

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4207604号
(P4207604)

(45) 発行日 平成21年1月14日(2009.1.14)

(24) 登録日 平成20年10月31日(2008.10.31)

(51) Int.Cl.		F I		
G03F	7/039	(2006.01)	G03F	7/039 501
G02B	1/04	(2006.01)	G02B	1/04
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004 503Z
G03F	7/023	(2006.01)	G03F	7/023
G03F	7/40	(2006.01)	G03F	7/40 501

請求項の数 10 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2003-55176 (P2003-55176)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成15年3月3日(2003.3.3)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2004-264623 (P2004-264623A)		東京都中央区築地五丁目6番10号
(43) 公開日	平成16年9月24日(2004.9.24)	(72) 発明者	高本 英司
審査請求日	平成17年11月4日(2005.11.4)		東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ エイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	佐野 公康
			東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ エイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	西川 通則
			東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ エイエスアール株式会社内
		審査官	古妻 泰一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物、層間絶縁膜およびマイクロレンズ、ならびにそれらの形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) (a1) アセタール構造またはケタール構造を有するノルボルネン化合物もしくはアセタールまたはケタール構造を有する(メタ)アクリル酸エステル化合物、

(a2) メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテルおよびp-ビニルベンジルグリシジルエーテルから選ばれる少なくとも1種

ならびに

(a3) (a1) および(a2) 以外のオレフィン系不飽和化合物

を共重合してなるゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量が2000以上である高分子量体

ならびに(B) 放射線の照射によりpKaが4.0以下の酸を発生する化合物を含有する層間絶縁膜形成用感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】

(a3) 上記(a1) および(a2) 以外のオレフィン系不飽和化合物がスチレン、t-ブチルメタクリレート、トリシクロ[5.2.1.02,6]デカン-8-イルメタクリレート、p-メトキシスチレン、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、1,3-ブタジエンおよびビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の層間絶縁膜形成用感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】

10

20

さらに(C)1, 2 - キノンジアジド化合物を含有する請求項1に記載の層間絶縁膜形成用感放射線性樹脂組成物。

【請求項4】

少なくとも以下の工程を含むことを特徴とする、層間絶縁膜の形成方法。

(1) 請求項3に記載の層間絶縁膜形成用感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板上に形成する工程。

(2) 上記塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程。

(3) 現像工程。

(4) 加熱工程。

【請求項5】

請求項1～3のいずれかに記載の層間絶縁膜形成用感放射線性樹脂組成物から形成された層間絶縁膜。

【請求項6】

(A) (a1) アセタール構造またはケタール構造を有するノルボルネン化合物もしくはアセタールまたはケタール構造を有する(メタ)アクリル酸エステル化合物、

(a2) メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテルおよびp-ビニルベンジルグリシジルエーテルから選ばれる少なくとも1種

ならびに

(a3) (a1) および(a2)以外のオレフィン系不飽和化合物

を共重合してなるゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量が2000以上である高分子量体

ならびに(B)放射線の照射によりpKaが4.0以下の酸を発生する化合物を含有するマイクロレンズ形成用感放射線性樹脂組成物。

【請求項7】

(a3) 上記(a1)および(a2)以外のオレフィン系不飽和化合物がスチレン、t-ブチルメタクリレート、トリシクロ[5.2.1.0_{2,6}]デカン-8-イルメタクリレート、p-メトキシスチレン、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、1,3-ブタジエンおよびビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項6に記載のマイクロレンズ形成用感放射線性樹脂組成物。

【請求項8】

さらに(C)1, 2 - キノンジアジド化合物を含有する請求項6～8のいずれかに記載のマイクロレンズ形成用感放射線性樹脂組成物。

【請求項9】

少なくとも以下の工程を含むことを特徴とする、マイクロレンズの形成方法。

(1) 請求項6に記載のマイクロレンズ形成用感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板上に形成する工程。

(2) 上記塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程。

(3) 現像工程。

(4) 加熱工程。

【請求項10】

請求項6に記載のマイクロレンズ形成用感放射線性樹脂組成物から形成されたマイクロレンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、層間絶縁膜形成用感放射線性樹脂組成物、マイクロレンズ形成用感放射線性樹脂組成物、層間絶縁膜およびマイクロレンズ、ならびにそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

10

20

30

40

50

薄膜トランジスタ（以下、「TFT」と記す。）型液晶表示素子や磁気ヘッド素子、集積回路素子、固体撮像素子などの電子部品には、一般に層状に配置される配線の間を絶縁するために層間絶縁膜が設けられている。層間絶縁膜を形成する材料としては、必要とするパターン形状を得るための工程数が少なくしかも十分な平坦性を有するものが好ましいことから、感放射線性樹脂組成物が幅広く使用されている（例えば、特許文献1および特許文献2参照。）。

上記電子部品のうち、例えばTFT型液晶表示素子は、上記の層間絶縁膜の上に、透明電極膜を形成し、さらにその上に液晶配向膜を形成する工程を経て製造されるため、層間絶縁膜は、透明電極膜の形成工程において高温条件に晒されたり、電極のパターン形成に使用されるレジストの剥離液に晒されることとなるため、これらに対する十分な耐性が必要となる。

10

また近年、TFT型液晶表示素子においては、大画面化、高輝度化、高精細化、高速応答化、薄型化等の動向にあり、それに用いられる層間絶縁膜形成用組成物としては高感度であり、かつ保存安定性の良いことが要求され、形成される層間絶縁膜には低誘電率、高透過率等において、従来にも増して高性能が要求されている。

【0003】

一方、ファクシミリ、電子複写機、固体撮像素子等のオンチップカラーフィルターの結像光学系あるいは光ファイバコネクタの光学系材料として3～100 μ m程度のレンズ径を有するマイクロレンズ、またはそれらのマイクロレンズを規則的に配列したマイクロレンズアレイが使用されている。

20

マイクロレンズまたはマイクロレンズアレイの形成には、レンズに相当するレジストパターンを形成した後、加熱処理することによってメルトフローさせ、そのままレンズとして利用する方法や、メルトフローさせたレンズパターンをマスクにしてドライエッチングにより下地にレンズ形状を転写させる方法等が知られている。前記レンズパターンの形成には、感放射線性樹脂組成物が幅広く使用されている（例えば、特許文献3および特許文献4参照。）。

【0004】

ところで、上記のようなマイクロレンズまたはマイクロレンズアレイが形成された素子はその後、配線形成部分であるボンディングパッド上の各種絶縁膜を除去するために、平坦化膜およびエッチング用レジスト膜を塗布し、所望のマスクを用いて露光、現像してボンディングパッド部分のエッチングレジストを除去し、次いで、エッチングにより平坦化膜や各種絶縁膜を除去してボンディングパッド部分を露出させる工程に供される。そのためマイクロレンズまたはマイクロレンズアレイには、平坦化膜およびエッチングレジストの塗膜形成工程ならびにエッチング工程において、耐溶剤性や耐熱性が必要となる。

30

【0005】

このようなマイクロレンズを形成するために用いられる感放射線性樹脂組成物は、高感度であり、かつ保存安定性の良いことが要求され、また、それから形成されるマイクロレンズが所望の曲率半径を有するものであり、高耐熱性、高透過率であること等が要求される。

また、このようにして得られる層間絶縁膜やマイクロレンズは、これらを形成する際の現像工程において、現像時間が最適時間よりわずかでも過剰となると、パターンと基板との間に現像液が浸透して剥がれが生じやすくなるため、現像時間を厳密に制御する必要があり、製品の歩留まりの点で問題があった。

