

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年12月11日 (11.12.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/149947 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (74) 代理人: 高松 猛, 外(TAKAMATSU, Takeshi et al.);
〒1050004 東京都港区新橋三丁目7番9号川辺ビル
航栄特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/060388
- (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2008年6月5日 (05.06.2008)
- (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2007-149217 2007年6月5日 (05.06.2007) JP
特願2007-249785 2007年9月26日 (26.09.2007) JP
特願2008-146385 2008年6月4日 (04.06.2008) JP
- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP];
〒1060031 東京都港区西麻布2丁目26番30号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 滝田 敏 (TAKITA, Satoshi).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND METHOD OF FORMING CURED FILM THEREFROM

(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) Abstract: A positive photosensitive resin composition characterized by comprising: a resin which comprises a specific acrylic structural unit having an acid-dissociable group and yielding a carboxy group upon dissociation of the acid-dissociable group and a structural unit having a functional group capable of reacting with a carboxy group to form a covalent bond, and which is insoluble or sparingly soluble in alkalis and becomes alkali-soluble upon dissociation of the acid-dissociable group; and a compound which generates an acid upon irradiation with actinic rays or a radiation. Also provided is a method of forming a cured film from the composition. The positive photosensitive resin composition is excellent in sensitivity, film thickness retention, and storage stability. The method, which is for forming a cured film from the positive photosensitive resin composition, can give a cured film excellent in heat resistance, adhesion, transmittance, etc.

(57) 要約: 本発明は、酸解離性基が解離することで、カルボキシ基を生じる特定のアクリル酸系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、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、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含有することを特徴とす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。該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、該ポジ型感光性樹脂組成物を用いた硬化膜形成方法により、耐熱性、密着性、透過率などに優れた硬化膜を提供できる。

明 細 書

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

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

- [0002] 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。

- [0003] 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な樹脂、(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。

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

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

- [0004] 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。

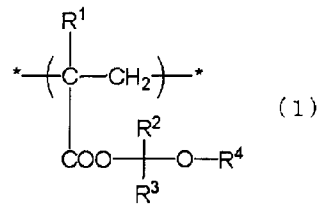
課題を解決するための手段

- [0005] 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。

- [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]



[0008] 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。

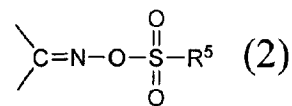
R^4 は、置換されていても良い、直鎖状あるいは分岐状アルキル基、シクロアルキル基、又はアラルキル基を表す。

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。

[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]

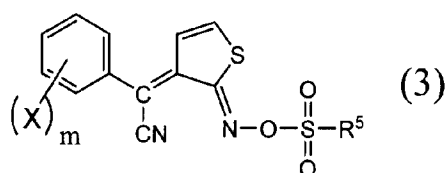


[0011] 一般式(2)に於いて、

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]



[0013] 一般式(3)に於いて、

R^5 は、式(2)における 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。

[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。

(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。

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。

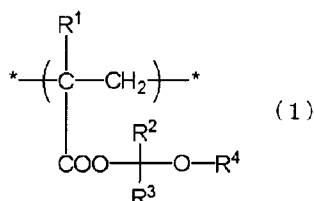
発明を実施するための最良の形態

[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。

[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、更にそれ以外の樹脂を含有してもよい。ここで、酸解離性基とは酸の存在下で解離することが可能な官能基を表す。

[0021] [化4]



[0022] 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。

[0023] 一般式(1)に於ける、 R^1 は水素原子若しくはメチル基が好ましい。

R^2 及び 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。

R^2 及び 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。

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。

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。

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。

R^2 と R^4 が連結して環状エーテルを形成する際には、 R^1 と 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。

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。

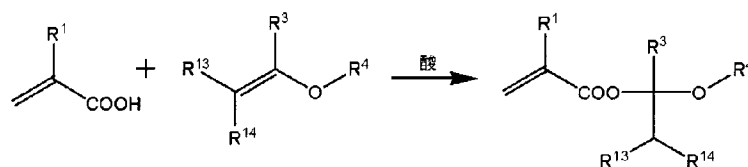
[0024] 一般式(1)で表される構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体としては、例えば、1-アルコキシアルキルアクリレート、1-アルコキシアルキルメタクリレート、1-(ハロアルコキシ)アルキルアクリレート、1-(ハロアルコキシ)アルキルメタクリレート、1-(アラルキルオキシ)アルキルアクリレート、1-(アラルキルオキシ)アルキルメタクリレート、テトラヒドロピラニルアクリレート、テトラヒドロピラニルメタクリレートなどが挙げられる。これらの中で、1-アルコキシアルキルアクリレート、1-アルコキシアルキルメタクリレート、テトラヒドロピラニルアクリレート、テトラヒドロピラニルメタク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。

