(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 10 月 31 日(31.10.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/161968 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/062296

(22) 国際出願日: 2013 年 4 月 25 日(25.04.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-101699 2012 年 4 月 26 日(26.04.2012) JP

(71) 出願人: 三菱化学株式会社(**MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 亀山　泰弘(**KAMEYAMA Yasuhiro**); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地　株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 濱田　百合子, 外(**HAMADA Yuriko** et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング１０階　栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT, INTERLAYER INSULATING FILM, TFT ACTIVE MATRIX SUBSTRATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称 : 感光性樹脂組成物、硬化物、層間絶縁膜、ＴＦＴアクティブマトリックス基板及び液晶表示装置

(57) **Abstract**: The present invention addresses the problem of providing a photosensitive resin composition which has a good balance between dielectric constant and high resolution that are usually in a trade-off relationship, while having high transmittance and high sensitivity. The present invention also addresses the problem of providing: a cured product that is formed using the above-described photosensitive resin composition; an interlayer insulating film that contains the cured product; a TFT active matrix substrate that comprises the interlayer insulating film; and a liquid crystal display device. The present invention is a photosensitive resin composition which contains (A) fine barium titanate particles, (B) fine zirconium oxide particles and (C) an alkali-soluble resin.

(57) 要約:　本発明は、トレードオフの関係にある、誘電率と高解像力が両立し、更に、高透過率及び高感度である感光性樹脂組成物を提供することを課題とする。また、本発明は、上記感光性樹脂組成物を用いて形成された硬化物、該硬化物を含む層間絶縁膜、該層間絶縁膜を含むＴＦＴアクティブマトリックス基板、及び液晶表示装置を提供することを課題とする。本発明は、（Ａ）チタン酸バリウム微粒子、（Ｂ）酸化ジルコニウム微粒子、及び（Ｃ）アルカリ可溶性樹脂を含有する感光性樹脂組成物に存する。

WO 2013/161968 A1

明　細　書

発明の名称 ：

感光性樹脂組成物、硬化物、層間絶縁膜、ＴＦＴアクティブマトリックス基板及び液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、例えば、プリント配線板、液晶表示素子、プラズマディスプレイ、大規模集積回路、薄型トランジスタ、半導体パッケージ、カラーフィルタ、有機エレクトロルミネッセンス等におけるソルダーレジスト膜やカバーレイ膜、及び各種電子部品の層間絶縁膜の形成に有用な感光性樹脂組成物に関する。

また、本発明は、液晶ディスプレイ等の液晶パネルに用いられる、カラーフィルタ用、ブラックマトリックス用、オーバーコート用、リブ用及びスペーサー用として有用な感光性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、液晶表示装置に用いられるＴＦＴアクティブマトリックス基板においては、ゲート電極と、ソース、ドレイン電極との間に層間絶縁膜が形成される。ここで、この層間絶縁膜には、窒化ケイ素等の高誘電率の無機材料が用いられている。しかしながら、これら無機材料を層間絶縁膜として用いた場合、膜形成に真空成膜装置が必要となるため製造コスト上昇、及びスループットの点で問題があった。また、形成した層間絶縁膜の下層にある電極とのコンタクトホール形成のためには、エッチングレジストを用いたフォトリソグラフィー工程を経た後、そのエッチングレジストを剥離する必要があり、工程数が増えるため、製造コストが高くなるという問題があった。

これらの問題点を解決するために、真空装置を用いずに塗布によって膜形成が可能でありかつ、露光・現像のみでコンタクトホール形成が可能な高誘電率の層間絶縁膜が求められていた。

高誘電率の感光性樹脂組成物としては、無機微粒子を感光性樹脂組成物に

含有させたものが知られている（例えば、特許文献１～３参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開２００２－３６５７９４号公報

特許文献2：日本国特開２００２－３６５７９６号公報

特許文献3：日本国特開２００３－５７８１１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献１～３に記載の感光性樹脂組成物では、高誘電率に加えて、特に、ＴＦＴアクティブマトリックス基板用途に求められる高解像力、高透過率、高感度の要求性能をいずれも満たさない場合があった。

本発明者等は、鋭意検討を行った結果、より高誘電率化するためには無機微粒子の含有量を増やさなければいけないが、該含有量が増えると感光性樹脂組成物のアルカリ現像性が悪くなり、結果的に解像力が低下することを見出した。

つまり、無機微粒子による高誘電率化と解像力は、トレードオフの関係にある。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、トレードオフの関係にある誘電率と高解像力が両立し、更に、高透過率及び高感度である感光性樹脂組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記感光性樹脂組成物を用いて形成された硬化物、該硬化物を含む層間絶縁膜、該層間絶縁膜を含むＴＦＴアクティブマトリックス基板及び液晶表示装置を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記課題について更なる検討を行った結果、特定の無機微粒子を組み合わせることにより、上記課題を解決しうることを見出して、本発明に到達した。

即ち、本発明は、下記の感光性樹脂組成物、硬化物、層間絶縁膜、ＴＦＴアクティブマトリックス基板及び液晶表示装置に存する。

〔１〕　（Ａ）チタン酸バリウム微粒子、（Ｂ）酸化ジルコニウム微粒子、及び（Ｃ）アルカリ可溶性樹脂を含有する、感光性樹脂組成物。

〔２〕　（Ａ）チタン酸バリウム微粒子及び（Ｂ）酸化ジルコニウム微粒子の平均一次粒子径が、各々独立に、１ｎｍ以上、１０００ｎｍ以下である、上記〔１〕に記載の感光性樹脂組成物。

〔３〕　更に、（Ｄ）エチレン性不飽和基を有する化合物及び（Ｅ）光重合開始剤を含有する、上記〔１〕又は〔２〕に記載の感光性樹脂組成物。

〔４〕　上記〔１〕～〔３〕のいずれか一に記載の感光性樹脂組成物を用いて形成される、硬化物。

〔５〕　上記〔４〕に記載の硬化物を含む、層間絶縁膜。

〔６〕　上記〔５〕に記載の層間絶縁膜を有する、ＴＦＴアクティブマトリックス基板。

〔７〕　上記〔６〕に記載のＴＦＴアクティブマトリックス基板を有する、液晶表示装置。

発明の効果

[0006] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、トレードオフの関係である誘電率と高解像力が両立し、更に、高透過率及び高感度である感光性樹脂組成物を提供することが可能となる。

また、本発明は、上記感光性樹脂組成物を用いて形成された硬化物、該硬化物を含む層間絶縁膜、該層間絶縁膜を含むＴＦＴアクティブマトリックス基板及び液晶表示装置を提供することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0007] 以下、本発明を実施するため形態（以下、発明の実施の形態）について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

本発明において、「（メタ）アクリル」とは、「アクリル及びメタクリル

のうち少なくとも一方」を意味するものとする。

尚、「全固形分」とは、溶剤を除く感光性樹脂組成物の成分の全量を意味するものとする。

また、特に断りのない限り、本発明における分子量とは、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー法（ＧＰＣ法）を用いて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）を意味する。

本発明の感光性樹脂組成物は、（Ａ）チタン酸バリウム微粒子、（Ｂ）酸化ジルコニウム微粒子、及び（Ｃ）アルカリ可溶性樹脂を含有する。

本発明の感光性樹脂組成物は、ネガ型感光性樹脂組成物であっても、ポジ型感光性樹脂組成物であってもよい。

次に、本発明の感光性樹脂組成物に用いられる各成分について説明する。

[0008] [（Ａ）チタン酸バリウム微粒子]

本発明における（Ａ）チタン酸バリウム微粒子は、微粒子単体でも、溶剤中への分散安定性を向上させるために表面を変性した微粒子でも用いることができる。

[0009] （Ａ）チタン酸バリウム微粒子の平均一次粒子径は、後述の（平均一次粒子径の測定方法）の項に記載の方法で、通常１ｎｍ以上、好ましくは１０ｎｍ以上、更に好ましくは２０ｎｍ以上、また通常１０００ｎｍ以下、好ましくは５００ｎｍ以下、更に好ましくは２００ｎｍ以下である。

上記下限値以上であると、凝集が起き難く（Ａ）チタン酸バリウム微粒子の誘電率が高いため好ましく、また上記上限値以下であると、得られる層間絶縁膜の可視光領域における透過率が良好であるため好ましい。

[0010] （Ａ）チタン酸バリウム微粒子の、後述の（Ｃ）アルカリ可溶性樹脂に対する配合比は、（Ｃ）アルカリ可溶性樹脂１００重量部に対して、通常１０重量部以上、好ましくは２０重量部以上、更に好ましくは５０重量部以上、また通常４００重量部以下、好ましくは３００重量部以下、更に好ましくは２００重量部以下である。

上記下限値以上であると得られる層間絶縁膜の誘電率が良好であり、また

上記上限値以下であると層間絶縁膜の解像力が良好である点で好ましい。

[0011] [（Ｂ）酸化ジルコニウム微粒子]

（Ｂ）酸化ジルコニウム微粒子は、微粒子単体でも、溶剤中への分散安定性を向上させるために表面を変性した微粒子でもよい。

[0012] 本発明における（Ｂ）酸化ジルコニウム微粒子は、イットリア（酸化イットリウム）を、例えば酸化ジルコニウムに対して５～１０重量％程度加えて、酸化ジルコニウムの高温領域での相転移を抑制させた、イットリア安定化ジルコニアなどを用いてもよい。

[0013] （Ｂ）酸化ジルコニム微粒子の平均一次粒子径は、通常１ｎｍ以上、好ましくは１０ｎｍ以上、更に好ましくは２０ｎｍ以上、また通常１０００ｎｍ以下、好ましくは５００ｎｍ以下、更に好ましくは２００ｎｍ以下である。

上記下限値以上であると、（Ｂ）酸化ジルコニウム微粒子の誘電率が良好であり、また上記上限値以下であると得られる層間絶縁膜の可視光領域における光透過率が良好である点で好ましい。

[0014] （Ｂ）酸化ジルコニウム微粒子の、後述の（Ｃ）アルカリ可溶性樹脂に対する配合比は、（Ｃ）アルカリ可溶性樹脂１００重量部に対して、通常１０重量部以上、好ましくは２０重量部以上、更に好ましくは５０重量部以上、また通常４００重量部以下、好ましくは３００重量部以下、更に好ましくは２００重量部以下である。

上記下限値以上であると得られる層間絶縁膜の誘電率が良好であり、また上記上限値以下であると得られる層間絶縁膜の解像力が良好である点で好ましい。

[0015] （Ｂ）酸化ジルコニウム微粒子の（Ａ）チタン酸バリウム微粒子に対する配合比は、（Ａ）チタン酸バリウム微粒子１００重量部に対して、通常５重量部以上、好ましくは１０重量部以上、更に好ましくは１５重量部以上、また通常４００重量部以下、好ましくは３００重量部以下、更に好ましくは２７０重量部以下である。

上記下限値以上であると得られる層間絶縁膜の解像力が良好であり、また

上記上限値以下であると得られる層間絶縁膜の誘電率が良好である点で好ましい。

[0016] ［微粒子について］

本発明の感光性樹脂組成物に含有される、（Ａ）チタン酸バリウム微粒子及び（Ｂ）酸化ジルコニウム微粒子（以下、併せて、単に「無機微粒子」と称する場合がある）の平均一次粒子径の測定は、例えば、下記の方法で測定することができる。

[0017] （平均一次粒子径の測定方法）

先ず、感光性樹脂組成物を用いて膜を形成し、その薄膜の膜厚方向に膜断面を切り出した超薄切片に対してＸ線マイクロアナライザー（ＸＭＡ）測定、および透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）観察を行うことにより測定できる。無機微粒子と樹脂で電子線に対する透過率が異なるので、ＴＥＭ観察像中で無機微粒子と樹脂はコントラストの違いにより識別できる。複数種の無機微粒子が使用されている場合の各無機微粒子の同定はＸＭＡ測定に基づく元素分析および電子線回折像観察による結晶構造解析を行うことにより可能である。このようにして得られた無機微粒子と樹脂の面積の分布を画像解析により求め、無機微粒子の断面を円形と近似して面積から粒子径を算出できる。粒子径の評価は倍率５０００倍と４００００倍のＴＥＭ画像について行えばよい。算出された粒子径の分布を倍率が５０００倍のＴＥＭ画像において０．１μｍ刻みのヒストグラム、倍率が４００００倍のＴＥＭ画像において０．０１μｍ刻みのヒストグラムで表し、度数が極大値となる級の中心値を平均粒子径とする。なお、粒子径分布の評価法としては上記の方法でＴＥＭの代わりに走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いてもよい。

[0018] 本発明における（Ａ）チタン酸バリウム微粒子及び（Ｂ）酸化ジルコニウム微粒子は、公知の方法を用いて作成することができ、例えば、固相反応法、水熱合成法、超臨界水熱合成法、ゾルゲル法、しゅう酸塩法などで、微粒化を行えばよい。

[0019] 本発明における（Ａ）チタン酸バリウム微粒子、及び（Ｂ）酸化ジルコニ

ウム微粒子の形状は特に制限されるものではないが、球状、粒状、板状、鱗片状、ウィスカー状、棒状、フィラメント状などの形状が挙げられる。これらの形状のうち、球状、粒状、片状、鱗片状であることが、微粒子が凝集し難い点で好ましい。

[0020] 本発明において（Ａ）チタン酸バリウム微粒子及び（Ｂ）酸化ジルコニウム微粒子は、分散性の向上の為に、分散剤の添加を行ってもよい。

分散剤としては特に制限はなく公知のものを用いることができ、また分散剤の添加方法、つまり分散方法も公知の方法、例えば、ビーズミル、混練法、高圧ホモジナイザーなどの方法が挙げられる。

[0021] [（Ｃ）アルカリ可溶性樹脂]

本発明の感光性樹脂組成物に含有される（Ｃ）アルカリ可溶性樹脂（以下、「成分（Ｃ）」と称する場合がある）は、アルカリ性の溶剤に可溶な樹脂であれば特に限定されないが、カルボキシル基又は水酸基を含む樹脂であることが好適である。

