

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3994429号
(P3994429)

(45) 発行日 平成19年10月17日(2007.10.17)

(24) 登録日 平成19年8月10日(2007.8.10)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/033 (2006.01)

G O 3 F 7/033

G O 2 F 1/1333 (2006.01)

G O 2 F 1/1333 5 O 5

G O 3 F 7/027 (2006.01)

G O 3 F 7/027 5 I 5

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平10-341267	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成10年12月1日(1998.12.1)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2000-162769(P2000-162769A)		東京都中央区築地五丁目6番10号
(43) 公開日	平成12年6月16日(2000.6.16)	(74) 代理人	100080609
審査請求日	平成16年10月22日(2004.10.22)		弁理士 大島 正孝
		(72) 発明者	小笠原 昭二
			東京都中央区築地二丁目11番24号
			ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	中野 孝徳
			東京都中央区築地二丁目11番24号
			ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	遠藤 昌之
			東京都中央区築地二丁目11番24号
			ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層間絶縁膜用感放射線性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

[A] (a 1) 重合性不飽和カルボン酸および / または重合性不飽和カルボン酸無水物、
 (a 2) エポキシ基含有重合性不飽和化合物、および
 (a 3) スチレンおよびジシクロペンタニルメタクリレートを含む、前記 (a 1) および
 (a 2) 以外の重合性不飽和化合物、
 の共重合体、

[B] エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、並びに

[C] 感放射線重合開始剤

を含有することを特徴とする層間絶縁膜用感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】

共重合体 [A] の上記 (a 3) 成分がスチレンとジシクロペンタニルメタクリレートとの
 組合せである請求項1に記載の層間絶縁膜用感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】

共重合体 [A] が上記 (a 1) 成分から誘導される構成単位を 5 ~ 30 重量%、上記 (a 2) 成分から誘導される構成単位を 10 ~ 70 重量%および上記 (a 3) 成分から誘導される構成単位を 10 ~ 70 重量%で含有する請求項1に記載の層間絶縁膜用感放射線性樹脂組成物。

【請求項4】

共重合体 [A] 1 0 0 重量部に対し、重合性化合物 [B] 4 0 ~ 2 0 0 重量部および感放射線重合開始剤 [C] 1 ~ 5 0 重量部を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の層間絶縁膜用感放射線性樹脂組成物。

【請求項 5】

層間絶縁膜が液晶表示素子用である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の層間絶縁膜用感放射線性樹脂組成物。

【請求項 6】

以下の工程を以下に記載順で実施することを特徴とする層間絶縁膜の形成方法。

- (1) 請求項 1 に記載の感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板上に形成する工程、
- (2) 該塗膜に所定パターンのマスクを介して放射線を照射する工程、
- (3) 現像工程、および
- (4) 加熱工程。

10

【請求項 7】

請求項 1 に記載の感放射線性樹脂組成物から形成された層間絶縁膜。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感放射線性樹脂組成物、層間絶縁膜およびその形成方法に関する。さらに詳しくは、電子部品に用いられる保護膜などを形成するための材料、または層間絶縁膜、特に、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子などの層間絶縁膜を形成するための材料として好適な感放射線性樹脂組成物、層間絶縁膜およびその形成方法に関する。

20

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

一般に、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子などの電子部品には、その劣化や損傷を防止するための保護膜、素子表面を平坦化するための平坦化膜、電気絶縁性を保つための絶縁膜などが設けられている。

また、薄膜トランジスタ（以下、「TFT」と記す。）型液晶表示素子や集積回路素子には、層状に配置される配線の間を絶縁するために層間絶縁膜が設けられている。

【 0 0 0 3 】

しかし、従来知られている電子部品用の熱硬化型絶縁膜形成用の材料を用いて例えば層間絶縁膜を形成する場合には、必要とするパターン形状の層間絶縁膜を得るための工程数が多くしかも十分な平坦性を有する層間絶縁膜が得られないという問題があるため、パターンニング可能な感光性絶縁膜形成材料の開発が求められてきた。

30

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、絶縁性、平坦性、耐熱性、透明性、耐薬品性などの諸性能に優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、本発明の感放射線性樹脂組成物から層間絶縁膜を形成する方法および形成された層間絶縁膜を提供することにある。