[0025] 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-クロロエトキシ)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、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]



[0027] ここで、R¹、R³及びR⁴は、一般式(1)におけるR¹、R³及びR⁴に対応し、R¹³及びR¹⁴は、-CH(R¹³)(R¹⁴)として、一般式(1)におけるR²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(R²)(R³)OR⁴)が解離し、(A)成分の側鎖にカルボキシル基が生成する。

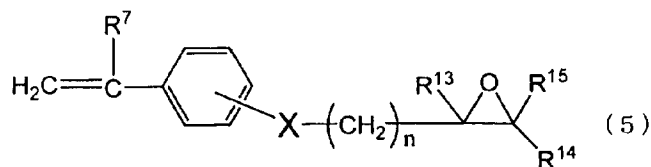
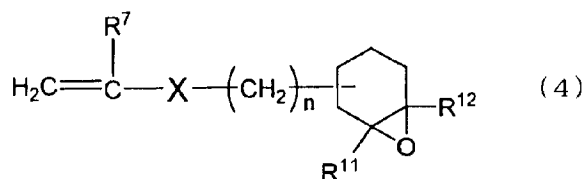
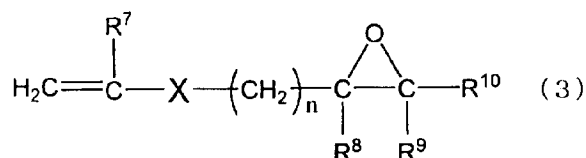
本発明の(A)成分中に含まれるカルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る官能基を有する構造単位における、「カルボキシルと反応して共有結合を形成し得る官能基」とは、上記のように(A)成分の側鎖に生成するカルボキシル基と加熱処理により、反応し、共有結合を形成する官能基を意味する。

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。

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] [化6]



[0031] 一般式(3)～(5)中、Xは2価の有機基を表し、例えば、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{COO}-$ などの有機基が挙げられる。

R^7 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。

$\text{R}^8 \sim \text{R}^{15}$ 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。

[0032] 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-

エポキシヘブチルなどの(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、 α -メチル-o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 α -メチル-m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 α -メチル-p-ビニルベンジルグリシジルエーテルなどのビニルベンジルグリシジルエーテル類;p-ビニルフェニルグリシジルエーテル、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ルエーテル、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。

[0033] 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返し単位中、10~90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、 α -メチルスチレン、アセトキシスチレン、 α -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。

[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、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。

[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

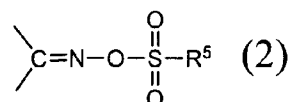
本発明で使用される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(「(B)成分」ともいう)としては、例えば、スルホニウム塩やヨードニウム塩、ジアゾメタン化合物、イミドスルホネート化合物、オキシムスルホネート化合物などを挙げることができ、単独又は2種類以上を組合わせて使用することができる。

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、

R⁵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。

R⁵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。

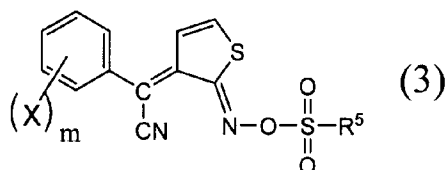
R⁵のアルキル基としては、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状アルキル基が好ましい。シクロアルキル基としては炭素数3～10のシクロアルキル基が好ましい。

R⁵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。

R⁵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。R⁵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。

[0042] [化8]



