

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年6月12日(12.06.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/088018 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/38 (2006.01) G03F 7/40 (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
C08F 220/26 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01) H05B 33/22 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01) G02F 1/1333 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/082531

(22) 国際出願日: 2013年12月4日(04.12.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-268440 2012年12月7日(07.12.2012) JP

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

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

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

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

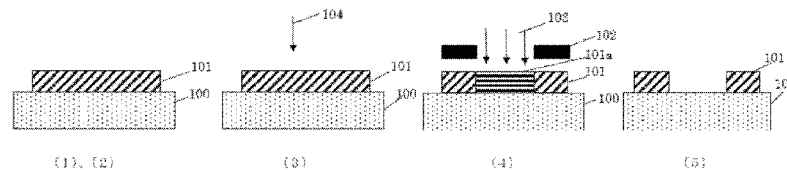
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING CURED FILM, CURED FILM, LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE AND ORGANIC EL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 硬化膜の製造方法、硬化膜、液晶表示装置および有機EL表示装置



(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing a cured film capable of improving the resolution of a cured film. The method comprises, in this order: (1) a step of applying a photosensitive resin composition to a substrate; (2) a step of removing a solvent from the photosensitive resin composition; (3) a step of washing the photosensitive resin composition from which the solvent was removed with a solution having a pKa value of 3 or less; (4) a step of exposing the photosensitive resin composition to an active beam; (5) a step of developing the exposed photosensitive resin composition with an aqueous developing solution; and (6) a post-baking step of thermally curing the developed photosensitive resin composition. The photosensitive resin composition contains: a polymer (A1) having a structural unit (a1) in which an acid radical has a residue protected by an acid-decomposable group and a structural unit (a2) having a crosslinkable group; a polymer component (A2) including a polymer satisfying at least either a polymer having a structural unit (a1) in which an acid radical has a residue protected by an acid-decomposable group or a polymer having a structural unit (a2) having a crosslinkable group; a photoacid generator (B); and a solvent (C).

(57) 要約: 硬化膜の解像力を向上させることができる硬化膜の製造方法を提供する。(1)感光性樹脂組成物を基板に塗布する工程、(2)感光性樹脂組成物から溶剤を除去する工程、(3)pKaが3以下の溶液で、溶剤が除去された感光性樹脂組成物を洗浄する工程、(4)感光性樹脂組成物を活性光線により露光する工程、(5)露光された感光性樹脂組成物を水性現像液により現像する工程、および、(6)現像された感光性樹脂組成物を熱硬化するポストバーク工程、を該順に含み、前記感光性樹脂組成物は、(A1)(a1)酸基が酸分解性基で保護された残基を有する構成単位、および(a2)架橋性基を有する構成単位、を有する重合体、(A2)(a1)酸基が酸分解性基で保護された残基を有する構成単位を有する重合体、および(a2)架橋性基を有する構成単位を有する重合体の少なくとも一方を満たす重合体を含む重合体成分、(B)光酸発生剤、および(C)溶剤を含有する、硬化膜の製造方法。

WO 2014/088018 A1

明 細 書

発明の名称：

硬化膜の製造方法、硬化膜、液晶表示装置および有機ＥＬ表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物（以下、「本発明に用いられる組成物」ということがある）を用いた硬化膜の製造方法、感光性組成物を硬化してなる硬化膜、前記硬化膜を用いた各種画像表示装置に関する。

さらに詳しくは、液晶表示装置、有機ＥＬ表示装置、集積回路素子、固体撮像素子などの電子部品の平坦化膜、保護膜や層間絶縁膜の形成に好適な硬化膜の製造方法に関する。

背景技術

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

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２０１１－２０９６８１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ここで、本願発明者が鋭意検討を行ったところ、例えば図１に示すように、架橋性基を有する構成単位が存在する感光性樹脂組成物１０１を基板１００に塗布した場合、感光性樹脂組成物１０１を露光、現像して得られる硬化膜（レジストパターン）のホール端部１０１ｂが現像時に溶解しにくくなっ

てしまい、現像されずに残ってしまう。この結果、解像力が低下していることが分かった。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の課題は、上記問題点を解決することであって、硬化膜の解像力を向上させることができる硬化膜の製造方法を提供することを目的とする。

[0006] かかる状況のもと本願発明者が鋭意検討を行った結果、架橋性基を有する構成単位を含む感光性樹脂組成物を、酸強度が高い溶液で洗浄することにより、硬化膜の解像力を向上させることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。このメカニズムは定かではないが、感光性樹脂組成物 101 の表面に、空气中に存在する塩基性成分（例えば、アンモニア、トリエチルアミン、N-メチル-2-ピロリドン）が付着し、触媒的に作用して、感光性樹脂組成物 101 中の架橋性基の不必要な架橋反応を進行させてしまうと推定される。感光性樹脂組成物 101 の表面を酸強度が高い溶液で洗浄することで、感光性樹脂組成物 101 の表面の可溶化を促進させることができ、不必要な架橋反応の影響を抑制することができるものと推定される。

具体的には、以下の解決手段<1>により、好ましくは、<2>~<9>により、上記課題は解決された。

<1> (1) 感光性樹脂組成物を基板に塗布する工程、

(2) 感光性樹脂組成物から溶剤を除去する工程、

(3) pKa が 3 以下の溶液で、溶剤が除去された感光性樹脂組成物を洗浄する工程、

(4) 感光性樹脂組成物を活性光線により露光する工程、

(5) 露光された感光性樹脂組成物を水性現像液により現像する工程、および、

(6) 現像された感光性樹脂組成物を熱硬化するポストバーク工程、を該順に含み、

前記感光性樹脂組成物は、

(A) 下記 (A1) および (A2) の少なくとも一方を満たす重合体を含む

重合体成分、

(A1) (a1) 酸基が酸分解性基で保護された残基を有する構成単位、および (a2) 架橋性基を有する構成単位、を有する重合体、

(A2) (a1) 酸基が酸分解性基で保護された残基を有する構成単位を有する重合体、および (a2) 架橋性基を有する構成単位を有する重合体、

(B) 光酸発生剤、および

(C) 溶剤を含有する、硬化膜の製造方法。

<2>前記水性現像液がアルカリ性現像液である、<1>に記載の硬化膜の製造方法。

<3> (a2) 架橋性基を有する構成単位が、エポキシ基、オキセタニル基、 $-NH-CH_2-O-R$ (Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基) で表される基およびエチレン性不飽和基よりなる群から選ばれた少なくとも1つを含む構成単位を含有する、<1>または<2>に記載の硬化膜の製造方法。

<4>前記pKaが3以下の溶液が有機酸である、<1>~<3>のいずれかに記載の硬化膜の製造方法。

<5>前記有機酸は、フッ素以外のハロゲン原子を含有していない、<4>に記載の硬化膜の製造方法。

<6>前記現像する工程後、前記ポストバーク工程前に、現像された感光性樹脂組成物を全面露光する工程を含む、<1>~<5>のいずれかに記載の硬化膜の製造方法。

<7>前記硬化膜が、層間絶縁膜である、<1>~<6>のいずれか1項に記載の硬化膜の製造方法。

<8><1>~<7>のいずれかに記載の硬化膜の製造方法により形成された硬化膜。

<9><8>に記載の硬化膜を有する有機EL表示装置または液晶表示装置。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、硬化膜の解像力を向上させることができる硬化膜の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]従来の硬化膜の製造方法の一例を示す概略図である。

[図2]本発明の硬化膜の製造方法の一例を示す概略図である。

[図3]液晶表示装置の一例の構成概念図を示す。液晶表示装置におけるアクティブマトリックス基板の模式的断面図を示し、層間絶縁膜である硬化膜17を有している。

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

発明を実施するための形態

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

[0010] なお、本明細書における基（原子団）の表記において、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

[0011] [硬化膜の製造方法]

本発明の硬化膜の製造方法は、以下の（１）～（６）の順の工程を含む。

（１）感光性樹脂組成物を基板に塗布する工程；

（２）感光性樹脂組成物から溶剤を除去する工程；

（３） pK_a が３以下の溶液で、溶剤が除去された感光性樹脂組成物を洗浄する工程；

- (4) 感光性樹脂組成物を活性光線により露光する工程；
- (5) 露光された感光性樹脂組成物を水性現像液により現像する工程；
- (6) 現像された感光性樹脂組成物を熱硬化するポストバーク工程。

以下に各工程を順に説明する。

[0012] (1) 感光性樹脂組成物を基板に塗布する工程

(1) の塗布工程では、例えば図2に示すように、後述する本発明に用いられる組成物101を基板100上に塗布して溶剤を含む湿潤膜とすることが好ましい。感光性樹脂組成物を基板へ塗布する前にアルカリ洗浄やプラズマ洗浄といった基板の洗浄を行うことが好ましく、さらに基板洗浄後にヘキサメチルジシラザンで基板表面を処理することがより好ましい。この処理を行うことにより、感光性樹脂組成物の基板への密着性が向上する傾向にある。ヘキサメチルジシラザンで基板表面を処理する方法としては、特に限定されないが、例えば、ヘキサメチルジシラザン蒸気の中に基板を晒しておく方法等が挙げられる。

前記の基板としては、無機基板、樹脂、樹脂複合材料などが挙げられる。

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

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

。

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

基板への塗布方法は特に限定されず、例えば、スリットコート法、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法、流延塗布法、スリットアンドスピン法等の方法を用いることができ、スリットコート、回転塗布の方法が特に好ましい。塗布したときの湿潤膜の膜厚は特に限定されるものではなく、用途に応じた膜厚で塗布することができるが、通常は0.5～10 μ mの範囲で使用され、2～5 μ mの範囲が特に好ましい。

また、基板に本発明で用いられる組成物を塗布する前に、特開2009-145395号公報に記載されているような、所謂プリウェット法を適用することも可能である。

[0013] (2) 塗布された感光性樹脂組成物から溶剤を除去する工程

(2)の溶剤除去工程では、塗布された前記感光性樹脂組成物膜から、減圧（バキューム）および／または加熱により、溶剤を除去して基板上に乾燥塗膜を形成させる。溶剤除去工程の加熱条件は、好ましくは70～130℃で30～300秒間であり、より好ましくは80～110℃で30～120秒間である。温度と時間が前記範囲である場合、パターンの密着性がより良好で、且つ残渣もより低減できる傾向にある。

(2)の溶剤除去工程では、塗布された前記の膜中の溶剤量が3質量%以下となるまで除去することが好ましい。このような量になるまで膜中の溶剤を除去することにより、後述する(3)の洗浄工程による洗浄効果をより効果的に発揮させることができる。

[0014] (3) pKaが3以下の溶液で、溶剤が除去された感光性樹脂組成物を洗浄する工程

(3)の洗浄工程では、pKaが3以下の溶液（以下、酸洗浄溶液という。）で、溶剤が除去された本発明に用いられる組成物を洗浄する。

このメカニズムは定かではないが、感光性樹脂組成物の表面に、空气中に存在する塩基性成分が付着し、触媒的に作用して、感光性樹脂組成物中の架橋性基の不必要な架橋反応を進行させてしまうと推定される。本発明では、感光性樹脂組成物の表面を酸強度が高い溶液で洗浄することで、感光性樹脂組成物の表面の可溶化を促進させることができ、不必要な架橋反応の影響を抑制することができるものと推定される。その結果、本発明に用いられる組成物を露光、現像して得られる硬化膜のホール端部が現像時に溶解しやすくなり、図2の(5)に示すように、硬化膜のホール端部が適切に現像されるため、硬化膜101の解像力を向上させることができる。

[0015] 本発明の酸洗浄の方法としては、特に限定されず、液盛り法（パドル法）、シャワー法、ディップ法等の何れでもよい。シャワー現像で行う場合には、シャワーのノズル圧力を0.01～0.30MPaとすることが好ましい。

[0016] 本発明に用いられる酸洗浄液のpKaは、3以下であり、2.2以下であることが好ましい。また、酸洗浄液のpKaの下限値は、特に限定されないが、-9.0以上であることが好ましく、-1.0以上であることがさらに好ましい。このような範囲とすることにより、本発明の効果がより効果的に発揮される。

本発明に用いられる酸洗浄液は、有機酸であっても、無機酸であってもよいが、有機酸が好ましい。本発明では、酸洗浄液として有機酸を用いることにより、本発明の硬化膜の製造方法で得られた硬化膜が液晶セルに不純物を与えてしまうことを防止することができるため、パネル信頼性を向上させることができる。

本発明に用いられる酸洗浄液として有機酸を用いる場合、有機酸は、フッ素以外のハロゲン原子を実質的に含有していないことが好ましい。有機酸が、フッ素以外のハロゲン原子を実質的に含有していないことによって、液晶層へのイオン性不純物の溶出を抑制し、パネル信頼性を向上することができる。ここで、実質的に含有していないとは、例えば、有機酸中のフッ素原子

以外のハロゲン原子の含有量が1質量%以下であることをいう。

また、本発明に用いられる酸洗浄液は、スルホン酸および／またはリン酸であることが好ましい。

特に、本発明に用いられる酸洗浄液としては、 pK_a が3以下の芳香族スルホン酸が好ましい。芳香族スルホン酸を用いることにより、本発明の効果がより効果的に発揮される傾向にある。

[0017] 本発明に用いられる酸洗浄液の具体例としては、パラトルエンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸、 CF_3SO_3H 、塩酸、リン酸が挙げられ、パラトルエンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸が好ましく、パラトルエンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸がより好ましい。

酸洗浄液は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用するようにしてもよい。

[0018] 本発明の酸洗浄処理において、使用する酸洗浄溶液の濃度は、0.1～10質量%が好ましく、0.5～5質量%がより好ましく、0.8～5質量%がさらに好ましく、1～4質量%が特に好ましい。このような濃度にするにより、硬化膜の解像力をより向上させることができる。

[0019] 本発明の酸洗浄処理において、本発明に用いられる組成物上に適用する酸洗浄溶液の量は、特に限定されないが、例えば、本発明に用いられる組成物の量の10～500質量%とすることが好ましい。

[0020] 本発明の酸洗浄処理を行う際の温度は、例えば、10～80℃で行うことが好ましく、25～65℃で行うことがより好ましく、30～45℃で行うことがさらに好ましい。このような温度とすることにより、硬化膜の解像力をより向上させることができる。

本発明の酸洗浄処理を行う時間は、本発明に用いられる組成物上に酸洗浄溶液を適用する方法にもよるが、例えば、10秒以上とすることが好ましく

、30秒以上とすることがより好ましい。また、本発明の酸洗浄処理を行う時間の上限は、特に限定されないが、本発明に用いられる組成物が溶解されすぎないようにする観点から、5分以下とすることが好ましく、3分以下とすることがより好ましい。

[0021] 本発明の酸洗浄処理は、前記(2)の溶剤除去工程で溶剤を除去してから60分以内に行うことが好ましく、10分以内に行うことがより好ましい。このように、前記(2)の溶剤除去工程で溶剤を除去してから60分以内に本発明の酸洗浄処理を行うことにより、基板ごとのばらつき無く、安定して酸洗浄による解像力向上効果を得ることができる。

本発明の酸洗浄処理は、必要に応じて、同一の酸洗浄溶液または使用する酸洗浄溶液を変更して2回目以降の酸洗浄処理を同様の方法で行ってもよい。

[0022] 本発明の酸洗浄処理後においては、前記酸洗浄処理に用いた酸洗浄溶液を本発明に用いられる組成物から除去するようにしてもよい。このように、本発明に用いられる組成物から酸洗浄液を除去することにより、基板ごとのばらつき無く、安定して酸洗浄による解像力向上効果を得ることができる。

