

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-292277

(P2005-292277A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004	G03F 7/004 5 O 1	2 H O 2 5
G03F 7/022	G03F 7/022	2 H O 9 6
G03F 7/033	G03F 7/033	
G03F 7/40	G03F 7/40 5 1 1	
H01L 21/027	H01L 21/30 5 O 2 R	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 21 頁)		

(21) 出願番号	特願2004-104231 (P2004-104231)	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(22) 出願日	平成16年3月31日 (2004. 3. 31)	(74) 代理人	100075166 弁理士 山口 巖
		(74) 代理人	100076853 弁理士 駒田 喜英
		(74) 代理人	100085833 弁理士 松崎 清
		(72) 発明者	大森 宏紀 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日 本ゼオン株式会社内
		(72) 発明者	寺田 和代 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日 本ゼオン株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 感放射線組成物、積層体及びその製造方法並びに電子部品

(57) 【要約】

【課題】電気特性や透明性に優れ、且つ効率よくなだらかな形状のパターン形成が可能で、しかも形成される樹脂膜の耐熱形状保持性、耐熱透明性及び耐溶剤性に優れた感放射線組成物、この感放射線組成物を用いてなる樹脂膜を基板上に形成した積層体、及びこの積層体の製造方法を提供する。

【解決手段】プロトン性極性基を有する環状オレフィン系重合体、プロトン性極性基と反応する官能基を2個含む化合物とプロトン性極性基と反応する官能基を3個以上含む化合物を含有してなる架橋剤及び感放射線化合物を含有してなる感放射線組成物。基板と、この架橋性樹脂組成物を用いて形成された樹脂膜とからなる積層体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プロトン性極性基を有する環状オレフィン系重合体、プロトン性極性基と反応する官能基を 2 個含む化合物とプロトン性極性基と反応する官能基を 3 個以上含む化合物を含有してなる架橋剤及び感放射線化合物を含有してなる感放射線組成物。

【請求項 2】

プロトン性極性基と反応する官能基を 3 個以上含む化合物が、脂環構造を有する化合物である請求項 1 に記載の感放射線組成物。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の感放射線組成物からなる樹脂膜を基板上に積層してなる積層体。 10

【請求項 4】

樹脂膜がパターン化樹脂膜である請求項 3 に記載の積層体。

【請求項 5】

請求項 1 又は 2 に記載の感放射線組成物を用いて樹脂膜を基板上に形成することを特徴とする、基板とその上に形成された樹脂膜とからなる積層体の製造方法。

【請求項 6】

樹脂膜を基板上に形成した後、樹脂を架橋する請求項 5 記載の積層体の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 又は 2 に記載の感放射線組成物を用いて樹脂膜を基板上に積層し、この樹脂膜に活性放射線を照射して樹脂膜中に潜像パターンを形成し、次いで樹脂膜に現像液を接触させることにより潜像パターンを顕在化させて、基板上にパターン化樹脂を形成する請求項 4 記載の積層体の製造方法。 20

【請求項 8】

基板上にパターン化樹脂を形成した後に、樹脂の架橋反応を行う請求項 6 記載の積層体の製造方法。

【請求項 9】

請求項 3 又は 4 に記載の積層体からなる電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感放射線組成物及びこの感放射線組成物から得られる樹脂膜を基板上に有する積層体に関し、更に詳しくは、表示素子、集積回路素子、固体撮像素子等の電子部品の製造に好適な感放射線組成物、この感放射線組成物から得られる樹脂膜を基板上に有する積層体及びその製造方法に関する。 30

【背景技術】

【0002】

表示素子、集積回路素子、固体撮像素子、カラーフィルター、ブラックマトリックス等の電子部品には、その劣化や損傷を防止するための保護膜、素子表面や配線を平坦化するための平坦化膜、電気絶縁性を保つための電気絶縁膜等として種々の樹脂膜が設けられている。また、薄膜トランジスタ型液晶表示素子や集積回路素子等の素子には、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としての樹脂膜が設けられている。 40

従来、これらの樹脂膜を形成するための樹脂材料としては、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂材料が汎用されていた。しかしながら、近年の配線やデバイスの高密度化に伴い、これらの樹脂材料にも、微細なパターンニングが可能で低誘電性等の電気特性の優れた新しい感放射線樹脂材料の開発が求められてきた。

また、パターンを形成した樹脂膜には、くし型のような角張った形状のみでなく、用途によっては、なだらかな形状のパターン（かまぼこ型）が要求されることがある。

【0003】

これらの要求に対応するため、例えば、特許文献 1 には、アルカリ可溶性環状ポリオレフィン系樹脂組成物、1, 2-キノンジアジド化合物及び架橋剤を形成しうる官能基を有 50

する架橋剤（好ましくは、グリコールウリル類、及び、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂等の少なくとも2個のエポキシ基を有するラジカル重合性を有さない化合物）を含む感放射線組成物が開示されている。しかしながら、この感放射線組成物を用いると、なだらかな形状のパターンが形成できても、架橋反応中及び架橋反応後の加熱工程における耐熱性が不十分で、架橋後のパターンが溶融してパターンが維持できないことや、熱により透明性が悪化することがあった。また、耐溶剤性が十分でないため、これらの感放射線組成物から形成された樹脂膜に、例えば、液晶偏光膜用のポリイミドを溶液で塗布して積層することには適していなかった。

【0004】

一方、優れた電気特性と高い透明性を有し、且つ熱により架橋する電子部品材料用の架橋組成物として、特許文献2には、カルボキシル基等の極性基を有する環構造含有重合体と多官能エポキシ樹脂と、所望により、硬化剤とを含んでなる硬化性組成物が開示されている。しかしながらこの硬化性組成物は、放射線照射により効率よくパターンを形成することには適しておらず、また、なだらかな形状のパターン形成には適さなかった。

【0005】

【特許文献1】特開平10-307388号公報

【特許文献2】W001/04213号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、このような状況の下になされたものであり、電気特性や透明性に優れ、且つ効率よくなだらかな形状のパターン形成が可能で、しかも形成される樹脂膜の耐熱形状保持性、耐熱透明性及び耐溶剤性に優れた感放射線組成物、この感放射線組成物を用いてなる樹脂膜を基板上に形成した積層体、及びこの積層体の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、プロトン性極性基を有する環状オレフィン系重合体、プロトン性極性基と反応する官能基を2個含む化合物とプロトン性極性基と反応する官能基を3個以上含む化合物とを含んでなる架橋剤及び感放射線化合物を含有してなる感放射線組成物を用いればよいことを見出し、これらの知見に基づき更に研究を進めて本発明を完成するに至った。