[0043] 一般式(3)に於いて、

R⁵は、式(2)におけるR⁵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。

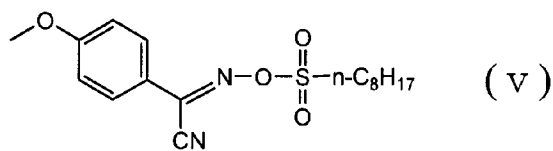
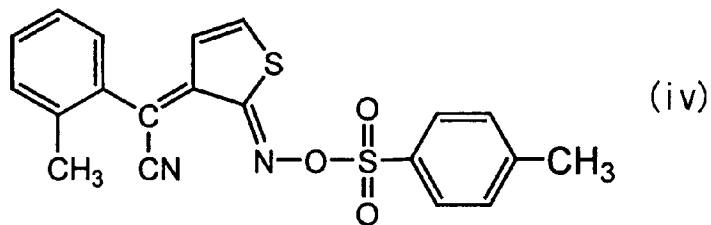
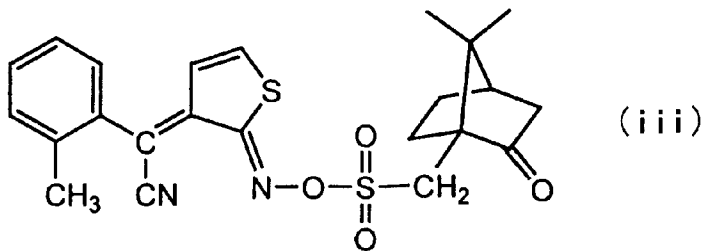
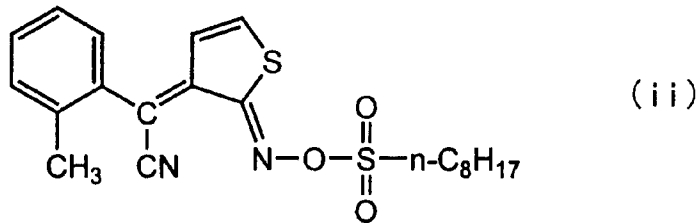
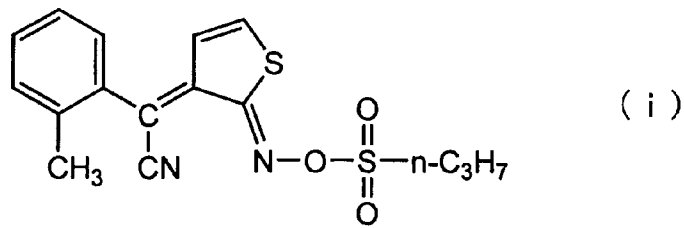
Xとしてのハロゲン原子は、塩素原子若しくはフッ素原子が好ましい。

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]



[0047] 化合物(i)～(v)は、市販品として、入手することができる。

[0048] (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、 γ -グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、 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。

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更により好ましい。

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、基板とのテーパー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シド、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-ジアザビスクロ[4, 3, 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビスクロ[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。
- [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。
- [0057] 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。
- [0058] <界面活性剤>
- 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、KP(信越化学工業製)、ポリフロー(共栄社化学製)、エフトップ(JEMCO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)、PolyFox(OMNOVA社製)等の各シリーズを挙げることができる。

[0059] 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。

[0060] <可塑剤>

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。

[0061] 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。

[0062] <溶剤>

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、

(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；

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

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

(シ)ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジ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、ジ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；

(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；

(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；

(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)γ-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。

[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] (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。

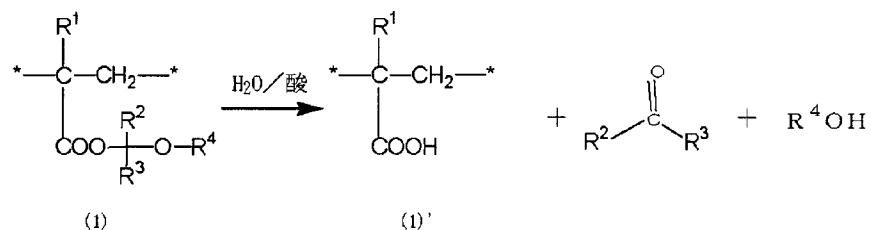
[0065] <硬化膜の形成方法>

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] 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 μ m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。

[0071] <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。

[0072] <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300nm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。

[0073] <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5～30分間、オーブンならば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。

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、溶液中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-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、溶液中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であつ

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。

[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、溶液中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-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 (M_w/M_n) は1.8であった。

[0078] [合成例4:A-4の合成]

