

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4637209号  
(P4637209)

(45) 発行日 平成23年2月23日 (2011.2.23)

(24) 登録日 平成22年12月3日 (2010.12.3)

(51) Int. Cl.

F I

G 0 3 F 7/039 (2006.01)

G 0 3 F 7/039 6 O 1

G 0 3 F 7/004 (2006.01)

G 0 3 F 7/004 5 O 3 A

G 0 3 F 7/40 (2006.01)

G 0 3 F 7/40 5 O 1

H O 1 L 21/027 (2006.01)

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

C O 8 F 220/28 (2006.01)

C O 8 F 220/28

請求項の数 7 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2008-146385 (P2008-146385)

(22) 出願日 平成20年6月4日 (2008.6.4)

(65) 公開番号 特開2009-98616 (P2009-98616A)

(43) 公開日 平成21年5月7日 (2009.5.7)

審査請求日 平成22年6月28日 (2010.6.28)

(31) 優先権主張番号 特願2007-149217 (P2007-149217)

(32) 優先日 平成19年6月5日 (2007.6.5)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(31) 優先権主張番号 特願2007-249785 (P2007-249785)

(32) 優先日 平成19年9月26日 (2007.9.26)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 306037311

富士フイルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目26番30号

(74) 代理人 100115107

弁理士 高松 猛

(74) 代理人 100132986

弁理士 矢澤 清純

(72) 発明者 滝田 敏

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

審査官 石附 直弥

最終頁に続く

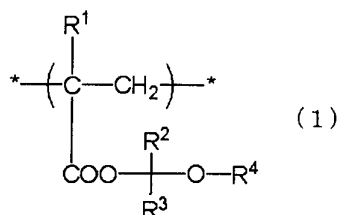
(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物及びそれを用いた硬化膜形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 酸解離性基を有する下記一般式(1)で表される構成単位と、カルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る官能基としてオキセタン基を有する構成単位とを含有し、アルカリ不溶性若しくはアルカリ難溶性であり、且つ、当該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、及び、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する下記一般式(2)で表されるオキシムスルホネート基を含む化合物を少なくとも含有するポジ型感光性樹脂組成物。

【化 1 0 1】



一般式(1)に於いて、

R<sup>1</sup> は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。

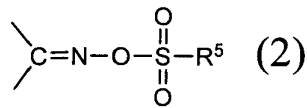
R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖状あるいは分岐状アルキル基、又はシクロアルキル基を表す。但し、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> の少なくとも一つは、直鎖状あるいは分

岐状アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R^4$  は、置換されていても良い、直鎖状あるいは分岐状アルキル基、シクロアルキル基、又はアラルキル基を表す。

$R^2$  または  $R^3$  と、 $R^4$  とが連結して環状エーテルを形成してもよい。

【化 1 0 2】



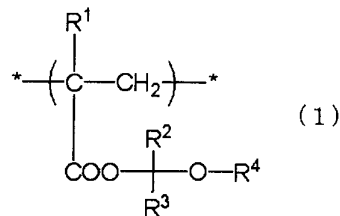
一般式 (2) に於いて、

$R^5$  は、置換されていても良い、直鎖状あるいは分岐状アルキル基、シクロアルキル基、又はアリアル基を表す。

【請求項 2】

(A) 酸解離性基を有する下記一般式 (1) で表される構成単位とカルボキシ基と反応して共有結合を形成し得る官能基を有する構成単位を含有し、アルカリ不溶性若しくはアルカリ難溶性であり、且つ、当該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、及び、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する下記一般式 (2) で表されるオキシムスルホネート基を含む化合物を少なくとも含有するポジ型感光性樹脂組成物であって、前記カルボキシ基と反応して共有結合を形成し得る官能基を有する構成単位が、下記一般式 (4) で表されるラジカル重合性単量体を用いて形成される、官能基としてエポキシ基を含有する構成単位であるポジ型感光性樹脂組成物。

【化 1 0 3】



一般式 (1) に於いて、

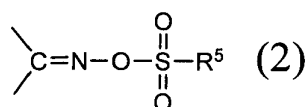
$R^1$  は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。

$R^2$  及び  $R^3$  は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖状あるいは分岐状アルキル基、又はシクロアルキル基を表す。但し、 $R^2$  及び  $R^3$  の少なくとも一つは、直鎖状あるいは分岐状アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R^4$  は、置換されていても良い、直鎖状あるいは分岐状アルキル基、シクロアルキル基、又はアラルキル基を表す。

$R^2$  または  $R^3$  と、 $R^4$  とが連結して環状エーテルを形成してもよい。

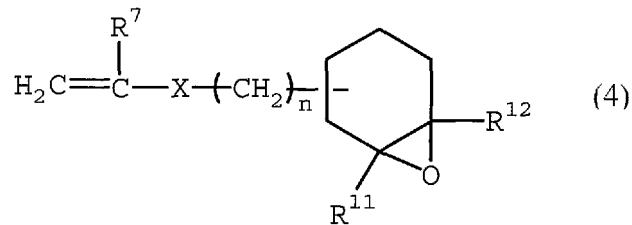
【化 1 0 4】



一般式 (2) に於いて、

$R^5$  は、置換されていても良い、直鎖状あるいは分岐状アルキル基、シクロアルキル基、又はアリアル基を表す。

## 【化 1 0 5】



X は 2 価の有機基を表し、 $\text{R}^7$  は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表し、 $\text{R}^{11}$  と  $\text{R}^{12}$  はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を表す。n は、1 ~ 10 の整数である。

10

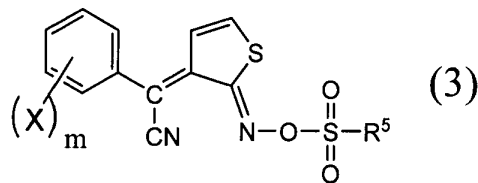
## 【請求項 3】

前記カルボキシ基と反応して共有結合を形成し得る官能基を有する構成単位が、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートまたは 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレートを用いて形成される構成単位である請求項 2 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

## 【請求項 4】

前記 (B) 成分が、下記一般式 (3) で表される化合物である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

## 【化 1 0 6】



20

一般式 (3) に於いて、

$\text{R}^5$  は、一般式 (2) における  $\text{R}^5$  と同じである。

X は、直鎖状あるいは分岐状アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。

m は、0 ~ 3 の整数を表す。m が 2 又は 3 であるとき、複数の X は同一でも異なってもよい。

30

## 【請求項 5】

(C) 密着助剤を更に含有する請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布、乾燥することで塗膜を形成し、前記塗膜をマスクを介して活性光線又は放射線を用いて露光し、アルカリ現像液を用いて現像することでパターンを形成し、前記パターンを加熱処理することを含む硬化膜形成方法。

## 【請求項 7】

更に、前記パターンを形成した後、前記パターンを加熱処理する前に、全面露光することを含む請求項 6 に記載の硬化膜形成方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ポジ型感光性樹脂組成物及びそれを用いた硬化膜形成方法に関する。さらに詳しくは、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子、有機ELなどの電子部品の平坦化膜、保護膜や層間絶縁膜の形成に好適な、ポジ型感光性樹脂組成物及びそれを用いた硬化膜形成方法に関する。

## 【背景技術】

50

## 【 0 0 0 2 】

従来、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子、有機ELなどの電子部品においては、一般に、電子部品表面の平坦性を付与するための平坦化膜、電子部品の劣化や損傷を防ぐための保護膜や絶縁性を保つための層間絶縁膜を形成する際に感光性樹脂組成物が使用される。例えば、TFT型液晶表示素子は、ガラス基板上に偏光板を設け、ITO等の透明導電回路層及び薄膜トランジスタ(TFT)を形成し、層間絶縁膜で被覆して背面版とする一方、ガラス基板上に偏光板を設け、必要に応じてブラックマトリックス層及びカラーフィルター層のパターンを形成し、さらに透明導電回路層、層間絶縁膜を順次形成して上面板とし、この背面板と上面板とをスペーサーを介して対向させて両板間に液晶を封入して製造されるが、この中で層間絶縁膜を形成する際に用いられる感光性樹脂組成物としては感度、残膜率、耐熱性、密着性、透明性に優れていることが求められる。また、更に当該感光性樹脂組成物は、保存時の経時安定性に優れることが求められる。

10

## 【 0 0 0 3 】

感光性樹脂組成物として、例えば、特許文献1には、(A)(a)不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸無水物、(b)エポキシ基を有するラジカル重合性化合物および(c)他のラジカル重合性化合物の重合体であるアルカリ水溶液に可溶性樹脂、(B)感放射線性酸生成化合物を含有する感光性樹脂組成物が、特許文献2には、アルカリ可溶性アクリル系高分子バインダー、キノンジアジド基含有化合物、架橋剤、および光酸発生剤を含有して成る感光性樹脂組成物が、それぞれ提案されている。しかし、これらは、何れも感度、未露光部残膜率、解像性、経時安定性が十分でなく高品質の液晶表示素子を製造するためには満足できるものではなかった。特許文献3には、架橋剤、酸発生剤、およびそれ自体はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用により解裂しうる保護基を有し、該保護基が解裂した後はアルカリ水溶液に可溶性となる樹脂を含有することを特徴とするポジ型化学増幅レジスト組成物が提案されている。しかし、密着性や透過率が十分でなく高品質の液晶表示素子を製造するためには満足できるものではなかった。特許文献4には、アセタール構造および/またはケタール構造並びにエポキシ基を含有する樹脂、酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物が提案されているが、感度が低く満足できるものではなかった。

20

【特許文献1】特開平5-165214号公報

【特許文献2】特開平10-153854号公報

30

【特許文献3】特開2004-4669号公報

【特許文献4】特開2004-264623号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 4 】

そこで、本発明の課題は、感度、残膜率、保存安定性に優れた、ポジ型感光性樹脂組成物及びそれを用いた硬化膜形成方法であって、硬化させることにより耐熱性、密着性、透過率などに優れる硬化膜が得られる、ポジ型感光性樹脂組成物及びそれを用いた硬化膜形成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

