

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3965868号
(P3965868)

(45) 発行日 平成19年8月29日(2007.8.29)

(24) 登録日 平成19年6月8日(2007.6.8)

(51) Int.C1.

F 1

C08L	35/00	(2006.01)	C08L	35/00
C08K	5/28	(2006.01)	C08K	5/28
G02B	1/04	(2006.01)	G02B	1/04
G02B	3/00	(2006.01)	G02B	3/00
G03F	7/038	(2006.01)	G03F	7/038 503

請求項の数 6 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-174948 (P2000-174948)
 (22) 出願日 平成12年6月12日 (2000.6.12)
 (65) 公開番号 特開2001-354822 (P2001-354822A)
 (43) 公開日 平成13年12月25日 (2001.12.25)
 審査請求日 平成15年10月1日 (2003.10.1)

(73) 特許権者 000004178
 J S R株式会社
 東京都中央区築地五丁目6番10号
 (74) 代理人 100100985
 弁理士 福沢 俊明
 (72) 発明者 竹内 信弘
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
 エイエスアール株式会社内
 (72) 発明者 丹羽 一明
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
 エイエスアール株式会社内
 (72) 発明者 遠藤 昌之
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
 エイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】層間絶縁膜およびマイクロレンズ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

[A] (a1) 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物、(a2) エポキシ基含有不飽和化合物、(a3) マレイミド系モノマーおよび(a4) その他のオレフィン系不飽和化合物の共重合体、並びに

[B] 1, 2 - キノンジアジド化合物

が含有されていることを特徴とする層間絶縁膜形成用感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】

以下の工程を以下に記載順で含むことを特徴とする層間絶縁膜の形成方法。

(1) 請求項1に記載の層間絶縁膜形成用感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板表面に形成する工程、

(2) 該塗膜に放射線を照射した後現像する工程、

(3) 焼成する工程。

【請求項3】

請求項1に記載の層間絶縁膜形成用感放射線性樹脂組成物より形成された層間絶縁膜。

【請求項4】

[A] (a1) 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物、(a2) エポキシ基含有不飽和化合物、(a3) マレイミド系モノマーおよび(a4) その他のオレフィン系不飽和化合物の共重合体、並びに

[B] 1, 2 - キノンジアジド化合物

10

20

が含有されていることを特徴とするマイクロレンズ形成用感放射線性樹脂組成物。

【請求項 5】

以下の工程を以下に記載順で含むことを特徴とするマイクロレンズの形成方法。

(1) 請求項4に記載のマイクロレンズ形成用感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板表面に形成する工程、

(2) 該塗膜に放射線を照射した後現像する工程、

(3) 焼成する工程。

【請求項 6】

請求項4に記載のマイクロレンズ形成用感放射線性樹脂組成物より形成されたマイクロレンズ。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フォトリソグラフィー法による層間絶縁膜またはマイクロレンズの形成に用いられる感放射線性樹脂組成物に関する。 20

【0002】

【従来の技術】

一般に、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、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の層間絶縁膜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層間絶縁膜が得られるという特徴を持つ、感放射線性樹脂組成物が幅広く使用されている。 20

TFT型液晶表示素子は、上記の層間絶縁膜の上に、透明電極膜を形成し、さらにその上に液晶配向膜を形成する工程を経て製造される。

その際、透明電極膜を形成する工程および液晶配向膜を形成する工程において加熱されるため、層間絶縁膜の耐熱性が十分でない場合には、透明電極膜中に絶縁膜からの蒸散物が混入し、透明電極膜の電気抵抗を上げて導通を低下させたり、あるいは層間絶縁膜自体が着色して透明性が低下するといった問題が生ずる。また、絶縁膜が耐溶剤性の低いものである場合には、絶縁膜形成後の電極形成工程において、電極のバーナーニングのためのエッチング液、レジスト剥離液等の有機溶剤と接触することにより、当該絶縁膜が膨潤、変形したり、基板から剥離するなどといった障害が生じる場合がある。 30

【0003】

一方、ファクシミリ、電子複写機、固体撮像素子等のオンチップカラーフィルターの結像光学系あるいは光ファイバコネクタの光学系材料として、3 ~ 100 μm程度のレンズ径を有するマイクロレンズ、またはそれらのマイクロレンズを規則的に配列したマイクロレンズアレイが使用されている。

マイクロレンズまたはマイクロレンズアレイの形成には、レンズパターンを形成した後、加熱処理することによってパターンをメルトフローさせ、そのままレンズとして利用する方法や、メルトフローさせたレンズパターンをマスクにしてドライエッチングにより下地にレンズ形状を転写させる方法等が知られている。前記レンズパターンの形成には、望みの曲率半径を有するマイクロレンズが得られるという特徴を持つ、感放射線性樹脂組成物が幅広く使用されている。 40