酸洗浄液の除去方法としては、現像液のリンス方法と同様に、純水によるシャワー洗浄やディップ洗浄の方法が挙げられ、シャワー洗浄の方法が好ましい。

酸洗浄液を除去する際の温度は、23～30℃とすることが好ましい。

酸洗浄液を除去する時間は、1～5分とすることが好ましい。

[0023] (4) 洗浄された感光性樹脂組成物を活性光線により露光する工程

(4)の露光工程では、図2に示すように、本発明に用いられる組成物101からなる塗膜を設けた基板100に所定のパターンを有するマスク102を介して、活性光線103を照射する。この工程では、光酸発生剤が分解し酸が発生する。発生した酸の触媒作用により、塗膜成分中に含まれる酸分解性基が加水分解されて、カルボキシル基またはフェノール性水酸基が生成する。

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

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

酸触媒の生成した領域において、前記の加水分解反応を加速させるために、露光後加熱処理：Post Exposure Bake（以下、「PEB」ともいう。）を行うことができる。PEBにより、酸分解性基からのカルボキシル基またはフェノール性水酸基の生成を促進させることができる。PEBを行う場合の温度は、30℃以上130℃以下であることが好ましく、40℃以上110℃以下がより好ましく、50℃以上100℃以下が特に好ましい。PEBの時間は、1～10分が好ましく、1～5分がより好ましい。このような条件でPEBを行うことにより、本発明の効果がより効果的に発揮される。

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

[0024] （５）露光された感光性樹脂組成物を水性現像液により現像する工程

（５）の現像工程では、露光された感光性樹脂組成物を水性現像液により現像する。好ましくは、遊離したカルボキシル基またはフェノール性水酸基を有する共重合体を、アルカリ性現像液を用いて現像する。水性現像液に溶解しやすいカルボキシル基またはフェノール性水酸基を有する樹脂組成物を

含む露光部領域を除去することにより、ポジ画像を形成することができる。

現像工程で使用する水性現像液には、塩基性化合物が含まれることが好ましい。また、現像工程で使用する水性現像液は、前記（３）の洗浄工程で用いる酸洗浄液と同様の理由から、実質的に、ハロゲン原子を含有していないことが好ましい。

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

水性現像液の濃度は、０．１～３．０質量％とすることが好ましい。

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

水性現像液のｐＨは、好ましくは７．０を超え１４．０未満であり、より好ましくは８．０～１４．０であり、さらに好ましくは１０．０～１４．０であり、１１．０～１３．０が特に好ましい。

現像時間は、３０～５００秒間が好ましく、３０～９０秒がより好ましい。

水性現像液の温度は、２３～３０℃が好ましく、２３～２７℃がより好ましい。

現像の手法は、特に限定されず、液盛り法（パドル法）、シャワー法、ディップ法等の何れでもよい。シャワー現像で行う場合には、シャワーのノズル圧力を０．０１～０．３０ＭＰaとすることが好ましい。

[0025] 本発明では、現像工程の後、リンス処理を行うことも好ましい。リンス処理を行うことにより、付着している水性現像液、現像残渣をより効果的に除去することができ、本発明の効果がより効果的に発揮される。

リンス処理は、現像後の基板を純水などで洗うことで、付着している水性現像液の除去、現像残渣の除去を行う。例えばシャワーリンスやディップリンスなどを挙げる事ができる。リンス処理をシャワーで行う場合には、ノズルの圧力を0.01～0.30MPaとすることが好ましい。

リンス処理は、リンス液（好ましくは純水）で行うことが好ましい。

リンス処理の温度は、23～40℃が好ましく、23～30℃がより好ましい。リンス処理の時間は、30～300秒が好ましく、30～120秒がより好ましい。

[0026] (6) 現像された感光性樹脂組成物を熱硬化するポストバーク工程

(6) のポストバーク工程では、得られたポジ画像を加熱することにより、酸分解性基を熱分解しカルボキシル基またはフェノール性水酸基を生成させ、架橋性基、架橋剤等と架橋させることにより、硬化膜を形成することができる。

この加熱は、ホットプレートやオーブン等の加熱装置を用いて、所定の温度、例えば180～250℃で所定の時間、例えばホットプレート上なら5～90分間、オーブンならば30～120分間、加熱処理をすることが好ましい。加熱時間は、10～90分が好ましく、20～60分がより好ましい。このように架橋反応を進行させることにより、耐熱性、硬度等により優れた保護膜や層間絶縁膜を形成することができる。また、加熱処理を行う際は窒素雰囲気下で行うことにより、透明性をより向上させることもできる。

ポストバークの前に、比較的低温でバークを行った後にポストバークすることもできる（ミドルバーク工程の追加）。ミドルバークを行う場合は、90～150℃で1～60分加熱した後に、200℃以上の高温でポストバークすることが好ましい。また、ミドルバーク、ポストバークを3段階以上の多段階に分けて加熱する事もできる。このようなミドルバーク、ポストバーク

クの工夫により、パターンのテーパー角を調整することができる。これらの加熱は、ホットプレート、オーブン、赤外線ヒーターなど、公知の加熱方法を使用することができる。

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

[0027] さらに、本発明に用いられる組成物より得られた硬化膜は、ドライエッチングレジストとして使用することもできる。ポストベーク工程により熱硬化して得られた硬化膜をドライエッチングレジストとして使用する場合、エッチング処理としてはアッシング、プラズマエッチング、オゾンエッチングなどのドライエッチング処理を行うことができる。

[0028] [硬化膜]

本発明の硬化膜は、前記本発明の硬化膜の製造方法により得られた硬化膜である。

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

本発明に用いられる組成物を用いることにより、絶縁性に優れ、高温でベークされた場合においても高い透明性を有する層間絶縁膜が得られる。

[0029] [感光性樹脂組成物]

続いて、本発明に用いられる組成物について説明する。

本発明に用いられる組成物は、（Ａ）下記（Ａ１）および（Ａ２）の少なくとも一方を満たす重合体を含む重合体成分、（Ｂ）光酸発生剤、および（Ｃ）溶剤を含有する。

[0030] <（Ａ）重合体成分>

本発明に用いられる（Ａ）重合体成分（以下、「（Ａ）成分」というがある）は、下記（Ａ１）および（Ａ２）の少なくとも一方を満たす重合体を含む。

（Ａ１）（ａ１）酸基が酸分解性基で保護された残基を有する構成単位、および（ａ２）架橋性基を有する構成単位、を有する重合体。

（Ａ２）（ａ１）酸基が酸分解性基で保護された残基を有する構成単位を有する重合体、および（ａ２）架橋性基を有する構成単位を有する重合体。

[0031] また、本発明に用いられる組成物は、これら以外の重合体を含んでいてもよい。本発明における（Ａ）重合体成分は、特に述べない限り、前記（Ａ１）および／または（Ａ２）に加え、必要に応じて添加される他の重合体を含めたものを意味する。

[0032] （Ａ）成分は、付加重合型の樹脂であることが好ましく、（メタ）アクリル酸および／またはそのエステルに由来する構成単位を含む重合体であることがより好ましい。なお、（メタ）アクリル酸および／またはそのエステルに由来する構成単位以外の構成単位、例えば、スチレンに由来する構成単位や、ビニル化合物に由来する構成単位等を有していてもよい。

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

[0033] <<構成単位（ａ１）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位>>
>

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

本発明における「酸基が酸分解性基で保護された残基」は、酸基および酸分解性基として公知のものを使用でき、特に限定されない。具体的な酸基としては、カルボキシ基、および、フェノール性水酸基が好ましく挙げられる。また、酸分解性基としては、酸により比較的分解し易い基（例えば、後

述する式 (A 1) で表される基のエステル構造、テトラヒドロピラニルエステル基、または、テトラヒドロフラニルエステル基等のアセタール系官能基) や酸により比較的分解し難い基 (例えば、*tert*-ブチルエステル基等の第三級アルキル基、*tert*-ブチルカーボネート基等の第三級アルキルカーボネート基) を用いることができる。

[0034] (a 1) 酸基が酸分解性基で保護された残基を有する構成単位は、酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位、または、酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位であることが好ましい。

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

[0035] <<< (a 1-1) 酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位 >>>

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

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

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

[0036] <<<< (a 1-1-1) 分子中に少なくとも 1 個のカルボキシル基を有す

る不飽和カルボン酸等に由来する構成単位>>>>

前記分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸等に由来する構成単位 (a 1-1-1) として本発明で用いられる不飽和カルボン酸としては以下に挙げるようなものが用いられる。すなわち、不飽和モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 α -クロロアクリル酸、けい皮酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-コハク酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-フタル酸、などが挙げられる。また、不飽和ジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸などが挙げられる。また、カルボキシル基を有する構成単位を得るために用いられる不飽和多価カルボン酸は、その酸無水物であってもよい。具体的には、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などが挙げられる。また、不飽和多価カルボン酸は、多価カルボン酸のモノ (2-メタクリロイロキシアルキル) エステルであってもよく、例えば、コハク酸モノ (2-アクリロイロキシエチル)、コハク酸モノ (2-メタクリロイロキシエチル)、フタル酸モノ (2-アクリロイロキシエチル)、フタル酸モノ (2-メタクリロイロキシエチル) などが挙げられる。さらに、不飽和多価カルボン酸は、その両末端ジカルボキシポリマーのモノ (メタ) アクリレートであってもよく、例えば、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノメタクリレートなどが挙げられる。また、不飽和カルボン酸としては、アクリル酸-2-カルボキシエチルエステル、メタクリル酸-2-カルボキシエチルエステル、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、4-カルボキシスチレン等も用いることができる。

中でも、現像性の観点から、前記分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸等に由来する構成単位 (a 1-1-1) を形成するためには、アクリル酸、メタクリル酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-コハク酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル

酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-フタル酸、または不飽和多価カルボン酸の無水物等を用いることが好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、を用いることがより好ましい。

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

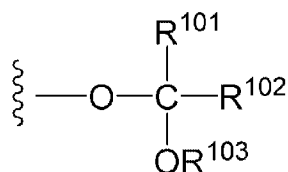
[0037] <<<<構成単位(a 1-1)に用いることができる酸分解性基>>>>

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

これらの酸分解性基の中でもカルボキシル基がアセタールの形で保護された保護カルボキシル基であることが、感光性樹脂組成物の基本物性、特に感度やパターン形状、コンタクトホール形成性、感光性樹脂組成物の保存安定性の観点から好ましい。さらに酸分解性基の中でもカルボキシル基が下記一般式(a 1-10)で表されるアセタールの形で保護された保護カルボキシル基であることが、感度の観点からより好ましい。なお、カルボキシル基が下記一般式(a 1-10)で表されるアセタールの形で保護された保護カルボキシル基である場合、保護カルボキシル基の全体としては、 $-(C=O)-O-CR^{101}R^{102}(OR^{103})$ の構造となっている。

[0038] 一般式(a 1-1)

[化1]



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

してもよい。)

[0039] 前記一般式 (a 1 - 1) 中、 $R^{101} \sim R^{103}$ は、それぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表し、前記アルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。ここで、 R^{101} および R^{102} の双方が水素原子を表すことはなく、 R^{101} および R^{102} の少なくとも一方はアルキル基を表す。

[0040] 前記一般式 (a 1 - 1) において、 R^{101} 、 R^{102} および R^{103} がアルキル基を表す場合、前記アルキル基は直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれであってもよい。

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

[0041] 前記環状アルキル基としては、炭素数 3 ~ 12 であることが好ましく、炭素数 4 ~ 8 であることがより好ましく、炭素数 4 ~ 6 であることがさらに好ましい。前記環状アルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基等を挙げることができる。

[0042] 前記アルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基が例示できる。置換基としてハロゲン原子を有する場合、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} はハロアルキル基となり、置換基としてアリール基を有する場合、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} はアラルキル基となる。

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

また、前記アリール基としては、炭素数 6 ~ 20 のアリール基が好ましく

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

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

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

これらの置換基は、前記置換基でさらに置換されていてもよい。

[0043] 前記一般式 (a 1 - 1) において、 R^{101} 、 R^{102} および R^{103} がアリール基を表す場合、前記アリール基は炭素数 6 ～ 12 であることが好ましく、炭素数 6 ～ 10 であることがより好ましい。前記アリール基は置換基を有していてもよく、前記置換基としては炭素数 1 ～ 6 のアルキル基が好ましく例示できる。アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、シリル基、クメニル基、1-ナフチル基等が例示できる。

[0044] また、 R^{101} 、 R^{102} および R^{103} は互いに結合して、それらが結合している炭素原子と一緒に環を形成することができる。 R^{101} と R^{102} 、 R^{101} と R^{103} または R^{102} と R^{103} が結合した場合の環構造としては、例えばシクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、テトラヒドロフラニル基、アダマンチル基およびテトラヒドロピラニル基等を挙げることができる。

[0045] なお、前記一般式 (a 1 - 1) において、 R^{101} および R^{102} のいずれか一方が、水素原子またはメチル基であることが好ましい。

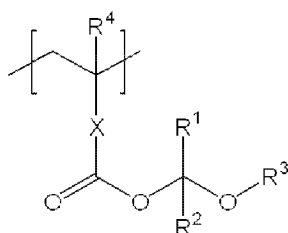
[0046] 前記一般式 (a 1 - 1) で表される保護カルボキシ基を有する構成単位

を形成するために用いられるラジカル重合性単量体は、市販のものを用いてもよいし、公知の方法で合成したものを用いることもできる。例えば、特開 2011-221494 号公報の段落番号 0037～0040 に記載の合成方法などで合成することができる。

[0047] 前記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位 (a 1-1) の第一の好ましい態様は、下記一般式 (a 1-1-2) で表される構成単位である。

一般式 (a 1-1-2)

[化2]



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

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

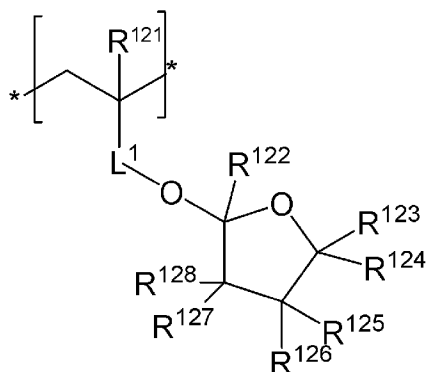
R^3 は、アルキル基またはアリール基を表し、炭素数 1～10 のアルキル基が好ましく、1～6 のアルキル基がより好ましい。

X は単結合またはアリーレン基を表し、単結合が好ましい。

[0048] 前記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位 (a 1-1) の第二の好ましい態様は、下記一般式 (a 1-1-3) の構造単位である。

一般式 (a 1-1-3)

[化3]



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

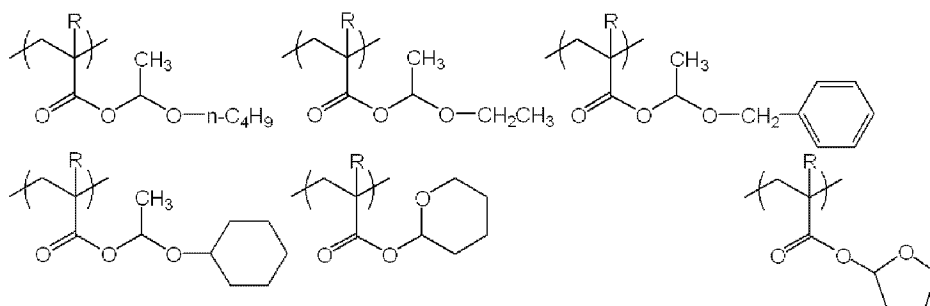
R^{121} は水素原子またはメチル基が好ましい。

L^1 はカルボニル基が好ましい。

$\text{R}^{122} \sim \text{R}^{128}$ は、水素原子が好ましい。

[0049] 前記酸分解性基で保護された保護カルボキシ基を有する構成単位 (a 1 - 1) の好ましい具体例としては、下記の構成単位が例示できる。なお、 R は水素原子またはメチル基を表す。

