

(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
2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/050324 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C08F 12/22 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
C08F 20/26 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
G02F 1/1333 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/071473
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 8 日(08.08.2013)
- (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 2012-217500 2012 年 9 月 28 日(28.09.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤本 進二(FUJIMOTO Shinji); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 柏木 大助(KASHIWAGI Daisuke); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 佐竹 亮(SATAKE Ryo); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 真崎 慶央(MASAKI Yoshihisa); 〒4210396 静岡県榛原郡吉

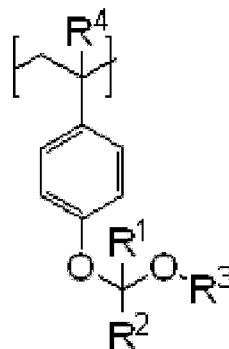
田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 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, 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, SA, 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), ユーロシヤ (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PRODUCTION METHOD FOR PATTERN USING SAME

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、これを用いたパターンの製造方法



(1)

(57) Abstract: Provided is a photosensitive resin composition having excellent sensitivity, line-width stability, resolution, and rectangularity. The photosensitive resin composition contains: (A1) a polymer component including a polymer having a structural unit (a1) indicated in general formula (1); (B) a photoacid generator; (C) an alicyclic epoxy compound; and (D) a solvent containing at least two acetate structures in each molecule. (In general formula (1), R¹ and R² each independently indicate a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group, and at least either R¹ or R² is an alkyl group or an aryl group; R³ indicates an alkyl group or an aryl group, and R¹ or R² can link with R³ and form a cyclic ether; and R⁴ indicates a hydrogen atom or a methyl group.)

(57) 要約: 感度、線幅安定性、解像性および矩形性に優れた感光性樹脂組成物の提供。(A1) 下記一般式(1)で表される構成単位(a1)を有する重合体を含む重合体成分、(B)光酸発生剤、(C)脂環式エポキシ化合物、および(D)分子内にアセテート構造を2つ以上含有する溶剤、を含有する感光性樹脂組成物(一般式(1)中、R¹およびR²は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、少なくともR¹およびR²のいずれか一方がアルキル基またはアリール基である; R³はアルキル基またはアリール基を表し、R¹またはR²と、R³とが連結して環状エーテルを形成してもよい; R⁴は水素原子またはメチル基を表す。))。



WO 2014/050324 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、これを用いたパターンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物およびこれを用いたパターンの製造方法に関する。さらに、かかるパターン製造方法を含む、有機ＥＬ表示装置または液晶表示装置の製造方法、およびパターン製造方法により製造されたパターンに関する。さらに詳しくは、液晶表示装置、有機ＥＬ表示装置などの電子部品のレジストエッチングの形成に好適なポジ型感光性樹脂組成物およびこれを用いたパターンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 有機ＥＬ表示装置や液晶表示装置などには、パターン形成されたＩＴＯ膜などの金属配線パターンが設けられている。このＩＴＯ膜などのパターン形成には、ＩＴＯ膜上で感光性樹脂組成物を塗布および溶剤除去、露光、現像し、形成されたパターンをマスクとしてＩＴＯ膜をエッチングし、加工を施す方法が広く知られている。

[0003] また、近年は有機ＥＬ表示装置や液晶表示装置を高精細な表示特性とするため、ＩＴＯ加工の高解像性が求められている。ＩＴＯを高精細で微細加工するためには、エッチングの際にマスクとして機能する感光性樹脂組成物の高解像性が求められている。このため、高精細で微細なパターン形状が得られる感光性樹脂組成物が検討されている（例えば、特許文献１、特許文献２等）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開平９－３２５４７３号公報

特許文献２：特開平１０－３２６０１５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、近年の技術開発に伴い、感度、線幅安定性、解像性および矩形性について、さらに向上した感光性樹脂組成物が求められる。本願発明は、かかる要求を解決することを目的としたものであり、感度、線幅安定性、解像性および矩形性について、さらに向上した感光性樹脂組成物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

[0006] かかる状況のもと、本願発明者が鋭意検討を行った結果、所定の重合体、脂環式エポキシ化合物、および所定の溶剤を含ませることで、感度、線幅安定性、解像性および矩形性が向上させることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] 具体的には、下記手段<1>により、好ましくは、<2>~<13>により、上記課題は解決された。

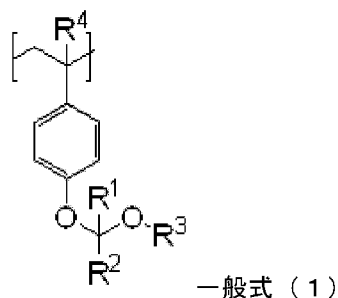
<1> (A1) 下記一般式(1)で表される構成単位(a1)を有する重合体を含む重合体成分、

(B) 光酸発生剤、

(C) 脂環式エポキシ化合物、および

(D1) 分子内にアセテート構造を2つ以上含有する溶剤、
を含有する感光性樹脂組成物。

[化1]

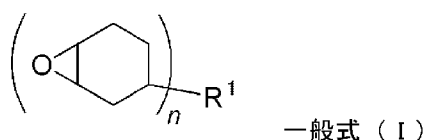


(一般式(1)中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、少なくとも R^1 および R^2 のいずれか一方がアルキル基

またはアリール基である； R^3 はアルキル基またはアリール基を表し、 R^1 または R^2 と、 R^3 とが連結して環状エーテルを形成してもよい； R^4 は水素原子またはメチル基を表す。）

<2>前記（C）脂環式エポキシ化合物が、下記一般式（I）で表される化合物である、<1>に記載の感光性樹脂組成物。

[化2]



（一般式（I）中、 n は1～4の整数を表す。 R^1 は炭素数1～15の有機基を表す。）

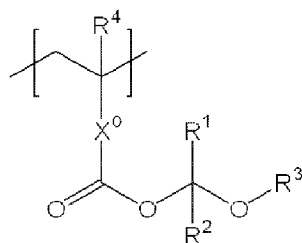
<3>前記一般式（I）で表される化合物中の n が1または2である、<2>に記載の感光性樹脂組成物。

<4>さらに、（A2）酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（a4）を有する重合体成分を含む、<1>～<3>のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

<5>前記構成単位（a4）が、下記一般式（A2'）で表される構成単位である、<4>に記載の感光性樹脂組成物。

[化3]

一般式（A2'）



（一般式（A2'）中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、少なくとも R^1 および R^2 のいずれか一方がアルキル基またはアリール基であり、 R^3 はアルキル基またはアリール基を表し、 R^1 ま

または R^2 と、 R^3 とが連結して環状エーテルを形成してもよく、 R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 X^0 は単結合またはアリーレン基を表す。）

<6>前記(C)脂環式エポキシ化合物の含有量が、全固形分量に対して0.05～5質量%である、<1>～<5>のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

<7>前記(D1)分子内にアセテート構造を2つ以上含有する溶剤と、(D1)分子内にアセテート構造を2つ以上含有する溶剤と異なる他の溶剤(D2)とを含む、<1>～<6>のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

<8>前記(D1)分子内にアセテート構造を2つ以上含有する溶剤の沸点が、130℃以上300℃未満である、<1>～<7>のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

<9>前記(D1)分子内にアセテート構造を2つ以上含有する溶剤の含有量が、前記感光性樹脂組成物の1～10質量%である、<1>～<8>のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

<10>(1)基板の少なくとも一方の面に、<1>～<9>のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を塗布する工程、

(2)乾燥により有機溶剤を揮発させ、感光性樹脂組成物層を形成する工程、

(3)前記感光性樹脂組成物層を露光する工程、

(4)露光された前記感光性樹脂組成物層を現像する工程、を含むパターンの製造方法。

<11>形成されたパターンをエッチング用レジストとして用いてエッチングを行う工程、および前記パターンをプラズマ処理または薬品処理により除去する工程、を含む、<10>に記載のパターンの製造方法。

<12><1>～<9>のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を硬化させる硬化膜。

<13><10>または<11>に記載のパターンの製造方法を含む、有機EL表示装置または液晶表示装置の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明により、感度が高く、線幅安定性、解像性および矩形性に優れた感光性樹脂組成物を提供可能になった。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]有機EL表示装置の一例の構成概念図を示す。ボトムエミッション型の有機EL表示装置における基板の模式的断面図を示し、平坦化膜4を有している。

[図2]液晶表示装置の一例の構成概念図を示す。液晶表示装置におけるアクティブマトリックス基板の模式的断面図を示し、層間絶縁膜である硬化膜17を有している。

発明を実施するための形態

[0010] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。また、本発明における有機EL表示装置とは、有機エレクトロルミネッセンス表示装置のことをいう。本発明における多分散度とは、 M_w/M_n の値をいう。

[0011] なお、本明細書における基（原子団）の表記において、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

さらに、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および／またはメタクリル酸を意味する。

[0012] 本発明の感光性樹脂組成物（以下、「本発明の組成物」ということがある。）は、

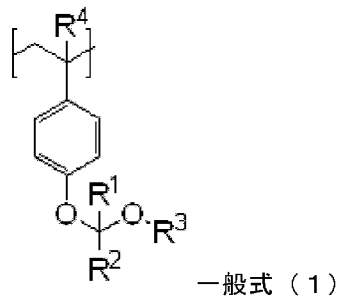
（A1）下記一般式（1）で表される構成単位（a1）を有する重合体を含む重合体成分、

（B）光酸発生剤、

(C) 脂環式エポキシ化合物、および

(D 1) 分子内にアセテート構造を 2 つ以上含有する溶剤、
を含有することを特徴とする。

[化4]



(一般式 (1) 中、R¹およびR²は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、少なくともR¹およびR²のいずれか一方がアルキル基またはアリール基である；R³はアルキル基またはアリール基を表し、R¹またはR²と、R³とが連結して環状エーテルを形成してもよい；R⁴は水素原子またはメチル基を表す。)

本発明の感光性樹脂組成物は、化学増幅型ポジ型感光性樹脂組成物として好ましく用いられる。

以下、本発明の組成物について詳細に説明する。

[0013] <重合体成分>

本発明の感光性樹脂組成物は、重合体成分 (A) として、(A 1) 下記一般式 (1) で表される構成単位 (a 1) を有する重合体成分を含む。(A 1) 重合体成分は、一般式 (1) で表される構成単位 (a 1) 以外の重合体を含んでいてもよい。また、重合体成分は、(A 2) 酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位 (a 4) を有することが好ましい。

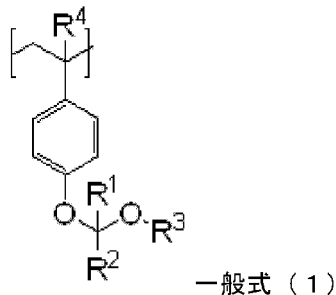
以下、これらの重合体成分について説明する。

[0014] <<重合体成分 (A 1)>>

本発明における (A 1) 重合体成分は、一般式 (1) で表される構成単位 (a 1) を有する重合体を含む重合体成分である。(A 1) 成分が構成単位

(a 1) を有することにより解像力および矩形性に優れる感光性樹脂組成物とすることができる。

[化5]



(一般式 (1) 中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、少なくとも R^1 および R^2 のいずれか一方がアルキル基またはアリール基である； R^3 はアルキル基またはアリール基を表し、 R^1 または R^2 と、 R^3 とが連結して環状エーテルを形成してもよい； R^4 は水素原子またはメチル基を表す。)

[0015] R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、少なくとも R^1 および R^2 のいずれか一方がアルキル基またはアリール基である。

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、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基がさらに好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよい。また、アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよいが、直鎖のアルキル基が好ましい。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等が例示される。

アリール基としては、炭素数 6 ～ 20 のアリール基が好ましく、炭素数 6 ～ 14 のアリール基がより好ましく、炭素数 6 ～ 10 のアリール基がさらに好ましい。アリール基は、置換基を有していてもよい。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が例示される。

[0016] アルキル基およびアリール基が有していてもよい置換基としては、炭素数

1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のチオアルコキシ基、ヒドロキシル基、シアノ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）などが挙げられる。これら置換基は、さらに置換基を有していてもよい。

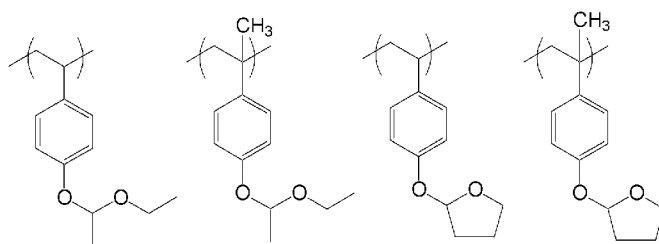
[0017] これらの中でも、 R^1 および R^2 は、水素原子、アルキル基であることが好ましく、水素原子、メチル基であることがより好ましく、 R^1 および R^2 の一方がメチル基であり、他方が水素原子であることが特に好ましい。

[0018] R^3 はアルキル基またはアリール基を表す。 R^3 が表すアルキル基、およびアリール基は R^1 および R^2 におけるアルキル基、およびアリール基と同義である。 R^3 は、メチル基、エチル基、プロピル基であることが好ましく、エチル基、プロピル基がより好ましい。

[0019] R^3 は、 R^1 または R^2 と連結して環状エーテルを形成してもよい。 R^1 または R^2 と連結して形成される環状エーテルとしては、3～6員環の環状エーテルが好ましく、5～6員環の環状エーテルがより好ましい。

[0020] 以下、一般式（1）で表される構成単位（a1）の具体例としては下記構造が挙げられるが、本発明は下記構造に限定されるものではない。

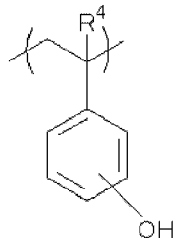
[化6]



[0021] (A1) 重合体成分は、構成単位（a1）の他に、下記一般式（2）で表される構成単位（a2）を有する重合体を含むことが高感度の観点から好ましい。

[化7]

一般式（２）：



（一般式（２）中、R⁴は水素原子またはメチル基である。）

[0022] R⁴は水素原子が好ましい。

OH基は、p-、m-、o-のいずれでもよいが、p位に結合していることが好ましい。

[0023] 一般式（２）で表される構成単位は、（Ａ１）重合体成分の構成単位の5．0～30モル％が好ましく、更に好ましくは10～20モル％である。これより少ないと効果が得られないのと、多すぎると、高感度になりすぎて、露光プロセスマージンが狭くなるといった問題が生じる。

[0024] （Ａ１）重合体を構成する構成単位中、一般式（１）で表される構成単位は、（Ａ１）重合体成分の構成単位の5～40モル％が好ましく、10～40モル％がより好ましく、20～35モル％がより好ましい。

[0025] （Ａ１）重合体の保護率は、好ましくは、1～60％であり、より好ましくは5～50％であり、さらに好ましくは10～40％である。このような範囲とすることにより、画像ディスクリと感度、解像性が良好になる。保護率とは、（Ａ１）重合体中の全構成単位を100モル％として、保護された基のモル比率を言う。

[0026] 上記（Ａ１）重合体の重量平均分子量（M_w）は、2000～15000の範囲であることが好ましく、より好ましくは5000～12000であり、さらに好ましくは、7500～12000である。2000以上とすることにより、形成された画素がポストバークによる加熱後も矩形性を維持できるという効果が得られ、15000以下とすることにより感度、PED特性

が向上するという効果が得られる。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

[0027] 上記 (A 1) 重合体の多分散度 (重量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n)) は、1.0 ~ 4.0 が好ましく、1.5 ~ 3.5 がより好ましく、2.0 ~ 3.0 がさらに好ましい。このような範囲とすることにより、矩形性が良化する。

[0028] <<重合体成分 (A 2)>>

本発明の感光性樹脂組成物は、(A 1) 重合体成分の他に (A 2) 重合体成分を含んでいてもよい。(A 2) 酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位 (a 4) を有する重合体成分が好ましい。ここで、酸分解性基とは酸の存在下で分解することが可能な官能基を意味する。

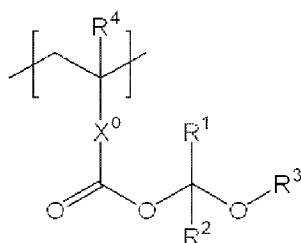
[0029] 本発明の組成物における重合体成分はアルカリ不溶性であることが好ましく、かつ、一般式 (A 2') で表される構成単位の酸分解性基が分解したときにアルカリ可溶性となる樹脂であることが好ましい。カルボキシル基が酸分解性基で保護されている保護カルボキシル基を有する構成単位は、酸により保護基が分解することによって、カルボキシル基が生成可能である。ここで、本発明において「アルカリ可溶性」とは、当該化合物 (樹脂) の溶液を基板上に塗布し、90℃で2分間加熱することによって形成される当該化合物 (樹脂) の塗膜 (厚さ3 μm) の、23℃における0.4%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度が、0.01 μm /秒以上であることをいい、「アルカリ不溶性」とは、当該化合物 (樹脂) の溶液を基板上に塗布し、90℃で2分間加熱することによって形成される当該化合物 (樹脂) の塗膜 (厚さ3 μm) の、23℃における0.4%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度が、0.01 μm /秒未満であることをいう。