40

このように、層間絶縁膜やマイクロレンズを感放射線性樹脂組成物から形成するにあたっては、組成物としては高感度であること、かつ保存安定性の良いことが要求され、また形成工程中の現像工程において現像時間が所定時間より過剰となった場合でもパターンの剥がれが生じずに良好な密着性を示し、かつそれから形成される層間絶縁膜には高耐熱性、高耐溶剤性、低誘電率、高透過率等が要求され、一方、マイクロレンズを形成する場合にはマイクロレンズとして良好なメルト形状（所望の曲率半径）、高耐熱性、高耐溶剤性、高透過率が要求されることとなるが、そのような要求を満足する感放射線性樹脂組成物は

50

従来知られていなかった。

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 1 - 3 5 4 8 2 2 号公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 1 - 3 4 3 7 4 3 号公報

【特許文献 3】

特開平 6 - 1 8 7 0 2 号公報

【特許文献 4】

特開平 6 - 1 3 6 2 3 9 号公報

10

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、高い感放射線感度を有し、かつ保存安定性が良く、現像工程において最適現像時間を越えてもなお良好なパターン形状を形成できるような現像マージンを有し、密着性に優れたパターン状薄膜を容易に形成することができ、なおかつ、層間絶縁膜の形成に用いる場合にあっては高い透過率、低誘電率の層間絶縁膜を形成でき、またマイクロレンズの形成に用いる場合にあっては高い透過率と良好なメルト形状を有するマイクロレンズを形成しうる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

また、本発明の別の目的は、上記の感放射線性樹脂組成物を用いて層間絶縁膜およびマイクロレンズを形成する方法、ならびにその方法により形成された層間絶縁膜およびマイクロレンズを提供することにある。

20

【 0 0 0 8 】

【問題を解決するための手段】

本発明によれば、本発明の上記課題は第一に、

(A) (a 1) アセタール構造またはケタール構造を有するノルボルネン化合物もしくはアセタールまたはケタール構造を有する(メタ)アクリル酸エステル化合物、

(a 2) メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸 - 6 , 7 - エポキシヘブチル、 o - ビニルベンジルグリシジルエーテル、 m - ビニルベンジルグリシジルエーテルおよび p - ビニルベンジルグリシジルエーテルから選ばれる少なくとも 1 種

30

ならびに

(a 3) (a 1) および (a 2) 以外のオレフィン系不飽和化合物

を共重合してなるゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量が 2 0 0 0 以上である高分子量体

ならびに (B) 放射線の照射により p K a が 4 . 0 以下の酸を発生する化合物を含有する層間絶縁膜形成用感放射線性樹脂組成物およびマイクロレンズ形成用感放射線性樹脂組成物により達成される。

【 0 0 0 9 】

本発明の上記課題は第二に、少なくとも以下の工程を含むことを特徴とする、層間絶縁膜の形成方法により達成される。

40

(1) 上記の層間絶縁膜形成用感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板上に形成する工程。

(2) 上記塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程。

(3) 現像工程。

(4) 加熱工程。

本発明の上記課題は第三に、少なくとも以下の工程を含むことを特徴とする、マイクロレンズの形成方法により達成される。

(1) 上記のマイクロレンズ形成用感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板上に形成する工程。

(2) 上記塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程。

(3) 現像工程。

50

(4) 加熱工程。

さらに本発明の上記課題は第四に、上記感放射線性組成物から形成された層間絶縁膜またはマイクロレンズにより達成される。

【0010】

以下、本発明の層間絶縁膜形成用感放射線性樹脂組成物について詳述する。

高分子量体(A)

本発明に用いられる高分子量体(A)は、(a1)アセタール構造またはケタール構造を有するノルボルネン化合物もしくはアセタールまたはケタール構造を有する(メタ)アクリル酸エステル化合物(以下、「単量体(a1)」という)、

(a2)メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテルおよびp-ビニルベンジルグリシジルエーテルから選ばれる少なくとも1種(以下、「単量体(a2)」という)

ならびに

(a3)(a1)および(a2)以外のオレフィン系不飽和化合物(以下、「単量体(a3)」という)

を共重合してなるゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量が2000以上である高分子量体(以下、「高分子量体(A)」とする)である。

高分子量体(A)はアセタール構造またはケタール構造を、他の炭素原子に結合することにより、それらの構造を有することとなるべき官能基を有することにより持つことができる。

【0011】

上記他の炭素原子に結合することにより、アセタール構造を有することとなるべき官能基としては、例えば、1-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-n-プロポキシエトキシ基、1-i-プロポキシエトキシ基、1-n-ブトキシエトキシ基、1-i-ブトキシエトキシ基、1-sec-ブトキシエトキシ基、1-t-ブトキシエトキシ基、1-シクロペンチルオキシエトキシ基、1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-ノルボルニルオキシエトキシ基、1-ボルニルオキシエトキシ基、1-フェニルオキシエトキシ基、1-(1-ナフチルオキシ)エトキシ基、1-ベンジルオキシエトキシ基、1-フェネチルオキシエトキシ基、(シクロヘキシル)(メトキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(エトキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(n-プロポキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(i-プロポキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(シクロヘキシルオキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(フェノキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(ベンジルオキシ)メトキシ基、(フェニル)(メトキシ)メトキシ基、(フェニル)(エトキシ)メトキシ基、(フェニル)(n-プロポキシ)メトキシ基、(フェニル)(i-プロポキシ)メトキシ基、(フェニル)(シクロヘキシルオキシ)メトキシ基、(フェニル)(フェノキシ)メトキシ基、(フェニル)(ベンジルオキシ)メトキシ基、(ベンジル)(メトキシ)メトキシ基、(ベンジル)(エトキシ)メトキシ基、(ベンジル)(n-プロポキシ)メトキシ基、(ベンジル)(i-プロポキシ)メトキシ基、(ベンジル)(シクロヘキシルオキシ)メトキシ基、(ベンジル)(フェノキシ)メトキシ基、(ベンジル)(ベンジルオキシ)メトキシ基、2-テトラヒドロフラニルオキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基等を挙げることができる。

【0012】

これらのうち、1-エトキシエトキシ基、1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、1-n-プロポキシエトキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基を好ましいものとして挙げることができる。

【0013】

上記他の炭素原子に結合することにより、ケタール構造を有することとなるべき官能基としては、例えば、1-メチル-1-メトキシエトキシ基、1-メチル-1-エトキシエト

10

20

30

40

50

キシ基、1-メチル-1-n-プロポキシエトキシ基、1-メチル-1-i-プロポキシエトキシ基、1-メチル-1-n-ブトキシエトキシ基、1-メチル-1-i-ブトキシエトキシ基、1-メチル-1-sec-ブトキシエトキシ基、1-メチル-1-t-ブトキシエトキシ基、1-メチル-1-シクロペンチルオキシエトキシ基、1-メチル-1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-メチル-1-ノルボルニルオキシエトキシ基、1-メチル-1-ボルニルオキシエトキシ基、1-メチル-1-フェニルオキシエトキシ基、1-メチル-1-(1-ナフチルオキシ)エトキシ基、1-メチル-1-ベンジルオキシエトキシ基、1-メチル-1-フェネチルオキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-メトキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-エトキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-n-プロポキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-i-プロポキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-フェノキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-ベンジルオキシエトキシ基、1-フェニル-1-メトキシエトキシ基、1-フェニル-1-エトキシエトキシ基、1-フェニル-1-n-プロポキシエトキシ基、1-フェニル-1-i-プロポキシエトキシ基、1-フェニル-1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-フェニル-1-フェニルオキシエトキシ基、1-フェニル-1-ベンジルオキシエトキシ基、1-ベンジル-1-メトキシエトキシ基、1-ベンジル-1-エトキシエトキシ基、1-ベンジル-1-n-プロポキシエトキシ基、1-ベンジル-1-i-プロポキシエトキシ基、1-ベンジル-1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-ベンジル-1-フェニルオキシエトキシ基、1-ベンジル-1-ベンジルオキシエトキシ基、2-(2-メチル-テトラヒドロフラニル)オキシ基、2-(2-メチル-テトラヒドロピラニル)オキシ基、1-メトキシ-シクロペンチルオキシ基、1-メトキシ-シクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。

