

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6065749号
(P6065749)

(45) 発行日 平成29年1月25日 (2017. 1. 25)

(24) 登録日 平成29年1月6日 (2017. 1. 6)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/023 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 (2006. 01)

G O 2 F 1/1333 (2006. 01)

C O 8 F 222/06 (2006. 01)

C O 8 F 232/00 (2006. 01)

G O 3 F 7/023

G O 3 F 7/004 5 O 4

G O 3 F 7/004 5 O 1

G O 2 F 1/1333 5 O 5

C O 8 F 222/06

請求項の数 8 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-113408 (P2013-113408)	(73) 特許権者	000002141
(22) 出願日	平成25年5月29日 (2013. 5. 29)		住友ベークライト株式会社
(65) 公開番号	特開2014-232232 (P2014-232232A)		東京都品川区東品川2丁目5番8号
(43) 公開日	平成26年12月11日 (2014. 12. 11)	(74) 代理人	100110928
審査請求日	平成28年3月18日 (2016. 3. 18)		弁理士 速水 進治
		(72) 発明者	池田 陽雄
			東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内
		(72) 発明者	大西 治
			東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内
		(72) 発明者	今村 裕治
			東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

最終頁に続く

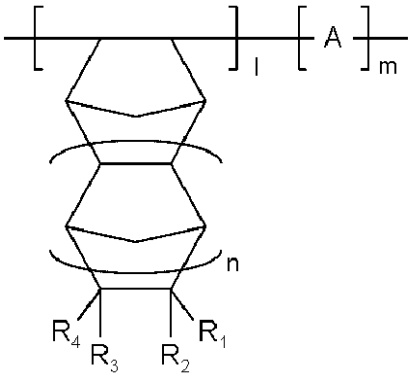
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物および電子装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (1) で示されるポリマーと、
このポリマーと架橋する架橋剤と、
架橋性基を有する界面活性剤と、
感光剤とを含む感光性樹脂組成物。

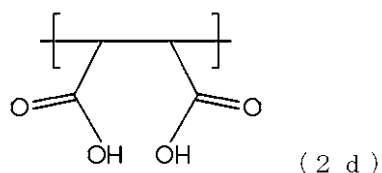
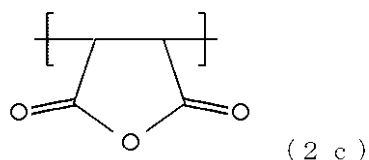
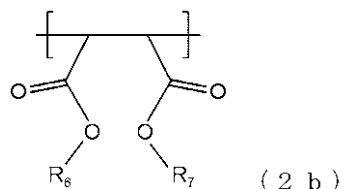
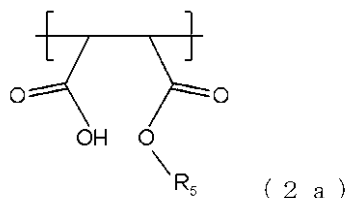
【化 1】



(式 (1) 中、 1 および m はポリマー中におけるモル含有率を示し、 1 + m = 1 であり、
n は 0、 1 または 2 である。 R ₁、 R ₂、 R ₃ および R ₄ はそれぞれ独立して水素または
炭素数 1 ~ 3 0 の有機基であり、 A は下記式 (2 a)、 (2 b)、 (2 c) または (2 d

）により示される構造単位である）

【化 2】



（式（2 a）および式（2 b）中、 R_5 、 R_6 および R_7 は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 18 の有機基である）

【請求項 2】

請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物において、

前記界面活性剤は、フッ素系界面活性剤またはシリコン系界面活性剤である感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の感光性樹脂組成物において、

前記界面活性剤は、前記架橋性基として（メタ）アクリロイル基またはビニル基を含む感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物において、

前記ポリマーは、前記式（2 a）で示される構造単位を有し、

前記架橋剤は、環状エーテル基を含む化合物である感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物において、

架橋性基を含まない第二の界面活性剤を含む感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物の硬化膜を備える電子装置。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の電子装置において、

当該電子装置は、液晶表示装置であり、

前記硬化膜は、液晶表示装置において、基板上に形成されたトランジスタ上に設けられ、前記トランジスタと液晶層との間に配置される平坦化膜である電子装置。

【請求項 8】

請求項 6 に記載の電子装置において、

当該電子装置は半導体装置であり、

前記硬化膜は、半導体装置の半導体基板上に設けられた多層配線層と、再配線層との間に設けられる層間絶縁膜である電子装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性樹脂組成物および電子装置に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体集積回路等のような微細な回路パターンを形成する際に、フォトリソグラフィ技術が利用されている。フォトリソグラフィ技術においてはレジストパターンを形成するために感光性樹脂組成物が使用される。たとえば、特許文献1には、ポリマーと、感光剤とを含む感光性樹脂組成物が開示されている。そして、ポリマーは、環状脂肪炭化水素骨格からなる単位と、無水マレイン酸に由来する単位とを有し、無水マレイン酸に由来する単位の酸無水環を加水分解したものであることが開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平2—146045号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0004】

近年、感光性樹脂組成物を、半導体装置の層間絶縁膜や、液晶表示装置のTFT電極を被覆する平坦化膜に使用することも検討されている。

この場合、製品の製造過程において、感光性樹脂組成物が所定の溶剤に浸されることがある。そのため、感光性樹脂組成物には、溶剤に浸されても膜厚が変動しにくい耐薬品性の向上が求められる。

しかしながら、前述した特許文献1の感光性樹脂組成物は耐薬品性が十分ではない。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明によれば、

30

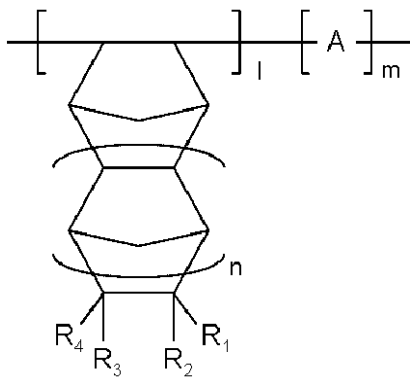
下記式(1)で示されるポリマーと、

このポリマーと架橋する架橋剤と、

架橋性基を有する界面活性剤と、

感光剤とを含む感光性樹脂組成物が提供される。

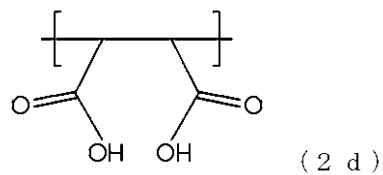
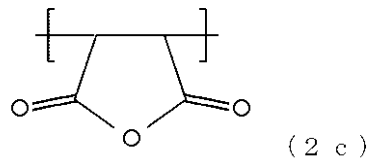
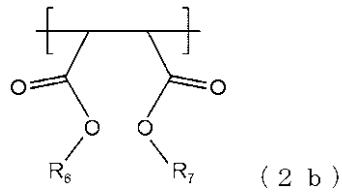
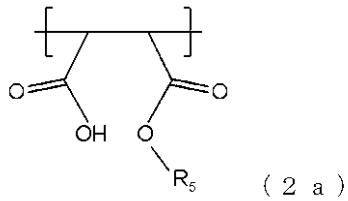
【化1】



40

(式(1)中、1およびmはポリマー中におけるモル含有率を示し、1+m=1であり、nは0、1または2である。R₁、R₂、R₃およびR₄はそれぞれ独立して水素または炭素数1~30の有機基であり、Aは下記式(2a)、(2b)、(2c)または(2d)により示される構造単位である)

【化 2】



10

20

(式 (2 a) および式 (2 b) 中、 R_5 、 R_6 および R_7 は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 18 の有機基である)

【 0 0 0 6 】

また、本発明によれば、上述した感光性樹脂組成物の硬化膜を備える電子装置も提供できる。

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本発明によれば、硬化膜の耐薬品性を向上できる感光性樹脂組成物および電子装置が提供される。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 8 】

【図 1】本実施形態に係る電子装置の一例を示す断面図である。

【図 2】本実施形態に係る電子装置の一例を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 9 】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には同一符号を付し、その詳細な説明は重複しないように適宜省略される。

本実施形態の感光性樹脂組成物は、

40

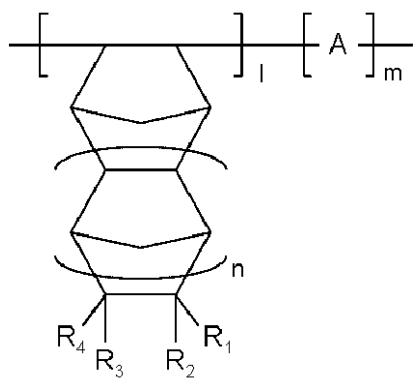
下記式 (1) で示されるポリマー (第 1 のポリマー) と、

このポリマーと架橋する架橋剤と、

架橋性基を有する界面活性剤と、

感光剤を含む。

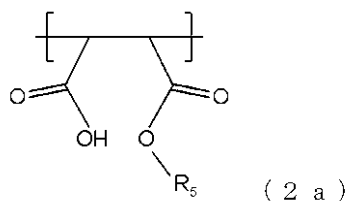
【化 3】



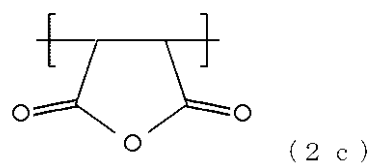
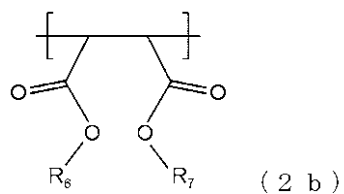
10

(式(1)中、1およびmはポリマー中におけるモル含有率を示し、 $1 + m = 1$ であり、nは0、1または2である。R₁、R₂、R₃およびR₄はそれぞれ独立して水素または炭素数1～30の有機基であり、Aは下記式(2a)、(2b)、(2c)または(2d)により示される構造単位である)

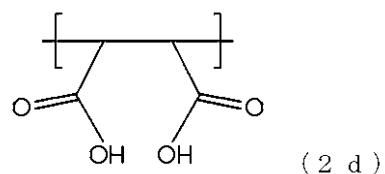
【化 4】



20



30



(式(2a)および式(2b)中、R₅、R₆およびR₇は、それぞれ独立して炭素数1～18の有機基である)

【0010】

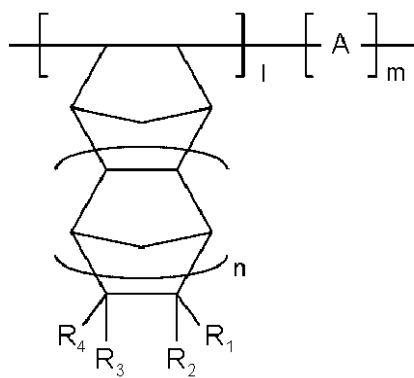
40

(第1のポリマー)

本実施形態に係る第1のポリマーは、前述したポリマーであり、下記式(1)で示される共重合体で構成される。

【0011】

【化 5】



10

【0012】

式(1)中、 l および m は第1のポリマー中におけるモル含有率(モル比)を示し、 $l + m = 1$ 、 $0.4 \leq l \leq 0.6$ 、 $0.4 \leq m \leq 0.6$ である。 n は0、1または2である。

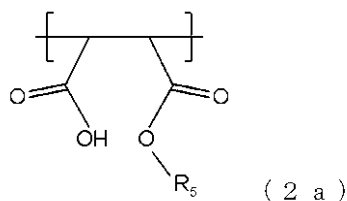
R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ独立して水素または炭素数1～30の有機基である。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、互いに同一であってもよく、また互いに異なってもよい。

Aは下記式(2a)、(2b)、(2c)または(2d)により示される構造単位である。上記式(1)により示される共重合体には、下記式(2a)、(2b)、(2c)および(2d)から選択される1種または2種以上の構造単位Aが含まれる。本実施形態においては、少なくとも下記式(2a)、(2b)および(2c)から選択される1種または2種以上の構造単位Aが含まれることが好ましい。

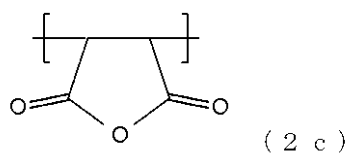
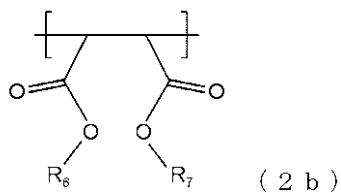
20

【0013】

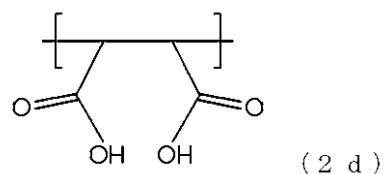
【化 6】



30



40



式(2a)および式(2b)中、 R_5 、 R_6 および R_7 は、それぞれ独立して炭素数1～18の有機基である。

【0014】

本実施形態において、上記式(1)で示される共重合体には、上記式(2a)により示

50

される構造単位 A、および上記式 (2c) により示される構造単位 A を含むことが好ましく、さらには、(2b) により示される構造単位 A が含まれることが好ましい。この場合、後述するように開環工程に使用する塩基量の調整やモノマー除去工程後における加熱処理 (DR 工程) によって、第 1 のポリマーの酸価を容易に調整することが可能となる。したがって、第 1 のポリマーを含む感光性樹脂組成物からなる膜について、フォトリソグラフィ工程におけるアルカリ現像液への溶解性を調整することが容易となる。

【0015】

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 を構成する有機基は、いずれも酸性官能基を有しないものとしてすることができる。これにより、第 1 のポリマー中における酸価の制御を容易とすることができる。また、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 を構成する有機基はその構造中に O, N, S, P, Si のいずれか 1 以上を含んでいてもよい。

10

【0016】

本実施形態において、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 を構成する有機基としては、たとえばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキリデン基、アリール基、アラルキル基、アルカリル基、シクロアルキル基、およびヘテロ環基が挙げられ、これらのなかから選択できる。

アルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-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、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、およびデシル基が挙げられる。アルケニル基としては、たとえばアリル基、ペンテニル基、およびビニル基が挙げられ、これらのなかから選択できる。アルキニル基としては、エチニル基が挙げられる。アルキリデン基としては、たとえばメチリデン基、およびエチリデン基が挙げられる。アリール基としては、たとえばフェニル基、ナフチル基、およびアントラセニル基が挙げられる。アラルキル基としては、たとえばベンジル基、およびフェネチル基が挙げられる。アルカリル基としては、たとえばトリル基、キシリル基が挙げられる。シクロアルキル基としては、たとえばアダマンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、およびシクロオクチル基が挙げられる。ヘテロ環基としては、たとえばエポキシ基、およびオキセタニル基が挙げられる。