[0050] [化4]



[0051] <<< (a 1 - 2) 酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位 >>>

前記酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位 (a 1 - 2) は、フェノール性水酸基を有する構成単位が、以下で詳細に説明する酸分解性基によって保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単

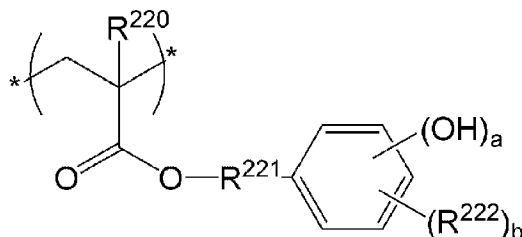
位である。

[0052] <<<< (a 1 - 2 - 1) フェノール性水酸基を有する構成単位 >>>>

前記フェノール性水酸基を有する構成単位としては、ヒドロキシスチレン系構成単位やノボラック系の樹脂における構成単位が挙げられるが、これらの中では、ヒドロキシスチレン、または α -メチルヒドロキシスチレンに由来する構成単位が、感度の観点から好ましい。またフェノール性水酸基を有する構成単位として、下記一般式 (a 1 - 2) で表される構成単位も、感度の観点から好ましい。

[0053] 一般式 (a 1 - 2)

[化5]



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

[0054] 前記一般式 (a 1 - 2) 中、 R^{220} は水素原子またはメチル基を表し、メチル基であることが好ましい。

また、 R^{221} は単結合または二価の連結基を示す。単結合である場合には、感度を向上させることができ、さらに硬化膜の透明性を向上させることができるので好ましい。 R^{221} の二価の連結基としてはアルキレン基が例示でき、 R^{221} がアルキレン基である具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、 n -ブチレン基、イソブチレン基、 $tert$ -ブチレン基、ペンチレン基、イソペンチレン基、ネオペンチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。中でも、 R^{221} が単結合、メチレン基、エチレン基である

ことが好ましい。また、前記二価の連結基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基等が挙げられる。また、 a は1～5の整数を表すが、本発明の効果の観点や、製造が容易であるという点から、 a は1または2であることが好ましく、 a が1であることがより好ましい。

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

R^{222} はハロゲン原子または炭素数1～5の直鎖または分岐鎖状のアルキル基である。具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。中でも製造が容易であるという点から、塩素原子、臭素原子、メチル基またはエチル基であることが好ましい。

また、 b は0または1～4の整数を表す。

[0055] <<<<構成単位（ a 1－2）に用いることができる酸分解性基>>>>

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

リーレン基を表す。

[0056] フェノール性水酸基のアセタールエステル構造の好ましい例は、 $R^{101} = R^{102} = R^{103} = \text{メチル基}$ や $R^{101} = R^{102} = \text{メチル基}$ で $R^{103} = \text{ベンジル基}$ の組み合わせが例示できる。

[0057] また、フェノール性水酸基がアセタールの形で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体としては、例えば、特開2011-215590号公報の段落番号0042に記載のものなどが挙げられる。

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

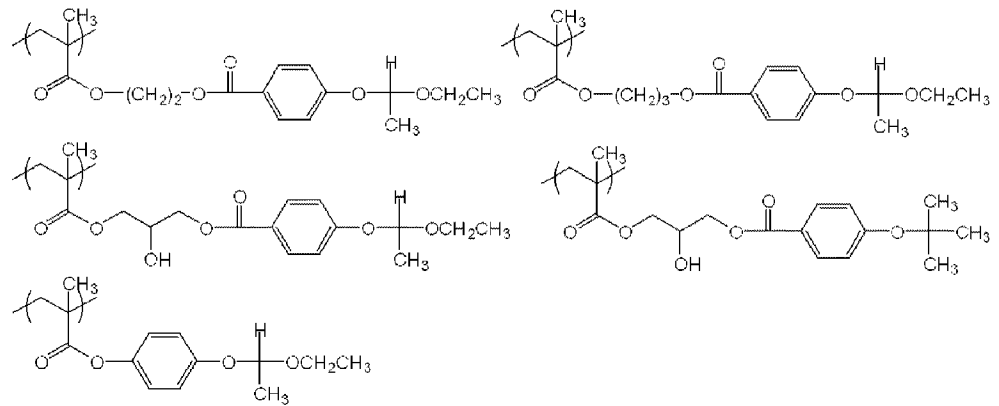
[0058] フェノール性水酸基のアセタール保護基の具体例としては、1-アルコキシアルキル基が挙げられ、例えば、1-エトキシエチル基、1-メトキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-(2-クロロエトキシ)エチル基、1-(2-エチルヘキシルオキシ)エチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-(2-シクロヘキシルエトキシ)エチル基、1-ベンジルオキシエチル基などを挙げることができ、これらは単独または2種類以上を組み合わせで使用することができる。

[0059] 前記酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位(a 1-2)を形成するために用いられるラジカル重合性単量体は、市販のものを用いてもよいし、公知の方法で合成したものを用いることもできる。例えば、フェノール性水酸基を有する化合物を酸触媒の存在下でビニルエーテルと反応させることにより合成することができる。前記の合成はフェノール性水酸基を有するモノマーをその他のモノマーと予め共重合させておき、その後、酸触媒の存在下でビニルエーテルと反応させてもよい。

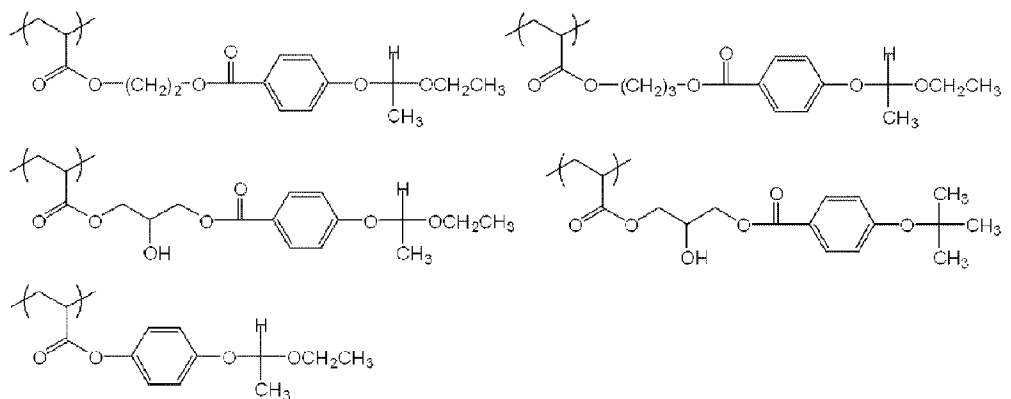
[0060] 前記酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位(a 1-2)の好ましい具体例としては、下記の構成単位が例示できるが、本

発明はこれらに限定されるものではない。

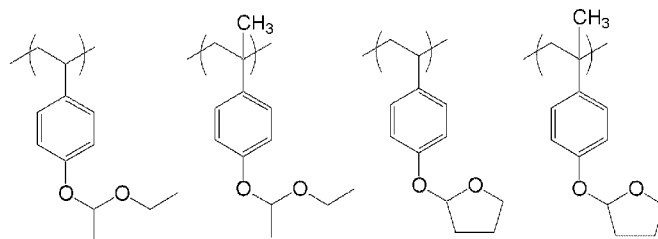
[0061] [化6]



[0062] [化7]



[0063] [化8]



[0064] <<<構成単位（a1）の好ましい態様>>>

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

前記構成単位（a1）を含有する重合体が、構成単位（a2）を含有する

場合、単構成単位（a 1）は、該構成単位（a 1）と構成単位（a 2）を含有する重合体中、感度の観点から3～70モル％が好ましく、10～60モル％がより好ましい。また、特に前記構成単位（a 1）に用いることができる前記酸分解性基が、カルボキシル基がアセタールの形で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位である場合、20～50モル％が好ましい。

[0065] 前記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（a 1－1）は、前記酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（a 1－2）に比べると、現像が速いという特徴がある。よって、速く現像したい場合には酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（a 1－1）が好ましい。逆に現像を遅くしたい場合には酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（a 1－2）を用いることが好ましい。

[0066] <<（a 2）架橋性基を有する構成単位>>

（A）成分は、架橋性基を有する構成単位（a 2）を有する。

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

[0067] <<<（a 2－1）エポキシ基および／またはオキセタニル基を有する構成単位>>>

前記（A）共重合体は、エポキシ基および／またはオキセタニル基を有する構成単位（構成単位（a 2－1））を含有することが好ましい。3員環の

環状エーテル基はエポキシ基とも呼ばれ、4員環の環状エーテル基はオキセタニル基とも呼ばれる。

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

[0068] エポキシ基を有する構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体の具体例としては、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、 α -n-プロピルアクリル酸グリシジル、 α -n-ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸-3,4-エポキシブチル、メタクリル酸-3,4-エポキシブチル、アクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシルメチル、メタクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシルメチル、 α -エチルアクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシルメチル、o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、特許第4168443号公報の段落番号0031～0035に記載の脂環式エポキシ骨格を含有する化合物などが挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

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

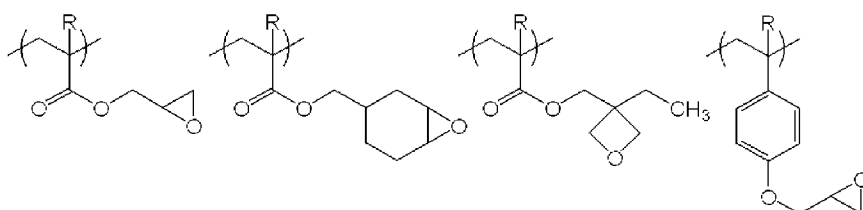
前記エポキシ基および／またはオキセタニル基を有する構成単位（a 2-

1) を形成するために用いられるラジカル重合性単量体の具体例としては、メタクリル酸エステル構造を含有するモノマー、アクリル酸エステル構造を含有するモノマーであることが好ましい。

[0069] これらの中でも好ましいものは、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル、メタクリル酸3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル、アクリル酸(3-エチルオキセタン-3-イル)メチル、および、メタクリル酸(3-エチルオキセタン-3-イル)メチルである。これらの構成単位は、1種単独または2種類以上を組み合わせることができる。

[0070] 前記エポキシ基および／またはオキセタニル基を有する構成単位(a 2-1)の好ましい具体例としては、下記の構成単位が例示できる。なお、Rは、水素原子またはメチル基を表す。

[0071] [化9]



[0072] その他エチレン性不飽和基を有する構成単位については、特開2011-215580号公報の段落番号0072～0090の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

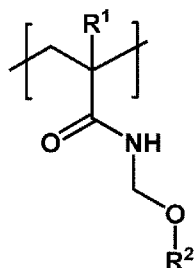
[0073] <<< (a 2-3) -NH-CH₂-O-R (Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基) で表される基を有する構成単位>>>

本発明で用いる共重合体は、-NH-CH₂-O-R (Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基) で表される基を有する構成単位(a 2-3)も好ましい。構成単位(a 2-3)を有することで、緩やかな加熱処理で硬化反応を起こすことができ、諸特性に優れた硬化膜を得ることができる。ここで、Rは炭素数1～9のアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましい。また、アルキル基は、直鎖、分岐または環状のアルキル

基のいずれであってもよいが、好ましくは、直鎖または分岐のアルキル基である。構成単位 (a 2) は、より好ましくは、下記一般式 (a 2-30) で表される基を有する構成単位である。

一般式 (a 2-3)

[化10]



(一般式 (a 2-3) 中、R¹は水素原子またはメチル基を表し、R²は水素原子または炭素数 1～20 のアルキル基を表す。)

R²は、炭素数 1～9 のアルキル基が好ましく、炭素数 1～4 のアルキル基がさらに好ましい。また、アルキル基は、直鎖、分岐または環状のアルキル基のいずれであってもよいが、好ましくは、直鎖または分岐のアルキル基である。

R²の具体例としては、メチル基、エチル基、n-ブチル基、i-ブチル基、シクロヘキシル基、およびn-ヘキシル基を挙げることができる。中でもi-ブチル基、n-ブチル基、メチル基が好ましい。

[0074] <<<構成単位 (a 2) の好ましい態様>>>

前記構成単位 (a 2) を含有する重合体が、実質的に、前記構成単位 (a 1) を含まない場合、構成単位 (a 2) は、該構成単位 (a 2) を含有する重合体中、5～90 モル%が好ましく、20～80 モル%がより好ましい。

前記構成単位 (a 2) を含有する重合体が、前記構成単位 (a 1) を含有する場合、単構成単位 (a 2) は、該構成単位 (a 1) と構成単位 (a 2) を含有する重合体中、薬品耐性の観点から3～70 モル%が好ましく、10～60 モル%がより好ましい。

本発明では、さらに、いずれの態様にかかわらず、(A) 成分の全構成単

位中、構成単位（a 2）を3～70モル%含有することが好ましく、10～60モル%含有することがより好ましい。

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

[0075] <<（a 3）その他の構成単位>>

本発明において、（A）成分は、前記構成単位（a 1）および（a 2）に加えて、これら以外の他の構成単位（a 3）を有していてもよい。これらの構成単位は、前記重合体成分（A 1）および／または（A 2）が含んでいてもよい。また、前記重合体成分（A 1）および／または（A 2）とは別に、実質的に（a 1）および（a 2）を含まずに構成単位（a 3）を有する重合体成分を有していてもよい。前記重合体成分（A）とは別に、実質的に（a 1）および（a 2）を含まずに構成単位（a 3）を有する重合体成分を含む場合、該重合体成分の配合量は、全重合体成分中、60質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることがさらに好ましい。

[0076] 構成単位（a 3）となるモノマーとしては、特に制限はなく、例えば、スチレン類、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸環状アルキルエステル、（メタ）アクリル酸アリールエステル、不飽和ジカルボン酸ジエステル、ビシクロ不飽和化合物類、マレイミド化合物類、不飽和芳香族化合物、共役ジエン系化合物、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン酸無水物、その他の不飽和化合物を挙げることができる。また、後述するとおり、酸基を有する構成単位を有していてもよい。構成単位（a 3）となるモノマーは、単独または2種類以上を組み合わせで使用することができる。

[0077] 構成単位（a 3）は、具体的には、スチレン、tert-ブトキシスチレン、メチルスチレン、ヒドロキシスチレン、 α -メチルスチレン、アセトキシスチレン、メトキシスチレン、エトキシスチレン、クロロスチレン、ビニル安息香酸メチル、ビニル安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸（3-

メタクリロイルオキシプロピル) エステル、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 *n*-ブ
ロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロ
キシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリ
ル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、アクリロニトリル、エチ
レングリコールモノアセトアセテートモノ (メタ) アクリレートなどによる
構成単位を挙げることができる。この他、特開 2004-264623 号公
報の段落番号 0021~0024 に記載の化合物を挙げることができる。

[0078] また、構成単位 (a3) としてスチレン類、脂肪族環式骨格を有する基が
、電気特性の観点で好ましい。具体的にはスチレン、*tert*-ブトキシス
チレン、メチルスチレン、ヒドロキシスチレン、 α -メチルスチレン、ジシ
クロペンタニル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレー
ト、イソボルニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート等
が挙げられる。

[0079] さらにまた、構成単位 (a3) として (メタ) アクリル酸アルキルエステ
ルが、密着性の観点で好ましい。具体的には (メタ) アクリル酸メチル、(メ
タ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル
酸 *n*-ブチル等が挙げられ、(メタ) アクリル酸メチルがより好ましい。