40

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、

[A] (a 1) 重合性不飽和カルボン酸および/または重合性不飽和カルボン酸無水物（以下、「化合物 (a 1) 」ともいう。）、(a 2) エポキシ基含有重合性不飽和化合物（以下、「化合物 (a 2) 」ともいう。）および (a 3) スチレンおよびジシクロペンタニルメタクリレートを含む前記 (a 1) および (a 2) 以外の重合性不飽和化合物（以下、「化合物 (a 3) 」ともいう。）、の共重合体、

[B] エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物（以下、「重合性化合物 [B] 」とも

50

いう。)、並びに

[C] 感放射線重合開始剤(以下、「重合開始剤[C]」ともいう。)

を含有することを特徴とする層間絶縁膜用感放射線性樹脂組成物により達成される。

【0006】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、

以下の工程を以下に記載順で実施することを特徴とする層間絶縁膜の形成方法によって達成される。

(1) 本発明の感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板上に形成する工程、

(2) 該塗膜に所定パターンのマスクを介して放射線を照射する工程、

(3) 現像工程、および

(4) 加熱工程。

10

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、

本発明の感放射線性樹脂組成物から形成された層間絶縁膜によって達成される。

以下、本発明の層間絶縁膜用感放射線性樹脂組成物について詳述する。

本発明の層間絶縁膜用感放射線性樹脂組成物は、共重合体[A]、重合性化合物[B]および重合開始剤[C]からなることを特徴とする。

【0007】

共重合体[A]

共重合体[A]は、化合物(a1)、化合物(a2)および化合物(a3)を溶媒中で、重合開始剤の存在下にラジカル重合することによって製造することができる。

20

【0008】

本発明で用いられる共重合体[A]は、重合性不飽和基を有する化合物(a1)から誘導される構成単位を、好ましくは5～30重量%、特に好ましくは10～25重量%含有している。この構成単位が5重量%未満である共重合体は、アルカリ水溶液に溶解しにくくなりコンタクトホールの形成が困難になる。一方30重量%を超える共重合体はアルカリ水溶液に対する溶解性が大きくなりすぎる傾向にあり、層間絶縁膜の膜減りが大きくなる。重合性不飽和基を有する化合物(a1)としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸；およびこれらジカルボン酸の無水物が挙げられる。これらのうち、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などが共重合反応性、アルカリ水溶液に対する溶解性および入手が容易である点から好ましく用いられる。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

30

【0009】

本発明で用いられる共重合体[A]は、重合性不飽和基を有するエポキシ化合物(a2)から誘導される構成単位を、好ましくは10～70重量%、特に好ましくは20～60重量%含有している。この構成単位が10重量%未満の場合は得られる層間絶縁膜の耐溶剤性が低下する傾向にあり、一方70重量%を超える場合は共重合体の保存安定性が低下する傾向にある。

【0010】

重合性不飽和基を有するエポキシ化合物(a2)としては、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸- -メチルグリシジル、メタクリル酸- -メチルグリシジル、- -エチルアクリル酸グリシジル、- -n-プロピルアクリル酸グリシジル、- -n-ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸-3,4-エポキシブチル、メタクリル酸-3,4-エポキシブチル、アクリル酸-6,7-エポキシヘブチル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘブチル、- -エチルアクリル酸-6,7-エポキシヘブチル、o-ビニルベンジルグリシジリエーテル、m-ビニルベンジルグリシジリエーテル、p-ビニルベンジルグリシジリエーテルなどが挙げられる。これらのうち、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘブチル、o-ビニルベンジルグリシジリエーテル、m-ビニルベンジルグリシジリエーテル、p-ビニルベンジルグリシジリエーテルなどが共重合反応性および得られる層間絶縁膜の耐溶剤性を高める点から好ましく用いられ

40

50

る。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0011】

本発明で用いられる共重合体〔A〕は、重合性不飽和基を有する化合物（a3）から誘導される構成単位を、好ましくは10～70重量%、特に好ましくは20～50重量%含有している。この構成単位が10重量%未満の場合は、共重合体〔A〕の保存安定性が低下する傾向にあり、一方70重量%を超える場合は共重合体〔A〕がアルカリ水溶液に溶解しにくくなる。