アクリル酸1-エトキシエチル43.3g(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、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、溶液中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。

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(M_w/M_n)は1.7であった。

[0079] [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76.4g(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)35.3g(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°C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。

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(M_w/M_n)は1.8であった。

[0080] [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57.0g(0.36モル)、p-ビニルフェニルグリシジルエーテル31.7g(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°C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。

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。

[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、溶液中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-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。

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]

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)

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、溶液中に含まれるヘプタンとメチルイソブチルケトンを経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。

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、溶液中に含まれるヘプタンとメチルイソブチルケトンを経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。

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、分子量分布(Mw/Mn)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66.4g(0.42モル)、メタクリル酸ベンジル31.7g(0.18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、溶液中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'-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。

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(Mw/Mn)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) 72.1gとエチルビニルエーテル16.4gおよび酢酸エチル300mlを500ml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、酢酸エチルを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。

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(Mw/Mn)は1.2であった。

[合成比較例4:A'-12の合成]

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 α -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(Mw/Mn)は1.9であった。

[0086] [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 μm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。

[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3 μm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5 μm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(E_{opt})を感度とした。

[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ェ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 $18\text{mW}/\text{cm}^2$ 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°C 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 $10\mu\text{m}$ 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、オーブン中で 220°C で1時間加熱し、加熱硬化膜をガラス基板上に形成した。

[0091] 加熱硬化前後のボトム寸法の変化率($1 - \text{加熱硬化膜のボトム寸法} \div \text{現像後のボトム寸法}$) $\times 100(\%)$ 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。

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。

[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	—	—

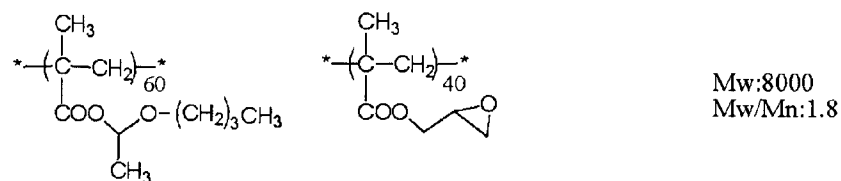
[0093] 表1中に記載されている(A)成分、(B)成分、(C)成分、塩基性化合物及び溶剤は、下記の通りである。

[0094] (A)成分

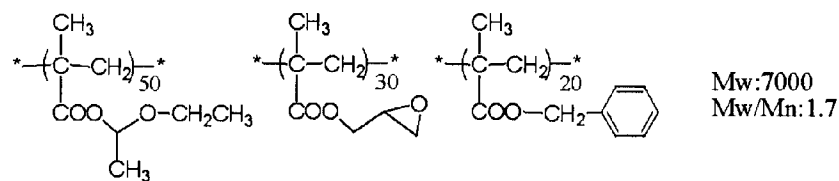
構成単位の右側の数値は、構成単位のモル比を表す。

[0095] [化11]

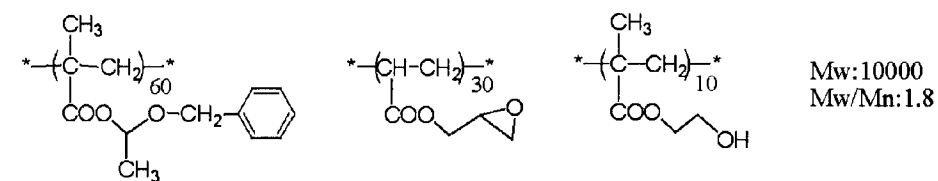
A-1 :



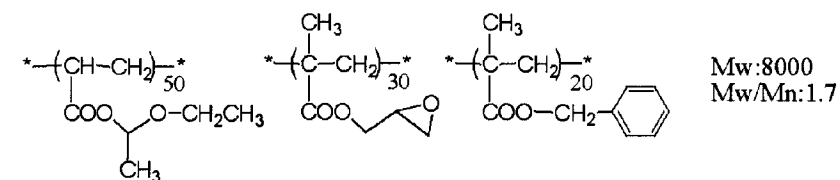
A-2 :