[0080] 構成単位 (a3) として、酸基を含むことが好ましい。酸基を含むこと
により、水性現像液 (特に、アルカリ性現像液) に溶けやすくなり、本発明の
効果がより効果的に発揮される。本発明における酸基とは、 pK_a が 7 より
小さいプロトン解離性基を意味する。酸基は、通常、酸基を形成しうるモノ
マーを用いて、酸基を含む構成単位として、重合体に組み込まれる。このよ
うな酸基を含む構成単位を重合体中に含めることにより、水性現像液 (特に
、アルカリ性現像液) に対して溶けやすくなる傾向にある。

本発明で用いられる酸基としては、カルボン酸基由来のもの、スルホンア
ミド基に由来のもの、ホスホン酸基に由来のもの、スルホン酸基に由来のも
の、フェノール性水酸基に由来するもの、スルホンアミド基、スルホニルイ

ミド基等が例示され、カルボン酸基由来のものおよび／またはフェノール性水酸基に由来のものが好ましい。

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

[0081] このような重合体としては、側鎖にカルボキシル基を有する樹脂が好ましい。例えば、特開昭59-44615号公報、特公昭54-34327号公報、特公昭58-12577号公報、特公昭54-25957号公報、特開昭59-53836号公報、特開昭59-71048号公報の各公報に記載されているような、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等、並びに側鎖にカルボキシル基を有する酸性セルロース誘導体、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの等が挙げられ、さらに側鎖に（メタ）アクリロイル基を有する高分子重合体も好ましいものとして挙げられる。

[0082] 例えば、ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート／ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体、特開平7-140654号公報に記載の、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／メチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体などが挙げられる。

その他にも、特開平7-207211号公報、特開平8-259876号公報、特開平10-300922号公報、特開平11-140144号公報

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

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

[0083] これらの重合体として、市販されている、SMA 1000P、SMA 2000P、SMA 3000P、SMA 1440F、SMA 17352P、SMA 2625P、SMA 3840F（以上、サートマー社製）、ARUFON UC-3000、ARUFON UC-3510、ARUFON UC-3900、ARUFON UC-3910、ARUFON UC-3920、ARUFON UC-3080（以上、東亜合成（株）製）、Joncryl 690、Joncryl 678、Joncryl 67、Joncryl 586（以上、BASF製）等を用いることもできる。

[0084] 本発明では、特に、カルボキシル基を有する構成単位、または、フェノール性水酸基を有する構成単位を含有することが、感度の観点で好ましい。

[0085] 酸基を含む構成単位は、全重合体成分の構成単位の1～80モル%が好ましく、1～50モル%がより好ましく、5～40モル%がさらに好ましく、5～30モル%が特に好ましく、5～20モル%が特に好ましい。

[0086] 以下に、本発明の（A）重合体成分の好ましい実施形態を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（第1の実施形態）

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

（第2の実施形態）

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

(第3の実施形態)

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

(第4の実施形態)

第1～第3の実施形態のいずれかにおいて、構成単位(a3)として、少なくとも酸基を含む構成単位を含む態様。

(第5の実施形態)

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

(第6の実施形態)

第1～第5の実施形態の2以上の組み合わせからなる形態。

[0087] <<(A) 重合体の分子量>>

(A) 重合体の分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量で、好ましくは1,000～200,000、より好ましくは2,000～50,000の範囲である。前記の数値の範囲内であると、諸特性が良好である。数平均分子量と重量平均分子量の比(分散度)は1.0～5.0が好ましく1.5～3.5がより好ましい。

[0088] <<(A) 重合体の製造方法>>

また、(A)成分の合成法についても、様々な方法が知られているが、一例を挙げると、少なくとも前記(a1)および前記(a2)で表される構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体を含むラジカル重合性単量体混合物を有機溶剤中、ラジカル重合開始剤を用いて重合することにより合成することができる。また、いわゆる高分子反応で合成することもできる。

[0089] <(B) 光酸発生剤>

本発明に用いられる組成物は、(B)光酸発生剤を含有する。本発明で用いられる光酸発生剤(「(B)成分」ともいう。)としては、波長300nm

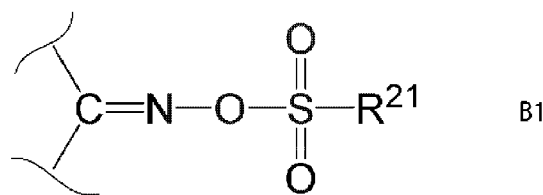
m以上、好ましくは波長300～450nmの活性光線に感応し、酸を発生する化合物が好ましいが、その化学構造に制限されるものではない。また、波長300nm以上の活性光線に直接感応しない光酸発生剤についても、増感剤と併用することによって波長300nm以上の活性光線に感応し、酸を発生する化合物であれば、増感剤と組み合わせて好ましく用いることができる。本発明で使用される光酸発生剤としては、pKaが4以下の酸を発生する光酸発生剤が好ましく、pKaが3以下の酸を発生する光酸発生剤がより好ましく、2以下の酸を発生する光酸発生剤が最も好ましい。

[0090] 光酸発生剤の例として、トリクロロメチル-s-トリアジン類、スルホニウム塩やヨードニウム塩、第四級アンモニウム塩類、ジアゾメタン化合物、イミドスルホネート化合物、および、オキシムスルホネート化合物などを挙げることができる。これらの中でも、絶縁性の観点から、オキシムスルホネート化合物を用いることが好ましい。これら光酸発生剤は、1種単独または2種類以上を組み合わせ使用することができる。トリクロロメチル-s-トリアジン類、ジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類、第四級アンモニウム塩類、およびジアゾメタン誘導体の具体例としては、特開2011-221494号公報の段落番号0083～0088に記載の化合物が例示でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0091] オキシムスルホネート化合物、すなわち、オキシムスルホネート構造を有する化合物としては、下記一般式(B1)で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物が好ましく例示できる。

[0092] 一般式(B1)

[化11]



(一般式(B1)中、R²¹は、アルキル基またはアリール基を表す。波線は他

の基との結合を表す。)

[0093] いずれの基も置換されてもよく、 R^{21} におけるアルキル基は直鎖状でも分岐状でも環状でもよい。許容される置換基は以下に説明する。

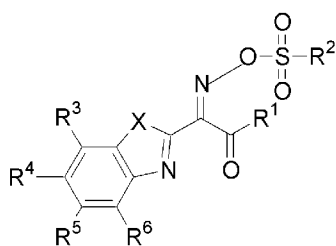
R^{21} のアルキル基としては、炭素数1～10の、直鎖状または分岐状アルキル基が好ましい。 R^{21} のアルキル基は、炭素数6～11のアリール基、炭素数1～10のアルコキシ基、または、シクロアルキル基（7，7－ジメチルー2－オキソノルボルニル基などの有橋式脂環基を含む、好ましくはビスシクロアルキル基等）で置換されてもよい。

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

[0094] 好ましいオキシムスルホネート化合物の具体例としては、例えば、特開2012－163937号公報の段落番号0074～0127に記載の化合物が挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。オキシムスルホネート化合物は、1種単独で使用、または、2種類以上を併用することができる。特開2012－163937号公報の段落番号0074～0127に記載の化合物は、市販品として、入手することができる。また、他の種類の（B）光酸発生剤と組み合わせて使用することもできる。

[0095] 前記一般式（B1）で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物は、下記一般式（B4）で表されるオキシムスルホネート化合物であることも好ましい。

[化12]



一般式（B4）

（一般式（B4）中、 R^1 は、アルキル基またはアリール基を表し、 R^2 は、ア

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

[0096] R^1 は、アルキル基またはアリール基を表す。アルキル基は、分岐構造を有するアルキル基または環状構造のアルキル基が好ましい。

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

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

アリール基の炭素数は、好ましくは6～12であり、より好ましくは6～8であり、さらに好ましくは6～7である。前記アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられ、好ましくは、フェニル基である。

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

[0097] 本発明に用いられる組成物は、透明性の観点から、 R^1 はアルキル基が好ましく、保存安定性と感度とを両立させる観点から、 R^1 は、炭素数3～6の分岐構造を有するアルキル基、炭素数5～7の環状構造のアルキル基、または、フェニル基が好ましく、炭素数3～6の分岐構造を有するアルキル基、または炭素数5～7の環状構造のアルキル基がより好ましい。このようなかさ高い基（特に、かさ高いアルキル基）を R^1 として採用することにより、透明性をより向上させることが可能になる。かさ高い置換基の中でも、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基が好ましく、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基がより好ましい。

[0098] R^2 は、アルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。 R^2 が表すアルキル基としては、炭素数1～10の、直鎖、分岐または環状のアルキル基が好ましい。前記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられ、好ましくは、メチル基である。

アリール基としては、炭素数6～10のアリール基が好ましい。前記アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、*p*-トルイル基（*p*-メチルフェニル基）などが挙げられ、好ましくは、フェニル基、*p*-トルイル基である。

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

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

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

[0099] R^3 ～ R^6 は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アリール基、またはハロゲ

ン原子（フッ素原子、クロロ原子、臭素原子、ヨウ素原子）を表す。 $R^3 \sim R^6$ が表すアルキル基としては、 R^2 が表すアルキル基と同義であり、好ましい範囲も同様である。また、 $R^3 \sim R^6$ が表すアリール基としては、 R^1 が表すアリール基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

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

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

$R^3 \sim R^6$ の好ましい態様は以下の通りである。

（態様1）少なくとも2つは水素原子である。

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

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

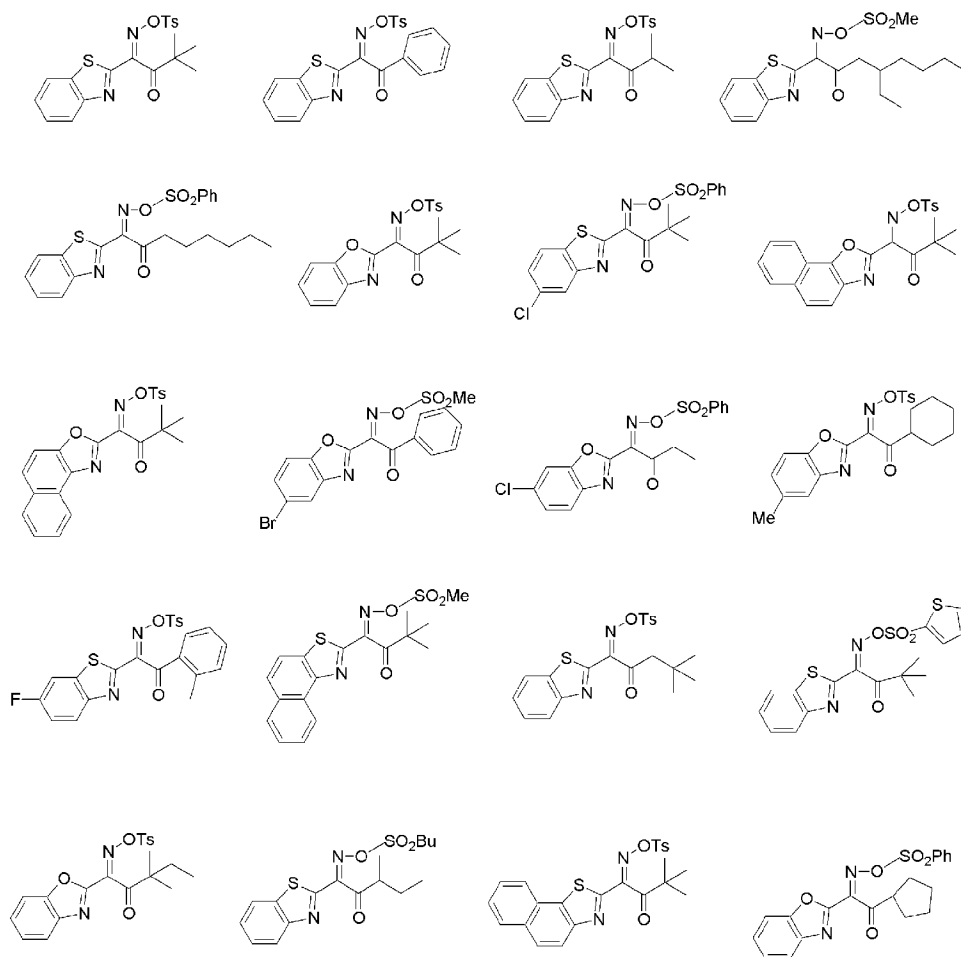
（態様4）前記態様1と2を満たす態様、および／または、前記態様1と3を満たす態様。

[0100] Xは、 $-O-$ または $-S-$ を表す。

[0101] 前記一般式（B4）の具体例としては、以下のような化合物が挙げられるが、本発明では特にこれに限定されない。なお、例示化合物中、Tsはトシル基（p-トルエンスルホニル基）を表し、Meはメチル基を表し、Buはn-ブチル基を表し、Phはフェニル基を表す。

[0102]

[化13]



[0103] 本発明に用いられる組成物において、(B) 光酸発生剤は、感光性樹脂組成物中の全樹脂成分（好ましくは固形分、より好ましくは共重合体の合計）100質量部に対して、0.1～10質量部使用することが好ましく、0.5～10質量部使用することがより好ましい。2種以上を併用することもできる。

[0104] <(C) 溶剤>

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

本発明に用いられる組成物に使用される(C) 溶剤としては、公知の溶剤を用いることができ、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレ

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

[0105] また、これらの溶剤にさらに必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナール、ベンジルアルコール、アニソール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の溶剤を添加することもできる。これら溶剤は、1 種単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。本発明に用いることができる溶剤は、1 種単独、または、2 種を併用することが好ましく、2 種を併用することがより好ましく、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類またはジアルキルエーテル類、ジアセテート類とジエチレングリコールジアルキルエーテル類、あるいは、エステル類とブチレングリコールアルキルエーテルアセテート類とを併用することがさらに好ましい。

[0106] また、溶剤は、沸点 130℃以上 160℃未満の溶剤、沸点 160℃以上の溶剤、または、これらの混合物であることが好ましい。

沸点 130℃以上 160℃未満の溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（沸点 146℃）、プロピレングリコールモノ

エチルエーテルアセテート(沸点158℃)、プロピレングリコールメチルー
n-ブチルエーテル(沸点155℃)、プロピレングリコールメチルーn-
プロピルエーテル(沸点131℃)が例示できる。

沸点160℃以上の溶剤としては、3-エトキシプロピオン酸エチル(沸
点170℃)、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル(沸点176℃
)、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート(沸点160
℃)、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート(沸点213℃)
、3-メトキシブチルエーテルアセテート(沸点171℃)、ジエチレング
リコールジエチルエーテル(沸点189℃)、ジエチレングリコールジメ
チルエーテル(沸点162℃)、プロピレングリコールジアセテート(沸点
190℃)、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート(沸点2
20℃)、ジプロピレングリコールジメチルエーテル(沸点175℃)、1
、3-ブチレングリコールジアセテート(沸点232℃)が例示できる。

[0107] 本発明に用いられる組成物における(C)溶剤の含有量は、感光性樹脂組
成物中の全成分100質量部当たり、20~95質量部であることが好まし
く、30~90質量部であることがさらに好ましい。