【0008】

かくして本発明によれば、プロトン性極性基を有する環状オレフィン系重合体、プロトン性極性基と反応する官能基を2個含む化合物とプロトン性極性基と反応する官能基を3個以上含む化合物を含有してなる架橋剤及び感放射線化合物を含有してなる感放射線組成物が提供される。

本発明の感放射線組成物においては、プロトン性極性基と反応する官能基を3個以上含む化合物が、脂環構造を有する化合物であることが好ましい。

また、本発明によれば、基板と、この上に上記の感放射線組成物を用いて形成された樹脂膜と、からなる積層体が提供される。

この積層体は、上記感放射線組成物を用いて樹脂膜を基板上に形成し、次いで必要に応じて樹脂を架橋させることにより得ることができる。

本発明において、上記樹脂膜はパターン化樹脂膜であってもよい。

更に、本発明によれば、上記感放射線組成物を用いて樹脂膜を基板上に積層し、この樹脂膜に活性放射線を照射して樹脂膜中に潜像パターンを形成し、次いで樹脂膜に現像液を接触させることにより潜像パターンを顕在化させて、基板上にパターン化樹脂を形成する前記積層体の製造方法が提供される。

上記本発明の積層体の製造方法においては、基板上にパターン化樹脂を形成した後に、樹脂の架橋反応を行うことができる。

10

20

30

40

50

更に、本発明によれば、上記積層体からなる電子部品が提供される。

【発明の効果】

【0009】

本発明の感放射線組成物は、電気特性に優れ、パターンの形状の設計が容易であり、また、高温加熱後も、形状保持性が高く、透明性及び耐薬品性に優れることから様々な用途に適用できる。また、本発明の積層体は、電気特性、形状保持性、透明性及び耐薬品性に優れることから、例えば、表示素子、集積回路素子、固体撮像素子、カラーフィルター、ブラックマトリックス等の電子部品においては、その劣化や損傷を防止するための保護膜、素子表面や配線を平坦化するための平坦化膜、電気絶縁性を保つための電気絶縁膜（薄型トランジスタ型液晶表示素子や集積回路素子の電気絶縁膜である層間絶縁膜やソルダーレジスト膜等を含む）、マイクロレンズ、スペーサ等の電子部品用材料として好適である。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の感放射線組成物は、プロトン性極性基を有する環状オレフィン系重合体、プロトン性極性基と反応する官能基を2個含む化合物とプロトン性極性基と反応する官能基を3個以上含む化合物とを含有してなる架橋剤及び感放射線化合物を含有してなることを特徴とする。

【0011】

本発明に使用されるプロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体において、プロトン性極性基は、ヘテロ原子、好ましくは、周期律表第15族及び第16族の原子、更に好ましくは周期律表第15族及び第16族第1及び第2周期の原子、特に好ましくは酸素原子に水素原子が直接結合した原子団である。

20

プロトン性極性基の具体例としては、カルボキシル基（ヒドロキシカルボニル基）、スルホン酸基、リン酸基、ヒドロキシル基等の酸素原子を有する極性基；第一級アミノ基、第二級アミノ基、第一級アミド基、第二級アミド基（イミド基）等の窒素原子を有する極性基；チオール基等のイオウ原子を有する極性基；等が挙げられる。これらの中でも、酸素原子を有するものが好ましく、より好ましくはカルボキシル基である。

【0012】

本発明において、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体に含まれるプロトン性極性基は、その数に特に限定はなく、また、種類が異なるプロトン性極性基が含まれていてもよい。

30

本発明において、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体に含まれるプロトン性極性基は、環状オレフィン単量体単位に結合していても、環状オレフィン単量体以外の単量体単位に結合していてもよいが、環状オレフィン単量体単位に結合していることが望ましい。

【0013】

本発明において、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体のプロトン性極性基以外の部分（以下、「基体部分」ということがある。）を構成する環状オレフィン系重合体は、環状オレフィンの単独重合体及び共重合体、環状オレフィンと他の単量体との共重合体のいずれであってもよく、また、これらの水素添加物であってもよい。これらのプロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体は、組成等の異なるものを、それぞれ単独で又は2種類以上組合せて用いることができる。

40

【0014】

本発明において使用するプロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体は、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン単量体（a）から誘導される単量体単位のみからなる重合体であっても、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン単量体（a）から誘導される単量体単位とプロトン性極性基を含有する環状オレフィン単量体（a）と共重合可能な他の単量体から誘導される単量体単位とからなる共重合体であってもよい。

【0015】

50

本発明で使用するプロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体において、プロトン性極性基を含有する単量体単位とこれ以外の単量体単位との比率（プロトン性極性基を含有する単量体単位／これ以外の単量体単位）は、重量比で、通常、100／0～10／90、好ましくは90／10～20／80、より好ましくは80／20～30／70の範囲になるように選択される。

【0016】

プロトン性極性基を含有する環状オレフィン単量体（a）の具体例としては、5-ヒドロキシカルボニルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-メチル-5-ヒドロキシカルボニルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-カルボキシメチル-5-ヒドロキシカルボニルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-エキソ-6-エンドー
ジヒドロキシカルボニルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、8-ヒドロキシカルボニルテトラシクロ〔4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰〕ドデカ-3-エン、8-メチル-8-ヒドロキシカルボニルテトラシクロ〔4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰〕ドデカ-3-エン、8-エキソ-9-エンドー
ジヒドロキシカルボニルテトラシクロ〔4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰〕ドデカ-3-エン等のカルボキシル基含有環状オレフィン；5-（4-ヒドロキシフェニル）ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-メチル-5-（4-ヒドロキシフェニル）ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、8-（4-ヒドロキシフェニル）テトラシクロ〔4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰〕ドデカ-3-エン、8-メチル-8-（4-ヒドロキシフェニル）テトラシクロ〔4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰〕ドデカ-3-エン等のヒドロキシ基含有環状オレフィン等が挙げられ、これらの中でもカルボキシル基含有環状オレフィンが好ましい。これらのプロトン性極性基含有環状オレフィンは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組合せて用いてもよい。

【0017】

プロトン性極性基を含有する環状オレフィン単量体（a）と共重合可能な単量体としては、プロトン性極性基以外の極性基を有する環状オレフィン単量体（b）、極性基を一切持たない環状オレフィン単量体（「極性基非含有環状オレフィン単量体」ということがある。）（c）、及び環状オレフィン以外の単量体（d）がある。これらのうち、好ましくはプロトン性極性基以外の極性基を含有する環状オレフィン単量体（b）及び極性基非含有環状オレフィン単量体（c）であり、より好ましくはプロトン性極性基以外の極性基を含有する環状オレフィン単量体（b）である。