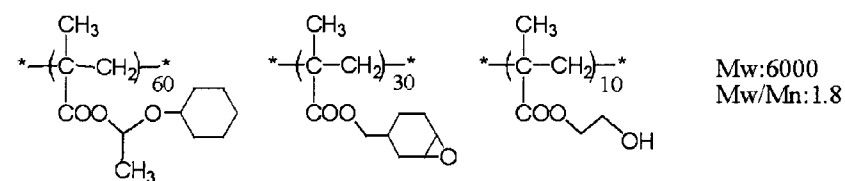
A-3 :



A-4 :

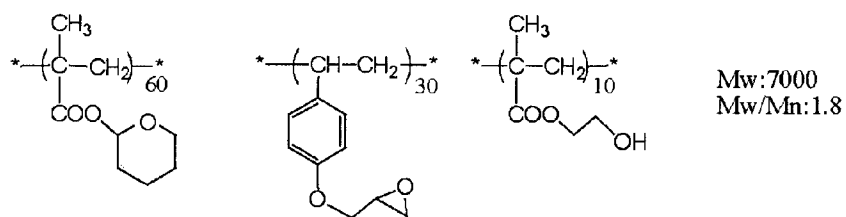


A-5 :

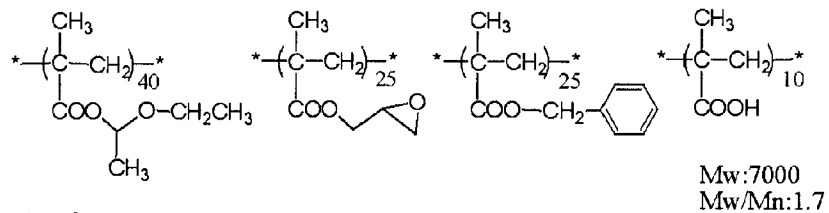


[0096] [化12]

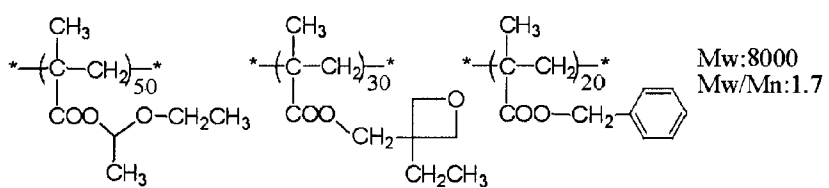
A-6 :



A-7 :

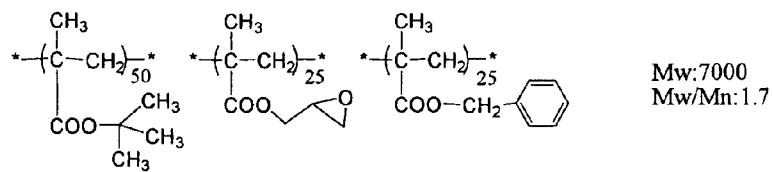


A-8 :

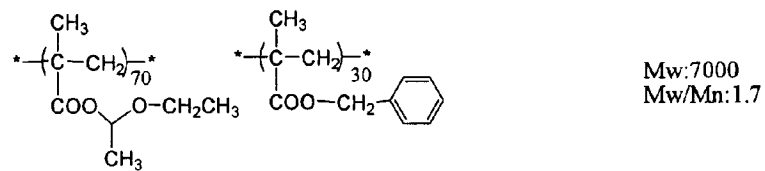


[0097] [化13]

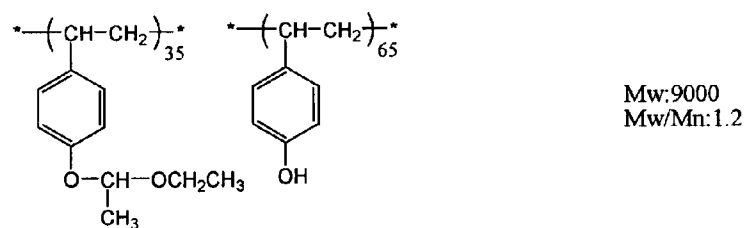
A' - 9 :