[0022] このようなアルカリ可溶性樹脂としては、エポキシ樹脂（ａ）に、α，β－不飽和モノカルボン酸及びエステル部分にカルボキシル基を有するα，β－不飽和モノカルボン酸エステルのうち少なくとも一方（ｂ）を付加させ、さらに、多塩基酸無水物（ｃ）を反応させることにより合成されるカルボキシル基含有エポキシアクリレート樹脂；（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、マレイン酸、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、マレイミド等に水酸基又はカルボキシル基を含有させた、水酸基又はカルボキシル基含有ビニル系樹脂；並びに、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アセチルセルロース等；が挙げられる。これらは１種を単独で、又は２種以上を併用してもよい。

[0023] そして、中でも、アルカリ現像性と画像形成性の面から、（Ｃ－１）カルボキシル基含有エポキシアクリレート樹脂及び（Ｃ－２）カルボキシル基含

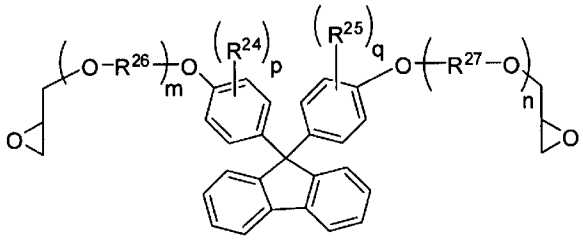
有ビニル系樹脂が好ましい。

[0024] （Ｃ－１）カルボキシル基含有エポキシアクリレート樹脂

上記エポキシアクリレート樹脂は、エポキシ樹脂（ａ）に、α，β－不飽和モノカルボン酸及びエステル部分にカルボキシル基を有するα，β－不飽和モノカルボン酸エステルのうち少なくとも一方（ｂ）を付加させ、さらに、多塩基酸無水物（ｃ）を反応させることにより合成される。かかる反応生成物は化学構造上、実質的にエポキシ基を有さず、かつ「アクリレート」に限定されるものではないが、エポキシ樹脂が原料であり、かつ「アクリレート」が代表例であるので、慣用に従いこのように命名したものである。

[0025] 原料となるエポキシ樹脂（ａ）として、（ｏ，ｍ，ｐ－）クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、下記式（Ｉ）で示されるエポキシ樹脂等を好適に用いることができる。

[0026] [化1]



（Ｉ）

[0027] （上記式（Ｉ）中、ｐ及びｑは、各々独立に０～４の整数を表し、Ｒ^{24}及びＲ^{25}は各々独立してアルキル基又はハロゲン基を表す。

Ｒ^{26}及びＲ^{27}は、各々独立して、アルキレン基を表し、ｍ及びｎは、各々独立して、０以上の整数を表す。）

[0028] 中でも、ノボラック型エポキシ樹脂であるか、或いは前記式（Ｉ）で表されるエポキシ樹脂が好ましく、特に耐アルカリ現像液適性と現像性のバランスの観点から、不飽和結合濃度が高く、また、カルボン酸濃度が適性で、母核の堅牢な樹脂が好ましく、上記式（Ｉ）で表されるエポキシ樹脂が特に好

ましい。

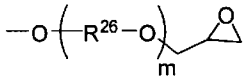
[0029] 上記式（Ｉ）において、Ｒ[24]及びＲ[25]におけるアルキル基としては、炭素数１～１０のアルキル基が好ましく、ハロゲン基としてはＦ、Ｃｌ、Ｂｒ等が挙げられる。

Ｒ[24]及びＲ[25]としては、各々独立に炭素数１～５のアルキル基が特に好ましい。

Ｒ[24]及びＲ[25]のアルキル基、ハロゲン基の作用機構の詳細は明らかではないが、３次元構造に影響を与え、現像液に対しての溶解しやすさを制御しているものと推測される。従って上記観点からは、前記式（Ｉ）におけるｐ及びｑは、各々独立して、１又は２が好ましい。

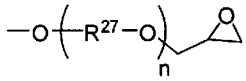
Ｒ[24]及びＲ[25]のベンゼン環への結合位置は、特に制限は無いが、下記置換基

[0030] [化2]



[0031] 又は、

[0032] [化3]



[0033] に対してｏ－位が好ましい。

なお、Ｒ[24]及びＲ[25]は、同じ基であっても異なる基であってもよいが、製造が容易である点から、同じ基であることが好ましい。

[0034] また、一分子中に複数含まれるＲ[24]同士及びＲ[25]同士は、各々独立に、同じでも、異なっていてもよいが、製造が容易である点で、同じであることが好ましい。

[0035] Ｒ[26]及びＲ[27]におけるアルキレン基としては、炭素数１～１０のアルキレン基が挙げられる。中でも、エチレン基又はプロピレン基である場合が好ま

しい。

ｍ及びｎは、各々独立して、通常０以上、また通常６以下、好ましくは３以下の整数である。

上記範囲内であると、現像液に対する溶解性が高く、また感度が良好である点で好ましい。

尚、Ｒ[26]及びＲ[27]は、同じ基であっても異なる基であってもよいが、製造が容易である点から、同じ基であることが好ましい。

[0036] これらのエポキシ樹脂（ａ）の分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量として、通常２００以上、好ましくは３００以上、また通常２００，０００以下、好ましくは１００，０００以下である。

上記下限値以上であると被膜形成性が良好であり、また上記上限値以下であるとα，β－不飽和モノカルボン酸の付加反応時にゲル化が起こり難く製造が容易である点で好ましい。

[0037] α，β－不飽和モノカルボン酸としては、イタコン酸、クロトン酸、桂皮酸、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられ、好ましくは、アクリル酸及びメタクリル酸であり、特にアクリル酸が反応性に富むため好ましい。

エステル部分にカルボキシル基を有するα，β－不飽和モノカルボン酸エステルとしては、アクリル酸－２－サクシノイルオキシエチル、アクリル酸－２－マレイノイルオキシエチル、アクリル酸－２－フタロイルオキシエチル、アクリル酸－２－ヘキサヒドロフタロイルオキシエチル、メタクリル酸－２－サクシノイルオキシエチル、メタクリル酸－２－マレイノイルオキシエチル、メタクリル酸－２－フタロイルオキシエチル、メタクリル酸－２－ヘキサヒドロフタロイルオキシエチル、クロトン酸－２－サクシノイルオキシエチル等を挙げられ、好ましくは、アクリル酸－２－マレイノイルオキシエチル及びアクリル酸－２－フタロイルオキシエチルであり、特にアクリル酸－２－マレイノイルオキシエチルが好ましい。

[0038] α，β－不飽和モノカルボン酸及びそのエステルのうち少なくとも一方（

ｂ）とエポキシ樹脂（ａ）との付加反応は、公知の手法を用いることができる。例えば、エステル化触媒の存在下、５０～１５０℃の温度で、α，β－不飽和モノカルボン酸及びそのエステルのうち少なくとも一方（ｂ）とエポキシ樹脂（ａ）とを反応させることができる。ここで用いるエステル化触媒としては、トリエチルアミン、トリメチルアミン、ベンジルジメチルアミン、ベンジルジエチルアミン等の３級アミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド等の４級アンモニウム塩等を用いることができる。

[0039] なお、エポキシ樹脂（ａ）、α，β－不飽和モノカルボン酸及びエステル部分にカルボキシル基を有するα，β－不飽和モノカルボン酸エステルのうち少なくとも一方（ｂ）、エステル化触媒は、いずれも１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0040] α，β－不飽和モノカルボン酸及びそのエステルのうち少なくとも一方（ｂ）の使用量は、原料エポキシ樹脂（ａ）のエポキシ基１当量に対し好ましくは０．５当量以上、更に好ましくは０．７当量以上、また好ましくは１．２当量以下、更に好ましくは１．０当量以下である。

[0041] α，β－不飽和モノカルボン酸及びそのエステルのうち少なくとも一方（ｂ）の使用量が少ないと不飽和基の導入量が不足し、引き続く多塩基酸無水物（ｃ）との反応も不十分となる。また、多量のエポキシ基が残存することも有利ではない。一方、該使用量が多いとα，β－不飽和モノカルボン酸及びそのエステルのうち少なくとも一方が未反応物として残存する。いずれの場合も硬化特性が悪化する傾向が認められる。

[0042] α，β－不飽和カルボン酸及びそのエステルのうち少なくとも一方（ｂ）が付加したエポキシ樹脂（ａ）に、さらに付加させる多塩基酸無水物（ｃ）としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸

、無水クロレンド酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物等の１種又は２種以上が挙げられ、好ましくは、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物であり、特に好ましい化合物は、無水テトラヒドロフタル酸及びビフェニルテトラカルボン酸二無水物である。

[0043] 多塩基酸無水物（ｃ）の付加反応に関しても公知の手法を用いることができ、エポキシ樹脂（ａ）へのα，β－不飽和カルボン酸及びそのエステルのうち少なくとも一方（ｂ）の付加反応と同様な条件下で継続反応させることにより得ることができる。多塩基酸無水物（ｃ）の付加量は、生成するエポキシアクリレート樹脂の酸価が１０～１５０ｍｇ－ＫＯＨ／ｇの範囲となるような程度であることが好ましく、さらに２０～１４０ｍｇ－ＫＯＨ／ｇが特に好ましい。樹脂酸価が上記範囲未満であるとアルカリ現像性に乏しくなり、また、上記範囲を超えると硬化性能に劣る傾向が認められる。

なお、この多塩基酸無水物の付加反応時に、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多官能アルコールを添加し、多分岐構造を導入したものとしてもよい。

[0044] （Ｃ）アルカリ可溶性樹脂として用いられるカルボキシル基含有エポキシアクリレート樹脂のＧＰＣ測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常１，０００以上、好ましくは１，５００以上であり、通常３０，０００以下、好ましくは２０，０００以下、さらに好ましくは１０，０００以下、特に好ましくは８，０００以下である。

上記上限値以下であると感光性樹脂組成物の現像性が良好であり、また上記下限値以上であると耐アルカリ性が良好である点で好ましい。

[0045] （Ｃ－２）カルボキシル基含有ビニル系樹脂

カルボキシル基含有ビニル系樹脂としては、例えば、不飽和カルボン酸とビニル化合物との共重合体等が挙げられる。

不飽和カルボン酸としては、例えば（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等が挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

また、ビニル化合物としては、スチレン、α－メチルスチレン、ヒドロキシスチレン、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ－（メタ）アクリロイルモルホリン、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、酢酸ビニル等のビニル化合物との共重合体等が挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0046] 中でも、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレートは、現像時間や現像液劣化などに対する広いラチチュードを与える点で好ましい。そのようなジシクロペンタニル（メタ）アクリレートとしては、例えば日本国特開２００１－８９５３３号公報に挙げられる化合物、例えばジシクロペンタジエン骨格、ジシクロペンタニル骨格、ジシクロペンテニル骨格、ジシクロペンテニルオキシアルキル骨格の（メタ）アクリレート等が挙げられる。

上記の共重合体（カルボキシル基含有ビニル系樹脂）の中では、画像形状、感度、硬化膜強度の観点から、スチレン－（メタ）アクリレート－（メタ）アクリル酸共重合体が好ましく、スチレン３～６０モル％、（メタ）アクリレート１０～７０モル％、（メタ）アクリル酸１０～６０モル％からなる

共重合体がさらに好ましく、スチレン５～５０モル%、（メタ）アクリレート２０～６０モル%、（メタ）アクリル酸１５～５５モル%からなる共重合体が特に好ましい。

[0047] また、上記カルボキシル基含有ビニル系樹脂として、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するものも硬化後の膜強度が高くなり、層間絶縁膜として用いたときのリーク電流が小さくなるため好適であり、例えば、カルボキシル基含有重合体に、アリルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート、α－エチルグリシジル（メタ）アクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジルイソクロトネート、クロトニルグリシジルエーテル、イタコン酸モノアルキルモノグリシジルエステル、フマル酸モノアルキルモノグリシジルエステル、マレイン酸モノアルキルモノグリシジルエステル等の脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物、又は、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、２，３－エポキシシクロペンチルメチル（メタ）アクリレート、７，８－エポキシ〔トリシクロ［５．２．１．０］デシ－２－イル〕オキシメチル（メタ）アクリレート等の脂環式エポキシ基含有不飽和化合物を、カルボキシル基含有重合体の有するカルボキシル基の５～９０モル%、好ましくは３０～７０モル%程度を反応させて得られた反応生成物、及び、アリル（メタ）アクリレート、３－アリルオキシ－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、シンナミル（メタ）アクリレート、クロトニル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジアリル（メタ）アクリルアミド等の２種以上の不飽和基を有する化合物、又は、ビニル（メタ）アクリレート、１－クロロビニル（メタ）アクリレート、２－フェニルビニル（メタ）アクリレート、１－プロペニル（メタ）アクリレート、ビニルクロトネート、ビニル（メタ）アクリルアミド等の２種以上の不飽和基を有する化合物と、（メタ）アクリル酸等の不飽和カルボン酸、又はさらに不飽和カルボン酸エステルとを、前者の不飽和基を有する化合物の全体に占める割合を１０～９０モル%、好ましくは３０～８０モル%程度となるように共重合させて得られた反応生成物等が挙げられる。

[0048] また、これらカルボキシル基含有ビニル系樹脂の酸価としては、通常１０～２５０ｍｇ－ＫＯＨ／ｇ、好ましくは、２０～２００ｍｇ－ＫＯＨ／ｇ、更に好ましくは、３０～１５０ｍｇ－ＫＯＨ／ｇである。

[0049] 更に、これらカルボキシル基含有ビニル系樹脂の分子量としては、通常１，０００以上、好ましくは１，５００以上、更に好ましくは２，０００以上であり、通常１００，０００以下、好ましくは５０，０００以下、更に好ましくは３０，０００以下、特に好ましくは２０，０００以下である。

上記範囲内であると、感光性樹脂組成物の高解像力が良好である為好ましい。

[0050] 本発明の感光性樹脂組成物中における（Ｃ）アルカリ可溶性樹脂の含有量は、全固形分に対して、通常１０重量％以上、好ましくは２０重量％以上であり、通常６０重量％以下、好ましくは５０重量％以下である。

上記下限値以上であると、画像断面形状の再現性及び耐熱性が良好であるため好ましく、また上記上限値以下であると、感光性樹脂組成物の感度及び現像溶解速度が良好であるため好ましい。

[0051] ＜効果を奏する理由＞

本発明の構成とすることで、トレードオフの関係である誘電率と高解像力が両立し、更に、高透過率及び高感度である感光性樹脂組成物を提供しうる理由について下記の通り推測する。