[0030] 酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位としては、特開2012-155288号公報の段落0021~0055に記載の酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位、特開2012-

133091号公報の段落0020～0052に記載の酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位が例示されており、その内容は本明細書に取り込まれる。中でも、(A2)重合体成分は、下記一般式(A2')で表される構造の酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位(a4)を有する重合体成分が好ましい。本発明における酸基とは、pKaが7より小さいプロトン解離性基を意味する。酸基は、通常、酸基を形成するモノマーを用いて、酸基を含む構成単位として、重合体に組み込まれる。このような酸基を含む構成単位を重合体中に含めることにより、アルカリ性の現像液に対して溶けやすくなる傾向にある。(A2)成分が構成単位(a4)を有することにより極めて高感度な感光性樹脂組成物とすることができる。

[化8]

一般式(A2'):



(一般式(A2')中、R¹およびR²はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、少なくともR¹およびR²のいずれか一方がアルキル基またはアリール基であり、R³はアルキル基またはアリール基を表し、R¹またはR²と、R³とが連結して環状エーテルを形成してもよく、R⁴は水素原子またはメチル基を表し、X⁰は単結合またはアリーレン基を表す。)

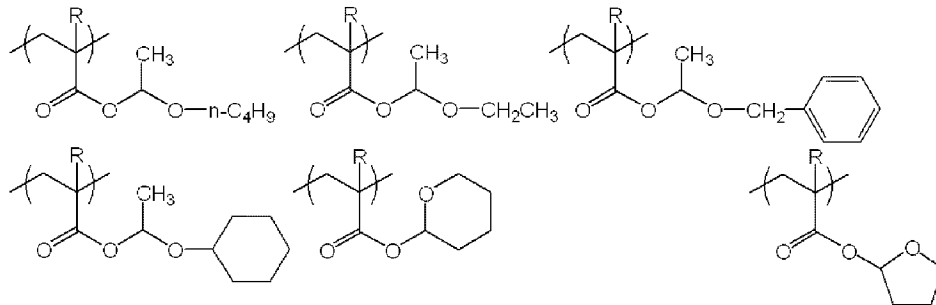
[0031] R¹およびR²がアルキル基の場合、炭素数は1～10のアルキル基が好ましい。R¹およびR²がアリール基の場合、フェニル基が好ましい。R¹およびR²は、それぞれ、水素原子または炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

R³は、アルキル基またはアリール基を表し、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、1～6のアルキル基がより好ましい。

X⁰は単結合またはアリーレン基を表し、単結合が好ましい。

[0032] 一般式（A 2'）で表される構成単位の好ましい具体例としては、下記の構成単位が例示できる。なお、Rは水素原子またはメチル基を表す。

[化9]



[0033] 一般式（A 2'）で表される構成単位は、（A 2）重合体成分の構成単位の10～80モル%が好ましく、20～80モル%がより好ましく、30～70モル%がより好ましい。

[0034] （A 2）重合体成分を構成する構成単位中、上記他の構成単位の含有率は、60モル%以下が好ましく、50モル%以下がより好ましく、40モル%以下がさらに好ましい。下限値としては、0モル%でもよいが、例えば、1モル%以上とすることができ、さらには、5モル%以上とすることができる。上記の数値の範囲内であると、感光性樹脂組成物から得られる硬化膜の諸特性が良好となる。

[0035] （A 2）重合体成分の保護率は、好ましくは、1～60%であり、より好ましくは5～50%であり、さらに好ましくは10～40%である。このような範囲とすることにより、感度が向上し、また露光部と未露光部の溶解性の差（ディスクリミネーション）が良好になる。保護率とは、（A 2）重合体成分中の全構成単位を100モル%として、保護された基のモル比率を言う。

[0036] 上記（A 2）重合体成分の重量平均分子量（M_w）は、2000～15000の範囲であることが好ましく、より好ましくは5000～12000であり、さらに好ましくは、7500～12000である。2000以上とす

ることにより、形成された画素がポストベークによる加熱後も矩形性を維持できるという効果が得られ、15000以下とすることにより感度、PED特性が向上するという効果が得られる。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

[0037] 上記(A2)重合体成分の多分散度(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))は、1.0~4.0が好ましく、1.5~3.5がより好ましく、2.0~3.0がさらに好ましい。このような範囲とすることにより、矩形性に優れる。

[0038] —(A1)成分と(A2)成分の配合比—

本発明の感光性樹脂組成物は、重合体成分として、(A1)と(A2)を含むことが好ましい。これらの質量比は、1:6~6:1が好ましく、2:5~8:1がさらに好ましい。このような範囲とすることにより、本発明の効果がより効果的に発揮される傾向にある。

[0039] <<重合体成分>>

本発明において、(A)成分は、上記構成単位(a1)、(a2)および(a4)に加えて、これら以外の他の構成単位(a3)を有していてもよい。これらの構成単位は、上記重合体成分(A1)および(A2)のいずれか一方が含んでいても良く、両方が含んでいてもよい。また、上記重合体成分(A1)または(A2)とは別に、実質的に(a1)、(a2)および(a4)を含まずに他の構成単位(a3)を有する重合体成分(A3)を有していてもよい。上記重合体成分(A1)または(A2)とは別に、実質的に(a1)、(a2)および(a4)を含まずに他の構成単位(a3)を有する重合体成分を含む場合、該重合体成分の配合量は、全重合体成分中、60質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることがさらに好ましい。

[0040] その他の構成単位(a3)となる構成単位(モノマー)としては、特に制限はなく、例えば、スチレン類、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(

メタ) アクリル酸環状アルキルエステル、(メタ) アクリル酸アリアルエステル、不飽和ジカルボン酸ジエステル、ビシクロ不飽和化合物類、マレイミド化合物類、不飽和芳香族化合物、共役ジエン系化合物、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン酸無水物、その他の不飽和化合物を挙げることができる。また、後述するとおり、酸基を有する構成単位を有していてもよい。その他の構成単位(a3)となるモノマーは、単独または2種類以上を組み合わせ使用することができる。

[0041] 本発明の組成物は、重合体成分を、全固形分に対し、組成物中60重量%以上の割合で含むことが好ましく、80重量%以上の割合で含むことがより好ましい。

[0042] 本発明の組成物における全重合体成分のうち、pKaが9以上の構成単位の割合が10~80モル%であることが好ましく、20~70モル%であることが好ましい。また、本発明の組成物における全重合体成分のうち、pKaが5以下の構成単位の割合が0~20モル%であることが好ましく、5~10モル%であることが好ましい。弱酸の構成単位を多めに含むことにより、比較的強いアルカリ現像液(例えば、2.38%のTMAH水溶液 pH 13を超える)を用いて現像しても、ポリマーが現像液に膨潤しにくく、脱膜現像されることなく適切な速度で溶解現像させることができる。この結果、形成されるパターンがより良好になる。また、強酸の構成単位を20%以下の少量含むことで、より高感度にパターン形成が可能となる。

[0043] <(B) 光酸発生剤>

本発明の感光性樹脂組成物は、(B) 光酸発生剤を含有する。本発明で使用する光酸発生剤(「(B) 成分」ともいう。)としては、波長300nm以上、好ましくは波長300~450nmの活性光線に感応し、酸を発生する化合物が好ましいが、その化学構造に制限されるものではない。また、波長300nm以上の活性光線に直接感応しない光酸発生剤についても、増感剤と併用することによって波長300nm以上の活性光線に感応し、酸を発生する化合物であれば、増感剤と組み合わせ好ましく用いることができ

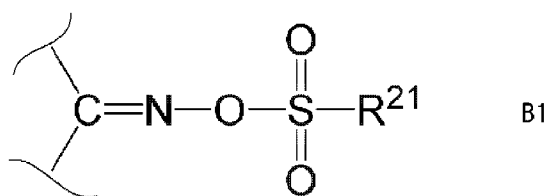
る。本発明で使用される光酸発生剤としては、 pK_a が4以下の酸を発生する光酸発生剤が好ましく、 pK_a が3以下の酸を発生する光酸発生剤がより好ましく、2以下の酸を発生する光酸発生剤が最も好ましい。

[0044] 光酸発生剤の例として、トリクロロメチルースートリアジン類、スルホニウム塩やヨードニウム塩、第四級アンモニウム塩類、ジアゾメタン化合物、イミドスルホネート化合物、および、オキシムスルホネート化合物などを挙げることができる。これらの中でも、絶縁性の観点から、オキシムスルホネート化合物を用いることが好ましい。これら光酸発生剤は、1種単独または2種類以上を組み合わせ使用することができる。トリクロロメチルースートリアジン類、ジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類、第四級アンモニウム塩類、およびジアゾメタン誘導体の具体例としては、特開2011-221494号公報の段落番号0083～0088に記載の化合物が例示できる。

[0045] オキシムスルホネート化合物、すなわち、オキシムスルホネート構造を有する化合物としては、下記一般式(B1)で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物が好ましく例示できる。

[0046] 一般式(B1)

[化10]



(一般式(B1)中、 R^{21} は、アルキル基またはアリール基を表す。波線は他の基との結合を表す。)

[0047] いずれの基も置換されてもよく、 R^{21} におけるアルキル基は直鎖状でも分岐状でも環状でもよい。許容される置換基は以下に説明する。

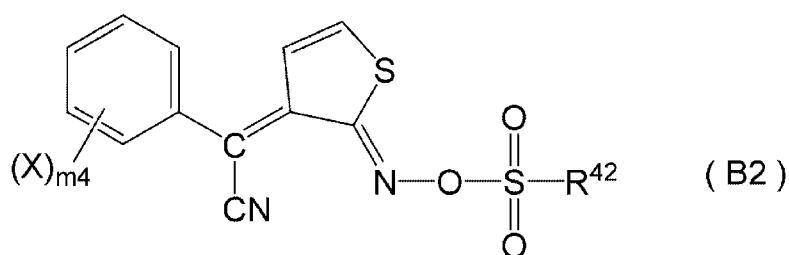
R^{21} のアルキル基としては、炭素数1～10の、直鎖状または分岐状アルキル基が好ましい。 R^{21} のアルキル基は、炭素数6～11のアリール基、炭素数

1～10のアルコキシ基、または、シクロアルキル基（7，7－ジメチルー2－オキソノルボルニル基などの有橋式脂環基を含む、好ましくはビスシクロアルキル基等）で置換されてもよい。

R²¹のアリール基としては、炭素数6～11のアリール基が好ましく、フェニル基またはナフチル基がより好ましい。R²¹のアリール基は、低級アルキル基、アルコキシ基あるいはハロゲン原子で置換されてもよい。

[0048] 上記一般式（B1）で表されるオキシムスルホネート構造を含有する上記化合物は、下記一般式（B2）で表されるオキシムスルホネート化合物であることも好ましい。

[0049] [化11]



（式（B2）中、R⁴²は、アルキル基またはアリール基を表し、Xは、アルキル基、アルコキシ基、または、ハロゲン原子を表し、m4は、0～3の整数を表し、m4が2または3であるとき、複数のXは同一でも異なってもよい。）

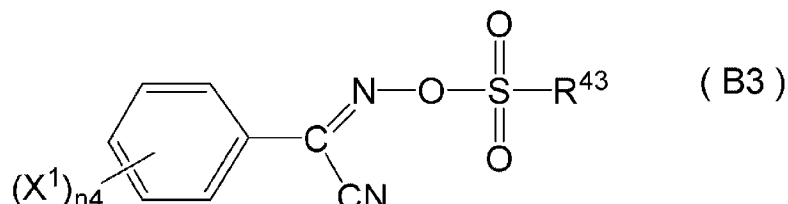
[0050] Xとしてのアルキル基は、炭素数1～4の直鎖状または分岐状アルキル基が好ましい。

Xとしてのアルコキシ基は、炭素数1～4の直鎖状または分岐状アルコキシ基が好ましい。

Xとしてのハロゲン原子は、塩素原子またはフッ素原子が好ましい。 m4は、0または1が好ましい。上記一般式（B2）中、m4が1であり、Xがメチル基であり、Xの置換位置がオルト位であり、R⁴²が炭素数1～10の直鎖状アルキル基、7，7－ジメチルー2－オキソノルボルニルメチル基、またはp－トルイル基である化合物が特に好ましい。

[0051] 上記一般式（B 1）で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物は、下記一般式（B 3）で表されるオキシムスルホネート化合物であることも好ましい。

〔0052〕〔化12〕



(式(B3)中、R⁴³は式(B2)におけるR⁴²と同義であり、X¹は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、シアノ基またはニトロ基を表し、n₄は0～5の整数を表す。)

[0053] 上記一般式（Ｂ３）における R^{43} としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -オクチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロ- n -プロピル基、パーフルオロ- n -ブチル基、 p -トリル基、４-クロロフェニル基またはペンタフルオロフェニル基が好ましく、 n -オクチル基が特に好ましい。

X¹としては、炭素数 1～5 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。

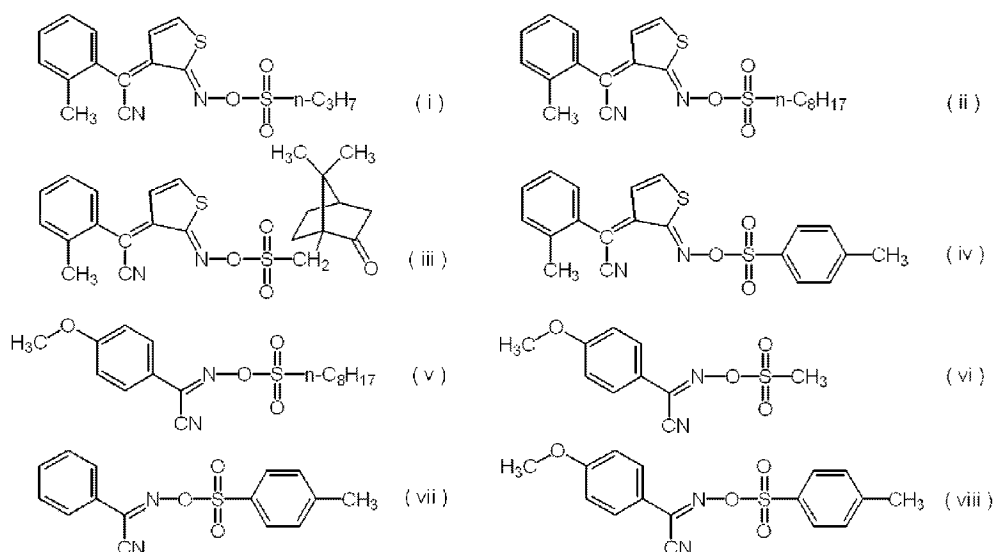
n 4としては、0～2が好ましく、0～1が特に好ましい。

[0054] 上記一般式(B3)で表される化合物の具体例としては、 α -（メチルスルホニルオキシイミノ）ベンジルシアニド、 α -（エチルスルホニルオキシイミノ）ベンジルシアニド、 α -（n-プロピルスルホニルオキシイミノ）ベンジルシアニド、 α -（n-ブチルスルホニルオキシイミノ）ベンジルシアニド、 α -（4-トルエンスルホニルオキシイミノ）ベンジルシアニド、 α -〔（メチルスルホニルオキシイミノ）-4-メトキシフェニル〕アセトニトリル、 α -〔（エチルスルホニルオキシイミノ）-4-メトキシフェニル〕アセトニトリル、 α -〔（n-プロピルスルホニルオキシイミノ）-4-メトキシフェニル〕アセトニトリル、 α -〔（n-ブチルスルホニルオキ

シイミノ) - 4 - メトキシフェニル] アセトニトリル、 α - [(4 - トルエンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニル] アセトニトリルを挙げることができる。

[0055] 好ましいオキシムスルホネート化合物の具体例としては、下記化合物 (i) ~ (v i i i) 等が挙げられ、1 種単独で使用、または、2 種類以上を併用することができる。化合物 (i) ~ (v i i i) は、市販品として、入手することができる。また、他の種類の (B) 光酸発生剤と組み合わせて使用することもできる。

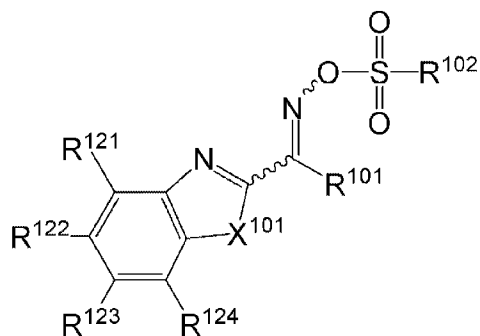
[0056] [化13]