【0014】

これらのうち、1-メチル-1-メトキシエトキシ基、1-メチル-1-シクロヘキシルオキシエトキシ基を好ましいものとして挙げることができる。

【0015】

高分子量体(A)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」ということがある。)が2,000以上であるが、好ましくは2,000~100,000であり、さらに好ましくは4,000~50,000である。この場合、Mwが2,000未満であると、現像マージンが不十分となる場合があり、得られる被膜の残膜率などが低下したり、またパターン形状、耐熱性などに劣ることがあり、一方100,000を超えると、感度が低下したりパターン形状に劣ることがある。上記のような高分子量体(A)を含む感放射線性樹脂組成物は、現像する際に現像残りを生じることなく、また膜べりすることなく、容易に所望のパターン形状を形成することができる。

【0017】

単量体(a1)としては、例えば、アセタール構造またはケタール構造を有するノルボルネン化合物、アセタールまたはケタール構造を有する(メタ)アクリル酸エステル化合物を挙げることができ、その具体例としては、例えば、アセタール構造またはケタール構造を有するノルボルネン化合物として、2,3-ジ-テトラヒドロピラン-2-イルオキシカルボニル-5-ノルボルネン、

2,3-ジ-トリメチルシラニルオキシカルボニル-5-ノルボルネン、

2,3-ジ-トリエチルシラニルオキシカルボニル-5-ノルボルネン、

2,3-ジ-t-ブチルジメチルシラニルオキシカルボニル-5-ノルボルネン、

2,3-ジ-トリメチルゲルミルオキシカルボニル-5-ノルボルネン、

2,3-ジ-トリエチルゲルミルオキシカルボニル-5-ノルボルネン、

2,3-ジ-t-ブチルジメチルゲルミルオキシカルボニル-5-ノルボルネン、

2,3-ジ-t-ブチルオキシカルボニル-5-ノルボルネン、

2,3-ジ-ベンジルオキシカルボニル-5-ノルボルネン、

10

20

30

40

50

2, 3 - ジ - テトラヒドロフラン - 2 - イルオキシカルボニル - 5 - ノルボルネン
 2, 3 - ジ - テトラヒドロピラン - 2 - イルオキシカルボニル - 5 - ノルボルネン

【0018】

2, 3 - ジ - シクロブチルオキシカルボニル - 5 - ノルボルネン、
 2, 3 - ジ - シクロペンチルオキシカルボニル - 5 - ノルボルネン、
 2, 3 - ジ - シクロヘキシルオキシカルボニル - 5 - ノルボルネン、
 2, 3 - ジ - シクロヘプチルオキシカルボニル - 5 - ノルボルネン、
 2, 3 - ジ - 1 - メトキシエトキシカルボニル - 5 - ノルボルネン、
 2, 3 - ジ - 1 - t - ブトキシエトキシカルボニル - 5 - ノルボルネン、
 2, 3 - ジ - 1 - ベンジルオキシエトキシカルボニル - 5 - ノルボルネン、
 2, 3 - ジ - (シクロヘキシル) (エトキシ) メトキシカルボニル - 5 - ノルボルネン、
 2, 3 - ジ - 1 - メチル - 1 - メトキシエトキシカルボニル - 5 - ノルボルネン、
 2, 3 - ジ - 1 - メチル - 1 - i - ブトキシエトキシカルボニル - 5 - ノルボルネン、
 2, 3 - ジ - (ベンジル) (エトキシ) メトキシカルボニル - 5 - ノルボルネン等；

10

【0019】

アセタールまたはケタール構造を有する(メタ)アクリル酸エステル化合物として1 - エトキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロ - 2H - ピラン - 2 - イル(メタ)アクリレート、1 - (シクロヘキシルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、1 - (2 - メチルプロポキシ)エチル(メタ)アクリレート、1 - (1, 1 - ジメチル - エトキシ)エチル(メタ)アクリレート、1 - (シクロヘキシルオキシ)エチル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

20

これらのうち、アセタールまたはケタール構造を有する(メタ)アクリル酸エステル化合物が好ましく、とくに1 - エトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロ - 2H - ピラン - 2 - イルメタクリレート、1 - (シクロヘキシルオキシ)エチルメタクリレート、1 - (2 - メチルプロポキシ)エチルメタクリレート、1 - (1, 1 - ジメチル - エトキシ)エチルメタクリレート、1 - (シクロヘキシルオキシ)エチルメタクリレートが好ましい。

これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0020】

単量体(a2)としては、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸 - 6, 7 - エポキシヘブチル、o - ビニルベンジルグリシジルエーテル、m - ビニルベンジルグリシジルエーテル、p - ビニルベンジルグリシジルエーテルなどが共重合反応性および得られる保護膜または絶縁膜の耐熱性、表面硬度を高める点から好ましく用いられる。

30

これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0021】

単量体(a3)としては、例えば、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸環状アルキルエステル、アクリル酸環状アルキルエステル、メタクリル酸アリールエステル、アクリル酸アリールエステル、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。

40

これらの具体例としては、例えば、メタクリル酸アルキルエステルとして、ヒドロキシメチルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルメタクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、2, 3 - ジヒドロキシプロピルメタクリレート、2 - メタクリロキシエチルグリコサイド、4 - ヒドロキシフェニルメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、sec - ブチルメタクリレート、t - ブチルメタクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、n - ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、n - ステアリルメタクリレート等；

50

【 0 0 2 2 】

アクリル酸アルキルエステルとしてメチルアクリレート、イソプロピルアクリレート等；
 メタクリル酸環状アルキルエステルとして、シクロヘキシルメタクリレート、2 - メチルシクロヘキシルメタクリレート、トリシクロ[5 . 2 . 1 . 0² . 6]デカン - 8 - イルメタクリレート、トリシクロ[5 . 2 . 1 . 0² . 6]デカン - 8 - イルオキシエチルメタクリレート、イソボロニルメタクリレート等；

アクリル酸環状アルキルエステルとして、シクロヘキシルアクリレート、2 - メチルシクロヘキシルアクリレート、トリシクロ[5 . 2 . 1 . 0² . 6]デカン - 8 - イルアクリレート、トリシクロ[5 . 2 . 1 . 0² . 6]デカン - 8 - イルオキシエチルアクリレート、イソボロニルアクリレート等；

10

メタクリル酸アリールエステルとして、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等；

アクリル酸アリールエステルとして、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート等；
 不飽和ジカルボン酸ジエステルとして、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等；

【 0 0 2 3 】

ビシクロ不飽和化合物類として、ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、5 - メチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、5 - エチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、5 - メトキシビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、5 - エトキシビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、5 , 6 - ジメトキシビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、5 , 6 - ジエトキシビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、5 - (2' - ヒドロキシエチル)ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、5 , 6 - ジヒドロキシビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、5 , 6 - ジ(ヒドロキシメチル)ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、5 , 6 - ジ(2' - ヒドロキシエチル)ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、5 - ヒドロキシ - 5 - メチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、5 - ヒドロキシ - 5 - エチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、5 - ヒドロキシメチル - 5 - メチルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン等；

