

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6986830号
(P6986830)

(45) 発行日 令和3年12月22日 (2021. 12. 22)

(24) 登録日 令和3年12月2日 (2021. 12. 2)

(51) Int. Cl.	F I
G O 3 F 7/033 (2006. 01)	G O 3 F 7/033
C O 8 F 220/18 (2006. 01)	C O 8 F 220/18
C O 8 G 59/68 (2006. 01)	C O 8 G 59/68
G O 3 F 7/031 (2006. 01)	G O 3 F 7/031
G O 3 F 7/20 (2006. 01)	G O 3 F 7/20 5 O 1

請求項の数 6 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2016-129403 (P2016-129403)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成28年6月29日 (2016. 6. 29)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2018-4841 (P2018-4841A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成30年1月11日 (2018. 1. 11)	(74) 代理人	100120329
審査請求日	平成31年1月9日 (2019. 1. 9)		弁理士 天野 一規
審判番号	不服2020-9853 (P2020-9853/J1)	(72) 発明者	角田 裕志
審判請求日	令和2年7月14日 (2020. 7. 14)		東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R株式会社内
		(72) 発明者	新木 利治
			東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R株式会社内
		(72) 発明者	中西 拓也
			東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物、パターン、パターン形成方法及び表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式（１）で表される第１構造単位と下記式（２）で表される第２構造単位とを有する重合体、

感放射線性重合開始剤、及び

重合性不飽和化合物

を含有し、

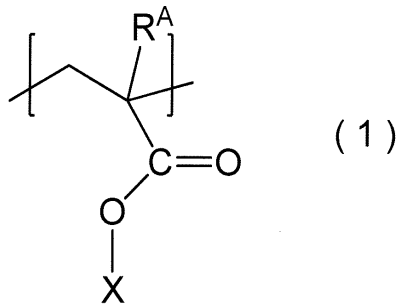
上記重合体の全構造単位に対する上記第１構造単位の含有量が、２０モル％以上６０モル％以下であり、

上記重合体１００質量部に対する重合性不飽和化合物の含有量が、３０質量部以上８０質量部以下であり、

上記感放射線性重合開始剤がオキシムエステル化合物を含み、

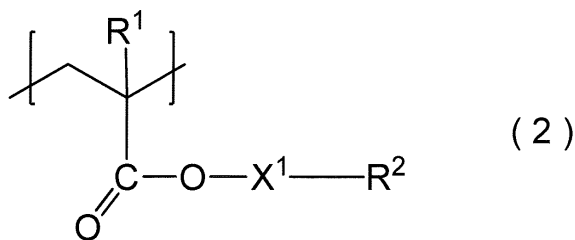
上記重合体１００質量部に対する上記オキシムエステル化合物の含有量が、３質量部以上１０質量部以下である感放射線性樹脂組成物。

【化 1】



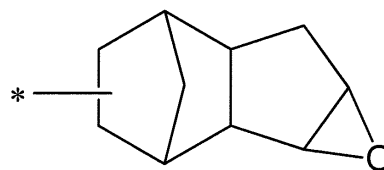
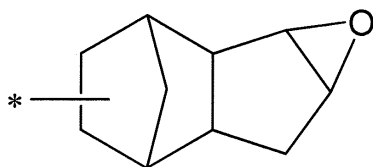
(式(1)中、 R^A は、水素原子又はメチル基である。 X は、炭素数5～30の脂環式炭化水素基、フェニル基又はベンジル基である。上記脂環式炭化水素基は、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はスピロ環構造を有する1価の基である。)

【化 2】



(式(2)中、 R^1 は、水素原子又はメチル基である。 R^2 は、オキシラニル基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、下記式(3-1)で表される基、又は下記式(3-2)で表される基である。 X^1 は、単結合、メチレン基又は炭素数2～12のアルキレン基である。)

【化 3】



(式(3-1)及び(3-2)中、 $*$ は、 X^1 との結合部位を示す。)

【請求項 2】

上記式(1)中の X が、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプタニル基若しくはシクロオクチル基、炭素数5～8のシクロアルケニル基又は炭素数5～8のスピロ環構造を有する1価の基である請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項 3】

電子デバイスの層間絶縁膜、平坦化膜、隔壁、保護膜又はカラーフィルタ用着色パターン形成用である請求項1又は請求項2に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項1、請求項2又は請求項3に記載の感放射線性樹脂組成物の硬化物であるパターン。

【請求項 5】

請求項1、請求項2又は請求項3に記載の感放射線性樹脂組成物を用い、基板上に塗膜を形成する工程、

上記塗膜の少なくとも一部を二重露光する工程、

上記塗膜を現像する工程、及び

10

20

30

40

50

上記現像された塗膜を加熱する工程
を備えるパターン形成方法。

【請求項 6】

請求項 4 に記載のパターンを備える表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感放射線性樹脂組成物、パターン、パターン形成方法及び表示素子に関する。

【背景技術】

10

【0002】

液晶表示素子等の表示素子には、一般に層間絶縁膜、スペーサー、保護膜、カラーフィルタ用着色パターン等のパターンニングされた硬化膜が用いられている。このような表示素子用の硬化膜には、表面硬度や光透過率が高いこと、耐薬品性に優れること等が要求される。

【0003】

このような硬化膜、すなわちパターンの形成材料としては、パターンを形成するための工程数が少なく、かつ高い表面硬度が得られることから、感放射線性樹脂組成物が広く使用されている（特開 2001-354822 号公報参照）。パターン形成用の感放射線性樹脂組成物には、感度や解像度が高いこと、現像後の残渣が少ないこと、現像後の際の密着性が高いことなどの特性が一般的に要求される。

20

【0004】

感放射線性樹脂組成物を用いたパターンの形成は、この感放射線性樹脂組成物を用いて基板上に塗膜を形成した後、この塗膜を露光し、露光後の塗膜を現像することにより行われる。露光のための装置としては、光源からの放射線を、フォトマスクとレンズ等とを介して、基板上の塗膜に照射する投影露光装置等が用いられている。一方、近年では、表示素子の大面積化が進み、これに伴って露光装置においても露光領域の拡大が望まれている。そこで、上記投影露光装置において、例えば、複数の照明光学系を有した走査型露光装置が開発され、実用化されている（特開平 6-120108 号公報、特開平 1-298719 号公報、特開昭 61-164126 号公報、特開平 7-153683 号公報参照）。このような複数の照明光学系を有した走査型露光装置においては、1 回の走査での露光範囲が広いため、大型基板の高速の露光が可能となり、表示素子の生産性を高めることができる。しかし、複数の照明光学系を有した走査型露光装置を用いる場合、複数のレンズが重なる部分が生じ得る。塗膜上で、レンズが重なった部分で照射された二重露光部では硬化が不十分になり、露光ムラが生じる場合がある。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2001-354822 号公報

【特許文献 2】特開平 6-120108 号公報

40

【特許文献 3】特開平 1-298719 号公報

【特許文献 4】特開昭 61-164126 号公報

【特許文献 5】特開平 7-153683 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

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り、その目的は、解像性といった感放射線性樹脂組成物としての一般特性を十分に備え、かつ、二重露光が生じた場合も、露光ムラの発生を抑制することができる感放射線性樹脂組成物、この感放射線性樹脂組成物から形成されるパターン及びその形成方法、並びに上記パターンを備える表示素子

50

を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するためになされた発明は、炭素数5～30の脂環式炭化水素基、フェニル基、ベンジル基又はこれらの組み合わせを含む第1構造単位を有する重合体、感放射線性重合開始剤、及び重合性不飽和化合物を含有し、上記重合体の全構造単位に対する上記第1構造単位の含有量が、5モル%以上60モル%以下である感放射線性樹脂組成物である。

【0008】

上記課題を解決するためになされた別の発明は、当該感放射線性樹脂組成物の硬化物であるパターンである。

10

【0009】

上記課題を解決するためになされたさらに別の発明は、当該感放射線性樹脂組成物を用い、基板上に塗膜を形成する工程、上記塗膜の少なくとも一部を二重露光する工程、上記塗膜を現像する工程、及び上記現像された塗膜を加熱する工程を備えるパターン形成方法である。

【0010】

上記課題を解決するためになされたさらに別の発明は、当該パターンを備える表示素子である。

20

【発明の効果】

【0011】

本発明は、解像性といった感放射線性樹脂組成物としての一般特性を十分に備え、かつ、二重露光が生じた場合も、露光ムラの発生を抑制することができる感放射線性樹脂組成物、この感放射線性樹脂組成物から形成されるパターン及びその形成方法、並びに上記パターンを備える表示素子を提供することができる。従って、本発明は、基板上の領域の一部を多重露光して、その領域内にパターン等を形成する場合であっても、多重露光部分での露光むらが低減でき、大型基板に対するフォトリソグラフィープロセスなど、表示素子の製造プロセス等に好適に使用することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

30

<感放射線性樹脂組成物>

本発明の一実施形態に係る感放射線性樹脂組成物は、炭素数5～30の脂環式炭化水素基、フェニル基、ベンジル基又はこれらの組み合わせを含む第1構造単位（以下、「構造単位（I）」ともいう。）を有する重合体（以下、「[A]重合体」ともいう。）、[B]感放射線性重合開始剤（以下、単に「[B]重合開始剤」ともいう。）、及び[C]重合性不飽和化合物を含有する。[A]重合体の全構造単位に対する構造単位（I）の含有量は、5モル%以上60モル%以下である。

