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤には、例えばアニオン系、カチオン系、及びノニオン系から選択される界面活性剤を使用することができる。これらの中でも、特に、ノニオン系のポリオキシエチレンアルキルエーテルを添加すると、解像度を高める観点から好ましい。

30

【0120】

4) 後露光

後露光では、前記現像後、前記焼成前に、前記露光において前記マスクで覆われた前記塗膜の部分の前記感光性重合体組成物に放射線を照射して感光させる。後露光は、前記現像後、未露光の感光剤を感光させる放射線を基板上の膜の全面に照射することによって行うことができる。後露光は、パターン状透明膜の透明性を高める観点から好ましい。後露光における照射条件は、感光性重合体組成物中の感光剤の種類にもより、感光剤が1, 2-キノンジアジド化合物(B)であれば、 $100 \sim 1,000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ が適当である。

40

【0121】

5) 焼成

放射線が再照射された基板上的前記膜は、最後に $180 \sim 250^\circ\text{C}$ で $10 \sim 120$ 分間焼成される。

【0122】

このようにして得られた所望のパターニングされた透明膜(パターン状透明膜)は、パターン状絶縁膜として用いることもできる。パターン状透明膜に形成された穴の形状は、真上から見た場合、正方形、長方形、円形又は楕円形であることが好ましい。さらに、絶

50

縁膜としての該パターン状透明膜上に透明電極を形成し、エッチングによりパターンニングを行った後、配向処理を行う膜を形成させてもよい。該絶縁膜は、耐スパッタ性が高いため、透明電極を形成しても絶縁膜にしわが発生せず、高い透明性を保つことができる。

【0123】

< 3. 本発明の表示素子 >

本発明の表示素子は、前述した本発明のパターン状透明膜を有する。本発明の表示素子は、前記感光性重合体組成物による膜として前述のパターン状透明膜が用いられる以外は、公知の表示素子と同様に構成することができる。例えば前記パターン状透明膜は、液晶等を用いる表示素子に用いられる。例えば前記表示素子は、上記のようにして基板上にパターンニングされた透明膜又は絶縁膜が設けられた素子基板と、対向基板であるカラーフィルター基板とを、位置を合わせて圧着し、その後熱処理して組み合わせ、対向する基板の間に液晶を注入し、注入口を封止することによって製作される。

10

【0124】

又は、前記素子基板上に液晶を散布した後、素子基板を重ね合わせ、液晶が漏れないように密封することによっても製作することができ、前記表示素子はこのように製作された表示素子であってもよい。

【0125】

このように、本発明の表示素子は、前述の感光性重合体組成物で形成された、優れた透明性を有する絶縁膜を有する液晶表示素子とすることができる。なお、この液晶表示素子に用いられる液晶、すなわち液晶化合物及び液晶組成物については特に限定されず、いずれの液晶化合物及び液晶組成物をも使用することができる。

20

【0126】

本発明の表示素子は、前述した感光性重合体組成物を用いて得られる、光透過性に優れたパターン状透明膜を有することから、高い表示品位を示す。

【実施例】

【0127】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0128】

合成例及び比較合成例に使用した化合物を、成分毎に記しておく。

30

重合溶媒：

3-メトキシプロピオン酸メチル、

モノマー (a1)：

ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、

ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、

モノマー (a2)：

4-ヒドロキシフェニルビニルケトン、

グリシジルメタクリレート、

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、

メタクリル酸、

40

メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、

ジシクロペンタニルメタクリレート、

N-フェニルマレイミド、

スチレン、

N-シクロヘキシルマレイミド、

メチルメタクリレート、

重合開始剤：

2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)

【0129】

[合成例1] 共重合体 (A1) の合成

50

攪拌器付4つ口フラスコに、重合溶媒として3-メトキシプロピオン酸メチル、モノマー(a1)としてジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、モノマー(a2)として、4-ヒドロキシフェニルビニルケトン、ならびにグリシジルメタクリレート、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、(3-エチル-3-オキセタニル)メチルアクリレート、重合開始剤として、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を下記の重量で仕込み、80℃の重合温度で4時間加熱して重合を行った。