感光性樹脂組成物に、（Ａ）チタン酸バリウム微粒子と（Ｂ）酸化ジルコニウム微粒子という異なる２種の微粒子が存在することで、単一の微粒子を用いた場合に比べ、より分極し易い形で配向する。これにより、単一の微粒子である場合に比べて誘電率が高くなる。

また、（Ａ）チタン酸バリウム微粒子や（Ｂ）酸化ジルコニウム微粒子は、光触媒活性を有さないため、光反応を抑制することがなく、これより感光性樹脂組成物の感度や解像力が十分である。

更に、（Ａ）チタン酸バリウム微粒子や（Ｂ）酸化ジルコニウム微粒子は、ポリマー膜中における分散が容易であり、これより高透過率が達成しうる

。

[0052] ＜その他の成分＞

本発明の感光性樹脂組成物は、前記（Ａ）チタン酸バリウム微粒子、（Ｂ）酸化ジルコニウム微粒子及び（Ｃ）アルカリ可溶性樹脂の他に、更にその他の成分を含有していてもよい。

その他の成分は、ネガ型感光性樹脂組成物とポジ型感光性樹脂組成物とで各々異なる。以下、各組成物に含有される成分について詳説する。

[0053] ＜ネガ型感光性樹脂組成物＞

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、前記（Ａ）チタン酸バリウム微粒子、（Ｂ）酸化ジルコニウム微粒子及び（Ｃ）アルカリ可溶性樹脂の他に、（Ｄ）エチレン性不飽和基含有化合物（以下、「成分（Ｄ）」と称する場合がある）及び（Ｅ）光重合開始剤（以下、「成分（Ｅ）」と称する場合がある）を含有し、更に必要に応じて、下記（Ｆ）～（Ｈ）成分を含有する。

（Ｆ）熱架橋剤

（Ｇ）その他成分

（Ｈ）有機溶剤

[0054] ［（Ｄ）エチレン性不飽和基含有化合物］

本発明の感光性樹脂組成物が、ネガ型感光性樹脂組成物である場合、（Ｄ）エチレン性不飽和基を有する化合物を含有する。

本発明における（Ｄ）エチレン性不飽和基含有化合物としては、エチレン性不飽和結合を分子内に１個以上有する化合物を意味する。そして、本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、エチレン性不飽和基を２個以上有する化合物を必須成分として含有するものである。

エチレン性不飽和基を１個有する化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和カルボン酸、及びそのアルキルエステル、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、スチレン等が挙げられる。

また、エチレン性不飽和結合を分子内に２個以上有する化合物としては、

例えば、不飽和カルボン酸とポリヒドロキシ化合物とのエステル類、（メタ）アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類、ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物とポリイソシアネート化合物とのウレタン（メタ）アクリレート類、及び、（メタ）アクリル酸又はヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物とポリエポキシ化合物とのエポキシ（メタ）アクリレート類等が挙げられる。これらは１種を単独で、又は２種以上を併用することができる。

[0055] （Ｄ－１）不飽和カルボン酸とポリヒドロキシ化合物とのエステル類

不飽和カルボン酸とポリヒドロキシ化合物とのエステル類（以下、「エステル（メタ）アクリレート類」と略記することがある。）としては、具体的には以下の化合物が例示できる。

上記不飽和カルボン酸と糖アルコールとの反応物：糖アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ポリエチレングリコール（付加数２～１４）、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール（付加数２～１４）、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。

上記不飽和カルボン酸と糖アルコールのアルキレンオキサイド付加物との反応物：糖アルコールは上記と同じものが挙げられる。アルキレンオキサイド付加物としては、例えば、エチレンオキサイド付加物、又はプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

上記不飽和カルボン酸とアルコールアミンとの反応物：アルコールアミン類としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

[0056] 前記不飽和カルボン酸とポリヒドロキシ化合物とのエステル類として、より具体的には、以下の化合物が例示できる。

エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジ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（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ

（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド付加トリ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、グリセロールプロピレンオキサイド付加トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（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、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）アクリレート等、及び同様のクロトネート、イソクロトネート、マレエート、イタコネート、シトラコネート等。

[0057] その他、上記不飽和カルボン酸とポリヒドロキシ化合物とのエステル類としては、上記不飽和カルボン酸と、ヒドロキノン、レゾルシン、ピロガロール、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＡ等の芳香族ポリヒドロキシ化合物、或いはそれらのエチレンオキサイド付加物との反応物が挙げられる。具体的には、例えば、ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡビス〔オキシエチレン（メタ）アクリレート〕、ビスフェノールＡビス〔グリシジルエーテル（メタ）アクリレート〕等である。

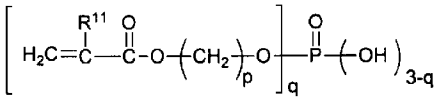
[0058] 更に、上記不飽和カルボン酸とポリヒドロキシ化合物とのエステル類としては、上記不飽和カルボン酸と、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート等の複素環式ポリヒドロキシ化合物との反応物が挙げられる。具体的には、例えば、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのジ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリレート等である。

[0059] また更に、上記不飽和カルボン酸とポリヒドロキシ化合物とのエステル類としては、上記不飽和カルボン酸と、多価カルボン酸と、ポリヒドロキシ化合物との反応物が挙げられる。具体的には、例えば、（メタ）アクリル酸とフタル酸とエチレングリコールとの縮合物、（メタ）アクリル酸とマレイン酸とジエチレングリコールとの縮合物、（メタ）アクリル酸とテレフタル酸とペンタエリスリトールとの縮合物、（メタ）アクリル酸とアジピン酸とブタンジオールとグリセリンとの縮合物等である。

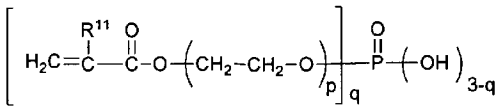
[0060] （Ｄ－２）（メタ）アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類

（メタ）アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類としては、（メタ）アクリロイルオキシ基を含有するホスフェート化合物であれば特に限定されないが、中でも、下記式（ＩＩａ）～（ＩＩｃ）で表されるものが好ましい。

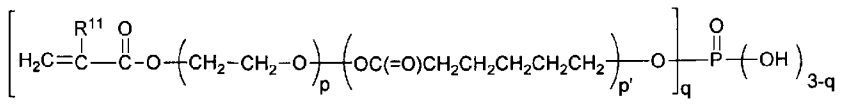
[0061] [化4]



(IIa)



(IIb)



(IIc)

[0062] （式（ＩＩａ）、（ＩＩｂ）及び（ＩＩｃ）中、Ｒ[11]は水素原子又はメチル基を表し、

ｐ及びｐ’は、各々独立に、１～２５の整数を表し、

ｑは、１～３の整数を表す。）

ここで、ｐ及びｐ’は、各々独立に、好ましくは１～１０、特に好ましくは１～４である。

このような化合物の具体例としては、例えば、（メタ）アクリロイルオキシエチルホスフェート、ビス〔（メタ）アクリロイルオキシエチル〕ホスフェート、（メタ）アクリロイルオキシエチレングリコールホスフェート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で用いられても混合物として用いられてもよい。

[0063] （Ｄ－３）ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物とポリイソシアネート化合物とのウレタン（メタ）アクリレート類

ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、テト

ラメチロールエタントリ（メタ）アクリレート等のヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物が挙げられる。

また、ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、１，８－ジイソシアネート－４－イソシアネートメチルオクタン等の脂肪族ポリイソシアネート；シクロヘキサンジイソシアネート、ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、４，４－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、イソホロンジイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート；４，４－ジフェニルメタンジイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニル）チオホスフェート等の芳香族ポリイソシアネート；イソシアヌレート等の複素環式ポリイソシアネート；日本国特開２００１－２６０２６１号公報に記載の方法により製造されるアロファネート変性ポリイソシアヌレート；等のポリイソシアネート化合物が挙げられる。

[0064] ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物とポリイソシアネート化合物とのウレタン（メタ）アクリレート類としては、中でも、上記アロファネート変性ポリイソシアヌレートを含有するウレタン（メタ）アクリレート類が好適である。アロファネート変性ポリイソシアヌレートを含有するウレタン（メタ）アクリレート類は、粘度が低く、溶剤に対する溶解性に優れると共に、光硬化及び熱硬化のうち少なくとも一方により基板との密着性と膜強度の向上に効果がある点で好適である。

[0065] 本発明における上記ウレタン（メタ）アクリレート類としては、市販のものを用いることができる。具体的には、例えば新中村化学社製商品名「Ｕ－４ＨＡ」「ＵＡ－３０６Ａ」「ＵＡ－ＭＣ３４０Ｈ」「ＵＡ－ＭＣ３４０Ｈ」「Ｕ６ＬＰＡ」、バイエルジャパン社製のアロファネート骨格を有する化合物である「ＡＧＲＯＲ４０６０」等が挙げられる。

[0066] 本発明における上記ウレタン（メタ）アクリレート類としては、感度の観点から、１分子中に４個以上（好ましくは６個以上、より好ましくは８個以上）のウレタン結合〔－ＮＨ－ＣＯ－Ｏ－〕、及び４個以上（好ましくは６

個以上、より好ましくは８個以上）の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物が好ましい。かかる化合物は、例えば、下記（ｉ）の化合物と、下記（ｉｉ）の化合物とを反応させることにより得ることができる。

[0067] （ｉ）１分子中に４個以上のウレタン結合を有する化合物

例えば、ペンタエリスリトール、ポリグリセリン等の１分子中に４個以上の水酸基を有する化合物に、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物を反応させて得られた化合物（ｉ－１）；或いは、エチレングリコール等の１分子中に２個以上の水酸基を有する化合物に、旭化成工業社製「デュラネート２４Ａ－１００」、同「デュラネート２２Ａ－７５ＰＸ」、同「デュラネート２１Ｓ－７５Ｅ」、同「デュラネート１８Ｈ－７０Ｂ」等ビウレットタイプ、同「デュラネートＰ－３０１－７５Ｅ」、同「デュラネートＥ－４０２－９０Ｔ」、同「デュラネートＥ－４０５－８０Ｔ」等のアダクトタイプ、等の１分子中に３個以上のイソシアネート基を有する化合物を反応させて得られた化合物（ｉ－２）；或いは、イソシアネートエチル（メタ）アクリレート等を重合若しくは共重合させて得られた化合物（ｉ－３）等；が挙げられる。

このような化合物としては市販品を用いることができ、例えば、旭化成工業社製「デュラネートＭＥ２０－１００」が挙げられる。

[0068] （ｉｉ）１分子中に３個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物

例えば、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジ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）アクリレート等の、１分子中に３個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物が挙げられる。

[0069] ここで、前記（ｉ）の化合物の重量平均分子量としては、５００～２００，０００であることが好ましく、１，０００～１５０，０００であることが

特に好ましい。また、前記ウレタン（メタ）アクリレート類の分子量としては、６００～１５０，０００であることが好ましい。

[0070] なお、このようなウレタン（メタ）アクリレート類は、例えば、上記（ｉ）の化合物と上記（ｉｉ）の化合物とを、トルエンや酢酸エチル等の有機溶剤中で、１０～１５０℃で５分～３時間程度反応させる方法により製造することができる。この場合、前者のイソシアネート基と後者の水酸基とのモル比を１／１０～１０／１の割合とし、必要に応じてジラウリン酸ｎ－ブチル錫等の触媒を用いることが好適である。

[0071] （Ｄ－４）（メタ）アクリル酸又はヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物とポリエポキシ化合物とのエポキシ（メタ）アクリレート類

ポリエポキシ化合物としては、例えば、（ポリ）エチレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）テトラメチレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）ペンタメチレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）ネオペンチルグリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）ヘキサメチレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、（ポリ）グリセロールポリグリシジルエーテル、（ポリ）ソルビトールポリグリシジルエーテル等の脂肪族ポリエポキシ化合物；フェノールノボラックポリエポキシ化合物、ブロム化フェノールノボラックポリエポキシ化合物、（ｏ－，ｍ－，ｐ－）クレゾールノボラックポリエポキシ化合物、ビスフェノールＡポリエポキシ化合物、ビスフェノールＦポリエポキシ化合物等の芳香族ポリエポキシ化合物；ソルビタンポリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルトリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート等の複素環式ポリエポキシ化合物；等のポリエポキシ化合物が挙げられる。

[0072] （メタ）アクリル酸又はヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物と、ポリエポキシ化合物との反応物であるエポキシ（メタ）アクリレート類としては、これらのようなポリエポキシ化合物と、（メタ）アクリル酸又は上記ヒド

ロキシ（メタ）アクリレート化合物との反応物等が挙げられる。

[0073] （Ｄ－５）その他のエチレン性不飽和化合物

その他のエチレン性不飽和化合物としては、前記以外に、例えば、エチレンビス（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド類、フタル酸ジアリル等のアリルエステル類、ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物類、エーテル結合含有エチレン性不飽和化合物のエーテル結合を５硫化燐等により硫化してチオエーテル結合に変えることにより架橋速度を向上せしめたチオエーテル結合含有化合物類が挙げられる。

[0074] また、例えば、日本国特開２００３－２２１８３３号公報及び日本国特開平９－１００１１１号公報等に記載の多官能（メタ）アクリレート化合物と、粒子径５～３０ｎｍのシリカゾル〔例えば、イソプロパノール分散オルガノシリカゾル（日産化学社製「ＩＰＡ－ＳＴ」）、メチルエチルケトン分散オルガノシリカゾル（日産化学社製「ＭＥＫ－ＳＴ」）、メチルイソブチルケトン分散オルガノシリカゾル（日産化学社製「ＭＩＢＫ－ＳＴ」）等〕とを、イソシアネート基或いはメルカプト基含有シランカップリング剤を用いて結合させた化合物が挙げられる。

当該化合物は、エチレン性不飽和化合物にシランカップリング剤を介してシリカゾルを反応させ結合させることにより硬化物としての強度や耐熱性を向上せしめた化合物類である。

[0075] また、その他のエチレン性不飽和化合物としては、日本国特開２００５－１６５２９４号公報に記載されている公知のものを用いることも可能である。それらは、それぞれ単独で用いてもよく、２種以上が併用されてもよい。