40

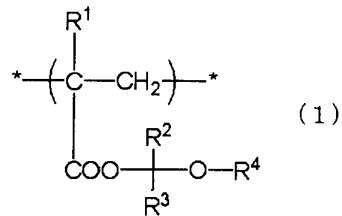
## 【 0 0 0 5 】

本発明者は、上記課題を解決する鋭意検討した結果、本発明に到達した。

本発明は、下記の通りである。

< 1 > (A) 酸解離性基を有する下記一般式(1)で表される構成単位と、カルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る官能基としてオキセタン基を有する構成単位とを含有し、アルカリ不溶性若しくはアルカリ難溶性であり、且つ、当該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、及び、(B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する下記一般式(2)で表されるオキシムスルホネート基を含む化合物を少なくとも含有するポジ型感光性樹脂組成物。

## 【化 1 0 7】



一般式(1)に於いて、

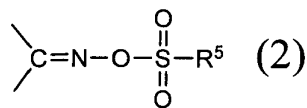
$\text{R}^1$  は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。

$\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖状あるいは分岐状アルキル基、又はシクロアルキル基を表す。但し、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  の少なくとも一つは、直鎖状あるいは分岐状アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$\text{R}^4$  は、置換されていても良い、直鎖状あるいは分岐状アルキル基、シクロアルキル基、又はアラルキル基を表す。

$\text{R}^2$  または  $\text{R}^3$  と、 $\text{R}^4$  とが連結して環状エーテルを形成してもよい。

## 【化 1 0 8】

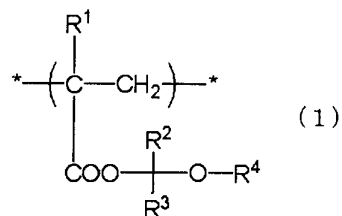


一般式(2)に於いて、

$\text{R}^5$  は、置換されていても良い、直鎖状あるいは分岐状アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。

< 2 > (A) 酸解離性基を有する下記一般式(1)で表される構成単位とカルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る官能基を有する構成単位を含有し、アルカリ不溶性若しくはアルカリ難溶性であり、且つ、当該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、及び、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する下記一般式(2)で表されるオキシムスルホネート基を含む化合物を少なくとも含有するポジ型感光性樹脂組成物であって、前記カルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る官能基を有する構成単位が、下記一般式(4)で表されるラジカル重合性単量体を用いて形成される、官能基としてエポキシ基を含有する構成単位であるポジ型感光性樹脂組成物。

## 【化 1 0 9】



一般式(1)に於いて、

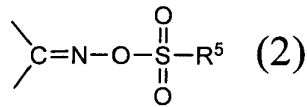
$\text{R}^1$  は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。

$\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖状あるいは分岐状アルキル基、又はシクロアルキル基を表す。但し、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  の少なくとも一つは、直鎖状あるいは分岐状アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$\text{R}^4$  は、置換されていても良い、直鎖状あるいは分岐状アルキル基、シクロアルキル基、又はアラルキル基を表す。

$\text{R}^2$  または  $\text{R}^3$  と、 $\text{R}^4$  とが連結して環状エーテルを形成してもよい。

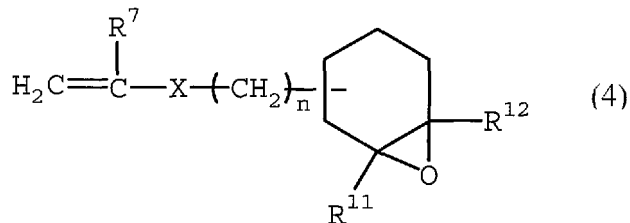
## 【化 1 1 0】



一般式 (2) に於いて、

$\text{R}^5$  は、置換されていても良い、直鎖状あるいは分岐状アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。

## 【化 1 1 1】

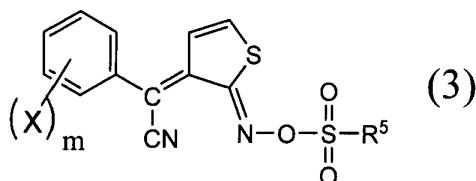


$\text{X}$  は 2 価の有機基を表し、 $\text{R}^7$  は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表し、 $\text{R}^{11}$  と  $\text{R}^{12}$  はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を表す。 $n$  は、1 ~ 10 の整数である。

< 3 > 前記カルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る官能基を有する構成単位が、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートまたは 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレートを用いて形成される構成単位である前記 < 2 > に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

< 4 > 前記 (B) 成分が、下記一般式 (3) で表される化合物である前記 < 1 > ~ < 3 > のいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

## 【化 1 1 2】



一般式 (3) に於いて、

$\text{R}^5$  は、一般式 (2) における  $\text{R}^5$  と同じである。

$\text{X}$  は、直鎖状あるいは分岐状アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。

$m$  は、0 ~ 3 の整数を表す。 $m$  が 2 又は 3 であるとき、複数の  $\text{X}$  は同一でも異なってもよい。

< 5 > (C) 密着助剤を更に含有する前記 < 1 > ~ < 4 > のいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

< 6 > 前記 < 1 > ~ < 5 > のいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布、乾燥することで塗膜を形成し、前記塗膜をマスクを介して活性光線又は放射線を用いて露光し、アルカリ現像液を用いて現像することでパターンを形成し、前記パターンを加熱処理することを含む硬化膜形成方法。

< 7 > 更に、前記パターンを形成した後、前記パターンを加熱処理する前に、全面露光することを含む前記 < 6 > に記載の硬化膜形成方法。

本発明は、上記 < 1 > ~ < 7 > に係る発明であるが、以下、他の事項も含めて記載している。

## 【0006】

(1) (A) 酸解離性基を有する下記一般式 (1) で表される構成単位とカルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る官能基を有する構成単位を含有し、アルカリ不溶性若

10

20

30

40

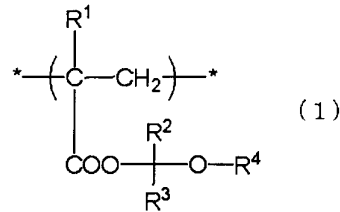
50

しくはアルカリ難溶性であり、且つ、当該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、  
を少なくとも含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【0007】

【化1】



10

【0008】

一般式(1)に於いて、

$\text{R}^1$ は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。

$\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖状あるいは分岐状アルキル基、又はシクロアルキル基を表す。但し、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ の少なくとも一つは、直鎖状あるいは分岐状アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$\text{R}^4$ は、置換されていても良い、直鎖状あるいは分岐状アルキル基、シクロアルキル基、又はアラルキル基を表す。

20

$\text{R}^2$ または $\text{R}^3$ と、 $\text{R}^4$ とが連結して環状エーテルを形成してもよい。

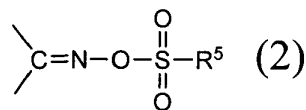
【0009】

(2)(B)成分が、波長300nm以上の活性光線の照射により酸を発生する化合物であることを特徴とする上記(1)に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

(3)(B)成分が、下記一般式(2)で表されるオキシムスルホネート基を含む化合物であることを特徴とする上記(1)に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【0010】

【化2】



30

【0011】

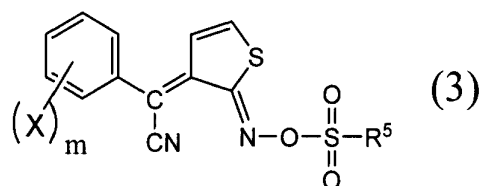
一般式(2)に於いて、

$\text{R}^5$ は、置換されていても良い、直鎖状もしくは分岐状アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。

(4)(B)成分が、下記一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする上記(1)に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【0012】

【化3】



40

【0013】

一般式(3)に於いて、

$\text{R}^5$ は、式(2)における $\text{R}^5$ と同じである。

50

Xは、直鎖状あるいは分岐状アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。  
mは、0～3の整数を表す。mが2又は3であるとき、複数のXは同一でも異なってもよい。

【0014】

(5) (C) 密着助剤を更に含有することを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

(6) 上記(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布、乾燥し、塗膜を形成する工程、マスクを介して活性光線又は放射線を用いて露光する工程、アルカリ現像液を用いて現像し、パターンを形成する工程及び得られたパターンを加熱処理する工程を含むことを特徴とする硬化膜形成方法。

10

(7) 更に、アルカリ現像液を用いて現像し、パターンを形成する工程後、得られたパターンを加熱処理する工程前に、全面露光する工程を含むことを特徴とする上記(6)に記載の硬化膜形成方法。

【0015】

以下、更に、本発明の好ましい実施の態様を挙げる。

【0016】

(8) (A) 成分100質量部に対して、(B) 成分を、0.1～10質量部含有することを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【0017】

(9) (A) 成分100質量部に対して、(C) 成分を、0.1～20質量部含有することを特徴とする上記(1)～(5)及び(8)のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

20

【発明の効果】

【0018】

本発明により、感度、残膜率、保存安定性に優れた、ポジ型感光性樹脂組成物及びそれを用いた硬化膜形成方法であって、硬化させることにより耐熱性、密着性、透過率などに優れた硬化膜が得られる、ポジ型感光性樹脂組成物及びそれを用いた硬化膜形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明を詳細に説明する。

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

30

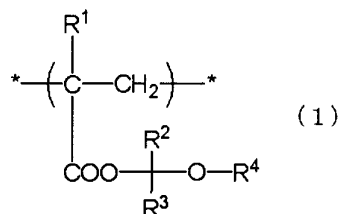
【0020】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、酸解離性基を有し、下記一般式(1)で表される構成単位とカルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る官能基を有する構成単位を含有し、アルカリ不溶性若しくはアルカリ難溶性であり、且つ、当該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂(「(A)成分」ともいう)を含有するが、更にそれ以外

40

【0021】

## 【化 4】



## 【 0 0 2 2 】

一般式 ( 1 ) に於いて、

$\text{R}^1$  は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表す。

$\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖状あるいは分岐状アルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  の少なくとも一つはアルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$\text{R}^4$  は、置換されていても良い、直鎖状あるいは分岐状アルキル基、シクロアルキル基、又はアラルキル基を表す。

$\text{R}^2$  または  $\text{R}^3$  と、 $\text{R}^4$  とが連結して環状エーテルを形成してもよい。

## 【 0 0 2 3 】

一般式 ( 1 ) に於ける、 $\text{R}^1$  は水素原子若しくはメチル基が好ましい。

$\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  としてのアルキル基は、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