【0012】

重合性不飽和基を有する化合物（a3）は、スチレンおよびジシクロペンタニルメタクリレートを含み、それ以外にさらに下記他の化合物を含有してもよい。かかる他の化合物としては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル；メチルアクリレート、イソプロピルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシルメタクリレート、2-メチルシクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレート、イソボロニルメタクリレートなどのメタクリル酸環状アルキルエステル；シクロヘキシルアクリレート、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタオキシエチルアクリレート、イソボロニルアクリレートなどのアクリル酸環状アルキルエステル；フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸アリールエステル；フェニルアクリレート、ベンジルアクリレートなどのアクリル酸アリールエステル；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどのジカルボン酸ジアルキルエステル；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのメタクリル酸ヒドロキシアリルエステル；およびm-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどが挙げられる。

【0013】

これらのうち、t-ブチルメタクリレート、p-メトキシスチレン、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、1,3-ブタジエンなどが共重合反応性およびアルカリ水溶液に対する溶解性の点から好ましい。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0014】

上記のように本発明で用いられる共重合体〔A〕は、カルボキシル基および/またはカルボン酸無水物基ならびにエポキシ基とを有しており、アルカリ水溶液に対して適切な溶解性を有するとともに、特別な硬化剤を併用しなくとも加熱により容易に硬化させることができる。

【0015】

上記の共重合体〔A〕を含む感放射線性樹脂組成物は、現像する際に良好なアルカリ溶解性を示し、また膜べりすることなく、容易に所定パターンの層間絶縁膜を形成することができる。

【0016】

共重合体〔A〕の製造に用いられる溶媒としては、具体的には、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；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などのグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；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、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などのジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテ

10

20

30

40

50

ルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノンなどのケトン類；および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3 - ヒドロキシプロピオン酸メチル、3 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、3 - ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3 - ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2 - ヒドロキシ - 3 - メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、2 - メトキシプロピオン酸メチル、2 - メトキシプロピオン酸エチル、2 - メトキシプロピオン酸プロピル、2 - メトキシプロピオン酸ブチル、2 - エトキシプロピオン酸メチル、2 - エトキシプロピオン酸エチル、2 - エトキシプロピオン酸プロピル、2 - エトキシプロピオン酸ブチル、2 - ブトキシプロピオン酸メチル、2 - ブトキシプロピオン酸エチル、2 - ブトキシプロピオン酸プロピル、2 - ブトキシプロピオン酸ブチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸プロピル、3 - メトキシプロピオン酸ブチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸プロピル、3 - エトキシプロピオン酸ブチル、3 - プロポキシプロピオン酸メチル、3 - プロポキシプロピオン酸エチル、3 - プロポキシプロピオン酸プロピル、3 - プロポキシプロピオン酸ブチル、3 - ブトキシプロピオン酸メチル、3 - ブトキシプロピオン酸エチル、3 - ブトキシプロピオン酸プロピル、3 - ブトキシプロピオン酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

共重合体 [A] の製造に用いられる重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものが使用でき、例えば 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス - (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス - (4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル) などのアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t - ブチルペルオキシピバレート、1, 1' - ビス - (t - ブチルペルオキシ) シクロヘキサンの有機過酸化物；および過酸化水素が挙げられる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、過酸化物を還元剤とともに用いてレドックス型開始剤としてもよい。

【 0 0 1 8 】

本発明で用いられる共重合体 [A] は、ポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Mw」という）が、通常、 $2 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ 、好ましくは $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ であることが望ましい。Mw が 2×10^3 未満であると、得られる被膜は、現像性、残膜率などが低下したり、またパターン形状、耐熱性などに劣ることがあり、一方 5×10^5 を超えると、アルカリ溶解性が低下しすぎたりパターン形状に劣ることがある。

【 0 0 1 9 】

重合性化合物 [B]

本発明で用いられる重合性化合物 [B] としては、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物である。かかる化合物としては、中でも、単官能、2 官能または 3 官能以上の（メ

10

20

30

40

50

タ) アクリレートが、重合性が良好であり、得られるパターン状薄膜の強度が向上する点から好ましく用いられる。

【0020】

上記単官能(メタ)アクリレートとしては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレートなどが挙げられる。その市販品としては、例えばアロニックスM-101、同M-111、同M-114(東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD TC-110S、同TC-120S(日本化薬(株)製)、ビスコート158、同2311(大阪有機化学工業(株)製)が挙げられる。