[0057] 上記一般式 (B 1) で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物としては、下記一般式 (O S - 1) で表される化合物であることも好ましい。

[0058]

[化14]



(OS-1)

[0059] 上記一般式（OS-1）中、 R^{101} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホ基、シアノ基、アリール基、または、ヘテロアリール基を表す。 R^{102} は、アルキル基、または、アリール基を表す。

X^{101} は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{105}-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CR^{106}H-$ 、または、 $-CR^{105}R^{107}-$ を表し、 $R^{105} \sim R^{107}$ はアルキル基、または、アリール基を表す。

$R^{121} \sim R^{124}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アミノ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アミド基、スルホ基、シアノ基、または、アリール基を表す。 $R^{121} \sim R^{124}$ のうち2つは、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

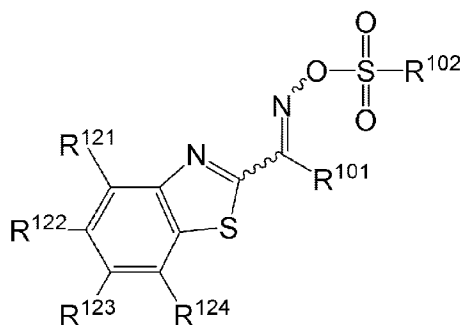
$R^{121} \sim R^{124}$ としては、水素原子、ハロゲン原子、および、アルキル基が好ましく、また、 $R^{121} \sim R^{124}$ のうち少なくとも2つが互いに結合してアリール基を形成する態様もまた、好ましく挙げられる。中でも、 $R^{121} \sim R^{124}$ がいずれも水素原子である態様が感度の観点から好ましい。

既述の官能基は、いずれも、さらに置換基を有していてもよい。

[0060] 上記一般式（OS-1）で表される化合物は、下記一般式（OS-2）で表される化合物であることがより好ましい。

[0061]

[化15]



(OS-2)

[0062] 上記一般式（OS-2）中、 R^{101} 、 R^{102} 、 $R^{121} \sim R^{124}$ は、それぞれ式（OS-1）におけるのと同義であり、好ましい例もまた同様である。

これらの中でも、上記一般式（OS-1）および上記一般式（OS-2）における R^{101} がシアノ基、または、アリール基である態様がより好ましく、上記一般式（OS-2）で表され、 R^{101} がシアノ基、フェニル基またはナフチル基である態様が最も好ましい。

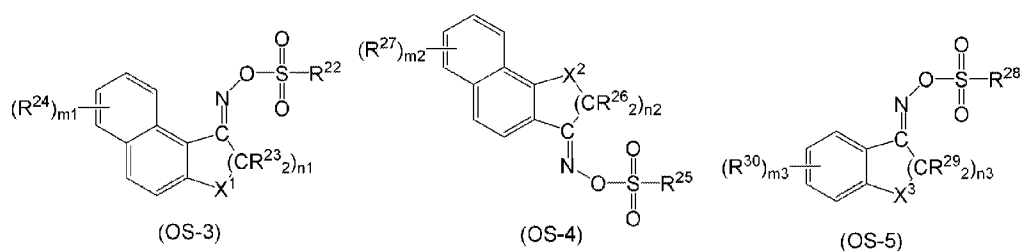
[0063] また、上記オキシムスルホネート化合物においてオキシムやベンゾチアゾール環の立体構造（E，Z等）についてはそれぞれ、どちらか一方であっても、混合物であってもよい。

[0064] 本発明に好適に用いる上記一般式（OS-1）で表される化合物の具体例としては、特開2011-221494号公報の段落番号0128～0132に記載の化合物（例示化合物b-1～b-34）が挙げられるが、本発明はこれに限定されない。

[0065] 本発明では、上記一般式（B1）で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物としては、下記一般式（OS-3）、下記一般式（OS-4）または下記一般式（OS-5）で表されるオキシムスルホネート化合物であることが好ましい。

[0066]

[化16]



(一般式 (OS-3) ~ 一般式 (OS-5) 中、 R^{22} 、 R^{25} および R^{28} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、 R^{23} 、 R^{26} および R^{29} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはハロゲン原子を表し、 R^{24} 、 R^{27} および R^{30} はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、スルホン酸基、アミノスルホニル基またはアルコキシスルホニル基を表し、 $X^1 \sim X^3$ はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子を表し、 $n^1 \sim n^3$ はそれぞれ独立に 1 または 2 を表し、 $m^1 \sim m^3$ はそれぞれ独立に 0 ~ 6 の整数を表す。)

[0067] 上記一般式 (OS-3) ~ (OS-5) 中、 R^{22} 、 R^{25} および R^{28} におけるアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基は、置換基を有していてもよい。

上記式 (OS-3) ~ (OS-5) 中、 R^{22} 、 R^{25} および R^{28} におけるアルキル基としては、置換基を有していてもよい総炭素数 1 ~ 30 のアルキル基であることが好ましい。

[0068] また、上記一般式 (OS-3) ~ (OS-5) 中、 R^{22} 、 R^{25} および R^{28} におけるアリール基としては、置換基を有していてもよい総炭素数 6 ~ 30 のアリール基が好ましい。

[0069] また、上記一般式 (OS-3) ~ (OS-5) 中、 R^1 におけるヘテロアリール基としては、置換基を有していてもよい総炭素数 4 ~ 30 のヘテロアリール基が好ましい。

[0070] 上記一般式 (OS-3) ~ (OS-5) 中、 R^{22} 、 R^{25} および R^{28} におけるヘテロアリール基は、少なくとも 1 つの環が複素芳香環であればよく、例えば

、複素芳香環とベンゼン環とが縮環していてもよい。

[0071] 上記一般式 (OS-3) ~ (OS-5) 中、 R^{23} 、 R^{26} および R^{29} は、水素原子、アルキル基またはアリール基であることが好ましく、水素原子またはアルキル基であることがより好ましい。

上記一般式 (OS-3) ~ (OS-5) 中、化合物中に2以上存在する R^{23} 、 R^{26} および R^{29} のうち、1つまたは2つがアルキル基、アリール基またはハロゲン原子であることが好ましく、1つがアルキル基、アリール基またはハロゲン原子であることがより好ましく、1つがアルキル基であり、かつ残りが水素原子であることが特に好ましい。

[0072] R^{23} 、 R^{26} および R^{29} におけるアルキル基としては、置換基を有してもよい総炭素数1~12のアルキル基であることが好ましく、置換基を有してもよい総炭素数1~6のアルキル基であることがより好ましい。

[0073] R^{23} 、 R^{26} および R^{29} におけるアリール基としては、置換基を有してもよい総炭素数6~30のアリール基であることが好ましい。

[0074] 上記一般式 (OS-3) ~ (OS-5) 中、 X^1 ~ X^3 はそれぞれ独立にOまたはSを表し、Oであることが好ましい。

上記一般式 (OS-3) ~ (OS-5) において、 X^1 ~ X^3 を環員として含む環は、5員環または6員環である。

上記一般式 (OS-3) ~ (OS-5) 中、 n^1 ~ n^3 はそれぞれ独立に1または2を表し、 X^1 ~ X^3 がOである場合、 n^1 ~ n^3 はそれぞれ独立に1であることが好ましく、また、 X^1 ~ X^3 がSである場合、 n^1 ~ n^3 はそれぞれ独立に2であることが好ましい。

[0075] 上記一般式 (OS-3) ~ (OS-5) 中、 R^{24} 、 R^{27} および R^{30} はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、スルホン酸基、アミノスルホニル基またはアルコキシスルホニル基を表す。その中でも、 R^{24} 、 R^{27} および R^{30} はそれぞれ独立にアルキル基またはアルキルオキシ基であることが好ましい。

R^{24} 、 R^{27} および R^{30} におけるアルキル基、アルキルオキシ基、スルホン酸基

、アミノスルホニル基およびアルコキシスルホニル基は、置換基を有していてもよい。

上記一般式（OS-3）～（OS-5）中、 R^{24} 、 R^{27} および R^{30} におけるアルキル基としては、置換基を有していてもよい総炭素数1～30のアルキル基であることが好ましい。

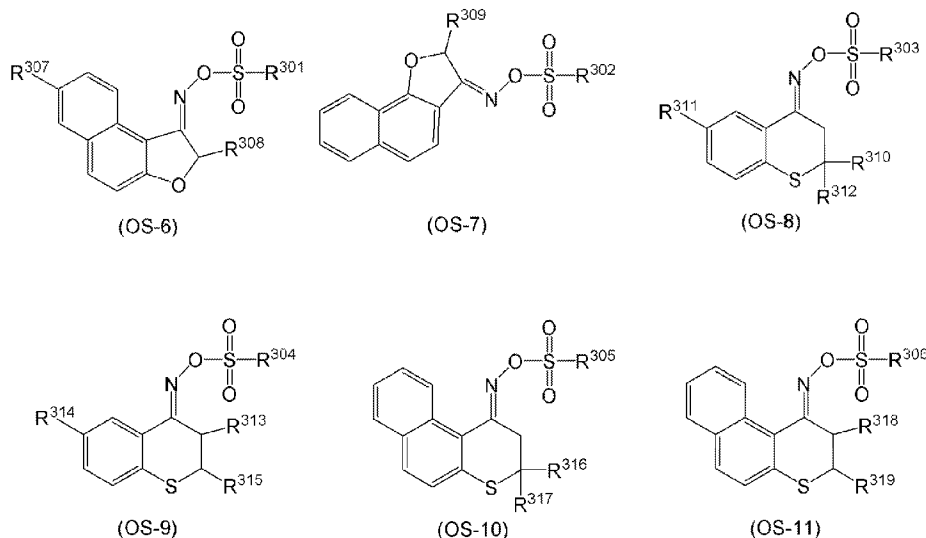
[0076] 上記一般式（OS-3）～（OS-5）中、 R^{24} 、 R^{27} および R^{30} におけるアルキルオキシ基としては、置換基を有してもよい総炭素数1～30のアルキルオキシ基であることが好ましい。

[0077] また、上記一般式（OS-3）～（OS-5）中、 $m^1 \sim m^3$ はそれぞれ独立に0～6の整数を表し、0～2の整数であることが好ましく、0または1であることがより好ましく、0であることが特に好ましい。

また、上記（OS-3）～（OS-5）のそれぞれの置換基について、特開2011-221494号公報の段落番号0092～0109に記載の（OS-3）～（OS-5）の置換基の好ましい範囲も同様に好ましい。

[0078] また、上記一般式（B1）で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物は、下記一般式（OS-6）～（OS-11）のいずれかで表されるオキシムスルホネート化合物であることが特に好ましい。

[0079] [化17]



（式（OS-6）～（OS-11）中、 $R^{301} \sim R^{306}$ はアルキル基、アリール基

またはヘテロアリール基を表し、 R^{307} は、水素原子または臭素原子を表し、 $R^{308} \sim R^{310}$ 、 R^{313} 、 R^{316} および R^{318} はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～8のアルキル基、ハロゲン原子、クロロメチル基、ブロモメチル基、ブロモエチル基、メトキシメチル基、フェニル基またはクロロフェニル基を表し、 R^{311} および R^{314} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはメトキシ基を表し、 R^{312} 、 R^{315} 、 R^{317} および R^{319} はそれぞれ独立には水素原子またはメチル基を表す。）

[0080] 上記一般式（OS-6）～（OS-11）における好ましい範囲は、特開2011-221494号公報の段落番号0110～0112に記載される（OS-6）～（OS-11）の好ましい範囲と同様である。

[0081] 上記一般式（OS-3）～上記一般式（OS-5）で表されるオキシムスルホネート化合物の具体例としては、特開2011-221494号公報の段落番号0114～0120に記載の化合物が挙げられるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

[0082] 本発明の感光性樹脂組成物において、（B）光酸発生剤は、感光性樹脂組成物中の全樹脂成分（好ましくは固形分、より好ましくは共重合体の合計）100質量部に対して、0.1～10質量部使用することが好ましく、0.5～10質量部使用することがより好ましい。2種以上を併用することもできる。

[0083] <（C）脂環式エポキシ化合物>

本発明の感光性樹脂組成物は、架橋剤として脂環式エポキシ化合物を含有する。脂環式エポキシ化合物は、酸発生剤による酸を素早くトラップするため、かかる化合物を配合することにより、感度、線幅安定性、解像性および矩形性に優れた感光性樹脂組成物となると考えられる。

本発明で用いる脂環式エポキシ化合物が有する脂環式エポキシ基としては、特に限定されず、例えば環状脂肪族炭化水素に直接付加した脂環式エポキシ基などが例示され、環状脂肪族炭化水素としては、3～10員環が好ましく、5～6員環がより好ましい。中でも、好ましくは下記で表される脂環式

エポキシ基である。

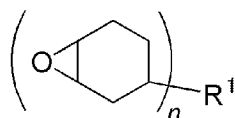
[化18]



[0084] 脂環式エポキシ化合物は、下記式（I）で表されることが好ましい。

[化19]

式（I）



（式（I）中、 n は1～4の整数を表す。 R^1 は炭素数1～15の有機基を表す。）

[0085] R^1 は炭素数1～15の有機基を表し、分岐していても不飽和結合を有していてもよく、脂肪族環または芳香環の環状構造を有してもよい。また、これらの基は、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ハロゲン原子を有していてもよい。また、置換基を有していてもよく、置換基同士が互いに結合を形成していても良い。また、 R^1 は n 価の連結基である。

[0086] R^1 の有機基の炭素数は、1～8が好ましく、1～6がより好ましい。有機基は、炭化水素基または、炭化水素基と、シリル基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ および $-NR-$ （ R は、水素原子または炭素数1～7のアルキル基を表す。）の少なくとも1つの組み合わせからなる基が好ましく、炭化水素基、または、炭化水素基と、 $-O-$ および／または $-CO-$ の組み合わせからなる基がより好ましい。炭化水素基は、直鎖または分岐の基が好ましく、直鎖の基がより好ましい。炭化水素基の炭素数は、1～4が好ましい。1つの有機基に2以上の炭化水素基が含まれていてもよい。

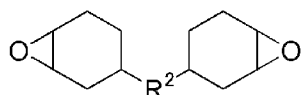
[0087] 脂環式エポキシ化合物におけるエポキシ基が開環すると、酸発生剤によって酸が発生したときに、開環したエポキシ基がポリマーが有する官能基等と結合し、脂環式エポキシ化合物の自由度が失われることがある。このため、エポキシ基の数は少ない方が好ましい。 n は1～4の整数を表し、1～3の

整数が好ましく、1または2がより好ましい。

[0088] 脂環式エポキシ化合物の好ましい態様としては、下記式(ⅠⅠ)で表される化合物が例示される。

[化20]

式(ⅠⅠ)



(式(ⅠⅠ)中、R²は炭素数1～15の有機基を表す。)

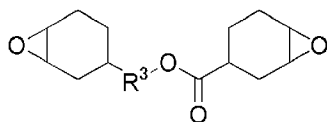
R²は炭素数1～15の有機基を表し、分岐していても不飽和結合を有していてもよく、脂肪族環または芳香環の環状構造を有してもよい。また、これらの基は、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ハロゲン原子を有していてもよい。また、置換基を有していてもよく、置換基同士が互いに結合を形成していてもよい。また、R²は2価の連結基である。

[0089] R²の有機基の炭素数は、1～8が好ましく、1～6がより好ましい。有機基は、炭化水素基または、炭化水素基と、—O—、—CO—、—S—および—NR—(Rは、水素原子または炭素数1～7のアルキル基を表す。)の少なくとも1つの組み合わせからなる基が好ましく、炭化水素基、または、炭化水素基と、—O—および／または—CO—の組み合わせからなる基がより好ましい。炭化水素基は、直鎖または分岐の基が好ましく、直鎖の基がより好ましい。炭化水素基の炭素数は、1～4が好ましい。1つの有機基に2以上の炭化水素基が含まれていてもよい。炭化水素基はアルキレン基が好ましい。

[0090] 脂環式エポキシ化合物の好ましい態様としては、下記式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物も例示される。

[化21]

式(ⅠⅠⅠ)



