



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112639618 B

(45) 授权公告日 2025.01.28

(21) 申请号 201980056292.1

(72) 发明人 铃木朋哉 安达勋

(22) 申请日 2019.07.30

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112639618 A

11247

(43) 申请公布日 2021.04.09

专利代理人 李渊茹 段承恩

(30) 优先权数据

2018-162055 2018.08.30 JP

(51) Int.CI.

G03F 7/033 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08F 220/06 (2006.01)

2021.02.26

G02B 1/04 (2006.01)

G02B 3/00 (2006.01)

G03F 7/027 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/029854 2019.07.30

(56) 对比文件

CN 105765458 A, 2016.07.13

(87) PCT国际申请的公布数据

JP 2010020077 A, 2010.01.28

W02020/044918 JA 2020.03.05

JP 2011002655 A, 2011.01.06

(73) 专利权人 日产化学株式会社

JP 2014002285 A, 2014.01.09

地址 日本东京都

审查员 叶楠

权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

负型感光性树脂组合物

(57) 摘要

本发明的课题是提供新的负型感光性树脂组合物。解决手段是一种负型感光性树脂组合物，其含有下述(A)成分、相对于该(A)成分100质量%为80质量%~90质量%的下述(B)成分、相对于该(B)成分的总量100质量%为3质量%~20质量%的下述(C)成分、以及溶剂。(A)成分：碱溶性聚合物，(B)成分：1分子中具有2个以上选自丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、烯丙基和乙烯基中的聚合性基的至少2种交联性化合物，(C)成分：至少1种光聚合引发剂。

1. 一种微透镜的制作方法,其具有下述工序:将微透镜形成用负型感光性树脂组合物涂布在基板上,在80~100℃进行预烘烤而形成树脂膜的工序;通过掩模将所述树脂膜进行曝光的工序;将所述曝光后的树脂膜使用碱性显影液进行显影的工序;将所述显影后的树脂膜的整面进行曝光的工序;以及将所述显影后的树脂膜的整面进行曝光的工序之后或该工序之前,将该树脂膜在80~100℃进行后烘烤的工序,

所述微透镜形成用负型感光性树脂组合物含有下述(A)成分、相对于该(A)成分100质量%为80质量%~90质量%的下述(B)成分、相对于该(B)成分的总量100质量%为3质量%~20质量%的下述(C)成分、以及溶剂,

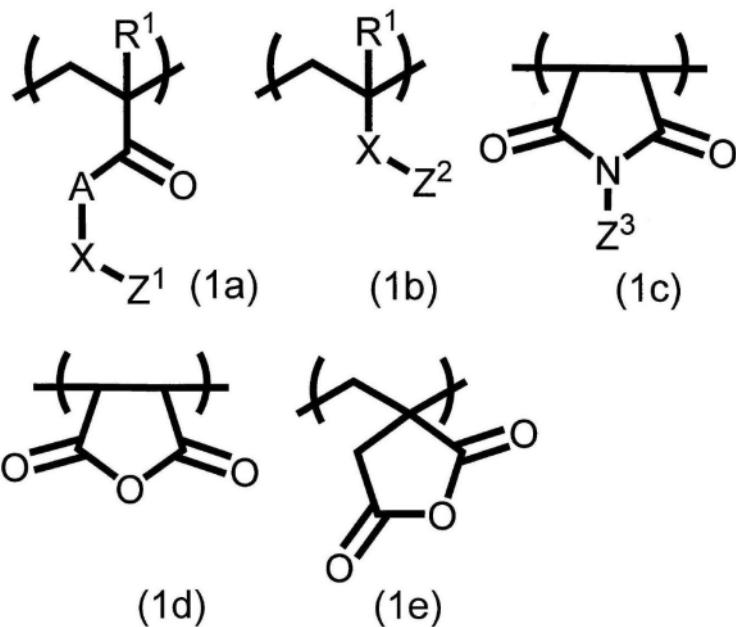
(A) 成分:碱溶性聚合物,

(B) 成分:1分子中具有2个以上选自丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基中的聚合性基的至少2种交联性化合物,所述至少2种交联性化合物包含1分子中具有2个所述聚合性基的交联性化合物和1分子中具有3个以上所述聚合性基的交联性化合物,1分子中具有3个以上所述聚合性基的交联性化合物为所述聚合性基的数目不同的2种以上交联性化合物的组合,

(C) 成分:至少1种光聚合引发剂。

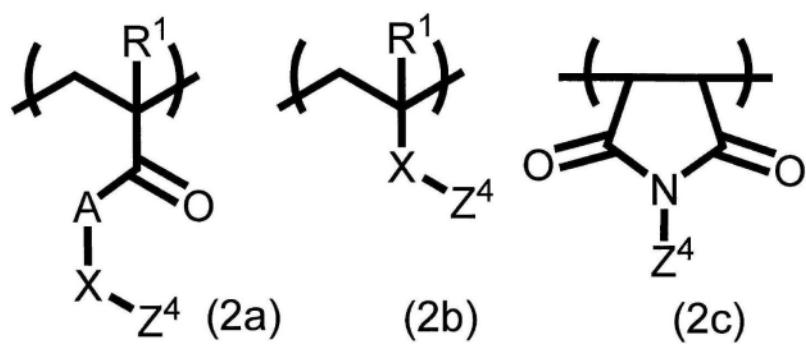
2. 根据权利要求1所述的微透镜的制作方法,所述聚合性基为丙烯酰氧基。

3. 根据权利要求1或2所述的微透镜的制作方法,所述碱溶性聚合物具有选自下述式(1a)、式(1b)、式(1c)、式(1d)和式(1e)中的结构单元,



式中,R¹表示氢原子或甲基,A表示-0-基或-NH-基,X表示单键、碳原子数1~3的亚烷基、或包含碳原子数1~3的亚烷基氧基的二价连接基,Z¹表示羟基苯基或羧基苯基,Z²表示羟基苯基、羧基苯基或羧基,Z³表示氢原子、羟基苯基或羧基苯基。

4. 根据权利要求3所述的微透镜的制作方法,所述碱溶性聚合物为进一步具有与所述结构单元不同的、选自下述式(2a)、式(2b)和式(2c)中的结构单元的共聚物,



式中,R¹、A和X与权利要求3中记载的定义的含义相同,Z⁴表示碳原子数1~3的直链状的有机基、或碳原子数3~14的支链状或环状的有机基。

负型感光性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及含有碱溶性聚合物、至少2种交联性化合物、至少1种光聚合引发剂、和溶剂的负型感光性树脂组合物。特别是涉及用于形成微透镜的负型感光性树脂组合物。

背景技术

[0002] 一直以来,在CCD/CMOS图像传感器等电子器件中,为了使聚光效率提高而设置微透镜。作为CCD/CMOS图像传感器用微透镜的制作方法之一,已知回蚀法(专利文献1和专利文献2)。即,通过在形成于滤色器上的微透镜用树脂层上形成抗蚀剂图案,通过热处理将该抗蚀剂图案回流而形成透镜图案。以将该抗蚀剂图案回流而形成的透镜图案作为蚀刻掩模,将下层的微透镜用树脂层回蚀,将透镜图案形状转印于微透镜用树脂层,从而制作微透镜。对这样的微透镜要求耐化学品种性、高透明性等各种特性。