【0004】

このようなマイクロレンズは、その形成工程、または配線等の周辺装置の形成工程において、高温での加熱処理が行われる。このとき、マイクロレンズ用材料の耐熱性が不十分な場合には、マイクロレンズが着色したり、レンズ形状が変形するなどし、マイクロレンズとしての機能を果たさなくなる場合がある。

また、マイクロレンズ形成後に電極、配線形成工程が行われる場合があり、マイクロレンズ材料の耐溶剤性が不十分な場合には、エッチング液やレジスト剥離液等の有機溶剤に 50

よるマイクロレンズの変形、剥離といった問題が生ずることがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、高い感放射線性を有し、しかも、耐溶剤性、透明性および耐熱性に優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる、層間絶縁膜またはマイクロレンズの形成に用いられる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【問題を解決するための手段】

本発明の上記目的および利点は、

[A] (a1) 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物(以下、「化合物(a1)」ともいう。)、(a2) エポキシ基含有不飽和化合物(以下、「化合物(a2)」ともいう。)、(a3) マレイミド系モノマー(以下、「化合物(a3)」ともいう。)および(a4) その他のオレフィン系不飽和化合物(以下、「化合物(a4)」ともいう。)の共重合体(以下、「共重合体[A]」ともいう。)、並びに

[B] 1,2-キノンジアジド化合物

が含有されていることを特徴とする層間絶縁膜形成用感放射線性樹脂組成物、または
[A] (a1) 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物(以下、「化合物(a1)」ともいう。)、(a2) エポキシ基含有不飽和化合物(以下、「化合物(a2)」ともいう。)、(a3) マレイミド系モノマー(以下、「化合物(a3)」ともいう。)および(a4) その他のオレフィン系不飽和化合物(以下、「化合物(a4)」ともいう。)の共重合体(以下、「共重合体[A]」ともいう。)、並びに

[B] 1,2-キノンジアジド化合物

が含有されていることを特徴とするマイクロレンズ形成用感放射線性樹脂組成物によって達成される。

以下では、前記層間絶縁膜形成用感放射線性樹脂組成物およびマイクロレンズ形成用感放射線性樹脂組成物をまとめて「本発明の感放射線性樹脂組成物」ともいう。

【0007】

以下、本発明の感放射線性樹脂組成物について詳述する。

本発明の感放射線性樹脂組成物は、共重合体[A]および[B] 1,2-キノンジアジド化合物が含有されていることを特徴とする。

【0008】

共重合体[A]

共重合体[A]は、化合物(a1)、化合物(a2)、化合物(a3)および化合物(a4)を溶媒中で、重合開始剤の存在下にラジカル重合することによって製造することができる。

【0009】

本発明で用いられる共重合体[A]は、化合物(a1)から誘導される構成単位を、化合物(a1)、化合物(a2)、化合物(a3)および化合物(a4)から誘導される繰り返し単位の合計に基づいて、好ましくは5~40重量%、特に好ましくは10~30重量%含有している。この構成単位が5重量%未満である共重合体はアルカリ水溶液に溶解しにくくなり、一方40重量%を超える共重合体はアルカリ水溶液に対する溶解性が大きくなりすぎる傾向にある。

化合物(a1)としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸；

マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸；およびこれらのジカルボン酸の無水物；

こはく酸モノ[2-(メタ)アクリロイロキシエチル]、フタル酸モノ[2-(メタ)アクリロイロキシエチル]などの2価以上の多価カルボン酸のモノ[(メタ)アクリロイロキシアルキル]エステル類；

10

20

30

40

50

- カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレートなどの両末端にカルボキシリ基と水酸基とを有するポリマーのモノ(メタ)アクリレート類などが挙げられる。

これらのうち、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などが共重合反応性、アルカリ水溶液に対する溶解性および入手が容易である点から好ましく用いられる。これらは、単独あるいは組み合わせて用いられる。

【0010】

本発明で用いられる共重合体[A]は、化合物(a2)から誘導される構成単位を、化合物(a1)、化合物(a2)、化合物(a3)および化合物(a4)から誘導される繰り返し単位の合計に基づいて、好ましくは10~70重量%、特に好ましくは20~60重量%含有している。この構成単位が10重量%未満の場合は得られる層間絶縁膜の耐熱性、表面硬度が低下する傾向にあり、一方70重量%を超える場合は共重合体の保存安定性が低下する傾向にある。10

【0011】

化合物(a2)としては、例えばアクリル酸グリジル、メタクリル酸グリジル、-エチルアクリル酸グリジル、-n-プロピルアクリル酸グリジル、-n-ブチルアクリル酸グリジル、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-6,7-エポキシヘプチル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、-エチルアクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリジルエーテル、m-ビニルベンジルグリジルエーテル、p-ビニルベンジルグリジルエーテルなどが挙げられる。20