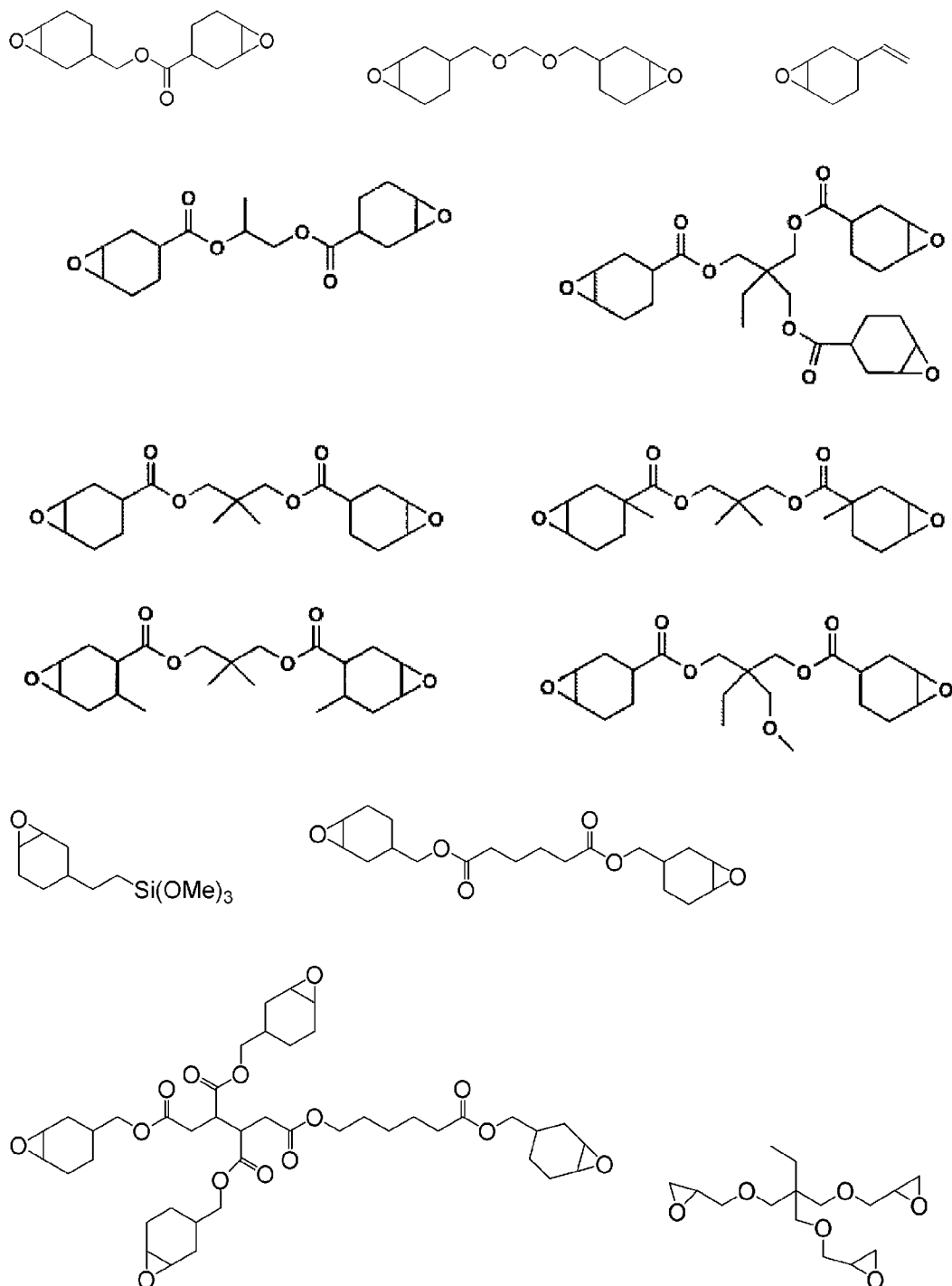
(式 (I I I) 中、 R^3 は炭素数 1 ～ 15 の有機基を表す。)

R^3 は炭素数 1 ～ 15 の有機基を表し、分岐していても不飽和結合を有していてもよく、脂肪族環または芳香環の環状構造を有してもよい。また、これらの基は、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ハロゲン原子を有していてもよい。また、置換基を有していてもよく、置換基同士が互いに結合を形成していても良い。また、 R^3 は 2 価の連結基である。

[0091] R^3 の有機基の炭素数は、1 ～ 8 が好ましく、1 ～ 6 がより好ましい。有機基は、炭化水素基または、炭化水素基と、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ および $-NR-$ (R は、水素原子または炭素数 1 ～ 7 のアルキル基を表す。) の少なくとも 1 つの組み合わせからなる基が好ましく、炭化水素基、または、炭化水素基と、 $-O-$ および/または $-CO-$ の組み合わせからなる基がより好ましい。炭化水素基は、直鎖または分岐の基が好ましく、直鎖の基がより好ましい。炭化水素基の炭素数は、1 ～ 4 が好ましい。1 つの有機基に 2 以上の炭化水素基が含まれていてもよい。炭化水素基はアルキレン基が好ましい。

[0092] 上記式 (I) ～ (I I I) の具体例としては、以下のような化合物が挙げられるが、本発明では特にこれに限定されるものではない。

[化22]



[0093] 本発明で用いる脂環式エポキシ化合物は、その製法は問わないが、例えば、丸善KK出版、第四版実験化学講座20有機合成II、213～、平成4年、Ed. by Alfred Hasfner, The chemistry of heterocyclic compounds—Small

I Ring Heterocycles part 3 oxiranes, John & Wiley and Sons, An Interscience Publication, New York, 1985、吉村、接着、29巻12号、32、1985、吉村、接着、30巻5号、42、1986、吉村、接着、30巻7号、42、1986、特開平1-100378号、特許第2906245号、特許第2926262号の各公報等の文献を参考にして合成できる。

[0094] 本発明で用いる脂環式エポキシ化合物の分子量は、1000未満であり、500未満であることが好ましい。このような範囲とすることにより、本発明の効果がより効果的に発揮される傾向にある。下限値については、特に定めるものではないが、通常、100以上である。

[0095] 本発明の感光性樹脂組成物中における脂環式エポキシ化合物の添加量は、感光性樹脂組成物の全固形分100質量部に対し、0.05～5質量部であることが好ましく、0.1～3質量部であることがより好ましく、0.1～1.5質量部であることがさらに好ましい。脂環式エポキシ化合物は複数を併用することもでき、その場合は脂環式エポキシ化合物を全て合算して含有量を計算する。

[0096] < (D) 溶剤 >

本発明の感光性樹脂組成物は、(D) 溶剤として、(D1) 分子内にアセテート構造を2つ以上含有する溶剤を含有する。メカニズムは定かではないが、このような溶媒を配合することにより、適度な塗膜の可塑剤になり、また、クエンチャーと脂環エポキシ化合物による酸の適度な捕捉を促進することにより、感度、線幅安定性、解像性および矩形性が向上させることが可能になると推定される。本発明の感光性樹脂組成物は、本発明の必須成分と、さらに後述の任意の成分を(D1) 溶剤に溶解した溶液として調製されることが好ましい。

[0097] (D1) 分子内にアセテート構造を2つ以上含有する溶剤としては、分子内にアセテート構造を2つ以上含有していれば特に限定されないが、分子内

のアセテート構造の数は2～4つが好ましく、2つがさらに好ましい。

また、(D1) 分子内にアセテート構造を2つ以上含有する溶剤は、沸点が130℃以上300℃未満の溶剤が好ましく、180℃以上270℃未満の溶剤が好ましく、200℃以上270℃未満のものがより好ましい。なお、沸点は、特に断りがない限り1気圧における沸点である。また、溶剤を2種類以上含む溶媒混合の場合、沸点は、全溶媒に対する各溶媒の沸点をそれぞれの重量割合にて加重平均したものとする。

[0098] (D1) 溶剤としては、例えば、1, 2-エチレンジオールジアセタート、1, 2-プロパンジオールジアセタート、1, 3-プロパンジオールジアセタート、1, 2-ブタンジオールジアセテート、1, 3-ブタンジオールジアセテート、1, 4-ブタンジオールジアセテート、1, 6-ヘキサンジオールジアセタート、トリアセチン、などが例示される。(D1) 溶剤は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0099] 本発明の感光性樹脂組成物における(D1) 溶剤の含有量は、感光性樹脂組成物100質量部当たり、1～10質量%であることが好ましく、1～5質量%であることがさらに好ましい。

[0100] また、(D1) 溶剤に、さらに必要に応じて、(D2) 他の溶剤を添加し、混合溶剤とすることもできる。前記混合溶剤の場合は、全溶媒に対する各溶媒の沸点をそれぞれの重量割合にて加重平均したものが130℃以上300℃未満となるように、(D2) 他の溶剤を選択することができる。(D2) 他の溶剤は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0101] (D2) 他の溶剤としては、沸点130℃以上160℃未満の溶剤、沸点160℃以上の溶剤であることが好ましく、具体的には、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(沸点146℃)、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート(沸点158℃)などの分子内にアセテート構造を1つ含有する溶剤；プロピレングリコールメチルー*n*-ブチルエーテル(沸点155℃)、プロピレングリコールメチルー*n*-プロピルエーテル

(沸点 131℃) が例示できる。

沸点 160℃以上の溶剤としては、3-エトキシプロピオン酸エチル (沸点 170℃)、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル (沸点 176℃)、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート (沸点 160℃)、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (沸点 213℃)、3-メトキシブチルエーテルアセテート (沸点 171℃)、ジエチレングリコールジエチルエーテル (沸点 189℃)、ジエチレングリコールジメチルエーテル (沸点 162℃)、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート (沸点 220℃)、ジプロピレングリコールジメチルエーテル (沸点 175℃) が例示できる。

[0102] 上記他の溶剤以外にも、公知の溶剤を用いることができ、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、エステル類、ケトン類、アミド類、ラクトン類等が例示できる。また、本発明の感光性樹脂組成物に使用される (D2) 溶剤の具体例としては特開 2011-221494 号公報の段落番号 0174～0178 に記載の溶剤も挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0103] また、さらに必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、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、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナール、ベンジルアルコール、アニソール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸

ジエチル、マレイン酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の溶剤を添加することもできる。これら溶剤は、１種単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。本発明に用いることができる溶剤は、１種単独、または、２種を併用することが好ましく、２種を併用することがより好ましく、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類またはジアルキルエーテル類、ジアセテート類とジエチレングリコールジアルキルエーテル類、あるいは、エステル類とブチレングリコールアルキルエーテルアセテート類とを併用することがさらに好ましい。

[0104] 本発明の感光性樹脂組成物における（Ｄ２）溶剤の含有量は、感光性樹脂組成物１００質量部当たり、７０～９５質量％であることが好ましく、８０～９０質量％であることがさらに好ましい。

[0105] ＜その他の成分＞

本発明の感光性樹脂組成物には、上記成分に加えて、必要に応じて、（Ｅ）アルコキシシラン化合物、（Ｆ）架橋剤、（Ｇ）増感剤、（Ｈ）塩基性化合物、（Ｉ）界面活性剤、（Ｊ）酸化防止剤、を好ましく加えることができる。さらに本発明の感光性樹脂組成物には、酸増殖剤、現像促進剤、可塑剤、熱ラジカル発生剤、熱酸発生剤、紫外線吸収剤、増粘剤、および、有機または無機の沈殿防止剤などの公知の添加剤を加えることができる。

[0106] （Ｅ）アルコキシシラン化合物

本発明の感光性樹脂組成物は、（Ｅ）アルコキシシラン化合物（「（Ｅ）成分」ともいう）を含有することを特徴とする。アルコキシシラン化合物を用いると、本発明の感光性樹脂組成物により形成された膜と基板との密着性を向上できたり、本発明の感光性樹脂組成物により形成された膜の性質を調整することができる。アルコキシシラン化合物としては、ジアルコキシシラン化合物またはトリアルコキシシラン化合物が好ましく、トリアルコキシシラン化合物がより好ましい。アルコキシシラン化合物が有するアルコキシ基の炭素数は１～５が好ましい。

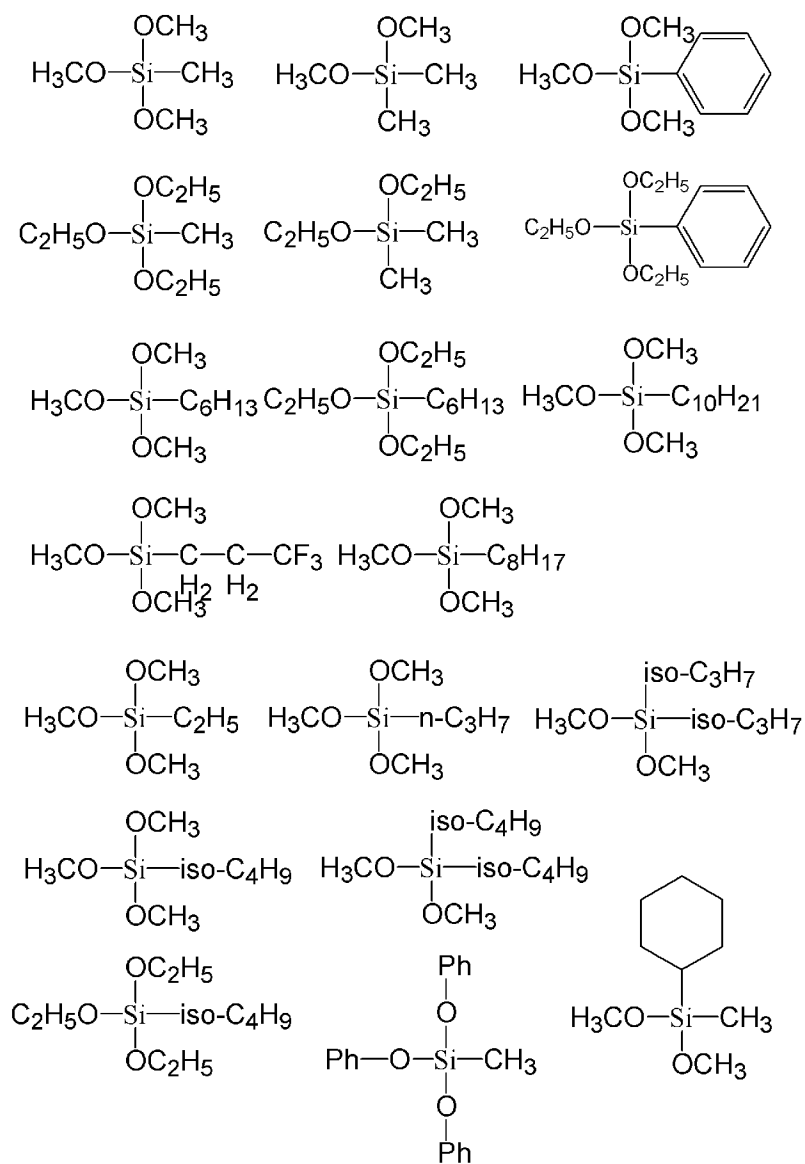
本発明の感光性樹脂組成物に用いることができる（Ｅ）アルコキシシラン

化合物は、基材となる無機物、例えば、シリコン、酸化シリコン、窒化シリコン等のシリコン化合物、金、銅、モリブデン、チタン、アルミニウム等の金属と絶縁膜との密着性を向上させる化合物であることが好ましい。具体的には、公知のシランカップリング剤等も有効である。

シランカップリング剤としては、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノ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アルコキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルアルキルジアルコキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリアルコキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルアルキルジアルコキシシラン、 γ -クロロプロピルトリアルコキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリアルコキシシラン、ビニルトリアルコキシシランが挙げられる。これらのうち、 γ -グリシドキシプロピルトリアルコキシシランや γ -メタクリロキシプロピルトリアルコキシシランがより好ましく、 γ -グリシドキシプロピルトリアルコキシシランがさらに好ましく、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランがよりさらに好ましい。これらは1種単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。

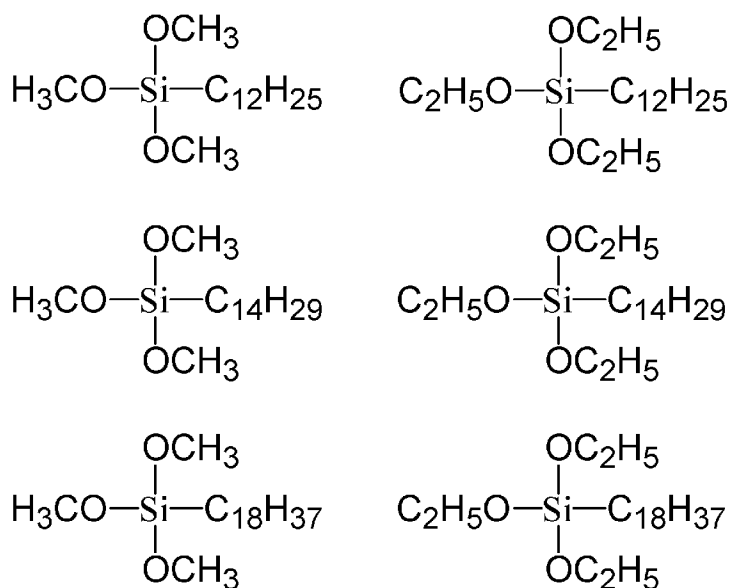
[0107] また、下記の化合物も好ましく採用できる。

[化23]