20

【 0 0 2 4 】

マレイミド化合物類として、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド、ベンジルマレイミド、N - スクシンイミジル - 3 - マレイミドベンゾエート、N - スクシンイミジル - 4 - マレイミドブチレート、N - スクシンイミジル - 6 - マレイミドカプロエート、N - スクシンイミジル - 3 - マレイミドプロピオネート、N - (9 - アクリジニル)マレイミド等；

30

不飽和芳香族化合物として、スチレン、*t* - メチルスチレン、*m* - メチルスチレン、*p* - メチルスチレン、ピニルトルエン、*p* - メトキシスチレン等；

共役ジエン系化合物として、1 , 3 - ブタジエン、イソプレン、2 , 3 - ジメチル - 1 , 3 - ブタジエン等；

不飽和モノカルボン酸として、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等；

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

40

不飽和ジカルボン酸無水物として、上記不飽和ジカルボン酸の各無水物；

その他の不飽和化合物として、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル等を挙げることができる。

これらのうち、スチレン、*t* - ブチルメタクリレート、トリシクロ[5 . 2 . 1 . 0² . 6]デカン - 8 - イルメタクリレート、*p* - メトキシスチレン、2 - メチルシクロヘキシルアクリレート、1 , 3 - ブタジエン、ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エンなどが共重合反応性等の点から好ましい。

これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【 0 0 2 5 】

50

共重合体(A)は単量体(a1)に由来する構造単位を好ましくは5~60重量%、さらに好ましくは10~50重量%含有する。この範囲の含有量において、良好なパターンング特性を実現することができる。

共重合体(A)は単量体(a2)に由来する構造単位を好ましくは10~70重量%、さらに好ましくは20~60重量%含有する。この値が10重量%未満であると、得られる層間絶縁膜およびマイクロレンズの耐熱性、表面硬度が不足する場合がある。一方、この値が70重量%を超えると、感放射線性樹脂組成物の保存安定性が低下する傾向にある。共重合体(A)中の単量体(a3)に由来する構造単位の含有量は、100重量%から上記単量体(a1)および(a2)に由来する構造単位の含有量を減じた量として示されるが、単量体(a3)として不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸または不飽和ジカルボン酸無水物を使用した場合、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸および不飽和ジカルボン酸無水物に由来する構造単位の含有量の合計が40重量%を超えると、得られる組成物の安定性が損なわれる場合があるため、この値を超えないことが好ましい。

【0026】

共重合体(A)の好ましい具体例としては、例えば、1-(シクロヘキシルオキシ)エチルメタクリレート/トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレート/メタクリル酸グリシジル共重合体、1-(シクロヘキシルオキシ)エチルメタクリレート/スチレン/トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレート/メタクリル酸グリシジル/p-ビニルベンジルグリシジリエーテル共重合体、1-(シクロヘキシルオキシ)エチルメタクリレート/スチレン/トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレート/メタクリル酸グリシジル/2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、1-(シクロヘキシルオキシ)エチルメタクリレート/スチレン/トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレート/メタクリル酸グリシジル/n-ラウリルメタクリレート共重合体等が挙げられる。

【0027】

このような共重合体(A)は、上記単量体(a1)、(a2)および(a3)を、適当な溶媒および適当な重合開始剤の存在下、公知の方法、例えばラジカル重合によって合成することができる。

【0028】

(B)放射線の照射によりpKaが4.0以下の酸を発生する化合物

本発明で用いられる(B)放射線の照射によりpKaが4.0以下の酸を発生する化合物(以下、「(B)成分」ということがある。)は、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等々の放射線を照射することによりpKaが4.0以下の酸を発生することができる化合物である。放射線の照射により発生される酸のpKaの値は好ましくは、3.5以下であり、さらに好ましくは3.0以下である。このような化合物としては、例えばトリクロロメチル-s-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、スルホン酸エステル類等を挙げることができる。これらのうち、ジアリールヨードニウム塩類およびトリアリールスルホニウム塩類が好ましい。

【0029】

これらの具体例としては、例えば、トリクロロメチル-s-トリアジン類として、2-(3-クロロフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メチルチオフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-スチリル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ピペロニル-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(フラン-2-イル)エテニル]-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エテニル]-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジンまたは2-(4-メトキシナフチル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン等；

【0030】

ジアリールヨードニウム塩類として、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、フェニル、4-(2'-ヒドロキシ-1'-テトラデカオキシ)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-(2'-ヒドロキシ-1'-テトラデカオキシ)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモナート、フェニル、4-(2'-ヒドロキシ-1'-テトラデカオキシ)フェニルヨードニウム-p-トルエンスルホナート等；

【0031】

トリアリールスルホニウム塩類として、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナートまたは4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート等；

第四級アンモニウム塩類として、テトラメチルアンモニウムブチルトリス(2,6-ジフルオロフェニル)ボレート、テトラメチルアンモニウムヘキシルトリス(p-クロロフェニル)ボレート、テトラメチルアンモニウムヘキシルトリス(3-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、ベンジルジメチルフェニルアンモニウムブチルトリス(2,6-ジフルオロフェニル)ボレート、ベンジルジメチルフェニルアンモニウムヘキシルトリス(p-クロロフェニル)ボレート、ベンジルジメチルフェニルアンモニウムヘキシルトリス(3-トリフルオロメチルフェニル)ボレート等；

【0032】

スルホン酸エステル類として、2,6-ジニトロベンジル-p-トルエンスルホン酸エステル、2,6-ジニトロベンジル-トリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミド-p-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミド-トリフルオロメタンスルホン酸エステルをそれぞれ挙げるができる。

本発明における(B)成分の使用量は、高分子量体(A)100重量部に対して、好ましくは1~40重量部であり、さらに好ましくは2~20重量部である。この量が1重量部未満の場合には、パターンングが困難となる場合があり、また、得られる層間絶縁膜またはマイクロレンズの耐熱性および耐溶剤性が不十分となる場合がある。一方この量が40重量部を超えると、パターンングが困難となる場合がある。

【0033】

その他の成分

本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記の高分子量体(A)および(B)成分を必須成分として含有するが、必要に応じてその他の成分を含有することもできる。

本発明の感放射線性樹脂組成物が含有することができるその他の成分としては、例えば、(C)1,2-キノンジアジド化合物、(D)感熱性酸発生剤、(E)少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、(F)エポキシ樹脂、(G)界面活性剤、(H)接着助剤等を挙げることができる。

【0034】

(C)1,2-キノンジアジド化合物

上記(C)1,2-キノンジアジド化合物は、放射線の照射によりカルボン酸を発生する1,2-キノンジアジド化合物であり、フェノール性化合物またはアルコール性化合物(以下、「母核」という。)と、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸ハライドの縮合物を用いることができる。

上記母核としては、例えば、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、ペンタヒドロキシベンゾフェノン、ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、(ポリヒドロキシフェニル)アルカン、その他の母核を挙げるができる。

10

20

30

40

50

【0035】

これらの具体例としては、例えば、トリヒドロキシベンゾフェノンとして、2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6 - トリヒドロキシベンゾフェノン等；
 テトラヒドロキシベンゾフェノンとして、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2' - テトラヒドロキシ - 4' - メチルベンゾフェノン、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシ - 3' - メトキシベンゾフェノン等；
 ;
 ペンタヒドロキシベンゾフェノンとして、2, 3, 4, 2', 6' - ペンタヒドロキシベンゾフェノン等；
 ヘキサヒドロキシベンゾフェノンとして、2, 4, 6, 3', 4', 5' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、3, 4, 5, 3', 4', 5' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等；