【0013】

当該感放射線性樹脂組成物は、上記構成を有することにより、二重露光が生じた場合も、露光ムラの発生を抑制することができる。この理由は定かでは無いが、以下が推察される。当該感放射線性樹脂組成物における[A]重合体は、比較的嵩高な疎水性の環状構造の側鎖を有する構造単位（I）を所定含有割合で有する。このため、硬化の際に、[C]重合性不飽和化合物の重合に伴って生じる塗膜中の間隙（低密度化した三次元的領域）を、上記環状構造が埋めるように占有できると推察される。これによって硬化収縮が効果的に抑制され、通常露光部と二重露光部の収縮の差異を小さくできるといったことなどが推察される。

40

【0014】

当該感放射線性樹脂組成物は、[A]重合体、[B]重合開始剤及び[C]重合性不飽和化合物のほか、[D]密着助剤、[E]重合禁止剤等の他の成分を含有することができる。但し、[D]密着助剤、[E]重合禁止剤等の各任意の成分は、含有されていなくて

50

もよい。

【 0 0 1 5 】

< [A] 重合体 >

[A] 重合体は、上記構造単位 (I) を有する。また、[A] 重合体は、後述する構造単位 (I I) をさらに有することが好ましく、さらにその他の構造単位を有することができる。

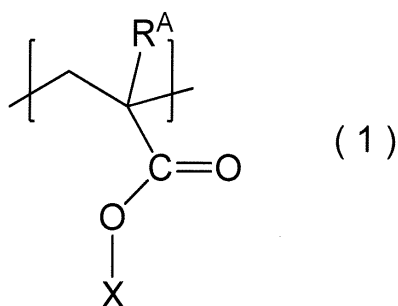
【 0 0 1 6 】

(構造単位 (I))

構造単位 (I) は、炭素数 5 ~ 3 0 の脂環式炭化水素基、フェニル基、ベンジル基又はこれらの組み合わせを含む限り特に限定されないが、下記式 (1) で表される構造単位であることが好ましい。構造単位 (I) は、一種類の構造単位のみから構成されていてもよいし、複数種の構造単位から構成されていてもよい。

【 0 0 1 7 】

【 化 1 】



【 0 0 1 8 】

式 (1) 中、 R^A は、水素原子又はメチル基である。X は、炭素数 5 ~ 3 0 の脂環式炭化水素基、フェニル基又はベンジル基である。

【 0 0 1 9 】

上記 R^A は、水素原子又はメチル基であるが、メチル基が好ましい。

【 0 0 2 0 】

上記 X で表される炭素数 5 ~ 3 0 の脂環式炭化水素基としては、例えば

シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプタニル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基、シクロヘキサデカニル基、シクロイコサン基等のシクロアルキル基；

シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプタニル基、シクロオクテニル基、シクロデケニル基、シクロドデケニル基等のシクロアルケニル基；

ノルボルニル基、アダマンチル基、ビスシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エニル基、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカニル基等の 1 価の橋かけ環炭化水素基；

スピロビスシクロペンタニル基等のスピロ環構造を有する 1 価の基等を挙げることができる。

【 0 0 2 1 】

上記 X の炭素数の上限は、3 0 であるが、2 0 が好ましく、1 6 がより好ましく、1 2 がさらに好ましく、1 0 がよりさらに好ましく、8 が特に好ましく、6 であってもよい。また、上記 X の炭素数の下限は、5 であるが、6 であってもよい。X の炭素数を上記上限以下とすることで疎水性がより適度なものとなり、解像性、現像性等を特に高めることができる。一方、X の炭素数を上記下限以上とすることで、疎水性を高め、露光ムラの抑制能や現像密着性等を高めることなどができる。

【 0 0 2 2 】

上記 X としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプタニル基、シクロオクチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプタニル基、シクロオクテニル基及びノルボルニル基が好ましい。これらの中ではシクロアルキル基 (シクロペ

10

20

30

40

50

ンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプタニル基、及びシクロオクチル基)がより好ましく、シクロヘキシル基が特に好ましい。

【0023】

構造単位(Ⅰ)を与える不飽和化合物としては、例えば

シクロペンチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロオクチルアクリレート、シクロヘキセニルアクリレート、ノルボルニルアクリレート、トリシクロ[5・2・1・0^{2,6}]デカン-8-イルアクリレート等のアクリル酸環状アルキルエステル；

シクロペンチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロオクチルメタクリレート、シクロヘキセニルメタクリレート、ノルボルニルメタクリレート、トリシクロ[5・2・1・0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレート等のメタクリル酸環状アルキルエステル；

フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート等のアクリル酸アリールエステル；

フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のメタクリル酸アリールエステルが挙げられる。上記不飽和化合物は、1種を単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

【0024】

なお、構造単位(Ⅰ)は、上記式(1)で表される構造以外の構造であってもよい。このような構造単位(Ⅰ)を与える単量体単位としては、

N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド等のマレイミド化合物；

スチレン、α-メチルスチレン等の不飽和芳香属化合物等を挙げることができる。

【0025】

[A]重合体の全構造単位に対する構造単位(Ⅰ)の含有量の下限は5モル%であり、20モル%が好ましく、30モル%がより好ましく、35モル%がさらに好ましく、40モル%がよりさらに好ましい。一方、この上限としては、60モル%であり、55モル%が好ましく、50モル%がより好ましい。構造単位(Ⅰ)の含有率が上記下限以上であることで、疎水性を高め、露光ムラの抑制能や現像密着性等を高めることなどができる。一方、構造単位(Ⅰ)の含有率が上記上限以下であることで、良好な解像性、現像性等を発揮することができる。

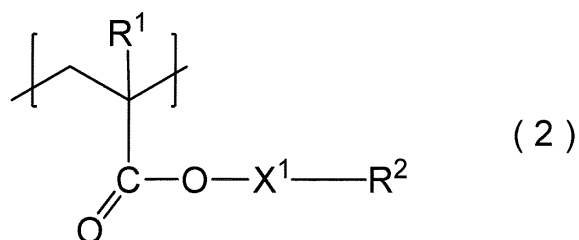
【0026】

(構造単位(Ⅱ))

構造単位(Ⅱ)は、下記式(2)で表される構造単位である。構造単位(Ⅱ)は、三員環の環状エーテル構造(エポキシ構造)を側鎖に有する構造単位である。[A]重合体が構造単位(Ⅱ)を有することにより、現像密着性や、得られるパターンの硬度、耐薬品性等を高めることができる。構造単位(Ⅱ)は、一種類の構造単位のみから構成されていてもよいし、複数種の構造単位から構成されていてもよい。

【0027】

【化2】



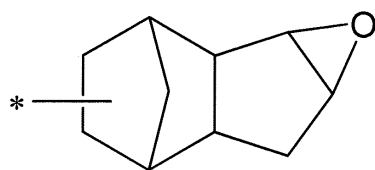
【0028】

式(2)中、R¹は、水素原子又はメチル基である。R²は、オキシラニル基(エポキシ基)、3,4-エポキシシクロヘキシル基、下記式(3-1)で表される基、又は下記式(3-2)で表される基である。X¹は、単結合、メチレン基又は炭素数2~12のア

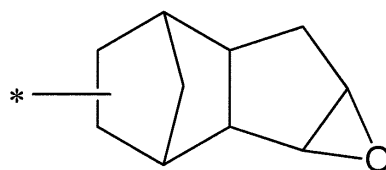
ルキレン基である。

【 0 0 2 9 】

【 化 3 】



(3 - 1)



(3 - 2)

10

【 0 0 3 0 】

式 (3 - 1) 及び (3 - 2) 中、* は、 X^1 との結合部位を示す。

【 0 0 3 1 】

上記 R^1 は、水素原子又はメチル基であるが、メチル基が好ましい。

【 0 0 3 2 】

上記 R^2 の中でも、3, 4 - エポキシシクロヘキシル基、上記式 (3 - 1) で表される基、及び上記式 (3 - 2) で表される基が好ましく、3, 4 - エポキシシクロヘキシル基がより好ましい。 R^2 がこのような比較的嵩高な疎水性構造を有することにより、構造単位 (I) 中の X と同様の効果などにより、二重露光による露光ムラの発生をより低減させることなどができる。

20

【 0 0 3 3 】

上記 X^1 は、単結合、メチレン基又は炭素数 2 ~ 12 のアルキレン基である。炭素数 2 ~ 12 のアルキレン基 (アルカンジイル基) としては、エチレン基、プロピレン基等を挙げることができる。 X^1 としては、単結合及びメチレン基 ($-CH_2-$) が好ましい。

【 0 0 3 4 】

構造単位 (I I) を与える不飽和化合物としては、例えば

グリシジルアクリレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルアクリレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3, 4 - エポキシトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デシルアクリレート等のアクリル酸エステル；

30

グリシジルメタクリレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメタクリレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、3, 4 - エポキシトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル等が挙げられる。上記不飽和化合物は、1 種を単独で、又は 2 種以上を混合して用いることができる。