10

【0021】

上記2官能(メタ)アクリレートとしては、例えばエチレングリコール(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノキシエタノールフルレンジアクリレートなどが挙げられる。その市販品としては、例えばアロニックスM-210、同M-240、同M-6200(東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD HDDA、同HX-220、同R-604(日本化薬(株)製)、ビスコート260、同312、同335HP(大阪有機化学工業(株)製)などが挙げられる。

【0022】

上記3官能以上の(メタ)アクリレートとしては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリロイルオキシエチル)フォスフェート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。その市販品としては、例えばアロニックスM-309、同M-400、同M-402、同M-405、同M-450、同M-7100、同M-8030、同M-8060(東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD TMP TA、同DPHA、同DPCA-20、同DPCA-30、同DPCA-60、同DPCA-120(日本化薬(株)製)、ビスコート295、同300、同360、同GPT、同3PA、同400(大阪有機化学工業(株)製)などが挙げられる。

20

これらの単官能、2官能または3官能以上の(メタ)アクリレートは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

30

【0023】

重合開始剤 [C]

本発明で用いられる重合開始剤[C]としては、感放射線ラジカル重合開始剤、感放射線カチオン重合開始剤などを使用することができる。

【0024】

感放射線ラジカル重合開始剤としては、例えばベンジル、ジアセチルなどの - ジケトン類；ベンゾインなどのアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのアシロインエーテル類；チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；アセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、','-ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンなどのアセトフェノン類；アントラキノン、1,4-ナフトキノンなどのキノン類；フェナシルクロライド、トリプロモメチルフェニルスルホン、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどのハロゲン化合物；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジ

40

50

メトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイドなどのアシルホスフィンオキサイド; およびジ-t-ブチルパーオキサイドなどの過酸化物が挙げられる。

【0025】

この感放射線ラジカル重合開始剤の市販品としては、たとえばIRGACURE-184、同369、同500、同651、同907、同1700、同819、同1000、同2959、同149、同1800、同1850、Darocur-1173、同1116、同2959、同1664、同4043(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、KAYACURE-DETX、同MBP、同DMBI、同EPA、同OA(日本化薬(株)製)、VICURE-10、同55(STAUFFER Co.LTD 製)、TRIGONALP1(AKZO Co.LTD 製)、SANDORAY 1000(SANDOZ Co.LTD 製)、DEAP(APJOHN Co.LTD 製)、QUANTACURE-PDO、同ITX、同EPD(WARD BLEKINSOP Co.LTD 製)等が挙げられる。

10

【0026】

さらに、感放射線カチオタンスルホナート、4-フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロアセテート、4-フェニルチオフェニルジフェニル-p-トルエンスルホナートなどのスルホニウム塩類; および(1-6- -クメン)(-シクロペンタジエニル)鉄(1+)六フッ化リン酸(1-)などのメタロセン化合物が挙げられる。

【0027】

この感放射線カチオン重合開始剤の市販品としては、例えばジアゾニウム塩であるアデカウルトラセットPP-33(旭電化工業(株)製)、スルホニウム塩であるOPTOMER SP-150、同-170(旭電化工業(株)製)、およびメタロセン化合物であるIrgacure 261(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)などが挙げられる。

20

【0028】

また、これら感放射線ラジカル重合開始剤または感放射線カチオン重合開始剤と感放射線増感剤とを併用することによって酸素による失活の少ない、高感度の感放射線性樹脂組成物を得ることも可能である。

【0029】

感放射線性樹脂組成物

本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記の共重合体[A]、重合性化合物[B]および重合開始剤[C]の各成分を均一に混合することによって調製される。通常、本発明の感放射線性樹脂組成物は、適当な溶媒に溶解されて溶液状態で用いられる。例えば共重合体[A]、重合性化合物[B]、重合開始剤[C]およびその他の配合剤を、所定の割合で混合することにより、溶液状態の感放射線性樹脂組成物を調製することができる。

30

【0030】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、共重合体[A]100重量部に対して、重合性化合物[B]を、好ましくは40~200重量部、より好ましくは60~150重量部、および重合開始剤[C]を、好ましくは1~50重量部、より好ましくは5~30重量部の割合で含有している。