[0003] 此外,仅在CCD/CMOS图像传感器、液晶显示器、和有机EL显示器等电子器件元件上的任意位置将膜进行图案形成的情况下,要求光刻性。对于这样的感光性材料,要求可以以低曝光量形成图案(灵敏度特性)、和可以抑制碱显影后残渣的产生。

[0004] 另外,提出了含有马来酰亚胺系共聚物的微透镜形成用感光性树脂组合物(专利文献3)、含有三嗪骨架的正型抗蚀剂组合物(专利文献4)。然而,这些专利文献为了满足上述各种特性、特别是耐溶剂性,需要超过100℃,例如140℃~260℃的高温加热,不能够通过100℃以下的低温加热而满足上述特性。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平1-10666号公报

[0008] 专利文献2:日本特开平6-112459号公报

[0009] 专利文献3:日本专利第5867735号公报

[0010] 专利文献4:日本专利第5673963号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 本发明是基于上述情况而提出的,其所要解决的课题是提供,在100℃的烘烤温度下获得的膜可以显著改善高透明性、耐溶剂性、灵敏度特性、和未曝光部的残渣的负型感光性树脂组合物。

[0013] 用于解决课题的方法

[0014] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果完成了本发明。即,本发明是一种负型感光性树脂组合物,其含有下述(A)成分、相对于该(A)成分100质量%为80质量%~90质量%的下述(B)成分、相对于该(B)成分的总量100质量%为3质量%~20质量%的下述(C)成分、以及溶剂。

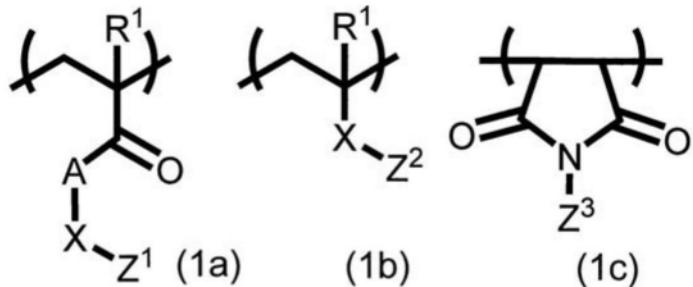
[0015] (A)成分:碱溶性聚合物

[0016] (B) 成分: 1分子中具有2个以上选自丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、烯丙基和乙烯基中的聚合性基的至少2种交联性化合物

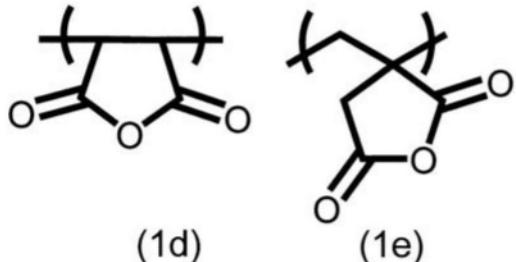
[0017] (C) 成分: 至少1种光聚合引发剂

[0018] 上述至少2种交联性化合物例如包含1分子中具有2个丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基作为上述聚合性基的交联性化合物、和1分子中具有3个以上丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基作为上述聚合性基的交联性化合物。

[0019] 上述碱溶性聚合物例如具有选自下述式(1a)、式(1b)、式(1c)、式(1d)和式(1e)中的结构单元。



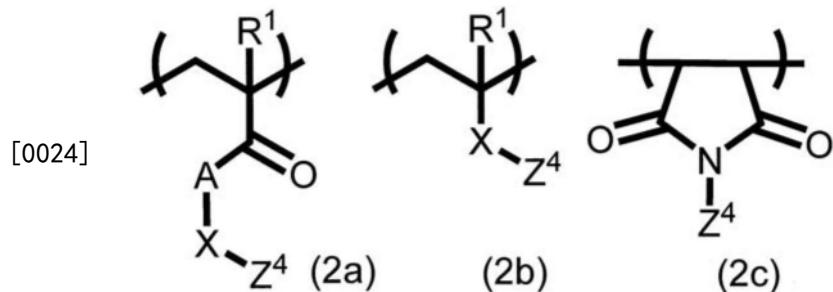
[0020]



[0021] (式中, R¹表示氢原子或甲基,A表示-0-基或-NH-基,X表示单键、碳原子数1~3的亚烷基、或包含碳原子数1~3的亚烷基氧基的二价连接基,Z¹表示羟基苯基或羧基苯基,Z²表示羟基苯基、羧基苯基或羧基,Z³表示氢原子、羟基苯基或羧基苯基。)

[0022] 上述二价连接基例如表示上述碳原子数1~3的亚烷基氧基、或2个以上该碳原子数1~3的亚烷基氧基结合而成的基团。

[0023] 上述碱溶性聚合物例如为进一步具有与上述结构单元不同的、选自下述式(2a)、式(2b)和式(2c)中的结构单元的共聚物。



[0024] (式中, R¹表示氢原子或甲基,A表示-0-基或-NH-基,X表示单键、碳原子数1~3的亚烷基、或包含碳原子数1~3的亚烷基氧基的二价连接基,Z⁴表示碳原子数1~3的直链状的有机基、或碳原子数3~14的支链状或环状的有机基。)

[0026] 上述二价连接基例如表示上述碳原子数1~3的亚烷基氧基、或2个以上该碳原子数1~3的亚烷基氧基结合而成的基团。上述有机基可以具有至少1个氮原子、氧原子等杂原

子,也可以在2个碳原子之间或碳原子与杂原子之间具有双键或三键。作为上述环状的有机基,可举出例如,芳香族烃基、脂环式烃基、桥环烃基、杂环基。

[0027] 本发明的负型感光性树脂组合物例如用于形成微透镜。

[0028] 此外,本发明为微透镜的制作方法,其具有下述工序:将上述负型感光性树脂组合物涂布在基板上,进行预烘烤而形成树脂膜的工序;通过掩模将上述树脂膜进行曝光的工序;将上述曝光后的树脂膜使用碱性显影液进行显影的工序;以及将上述显影后的树脂膜的整面进行曝光的工序。

[0029] 在将上述显影后的树脂膜的整面进行曝光的工序之后或该工序之前,可以进一步具有将该树脂膜进行后烘烤的工序。

[0030] 发明的效果

[0031] 本发明的负型感光性树脂组合物通过将碱溶性聚合物、至少2种交联性化合物、和至少1种光聚合引发剂的添加量最佳化,从而使用该组合物在100℃的烘烤温度下获得的膜可以为高透明,并且为高灵敏度、未曝光部的残渣少、耐溶剂性也优异的膜。因此,本发明的负型感光性树脂组合物作为形成微透镜的材料是适合的。

具体实施方式

[0032] 本发明为含有(A)成分、相对于该(A)成分100质量%为80质量%~90质量%的(B)成分、相对于该(B)成分的总量100质量%为3质量%~20质量%的(C)成分、以及溶剂的负型感光性树脂组合物。以下,说明本发明的各成分的详细内容。从本发明的负型感光性树脂组合物除去溶剂后的固体成分通常为1质量%~50质量%。在本说明书中,将除溶剂以外的本发明的负型感光性树脂组合物的成分定义为固体成分。

[0033] <(A)成分>

[0034] 本发明的负型感光性树脂组合物中的(A)成分为碱溶性聚合物。该聚合物为包含具有碱溶性基的单体和任意其它单体的原料单体的聚合物。(A)成分的碱溶性聚合物只要具有碱溶性基即可,对构成该聚合物的高分子的主链的骨架和侧链的种类等没有特别限定。上述碱溶性聚合物的重均分子量例如为1000~50000,优选为3000~40000。另外,重均分子量为通过凝胶渗透色谱(GPC),使用聚苯乙烯作为标准试样而获得的值。