20

なお、 R_1 、 R_2 、 R_3 または R_4 としてアルキル基を含むことにより、第 1 のポリマーを含む感光性樹脂組成物からなる膜の製膜性を向上させることができる。また、 R_1 、 R_2 、 R_3 または R_4 としてアリール基を含むことにより、第 1 のポリマーを含む感光性樹脂組成物からなる膜について、リソグラフィ工程におけるアルカリ現像液を用いた現像の際の膜減りを抑えることができる。

30

【0017】

さらに、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキリデン基、アリール基、アラルキル基、アルカリル基、シクロアルキル基、およびヘテロ環基は、1 以上の水素原子が、ハロゲン原子により置換されていてもよい。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素が挙げられる。なかでもアルキル基の 1 以上の水素原子が、ハロゲン原子に置換されたハロアルキル基が好ましい。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくともいずれか 1 つをハロアルキル基とすることで、第 1 のポリマーを使用して感光性樹脂組成物を構成した際、この感光性樹脂組成物の誘電率を低下させることができる。

40

なお、第 1 のポリマーを含んで構成される膜の光透過性を高める観点から、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 のいずれかが水素であることが好ましく、特には、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 すべてが水素であることが好ましい。

【0018】

R_5 、 R_6 および R_7 を構成する炭素数 1 ~ 18 の有機基は、その構造中に O, N, S, P, Si のいずれか 1 以上を含んでいてもよい。また、 R_5 、 R_6 および R_7 を構成する有機基は、酸性官能基を含まないものとしてすることができる。これにより、第 1 のポリマー中における酸価の制御を容易とすることができる。

【0019】

50

本実施形態において、 R_5 、 R_6 および R_7 を構成する有機基としては、たとえばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキリデン基、アリール基、アラルキル基、アルカリル基、シクロアルキル基、およびヘテロ環基が挙げられ、これらのなかから選択できる。ここでアルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*sec*-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、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、およびデシル基が挙げられる。アルケニル基としては、たとえばアリル基、ペンテニル基、およびビニル基が挙げられる。アルキニル基としては、エチニル基が挙げられる。アルキリデン基としては、たとえばメチリデン基、およびエチリデン基が挙げられる。アリール基としては、たとえばフェニル基、ナフチル基、およびアントラセニル基が挙げられる。アラルキル基としては、たとえばベンジル基、およびフェネチル基が挙げられる。アルカリル基としては、たとえばトリル基、キシリル基が挙げられる。シクロアルキル基としては、たとえばアダマンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、およびシクロオクチル基が挙げられる。ヘテロ環基としては、たとえばエポキシ基、およびオキセタニル基が挙げられる。

【0020】

さらに、前述したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキリデン基、アリール基、アラルキル基、アルカリル基、シクロアルキル基、およびヘテロ環基は、1以上の水素原子が、ハロゲン原子により置換されていてもよい。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素が挙げられる。なかでもアルキル基の1以上の水素原子が、ハロゲン原子に置換されたハロアルキル基が好ましい。

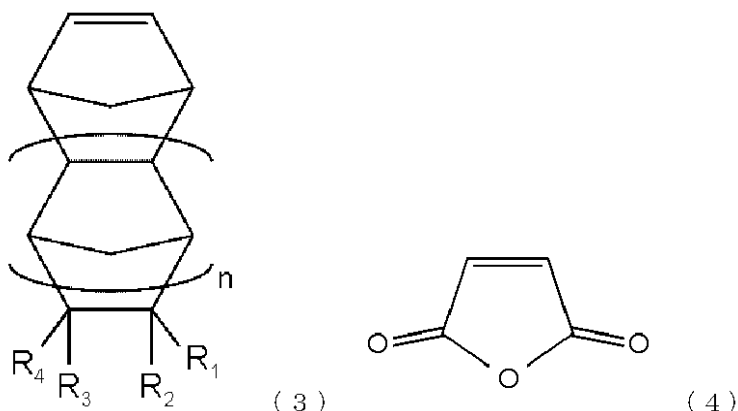
【0021】

上記式(1)に示される共重合体は、たとえば下記式(3)で表されるノルボルネン型モノマーに由来した繰り返し単位と、下記式(4)に示す無水マレイン酸に由来した繰り返し単位と、が交互に配列されてなる交互共重合体であることが好ましい。なお、上記式(1)に示される共重合体は、ランダム共重合体やブロック共重合体であってもよい。

下記式(4)に示す無水マレイン酸に由来した繰り返し単位とは、上記式(1)中のAにより表される構造単位である。なお、第1のポリマーは、低分子量成分として下記式(3)および(4)により示されるモノマーを含んでいてもよい。

【0022】

【化7】



式(3)中、 n は0、1または2であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ独立して水素または炭素数1～30の有機基である。

【0023】

本実施形態における第1のポリマーは、たとえば酸価が15mg KOH/gポリマー以上65mg KOH/gポリマー以下であることが好ましい。

第1のポリマーの酸価の測定は、たとえばJIS K 2501に準じて次のように行われる。まず、合成した第1のポリマーを溶かした滴定溶剤に対し、N/10 KOH水溶液を用いてpH = 7.0となるよう滴定を行う。そして、この滴定に要したKOH量を基

に、下記の式を用いてポリマーの酸価（樹脂 1 g に対する K O H の m g 数）が算出される。

酸価 = 滴定量 (m l) × K O H のファクター f × 0 . 1 × 5 6 . 1 / ポリマー量 (固形)

【 0 0 2 4 】

本実施形態において、第 1 のポリマーの酸価は、式 (2 a) により表される構造単位に由来するカルボキシル基の量の指標となる。すなわち、第 1 のポリマーの酸価を制御することにより、第 1 のポリマー中におけるカルボキシル基の量を調整することができる。したがって、第 1 のポリマーの酸価を制御することにより、カルボキシル基の量に起因して変動する第 1 のポリマーのアルカリ溶液に対する溶解速度を調整することが可能となる。

10

フォトリソグラフィ工程においては、所望のパターニング性能を実現するために、アルカリ現像液への溶解速度を調整することが重要となる。第 1 のポリマーの酸価を上記範囲とすることにより、特に永久膜のパターニングに適した、感光性樹脂組成物のアルカリ溶解速度を実現することが可能となる。

【 0 0 2 5 】

本実施形態における第 1 のポリマーは、たとえば G P C (G e l P e r m e a t i o n C h r o m a t o g r a p h y) により得られる分子量分布曲線において、分子量 1 0 0 0 以下におけるピーク面積が、全体の 1 % 以下であることが好ましい。

本発明者は、第 1 のポリマーにおける低分子量成分の量を低減することにより、当該第 1 のポリマーにより形成される膜について、硬化時におけるパターンの変形を抑制できることを見出した。このため、G P C により得られる分子量分布曲線の分子量 1 0 0 0 以下におけるピーク面積の比率を上記範囲とすることにより、第 1 のポリマーを含む感光性樹脂組成物からなる膜のパターン形状を良好なものとすることができる。当該膜を永久膜として備える電子装置については、その動作信頼性を向上させることが可能となる。

20

なお、第 1 のポリマーにおける低分子量成分の量の下限は、特に限定されない。しかし、本実施形態における第 1 のポリマーは、G P C により得られる分子量分布曲線において分子量 1 0 0 0 以下におけるピーク面積が全体の 0 . 0 1 % 以上である場合を許容するものである。

【 0 0 2 6 】

本実施形態における第 1 のポリマーは、たとえば M w (重量平均分子量) / M n (数平均分子量) が 1 . 5 以上 2 . 5 以下であることが好ましい。なお、M w / M n は、分子量分布の幅を示す分散度である。

30

本発明者は、第 1 のポリマーにおける分子量分布を一定の範囲に制御することにより、当該第 1 のポリマーにより形成される膜について、硬化時におけるパターンの変形を抑制できることを見出した。このため、第 1 のポリマーの M w / M n を上記範囲とすることにより、第 1 のポリマーを含む感光性樹脂組成物からなる膜のパターン形状を良好なものとすることができる。なお、このような効果は、同時に上述のように第 1 のポリマーの低分子量成分を低減する場合において特に顕著に表れる。

また、第 1 のポリマーの M w (重量平均分子量) は、たとえば 5 , 0 0 0 以上 3 0 , 0 0 0 以下である。

40

【 0 0 2 7 】

なお、重量平均分子量 (M w) 、数平均分子量 (M n) 、および分子量分布 (M w / M n) は、たとえば G P C 測定により得られる標準ポリスチレン (P S) の検量線から求めた、ポリスチレン換算値を用いる。測定条件は、たとえば以下の通りである。

東ソー (株) 社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー装置 H L C - 8 3 2 0 G P C

カラム : 東ソー (株) 社製 T S K - G E L S u p e r m u l t i p o r e H Z - M

検出器 : 液体クロマトグラム用 R I 検出器

測定温度 : 4 0

溶媒 : T H F

50

試料濃度：2.0 mg / ミリリットル

また、第1のポリマー中における低分子量成分量は、たとえばGPC測定により得られた分子量に関するデータに基づき、分子量分布全体の面積に占める、分子量1000以下に該当する成分の面積総和の割合から算出される。

【0028】

本実施形態における第1のポリマーは、たとえばアルカリ金属を含有している。当該第1のポリマー中におけるアルカリ金属の濃度（ポリマー全体の質量に対するアルカリ金属の質量）は、たとえば10 ppm（質量ppm）以下であることが好ましい。

第1のポリマー中におけるアルカリ金属の濃度を当該範囲とすることにより、永久膜を含む電子装置の動作信頼性を向上させることができる。また、上記範囲内であればアルカリ金属が第1のポリマー中に含有されることを許容できる。すなわち、後述する無水マレイン酸由来の構造単位における無水環を開環する工程を、アルカリ水溶液を用いた処理により行うことが可能となる。この場合、短時間で、かつ温和な条件により当該工程を行うことができる。また、酸触媒を用いて無水環を開環する工程と比較して、第1のポリマーにおける開環率の制御が容易となる。

なお、第1のポリマー中におけるアルカリ金属濃度の下限は、特に限定されないが、本実施形態は第1のポリマー中におけるアルカリ金属濃度が0.01 ppm以上である場合を許容するものである。

【0029】

本実施形態において、第1のポリマー中におけるアルカリ金属の濃度は、フレイムレス原子吸光光度計を用いて、必要に応じてN-メチルピロリドンにより希釈したポリマー固形分に対してのアルカリ金属濃度を測定することにより得た。

また、本実施形態における第1のポリマー中に含まれるアルカリ金属としては、たとえばNa、KまたはLiが挙げられる。これらのアルカリ金属は、たとえば後述する無水マレイン酸由来の構造単位における無水環を開環する開環工程（処理S2）におけるアルカリ水溶液に起因するものである。

【0030】

本実施形態における第1のポリマーのアルカリ溶解速度は、たとえば500 / 秒以上20,000 / 秒以下である。第1のポリマーのアルカリ溶解速度は、たとえば第1のポリマー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に溶解させ、固形分20重量%に調整したポリマー溶液を、シリコンウェハ上にスピン方式で塗布し、これを110で100秒間ソフトベークして得られるポリマー膜を、23で2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液に含浸させ、視覚的に前記ポリマー膜が消去するまでの時間を測定することにより算出される。

第1のポリマーのアルカリ溶解速度を500 / 秒以上とすることにより、アルカリ現像液による現像工程におけるスループットを良好なものとすることができる。また、第1のポリマーのアルカリ溶解速度を20,000 / 秒以下とすることにより、アルカリ現像液による現像工程後における残膜率を向上させることができる。このため、リソグラフィ工程による膜減りを抑えることが可能となる。

【0031】

本実施形態に係る第1のポリマーは、たとえば以下のように作成される。

【0032】

（重合工程（処理S1））

はじめに式（3）で示されるノルボルネン型モノマーと、モノマーとなる無水マレイン酸とを用意する。式（3）で示されるノルボルネン型モノマーにおいて、n、R₁～R₄は、上記式（1）のものと同様とすることができる。

【0033】

式（3）で示されるノルボルネン型モノマーとしては、具体的には、ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン（慣用名：ノルボルネン）があげられ、さらに、アルキル基を有するものとして、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5

10

20

30

40

50

- ブチル - 2 - ノルボルネン、5 - ヘキシル - 2 - ノルボルネン、5 - デシル - 2 - ノルボルネンなど、アルケニル基を有するものとしては、5 - アリル - 2 - ノルボルネン、5 - (2 - プロペニル) - 2 - ノルボルネン、5 - (1 - メチル - 4 - ペンテニル) - 2 - ノルボルネンなど、アルキニル基を有するものとしては、5 - エチニル - 2 - ノルボルネンなど、アラルキル基を有するものとしては、5 - ベンジル - 2 - ノルボルネン、5 - フェネチル - 2 - ノルボルネンなどがあげられる。

ノルボルネン型モノマーとしては、これらのうち、いずれか1種以上を使用できる。なかでも、ポリマーの光透過性の観点から、ビスクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン(慣用名: ノルボルネン)を使用することが好ましい。

【0034】

次いで、式(3)で示されるノルボルネン型モノマーと、無水マレイン酸とを付加重合する。ここでは、ラジカル重合により、式(3)で示されるノルボルネン型モノマーと、無水マレイン酸との共重合体(共重合体1)を形成する。

式(3)で示されるノルボルネン型モノマーと、無水マレイン酸とのモル比(式(3)で示される化合物のモル数: 無水マレイン酸のモル数)は、0.5:1~1:0.5であることが好ましい。なかでも、分子構造制御の観点から、式(3)で示されるノルボルネン型モノマーのモル数: 無水マレイン酸のモル数 = 1:1であることが好ましい。

式(3)で示されるノルボルネン型モノマーと、無水マレイン酸と、重合開始剤とを溶媒に溶解し、その後、所定時間加熱することで、式(3)で示されるノルボルネン型モノマーと、無水マレイン酸とを溶液重合する。加熱温度は、たとえば、50~80 であり、加熱時間は10~20時間である。