これらのうち、メタクリル酸グリジル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリジルエーテル、m-ビニルベンジルグリジルエーテル、p-ビニルベンジルグリジルエーテルなどが共重合反応性および得られる層間絶縁膜の耐熱性、表面硬度を高める点から好ましく用いられる。これらは、単独あるいは組み合わせて用いられる。

【0012】

本発明で用いられる共重合体[A]は、化合物(a3)から誘導される構成単位を、化合物(a1)、化合物(a2)、化合物(a3)および化合物(a4)から誘導される繰り返し単位の合計に基づいて、好ましくは2~50重量%、特に好ましくは5~40重量%含有している。この構成単位が5重量%未満の場合は耐熱性、耐薬品性、表面硬度が低下する傾向にあり、一方50重量%を超える場合は塗膜の成膜性が低下する傾向にある。30

【0013】

化合物(a3)としては、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド、ベンジルマレイミド、N-スクシンイミジル-3-マレイミドベンゾエート、N-スクシンイミジル-4-マレイミドブチレート、N-スクシンイミジル-6-マレイミドカプロエート、N-スクシンイミジル-3-マレイミドプロピオネート、N-(9-アクリジニル)マレイミドを挙げることができる。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0014】

本発明で用いられる共重合体[A]は、化合物(a4)から誘導される構成単位を、化合物(a1)、化合物(a2)、化合物(a3)および化合物(a4)から誘導される繰り返し単位の合計に基づいて、好ましくは10~70重量%、特に好ましくは15~50重量%含有している。この構成単位が10重量%未満の場合は共重合体[A]の保存安定性が低下する傾向にあり、一方70重量%を超える場合は共重合体[A]がアルカリ水溶液に溶解しにくくなる傾向にある。40

【0015】

化合物(a4)としては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル；メチルアクリレート、イソプロピルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシルメタクリレート、2-メチルシクロヘキ50

シルメタクリレート、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン - 8 - イル メタクリレート（当該技術分野で慣用名としてジシクロペンタニルメタクリレートといわれている）、ジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレート、イソボロニルメタクリレートなどのメタクリル酸環状アルキルエステル；シクロヘキシルアクリレート、2 - メチルシクロヘキシルアクリレート、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン - 8 - イル アクリレート（当該技術分野で慣用名としてジシクロペンタニルアクリレートといわれている）、ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート、イソボロニルアクリレートなどのアクリル酸環状アルキルエステル；フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸アリールエステル；フェニルアクリレート、ベンジルアクリレートなどのアクリル酸アリールエステル；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどの不飽和ジカルボン酸ジエステル；

2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル；

【0016】

ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - エチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - ヒドロキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - カルボキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - ヒドロキシメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - (2 - ヒドロキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - メトキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - エトキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 , 6 - ジヒドロキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 , 6 - ジカルボキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 , 6 - ジ(ヒドロキシメチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 , 6 - ジ(2 - ヒドロキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 , 6 - ジメトキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 , 6 - ジエトキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - ヒドロキシ - 5 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - ヒドロキシ - 5 - エチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - カルボキシ - 5 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - カルボキシ - 5 - エチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - ヒドロキシメチル - 5 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - カルボキシ - 6 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - カルボキシ - 6 - エチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 , 6 - ジカルボキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン無水物（ハイミック酸無水物）、

5 - t - ブトキシカルボニルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - フェノキシカルボニルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 , 6 - ジ(t - ブトキシカルボニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 , 6 - ジ(シクロヘキシルオキシカルボニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エンなどのビシクロ不飽和化合物類；

【0017】

スチレン、-メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、p - メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、1 , 3 - ブタジエン、イソブレン、2 , 3 - ジメチル - 1 , 3 - ブタジエンなどが挙げられる。

これらのうち、スチレン、t - プチルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレ

ート、p-メトキシスチレン、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、1,3-ブタジエン、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンなどが共重合反応性および共重合体[A]のアルカリ水溶液に対する溶解性の点から好ましい。これらは、単独あるいは組み合わせて用いられる。

【0018】

本発明で用いられる共重合体[A]は、ポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「M_w」という)が、通常、 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ 、好ましくは $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ であることが望ましい。M_wが 2×10^3 未満であると、現像性、残膜率などが低下したり、またパターン形状、耐熱性などに劣ることがあり、一方 1×10^5 を超えると、感度が低下したりパターン形状に劣ることがある。10