本発明において、エチレン性不飽和化合物としては、重合性、架橋性等の点から、エチレン性不飽和基を分子内に２個以上有する化合物が含まれることが好ましい。中でも、エステル（メタ）アクリレート類、（メタ）アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類、又は、ウレタン（メタ）アクリレート類が好ましく、エステル（メタ）アクリレート類が更に好ましい。そのエステル（メタ）アクリレート類の中でも、ジペンタエリスリトールトリ（メタ

）アクリレート、ジ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）アクリレート等の、１分子中に３個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物、ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡビス〔オキシエチレン（メタ）アクリレート〕、ビスフェノールＡビス〔グリシジルエーテル（メタ）アクリレート〕等の芳香族ポリヒドロキシ化合物、或いはそれらのエチレンオキサイド付加物との反応物が特に好ましい。

[0076] また、本発明におけるエチレン性不飽和化合物において、芳香族環を含有しないもの、若しくは、無置換又はｐ（パラ）位に置換基を有するフェニル基を含有するものは、層間絶縁膜の加熱処理による変色（赤色着色）が抑えられるため好適である。このようなエチレン性不飽和化合物としては、例えば脂肪族の多官能（メタ）アクリレート、及びビスフェノールＡ又はフルオレン骨格を有する多価アルコールの（メタ）アクリレート化合物等を挙げることができる。

[0077] 本発明の感光性樹脂組成物におけるエチレン性不飽和化合物の含有量は、全固形分に対して、通常１０重量％以上、好ましくは２０重量％以上であり、通常６０重量％以下、好ましくは５０重量％以下である。

上記範囲内であると、感度や現像溶解速度が低下し難く、また画像面形状の再現性の低下も起こりにくく、レジストの膜べりなども生じ難い。

[0078] 本発明における成分（Ｄ）の配合比としては、成分（Ｃ）１００重量部に対する成分（Ｄ）の配合量として、通常２００重量部以下、好ましくは１７０重量部以下、更に好ましくは１５０重量部以下であり、通常４０重量部以上、好ましくは５０重量部以上、更に好ましくは７０重量部以上である。

[0079] [（Ｅ）光重合開始剤]

本発明の感光性樹脂組成物は、ネガ型感光性樹脂組成物である場合、（Ｅ）光重合開始剤を含有する。

該（Ｅ）光重合開始剤としては、本発明の効果を損なわない限り、公知の

いずれのものも用いることができ、紫外線から可視光線によりエチレン性不飽和基を重合させるラジカルを発生させることのできる化合物が挙げられる。

[0080] 以下に、光重合開始剤の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（ｉ）２－（４－メトキシフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－メトキシナフチル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－エトキシナフチル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－エトキシカルボニルナフチル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジンなどのハロメチル化トリアジン誘導体。

（ｉｉ）ハロメチル化オキサジアゾール誘導体、２－（ｏ－クロロフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾール２量体、２－（ｏ－クロロフェニル）－４，５－ビス（３’－メトキシフェニル）イミダゾール２量体、２－（ｏ－フルオロフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾール２量体、２－（ｏ－メチルフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾール２量体、２－（ｏ－メトキシフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾール２量体などのイミダゾール誘導体。

（ｉｉｉ）ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル類。

（ｉｖ）２－メチルアントラキノン、２－エチルアントラキノン、２－ｔ－ブチルアントラキノン、１－クロロアントラキノンなどのアントラキノン誘導体。

（ｖ）ベンズアンスロン誘導体。

（ｖｉ）ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、２－メチルベンゾフェノン、３－メチルベンゾフェノン、４－メチルベンゾフェノン、２－クロロベンゾフェノン、４－ブロモベンゾフェノン、２－カルボキシベンゾフェノンなどの

ベンゾフェノン誘導体。

（ｖｉｉ）２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、２，２－ジエトキシアセトフェノン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、α－ヒドロキシ－２－メチルフェニルプロパノン、１－ヒドロキシ－１－メチルエチル－（ｐ－イソプロピルフェニル）ケトン、１－ヒドロキシ－１－（ｐ－ドデシルフェニル）ケトン、２－メチル－〔４’－（メチルチオ）フェニル〕－２－モルホリノ－１－プロパノン、１，１，１－トリクロロメチル－（ｐ－ブチルフェニル）ケトンなどのアセトフェノン誘導体。

（ｖｉｉｉ）チオキサントン、２－エチルチオキサントン、２－イソプロピルチオキサントン、２－クロロチオキサントン、２，４－ジメチルチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、２，４－ジイソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン誘導体。

（ｉｘ）ｐ－ジメチルアミノ安息香酸エチル、ｐ－ジエチルアミノ安息香酸エチルなどの安息香酸エステル誘導体。

（ｘ）９－フェニルアクリジン、９－（ｐ－メトキシフェニル）アクリジンなどのアクリジン誘導体。

（ｘｉ）９，１０－ジメチルベンズフェナジンなどのフェナジン誘導体。

（ｘｉｉ）ジ－シクロペンタジエニル－Ｔｉ－ジ－クロライド、ジ－シクロペンタジエニル－Ｔｉ－ビス－フェニル、ジ－シクロペンタジエニル－Ｔｉ－ビス－２，３，４，５，６－ペンタフルオロフェニ－１－イル、ジ－シクロペンタジエニル－Ｔｉ－ビス－２，３，５，６－テトラフルオロフェニ－１－イル、ジ－シクロペンタジエニル－Ｔｉ－ビス－２，４，６－トリフルオロフェニ－１－イル、ジ－シクロペンタジエニル－Ｔｉ－２，６－ジ－フルオロフェニ－１－イル、ジ－シクロペンタジエニル－Ｔｉ－２，４－ジ－フルオロフェニ－１－イル、ジ－メチルシクロペンタジエニル－Ｔｉ－ビス－２，３，４，５，６－ペンタフルオロフェニ－１－イル、ジ－メチルシクロペンタジエニル－Ｔｉ－ビス－２，６－ジ－フルオロフェニ－１－イル、ジ－シクロペンタジエニル－Ｔｉ－２，６－ジ－フルオロ－３－（ピル－１

ーイル）ーフェニー１ーイルなどのチタノセン誘導体。

（ｘｉｉｉ）２ーメチルー１ー［４ー（メチルチオ）フェニル］ー２ーモルフォリノプロパンー１ーオン、２ーベンジルー２ージメチルアミノー１ー（４ーモルフォリノフェニル）ブタノンー１ーオン、２ーベンジルー２ージメチルアミノー１ー（４ーモルフォリノフェニル）ブタンー１ーオン、４ージメチルアミノエチルベンゾエート、４ージメチルアミノイソアミルベンゾエート、４ージエチルアミノアセトフェノン、４ージメチルアミノプロピオフェノン、２ーエチルヘキシルー１，４ージメチルアミノベンゾエート、２，５ービス（４ージエチルアミノベンザル）シクロヘキサノン、７ージエチルアミノー３ー（４ージエチルアミノベンゾイル）クマリン、４ー（ジエチルアミノ）カルコン等のαーアミノアルキルフェノン系化合物。

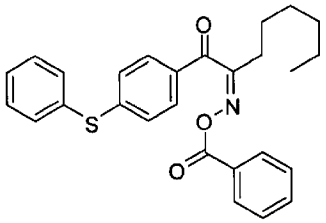
（ｘｉｖ）２，４，６ートリメチルベンゾイルージフェニルーフォスフィンオキサイド、ビス（２，４，６ートリメチルベンゾイル）ーフェニルフォスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド系化合物。

（ｘｖ）１，２ーオクタンジオン，１ー［４ー（フェニルチオ）フェニル］ー，２ー（Ｏーベンゾイルオキシム）、エタノン，１ー［９ーエチルー６ー（２ーメチルベンゾイル）ー９Ｈーカルバゾールー３ーイル］ー，１ー（Ｏーアセチルオキシム）及び、日本国特開２０００－８００６８号公報、日本国特開２００１－２３３８４２号公報、日本国特開２００１－２３５８５８号公報、日本国特開２００５－１８２００４号公報、国際公開第２００２／００９０３号、及び日本国特開２００７－４１４９３号公報に記載のオキシムエステル化合物等。

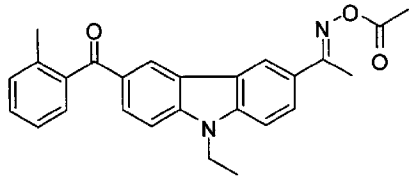
[0081] 上記オキシムエステル化合物の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0082]

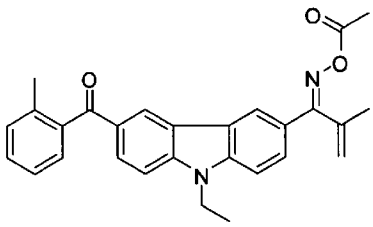
[化5]

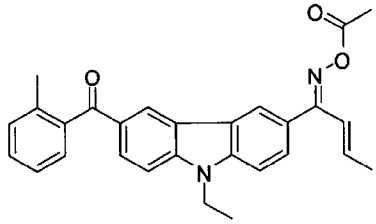


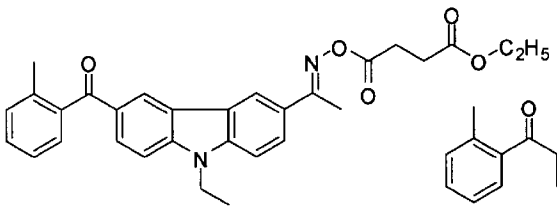
IGRGACURE OXE01
(BASF社製)

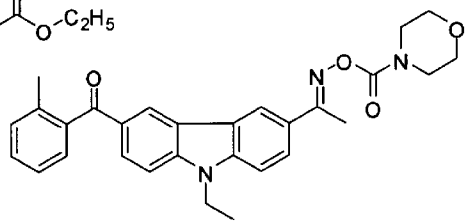


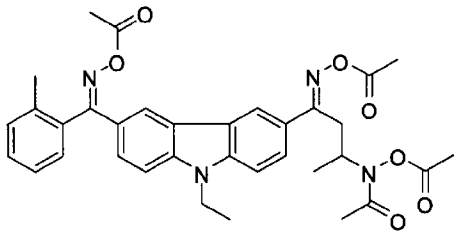
IRGACURE OXE02
(BASF社製)

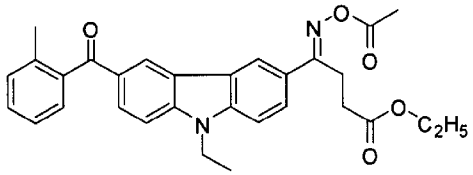


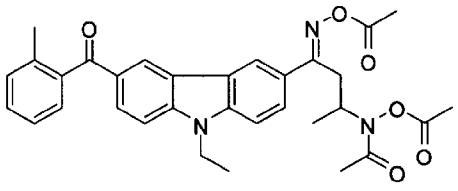


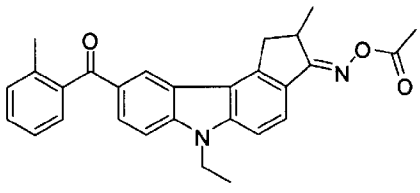












[0083] これらの光重合開始剤は単独で、又は複数組み合わせて使用される。組み合わせとしては、上記した光重合開始剤を組み合わせてもよく、また、例えば、日本国特公昭５３－１２８０２号公報、日本国特開平１－２７９９０３号公報、日本国特開平２－４８６６４号公報、日本国特開平４－１６４９０２号公報、又は日本国特開平６－７５３７３号公報などに記載された、重合

開始剤の組み合わせが挙げられる。

[0084] 中でも、（ｘｉｖ）アシルホスフィンオキサイド化合物及び（ｘｖ）オキシムエステル化合物が、水銀灯のｉ線に対して高感度であるので好ましく、（ｘｖ）オキシムエステル化合物が、画像形成後の熱硬化膜の可視光領域における光透過率が高いので特に好ましい。

[0085] 本発明の感光性樹脂組成物中における光重合開始剤の含有量は、全固形分に対して、通常０．１重量％以上、好ましくは０．５重量％以上であり、また通常４０重量％以下、好ましくは３０重量％以下である。

上記下限値以上であると、感光性樹脂組成物の感度が良好であり、また上記上限値以下であると残渣の発生が起き難い点で好ましい。

[0086] 成分（Ｃ）に対する成分（Ｅ）の配合比としては、成分（Ｃ）１００重量部に対する成分（Ｅ）の配合量として、通常１００重量部以下、好ましくは７０重量部以下であり、通常５重量部以上、好ましくは１０重量部以上である。

[0087] （Ｆ）熱架橋剤

本発明の感光性樹脂組成物は、熱硬化後の膜の耐熱性及び耐薬品性を向上させる目的で、熱架橋剤を含有していてもよい。

熱架橋剤としては、露光・現像による画像形成後のベークにより、架橋反応をするものであれば、公知のものを用いることができる。具体的には、下記のものが挙げられる。

[0088] （Ｆ－１）分子内にエポキシ基を有する化合物

本発明に使用される、（Ｆ－１）分子内にエポキシ基を有する化合物（以下、「成分（Ｆ－１）」と称する場合がある）としては、例えば、モノヒドロキシ化合物あるいはポリヒドロキシ化合物とエピクロルヒドリンとを反応させて得られる（ポリ）グリシジルエーテル化合物、（ポリ）カルボン酸化合物とエピクロルヒドリンとを反応させて得られるポリグリシジルエステル化合物、及び（ポリ）アミン化合物とエピクロルヒドリンを反応させて得られる（ポリ）グリシジルアミン化合物等の、低分子量物から高分子量物にわ

たる化合物が挙げられる。

[0089] （Ｆ－１－１）ポリグリシジルエーテル化合物

ポリグリシジルエーテル化合物としては、例えば、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル型エポキシ、ビス（４－ヒドロキシフェニル）のジグリシジルエーテル型エポキシ、ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）のジグリシジルエーテル型エポキシ、ビスフェノールＦのジグリシジルエーテル型エポキシ、ビスフェノールＡのジグリシジルエーテル型エポキシ、テトラメチルビスフェノールＡのジグリシジルエーテル型エポキシ、エチレンオキシド付加ビスフェノールＡのジグリシジルエーテル型エポキシ、ジハイドロオキシルフルオレン型エポキシ、ジハイドロオキシルアルキレンオキシルフルオレン型エポキシ、ビスフェノールＡ／アルデヒドノボラック型エポキシ、フェノールノボラック型エポキシ、クレゾールノボラック型エポキシが挙げられる。