[0035] 作为上述具有碱溶性基的单体,可举出例如,具有羧基的单体、具有酚性羟基的单体、具有酸酐基的单体、具有马来酰亚胺基的单体。

[0036] 作为上述具有羧基的单体,可举出例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、单-(2-(丙烯酰氧基)乙基)苯二甲酸酯、单-(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基)苯二甲酸酯、N-(羧基苯基)马来酰亚胺、N-(羧基苯基)甲基丙烯酰胺、N-(羧基苯基)丙烯酰胺、4-乙烯基苯甲酸。

[0037] 作为上述具有酚性羟基的单体,可举出例如,羟基苯乙烯、N-(羟基苯基)丙烯酰胺、N-(羟基苯基)甲基丙烯酰胺、N-(羟基苯基)马来酰亚胺。

[0038] 作为上述具有酸酐基的单体,可举出例如,马来酸酐、衣康酸酐。

[0039] 作为上述具有马来酰亚胺基的单体,可举出例如,上述N-(羧基苯基)马来酰亚胺和N-(羟基苯基)马来酰亚胺、马来酰亚胺。

[0040] 在上述具有碱溶性基的单体中,优选为包含选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐、和马来酰亚胺中的至少1种的单体的聚合物。

[0041] 此外,(A)成分的碱溶性聚合物可以为上述具有碱溶性基的单体与其它单体的共聚物。该共聚物不限定于由2种单体获得的共聚物,可以为由3种单体获得的三元共聚物(terpolymer)。作为上述其它单体的具体例,可举出例如,丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物、N-取代马来酰亚胺化合物、丙烯腈化合物、丙烯酰胺化合物、甲基丙烯酰胺化合物、苯乙烯化合物和乙烯基化合物。以下,举出上述其它单体的具体例,但不限定于此。

[0042] 作为上述丙烯酸酯化合物,可举出例如,丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸萘酯、丙烯酸蒽酯、丙烯酸蒽甲酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲氧基三甘醇丙烯酸酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸四氢糠基酯、丙烯酸3-甲氧基丁酯、丙烯酸2-甲基-2-金刚烷基酯、丙烯酸2-丙基-2-金刚烷基酯、丙烯酸8-甲基-8-三环癸基酯、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸4-羟基丁酯、丙烯酸2,3-二羟基丙酯、二甘醇单丙烯酸酯、己内酯2-(丙烯酰氧基)乙基酯、聚(乙二醇)乙基醚丙烯酸酯、5-丙烯酰氧基-6-羟基降冰片烯-2-羧基-6-内酯、丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、丙烯酸8-乙基-8-三环癸基酯、丙烯酸缩水甘油酯。

[0043] 作为上述甲基丙烯酸酯化合物,可举出例如,甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸萘酯、甲基丙烯酸蒽酯、甲基丙烯酸蒽甲酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲氧基三甘醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸四氢糠基酯、甲基丙烯酸3-甲氧基丁酯、甲基丙烯酸2-甲基-2-金刚烷基酯、 γ -丁内酯甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-丙基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸8-甲基-8-三环癸基酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸4-羟基丁酯、甲基丙烯酸2,3-二羟基丙酯、二甘醇单甲基丙烯酸酯、己内酯2-(甲基丙烯酰氧基)乙基酯、聚(乙二醇)乙基醚甲基丙烯酸酯、5-甲基丙烯酰氧基-6-羟基降冰片烯-2-羧基-6-内酯、甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、甲基丙烯酸8-乙基-8-三环癸基酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0044] 作为上述乙烯基化合物,可举出例如,甲基乙烯基醚、苄基乙烯基醚、乙烯基萘、乙烯基蒽、乙烯基联苯、乙烯基咔唑、2-羟基乙基乙烯基醚、苯基乙烯基醚、丙基乙烯基醚。

[0045] 作为上述苯乙烯化合物,可举出例如,苯乙烯、甲基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯。

[0046] 作为上述N-取代马来酰亚胺化合物,可举出例如,N-甲基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺。

[0047] 作为上述丙烯腈化合物,可举出例如,丙烯腈。

[0048] 另外,作为具有碱溶性基的单体与其它单体的加入比,优选为具有碱溶性基的单体/其它单体=5~50质量%/50~95质量%。在具有碱溶性基的单体相对于其它单体的加入比过少的情况下,未曝光部不溶解于显影液而易于成为残膜、残渣的原因。此外,在具有碱溶性基的单体相对于其它单体的加入比过多的情况下,具有曝光部的固化性不足、不能形成图案的可能性。

[0049] 获得(A)成分的碱溶性聚合物的方法没有特别限定,但一般通过使包含上述具有碱溶性基的单体的原料单体在聚合溶剂中,通常在50°C~110°C的温度下进行聚合反应来获得。

[0050] 通过上述方法而获得的碱溶性聚合物具有选自上述式(1a)、式(1b)、式(1c)、式(1d)和式(1e)中的结构单元。该碱溶性聚合物可以进一步具有与上述结构单元不同的、选自上述式(2a)、式(2b)和式(2c)中的结构单元。

[0051] 本发明的负型感光性树脂组合物中的(A)成分的含量基于该组合物的固体成分中的含量通常为48质量%~55质量%。

[0052] <(B)成分>

[0053] 本发明的负型感光性树脂组合物中的(B)成分为1分子中具有2个以上选自丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、烯丙基和乙烯基中的聚合性基的至少2种交联性化合物。作为(B)成分，优选为1分子中具有2个该聚合性基的交联性化合物、与1分子中具有3个以上该聚合性基的交联性化合物的组合。该聚合性基存在于交联性化合物的分子末端。

[0054] 从与本发明的负型感光性树脂组合物的其它成分的相容性良好，并且不对显影性造成影响这样的观点考虑，(B)成分的交联性化合物优选为重均分子量为200~1,000的化合物。

[0055] 作为上述交联性化合物，可举出例如，二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇五甲基丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、四羟甲基丙烷四丙烯酸酯、四羟甲基丙烷四甲基丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1,3,5-三丙烯酰基六氢均三嗪、1,3,5-三甲基丙烯酰基六氢均三嗪、三(羟基乙基丙烯酰基)异氰脲酸酯、三(羟基乙基甲基丙烯酰基)异氰脲酸酯、三丙烯酰基缩甲醛、三甲基丙烯酰基缩甲醛、1,6-己二醇丙烯酸酯、1,6-己二醇甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、2-羟基丙二醇二丙烯酸酯、2-羟基丙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、异丙二醇二丙烯酸酯、异丙二醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、N,N'-双(丙烯酰基)半胱氨酸、N,N'-双(甲基丙烯酰基)半胱氨酸、硫二甘醇二丙烯酸酯、硫二甘醇二甲基丙烯酸酯、双酚A二丙烯酸酯、双酚A二甲基丙烯酸酯、双酚F二丙烯酸酯、双酚F二甲基丙烯酸酯、双酚S二丙烯酸酯、双酚S二甲基丙烯酸酯、双苯氧基乙醇芴二丙烯酸酯、双苯氧基乙醇芴二甲基丙烯酸酯、二烯丙基醚双酚A、o,o'-二烯丙基双酚A、马来酸二烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯。