【 0 0 3 5 】

[A] 重合体の全構造単位に対する構造単位 (I I) の含有量の下限は、5 モル % が好ましく、10 モル % がより好ましく、15 モル % がさらに好ましい。一方、この上限としては、40 モル % が好ましく、30 モル % がより好ましく、25 モル % がさらに好ましい。構造単位 (I I) の含有量を上記下限以上とすることで、得られるパターンの硬度や耐薬品性等をより高めることなどができる。一方、この含有量を上記上限以下とすることで、現像性等をより良好にすることができる。

40

【 0 0 3 6 】

(構造単位 (I I I))

[A] 重合体は、カルボキシ基を有する構造単位 (I I I) をさらに有することが好ましい。[A] 重合体が構造単位 (I I I) を有することで、アルカリ現像液に対する良好な現像性等を発揮することができる。また、構造単位 (I I) のオキシラニル基と、構造単位 (I I I) とが架橋反応するため、得られるパターンの硬度や耐薬品性等をより高めることなどができる。

【 0 0 3 7 】

構造単位 (I I I) を与える不飽和化合物としては、例えば

50

アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、4 - ビニル安息香酸等の不飽和モノカルボン酸；

マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸；

上記不飽和ジカルボン酸の無水物

等が挙げられる。上記不飽和化合物は、1種を単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

【0038】

〔A〕重合体の全構造単位に対する構造単位（ⅠⅠⅠ）の含有量の下限は、5モル％が好ましく、10モル％がより好ましく、20モル％がさらに好ましい。一方、この上限としては、50モル％が好ましく、40モル％がより好ましく、30モル％がさらに好ましい。構造単位（ⅠⅠⅠ）の含有量を上記下限以上とすることで、感度、現像性、得られる硬化膜の硬度等をより良好にすることができる。逆に、この含有量を上記上限以下とすることで、十分な量の構造単位（Ⅰ）を含有させることができることなどから、現像ムラをより低減させること、現像密着性をより高めることなどができる。

10

【0039】

（構造単位（ⅠⅤ））

〔A〕重合体は、上記構造単位（Ⅰ）～（ⅠⅠⅠ）以外の構造単位をさらに有することができる。

【0040】

20

構造単位（ⅠⅤ）を与える不飽和化合物としては、例えば

メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n - ブチル、メタクリル酸sec - ブチル、メタクリル酸t - ブチル、メタクリル酸2 - エチルヘキシル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸n - ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸n - ステアリル等のメタクリル酸鎖状アルキルエステル；

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n - ブチル、アクリル酸sec - ブチル、アクリル酸t - ブチル、アクリル酸2 - エチルヘキシル、アクリル酸イソデシル、アクリル酸n - ラウリル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸n - ステアリル等のアクリル酸鎖状アルキルエステル；

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等の不飽和ジカルボン酸ジエステル；

30

m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、ビニルトルエン、p - メトキシスチレン等の不飽和芳香族化合物；

1, 3 - ブタジエン、イソプレン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン等の共役ジエン；

メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、2 - メタクリロイルオキシ - プロピオン酸テトラヒドロフルフリルエステル、3 - （メタ）アクリロイルオキシテトラヒドロフラン - 2 - オン等のテトラヒドロフラン骨格を含有する不飽和化合物；

その他、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、酢酸ビニル等が挙げられる。上記不飽和化合物は、1種を単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

40

【0041】

〔A〕重合体の全構造単位に対する構造単位（ⅠⅤ）の含有量の下限は特に限定されないが、1モル％が好ましく、5モル％がより好ましい。一方、この上限としては、30モル％が好ましく、20モル％がより好ましく、10モル％がさらに好ましい。構造単位（ⅠⅤ）の含有量を上記範囲とすることで、露光ムラの抑制能や現像性能等がより良好に発揮される。

【0042】

〔A〕重合体のGPCによるポリスチレン換算重量平均分子量（Mw）の下限值としては5, 000が好ましく、10, 000がより好ましい。一方、この上限値としては、3

50

0, 000が好ましく、20, 000がより好ましい。Mwを上記下限値以上とすることで、当該感放射線性樹脂組成物の成膜性を良好にすることなどができる。一方、Mwを上記上限値以下とすることによって、当該感放射線性樹脂組成物の現像性の低下を防止することなどができる。

【0043】

当該感放射線性樹脂組成物中の全固形分中の[A]重合体の含有率の下限としては、例えば50質量%とすることができ、55質量%が好ましい。一方、この上限としては、例えば80質量%とすることができ、70質量%が好ましい。[A]重合体の含有量を上記範囲とすることで、露光ムラの抑制能や現像性能等がより良好に発揮される。

【0044】

[A]重合体は、各構造単位を与える不飽和化合物を用い、適当な溶媒、重合開始剤、連鎖移動剤等の存在下、公知の方法、例えばラジカル重合によって得ることができる。

【0045】

<[B]感放射線性重合開始剤>

当該感放射線性樹脂組成物においては[B]感放射線性重合開始剤が含有されていることにより、放射線(可視光線、紫外線、遠紫外線等)の照射によって[C]重合性不飽和化合物等が重合及び硬化し、通常、ネガ型のパターンを形成することができる。

【0046】

[B]重合開始剤(感放射線性重合開始剤)としては、オキシムエステル化合物、アセトフェノン化合物、ビミダゾール化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

【0047】

オキシムエステル化合物としては、O-アシルオキシム化合物が代表され、具体的には、例えば1, 2-オクタンジオン1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)、1-(9-エチル-6-ベンゾイル-9H-カルバゾール-3-イル)-オクタン-1-オンオキシム-O-アセテート、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-エタン-1-オンオキシム-O-ベンゾエート、1-[9-n-ブチル-6-(2-エチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-エタン-1-オンオキシム-O-ベンゾエート、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロフラニルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロピラニルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチル-5-テトラヒドロフラニルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)、エタノン-1-[9-エチル-6-{2-メチル-4-(2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサソラニル)メトキシベンゾイル}-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)等が挙げられる。

【0048】

オキシムエステル化合物としては、WO2016/017537号、特開2015-93842号公報、WO2012/132558号、特開2011-132215号公報、WO2009/081483号、WO2008/078686号、特開2008-100955号公報に記載の化合物を使用できる。

オキシムエステル化合物の市販品としては、例えばNCI-831、NCI-930(以上、株式会社ADEKA社製)、DFI-020、DFI-091(以上、ダイソーケミックス株式会社製)イルガキュアOXE01、OXE02、OXE03(以上、BASF社製)等を使用することもできる。

【0049】

アセトフェノン化合物としては、例えばα-アミノケトン化合物、α-ヒドロキシケト

10

20

30

40

50

ン化合物等が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

α - アミノケトン化合物としては、例えば 2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタン - 1 - オン、 2 - ジメチルアミノ - 2 - (4 - メチルベンジル) - 1 - (4 - モルフォリン - 4 - イル - フェニル) - ブタン - 1 - オン、 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 - オン等が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

α - ヒドロキシケトン化合物としては、例えば 1 - フェニル - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、 1 - (4 - i - プロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、 4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル - (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル) ケトン、 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

ビイミダゾール化合物としては、例えば 2 , 2 ' - ビス (2 - クロロフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニル - 1 , 2 ' - ビイミダゾール、 2 , 2 ' - ビス (2 , 4 - ジクロロフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニル - 1 , 2 ' - ビイミダゾールまたは 2 , 2 ' - ビス (2 , 4 , 6 - トリクロロフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニル - 1 , 2 ' - ビイミダゾール等を挙げることができる。

【 0 0 5 3 】

[B] 重合開始剤としては、これらの中でもオキシムエステル化合物が好ましい。

【 0 0 5 4 】

[B] 重合開始剤の含有量の下限としては、[A] 重合体 1 0 0 質量部に対して、1 質量部が好ましく、3 質量部がより好ましく、5 質量部がさらに好ましい。一方、この上限としては、2 0 質量部が好ましく、1 0 質量部がより好ましい。[B] 重合開始剤の含有割合を上記範囲とすることで、良好な硬化性等を発揮することができる。

【 0 0 5 5 】

特に、[B] 重合開始剤がオキシムエステル化合物である場合、[A] 重合体 1 0 0 質量部に対するオキシムエステル化合物の含有量の下限としては 3 質量部が好ましく、5 質量部がより好ましい。また、この含有量の上限としては 1 0 質量部以下が好ましい。このように、[B] 重合開始剤としてオキシムエステル化合物を上記範囲の含有量で用いることで、露光ムラの抑制能や現像性能等がより良好に発揮される。

【 0 0 5 6 】

< [C] 重合性不飽和化合物 >

[C] 重合性不飽和化合物とは、通常、複数の重合性基を有する化合物である。重合性基としては、例えばビニル基、(メタ) アクリロイル基等の炭素 - 炭素不飽和二重結合を含む基等を挙げることができる。[C] 重合性不飽和化合物としては、2 官能 (メタ) アクリル酸エステルや、3 官能以上の (メタ) アクリル酸エステル等の多官能 (メタ) アクリル酸エステルを例示することができる。

【 0 0 5 7 】

2 官能 (メタ) アクリル酸エステルとしては、例えばエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1 , 6 - ヘキサンジオールジアクリレート、1 , 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート、1 , 9 - ノナンジオールジアクリレート、1 , 9 - ノナンジオールジメタクリレート、トリシクロデカンメタノールジアクリレート等が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