[0108]

[化24]



[0109] 上記において、Phはフェニル基である。

[0110] 本発明の感光性樹脂組成物における（E）アルコキシシラン化合物は、特にこれらに限定することなく、公知のものを使用することができる。

本発明の感光性樹脂組成物における（E）アルコキシシラン化合物の含有量は、感光性組成物中の全固形分100質量部に対して、0.1～30質量部が好ましく、0.5～20質量部がより好ましい。

[0111] （F）架橋剤

本発明の感光性樹脂組成物は、必要に応じ、架橋剤を含有することが好ましい。架橋剤を添加することにより、本発明の感光性樹脂組成物により得られる硬化膜をより強固な膜とすることができる。

架橋剤としては、熱によって架橋反応が起こるものであれば制限は無い。（A成分を除く）。例えば、以下に述べる分子内に2個以上のエポキシ基またはオキセタニル基を有する化合物、アルコキシメチル基含有架橋剤、または、少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、ブロックイソシアネート化合物等を添加することができる。

本発明の感光性樹脂組成物中における架橋剤の添加量は、感光性樹脂組成物の全固形分100質量部に対し、0.01～50質量部であることが好ま

しく、0.1～30質量部であることがより好ましく、0.5～20質量部であることがさらに好ましい。この範囲で添加することにより、機械的強度および耐溶剤性に優れた硬化膜が得られる。架橋剤は複数を併用することもでき、その場合は架橋剤を全て合算して含有量を計算する。

[0112] <分子内に2個以上のエポキシ基またはオキセタニル基を有する化合物>

分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物の具体例としては、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、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等を挙げることができる。

[0113] これらは市販品として入手できる。例えば、JER157S70、JER157S65（（株）三菱ケミカルホールディングス製）など、特開2011-221494号公報の段落番号0189に記載の市販品などが挙げられる。

その他にも、ADEKA RESIN EP-4000S、同EP-4003S、同EP-4010S、同EP-4011S（以上、（株）ADEKA製）、NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502（以上、（株）ADEKA製）、デナコールEX-611、EX-612、EX-614、EX-614B、EX-622、EX-512、EX-521、EX-411、EX-421、EX-313、EX-314、EX-321、EX-211、EX-212、EX-810、EX-811、EX-850、EX-851、EX-821、EX-830、EX-832、EX-841、EX-911、EX-941、EX-920、EX-931、EX-212L、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L、DLC-201、DLC-203、DLC-204、DLC-205、DLC-206、DLC-301、DLC-402（以上ナガセケムテック製）、YH-300、YH-301、YH-302、YH-315、YH-324、YH-325（以上新日鐵化学製）セロキサイド2021P、2081、3000、EHPE

3150、エポリドGT400、セルビナスB0134、B0177（株）ダイセル）、などが挙げられる。

これらは1種単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0114] これらの中でも、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、フェノールノボラック型エポキシ樹脂および脂肪族エポキシ、脂肪族エポキシ樹脂がより好ましく挙げられ、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が特に好ましく挙げられる。

[0115] 分子内に2個以上のオキセタニル基を有する化合物の具体例としては、アロンオキセタンOXT-121、OXT-221、OX-SQ、PNOX（以上、東亜合成（株）製）を用いることができる。

[0116] また、オキセタニル基を含む化合物は、単独でまたはエポキシ基を含む化合物と混合して使用することが好ましい。

[0117] また、その他の架橋剤としては特開2012-8223号公報の段落番号0107～0108に記載のアルコキシメチル基含有架橋剤、および少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物なども好ましく用いることができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。アルコキシメチル基含有架橋剤としては、アルコキシメチル化グリコールウリルが好ましい。

[0118] <ブロックイソシアネート化合物>

本発明の感光性樹脂組成物では、架橋剤として、ブロックイソシアネート系化合物も好ましく採用できる。ブロックイソシアネート化合物は、ブロックイソシアネート基を有する化合物であれば特に制限はないが、硬化性の観点から、1分子内に2以上のブロックイソシアネート基を有する化合物であることが好ましい。

なお、本発明におけるブロックイソシアネート基とは、熱によりイソシアネート基を生成することが可能な基であり、例えば、ブロック剤とイソシアネート基とを反応させイソシアネート基を保護した基が好ましく例示できる。また、前記ブロックイソシアネート基は、90℃～250℃の熱によりイソシアネート基を生成することが可能な基であることが好ましい。

また、ブロックイソシアネート化合物としては、その骨格は特に限定されるものではなく、1分子中にイソシアネート基を2個有するものであればどのようなものでもよく、脂肪族、脂環族または芳香族のポリイソシアネートであってよいが、例えば2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-トリメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 9-ノナメチレンジイソシアネート、1, 10-デカメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、2, 2'-ジエチルエーテルジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、o-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、シクロヘキサン-1, 3-ジメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジメチレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-メチレンジトリレン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、水素化1, 3-キシリレンジイソシアネート、水素化1, 4-キシリレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物およびこれらの化合物から派生するプレポリマー型の骨格の化合物を好適に用いることができる。これらの中でも、トリレンジイソシアネート(TDI)やジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)が特に好ましい。

[0119] 本発明の感光性樹脂組成物におけるブロックイソシアネート化合物の母構造としては、ビウレット型、イソシアヌレート型、アダクト型、2官能プレポリマー型等を挙げることができる。

前記ブロックイソシアネート化合物のブロック構造を形成するブロック剤

としては、オキシム化合物、ラクタム化合物、フェノール化合物、アルコール化合物、アミン化合物、活性メチレン化合物、ピラゾール化合物、メルカプタン化合物、イミダゾール系化合物、イミド系化合物等を挙げることができる。これらの中でも、オキシム化合物、ラクタム化合物、フェノール化合物、アルコール化合物、アミン化合物、活性メチレン化合物、ピラゾール化合物から選ばれるブロック剤が特に好ましい。

[0120] 前記オキシム化合物としては、オキシム、および、ケトオキシムが挙げられ、具体的には、アセトキシム、ホルムアルドキシム、シクロヘキサンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム、アセトキシム等が例示できる。

前記ラクタム化合物としては ε -カプロラクタム、 γ -ブチロラクタム等が例示できる。

前記フェノール化合物としては、フェノール、ナフトール、クレゾール、キシレノール、ハロゲン置換フェノール等が例示できる。

前記アルコール化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル等が例示できる。

前記アミン化合物としては、1級アミンおよび2級アミンが上げられ、芳香族アミン、脂肪族アミン、脂環族アミンいずれでもよく、アニリン、ジフェニルアミン、エチレンイミン、ポリエチレンイミン等が例示できる。

前記活性メチレン化合物としては、マロン酸ジエチル、マロン酸ジメチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル等が例示できる。

前記ピラゾール化合物としては、ピラゾール、メチルピラゾール、ジメチルピラゾール等が例示できる、

前記メルカプタン化合物としては、アルキルメルカプタン、アリールメルカプタン等が例示できる。

[0121] 本発明の感光性樹脂組成物に使用できるブロックイソシアネート化合物は

、市販品として入手可能であり、例えば、コロネートAPステابلM、コロネート2503、2515、2507、2513、2555、ミリオネートMS-50（以上、日本ポリウレタン工業（株）製）、タケネートB-830、B-815N、B-820NSU、B-842N、B-846N、B-870N、B-874N、B-882N（以上、三井化学（株）製）、デュラネート17B-60PX、17B-60P、TPA-B80X、TPA-B80E、MF-B60X、MF-B60B、MF-K60X、MF-K60B、E402-B80B、SBN-70D、SBB-70P、K6000（以上、旭化成ケミカルズ（株）製）、デスモジュールBL1100、BL1265 MPA/X、BL3575/1、BL3272MPA、BL3370MPA、BL3475BA/SN、BL5375MPA、VPLS2078/2、BL4265SN、PL340、PL350、スミジュールBL3175（以上、住化バイエルウレタン（株）製）等を好ましく使用することができる。

[0122] (G) 増感剤

本発明の感光性樹脂組成物は、(B) 光酸発生剤との組み合わせにおいて、その分解を促進させるために、増感剤を含有することが好ましい。増感剤は、活性光線または放射線を吸収して電子励起状態となる。電子励起状態となった増感剤は、光酸発生剤と接触して、電子移動、エネルギー移動、発熱などの作用が生じる。これにより光酸発生剤は化学変化を起こして分解し、酸を生成する。好ましい増感剤の例としては、以下の化合物類に属しており、かつ350nmから450nmの波長域のいずれかに吸収波長を有する化合物を挙げることができる。

[0123] 多核芳香族類（例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、アントラセン、9, 10-ジブトキシアントラセン、9, 10-ジエトキシアントラセン、3, 7-ジメトキシアントラセン、9, 10-ジプロピルオキシアントラセン）、キサンテン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル）、キサントン類（例えば、キサント

ン、チオキサントン、ジメチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン)、シアニン類(例えばチアカルボシアニン、オキサカルボシアニン)、メロシアニン類(例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン)、ローダシアニン類、オキソノール類、チアジン類(例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー)、アクリジン類(例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン)、アクリドン類(例えば、アクリドン、10-ブチル-2-クロロアクリドン、10-ブチルアクリドン)、アントラキノン類(例えば、アントラキノン)、スクアリウム類(例えば、スクアリウム)、スチリル類、ベーススチリル類(例えば、2-[2-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]エテニル]ベンゾオキサゾール)、クマリン類(例えば、7-ジエチルアミノ4-メチルクマリン、7-ヒドロキシ4-メチルクマリン、2,3,6,7-テトラヒドロ-9-メチル-1H,5H,11H[1]ベンゾピラノ[6,7,8-ij]キノリジン-11-ノン)。

これら増感剤の中でも、多核芳香族類、アクリドン類、スチリル類、ベーススチリル類、クマリン類が好ましく、多核芳香族類がより好ましい。多核芳香族類の中でもアントラセン誘導体が最も好ましい。

[0124] 本発明の感光性樹脂組成物中における増感剤の添加量は、感光性樹脂組成物の光酸発生剤100質量部に対し、0~1000質量部であることが好ましく、10~500質量部であることがより好ましく、50~200質量部であることがさらに好ましい。

2種以上を併用することもできる。

[0125] (H) 塩基性化合物

本発明の感光性樹脂組成物は、(H) 塩基性化合物を含有してもよい。(H) 塩基性化合物としては、化学増幅レジストで用いられるものの中から任意に選択して使用することができる。例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、複素環式アミン、第四級アンモニウムヒドロキシド、カルボン酸の第四級アンモニウム塩等が挙げられる。これらの具体例としては、特開2011-221494号公報の段落番号0204~0207に記載の化合物が挙げら

れ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。また、N-シクロヘキシル-N'-[2-(4-ホルホルニル)エチル]チオ尿素などのチオ尿素類を用いてもよい。

[0126] 本発明に用いることができる塩基性化合物は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0127] 本発明の感光性樹脂組成物における(H)他の塩基性化合物の含有量は、他の塩基性化合物を含む場合、感光性樹脂組成物中の全固形分100質量部に対して、0.001~3質量部であることが好ましく、0.005~1質量部であることがより好ましい。

[0128] (I) 界面活性剤

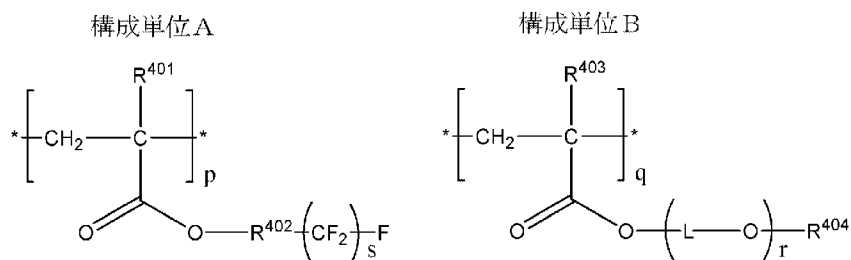
本発明の感光性樹脂組成物は、(I)界面活性剤を含有してもよい。(I)界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、または、両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン界面活性剤である。

ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類、シリコーン系、フッ素系界面活性剤を挙げることができる。また、以下商品名で、KP(信越化学工業(株)製)、ポリフロー(共栄社化学(株)製)、エフトップ(JEMCO社製)、メガファック(DIC(株)製)、フロラード(住友スリーエム(株)製)、アサヒガード、サーフロン(旭硝子(株)製)、PolyFox(OMNOVA社製)、SH-8400(東レ・ダウコーニングシリコーン)等の各シリーズを挙げることができる。

また、界面活性剤として、下記一般式(I-1)で表される構成単位Aおよび構成単位Bを含み、テトラヒドロフラン(THF)を溶剤とした場合のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が1,000以上10,000以下である共重合体を好ましい例として挙げることができる。

[0129] 一般式 (I-1)

[化25]

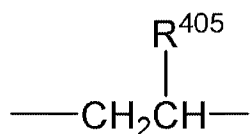


(式 (I-1) 中、 R^{401} および R^{403} はそれぞれ、水素原子またはメチル基を表し、 R^{402} は炭素数 1 以上 4 以下の直鎖アルキレン基を表し、 R^{404} は水素原子または炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基を表し、 L は炭素数 3 以上 6 以下のアルキレン基を表し、 p および q は重合比を表す質量百分率であり、 p は 10 質量%以上 80 質量%以下の数値を表し、 q は 20 質量%以上 90 質量%以下の数値を表し、 r は 1 以上 18 以下の整数を表し、 s は 1 以上 10 以下の整数を表す。)

[0130] 上記 L は、下記一般式 (I-2) で表される分岐アルキレン基であることが好ましい。一般式 (I-2) における R^{405} は、炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基を表し、相溶性と被塗布面に対する濡れ性の点で、炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基が好ましく、炭素数 2 または 3 のアルキル基がより好ましい。 p と q との和 ($p+q$) は、 $p+q=100$ 、すなわち、100 質量%であることが好ましい。

[0131] 一般式 (I-2)

[化26]



[0132] 上記共重合体の重量平均分子量 (M_w) は、1,500 以上 5,000 以下がより好ましい。

[0133] これらの界面活性剤は、1 種単独でまたは 2 種以上を混合して使用するこ

とができる。

本発明の感光性樹脂組成物における（１）界面活性剤の添加量は、感光性樹脂組成物中の全固形分１００質量部に対して、１０質量部以下であることが好ましく、０．００１～１０質量部であることがより好ましく、０．０１～３質量部であることがさらに好ましい。

[0134] （Ｊ）酸化防止剤

本発明の感光性樹脂組成物は、酸化防止剤を含有してもよい。酸化防止剤としては、公知の酸化防止剤を含有することができる。酸化防止剤を添加することにより、硬化膜の着色を防止できる、または、分解による膜厚減少を低減でき、また、耐熱透明性に優れるという利点がある。

このような酸化防止剤としては、例えば、リン系酸化防止剤、アミド類、ヒドラジド類、ヒンダードアミン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、アスコルビン酸類、硫酸亜鉛、糖類、亜硝酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、ヒドロキシルアミン誘導体などを挙げることができる。これらの中では、硬化膜の着色、膜厚減少の観点から特にフェノール系酸化防止剤、アミド系酸化防止剤、ヒドラジド系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤が好ましい。これらは１種単独で用いてもよいし、２種以上を混合してもよい。

フェノール系酸化防止剤の市販品としては、例えば、アデカスタブＡＯー１５、アデカスタブＡＯー１８、アデカスタブＡＯー２０、アデカスタブＡＯー２３、アデカスタブＡＯー３０、アデカスタブＡＯー３７、アデカスタブＡＯー４０、アデカスタブＡＯー５０、アデカスタブＡＯー５１、アデカスタブＡＯー６０、アデカスタブＡＯー７０、アデカスタブＡＯー８０、アデカスタブＡＯー３３０、アデカスタブＡＯー４１２Ｓ、アデカスタブＡＯー５０３、アデカスタブＡー６１１、アデカスタブＡー６１２、アデカスタブＡー６１３、アデカスタブＰＥＰー４Ｃ、アデカスタブＰＥＰー８、アデカスタブＰＥＰー８Ｗ、アデカスタブＰＥＰー２４Ｇ、アデカスタブＰＥＰー３６、アデカスタブＰＥＰー３６Ｚ、アデカスタブＨＰー１０、アデカス