【0018】

プロトン性極性基以外の極性基の具体例としては、エステル基（アルコキシカルボニル基及びアリーロキシカルボニル基を総称していう。）、N-置換イミド基、エポキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボニルオキシカルボニル基（ジカルボン酸の酸無水物残基）、アルコキシ基、カルボニル基、第三級アミノ基、スルホン基、ハロゲン原子、アクリロイル基等を有するものが示される。これらのうち、好ましくはエステル基、N-置換イミド基及びシアノ基であり、より好ましくはエステル基及びN-置換イミド基である。特に、N-置換イミド基が好ましい。

【0019】

エステル基含有環状オレフィンとしては、例えば、5-アセトキシビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-メトキシカルボニルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、8-アセトキシテトラシクロ〔4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰〕ドデカ-3-エン、8-メトキシカルボニルテトラシクロ〔4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰〕ドデカ-3-エン、8-エトキシカルボニルテトラシクロ〔4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰〕ドデカ-3-エン、8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ〔4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰〕ドデカ-3-エン、8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ〔4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰〕ドデカ-3-エン、8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ〔4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰〕ドデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカ

ルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン、8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン、8-メチル-8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン、8-メチル-8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン、8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン、8-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル)テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン、8-メチル-8-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル)テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン等が挙げられる。

10

【0020】

N-置換イミド基含有環状オレフィンとしては、例えば、N-(4-フェニル)-(5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド)等が挙げられる。

シアノ基含有環状オレフィンとしては、例えば、8-シアノテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン、8-メチル-8-シアノテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン、5-シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン等が挙げられる。

ハロゲン原子含有環状オレフィンとしては、例えば、8-クロロテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン、8-メチル-8-クロロテトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン等が挙げられる。

20

これらのプロトン性極性基以外の極性基を有する環状オレフィンは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組合せて用いてもよい。

【0021】

極性基非含有環状オレフィン単量体 (c) の具体例としては、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (慣用名: ノルボルネン)、5-エチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ブチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、トリシクロ [4. 3. 0. 1², 5] デカ-3, 7-ジエン (慣用名: ジシクロペンタジエン)、テトラシクロ [8. 4. 0. 1¹¹, 1⁴. 0³, 7] ペンタデカ-3, 5, 7, 12, 11-ペンタエン、テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] デカ-3-エン (慣用名: テトラシクロドデセン)、8-メチル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン、8-エチル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン、8-メチリデン-テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン、8-エチリデン-テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン、8-ビニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン、8-プロペニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン、ペンタシクロ [6. 5. 1. 1³, 6. 0², 7. 0⁹, 1³] ペンタデカ-3, 10-ジエン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセン、8-フェニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1², 5. 1⁷, 1⁰] ドデカ-3-エン、テトラシクロ [9. 2. 1. 0², 1⁰. 0³, 8] テトラデカ-3, 5, 7, 12-テトラエン (1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロ-9H-フルオレンともいう)、ペンタシクロ [7. 4. 0. 1³, 6. 1¹⁰, 1³. 0², 7] ペンタデカ-4, 11-ジエン、ペンタシクロ [9. 2. 1. 1⁴, 7. 0², 1⁰. 0³, 8] ペンタデカ-5, 12-ジエン等が挙げられる。これらの極性基非含有環状オレフィン単量体 (c) は、それぞれ単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

30

40

【0022】

環状オレフィン以外の単量体 (d) の代表例として鎖状オレフィンが挙げられる。鎖状オレフィンとしては、例えば、エチレン; プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-

50

ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等の炭素数2~20の α -オレフィン；1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン等の非共役ジエン等が挙げられる。これらの単量体は、それぞれ単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

【0023】

本発明において使用するプロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体の好ましい製造方法として、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン単量体(a)を重合し、必要に応じて水素添加を行う方法、を挙げることができる。

プロトン性極性基を含有する環状オレフィン単量体(a)は、必要に応じて、これと共重合可能な単量体(上述の単量体(b)、(c)又は(d))と共重合することができる。

【0024】

また、本発明において使用するプロトン性極性基含有環状オレフィン系重合体は、プロトン性極性基を含有しない環状オレフィン系重合体に、公知の方法により、プロトン性極性基を導入した後、必要に応じて水素添加を行う方法によっても得ることができる。水素添加は、プロトン性極性基導入前の重合体について行ってもよい。

【0025】

上記プロトン性極性基含有環状オレフィン系重合体の製法において、プロトン性極性基はその前駆体であってもよく、この前駆体を光や熱による分解、加水分解等の化学反応によって、プロトン性極性基に変換すればよい。例えば、プロトン性極性基がカルボキシ基である場合に、プロトン性極性基に代えてエステル基を使用してもよい。

【0026】

プロトン性極性基を含有しない環状オレフィン系重合体は、前記単量体(b)~(d)を使用して得ることができる。この際、プロトン性極性基を含有する単量体を併用しても勿論構わない。

【0027】

プロトン性極性基を導入するための変性剤としては、通常、一分子内にプロトン性極性基と反応性の炭素-炭素不飽和結合を有する化合物が用いられる。このような化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アングリカ酸、チグリン酸、オレイン酸、エライジン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、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、アトロパ酸、ケイ皮酸等の等の不飽和カルボン酸；アリルアルコール、メチルビニルメタノール、クロチルアルコール、メタリルアルコール、1-フェニルエテン-1-オール、2-プロペン-1-オール、3-ブテン-1-オール、3-ブテン-2-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オール、2-メチル-3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、4-メチル-4-ペンテン-1-オール、2-ヘキセン-1-オール等の不飽和アルコール；等を挙げることができる。変性反応は、常法に従えばよく、通常、ラジカル発生剤の存在下で行われる。

【0028】

上記各単量体の重合方法は、常法に従えばよく、例えば、開環重合法や付加重合法が採用される。

重合触媒としては、例えば、モリブデン、ルテニウム、オスミウム等の金属錯体が好適に用いられる。これらの重合触媒は、それぞれ単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。重合触媒の量は、重合触媒中の金属化合物：環状オレフィンのモル比で、通常、1:100~1:2,000,000、好ましくは1:500~1:1,000,000、より好ましくは1:1,000~1:500,000の範囲である。

【0029】

10

20

30

40

50

上記重合体の水素添加は、通常、水素添加触媒を用いて行われる。
水素添加触媒としては、例えば、オレフィン化合物の水素添加に際して一般的に使用されているものを用いることができる。具体的には、チーグラータタイプの均一系触媒、貴金属錯体触媒、及び担持型貴金属系触媒等が利用できる。これらの水素添加触媒のうち、官能基が変性する等の副反応が起きず、重合体中の炭素－炭素不飽和結合を選択的に水素添加できる点から、ロジウム、ルテニウム等の貴金属錯体触媒が好ましく、電子供与性の高い含窒素複素環式カルベン化合物又はホスフィン類が配位したルテニウム触媒が特に好ましい。