[0056] 上述交联性化合物能够作为市售品而容易地获得，可以举出例如，KAYARAD(注册商标)T-1420、KAYARAD DPHA、KAYARAD DPHA-2C、KAYARAD D-310、KAYARAD D-330、KAYARAD DPCA-20、KAYARAD DPCA-30、KAYARAD DPCA-60、KAYARAD DPCA-120、KAYARAD DN-0075、KAYARAD DN-2475、KAYARAD R-526、KAYARAD NPGDA、KAYARAD PEG400DA、KAYARAD MANDA、KAYARAD R-167、KAYARAD HX-220、KAYARAD HX620、KAYARAD R-551、KAYARAD R-712、KAYARAD R-604、KAYARAD R-684、KAYARAD GPO-303、KAYARAD TMPTA、KAYARAD THE-330、KAYARAD TPA-320、KAYARAD TPA-330、KAYARAD PET-30、KAYARAD RP-1040(以上，日本化药(株)制)；アロニックス(注册商标)M-210、アロニックスM-208、アロニックスM-211B、アロニックスM-215、アロニックスM-220、アロニックスM-225、アロニックスM-270、アロニックスM-240、アロニックスM-6100、アロニックスM-6250、アロニックスM-6500、アロニックスM-6200、

アロニックスM-309、アロニックスM-310、アロニックスM-321、アロニックスM-350、アロニックスM-360、アロニックスM-313、アロニックスM-315、アロニックスM-306、アロニックスM-303、アロニックスM-452、アロニックスM-408、アロニックスM-403、アロニックスM-400、アロニックスM-402、アロニックスM-405、アロニックスM-406、アロニックスM-450、アロニックスM-460、アロニックスM-510、アロニックスM-520、アロニックスM-1100、アロニックスM-1200、アロニックスM-6100、アロニックスM-6200、アロニックスM-6250、アロニックスM-6500、アロニックスM-7100、アロニックスM8030、アロニックスM8060、アロニックスM8100、アロニックスM8530、アロニックスM-8560、アロニックスM9050(以上,东亚合成(株)制);ビスコート295、ビスコート300、ビスコート360、ビスコートGPT、ビスコート3PA、ビスコート400、ビスコート260、ビスコート312、ビスコート335HP、ビスコート700(以上,大阪有机化学工业(株)制);A-200、A-400、A-600、A-1000、AB1206PE、ABE-300、A-BPE-10、A-BPE-20、A-BPE-30、A-BPE-4、A-BPEF、A-BPP-3、A-DCP、A-DOD-N、A-HD-N、A-NOD-N、APG-100、APG-200、APG-400、APG-700、A-PTMG-65、A-9300、A-9300-1CL、A-GLY-9E、A-GLY-20E、A-TMM-3、A-TMM-3L、A-TMM-3LM-N、A-TMPT、AD-TMP、ATM-35E、A-TMMT、A-9550、A-DPH、TMPT、9PG、701A、1206PE、NPG、NOD-N、HD-N、DOD-N、DCP、BPE-1300N、BPE-900、BPE-200、BPE-100、BPE-80N、23G、14G、9G、4G、3G、2G、1G(以上,新中村化学工业(株)制);ライトエステルEG、ライトエステル2EG、ライトエステル3EG、ライトエステル4EG、ライトエステル9EG、ライトエステル14EG、ライトエステル1.4BG、ライトエステルNP、ライトエステル1.6HX、ライトエステル1.9ND、ライトエステルG-101P、ライトエステルG-201P、ライトエステルDCP-M、ライトエステルBP-2EMK、ライトエステルBP-4EM、ライトエステルBP-6EM、ライトエステルTMP、ライトアクリレート3EG-A、ライトアクリレート4EG-A、ライトアクリレート9EG-A、ライトアクリレート14EG-A、ライトアクリレートPTMGA-250、ライトアクリレートNP-A、ライトアクリレートMPD-A、ライトアクリレート1.6HX-A、ライトアクリレート1.9ND-A、ライトアクリレートMOD-A、ライトアクリレートDCP-A、ライトアクリレートBP-4PA、ライトアクリレートBA-134、ライトアクリレートBP-10EA、ライトアクリレートHPP-A、ライトアクリレートG-201P、ライトアクリレートTMP-A、ライトアクリレートTMP-3EO-A、ライトアクリレートTMP-6EO-3A、ライトアクリレートPE-3A、ライトアクリレートPE-4A、ライトアクリレートDPE-6A、エポキシエステル40EM、エポキシエステル70PA、エポキシエステル200PA、エポキシエステル80MFA、エポキシエステル3002M、エポキシエステル3002A、エポキシエステル3000MK、エポキシエステル3000A、エポキシエステルEX-0205、AH-600、AT-600、UA-306H、UA-306T、UA-306I、UA-510H、UF-8001G、DAUA-167(共荣社化学(株)制);EBECRYL(注册商标)TPGDA、EBECRYL 145、EBECRYL 150、EBECRYL PEG400DA、EBECRYL 11、EBECRYL HPNDA、EBECRYL PETIA、EBECRYL PETRA、EBECRYL TMPTA、EBECRYL TMPEOTA、EBECRYL OTA480、EBECRYL DPHA、EBECRYL 180、EBECRYL 40、EBECRYL 140、EBECRYL 204、EBECRYL 205、EBECRYL 210、EBECRYL 215、EBECRYL 220、EBECRYL 6202、EBECRYL 230、EBECRYL 244、EBECRYL 245、EBECRYL 264、EBECRYL 265、EBECRYL 270、EBECRYL 280/15IB、EBECRYL 284、EBECRYL 285、EBECRYL 294/25HD、EBECRYL 1259、EBECRYL KRM8200、EBECRYL 4820、EBECRYL 4858、EBECRYL 5129、EBECRYL 8210、EBECRYL 8301、EBECRYL 8307、EBECRYL 8402、EBECRYL 8405、EBECRYL 8411、EBECRYL 8804、EBECRYL 8807、EBECRYL 9260、EBECRYL 9270、EBECRYL KRM7735、EBECRYL KRM8296、EBECRYL KRM8452、EBECRYL 8311、EBECRYL 8701、EBECRYL 9227EA、EBECRYL 80、EBECRYL

436、EBECRYL 438、EBECRYL 446、EBECRYL 450、EBECRYL 505、EBECRYL 524、EBECRYL 525、EBECRYL 770、EBECRYL 800、EBECRYL 810、EBECRYL 811、EBECRYL 812、EBECRYL 1830、EBECRYL 846、EBECRYL 851、EBECRYL 852、EBECRYL 853、EBECRYL 1870、EBECRYL 884、EBECRYL 885、EBECRYL 600、EBECRYL 605、EBECRYL 645、EBECRYL 648、EBECRYL 860、EBECRYL 1606、EBECRYL 3500、EBECRYL 3608、EBECRYL 3700、EBECRYL 3701、EBECRYL 3702、EBECRYL 3703、EBECRYL 3708、EBECRYL 6040(ダイセル・オルネクス(株)制);SR212、SR213、SR230、SR238F、SR259、SR268、SR272、SR306H、SR344、SR349、SR508、CD560、CD561、CD564、SR601、SR602、SR610、SR833S、SR9003、CD9043、SR9045、SR9209、SR205、SR206、SR209、SR210、SR214、SR231、SR239、SR248、SR252、SR297、SR348、SR480、CD540、CD541、CD542、SR603、SR644、SR9036、SR351S、SR368、SR415、SR444、SR454、SR492、SR499、CD501、SR502、SR9020、CD9021、SR9035、SR350、SR295、SR355、SR399、SR494、SR9041(Sartomer社制)。