タブ2112、アデカスタブ260、アデカスタブ522A、アデカスタブ1178、アデカスタブ1500、アデカスタブC、アデカスタブ135A、アデカスタブ3010、アデカスタブTPP、アデカスタブCDA-1、アデカスタブCDA-6、アデカスタブZS-27、アデカスタブZS-90、アデカスタブZS-91（以上、（株）ADEKA製）、イルガノックス245FF、イルガノックス1010FF、イルガノックス1010、イルガノックスMD1024、イルガノックス1035FF、イルガノックス1035、イルガノックス1098、イルガノックス1330、イルガノックス1520L、イルガノックス3114、イルガノックス1726、イルガフォス168、イルガモッド295（BASF（株）製）などが挙げられる。中でも、アデカスタブAO-60、アデカスタブAO-80、イルガノックス1726、イルガノックス1035、イルガノックス1098を好適に使用することができる。

[0135] 酸化防止剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、0.1～10質量%であることが好ましく、0.2～5質量%であることがより好ましく、0.5～4質量%であることが特に好ましい。この範囲にすることで、形成された膜の十分な透明性が得られ、且つ、パターン形成時の感度も良好となる。

また、酸化防止剤以外の添加剤として、“高分子添加剤の新展開（（株）日刊工業新聞社）”に記載の各種紫外線吸収剤や、金属不活性化剤等を本発明の感光性樹脂組成物に添加してもよい。

[0136] [酸増殖剤]

本発明の感光性樹脂組成物は、感度向上を目的に、酸増殖剤を用いることができる。

本発明に用いることができる酸増殖剤は、酸触媒反応によってさらに酸を発生して反応系内の酸濃度を上昇させることができる化合物であり、酸が存在しない状態では安定に存在する化合物である。このような化合物は、1回の反応で1つ以上の酸が増えるため、反応の進行に伴って加速的に反応が進

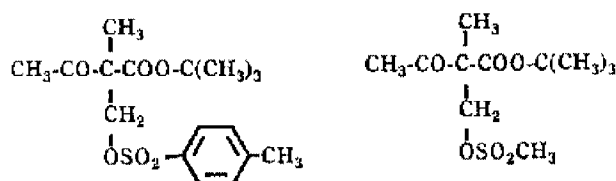
むが、発生した酸自体が自己分解を誘起するため、ここで発生する酸の強度は、酸解離定数、 pK_a として3以下であるのが好ましく、特に2以下であるのが好ましい。

酸増殖剤の具体例としては、特開平10-1508号公報の段落番号0203～0223、特開平10-282642号公報の段落番号0016～0055、および、特表平9-512498号公報第39頁12行目～第47頁2行目に記載の化合物を挙げることができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

本発明で用いることができる酸増殖剤としては、酸発生剤から発生した酸によって分解し、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、フェニルホスホン酸などの pK_a が3以下の酸を発生させる化合物を挙げることができる。

具体的には

[化27]



等を挙げることができる。

酸増殖剤の感光性組成物への含有量は、光酸発生剤100質量部に対して、10～1,000質量部とするのが、露光部と未露光部との溶解コントラストの観点から好ましく、20～500質量部とするのがさらに好ましい。

[0137] [現像促進剤]

本発明の感光性樹脂組成物は、現像促進剤を含有することができる。

現像促進剤としては、特開2012-042837号公報の段落番号0171～0172の記載を参酌でき、かかる内容は本願明細書に組み込まれる。

[0138] 現像促進剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用することも可能である。

本発明の感光性樹脂組成物における現像促進剤の添加量は、感度と残膜率の観点から、感光性組成物の全固形分 100 質量部に対し、0～30 質量部が好ましく、0.1～20 質量部がより好ましく、0.5～10 質量部であることが最も好ましい。

また、その他の添加剤としては特開 2012-8223 号公報の段落番号 0120～0121 に記載の熱ラジカル発生剤、WO2011/136074A1 に記載の窒素含有化合物および熱酸発生剤も用いることができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0139] <感光性樹脂組成物の調製方法>

各成分を所定の割合でかつ任意の方法で混合し、攪拌溶解して感光性樹脂組成物を調製する。例えば、成分を、それぞれ予め溶剤に溶解させた溶液とした後、これらを所定の割合で混合して樹脂組成物を調製することもできる。以上のように調製した組成物溶液は、孔径 0.2 μm のフィルター等を用いてろ過した後に、使用に供することもできる。

[0140] [パターンの製造方法]

次に、本発明のパターンの製造方法を説明する。

本発明の硬化膜の製造方法は、以下の (1)～(5) の工程を含むことが好ましい。

- (1) 本発明の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する工程；
- (2) 塗布された感光性樹脂組成物から溶剤を除去する工程；
- (3) 溶剤が除去された感光性樹脂組成物を活性光線により露光する工程；
- (4) 露光された感光性樹脂組成物を水性現像液により現像する工程；
- (5) 形成されたレジストパターンをマスクとして上記基板をエッチングする工程。

以下に各工程を順に説明する。

- [0141] (1) の塗布工程では、本発明の感光性樹脂組成物を基板上に塗布して溶剤を含む湿潤膜とすることが好ましい。感光性樹脂組成物を基板へ塗布す

る前にアルカリ洗浄やプラズマ洗浄といった基板の洗浄を行うことが好ましく、さらに基板洗浄後にヘキサメチルジシラザンで基板表面を処理することがより好ましい。この処理を行うことにより、感光性樹脂組成物の基板への密着性が向上する傾向にある。ヘキサメチルジシラザンで基板表面を処理する方法としては、特に限定されないが、例えば、ヘキサメチルジシラザン蒸気の中に基板を晒しておく方法等が挙げられる。

上記の基板としては、無機基板、樹脂、樹脂複合材料などが挙げられ、例えばクロム膜、モリブデン膜、モリブデン合金膜、タンタル膜、タンタル合金膜、酸化錫をドーピングした酸化インジウム（ITO）膜や酸化錫膜、Ni、Cu、Fe、Alなどのメタル基板；石英、ガラス、窒化珪素膜、シリコン、窒化シリコン、ポリシリコン、酸化シリコン、アモルファスシリコン膜、SOG、半導体素子製造用のシリコンウェーハ、液晶素子製造用のガラス角基板などのシリコン基板；紙、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム、有機EL表示装置に用いられるその他のポリマー基板などのポリマー基板；セラミック材料、Ti基板、Al基板などを用いることができる。その中でも本発明では、ITO基板、モリブデン基板、シリコン基板、Cu基板、または、Al基板であることが好ましく、ITO基板、モリブデン基板またはシリコン基板であることがより好ましく、ITO基板であることがさらに好ましい。

基板の形状は、板状でもよいし、ロール状でもよい。

基板への塗布方法は特に限定されず、例えば、スリットコート法、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法、流延塗布法、スリットアンドスピニング等の方法を用いることができる。さらに、特開2009-145395号公報に記載されているような、所謂ブリュエット法を適用することも可能である。

塗布したときのウェット膜厚は特に限定されるものではなく、用途に応じた膜厚で塗布することができるが、通常は0.5～10 μ mの範囲で使用される。

[0142] (2) の溶剤除去工程では、塗布された上記の膜から、減圧（バキューム）および／または加熱により、溶剤を除去して基板上に乾燥塗膜を形成させる。溶剤除去工程の加熱条件は、好ましくは 70～130℃で 30～300 秒間程度である。温度と時間が上記範囲である場合、パターンの密着性がより良好で、且つ残渣もより低減できる傾向にある。

[0143] (3) の露光工程では、塗膜を設けた基板に所定のパターンを有するマスクを介して、活性光線を照射する。この工程では、光酸発生剤が分解し酸が発生する。発生した酸の触媒作用により、塗膜成分中に含まれる酸分解性基が加水分解されて、カルボキシル基またはフェノール性水酸基が生成する。

活性光線による露光光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、LED 光源、エキシマレーザー発生装置などを用いることができ、g 線（436 nm）、i 線（365 nm）、h 線（405 nm）などの波長 300 nm 以上 450 nm 以下の波長を有する活性光線が好ましく使用できる。また、必要に応じて長波長カットフィルター、短波長カットフィルター、バンドパスフィルターのような分光フィルターを通して照射光を調整することもできる。

露光装置としては、ミラープロジェクションアライナー、ステッパー、スキャナー、プロキシミティ、コンタクト、マイクロレンズアレイ、レーザー露光、など各種方式の露光機を用いることができる。

酸触媒の生成した領域において、上記の加水分解反応を加速させるために、露光後加熱処理：Post Exposure Bake（以下、「PEB」ともいう。）を行うことができる。PEB により、酸分解性基からのカルボキシル基またはフェノール性水酸基の生成を促進させることができる。PEB を行う場合の温度は、30℃以上 130℃以下であることが好ましく、40℃以上 110℃以下がより好ましく、50℃以上 100℃以下が特に好ましい。

ただし、本発明における酸分解性基は、酸分解の活性化エネルギーが低く、露光による酸発生剤由来の酸により容易に分解し、カルボキシル基または

フェノール性水酸基を生じるため、必ずしもPEBを行うことなく、現像によりポジ画像を形成することもできる。

[0144] (4)の工程で使用する現像液には、塩基性化合物が含まれることが好ましい。塩基性化合物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩類；重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウムなどのアルカリ金属重炭酸塩類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリンヒドロキシド等のアンモニウムヒドロキシド類；ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの水溶液を使用することができる。また、上記アルカリ類の水溶液にメタノールやエタノールなどの水溶性有機溶剤や界面活性剤を適当量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

[0145] 現像液のpHは、好ましくは10.0～14.0である。

現像時間は、好ましくは30～180秒間であり、また、現像の手法は液盛り法、ディップ法等の何れでもよい。現像後は、流水洗浄を30～90秒間行い、所望のパターンを形成させることができる。

[0146] (5)の工程で、レジストパターンをマスクとして上記基板をエッチングする方法としては特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

[0147] 本発明のパターンの製造方法は、(6)上記レジストパターンを剥離する工程を含んでいてもよい。上記レジストパターンを剥離方法としては特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。また、プラズマ処理または薬品処理によりレジストパターンを除去してもよい。

[0148] [硬化膜]

本発明では、(4)現像する工程後、現像により得られた未露光領域に対応するパターンについて、ホットプレートやオーブン等の加熱装置を用いて、所定の温度、例えば、180～250℃で所定の時間、例えばホットプレート上なら5～60分間、オーブンならば30～90分間、加熱処理をすることにより、耐熱性、硬度等に優れた保護膜や層間絶縁膜等の硬化膜を形成

することができる。

また、加熱処理を行う際は、窒素雰囲気下で行うことにより、硬化膜の透明性を向上させることもできる。

なお、加熱処理に先立ち、硬化膜がパターン状に形成した基板に活性光線により再露光した後、加熱することが好ましい。

[0149] すなわち、本発明の硬化膜を形成するには、現像する工程と熱硬化する工程の間に、活性光線により再露光する工程を含むことが好ましい。

再露光する工程における露光は、上記露光する工程と同様の手段により行えばよいが、上記再露光する工程では、基板の本発明の感光性樹脂組成物により膜が形成された側に対し、全面露光を行うことが好ましい。再露光する工程の好ましい露光量としては、 $100 \sim 1,000 \text{ mJ/cm}^2$ である。

[0150] [パターン]

本発明のパターンは、本発明の感光性樹脂組成物を硬化して得られたレジストパターンをマスクとして用いて、上記基板をエッチングして得られたパターンである。本発明のパターンは、ITOパターン、モリブデンパターンまたはシリコンパターンとして好ましく用いることができ、ITOパターンとしてより好ましく用いることができる。

本発明の感光性樹脂組成物は感度、解像性および露光マージンに優れるため、矩形性に優れたレジストパターンが得られる。本発明のパターンは、上記レジストパターンを用いる本発明のパターンの製造方法で得られるため、微細加工することができ、有機EL表示装置や液晶表示装置を高精細な表示特性とすることができる。

[0151] [液晶表示装置]

本発明の液晶表示装置は、本発明の硬化膜を具備することを特徴とする。

本発明の液晶表示装置としては、上記本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成される平坦化膜や層間絶縁膜を有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとる公知の液晶表示装置を挙げることができる。

例えば、本発明の液晶表示装置が具備するTFT (Thin-Film

Transistor) の具体例としては、アモルファスシリコン-TFT、低温ポリシリコン-TFT、酸化物半導体TFT等が挙げられる。本発明の硬化膜は電気特性に優れるため、これらのTFTに組み合わせて好ましく用いることができる。

また、本発明の液晶表示装置が取りうる液晶駆動方式としてはTN (Twisted Nematic) 方式、VA (Vertical Alignment) 方式、IPS (In-Plane-Switching) 方式、FFS (Frings Field Switching) 方式、OCB (Optical Compensated Bend) 方式などが挙げられる。

パネル構成においては、COA (Color Filter on Array) 方式の液晶表示装置でも本発明の硬化膜を用いることができ、例えば、特開2005-284291号公報の有機絶縁膜(115)や、特開2005-346054号公報の有機絶縁膜(212)として用いることができる。

また、本発明の液晶表示装置が取りうる液晶配向膜の具体的な配向方式としてはラビング配向法、光配向方などが挙げられる。また、特開2003-149647号公報や特開2011-257734号公報に記載のPSA (Polymer Sustained Alignment) 技術によってポリマー配向支持されていてもよい。

また、本発明の感光性樹脂組成物および本発明の硬化膜は、上記用途に限定されず種々の用途に使用することができる。例えば、平坦化膜や層間絶縁膜以外にも、カラーフィルターの保護膜や、液晶表示装置における液晶層の厚みを一定に保持するためのスペーサーや固体撮像素子においてカラーフィルター上に設けられるマイクロレンズ等に好適に用いることができる。

図1は、アクティブマトリックス方式の液晶表示装置10の一例を示す概念的断面図である。このカラー液晶表示装置10は、背面にバックライトユニット12を有する液晶パネルであって、液晶パネルは、偏光フィルムが貼

り付けられた２枚のガラス基板１４，１５の間に配置されたすべての画素に対応するＴＦＴ１６の素子が配置されている。ガラス基板上に形成された各素子には、硬化膜１７中に形成されたコンタクトホール１８を通して、画素電極を形成するＩＴＯ透明電極１９が配線されている。ＩＴＯ透明電極１９の上には、液晶２０の層とブラックマトリックスを配置したＲＧＢカラーフィルター２２が設けられている。

バックライトの光源としては、特に限定されず公知の光源を用いることができる。例えば白色ＬＥＤ、青色・赤色・緑色などの多色ＬＥＤ、蛍光灯（冷陰極管）、有機ＥＬなどを挙げる事ができる。

また、液晶表示装置は、３Ｄ（立体視）型のものとしたり、タッチパネル型のものとしたりすることも可能である。さらにフレキシブル型にすることも可能であり、特開２０１１－１４５６８６号公報の第２相間絶縁膜（４８）や、特開２００９－２５８７５８号公報の相間絶縁膜（５２０）として用いることができる。

[0152] [有機ＥＬ表示装置]

本発明の有機ＥＬ表示装置は、本発明の硬化膜を具備することを特徴とする。

本発明の有機ＥＬ表示装置としては、上記本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成される平坦化膜や層間絶縁膜を有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとる公知の各種有機ＥＬ表示装置や液晶表示装置を挙げることができる。

例えば、本発明の有機ＥＬ表示装置が具備するＴＦＴ（Thin-Film Transistor）の具体例としては、アモルファスシリコン－ＴＦＴ、低温ポリシリコン－ＴＦＴ、酸化物半導体ＴＦＴ等が挙げられる。本発明の硬化膜は電気特性に優れるため、これらのＴＦＴに組み合わせて好ましく用いることができる。

図２は、有機ＥＬ表示装置の一例の構成概念図である。ボトムエミッション型の有機ＥＬ表示装置における基板の模式的断面図を示し、平坦化膜４を

有している。

ガラス基板 6 上にボトムゲート型の T F T 1 を形成し、この T F T 1 を覆う状態で Si_3N_4 から成る絶縁膜 3 が形成されている。絶縁膜 3 に、ここでは図示を省略したコンタクトホールを形成した後、このコンタクトホールを介して T F T 1 に接続される配線 2（高さ $1.0\ \mu\text{m}$ ）が絶縁膜 3 上に形成されている。配線 2 は、T F T 1 間または、後の工程で形成される有機 E L 素子と T F T 1 とを接続するためのものである。

さらに、配線 2 の形成による凹凸を平坦化するために、配線 2 による凹凸を埋め込む状態で絶縁膜 3 上に平坦化層 4 が形成されている。

平坦化膜 4 上には、ボトムエミッション型の有機 E L 素子が形成されている。すなわち、平坦化膜 4 上に、I T O からなる第一電極 5 が、コンタクトホール 7 を介して配線 2 に接続させて形成されている。また、第一電極 5 は、有機 E L 素子の陽極に相当する。