【0030】

本発明で使用するプロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体の重量平均分子量 (M_w) は、通常、1,000～1,000,000、好ましくは1,500～100,000、より好ましくは2,000～10,000の範囲である。
本発明で使用するプロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体の分子量分布は、重量平均分子量／数平均分子量 (M_w/M_n) 比で、通常、4以下、好ましくは3以下、より好ましくは2.5以下である。

本発明で使用するプロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体のヨウ素価は、通常、200以下、好ましくは50以下、より好ましくは10以下である。プロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体のヨウ素価がこの範囲にある時に特に耐熱性に優れ好適である。

【0031】

本発明で使用する架橋剤は、プロトン性極性基と反応する官能基を2個含む化合物（以下、単に「2官能性架橋剤」という）とプロトン性極性基と反応する官能基を3個以上含む化合物（以下、単に「3官能性以上の多官能性架橋剤」という）とを含んでなる。

この架橋剤を用いることにより、本発明の感放射線組成物から形成した樹脂膜が誘電特性、耐熱性及び耐溶剤性に優れるものとなる。

特に、プロトン性極性基と反応する官能基を含有するこれらの化合物が脂環構造を有するものであるとき、とりわけ、3官能性以上の多官能性化合物が脂環構造を有するものであるときに、プロトン性極性基を含む環状オレフィン系重合体との相溶性に優れるので好適である。

本発明において、3官能性以上の多官能性化合物に含有されるプロトン性極性基と反応し得る官能基の数は、好ましくは4～100個、より好ましくは5～50個、最も好ましくは10～30個である。

【0032】

プロトン性極性基と反応し得る官能基としては、例えば、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、イソシアネート基等が挙げられ、好ましくはアミノ基、エポキシ基、イソシアネート基であり、更に好ましくはエポキシ基である。

本発明において、架橋剤として使用する化合物は、これらの官能基の1種類のみを含有するものであっても、2種類以上を含有するものであってもよい。

【0033】

プロトン性極性基と反応し得る官能基としてエポキシ基を有する化合物の例としては、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂、水添ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式多価カルボン酸のグリシジルエステル又は環状オレフィンのエポキシ化物等を挙げることができる。

脂環構造を有し且つエポキシ基が3個以上の多官能性化合物の具体例としては、ジシクロペンタジエンを骨格とする3官能性のエポキシ化合物（商品名「XD-1000」。日本化薬社製）、[2,2-ビス（ヒドロキシメチル）1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-（2-オキシラニル）シクロヘキサン付加物（シクロヘキサン骨格及び末端エポキシ基を有する15官能性の脂環式エポキシ樹脂。商品名「EHPE3150」。ダイセル化学工業社製）、エポキシ化3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ビス（3-シクロヘキセニルメチル）修飾ε-カプロラク톤（脂肪族環状3官能性のエポキシ樹脂。商品名「エボリードGT301」。ダイセル化学工業社製）、エポキシ化ブタンテトラカル

ボン酸テトラキス（3-シクロヘキセニルメチル）修飾ε-カプロラク톤（脂肪族環状4官能性のエポキシ樹脂。商品名「エポリードGT401」。ダイセル化学工業社製）を挙げることができる。

【0034】

このほかに、脂環構造を有しないエポキシ基が3個以上の多官能性化合物の具体例として、芳香族アミン型多官能エポキシ化合物（商品名「H-434」、東都化成工業社製）、クレゾールノボラック型多官能エポキシ化合物（商品名「EOCN」、日本化薬社製）、フェノールノボラック型多官能エポキシ化合物（商品名「エピコート152」、ジャパンエポキシレジン社製）、ナフタレン骨格を有する多官能エポキシ化合物（商品名「EXA4700」、大日本インキ化学社製）、鎖状アルキル多官能エポキシ化合物（商品名「SR-TMP」、坂本薬品工業社製）、多官能エポキシ化ポリブタジエン（商品名「エポリードPB3600」、ダイセル化学工業社製）等を挙げることができる。

10

【0035】

プロトン性極性基と反応し得る官能基としてエポキシ基を有する2官能性化合物の例としては、ビスフェノールA型二官能エポキシ化合物（商品名「エピコート828」、ジャパンエポキシレジン社製）、ビスフェノールF型二官能エポキシ化合物（商品名「エピコート506」、ジャパンエポキシレジン社製）、2,3-エポキシシクロヘキシル基を2個有するエポキシ化合物（商品名「セロキサイド2021」、ダイセル化学工業社製）、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物（商品名「EXA7015」、大日本インキ化学社製）等を挙げることができる。

20

【0036】

プロトン性極性基と反応し得る官能基としてエポキシ基以外の官能基を有する化合物の例としては、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ポリアミン類；4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ポリアミン類；2,6-ビス（4'-アジドベンザル）シクロヘキサノン、4,4'-ジアジドジフェニルスルホン等のアジド化合物；ナイロン、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド等のポリアミド類；N,N,N',N',N'',N''-（ヘキサアルコキシメチル）メラミン等のメラミン類；N,N',N'',N'''-（テトラアルコキシメチル）グリコールウリル等のグリコールウリル類；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エポキシアクリレート重合体等のアクリレート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート系ポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート系ポリイソシアネート等のイソシアネート系化合物；水添ジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネート；1,4-ジ（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、1,4-ジ（ヒドロキシメチル）ノルボルナン、1,3,4-トリヒドロキシシクロヘキサン等が挙げられる。

30

【0037】

本発明で架橋剤として使用する化合物の分子量は、特に限定されないが、通常、500～50,000、好ましくは1,000～10,000、より好ましくは2,000～5,000である。この範囲の分子量であると、加熱時の安定性やゲル化の効率の点から好適である。

40

本発明で架橋剤として使用する、2官能性化合物及び3官能性以上の多官能性化合物は、それぞれ単独で又は2種以上を組合せて用いることができ、その使用量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、プロトン性極性基を有する環状オレフィン系重合体100重量部に対し、通常、1～200重量部、好ましくは10～100重量部、より好ましくは20～50重量部である。使用量がこの範囲にあるときに、形成される樹脂膜の耐熱性（耐熱形状保持性及び耐熱透明性）が高度に改善され好適である。

本発明において、2官能性化合物と3官能性以上の多官能性化合物との比率（2官能性化合物／3官能性以上の多官能性化合物）は、重量比で、通常、5／95～95／5、好ましくは10／90～90／10、更に好ましくは30／70～70／30の範囲である。

50

【0038】

本発明の感放射線組成物で使用される感放射線化合物は、紫外線や電子線等の放射線を吸収し、化学反応を引き起こすことのできる化合物である。本発明で使用するプロトン性極性基を有する環状オレフィン系重合体のアルカリ溶解性を制御できるものが好ましい。