【0035】

溶媒としては、たとえばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、トルエン等のうち、いずれか1種以上を使用することができる。

重合開始剤としては、アゾ化合物および有機過酸化物のうちのいずれか1種以上を使用できる。

アゾ化合物としては、たとえばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサニルカルボニトリル)(ABCN)があげられ、これらのうち、いずれか1種以上を使用できる。

また、有機過酸化物としては、たとえば過酸化水素、ジターシャリブチルパーオキシド(DTBP)、過酸化ベンゾイル(ベンゾイルパーオキシド, BPO)および、メチルエチルケトンパーオキシド(MEKPO)を挙げることができ、これらのうち、いずれか1種以上を使用できる。

【0036】

重合開始剤の量(モル数)は、式(3)で示されるノルボルネン型モノマーと、無水マレイン酸との合計モル数の1%~10%とすることが好ましい。重合開始剤の量を前記範囲内で適宜設定し、かつ、反応温度、反応時間を適宜設定することで、得られるポリマーの重量平均分子量(Mw)を5000~30000に調整することができる。

【0037】

この重合工程(処理S1)により、以下の式(5)で示される繰り返し単位と、以下の式(6)で示される繰り返し単位とを有する共重合体1を重合することができる。

ただし、共重合体1において、式(6)の構造のR₁は、各繰り返し単位において共通であることが好ましいが、それぞれの繰り返し単位ごとに異なっていてもよい。R₂~R₄においても同様である。

【0038】

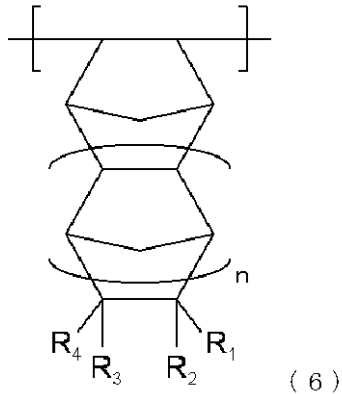
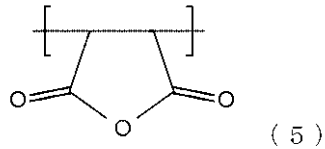
10

20

30

40

【化 8】



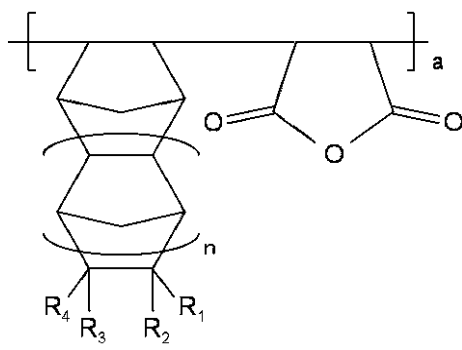
(式(6)において、 n 、 $R_1 \sim R_4$ は、上記式(1)と同じである。すなわち、 n は0、1、2のいずれかである。 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立した水素または炭素数1～30の有機基である。式(6)において、 $R_1 \sim R_4$ は、同一のものであっても異なってもよい)

【0039】

共重合体1は、式(5)で示される繰り返し単位と、式(6)で示される繰り返し単位とが、ランダムに配置されたものであってもよく、また、交互に配置されたものであってもよい。また、式(3)で示されるノルボルネン型モノマーと、無水マレイン酸とがブロック共重合したものであってもよい。ただし、本実施形態で製造されるポリマーを用いた感光性樹脂組成物の溶解性の均一性を確保する観点からは、式(5)で示される繰り返し単位と、式(6)で示される繰り返し単位とが交互に配置された構造であることが好ましい。すなわち、共重合体1は、以下の繰り返し単位を有するものであることが好ましい。

【0040】

【化 9】



(式(7)において、 n 、 $R_1 \sim R_4$ は、上記式(1)と同じである。すなわち、 n は0、1、2のいずれかである。 $R_1 \sim R_4$ は、水素または炭素数1～30の有機基である。 $R_1 \sim R_4$ は、同一のものであっても異なってもよい。また、 a は10以上、200以下の整数である)

【0041】

ここで、式(7)の構造の R_1 は、各繰り返し単位において共通であることが好ましいが、それぞれの繰り返し単位ごとに異なってもよい。 $R_2 \sim R_4$ においても同様である。

【0042】

(開環工程(処理S2))

次に、得られた共重合体 1 の無水マレイン酸に由来する環状構造の繰り返し単位のうち、一部の繰り返し単位を開環した状態としながら、残りの繰り返し単位を開環する。これにより、共重合体 1 中におけるカルボキシル基の量を調整することができる。すなわち、作成される第 1 のポリマーにおける酸価の制御が可能となる。

本実施形態においては、共重合体 1 の無水マレイン酸由来の繰り返し単位のうち、たとえば 50% 以上の繰り返し単位を開環せずに、前記残りの繰り返し単位の環状構造（無水環）を開環することが好ましい。共重合体 1 の開環率は、たとえば 50% 未満であることが好ましい。なかでも、共重合体 1 の無水マレイン酸由来の環状構造の繰り返し単位の全個数のうち、60% 以上、90% 以下の繰り返し単位を開環しないことが好ましい。

【0043】

ここで、無水マレイン酸由来の繰り返し単位の開環率は以下のようにして計測することができる。

開環前の共重合体 1 の酸無水物構造における（C=O）の IR 吸収強度（A1）を測定し、開環後の酸無水物構造における（C=O）の IR 吸収強度（A2）より以下式にて開環率を算出する。

$$\text{開環率（\%）} = \left(\left(A1 - A2 \right) / A1 \right) \times 100$$

なお、内部標準物質としてアセトニトリルを用いる。

【0044】

具体的には、

（A）塩基としての金属アルコキシド

（B）アルコールおよび塩基としてのアルカリ金属の水酸化物

のいずれか一方を、前記重合工程において、前記共重合体 1 が重合された反応液に添加するとともに、メチルエチルケトン（MEK）等の有機溶媒をさらに添加し、40～50 で 1～5 時間攪拌して、反応液 L1 を得る。反応液 L1 中では、共重合体 1 の無水マレイン酸由来の繰り返し単位の一部の無水環が開環するとともに、開環することで形成された一部の末端がエステル化される。なお、残りの末端はエステル化されずに、金属塩構造となる。

【0045】

本実施形態において、金属アルコキシドあるいはアルカリ金属の水酸化物のモル数は、重合工程で使用した無水マレイン酸のモル数の 50% 以下とすることが好ましい。なかでも、金属アルコキシドあるいはアルカリ金属の水酸化物のモル数は、重合工程で使用した無水マレイン酸のモル数の 40% 以下、10% 以上とすることが好ましく、さらには、30% 以下とすることが好ましい。このようにすることで、金属アルコキシドあるいはアルカリ金属の水酸化物の量を少なくすることができ、最終的に得られるポリマー中のアルカリ金属濃度を低減することができる。

ポリマー中のアルカリ金属濃度を低減することで、このポリマーを使用したデバイスを形成した際に、金属イオンのマイグレーションを抑制することができる。

【0046】

前述した金属アルコキシドとしては、M（OR₅）で示されるもの（M は 1 価の金属、R₅ は炭素数 1～18 の有機基である。）が好ましい。金属 M としては、アルカリ金属があげられ、なかでも、取り扱い性の観点からナトリウムが好ましい。R₅ としては、たとえば上記式（2a）における R₅ と同様のものが挙げられる。

なお、金属アルコキシドとしては、異なるものを 2 種以上使用してもよい。ただし、製造安定性の観点からは、1 種の金属アルコキシドを使用することが好ましい。

【0047】

一方で、前述したように、共重合体 1 の無水マレイン酸由来の構造体を（B）アルコールおよび塩基としてのアルカリ金属の水酸化物の存在下で開環してもよい。

アルカリ金属の水酸化物としては、取り扱い性の観点から水酸化ナトリウムが好ましい。

アルコールとしては、1 価のアルコール（R₅OH）が好ましい。有機基である R₅ は

10

20

30

40

50

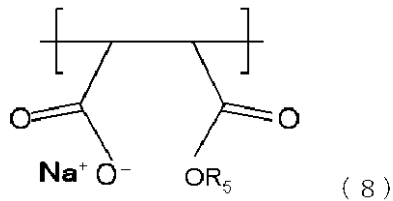
、前述したものを使用できる。なお、 R_5 は炭素数 10 以下であることが好ましい。

【0048】

この開環工程（処理 S2）で開環した無水マレイン酸由来の繰り返し単位は、以下の式（8）で示す構造となり、カルボキシル基の塩部分を有する構造となる。この式（8）の構造を有するものを、共重合体 2 とよぶ。

【0049】

【化 10】



10

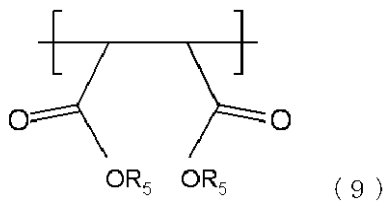
（式（8）において、 R_5 は、前述した R_5 と同様であり、前述したアルコールあるいは金属アルコキシド由来のものである）

【0050】

なお、共重合体 2 において、わずかではあるが、以下の式（9）で示す構造体が形成されることもある。

【0051】

【化 11】



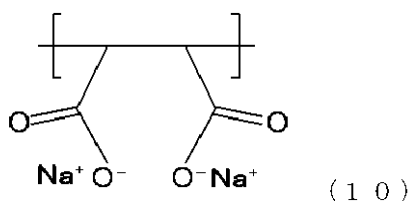
20

【0052】

また、共重合体 2 において、わずかではあるが、以下の式（10）で示す構造体が形成されることもある。

【0053】

【化 12】



30

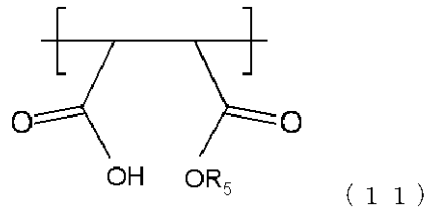
【0054】

次いで、反応液 L1 に、塩酸あるいは蟻酸等の水溶液を加えて、共重合体 2 を酸処理して、金属イオン（ Na^+ ）をプロトン（ H^+ ）と置換する。これにより、共重合体 2 を酸処理することで得られた共重合体 3 においては、式（8）で示される開環した無水マレイン酸由来の繰り返し単位は、下記式（11）のような構造となり、一方の末端がカルボキシル基となる。

40

【0055】

【化 1 3】



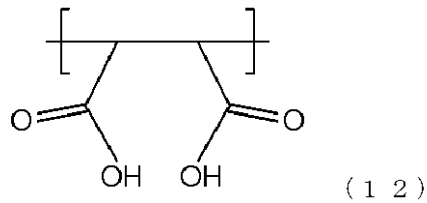
(式 (1 1) において、 R_5 は、前述した R_5 と同様である)

【 0 0 5 6 】

なお、共重合体 2 において、式 (1 0) で示す構造体を有する場合には、当該構造体は 10
、酸処理後に下記式 (1 2) のような構造となる。

【 0 0 5 7 】

【化 1 4】



【 0 0 5 8 】

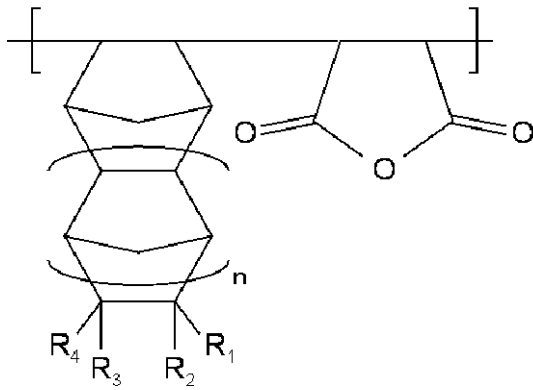
共重合体 2 を酸処理することで得られた共重合体 3 は、前述した式 (6) で示される繰 20
り返し単位と、式 (5) で示される繰り返し単位と、式 (1 1) で示される繰り返し単位
と、場合により式 (9) の構造体および式 (1 2) の構造体を有するものとなる。そして
、無水マレイン酸由来の構造単位の全個数のうち、50%以上が、式 (5) で示される繰
り返し単位となる。式 (5) で示される繰り返し単位と、式 (1 1) で示される繰り返し
単位 (式 (9) の構造体、式 (1 2) の構造体が含まれる場合には、式 (1 1) で示され
る繰り返し単位と、式 (9) の構造体と、式 (1 2) の構造体との合計) との比率 (モル
比 (式 (5) : 式 (1 1) (式 (9) の構造、式 (1 2) の構造が含まれる場合には、式
(1 1) + 式 (9) + 式 (1 2)))) は、たとえば、1 : 1 ~ 3 : 1 である。

【 0 0 5 9 】

なかでも、以下の式 (1 3) および (1 4) を繰り返し単位として有し、ノルボルネン 30
型モノマー由来の構造体と、無水マレイン酸モノマー由来の構造体とが交互に配置された
構造であることが好ましい。

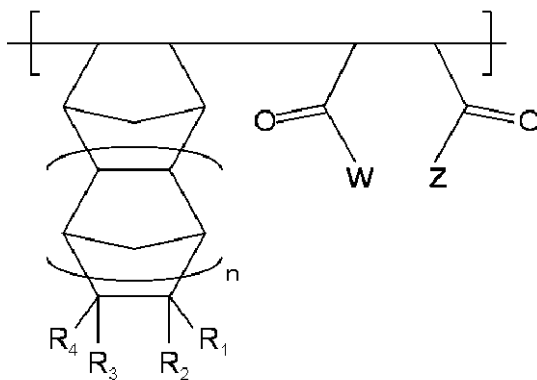
【 0 0 6 0 】

【化 15】



(13)

10



(14)

20

【0061】

式(13)および式(14)において、 n 、 $R_1 \sim R_4$ は、上記式(1)と同じである。すなわち、 n は0, 1, 2のいずれかである。 $R_1 \sim R_4$ は、水素または炭素数1~30の有機基である。 $R_1 \sim R_4$ は、同一のものであっても異なってもよい。また、式(14)の構造には、 Z が $-O-H$ および $-O-R_5$ のうちのいずれか一方を示し、 W は、いずれか他方を示す構造と、わずかではあるが、 Z および W がいずれも、 $-O-R_5$ である構造とが含まれる。 R_5 は、前述した R_5 と同様である。