第一電極 5 の周縁を覆う形状の絶縁膜 8 が形成されており、この絶縁膜 8 を設けることによって、第一電極 5 とこの後の工程で形成する第二電極との間のショートを防止することができる。

さらに、図 2 には図示していないが、所望のパターンマスクを介して、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層を順次蒸着して設け、次いで、基板上方の全面に A l から成る第二電極を形成し、封止用ガラス板と紫外線硬化型エポキシ樹脂を用いて貼り合わせることで封止し、各有機 E L 素子にこれを駆動するための T F T 1 が接続されてなるアクティブマトリックス型の有機 E L 表示装置が得られる。

[0153] 本発明の感光性樹脂組成物は、硬化性および硬化膜特性に優れるため、M E M S デバイスの構造部材として、本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成されたレジストパターンを隔壁としたり、機械駆動部品の一部として組み込んで使用される。このような M E M S 用デバイスとしては、例えば S A W フィルター、B A W フィルター、ジャイロセンサー、ディスプレイ用マイクロシャッター、イメージセンサー、電子ペーパー、インクジェットヘッド、バ

イオチップ、封止剤等の部品が挙げられる。より具体的な例は、特表2007-522531号公報、特開2008-250200号公報、特開2009-263544号公報等に例示されている。

- [0154] 本発明の感光性樹脂組成物は、平坦性や透明性に優れるため、例えば特開2011-107476号公報の図2に記載のバンク層(16)および平坦化膜(57)、特開2010-9793号公報の図4(a)に記載の隔壁(12)および平坦化膜(102)、特開2010-27591号公報の図10に記載のバンク層(221)および第3層間絶縁膜(216b)、特開2009-128577号公報の図4(a)に記載の第2層間絶縁膜(125)および第3層間絶縁膜(126)、特開2010-182638号公報の図3に記載の平坦化膜(12)および画素分離絶縁膜(14)などの形成に用いることもできる。

実施例

- [0155] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

- [0156] 以下の合成例において、以下の符号はそれぞれ以下の化合物を表す。

MAEVE: メタクリル酸1-エトキシエチル

MATHF: メタクリル酸テトラヒドロ-2H-フラン-2-イル

PHS: パラヒドロキシスチレン

MAA: メタクリル酸(和光純薬工業社製)

HEMA: ヒドロキシエチルメタクリレート(和光純薬社製)

EDM: (ジエチレングリコールエチルメチルエーテル)(東邦化学工業社製)

BzMA: (ベンジルメタクリレート)(和光純薬社製)

- [0157] (合成例1: 重合体1の合成)

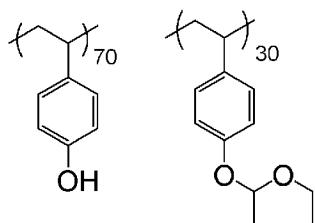
アルカリ可溶性樹脂(VP-8000 日本曹達(株)社製) 20g およ

びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）320 g をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。含水が十分低くなったことを確認した後、エチルビニルエーテル24 g およびp-トルエンスルホン酸0.35 gを加え、室温にて1時間攪拌した。そこへトリエチルアミンを0.28 g加えて反応を止めた。反応液に酢酸エチルを添加、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、酸分解性基で保護されたアルカリ可溶性樹脂である重合体1を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は11,000であった。また、多分散度は、1.13であった。

重合体1の構造は、p-ヒドロキシスチレンの1-エトキシエチル保護体／p-ヒドロキシスチレン共重合体（30モル％／70モル％）である。

[化28]

重合体1



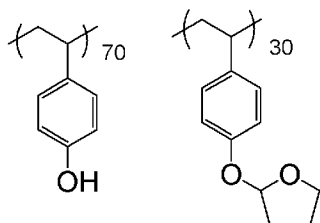
[0158]（合成例2：重合体2の合成）

アルカリ可溶性樹脂（VP-8000 日本曹達（株）社製）15.6 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）100 g をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。含水が十分低くなったことを確認した後、2,3-ジヒドロフラン2.7 g およびp-トルエンスルホン酸0.015 gを加え、室温にて2時間攪拌した。そこへトリエチルアミンを0.090 g加えて反応を止めた。反応液に酢酸エチルを添加、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水を留去し、保護率25モル％の可溶性樹脂である重合体2を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は12,000であった。また、多分散度は、1.13であった。

重合体 2 の構造は、p-ヒドロキシスチレンの 2-テトラヒドロフラニル保護体／p-ヒドロキシスチレン共重合体（30 モル％／70 モル％）である。

[化29]

重合体 2



[0159] <重合体 3 の合成>

重合体 3 を以下のごとく合成した。

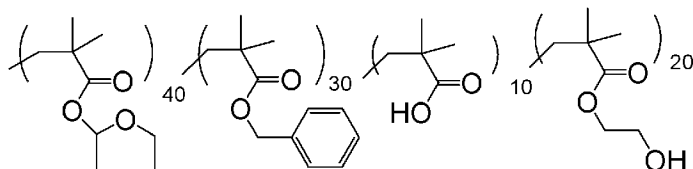
エチルビニルエーテル 144.2 部（2 モル当量）にフェノチアジン 0.5 部を添加し、反応系中を 10℃以下に冷却しながらメタクリル酸 86.1 部（1 モル当量）を滴下後、室温（25℃）で 4 時間攪拌した。p-トルエンスルホン酸ピリジニウム 5.0 部を添加後、室温で 2 時間攪拌し、一夜室温放置した。反応液に炭酸水素ナトリウム 5 部および硫酸ナトリウム 5 部を添加し、室温で 1 時間攪拌し、不溶物を濾過後 40℃以下で減圧濃縮し、残渣の黄色油状物を減圧蒸留して沸点（b.p.）43～45℃／7 mmHg 留分のメタクリル酸 1-エトキシエチル（MAEVE）134.0 部を無色油状物として得た。

得られたメタクリル酸 1-エトキシエチル（63.28 部（0.4 モル当量））、BzMA（52.83 部（0.3 モル当量））、MAA（8.61 部（0.1 モル当量））、HEMA（26.03 部（0.2 モル当量））および EDM（110.8 部）の混合溶液を窒素気流下、70℃に加熱した。この混合溶液を攪拌しながら、ラジカル重合開始剤 V-65（商品名、和光純薬工業（株）製、4 部）および EDM（100.0 部）の混合溶液を 2.5 時間かけて滴下した。滴下が終了してから、70℃で 4 時間反応させることにより、重合体の EDM 溶液（固形分濃度：40%）を得た。

得られた重合体 3 のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した重量平均分子量は、15,000 であった。

[化30]

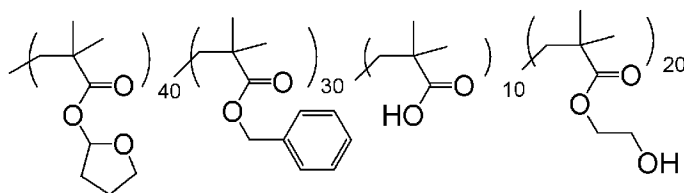
重合体 3 :



[0160] 重合体 3 の合成と同様にして、重合体 4 も合成した。

[化31]

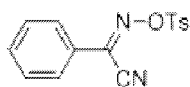
重合体 4



[0161] (光酸発生剤)

PAG-1 : 特表 2002-528451 号公報の段落 0108 に記載の方法に従って合成した。

[化32]

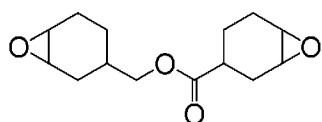


Ts 部分はトシル基を表す。

[0162] (脂環式エポキシ化合物)

C1 : 下記化合物 (製造元 : ダイセル化学工業株式会社製、品番 : セロキサイド 2021P)

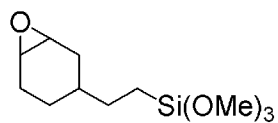
[化33]



C2 : 下記化合物 (製造元 : 信越化学工業株式会社製、品番 : KBM-3)

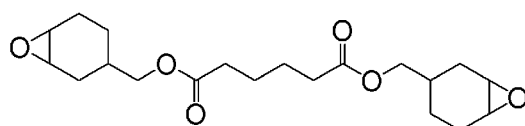
03)

[化34]



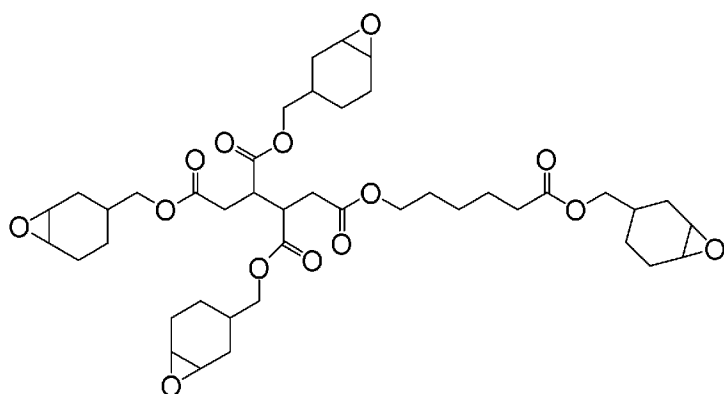
C3：下記化合物（製造元：ダイセル化学工業株式会社製、品番：セロキサイド2081）

[化35]



C4：下記化合物（製造元：ダイセル化学工業株式会社製、品番：エポリードGT-401）

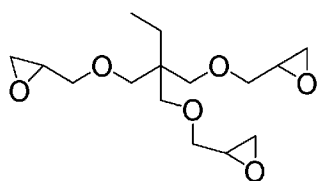
[化36]



C5：157S65（製造元：三菱化学株式会社製）

C6：下記化合物（ナガセケムテックス株式会社製、品番：EX-321L）

[化37]



[0163] (溶剤)

PGMEA : メトキシプロピルアセテート (昭和電工社製)

PGDA : 1, 2-プロパンジオールジアセテート (沸点 190℃、製造元 : 株式会社ダイセル社製 品番 : PGDA)

1, 3-BGDA : 1, 3-ブタンジオールジアセテート (沸点 232℃、製造元 : 株式会社ダイセル社製 品番 : 1, 3-BGDA)

1, 6-HDDA : 1, 6-ヘキサジオールジアセテート (沸点 260℃、製造元 : 株式会社ダイセル社製 品番 : 1, 6-HDDA)

DRA-150 : トリアセチン (沸点 260℃、製造元 : 株式会社ダイセル社製 品番 : DRA-150)

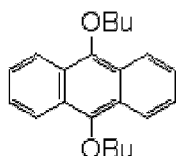
DPNB : ジプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテル (沸点 229℃、製造元 : 株式会社ダイセル社製 品番 : DPNB)

BDGAC : ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート (沸点 247℃、製造元 : 株式会社ダイセル社製 品番 : DPNB)

[0164] (増感剤)

G-1 (製造元 : 川崎化成工業製、品番 : 9, 10-ジブトキシアントラセン)

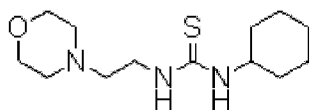
[化38]



[0165] (塩基性化合物)

H-1 : (製造元 : 東洋化成工業製、品番 : CMTU)

[化39]



[0166] (感光性樹脂組成物の調整)

下記表に示す組成となるように、各成分を溶解混合し、口径 0.2 μm の

ポリテトラフルオロエチレン製フィルターで濾過して、実施例および比較例の感光性樹脂組成物を得た。尚、配合比は下記表のとおりとした。

・ (A) 重合体 表に示す割合 (重量比) で、(A 1) と (A 2) をブレンドした。

・ (B) 光酸発生剤 (A) 重合体 100 重量部に対し、3.0 重量%

・ 脂環式エポキシ化合物 (A) 重合体 100 重量部に対し、下記表に記載の通りの量を配合した。

・ (D 1) 溶剤 全溶剤に対して、下記表に記載の通りの量を配合した。

・ (D 2) 溶剤 不揮発分が組成物に対して 20 重量%となるように調製した。

・ 塩基性化合物 (A) 重合体 100 重量部に対し、0.2 重量%

・ 増感剤 (A) 重合体 100 重量部に対し、3.0 重量%

[0167] 以上により得られた各実施例、各比較例の感光性樹脂組成物について、以下に示す各評価を行った。

[0168] <感度の評価>

洗浄、HMDS 処理したガラス基板に 1.3 μm の膜厚で塗布し、マスクを介して露光現像し 10 μm のラインアンドスペースパターンがちょうど 10 μm となる露光量を最適露光量として感度を評価した。3 以上が実用レベルである。

1 : 100 mJ / cm^2 以上の露光量を必要

2 : 50 mJ / cm^2 以上 100 mJ / cm^2 未満の露光量が必要

3 : 20 mJ / cm^2 以上 50 mJ / cm^2 未満の露光量が必要

4 : 10 mJ / cm^2 以上 20 mJ 未満の露光量

5 : 10 mJ / cm^2 未満の露光量

[0169] <線幅安定性の評価>

洗浄、HMDS 処理したガラス基板に 1.3 μm の膜厚で塗布し、マスクを介して 10 μm のラインアンドスペースパターンがちょうど 10 μm とな

る露光量にて露光、現像し、かかるラインアンドスペースパターン付き基板を10枚準備し、基板1枚ごとに10点、光学式計測器ZYGO New View 7200 (ZYGO corp. 製) にて、 $10\mu\text{m}$ のライン幅を測定し、計100点の実測線幅の標準偏差 (σ) を計算した。評価基準は下記の通りであり、3以上が実用レベルである。

- 1 : 標準偏差 σ が $0.4\mu\text{m}$ 以上
- 2 : 標準偏差 σ が $0.2\mu\text{m}$ 以上、 $0.4\mu\text{m}$ 未満
- 3 : 標準偏差 σ が $0.15\mu\text{m}$ 以上、 $0.25\mu\text{m}$ 未満
- 4 : 標準偏差 σ が $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $0.15\mu\text{m}$ 未満
- 5 : 標準偏差 σ が $0.1\mu\text{m}$ 未満

[0170] <解像度の評価>

洗浄、HMDS処理したガラス基板に $1.3\mu\text{m}$ の膜厚で塗布し、マスクを介して露光現像し、ラインアンドスペースパターンのうち解像しうる最も小さなパターンを解像度とした。3以上が実用レベルである。

- 1 : 解像度が $5\mu\text{m}$ 以上
- 2 : $3.0\mu\text{m}$ が解像するが $2.5\mu\text{m}$ は解像しない
- 3 : $2.5\mu\text{m}$ が解像するが $2.0\mu\text{m}$ は解像しない
- 4 : $2.0\mu\text{m}$ が解像するが $1.5\mu\text{m}$ は解像しない
- 5 : $1.5\mu\text{m}$ が解像する。

[0171] <矩形性の評価>

洗浄、HMDS処理したガラス基板に $1.3\mu\text{m}$ の膜厚で塗布し、マスクを介して $10\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンがちょうど $10\mu\text{m}$ となる露光量にて露光、現像して形成した基板を、ホットプレートを用いて 140°C の温度で3分間Post Bakeし、 $3\mu\text{m}$ のL & Sの画素のテーパ角度を測定しこれを矩形性とした。3以上が実用レベルである。

- 1 : テーパー角度が 30° 未満
- 2 : テーパー角度が 30° 以上 45° 未満
- 3 : テーパー角度が 45° 以上 60° 未満

4 : テーパー角度が 60° 以上 75° 未満

5 : テーパー角度が 75° 以上

[0172]

[表1]