$\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  としてのシクロアルキル基は、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基が好ましい。

$\text{R}^4$  としてのアルキル基は、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

$\text{R}^4$  としてのシクロアルキル基は、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基が好ましい。

$\text{R}^4$  としてのアラルキル基は、炭素数 7 ~ 10 のアラルキル基が好ましい。

$\text{R}^2$  と  $\text{R}^4$  が連結して環状エーテルを形成する際には、 $\text{R}^1$  と  $\text{R}^3$  が連結して炭素数 2 ~ 5 のアルキレン鎖を形成することが好ましい。

$\text{R}^4$  としてのアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、たとえば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子が挙げられ、炭素数 6 以下が好ましい。

## 【 0 0 2 4 】

一般式 ( 1 ) で表される構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体としては、例えば、1 - アルコキシアルキルアクリレート、1 - アルコキシアルキルメタクリレート、1 - (ハロアルコキシ)アルキルアクリレート、1 - (ハロアルコキシ)アルキルメタクリレート、1 - (アラルキルオキシ)アルキルアクリレート、1 - (アラルキルオキシ)アルキルメタクリレート、テトラヒドロピラニルアクリレート、テトラヒドロピラニルメタクリレートなどが挙げられる。これらの中で、1 - アルコキシアルキルアクリレート、1 - アルコキシアルキルメタクリレート、テトラヒドロピラニルアクリレート、テトラヒドロピラニルメタクリレートが好ましく、1 - アルコキシアルキルアクリレート、1 - アルコキシアルキルメタクリレートが特に好ましい。

## 【 0 0 2 5 】

一般式 ( 1 ) で表される構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体の具体例としては、例えば、1 - エトキシエチルメタクリレート、1 - エトキシエチルアクリレート、1 - メトキシエチルメタクリレート、1 - メトキシエチルアクリレート、1 - n - ブトキシエチルメタクリレート、1 - n - ブトキシエチルアクリレート、1 - イソブトキシエチルメタクリレート、1 - (2 - クロルエトキシ)エチルメタクリレート、1 - (2 - エチルヘキシルオキシ)エチルメタクリレート、1 - n - プロポキシエチルメタクリレート、1 - シクロヘキシルオキシエチルメタクリレート、1 - (2 - シクロヘキシル

10

20

30

40

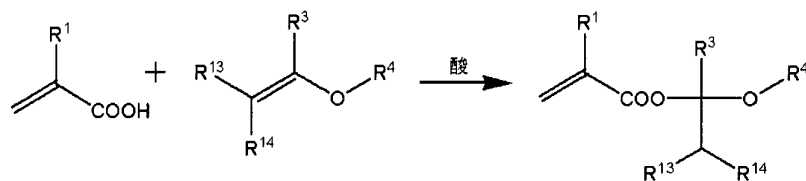
50

エトキシ)エチルメタクリレート、1-ベンジルオキシエチルメタクリレートなどを挙げることができる。単独又は2種類以上を組合わせて使用することができる。

一般式(1)で表される構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体は、市販のものを用いてもよいし、公知の方法で合成したものを用いることもできる。例えば、下記に示すように(メタ)アクリル酸を酸触媒の存在下でビニルエーテルと反応させることにより合成することができる。

【0026】

【化5】



10

【0027】

ここで、 $R^1$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、一般式(1)における $R^1$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ に対応し、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ は、 $-CH(R^{13})(R^{14})$ として、一般式(1)における $R^2$ に対応する。

【0028】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は基板上に塗布、乾燥し塗膜を形成する工程、マスクを介して活性光線又は放射線を用いて露光する工程、アルカリ現像液を用いて現像しパターンを形成する工程、(必要に応じて全面露光する工程)及び得られたパターンを加熱処理する工程を含むプロセスを経て、硬化膜を形成するが、全面露光或いは加熱処理の工程で(A)成分における式(1)で表される構成単位から酸解離性基( $-C(R^2)(R^3)OR^4$ )が解離し、(A)成分の側鎖にカルボキシル基が生成する。

20

本発明の(A)成分中に含まれるカルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る官能基を有する構造単位における、「カルボキシルと反応して共有結合を形成し得る官能基」とは、上記のように(A)成分の側鎖に生成するカルボキシル基と加熱処理により、反応し、共有結合を形成する官能基を意味する。

上記のように、(A)成分の側鎖に生成するカルボキシル基と(A)成分中の「カルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る官能基」が加熱処理により共有結合を形成し、架橋することにより、良好な硬化膜を形成することになる。

30

このようなカルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る官能基としては、例えば、エポキシ基、オキセタン基などが挙げられ、特にエポキシ基が好ましい。

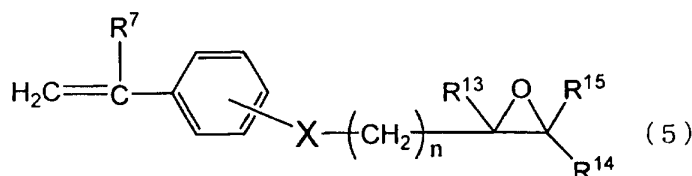
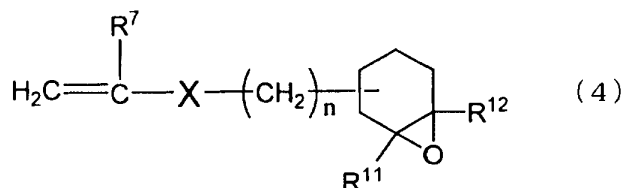
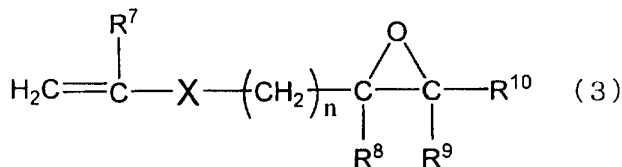
【0029】

カルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る官能基を有する構成単位として、下記一般式(3)~(5)のいずれかで表されるラジカル重合性単量体を用いて形成される、官能基としてエポキシ基を含有する構成単位が好ましい。一般式(3)~(5)のいずれかで表されるラジカル重合性単量体の分子量は、好ましくは100~500、より好ましくは120~200である。

【0030】

40

## 【化 6】



## 【 0 0 3 1 】

一般式(3)～(5)中、Xは2価の有機基を表し、例えば、-O-、-S-または、  
-COO-、-OCH<sub>2</sub>COO-などの有機基が挙げられる。

R<sup>7</sup>は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表し、水素原子若しくはメチル基が好ましい。

R<sup>8</sup>～R<sup>15</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基を表す。好ましくは水素原子又はメチル基を表す。

nは、1～10の整数である。

## 【 0 0 3 2 】

カルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る官能基としてエポキシ基を含有する構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体を具体的に例示すると、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸3,4-エポキシブチル、メタクリル酸3,4-エポキシブチル、アクリル酸4,5-エポキシペンチル、メタクリル酸4,5-エポキシペンチル、アクリル酸6,7-エポキシヘプチル、メタクリル酸6,7-エポキシヘプチルなどの(メタ)アクリレート類；o-ビニルベンジルグリシジリエーテル、m-ビニルベンジルグリシジリエーテル、p-ビニルベンジルグリシジリエーテル、-メチル-o-ビニルベンジルグリシジリエーテル、-メチル-m-ビニルベンジルグリシジリエーテル、-メチル-p-ビニルベンジルグリシジリエーテルなどのビニルベンジルグリシジリエーテル類；p-ビニルフェニルグリシジリエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートが挙げられる。アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、p-ビニルフェニルグリシジリエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートが好ましく、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルが特に好ましい。

また、上記官能基としてエポキシ基を有する具体例において、エポキシ基をオキセタン基に置き換えた化合物を用いて、官能基としてオキセタン基を有する構成単位を形成することができる。

カルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る官能基を有する構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体は、市販のものを用いても、公知の方法で合成したものを用いてもよい。

## 【 0 0 3 3 】

一般式(1)で表される構成単位の含有率は、樹脂を構成する全繰り返し単位中、10

10

20

30

40

50

～ 90 モル % が好ましく、20 ～ 50 モル % がより好ましい。

カルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る官能基を有する構成単位の含有率は、樹脂を構成する全繰り返し単位中、5 ～ 50 モル % が好ましく、10 ～ 40 モル % がより好ましい。

【0034】

(A) 成分において、必要に応じて、一般式(1)で表される構成単位及びカルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る官能基を有する構成単位以外の構成単位を共重合することができる。

一般式(1)で表される構成単位及びカルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る官能基を有する構成単位以外の構成単位としては、スチレン、tert-ブトキシスチレン、メチルスチレン、ヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アセトキシスチレン、 $\alpha$ -メチル-アセトキシスチレン、メトキシスチレン、エトキシスチレン、クロルスチレン、ビニル安息香酸メチル、ビニル安息香酸エチル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソプロピル、アクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、グリシジルメタクリレート、アクリロニトリルなどによる構成単位を挙げることができ、単独又は2種類以上を組合わせて使用することができる。

10

20

【0035】

これら構成単位の含有率は、総量として、樹脂を構成する全繰り返し単位中、90 モル % 以下が好ましく、より好ましくは60 モル % 以下である。

【0036】

(A) 成分の分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量で、好ましくは、1,000 ～ 200,000、より好ましくは2,000 ～ 50,000の範囲である。

【0037】

(A) 成分は、異なる構成単位を含む樹脂を2種以上混合して使用することもできるし、また、同一の構成単位からなり組成の異なる2種以上の樹脂を混合して使用することもできる。

30

【0038】

また、A成分の合成法についても、様々な方法が知られているが、一例を挙げると、少なくとも一般式(1)で表される構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体とカルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る官能基を有する構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体を含むラジカル重合性単量体混合物を有機溶剤中、ラジカル重合開始剤を用いて重合することにより合成することができる。

【0039】

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明で使用される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(「(B)成分」ともいう)としては、例えば、スルホニウム塩やヨードニウム塩、ジアゾメタン化合物、イミドスルホネート化合物、オキシムスルホネート化合物などを挙げることができ、単独又は2種類以上を組合わせて使用することができる。