【0039】

感放射線化合物としては、例えば、アセトフェノン化合物、トリアリールスルホニウム塩、キノンジアジド化合物等のアジド化合物等が挙げられるが、好ましくはアジド化合物、特に好ましくはキノンジアジド化合物である。

キノンジアジド化合物としては、例えば、キノンジアジドスルホン酸ハライドとフェノール性水酸基を有する化合物とのエステル化合物を用いることができる。

キノンジアジドスルホン酸ハライドとしては、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ベンゾキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド等が挙げられる。

【0040】

フェノール性水酸基を有する化合物の代表例としては、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン、4, 4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール等が挙げられる。

これ以外のフェノール性水酸基を有する化合物としては、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ノボラック樹脂のオリゴマー、フェノール性水酸基を1つ以上有する化合物とジシクロペンタジエンとを共重合して得られるオリゴマー等が挙げられる。

これらの感放射線化合物は、それぞれ単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

【0041】

感放射線化合物の使用量は、プロトン性極性基を有する環状オレフィン系重合体100重量部に対して、通常、1~100重量部、好ましくは5~50重量部、より好ましくは10~40重量部の範囲である。感放射線化合物の使用量がこの範囲にあると、基板上に形成させた樹脂膜をパターンニングする際に、放射線照射部と未照射部との溶解度差が大きくなり、現像によるパターンニングが容易で、且つ、放射線感度も高くなるので好適である。

【0042】

本発明の感放射線組成物は、必要に応じて、プロトン性極性基を有する環状オレフィン系重合体以外の樹脂成分や、その他の配合剤等を含んでもよい。

その他の樹脂成分としては、例えば、プロトン性極性基を含有しない環状オレフィン系重合体、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアリーレンスルフィド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ゴム及びエラストマー等を挙げることができる。

【0043】

その他の配合剤としては、例えば、増感剤、界面活性剤、潜在的酸発生剤、酸化防止剤、光安定剤、接着助剤、帯電防止剤、消泡剤、顔料、染料等を挙げることができる。

増感剤としては、例えば、2H-ピリド- (3, 2-b) -1, 4-オキサジン-3 (4H) -オン類、10H-ピリド- (3, 2-b) -1, 4-ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類、マレイミド類等が好ましく挙げられる。

界面活性剤は、ストリエーション(塗布筋あと)の防止、現像性の向上等の目的で使用

10

20

30

40

50

され、例えば、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等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等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等のポリオキシエチレンジアルキルエステル類等のノニオン系界面活性剤；フッ素系界面活性剤；シリコン系界面活性剤；（メタ）アクリル酸共重合体系界面活性剤等が挙げられる。

【0044】

潜在的酸発生剤は、本発明の感放射線組成物の耐熱形状保持性及び耐薬品性を向上する目的で使用され、例えば、加熱により酸を発生するカチオン重合触媒であり、スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられる。これらの中でも、スルホニウム塩およびベンゾチアゾリウム塩が好ましい。

10

酸化防止剤としては、通常の重合体に使用されている、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤等が使用できる。例えば、フェノール類として、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)、ペンタエリスリトールテトラキス[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]、アルキル化ビスフェノール等を挙げることができる。リン系酸化防止剤としては、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリス(ノニルフェニル)、イオウ系としては、チオジプロピオン酸ジラウリル等が挙げられる。これらの中でも、加熱時の黄変の観点から、フェノール系酸化防止剤が好ましく、中でも、ペンタエリスリトールテトラキス[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]が好ましい。

20

【0045】

光安定剤は、ベンゾフェノン系、サリチル酸エステル系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、金属錯塩系等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系(HALS)等、光により発生するラジカルを捕捉するものなどのいずれでもよい。これらのなかでも、HALSはピペリジン構造を有する化合物で、本発明の組成物に対し着色が少なく、安定性がよいため好ましい。具体的な化合物としては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル/トリデシル1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1-オクチロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等が挙げられる。

30

接着助剤としては、例えば、官能性シランカップリング剤等が挙げられ、その具体例としては、トリメトキシシラン安息香酸、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-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

40

【0046】

本発明において、感放射線組成物は、上記プロトン性極性基を有する環状オレフィン系重合体、架橋剤及び感放射線化合物を必須成分として、必要に応じてその他の成分を加え、これを通常は溶媒に溶解又は分散させて得ることができる。

本発明で使用する溶媒には、格別な制限はなく、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のアルキレングリコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノtert-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ブ

50

ロピレングリコールモノブチルエーテル、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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノエーテル類；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、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールエチルメチルエーテル、トリプロピレングリコールエチルメチルエーテル等のアルキレングリコールジアルキルエーテル類；

10

【0047】

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ n -プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ i -プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ n -ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ i -ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ s - e - c -ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ t -ブチルエーテルアセテート等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルエステル類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等のケトン類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；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等のセロソルブエステル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、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、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、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-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル類； 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-2-ピロリドン、 N -メチルアセトアミド、 N 、 N -ジメチルアセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド；等が挙げられる。

20

30

【0048】

これらの溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。溶媒の使用量は、エポキシ基と反応する極性基を有する重合体100重量部に対して、通常、通常、20～100重量部、好ましくは50～500重量部、より好ましくは100～1000重量部の範囲である。

【0049】

本発明の感放射線組成物の溶媒への溶解又は分散方法は、常法に従えばよく、例えば、攪拌子とマグネティックスタラーを使用した攪拌、高速ホモジナイザー、ディスパージョ

40

ン、遊星攪拌機、二軸攪拌機、ボールミル、三本ロール等を使用して行うことができる。

本発明の感放射線組成物は、溶媒に溶解又は分散した後に、例えば孔径が0.5 μ m程度のフィルター等を用いて濾過した後、使用に供することが好ましい。本発明の感放射線組成物を溶媒に溶解又は分散するときの固形分濃度は、通常、1～70重量%、好ましくは、5～50重量%、より好ましくは10～40重量%である。固形分濃度がこの範囲にある時に、基板上への塗布性や形成される樹脂膜の膜厚均一性及び平坦性等が高度にバランスされ好適である。

【0050】

本発明の積層体は、基板とその上に本発明の感放射線組成物を用いて形成した樹脂膜と

50

からなる。

樹脂膜の厚さは、通常、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲である。

本発明において、基板は、例えば、プリント配線基板、シリコンウエハー基板、ガラス基板、プラスチック基板等を用いることができる。また、ディスプレイ分野において使用される、ガラス基板やプラスチック基板等に薄型トランジスタ型液晶表示素子、カラーフィルター、ブラックマトリックス等が形成されたものも好適に用いられる。