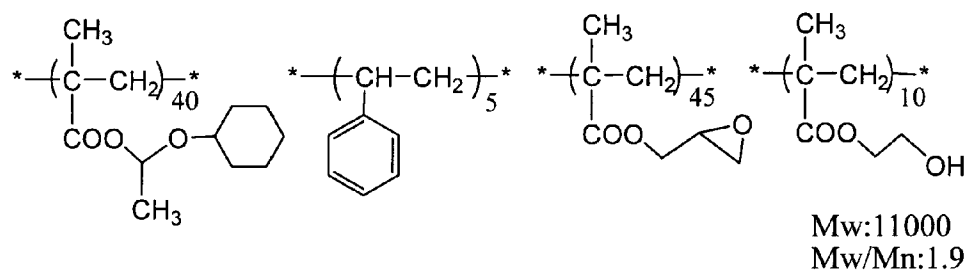
A' - 10 :



A' - 11 :



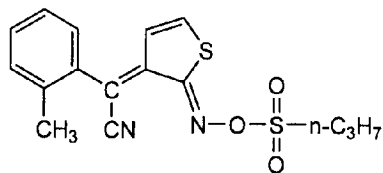
A' - 12 :



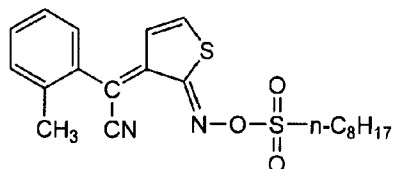
[0098] (B)成分

[0099] [化14]

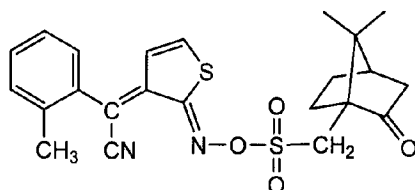
B1:IRGACURE PAG 103 (チバスペシャリティーケミカルズ社製)



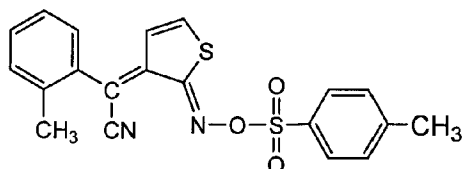
B2:IRGACURE PAG 108 (チバスペシャリティーケミカルズ社製)



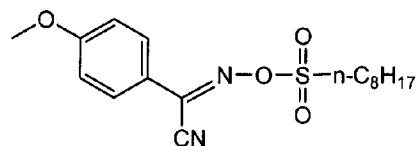
B3:CGI 1380 (チバスペシャリティーケミカルズ社製)



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



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

[0100] (C)成分

C1: γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

C2: β -(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

C3: γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

[0101] [塩基性化合物]

D1:4-ジメチルアミノピリジン

D2:1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン

[0102] [溶剤]

E1:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

E2:ジエチレングリコールジメチルエーテル

E3: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]

F1:フロラード F-430(スリーエム社製)

F2:メガファック R-08(大日本インキ化学工業製)

F3:PolyFox PF-6320(OMNOVA社製)

[0103] [表2]

表 2

	現像液濃度 (質量%)	保存 安定性	感度(E _{opt}) (mJ/cm ²)	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 ^a			○	○
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	○	×	○

[0104] 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。

産業上の利用可能性

[0105] 本発明が提供する、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、そし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有用である。

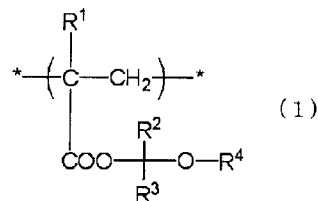
[0106] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2007年6月5日出願の日本特許出願(特願2007-149217)、2007年9月26日出願の日本特許出願(特願2007-249785)、2008年6月4日出願の日本特許出願(特願2008-146385)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

- [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。

[化1]



一般式(1)に於いて、

R¹は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。

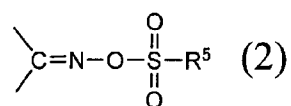
R²及びR³は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖状あるいは分岐状アルキル基、又はシクロアルキル基を表す。但し、R²及びR³の少なくとも一つは、直鎖状あるいは分岐状アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R⁴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。

R²またはR³と、R⁴とが連結して環状エーテルを形成してもよい。

- [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請求項1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請求項1記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[化2]

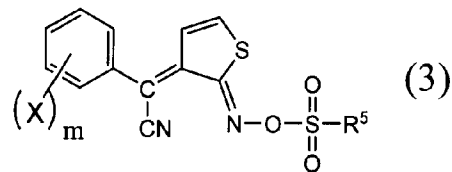


一般式(2)に於いて、

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請求項1に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[化3]