10

【0036】

(ポリヒドロキシフェニル)アルカンとして、ビス(2, 4 - ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(p - ヒドロキシフェニル)メタン、トリ(p - ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 1 - トリ(p - ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル)メタン、2, 2 - ビス(2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3 - トリス(2, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 3 - フェニルプロパン、4, 4' - [1 - [4 - [1 - [4 - ヒドロキシフェニル] - 1 - メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、ビス(2, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 1, 1' - スピロピインデン - 5, 6, 7, 5', 6', 7' - ヘキサノール、2, 2, 4 - トリメチル - 7, 2', 4' - トリヒドロキシフラバン等；

20

【0037】

その他の母核として、2 - メチル - 2 - (2, 4 - ジヒドロキシフェニル) - 4 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 7 - ヒドロキシクロマン、2 - [ビス{(5 - イソプロピル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチル)フェニル}メチル]、1 - [1 - (3 - {1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル} - 4, 6 - ジヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル] - 3 - (1 - (3 - {1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル} - 4, 6 - ジヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル)ベンゼン、4, 6 - ビス{1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル} - 1, 3 - ジヒドロキシベンゼンが挙げられる。

30

また、上記例示した母核のエステル結合をアミド結合に変更した1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸アミド類、例えば2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸アミド等も好適に使用される。

【0038】

これらの母核のうち、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、4, 4' - [1 - [4 - [1 - [4 - ヒドロキシフェニル] - 1 - メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノールが好ましい。

40

また、1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸ハライドとしては、1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドが好ましく、その具体例としては1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸クロリドおよび1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸クロリドを挙げることができ、このうち、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸クロリドを使用することが好ましい。

【0039】

縮合反応に使用する母核と1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸ハライドの使用量は、母核1モルに対して1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸ハライドを好ましくは1.0 ~ 4.0モル、さらに好ましくは1.5 ~ 3.0モルである。

縮合反応は公知の方法によって実施することができる。

50

(C) 1, 2 - ナフトキノンジアジドの使用割合は、高分子量体 (A) 100 重量部に対して、好ましくは 100 重量部以下、より好ましくは 40 重量部以下である。この割合が 100 重量部を超える場合にはパターン形成が困難となる場合がある。

【0040】

(D) 感熱性酸発生剤

上記 (D) 感熱性酸発生剤は、耐熱性や硬度を向上させるために用いることができる。その具体例としては、フッ化アンチモン類が挙げられ、市販品としては、サンエイド S I - L 80、サンエイド S I - L 110、サンエイド S I - L 150 (以上、三新化学工業 (株) 製) 等が挙げられる。

(D) 感熱性酸発生剤は、高分子量体 (A) 100 重量部に対して、好ましくは 20 重量部以下、より好ましくは 5 重量部以下である。この割合が 20 重量部を超える場合には、析出物が発生し、パターンニングが困難となる場合がある。

10

【0041】

(E) 少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物

上記 (E) 少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物としては、例えば単官能 (メタ) アクリレート、2 官能 (メタ) アクリレートまたは 3 官能以上の (メタ) アクリレートを好適に用いることができる。

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

20

【0042】

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

30

【0043】

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

40

【0044】

これらの (E) 少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物は、単独であるいは組み合わせて用いられる。(E) 少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の使用割合は、高分子量体 (A) 100 重量部に対して、好ましくは 50 重量部以下、より好ましくは 30 重量部以下である。

50

このような割合で（E）少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物を含有させることにより、本発明の感放射線性樹脂組成物から得られる保護膜または絶縁膜の耐熱性および表面硬度等を向上させることができる。この割合が50重量部を超える場合には、組成物の塗布時に膜荒れが生じる場合がある。

【0045】

（F）エポキシ樹脂

上記（F）エポキシ樹脂としては、本発明の感放射線性樹脂組成物の他の成分との相溶性に影響がないかぎり限定されるものではないが、好ましくはビスフェノールA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、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、グリシジルメタアクリレートを（共）重合した樹脂等を挙げることができる。これらの中、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂等が好ましい。

（F）エポキシ樹脂の使用割合は、高分子量体（A）100重量部に対して、好ましくは30重量部以下である。このような割合で（F）エポキシ樹脂が含有されることにより、本発明の感放射線性樹脂組成物から得られる層間絶縁膜またはマイクロレンズの耐熱性および表面硬度をさらに向上させることができる。この使用割合が高分子量体（A）100重量部あたり30重量部を超える場合には、十分な塗膜形成能が得られない場合がある。なお、高分子量体（A）も「エポキシ樹脂」というのが、アセタール構造またはケタール構造を有する点で（F）エポキシ樹脂とは異なる。

【0046】

（G）界面活性剤

本発明の感放射線性樹脂組成物は、さらに塗布性を向上するため（G）界面活性剤を使用することができる。（G）界面活性剤の例としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤およびノニオン系界面活性剤を好適に用いることができる。

【0047】

フッ素系界面活性剤の具体例としては、1,1,2,2-テトラフロロオクチル(1,1,2,2-テトラフロロプロピル)エーテル、1,1,2,2-テトラフロロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ(1,1,2,2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサエチレングリコール(1,1,2,2,3,3-ヘキサフロロペンチル)エーテル、オクタプロピレングリコールジ(1,1,2,2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ(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の他、フルオロアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム類；フルオロアルキルオキシエチレンエーテル類；フルオロアルキルアンモニウムヨージド類；フルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル類；パーフルオロアルキルポリオキシエタノール類；パーフルオロアルキルアルコキシレート類；フッ素系アルキルエステル類等を挙げることができる。

【0048】

これらの市販品としては、BM-1000、BM-1100（以上、BM Chemie社製）、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183、同F178、同F191、同F471（以上、大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC-170C、FC-171、FC-430、FC-431（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145、同S-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（旭硝子（株）製）、エフトップEF301、同303、同352（新秋田化成（株）製）、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428、DC-57、DC-190（東レシリコン（株）製）などが挙げられる。

【0049】

上記シリコン系界面活性剤としては、例えばトーレスシリコンDC3PA、同DC7PA、同SH11PA、同SH21PA、同SH28PA、同SH29PA、同SH30PA、同FS-1265-300（以上、東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製）、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4446、TSF-4460、TSF-4452（以上、ジーイー東芝シリコン（株）製）等の商品名で市販されているものを挙げるができる。

【0050】

上記ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類；

ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類；

ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類など；

（メタ）アクリル酸系共重合体ポリフロ-No. 57、95（共栄社化学（株）製）などを使用することができる。

これらの界面活性剤は単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

これらの（G）界面活性剤は、高分子量体（A）100重量部に対して、好ましくは5重量部以下、より好ましくは2重量部以下で用いられる。この量が5重量部を超える場合は、組成物の塗布時に膜あれが生じやすくなる場合がある。

【0051】

（H）接着助剤

本発明の感放射線性樹脂組成物は、さらに基体との接着性を向上させるために（H）接着助剤を使用することもできる。このような接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が好ましく使用され、例えばカルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤が挙げられる。具体的にはトリメトキシシリル安息香酸、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。このような接着助剤は、高分子量体（A）100重量部に対して、好ましくは20重量部以下、より好ましくは10重量部以下の量で用いられる。接着助剤の量が20重量部を超える場合は、現像残りが生じやすくなる場合がある。

【0052】

感放射線性樹脂組成物

本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記の高分子量体（A）および（B）成分ならびに上記の如き任意的に添加するその他の成分を均一に混合することによって調製される。本発明の感放射線性樹脂組成物は、好ましくは適当な溶媒に溶解されて溶液状態で用いられる。

本発明の感放射線性樹脂組成物の調製に用いることのできる溶媒としては、高分子量体（A）、（B）成分および任意的に配合されるその他の成分の各成分を均一に溶解し、各成分と反応しないものが好ましく用いられる。

このような溶剤としては、例えば、アルコール類、エーテル類、グリコールエーテル類、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコール類、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アルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネート類、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類等を挙げるができる、。