【0051】

本発明の積層体は、本発明の感放射線組成物を用いて基板上に樹脂膜を形成させた後、必要に応じて樹脂膜を架橋させて得ることができる。

10

樹脂膜を基板上に形成する方法は、特に限定されず、例えば、塗布法やフィルム積層法等の方法を用いることができる。塗布法は、例えば、感放射線組成物を基板上に塗布した後、加熱乾燥して溶媒を除去する方法である。感放射線組成物を基板上に塗布する方法としては、例えば、スプレー法、スピンコート法、ロールコート法、ダイコート法、ドクターブレード法、回転塗布法、バー塗布法、スクリーン印刷法等の各種の方法を採用することができる。加熱乾燥条件は、各成分の種類や配合割合に応じて異なるが、通常、 $30 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 120^\circ\text{C}$ で、通常、 $0.5 \sim 90$ 分間、好ましくは $1 \sim 60$ 分間、より好ましくは $1 \sim 30$ 分間で行えばよい。

【0052】

フィルム積層法は、例えば、感放射線組成物を溶媒に溶解又は分散したものを、樹脂フィルムや金属フィルム等の基材上に塗布した後に加熱乾燥により溶媒を除去してBステージフィルムを得、次いで、このBステージフィルムを基板上に積層する方法である。加熱乾燥条件は、各成分の種類や配合割合に応じて異なるが、通常、 $30 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 120^\circ\text{C}$ で、通常、 $0.5 \sim 90$ 分間、好ましくは $1 \sim 60$ 分間、より好ましくは $1 \sim 30$ 分間で行えばよい。フィルム積層は、加圧ラミネータ、プレス、真空ラミネータ、真空プレス、ロールラミネータ等の圧着機を用いて行うことができる。

20

【0053】

基板と基板上に本発明の感放射線組成物を用いて形成した樹脂膜とからなる積層体において、樹脂膜はパターン化されていてもよい。

本発明の積層体、特に基板上にパターン化樹脂膜を形成した積層体は、種々の電子部品として有用である。

30

基板上に形成されたパターン化樹脂膜は、例えば、樹脂膜に活性放射線を照射して潜像パターンを形成し、次いで潜像パターンを有する樹脂膜に現像液を接触させることによりパターンを顕在化させて得ることができる。基板上にパターン化樹脂膜を形成した積層体は、種々の電子部品として有用である。

【0054】

活性放射線としては、感放射線化合物を活性化させ、感放射線化合物を含む架橋性組成物のアルカリ可溶性を変化させることができるものであれば特に限定されない。具体的には、紫外線、g線やi線等の単一波長の紫外線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光等の光線；電子線のような粒子線；等を用いることができる。これらの活性放射線を選択的にパターン状に照射して潜像パターンを形成する方法としては、常法に従えばよく、例えば、縮小投影露光装置等により、紫外線、g線、i線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光等の光線を所望のマスクパターンを介して照射する方法、又は電子線等の粒子線により描画する方法等を用いることができる。活性放射線として光線を用いる場合は、単一波長光であっても、混合波長光であってもよい。照射条件は、使用する活性放射線に応じて適宜選択されるが、例えば、波長 $200 \sim 450 \text{ nm}$ の光線を使用する場合、照射量は、通常 $10 \sim 1,000 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲であり、照射時間と照度に応じて決まる。このようにして活性放射線を照射した後、必要に応じ、樹脂膜を $60 \sim 130^\circ\text{C}$ 程度の温度で $1 \sim 2$ 分間程度加熱処理する。

40

50

【0055】

次に、樹脂膜に形成された潜像パターンを現像して顕在化させる。本発明では、このような工程を「パターン化」といい、パターン化された樹脂膜を「パターン化樹脂膜」という。現像液としては、通常、アルカリ性化合物の水性溶液が用いられる。アルカリ性化合物としては、例えば、アルカリ金属塩、アミン、アンモニウム塩を使用することができる。アルカリ性化合物は、無機化合物であっても有機化合物であってもよい。これらの化合物の具体例としては、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等のアルカリ金属塩；アンモニア水；エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一級アミン；ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン等の第二級アミン；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三級アミン；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン；ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナー5-エン、*N*-メチルピロリドン等の環状アミン類；等が挙げられる。これらアルカリ性化合物は、それぞれ単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

10

【0056】

アルカリ水性溶液の水性媒体としては、水；メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒を使用することができる。アルカリ水性溶液は、界面活性剤等を適当量添加したものであってもよい。

20

潜像パターンを有する樹脂膜に現像液を接触させる方法としては、例えば、パドル法、スプレー法、ディッピング法等の方法が用いられる。現像は、通常、0～100℃、好ましくは5～55℃、より好ましくは10～30℃の範囲で、通常、30～180秒間の範囲で適宜選択される。

【0057】

このようにして目的とするパターン化樹脂膜を基板上に形成した後、必要に応じて、基板上、基板裏面及び基板端部の現像残渣を除去するために、基板をリンス液でリンスすることができる。リンス処理の後、残存しているリンス液を圧縮空気や圧縮窒素により除去する。

更に、必要に応じて、感放射線化合物を失活させるために、パターン化樹脂膜を有する基板全面に活性放射線を照射することもできる。活性放射線の照射には、上記潜像パターンの形成に例示した方法を利用できる。照射と同時に又は照射後に樹脂膜を加熱してもよい。加熱方法としては、例えば、基板をホットプレートやオーブン内で加熱する方法が挙げられる。温度は、通常、100～300℃、好ましくは120～200℃の範囲である。

30

【0058】

本発明において、基板上にパターン化樹脂を形成した後に、樹脂の架橋反応を行うことができる。

基板上に形成された樹脂膜の架橋は、架橋剤の種類に応じて適宜方法を選択すればよいが、通常、加熱により行う。加熱方法は、例えば、ホットプレート、オーブン等を用いて行うことができる。加熱温度は、通常、180～250℃であり、加熱時間は、樹脂膜の大きさや厚さ及び使用機器等により適宜選択され、例えばホットプレートを用いる場合は、通常、5～60分間、オーブンを用いる場合は、通常、30～90分間の範囲である。加熱は、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。不活性ガスとしては、酸素を含まず且つ樹脂膜を酸化させないものであればよく、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトン等が挙げられる。これらの中でも窒素とアルゴンが好ましく、特に窒素が好ましい。特に、酸素含有量が0.1体積%以下、好ましくは0.01体積%以下の不活性ガス、特に窒素が好適である。これらの不活性ガスは、それぞれ単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

40

【実施例】

50

【0059】

以下に合成例、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、各例中の部及び％は特に断りのない限り、質量基準である。

【0060】

なお、各特性は、以下の方法により評価した。

[重合体の重量平均分子量 (Mw) 及び数平均分子量 (Mn)]