3 官能以上の (メタ) アクリル酸エステルとしては、例えばトリメチロールプロパント

リアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタン
トリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリ
メタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテト
ラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリト
ールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリス
リトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとの混合物、
ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリス
リトールヘキサアクリレート、トリ(2-アクリロイルオキシエチル)フォスフェート、
トリ(2-メタクリロイルオキシエチル)フォスフェート、コハク酸変性ペンタエリスリ
トールトリアクリレート、側鎖アクリロイル基ビスF樹脂、コハク酸変性ジペンタエリス
リトールペンタアクリレートの他、直鎖アルキレン基及び脂環式構造を有し、かつ2個以
上のイソシアネート基を有する化合物と、分子内に1個以上のヒドロキシ基とを有し、か
つ3個、4個又は5個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物と反応させて得ら
れる多官能ウレタンアクリレート系化合物等が挙げられる。

10

【0059】

[C]重合性不飽和化合物の[A]重合体100質量部に対する含有量の下限は、30
質量部が好ましく、40質量部がより好ましく、50質量部がさらに好ましく、60質量
部がよりさらに好ましい。一方、この含有量の上限は、80質量部が好ましく、70質量
部がより好ましい。当該感放射線性樹脂組成物においては、このように[A]重合体に対
して、[C]重合性不飽和化合物の含有量を比較的少なくすることが好ましい。この場合
、[C]重合性不飽和化合物が重合して硬化する際も、重合に伴う膜の収縮を抑制でき、
通常露光部と二重露光部の収縮の差異を小さくすることができる。[C]重合性不飽和化
合物の含有量を上記下限以上とすることにより、感度、解像性、得られるパターンの耐薬
品性等を高めることができる。一方、[C]重合性不飽和化合物の含有量を上記上限以下
とすることで、露光ムラの発生を効果的に低減すること等ができる。

20

【0060】

<[D]密着助剤>

[D]密着助剤は、得られるパターン(硬化膜)と基板との密着性を向上させる成分で
ある。[D]密着助剤としては、カルボキシ基、メタクリロイル基、ビニル基、イソシア
ネート基、オキシラニル基等の反応性官能基を有する官能性シランカップリング剤が好ま
しい。

30

【0061】

上記官能性シランカップリング剤としては、例えばトリメトキシシリル安息香酸、 γ -
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、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジルオキ
シプロピルトリメトキシシラン、2-(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、リン酸2-(メタアクリロイルオキシ)エチル等が挙げられる。

【0062】

[D]密着助剤の含有量の下限としては、[A]重合体100質量部に対して、0.0
1質量部が好ましく、0.1質量部がより好ましく、0.5質量部がさらに好ましい。一
方、この上限としては、10質量部が好ましく、5質量部がより好ましく、2質量部がさ
らに好ましい。

40

【0063】

<[E]重合禁止剤>

[E]重合禁止剤は、当該感放射線性樹脂組成物の保存安定性を高めることなどができ
る。[E]重合禁止剤としては、例えば硫黄、キノン類、ヒドロキノン類、ポリオキシ化
合物、アミン、ニトロニトロソ化合物等が挙げられ、より具体的には、p-メトキシフェ
ノール、2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノン、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシ
ルアミンアルミニウム等が挙げられる。

【0064】

50

当該感放射線性樹脂組成物における〔E〕重合禁止剤の含有量の上限としては、〔A〕重合体100質量部に対して、0.5質量部が好ましく、0.3質量部がより好ましく、0.2質量部がさらに好ましい。〔E〕重合禁止剤の含有量が上記上限を超えると当該感放射線性樹脂組成物の感度が低下してパターン形状が劣化する場合などがある。なお、この〔E〕重合禁止剤の含有量の下限は、例えば0.01質量部とすることができる。

【0065】

<その他の成分>

当該感放射線性樹脂組成物は、上述した〔A〕～〔E〕成分以外の他の成分をさらに含有することができる。このような他の成分としては、例えば後述の溶媒の他、酸化防止剤、界面活性剤、連鎖移動剤、〔A〕重合体以外の重合体等が挙げられる。当該感放射線性樹脂組成物は、上記各成分を単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、上記〔A〕～〔E〕成分及び〔F〕溶媒以外の他の成分の合計の含有量の上限としては、例えば10質量%であってよく、5質量%であってよく、1質量%であってよい。

【0066】

<酸化防止剤>

酸化防止剤は、露光や加熱により発生したラジカル、又は酸化によって生成した過酸化物を分解し、重合体分子の結合の解裂を防止することができる成分である。その結果、得られるパターンは経時的な酸化劣化が防止され、例えばパターンの膜厚変化を抑制することができる。

【0067】

酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール構造を有する化合物、ヒンダードアミン構造を有する化合物、アルキルホスファイト構造を有する化合物、チオエーテル構造を有する化合物等が挙げられる。

【0068】

<界面活性剤>

界面活性剤は、膜形成性を向上させる成分である。界面活性剤としては、例えばフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、及びその他の界面活性剤が挙げられる。

【0069】

<連鎖移動剤>

連鎖移動剤は、膜形成性を向上させる成分である。連鎖移動剤としては、例えばチオール系連鎖移動剤、芳香族系連鎖移動剤等が挙げられる。

【0070】

<感放射線性樹脂組成物の調製方法>

当該感放射線性樹脂組成物は、〔A〕重合体、〔B〕重合開始剤、〔C〕重合性不飽和化合物、及び必要に応じてその他の成分を所定の割合で混合し、好ましくは適当な〔F〕溶媒に溶解して調製できる。調製した感放射線性樹脂組成物は、例えば孔径0.2μm程度のフィルタでろ過することが好ましい。当該感放射線性樹脂組成物の固形分濃度としては、例えば10質量%以上50質量%以下である。

【0071】

<〔F〕溶媒>

当該感放射線性樹脂組成物の調製に用いられる〔F〕溶媒としては、当該感放射線性樹脂組成物が含有する各成分を均一に溶解又は分散し、上記各成分と反応しないものが用いられる。

【0072】

〔F〕溶媒としては、例えば

メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、オクタノール等のアルコール類；

酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メ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等のエステル類；

10

20

30

40

50

エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレンジグリコールモノメチルエーテル、エチレンジグリコールエチルメチルエーテル等のエーテル類；

ジメチルフォルムアミド、N，N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン等のアミド類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類を用いることができる。

【 0 0 7 3 】

[F] 溶媒としては、エステル類が好ましい。[F] 溶媒は、1 種又は 2 種以上を混合して用いることができる。

【 0 0 7 4 】

< パターン >

本発明の一実施形態に係るパターン（硬化膜）は、当該感放射線性樹脂組成物の硬化物である。当該パターンは、当該感放射線性樹脂組成物から形成されているため、露光ムラが少なく、均質な膜厚等を有する。また、当該パターンは、表面硬度、光透過率、耐薬品性等の諸特性も良好である。このような特性を有する当該パターンは、例えば表示素子等の電子デバイスの層間絶縁膜、平坦化膜、発光層を形成するための領域を規定するバンク（隔壁）、スペーサー、保護膜、カラーフィルタ用着色パターン等に使用できる。特に、当該パターンは、大画面の表示素子に好適に適用することができる。なお、当該パターンの形成方法としては特に限定されないが、次に説明するパターンの形成方法を適用することが好ましい。

【 0 0 7 5 】

< パターン形成方法 >

本発明の一実施形態に係るパターン形成方法は、

（ 1 ）当該感放射線性樹脂組成物を用い、基板上に塗膜を形成する工程（以下、「工程（ 1 ）」ともいう）、

（ 2 ）上記塗膜の少なくとも一部を二重露光する工程（以下、「工程（ 2 ）」ともいう）、

（ 3 ）上記塗膜を現像する工程（以下、「工程（ 3 ）」ともいう）、及び

（ 4 ）上記現像された塗膜を加熱する工程（以下、「工程（ 4 ）」ともいう）を備える。

【 0 0 7 6 】

当該パターン形成方法は、露光に走査型露光装置を用いるため、大型基板の高速の露光が可能となり、フラットパネルディスプレイ等の表示素子の生産性を高めることができる。また当該感放射線性樹脂組成物は上述の性質を有しているため、基板上の領域の一部を多重露光して、その領域内にパターン等を形成する場合であっても、多重露光部分での露光むらが低減できる。多重露光部分は、例えば二重露光部分でも良いし、それ以上あるいはそれらが混在してもよい。以下、各工程について詳述する。

【 0 0 7 7 】

[工程（ 1 ）]

本工程では、当該感放射線性樹脂組成物を用い、基板上に塗膜を形成する。具体的には、溶液状の当該感放射線性樹脂組成物を基板表面に塗布し、好ましくはプレベークを行うことにより溶媒を除去して塗膜を形成する。上記基板としては、例えばガラス基板、シリコン基板、プラスチック基板、及びこれらの表面に各種金属薄膜が形成された基板等が挙げられる。上記プラスチック基板としては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリイミド等のプラスチックからなる樹脂基板が挙げられる。

【 0 0 7 8 】

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（スピンコート法）、スリットダイ塗布法、バー塗布法、インクジェット法等の適宜の方法を採用すること

10

20

30

40

50

ができる。これらの中で、塗布方法としては、スピンコート法、バー塗布法及びスリットダイ塗布法が好ましい。上記プレベークの条件としては、各成分の種類、使用割合等によっても異なるが、例えば60 以上130 以下で30秒以上10分以下程度とすることができる。形成される塗膜の膜厚は、プレベーク後の値として、0.1 μm 以上8 μm 以下が好ましい。