3-メトキシプロピオン酸メチル	200.0 g	
ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート	10.0 g	
4-ヒドロキシフェニルビニルケトン	25.0 g	
グリシジルメタクリレート	30.0 g	10
メトキシポリエチレングリコールメタクリレート	5.0 g	
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	20.0 g	
N-フェニルマレイミド	10.0 g	
2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)	5.0 g	

【0130】

反応液を室温まで冷却し、共重合体(A1)を得た。

【0131】

溶液の一部をサンプリングし、GPC分析(ポリエチレンオキシド標準)により重量平均分子量を測定した。その結果、重量平均分子量は5, 200であった。

【0132】

[合成例2] 共重合体(A2)の合成

合成例1と同様にして、下記の成分を下記の重量で仕込み、重合を行った。

3-メトキシプロピオン酸メチル	200.0 g	
ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート	10.0 g	
メタクリル酸	30.0 g	
ジシクロペンタニルメタクリレート	30.0 g	
N-フェニルマレイミド	30.0 g	
2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)	5.0 g	

【0133】

合成例1と同様の処理を行い、得られた共重合体(A2)のGPC分析(ポリエチレンオキシド標準)により求めた重量平均分子量は6, 100であった。

【0134】

[合成例3] 共重合体(A3)の合成

合成例1と同様にして、下記の成分を下記の重量で仕込み、重合を行った。

3-メトキシプロピオン酸メチル	200.0 g	
ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート	20.0 g	
4-ヒドロキシフェニルビニルケトン	20.0 g	
グリシジルメタクリレート	50.0 g	
メチルメタクリレート	10.0 g	
2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)	5.0 g	40

【0135】

合成例1と同様の処理を行い、得られた共重合体(A3)のGPC分析(ポリエチレンオキシド標準)により求めた重量平均分子量は5, 600であった。

【0136】

[合成例4] 共重合体(A4)の合成

合成例1と同様にして、下記の成分を下記の重量で仕込み、重合を行った。

3-メトキシプロピオン酸メチル	200.0 g	
ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート	10.0 g	
メタクリル酸	25.0 g	
メトキシポリエチレングリコールメタクリレート	5.0 g	50

ジシクロペンタニルメタクリレート	30.0 g
N-フェニルマレイミド	30.0 g
2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)	5.0 g

【0137】

合成例1と同様の処理を行い、得られた共重合体(A4)のGPC分析(ポリエチレンオキシド標準)により求めた重量平均分子量は5,300であった。

【0138】

[合成例5] 共重合体(A5)の合成

合成例1と同様にして、下記の成分を下記の重量で仕込み、重合を行った。

3-メトキシプロピオン酸メチル	200.0 g	10
ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート	20.0 g	
メタクリル酸	20.0 g	
4-ヒドロキシフェニルビニルケトン	10.0 g	
メトキシポリエチレングリコールメタクリレート	5.0 g	
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	20.0 g	
N-フェニルマレイミド	25.0 g	
2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)	5.0 g	

【0139】

合成例1と同様の処理を行い、得られた共重合体(A5)のGPC分析(ポリエチレンオキシド標準)により求めた重量平均分子量は6,500であった。

20

【0140】

[合成例6] 共重合体(C1)の合成

合成例1と同様の装置を用いて、下記組成にて、3-メトキシプロピオン酸メチルを重合溶媒とし、80℃の温度で4時間加熱し重合を行った。

3-メトキシプロピオン酸メチル	200.0 g	
4-ヒドロキシフェニルビニルケトン	10.0 g	
グリシジルメタクリレート	30.0 g	
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	30.0 g	
スチレン	30.0 g	
2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)	5.0 g	30

【0141】

合成例1と同様の処理を行い、共重合体(C1)のGPC分析(ポリエチレンオキシド標準)により求めた重量平均分子量は5,500であった。

【0142】

[合成例7] 共重合体(C2)の合成

合成例1と同様の装置を用いて、下記組成にて、3-メトキシプロピオン酸メチルを重合溶媒とし、80℃の温度で4時間加熱し重合を行った。

3-メトキシプロピオン酸メチル	200.0 g	
メタクリル酸	30.0 g	
ジシクロペンタニルメタクリレート	40.0 g	40
N-シクロヘキシルマレイミド	30.0 g	
2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)	5.0 g	