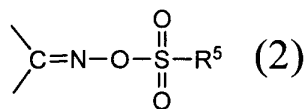
40

発生酸としてはpKaが3以下の酸を発生する化合物が好ましく、スルホン酸を発生する化合物が特に好ましい。

(B)成分は、波長300nm以上の活性光線に感光し、酸を発生する化合物が好ましく、一般式(2)で表されるオキシムスルホネート基を含有する化合物が更に好ましい。

【0040】

## 【化 7】



## 【0041】

一般式(2)に於いて、

R<sup>5</sup>は、置換されていても良い、直鎖状もしくは分岐状アルキル基、シクロアルキル基、または、アリール基を表す。

R<sup>5</sup>としては、置換されていても良い、直鎖状もしくは分岐状アルキル基、または、アリール基が好ましい。 10

R<sup>5</sup>のアルキル基としては、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状アルキル基が好ましい。シクロアルキル基としては炭素数3～10のシクロアルキル基が好ましい。

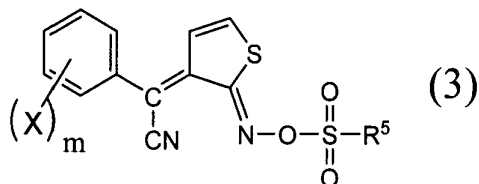
R<sup>5</sup>のアルキル基およびシクロアルキル基は、たとえば、炭素数1～10のアルコキシ基あるいは脂環式基(7,7-ジメチル-2-オキソノルボルニル基などの有橋式脂環基を含む、好ましくはビスシクロアルキル基等)で置換されてもよい。

R<sup>5</sup>のアリール基としては、炭素数6～11のアリール基が好ましく、フェニル基あるいはナフチル基が更に好ましい。R<sup>5</sup>のアリール基は、たとえば、炭素数1～5のアルキル基、アルコキシ基あるいはハロゲン原子で置換されてもよい。

一般式(2)で表されるオキシムスルホネート基を含有する上記化合物は、下記一般式(3)で現されるオキシムスルホネート化合物であることが更に好ましい。 20

## 【0042】

## 【化 8】



## 【0043】

一般式(3)に於いて、

R<sup>5</sup>は、式(2)におけるR<sup>5</sup>と同じである。

Xは、直鎖状あるいは分岐状アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。

mは、0～3の整数を表す。mが2又は3であるとき、複数のXは同一でも異なってもよい。

## 【0044】

Xとしてのアルキル基は、炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

Xとしてのアルコキシ基は、炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状アルコキシ基が好ましい。 40

Xとしてのハロゲン原子は、塩素原子若しくはフッ素原子が好ましい。

mは、0又は1が好ましい。

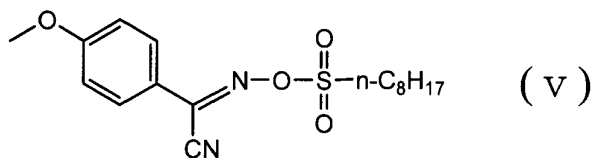
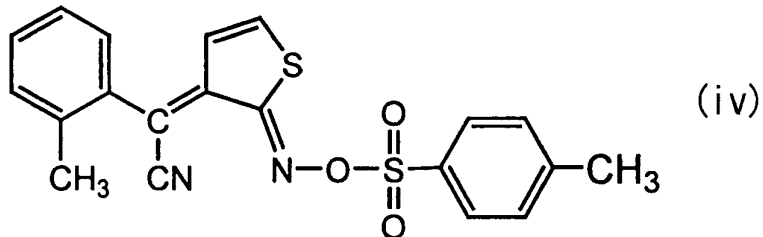
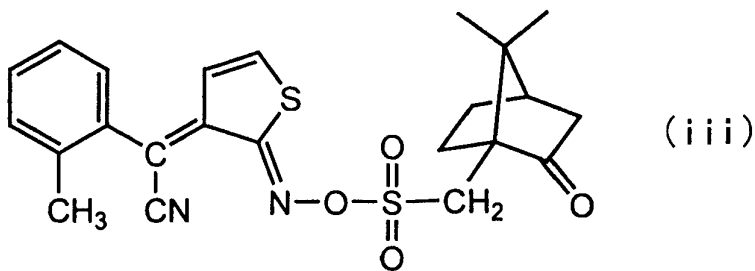
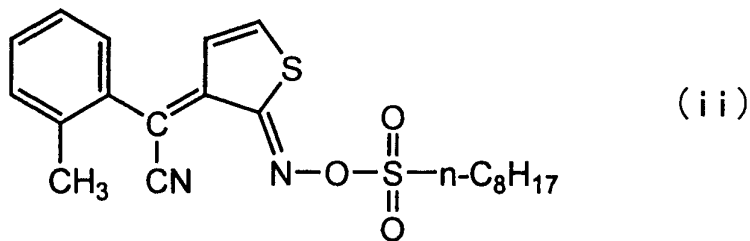
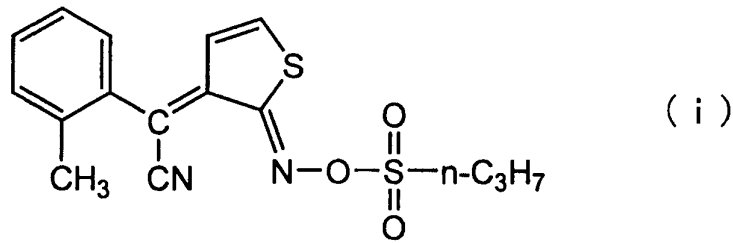
特に、一般式(3)において、mが1、Xがメチル基であり、Xの置換位置がオルトである化合物が好ましい。

## 【0045】

オキシムスルホネート化合物の具体例としては、例えば、下記化合物(i)、化合物(ii)、化合物(iii)、化合物(iv)、化合物(v)等が挙げられ、単独又は2種類以上を組合わせて使用することができる。また、他の種類の(B)成分と組み合わせて使用することもできる。

## 【0046】

## 【化 9】



## 【 0 0 4 7 】

化合物 ( i ) ~ ( v ) は、市販品として、入手することができる。

## 【 0 0 4 8 】

## ( C ) 密着助剤

本発明に用いられる密着助剤 ( C ) としては、基材となる無機物、たとえば、シリコン、酸化シリコン、窒化シリコン等のシリコン化合物、金、銅、アルミニウム等の金属と絶縁膜との密着性を向上させる化合物である。具体的には、シランカップリング剤、チオール系化合物等が挙げられる。

本発明で使用される密着助剤としてのシランカップリング剤は、界面の改質を目的とするものであり、特に限定することなく、公知のものを使用することができる。

好ましいシランカップリング剤としては、例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルアルキルジアルコキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロ

10

20

30

40

50

キシプロピルトリアルコキシシラン、 - メタクリロキシプロピルアルキルジアルコキシシラン、 - クロロプロピルトリアルコキシシラン、 - メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、 - ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル ) エチルトリアルコキシシラン、ビニルトリアルコキシシランが挙げられる。

- グリシドキシプロピルトリアルコキシシランや - メタクリロキシプロピルトリアルコキシシランがより好ましく、 - グリシドキシプロピルトリアルコキシシランが更に好ましい。

これらは単独あるいは2種以上を組合わせて使用することができる。これらは基板との密着性向上に有効であるとともに、基板とのテーパ角の調整にも有効である。

#### 【0049】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物における、( A ) 成分、( B ) 成分、( C ) 成分の混合比は、( A ) 成分100質量部に対して、( B ) 成分は、0.1 ~ 10質量部が好ましく、0.5 ~ 5質量部がより好ましい。また、( C ) 成分は、0.1 ~ 20質量部が好ましく、0.5 ~ 10質量部がより好ましい。

#### 【0050】

<その他の成分>

本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、( A ) 成分、( B ) 成分、( C ) 成分に加え、必要に応じて、塩基性化合物、界面活性剤、紫外線吸収剤、増感剤、可塑剤、増粘剤、有機溶剤、有機あるいは無機の沈殿防止剤などを加えることができる。

#### 【0051】

<塩基性化合物>

塩基性化合物としては、化学増幅レジストで用いられるものの中から任意に選択して使用することができる。例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、複素環式アミン、4級アンモニウムヒドロキッド、カルボン酸4級アンモニウム塩等が挙げられる。

#### 【0052】

脂肪族アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ - n - プロピルアミン、トリ - n - プロピルアミン、ジ - n - ペンチルアミン、トリ - n - ペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミンなどが挙げられる。

#### 【0053】

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

#### 【0054】

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

#### 【0055】

4級アンモニウムヒドロキッドとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド、テトラエチルアンモニウムヒドロキッド、テトラ - n - ブチルアンモニウムヒドロキッド、テトラ - n - ヘキシルアンモニウムヒドロキッドなどが挙げられる。

#### 【0056】

カルボン酸4級アンモニウム塩としては、例えば、テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラメチルアンモニウムベンゾエート、テトラ - n - ブチルアンモニウムアセテート、テトラ - n - ブチルアンモニウムベンゾエートなどが挙げられる。

## 【 0 0 5 7 】

塩基性化合物の配合量は、(A)成分100質量部当たり、0.001～1質量部とすることが好ましく、0.005～0.2質量部とすることがより好ましい。

## 【 0 0 5 8 】

## &lt;界面活性剤&gt;

界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性の何れでも使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類、シリコーン系、フッ素系界面活性剤を使用することができる。また、以下商品名で、K P (信越化学工業製)、ポリフロー (共栄社化学製)、エフトップ (J E M C O 製)、メガファック (大日本インキ化学工業製)、フロラード (住友スリーエム製)、アサヒガード、サーフロン (旭硝子製) P o l y F o x (O M N O V A 社製) 等の各シリーズを挙げることができる。

10

## 【 0 0 5 9 】

界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、(A)成分100質量部当たり、好ましくは10質量部以下であり、より好ましくは、0.01～10質量部、特に好ましくは、0.05～2質量部である。

## 【 0 0 6 0 】

## &lt;可塑剤&gt;

可塑剤としては、例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセリン、ジメチルグリセリンフタレート、酒石酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル、トリアセチルグリセリンなどが挙げられる。