[0108] (E) アルコキシシラン化合物

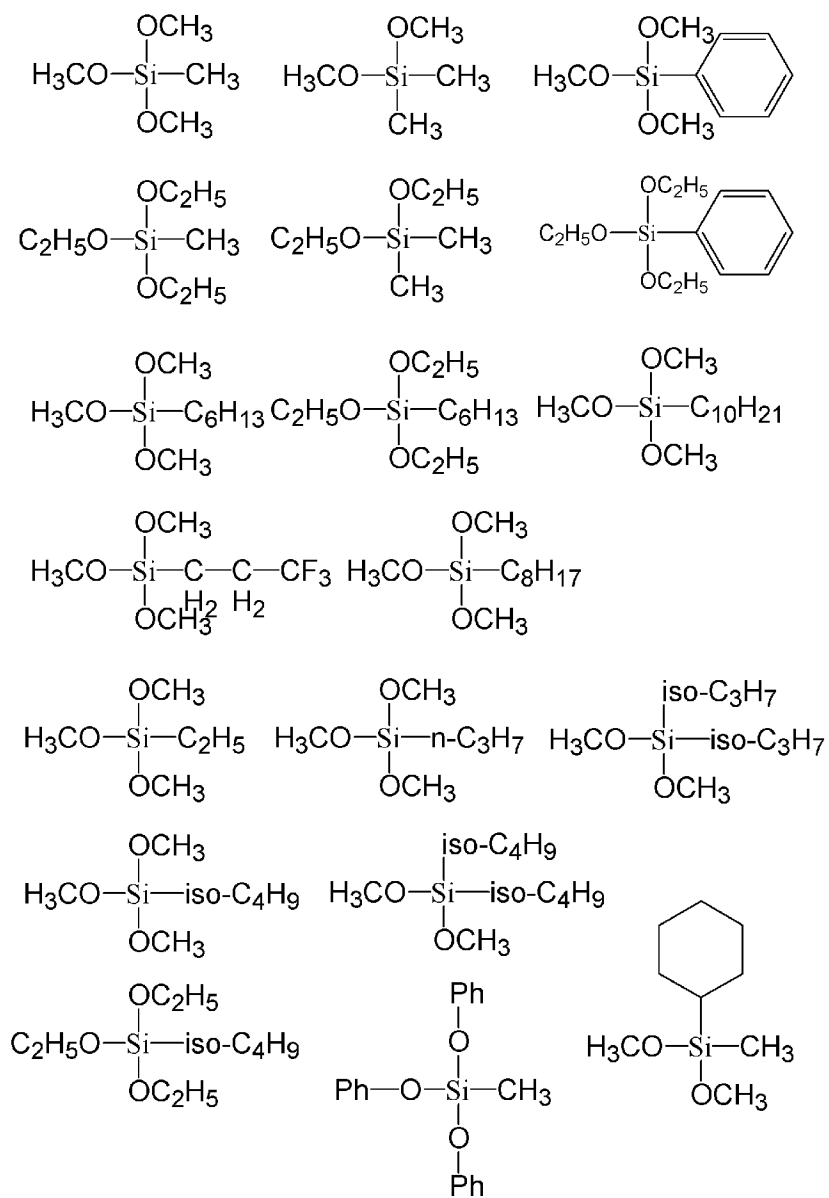
本発明に用いられる組成物は、(E) アルコキシシラン化合物を含有して
いることが好ましい。アルコキシシラン化合物を用いると、本発明に用いら
れる組成物により形成された膜と基板との密着性を向上できたり、本発明に
用いられる組成物により形成された膜の性質を調整することができる。本発
明に用いられる組成物に用いることができる(E) アルコキシシラン化合物
は、基材となる無機物、例えば、シリコン、酸化シリコン、窒化シリコン等
のシリコン化合物、金、銅、モリブデン、チタン、アルミニウム等の金属と
絶縁膜との密着性を向上させる化合物であることが好ましい。具体的には、
公知のシランカップリング剤等も有効であ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

シランカップリング剤としては、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキ
シシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロ

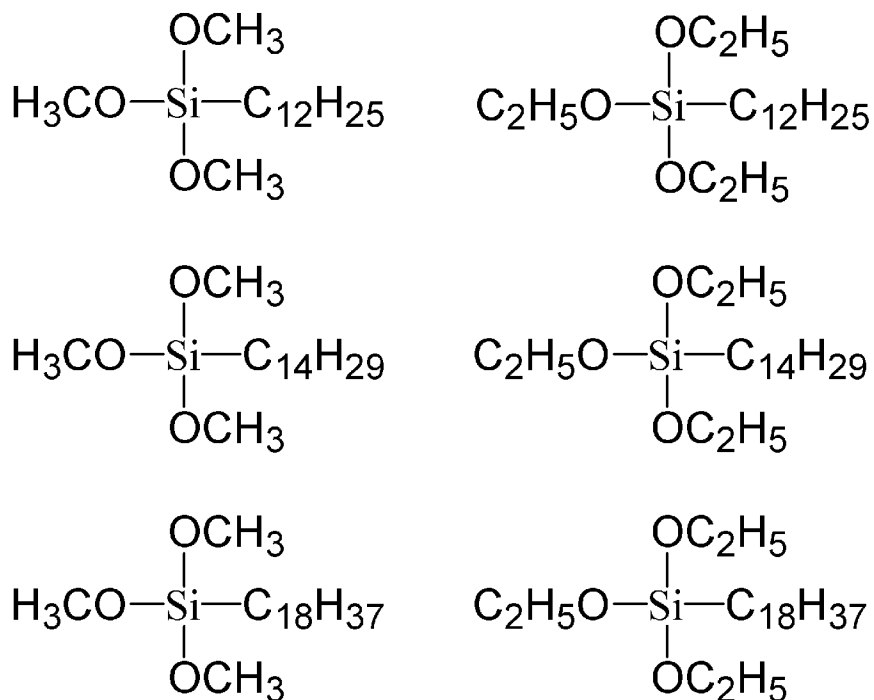
ピルトリアコキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルアルキルジアルコキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリアルコキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルアルキルジアルコキシシラン、 γ -クロロプロピルトリアルコキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリアルコキシシラン、ビニルトリアルコキシシランが挙げられる。これらのうち、 γ -グリシドキシプロピルトリアルコキシシランや γ -メタクリロキシプロピルトリアルコキシシランがより好ましく、 γ -グリシドキシプロピルトリアルコキシシランがさらに好ましく、3-グリシド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

[0109] また、下記の化合物も好ましく採用できる。

[化14]



[化15]



[0110] 前記において、Phはフェニル基である。

[0111] 本発明に用いられる組成物における（E）アルコキシシラン化合物は、特にこれらに限定することなく、公知のものを使用することができる。

本発明に用いられる組成物における（E）アルコキシシラン化合物の含有量は、感光性組成物中の全固形分100質量部に対して、0.1～30質量部が好ましく、0.5～20質量部がより好ましい。

[0112] （H）塩基性化合物

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

[0113] 具体的には、脂肪族アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、ジエチ

ルアミン、トリエチルアミン、ジ-*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。

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。

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、*N*-シクロヘキシル-*N*'-[2-(4-モルホリニル)エチル]チオ尿素、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。

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

カルボン酸の第四級アンモニウム塩としては、例えば、テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラメチルアンモニウムベンゾエート、テトラ-*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。

[0114] 本発明に用いることができる塩基性化合物は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0115] 本発明に用いられる組成物における（H）塩基性化合物の含有量は、感光

性樹脂組成物中の全固形分 100 質量部に対して、0.001～3 質量部であることが好ましく、0.005～2 質量部であることがより好ましい。

[0116] (I) 界面活性剤

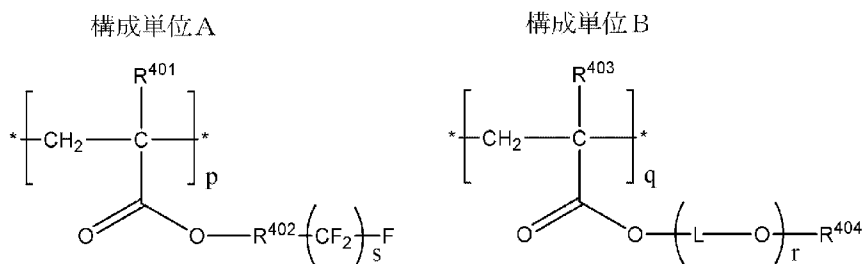
本発明に用いられる組成物は、(I) 界面活性剤を含有していることが好ましい。(I) 界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、または、両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン界面活性剤である。

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

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

[0117] 一般式（I-1）

[化16]

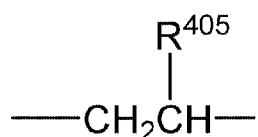


(式(1-1)中、 R^{401} および R^{403} はそれぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表し、 R^{402} は炭素数1以上4以下の直鎖アルキレン基を表し、 R^{404} は水素原子または炭素数1以上4以下のアルキル基を表し、 L は炭素数3以上6以下のアルキレン基を表し、 p および q は重合比を表す質量百分率であり、 p は10質量%以上80質量%以下の数値を表し、 q は20質量%以上90質量%以下の数値を表し、 r は1以上18以下の整数を表し、 s は1以上10以下の整数を表す。)

[0118] 前記 L は、下記一般式(1-2)で表される分岐アルキレン基であることが好ましい。一般式(1-2)における R^{405} は、炭素数1以上4以下のアルキル基を表し、相溶性と被塗布面に対する濡れ性の点で、炭素数1以上3以下のアルキル基が好ましく、炭素数2または3のアルキル基がより好ましい。 p と q との和($p+q$)は、 $p+q=100$ 、すなわち、100質量%であることが好ましい。

[0119] 一般式(1-2)

[化17]



[0120] 前記共重合体の重量平均分子量(M_w)は、1,500以上5,000以下がより好ましい。

[0121] これらの界面活性剤は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

本発明に用いられる組成物における(1)界面活性剤の添加量は、感光性樹脂組成物中の全固形分100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましく、0.001~10質量部であることがより好ましく、0.01~3質量部であることがさらに好ましい。

[0122] <その他の成分>

本発明に用いられる組成物には、前記成分に加えて、必要に応じて、架橋

剤、増感剤、酸化防止剤を好ましく加えることができる。さらに本発明に用いられる組成物には、酸増殖剤、現像促進剤、可塑剤、熱ラジカル発生剤、熱酸発生剤、紫外線吸収剤、増粘剤、および、有機または無機の沈殿防止剤などの公知の添加剤を加えることができる。

[0123] 架橋剤

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

架橋剤としては、熱によって架橋反応が起こるものであれば制限は無い。

(A成分を除く)。例えば、以下に述べる分子内に2個以上のエポキシ基またはオキセタニル基を有する化合物、アルコキシメチル基含有架橋剤、または、少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、ブロックイソシアネート化合物等を添加することができる。

本発明に用いられる組成物中における架橋剤の添加量は、感光性樹脂組成物の全固形分100質量部に対し、0.01～50質量部であることが好ましく、0.1～30質量部であることがより好ましく、0.5～20質量部であることがさらに好ましい。この範囲で添加することにより、機械的強度および耐溶剤性に優れた硬化膜が得られる。架橋剤は複数を併用することもでき、その場合は架橋剤を全て合算して含有量を計算する。

[0124] <分子内に2個以上のエポキシ基またはオキセタニル基を有する化合物>

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

[0125] これらは市販品として入手できる。例えば、JER157S70、JER157S65（（株）三菱ケミカルホールディングス製）など、特開2011-221494号公報の段落番号0189に記載の市販品などが挙げられ、その他にも、デナコールEX-611、EX-612、EX-614、E

X-614B、EX-622、EX-512、EX-521、EX-411、EX-421、EX-313、EX-314、EX-321、EX-211、EX-212、EX-810、EX-811、EX-850、EX-851、EX-821、EX-830、EX-832、EX-841、EX-911、EX-941、EX-920、EX-931、EX-212L、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L、DLC-201、DLC-203、DLC-204、DLC-205、DLC-206、DLC-301、DLC-402（以上ナガセケムテック製）、YH-300、YH-301、YH-302、YH-315、YH-324、YH-325（以上新日鐵化学製）などが挙げられる。

これらは1種単独または2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0126] これらの中でも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂および脂肪族エポキシ、脂肪族エポキシ樹脂がより好ましく挙げられ、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が特に好ましく挙げられる。

[0127] 分子内に2個以上のオキセタニル基を有する化合物の具体例としては、アロンオキセタンOXT-121、OXT-221、OX-SQ、PNOX（以上、東亜合成（株）製）を用いることができる。

[0128] また、オキセタニル基を含む化合物は、単独でまたはエポキシ基を含む化合物と混合して使用することが好ましい。

[0129] また、その他の架橋剤としては特開2012-8223号公報の段落番号0107～0108に記載のアルコキシメチル基含有架橋剤、および少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物なども好ましく用いることができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。アルコキシメチル基含有架橋剤としては、アルコキシメチル化グリコールウリルが好ましい。

[0130] <ブロックイソシアネート化合物>

本発明に用いられる組成物では、架橋剤として、ブロックイソシアネート系化合物も好ましく採用できる。ブロックイソシアネート化合物は、ブロッ

クイソシアネート基を有する化合物であれば特に制限はないが、硬化性の観点から、1分子内に2以上のブロックイソシアネート基を有する化合物であることが好ましい。

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

また、ブロックイソシアネート化合物としては、その骨格は特に限定されるものではなく、1分子中にイソシアネート基を2個有するものであればどのようなものでもよく、脂肪族、脂環族または芳香族のポリイソシアネートであってよいが、例えば特開2012-208200号公報の段落0147～0149に記載のブロックイソシアネート化合物等を添加することができる。

[0131] (その他の添加剤)

本発明の感光性樹脂組成物には、上記成分に加えて、必要に応じて、増感剤、酸化防止剤、可塑剤、熱ラジカル発生剤、熱酸発生剤、酸増殖剤など公知の添加剤を好ましく加えることができる。例えば、特開2011-221494号公報の段落0181～0186、および段落0218～0228に記載の増感剤、酸化防止剤、可塑剤、熱ラジカル発生剤、熱酸発生剤、酸増殖剤や特開2012-8223号公報の段落番号0120～0121に記載の熱ラジカル発生剤、WO2011/136074A1に記載の窒素含有化合物および熱酸発生剤も用いることができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0132] <感光性樹脂組成物の調製方法>

各成分を所定の割合でかつ任意の方法で混合し、攪拌溶解して感光性樹脂組成物を調製する。例えば、成分を、それぞれ予め溶剤に溶解させた溶液とした後、これらを所定の割合で混合して樹脂組成物を調製することもできる。

。以上のように調製した組成物溶液は、孔径0.2 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。

[表示装置]

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

[0133] [液晶表示装置]

本発明の液晶表示装置は、本発明の硬化膜を具備することを特徴とする。

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

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

また、本発明の液晶表示装置が取りうる液晶駆動方式としてはTN（Twisted Nematic）方式、VA（Vertical Alignment）方式、IPS（In-Plane-Switching）方式、FFS（Frings Field

Switching）方式、OCB（Optical Compensated Bend）方式などが挙げられる。

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

また、本発明の液晶表示装置が取りうる液晶配向膜の具体的な配向方式と

してはラビング配向法、光配向方などが挙げられる。また、特開２００３－１４９６４７号公報や特開２０１１－２５７７３４号公報に記載のＰＳＡ（Polymer Sustained Alignment）技術によってポリマー配向支持されていてもよい。

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

図３は、アクティブマトリックス方式の液晶表示装置１０の一例を示す概念的断面図である。このカラー液晶表示装置１０は、背面にバックライトユニット１２を有する液晶パネルであって、液晶パネルは、偏光フィルムが貼り付けられた２枚のガラス基板１４、１５の間に配置されたすべての画素に対応するＴＦＴ１６の素子が配置されている。ガラス基板上に形成された各素子には、硬化膜１７中に形成されたコンタクトホール１８を通して、画素電極を形成するＩＴＯ透明電極１９が配線されている。ＩＴＯ透明電極１９の上には、液晶２０の層とブラックマトリックスを配置したＲＧＢカラーフィルター２２が設けられている。

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

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

[0134] [有機ＥＬ表示装置]