【0079】

[工程(2)]

本工程では、上記塗膜の一部に放射線を照射する。具体的には、工程(1)で形成した塗膜に所定のパターンを有するマスクを介して放射線を照射する。このとき用いられる放射線としては、例えば紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等が挙げられる。また、このとき、上記塗膜の一部は放射線が二重に照射される。すなわち、本工程においては、上記塗膜の一部が二重露光されることとなる。

10

【0080】

上記紫外線としては、例えばg線(波長436nm)、i線(波長365nm)等が挙げられる。遠紫外線としては、例えばKrFエキシマレーザー光等が挙げられる。X線としては、例えばシンクロトロン放射線等が挙げられる。荷電粒子線としては、例えば電子線等が挙げられる。これらの放射線のうち、紫外線が好ましく、紫外線の中でもg線、h線及び/又はi線を含む放射線がより好ましい。放射線の露光量としては、0.1 J/m^2 以上20,000 J/m^2 以下が好ましい。

【0081】

20

本工程においては、好適には放射線の照射装置として、走査型露光装置を用いる。複数の照明光学系を有した走査型露光装置は、例えば複数の照明光学系と、この複数の照明光学系のそれぞれに対応して配置された複数の投影光学系(複数のレンズ)とを有する。この複数の照明光学系を有した走査型露光装置は、上記複数の照明光学系のそれぞれからの光束(放射線)を、フォトマスク上の複数の被照射領域に照射し、この複数の被照射領域の像を上記複数の投影光学系を介して基板上の塗膜に投影するよう構成されている。また、複数の照明光学系を有した走査型露光装置以外の方法により、露光を行ってもよい。

【0082】

[工程(3)]

本工程では、上記放射線が照射された塗膜を現像する。当該パターン形成方法においては、通常、ネガ型現像となる。具体的には、工程(2)で放射線が照射された塗膜に対し、現像液により現像を行って放射線の非照射部分を除去する。上記現像液としては、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、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジエチルアミノエタノール、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビスクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビスクロ[4,3,0]-5-ノナンなどのアルカリ(塩基性化合物)の水溶液等が挙げられる。また、上記アルカリの水溶液にメタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液、又は当該感放射線性樹脂組成物を溶解可能な各種有機溶媒を少量含むアルカリ水溶液を現像液として用いてもよい。

30

40

【0083】

現像方法としては、例えば液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法、シャワー法等の適宜の方法を採用することができる。現像時間としては、当該感放射線性樹脂組成物の組成によって異なるが、例えば30秒以上120秒以下とすることができる。なお、現像工程の後、パターンニングされた塗膜に対して流水洗浄によるリンス処理等を行うことが好ましい。

【0084】

[工程(4)]

50

本工程では、上記現像された塗膜を加熱する。加熱方法としては特に限定されないが、例えばオープンやホットプレート等の加熱装置を用いて加熱することができる。本工程における加熱温度としては、例えば120 以上250 以下とすることができる。加熱時間としては、加熱機器の種類により異なるが、例えばホットプレート上で加熱処理を行う場合には5分以上40分以下、オープン中で加熱処理を行う場合には30分以上80分以下とすることができる。このようにして、目的とする層間絶縁膜等のパターン（パターニングされた硬化膜）を基板上に形成することができる。

【0085】

<表示素子>

本発明の一実施形態に係る表示素子は、当該パターンを備えている。当該表示素子としては、液晶表示素子、プラズマディスプレイ等が挙げられる。これらの表示素子において、当該パターンは、例えば配線間を絶縁する層間絶縁膜、スペーサー、保護膜、カラーフィルタ用着色パターン等として用いられる。当該表示素子は、当該パターンを備えるため、実用面で要求される一般的特性に優れる。

10

【0086】

当該表示素子の一例である液晶表示素子においては、例えば液晶配向膜が表面に形成された2枚のTFTアレイ基板が、TFTアレイ基板の周辺部に設けられたシール剤を介して液晶配向膜側で対向して配置されており、これら2枚のTFTアレイ基板間に液晶が充填されている。上記TFTアレイ基板は、層状に配置される配線を有し、この配線間を層間絶縁膜としての当該パターンにより絶縁しているものである。

20

【0087】

<他の実施形態>

本発明は、上述した実施の形態に限定されるものではない。例えば、当該感放射線性樹脂組成物は、複数の照明光学系を有した走査型露光装置以外の露光装置を用いたパターン形成方法にも好適に用いることができる。

【実施例】

【0088】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、合成例により得られた重合体の特性は、以下の方法により測定したものである。

30

【0089】

[重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)及び分散度(M_w/M_n)]

重合体のM_w及びM_nは、東ソー社のGPCカラム(G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本)を用い、下記分析条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。分散度(M_w/M_n)は、M_w及びM_nの測定結果から算出した。

【0090】

(分析条件)

溶出溶媒：テトラヒドロフラン

流量：1.0 mL / 分

試料濃度：1.0 質量%

試料注入量：100 μL

カラム温度：40

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

40

【0091】

[¹³C-NMR分析]

¹³C-NMR分析は、測定溶媒を重クロロホルムとし、分析機器(日本電子社の「JNM-EX400」)を用いて行った。各構造単位の含有割合は、¹³C-NMR分析で得られたスペクトルにおける各構造単位に対応するピークの面積比からモル%として算出

50

した。

【0092】

< [A] 重合体の合成 >

以下、各合成例及び比較合成例において、(A 1) 化合物は構造単位 (I) を与えるモノマーであり、(A 2) 化合物は構造単位 (II) を与えるモノマーであり、(A 3) 化合物は構造単位 (III) を与えるモノマーであり、(A 4) 化合物は構造単位 (IV) を与えるモノマーである。

【0093】

[合成例 1] (重合体 (A - 1) の合成)

冷却管及び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 . 2 質量部及び3 - メトキシプロピオン酸メチル 200 質量部を仕込んだ。引き続き、(A 1) トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン - 8 - イルメタクリレート 50 質量部、(A 2) グリシジルメタクリレート 20 質量部、(A 3) メタクリル酸 20 質量部、(A 4) メチルメタクリレート 10 質量部、及び連鎖移動剤としての α - メチルスチレンダイマー 0 . 5 質量部を仕込んで窒素置換した後、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 時間保持することによって重合体 (A - 1) を含む重合体溶液を得た (固形分濃度 = 33 . 5 質量%、 $M_w = 15,100$ 、 $M_w / M_n = 2.0$)。 ¹³C - NMR 分析の結果、構造単位 (I)、構造単位 (II)、構造単位 (III) 及び構造単位 (IV) の含有量は、それぞれ 30 . 9 モル%、21 . 5 モル%、31 . 8 モル%、15 . 8 モル%であった。また、未反応の (A 1) 化合物、(A 2) 化合物、(A 3) 化合物及び (A 4) 化合物の含有量は、各モノマーの仕込みの 100 モル%に対し、それぞれ 5 . 1 モル%、1 . 3 モル%、2 . 1 モル%及び 2 . 9 モル%であった。この未反応化合物の含有量は、¹H - NMR、¹³C - NMR、FT - IR 及び熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析により求めた (以下、同様である)。

【0094】

[合成例 2] (重合体 (A - 2) の合成)

冷却管及び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) 3 . 6 質量部及び3 - メトキシプロピオン酸メチル 200 質量部を仕込んだ。引き続き、(A 1) トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン - 8 - イルメタクリレート 50 質量部、(A 2) 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート 25 質量部、(A 3) メタクリル酸 22 質量部、(A 4) メチルメタクリレート 3 質量部、及び α - メチルスチレンダイマー 0 . 5 質量部を仕込んで窒素置換した後、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 時間保持することによって重合体 (A - 2) を含む重合体溶液を得た (固形分濃度 = 33 . 0 質量%、 $M_w = 14,200$ 、 $M_w / M_n = 2.1$)。 ¹³C - NMR 分析の結果、構造単位 (I)、構造単位 (II)、構造単位 (III) 及び構造単位 (IV) の含有量は、それぞれ 34 . 1 モル%、20 . 8 モル%、36 . 1 モル%及び 9 . 0 モル%であった。また、未反応の (A 1) 化合物、(A 2) 化合物、(A 3) 化合物及び (A 4) 化合物の含有量は、各モノマーの仕込みの 100 モル%に対し、それぞれ 1 . 0 モル%、1 . 9 モル%、2 . 1 モル%及び 2 . 1 モル%であった。

【0095】

[合成例 3] (重合体 (A - 3) の合成)

冷却管及び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 . 0 質量部及び3 - メトキシプロピオン酸メチル 200 質量部を仕込んだ。引き続き、(A 1) トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン - 8 - イルメタクリレート 50 質量部、(A 2) 3, 4 - エポキシトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デシラクリレート 15 質量部、(A 3) メタクリル酸 20 質量部、(A 4) メチルメタクリレート 15 質量部、及び α - メチルスチレンダイマー 0 . 5 質量部を仕込んで窒素置換した後、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 時間保持することによって重合体 (A - 3) を含む重合体溶液を得た (固形分濃度 = 33 . 7 質量%