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (東ソー社製 HLC-8020) を用いて、ポリイソブレン換算分子量として求める。

[水素化率]

水素化率は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより、水素化された炭素-炭素二重結合モル数の水素添加前の炭素-炭素二重結合モル数に対する割合として求める。 10

[ヨウ素価]

JIS K0070B に従って測定する。

【0061】

[パターン化樹脂膜の形成]

ガラス基板 (コーニング社製、1737材) 上に感放射線組成物をスピンコートし、ホットプレートを用いて 95°C 、120秒間乾燥し、乾燥後の膜厚が $2.0\ \mu\text{m}$ になるように成膜する。

この樹脂膜に、 $5\ \mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンのマスクを介して、 $365\ \text{nm}$ における光強度が $5\ \text{mW}/\text{cm}^2$ である紫外線を、空気中で40秒間照射する。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.3%溶液を用いて 25°C で60~90秒間現像処理を行った後、超純水で30秒間リンス処理し、ポジ型の $5\ \mu\text{m}$ のラインアンドスペースのパターン化樹脂膜を形成する。 20

【0062】

[樹脂膜の耐熱形状保持性]

パターン化樹脂膜の全面に、 $365\ \text{nm}$ における光強度が $5\ \text{mW}/\text{cm}^2$ である紫外線を、空気中で60秒間照射し、次いで、ホットプレートを用いてこのパターンが形成されたガラス基板を 160°C で2分間、1回目の加熱処理 (「ミドルベイク」ということがある) をし、パターンニングされた樹脂膜を溶融させて、パターンを矩形状からかまぼこ状 (「矩形断面の両上端部がなだらかな曲線状になったもの」をいう。) に変形させる。得られたパターンの断面形状を電子顕微鏡で観察し、また、パターンの下端の幅 a を測定する。次に、1回目の加熱処理 (ミドルベイク) を施したガラス基板について、クリーンオープンを用いて、 220°C で1時間、2回目の加熱処理 (「ポストベイク」ということがある) を施してかまぼこ状パターンを硬化させる。ミドルベイク後のパターン及びポストベイク後のパターンの断面形状を電子顕微鏡で観察し、また、パターンの下端幅 b を測定する。1回目の加熱処理 (ミドルベイク) 後のパターンの下端幅 a に対する2回目の加熱処理 (ポストベイク) 後のパターンの下端幅 b の百分比率 (b/a) を求めて、下記の基準で判定する。 30

◎：パターンがかまぼこ状で、現像後の下端の幅と比較しベイク後の下端の幅が110%未満である。 40

○：パターンがかまぼこ状で、現像後の下端の幅と比較しベイク後の下端の幅が110%以上130%未満である。

・：パターンがかまぼこ状で、現像後の下端の幅と比較しベイク後の下端の幅が130%以上である。

×：パターンが完全に溶融し、隣接パターンと融着している。

【0063】

[耐熱透明性]

ガラス基板 (コーニング社製、1737材) 上に感放射線組成物をスピンコートし、ホットプレートを用いて 95°C 、120秒間プリベイクして、膜厚が $2.0\ \mu\text{m}$ の樹脂膜を形成する。 50

次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 0.3% 溶液を用いて 25℃ で 60 ～ 90 秒間現像処理を行った後、超純水で 30 秒間リンス処理し、得られたサンプルの全面に、365 nm における光強度が 5 mW/cm^2 である紫外線を空気中で 60 秒間照射する。

次に、このガラス基板をホットプレートを用いて、160℃ で 2 分間、加熱し（1 回目の加熱）、更に、クリーンオープンを用い、空気中で 220℃ で 1 時間、加熱する（2 回目の加熱）。

1 回目の加熱後のサンプル及び 2 回目の加熱後のサンプルについて、透過率を、分光光度計 V-560（日本分光社製）を用いて 400 nm から 700 nm の波長で測定する。測定値を Lambert-Beer の式に基づいて 2 μm の透過率に換算し、下記の判定基準で評価する。 10

◎：最低透過率が 90% 以上

○：85% 以上 90% 未満

△：80% 以上 85% 未満

×：80% 未満

【0064】

[耐溶剤性]

パターン化樹脂膜を、40℃ の N-メチル-2-ピロリドン（NMP）に 1 時間浸漬したときの膜の膨潤率を下記のように定義する。

膜の膨潤率 = $100 \times (\text{NMP 浸漬後の膜厚} / \text{ポストバイク後の膜厚}) - 100$ 20

この数値を用いて下記の基準に従って判定する。

◎：膨潤率が 2% 以下

○：2% 以上 5% 未満

△：5 ～ 10% 未満

×：10% 以上

【0065】

[樹脂膜の誘電特性]

アルミニウム基板上にスピナー（ミカサ社製）を用いて、感放射線組成物を塗布した後、ホットプレートで 95℃、120 秒間の乾燥処理を行い、触針式膜厚計 P-10（テンコール社製）で測定したときに 3 μm になるように、成膜する。この膜を露光処理しないで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 0.3% 水溶液に 23℃ で 100 秒間浸漬して現像処理を行った後、超純水で 1 分間リンス処理し、次いで、樹脂膜全面に 365 nm における光強度が 5 mW/cm^2 である紫外線を照射して、感放射線化合物を失活させる。この後、220℃ のホットプレートで 1 時間加熱を行う。この樹脂膜の上に、0.3 μm のアルミニウム膜を形成し、23℃ の環境下で 1 MHz の誘電率を測定する。この誘電率に基づいて、下記の基準で判定する。 30

○：誘電率が 3 未満。

×：誘電率が 3 以上。

【0066】

[合成例 1]

8-ヒドロキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1².5.1⁷.1⁰] ドデカ-3-エン 62.5 部、N-フェニル-（5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド）37.5 部、1-ヘキセン 1.3 部、1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウムジクロリド 0.05 部、及びテトラヒドロフラン 400 部を、窒素置換したガラス製耐圧反応器に仕込み、攪拌しつつ 70℃ にて 2 時間反応させて重合体溶液 A（固形分濃度：約 20%）を得た。 40

この重合体溶液 A の一部を攪拌機付オートクレーブに移し、150℃ で水素を圧力 4 MPa で溶存させて 5 時間反応させ、水素化された重合体（水素化率 100%）を含む重合体溶液 B（固形分濃度：約 20%）を得た。

100 部の重合体溶液 B に 1 部の活性炭粉末を添加した耐熱容器をオートクレーブに入 50

れ、攪拌しつつ150℃で水素を4MPaの圧力で3時間溶存させた。次いで、溶液を取り出して孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターでろ過して活性炭を分離して重合体溶液を得た。ろ過は滞りなく行えた。重合体溶液をエチルアルコール中に注いで凝固させ、生成したクラムを乾燥して重合体(1)を得た。得られた重合体(1)のポリイソプレン換算のMwは5,500であり、Mnは3,200であった。またヨウ素価は1であった。