【0019】

上記のように本発明で用いられる共重合体[A]は、カルボキシル基および/またはカルボン酸無水物基とエポキシ基とを有しており、アルカリ水溶液に対して適切な溶解性を有するとともに、特別な硬化剤を併用しなくとも加熱により容易に硬化させることができる。

【0020】

上記の共重合体[A]を含む感放射線性樹脂組成物は、現像する際に現像残りを生じることなく、また膜べりすることなく、容易に所定パターン形状を形成することができる。

【0021】

共重合体[A]の製造に用いられる溶媒としては、具体的には、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジ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エチルメチルエーテルなどのジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテルなどの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メチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；30

【0022】

メチルエチルケトン、シクロヘキサン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類；および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、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、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、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ブチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、40

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 - エトキシプロピオン酸プロピル、2 - エトキシプロピオン酸ブチル、2 - ブトキシプロピオン酸メチル、2 - ブトキシプロピオン酸エチル、2 - ブトキシプロピオン酸ブチル、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 - メトキシプロピオン酸ブチル、3 - メトキシプロピオン酸プロピル、3 - メトキシプロピオン酸ブチル、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、3 - エトキシプロピオン酸ブチル、3 - ブロポキシプロピオン酸メチル、3 - ブロポキシプロピオン酸エチル、3 - ブロポキシプロピオン酸ブチル、3 - ブトキシプロピオン酸メチル、3 - ブトキシプロピオン酸エチル、3 - ブトキシプロピオン酸ブチル、3 - ブトキシプロピオン酸プロピル、3 - ブトキシプロピオン酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。 10

【0023】

共重合体[A]の製造に用いられる重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものが使用でき、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシビバレート、1,1'-(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンなどの有機過酸化物；および過酸化水素が挙げられる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、過酸化物を還元剤とともに用いてレドックス型開始剤としてもよい。 20

【0024】

[B] 1,2-キノンジアジド化合物

本発明で用いられる1,2-キノンジアジド化合物としては、例えば1,2-ベンゾキノンジアジドスルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、1,2-ベンゾキノンジアジドスルホン酸アミドおよび1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸アミドなどを挙げることができる。

【0025】

これらの具体例としては、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのトリヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類；2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,2'-テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,2'-テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのテトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル； 40

【0026】

2,3,4,2',6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジア 50

ジド - 4 - スルホン酸エステル、2 , 3 , 4 , 2 ' , 6 ' - ペンタヒドロキシベンゾフェノン - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステルなどのペンタヒドロキシベンゾフェノンの1 , 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；2 , 4 , 6 , 3 ' , 4 ' , 5 ' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2 , 4 , 6 , 3 ' , 4 ' , 5 ' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、3 , 4 , 5 , 3 ' , 4 ' , 5 ' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、3 , 4 , 5 , 3 ' , 4 ' , 5 ' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステルなどのヘキサヒドロキシベンゾフェノンの1 , 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；

10

【0027】

ビス(2 , 4 - ジヒドロキシフェニル)メタン - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、ビス(2 , 4 - ジヒドロキシフェニル)メタン - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、ビス(p - ヒドロキシフェニル)メタン - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、ビス(p - ヒドロキシフェニル)メタン - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、トリ(p - ヒドロキシフェニル)メタン - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、トリ(p - ヒドロキシフェニル)エタン - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、1 , 1 , 1 - トリ(p - ヒドロキシフェニル)エタン - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、1 , 1 , 1 - トリ(p - ヒドロキシフェニル)エタン - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、ビス(2 , 3 , 4 - トリヒドロキシフェニル)メタン - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、ビス(2 , 3 , 4 - トリヒドロキシフェニル)メタン - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、2 , 2 - ビス(2 , 3 , 4 - トリヒドロキシフェニル)プロパン - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2 , 2 - ビス(2 , 3 , 4 - トリヒドロキシフェニル)プロパン - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、ビス(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 - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、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 - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、

20

【0028】

4 , 4 ' - [1 - [4 - [1 - [4 - ヒドロキシフェニル] - 1 - メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、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 - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、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 - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、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 - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、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 - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、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 - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、2 , 2 , 4 - トリメチル - 7 , 2 ' , 4 ' - トリヒドロキシフラバン - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2 , 2 , 4 - トリメチル - 7 , 2 ' , 4 ' - トリヒドロキシフラバン - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステルなどの(ポリヒドロキシフェニル)アルカンの1 , 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルが挙げられる。

40

【0029】

また、上記例示した1 , 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類のエステル結合をアミド結合に変更した1 , 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸アミド類、例えば2