ボジ型感光性組成物															評価			
(A) 重合体成分				(B) 光酸発生剤	(C) 脂環式エポキシ化合物			(D1) 溶剤		(D2) 溶剤	(G) 増感剤	(H) 塩基性化合物	感度	線幅安定性	解像力	矩形性		
					化合物	重量%	溶剤	重量%										
実施例1	重合体1			PAG-1	C1	0.5	1,3-BGDA	3	PGMEA	G-1	H-1	3	5	5	5	5		
実施例2	重合体2			PAG-1	C1	0.5	1,3-BGDA	3	PGMEA	G-1	H-1	3	5	5	5	5		
実施例3	重合体1	重合体2	1:1	PAG-1	C1	0.5	1,3-BGDA	3	PGMEA	G-1	H-1	3	5	5	5	5		
実施例4	重合体1	重合体3	1:1	PAG-1	C1	0.5	1,3-BGDA	3	PGMEA	G-1	H-1	4	5	5	5	4		
実施例5	重合体1	重合体4	1:1	PAG-1	C1	0.1	1,3-BGDA	3	PGMEA	G-1	H-1	5	4	4	5	5		
実施例6	重合体1	重合体4	1:1	PAG-1	C1	0.5	1,3-BGDA	3	PGMEA	G-1	H-1	4	5	5	5	5		
実施例7	重合体1	重合体4	1:1	PAG-1	C1	2.0	1,3-BGDA	3	PGMEA	G-1	H-1	3	5	5	5	4		
実施例8	重合体1	重合体4	1:1	PAG-1	C1	0.5	PGDA	3	PGMEA	G-1	H-1	3	5	5	5	5		
実施例9	重合体1	重合体4	1:1	PAG-1	C1	0.5	HDDA	3	PGMEA	G-1	H-1	4	5	5	5	5		
実施例10	重合体1	重合体4	1:1	PAG-1	C1	0.5	DRA-150	3	PGMEA	G-1	H-1	4	5	5	5	5		
実施例11	重合体1	重合体4	1:1	PAG-1	C2	0.5	1,3-BGDA	3	PGMEA	G-1	H-1	4	5	4	4	4		
実施例12	重合体1	重合体4	1:1	PAG-1	C3	0.5	1,3-BGDA	3	PGMEA	G-1	H-1	4	5	5	5	4		
実施例13	重合体1	重合体4	1:1	PAG-1	C4	0.5	1,3-BGDA	3	PGMEA	G-1	H-1	4	4	4	4	4		
実施例14	重合体2	重合体3	1:1	PAG-1	C1	0.5	1,3-BGDA	3	PGMEA	G-1	H-1	4	5	5	5	4		
実施例15	重合体2	重合体4	1:1	PAG-1	C1	0.5	1,3-BGDA	3	PGMEA	G-1	H-1	4	5	5	5	5		
比較例1	重合体1	重合体4	1:1	PAG-1					PGMEA	G-1	H-1	5	1	4	4	4		
比較例2	重合体1	重合体4	1:1	PAG-1	C1	0.5			PGMEA	G-1	H-1	2	4	5	5	5		
比較例3	重合体1	重合体4	1:1	PAG-1	C1	0.5	DPNB	3	PGMEA	G-1	H-1	4	4	2	2	2		
比較例4	重合体1	重合体4	1:1	PAG-1	C1	0.5	BGDAC	3	PGMEA	G-1	H-1	2	4	4	3	3		
比較例5	重合体1	重合体4	1:1	PAG-1	C5	0.5			PGMEA	G-1	H-1	4	1	4	4	4		
比較例6	重合体1	重合体4	1:1	PAG-1	C5	2.0			PGMEA	G-1	H-1	3	1	4	5	5		
比較例7	重合体1	重合体4	1:1	PAG-1	C6	0.5			PGMEA	G-1	H-1	4	1	4	4	4		
比較例8	重合体1	重合体4	1:1	PAG-1	C6	2.0			PGMEA	G-1	H-1	4	1	4	4	3		
比較例9		重合体4		PAG-1					PGMEA	G-1	H-1	5	1	2	3	3		
比較例10		重合体4		PAG-1	C1	0.5			PGMEA	G-1	H-1	3	3	3	3	1		

[0173] 上記表に示されるように、各実施例の感光性樹脂組成物は、各比較例の感光性樹脂組成物との対比において、感度、解像性、および矩形性のいずれかの評価についても優れた結果が得られたことがわかった。

[0174] (実施例 16)

<有機 EL 表示装置>

I T O パターンを具備する有機 EL 表示装置を以下の方法で作製した (図 1 参照)。

ガラス基板 6 上にボトムゲート型の T F T 1 を形成し、この T F T 1 を覆う状態で Si_3N_4 から成る絶縁膜 3 を形成した。次に、この絶縁膜 3 に、ここでは図示を省略したコンタクトホールを形成した後、このコンタクトホールを介して T F T 1 に接続される配線 2 (高さ $1.0\ \mu\text{m}$) を絶縁膜 3 上に形成した。この配線 2 は、T F T 1 間または、後の工程で形成される有機 EL 素子と T F T 1 とを接続するためのものである。

[0175] さらに、配線 2 の形成による凹凸を平坦化するために、配線 2 による凹凸を埋め込む状態で絶縁膜 3 上へ平坦化膜 4 を形成した。絶縁膜 3 上への平坦化膜 4 の形成は、特開 2009-98616 号公報の実施例 1 に記載の感光性樹脂組成物を基板上にスピン塗布し、ホットプレート上でプリベーク ($90^\circ\text{C} \times 2\text{分}$) した後、マスク上から高圧水銀灯を用いて i 線 (365nm) を $45\text{mJ}/\text{cm}^2$ (照度 $20\text{mW}/\text{cm}^2$) 照射した後、アルカリ水溶液にて現像してパターンを形成し、 230°C で 60 分間の加熱処理を行った。

感光性樹脂組成物を塗布する際の塗布性は良好で、露光、現像、焼成の後に得られた硬化膜には、しわやクラックの発生は認められなかった。さらに、配線 2 の平均段差は 500nm 、作製した平坦化膜 4 の膜厚は $2,000\text{nm}$ であった。

[0176] 次に、得られた平坦化膜 4 上に、ボトムエミッション型の有機 EL 素子を形成した。まず、平坦化膜 4 上に、I T O からなる第一電極 5 を、コンタクトホール 7 を介して配線 2 に接続させて形成した。その後、実施例 1 の感光性樹脂組成物を I T O 基板上にスピン塗布し、ホットプレート上でプリベーク

ク（ $90^{\circ}\text{C} \times 2\text{分}$ ）した後、マスク上から高圧水銀灯を用いて i 線（ 365nm ）を $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ （照度 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ ）照射した後、アルカリ水溶液にて現像してパターンを形成した。その後、エッチング工程前に 140°C で3分間のポストバーク加熱処理を行った。このレジストパターンをマスクとして、ITOエッチャント（3%シュウ酸水溶液）に $40^{\circ}\text{C}/1\text{min}$ 浸漬させることで、ウエットエッチングによりITOのパターン加工を行った。その後、レジスト剥離液（MS2001、富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）に $70^{\circ}\text{C}/7\text{min}$ 浸漬させて上記レジストパターンを剥離した。こうして得られた第一電極5は、有機EL素子の陽極に相当する。

[0177] 次に、第一電極5の周縁を覆う形状の絶縁膜8を形成した。絶縁膜8には、特開2009-98616号公報の実施例1に記載の感光性樹脂組成物を用い、上記と同様の方法で絶縁膜8を形成した。この絶縁膜8を設けることによって、第一電極5とこの後の工程で形成する第二電極との間のショートを防止することができる。

[0178] さらに、真空蒸着装置内で所望のパターンマスクを介して、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層を順次蒸着して設けた。次いで、基板上方の全面にA1から成る第二電極を形成した。得られた上記基板を蒸着機から取り出し、封止用ガラス板と紫外線硬化型エポキシ樹脂を用いて貼り合わせることで封止した。

[0179] 以上のようにして、各有機EL素子にこれを駆動するためのTF1が接続してなるアクティブマトリックス型のITOパターンを具備する有機EL表示装置が得られた。駆動回路を介して電圧を印加したところ、良好な表示特性を示し、信頼性の高い有機EL表示装置であることが分かった。

[0180] （実施例17）

<液晶表示装置>

ITOパターンを具備する液晶表示装置を以下の方法で作製した。

特許第3321003号公報の図1に記載のアクティブマトリクス型液晶

表示装置において、画素電極 4 を実施例 1 の感光性樹脂組成物をマスクとして用い形成し、実施例 17 の液晶表示装置を得た。

すなわち、上記実施例 16 における有機 EL 表示装置の第一電極 5 の形成方法と同様の方法で、画素電極 4 を形成した。

[0181] 得られた ITO パターンを具備する液晶表示装置に対して、駆動電圧を印加したところ、良好な表示特性を示し、信頼性の高い液晶表示装置であることが分かった。

符号の説明

- [0182] 1 : TFT (薄膜トランジスター)
2 : 配線
3 : 絶縁膜
4 : 平坦化膜
5 : 第一電極
6 : ガラス基板
7 : コンタクトホール
8 : 絶縁膜
10 : 液晶表示装置
12 : バックライトユニット
14, 15 : ガラス基板
16 : TFT
17 : 硬化膜
18 : コンタクトホール
19 : ITO 透明電極
20 : 液晶
22 : カラーフィルター

請求の範囲

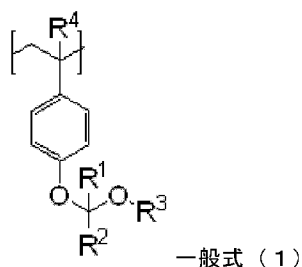
[請求項1] (A 1) 下記一般式 (1) で表される構成単位 (a 1) を有する重合体を含む重合体成分、

(B) 光酸発生剤、

(C) 脂環式エポキシ化合物、および

(D 1) 分子内にアセテート構造を 2 つ以上含有する溶剤、
を含有する感光性樹脂組成物。

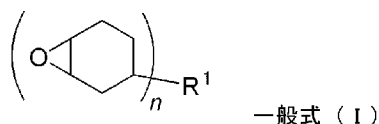
[化1]



(一般式 (1) 中、R¹およびR²は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、少なくともR¹およびR²のいずれか一方がアルキル基またはアリール基である；R³はアルキル基またはアリール基を表し、R¹またはR²と、R³とが連結して環状エーテルを形成してもよい；R⁴は水素原子またはメチル基を表す。)

[請求項2] 前記 (C) 脂環式エポキシ化合物が、下記一般式 (I) で表される化合物である、請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

[化2]



(一般式 (1) 中、n は 1 ～ 4 の整数を表す。R¹は炭素数 1 ～ 15 の有機基を表す。)

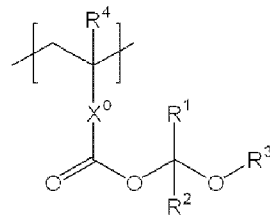
[請求項3] 前記一般式 (I) で表される化合物中の n が 1 または 2 である、請求項 2 に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項4] さらに、(A 2) 酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位 (a 4) を有する重合体成分を含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項5] 前記構成単位 (a 4) が、下記一般式 (A 2') で表される構成単位である、請求項 4 に記載の感光性樹脂組成物。

[化3]

一般式 (A 2')



(一般式 (A 2') 中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、少なくとも R^1 および R^2 のいずれか一方がアルキル基またはアリール基であり、 R^3 はアルキル基またはアリール基を表し、 R^1 または R^2 と、 R^3 とが連結して環状エーテルを形成してもよく、 R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 X^0 は単結合またはアリーレン基を表す。)

[請求項6] 前記 (C) 脂環式エポキシ化合物の含有量が、全固形分量に対して 0.05 ～ 5 質量%である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項7] 前記 (D 1) 分子内にアセテート構造を 2 つ以上含有する溶剤と、(D 1) 分子内にアセテート構造を 2 つ以上含有する溶剤と異なる他の溶剤 (D 2) とを含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

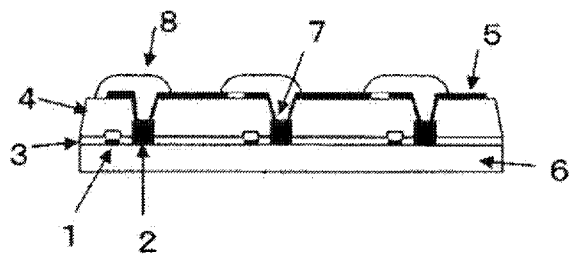
[請求項8] 前記 (D 1) 分子内にアセテート構造を 2 つ以上含有する溶剤の沸点が、130℃以上300℃未満である、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項9] 前記 (D 1) 分子内にアセテート構造を 2 つ以上含有する溶剤の含有

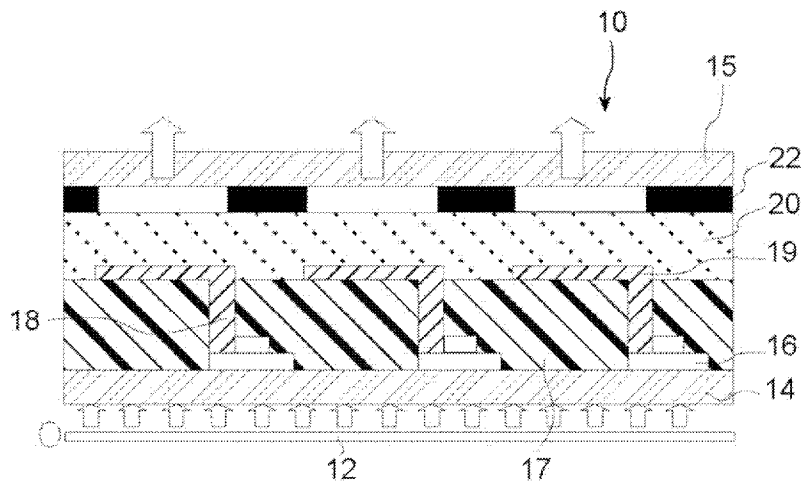
量が、前記感光性樹脂組成物の１～１０質量％である、請求項１～８のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

- [請求項10] (１) 基板の少なくとも一方の面に、請求項１～９のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物を塗布する工程、
- (２) 乾燥により有機溶剤を揮発させ、感光性樹脂組成物層を形成する工程、
- (３) 前記感光性樹脂組成物層を露光する工程、
- (４) 露光された前記感光性樹脂組成物層を現像する工程、を含むパターンの製造方法。
- [請求項11] 形成されたパターンをエッチング用レジストとして用いてエッチングを行う工程、および前記パターンをプラズマ処理または薬品処理により除去する工程、を含む、請求項１０に記載のパターンの製造方法。
- [請求項12] 請求項１～９のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物を硬化させる硬化膜。
- [請求項13] 請求項１０または１１に記載のパターンの製造方法を含む、有機ＥＬ表示装置または液晶表示装置の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/071473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/039(2006.01)i, C08F12/22(2006.01)i, C08F20/26(2006.01)i, G02F1/1333(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(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)

G03F7/039, C08F12/22, C08F20/26, G02F1/1333, G03F7/004, H01L21/027, H01L51/50, H05B33/10

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 A	JP 2008-304902 A (Fujifilm Corp.), 18 December 2008 (18.12.2008), claims 1 to 7; paragraph [0001]; examples & US 2010/0119973 A1 & EP 2130095 A & WO 2008/123563 A1 & CN 101663618 A & KR 10-2010-0014533 A & TW 200903167 A	1-3, 6-10, 12-13 4-5, 11
Y A	JP 2010-152068 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 08 July 2010 (08.07.2010), claims 1 to 7; paragraphs [0002], [0161]; examples (Family: none)	1-3, 6-10, 12-13 4-5, 11

☒ 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
23 October, 2013 (23.10.13)

Date of mailing of the international search report
05 November, 2013 (05.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/071473

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-158281 A (AZ Electronic Materials Kabushiki Kaisha), 10 July 2008 (10.07.2008), claims; examples & WO 2008/078676 A1 & CN 101553758 A & KR 10-2009-0094216 A & TW 200849329 A	1-13
A	JP 2012-163937 A (Fujifilm Corp.), 30 August 2012 (30.08.2012), claims; examples (Family: none)	1-13
P, A	JP 2013-083937 A (Fujifilm Corp.), 09 May 2013 (09.05.2013), entire text & KR 10-2013-0035211 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/039(2006.01)i, C08F12/22(2006.01)i, C08F20/26(2006.01)i, G02F1/1333(2006.01)i,
G03F7/004(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(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（I P C））

Int.Cl. G03F7/039, C08F12/22, C08F20/26, G02F1/1333, G03F7/004, H01L21/027, H01L51/50, H05B33/10

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 A	JP 2008-304902 A（富士フイルム株式会社）2008.12.18, 請求項 1-7, [0001], 実施例 & US 2010/0119973 A1 & EP 2130095 A & WO 2008/123563 A1 & CN 101663618 A & KR 10-2010-0014533 A & TW 200903167 A	1-3, 6-10, 12- 13 4-5, 11
Y A	JP 2010-152068 A（東京応化工業株式会社）2010.07.08, 請求項 1-7, [0002], [0161], 実施例（ファミリーなし）	1-3, 6-10, 12- 13 4-5, 11

☒ 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

2 3 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 5 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

大瀧 真理

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

2 H

9 8 1 2

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
A	JP 2008-158281 A (A Z エレクトロニックマテリアルズ株式会社) 2008.07.10, 請求項及び実施例 & WO 2008/078676 A1 & CN 101553758 A & KR 10-2009-0094216 A & TW 200849329 A	1-13
A	JP 2012-163937 A (富士フイルム株式会社) 2012.08.30, 請求項及 び実施例 (ファミリーなし)	1-13
P, A	JP 2013-083937 A (富士フイルム株式会社) 2013.05.09, 全文 & KR 10-2013-0035211 A	1-13