30

また、わずかではあるが、式(14)で示される繰り返し単位には、 Z および W がいずれも、 $-O-H$ である構造も含まれる場合がある。

【0062】

また、式(13)が繰り返し単位となる場合には、 R_1 は、各繰り返し単位において共通であることが好ましいが、それぞれの繰り返し単位ごとに異なってもよい。 $R_2 \sim R_4$ においても同様である。

同様に、式(14)が繰り返し単位となる場合には、 R_1 は、各繰り返し単位において共通であることが好ましいが、それぞれの繰り返し単位ごとに異なってもよい。 $R_2 \sim R_4$ 、 W 、 Z においても同様である。

【0063】

この開環工程(処理S2)では、共重合体1の無水マレイン酸由来の繰り返し単位のうち、50%以上の繰り返し単位を開環せずに、残りの繰り返し単位の環状構造(無水環)を開環して、共重合体2を得ている。共重合体2では、前述したように、無水マレイン環が開環して形成された一方の末端に金属(たとえば、 Na)が結合しているが、50%以上の繰り返し単位を開環しないことで、生成物であるポリマー中に含まれる金属量を少なくすることができる。これにより、本実施形態で最終的に得られるポリマー中のアルカリ金属の量を低減することができ、このポリマーを用いた感光性樹脂組成物において所望の特性を発揮させることができる。

40

【0064】

(洗浄工程(処理S3))

50

次に、以上の工程により得られた共重合体 3 を含む溶液を、水と有機溶媒（たとえば、M E K）との混合物で洗浄して、残留金属成分を除去する。共重合体 3、残留モノマーおよびオリゴマーは、有機層に移動する。その後、水層を除去する（第一の洗浄）。

その後、再度、有機層に、水と有機溶媒（たとえば、M E K）との混合物を加えて、洗浄する（第二の洗浄）。

本実施形態においては、以上のような洗浄工程（処理 S 3）をたとえば 5 回以上、より好ましくは 10 回繰り返す。これにより、共重合体 3 中におけるアルカリ金属の濃度を、十分に低減することができる。本実施形態においては、共重合体 3 中のアルカリ金属濃度が 10 p p m 以下、好ましくは 5 p p m 以下となるように洗浄工程（処理 S 3）を繰り返し行うことが好ましい。

10

【0065】

（低分子量成分除去工程（処理 S 4））

次に、共重合体 3 と、残留モノマーおよびオリゴマー等の低分子量成分とが含まれた前記有機層を、濃縮した後、T H F 等の有機溶媒に再度溶解させる。そして、この溶液に、ヘキサンおよびメタノールを加えて、共重合体 3 を含むポリマーを凝固沈殿させる。ここで、低分子量成分としては、残留モノマー、オリゴマー、さらには、重合開始剤等が含まれる。次いで、ろ過を行い、得られた凝固物を、乾燥させる。これにより、低分子量成分が除去された共重合体 3 を主成分（主生成物）とするポリマーを得ることができる。

本実施形態においては、当該低分子量成分除去工程（処理 S 4）において、共重合体 3 中における分子量 1000 以下の低核体含有率が 1 % 以下になるまで抽出操作を繰り返すことが好ましい。これにより、第 1 のポリマー中における低分子量成分の量を、硬化時における膜のパターン変形を抑制するために十分な程度に低減することができる。

20

【0066】

なお、後述する加熱工程を実施する場合には、この低分子量成分除去工程（処理 S 4）では、たとえば共重合体 3、残留モノマーおよびオリゴマーが含まれた前記有機層を、メタノール、水、ヘキサンの混合液で洗浄して除去する。

【0067】

（加熱工程（処理 S 5））

本実施形態では、前述した開環工程（処理 S 2）にて、無水マレイン酸由来の繰り返し単位の開環率を調整することで、第 1 のポリマーのアルカリ現像液（たとえば、T M A H（水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液））に対する溶解速度が調整されているが、さらに、厳密に溶解速度を調整する必要がある場合には本加熱工程（処理 S 5）を実施することが好ましい。この加熱工程（処理 S 5）では、共重合体 3 を加熱することで第 1 のポリマーのアルカリ現像液に対する溶解速度をさらに調整する。

30

【0068】

加熱工程（処理 S 5）は、次のように行われる。

低分子量成分除去工程において有機層を除去した液に、アルコールを加え、メタノールを蒸発させた後、120～140 で 0.5～10 時間加熱する。ここで使用するアルコールは、前述したアルコール（R₅OH）として例示したもののいずれかを使用できる。

【0069】

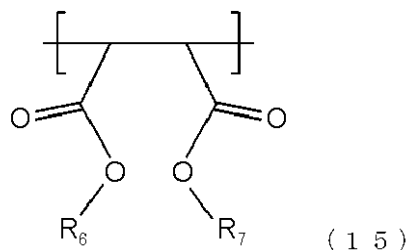
この加熱工程（処理 S 5）では、共重合体 3 の一部のカルボキシル基、すなわち、無水マレイン酸由来の構造体の開環構造の末端に形成されたカルボキシル基が、エステル化することとなる。これに加え、この加熱工程（処理 S 5）では、共重合体 3 の無水マレイン酸由来の構造体の開環構造が脱水して、再度閉環することとなる。

40

従って、この工程を経て得られる共重合体 4 は、前述した式（6）で示す繰り返し単位と、式（5）で示される繰り返し単位と、式（11）で示される繰り返し単位と、以下の式（15）で示される繰り返し単位とを備えるものとなる。

【0070】

【化 16】



【 0 0 7 1 】

式 (1 5) において、 R_6 および R_7 は、上記式 (2 b) における R_6 および R_7 と同様であり、独立した炭素数 1 ~ 18 の有機基である構造を含む。

10

この式 (1 5) で示した構造は、 R_7 が前述の R_5 であり、 R_6 の炭素数 1 ~ 18 の有機基が本加熱工程 (処理 S 5) で使用するアルコールに由来のものである場合を含む。この場合、 R_6 は、前述した R_5 で例示した有機基のいずれかとすることができる。

また、式 (1 5) で示した構造には、上記式 (9) に示す構造が含まれていてもよい。この場合には、式 (1 5) の R_6 および R_7 が、式 (9) に示した R_5 と同一の基なる。

さらに、式 (1 5) で示した構造には、式 (1 2) において二つのカルボキシル基がエステル化した構造が含まれていてもよい。この場合には、 R_6 および R_7 は、いずれも本加熱工程 (処理 S 5) で使用するアルコールに由来のものであり、前述した R_5 で例示した有機基のいずれかとすることができる。

20

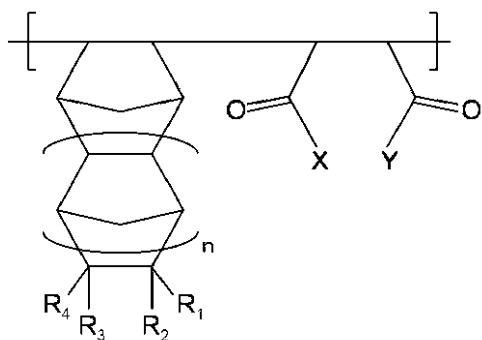
【 0 0 7 2 】

これにより、共重合体 4 を主生成物とする生成物 (ポリマー) を得ることができる。

この共重合体 4 においても、共重合体 3 と同様、ソルボルネン型モノマー由来の構造体と、無水マレイン酸モノマー由来の構造体とが交互に配置された構造であることが好ましい。そして、共重合体 4 は、前述した式 (1 3)、(1 4) に加えて式 (1 6) で示される構造体を有することが好ましい。

【 0 0 7 3 】

【化 17】



30

【 0 0 7 4 】

式 (1 6) において、 n 、 $R_1 \sim R_4$ は、上記式 (1) と同じである。すなわち、 n は 0、1、2 のいずれかである。 $R_1 \sim R_4$ は、水素または炭素数 1 ~ 30 の有機基である。 $R_1 \sim R_4$ は、同一のものであっても異なってもよい。 X は、 $-O-R_6$ および $-O-R_7$ のうちのいずれか一方を示し、 Y は、いずれか他方を示す。 R_6 、 R_7 は、上記式 (1 5) と同様である。

40

【 0 0 7 5 】

以上の工程を経ることにより、上記式 (1) に示す本実施形態に係る第 1 のポリマーが得られることとなる。

【 0 0 7 6 】

(第一の界面活性剤)

感光性樹脂組成物は、第一の界面活性剤を含む。

50

第一の界面活性剤は、架橋性基を有するものであればよい。第一の界面活性剤に含有される架橋性基としては、たとえば第一のポリマーもしくは架橋剤と架橋する、または第一の界面活性剤単独で架橋するものを用いることができる。本実施形態においては、架橋性基として、光あるいは熱により架橋反応を起こすものが好ましく、たとえば(メタ)アクリロイル基、ビニル基のいずれかがあげられる。この場合、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、過酸化ベンゾイル(BPO)等のラジカル重合開始剤を、感光性樹脂組成物中にさらに含むことにより、架橋をさらに効率的に行うことも可能である。

このように、感光性樹脂組成物を、第一の界面活性剤を含むものとするすることで、感光性樹脂組成物の塗布性を良好なものとすることができる。さらには、架橋性基を有する界面活性剤を使用することで、界面活性剤により、架橋反応を起こして、感光性樹脂組成物の硬化膜の耐薬品性を向上させることができる。

10

【0077】

なかでも、前記第一の界面活性剤は、フッ素基(たとえば、フッ素化アルキル基)もしくはシラノール基を含む化合物、またはシロキサン結合を主骨格とする化合物であることが好ましい。本実施形態においては、第一の界面活性剤として、とくにフッ素系界面活性剤またはシリコン系界面活性剤を用いることができる。

このような第一の界面活性剤は、フッ素基、あるいはシラノール基を有する、もしくはシロキサン結合を主骨格とすることにより、感光性樹脂組成物の塗膜の表面に集まることとなる。そして、感光性樹脂組成物の膜の表面で架橋反応することとなるので、感光性樹脂組成物の硬化膜の耐薬品性を確実に向上させることができる。このような効果は、第一の界面活性剤としてフッ素基を有するものを使用することにより、とくに顕著に生じうる。

20

【0078】

第一の界面活性剤は、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤のいずれであってもよいが、感光性樹脂組成物の安定性の観点からノニオン界面活性剤であることが好ましい。たとえば、第一の界面活性剤は、ノニオン界面活性剤であり、親水基として、ポリオキシアルキレン鎖を有することが好ましい。ポリオキシアルキレン鎖は $(OR)_x$ で表されるものを挙げることができ、Rは2~4の炭素原子を有するアルキレン鎖であり、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ または $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ であることが好ましい。xは正の整数であり、好ましくは2~50の整数であり、さらに好ましくは3~30の整数である。

30

たとえば、第一の界面活性剤としては、DIC株式会社のメガファックRS-75(商品名)などがある。

【0079】

ただし、硬化膜の硬度が高すぎるとクラックを発生することも懸念されるため、第一の界面活性剤だけではなく、架橋性基を有しない第二の界面活性剤を含むことがより好ましい。これにより、硬化膜の平滑化を図ることができ、かつ、硬化膜のクラックの発生を抑制することができる。

第二の界面活性剤も、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤のいずれであってもよいが、感光性樹脂組成物の安定性の観点からノニオン界面活性剤であることが好ましい。また、第二の界面活性剤は、膜表面の平滑化を図る観点から、フッ素基もしくはシラノール基を含む化合物、またはシロキサン結合を主骨格とする化合物であることが好ましい。このようなフッ素基あるいはシラノール基を有する、もしくはシロキサン結合を主骨格とする界面活性剤は表面張力低下能が高いため、膜表面の平滑化を図ることができる。

40

【0080】

(架橋剤)

この架橋剤は、前述したポリマーと架橋するものである。たとえば、架橋剤は、ポリマー中のカルボキシル基と反応して架橋構造を形成する反応基を有していることが好ましく

50

、たとえば、反応性基として、環状エーテル基を有する化合物が好ましく、なかでも、グリシジル基あるいはオキセタニル基を有する化合物が好ましい。

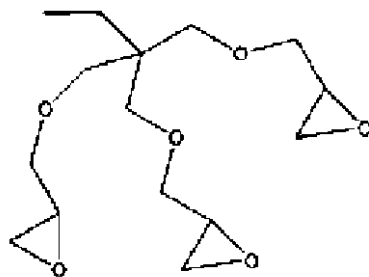
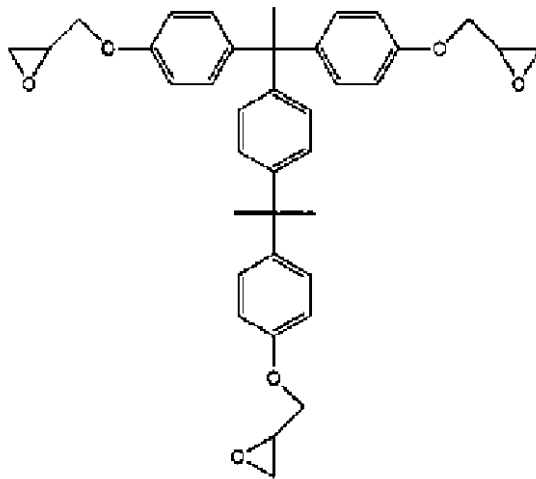
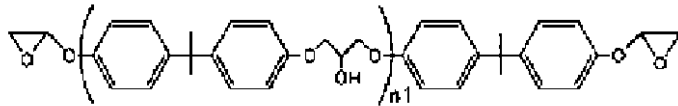
グリシジル基を有する化合物としては、エポキシ化合物があげられる。この架橋剤は、酸性基を有しないことが好ましい。