50

, 3 , 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸アミドなども好適に使用される。

これらの [B] 成分は、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0030】

[B] 成分の使用割合は、共重合体 [A] 100重量部に対して、好ましくは5~100重量部、より好ましくは10~50重量部である。

この割合が5重量部未満の場合には、放射線の照射によって生成する酸量が少ないため、放射線の照射部分と未照射部分との現像液となるアルカリ水溶液に対する溶解度の差が小さく、パターニングが困難となる。また、エポキシ基の反応に関与する酸の量が少なくなるため、十分な耐熱性および耐溶剤性が得られない。一方、この割合が100重量部を超える場合には、短時間の放射線の照射では、未反応の [B] 成分が多量に残存するため、前記アルカリ水溶液への不溶化効果が高すぎて現像することが困難となる。10

【0031】

その他の成分

本発明の感放射線性樹脂組成物においては、上記の [A] 成分および [B] 成分の他に、必要に応じて、[C] 感熱性酸生成化合物、[D] 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物、[E] エポキシ樹脂、[F] 界面活性剤、および[G] 接着助剤を含有させることができる。

【0032】

上記 [C] 感熱性酸生成化合物は、耐熱性や硬度を向上させるために用いることができる。その具体例としては、フッ化アンチモン類が挙げられ、市販品としては、サンエイドS I - L 80、同 S I - L 110、同 S I - L 150（三新化学工業（株）製）などが挙げられる。20

【0033】

[C] 成分の使用割合は、共重合体 [A] 100重量部に対して、好ましくは20重量部以下、より好ましくは特に5重量部以下である。

この割合が20重量部を超える場合には、析出物が発生し、パターニングが困難となる場合がある。

【0034】

上記 [D] 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物としては、例えば单官能（メタ）アクリレート、2官能（メタ）アクリレートまたは3官能以上の（メタ）アクリレートを好適に用いることができる。30

【0035】

上記单官能（メタ）アクリレートとしては、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、2-(メタ)アクリロイドキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレートなどが挙げられる。

これらの市販品としては、例えばアロニックスM-101、同M-111、同M-114（東亜合成（株）製）、KAYARAD TC-110S、同TC-120S（日本化薬（株）製）、ビスコート158、同2311（大阪有機化学工業（株）製）などが挙げられる。40

【0036】

上記2官能（メタ）アクリレートとしては、例えばエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレートなどが挙げられる。

これらの市販品としては、例えばアロニックスM-210、同M-240、同M-6200（東亜合成（株）製）、KAYARAD HDDA、同HX-220、同R-604（日本化薬（株）製）、ビスコート260、同312、同335HP（大阪有機化学工業50

(株)製)などが挙げられる。

【0037】

上記3官能以上の(メタ)アクリレートとしては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリ((メタ)アクリロイロキシエチル)フォスフェート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトルヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられ、その市販品としては、例えばアロニックスM-309、同M-400、同M-405、同M-450、同M-7100、同M-8030、同M-8060(東亜合成(株)製)、KAYARAD TMP TA、同DPA、同DPCA-20、同DPCA-30、同DPCA-60、同DPCA-120(日本化薬(株)製)、ビスコート295、同300、同360、同GPT、同3PA、同400(大阪有機化学工業(株)製)などが挙げられる。
10

これらの単官能、2官能または3官能以上の(メタ)アクリレートは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0038】

[D]成分の使用割合は、共重合体[A]100重量部に対して、好ましくは50重量部以下、より好ましくは30重量部以下である。

このような割合で[D]成分を含有させることにより、層間絶縁膜の耐熱性および表面硬度等を向上させることができる。この割合が50重量部を超える場合には、共重合体[A]に対する相溶性が不十分となり、塗布時に膜荒れが生じることがある。
20

【0039】

上記[E]エポキシ樹脂としては、相溶性に影響がないかぎり限定されるものではないが、好ましくはビスフェノールA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、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、グリシジルメタアクリレートを(共)重合した樹脂などが挙げられる。

これらのうち、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂などが好ましい。

【0040】

[E]成分の使用割合は、共重合体[A]100重量部に対して、好ましくは30重量部以下である。
30

このような割合で[E]成分が含有されることにより、層間絶縁膜の耐熱性および表面硬度等をさらに向上させることができる。この割合が30重量部を超える場合には、共重合体[A]に対する相溶性が不十分となり、十分な塗膜形成能が得られないことがある。

なお、共重合体[A]も「エポキシ樹脂」といいうが、アルカリ可溶性を有する点、比較的高分子量が要求される点で[E]成分とは異なる。

【0041】

塗布性を向上するため上記[F]界面活性剤を使用することができる。その市販品としては、例えばBM-1000、BM-1100(BM CHEMIE社製)、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431(住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145、同S-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(旭硝子(株)製)、エフトップEF301、同303、同352(新秋田化成(株)製)、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428、DC-57、DC-190(東レシリコーン(株)製)などのフッ素系およびシリコーン系界面活性剤が挙げられる。
40