[0090] また、ポリグリシジルエーテル化合物には、ポリグリシジルエーテル樹脂が含まれる。ポリグリシジルエーテル樹脂としては、ビスフェノールＳエポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、トリスフェノールエポキシ樹脂、フェノールとジシクロペンタジエンとの重合エポキシ樹脂、フェノールとナフタレンとの重合エポキシ樹脂等のフェノール樹脂タイプエポキシ樹脂が挙げられる。

[0091] これらの（ポリ）グリシジルエーテル化合物は、残存するヒドロキシル基に酸無水物や２価の酸化合物等を反応させ、カルボキシル基を導入したものであってもよい。

[0092] （Ｆ－１－２）ポリグリシジルエステル化合物

ポリグリシジルエステル化合物としては、例えば、ヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステル型エポキシ、フタル酸のジグリシジルエステル型エポキシ等が挙げられる。

[0093] （Ｆ－１－３）ポリグリシジルアミン化合物

ポリグリシジルアミン化合物としては、例えば、ビス（４－アミノフェニ

ル）メタンのジグリシジルアミン型エポキシ、イソシアヌル酸のトリグリシジルアミン型エポキシ等が、それぞれ挙げられる。

[0094] （Ｆ－１－４）その他

また、その他の例として、例えば（メタ）アクリル酸グリシジル、α－エチルアクリル酸グリシジル、α－ｎ－プロピルアクリル酸グリシジル、α－ｎ－ブチルアクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸－３，４－エポキシブチル、（メタ）アクリル酸－４，５－エポキシペンチル、（メタ）アクリル酸－６，７－エポキシヘプチル、α－エチルアクリル酸－６，７－エポキシヘプチル等のエポキシ基を有する（メタ）アクリレート等を１種単独又は２種以上の組み合わせで反応させた重合体が挙げられる。あるいは、エポキシ基を有する（メタ）アクリレート構成単位に他の共重合用単量体を通常１０～７０モル％、好ましくは１５～６０モル％含有させた重合体が挙げられる。

[0095] 共重合用単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸－２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニルオキシエチル、（メタ）アクリル酸イソボロニルの如き（メタ）アクリル酸のエステル、及び、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ビニルナフタレンの如きビニル芳香族系化合物を挙げることができる。

[0096] エポキシ基を有する（メタ）アクリレートとして好ましくは、（メタ）アクリル酸グリシジルが挙げられる。また、好ましい共重合用単量体としては（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、α－スチレンが挙げられる。

[0097] 成分（Ｆ－１）が樹脂の場合（「エポキシ樹脂」と略記することがある。）、好ましい分子量としては、本発明の感光性樹脂組成物を溶液状態で均一に塗布することが可能である限り特に限定されず、形成する塗膜の厚さ、塗布条件、目的等に応じて適宜選択される。その分子量としては、通常２，０

００～３００，０００の範囲にあることが好適であり、好ましくは３，０００～１００，０００、更に好ましくは４，０００～５０，０００である。

[0098] また、本発明に使用される成分（Ｆ－１）に使用されるエポキシ基は、通常１，２エポキシ基であるが、経時安定性の向上又は柔軟性の付与等の目的で、１，３エポキシ基（オキセタン）、４，３－エポキシシクロヘキシル基を使用することも出来る。

[0099] また、本発明における成分（Ｆ－１）としては、芳香族環を含有しないもの、若しくは、無置換又はｐ（パラ）位に置換基を有するフェニル基を含有することが、層間絶縁膜の加熱処理による変色（赤色着色）が抑えられるため好適である。このようなエポキシ化合物としては、例えばビスフェノールＡ型エポキシ化合物及びエポキシ樹脂、置換基を有していてもよいフルオレン骨格を有するエポキシ化合物及びエポキシ樹脂、グリシジル（メタ）アクリレートの共重合体等を挙げることができる。

本発明の感光性樹脂組成物において、分子内にエポキシ基を有する化合物を含有する場合、その含有量としては、全固形分に対して、通常６０重量％以下、好ましくは５０重量％以下、更に好ましくは３０重量％以下であり、通常１重量％以上である。分子内にエポキシ基を有する化合物の含有量が過度に多いと、感光性樹脂組成物の保存安定性の低下、及び露光・現像後の剥離性の低下を招き易い。

[0100] （Ｆ－２）含窒素熱架橋性化合物

本発明に使用される含窒素熱架橋性化合物としては、メラミン、ベンゾグアナミン、グリコールウリル、若しくは尿素にホルマリンを作用させた化合物、又はそれらのアルキル変性化合物を挙げることができる。

[0101] 具体的には、メラミンにホルマリンを作用させた化合物又はそのアルキル変性物の例として、サイテック・インダストリーズ社製の「サイメル」（登録商標）３００、３０１、３０３、３５０、７３６、７３８、３７０、７７１、３２５、３２７、７０３、７０１、２６６、２６７、２８５、２３２、２３５、２３８、１１４１、２７２、２５４、２０２、１１５６、１１５８

、三和ケミカル社の「ニカラック」（登録商標）Ｅ－２１５１、ＭＷ－１００ＬＭ、ＭＸ－７５０ＬＭ、等を挙げることができる。

また、ベンゾグアナミンにホルマリンを作用させた化合物又はそのアルキル変性物の例として、「サイメル」（登録商標）１１２３、１１２５、１１２８、等を挙げることができる。

また、グリコールウリルにホルマリンを作用させた化合物又はそのアルキル変性物の例として、「サイメル」（登録商標）１１７０、１１７１、１１７４、１１７２、「ニカラック」（登録商標）ＭＸ－２７０、等を挙げることができる。

また、尿素にホルマリンを作用させた化合物又はそのアルキル変性物の例として、サイテック・インダストリーズ社製の「ＵＦＲ」（登録商標）６５、３００、「ニカラック」（登録商標）ＭＸ－２９０、等を挙げることができる。

[0102] 本発明における（Ｆ）熱架橋剤としては、中でも、分子中に－Ｎ（$CH_2OR)_2$基（式中、Ｒはアルキル基又は水素原子を示す）を有する化合物が好適である。尿素あるいはメラミンに、ホルマリンを作用させた化合物又はそのアルキル変性物が特に好ましい。

[0103] 本発明の感光性樹脂組成物において含窒素熱架橋性化合物を含有する場合、その含窒素熱架橋性化合物の含有量としては、全固形分に対して、通常４０重量％以下、好ましくは３０重量％以下、更に好ましくは２０重量％以下である。含窒素熱架橋性化合物の量が過度に多いと、現像時の残膜率の低下、及び解像性の低下を招き易い。

[0104] この中で（Ｆ）熱架橋剤として特に好ましい化合物として、分子中に－Ｎ（$CH_2OR)_2$基（式中、Ｒはアルキル基又は水素原子を示す）を有する化合物が挙げられる。詳しくは、尿素あるいはメラミンに、ホルマリンを作用させた化合物又はそのアルキル変性物が特に好ましい。

[0105] （Ｇ）その他成分

（Ｇ－１）接着助剤

本発明の感光性樹脂組成物には、基板との密着性を向上させる目的で、接着助剤を配合することができる。接着助剤としては、例えばシランカップリング剤を挙げることができる。

より具体的には、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－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、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などが挙げられる。これらのシランカップリング剤は、１種単独でも２種以上混合して用いてもよい。

[0106] また、シランカップリング剤は、接着助剤としての機能だけではなく、熱処理において適度な熱溶融（熱流動性）を層間絶縁膜に与え、平坦性を向上させる機能をも有する。このような目的で配合するシランカップリング剤としては、例えば、エポキシ基を有するシランカップリング剤が挙げられる。より具体的には、例えば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などが挙げられる。

なお、上記接着助剤を含有する場合、その配合量としては、全固形分に対して通常０．１重量％以上であり、通常２０重量％以下、好ましくは１０重量％以下である。

[0107] （Ｇ－２）界面活性剤

本発明の感光性樹脂組成物は、組成物の塗布液としての塗布性、及び感光性樹脂組成物を用いて得られた膜の現像性の向上等を目的として、ノニオン性、アニオン性、カチオン性、両性界面活性剤、或いは、フッ素系やシリコーン系等の界面活性剤を含有していてもよい。

上記ノニオン性界面活性剤としては、例えば、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ポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、グリセリン脂

肪酸エステル類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル類、ペンタエリスリット脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンペンタエリスリット脂肪酸エステル類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、ソルビット脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル類等が挙げられる。これらの市販品としては、花王社製の「エマルゲン１０４Ｐ」、「エマルゲンＡ６０」等のポリオキシエチレン系界面活性剤等が挙げられる。

[0108] また、上記アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルスルホン酸塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸塩類、アルキル硫酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、脂肪族アルコール硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩類、アルキル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸塩類、特殊高分子系界面活性剤等が挙げられる。これらのうち、特殊高分子系界面活性剤が好ましく、特殊ポリカルボン酸型高分子系界面活性剤が更に好ましい。

[0109] このようなアニオン性界面活性剤としては市販品を用いることができ、例えば、アルキル硫酸エステル塩類では、花王社製「エマール１０」等、アルキルナフタレンスルホン酸塩類では花王社製「ペレックスＮＢ－Ｌ」等、特殊高分子系界面活性剤では花王社製「ホモゲノールＬ－１８」、「ホモゲノールＬ－１００」等が挙げられる。

[0110] 更に、上記カチオン性界面活性剤としては、第４級アンモニウム塩類、イミダゾリン誘導体類、アミン塩類等が、また、両性界面活性剤としては、ベタイン型化合物類、イミダゾリウム塩類、イミダゾリン類、アミノ酸類等が挙げられる。これらのうち、第４級アンモニウム塩類が好ましく、ステアリルトリメチルアンモニウム塩類が更に好ましい。市販のものとしては、例えば、アルキルアミン塩類では花王社製「アセタミン２４」等、第４級アンモ

ニウム塩類では花王社製「コータミン２４Ｐ」、「コータミン８６Ｗ」等が挙げられる。

[0111] 一方、フッ素系界面活性剤としては、末端、主鎖及び側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキル基又はフルオロアルキレン基を有する化合物が好適である。

具体的には、例えば、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ジ（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－デカフロロドデカン、１，１，２，２，３，３－ヘキサフロロデカン等を挙げることができる。

[0112] これらの市販品としては、ＢＭ Ｃｈｅｍｉｅ社製「ＢＭ－１０００」、「ＢＭ－１１００」、大日本インキ化学工業社製「メガファックＦ１４２Ｄ」、「メガファックＦ１７２」、「メガファックＦ１７３」、「メガファックＦ１８３」、「メガファックＦ４７０」、「メガファックＦ４７５」、住友３Ｍ社製「ＦＣ４３０」、ネオス社製「ＤＦＸ－１８」等を挙げることができる。

また、シリコーン系界面活性剤としては、例えば、トーレシリコーン社製「トーレシリコーンＤＣ３ＰＡ」、「同ＳＨ７ＰＡ」、「同ＤＣ１１ＰＡ」、「同ＳＨ２１ＰＡ」、「同ＳＨ２８ＰＡ」、「同ＳＨ２９ＰＡ」、「同ＳＨ３０ＰＡ」、「同ＳＨ８４００」、東芝シリコーン社製「ＴＳＦ－４４４０」、「ＴＳＦ－４３００」、「ＴＳＦ－４４４５」、「ＴＳＦ－４４４（４）（５）（６）（７）６」、「ＴＳＦ－４４６０」、「ＴＳＦ－４４５２」、シリコーン社製「ＫＰ３４１」、ビックケミー社製「ＢＹＫ３２３」、

「ＢＹＫ３３０」等の市販品を挙げることができる。

[0113] これら界面活性剤の中でも、塗布膜厚の均一性の観点から、弗素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤が好ましい。

[0114] 界面活性剤は２種類以上の組み合わせでもよく、シリコーン系界面活性剤／弗素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤／特殊高分子系界面活性剤、弗素系界面活性剤／特殊高分子系界面活性剤の組み合わせ等が挙げられる。中でも、シリコーン系界面活性剤／弗素系界面活性剤が好ましい。

このシリコーン系界面活性剤／弗素系界面活性剤の組み合わせでは、例えば、ジーイー東芝シリコーン社製「ＴＳＦ４４６０」／ネオス社製「ＤＦＸ－１８」、ビックケミー社製「ＢＹＫ－３００」又は「ＢＹＫ－３３０」／セイミケミカル社製「Ｓ－３９３」、信越シリコーン社製「ＫＰ３４０」／大日本インキ社製「Ｆ－４７８」又は「Ｆ－４７５」、トーレシリコーン社製「ＳＨ７ＰＡ」／ダイキン社製「ＤＳ－４０１」、日本ユニカー社製「Ｌ－７７」／住友３Ｍ社製「ＦＣ４４３０」等が挙げられる。

[0115] 本発明の感光性樹脂組成物において、界面活性剤の含有量は、全固形分に対して、１０重量％以下であることが好ましく、０．１～５重量％であることが更に好ましい。

[0116] （Ｇ－３）硬化剤

本発明の感光性樹脂組成物は、熱硬化条件における時間の短縮や設定温度の変更のためさらに硬化剤を含有し、各々の素子の製造プロセスにより異なる硬化条件を適正に選択することができる。

そのような硬化剤としては、要求機能を損ねるものでない限り特に限定するものではないが、例えば、安息香酸系化合物、多価カルボン酸（無水物）、多価カルボン酸（無水物）を含有する重合体、熱酸発生剤、アミン化合物、ポリアミン化合物、及びブロックカルボン酸等が挙げられる。特に、熱架橋剤として前記エポキシ基含有化合物を含有する場合には、熱硬化剤を用いることが好ましい。

[0117] （Ｇ－３－１）安息香酸系化合物

安息香酸系化合物としては、安息香酸、安息香酸のベンゼン環上の２位から６位の位置に水酸基、ハロゲン基、アルキル基、アシル基、アシルオキシル基、アルコキシル基、アリール基、アリル基等の置換基を有するものを挙げることができる。中でも、エポキシに対する硬化能力の高い水酸基を置換基として有するものが好ましく、特には水酸基を２つ以上有するものが好ましい。このような安息香酸系化合物としては、例えば、３，４，５－トリヒドロキシ安息香酸、２，５－ジヒドロキシ安息香酸、２，６－ジヒドロキシ安息香酸、３，４－ジヒドロキシ安息香酸、２，４，６－トリヒドロキシ安息香酸等があげられる。