架橋剤としては、以下のいずれかのエポキシ化合物を使用できる。

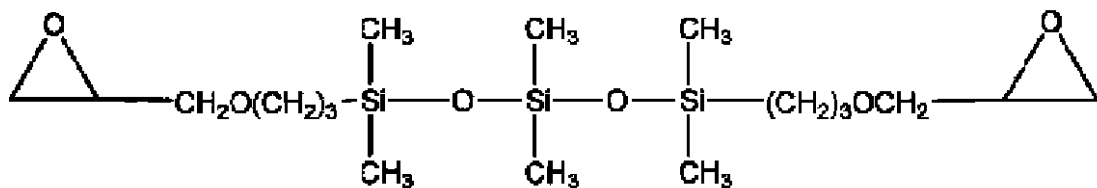
たとえば、ビスフェノール A エポキシ樹脂（たとえば、LX-1、ダイソーケミカル株式会社）、2,2'-((1-(4-(2-(4-(オキシラン-2-イルメトキシ)フェニル)プロパン-2-イル)フェニル)エタン-1,1-ジイル)ビス(4,1-フェニレン))ビス(オキシ))ビス(メチレン))ビス(オキシラン)（たとえば、Techmore、VG3101L、株式会社プリンテック）、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル（たとえば、TMPTGE、CVCスペシャリティケミカルズ社）、および1,1,3,3,5,5-ヘキサメチル-1,5-ビス(3-(オキシラン-2-イル・メトキシ)プロピル)トリ・シロキサン（たとえば、DMS-E09、ゲレスト社）を挙げることができる。これらの構造を以下に示す。その他、アラルダイトMT0163およびアラルダイトCY179（チバガイギー社）、EHPE-3150、およびEpolite GT300（ダイセル化学工業株式会社）等を挙げることができる。以上のうち、いずれか1種以上を使用できる。なお、ここでの例示に限定されない。

【0081】

【化 1 8】



TMPTGE



ここで、 $n1$ の平均値は、0以上3以下の正数である。

【0082】

また、エポキシ樹脂としては、感光性樹脂組成物の透明性、誘電率の観点から、多官能脂環式エポキシ樹脂を使用することが好ましい。多官能脂環式エポキシ樹脂としては、たとえば、以下の化学式で示されるものを使用できる。このエポキシ樹脂は、たとえば、Poly[(2-oxiranyloxy)-1,2-cyclohexanediol] 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol ether (3:1)である。

【0083】

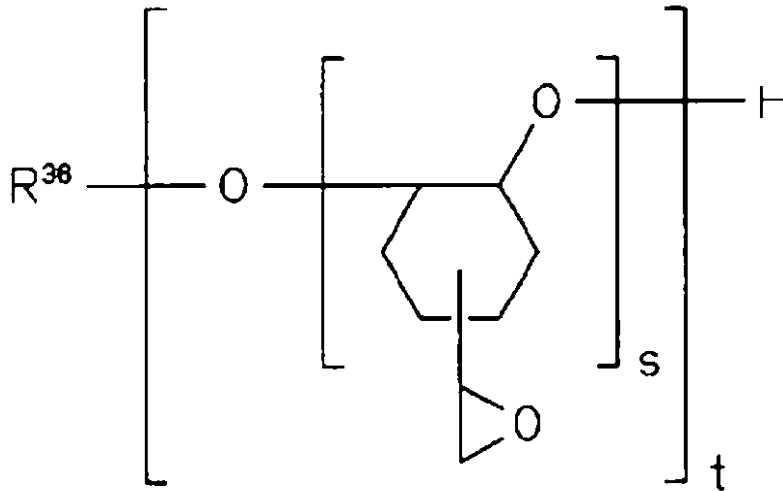
10

20

30

40

【化 19】



10

式中、 R^{36} は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、 s は 1 ~ 30 の整数、 t は 1 ~ 6 の整数である。

【0084】

また、オキセタニル基を有する化合物としては、たとえば、以下のいずれかを使用することができる。

20

例えば 1, 4 - ビス{ [(3 - エチル - 3 - オキセタニル) メトキシ] メチル } ベンゼン、ビス[1 - エチル(3 - オキセタニル)] メチルエーテル、4, 4' - ビス[(3 - エチル - 3 - オキセタニル) メトキシメチル] ビフェニル、4, 4' - ビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) ビフェニル、エチレングリコールビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、ジエチレングリコールビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、ビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) ジフェノエート、トリメチロールプロパントリス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、ポリ[[3 - [(3 - エチル - 3 - オキセタニル) メトキシ] プロピル] シラセスキオキサン] 誘導体、オキセタニルシリケート、フェノールノボラック型オキセタン、1, 3 - ビス[(3 - エチルオキセタン - 3 - イル) メトキシ] ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されない。これらは単独でも複数組み合わせ用いてもよい。

30

【0085】

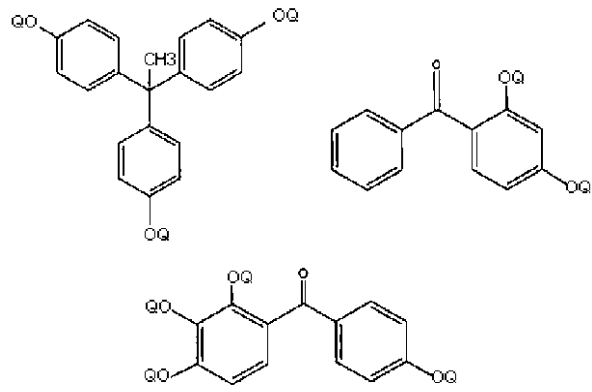
(感光剤)

感光性樹脂組成物がポジ型である場合には、感光剤として、光活性化化合物を使用でき、たとえば、ジアゾキノン化合物を使用することができる。

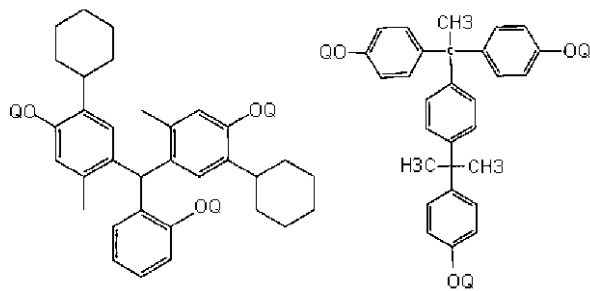
たとえば、以下のいずれか 1 種以上を使用することができる。

【0086】

【化 2 0】



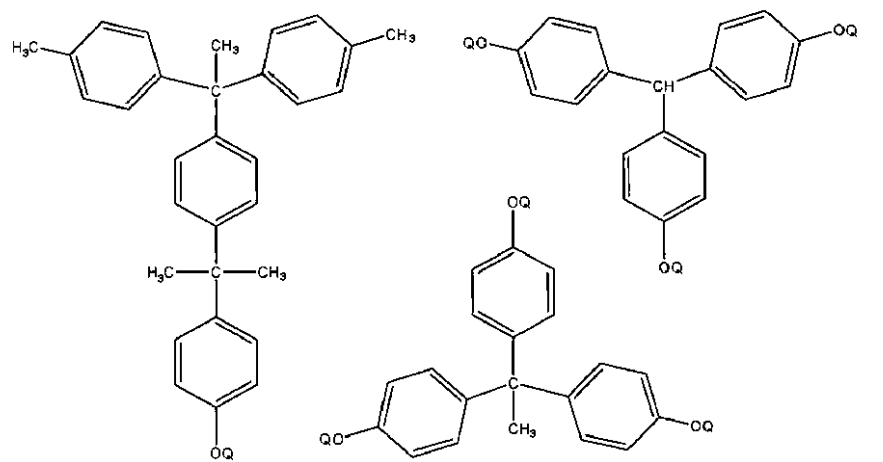
10



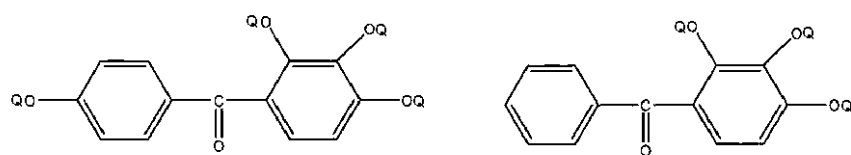
20

【 0 0 8 7 】

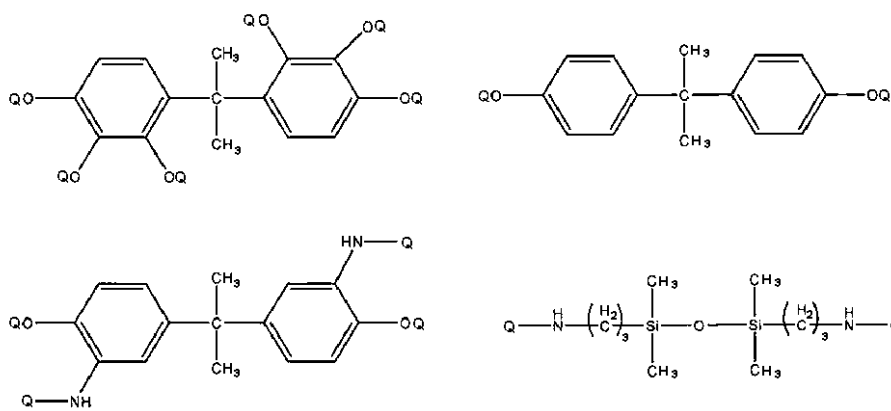
【化 2 1】



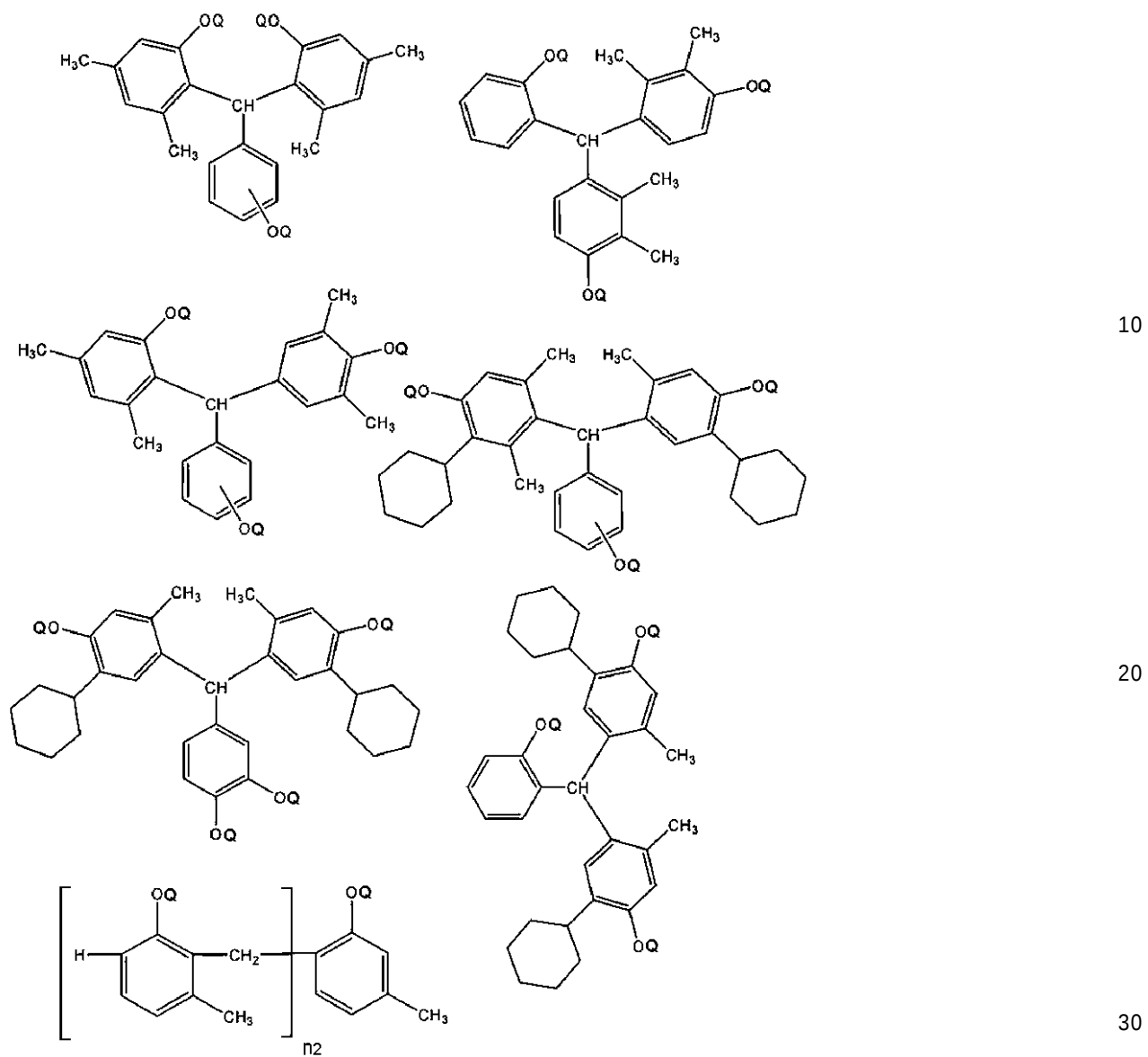
10



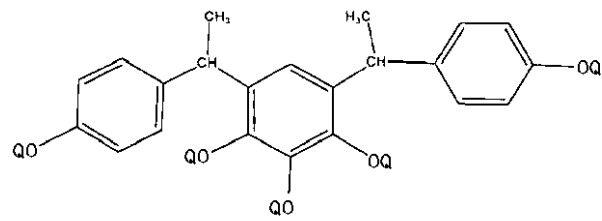
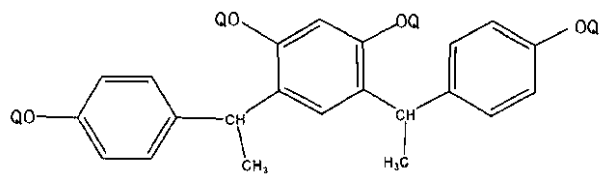
20



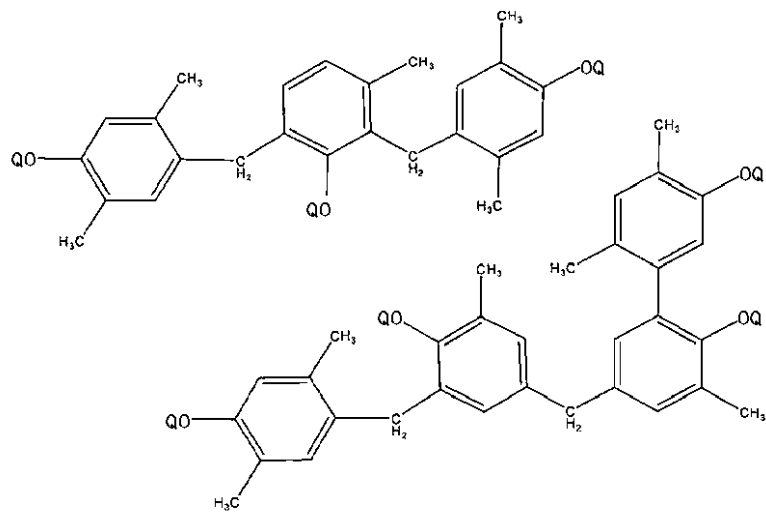
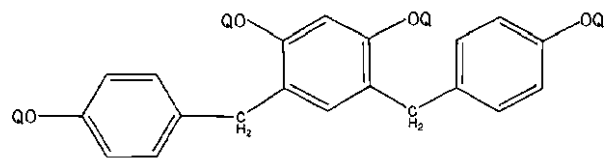
30