本発明の有機ＥＬ表示装置は、本発明の硬化膜を具備することを特徴とす

る。

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

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

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

ガラス基板６上にボトムゲート型のＴＦＴ１を形成し、このＴＦＴ１を覆う状態でＳｉ₃N₄から成る絶縁膜３が形成されている。絶縁膜３に、ここでは図示を省略したコンタクトホールを形成した後、このコンタクトホールを介してＴＦＴ１に接続される配線２（高さ１．０μm）が絶縁膜３上に形成されている。配線２は、ＴＦＴ１間または、後の工程で形成される有機ＥＬ素子とＴＦＴ１とを接続するためのものである。

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

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

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

さらに、図4には図示していないが、所望のパターンマスクを介して、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層を順次蒸着して設け、次いで、基板上方の全面にAlから成る第二電極を形成し、封止用ガラス板と紫外線硬化型エポキシ樹脂を用いて貼り合わせることで封止し、各有機EL素子にこれを駆動するためのTFT1が接続されてなるアクティブマトリックス型の有機EL表示装置が得られる。

[0135] 本発明に用いられる組成物は、硬化性および硬化膜特性に優れるため、MEMSデバイスの構造部材として、本発明に用いられる組成物を用いて形成されたレジストパターンを隔壁としたり、機械駆動部品の一部として組み込んで使用される。このようなMEMS用デバイスとしては、例えばSAWフィルター、BAWフィルター、ジャイロセンサー、ディスプレイ用マイクロシャッター、イメージセンサー、電子ペーパー、インクジェットヘッド、バイオチップ、封止剤等の部品が挙げられる。より具体的な例は、特表2007-522531号公報、特開2008-250200号公報、特開2009-263544号公報等に例示されている。

[0136] 本発明に用いられる組成物は、平坦性や透明性に優れるため、例えば特開2011-107476号公報の図2に記載のバンク層(16)および平坦化膜(57)、特開2010-9793号公報の図4(a)に記載の隔壁(12)および平坦化膜(102)、特開2010-27591号公報の図10に記載のバンク層(221)および第3層間絶縁膜(216b)、特開2009-128577号公報の図4(a)に記載の第2層間絶縁膜(125)および第3層間絶縁膜(126)、特開2010-182638号公報の図3に記載の平坦化膜(12)および画素分離絶縁膜(14)などの形成に用いることもできる。

実施例

[0137] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示

す具体例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」、「%」は質量基準である。

[0138] 以下の合成例において、以下の符号はそれぞれ以下の化合物を表す。

MATHF : 2-テトラヒドロフラニルメタクリレート (合成品)

MAEVE : 1-エトキシエチルメタクリレート (合成品)

MACHOE : メタクリル酸 1- (シクロヘキシルオキシ) エチル (合成品)

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

PHSEVE : 4- (1-エトキシエチルオキシ) スチレン (合成品)

PHSTHF : (合成品)

GMA : グリシジルメタクリレート (和光純薬工業社製)

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

NBMA : n-ブトキシメチルアクリルアミド (東京化成製)

MAA : メタクリル酸 (和光純薬工業 (株) 製)

MMA : メチルメタクリレート (和光純薬工業社製)

St : スチレン (和光純薬工業社製)

DCPM : ジシクロペンタニルメタクリレート (日立化成工業 (株) 製)

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

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

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

PGMEA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) : (昭和電工社製)

[0139] <MATHFの合成>

メタクリル酸（86 g、1 mol）を15℃に冷却しておき、カンファースルホン酸（4.6 g、0.02 mol）添加した。その溶液に、2-ジヒドロフラン（71 g、1 mol、1.0当量）を滴下した。1時間攪拌した後に、飽和炭酸水素ナトリウム（500 mL）を加え、酢酸エチル（500 mL）で抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後、不溶物を濾過後40℃以下で減圧濃縮し、残渣の黄色油状物を減圧蒸留して沸点（b.p.）54～56℃／3.5 mmHg留分のメタクリル酸テトラヒドロ-2H-フラン-2-イル（MATHF）125 gを無色油状物として得た（収率80%）。

[0140] <MAEVEの合成>

エチルビニルエーテル144.2部（2モル当量）にフェノチアジン0.5部を添加し、反応系中を10℃以下に冷却しながらメタクリル酸86.1部（1モル当量）を滴下後、室温（25℃）で4時間攪拌した。p-トルエンスルホン酸ピリジニウム5.0部を添加後、室温で2時間攪拌し、一夜室温放置した。反応液に炭酸水素ナトリウム5部および硫酸ナトリウム5部を添加し、室温で1時間攪拌し、不溶物を濾過後40℃以下で減圧濃縮し、残渣の黄色油状物を減圧蒸留して沸点（b.p.）43～45℃／7 mmHg留分のメタクリル酸1-エトキシエチル134.0部を無色油状物として得た。

[0141] <PHSEVEの合成>

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

<MACHOEの合成>

MACHOEは、MATHFの合成において2-ジヒドロフランを2-ジヒドロピランに変更することによって合成した。

<PHSTHFの合成>

PHSTHFは、MATHF合成法のメタクリル酸を4-ヒドロキシスチレンに変更することによって合成した。

[0142] <重合体P-1の合成例>

3つ口フラスコにMEDG (89 g) を入れ、窒素雰囲気下において90℃に昇温した。その溶液にMAA (全単量体成分中の12mol%となる量)、MAHF (全単量体成分中の28mol%となる量)、GMA (全単量体成分中の30mol%となる量)、V-65 (全単量体成分の合計100mol%に対して4mol%に相当) を溶解させ、2時間かけて滴下した。滴下終了後2時間攪拌し、反応を終了させた。それにより重合体P-1を得た。

得られた重合体A1のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した重量平均分子量は、15,000であった。

＜重合体P-2～P-10、P'-1～P'-5の合成例＞

使用した各モノマーおよびその使用量を、下記表に記載のものに変更した以外は、重合体P-1の合成と同様にして、他の重合体をそれぞれ合成した。

[0143]

[表1]

単量体成分		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10	P'-1	P'-2	P'-3	P'-4	P'-5
(a1)の原料	MATHF	40						40	40	40	40	50		80		
	MAEVE		40													
	MACHOE			40												
	MATHP				40											
	PHSEVE					40										
	PHSTHF					40							50		80	
(a2)の原料	GMA	30	30	30	30	30	30			30	30					60
	OXE-30							30								
	NBMA								30							
(a3)の原料	MAA	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	MMA	18	18	18	18	18	18	18	18			38	38	8	8	28
	St									18						
	DQPM										18					
溶剤		MEDG														
固形分濃度		40														
重量平均分子量 (Mw)		15000	14000	15000	14000	15000	14000	15000	15000	14000	15000	15000	15000	15000	15000	15000

[0144] 前記表において、表中の特に単位を付していない数値はm o l %を単位とする。重合開始剤および添加剤の数値は、単量体成分を100m o l %とした場合の、m o l %である。固形分濃度は、モノマー質量／（モノマー質量＋溶剤質量）×100（単位：質量%）として示している。重合開始剤としてV-601を用いた場合は、反応温度は90℃、V-65を用いた場合は70℃を反応温度とした。

[0145] <感光性樹脂組成物の調整>

下記表に示す固形分比となるように、重合体成分、光酸発生剤、アルコキシシラン化合物、塩基性化合物、界面活性剤およびその他の成分を溶剤（MEDG）に固形分濃度40質量%になるまで溶解混合し、口径0.2μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルターで濾過して、各種実施例および比較例の感光性樹脂組成物を得た。

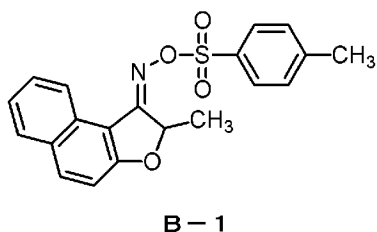
[0146] 実施例および比較例に用いた各化合物を示す略号の詳細は、以下の通りである。

P-1～P-10、P'-1～P'-5：前記合成例に従って合成した重合体

[0147] （光酸発生剤）

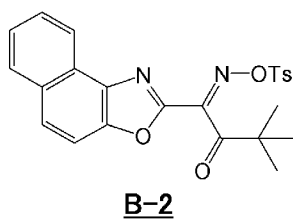
B-1：下記構造の化合物（合成品）

[化18]



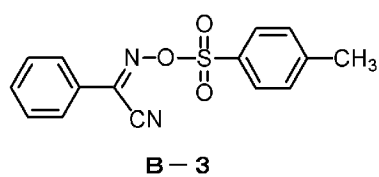
B-2：下記構造の化合物（合成品）

[化19]



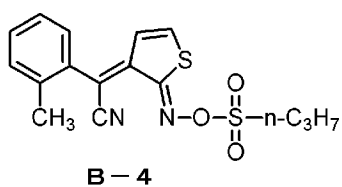
B-3 : 下記構造の化合物（特表2002-528451号公報の段落0108に記載の方法に従って合成した）

[化20]



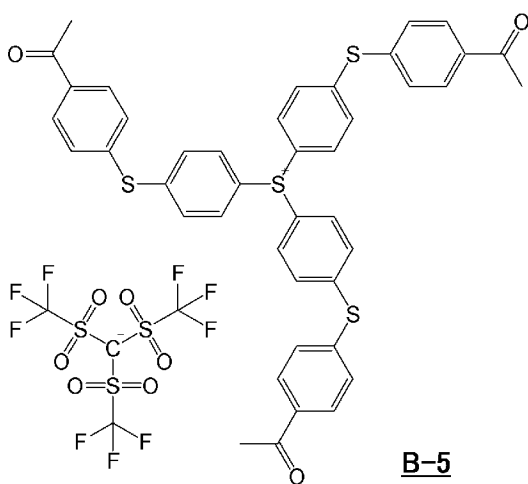
B-4 : PAG-103（下記に示す構造、BASF社製）

[化21]



B-5 : GSD-26-1、トリアリールスルホニウム塩（BASF社製）

[化22]



[0148] < B - 1 の合成 >

2-ナフトール (10 g)、クロロベンゼン (30 mL) の懸濁溶液に塩化アルミニウム (10.6 g)、2-クロロプロピオニルクロリド (10.1 g) を添加し、混合液を 40℃ に加熱して 2 時間反応させた。氷冷下、反応液に 4 N HCl 水溶液 (60 mL) を滴下し、酢酸エチル (50 mL) を添加して分液した。有機層に炭酸カリウム (19.2 g) を加え、40℃ で 1 時間反応させた後、2 N HCl 水溶液 (60 mL) を添加して分液し、有機層を濃縮後、結晶をジイソプロピルエーテル (10 mL) でリソラリーし、ろ過、乾燥してケトン化合物 (6.5 g) を得た。

得られたケトン化合物 (3.0 g)、メタノール (30 mL) の懸濁溶液に酢酸 (7.3 g)、50 質量% ヒドロキシルアミン水溶液 (8.0 g) を添加し、加熱還流した。放冷後、水 (50 mL) を加え、析出した結晶をろ過、冷メタノール洗浄後、乾燥してオキシム化合物 (2.4 g) を得た。

得られたオキシム化合物 (1.8 g) をアセトン (20 mL) に溶解させ、氷冷下 トリエチルアミン (1.5 g)、p-トルエンスルホニルクロリド (2.4 g) を添加し、室温に昇温して 1 時間反応させた。反応液に水 (50 mL) を添加し、析出した結晶をろ過後、メタノール (20 mL) でリソラリーし、ろ過、乾燥して B-1 の化合物 (上述の構造) (2.3 g) を得た。

なお、B-1 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (300 MHz、 CDCl_3) は、 $\delta = 8.3$ (d, 1H), 8.0 (d, 2H), 7.9 (d, 1H), 7.8 (d, 1H), 7.6 (dd, 1H), 7.4 (dd, 1H), 7.3 (d, 2H), 7.1 (d, 1H), 5.6 (q, 1H), 2.4 (s, 3H), 1.7 (d, 3H) であった。

[0149] < B - 2 の合成 >

1-アミノ-2-ナフトール塩酸塩 (東京化成製) 4.0 g を N-メチルピロリドン (和光純薬精) 16 g に懸濁させ、炭酸水素ナトリウム (和光純薬製) 3.4 g を添加後、4,4-ジメチルー3-オキシ吉草酸メチル (和

光純薬製) 4.9 g を滴下し、窒素雰囲気下 120℃で2時間加熱した。放冷後、反応混合液に水、酢酸エチルを添加して分液し、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、濃縮して粗B-9Aを得た。粗B-9Aをシリカゲルカラムクロマトグラフィー精製して、中間体B-9Aを1.7 g 得た。

B-9A (1.7 g) とp-キシレン (6 mL) を混合し、p-トルエンスルホン酸一水和物 (和光純薬製) 0.23 g を添加して140℃で2時間加熱した。放冷後、反応混合液に水、酢酸エチルを添加して分液し、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過、濃縮して粗B-9Bを得た。

THF (2 mL) と粗B-9B全量を混合し、氷冷下2M塩酸/THF溶液 6.0 mL、次いで亜硝酸イソペンチル (和光純薬製) (0.84 g) を滴下し、室温まで昇温後2時間攪拌した。得られた反応混合物に水、酢酸エチルを添加して分液し、有機層を水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、濃縮して中間体粗B-9Cを得た。

中間体粗B-9C全量をアセトン (10 mL) と混合し、氷冷下でトリエチルアミン (和光純薬製) (1.2 g)、p-トルエンスルホンクロリド (東京化成製) (1.4 g) を添加後、室温まで昇温して1時間攪拌した。得られた反応混合液に水、酢酸エチルを添加して分液し、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過、濃縮して粗B-9を得た。粗B-9を冷メタノールでリサラリー後、ろ過、乾燥してB-9 (1.2 g) を得た。

[0150] なお、B-9の¹H-NMRスペクトル (300 MHz、CDCl₃) は、δ = 8.5-8.4 (m, 1H), 8.0-7.9 (m, 4H), 7.7-7.6 (m, 2H), 7.6-7.5 (m, 1H), 7.4 (d, 2H), 2.4 (s, 3H), 1.4 (s, 9H) であった。

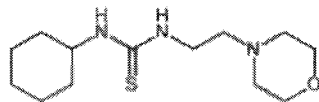
[0151] (アルコキシシラン化合物)

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

[0152] (塩基性化合物)

H-1: 下記構造の化合物

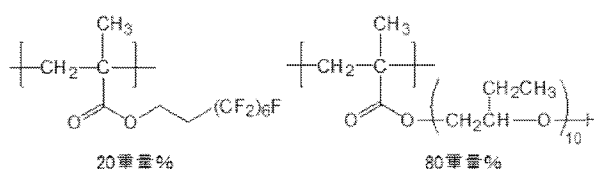
[化23]



[0153] (界面活性剤)

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

[化24]



[0154] (その他の成分)

F-3: JER157S65 ((株)三菱ケミカルホールディングス社製)

[0155] [表2]

	(A)重合体成分				(B)光酸発生剤		(E)アルコキシシラン化合物		(H)塩基性化合物		(I)界面活性剤		その他の成分	
	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量
実施例1	P-1	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09	F-3	4.0
実施例2	P-2	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09	F-3	4.0
実施例3	P-3	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09	F-3	4.0
実施例4	P-4	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09	F-3	4.0
実施例5	P-5	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09	F-3	4.0
実施例6	P-6	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09	F-3	4.0
実施例7	P-7	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09	F-3	4.0
実施例8	P-8	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09	F-3	4.0
実施例9	P-9	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09	F-3	4.0
実施例10	P-10	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09	F-3	4.0
実施例11	P-3	50	P-5	50	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09	F-3	4.0
実施例12	P-4	50	P-5	50	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09	F-3	4.0
実施例13	P-1	100	-	-	B-2	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09	F-3	4.0
実施例14	P-1	100	-	-	B-3	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09	F-3	4.0
実施例15	P-1	100	-	-	B-4	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09	F-3	4.0
実施例16	P-1	100	-	-	B-5	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09	F-3	4.0
比較例1	P-1	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09	F-3	4.0
比較例2	P-2	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09	F-3	4.0
比較例3	P-3	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09	F-3	4.0
比較例4	P-4	100	-	-	B-1	2.0	E-1	6.0	H-1	1.0	I-1	0.09	F-3	4.0
比較例5	特許第3321858号公報の実施例1													
比較例6	特許第3321858号公報の実施例3													
比較例7	特許第3321858号公報の実施例5													