20

## 【 0 0 6 1 】

可塑剤の配合量は、(A)成分100質量部当たり、0.1～30質量部とすることが好ましく、1～10質量部とすることがより好ましい。

## 【 0 0 6 2 】

## &lt;溶剤&gt;

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、上記成分を溶剤に溶解して溶液として使用される。本発明のポジ型感光性樹脂組成物に使用される溶剤としては、例えば、

30

(ア)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、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；

(イ)エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル等のエチレングリコールジアルキルエーテル類；

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

40

(エ)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エチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；

(オ)プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；

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

(キ)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

50

ーテル等のジエチレングリコールモノアルキルエーテル類；

(ク)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等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類；

(ケ)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アセテート、ジエチレングリコールモノプロピ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等のジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

(コ)ジブロピレングリコールモノメチルエーテル、ジブロピレングリコールモノエチルエーテル、ジブロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジブロピレングリコールモノブチルエーテル等のジブロピレングリコールモノアルキルエーテル類；

10

(サ)ジブロピレングリコールジメチルエーテル、ジブロピレングリコールジエチルエーテル、ジブロピレングリコールエチルメチルエーテル等のジブロピレングリコールジアルキルエーテル類；

(シ)ジブロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジブロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジブロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジブロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のジブロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

(ス)乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸n-ブチル、乳酸イソブチル、乳酸n-アミル、乳酸イソアミル等の乳酸エステル類；

20

(セ)酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、酢酸イソアミル、酢酸n-ヘキシル、酢酸2-エチルヘキシル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸n-プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸n-ブチル、酪酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；

(ソ)ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸エチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオンメチル、3-メトキシプロピオンエチル、3-エトキシプロピオンメチル、3-エトキシプロピオンエチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；

30

(タ)メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；

(チ)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-メチルピロリドン等のアミド類；

(ツ) -ブチロラクトン等のラクトン類等を挙げることができる。

また、これらの溶剤に更に必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナール、ベンジルアルコール、アニソール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の溶剤を添加することもできる。

40

#### 【0063】

溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

溶剤の配合量は、(A)成分100質量部当たり、好ましくは50~3,000質量部、より好ましくは100~2,000質量部、特に好ましくは100~500質量部である。

#### 【0064】

50

(A)成分、(B)成分を含有するポジ型感光性樹脂組成物を用いることで、感度、残膜率、および経時安定性に優れたポジ型感光性樹脂組成物であって、硬化させることによって、耐熱性、密着性、透明性などに優れた硬化膜が得られるポジ型感光性樹脂組成物を提供することができる。

# 【0065】

<硬化膜の形成方法>

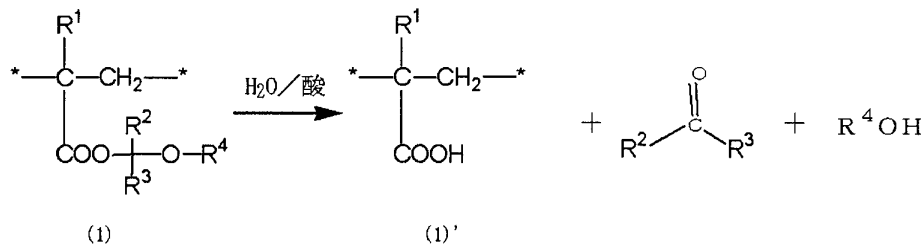
次に、本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いた硬化膜の形成方法を説明する。

本発明によるポジ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、加熱乾燥することにより基板上に塗膜を形成させる。

得られた塗膜に活性光線又は放射線を照射することにより、(B)成分が分解し酸が発生する。発生した酸の触媒作用により、(A)成分中に含まれる一般式(1)で表される構成単位中の酸解離性基が、加水分解反応により解離し、カルボキシル基が生成する。この加水分解反応の反応式を以下に示す。

# 【0066】

【化10】



# 【0067】

本加水分解反応を加速させるために、必要に応じて、露光後加熱処理：Post Exposure Bake（以後PEBという）を行うことができる。その加熱温度が高温になると、発生したカルボキシル基が、カルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る官能基を有する構成単位と架橋反応を起こすため、現像ができなくなる。

実際に、tert-ブチルメタクリレートを一般式(1)で表される繰り返し単位の代わりに用いると酸解離反応の活性化エネルギーが高いため、酸解離性基を解離させるためには高温でPEBする必要があるが、同時に架橋反応が起こり画像が得られない。

一方、本発明の一般式(1)で表される酸解離性基は、酸分解の活性化エネルギーが低く、露光による酸発生剤由来の酸により容易に分解し、カルボキシル基を生じるため、PEBを行う必要がなく、現像によりポジ画像を形成することができる。

なお、比較的低温でPEBを行うことにより、架橋反応を起こすことなく、酸解離性基の分解を促進してもよい。

PEB温度は130以下であることが好ましく、110以下が更に好ましく、80以下が特に好ましい。

# 【0068】

次に、得られたポジ画像を加熱することにより、一般式(1)中の酸解離性基を熱分解しカルボキシル基を生成させ、カルボキシル基と架橋する構造と架橋させることにより、硬化膜を形成することができる。この加熱は好ましくは150以上の高温で加熱され、より好ましくは180～250、特に好ましくは200～250で加熱される。

加熱時間は、加熱温度などにより適宜設定できるが、好ましくは10～90分である。

加熱工程の前に活性光線又は放射線を全面照射する工程を加えると、活性光線又は放射線の照射により発生する酸により架橋反応を促進することができる。

# 【0069】

次に、本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いた硬化膜の形成方法を具体的に説明する。

# 【0070】

10

20

30

40

50

組成物溶液の調製方法：（Ａ）成分、（Ｂ）成分およびその他の配合剤を所定の割合で且つ任意の方法で混合し、攪拌溶解して組成物溶液を調製する。例えば、各々の成分を予め溶剤に溶解させ溶液とした後、これらを所定の割合で混合して組成物溶液を調製することもできる。以上のように調製した組成物溶液は、孔径 0.2 μm のフィルター等を用いてろ過した後に、使用に供することもできる。

#### 【 0 0 7 1 】

##### < 塗膜の作成方法 >

組成物溶液を、所定の基板に塗布し、加熱により溶媒を除去する（以後、プリベークという）ことにより所望の塗膜を形成することができる。前記基板としては、例えば液晶表示素子の製造においては、偏光板、さらに必要に応じてブラックマトリックス層、カラーフィルター層を設け、さらに透明導電回路層を設けたガラス板などが挙げられる。基板への塗布方法は特に限定されず、例えば、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法等の方法を用いることができる。

また、プリベーク時の加熱条件は、未露光部における（Ａ）成分中の式（１）で表される繰り返し単位などにおける酸解離性基が解離して、（Ａ）成分をアルカリ現像液に可溶性としない範囲であり、各成分の種類や配合比によっても異なるが、80～130 で 30～120 秒間程度であることが好ましい。

#### 【 0 0 7 2 】

##### < パターン形成方法 >

塗膜を設けた基板に所定のパターンのマスクを介し、活性光線又は放射線を照射した後、必要に応じて加熱処理（ＰＥＢ）を行った後、現像液を用いて露光部を除去して画像パターンを形成する。

活性光線又は放射線の放射には、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、エキシマレーザー発生装置などを用いることができるが、g 線、i 線、h 線などの 300 nm 以上の波長の活性光線が望ましい。また、必要に応じて長波長カットフィルター、短波長カットフィルター、バンドパスフィルターのような分光フィルターを通して照射光を調整することもできる。

現像液としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩類；重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウムなどのアルカリ金属重炭酸塩類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリンヒドロキシド等のアンモニウムヒドロキシド類；ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの水溶液を使用することができる。また、上記アルカリ類の水溶液にメタノールやエタノールなどの水溶性有機溶剤や界面活性剤を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

現像液の pH は、10.0～14.0 が好ましい。

現像時間は好ましくは 30～180 秒間であり、また、現像の手法は液盛り法、ディップ法等の何れでもよい。現像後は、流水洗浄を好ましくは 30～90 秒間行い、所望のパターンを形成させることができる。

#### 【 0 0 7 3 】

##### < 架橋工程 >

現像により得られた未露光部を有するパターンについて、ホットプレートやオープン等の加熱装置を用いて、所定の温度、例えば 180～250 で所定の時間、例えばホットプレート上なら 5～30 分間、オープンならば 30～90 分間、加熱処理をすることにより、（Ａ）成分における酸解離性基を脱離、カルボキシル基を発生させ、カルボキシル基と架橋する構造と反応、架橋させ、耐熱性、硬度等に優れた保護膜や層間絶縁膜を形成することができる。また、加熱処理を行う際は窒素雰囲気下で行うことにより透明性を向上させることもできる。

なお、加熱処理に先立ち、パターン形成した基板に活性光線又は放射線を照射することにより未露光部分に存在する（Ｂ）成分から酸を発生させることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【実施例】

## 【0074】

次に実施例により本発明を更に具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

## 【0075】

## 〔合成例1：A-1の合成〕

メタクリル酸1-n-ブトキシエチル67.1g(0.36モル)、メタクリル酸グリシジル34.1g(0.24モル)およびメチルイソブチルケトン300mlを500mlの3頸フラスコに仕込み、これにラジカル重合開始剤として、触媒量の2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)を添加し、窒素気流下、80℃で6時間重合させた。反応液を冷却後、大量のヘプタンに注いでポリマーを析出させた。結晶を濾取した後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、溶液に含まれるヘプタンとメチルイソブチルケトン減圧留去することにより、ポリマーA-1(メタクリル酸1-n-ブトキシエチル/メタクリル酸グリシジル)をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液として得た。

得られたポリマーのメタクリル酸1-n-ブトキシエチル単位とメタクリル酸グリシジル単位の構成モル比率はNMR測定から約60:40であった。また、ポリスチレンを標準としたGPC測定の結果、重量平均分子量は約8000であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.8であった。