【0067】

[合成例2]

8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1²,⁵.1⁷,¹₀]ドデカ-3-エン100部、1-ヘキセン1.3部、1,3-ジメチルイミダゾリン-2-イリデン(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド0.05部、及びトルエン400部を、窒素置換したガラス製耐圧反応器に仕込み、合成例1と同様の方法で重合反応及び水素化反応を行い水素添加重合体を得た。得られた水素添加重合体のMwは5,300であり、Mnは3,200であった。ヨウ素価は1であった。

水素添加重合体100部、N-メチルピロリドン100部、プロピレングリコール500部及び水酸化カリウム水溶液(85%)84.5部を反応器に仕込み190℃で4.5時間加熱攪拌した。得られた反応溶液を大量の水、テトラヒドロフランおよび塩酸の混合溶液に注いで加水分解物を凝固させた。凝固ポリマーを水洗、乾燥して、加水分解により、メトキシカルボニル基がカルボキシル基に転換された加水分解重合体(2)を得た。得られた加水分解重合体の加水分解率は95%であった。

【0068】

[実施例1]

合成例1で得られた重合体(1)100部と、溶媒としてプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート200部、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル100部、N-メチル-1-ピロリドン100部、キノンジアジド化合物として1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン(1モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(1.9モル)との縮合物25部、架橋剤として、脂環構造含有2官能エポキシ化合物(分子量252.3、商品名「セロキサイド2021」、ダイセル化学工業社製)12.5部及び芳香族アミン型4官能エポキシ化合物(商品名「H-434」、東都化成工業社製)12.5部、接着助剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン5部、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス[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](商品名イルガノックス1010、チバ・スペシャリティーケミカルズ社製)を1部、界面活性剤としてシリコーン系界面活性剤(商品名kp341、信越化学工業社製)0.05部を混合し溶解させた後、孔径0.45μmのミリポアフィルタでろ過して感放射線組成物を調製した。

この感放射線組成物について、ミドルベイク後及びポストベイク後の耐熱透明性及び耐熱形状保持性、耐溶剤性及び誘電特性を評価した。結果を、表1に示す。

【0069】

[実施例2]

実施例1において、芳香族アミン型4官能エポキシ化合物(商品名「H-434」、東都化成工業社製)に代えて、脂環構造含有4官能性のエポキシ樹脂であるエポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス(3-シクロヘキセニルメチル)修飾ε-カプロラクトン(商品名「エボリードGT401」、ダイセル化学工業社製)を使用する以外は、実施例1と同様にして感放射線組成物を調製し、この感放射線組成物について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0070】

[実施例3]

実施例1において、芳香族アミン型4官能エポキシ化合物(商品名「H-434」、東

10

20

30

40

50

都化成工業社製)に代えて、脂環構造含有15官能性のエポキシ樹脂である[2,2-ビス(ヒドロキシメチル)1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物(シクロヘキサン骨格及び末端エポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂。商品名「EHP E 3150」。ダイセル化学工業社製)を使用する以外は、実施例1と同様にして感放射線組成物を調製し、この感放射線組成物について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0071】

[実施例4]

実施例1において、重合体(1)に代えて加水分解重合体(2)を使用する以外は、実施例1と同様にして感放射線組成物を調製した。

10

この感放射線組成物について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0072】

[比較例1]

合成例2で得られた重合体(2)100部と、溶媒としてシクロヘキサノン400部、キノンジアジド化合物として1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン(1モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(1.9モル)との縮合物25部、架橋剤として脂環構造含有2官能エポキシ化合物(分子量252.3、商品名「セロキサイド2021」、ダイセル化学工業社製)25部、接着助剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン5部、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス[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](イルガノックス1010、チバ・スペシャリティーケミカルズ社製)を1部、シリコン系界面活性剤(KP341、信越化学工業社製)0.05部を混合し溶解させた後、孔径0.45μmのミリポアフィルタでろ過して感放射線組成物を調製した。

20

この感放射線組成物について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0073】

[比較例2]

架橋剤をビスフェノールA型2官能性のエポキシ樹脂(分子量340、商品名EXA850CRP、大日本インキ社製)に変更する以外は、比較例1と同様にして感放射線組成物を調製した。

30

この感放射線組成物について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0074】

[比較例3]

架橋剤として脂環構造を含有する2官能性エポキシ化合物を用いず、芳香族アミン型4官能エポキシ化合物を単独で使用するほかは、実施例1と同様にして感放射線組成物を調製した。

この感放射線組成物について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0075】

【表 1】

	重合体	2官能性 エポキシ化合物		多官能性 エポキシ化合物		耐熱形状保持性		耐熱透明性		耐溶 剤性	誘電 特性
		官能数	主鎖構造	官能数	主鎖構造	ミドルベイク後	ポストベイク後	ミドルベイク後	ポストベイク後		
実施例1	1	2	脂環構造	4	芳香族 アミン型	△	△	○	○	◎	◎
実施例2	1	2	脂環構造	4	脂環構造	○	○	◎	◎	◎	◎
実施例3	2	2	脂環構造	15	脂環構造	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例4	2	2	脂環構造	4	芳香族 アミン型	△	△	○	○	○	◎
比較例1	2	2	脂環構造	—	—	×	×	○	○	×	◎
比較例2	2	2	ビスフェ ノールA	—	—	×	×	○	×	×	◎
比較例3	2	—	—	4	芳香族 アミン型	×	×	○	×	×	◎

【0076】

表1の結果から、架橋剤として、プロトン性極性基と反応する官能基を2個含む化合物とプロトン性極性基と反応する官能基を3個以上含む化合物とを併用した感放射線組成物から、所望のパターン形状に変更ができ、耐熱形状保持性（高温での加熱後のパターン形状保持性）、透明性及び耐溶剤性にも優れる樹脂膜が得られることが分かる。特に、2官能性化合物及び3官能性以上の多官能性化合物のいずれもが脂環構造を有する場合には、これらの特性が顕著に優れていることが分かる。

これに対して、架橋剤として2官能性のエポキシ化合物を単独で用いた場合（比較例1及び2）又は4官能性のエポキシ化合物を単独で用いた場合（比較例3）には、誘電率以外

10

20

30

40

50

のこれらの各種特性の殆どにおいて劣ることが分かる。

フロントページの続き

(72)発明者 木内 孝司

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA06 AA10 AB16 AB17 AC08 AD01 AD03 BE01 CB08

CB41 CC17 FA29

2H096 AA25 AA27 BA01 BA09 EA04 HA01