【0042】

その他にも[F]成分として、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレ
50

ンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類；オルガノシロキサンポリマー K P 3 4 1 (信越化学工業(株)製)、(メタ)アクリル酸系共重合体ポリフロー N o . 5 7 、 9 5 (共栄社油脂化学工業(株)製)などを使用することができる。

【0043】

[F]成分は、共重合体[A]100重量部に対して、好ましくは5重量部以下、より好ましくは2重量部以下で用いられる。[F]成分の量が5重量部を超える場合は塗布時の膜あれが生じやすくなることがある。 10

【0044】

また、基体との接着性を向上させるために上記[G]接着助剤を使用することもできる。このような[G]成分としては、官能性シランカップリング剤が好ましく使用され、例えばカルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤が挙げられる。具体的にはトリメトキシシリル安息香酸、-メタクリロイルキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリニアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0045】

[G]成分は、共重合体[A]100重量部に対して、好ましくは20重量部以下、より好ましくは10重量部以下の量で用いられる。[G]成分の量が20重量部を超える場合は現像残りが生じやすくなる場合がある。 20

【0046】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記の共重合体[A]および[B]1,2-キノンジアジド化合物並びに上記の如き任意的に添加するその他の成分を均一に混合することによって調製される。通常、本発明の感放射線性樹脂組成物は、適当な溶媒に溶解されて溶液状態で用いられる。

【0047】

上記溶液の調製に用いられる溶媒としては、共重合体[A]、[B]1,2-キノンジアジド化合物および任意的に配合されるその他の成分の各成分を均一に溶解し、各成分と反応しないものが用いられる。 30

【0048】

具体的には、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテルなどの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メチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類； 40

【0049】

および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、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、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、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-メトキシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシプロピオン酸メチル、2-ブトキシプロピオン酸エチル、2-ブトキシプロピオン酸ブチル、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-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、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、3-エトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸メチル、3-ブトキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸ブチル、3-ブトキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。

【0050】

これらのうち、溶解性、各成分との反応性および塗膜の形成のしやすさから、グリコールエーテル類、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、エステル類およびジエチレングリコール類が好ましく用いられる。

【0051】

さらに、前記溶媒とともに高沸点溶媒を併用することもできる。併用できる高沸点溶媒としては、例えばN-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、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、-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどが挙げられる。

【0052】

また上記のように調製された溶液は、孔径0.2μm程度のミリポアフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することもできる。

【0053】

パターン状薄膜の形成

次に、本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて、本発明の層間絶縁膜、マイクロレンズを形成する方法について述べる。

(1) 調製した感放射線性樹脂組成物の溶液を基板表面に塗布し、プレベークを行うことにより溶剤を除去して、感放射線性樹脂組成物の塗膜を形成する。

(2) 形成された塗膜に所定のパターンのマスクを介して、放射線を照射した後、現像液を用いて現像して放射線の照射部分を除去することにより、パターニングを行う。

(3) 必要に応じて、さらに放射線を照射した後、焼成を行い、目的の層間絶縁膜、またはマイクロレンズに対応するパターン状薄膜を得る。

【0054】

10

20

20

30

40

40

50

上記(1)の工程において、溶液の塗布方法としては、特に限定されず、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法、バー塗布法等の各種の方法を採用することができる。

プレベークの条件としては、各成分の種類、使用割合等によっても異なるが、通常60～110で30秒間～15分間程度である。

上記(2)の工程において用いられる放射線としては、例えばg線(波長436nm)、i線(波長365nm)等の紫外線、KrFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線が挙げられ、これらのうち、g線およびi線が好ましいものとして挙げられる。

現像に用いられる現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジエチルアミノエタノール、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノナンなどのアルカリ類の水溶液を用いることができる。

また、上記のアルカリ類の水溶液にメタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液、または本発明の感放射線性樹脂組成物を溶解する各種有機溶媒を現像液として使用することができる。

さらに、現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、搖動浸漬法等を利用することができます。

【0055】

(3) 現像後に、パターニングされた薄膜に対して例えば流水洗浄による洗浄を行い、必要に応じて、さらに高圧水銀灯などによる放射線を全面に照射することにより、当該薄膜中に残存する1,2-キノンジアジト化合物の分解処理を行った後、この薄膜を、ホットプレート、オーブン等の加熱装置により焼成することにより、当該薄膜の硬化処理を行う。

この硬化処理における焼成温度は、例えば150～250であり、焼成時間は、例えば5～90分間(ホットプレート上で焼成を行う場合には5～30分間、オーブン中で焼成を行う場合には30～90分間)である。