【0143】

合成例1と同様の処理を行い、共重合体(C2)のGPC分析(ポリエチレンオキシド標準)により求めた重量平均分子量は7,500であった。

【0144】

[合成例8] 共重合体(A6)の合成

合成例1と同様にして、下記の成分を下記の重量で仕込み、重合を行った。

3-メトキシプロピオン酸メチル	200.0 g	
ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート	10.0 g	50

4-ヒドロキシフェニルビニルケトン	20.0 g
グリシジルメタクリレート	50.0 g
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	20.0 g
2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)	5.0 g

【0145】

合成例1と同様の処理を行い、共重合体(A6)のGPC分析(ポリエチレンオキシド標準)により求めた重量平均分子量は5,300であった。

【0146】

[合成例9] 共重合体(A7)の合成

合成例1と同様にして、下記の成分を下記の重量で仕込み、重合を行った。

10

3-メトキシプロピオン酸メチル	200.0 g
ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート	10.0 g
4-ヒドロキシフェニルビニルケトン	10.0 g
グリシジルメタクリレート	50.0 g
ジシクロペンタニルメタクリレート	15.0 g
N-シクロヘキシルマレイミド	15.0 g
2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)	5.0 g

【0147】

合成例1と同様の処理を行い、共重合体(A7)のGPC分析(ポリエチレンオキシド標準)により求めた重量平均分子量は7,000であった。

20

【0148】

[比較合成例1] 比較共重合体(D1)の合成

合成例1と同様にして、下記の成分を下記の重量で仕込み、重合を行った。

3-メトキシプロピオン酸メチル	200.0 g
4-ヒドロキシフェニルビニルケトン	30.0 g
グリシジルメタクリレート	35.0 g
メトキシポリエチレングリコールメタクリレート	10.0 g
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	15.0 g
N-フェニルマレイミド	10.0 g
2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)	5.0 g

30

【0149】

合成例1と同様の処理を行い、得られた比較共重合体(D1)のGPC分析(ポリエチレンオキシド標準)により求めた重量平均分子量は6,200であった。

【0150】

[比較合成例2] 比較共重合体(D2)の合成

合成例1と同様にして、下記の成分を下記の重量で仕込み、重合を行った。

3-メトキシプロピオン酸メチル	200.0 g
4-ヒドロキシフェニルビニルケトン	20.0 g
グリシジルアクリレート	60.0 g
N-フェニルマレイミド	20.0 g
2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)	5.0 g

40

【0151】

合成例1と同様の処理を行い、得られた比較共重合体(D2)のGPC分析(ポリエチレンオキシド標準)により求めた重量平均分子量は5,900であった。

【0152】

[比較合成例3] 比較共重合体(D3)の合成

合成例1と同様にして、下記の成分を下記の重量で仕込み、重合を行った。

3-メトキシプロピオン酸メチル	200.0 g
4-ヒドロキシフェニルビニルケトン	35.0 g
メトキシポリエチレングリコールメタクリレート	15.0 g

50

N-シクロヘキシルマレイミド	30.0 g
メチルメタクリレート	20.0 g
2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)	5.0 g

【0153】

合成例1と同様の処理を行い、得られた比較重合体(D3)のGPC分析(ポリエチレンオキシド標準)により求めた重量平均分子量は6,800であった。

【0154】

[実施例1]

[ポジ型感光性重合体組成物の製造]

合成例1で得られた共重合体(A1)、1, 2-キノンジアジド化合物である4, 4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノールと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライドとの縮合物(平均エステル化率58%、以下「PAD」ともいう)、添加剤としてフッ素系界面活性剤である大日本インキ化学工業株式会社製メガファックR-08(以下「R-08」と略す)、溶剤として3-メトキシプロピオン酸メチルを下記の重量で混合溶解し、ポジ型感光性重合体組成物を得た。