一般式(3)に於いて、

R^5 は、式(2)における 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。

- [5] (C)密着助剤を更に含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。
- [6] 請求項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。
- [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請求項6に記載の硬化膜形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/060388

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/039(2006.01)i, C08F220/28(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, H01L21/027(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)

G03F7/039, C08F220/28, G03F7/004, 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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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.
X Y	JP 2004-264623 A (JSR Corp.), 24 September, 2004 (24.09.04), Claims 1, 3, 4; Par. Nos. [0007], [0011] to [0014], [0016], [0019], [0020], [0028], [0051], [0060], [0062], [0064] to [0080] (Family: none)	1, 2, 5-7 3, 4
X A	JP 2003-222999 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 August, 2003 (08.08.03), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0009], [0019], [0021] (Family: none)	1, 2 3-7
Y	JP 2002-202603 A (JSR Corp.), 19 July, 2002 (19.07.02), Claim 1; Par. No. [0004] (Family: none)	3, 4

☒ 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
18 August, 2008 (18.08.08)

Date of mailing of the international search report
26 August, 2008 (26.08.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/060388

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-508774 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 19 March, 2002 (19.03.02), Claims 1, 3, 11, 13; examples 25 to 31, 35 to 40 & US 6004724 A & EP 993445 A & WO 1999/001429 A1	3, 4
Y A	JP 9-230588 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 05 September, 1997 (05.09.97), Claim 1; Par. Nos. [0008], [0070] & US 5902713 A & US 6022666 A & US 6063953 A & EP 780729 A1	3 4
Y A	JP 6-67433 A (CIBA-Geigy AG.), 11 March, 1994 (11.03.94), Claims 1, 2; Par. Nos. [0006], [0017] & US 5759740 A & US 5627011 A & EP 571330 A1	3 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/060388

The scope of claim 1 is unclear because the term "a functional group capable of reacting with a carboxy group to form a covalent bond" given in claim 1 is a mere expression of capacity.

The description merely includes the following statement in paragraph [0028]: "include an epoxy group and an oxetane group, and an epoxy group is especially preferred." The functional group is not sufficiently supported with respect to other groups.

An international search was made for claim 1 in which the functional group is an epoxy or oxetane group.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/039(2006.01)i, C08F220/28(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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. G03F7/039, C08F220/28, G03F7/004, 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

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 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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 請求の範囲の番号
X Y	JP 2004-264623 A（J S R株式会社）2004. 09. 24, 請求項 1, 3, 4, [0007], [0011]-[0014], [0016], [0019], [0020], [0028], [0051], [0060], [0062], [0064]-[0080]（ファミリーなし）	1, 2, 5-7 3, 4
X A	JP 2003-222999 A（住友化学工業株式会社）2003. 08. 08, 請求項 1-5, [0009], [0019], [0021]（ファミリーなし）	1, 2 3-7
Y	JP 2002-202603 A（J S R株式会社）2002. 07. 19, 請求項 1, [0004]（ファミリーなし）	3, 4

☒ 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。

* 引用文献のカテゴリー

「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
「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
「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）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 8 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 8 . 2 0 0 8

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）

伊藤 裕美

2 H

9 5 1 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-508774 A (チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング グ インコーポレーテッド) 2002. 03. 19, 請求項 1, 3, 11, 13, 実施例 25-31, 35-40 & US 6004724 A & EP 993445 A & WO 1999/001429 A1	3, 4
Y A	JP 9-230588 A (東京応化工業株式会社) 1997. 09. 05, 請求項 1, [0008], [0070] & US 5902713 A & US 6022666 A & US 6063953 A & EP 780729 A1	3 4
Y A	JP 6-67433 A (チバガイギー アクチエンゲゼルシャフト) 1994. 03. 11, 請求項 1, 2, [0006], [0017] & US 5759740 A & US 5627011 A & EP 571330 A1	3 4

請求の範囲1記載の「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」は、可能性で表現しているのみであるから、その範囲が明瞭ではない。

そして、明細書段落[0028]に、「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。」と記載されているだけであって、その他の基について、十分な裏付を有さない。

なお、国際調査は、エポキシ基、オキセタン基に対して、行った。