【0053】

これらの具体例としては、例えば、アルコール類として、メタノール、エタノール等；エーテル類として、テトラヒドロフラン等；

グリコールエーテル類として、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等；

エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類として、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等；

ジエチレングリコール類として、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル等；

プロピレングリコールモノアルキルエーテル類として、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル等；

【0054】

プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類として、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテート等；

プロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネート類として、プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネート等；

芳香族炭化水素類として、トルエン、キシレン等；

ケトン類として、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン等；

【0055】

エステル類として、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3 - ヒドロキシプロピオン酸メチル、3 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、3 - ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3 - ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2 - ヒドロキシ - 3 - メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、2 - メトキシプロピオン酸メチル、2 - メトキシプロピオン酸エチル、2 - メトキシプロピオン酸プロピル、2 - メトキシプロピオン酸ブチル、

【0056】

2 - エトキシプロピオン酸メチル、2 - エトキシプロピオン酸エチル、2 - エトキシプロピオン酸プロピル、2 - エトキシプロピオン酸ブチル、2 - ブトキシプロピオン酸メチル、2 - ブトキシプロピオン酸エチル、2 - ブトキシプロピオン酸プロピル、2 - ブトキシプロピオン酸ブチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸プロピル、3 - メトキシプロピオン酸ブチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸プロピル、3 - エトキシプロピオン酸ブチル、3 - プロポキシプロピオン酸メチル、3 - プロポキシプロピオン酸エチル、3 - プロポキシプロピオン酸プロピル、3 - プロポキシプロピオン酸ブチル、3 - ブトキシプロピオン酸メチル、3 - ブトキシプロピオン酸エチル、3 - ブトキシプロピオン酸プロピル、3 - ブトキシプロピオン酸ブチル等が挙げられる。

【0057】

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

10

20

30

40

50

びジエチレングリコール類が好ましく用いられる。また、これら溶媒は単独で使用することができ、また、2種以上を併用することもできる。

本発明の感放射線性樹脂組成物に溶媒を使用する場合、その使用量は、組成物中の固形分量（すなわち組成物の全量から溶媒を除いた部分の量）が組成物全体の好ましくは5～50重量%、さらに好ましくは10～40重量%となる量を使用することができる。

また上記のように調製された組成物溶液は、孔径0.2 μm程度のミリポアフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することもできる。

【0058】

層間絶縁膜、マイクロレンズの形成

次に本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて、本発明の層間絶縁膜、マイクロレンズを形成する方法について述べる。本発明の層間絶縁膜またはマイクロレンズの形成方法は、少なくとも以下の工程を含むものである。

- (1) 本発明の感放射線性組成物の塗膜を基板上に形成する工程。
- (2) 該塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程。
- (3) 現像工程。
- (4) 加熱工程。

【0059】

(1) 本発明の感放射線性組成物の塗膜を基板上に形成する工程

上記(1)の工程においては、本発明の組成物溶液を基板表面に塗布し、プリベークを行うことにより溶剤を除去して感放射線性樹脂組成物の塗膜を形成する。

本発明に使用できる基板の種類としては、ガラス基板、シリコンウエハーおよびこれらの表面に各種の金属層が形成された基板を挙げることができる。

組成物溶液の塗布方法としては、特に限定されず、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法、バー塗布法等の適宜の方法を採用することができる。プリベークの条件としては、各成分の種類、使用割合等によっても異なるが、通常60～110 で30秒間～15分間程度である。

形成される塗膜の膜厚としては、プリベーク後の値として、層間絶縁膜を形成する場合にあっては3～6 μm、マイクロレンズを形成する場合にあっては0.5～3 μmが好ましい。

【0060】

(2) 該塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程

上記(2)の工程においては、形成された塗膜に所定のパターンを有するマスクを介して、放射線を照射した後、現像液を用いて現像処理して放射線の照射部分を除去することによりパターンニングを行う。このとき用いられる放射線としては、例えば紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等が挙げられる。

上記紫外線としては例えばg線（波長436 nm）、i線（波長365 nm）等が挙げられる。遠紫外線としては例えばKrFエキシマレーザー等が挙げられる。X線としては例えばシンクロトロン放射線等が挙げられる。荷電粒子線として例えば電子線等を挙げることができる。

これらのうち、紫外線が好ましく、特にg線および/またはi線を含む放射線が好ましいものとして挙げられる。

露光量としては、好ましくは500～5,000 J/m²、さらに好ましくは750～3,000 J/m²である。なお、従来知られている感放射線性樹脂組成物を使用すると、層間絶縁膜を形成する場合にあっては1,500 J/m²を超える露光量が必要であり、また、マイクロレンズを形成する場合にあっては2,000 J/m²を超える露光量が必要であったが、本発明の感放射線性樹脂組成物の場合は、層間絶縁膜を形成する場合にあっては1,500 J/m²以下の露光量、マイクロレンズを形成する場合にあっては2,000 J/m²以下の露光量を採用した場合でも、所望のパターンニングを達成できるという利点を有する。

【0061】

10

20

30

40

50

(3) 現像工程

現像処理に用いられる現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジエチルアミノエタノール、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ〔5,4,0〕-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ〔4,3,0〕-5-ノナン等のアルカリ類の水溶液を用いることができる。また、上記のアルカリ類の水溶液にメタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液、または本発明の組成物を溶解する各種有機溶媒を現像液として使用することができる。さらに、現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法、シャワー法等の適宜の方法を利用することができる。このときの現像時間は、組成物の組成によって異なるが、通常30～120秒間で行われる。

なお、従来知られている感放射線性樹脂組成物は、現像時間が最適値から20～25秒程度超過すると形成したパターンに剥がれが生じるため現像時間を厳密に制御する必要があったが、本発明の感放射線性樹脂組成物の場合、最適現像時間からの超過時間が30秒以上となっても良好なパターン形成が可能であり、製品歩留まり上の利点がある。

【0062】

(4) 加熱工程

上記のように実施した(3)現像工程後に、パターンニングされた薄膜に対して、好ましくは例えば流水洗浄によるリンス処理を行い、さらに、好ましくは高圧水銀灯などによる放射線を全面に照射(後露光)することにより、当該薄膜中に残存する1,2-キノンジアジト化合物の分解処理を行った後、この薄膜を、ホットプレート、オープン等の加熱装置により加熱処理(ポストバーク処理)することにより、当該薄膜の硬化処理を行う。上記後露光工程における露光量は、好ましくは2,000～5,000 J/m²程度である。また、このポストバーク処理における加熱温度は、例えば120～250である。好ましい加熱温度は150～250である。

加熱時間は、加熱機器の種類により異なるが、例えばホットプレート上で加熱処理を行う場合には5～30分間、オープン中で加熱処理を行う場合には30～90分間とすることができる。この際に、2回以上の加熱工程を行うステップバーク法等を用いることもできる。

このようにして、目的とする層間絶縁膜またはマイクロレンズに対応する、パターン状薄膜を基板の表面上に形成することができる。

上記のようにして形成された層間絶縁膜およびマイクロレンズは、後述の実施例から明らかにされるように、密着性、耐熱性、耐溶剤性、および透明性等に優れるものである。

【0063】

層間絶縁膜

上記のようにして形成された本発明の層間絶縁膜は、基板への密着性が良好であり、耐溶剤性および耐熱性に優れ、高い透過率を有し、誘電率が低いものであり、電子部品の層間絶縁膜として好適に使用できる。

マイクロレンズ

上記のようにして形成された本発明のマイクロレンズは、基板への密着性が良好であり、耐溶剤性および耐熱性に優れ、かつ高い透過率と良好なメルト形状を有するものであり、固体撮像素子のマイクロレンズとして好適に使用できる。