40

重合性化合物[B]が40重量部未満の場合は得られる層間絶縁膜の膜べりを生じやすく、200重量部を超える場合は層間絶縁膜の下地基板との密着性が低下しやすくなる。また重合開始剤[C]の量が1重量部未満の場合は得られる層間絶縁膜の膜べりを生じやすく、50重量部を超える場合は層間絶縁膜の透過率が低下したり、液晶中への溶出物が増加し電圧保持率が低下しやすい。

【0031】

本発明の感放射線性樹脂組成物の調製に用いられる溶媒としては、共重合体[A]、重合性化合物[B]および重合開始剤[C]の各成分を均一に溶解し、各成分と反応しないものが用いられる。

【0032】

50

具体的には、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；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などのグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；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、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノンなどのケトン類；および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3 - ヒドロキシプロピオン酸メチル、3 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、3 - ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3 - ヒドロキシプロピオン酸メチル、3 - ブトキシプロピオン酸エチル、3 - ブトキシプロピオン酸プロピル、3 - ブトキシプロピオン酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。

【0033】

これらの溶剤の中で、溶解性、各成分との反応性および塗膜の形成のしやすさから、グリコールエーテル類、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、エステル類およびジエチレングリコール類が好ましく用いられる。

【0034】

さらに前記溶媒とともに高沸点溶媒を併用することもできる。併用できる高沸点溶媒としては、例えばN - メチルホルムアミド、N,N - ジメチルホルムアミド、N - メチルホルムアニリド、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、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1 - オクタノール、1 - ノナノール、ベンジルアルコール、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、 γ - ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどが挙げられる。

本発明の感放射線性樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて上記以外に他の成分を含有していてもよい。

【0035】

ここで、他の成分としては、塗布性を向上するための界面活性剤を挙げることができる。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤およびシリコン系界面活性剤を好適に用いることができる。

フッ素系界面活性剤としては、末端、主鎖および側鎖の少なくともいずれかの部位にフルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基を有する化合物を好適に用いることができ、その具体例としては、1,1,2,2 - テトラフロロオクチル(1,1,2,2 - テトラフロロプロピル)エーテル、1,1,2,2 - テトラフロロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ(1,1,2,2 - テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサエチレングリコール(1,1,2,2,3,3 - ヘキサフロロペンチル)エーテル、オクタプロピレングリコールジ(1,1,2,2 - テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサプロピレングリコール

10

20

30

40

50

ジ(1,1,2,2,3,3-ヘキサフロロペンチル)エーテル、パーフロロドデシルスルホン酸ナトリウム、1,1,2,2,8,8,9,9,10,10-デカフロロデカン、1,1,2,2,3,3-ヘキサフロロデカン、フルオロアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキルホスホン酸ナトリウム、フルオロアルキルカルボン酸ナトリウム、フルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル、ジグリセリントトラキス(フルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル)、フルオロアルキルアンモニウムヨージド、フルオロアルキルベタイン、フルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル、パーフルオロアルキルポリオキシエタノール、パーフルオロアルキルアルコキシレート、フッ素系アルキルエステル等を挙げることができる。

また、これらの市販品としては、例えばBM-1000、BM-1100(以上、BM CHEMIE社製)、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183、同F178、同F191、同F471(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC170C、FC-171、FC-430、FC-431(以上、住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145、同S-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(旭硝子(株)製)、エフトップEF301、同303、同352(新秋田化成(株)製)、フタージェントFT-100、同FT-110、同FT-140A、同FT-150、同FT-250、同FT-251、同FTX-251、同FTX-218、同FT-300、同FT-310、同FT-400S(株)ネオス製)等を挙げることができる。また、シリコン系界面活性剤としては、例えばトーレシリコンDC3PA、同DC7PA、同SH11PA、同SH21PA、同SH28PA、同SH29PA、同SH30PA、同SH-190、同SH-193、同SZ-6032、同SF-8428、同DC-57、同DC-190(以上、東レシリコン(株)製)、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4446、TSF-4460、TSF-4452(以上、東芝シリコン(株)製)等の商品名で市販されているものを挙げることができる。