[0057] (B)成分的交联性化合物组合使用2种以上。作为2种以上的组合,优选为1分子中具有2个聚合性基的交联性化合物和1分子中具有3个以上聚合性基的交联性化合物。作为1分子中具有3个以上该聚合性基的交联性化合物,可以为聚合性基的数目不同的2种以上交联性化合物的组合。此外,作为该聚合性基,优选为丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基。

[0058] 本发明的负型感光性树脂组合物中的(B)成分的含量相对于(A)成分100质量%为80质量%~90质量%。

[0059] <(C)成分>

[0060] 本发明的负型感光性树脂组合物中的(C)成分为至少1种光聚合引发剂。(C)成分的光聚合引发剂只要是对光固化时所使用的光源具有吸收的光聚合引发剂,就没有特别限定。

[0061] 作为上述光聚合引发剂,可举出例如,叔丁基过氧基-异丁酸酯、2,5-二甲基-2,5-双(苯甲酰二氧基)己烷、1,4-双[α -(叔丁基二氧基)-异丙氧基]苯、二-叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基二氧基)己烯氢过氧化物、 α -(异丙基苯基)-异丙基氢过氧化物、叔丁基氢过氧化物、1,1-双(叔丁基二氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、丁基-4,4-双(叔丁基二氧基)戊酸酯、环己酮过氧化物、2,2',5,5'-四(叔丁基过氧基羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧基羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔戊基过氧基羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔己基过氧基羰基)二苯甲酮、3,3'-双(叔丁基过氧基羰基)-4,4'-二羧基二苯甲酮、叔丁基过氧基苯甲酸酯、二-叔丁基二过氧基间苯二甲酸酯等有机过氧化物;9,10-蒽醌、1-氯蒽醌、2-氯蒽醌、八甲基蒽醌、1,2-苯并蒽醌等醌类;苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、 α -甲基苯偶姻、 α -苯基苯偶姻等苯偶姻衍生物;2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羟基-1-[4-{4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)苯基}-苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮、苯甲酰甲酸甲酯、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苯基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮、2-二甲基氨基-2-(4-甲基-苯基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁烷-1-酮等烷基苯酮系化合物;双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦等酰基氧化膦系化合物;2-(0-苯甲酰肟)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛烷二酮、1-(0-乙酰肟)-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔

唑-3-基]乙酮等肟酯系化合物。

[0062] 上述光聚合引发剂能够作为市售品而获得,可举出例如,OMNIRAD(注册商标)651、OMNIRAD 184、OMNIRAD 500、OMNIRAD 2959、OMNIRAD 127、OMNIRAD 754、OMNIRAD 907、OMNIRAD 369、OMNIRAD 379、OMNIRAD 379EG、OMNIRAD 819、OMNIRAD 819DW、OMNIRAD 1700、OMNIRAD 1870、OMNIRAD 784、OMNIRAD 1173、OMNIRAD MBF、OMNIRAD 4265、OMNIRAD TPO(以上,IGM Resins社制) [旧IRGACURE(注册商标)651、IRGACURE 184、IRGACURE 500、IRGACURE 2959、IRGACURE 127、IRGACURE 754、IRGACURE 907、IRGACURE 369、IRGACURE 379、IRGACURE 379EG、IRGACURE 819、IRGACURE 819DW、IRGACURE 1700、IRGACURE 1870、IRGACURE 784、IRGACURE 1173、IRGACURE MBF、IRGACURE 4265、IRGACURE TPO(以上,BASFジャパン(株)制)]、IRGACURE(注册商标)1800、IRGACURE OXE01、IRGACURE OXE02(以上,BASFジャパン(株)制)、KAYACURE(注册商标)DETX、KAYACURE MBP、KAYACURE DMBI、KAYACURE EPA、KAYACURE OA(以上,日本化药(株)制)、VICURE-10、VICURE-55(以上,STAUFFER Co.LTD制)、ESACURE(注册商标)KIP150、ESACURE TZT、ESACURE 1001、ESACURE KT046、ESACURE KB1、ESACURE KL200、ESACURE KS300、ESACURE EB3、トリアジン-PMS、トリアジンA、トリアジンB(以上,DKSHジャパン(株)制)、アデカオプトマーN-1717、アデカオプトマーN-1414、アデカオプトマーN-1606((株)ADEKA制)。

[0063] (C)成分的光聚合引发剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0064] 本发明的负型感光性树脂组合物中的(C)成分的含量相对于(B)成分的总量100质量%为3质量%~20质量%。

[0065] <溶剂>

[0066] 本发明的负型感光性树脂组合物包含溶剂。作为该溶剂,只要是溶解上述(A)成分、(B)成分和(C)成分的溶剂,就没有特别限定。

[0067] 作为上述溶剂,可以举出例如,乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、丙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、丙二醇单丁基醚、丙二醇单丁基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、环戊酮、环己酮、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羟基乙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、2-庚酮、 γ -丁内酯。

[0068] 在上述溶剂中,从提高涂膜的流平性的观点考虑,优选为丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、2-庚酮、乳酸乙酯、乳酸丁酯和环己酮。

[0069] 上述溶剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0070] <表面活性剂>

[0071] 本发明的负型感光性树脂组合物在使涂布性提高的目的下,也可以含有表面活性剂。作为该表面活性剂,可以举出例如,聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等聚氧乙烯烷基芳基醚类、聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段共聚物类、失水山梨糖醇单月桂酸酯、失水山梨糖醇单棕榈酸酯、失水山梨糖醇单硬脂酸酯、失水山梨糖醇单油酸酯、失水山梨糖醇三油酸酯、失水山梨糖醇三硬脂酸酯等失水山梨糖醇脂肪酸酯类、聚氧乙烯失水山梨糖

醇单月桂酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇三油酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇三硬脂酸酯等聚氧乙烯失水山梨糖醇脂肪酸酯类等非离子系表面活性剂、エフトップ (注册商标) EF301、エフトップEF303、エフトップEF352 (以上, 三菱マテリアル電子化成(株)制)、メガフック (注册商标) F-171、メガフックF-173、メガフックR-30、メガフックR-40、メガフックR-40-LM (以上, DIC(株)制)、フローラートFC430、フローラートFC431 (以上, スリーエムジャパン(株)制)、アサヒガード(注册商标) AG710、サーフロン (注册商标) S-382、サーフロンSC101、サーフロンSC102、サーフロンSC103、サーフロンSC104、サーフロンSC105、サーフロンSC106 (AGC(株)制)、FTX-206D、FTX-212D、FTX-218、FTX-220D、FTX-230D、FTX-240D、FTX-212P、FTX-220P、FTX-228P、FTX-240G等フタージェント系列 ((株)ネオス制) 等氟系表面活性剂、有机硅氧烷聚合物KP341 (信越化学工业(株)制)。

[0072] 上述表面活性剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。此外,在使用上述表面活性剂的情况下,本发明的负型感光性树脂组合物中的其含量基于该组合物的固体成分中的含量为3质量%以下,例如为0.0001质量% ~ 3质量%,优选为0.001质量% ~ 1质量%,更优选为0.01质量% ~ 0.5质量%。