なお、本発明のマイクロレンズの形状は、図1(a)に示したように、半凸レンズ形状となる。

【0064】

【実施例】

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

10

20

30

40

50

高分子量体 (A) の合成例

合成例 1

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 7重量部、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル 200重量部を仕込んだ。引き続き1-(シクロヘキシルオキシ)エチルメタクリレート 40重量部、スチレン 5重量部、メタクリル酸グリシジル 45重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 10重量部およびp-メチルスチレンダイマー 3重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70℃に上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体(A-1)を含む重合体溶液を得た。共重合体(A-1)のポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は11,000であった。また、ここで得られた重合体溶液の固形分濃度は、31.6重量%であった。

10

【0065】

合成例 2

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 7重量部、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル 200重量部を仕込んだ。引き続き1-エトキシエチルメタクリレート 40重量部、スチレン 5重量部、メタクリル酸グリシジル 45重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 10重量部およびp-メチルスチレンダイマー 3重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70℃に上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体(A-2)を含む重合体溶液を得た。共重合体(A-2)のポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は11,000であった。また、ここで得られた重合体溶液の固形分濃度は、31.7重量%であった。

20

【0066】

合成例 3

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 7重量部、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル 200重量部を仕込んだ。引き続きテトラヒドロ-2H-ピラン-2-イルメタクリレート 40重量部、スチレン 5重量部、メタクリル酸グリシジル 45重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 10重量部およびp-メチルスチレンダイマー 3重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70℃に上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体(A-3)を含む重合体溶液を得た。共重合体(A-3)のポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は11,000であった。また、ここで得られた重合体溶液の固形分濃度は、31.6重量%であった。

30

【0067】

合成例 4

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 10重量部、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル 250重量部を仕込んだ。引き続きスチレン 5重量部、1-(シクロヘキシルオキシ)エチルメタクリレート 22重量部、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレート 28重量部、メタクリル酸グリシジル 45重量部およびp-メチルスチレンダイマー 5重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70℃に上昇させ、この温度を4時間保持し共重合体(A-4)を含む重合体溶液を得た。共重合体(A-4)のポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は8,000であった。また、ここで得られた重合体溶液の固形分濃度は、29.9重量%であった。

40

【0068】

合成例 5

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 6重量部およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル 200重量部を仕込んだ。引き続き1-(シクロヘキシルオキシ)エチルメタクリレート 40重量部、メタクリル酸グリシジル 27重量部、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル 29重量部、2-ヒ

50

ドロキシエチルメタクリレート 12 重量部および -メチルスチレンダイマー 3 重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を 70 に上昇させ、この温度を 4.5 時間保持し共重合体 (A - 5) を含む重合体溶液を得た。共重合体 (A - 5) のポリスチレン換算重量平均分子量 (Mw) は 13,000 であった。また、ここで得られた重合体溶液の固形分濃度は 32.7 重量%であった。

【0069】

比較合成例 1

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 10 重量部、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル 250 重量部を仕込んだ。引き続きスチレン 5 重量部、メタクリル酸 22 重量部、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}.6]デカン-8-イルメタクリレート 28 重量部、メタクリル酸グリシジル 45 重量部および -メチルスチレンダイマー 5 重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を 70 に上昇させ、この温度を 4 時間保持し共重合体 (a - 1) を含む重合体溶液を得た。共重合体 (a - 1) のポリスチレン換算重量平均分子量 (Mw) は 8,000 であった。また、ここで得られた重合体溶液の固形分濃度は、29.8 重量%であった。

【0070】

[感放射性樹脂組成物の調整]

実施例 1

上記合成例 1 で合成した (A) 成分として重合体 (A - 1) を含有する溶液を、共重合体 (A - 1) 100 重量部 (固形分) に相当する量、および (B) 成分として 4,7-ジ n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート (B - 1) 5 重量部を、固形分濃度が 30 重量%となるようにジエチレングリコールメチルエチルエーテルに溶解させた後、口径 0.2 μm のメンブランフィルタで濾過して、感放射性樹脂組成物の溶液 (S - 1) を調製した。

【0071】

実施例 2 ~ 12

実施例 1 において高分子量体 (A) および (B) 成分として、表 1 に記載のとおり種類、量を使用した他は、実施例 1 と同様にして実施し、感放射性樹脂組成物の溶液 (S - 2) ~ (S - 12) を調整した。

なお、実施例 7 ~ 12 において (C) 成分の記載は、1,2-キノンジアジド化合物を添加したことを表す。

【0072】

比較例 1

上記比較合成例 1 で合成した共重合体 (a - 1) を含有する溶液を、共重合体 (a - 1) 100 重量部 (固形分) に相当する量、および 1,2-キノンジアジド化合物として 4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール (1.0 モル) と 1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド (2.0 モル) の縮合物 30 重量部を、固形分濃度が 30 重量%となるようにジエチレングリコールメチルエチルエーテルに溶解させた後、口径 0.2 μm のメンブランフィルタで濾過して、感放射性樹脂組成物の溶液 (s - 1) を調製した。

【0073】

なお表 1 中、成分の略称は次の化合物を示す。

(B - 1) : 4,7-ジ n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート

(B - 2) : 2-(4-メトキシ- -スチリル)-4,6-ビス(トリクロロエチル)-s-トリアジン

(B - 3) : 4,7-ジヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート

(C - 1) : 4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチル

10

20

30

40

50

エチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール(1.0モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(1.0モル)の縮合物

(C-2): 2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン(1.0モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル(2.44モル)

(C-3): 4, 4' [1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール(1.0モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(2.0モル)の縮合物

(C-4): 4, 4' [1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール(1.0モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリド(2.0モル)の縮合物

【0074】

【表1】

	組成物	高分子量体(A)		(B)成分		(C)成分	
		種類	量(重量部)	種類	量(重量部)	種類	量(重量部)
実施例 1	(S-1)	(A-1)	100	(B-1)	5	-	-
実施例 2	(S-2)	(A-2)	100	(B-1)	5	-	-
実施例 3	(S-3)	(A-3)	100	(B-1)	5	-	-
実施例 4	(S-4)	(A-1)	100	(B-1)	10	-	-
実施例 5	(S-5)	(A-4)	100	(B-1)	10	-	-
実施例 6	(S-6)	(A-5)	100	(B-1)	15	-	-
実施例 7	(S-7)	(A-1)	100	(B-1)	2	(C-1)	40
実施例 8	(S-8)	(A-1)	100	(B-2)	3	(C-1)	30
実施例 9	(S-9)	(A-1)	100	(B-3)	10	(C-1)	10
実施例 10	(S-10)	(A-1)	100	(B-1)	15	(C-2)	5
実施例 11	(S-11)	(A-1)	100	(B-1)	5	(C-3)	25
実施例 12	(S-12)	(A-1)	100	(B-1)	5	(C-4)	25
比較例 1	(s-1)	(a-1)	100	-	-	(C-3)	30

【0075】

[層間絶縁膜としての性能評価]

実施例13~24、比較例2~4

上記のように調製した感放射線性樹脂組成物を使用し、以下のように層間絶縁膜としての各種の特性を評価した。なお、比較例2および3で使用した組成物は、いずれもm/p-クレゾールノボラックと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルとの組成物の市販品(東京応化(株)製)である。

[感度の評価]