3-メトキシプロピオン酸メチル	1.40 g
共重合体(A1)の30重量%溶液	10.00 g
PAD	0.60 g
R-08	0.006 g

【0155】

[ポジ感光性重合体組成物の評価方法]

1) パターン状透明膜の形成

ガラス基板上に実施例1で合成されたポジ型感光性重合体組成物を500~800rpmで10秒間スピコートし、100℃のホットプレート上で2分間乾燥した。この基板を空气中、ホールパターン形成用と、ドットパターン形成用のマスクを介して露光した。露光には、株式会社トプコン製プロキシミティー露光機TME-150PRCを使用し、波長カットフィルターを通して350nm以下の光をカットしてg、h、i線を取り出し、取り出された光線を、露光ギャップ100μmで前記マスクを介して前記基板に露光した。露光量はウシオ電機株式会社製積算光量計UIT-102、受光器UVD-365PDで測定して50~150mJ/cm²とした。露光後のガラス基板を、25℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの0.4重量%水溶液で60秒間ディップ現像し、露光部の重合体組成物を除去した。現像後の基板を純水で60秒間洗ってから100℃のホットプレートで2分間乾燥した。この基板を前記露光機にてマスクを介さずに露光量300mJ/cm²で全面露光した後、オーブン中230℃で30分ポストバイクし、膜厚3μmのパターン状透明膜を形成した。膜厚はKLA-Tencor Japan株式会社製触針式膜厚計P-16+を使用して測定し、3箇所の測定の平均値を膜厚とした。

【0156】

2) 現像後残膜率

現像の前後で上記1)で前述の方法で膜厚を測定し、次式から計算した。

$$(\text{現像後膜厚} / \text{現像前膜厚}) \times 100 (\%)$$

【0157】

3) 感放射線感度

上記1)で得られた現像後のパターン状透明膜の基板を光学顕微鏡で400倍にて観察し、10μmマスクサイズのホールパターンで10μmサイズのホールパターンができている露光量を確認した。

【0158】

4) 現像密着性

上記1)で得られた現像後のパターン状透明膜の基板を光学顕微鏡で400倍にて観察し、基板に密着したドットパターンのマスクサイズを確認した。

【0159】

5) 耐熱性 (透明性)

上記1) で得られたパターン状透明膜の基板の光透過率 (T_1) を、有限会社東京電色製 MICRO COLOR ANALYZER TC-1800M を使用し、パターン状透明膜を形成していないガラス基板をリファレンスとして波長 400 nm の光で光透過率 (T_1) を測定し、前記の基板を 230 °C のオーブンで 1 時間追加バイクし、得られた追加バイク後の基板の光透過率 (T_2) を同様に測定した。ポストバイク後から追加バイク後の光透過率の低下が少ないほど、透明性における耐熱性が良好と判定できる。

【0160】

6) 耐溶剤性

上記1) で得られたパターン状透明膜の基板を 100 °C の N-メチル-2-ピロリドン中に 5 分間浸漬し、膜厚の変化を測定した。浸漬の前後で膜厚を測定し、膜厚の変化率を次式から計算した。

$$(\text{浸漬後膜厚} / \text{浸漬前膜厚}) \times 100 (\%)$$

なお、膜厚の変化率が -2 ~ 2 % である場合は良好と判定でき、膨潤により 2 % を超えた場合、溶解により -2 % より低かった場合は不良と判定できる。

【0161】

7) 耐酸性

上記1) で得られたパターン状透明膜の基板を 50 °C の塩酸 / 硝酸 / 水 = 4 / 2 / 4 (重量比) に 3 分間浸漬し、膜厚の変化を測定した。浸漬の前後で膜厚を測定し、膜厚の変化率を次式から計算した。

$$(\text{浸漬後膜厚} / \text{浸漬前膜厚}) \times 100 (\%)$$

膜厚の変化率が -2 ~ 2 % である場合は良好と判定でき、膨潤により 2 % を超えた場合、溶解により -2 % より低かった場合は不良と判定できる。

【0162】

8) 耐アルカリ性

上記1) で得られたパターン状透明膜の基板を 60 °C の 5 % 水酸化カリウム水溶液に 10 分間浸漬し、膜厚の変化を測定した。浸漬の前後で膜厚を測定し、膜厚の変化率を次式から計算した。

$$(\text{浸漬後膜厚} / \text{浸漬前膜厚}) \times 100 (\%)$$

膜厚の変化率が -2 ~ 2 % である場合は良好と判定でき、膨潤により 2 % を超えた場合、溶解により -2 % より低かった場合は不良と判定できる。

【0163】

9) 耐熱性 (膜厚変化)