[0118] （Ｇ－３－２）多価カルボン酸（無水物）

多価カルボン酸（無水物）としては、例えば、無水メチルハイミック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物等の脂環式多価カルボン酸（無水物）；無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノントリカルボン酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物等の芳香族多価カルボン酸無水物；コハク酸、トリメリット酸、マレイン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸等の脂環式酸無水物；芳香族酸無水物の加水分解物等が挙げられる。これらの中でも、トリメリット酸（無水物）、無水フタル酸が好ましい。

[0119] （Ｇ－３－３）多価カルボン酸（無水物）を含有する重合体

多価カルボン酸（無水物）を含有する重合体としては、（無水）マレイン酸等の（無水）多価カルボン酸と、エチレン性不飽和結合を分子内に１個以上有する化合物との重合体や、そのような重合体中の多価カルボン酸（無水物）部分の部分ハーフエステル変成重合体、等が挙げられる。

エチレン性不飽和結合を分子内に１個以上有する化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸、及びそのアルキルエステル、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、スチレン、（ポリ）アルキレンオキシ基あるいはアルキルなどの置換基を有するアルキレン等が挙げられる。

多価カルボン酸（無水物）を含有する重合体としては、中でも、光透過性、硬化膜強度の観点から、無水マレイン酸と（ポリ）アルキレンオキシあるいはアルキルなどの置換基を有するアルキレンとの共重合体が好ましい。

[0120] （Ｇ－３－４）熱酸発生剤

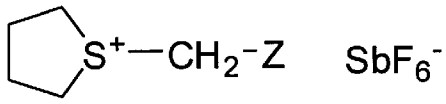
熱酸発生剤としては、例えば芳香族ジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、モノフェニルスルフォニウム塩、トリアリルスルフォニウム塩、トリアリルセレニウム塩等の各種オニウム塩系化合物、スルフォン酸エステル、ハロゲン化合物等が挙げられる。

具体例として、芳香族ジアゾニウム塩としては、クロロベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェイト、ジメチルアミノベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、ナフチルジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェイト、ジメチルアミノナフチルジアゾニウムテトラフルオロボレート等が挙げられる。

[0121] また、ジアリールヨードニウム塩としては、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロフォスフェイト、ジフェニルヨードニウムトリフレート、４，４’－ジ－ｔ－ブチル－ジフェニルヨードニウムトリフレート、４，４’－ジ－ｔ－ブチル－ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、４，４’－ジ－ｔ－ブチル－ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロフォスフェイト等が挙げられる。

更に、モノフェニルスルフォニウム塩としては、ベンジル－ｐ－ヒドロキシフェニルメチルスルフォニウムヘキサフルオロフォスフェート、ｐ－ヒドロキシフェニルジメチルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート、ｐ－アセトキシフェニルジメチルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル－ｐ－ヒドロキシフェニルメチルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート、下記式（ＩＩ）に示す化合物等、モノフェニルスルフォニウム塩タイプ、又はベンジルフェニルスルフォニウム塩タイプ等が挙げられる。

[0122] [化6]



[0123] （式中、Ｚはフェニル基を示す。）

[0124] また更に、トリアリルスルフォニウム塩としては、トリフェニルスルフォニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロフォスフェイト、トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリ（ｐ－クロロフェニル）スルフォニウムテトラフルオロボレート、トリ（ｐ－クロロフェニル）スルフォニウムヘキサフルオロフォスフェイト、トリ（ｐ－クロロフェニル）スルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート、４－ｔ－ブチルトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロフォスフェイト等が挙げられる。

[0125] トリアリルセレニウム塩としては、トリアリルセレニウムテトラフルオロボレート、トリアリルセレニウムヘキサフルオロフォスフェイト、トリアリルセレニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ（クロロフェニル）フェニルセレニウムテトラフルオロボレート、ジ（クロロフェニル）フェニルセレニウムヘキサフルオロフォスフェイト、ジ（クロロフェニル）フェニルセレニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

[0126] スルフォン酸エステルとしては、例えば、ベンゾイントシレート、ｐ－ニトロベンジル－９，１０－エトキシアントラセン－２－スルフォネート、２－ニトロベンジルトシレート、２，６－ジニトロベンジルトシレート、２，４－ジニトロベンジルトシレート等が挙げられる。

[0127] ハロゲン化合物としては、２－クロロ－２－フェニルアセトフェノン、２，２’，４’－トリクロロアセトフェノン、２，４，６－トリス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－メトキシスチリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－フェニル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－メトキシフェニル）－４

，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４’－メトキシ－１’－ナフチル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、ビス－２－（４－クロロフェニル）－１，１，１－トリクロロエタン、ビス－１－（４－クロロフェニル）－２，２，２－トリクロロエタノール、ビス－２－（４－メトキシフェニル）－１，１，１－トリクロロエタン等が挙げられる。

[0128] これら熱酸発生剤の中では、光透過性、硬化膜強度の観点から、モノフェニルスルフォニウム塩タイプ、又はベンジルフェニルスルフォニウム塩タイプが好ましい。

[0129] （Ｇ－３－５）アミン化合物

アミン化合物としては、例えば、エチレジアミン、１，３－ジアミノプロパン、１，４－ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、２，５－ジメチルヘキサメチレンジアミン、ピペリジン、ピロリジン、トリエチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルピペラジン、ジシアンアミド、又はその誘導体；ＤＢＵ（１，８－ジアザビスシクロ（５，４，０）ウンデセン－１），ＤＢＵ系テトラフェニルボレート塩等の脂肪族アミン（第１、第２、第３）；メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジエチルジフェニルメタン、ベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノ－ｐ－クレゾール、２－（ジメチルアミンジメチル）フェノール、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ピリジン、ピコリン、ＤＢＵ（１，８－ジアザビスシクロ（５，４，０）ウンデセン－１）、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールのトリ－２－エチルヘキシル酸塩等の芳香族アミン（第１、第２、第３）；２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－ウンデシルイミダゾール、２－ヘプタデシルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－メ

チルイミダゾール、１－シアノエチル－２－エチル－４－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－ウンデシルイミダゾール、１－シアノエチル－２－ウンデシルイミダゾリウム・トリメリテート、２－メチルイミダゾリウム・イソシアヌレート、２－フェニルイミダゾリウム・イソシアヌレート、２，４－ジアミノ－６－［２－メチルイミダゾリル－（１）］－エチル－Ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－［２－エチルイミダゾリル－（１）］－エチル－Ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－［２－ウンデシルイミダゾリル－（１）］－エチル－Ｓ－トリアジン、２－フェニル－４，５－ジヒドキシメチルイミダゾール、２－フェニル－４－メチル－５－ヒドロキシメチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニル－４，５－ジ（シアノエトキシメチル）イミダゾール等のイミダゾール化合物；ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン等が挙げられる。

これらの中でも、硬化膜強度の観点から、ジシアンアミド、ＤＢＵ系テトラフェニルボレート塩が好ましい。

[0130] （Ｇ－３－６）ポリアミン化合物

ポリアミン化合物としては、例えばトリエチルテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、Ｎ－アミノエチルピペラジン、メンセンジアミン、イソフルオロジアミン、ビス（４－アミノ－３－メチルシクロヘキシル）メタン、ジアミノジシクロヘキシルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルシクロヘキシルアミン等の脂肪族ポリアミン、ｍ－キシレンジアミン、キシリレンジアミン、キシリレンジアミン誘導体、キシリレンジアミン三量体等の芳香族ポリアミンが挙げられる。これらの中でも、Ｎ，Ｎ－ジメチルシクロヘキシルアミンが好ましい。

[0131] （Ｇ－３－７）ブロックカルボン酸

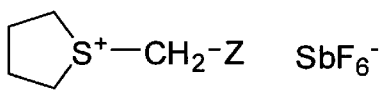
ブロックカルボン酸としては、例えば前記（多価）カルボン酸及びそれらを含有する重合体のカルボン酸を、日本国特開平４－２１８５６１号公報、

日本国特開２００３－６６２２３号公報、日本国特開２００４－３３９３３２号公報、日本国特開２００４－３３９３３３号公報などに記載の方法によりビニルエーテルを付加させたブロックカルボン酸等が挙げられる。

[0132] 上記硬化剤の中では、多価カルボン酸（無水物）を含有する重合体、オニウム塩系化合物、ブロックカルボン酸化合物、安息香酸系化合物が、硬化反応の活性が良好で高い硬度と支持体との密着性が得られるという点で好ましい。

[0133] より具体的には、無水マレイン酸と、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～１５のポリプロピレンオキシプロピレン基又は炭素数１～１５のポリエチレンオキシプロピレン基を含有するエチレン、ブチレン、又はプロピレン化合物、スチレンの中から選ばれる少なくとも１つ以上のエチレン化合物との多価カルボン酸共重合体；トリメリット酸あるいはマレイン酸とエチルビニルエーテルとの付加物からなるブロックカルボン酸化合物；２，５－ジヒドロキシ安息香酸、３，４，５－トリヒドロキシ安息香酸などの安息香系化合物；ベンジル－ｐ－ヒドロキシフェニルメチルスルフォニウムヘキサフルオロフォスフェート、ｐ－ヒドロキシフェニルジメチルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート、ｐ－アセトキシフェニルジメチルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル－ｐ－ヒドロキシフェニルメチルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート、下記式（ＩＩ）に示す化合物等モノフェニルスルフォニウム塩タイプ、又はベンジルフェニルスルフォニウム塩タイプ等のモノフェニルスルホニウム塩等を挙げることができる。

[0134] [化7]



[0135] （式中、Ｚはフェニル基を示す。）

[0136] 中でも、多価カルボン酸共重合体、安息香酸系化合物は支持体との密着性

向上に優れており、また、モノスルホニウム塩は硬度向上に優れている。

特に安息香酸系化合物は、熱硬化性に優れ、光透過性が高く、熱による色変化の影響が低い為、好ましい。

[0137] 本発明の感光性樹脂組成物において硬化剤を含有する場合、感光性樹脂組成物中に占める硬化剤の含有量としては、全固形分に対して、通常０．０５重量％以上、好ましくは０．１重量％以上であり、通常２０重量％以下、好ましくは１０重量％以下である。硬化剤の量が過度に少ないと、支持体への接着性、硬度の低下を招き易く、反対に、過度に多いと、熱重量減少の増加を招きやすい。

[0138] （Ｇ－４）熱重合防止剤

本発明の感光性樹脂組成物には、保存安定性の改善、及び解像力の向上のために熱重合防止剤を配合することができる。熱重合防止剤として具体的には、例えば、置換基を有していてもよいｏ－ハイドロキシベンゾフェノン、ハイドロキノン、ｐ－メトキシフェノール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール等の挙げることができる。これら化合物の配合割合としては、全固形分に対して、通常１０重量％以下、好ましくは２重量％以下である。

[0139] （Ｇ－５）重合加速剤

本発明の感光性樹脂組成物には、感度向上のために重合加速剤を添加することができる。重合加速剤として具体的には、例えば、Ｎ－フェニルグリシンなどのアミノ酸のエステル又はその双極イオン化合物、２－メルカプトベンゾチアゾール、２－メルカプトベンゾイミダゾール、２－メルカプトベンゾオキサゾール、３－メルカプト－１，２，４－トリアゾール、２－メルカプト－４（３Ｈ）－キナゾリン、β－メルカプトナフタレン、エチレングリコールジチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート等のメルカプト基含有化合物類、ヘキサンジチオール、トリメチロールプロパントリスチオグリコネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート等の多官能チオール化合物類、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアミノ安息香酸エステル、Ｎ

ーフェニルグリシン又はそのアンモニウム塩やナトリウム塩等の誘導体、フェニルアラニン、又はそのアンモニウムやナトリウム塩等の塩、エステル等の誘導体等の芳香族環を有するアミノ酸又はその誘導体類等が挙げられる。

本発明の感光性樹脂組成物において、重合加速剤を添加する場合、その含有量としては、全固形分に対して、２０重量％以下であることが好ましく、１～１０重量％であることが更に好ましい。

[0140] （Ｇ－６）紫外線吸収剤

本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、紫外線吸収剤を含有していてもよい。紫外線吸収剤は、露光に用いられる光源の特定の波長を該紫外線吸収剤によって吸収させることにより、基板上に形成した本発明の感光性樹脂組成物の膜を露光したときの光硬化速度を制御する目的で添加されるものである。紫外線吸収剤の添加により、露光・現像後のパターン形状を改善したり、現像後に非露光部に残る残渣をなくしたりするなどの効果が得られる。

[0141] 紫外線吸収剤としては、例えば、２５０ｎｍから４００ｎｍの間に吸収極大を有する化合物を用いることができる。より具体的には、例えば、スミソーブ１３０（住友化学製）、ＥＶＥＲＳＯＲＢ１０、ＥＶＥＲＳＯＲＢ１１、ＥＶＥＲＳＯＲＢ１２（台湾永光化学工業製）、トミソーブ８００（エーピーアイコーポレーション製）、ＳＥＥＳＯＲＢ１００、ＳＥＥＳＯＲＢ１０１、ＳＥＥＳＯＲＢ１０１Ｓ、ＳＥＥＳＯＲＢ１０２、ＳＥＥＳＯＲＢ１０３、ＳＥＥＳＯＲＢ１０５、ＳＥＥＳＯＲＢ１０６、ＳＥＥＳＯＲＢ１０７、ＳＥＥＳＯＲＢ１５１（シプロ化成製）などのベンゾフェノン化合物；スミソーブ２００、スミソーブ２５０、スミソーブ３００、スミソーブ３４０、スミソーブ３５０（住友化学製）、ＪＦ７７、ＪＦ７８、ＪＦ７９、ＪＦ８０、ＪＦ８３（城北化学工業製）、ＴＩＮＵＶＩＮ　ＰＳ、ＴＩＮＵＶＩＮ９９－２、ＴＩＮＵＶＩＮ１０９、ＴＩＮＵＶＩＮ３８４－２、ＴＩＮＵＶＩＮ９００、ＴＩＮＵＶＩＮ９２８、ＴＩＮＵＶＩＮ１１３０（ＢＡＳＦ製）、ＥＶＥＲＳＯＲＢ７０、ＥＶＥＲＳＯＲＢ７１、ＥＶＥＲＳＯＲＢ