[0156] <酸洗浄による改良効果の評価>

(実施例1~16、比較例1~7)

ガラス基板 (EAGLE XG、0.7mm厚 (コーニング社製)) を、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) 蒸気下に30秒曝し、下記表に記載の各感光性樹脂組成物をスピコート塗布した後、90℃/120秒ホットプ

レート上でプリベークして溶剤を揮発させ、膜厚 $3.0\ \mu\text{m}$ の感光性樹脂組成物層を形成した。

次に、得られた感光性樹脂組成物層を酸洗浄した。酸洗浄は、2質量%のパラトルエンスルホン酸水溶液 ($\text{pK a} = 1.9$) を感光性樹脂組成物層の表面に 40°C で2分間塗布することによって行った。

酸洗浄後、純水による洗浄処理を行って、前記塗布したパラトルエン水溶液を除去した。

次に、感光性樹脂組成物層を、キャノン（株）製 MPA 5500CF（高圧水銀灯）を用いて、所定のマスクを介して露光した。そして、露光後の感光性樹脂組成物層を、アルカリ性現像液（2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（TMAH水溶液））で $23^\circ\text{C}/60$ 秒間現像した後、超純水で20秒リンスしてレジストパターンを得た。

また、前記感光性樹脂組成物層の酸洗浄をしないこと以外は同様にしてレジストパターンを得た。

得られた各パターンについて、パターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製 S-9220）を用いて観察した。 $10\ \mu\text{m}$ ホール径のパターンを解像する時の最小照射エネルギーを感度とし、この感度を示す照射量における限界解像力（ホールパターンが分離解像する最小ホール径）を解像力とした。

酸洗浄による改良効果の評価は、以下のように行った。結果を下記表に示す。

A：解像力の差（酸洗浄なしの場合の解像力－酸洗浄ありの場合の解像力）
Rが正の値（ $2 \leq R$ ）

B：解像力の差（酸洗浄なしの場合の解像力－酸洗浄ありの場合の解像力）
Rが正の値（ $0 < R < 2$ ）

C：解像力の差（酸洗浄なしの場合の解像力－酸洗浄ありの場合の解像力）
Rが0

[表3]

	TMAH 2.38質量%水溶液 23°C-60sec現像		酸洗浄による 改良効果
	酸洗浄なし	酸洗浄あり 2質量%ハトリエン酸水溶液 40°C-2min	
実施例1	5.0 μ m	3.0 μ m	A
実施例2	5.0 μ m	3.0 μ m	A
実施例3	7.0 μ m	5.0 μ m	A
実施例4	7.0 μ m	5.0 μ m	A
実施例5	4.0 μ m	2.0 μ m	A
実施例6	4.0 μ m	2.0 μ m	A
実施例7	5.0 μ m	3.5 μ m	B
実施例8	5.0 μ m	3.5 μ m	B
実施例9	5.0 μ m	3.0 μ m	A
実施例10	5.0 μ m	3.0 μ m	A
実施例11	5.0 μ m	3.0 μ m	A
実施例12	5.0 μ m	3.0 μ m	A
実施例13	5.0 μ m	3.0 μ m	A
実施例14	5.0 μ m	3.0 μ m	A
実施例15	6.0 μ m	5.0 μ m	B
実施例16	6.0 μ m	5.0 μ m	B
比較例1	3.0 μ m	3.0 μ m	C
比較例2	3.0 μ m	3.0 μ m	C
比較例3	3.0 μ m	3.0 μ m	C
比較例4	3.0 μ m	3.0 μ m	C
比較例5	10.0 μ m	10.0 μ m	C
比較例6	9.0 μ m	9.0 μ m	C
比較例7	12.0 μ m	12.0 μ m	C

[0158] (実施例17～28、比較例8～11)

前記感光性樹脂組成物層の酸洗浄において、酸の種類、酸の濃度、発生酸のpKa、洗浄条件を下記表のように変更したこと以外は、前記実施例1～16および比較例1～7と同様にしてレジストパターンを得た。

得られた各パターンについて、前記実施例1～16および比較例1～7と同様に解像力と、酸洗浄による改良効果の評価を行った。結果を下記表に示す。

[0159] <未露光部の現像膜減りの評価>

実施例17～28、比較例8～11で得られた各パターンについて、未露光部における現像膜の減り具合を評価した。評価は、触針式膜厚計により行った。結果を下記表に示す。数値が少ないほど良い結果を示す。

[0160] <液晶煮出し比抵抗の評価>

実施例 17～28、比較例 8～11 で得られた各パターンについて、液晶煮出し比抵抗を測定した。各実施例及び比較例で調製した感光性樹脂組成物溶液の各々を、100mm×100mmのガラス基板（EAGLE XG、0.7mm厚（コーニング社製））に乾燥膜厚3.0μmとなるようにスピン塗布し、この乾燥した基板をホットプレートにて90℃×120secで乾燥させた後、300mJ/cm²にて全面露光した後オーブンで230℃×1時間のポストバークを行った。完成した塗膜を基板より剥離した後、液晶（メルク社製MLC-6608）に混入させ、120℃×5時間加熱した後に超微小電流計（（株）エーディーシー製デジタル超高抵抗／微小電流計 8340A）を用いて液晶比抵抗を測定した。評価結果は以下の通りで判定した。

A：比抵抗が、何も混入していない液晶と同等である

B：比抵抗が、何も混入していない液晶と比較し低下するが1/10未満の範囲である

C：比抵抗が、何も混入していない液晶と比較し1/10以上低下する

一般的に、液晶比抵抗は高い数値を示した方が、液晶に対する汚染度が低く、パネルの信頼性という面で優れている。

[0161]

[表4]

	組成物	酸洗浄なし	現像条件: TMAH 2.38質量%水溶液 23°C-60sec										酸洗浄による 改良効果	液晶煮出し 比抵抗
			酸洗浄あり	酸洗浄の条件				限界解像力	未露光部の 現像膜減り					
				酸種類	濃度	発生酸のpKa	洗浄条件							
実施例17	実施例1と同じ	5.0μm	パトリエンスルホン酸	2質量% 水溶液	1.9	40°C-2min	3.0μm	0%	A	A				
実施例18	実施例1と同じ	5.0μm	2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸	2質量% 水溶液	-0.3	40°C-2min	3.0μm	0%	A	A				
実施例19	実施例1と同じ	5.0μm	2-ニトロベンゼンスルホン酸	2質量% 水溶液	-1.4	40°C-2min	3.0μm	2%	A	A				
実施例20	実施例1と同じ	5.0μm	ベンザルオロベンゼンスルホン酸	2質量% 水溶液	-2.2	40°C-2min	3.0μm	4%	A	A				
実施例21	実施例1と同じ	5.0μm	CF ₃ SO ₃ H	2質量% 水溶液	-3.9	40°C-2min	3.0μm	5%	A	A				
実施例22	実施例1と同じ	5.0μm	塩酸	2質量% 水溶液	-8.0	40°C-2min	3.0μm	7%	A	C				
実施例23	実施例1と同じ	5.0μm	リン酸	2質量% 水溶液	2.1	40°C-2min	3.5μm	0%	B	C				
実施例24	実施例1と同じ	5.0μm	パトリエンスルホン酸	2質量% 水溶液	1.9	40°C-5min	3.0μm	2%	A	A				
実施例25	実施例1と同じ	5.0μm	パトリエンスルホン酸	2質量% 水溶液	1.9	40°C-10min	3.0μm	5%	A	A				
実施例26	実施例1と同じ	5.0μm	パトリエンスルホン酸	2質量% 水溶液	1.9	40°C-30sec	3.5μm	0%	B	A				
実施例27	実施例1と同じ	5.0μm	パトリエンスルホン酸	2質量% 水溶液	1.9	23°C-2min	3.5μm	0%	B	A				
実施例28	実施例1と同じ	5.0μm	パトリエンスルホン酸	2質量% 水溶液	1.9	60°C-2min	3.0μm	4%	A	A				
比較例8	実施例1と同じ	5.0μm	酢酸	2質量% 水溶液	4.7	40°C-2min	5.0μm	0%	C	A				
比較例9	実施例1と同じ	5.0μm	酢酸	2質量% 水溶液	4.7	40°C-5min	5.0μm	0%	C	A				
比較例10	実施例1と同じ	5.0μm	酢酸	2質量% 水溶液	4.7	40°C-10min	5.0μm	0%	C	A				
比較例11	実施例1と同じ	5.0μm	クエン酸	2質量% 水溶液	3.1	40°C-10min	5.0μm	0%	C	A				

[0162] 前記結果から明らかなとおり、本発明の硬化膜の製造方法によれば、感光性樹脂組成物から溶剤を除去した後に、 pK_a が3以下の溶液で、感光性樹脂組成物を洗浄したことによって、硬化膜の解像力を向上させることができることがわかった。

[0163] <実施例29>

実施例29は、実施例1において、露光機を、キャノン（株）製 MPA 5500CFから、Nikon（株）製FX-803M（gh-Line ステッパ）に変更した以外は同様に行った。感度の評価は実施例1と同レベルであった。

[0164] <実施例30>

実施例30は、実施例1において、露光機を、キャノン（株）製 MPA 5500CFから、355nmレーザー露光機に変更して355nmレーザー露光を行った以外は同様に行った。ここで、355nmレーザー露光機としては、株式会社ブイテクノロジー社製の「AEGIS」を使用し（波長355nm、パルス幅6nsec）、露光量はOPHIR社製の「PE10B-V2」を用いて測定した。

感度の評価は実施例1と同レベルであった。

[0165] <実施例31>

特許第3321003号公報の図1に記載のアクティブマトリクス型液晶表示装置において、層間絶縁膜として硬化膜17を以下のようにして形成し、実施例31の液晶表示装置を得た。すなわち、実施例1の感光性樹脂組成物を用い、層間絶縁膜として硬化膜17を形成した。

すなわち、特許第3321003号公報の58段落の基板と層間絶縁膜17の濡れ性を向上させる前処理として、基板をヘキサメチルジシラザン（HMDS）蒸気下に30秒曝し、その後、実施例1の感光性樹脂組成物をスピンコート塗布した後、90℃で2分ホットプレート上でプリバークして溶剤を揮発させ、膜厚3 μ mの感光性樹脂組成物層を形成した。次に、得られた感光性樹脂組成物層を、キャノン（株）製 MPA 5500CF（高圧水

銀灯)を用いて、 $10\mu\text{m}\phi$ のホールパターンのマスクを介して $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ (エネルギー強度: $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 、i線)となるよう露光した。そして、露光後の感光性樹脂組成物層を、アルカリ性現像液(0.4%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)で $23^\circ\text{C}/60$ 秒間パドル現像した後、超純水で20秒リンスした。続いて超高圧水銀灯を用いて積算照射量が $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ (エネルギー強度: $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 、i線)となるように全面露光し、その後、この基板をオープンにて 230°C で30分加熱して硬化膜を得た。

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

[0166] 得られた液晶表示装置に対して、駆動電圧を印加したところ、良好な表示特性を示し、信頼性の高い液晶表示装置であることが分かった。

[0167] <実施例32>

実施例31と以下のプロセスのみ変更して、同様の液晶表示装置を得た。すなわち、基板の前処理であるヘキサメチルジシラザン(HMDS)処理を省いて、実施例1の感光性樹脂組成物を塗布した場合でも、得られた硬化膜として、パターンの欠けや剥がれの無い良好な状態であった。また液晶表示装置としての性能も実施例31と同様に良好であった。これは本発明に用いられる組成物が基板との密着性に優れるためであると思われる。生産性を向上させる観点では、前記基板の前処理の工程を省くことも好ましい。

[0168] <実施例33>

実施例31と以下のプロセスのみ変更して、同様の液晶表示装置を得た。すなわち、プリベーク後に減圧乾燥工程(VCD)を導入しても、得られた硬化膜として、パターンの欠けや剥がれの無い良好な状態であった。また液晶表示装置としての性能も実施例31と同様に良好であった。組成物の固形分濃度や膜厚に応じて、塗布ムラを抑制する観点から、減圧乾燥工程を導入することも好ましい。

[0169] <実施例34>

実施例 3 1 と以下のプロセスのみ変更して、同様の液晶表示装置を得た。すなわち、マスク露光してから現像工程の間に P E B 工程を導入しても、得られた硬化膜として、パターンの欠けや剥がれの無い良好な状態であった。また液晶表示装置としての性能も実施例 3 1 と同様に良好であった。寸法安定性を高める観点では、P E B 工程を導入することも好ましい。

[0170] <実施例 3 5>

実施例 3 1 と以下のプロセスのみ変更して、同様の液晶表示装置を得た。すなわち、アルカリ性現像液を 0. 4 % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液から 2. 3 8 % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に変更しても、得られた硬化膜として、パターンの欠けや剥がれの無い良好な状態であった。また液晶表示装置としての性能も実施例 3 1 と同様に良好であった。これは本発明に用いられる組成物が基板との密着性に優れるためであると思われる。

[0171] <実施例 3 6>

実施例 3 1 と以下のプロセスのみ変更して、同様の液晶表示装置を得た。すなわち、アルカリ現像方法をパドル現像からシャワー現像に変更しても、得られた硬化膜として、パターンの欠けや剥がれの無い良好な状態であった。また液晶表示装置としての性能も実施例 3 1 と同様に良好であった。これは本発明に用いられる組成物が基板との密着性に優れるためであると思われる。

[0172] <実施例 3 7>

実施例 3 1 と以下のプロセスのみ変更して、同様の液晶表示装置を得た。すなわち、アルカリ性現像液を 0. 4 % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液から 0. 0 4 % の K O H 水溶液に変更しても、得られた硬化膜として、パターンの欠けや剥がれの無い良好な状態であった。また液晶表示装置としての性能も実施例 3 1 同様に良好であった。これは本発明に用いられる組成物が基板との密着性に優れるためであると思われる。

[0173] <実施例 3 8>

実施例 3 1 と以下のプロセスのみ変更して、同様の液晶表示装置を得た。すなわち、現像・リンス後の全面露光の工程を省いて、オーブンにて 230℃で 30 分加熱して硬化膜を得た。得られた液晶表示装置としての性能は実施例 3 1 と同様に良好であった。これは本発明に用いられる組成物が薬品耐性に優れるためであると思われる。生産性を向上させる観点では、全面露光の工程を省くことも好ましい。

[0174] <実施例 3 9>

実施例 3 1 と以下のプロセスのみ変更して、同様の液晶表示装置を得た。すなわち、全面露光の工程とオーブンでの 230℃／30 分加熱工程の間に、100℃で 3 分ホットプレート上で加熱する工程を追加した。得られた液晶表示装置としての性能は実施例 3 1 と同様に良好であった。ホールパターンの形状を整えるという観点で、本工程を追加することも好ましい。

[0175] <実施例 4 0>

実施例 3 1 と以下のプロセスのみ変更して、同様の液晶表示装置を得た。すなわち、現像・リンスの工程と全面露光の工程の間に、100℃で 3 分ホットプレート上で加熱する工程を追加した。得られた液晶表示装置としての性能は実施例 3 1 と同様に良好であった。ホールパターンの形状を整えるという観点で、本工程を追加することも好ましい。