[0073] <其它添加剂>

[0074] 本发明的负型感光性树脂组合物中,只要不损害本发明的效果,就可以根据需要包含固化助剂、紫外线吸收剂、敏化剂、增塑剂、抗氧化剂、密合助剂、或多元酚、多元羧酸等溶解促进剂作为其它添加剂。

[0075] <组合物的调制方法>

[0076] 本发明的负型感光性树脂组合物的调制方法没有特别限定,可举出例如,将(A)成分的碱溶性聚合物溶解于上述溶剂,在所得的溶液中,以规定的比例混合(B)成分的交联性化合物和(C)成分的光聚合引发剂,制成均匀的溶液的方法。进一步,可举出在该调制方法的适当阶段,根据需要,进一步添加上述其它添加剂进行混合的方法。

[0077] <负型感光性树脂组合物的使用>

[0078] 在基板[例如,被氧化硅膜被覆了的硅等半导体基板、被氮化硅膜或氧化氮化硅膜被覆了的硅等半导体基板、氮化硅基板、石英基板、玻璃基板(包含无碱玻璃、低碱玻璃、结晶玻璃)、形成了氧化铟锡(ITO)膜的玻璃基板]上,通过旋涂器、涂布机等适当的涂布方法涂布本发明的负型感光性树脂组合物,然后,使用电热板等加热装置进行预烘烤,从而形成涂膜。

[0079] 作为上述预烘烤条件,从烘烤温度80℃ ~ 150℃、烘烤时间0.3分钟 ~ 60分钟中适当选择,优选烘烤温度为80℃ ~ 100℃、烘烤时间为0.5分钟 ~ 5分钟。

[0080] 此外,作为由本发明的负型感光性树脂组合物形成的膜的膜厚,例如为0.005μm ~ 20μm,优选为0.01μm ~ 15μm。

[0081] 接下来,在所得的上述膜上,通过用于形成规定图案的掩模(中间掩模)进行曝光。曝光可以使用例如,g射线、i射线、KrF准分子激光。曝光后,根据需要进行曝光后加热(Post Exposure Bake)。作为曝光后加热的条件,从加热温度80℃ ~ 100℃、加热时间0.3分钟 ~ 60分钟中适当选择。进而,用碱性显影液进行显影。

[0082] 作为上述碱性显影液,可以举出例如,氢氧化钾、氢氧化钠等碱金属氢氧化物的水

溶液、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、胆碱等氢氧化季铵的水溶液、乙醇胺、丙基胺、乙二胺等胺水溶液等碱性水溶液。进一步，也可以在这些显影液中加入表面活性剂。

[0083] 作为显影的条件，从显影温度5℃～50℃、显影时间10秒～300秒适当选择。由本发明的负型感光性树脂组合物形成的膜可以使用四甲基氢氧化铵水溶液，在室温下容易地进行显影。在显影后，使用例如超纯水作为冲洗液，适当进行冲洗。

[0084] 然后，使用例如g射线、i射线或KrF准分子激光，将显影后的膜进行整面曝光。进一步，可以在整面曝光之前或之后，对显影后的膜使用电热板等加热装置进行后烘烤。作为后烘烤条件，例如，从烘烤温度80℃～100℃、烘烤时间0.5分～60分钟中适当选择。

[0085] 实施例

[0086] 以下，举出合成例和实施例更详细地说明本发明，但本发明不限定于下述实施例。

[0087] [重均分子量的测定]

[0088] 装置：日本分光(株)制GPC系统

[0089] 柱：Shodex(注册商标)GPC KF-804L和GPC KF-803L

[0090] 柱温箱：40℃

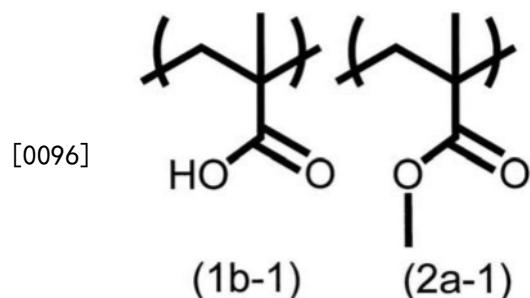
[0091] 流量：1ml/分钟

[0092] 洗脱液：四氢呋喃

[0093] 标准试样：聚苯乙烯

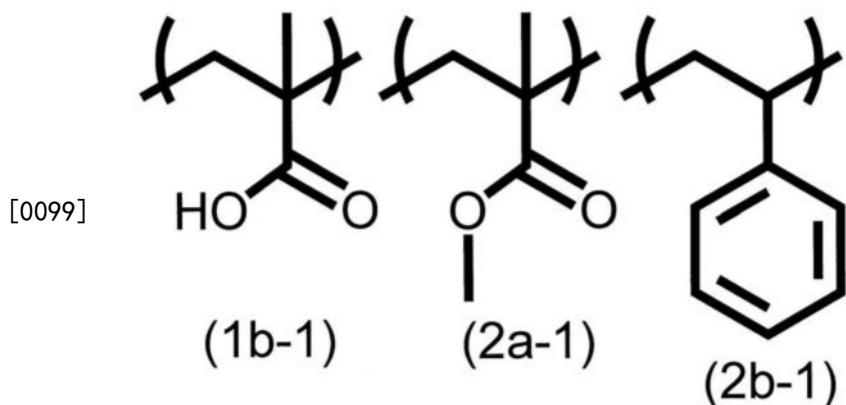
[0094] [合成例1]

[0095] 在使甲基丙烯酸60g、甲基丙烯酸甲酯240g、和2,2'-偶氮二异丁腈7.6g溶解于丙二醇单甲基醚132g后，将该溶液经3小时滴加到将丙二醇单甲基醚440g保持在70℃的烧瓶中。在滴加结束后，反应18小时，从而获得了具有下述式(1b-1)所示的结构单元和下述式(2a-1)所示的结构单元的碱溶性聚合物(共聚物)的溶液(固体成分浓度35质量%)。所得的共聚物的重均分子量Mw为35,000(聚苯乙烯换算)。



[0097] [合成例2]

[0098] 在使甲基丙烯酸61g、甲基丙烯酸甲酯122g、苯乙烯122g、和2,2'-偶氮二异丁腈7.6g溶解于丙二醇单甲基醚134g后，将该溶液经3小时滴加到将丙二醇单甲基醚446g保持在70℃的烧瓶中。在滴加结束后，反应18小时，从而获得了具有下述式(1b-1)所示的结构单元、下述式(2a-1)所示的结构单元和下述式(2b-1)所示的结构单元的碱溶性聚合物(三元共聚物)的溶液(固体成分浓度35质量%)。所得的共聚物的重均分子量Mw为35,000(聚苯乙烯换算)。



[0100] [实施例1]

[0101] 使在合成例1中获得的作为(A)成分的碱溶性聚合物的溶液(固体成分浓度35质量%)19.7g、作为(B)成分的作为交联性化合物的PET-30(日本化药(株)制)3.4g和ABE-300(新中村化学工业(株)制)2.1g、作为(C)成分的作为光聚合引发剂的IRGACURE(注册商标)OXE01(BASFジャパン(株)制)0.21g和OMNIRAD(注册商标)184(IGM Resins社制)[旧IRGACURE(注册商标)184(BASFジャパン(株)制)]0.62g、以及作为表面活性剂的DFX-18(ネオス(株)制)0.0040g溶解于丙二醇单甲基醚5.6g和丙二醇单甲基醚乙酸酯18.4g而制成溶液。然后,使用孔径1μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤而调制出负型感光性树脂组合物。