## 【0076】

## 〔合成例2：A-2の合成〕

メタクリル酸1-エトキシエチル47.5g(0.3モル)、メタクリル酸グリシジル25.6g(0.18モル)、メタクリル酸ベンジル21.2g(0.12モル)およびメチルイソブチルケトン300mlを500mlの3頸フラスコに仕込み、これにラジカル重合開始剤として触媒量の2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)を添加し、窒素気流下、80℃で6時間重合させた。反応液を冷却後、大量のヘプタンに注いでポリマーを析出させた。結晶を濾取した後、ジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解し、溶液に含まれるヘプタンとメチルイソブチルケトン減圧留去することにより、ポリマーA-2(メタクリル酸1-エトキシエチル/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸ベンジル)をジエチレングリコールジメチルエーテル溶液として得た。

得られたポリマーのメタクリル酸1-エトキシエチル単位、メタクリル酸グリシジル単位及びメタクリル酸ベンジル単位の構成比率はNMR測定から約50:30:20であった。また、ポリスチレンを標準としたGPC測定の結果、重量平均分子量は約7000であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.7であった。

## 【0077】

## 〔合成例3：A-3の合成〕

メタクリル酸1-ベンジルオキシエチル79.3g(0.36モル)、アクリル酸グリシジル23.1g(0.18モル)、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル7.8g(0.06モル)およびメチルイソブチルケトン300mlを500mlの3頸フラスコに仕込み、これにラジカル重合開始剤として触媒量の2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)を添加し、窒素気流下、80℃で6時間重合させた。反応液を冷却後、大量のヘプタンに注いでポリマーを析出させた。結晶を濾取した後、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルに溶解し、溶液に含まれるヘプタンとメチルイソブチルケトン減圧留去することにより、ポリマーA-3(メタクリル酸1-ベンジルオキシエチル/アクリル酸グリシジル/メタクリル酸2-ヒドロキシエチル)をジエチレングリコールエチルメチルエーテル溶液として得た。

得られたポリマーのメタクリル酸1-ベンジルオキシエチル単位、アクリル酸グリシジル単位及びメタクリル酸2-ヒドロキシエチル単位の構成比率はNMR測定から約60:30:10であった。また、ポリスチレンを標準としたGPC測定の結果、重量平均分子量は約10000であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.8であった。

## 【 0 0 7 8 】

## 〔合成例 4 : A - 4 の合成〕

アクリル酸 1 - エトキシエチル 43.3 g (0.3 モル)、メタクリル酸グリシジル 25.6 g (0.18 モル)、メタクリル酸ベンジル 21.2 g (0.12 モル) およびメチルイソブチルケトン 300 ml を 500 ml の 3 頸フラスコに仕込み、これにラジカル重合開始剤として触媒量の 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオン酸メチル) を添加し、窒素気流下、80 で 6 時間重合させた。反応液を冷却後、大量のヘプタンに注いでポリマーを析出させた。結晶を濾取した後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、溶液に含まれるヘプタンとメチルイソブチルケトンを減圧留去することにより、ポリマー A - 4 (アクリル酸 1 - エトキシエチル / メタクリル酸グリシジル / メタクリル酸ベンジル) をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液として得た。

10

得られたポリマーのアクリル酸 1 - エトキシエチル単位とメタクリル酸グリシジル単位とメタクリル酸ベンジル単位の構成比率は NMR 測定から約 50 : 30 : 20 であった。また、ポリスチレンを標準とした GPC 測定の結果、重量平均分子量は約 8000 であり、分子量分布 (Mw / Mn) は 1.7 であった。

## 【 0 0 7 9 】

## 〔合成例 5 : A - 5 の合成〕

メタクリル酸 1 - シクロヘキシルオキシエチル 76.4 g (0.36 モル)、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート (ダイセル化学社製サイクロマー M100) 35.3 g (0.18 モル)、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル 7.8 g (0.06 モル) およびメチルイソブチルケトン 300 ml を 500 ml の 3 頸フラスコに仕込み、これにラジカル重合開始剤として触媒量の 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオン酸メチル) を添加し、窒素気流下、80 で 6 時間重合させた。反応液を冷却後、大量のヘプタンに注いでポリマーを析出させた。結晶を濾取した後、ジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解し、溶液に含まれるヘプタンとメチルイソブチルケトンを減圧留去することにより、ポリマー A - 5 (メタクリル酸 1 - シクロヘキシルオキシエチル / 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート / メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル) をジエチレングリコールジメチルエーテル溶液として得た。

20

得られたポリマーのメタクリル酸 1 - シクロヘキシルオキシエチル単位、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート単位及びメタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル単位の構成比率は NMR 測定から約 60 : 30 : 10 であった。また、ポリスチレンを標準とした GPC 測定の結果、重量平均分子量は約 6000 であり、分子量分布 (Mw / Mn) は 1.8 であった。

30

## 【 0 0 8 0 】

## 〔合成例 6 : A - 6 の合成〕

メタクリル酸 2 - テトラヒドロピラニル 57.0 g (0.36 モル)、p - ビニルフェニルグリシジルエーテル 31.7 g (0.18 モル)、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル 7.8 g (0.06 モル) およびメチルイソブチルケトン 300 ml を 500 ml の 3 頸フラスコに仕込み、これにラジカル重合開始剤として触媒量の 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオン酸メチル) を添加し、窒素気流下、80 で 6 時間重合させた。反応液を冷却後、大量のヘプタンに注いでポリマーを析出させた。結晶を濾取した後、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルに溶解し、溶液に含まれるヘプタンとメチルイソブチルケトンを減圧留去することにより、ポリマー A - 6 (メタクリル酸 2 - テトラヒドロピラニル / p - ビニルフェニルグリシジルエーテル / メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル) をジエチレングリコールエチルメチルエーテル溶液として得た。

40

得られたポリマーのメタクリル酸 2 - テトラヒドロピラニル単位、p - ビニルフェニルグリシジルエーテル単位及びメタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル単位の構成比率は NMR 測定から約 60 : 30 : 10 であった。また、ポリスチレンを標準とした GPC 測定の結果、重量平均分子量は約 7000 であり、分子量分布 (Mw / Mn) は 1.8 であった。

50

## 【0081】

## 〔合成例7：A-7の合成〕

メタクリル酸1-エトキシエチル38.0g(0.24モル)、メタクリル酸グリシジル21.3g(0.15モル)、メタクリル酸ベンジル26.4g(0.15モル)、メタクリル酸5.2g(0.06モル)およびメチルイソブチルケトン300mlを500mlの3頸フラスコに仕込み、これにラジカル重合開始剤として触媒量の2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)を添加し、窒素気流下、80℃で6時間重合させた。反応液を冷却後、大量のヘプタンに注いでポリマーを析出させた。結晶を濾取した後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとジエチレングリコールエチルメチルエーテルの混合溶媒に溶解し、溶液に含まれるヘプタンとメチルイソブチルケトンを減圧留去することにより、ポリマーA-7(メタクリル酸1-エトキシエチル/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸ベンジル/メタクリル酸)をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとジエチレングリコールエチルメチルエーテルの混合溶媒の溶液として得た。

10

得られたポリマーのメタクリル酸1-エトキシエチル単位、メタクリル酸グリシジル単位、メタクリル酸ベンジル単位及びメタクリル酸の構成比率はNMR測定から約40:25:25:10であった。また、ポリスチレンを標準としたGPC測定の結果、重量平均分子量は約7000であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.7であった。

## 【0082】

## 〔合成例8：A-8の合成〕

20

メタクリル酸1-エトキシエチル47.5g(0.3モル)、メタクリル酸(1-エチル-3-オキサシクロブチル)メチル33.2g(0.18モル)、メタクリル酸ベンジル21.2g(0.12モル)およびメチルイソブチルケトン300mlを500mlの3頸フラスコに仕込み、これにラジカル重合開始剤として触媒量の2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)を添加し、窒素気流下、80℃で6時間重合させた。反応液を冷却後、大量のヘプタンに注いでポリマーを析出させた。結晶を濾取した後、ジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解し、溶液に含まれるヘプタンとメチルイソブチルケトンを減圧留去することにより、ポリマーA-8(メタクリル酸1-エトキシエチル/メタクリル酸(1-エチル-3-オキサシクロブチル)メチル/メタクリル酸ベンジル)をジエチレングリコールジメチルエーテル溶液として得た。

30

得られたポリマーのメタクリル酸1-エトキシエチル単位、メタクリル酸(1-エチル-3-オキサシクロブチル)メチル単位及びメタクリル酸ベンジル単位の構成比率はNMR測定から約50:30:20であった。また、ポリスチレンを標準としたGPC測定の結果、重量平均分子量は約8000であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.7であった。

## 【0083】

## 〔合成比較例1：A'-9の合成〕

メタクリル酸tert-ブチル42.7g(0.3モル)、メタクリル酸グリシジル21.3g(0.15モル)、メタクリル酸ベンジル26.4g(0.15モル)およびメチルイソブチルケトン300mlを500mlの3頸フラスコに仕込み、これにラジカル重合開始剤として触媒量の2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)を添加し、窒素気流下、80℃で6時間重合させた。反応液を冷却後、大量のヘプタンに注いでポリマーを析出させた。結晶を濾取した後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、溶液に含まれるヘプタンとメチルイソブチルケトンを減圧留去することにより、ポリマーA'-9(メタクリル酸tert-ブチル/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸ベンジル)をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液として得た。

40

得られたポリマーのメタクリル酸tert-ブチル単位、メタクリル酸グリシジル単位及びメタクリル酸ベンジル単位の構成比率はNMR測定から約50:25:25であった。また、ポリスチレンを標準としたGPC測定の結果、重量平均分子量は約7000であり、

50

分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) は 1.7 であった。

#### 【0084】

〔合成比較例 2 : A' - 10 の合成〕

メタクリル酸 1 - エトキシエチル 66.4 g (0.42 モル)、メタクリル酸ベンジル 31.7 g (0.18 モル) およびメチルイソブチルケトン 300 ml を 500 ml の 3 頸フラスコに仕込み、これにラジカル重合開始剤として触媒量の 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオン酸メチル) を添加し、窒素気流下、80 で 6 時間重合させた。反応液を冷却後、大量のヘプタンに注いでポリマーを析出させた。結晶を濾取した後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、溶液に含まれるヘプタンとメチルイソブチルケトン減圧留去することにより、ポリマー A' - 10 (メタクリル酸 1 - エトキシエチル / メタクリル酸ベンジル) をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液として得た。