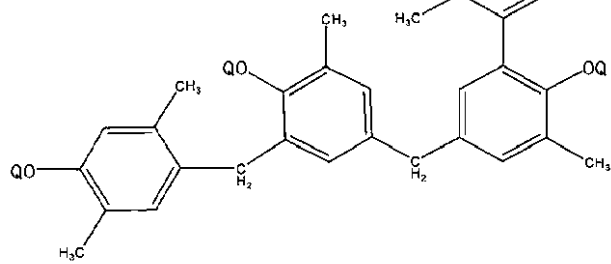
n_2 は、1 以上、5 以下の整数である。



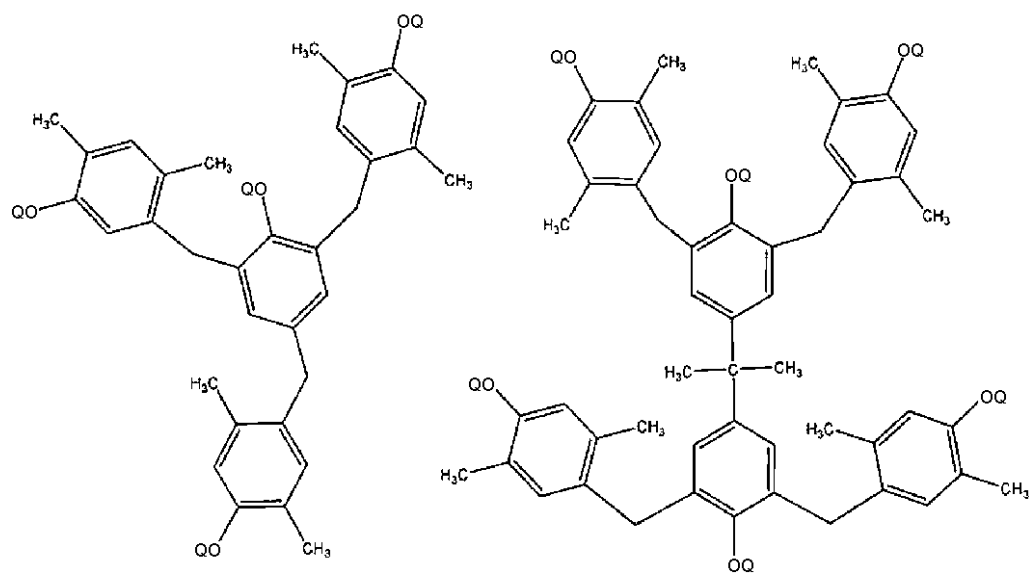
10



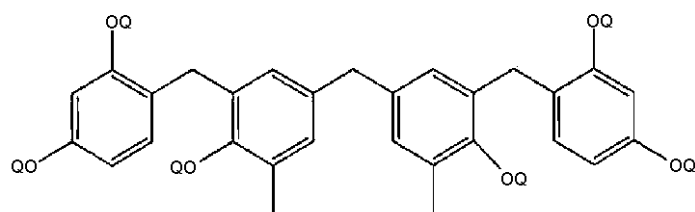
20



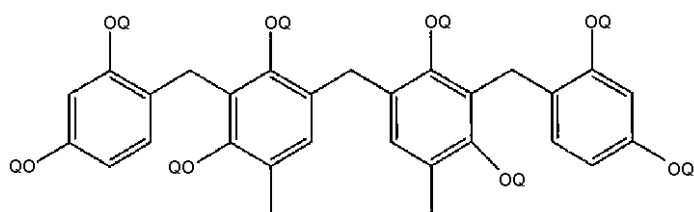
30



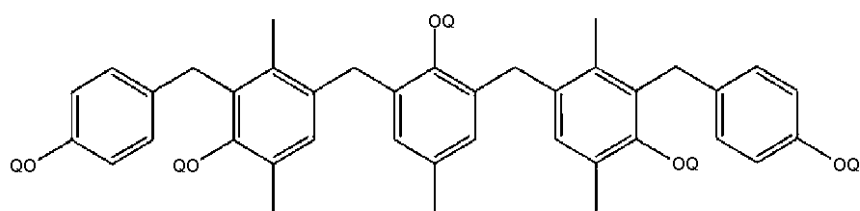
10

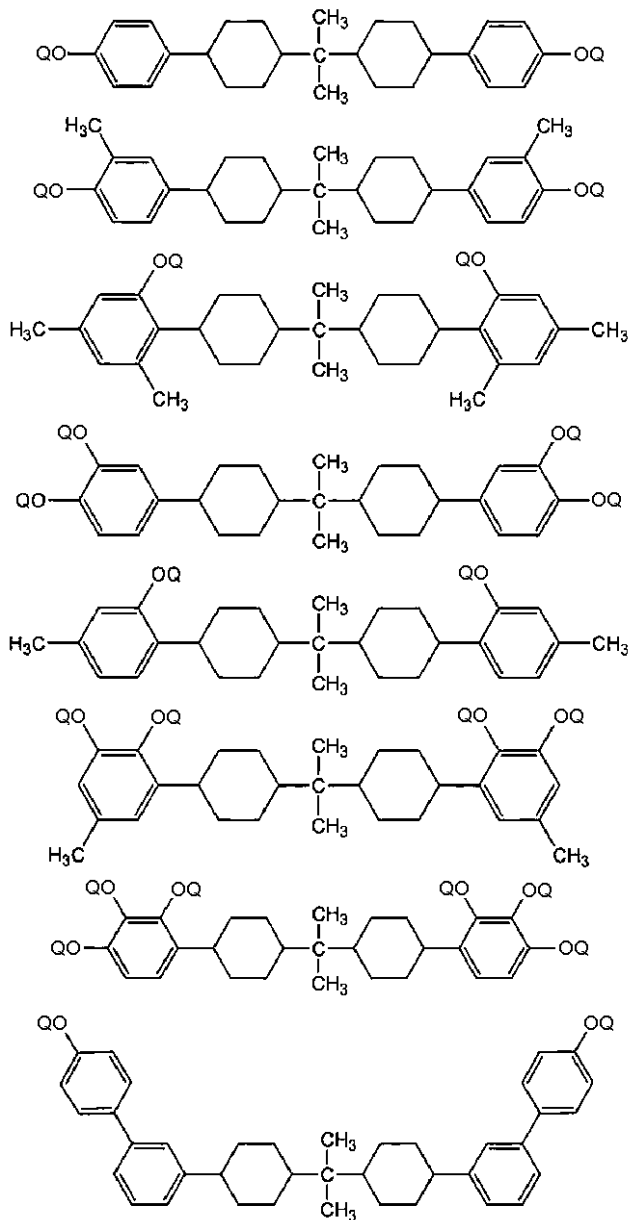


20



30





10

20

30

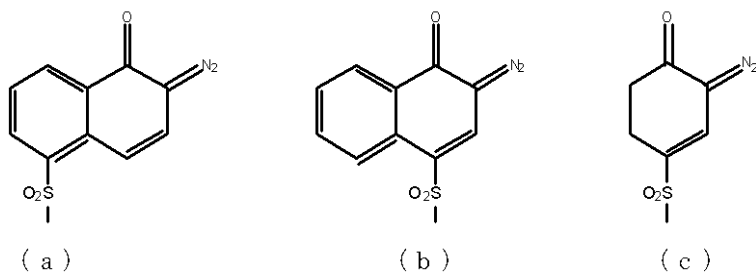
【 0 0 8 8 】

以上の各化合物において、Qは、以下に示す構造のいずれか、あるいは、水素原子である。ただし、各化合物のQのうち、少なくとも1つは以下のいずれかである。

なかでも、感光性樹脂組成物の透明性、誘電率の観点から、Qが(a)あるいは(b)であるo-ナフトキノンジアジドスルホン酸誘導体が好ましい。

【 0 0 8 9 】

【 化 2 2 】



40

なお、ポジ型の感光性樹脂組成物には、上述した光活性化合物に加えて、光あるいは熱で酸を発生する酸発生剤が含まれていてもよい。このような酸発生剤を含むことで、感光性樹脂組成物を露光現像した後、光を照射あるいは加熱することで、架橋剤の架橋反応を

50

促進させることができる。

この場合には、酸発生剤は、架橋剤 100 質量部に対して、3 質量部以下であることが好ましい。

光により酸を発生する光酸発生剤としては、後述するものを使用できる。

熱により酸を発生する熱酸発生剤としては、SI-45L, SI-60L, SI-80L, SI-100L, SI-110L, SI-150L (三新化学工業(株)製)等の芳香族スルホニウム塩が使用できる。

熱酸発生剤の含有量は、たとえば、樹脂組成物の全固形分を 100 質量%としたとき、0.1~5 質量%であることが好ましい。

【0090】

また、感光性樹脂組成物がネガ型の場合には、感光剤として、光酸発生剤を用いることができる。光酸発生剤としては、光のエネルギーを吸収してブレンステッド酸あるいはLewis酸を生成するものであれば良く、例えば、トリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス(4-t-ブチルフェニル)スルホニウム-トリフルオロメタンスルホネートなどのスルホニウム塩類、p-ニトロフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェートなどのジアゾニウム塩類、アンモニウム塩類、ホスホニウム塩類、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(トリキュミル)ヨードニウム-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどのヨードニウム塩類、キノンジアド類、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタンなどのジアゾメタン類、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、N-ヒドロキシナフタルイミド-トリフルオロメタンスルホネートなどのスルホン酸エステル類、ジフェニルジスルホンなどのジスルホン類、トリス(2,4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3,4-メチレンジオキシフェニル)-4,6-ビス-(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどのトリアジン類などの化合物を挙げることができる。これらの光酸発生剤は、単独、または複数を組み合わせて使用することができる。

【0091】

以上の感光性樹脂組成物において、感光性樹脂組成物がポジ型である場合には、各成分の割合はたとえば、以下のようである。

樹脂組成物の全固形分(すなわち、溶媒を除く成分)を 100 質量%としたとき、前述した第一のポリマーを、30 質量%~70 質量%含有することが好ましく、なかでも、35 質量%~55 質量%含有することが好ましい。

また、樹脂組成物の全固形分(すなわち、溶媒を除く成分)を 100 質量%としたとき架橋剤を、15 質量%~40 質量%含有することが好ましく、なかでも、20 質量%~30 質量%含有することが好ましい。

また、樹脂組成物の全固形分(すなわち、溶媒を除く成分)を 100 質量%としたとき第一の界面活性剤を、0.1 質量%~10 質量%含有することが好ましく、なかでも、0.2 質量%~5 質量%含有することが好ましい。

さらには、樹脂組成物の全固形分(すなわち、溶媒を除く成分)を 100 質量%としたとき第二の界面活性剤を、0.1 質量%~0.5 質量%含有することが好ましく、なかでも、0.2 質量%~0.3 質量%含有することが好ましい。

さらには、樹脂組成物の全固形分(すなわち、溶媒を除く成分)を 100 質量%としたとき、感光剤である光活性化化合物は、5~20 質量%であることが好ましい。より好ましくは、10~18 質量%である。

【0092】

また、感光性樹脂組成物がネガ型である場合には、各成分の割合はたとえば、以下のようである。

樹脂組成物の全固形分(すなわち、溶媒を除く成分)を 100 質量%としたとき、前述した第一のポリマーを、30 質量%~70 質量%含有することが好ましく、なかでも、35 質量%~55 質量%含有することが好ましい。

また、樹脂組成物の全固形分(すなわち、溶媒を除く成分)を 100 質量%としたとき

10

20

30

40

50

架橋剤を、15質量%～40質量%含有することが好ましく、なかでも、20質量%～30質量%含有することが好ましい。

また、樹脂組成物の全固形分（すなわち、溶媒を除く成分）を100質量%としたとき第一の界面活性剤を、0.1質量%～10質量%含有することが好ましく、なかでも、0.2質量%～5質量%含有することが好ましい。

さらには、樹脂組成物の全固形分（すなわち、溶媒を除く成分）を100質量%としたとき第二の界面活性剤を、0.1質量%～0.5質量%含有することが好ましく、なかでも、0.2質量%～0.3質量%含有することが好ましい。

さらには、樹脂組成物の全固形分（すなわち、溶媒を除く成分）を100質量%としたとき、光酸発生剤の量は、好ましくは0.1～40質量%であり、高解像度のパターン膜を形成することができる点から、より好ましくは1～30質量%である。

10

【0093】

また、前述した感光性樹脂組成物中には、必要に応じて酸化防止剤、フィラー、界面活性剤、増感剤、密着性改善剤等の添加剤を添加してもよい。

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤およびチオエーテル系酸化防止剤の群から選択される1種以上を使用できる。酸化防止剤は、硬化の際の酸化、およびその後のプロセスにおける膜の酸化を抑えることができる。

フェノール系酸化防止剤としては、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、3,9-ビス〔2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル〕2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ステアリル(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ジステアリル(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホネート、チオジエチレングリコールビス〔(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、4,4'-チオビス(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)、2-オクチルチオ-4,6-ジ(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)-*s*-トリアジン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチル-6-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、ビス〔3,3-ビス(4-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル)ブチリックアシッド〕グリコールエステル、4,4'-ブチリデンビス(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-*s*-ブチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、ビス〔2-*t*-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル〕テレフタレート、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-*t*-ブチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリス〔(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル〕イソシアヌレート、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、2-*t*-ブチル-4-メチル-6-(2-アクリロイルオキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルベンジル)フェノール、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4-8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン-ビス〔β-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコールビス〔β-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート〕、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェ

20

30

40

50

ニル)シクロヘキサン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(6-(1-メチルシクロヘキシル)-4-メチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、3, 9-ビス(2-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニルプロピオニロキシ)1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-ビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)サルファイド、4, 4'-チオビス(6-t-ブチル-2-メチルフェノール)、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-*t*-アミルヒドロキノン、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2, 4-ジメチル-6-(1-メチルシクロヘキシル、スチレネイテッドフェノール、2, 4-ビス((オクチルチオ)メチル)-5-メチルフェノール、などが挙げられる。これらの中では、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。

10

リン系酸化防止剤としては、ビス-(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニルホスファイト)、テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチル-5-メチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート-ジエチルエステル、ビス-(2, 6-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、トリス(ミックスドモノ and ジ-ノニルフェニルホスファイト)、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシカルボニルエチル-フェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-オクタデシルオキシカルボニルエチル-フェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。これらの中では、ホスファイトおよびホスフェートが好ましい。

20

チオエーテル系酸化防止剤としては、ジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート、ビス((2-メチル-4-(3-n-ドデシル)チオプロピオニルオキシ)-5-t-ブチルフェニル)スルフィド、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス(3-ラウリル)チオプロピオネートなどが挙げられる。

30

酸化防止剤は、感光性樹脂組成物全体の0.1~5質量%とすることができる。

以上の感光性樹脂組成物は溶媒を含んでもよい。溶媒としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、乳酸エチル、メチルイソブチルカルビノール(MIBC)、ガンマブチロラクトン(GBL)、N-メチルピロリドン(NMP)、メチルn-アミルケトン(MAK)、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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、又は、これらの混合物を採用することができる。なお、ここで例示したものに限定されない。

【0094】

以上のような感光性樹脂組成物の物性は、以下のようにすることが好ましい。

40

(1) 比誘電率

当該感光性樹脂組成物を塗布し、 300 mJ/cm^2 で紫外線を露光した後、230、60分間加熱して厚さ $2\text{ }\mu\text{m}$ の膜を形成した後、周波数 10 kHz で計測した比誘電率は、4.0以下となる。なかでも、3.5以下であることが好ましい。比誘電率の下限値は特に限定されないが、たとえば、1である。

比誘電率は、より詳細には、以下のようにして計測できる。

感光性樹脂組成物をアルミニウム基板上に回転塗布し、100、120秒間ホットプレートにてバークする。その後、 300 mJ/cm^2 で紫外線を露光し、オープン中で230、60分間加熱することによりポストバーク処理を行い、厚さ $2\text{ }\mu\text{m}$ の膜とする。

その後、この膜上に金電極を形成し、室温(25)、 10 kHz における条件で計測

50

する。

【0095】

(2) 透過率

また、当該感光性樹脂組成物を塗布し、 300 mJ/cm^2 で紫外線を露光した後、230、60分間加熱して、厚さ $2\text{ }\mu\text{m}$ の膜を形成した後において、当該膜の波長 400 nm の光の透過率は80%以上となる。なかでも、前記透過率は、85%以上であることが好ましい。透過率の上限値は特に限定されないが、たとえば、99%である。

透過率は以下のようにして計測できる。

感光性樹脂組成物をガラス基板上に回転塗布し(回転数 $500\sim 2500\text{ rpm}$)、100、120秒間ホットプレートにてバークする。その後、 300 mJ/cm^2 で露光した後、オープン中で230、60分間加熱することによりポストバーク処理を行い、厚さ $2\text{ }\mu\text{m}$ の膜とする。

この膜について光の波長 400 nm における透過率を、紫外-可視分光光度計を用いて測定する。

以上のように、感光性樹脂組成物から構成される膜は、比誘電率が低いものとなる。これにより、感光性樹脂組成物を半導体デバイス等に使用することができる。さらには、感光性樹脂組成物から構成される膜は、光の透過率が高いものとなる。詳しくは後述するが、これにより、たとえば、当該感光性樹脂組成物を光電子デバイスに適用することができる。

【0096】

(3) 残膜率

以上のような感光性樹脂組成物の残膜率は、以下のようにして計測できる。

感光性樹脂組成物をシリコンウェハ上に、スピンコートし、100、120秒でホットプレートで加熱し、これを薄膜Aとする。露光装置で $10\text{ }\mu\text{m}$ のラインとスペースの幅が1:1となるように、露光し、0.4質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で23、90秒間現像して、薄膜Bを得る。

その後、 300 mJ/cm^2 で紫外線露光した後、オープン中で230、60分間加熱することによりポストバーク処理を行い、これを薄膜Cとする。

上記の手法にて得られた薄膜Aと薄膜Bと薄膜Cの膜厚から、以下の式より残膜率を算出した。

$$\text{現像後残膜率(\%)} = [\text{薄膜Bの膜厚}(\mu\text{m}) / \text{薄膜Aの膜厚}(\mu\text{m})] \times 100$$

$$\text{バーク後残膜率(\%)} = [\text{薄膜Cの膜厚}(\mu\text{m}) / \text{薄膜Aの膜厚}(\mu\text{m})] \times 100$$

感光性樹脂組成物は、現像後残膜率が90%以上となることが好ましい。また、バーク後残膜率が80%以上となることが好ましい。

【0097】

(4) 耐溶剤性

スピンコート法により成膜し、100のホットプレートで136秒バークし形成した層に対して、現像液(0.5wt%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液(TMAH))に90秒浸し、純水でリンスする。次に、紫外線を 300 mJ/cm^2 で露光し、その後、オープン中で230、60分間加熱した第1の膜の膜厚を第1の膜厚とし、前記第1の膜をN-メチルピロリドンに15分間70で浸漬した後の膜厚を第2の膜厚とした場合、 $[(\text{第2の膜厚}) / (\text{第1の膜厚})] \times 100 \geq 110(\%)$ を満たす。

【0098】

このような特性を備える本実施形態の感光性樹脂組成物によれば、成膜後の製造工程において、N-メチルピロリドンに浸されても、膜厚がほとんど変化しない。このため、所定の設計厚さの膜を精度よく製造することが可能となる。

【0099】

(電子装置)

次に、以上のような感光性樹脂組成物を使用した電子装置100の構成について説明する。

図１および図２は、それぞれ本実施形態に係る電子装置１００の一例を示す断面図である。いずれにおいても、電子装置１００のうちの絶縁膜２０を含む一部が示されている。

本実施形態に係る電子装置１００は、たとえば第１のポリマーを含む上記感光性樹脂組成物により形成される永久膜である絶縁膜２０を備えている。

【０１００】

本実施形態に係る電子装置１００の一例として、図１では液晶表示装置が示されている。しかしながら、本実施形態に係る電子装置１００は、液晶表示装置に限定されず、感光性樹脂組成物からなる永久膜を備える他の電子装置を含むものである。

【０１０１】

図１に示すように、液晶表示装置である電子装置１００は、たとえば基板１０と、基板１０上に設けられたトランジスタ３０と、トランジスタ３０を覆うように基板１０上に設けられた絶縁膜２０と、絶縁膜２０上に設けられた配線４０と、を備えている。

【０１０２】

基板１０は、たとえばガラス基板である。

トランジスタ３０は、たとえば液晶表示装置のスイッチング素子を構成する薄膜トランジスタである。基板１０上には、たとえば複数のトランジスタ３０がアレイ状に配列されている。本実施形態に係るトランジスタ３０は、たとえばゲート電極３１と、ソース電極３２と、ドレイン電極３３と、ゲート絶縁膜３４と、半導体層３５と、により構成される。ゲート電極３１は、たとえば基板１０上に設けられている。ゲート絶縁膜３４は、ゲート電極３１を覆うように基板１０上に設けられる。半導体層３５は、ゲート絶縁膜３４上に設けられている。また、半導体層３５は、たとえばシリコン層である。ソース電極３２は、一部が半導体層３５と接触するよう基板１０上に設けられる。ドレイン電極３３は、ソース電極３２と離間し、かつ一部が半導体層３５と接触するよう基板１０上に設けられる。

【０１０３】

絶縁膜２０は、トランジスタ３０等に起因する段差をなくし、基板１０上に平坦な表面を形成するための平坦化膜として機能する。また、絶縁膜２０は、上記感光性樹脂組成物の硬化物により構成される。絶縁膜２０には、ドレイン電極３３に接続するよう絶縁膜２０を貫通する開口２２が設けられている。

絶縁膜２０上および開口２２内には、ドレイン電極３３と接続する配線４０が形成されている。配線４０は、液晶とともに画素を構成する画素電極として機能する。

また、絶縁膜２０上には、配線４０を覆うように配向膜９０が設けられている。

【０１０４】

基板１０のうちトランジスタ３０が設けられている一面の上方には、基板１０と対向するよう対向基板１２が配置される。対向基板１２のうち基板１０と対向する一面には、配線４２が設けられている。配線４２は、配線４０と対向する位置に設けられる。また、対向基板１２の上記一面上には、配線４２を覆うように配向膜９２が設けられている。

基板１０と当該対向基板１２との間には、液晶層１４を構成する液晶が充填される。

【０１０５】

図１に示す電子装置１００は、たとえば次のように形成される。

まず、基板１０上にトランジスタ３０を形成する。次いで、基板１０のうちトランジスタ３０が設けられた一面上に、印刷法あるいはスピンコート法により上記感光性樹脂組成物を塗布し、トランジスタ３０を覆う絶縁膜２０を形成する。これにより、基板１０上に設けられたトランジスタ３０を覆う平坦化膜が形成される。

次いで、絶縁膜２０を紫外線等を露光し、現像して、絶縁膜２０の一部に開口２２を形成する。感光性樹脂組成物がポジ型である場合には、露光部分が現像液に溶解し、未露光部分が残る。一方で、感光性樹脂組成物がネガ型である場合には、未露光部分が現像液に溶解し、露光部分が残ることとなる。この点は、後述する電子装置１００の各例においても同様である。

次いで、絶縁膜２０を加熱硬化させる。そして、絶縁膜２０の開口２２内に、ドレイン

10

20

30

40

50

電極 33 に接続された配線 40 を形成する。その後、絶縁膜 20 上に対向基板 12 を配置し、対向基板 12 と絶縁膜 20 との間に液晶を充填し、液晶層 14 を形成する。

これにより、図 1 に示す電子装置 100 が形成されることとなる。

【0106】

また、本実施形態に係る電子装置 100 の一例として、図 2 では上記感光性樹脂組成物からなる永久膜により絶縁膜 52, 54 が構成される半導体装置が示されている。

図 2 に示す電子装置 100 は、トランジスタ等の半導体素子が設けられた半導体基板と、半導体基板上に設けられた多層配線層と、を備えている（図示せず）。多層配線層のうち最上層には、層間絶縁膜である絶縁膜 50 と、絶縁膜 50 上に設けられた最上層配線 72 が設けられている。最上層配線 72 は、たとえば A1 により構成される。

10

【0107】

また、絶縁膜 50 上には、層 80 が設けられている。層 80 は、最上層配線 72 を覆うように絶縁膜 50 上に設けられた絶縁膜 52 と、絶縁膜 52 上に設けられた再配線層 70 と、絶縁膜 52 上および再配線層 70 上に設けられた絶縁膜 54 と、を有する。

絶縁膜 52 には、最上層配線 72 に接続する開口 24 が形成されている。再配線層 70 は、絶縁膜 52 上および開口 24 内に形成され、最上層配線 72 に接続されている。絶縁膜 54 には、再配線層 70 に接続する開口 26 が設けられている。

これらの絶縁膜 52 および絶縁膜 54 は、上記感光性樹脂組成物からなる永久膜により構成される。絶縁膜 52 は、たとえば絶縁膜 50 上に塗布された上記感光性樹脂組成物に対し紫外線を露光し、現像を行うことにより開口 24 を形成した後、これを加熱硬化することにより得られる。また、絶縁膜 54 は、たとえば絶縁膜 52 上に塗布された上記感光性樹脂組成物に対し紫外線を露光し、現像を行うことにより開口 26 を形成した後、これを加熱硬化することにより得られる。

20

【0108】

開口 26 内には、たとえばバンプ 74 が形成される。電子装置 100 は、たとえばバンプ 74 を介して配線基板等に接続されることとなる。

【0109】

さらに、本実施形態に係る電子装置 100 は、上記感光性樹脂組成物からなる永久膜によりマイクロレンズを構成する光デバイスであってもよい。光デバイスとしては、たとえば液晶表示装置、プラズマディスプレイ、電界放出型ディスプレイまたはエレクトロルミネセンスディスプレイが挙げられる。

30

【0110】

なお、本発明は前述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。

【実施例】

【0111】

次に、本発明の実施例について説明する。

<合成例 1>

攪拌機、冷却管を備えた適切なサイズの反応容器に、無水マレイン酸（MA, 122.4 g、1.25 mol）、2-ノルボルネン（NB, 117.6 g、1.25 mol）およびジメチル 2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）（11.5 g、50.0 mmol）を計量し、メチルエチルケトン（MEK, 150.8 g）およびトルエン（77.7 g）に溶解させた。この溶解液に対して、10 分間窒素を通気して酸素を除去し、その後、攪拌しつつ 60、16 時間、加熱した。その後、この溶解液に対して、MEK（320 g）を加えた後、これを、水酸化ナトリウム（12.5 g、0.31 mol）、ブタノール（463.1 g、6.25 mol）、トルエン（480 g）の懸濁液に加え、45 で 3 時間混合した。そして、この混合液を 40 まで冷却し、ギ酸（88 質量%水溶液, 49.0 g、0.94 mol）で処理してプロトン付加し、その後、MEK および水を加え、水層を分離することで無機残留物を除去した。次いで、メタノール、ヘキサンを加え有機層を分離することで未反応モノマーを除去した。さらに PGMEA を添加し

40

50

、系内のメタノール及びブタノールを残留量 1 % 未満となるまで減圧留去した。これにより、20 重量 % のポリマー溶液 1107.7 g を得た (GPC Mw = 13,700、Mn = 7,400)。得られたポリマーは、式 (1) の共重合体であり、式 (2a) により示される構造単位、および式 (2c) により示される構造単位を含んでいる。