、 $M_w = 14,300$ 、 $M_w / M_n = 1.9$ ）。 ^{13}C -NMR分析の結果、構造単位（Ⅰ）、構造単位（Ⅱ）、構造単位（Ⅲ）及び構造単位（Ⅳ）の含有量は、それぞれ32.8モル%、10.3モル%、34.1モル%及び22.8モル%であった。また、未反応の（A1）化合物、（A2）化合物、（A3）化合物及び（A4）化合物の含有量は、各モノマーの仕込みの100モル%に対し、それぞれ0.8モル%、2.4モル%、1.2モル%及び0.9モル%であった。

【0096】

〔合成例4〕（重合体（A-4）の合成）

冷却管及び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）5.5質量部及び3-メトキシプロピオン酸メチル200質量部を仕込んだ。引き続き、（A1）シクロヘキシルメタクリレート55質量部、（A2）グリシジルメタクリレート20質量部、（A3）メタクリル酸16質量部、（A4）メチルメタクリレート9質量部、及び α -メチルスチレンダイマー0.5質量部を仕込んで窒素置換した後、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時間保持することによって重合体（A-4）を含む重合体溶液を得た（固形分濃度=34.2質量%、 $M_w = 13,800$ 、 $M_w / M_n = 2.0$ ）。 ^{13}C -NMR分析の結果、構造単位（Ⅰ）、構造単位（Ⅱ）、構造単位（Ⅲ）及び構造単位（Ⅳ）の含有量は、それぞれ43.1モル%、20.5モル%、24.2モル%及び12.2モル%であった。また、未反応の（A1）化合物、（A2）化合物、（A3）化合物及び（A4）化合物の含有量は、各モノマーの仕込みの100モル%に対し、それぞれ2.5モル%、0.8モル%、2.1モル%及び1.3モル%であった。

【0097】

〔合成例5〕（重合体（A-5）の合成）

冷却管及び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）5.1質量部及び3-メトキシプロピオン酸メチル200質量部を仕込んだ。引き続き、（A1）シクロヘキシルメタクリレート55質量部、（A2）3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート25質量部、（A3）メタクリル酸16質量部、（A4）メチルメタクリレート4質量部、及び α -メチルスチレンダイマー0.5質量部を仕込んで窒素置換した後、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時間保持することによって重合体（A-5）を含む重合体溶液を得た（固形分濃度=33.6質量%、 $M_w = 14,200$ 、 $M_w / M_n = 2.1$ ）。 ^{13}C -NMR分析の結果、構造単位（Ⅰ）、構造単位（Ⅱ）、構造単位（Ⅲ）及び構造単位（Ⅳ）の含有量は、それぞれ47.2モル%、19.5モル%、26.2モル%及び7.1モル%であった。また、未反応の（A1）化合物、（A2）化合物、（A3）化合物及び（A4）化合物の含有量は、各モノマーの仕込みの100モル%に対し、それぞれ1.5モル%、2.2モル%、1.8モル%及び0.3モル%であった。

【0098】

〔合成例6〕（重合体（A-6）の合成）

冷却管及び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）5.1質量部及び3-メトキシプロピオン酸メチル200質量部を仕込んだ。引き続き、（A1）ベンジルメタクリレート55質量部、（A2）グリシジルメタクリレート20質量部、（A3）メタクリル酸16質量部、（A4）メチルメタクリレート9質量部、及び α -メチルスチレンダイマー0.5質量部を仕込んで窒素置換した後、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時間保持することによって共重合体（A-6）を含む重合体溶液を得た（固形分濃度=33.2質量%、 $M_w = 14,000$ 、 $M_w / M_n = 2.2$ ）。 ^{13}C -NMR分析の結果、構造単位（Ⅰ）、構造単位（Ⅱ）、構造単位（Ⅲ）及び構造単位（Ⅳ）の含有量は、それぞれ44.1モル%、19.9モル%、24.1モル%及び11.9モル%であった。また、未反応の（A1）化合物、（A2）化合物、（A3）化合物及び（A4）化合物の含有量は、各モノマーの仕込みの100モル%に対し、それぞれ2.8モル%、1.4モル%、0.

3 モル%及び2.4 モル%であった。

【0099】

[合成例7] (重合体(A-7)の合成)

冷却管及び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)5.1質量部及び3-メトキシプロピオン酸メチル200質量部を仕込んだ。引き続き、(A1)ベンジルメタクリレート55質量部、(A2)3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート25質量部、(A3)メタクリル酸16質量部、(A4)メチルメタクリレート4質量部、及び α -メチルスチレンダイマー0.5質量部を仕込んで窒素置換した後、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時間保持することによって共重合体(A-7)を含む重合体溶液を得た(固形分濃度=33.0質量%、 $M_w=15,400$ 、 $M_w/M_n=2.0$)。 ^{13}C -NMR分析の結果、構造単位(I)、構造単位(II)、構造単位(III)及び構造単位(IV)の含有量は、それぞれ45.9モル%、20.1モル%、26.2モル%及び7.8モル%であった。また、未反応の(A1)化合物、(A2)化合物、(A3)化合物及び(A4)化合物の含有量は、各モノマーの仕込みの100モル%に対し、それぞれ2.1モル%、2.5モル%、0.9モル%及び0.5モル%であった。

10

【0100】

[合成例8] (重合体(A-8)の合成)

冷却管及び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)6.2質量部及び3-メトキシプロピオン酸メチル200質量部を仕込んだ。引き続き、(A1)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレート25質量部、(A2)グリシジルメタクリレート20質量部、(A3)メタクリル酸16質量部、(A4)メチルメタクリレート39質量部、及び α -メチルスチレンダイマー0.5質量部を仕込んで窒素置換した後、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時間保持することによって重合体(a-4)を含む重合体溶液を得た(固形分濃度=33.5質量%、 $M_w=12,800$ 、 $M_w/M_n=2.2$)。 ^{13}C -NMR分析の結果、構造単位(I)、構造単位(II)、構造単位(III)及び構造単位(IV)の含有量は、それぞれ13.1モル%、18.3モル%、21.1モル%、及び47.5モル%であった。また、未反応の(A1)化合物、(A2)化合物、(A3)化合物、及び(A4)化合物の含有量は、各モノマーの仕込みの100モル%に対し、それぞれ1.8モル%、0.8モル%、2.1モル%、及び3.2モル%であった。

20

30

【0101】

[比較合成例1] (重合体(a-1)の合成)

冷却管及び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)7.0質量部及び3-メトキシプロピオン酸メチル200質量部を仕込んだ。引き続き、(A1)スチレン63質量部、(A2)グリシジルメタクリレート17質量部、(A3)メタクリル酸16質量部、(A4)メチルメタクリレート4質量部、及び α -メチルスチレンダイマー0.5質量部を仕込んで窒素置換した後、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時間保持することによって重合体(a-1)を含む重合体溶液を得た(固形分濃度=29.5質量%、 $M_w=11,800$ 、 $M_w/M_n=1.8$)。 ^{13}C -NMR分析の結果、構造単位(I)、構造単位(II)、構造単位(III)及び構造単位(IV)の含有量は、それぞれ61.0モル%、14.3モル%、19.3モル%及び5.4モル%であった。また、未反応の(A1)化合物、(A2)化合物、(A3)化合物及び(A4)化合物の含有量は、各モノマーの仕込みの100モル%に対し、それぞれ15.0モル%、2.4モル%、0.8モル%及び1.1モル%であった。

40

【0102】

[比較合成例2] (重合体(a-2)の合成)

冷却管及び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

50

ロニトリル) 7.1 質量部及び 3 - メトキシプロピオン酸メチル 200 質量部を仕込んだ。引き続き、(A2) グリシジルメタクリレート 20 質量部、(A3) メタクリル酸 12 質量部、(A4) メチルメタクリレート 68 質量部、及び α - メチルスチレンダイマー 0.5 質量部を仕込んで窒素置換した後、ゆるやかに撹拌を始めた。溶液の温度を 70 に上昇させ、この温度を 5 時間保持することによって重合体 (a - 2) を含む重合体溶液を得た (固形分濃度 = 33.1 質量%、 $M_w = 14,200$ 、 $M_w / M_n = 1.9$)。 ^{13}C - NMR 分析の結果、構造単位 (II)、構造単位 (III) 及び構造単位 (IV) の含有量は、それぞれ 15.2 モル%、14.1 モル% 及び 70.7 モル%であった。また、未反応の (A2) 化合物、(A3) 化合物、及び (A4) 化合物の含有量は、各モノマーの仕込みの 100 モル%に対し、それぞれ 3.1 モル%、1.2 モル% 及び 2.2 モル%であった。

10

【0103】

[比較合成例 3] (重合体 (a - 3) の合成)

冷却管及び撹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) 7.1 質量部及び 3 - メトキシプロピオン酸メチル 200 質量部を仕込んだ。引き続き、(A1') n - ラウリルメタクリレート 60 質量部、(A2) グリシジルメタクリレート 20 質量部、(A3) メタクリル酸 14 質量部、(A4) メチルメタクリレート 6 質量部、及び α - メチルスチレンダイマー 0.5 質量部を仕込んで窒素置換した後、ゆるやかに撹拌を始めた。溶液の温度を 70 に上昇させ、この温度を 5 時間保持することによって重合体 (a - 3) を含む重合体溶液を得た (固形分濃度 = 32.5 質量%、 $M_w = 13,300$ 、 $M_w / M_n = 2.1$)。 ^{13}C - NMR 分析の結果、構造単位 (I')、構造単位 (II)、構造単位 (III) 及び構造単位 (IV) の含有量は、それぞれ 38.1 モル%、24.8 モル%、26.1 モル%、及び 11.0 モル%であった。また、未反応の (A1') 化合物、(A2) 化合物、(A3) 化合物、及び (A4) 化合物の含有量は、各モノマーの仕込みの 100 モル%に対し、それぞれ 5.1 モル%、2.2 モル%、0.8 モル%、及び 1.1 モル%であった。