このようにして、目的とする層間絶縁膜、またはマイクロレンズに対応する、優れたパターン状薄膜を基板表面に形成することができる。

上記のようにして形成された層間絶縁膜、マイクロレンズは、後述の実施例から明らかにされるように、耐熱性、耐溶剤性、透明性等に優れるものである。

また、本発明の層間絶縁膜は、TFT型液晶表示素子や集積回路素子に設けられる層間絶縁膜として好適である。

さらに、本発明のマイクロレンズは、オンチップカラーフィルターの結像光学系あるいは光ファイバコネクタの光学系材料として好適である。

【0056】

【実施例】

以下に合成例、実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0057】

合成例1

冷却管および攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレニトリル)8重量部、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル220重量部を仕込んだ。引き続きスチレン20重量部、メタクリル酸20重量部、メタクリル酸グリシル40重量部およびフェニルマレイミド20重量部を仕込み室素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70に上昇させ、この温度を5時間保持し、共重合体[A-

10

20

50

30

40

50

1]を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は、30.6重量%であった。

【0058】

合成例2

冷却管および攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)8重量部およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル220重量部を仕込んだ。引き続きスチレン10重量部、メタクリル酸20重量部、メタクリル酸グリシジル40重量部、ジシクロペニタニルメタクリレート20重量部およびフェニルマレイミド10重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70¹⁰に上昇させ、この温度を5時間保持し、共重合体[A-2]を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は31.0重量%であった。

【0059】

合成例3

冷却管および攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)8重量部およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル220重量部を仕込んだ。引き続きスチレン10重量部、メタクリル酸20重量部、メタクリル酸グリシジル30重量部、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル15重量部、ジシクロペニタニルメタクリレート15重量部およびフェニルマレイミド10重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70²⁰に上昇させ、この温度を5時間保持し、共重合体[A-3]を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は31.0重量%であった。

【0060】

合成例4

冷却管および攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)8重量部およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル220重量部を仕込んだ。引き続きスチレン10重量部、メタクリル酸20重量部、メタクリル酸グリシジル40重量部、ジシクロペニタニルメタクリレート15重量部およびフェニルマレイミド10重量部を仕込み窒素置換した後、さらに1,3-ブタジエン5重量部を仕込みゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70³⁰に上昇させ、この温度を5時間保持し、共重合体[A-4]を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は31.2%重量量であった。

【0061】

実施例1

[感放射線性樹脂組成物の溶液の調製]

合成例1で得られた重合体溶液(共重合体[A-1]100重量部に相当)と、[B]成分として2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル30重量部とを混合し、固形分濃度が30重量%になるようにジエチレングリコールエチルメチルエーテルに溶解させた後、孔径0.2μmのミリポアフィルタで濾過して、感放射線性樹脂組成物の溶液(S-1)を調製した。

【0062】

[感放射線性樹脂組成物の評価]

上記溶液(S-1)について感放射線性の評価を行い、さらに溶液(S-1)から形成されたパターン状薄膜について耐溶剤性、耐熱性、透明性、耐熱変色性の評価を行った。

【0063】

[感放射線性の評価]

シリコン基板上にスピナーを用いて、上記溶液(S-1)を塗布した後、90⁴⁰で2分間ホットプレート上でプレベークして、膜厚3.0μmの塗膜を形成した。得られた塗膜に、幅3μmのパターンを有するパターンマスクを介して、水銀ランプによって所定量の紫外線を照射した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.4重量%水溶液よりなる現像液を用い、25で90秒現像を行った後、超純水で1分間流水洗浄を行

った。

このとき、幅 $3 \mu\text{m}$ のパターンが現像液に完全に溶解するために必要な最小紫外線照射量（以下、「パターン形成最小露光量」という。）を測定した。パターン形成最小露光量が 80 mJ/cm^2 未満の場合、感放射線性は優良、 $80 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ の場合、感放射線性は良好、 100 mJ/cm^2 を越える場合、感放射線性は不良といえる。結果を表1に示す。

【0064】

〔耐溶剤性の評価〕

シリコン基板上にスピナーを用いて、上記溶液(S-1)を塗布した後、90で2分間ホットプレート上でブレーベークして、膜厚 $3.0 \mu\text{m}$ の塗膜を形成した。得られた塗膜に、水銀ランプによって積算照射量が 300 mJ/cm^2 となるように紫外線を照射した。次いで、このシリコン基板をクリーンオーブン内で220で1時間焼成することにより、塗膜の硬化処理を行い、得られた硬化膜の膜厚(T1)を測定した。そして、この硬化膜が形成されたシリコン基板を70に温度制御されたジメチルスルホキシド中に20分間浸漬させた後、当該硬化膜の膜厚(t1)を測定し、浸漬による膜厚変化率 $\{(t_1 - T_1) / T_1\} \times 100 [\%]$ を算出した。