上記1) で得られたパターン状透明膜の基板におけるパターン状透明膜の膜厚と、この基板を 230 °C のオーブンで 1 時間追加バイクして得られた基板におけるパターン状透明膜の膜厚とを、上記1) で前述の方法で測定し、追加バイク前後の膜厚の変化率を次式から計算した。

$$(\text{追加バイク後膜厚} / \text{ポストバイク後膜厚}) \times 100 (\%)$$

【0164】

10) 密着性

上記1) で得られたパターン状透明膜の基板を基盤目剥離試験 (クロスカット試験) により評価した。評価は 1 mm 角の基盤目 100 個中におけるテープ剥離後の残存基盤目数を表した。

【0165】

11) 耐スパッタ性

上記1) で得られたパターン状透明膜の基板に ITO (インジウムチンオキシド) の透明電極を 200 °C にてスパッタリングにより 150 nm の膜厚で形成し、室温に戻した後で膜面のしわの有無を目視により観察した。膜面にしわが生じなかった場合は耐スパッタ性が良好 (G : Good) と、膜面にしわが生じた場合は耐スパッタ性が不良 (NG : N

10

20

30

40

50

o Good)と判定した。

【0166】

12) 比誘電率

上記1)で得られたパターン状透明膜の上下に電極を作製し、アジレントテクノロジー社製LCRメーター(4284A)を使用し、透明膜の上下に電極を作成し、比誘電率測定を行った。評価は1kHzで行った。

【0167】

実施例1で合成されたポジ型感光性重合体組成物について、上記の評価方法によって得られた結果を表1に示す。

【0168】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
現像後残膜率(%)	95.5	95.1	94.9	94.6	94.4
感放射線感度(mJ/cm ²)	120	100	90	90	80
現像密着性(μm)	4	6	5	5	5
ポストバイク後膜厚(μm)	3.07	3.04	3.00	3.03	3.04
光透過率T ₁ (%)	98.1	97.4	97.0	97.7	97.6
耐溶剤性	100	100	100	99.9	100
耐酸性	101	101	99.9	100	99.9
耐アルカリ性	100	100	101	101	100
光透過率T ₂ (%)	97.2	96.9	96.5	97.0	97.1
追加バイク後膜厚(μm)	3.04	3.00	2.95	2.99	3.00
耐熱性(膜厚の変化率,%)	99.0	98.7	98.3	98.7	99.0
密着性	100	100	100	100	100
耐スパッタ性	G	G	G	G	G
比誘電率	3.6	3.2	3.2	3.3	3.2

【0169】

[実施例2]

実施例1において用いられた共重合体(A1)の代わりに、合成例2で得られた共重合体(A2)と、合成例6で得られた共重合体(C1)の1:1混合物(重量比)を用いた以外は、実施例1と同様にポジ型感光性重合体組成物を調製し、評価した。結果を表1に示す。

【0170】

[実施例3]

実施例1において用いられた共重合体(A1)の代わりに、合成例3で得られた共重合体(A3)と合成例7で得られた共重合体(C2)の1:1混合物(重量比)を用いた以外は、実施例1と同様にポジ型感光性重合体組成物を調製し、評価した。結果を表1に示す。

【0171】

[実施例4]

実施例1において用いられた共重合体(A1)の代わりに、合成例4で得られた共重合体(A4)と合成例8で得られた共重合体(A6)の1:1混合物(重量比)を用いた以外は、実施例1と同様にポジ型感光性重合体組成物を調製し、評価した。結果を表1に示す。

【0172】

[実施例5]