10

得られたポリマーのメタクリル酸 1 - エトキシエチル単位とメタクリル酸ベンジル単位の構成比率は NMR 測定から約 70 : 30 であった。また、ポリスチレンを標準とした GPC 測定の結果、重量平均分子量は約 7000 であり、分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) は 1.7 であった。

#### 【0085】

〔合成比較例 3 : A' - 11 の合成〕

ポリ 4 - ヒドロキシスチレン (日本曹達株式会社製 VP - 8000) 72.1 g とエチルビニルエーテル 16.4 g および酢酸エチル 300 ml を 500 ml の 3 頸フラスコに仕込み、これに触媒量のパラトルエンスルホン酸を添加し、窒素気流下、室温下で 3 時間反応させた。少量のトリエチルアミンを添加した後、純水で水洗する。酢酸エチル層にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加し、酢酸エチル減圧留去することにより、ポリマー A' - 11 (p - 1 - エトキシエトキシスチレン / p - ヒドロキシスチレン) をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液として得た。

20

得られたポリマーの p - 1 - エトキシエトキシスチレン単位と p - ヒドロキシスチレン単位の構成比率は NMR 測定から約 35 : 65 であった。また、ポリスチレンを標準とした GPC 測定の結果、重量平均分子量は約 9000 であり、分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) は 1.2 であった。

〔合成比較例 4 : A' - 12 の合成〕

30

特開 2004 - 264623 の合成例 1 に従って、A' - 12 の合成を行なった。

3 頸フラスコに 2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 7 質量部、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル 200 質量部を仕込み、引き続き 1 - (シクロヘキシルオキシ)エチルメタクリレート 40 質量部、スチレン 5 質量部、メタクリル酸グリシジル 45 質量部、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 10 質量部および - メチルスチレンダイマー 3 質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 70 に上昇させ、この温度を 5 時間保持し共重合体 (A' - 12) を含む重合体溶液を得た。得られたポリマーの分子量はポリスチレンを標準とした GPC 測定の結果、重量平均分子量は約 11000 であり、分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) は 1.9 であった。

#### 【0086】

40

〔実施例 1 ~ 10 および比較例 1 ~ 5〕

(1) ポジ型感光性樹脂組成物溶液の調製

下記表 1 に示す各成分を混合して均一な溶液とした後、0.2  $\mu$ m のポリテトラフルオロエチレン製フィルターを用いてろ過して、ポジ型感光性樹脂組成物溶液を調製した。なお、実施例 1 ~ 4、6、7、9 及び 10 は、参考例である。

#### 【0087】

(2) 保存安定性の評価

ポジ型感光性樹脂組成物溶液の 23 における粘度を、東機産業株式会社製 E 型粘度計を使用して測定した。該組成物を 23 の恒温層に 1 ヶ月間保存した後の粘度を測定した。調製後の粘度に対して、室温 1 ヶ月間保存後の粘度上昇が 5 % 未満の場合を、5 % 以

50

上の場合を×とした。その結果を下記表2に示した。

【0088】

(3) 感度及び現像時の残膜率の評価

シリコン酸化膜を有するシリコンウエハー上にポジ型感光性樹脂組成物溶液を回転塗布した後、100で60秒間ホットプレート上でプリベークして膜厚3μmの塗膜を形成した。

次に、i-線ステッパー(キャノン社製 FPA-3000i5+)を用いて、所定のマスクを介して露光した。そして、50で60秒間ベークした後、表2に記載のアルカリ現像液(2.38質量%あるいは0.4質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)で23で60秒間現像した後、超純水で1分間リンスした。これらの操作により5μmのラインアンドスペースを1:1で解像する時の最適露光量(Eopt)を感度とした。

10

【0089】

現像後の未露光部の膜厚を測定し、塗布後の膜厚に対する比率(現像後の未露光部膜厚÷塗布後の膜厚×100(%))を求めることにより、現像時の残膜率を評価した。

感度及び現像時の残膜率の評価結果を表2に示した。

【0090】

(4) 耐熱性、透過率及び密着性の評価

上記(3)において、シリコン酸化膜を有するシリコンウエハーの代わりに透明基板(コーニング社製コーニング1737)を用いた以外は上記(3)と同様に塗膜を形成し、プロキシミティー露光装置(ウシオ電気社製 UX-1000SM)を用いて、所定のマスクを密着させて、365nmでの光強度が18mW/cm<sup>2</sup>である紫外線を用いて露光した。次に、表2に記載のアルカリ現像液(2.38質量%あるいは0.4質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)で23で60秒間現像した後、超純水で1分間リンスした。これらの操作により10μmのラインアンドスペースが1:1となるパターンを作成した。得られたパターンを、さらに100秒間全面露光し、オープン中で220で1時間加熱し、加熱硬化膜をガラス基板上に形成した。

20

【0091】

加熱硬化前後のボトム寸法の変化率(1-加熱硬化膜のボトム寸法÷現像後のボトム寸法)×100(%)を測定することにより耐熱性の評価を行なった。この変化率が5%未満の場合を、5%以上の場合を×として評価した。

30

得られた加熱硬化膜の未露光部(マスクを介して露光した際、未露光部だった部位)の透過率を、分光光度計(U-3000:日立製作所製)を用いて、波長400~800nmで測定した。最低透過率が95%を超えた場合を、90~95%の場合を、90%未満の場合を×とした。

加熱硬化膜にカッターを用いて、縦横に1mmの間隔で切り込みを入れ、スコッチテープを用いてテープ剥離試験を行なった。テープ裏面に転写された硬化膜の面積から硬化膜と基板間の密着性を評価した。その面積が1%未満の場合を、1~5%未満の場合を、5%以上の場合を×とした。

耐熱性、透過率及び密着性の評価結果を表2に示した。

40

【0092】

【表 1】

表 1

	(A)成分		(B)成分		(C)成分		塩基性化合物		溶剤		界面活性剤	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
実施例 1	A-1	100	B1	2.5	C1	2.1	D1	0.02	E1	160	F1	0.05
実施例 2	A-2	100	B2	3.6	C2	2.1	D2	0.02	E2	160	F1	0.05
実施例 3	A-3	100	B3	3.0	C1	2.1	D1	0.02	E3	160	F2	0.05
実施例 4	A-4	100	B4	3.3	C1	2.1	D2	0.02	E1	160	F2	0.05
実施例 5	A-5	100	B1+B4	B1:1.6+B4:1.6	C1	2.1	D1	0.02	E2	160	F3	0.05
実施例 6	A-6	100	B1	3.0	C3	2.1	D1	0.02	E3	160	F3	0.05
実施例 7	A-7	100	B1	2.5	C1	2.1	D1	0.02	E1+E3	E1:80+E3:80	F1	0.05
実施例 8	A-8	100	B1	3.0	C1	2.1	D1	0.02	E3	160	F1	0.05
実施例 9	A-1	100	B1	2.5	---	---	D1	0.02	E1	160	F1	0.05
実施例 10	A-1	100	B5	3.5	C1	2.1	D1	0.02	E1	160	F1	0.05
比較例 1	A'-9	100	B1	3.6	C1	2.1	D1	0.02	E1	160	F1	0.05
比較例 2	A'-10	100	B1	3.6	C1	2.1	D1	0.02	E1	160	F1	0.05
比較例 3	A'-11	100	B1	3.0	C1	2.1	D1	0.02	E1	160	F1	0.05
比較例 4	A'-12	100	B'6	10	—	—	—	—	E3	257	—	—
比較例 5	A'-12	100	B'6	5	—	—	—	—	E3	245	—	—

【 0 0 9 3 】

表 1 中に記載されている ( A ) 成分、( B ) 成分、( C ) 成分、塩基性化合物及び溶剤は、下記の通りである。

【 0 0 9 4 】

( A ) 成分

構成単位の右側の数値は、構成単位のモル比を表す。

【 0 0 9 5 】

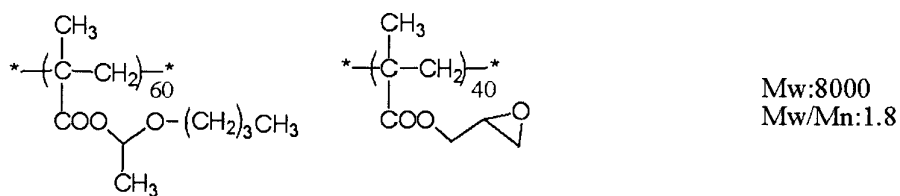
10

20

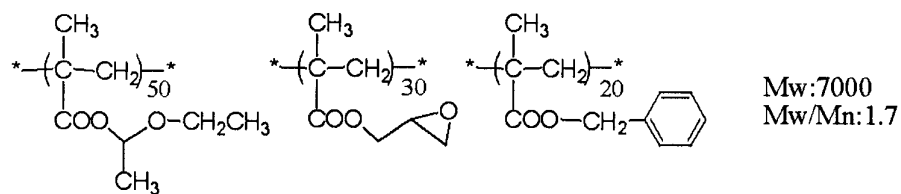
30

## 【化 1 1】

A-1 :

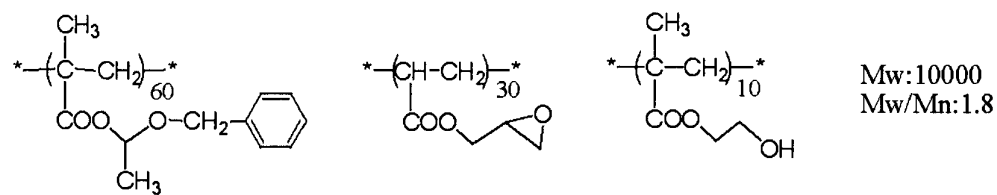


A-2 :



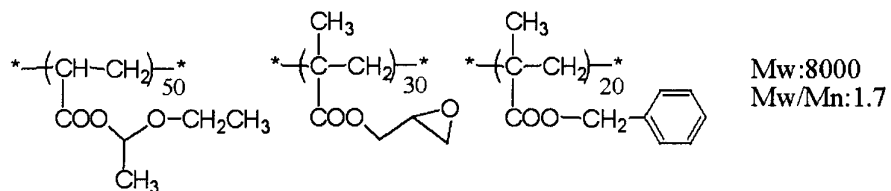
10

A-3 :