【0036】

その他にも、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類などのノニオン系界面活性剤；オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)、(メタ)アクリル酸系共重合体ポリフロ-No.57、95(共栄社油脂化学工業(株)製)などが挙げられる。

【0037】

これらの界面活性剤は、共重合体[A]100重量部に対して、好ましくは5重量部以下、より好ましくは2重量部以下で用いられる。界面活性剤の量が5重量部を超える場合は、塗布時の膜あれが生じ易くなる。これらの界面活性剤は単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0038】

また基体との接着性を向上させるために接着助剤を使用することもできる。このような接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が好ましく使用され、例えばカルボキシ基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤が挙げられ、具体的にはトリメトキシシリル安息香酸、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-(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などが挙げられる。このような接着助剤は、共重合体[A]100重量部に対して、好ましくは20重量部以下、より好ましくは10重量部以下の量で用いられる。接着助剤の量

10

20

30

40

50

が20重量部を超える場合は、現像残りが生じ易くなる。

【0039】

その他にも本発明の組成物の保存安定性を向上する目的で酸化防止剤を添加することができる。酸化防止剤としてはフェノール類、ニトロソ化合物を好ましく使用することができる。その具体例としては2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、p-メトキシフェノール、スチレン化フェノール、n-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-tert-ブチル-6-(3'-tert-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、4,4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオ-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、アルキル化ビスフェノール、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム等を挙げることができる。

これらの酸化防止剤は、共重合体[A]100重量部に対して、好ましくは5重量部以下、より好ましくは2重量部以下で用いられる。界面活性剤の量が5重量部を超える場合は、現像時の膜べりを生じやすくなる。これらの酸化防止剤は単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

また上記のように調製された組成物溶液は、孔径0.5 μm程度のミリポアフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することもできる。

【0040】

感放射線性樹脂組成物の使用法

本発明の感放射線性樹脂組成物溶液は、基板表面に塗布され、加熱により溶媒の除去を受けることによって、塗膜を形成することができる。基板表面への感放射線性樹脂組成物溶液の塗布方法としては、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法などの各種の方法を採用することができる。

次いでこの塗膜は、加熱(プレバーク)される。加熱することによって、溶剤が揮発し、流動性のない塗膜が得られる。

加熱条件は、各成分の種類、配合割合などによっても異なるが、通常60~120で10~600秒間程度である。

【0041】

次に加熱された塗膜に所定パターンのマスクを介して放射線を照射した後、現像液により現像し、不要な部分を除去する。

現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水などの無機アルカリ類；エチルアミン、n-プロピルアミンなどの第一級アミン類；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミンなどの第二級アミン類；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、N-メチルピロリドンなどの第三級アミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類；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、コリンなどの第四級アンモニウム塩；ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナンなどの環状アミン類のアルカリ類からなるアルカリ水溶液を用いることができる。

また上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒、界面活性剤など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。

【0042】

現像時間は、通常30~180秒間である。また現像方法は液盛り法、ディッピング法などのいずれでもよい。現像後、流水洗浄を30~90秒間行い、圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることによって、基板上の水分を除去し、パターン状被膜が形成される。続いて、ホットプレート、オープンなどの加熱装置により、所定温度、例えば150~250で、所定時間、例えばホットプレート上なら5~30分間、オープン中では30~90分間加熱処理をすることによって、パターン状架橋被膜を得ることができる。

【 0 0 4 3 】

【実施例】

以下に合成例、実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【 0 0 4 4 】

合成例 1

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 7 重量部およびジエチレングリコールメチルエチルエーテル 200 重量部を仕込んだ。引き続きスチレン 25 重量部、メタクリル酸 16 重量部、メタクリル酸ジシクロペンタニル 18 重量部およびメタクリル酸グリシジル 45 重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-1] を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は 33.0 重量% であり、重合体の重量平均分子量は、24,000 であった(重量平均分子量は GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) HLC-8020 (東ソー(株)製)を用いて測定したポリスチレン換算分子量である)。

10

【 0 0 4 5 】

合成例 2

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 5 重量部およびジエチレングリコールメチルエチルエーテル 200 重量部を仕込んだ。引き続きスチレン 21 重量部、メタクリル酸 16 重量部、メタクリル酸ジシクロペンタニル 18 重量部およびメタクリル酸グリシジル 40 重量部を仕込み窒素置換した後、さらに 1,3-ブタジエンを 5 重量部仕込み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-3] を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は 32.5 % であり、重合体の重量平均分子量は、30,000 であった。