実施例 1 において用いられた共重合体 (A 1) の代わりに、合成例 5 で得られた共重合体 (A 5) と合成例 9 で得られた共重合体 (A 7) の 1 : 1 混合物 (重量比) を用いた以外は、実施例 1 と同様にポジ型感光性重合体組成物を調製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【0173】

[比較例 1]

実施例 1 において用いられた共重合体 (A 1) の代わりに、比較合成例 1 で得られた比較共重合体 (D 1) を用いた以外は、実施例 1 と同様にポジ型感光性重合体組成物を調製し評価した。結果を表 2 に示す。

【0174】

【表 2】

表 2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
現像後残膜率 (%)	94.9	95.3	95.2
感放射線感度 (mJ/cm ²)	140	120	120
現像密着性 (μm)	10	12	12
ポストベイク後膜厚 (μm)	3.03	3.00	3.02
光透過率 T ₁ (%)	97.5	96.8	97.2
耐溶剤性	99.9	100	99.5
耐酸性	101	101	101
耐アルカリ性	102	101	102
光透過率 T ₂ (%)	96.8	95.4	96.0
追加ベイク後膜厚 (μm)	2.98	2.94	2.94
耐熱性 (膜厚の変化率, %)	98.3	98.1	97.5
密着性	100	100	100
耐スパッタ性	G	NG	NG
比誘電率	3.6	3.2	3.5

【0175】

[比較例 2]

実施例 1 において用いられた共重合体 (A 1) の代わりに、比較合成例 2 で得られた比較共重合体 (D 2) と合成例 7 で得られた共重合体 (C 2) の 1 : 1 混合物 (重量比) を用いた以外は、実施例 1 と同様にポジ型感光性重合体組成物を調製し評価した。結果を表 2 に示す。

【0176】

[比較例 3]

実施例 1 において用いられた共重合体 (A 1) の代わりに、比較合成例 3 で得られた比較共重合体 (D 3) と合成例 6 で得られた共重合体 (C 1) の 1 : 1 混合物 (重量比) を用いた以外は、実施例 1 と同様にポジ型感光性重合体組成物を調製し評価した。結果を表 2 に示す。

【産業上の利用可能性】

【0177】

本発明のポジ型感光性重合体組成物は、例えば、液晶表示素子に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 敏行

千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 チッソ石油化学株式会社五井研究所内

(72)発明者 近藤 学

千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 チッソ石油化学株式会社五井研究所内

(72)発明者 渡邊 英司

千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 チッソ石油化学株式会社五井研究所内

F ターム(参考) 2H025 AA06 AA07 AA08 AA10 AA14 AB15 AB17 AC01 AD03 BE01
CB13 CB14 CB34 CB43 CB45 CC04 FA17 FA29 FA30
2H096 AA26 AA27 BA10 EA02 GA08 HA01 HA03 JA04
4J100 AB02P AB07P AF10P AJ02P AK32P AL08P AL08Q AL10P AM45P AM47P
AM48P AM49P BA03P BA08P BA08Q BA14P BA31P BA41P BA72P BA75P
BA77P BA78P BA80P BC04P BC26Q BC28P BC43P BC49P BC53P BC54P
BC65P BC80P CA03 CA05 CA06 DA01 JA37
4J127 AA03 AA07 BB021 BB031 BB041 BB081 BB101 BB111 BB221 BB281
BB301 BC021 BC031 BC151 BD061 BD221 BE11Y BE111 BE12Y BE121
BE21Y BE211 BE31Y BE311 BE34Y BE34Z BE341 BE46Y BE461 BE59Y
BE591 BF12X BF121 BF27X BF27Y BF271 BG04Y BG041 BG05Y BG051
BG11Y BG111 BG12X BG12Y BG121 BG13Y BG131 BG14X BG14Y BG141
BG15Y BG151 BG16Y BG161 BG17Y BG17Z BG171 BG20Y BG201 BG31Y
BG311 CB012 CB064 CB121 CB143 CB151 CB152 CB153 CB154 CB194
CB404 CC022 CC024 CC032 CC034 CC082 CC102 CC114 CC134 CC164
CC191 CC393 DA23 EA13 EA29 FA17