[0176] 薄膜トランジスター（TFT）を用いた有機 EL 表示装置を以下の方法で作製した（図 4 参照）。

ガラス基板 6 上にボトムゲート型の TFT 1 を形成し、この TFT 1 を覆う状態で Si_3N_4 から成る絶縁膜 3 を形成した。次に、この絶縁膜 3 に、ここでは図示を省略したコンタクトホールを形成した後、このコンタクトホールを介して TFT 1 に接続される配線 2（高さ 1.0 μm ）を絶縁膜 3 上に形成した。この配線 2 は、TFT 1 間または、後の工程で形成される有機 EL 素子と TFT 1 とを接続するためのものである。

[0177] さらに、配線 2 の形成による凹凸を平坦化するために、配線 2 による凹凸を埋め込む状態で絶縁膜 3 上へ平坦化膜 4 を形成した。絶縁膜 3 上への平坦

化膜4の形成は、実施例32の感光性樹脂組成物を基板上にスピン塗布し、ホットプレート上でプリベーク（90℃／120秒）した後、マスク上から高圧水銀灯を用いてi線（365nm）を45mJ／cm²（エネルギー強度20mW／cm²）照射した後、アルカリ水溶液（0.4%のTMAH水溶液）にて現像してパターンを形成し、超高圧水銀灯を用いて積算照射量が300mJ／cm²（エネルギー強度：20mW／cm²、i線）となるように全面露光し、230℃／30分間の加熱処理を行った。

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

[0178] 次に、得られた平坦化膜4上に、ボトムエミッション型の有機EL素子を形成した。まず、平坦化膜4上に、ITOからなる第一電極5を、コンタクトホール7を介して配線2に接続させて形成した。その後、レジストを塗布、プリベークし、所望のパターンのマスクを介して露光し、現像した。このレジストパターンをマスクとして、ITOエッチャント用いたウェットエッチングによりパターン加工を行った。その後、レジスト剥離液（リムーバ100、AZエレクトロニックマテリアルズ社製）を用いて前記レジストパターンを50℃で剥離した。こうして得られた第一電極5は、有機EL素子の陽極に相当する。

[0179] 次に、第一電極5の周縁を覆う形状の絶縁膜8を形成した。絶縁膜8には、実施例1の感光性樹脂組成物を用い、前記と同様の方法で絶縁膜8を形成した。この絶縁膜8を設けることによって、第一電極5とこの後の工程で形成する第二電極との間のショートを防止することができる。

[0180] さらに、真空蒸着装置内で所望のパターンマスクを介して、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層を順次蒸着して設けた。次いで、基板上方の全面にAlから成る第二電極を形成した。得られた前記基板を蒸着機から取り出し、封止用ガラス板と紫外線硬化型エポキシ樹脂を用いて貼り合わせることで

封止した。

[0181] 以上のようにして、各有機ＥＬ素子にこれを駆動するためのＴＦＴ１が接続してなるアクティブマトリックス型の有機ＥＬ表示装置が得られた。駆動回路を介して電圧を印加したところ、良好な表示特性を示し、信頼性の高い有機ＥＬ表示装置であることが分かった。

符号の説明

[0182] １：ＴＦＴ（薄膜トランジスタ）

２：配線

３：絶縁膜

４：平坦化膜

５：第一電極

６：ガラス基板

７：コンタクトホール

８：絶縁膜

１０：液晶表示装置

１２：バックライトユニット

１４，１５：ガラス基板

１６：ＴＦＴ

１７：硬化膜

１８：コンタクトホール

１９：ＩＴＯ透明電極

２０：液晶

２２：カラーフィルタ

１００：基板

１０１：感光性樹脂組成物

１０１ａ：解領域

１０１ｂ：ホール端部

１０２：マスク

1 0 3 : 活性光線

1 0 4 : p K a が 3 以下の溶液

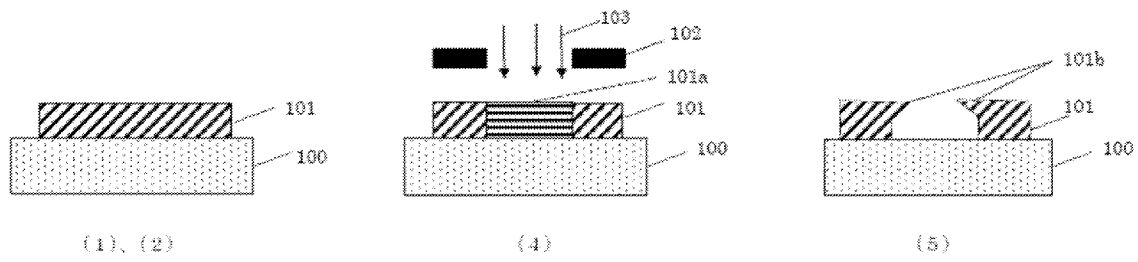
請求の範囲

- [請求項1] (1) 感光性樹脂組成物を基板に塗布する工程、
(2) 感光性樹脂組成物から溶剤を除去する工程、
(3) pK_a が 3 以下の溶液で、溶剤が除去された感光性樹脂組成物を洗浄する工程、
(4) 感光性樹脂組成物を活性光線により露光する工程、
(5) 露光された感光性樹脂組成物を水性現像液により現像する工程、および、
(6) 現像された感光性樹脂組成物を熱硬化するポストバーク工程、を該順に含み、
前記感光性樹脂組成物は、
(A) 下記 (A1) および (A2) の少なくとも一方を満たす重合体を含む重合体成分、
(A1) (a1) 酸基が酸分解性基で保護された残基を有する構成単位、および (a2) 架橋性基を有する構成単位、を有する重合体、
(A2) (a1) 酸基が酸分解性基で保護された残基を有する構成単位を有する重合体、および (a2) 架橋性基を有する構成単位を有する重合体、
(B) 光酸発生剤、および
(C) 溶剤を含有する、硬化膜の製造方法。
- [請求項2] 前記水性現像液がアルカリ性現像液である、請求項 1 に記載の硬化膜の製造方法。
- [請求項3] (a2) 架橋性基を有する構成単位が、エポキシ基、オキセタニル基、 $-NH-CH_2-O-R$ (R は水素原子または炭素数 1 ～ 20 のアルキル基) で表される基およびエチレン性不飽和基よりなる群から選ばれた少なくとも 1 つを含む構成単位を含有する、請求項 1 または 2 に記載の硬化膜の製造方法。
- [請求項4] 前記 pK_a が 3 以下の溶液が有機酸である、請求項 1 ～ 3 のいずれか

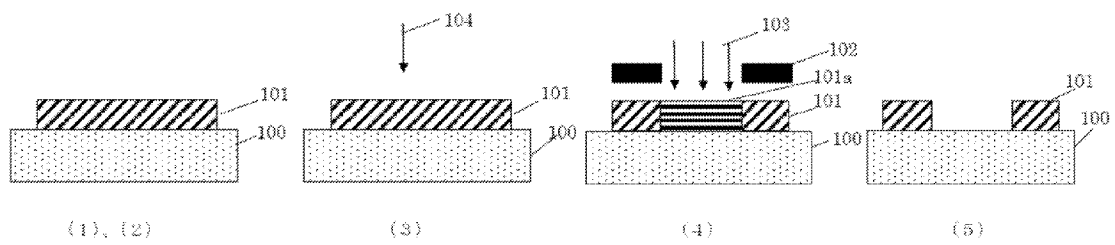
1 項に記載の硬化膜の製造方法。

- [請求項5] 前記有機酸は、フッ素以外のハロゲン原子を実質的に含有していない、請求項4に記載の硬化膜の製造方法。
- [請求項6] 前記現像する工程後、前記ポストバーク工程前に、現像された感光性樹脂組成物を全面露光する工程を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化膜の製造方法。
- [請求項7] 前記硬化膜が、層間絶縁膜である、請求項1～6のいずれか1項に記載の硬化膜の製造方法。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の硬化膜の製造方法により形成された硬化膜。
- [請求項9] 請求項8に記載の硬化膜を有する有機EL表示装置または液晶表示装置。

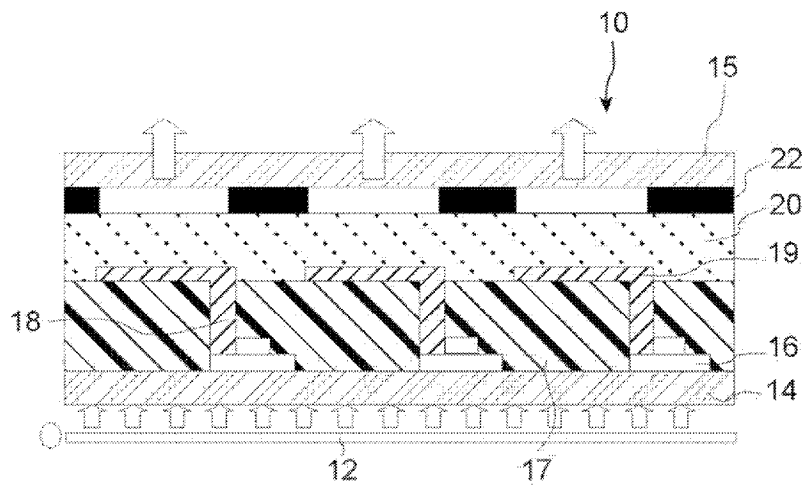
[図1]



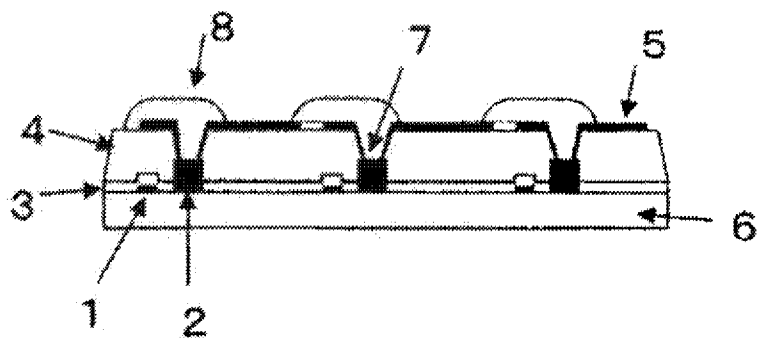
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082531

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/38(2006.01)i, C08F212/14(2006.01)i, C08F220/26(2006.01)i, C08F220/28(2006.01)i, C08F220/56(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/40(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/22(2006.01)i,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/00-7/18, G03F7/26-7/42, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A X	JP 2011-209681 A (Fujifilm Corp.), 20 October 2011 (20.10.2011), claims & CN 102043333 A & KR 10-2011-0042006 A	1-7 8-9
A	JP 05-341536 A (Toshiba Corp.), 24 December 1993 (24.12.1993), claims; paragraphs [0020] to [0021] (Family: none)	1-9
A	JP 2002-148820 A (Clariant (Japan) Kabushiki Kaisha), 22 May 2002 (22.05.2002), claims; paragraph [0005]; examples & US 2004/0053170 A1 & EP 1338923 A1 & WO 2002/041081 A1 & TW 583517 B & CN 1474962 A & MY 140694 A	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 December, 2013 (17.12.13)

Date of mailing of the international search report

07 January, 2014 (07.01.14)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082531

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-231197 A (Mitsubishi Electric Corp.), 22 August 2000 (22.08.2000), claims; paragraph [0021] & US 6255225 B1	1-9
A	JP 2005-277053 A (Toshiba Corp.), 06 October 2005 (06.10.2005), claims; paragraphs [0012] to [0015] & US 2005/0221234 A1 & US 2009/0190114 A1 & US 2011/0075119 A1 & NL 1028595 A & CN 1674228 A & NL 1028595 C & NL 1028595 A1	1-9
A	JP 06-267838 A (Hitachi, Ltd., Hitachi Metals, Ltd.), 22 September 1994 (22.09.1994), claims; paragraph [0011] (Family: none)	1-9
A	JP 05-040346 A (NEC Corp.), 19 February 1993 (19.02.1993), claims; paragraphs [0012] to [0014] (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082531

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

G02F1/1333(2006.01)n

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082531

It cannot be considered that the expression "a solution having a pKa value of 3 or less" recited in claim 1 is correct technically.

That is, an acid dissociation constant Ka is a dissociation constant of an acid. Therefore, it cannot be considered that the property of "a solution" can be defined by a pKa value.

(Does this expression mean "a solution containing an acid having a pKa value of 3 or less"?)

Consequently, the invention of claim 1 is unclear.

The inventions of other claims, which refer to claim 1, are also unclear.

It cannot be considered that the expression "the solution having a pKa value of 3 or less is an organic acid" recited in claim 4 is correct technically.

This is because that "a solution" cannot be categorized as "an acid".

(Does this expression mean "in a solution containing an acid having a pKa value of 3 or less, the acid is an organic acid"?)

Consequently, the invention of claim 4 is unclear.

The inventions of other claims, which refer to claim 4, are also unclear.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））															
Int.Cl. G03F7/38(2006.01)i, C08F212/14(2006.01)i, C08F220/26(2006.01)i, C08F220/28(2006.01)i, C08F220/56(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/40(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/22(2006.01)i, G02F1/1333(2006.01)n															
B. 調査を行った分野															
調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））															
Int.Cl. G03F7/00-7/18 G03F7/26-7/42 H01L21/027															
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの															
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 1 3 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 1 3 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 1 3 年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年	日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年				
日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年														
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年														
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年														
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年														
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）															
C. 関連すると認められる文献															
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号													
A X	JP 2011-209681 A（富士フイルム株式会社）2011.10.20, 特許請求の範囲 & CN 102043333 A & KR 10-2011-0042006 A	1 - 7 8 - 9													
A	JP 05-341536 A（株式会社東芝）1993.12.24, 特許請求の範囲, 【0 0 2 0】 - 【0 0 2 1】（ファミリーなし）	1 - 9													
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献														
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの														
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの														
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの														
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献														
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 1 7 . 1 2 . 2 0 1 3		国際調査報告の発送日 0 7 . 0 1 . 2 0 1 4													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 石附 直弥 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1	2 H 4 0 0 6												

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-148820 A (クラリアント ジャパン 株式会社) 2002.05.22, 特許請求の範囲, 【0005】, 実施例 & US 2004/0053170 A1 & EP 1338923 A1 & WO 2002/041081 A1 & TW 583517 B & CN 1474962 A & MY 140694 A	1 - 9
A	JP 2000-231197 A (三菱電機株式会社) 2000.08.22, 特許請求の範 囲, 【0021】 & US 6255225 B1	1 - 9
A	JP 2005-277053 A (株式会社東芝) 2005.10.06, 特許請求の範囲, 【0 012】 - 【0015】 & US 2005/0221234 A1 & US 2009/0190114 A1 & US 2011/0075119 A1 & NL 1028595 A & CN 1674228 A & NL 1028595 C & NL 1028595 A1	1 - 9
A	JP 06-267838 A (株式会社日立製作所, 日立金属株式会社) 1994.09.22, 特許請求の範囲, 【0011】 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 05-040346 A (日本電気株式会社) 1993.02.19, 特許請求の範囲, 【0012】 - 【0014】 (ファミリーなし)	1 - 9

請求項 1 の「 pK_a が 3 以下の溶液」という表現は、技術的に正しくないと認められる。つまり、酸解離定数 K_a は、ある酸の解離定数であるのだから、「溶液」の性質を pK_a で定義することはできないと認められる。（「 pK_a が 3 以下の酸を含む溶液」を意味するのか？）

したがって、請求項 1 に係る発明は明瞭でない。請求項 1 を引用するその他の請求項に係る発明も同様に明瞭でない。

請求項 4 の「前記 pK_a が 3 以下の溶液が有機酸である」という表現は、技術的に正しくないと認められる。「溶液」が「有機酸」にはならないからである。（「 pK_a が 3 以下の酸を含む溶液の当該酸が有機酸である」を意味するのか？）

したがって、請求項 4 に係る発明は明瞭でない。請求項 4 を引用するその他の請求項に係る発明も同様に明瞭でない。