20

【0104】

[比較合成例 4] (重合体 (a - 4) の合成)

冷却管及び撹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) 6.2 質量部及び 3 - メトキシプロピオン酸メチル 200 質量部を仕込んだ。引き続き、(A1) トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン - 8 - イルメタクリレート 25 質量部、(A2) グリシジルメタクリレート 20 質量部、(A3) メタクリル酸 16 質量部、(A4) メチルメタクリレート 39 質量部、及び α - メチルスチレンダイマー 0.5 質量部を仕込んで窒素置換した後、ゆるやかに撹拌を始めた。溶液の温度を 70 に上昇させ、この温度を 5 時間保持することによって重合体 (a - 4) を含む重合体溶液を得た (固形分濃度 = 33.5 質量%、 $M_w = 12,800$ 、 $M_w / M_n = 2.2$)。 ^{13}C - NMR 分析の結果、構造単位 (I)、構造単位 (II)、構造単位 (III) 及び構造単位 (IV) の含有量は、それぞれ 13.1 モル%、18.3 モル%、21.1 モル%、及び 47.5 モル%であった。また、未反応の (A1) 化合物、(A2) 化合物、(A3) 化合物、及び (A4) 化合物の含有量は、各モノマーの仕込みの 100 モル%に対し、それぞれ 1.8 モル%、0.8 モル%、2.1 モル%、及び 3.2 モル%であった。

30

40

【0105】

[比較合成例 5] (重合体 (a - 5) の合成)

冷却管及び撹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) 6.2 質量部及び 3 - メトキシプロピオン酸メチル 200 質量部を仕込んだ。引き続き、(A1) トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン - 8 - イルメタクリレート 85 質量部、(A2) グリシジルメタクリレート 5 質量部、(A3) メタクリル酸 10 質量部、及び α - メチルスチレンダイマー 0.5 質量部を仕込んで窒素置換した後、ゆるやかに撹拌を始めた。溶液の温度を 70 に上昇させ、この温度を 5 時間保持すること

50

によって重合体 (a - 5) を含む重合体溶液を得た (固形分濃度 = 33.2 質量%、 $M_w = 12,900$ 、 $M_w / M_n = 2.2$)。 ^{13}C -NMR 分析の結果、構造単位 (I)、構造単位 (II) 及び構造単位 (III) の含有量は、それぞれ 70.7 モル%、7.2 モル%、及び 22.1 モル%であった。また、未反応の (A1) 化合物、(A2) 化合物、及び (A3) 化合物の含有量は、各モノマーの仕込みの 100 モル%に対し、それぞれ 1.1 モル%、1.9 モル%、及び 2.2 モル%であった。

【0106】

上記合成例及び比較合成例において用いたモノマーの種類及び仕込比 (質量比)、並びに得られた重合体における各構造単位の含有量 (モル比) を表 1 に再掲する。なお、表 1 中の各モノマーは以下のとおりである。

- A1 - 1 : トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン - 8 - イルメタクリレート
- A1 - 2 : シクロヘキシルメタクリレート
- A1 - 3 : ベンジルメタクリレート
- A1 - 4 : スチレン
- A2 - 1 : グリシジルメタクリレート
- A2 - 2 : 3,4 - エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート
- A2 - 3 : 3,4 - エポキシトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デシルアクリレート
- A3 - 1 : メタクリル酸
- A4 - 1 : メチルメタクリレート
- A1' - 1 : n - ラウリルメタクリレート

【0107】

10

20

【 表 1 】

		(A1)化合物 (構造単位(I))				(A2)化合物 (構造単位(II))			(A3)化合物 (構造単位(III))	(A4)化合物 (構造単位(IV))	(A1')化合物 (構造単位(I'))
		A1-1	A1-2	A1-3	A1-4	A2-1	A2-2	A2-3	A3-1	A4-1	A1'-1
A-1	仕込比(質量比)	50	-	-	-	20	-	-	20	10	-
	含有量(モル比)	30.9	-	-	-	21.5	-	-	31.8	15.8	-
A-2	仕込比(質量比)	50	-	-	-	-	25	-	22	3	-
	含有量(モル比)	34.1	-	-	-	-	20.8	-	36.1	9.0	-
A-3	仕込比(質量比)	50	-	-	-	-	-	15	20	15	-
	含有量(モル比)	32.8	-	-	-	-	-	10.3	34.1	22.8	-
A-4	仕込比(質量比)	-	55	-	-	20	-	-	16	9	-
	含有量(モル比)	-	43.1	-	-	20.5	-	-	24.2	12.2	-
A-5	仕込比(質量比)	-	55	-	-	-	25	-	16	4	-
	含有量(モル比)	-	47.2	-	-	-	19.5	-	26.2	7.1	-
A-6	仕込比(質量比)	-	-	55	-	20	-	-	16	9	-
	含有量(モル比)	-	-	44.1	-	19.9	-	-	24.1	11.9	-
A-7	仕込比(質量比)	-	-	55	-	-	25	-	16	4	-
	含有量(モル比)	-	-	45.9	-	-	20.1	-	26.2	7.8	-
A-8	仕込比(質量比)	25	-	-	-	20	-	-	16	39	-
	含有量(モル比)	13.1	-	-	-	18.3	-	-	21.1	47.5	-
a-1	仕込比(質量比)	-	-	-	63	17	-	-	16	4	-
	含有量(モル比)	-	-	-	61.0	14.3	-	-	19.3	5.4	-
a-2	仕込比(質量比)	-	-	-	-	20	-	-	12	68	-
	含有量(モル比)	-	-	-	-	15.2	-	-	14.1	70.7	-
a-3	仕込比(質量比)	-	-	-	-	20	-	-	14	6	60
	含有量(モル比)	-	-	-	-	24.8	-	-	26.1	11.0	38.1
a-4	仕込比(質量比)	25	-	-	-	20	-	-	16	39	-
	含有量(モル比)	13.1	-	-	-	18.3	-	-	21.1	47.5	-
a-5	仕込比(質量比)	85	-	-	-	5	-	-	10	-	-
	含有量(モル比)	70.7	-	-	-	7.2	-	-	22.1	-	-

【 0 1 0 8 】

< 感放射線性樹脂組成物の調製 >

10

20

30

40

50

実施例及び比較例の感放射線性樹脂組成物の調製に用いた〔A〕重合体、〔B〕重合開始剤、〔C〕重合性不飽和化合物、〔D〕密着助剤、〔E〕重合禁止剤及び〔F〕溶媒を以下に示す。

【0109】

<〔A〕重合体>

A - 1 ~ A - 8 : 合成例 1 ~ 8 でそれぞれ合成した重合体 (A - 1) ~ (A - 8)

a - 1 ~ a - 5 : 比較合成例 1 ~ 5 でそれぞれ合成した重合体 (a - 1) ~ (a - 5)

【0110】

<〔B〕重合開始剤>

B - 1 : O - アシルオキシム化合物 (ADEKA 社の「NCI - 930」)

B - 2 : 1 - [4 - (フェニルチオ) - 2 - (O - ベンゾイルオキシム)] (BASF 社の「イルガキュア OXE01」)

B - 3 : O - アシルオキシム化合物 (BASF 社の「イルガキュア OXE03」)

B - 4 : エタノン - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9H - カルバゾール - 3 - イル] - 1 - (O - アセチルオキシム) (BASF 社の「イルガキュア OXE02」)

【0111】

<〔C〕重合性不飽和化合物>

C - 1 : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物 (日本化薬社の「KAYARAD DPHA」)

C - 2 : 1, 9 - ノナンジオールジアクリレート (共栄社化学社の「ライトアクリレート 1, 9ND-A」)

C - 3 : トリシクロデカンメタノールジアクリレート (新中村化学工業の「NKエステル A-DCP」)

【0112】

<〔D〕密着助剤>

D - 1 : メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (東レ・ダウコーニング社の「XIAMETER (R) OFS - 6030 SILANE」)

【0113】

<〔E〕重合禁止剤>

E - 1 : 2, 5 - ジ - t - ブチルヒドロキノン (和光純薬工業社)

【0114】

<〔F〕溶媒>

F - 1 : 3 - メトキシプロピオン酸メチル

F - 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0115】

<実施例 1>

重合体 (A - 1) を含有する溶液に、重合体 (A - 1) 100 質量部 (固形分) に相当する量に対して、重合開始剤 (B - 1) 1 質量部、重合開始剤 (B - 2) 1 質量部、重合性不飽和化合物 (C - 1) 65 質量部、密着助剤 (D - 1) 1 質量部、及び重合禁止剤 (E - 1) 0.1 質量部を混合し、固形分濃度が 30 質量% となるように溶媒 (F - 1) と溶媒 (F - 2) との混合溶媒 (質量比 1 : 1) に溶解させた後、孔径 0.2 μm のメンブランフィルタで濾過して感放射線性樹脂組成物 (S - 1) を調製した。