[0102] [实施例2]

[0103] 使在合成例1中获得的作为(A)成分的碱溶性聚合物的溶液(固体成分浓度35质量%)19.6g、作为(B)成分的作为交联性化合物的PET-30(日本化药(株)制)4.1g和ABE-300(新中村化学工业(株)制)2.1g、作为(C)成分的作为光聚合引发剂的IRGACURE(注册商标)OXE01(BASFジャパン(株)制)0.21g、以及作为表面活性剂的DFX-18(ネオス(株)制)0.0040g溶解于丙二醇单甲基醚5.6g和丙二醇单甲基醚乙酸酯18.4g而制成溶液。然后,使用孔径1μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤而调制出负型感光性树脂组合物。

[0104] [实施例3]

[0105] 使在合成例1中获得的作为(A)成分的碱溶性聚合物的溶液(固体成分浓度35质量%)18.8g、作为(B)成分的作为交联性化合物的PET-30(日本化药(株)制)3.9g和ABE-300(新中村化学工业(株)制)2.0g、作为(C)成分的作为光聚合引发剂的IRGACURE(注册商标)OXE01(BASFジャパン(株)制)0.20g和OMNIRAD(注册商标)184(IGM Resins社制)[旧IRGACURE(注册商标)184(BASFジャパン(株)制)]0.59g、以及作为表面活性剂的DFX-18(ネオス(株)制)0.0040g溶解于丙二醇单甲基醚6.2g和丙二醇单甲基醚乙酸酯18.4g而制成溶液。然后,使用孔径1μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤而调制出负型感光性树脂组合物。

[0106] [实施例4]

[0107] 使在合成例2中获得的作为(A)成分的碱溶性聚合物的溶液(固体成分浓度35质量%)23.7g、作为(B)成分的作为交联性化合物的PET-30(日本化药(株)制)5.0g和ABE-300(新中村化学工业(株)制)2.5g、作为(C)成分的作为光聚合引发剂的IRGACURE(注册商标)OXE01(BASFジャパン(株)制)0.25g和OMNIRAD(注册商标)184(IGM Resins社制)[旧IRGACURE(注册商标)184(BASFジャパン(株)制)]0.75g、以及作为表面活性剂的DFX-18(ネオス(株)制)0.0050g溶解于丙二醇单甲基醚1.2g和丙二醇单甲基醚乙酸酯16.6g而制成溶

液。然后,使用孔径1μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤而调制出负型感光性树脂组合物。

[0108] [比较例1]

[0109] 使在合成例1中获得的作为(A)成分的碱溶性聚合物的溶液(固体成分浓度35质量%)20.8g、作为(B)成分的作为交联性化合物的PET-30(日本化药(株)制)2.9g和ABE-300(新中村化学工业(株)制)2.2g、作为(C)成分的作为光聚合引发剂的IRGACURE(注册商标)OXE01(BASFジャパン(株)制)0.22g和OMNIRAD(注册商标)184(IGM Resins社制)[旧IRGACURE(注册商标)184(BASFジャパン(株)制)]0.65g、以及作为表面活性剂的DFX-18(ネオス(株)制)0.0040g溶解于丙二醇单甲基醚4.9g和丙二醇单甲基醚乙酸酯18.4g而制成溶液。然后,使用孔径1μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤而调制出负型感光性树脂组合物。本比较例的负型感光性树脂组合物的(B)成分的含量在本发明的范围外。

[0110] [比较例2]

[0111] 使在合成例1中获得的作为(A)成分的碱溶性聚合物的溶液(固体成分浓度35质量%)15.6g、作为(B)成分的作为交联性化合物的PET-30(日本化药(株)制)3.3g和ABE-300(新中村化学工业(株)制)3.3g、作为(C)成分的作为光聚合引发剂的IRGACURE(注册商标)OXE01(BASFジャパン(株)制)1.3g、以及作为表面活性剂的DFX-18(ネオス(株)制)0.0040g溶解于丙二醇单甲基醚8.3g和丙二醇单甲基醚乙酸酯18.5g而制成溶液。然后,使用孔径1μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤而调制出负型感光性树脂组合物。本比较例的负型感光性树脂组合物的(B)成分的含量在本发明的范围外。

[0112] [比较例3]

[0113] 使在合成例1中获得的作为(A)成分的碱溶性聚合物的溶液(固体成分浓度35质量%)24.5g、作为(B)成分的作为交联性化合物的PET-30(日本化药(株)制)4.3g、作为(C)成分的作为光聚合引发剂的IRGACURE(注册商标)OXE01(BASFジャパン(株)制)0.13g、和作为表面活性剂的DFX-18(ネオス(株)制)0.0039g溶解于丙二醇单甲基醚2.6g和丙二醇单甲基醚乙酸酯18.5g而制成溶液。然后,使用孔径1μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤而调制出负型感光性树脂组合物。本比较例的负型感光性树脂组合物的(B)成分的含量在本发明的范围外,并且该(B)成分不包含1分子中具有2个聚合性基的交联性化合物。

[0114] [比较例4]

[0115] 使在合成例1中获得的作为(A)成分的碱溶性聚合物的溶液(固体成分浓度35质量%)23.2g、作为(B)成分的作为交联性化合物的PET-30(日本化药(株)制)4.1g、作为(C)成分的作为光聚合引发剂的IRGACURE(注册商标)OXE01(BASFジャパン(株)制)0.8g、和作为表面活性剂的DFX-18(ネオス(株)制)0.0039g溶解于丙二醇单甲基醚3.4g和丙二醇单甲基醚乙酸酯18.5g而制成溶液。然后,使用孔径1μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤而调制出负型感光性树脂组合物。本比较例的负型感光性树脂组合物的(B)成分的含量在本发明的范围外,并且该(B)成分不包含1分子中具有2个聚合性基的交联性化合物。

[0116] [比较例5]

[0117] 使在合成例1中获得的作为(A)成分的碱溶性聚合物的溶液(固体成分浓度35质量%)19.5g、作为(B)成分的作为交联性化合物的PET-30(日本化药(株)制)4.1g和ABE-300(新中村化学工业(株)制)2.0g、作为(C)成分的作为光聚合引发剂的IRGACURE(注册商标)OXE01(BASFジャパン(株)制)0.061g、以及作为表面活性剂的DFX-18(ネオス(株)制)

0.0039g溶解于丙二醇单甲基醚5.9g和丙二醇单甲基醚乙酸酯18.5g而制成溶液。然后,使用孔径 $1\mu\text{m}$ 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤而调制出负型感光性树脂组合物。本比较例的负型感光性树脂组合物的(C)成分的含量在本发明的范围外。

[0118] [比较例6]

[0119] 使在合成例1中获得的作为(A)成分的碱溶性聚合物的溶液(固体成分浓度35质量%)17.1g、作为(B)成分的作为交联性化合物的PET-30(日本化药(株)制)3.6g和ABE-300(新中村化学工业(株)制)1.8g、作为(C)成分的作为光聚合引发剂的IRGACURE(注册商标)OXE01(BASFジャパン(株)制)1.6g、以及作为表面活性剂的DFX-18(ネオス(株)制)0.0039g溶解于丙二醇单甲基醚7.4g和丙二醇单甲基醚乙酸酯18.5g而制成溶液。然后,使用孔径 $1\mu\text{m}$ 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤而调制出负型感光性树脂组合物。本比较例的负型感光性树脂组合物的(C)成分的含量在本发明的范围外。