７２、ＥＶＥＲＳＯＲＢ７３、ＥＶＥＲＳＯＲＢ７４、ＥＶＥＲＳＯＲＢ７５、ＥＶＥＲＳＯＲＢ７６、ＥＶＥＲＳＯＲＢ２３４、ＥＶＥＲＳＯＲＢ７７、ＥＶＥＲＳＯＲＢ７８、ＥＶＥＲＳＯＲＢ８０、ＥＶＥＲＳＯＲＢ８１（台湾永光化学工業製）、トミソーブ１００、トミソーブ６００（エーピーアイコーポレーション製）、ＳＥＥＳＯＲＢ７０１、ＳＥＥＳＯＲＢ７０２、ＳＥＥＳＯＲＢ７０３、ＳＥＥＳＯＲＢ７０４、ＳＥＥＳＯＲＢ７０６、ＳＥＥＳＯＲＢ７０７、ＳＥＥＳＯＲＢ７０９（シプロ化成製）などのベンゾトリアゾール化合物；スミソーブ４００（住友化学製）、サリチル酸フェニルなどのベンゾエート化合物；ＴＩＮＵＶＩＮ４００、ＴＩＮＵＶＩＮ４０５、ＴＩＮＵＶＩＮ４６０、ＴＩＮＵＶＩＮ４７７ＤＷ、ＴＩＮＵＶＩＮ４７９（ＢＡＳＦ社製）などのヒドロキシフェニルトリアジン化合物などを挙げることができる。

中でも、ベンゾトリアゾール化合物、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物が好ましく、ベンゾトリアゾール化合物が特に好ましい。

[0142] これら紫外線吸収剤を添加する場合、その配合割合としては、全固形分に対して、通常０．０１重量％以上１５重量％以下、好ましくは０．０５重量％以上１０重量％以下である。

上記下限値以上であるとパターン形状の改善及び残渣のうち少なくとも一方の解消などの効果が得られ易く、また上記上限値以下であると感度及び残膜率が良好である点で好ましい。

[0143] （Ｈ）有機溶剤

上述した各成分は、通常、有機溶剤を用いて、固形分濃度が５～６０重量％、好ましくは１０～５０重量％の範囲となるように調液して使用される。

有機溶剤としては前述の各成分を溶解・分散させることができ、取り扱い性がよいものであれば特に限定されない。具体的には、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、「ＰＧＭＡｃ」と略記することがある。）、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、トルエン、クロロホルム、ジクロロメタン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、３－メトキシメチルプロピオネート、３－エトキシエチルプロピオネート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラハイドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、メトキシブチル酢酸エステル、ソルベッソ、カルビトール等が挙げられる。

上記有機溶剤の沸点としては、１００～２００℃の範囲が好ましく、より好ましくは１２０～１７０℃の範囲のものである。

[0144] また、有機溶剤は１種類を単独で用いることも出来るが、２種類以上を混合して用いてもよい。混合して用いる有機溶剤の組合せとしては、例えばＰＧＭＡｃに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モノブチルエーテルアセテート、メトキシブチル酢酸エステル、ソルベッソ、カルビトールから選ばれる１種以上の有機溶剤を混合したものが挙げられる。

[0145] 更に、上記混合溶剤において、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モノブチルエーテルアセテート、メトキシブチル酢酸エステル、ソルベッソ、カルビトールから選ばれる１種以上の有機溶剤の配合割合は、ＰＧＭＡｃに対して通常１０重量％以上、好ましくは３０重量％以上であり、通常８０重量％以下、好ましくは７０重量％以下である。

[0146] また更に、上記混合溶剤の中でも、ＰＧＭＡｃとメトキシブチル酢酸エステルの混合溶剤は、塗布乾燥工程における塗布膜の適度な流動性を誘起するため、基板の凹凸を平坦化させるためには好適である。

[0147] ＜ポジ型感光性樹脂組成物＞

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、前記（Ａ）チタン酸バリウム微粒子、（Ｂ）酸化ジルコニウム微粒子及び（Ｃ）アルカリ可溶性樹脂のほかに、（Ｉ）光酸発生剤を含有し、更に必要に応じて前記＜ネガ型感光性樹脂組成

物＞の項に記載の（Ｆ）熱架橋剤、（Ｇ）その他成分、（Ｈ）有機溶剤を含有する。

[0148] ポジ型感光性樹脂組成物に含有していてもよい、（Ｆ）熱架橋剤、（Ｇ）その他成分、（Ｈ）有機溶剤の具体例及び好ましい態様は、前記と同様である。

[0149] ［（Ｉ）光酸発生剤］

本発明における（Ｉ）光酸発生剤は、露光により酸性基を生成しアルカリ現像液に対する溶解性を向上させる化合物であり、例えば１，２－ナフトキノンジアジド化合物、１，２－ベンゾキノンジアジド化合物等を挙げることができる。

具体的には２，３，４－トリヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，３，４－トリヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，３，４－トリヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ベンゾキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，３，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，３，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，３，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ベンゾキノンジアジド－４－スルホン酸エステル等を挙げることができる。

[0150] 本発明の感光性樹脂組成物における、成分（Ｃ）に対する成分（Ｉ）の配合比としては、成分（Ｃ）１００重量部に対する成分（Ｉ）の配合量として、通常１００重量部以下、好ましくは７０重量部以下であり、通常２０重量部以上、好ましくは３０重量部以上である。

[0151] ＜層間絶縁膜の形成方法＞

次に、本発明の感光性樹脂組成物において、特にネガ型感光性樹脂組成物を用いる層間絶縁膜の形成方法について説明する。

[0152] ［１］塗工工程

まず、基板上に、上述した本発明の感光性樹脂組成物をスピナー、ワイヤーバー、フローコーター、ダイコーター、スリットコーター、ロールコーター、スプレー等の塗布装置を用いて塗布する。感光性樹脂組成物の塗布膜厚は通常０．２～５μｍである。

[0153] ［２］乾燥工程

上記塗布膜から揮発成分を除去（乾燥）して乾燥塗膜を形成する。乾燥には、真空乾燥、ホットプレート、ＩＲオーブン、コンベクションオーブン等を用いることができる。好ましい乾燥条件は温度４０～１５０℃、乾燥時間１０秒～６０分の範囲である。

[0154] ［３］露光・現像工程

次いで、感光性樹脂組成物層の乾燥塗膜上にフォトマスクを置き、該フォトマスクを介して画像露光する。露光後、未露光の未硬化部分を現像にて除去することにより、画像を形成する。なお、露光後、現像前に感度向上の目的でポスト・エクスポージャ・ベークを行う場合もある。この場合のベークには、ホットプレート、ＩＲオーブン、コンベクションオーブン等を用いることができる。ポスト・エクスポージャ・ベーク条件は通常、４０～１５０℃、乾燥時間１０秒～６０分の範囲である。

[0155] 通常、現像後に得られる画像には、２０μｍ巾の細線再現性が求められる。また、高画質のディスプレイを実現すべく、より高精細な細線再現性が要求される傾向にある。高精細な細線を安定し再現する上では、現像後の細線画像の断面形状として非画像と画像部のコントラストが明瞭な矩形型が、現像時間、現像液経時、現像シャワーの物理刺激などの現像マージンが広く好ましい。

[0156] 乾燥塗膜の露光工程に用いる光源としては、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯等のランプ光源やアルゴンイオンレーザー、ＹＡＧレーザー、エキシマーレーザー、窒素レーザー等のレーザー光源等が挙げられる。特定波長の光のみを使用する場合には、光学フィルタ

ーを利用することもできる。

[0157] 現像処理に用いる溶剤としては、アルカリ現像液を使用するのが好ましく、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ化合物、或いはジエタノールアミン、トリエチルアミン、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サイド等の有機アルカリ化合物を含有した水溶液が挙げられる。

[0158] なお、アルカリ現像液には、必要に応じ、界面活性剤、水溶性の有機溶剤、湿潤剤、水酸基又はカルボン酸基を有する低分子化合物等を含有させることもできる。特に、界面活性剤は現像性、解像性、残渣などに対して改良効果をもつものが多いため添加するのは好ましい。

現像液に使用する界面活性剤としては、例えば、ナフタレンスルホン酸ナトリウム基、ベンゼンスルホン酸ナトリウム基を有するアニオン性界面活性剤、ポリアルキレンオキシ基を有するノニオン性界面活性剤、テトラアルキルアンモニウム基を有するカチオン性界面活性剤等を挙げることができる。

現像処理の方法については特に制限は無いが、通常、１０～５０℃、好ましくは１５～４５℃の現像温度で、浸漬現像、パドル現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等の方法により行われる。

[0159] ［４］熱処理工程

露光・現像工程により画像形成された感光性樹脂組成物膜は、次いで、熱処理（ハードベーク）工程を経て硬化物（熱硬化膜）となる。なお、現像後、ハードベーク前にハードベーク時のアウトガスの発生を抑制する目的で、全面露光を行う場合もある。

[0160] ハードベーク前の全面露光を行う場合、光源としては、紫外光又は可視光が用いられ、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯等のランプ光源やアルゴンイオンレーザー、ＹＡＧレーザー、エキシマーレーザー、窒素レーザー等のレーザー光源等が挙げられる。

又はハードベークにはホットプレート、ＩＲオーブン、コンベクションオーブン等を用いることができる。ハードベーク条件としては通常、１００～２５０℃、乾燥時間３０秒～９０分の範囲である。

[0161] ＜ＴＦＴアクティブマトリックス基板及び液晶表示装置（パネル）＞

次に、上述のようにして形成された層間絶縁膜（前記硬化物を含む膜）を含む本発明に係るＴＦＴアクティブマトリックス基板、及び液晶表示装置（パネル）について説明する。

[0162] 本発明の液晶表示装置は、通常、ＴＦＴアクティブマトリックス基板を含むものである。

まず、ＴＦＴアクティブマトリックス基板は、ＴＦＴ素子アレイが形成された基板上に前述の硬化物を層間絶縁膜として形成し、その上にＩＴＯ膜を形成後、フォトリソグラフィ法を用いてＩＴＯ配線を形成することにより形成される。

[0163] そして、本発明の液晶表示装置は、上記ＴＦＴアクティブマトリックス基板を対向基板と貼り合わせて液晶セルを形成し、形成した液晶セルに液晶を注入し、更に対向電極を結線して完成させることができる。

対向基板としては、通常、配向膜を備えるカラーフィルタ基板が好適に用いられる。

[0164] 配向膜としては、ポリイミド等の樹脂膜が好適である。

配向膜の形成には、通常、グラビア印刷法及びフレキソ印刷法のうち少なくとも一方が採用され、配向膜の厚さは数１０ｎｍとされる。熱焼成によって配向膜の硬化処理を行なった後、紫外線の照射やラビング布による処理によって表面処理し、液晶の傾きを調整しうる表面状態に加工される。なお、配向膜上に更に上記と同様の層間絶縁膜を形成してもよい。

上記ＴＦＴアクティブマトリックス基板と対向基板との貼り合わせギャップとしては、液晶表示装置の用途によって異なるが、通常２μｍ以上、８μｍ以下の範囲で選ばれる。対向基板と貼り合わせた後、液晶注入口以外の部分は、エポキシ樹脂等のシール材によって封止する。

[0165] このようなシール材としては、通常、ＵＶ照射及び加熱のうち少なくとも一方をすることによって硬化可能なものが用いられ、液晶セル周辺がシールされる。周辺をシールされた液晶セルをパネル単位に切断した後、真空チャンバー内で減圧し、上記液晶注入口を液晶に浸漬し、チャンバー内をリークすることにより、前記液晶セル内に液晶を注入することができる。

[0166] 液晶セル内の減圧度としては、通常１×１０$^{-2}$Ｐａ以上、好ましくは１×１０$^{-3}$Ｐａ以上であり、通常１×１０$^{-7}$Ｐａ以下、好ましくは１×１０$^{-6}$Ｐａ以下の範囲である。また、減圧時に液晶セルを加温することが好ましい。この場合の加温温度としては、通常３０℃以上、好ましくは５０℃以上であり、通常１００℃以下、好ましくは９０℃以下の範囲である。

[0167] 減圧時の加温保持条件としては、通常１０分間以上、６０分間以下の範囲である。その後、液晶セルが液晶中に浸漬される。液晶を注入した液晶セルは、ＵＶ硬化樹脂を硬化させて液晶注入口を封止する。このようにして液晶表示装置（パネル）を完成させることができる。

なお、液晶の種類には特に制限がなく、芳香族系、脂肪族系、多環状化合物等、従来から知られている液晶を用いることができ、リオトロピック液晶、サーモトロピック液晶等の何れでもよい。サーモトロピック液晶には、ネマティック液晶、スメクティック液晶及びコレステリック液晶等が知られているが、何れであってもよい。

実施例

[0168] 次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0169] （参考合成例１）

分子量約５０００を有するポリエチレンイミン５０重量部、及びｎ＝５のポリカプロラクトン４０重量部をＰＧＭＡｃ２１０重量部と混合し、１５０℃で３時間、窒素雰囲気下にて攪拌した。得られた樹脂Ａの重量平均分子量（Ｍｗ）は９０００であった。

[0170] （チタン酸バリウム微粒子分散液の調製）

高純度ペロブスカイトＹＫＴ－５０（堺化学工業社製、平均一次粒子径５０ｎｍ）を２３重量部、分散剤として上記参考合成例１で合成した樹脂Ａを７．５重量部、ＰＧＭＡｃ６９．５重量部を調製した。調製した液を０．５ｍｍφのジルコニアビーズを用いビーズミル装置にて周速１０ｍ／ｓ、滞留時間３時間で分散処理を施しチタン酸バリウム微粒子分散液（Ａ１）を得た。

[0171]（実施例１～７、比較例１～３）

下記表１に示す配合にて感光性樹脂組成物を調製した。

得られた感光性樹脂組成物を、カラーフィルタ用ガラス板ＡＮ１００（旭硝子社製）のガラス基板上に塗布し、ホットプレート上で１３０℃にて６０秒間乾燥し、乾燥膜厚１μｍの塗布膜を得た。その後、塗布膜側から線幅５μｍ～５０μｍの細線パターンを有するマスクを介して３ｋＷ高圧水銀灯を用いて露光した。露光条件としては、波長３６５ｎｍの照度計で測定した像面照度が２０ｍＷ／ｃｍ^{2}で、後述の最適露光量となる露光量とした。