この値の絶対値が5%未満の場合、耐溶剤性は優良、5~10%の場合、耐溶剤性は良好、10%を越える場合、耐溶剤性は不良といえる。結果を表1に示す。

【0065】

〔耐熱性の評価〕

上記の耐溶剤性の評価と同様にして硬化膜を形成し、得られた硬化膜の膜厚(T2)を測定した。次いで、この硬化膜が形成されたシリコン基板をクリーンオーブン内で240で1時間追加ベークした後、当該硬化膜の膜厚(t2)を測定し、追加ベークによる膜厚変化率 $\{(t_2 - T_2) / T_2\} \times 100 [\%]$ を算出した。

この値の絶対値が5%未満の場合、耐熱性は優良、5~10%の場合、耐熱性は良好、10%を越える場合、耐熱性は不良といえる。結果を表1に示す。

【0066】

〔透明性の評価〕

上記の耐溶剤性の評価において、シリコン基板の代わりにガラス基板「コーニング7059(コーニング社製)」を用いたこと以外は同様にして、ガラス基板上に硬化膜を形成した。この硬化膜が形成されたガラス基板の光線透過率を、分光光度計「150-20型ダブルビーム(日立製作所製)」を用いて400~800nmの範囲の波長で測定した。

このときの最低透過率が90%以上の場合、透明性は優良、85%以上で90%未満の場合、透明性は良好、85%未満の場合、透明性は不良といえる。結果を表1に示す。

【0067】

〔耐熱変色性の評価〕

上記の透明性の評価と同様にしてガラス基板上に硬化膜を形成した。次いで、この硬化膜が形成されたガラス基板をクリーンオーブン内で240で1時間追加ベークした。この硬化膜が形成されたガラス基板の追加ベーク後の光線透過率を、分光光度計「150-20型ダブルビーム(日立製作所製)」を用いて400~800nmの範囲の波長で測定した。

このときの最低透過率が90%以上の場合、耐熱変色性は優良、85%以上で90%未満の場合、耐熱変色性は良好、85%未満の場合、耐熱変色性は不良といえる。結果を表1に示す。

【0068】

実施例2

実施例1において、共重合体[A-1]を含む重合体溶液の代わりに共重合体[A-2]を含む重合体溶液を使用した他は、実施例1と同様にして感放射線性樹脂組成物の溶液(S-2)を調製し、評価した。結果を表1に示す。

【0069】

10

20

30

40

50

実施例 3

実施例 1 において、共重合体 [A - 1] を含む重合体溶液の代わりに共重合体 [A - 3] を含む重合体溶液を使用した他は、実施例 1 と同様にして感放射線性樹脂組成物の溶液 (S - 3) を調製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【0070】**実施例 4**

実施例 1 において、共重合体 [A - 1] を含む重合体溶液の代わりに共重合体 [A - 4] を含む重合体溶液を使用した他は、実施例 1 と同様にして感放射線性樹脂組成物の溶液 (S - 4) を調製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【0071】

10

実施例 5

実施例 4 において、[B] 成分として 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 (1 モル) と 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸クロリド (1 . 9 モル) との縮合物 (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 - 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル) を 30 重量部用いた他は、実施例 4 と同様にして感放射線性樹脂組成物の溶液 (S - 5) を調製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【0072】**【表 1】**

	感放射線性	耐溶剤性	耐熱性	透明性	耐熱変色性
	パターン形成 最小露光量 (mJ/cm ²)	膜厚変化率 (%)	膜厚変化率 (%)	400-800 nm の最低透過率 (%)	400-800 nm の最低透過率 (%)
実施例 1	100	+2.5	-2.0	94	91
実施例 2	90	+3.0	-3.0	93	90
実施例 3	60	+3.5	-3.5	89	87
実施例 4	50	+4.5	-4.0	88	86
実施例 5	75	+4.0	-3.5	92	90

20

【0073】**【発明の効果】**

本発明の感放射線性樹脂組成物は、高い感放射線性が得られ、耐溶剤性、透明性および耐熱性に優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる。

30

フロントページの続き

(51)Int.CI.

F I

H 0 1 L 21/027 (2006.01)

H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

H 0 1 L 21/312 (2006.01)

H 0 1 L 21/312 D

審査官 中島 芳人

(56)参考文献 特開平05-165214(JP,A)

特開平11-174673(JP,A)

特開平10-300922(JP,A)

特開平07-005302(JP,A)

特開2001-281861(JP,A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

C08L 1/00~101/14

C08F220/00~220/40

H01L 21/027

H01L 21/312

G02B 1/04

G02B 3/00

G03F 7/038