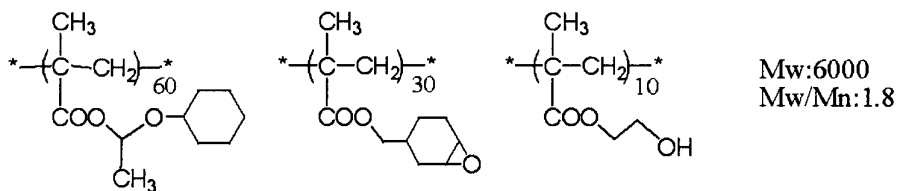
20

A-4 :



30

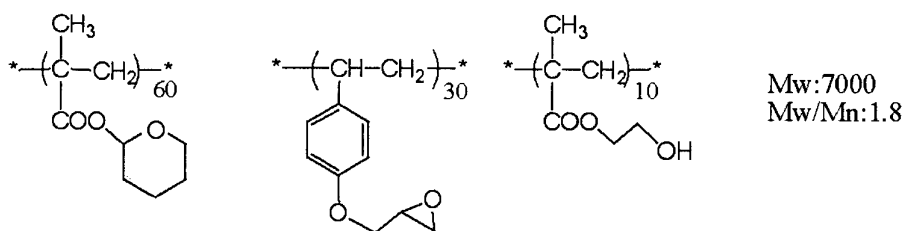
A-5 :



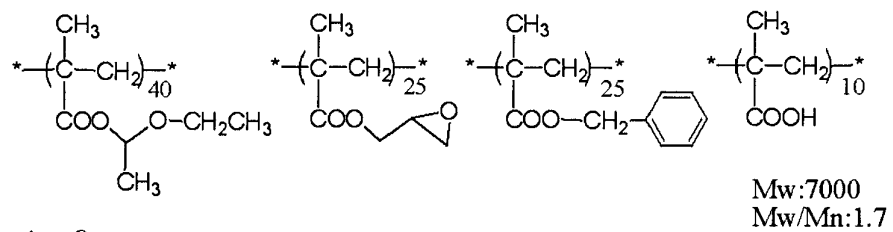
## 【 0 0 9 6 】

## 【化 1 2】

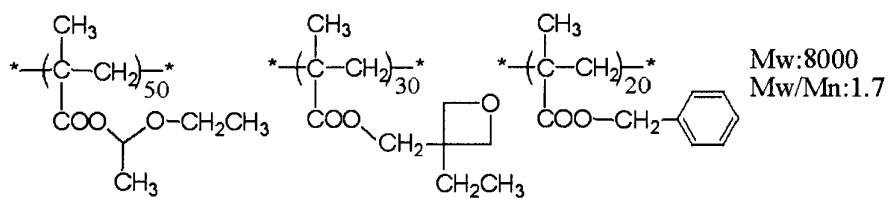
A-6 :



A-7 :



A-8 :



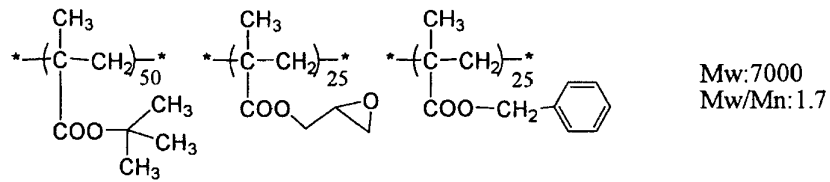
## 【 0 0 9 7 】

10

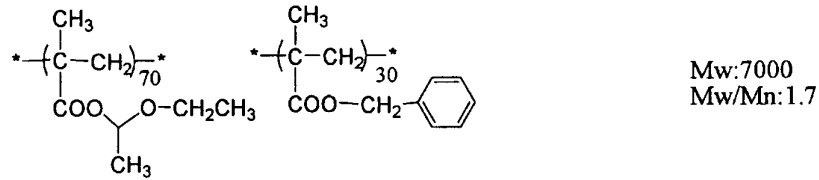
20

## 【化 1 3】

A' - 9 :

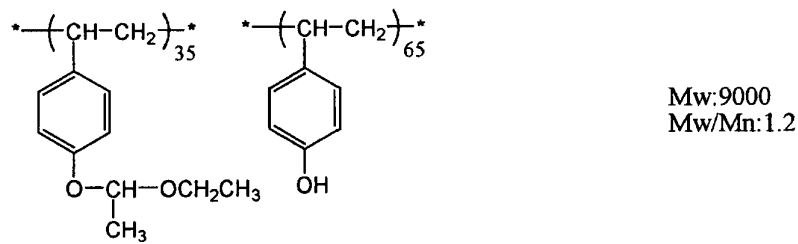


A' - 10 :



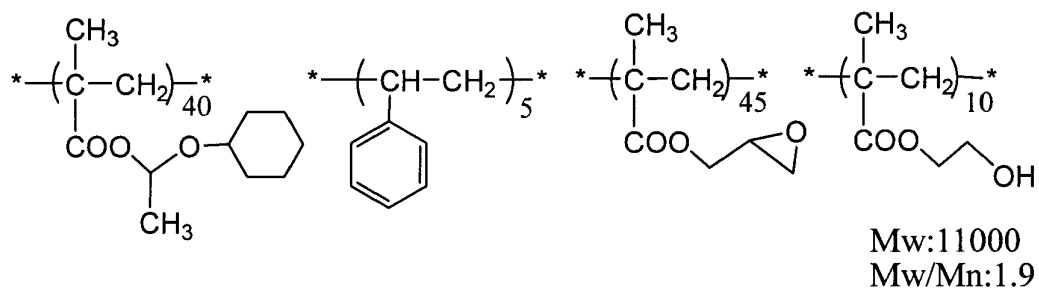
10

A' - 11 :



20

A' - 12 :



30

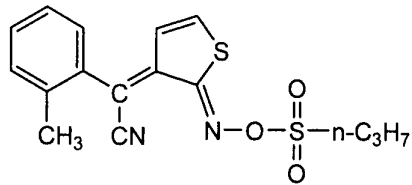
【 0 0 9 8 】

( B ) 成分

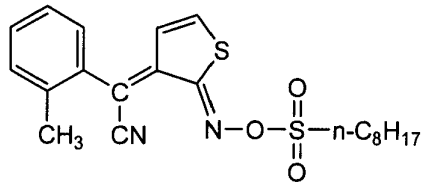
【 0 0 9 9 】

## 【化 1 4】

B1:IRGACURE PAG 103 (チバスペシャリティーケミカルズ社製)

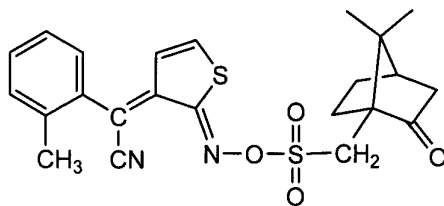


B2:IRGACURE PAG 108 (チバスペシャリティーケミカルズ社製)



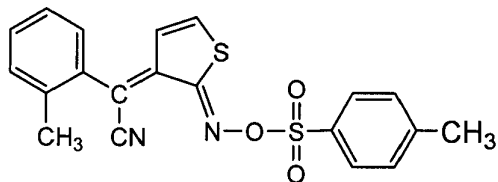
10

B3:CGI 1380 (チバスペシャリティーケミカルズ社製)



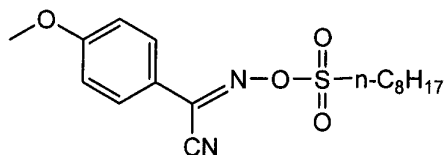
20

B4:IRGACURE PAG 121 (チバスペシャリティーケミカルズ社製)



30

B5:CGI 725 (チバスペシャリティーケミカルズ社製)



B' 6 : 4, 7-ジ-*n*-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフル  
オロメタンスルホネート

## 【 0 1 0 0 】

40

( C ) 成分

C 1 : - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

C 2 : - ( 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

C 3 : - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

## 【 0 1 0 1 】

〔 塩基性化合物 〕

D 1 : 4 - ジメチルアミノピリジン

D 2 : 1 , 5 - ジアザピシクロ [ 4 , 3 , 0 ] - 5 - ノネン

## 【 0 1 0 2 】

〔 溶剤 〕

50

E 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

E 2 : ジエチレングリコールジメチルエーテル

E 3 : ジエチレングリコールエチルメチルエーテル

〔界面活性剤〕

F 1 : フロラード F - 4 3 0 (スリーエム社製)

F 2 : メガファック R - 0 8 (大日本インキ化学工業製)

F 3 : PolyFox PF - 6 3 2 0 (OMNOVA社製)

【 0 1 0 3 】

【表 2】

表 2

	現像液濃度 (質量%)	保存 安定性	感度(Eopt) (mJ/cm <sup>2</sup> )	残膜率 (%)	耐熱性	密着性	透過率
実施例 1	2.38	○	52	98	○	○	○
実施例 2	2.38	○	55	97	○	○	○
実施例 3	2.38	○	53	98	○	○	○
実施例 4	2.38	○	56	97	○	○	○
実施例 5	2.38	○	57	98	○	○	○
実施例 6	2.38	○	52	97	○	○	○
実施例 7	2.38	○	58	97	○	○	○
実施例 8	2.38	○	56	97	△	○	○
実施例 9	2.38	○	53	98	○	△	○
実施例 10	0.4	○	58	99	○	○	○
比較例 1	2.38	○	画像形成せず			○	○
比較例 2	2.38	○	53	98	×	○	○
比較例 3	2.38	○	51	97	×	○	△
比較例 4	2.38	○	>800	99	○	×	○
比較例 5	0.4	○	>800	99	○	×	○

【 0 1 0 4 】

表 2 から、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、感度、残膜率、保存安定性に優れ、且つ、硬化させることにより耐熱性、密着性、透過率などに優れる硬化膜を形成し得ることが明らかである。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-264623(JP,A)

特開平07-199467(JP,A)

Photoacid Generators for Microlithography, 2006年, 2010.7.21検索, URL, [http://ci.basc.com/blem\\_microlith\\_bro.pdf](http://ci.basc.com/blem_microlith_bro.pdf)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-18

CAPLUS(STN)

REGISTRY(STN)