[0120] [比较例7]

[0121] 使在合成例2中获得的作为(A)成分的碱溶性聚合物的溶液(固体成分浓度35质量%)24.9g、作为(B)成分的作为交联性化合物的PET-30(日本化药(株)制)5.3g、作为(C)成分的作为光聚合引发剂的IRGACURE(注册商标)OXE01(BASFジャパン(株)制)0.26g和OMNIRAD(注册商标)184(IGM Resins社制)[旧IRGACURE(注册商标)184(BASFジャパン(株)制)]0.78g、以及作为表面活性剂的DFX-18(ネオス(株)制)0.0045g溶解于丙二醇单甲基醚1.3g和丙二醇单甲基醚乙酸酯17.5g而制成溶液。然后,使用孔径 $1\mu\text{m}$ 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤而调制出负型感光性树脂组合物。本比较例的负型感光性树脂组合物的(B)成分的含量在本发明的范围外,并且该(B)成分不包含1分子中具有2个聚合性基的交联性化合物。

[0122] [透射率测定]

[0123] 将在实施例1~实施例4和比较例1~比较例7中调制的负型感光性树脂组合物分别使用旋转涂布机涂布在石英基板上,在电热板上在100℃下预烘烤90秒,从而形成了表1所示的膜厚的树脂膜。接着,通过紫外线照射装置PLA-501(F)(キヤノン(株)制),将365nm的照射量为1000mJ/cm²的紫外线照射到上述树脂膜的整面。然后,将上述树脂膜在电热板上在100℃下后烘烤5分钟。进一步,利用间歇式UV照射装置(高压水银灯2kW×1灯)(アイグラフィックス(株)制),将365nm的曝光量为1000mJ/cm²的紫外线照射到上述树脂膜的整面,从而在上述石英基板上形成了固化膜。上述预烘烤和后烘烤都在大气中实施。对这些固化膜,使用紫外可见分光光度计UV-2550((株)岛津制作所制),在波长400nm~800nm的范围每次使波长变化2nm而测定了透射率。将在波长400nm~800nm的范围测定的最低透射率的值示于表2中。显示出该数值越接近于100%,则越能够获得透明的膜。

[0124] [耐溶剂性试验]

[0125] 将在实施例1~实施例4和比较例1~比较例7中调制的负型感光性树脂组合物分别使用旋转涂布机涂布在硅晶片上,在电热板上在100℃下预烘烤90秒,从而形成了表1所示的膜厚的树脂膜。接着,通过紫外线照射装置PLA-501(F)(キヤノン(株)制),将365nm的照射量为1000mJ/cm²的紫外线照射到上述树脂膜的整面。然后,将上述树脂膜使用表1所示的浓度的四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液作为碱性显影液而显影60秒,用超纯水冲洗20秒,进行了干燥。其结果,由在比较例3和比较例5中调制的负型感光性树脂组合物形成的树脂

膜从上述硅晶片上被除去了。进一步,将剩余的树脂膜在电热板上在100℃下后烘烤5分钟。最后,利用间歇式UV照射装置(高压水银灯2kW×1灯)(アイグラフィックス(株)制),将365nm的曝光量为1000mJ/cm²的紫外线照射到上述树脂膜的整面,从而在上述硅晶片上形成了固化膜。上述预烘烤和后烘烤都在大气中实施。对这些固化膜,分别进行了在丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、和2.38质量%浓度的四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液中,在23℃的温度条件下浸渍2分钟的试验。在浸渍前后测定了上述固化膜的膜厚变化。在即使浸渍试验所使用的上述溶剂之中的1种溶剂出现相对于浸渍前的该固化膜的膜厚具有10%以上的膜厚增减的情况下记为“×”,在具有小于10%且为5%以上的膜厚增减的情况下记为“△”,在关于全部溶剂而膜厚增减都小于5%的情况下记为“○”,在不能测定的情况下记为“-”,评价了耐溶剂性。将评价结果示于表2中。

[0126] [残膜率、灵敏度和残渣评价]

[0127] 将在实施例1~实施例4和比较例1~比较例7中调制的负型感光性树脂组合物分别使用旋转涂布机涂布在硅晶片上,在电热板上在100℃下预烘烤90秒,从而形成了表1所示的膜厚的树脂膜。上述预烘烤在大气中实施。使用光干涉式膜厚测定装置ラムダエースVM-2110(SCREEnセミコンダクターソリューションズ(株)制),测定了这些树脂膜的膜厚。接着,利用i射线步进曝光机NSR-2205i12D(NA=0.63)((株)ニコン制),经由二元掩模将上述树脂膜进行了曝光。然后,将上述树脂膜使用表1所示的浓度的四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液作为碱性显影液而显影60秒,用超纯水冲洗20秒,进行了干燥。其结果,从由在实施例1~实施例4、比较例1、比较例2、比较例4、比较例6和比较例7中调制的负型感光性树脂组合物形成的树脂膜,7mm×7mm的矩形图案形成在上述硅晶片上。另一方面,从由在比较例3和比较例5中调制的负型感光性树脂组合物形成的树脂膜,未形成上述矩形图案。对上述硅晶片上的形成物,利用与上述树脂膜的膜厚测定同样的方法测定了膜厚。与刚预烘烤后的树脂膜的膜厚相比,评价了残膜率(%)。将其结果示于表2中。残膜率由式(显影后膜厚/预烘烤后膜厚)×100计算,显示出其数值越接近于100%,则上述树脂膜的曝光部越不易溶解于显影液,因此是优选的。

[0128] 进一步,评价了残膜率变为最大的最低曝光量。将其结果示于表2中。在即使曝光量为800mJ/cm²以上残膜率也不变为最大的情况下,或在不形成7mm×7mm的矩形图案的情况下,设为不能测定而表述为“-”。显示出最低曝光量越小,则上述树脂膜的灵敏度越高。

[0129] 进一步,使用光干涉式膜厚测定装置ラムダエースVM-2110((株)SCREENセミコンダクターソリューションズ制),测定了上述树脂膜的未曝光部的膜厚。显示出上述膜厚越薄,则残渣越少。在该膜厚为10nm以上的情况下记为“×”,在为小于10nm且5nm以上的情况下记为“△”,在小于5nm的情况下记为“○”,评价了残渣。将评价结果示于表2中。

[0130] [表1]

[0131] 表1

	膜制作工艺	
	碱性显影液浓度 / 质量 %	膜厚 / um
[0132]	实施例 1	0. 2
	实施例 2	0. 2
	实施例 3	0. 2
	实施例 4	2. 38
	比较例 1	0. 2
	比较例 2	0. 2
	比较例 3	0. 2
	比较例 4	0. 2
	比较例 5	0. 2
	比较例 6	0. 2
	比较例 7	2. 38

[0133] [表2]

[0134] 表2

评价结果					
	最低透射率 / % (波长 400~800nm)	耐溶剂性	残膜率 / %	最低曝光量 / (mJ/cm ²)	残渣
实施例 1	97	○	91	200	○
实施例 2	97	○	91	140	○
实施例 3	97	○	91	140	○
实施例 4	96	○	95	20	○
比较例 1	98	△	89	450	△
比较例 2	89	○	97	200	×
比较例 3	98	-	6	-	○
比较例 4	95	×	92	300	○
比较例 5	98	-	0	-	○
比较例 6	87	○	97	20	×
比较例 7	95	△	95	100	×

[0135]