次に２．３８重量％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液として用い、２５℃で９０秒間、現像液に基板を浸漬することにより現像を施し、更に純水にてリンスして露光膜を得た。得られた露光膜をコンベクションオーブンで２３０℃、３０分間加熱することにより、熱硬化膜を得た。

上記感光性樹脂組成物、露光膜、及び熱硬化膜について、各種評価を行なった。結果を表１に併記した。

以下に、実施例及び比較例で用いた、各成分の詳細及び評価方法について記載した。

[0172]＜成分の詳細＞

（Ａ）チタン酸バリウム微粒子

Ａ１：高純度ペロブスカイトＹＫＴ－５０（堺化学工業社製、平均一次粒子径５０ｎｍ）を前記チタン酸バリウム微粒子分散液の調製の方法で調製した分散液（チタン酸バリウム微粒子２３．０重量％含有）。

（Ｂ）酸化ジルコニウム微粒子

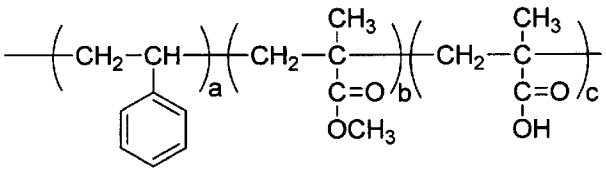
Ｂ１：ナノユースＯＺ－Ｓ３０Ｋ－ＡＣ（日産化学工業社製）

酸化ジルコニウム微粒子（平均一次粒子径１０ｎｍ）３０．０重量％含有メチルエチルケトン溶液

[0173] （Ｃ）アルカリ可溶性樹脂

Ｃ１：スチレン／メタクリル酸メチル／メタクリル酸（モル比４５／３５／２０）共重合物

[0174] [化8]



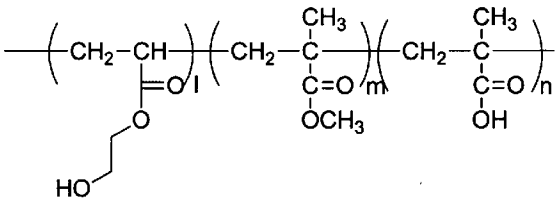
[0175] 酸価：１１１

分子量（Ｍｗ）：６６００

３７重量％ＰＧＭＡｃ溶液

[0176] Ｃ２：メタクリル酸メチル／２－ヒドロキシメタクリレート／メタクリル酸（モル比７５／１５／１０）共重合物

[0177] [化9]



[0178] 酸価：３５

分子量（Ｍｗ）：１１０００

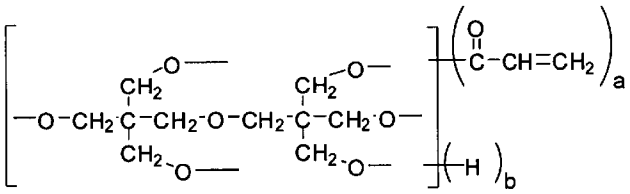
３０重量％ＰＧＭＡｃ溶液

[0179] （Ｄ）エチレン性不飽和基含有化合物

Ｄ１：ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ（日本化薬社製）

[0180]

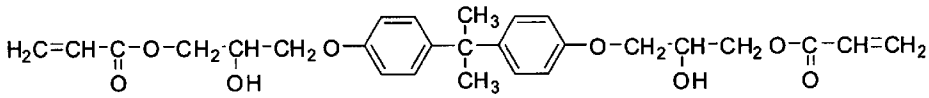
[化10]



[0181] ａ＝５、ｂ＝１とａ＝６、ｂ＝０の混合物

[0182] Ｄ２：エポキシエステル３０００Ａ（共栄社化学社製）

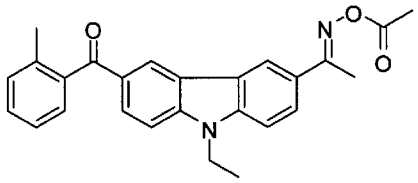
[0183] [化11]



[0184] （Ｅ）光重合開始剤

Ｅ１：ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ０２（ＢＡＳＦ社製）

[0185] [化12]



[0186] （Ｇ）その他成分

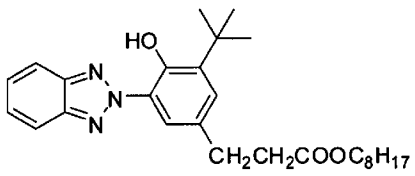
（Ｇ－４）熱重合防止剤

Ｇ１：メチルヒドロキノン

（Ｇ－６）紫外線吸収剤

Ｇ２：ＴＩＮＵＶＩＮ３８４－２（ＢＡＳＦ社製）

[0187] [化13]



[0188] （Ｈ）有機溶剤

Ｈ１：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＡｃ）

[0189] ＜評価方法＞

（酸価）

アルカリ可溶性樹脂につき、ＪＩＳ－Ｋ００７０（基準油脂試験法）に準拠して測定した。

（光透過率）

本発明の感光性樹脂組成物をガラス基板上に、乾燥膜厚が１μｍとなるように塗布し、前記（実施例１～７、比較例１～３）の項で得られた熱硬化膜の光透過率を、分光光度計ＵＶ３１００ＰＣ（島津製作所製）にて測定し、波長６００ｎｍ～４００ｎｍの範囲における最少の透過率（％）を求めた。

（感度）

本発明の感光性樹脂組成物をガラス基板上に、乾燥膜厚がほぼ１μｍとなるように塗布し、ホットプレート上で１３０℃、６０秒間の条件でベークした。その後、高圧水銀灯により２０ｍＷ／ｃｍ^{2}の照度で露光した。露光条件としては、露光エネルギー量として１０ｍＪ／ｃｍ^{2}から１００ｍＪ／ｃｍ^{2}までの範囲で、$2^{1/2}$倍毎の間隔で露光エネルギー量を設定して露光した。露光後、２５℃の２．３８ｗｔ％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に９０秒間浸漬し、純水でリンスし、残存する硬化膜（露光膜）の膜厚を測定した。

得られた露光膜の膜厚を、露光量に対してプロットし、ある露光量と、その$2^{1/2}$倍の露光量とにおける露光膜の膜厚差が、１０％以内となる最小露光量を、感度（ｍＪ／ｃｍ^2）と定義した。

[0190] （解像性）

前記熱硬化膜の形成手順にて得られた熱硬化膜の画像を光学顕微鏡により観察し、解像している最小の線幅（μｍ）を解像性とした。

[0191] （パターン形状）

前記熱硬化膜の形成手順にて得られた熱硬化膜の２０μｍの線幅のラインパターン形状を走査電子顕微鏡にて観察することにより、そのパターン形状

を下記基準にて評価した。

Ａ：矩形性が良好であり、裾引き無し

Ｂ：矩形性は良好であるが、少し裾引き有り

Ｃ：矩形性不良、又は解像せず

[0192]（残渣）

前記熱硬化膜の形成手順にて得られた熱硬化膜の２０μｍの線幅のライン・アンド・スペースパターンを光学顕微鏡により観察し、そのスペース部分の残渣を下記基準にて評価した。

Ａ：残渣無し

Ｂ：わずかにレジスト周辺部に残渣が見られる

Ｃ：スペース部分中央部にも残渣が見られる

[0193]（誘電率）

ガラス上にクロムを蒸着した基板上に前記熱硬化膜の形成手順にて、熱硬化膜を形成した。得られた熱硬化膜上にイオンコーターによって金を１００ｎｍの厚さに蒸着し、直径６ｍｍの円形電極を形成した。下層のクロム膜と上層の金膜との間に１ｋＨｚの交流電圧をかけ、ＬＣＲメータで熱硬化膜の静電容量を測定することによって、誘電率を求めた。

[0194]

[表1]

	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	比較例1	比較例2	比較例3
(A)チタン酸バリウム微粒子(重量部)	A1 19.6	A1 22.7	A1 12.5	A1 19.5	A1 30.0	A1 20.0	A1 20.0	—	A1 27.0	—
(B)酸化ジルコニウム微粒子(重量部)	B1 6.5	B1 3.6	B1 11.6	B1 6.5	B1 6.5	B1 20.0	B1 40.0	—	—	B1 24.8
(C)アルカリ可溶性樹脂(重量部)	C1 19.3	C1 19.4	C1 19.3	C2 35.7	C2 19.3	C2 19.3	C2 19.3	C1 26.0	C1 19.3	C1 18.3
(D)エチレン性不飽和基含有化合物(重量部)	D1 6.0	D1 6.1	D1 6.0	D1 5.4	D1 6.0	D1 6.0	D1 6.0	D1 8.2	D1 6.2	D1 5.7
	D2 3.9	D2 3.9	D2 3.9	D2 0.8	D2 3.9	D2 3.9	D2 3.9	D2 5.3	D2 3.9	D2 3.7
(E)光重合開始剤(重量部)	E1 0.7	E1 0.7	E1 0.7	E1 0.8	E1 0.7	E1 0.7	E1 0.7	E1 1.0	E1 0.7	E1 0.7
(G−4)熱重合防止剤(重量部)	G1 0.01	G1 0.01	G1 0.01	G1 0.01	G1 0.01	G1 0.01	G1 0.01	G1 0.01	G1 0.01	G1 0.01
(G−6)紫外線吸収剤(重量部)	G2 0.7	G2 0.7	G2 0.7	G2 0.7	G2 0.7	G2 0.7	G2 0.7	G2 1.0	G2 0.7	G2 0.7
(H)有機溶剤(重量部)	H1 43.3	H1 42.9	H1 45.5	H1 30.6	H1 43.3	H1 43.3	H1 43.3	H1 58.5	H1 42.2	H1 46.1
チタン酸バリウム含有量(重量%)	17.1	19.6	11.2	17	24.5	15.8	13.1	0	0	23.1
酸化ジルコニウム含有量(重量%)	7.4	4.1	13.5	7.4	6.9	20.5	34.1	0	29.7	0
感度(mJ/cm^2)	32	32	24	24	32	24	12	24	24	24
光透過率(%)	93	93	92	93	92	95	97	94	93	93
解像性(μm)	10	10	10	10	11	11	9	9	15	10
パターン形状	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B
残渣	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A
誘電率	6.1	6.1	5.7	6.3	6.1	6.1	6.4	3.1	5.1	4.5

[0195] 表1に示すが如く、本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成された層間絶

縁膜は、トレードオフの関係である誘電率と高解像力が両立し、更に、高透過率及び高感度である。

更に、本発明の感光性樹脂組成物は、パターン形状及び残渣も良好である。

これより、本発明は、上記感光性樹脂組成物を用いて形成された硬化物、該硬化物を含む層間絶縁膜、並びに該層間絶縁膜を含むＴＦＴアクティブマトリックス基板は、いずれも高品質である。

[0196] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は２０１２年４月２６日出願の日本特許出願（特願２０１２－１０１６９９）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

［請求項1］ （Ａ）チタン酸バリウム微粒子、（Ｂ）酸化ジルコニウム微粒子、及び（Ｃ）アルカリ可溶性樹脂を含有する、感光性樹脂組成物。

［請求項2］ （Ａ）チタン酸バリウム微粒子及び（Ｂ）酸化ジルコニウム微粒子の平均一次粒子径が、各々独立に、１ｎｍ以上、１０００ｎｍ以下である、請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

［請求項3］ 更に、（Ｄ）エチレン性不飽和基を有する化合物及び（Ｅ）光重合開始剤を含有する、請求項１又は２に記載の感光性樹脂組成物。

［請求項4］ 請求項１～３のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を用いて形成される、硬化物。

［請求項5］ 請求項４に記載の硬化物を含む、層間絶縁膜。

［請求項6］ 請求項５に記載の層間絶縁膜を有する、ＴＦＴアクティブマトリックス基板。

［請求項7］ 請求項６に記載のＴＦＴアクティブマトリックス基板を有する、液晶表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/062296

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/004(2006.01)i, *H01L21/027*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/004, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-026430 A (Hitachi Displays, Ltd.), 07 February 2008 (07.02.2008), claims 1 to 8; paragraphs [0039] to [0042]; examples & US 2008/0018816 A1 & CN 101109879 A	1-7
Y	WO 2008/117710 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims 2 to 5; paragraph [0015]; examples & JP 5104852 B & US 2010/0009838 A1 & CN 101641749 A	1-7
Y	JP 2006-210044 A (Toray Industries, Inc.), 10 August 2006 (10.08.2006), claims 1 to 7; paragraphs [0015] to [0020]; examples (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 June, 2013 (27.06.13)	09 July, 2013 (09.07.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/062296

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/093763 A1 (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 06 October 2005 (06.10.2005), claims 1 to 11; examples; paragraph [0083] & JP 4747091 B & US 2007/0049485 A1 & CA 2558594 A & CN 1934659 A & KR 10-2006-0131939 A & KR 10-1136665 B	1-7
Y	JP 05-213669 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 24 August 1993 (24.08.1993), entire text (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６２２９６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/004(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/004, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2008-026430 A (株式会社日立ディスプレイズ) 2008.02.07, 請求項 1-8,[0039]-[0042],実施例 & US 2008/0018816 A1 & CN 101109879 A	1-7
Y	WO 2008/117710 A1 (株式会社村田製作所) 2008.10.02, 請求項 2-5,[0015],実施例 & JP 5104852 B & US 2010/0009838 A1 & CN 101641749 A	1-7

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２７．０６．２０１３	０９．０７．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　2H　9812
大瀧　真理
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2006-210044 A (東レ株式会社) 2006.08.10, 請求項1-7,[0015]-[0020],実施例（ファミリーなし）	1-7
Y	WO 2005/093763 A1 (日本化学工業株式会社) 2005.10.06, 請求項1-11,実施例,[0083] & JP 4747091 B & US 2007/0049485 A1 & CA 2558594 A & CN 1934659 A & KR 10-2006-0131939 A & KR 10-1136665 B	1-7
Y	JP 05-213669 A (旭化成工業株式会社) 1993.08.24, 全文（ファミリーなし）	1-7