20

【 0 0 4 6 】

実施例 1

感放射線性樹脂組成物の調製

合成例 1 で得られた共重合体 [A-1] 100 重量部(固形分)と、成分 [B] としての KAYARAD DPHA (日本化薬(株)製) 100 重量部と、成分 [C] としての 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン(イルガキュア 907; チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) 30 重量部とを混合し、固形分濃度が 33 重量% になるようにジエチレングリコールメチルエチルエーテルに溶解させた後、孔径 0.5 μm のミリポアフィルタで濾過して感放射線性樹脂組成物の溶液 (S-1) を調製した。

30

【 0 0 4 7 】

(I) パターン状薄膜の形成

ガラス基板上にスピナーを用いて、上記組成物溶液 (S-1) を塗布した後、80 で 3 分間ホットプレート上でプレバークして膜厚 3 μm の塗膜を形成した。

上記で得られた塗膜に 5 μm 角の抜きパターンのマスクを介して、365 nm での強度が 10 mW / cm^2 である紫外線を 30 秒間照射した。この際の紫外線照射は酸素雰囲気下(空气中)で行った。次いでテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 2.38 重量% 水溶液で 25 で 30 秒間現像した後、純水で 1 分間リンスした。上記で形成されたパターン状薄膜をオープン中で 220 で 60 分間加熱し硬化させた。

40

【 0 0 4 8 】

(II) 解像度の評価

上記 (I) で得られたパターン状薄膜において、抜きパターンが解像できている場合を、解像できていないときを x とした。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 9 】

(III) 耐熱寸法安定性の評価

50

上記(Ⅰ)で形成した薄膜パターンをオープン中、250℃で60分加熱した。膜厚の寸法変化率が加熱前後で5%以内のときを○、寸法変化率が5%を越えるときを×とした。

【0050】

(Ⅳ) 透明性の評価

分光光度計(150-20型ダブルビーム(日立製作所(株)製))を用いてパターン状薄膜の400~800nmの透過率を測定した。このとき最低透過率が95%を超えた場合を[○]、90~95%の場合を[△]、90%未満の場合を[×]とした。

【0051】

(Ⅴ) 耐熱変色性の評価

測定基板を250℃のオープンで1時間加熱し、加熱前後におけるパターン状薄膜の透過率の変化により耐熱変色性を評価した。このときの変化率が5%未満である場合を[○]、5~10%である場合を[△]、10%を超えた場合を[×]とした。なお透過率は(Ⅳ)透明性の評価と同様にして求めた。

【0052】

(Ⅵ) 密着性の評価

パターン状薄膜の密着性をプレッシャークッカー試験(120℃、湿度100%、4時間)後の碁盤目テープ剥離試験により評価した。評価結果は碁盤目100個中、残った碁盤目の数で表した。

【0053】

実施例2

実施例1において、成分[C]としての2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン(イルガキュア907;チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)30重量部の代わりにビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド(イルガキュア819;チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)25重量部を使用した他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-2)を調製し評価した。結果を表1に示す。

【0054】

実施例3

実施例1において、成分[C]としての2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン(イルガキュア907;チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)の代わりに2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ジフェニルフォスフィンオキサイドを使用した他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-3)を調製し評価した。結果を表1に示す。

【0055】

実施例4

実施例1において、共重合体[A-1]の代わりに共重合体[A-2]を用いた他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-4)を調製し、評価した。結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

	解像度	耐熱寸法安定性	透明性	耐熱変色性	密着性
実施例1	○	○	○	○	1 0 0
実施例2	○	○	○	○	1 0 0
実施例3	○	○	○	○	1 0 0
実施例4	○	○	○	○	1 0 0

【 0 0 5 7 】

【 発明の効果 】

本発明の感放射線性樹脂組成物によれば、絶縁性、平坦性、耐熱性、透明性、耐薬品性などの諸性能に優れるとともに、低誘電性に優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる。

フロントページの続き

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開平06-256684(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/033

G02F 1/1333

G03F 7/027