【0116】

<実施例 2 ~ 17 及び比較例 1 ~ 5>

〔A〕重合体、〔B〕重合開始剤及び〔C〕重合性不飽和化合物について、下記表 2 に示す種類及び配合量の各成分を用いた以外は、実施例 1 と同様に操作して、感放射線性樹脂組成物 (S - 2) ~ (S - 17) 及び (CS - 1) ~ (CS - 5) を調製した。なお、表 2 において、「-」は該当する成分を配合しなかったことを示す。

【0117】

10

20

30

40

50

< 評価 >

実施例 1 ~ 17 及び比較例 1 ~ 5 の感放射線性樹脂組成物から硬化膜を形成し、以下に説明する手法に従って放射線感度、解像性、残渣、現像密着性、二重露光部安定性、化学薬品耐性、及び光透過率を評価した。評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 8 】

【表 2】

	組成																									評価
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5				
(A)重合体	A-1	100	100	100	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	A-2	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	A-3	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	100	100	-	-	-	-	-	-	-			
	A-4	-	-	-	-	-	-	-	100	100	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	A-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	A-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	A-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	A-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-			
	a-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-			
	a-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-			
(B)重合開始剤	a-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-			
	a-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-			
	a-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100				
	B-1	1	3	3	5	-	3	3	3	3	3	3	3	7	3	3	3	3	3	3	3	3	3			
	B-2	1	5	5	8	-	5	5	5	5	5	5	5	7	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
(C)重合性不飽和化合物	B-3	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	B-4	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	C-1	65	30	80	65	65	65	65	65	35	65	65	65	65	100	100	10	10	65	65	65	65	65			
	C-2	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-			
	C-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75	-	-	-	-	-			
評価	感度																									
	解像性																									
	残渣																									
	現像密着性																									
	二重露光部安定性																									
	化学薬品耐性																									
	光透過率																									

【 0 1 1 9 】

〔放射線感度〕

ガラス基板上にスピナーを用いて感放射線性樹脂組成物を塗布した後、90にて250

10

20

30

40

分間ホットプレート上でプレベークして膜厚 $4.0 \mu\text{m}$ の塗膜を形成した。次いで、露光機（キヤノン社の「PLA-501F」：超高圧水銀ランプを使用）を用い、露光量を変化させて複数の矩形遮光部（ $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ）を有するパターンマスクを介して塗膜の露光を行った。次いで、 2.38 質量%の濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（現像液）を用い、液盛り法によって 25 で現像処理を行った。現像処理の時間は 100 秒であった。現像処理後、超純水で 1 分間、塗膜の流水洗浄を行い、乾燥させてガラス基板上にパターンを形成した。このガラス基板をクリーンオープン内にて 230 で 30 分加熱して硬化膜を得た。この硬化膜の膜厚について、下記式で表される残膜率（パターン状薄膜が適正に残存する比率）が 85% 以上になる露光量を感度として求め、以下の基準に従って感度を評価した。

10

$$\text{残膜率}(\%) = (\text{現像後膜厚} / \text{現像前膜厚}) \times 100$$

【0120】

（評価基準）

A： $200 \text{ J} / \text{m}^2$ 未満B： $200 \text{ J} / \text{m}^2$ 以上 $400 \text{ J} / \text{m}^2$ 未満C： $400 \text{ J} / \text{m}^2$ 以上 $800 \text{ J} / \text{m}^2$ 未満D： $800 \text{ J} / \text{m}^2$ 以上

【0121】

〔解像性〕

露光量を $200 \text{ J} / \text{m}^2$ とした以外は放射線感度の評価と同様にして貫通孔を有する硬化膜を形成し、この硬化膜の貫通孔の最小径を光学顕微鏡にて観察した。解像性は、以下の基準に従って評価した。

20

【0122】

（評価基準）

A：貫通孔の最小径が $10 \mu\text{m}$ 以上B：貫通孔の最小径が $8 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 未満C：貫通孔の最小径が $5 \mu\text{m}$ 以上 $8 \mu\text{m}$ 未満

D：貫通孔が形成されない

【0123】

〔残渣〕

露光量を $200 \text{ J} / \text{m}^2$ とした以外は放射線感度の評価と同様にして貫通孔を有する硬化膜を形成し、この硬化膜の貫通孔を光学顕微鏡にて観察した。残渣は、以下の基準に従って評価した。

30

【0124】

（評価基準）

A：残渣が確認できない

B：わずかに残渣が確認できる

C：残渣をはっきりと確認できる

D：残渣が大量に確認できる

【0125】

〔現像密着性〕

ライン・アンド・スペース比（ L/S ）が $1:1$ （ライン幅及びスペース幅が $40 - 50 \mu\text{m}$ ）のマスクを用い、露光量を $200 \text{ J} / \text{m}^2$ とした以外は放射線感度の評価と同様に硬化膜を形成した。この硬化膜について、現像後に剥離せずに残るラインの最小幅を光学顕微鏡にて観察し、以下の基準に従って現像密着性を評価した。

40

【0126】

（評価基準）

A：最小幅が $10 \mu\text{m}$ 未満B：最小幅が $10 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 未満C：最小幅が $30 \mu\text{m}$ 以上

50

D：すべて剥離

【0127】

[二重露光部安定性]

ライン・アンド・スペース比(L/S)が4:1(ライン幅が400μm、スペース幅が100μm)のマスクを用い、露光量200J/m²で1回露光、または露光量100J/m²で2回露光とした以外は放射線感度の評価と同様に硬化膜を形成した。露光量200J/m²で1回露光した硬化膜と露光量100J/m²で2回露光した硬化膜の膜厚差を算出し、以下の基準に従って二重露光部安定性を評価した。

【0128】

(評価基準)

- A：膜厚差が0.10μm未満
- B：膜厚差が0.10μm以上0.20μm未満
- C：膜厚差が0.20μm以上0.30μm未満
- D：膜厚差が0.30μm以上

【0129】

[化学薬品耐性]

上記放射線感度の評価で作成した硬化膜を65℃に加熱したN-メチル-2-ピロリドンに6分間浸漬し、浸漬の後超純水で5秒間、塗膜の流水洗浄を行い、乾燥させた。処理後の絶縁膜の膜厚を、触針式膜厚計を用いて測定した。下記式に従ってN-メチル-2-ピロリドン膨潤率(%)を算出し、下記基準に従って化学薬品耐性を評価した。

N-メチル-2-ピロリドン膨潤率(%)

$$= (\text{浸漬後の残膜}(\mu\text{m}) / \text{浸漬前の残膜}(\mu\text{m}) - 1) \times 100$$

【0130】

(評価基準)

- A：3%未満
- B：3%以上5%未満
- C：5%以上7%未満
- D：7%以上

【0131】

[光透過率]

ガラス基板(コーニング社の「コーニング7059」)に、実施例1～実施例17及び比較例1～比較例5で調製した感放射線性樹脂組成物を、スピナーを用いて塗布した後、ホットプレート上で90℃にて2分間プレバークして塗膜を形成した。次いで、キヤノン社の「PLA-501F」露光機(超高圧水銀ランプ)を用い露光を行い、2.38質量%としたテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像を行った。さらに230℃で30分加熱することで膜厚3.0μmの硬化膜を得た。この硬化膜が形成されたガラス基板について、分光光度計(日立製作所社の「150-20型ダブルビーム」)を用いて波長400nm～800nmの範囲の光透過率を測定し、各ガラス基板について、波長400nm～800nmの範囲の光透過率の最低値(最低光透過率とも称する。)を評価した。最低光透過率を表2に示す。

【0132】

実施例1～17の各感放射線性樹脂組成物は、二重露光部安定性がA～Cのいずれかの評価であり、二重露光が生じた場合のムラの発生が十分に抑制できることがわかる。また実施例1～17の各感放射線性樹脂組成物は、解像性の評価もA～Cのいずれかである。すなわち、実施例1～17の感放射線性樹脂組成物は、二重露光部安定性と解像性とを兼ね備えていることがわかる。特に、実施例1～14の各感放射線性樹脂組成物は、上記二重露光部安定性及び解像性に加え、放射線感度、残渣、現像密着性、化学薬品耐性及び光透過率の全てがA～Cのいずれかの評価であり、表示素子のパターン形成用の感放射線性樹脂組成物として、特に十分な諸特性を兼ね備えていることがわかる。一方、比較例1～5の感放射線性樹脂組成物は、二重露光部安定性及び解像性の少なくとも一方にDの評価

10

20

30

40

50

がある。比較例 1 ～ 5 の感放射線性樹脂組成物は、二重露光が生じた場合に露光ムラの発生を抑制することができない、あるいは、二重露光部安定性と解像性とを兼ね備えていないことがわかる。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 3 3 】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、層間絶縁膜等、表示素子の硬化膜形成材料などとして好適に用いることができる。特に当該感放射線性樹脂組成物は、大型基板（例えば 2 2 0 0 m m × 2 5 0 0 m m の 1 0 世代基板等）に対して走査型露光装置で露光する場合の感光性材料として好適に用いることができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 三村 時生
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 本田 晃久
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

合議体

審判長 榎本 吉孝

審判官 里村 利光

審判官 植前 充司

- (56)参考文献 特開2007-4097(JP,A)
特開2007-206609(JP,A)
特開2010-39475(JP,A)
特開2013-091773(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F7/00-7/42