【0112】

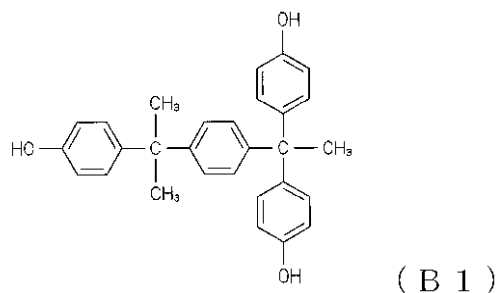
<実施例 1>

合成例 1 記載樹脂 (A1) の 20.6 % PGMEA 溶液を 485.2 g、下記の式 B1 で表される化合物と 1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドとのエステル化物 (ダイトーケミックス (株) 製 PA-28) を 30 g、エポキシ樹脂 EHP E-3150 (ダイセル化学工業 (株) 製) 26 g、エポキシ樹脂 VG3101L (プリンテック社製) 5 g、エポキシ樹脂 Epolite 100MF (共栄社製) 15 g、架橋性基を有する第一の界面活性剤 (DIC 製 RS-75) 0.5 g、感光性樹脂組成物を回転塗布する際に膜上にできる放射線状のストリーションを防止するために第二の界面活性剤 (DIC 製 F-557) 0.5 g、感光性樹脂組成物と基板との密着性を改善するために KBM-303 を 10 g (信越シリコン社製)、を適量のジエチレングリコールメチルエチルエーテル (DEGME E) に溶解させて攪拌した後、0.2 μm のフィルターで濾過して、感光性樹脂組成物を調製した。

なお、第一の界面活性剤はフッ素基を含有するとともに、架橋性基としてアクリロイル基を有している。また、第二の界面活性剤は、フッ素基を含有するが架橋性基は含まない。

【0113】

【化 23】



【0114】

上記実施例 1 および後述する実施例、比較例について以下の評価を行なった。

(比誘電率の評価)

パターンのない、2.0 μm 厚の薄膜をアルミニウム基板上に得た。

具体的には、上記の感光性樹脂組成物を HMDS (ヘキサメチルジシラザン) 処理したアルミニウム基板上に回転塗布し (回転数 500 ~ 2500 rpm)、100、120 秒間ホットプレートにてベーク後、約 2.5 μm 厚の薄膜を得た。

この薄膜をキヤノン社製 g + h + i 線マスクアライナー PLA-501F (超高圧水銀ランプ) にて g + h + i 線を積算光量が 300 mJ / cm² となるように全面露光した後、オープン中で 230、60 分間加熱することによりポストベーク処理を行い、厚さ 2 μm の薄膜を得た。その後、この薄膜上に金電極を形成し、室温 (25)、10 kHz における条件で、Hewlett Packard 社製 LCR メータ (4282A) を用いて得られた静電容量から比誘電率を算出した。

【0115】

(透過率の評価)

縦 100 mm、横 100 mm サイズのコーニング社製 1737 ガラス基板を用い、上記と同様の操作を行うことによりパターンのない薄膜をガラス基板上に得た。

具体的には、上記の感光性樹脂組成物を HMDS (ヘキサメチルジシラザン) 処理したガラス基板上に回転塗布し (回転数 500 ~ 2500 rpm)、100、120 秒間ホットプレートにてベーク後、約 2.5 μm 厚の薄膜を得た。

この薄膜をPLA-501Fにてg+h+i線を300mJ/cm²全面露光した後、オープン中で230、60分間加熱することによりポストベーク処理を行い、厚さ2μmの薄膜を得た。この薄膜について光の波長400nmにおける透過率(%)を、紫外-可視分光光度計を用いて測定した。

【0116】

(耐溶剤性の評価)

透過率の評価と同様の操作を行い、薄膜付のガラス基板を得た。具体的には、上記の感光性樹脂組成物をHMDS(ヘキサメチルジシラザン)処理したガラス基板上に回転塗布し(回転数500~2500rpm)、100、120秒間ホットプレートにてベーク後、約2.5μm厚の薄膜を得た。

その後、現像液(0.5wt% TMAH)に90秒浸し、純水でリンスした。その後、この薄膜をPLA-501Fにてg+h+i線を300mJ/cm²全面露光した後、230、60分オープン中で加熱した。次に、70のN-メチルピロリドン(関東化学、純度99%以上)中に15分間浸漬した後、純水で30秒間リンスし、次いで、2000rpmの条件でスピン乾燥した。(溶剤浸漬後の膜厚/溶剤浸漬前の膜厚)×100で、膨潤率を算出した。

また、70のN-メチルピロリドン(関東化学)中に15分間浸漬した後、純水リンスを行った膜をオープンで230、15分加熱し、膜厚を計測した。リカバー率は、(溶剤浸漬後加熱後の膜厚/溶剤浸漬前の膜厚)×100で算出される値であり、リカバー率が高いことは、溶剤により膜が溶けていないことを示している。

【0117】

<実施例2>

合成例1記載樹脂(A1)の20.6%PGMEA溶液を485.2g、上記の式B1で表される化合物と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドとのエステル化物(ダイトーケミックス(株)製PA-28)を30g、エポキシ樹脂EHPE-3150(ダイセル化学工業(株)製)26g、エポキシ樹脂VG3101L(プリンテック社製)5g、エポキシ樹脂Epolite100MF(共栄社製)15g、架橋性を有する第一の界面活性剤(DIC製RS-75)1.0g、感光性樹脂組成物を回転塗布する際に膜上にできる放射線状のストリーションを防止するために第二の界面活性剤(DIC製F-557)0.5g、感光性樹脂組成物と基板との密着性を改善するためにKBM-303を10g(信越シリコン社製)、を適量のジエチレングリコールメチルエチルエーテル(DEGME)に溶解させて攪拌した後、0.2μmのフィルターで濾過して、感光性樹脂組成物を調製した。

【0118】

<実施例3>

合成例1記載樹脂(A1)の20.6%PGMEA溶液を485.2g、上記の式B1で表される化合物と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドとのエステル化物(ダイトーケミックス(株)製PA-28)を30g、エポキシ樹脂EHPE-3150(ダイセル化学工業(株)製)26g、エポキシ樹脂VG3101L(プリンテック社製)5g、エポキシ樹脂Epolite100MF(共栄社製)15g、架橋性を有する第一の界面活性剤(DIC製RS-75)3g、感光性樹脂組成物を回転塗布する際に膜上にできる放射線状のストリーションを防止するために第二の界面活性剤(DIC製F-557)0.5g、感光性樹脂組成物と基板との密着性を改善するためにKBM-303を10g(信越シリコン社製)、を適量のジエチレングリコールメチルエチルエーテル(DEGME)に溶解させて攪拌した後、0.2μmのフィルターで濾過して、感光性樹脂組成物を調製した。

【0119】

<実施例4>

合成例1記載樹脂(A1)の20.6%PGMEA溶液を485.2g、上記の式B1で表される化合物と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドとのエス

テル化物（ダイトーケミックス（株）製 P A - 28）を 30 g、エポキシ樹脂 E H P E - 3150（ダイセル化学工業（株）製）26 g、エポキシ樹脂 V G 3101 L（プリンテック社製）5 g、エポキシ樹脂 E p o l i t e 100 M F（共栄社製）15 g、架橋性基を有する第一の界面活性剤（D I C 製 R S - 75）5 g、感光性樹脂組成物を回転塗布する際に膜上にできる放射線状のストリエーションを防止するために第二の界面活性剤（D I C 製 F - 557）0.5 g、感光性樹脂組成物と基板との密着性を改善するために K B M - 303 を 10 g（信越シリコン社製）、を適量のジエチレングリコールメチルエチルエーテル（D E G M E E）に溶解させて攪拌した後、0.2 μm のフィルターで濾過して、感光性樹脂組成物を調製した。

【0120】

10

<比較例 1>

第一の界面活性剤を使用しなかった点以外は、実施例 1 - 4 と同様である。

具体的には以下の通りである。

合成例 1 記載樹脂（A 1）の 20.6% P G M E A 溶液を 485.2 g、上記の式 B 1 で表される化合物と 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホニルクロライドとのエステル化物（ダイトーケミックス（株）製 P A - 28）を 30 g、エポキシ樹脂 E H P E - 3150（ダイセル化学工業（株）製）26 g、エポキシ樹脂 V G 3101 L（プリンテック社製）5 g、エポキシ樹脂 E p o l i t e 100 M F（共栄社製）15 g、感光性樹脂組成物を回転塗布する際に膜上にできる放射線状のストリエーションを防止するために第二の界面活性剤（D I C 製 F - 557）0.5 g、感光性樹脂組成物と基板との密着性を改善するために K B M - 303 を 10 g（信越シリコン社製）、を適量のジエチレングリコールメチルエチルエーテル（D E G M E E）に溶解させて攪拌した後、0.2 μm のフィルターで濾過して、感光性樹脂組成物を調製した。

20

【0121】

<比較例 2>

合成例 1 記載樹脂（A 1）の 20.6% P G M E A 溶液を 485.2 g、上記の式 B 1 で表される化合物と 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホニルクロライドとのエステル化物（ダイトーケミックス（株）製 P A - 28）を 30 g、エポキシ樹脂 E H P E - 3150（ダイセル化学工業（株）製）50 g、エポキシ樹脂 V G 3101 L（プリンテック社製）30 g、エポキシ樹脂 E p o l i t e 100 M F（共英社製）50 g、感光性樹脂組成物と基板との密着性を改善するために K B M - 303 を 10 g（信越シリコン社製）、感光性樹脂組成物を回転塗布する際に膜上にできる放射線状のストリエーションを防止するために F - 557（D I C 製）0.5 g を適量のジエチレングリコールメチルエチルエーテル（D E G M E E）に溶解させて攪拌した後、0.2 μm のフィルターで濾過して、感光性樹脂組成物を調製した。

30

【0122】

【表 1】

	成分名／単位 g (質量%)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
感光性樹脂組成物	ポリマー	100(53)	100(53)	100(53)	100(52)	100(54)	100(37)
	光活性化化合物(PAC)(PA-28)	30(16)	30(16)	30(16)	30(16)	30(16)	30(11)
	高分子エポキシ(EHPE3150)	26(14)	26(14)	26(14)	26(14)	26(14)	50(18)
	低分子エポキシ(VG-3101L)	5(2.7)	5(2.7)	5(2.6)	5(2.6)	5(2.7)	30(11)
	低分子エポキシ(Epolite 100MF)	15(8.0)	15(8.0)	15(7.9)	15(7.8)	15(8.0)	50(18)
	第一の界面活性剤(RS-75)	0.5(0.27)	1(0.53)	3(1.6)	5(2.6)	0(0.0)	0(0.0)
	第二の界面活性剤(F-557)	0.5(0.27)	0.5(0.27)	0.5(0.26)	0.5(0.26)	0.5(0.27)	0.5(0.18)
	密着性改善剤(KBM-303)	10(5.4)	10(5.3)	10(5.3)	10(5.2)	10(5.4)	10(3.7)
	NMP膨潤率(70℃/15分)	106%	104%	105%	107%	120%	108%
	リカバー率(230℃/15分)	99%	100%	100%	99%	99%	99%
	比誘電率	3.4	3.4	3.4	3.4	3.3	3.4
	透過率	90	91	90	89	89	91

表 1 中において、樹脂組成物に含まれる各成分の配合量を示す数値のうち、カッコ外の数値は各成分の質量 (g) を、カッコ内の数値は樹脂組成物の全固形分 (すなわち、溶媒を除く成分) を 100 質量%としたときの各成分の配合割合 (質量%) を、それぞれ示す。

【0123】

実施例 1 - 4 では、いずれも、誘電率が低く、透過性の高い膜を得ることができた。また、実施例 1 - 4 では、膨潤率も低かった。さらに、実施例 1 - 4 では感光性樹脂組成物の硬化膜に割れが発生することはなかった。

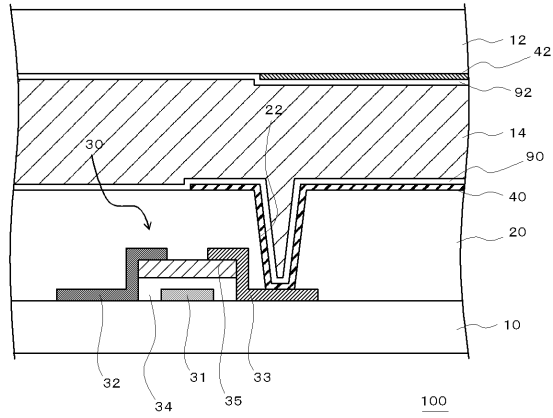
これに対し、第一の界面活性剤を使用していない比較例 1 では、膨潤率が高くなってしまった。第一の界面活性剤を使用していない比較例 2 では、膨潤率は低くなったものの、感光性樹脂組成物の硬化膜に割れが発生してしまった。

【符号の説明】

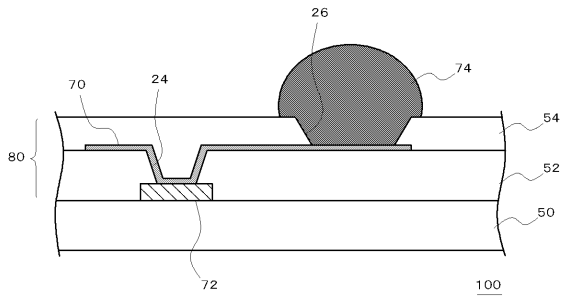
【0124】

- 10 基板
- 12 対向基板
- 14 液晶層
- 20、50、52、54 絶縁膜
- 22、24、26 開口
- 30 トランジスタ
- 31 ゲート電極
- 32 ソース電極
- 33 ドレイン電極
- 34 ゲート絶縁膜
- 35 半導体層
- 40、42 配線
- 70 再配線層
- 72 最上層配線
- 74 パンプ
- 80 層
- 90、92 配向膜
- 100 電子装置

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 8/00 (2006.01) C 0 8 F 232/00
C 0 8 F 8/00

(72)発明者 田頭 宣雄
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

審査官 高橋 純平

(56)参考文献 特開2006-100563(JP,A)
国際公開第2011/105443(WO,A1)
特開2004-190008(JP,A)
特開2000-231191(JP,A)
特表2008-518276(JP,A)
特開2003-202672(JP,A)
特開平11-160877(JP,A)
特開2010-062124(JP,A)
特開2012-102314(JP,A)
特開2003-035961(JP,A)
特開平02-146045(JP,A)
特開2002-327021(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 1 8
C 0 8 F 2 3 2 / 0 0
C 0 8 F 2 2 2 / 0 6