シリコン基板上にスピナーを用いて、表3に記載の組成物を塗布した後、90℃にて2分間ホットプレート上でプレバークして膜厚3.0μmの塗膜を形成した。得られた塗膜に所定のパターンを有するパターンマスクを介してキャノン(株)製PLA-501F露光機(超高压水銀ランプ)で露光時間を変化させて露光を行った後、表2に記載した濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて25%、90秒間液盛り法で現像した。超純水で1分間流水洗浄を行い、乾燥させてウエハー上にパターンを形成した。3.0μmのライン・アンド・スペース(10対1)のスペース・パターンが完全に溶解するために必要な露光量を測定した。この値を感度として、表2に示した。この値が1,500J/m²以下の場合に感度が良好であると言える。

【0076】

[現像マージンの評価]

シリコン基板上にスピナーを用いて、表2に記載の組成物を塗布した後、90℃にて2分間ホットプレート上でプレバークして膜厚3.0μmの塗膜を形成した。得られた塗膜に3.0μmのライン・アンド・スペース(10対1)のパターンを有するマスクを介し

10

20

30

40

50

てキャノン（株）製 P L A - 5 0 1 F 露光機（超高压水銀ランプ）を使用し、上記「〔感度の評価〕」にて測定した感度の値に相当する露光量で露光を行い、表 2 に記載した濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて 2 5 、液盛り法で現像した。次いで超純水で 1 分間流水洗浄を行い、乾燥させてウエハー上にパターンを形成した。このとき、ライン線幅が 3 μ m となるのに必要な現像時間を最適現像時間として表 2 に示した。また、最適現像時間からさらに現像を続けた際に 3 . 0 μ m のライン・パターンが剥がれるまでの時間を測定し、現像マージンとして表 3 に示した。この値が 3 0 秒以上のとき、現像マージンは良好であるといえる。

【 0 0 7 7 】

〔保存安定性の評価〕

調製後、室温（ 2 3 ）において 1 5 日間保存した上記各組成物について、上記の感度の評価において、 3 . 0 μ m のライン・アンド・スペース（ 1 0 対 1 ）のスペース・パターンが完全に溶解するために必要な露光量を測定し、このときにおける必要露光量の増加率を算出した。その結果を表 2 に示した。この値が 5 % 以下の時、保存安定性は良好といえる。

【 0 0 7 8 】

〔耐溶剤性の評価〕

シリコン基板の上にスピナーを用いて、表 2 に記載の組成物を塗布した後、 9 0 にて 2 分間ホットプレート上でプレバークして膜厚 3 . 0 μ m の塗膜を形成した。得られた塗膜にキャノン（株）製 P L A - 5 0 1 F 露光機（超高压水銀ランプ）で積算照射量が 3 , 0 0 0 J / m² となるように露光し、このシリコン基板をクリーンオープン内にて 2 2 0 で 1 時間加熱して硬化膜を得た。得られた硬化膜の膜厚（ T 1 ）を測定した。そして、この硬化膜が形成されたシリコン基板を 7 0 に温度制御されたジメチルスルホキシド中に 2 0 分間浸漬させた後、当該硬化膜の膜厚（ t 1 ）を測定し、浸漬による膜厚変化率 { | t 1 - T 1 | / T 1 } × 1 0 0 [%] を算出した。結果を表 3 に示す。この値が 5 % 以下のとき、耐溶剤性は良好といえる。

なお、耐溶剤性の評価においては形成する膜のパターニングは不要のため、放射線照射工程および現像工程は省略し、塗膜形成工程、ポストバーク工程および加熱工程のみ行い評価に供した。

【 0 0 7 9 】

〔耐熱性の評価〕

上記の耐溶剤性の評価と同様にして硬化膜を形成し、得られた硬化膜の膜厚（ T 2 ）を測定した。次いで、この硬化膜基板をクリーンオープン内にて 2 4 0 で 1 時間追加バークした後、当該硬化膜の膜厚（ t 2 ）を測定し、追加バークによる膜厚変化率 { | t 2 - T 2 | / T 2 } × 1 0 0 [%] を算出した。結果を表 3 に示す。この値が 5 % 以下のとき、耐熱性は良好といえる。

【 0 0 8 0 】

〔透明性の評価〕

上記の耐溶剤性の評価において、シリコン基板の代わりにガラス基板「コーニング 7 0 5 9（コーニング社製）」を用いたこと以外は同様にしてガラス基板上に硬化膜を形成した。この硬化膜を有するガラス基板の光線透過率を分光光度計「 1 5 0 - 2 0 型ダブルビーム（株）日立製作所製）」を用いて 4 0 0 ~ 8 0 0 n m の範囲の波長で測定した。そのときの最低光線透過率の値を表 3 に示す。この値が 9 5 % 以上のとき、透明性は良好といえる。

【 0 0 8 1 】

【表 2】

10

20

30

40

	組成物	感度の評価		現像マージン		保存安定性 (%)
		現像液濃度 (重量%)	感度 (J/m^2)	最適現像時間 (秒)	現像マージン (秒)	
実施例 13	(S-1)	0.4	1000	60	40	0.1
実施例 14	(S-2)	0.4	1000	60	40	0.3
実施例 15	(S-3)	0.4	1000	60	40	0.3
実施例 16	(S-4)	2.38	900	50	40	0.2
実施例 17	(S-5)	0.4	1400	50	40	0.1
実施例 18	(S-6)	0.4	1000	60	40	0.1
実施例 19	(S-7)	0.4	1000	70	45	0.2
実施例 20	(S-8)	0.4	1000	60	40	0.1
実施例 21	(S-9)	0.4	1000	60	40	0.3
実施例 22	(S-10)	0.4	1000	70	45	0.2
実施例 23	(S-11)	0.4	1000	60	40	0.3
実施例 24	(S-12)	0.4	1000	60	40	0.3
比較例 2	(s-1)	0.4	900	60	30	8.2
比較例 3	OFPR-800	2.38	2200	60	25	0.2
比較例 4	OFPR-5000	2.38	2200	60	20	0.3

10

【0082】

20

【表3】

	組成物	耐溶剤性		耐熱性		透明性 (%)
		硬化後膜厚 (μm)	膜厚変化率 (%)	硬化後膜厚 (μm)	膜厚変化率 (%)	
実施例 13	(S-1)	2.4	4	2.4	3	98
実施例 14	(S-2)	2.4	4	2.4	3	98
実施例 15	(S-3)	2.5	4	2.5	3	98
実施例 16	(S-4)	2.3	4	2.3	2	98
実施例 17	(S-5)	2.4	4	2.4	3	98
実施例 18	(S-6)	2.5	4	2.5	3	98
実施例 19	(S-7)	2.5	3	2.5	2	97
実施例 20	(S-8)	2.4	3	2.4	2	97
実施例 21	(S-9)	2.4	3	2.4	2	97
実施例 22	(S-10)	2.3	3	2.3	2	96
実施例 23	(S-11)	2.4	3	2.4	2	97
実施例 24	(S-12)	2.5	3	2.5	2	96
比較例 2	(s-1)	2.1	4	2.1	3	95
比較例 3	OFPR-800	2.0	10	2.0	15	83
比較例 4	OFPR-5000	1.9	12	1.9	14	82

30

【0083】

40

〔マイクロレンズとしての性能評価〕

実施例 25 ~ 36、比較例 5 ~ 7

上記のように調製した感放射線性樹脂組成物を使用し、以下のようにマイクロレンズとしての各特性を評価した。なお、耐熱性の評価および透明性の評価は上記層間絶縁膜としての性能評価における結果を参照されたい。

また、比較例 6 および 7 で使用した組成物は、いずれも m/p - クレゾールノボラックと 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステルとの組成物の市販品 (東京応化 (株) 製) である。

【0084】

〔感度の評価〕

50

シリコン基板上にスピナーを用いて、表4に記載の組成物を塗布した後、90℃にて2分間ホットプレート上でプレバークして膜厚3.0μmの塗膜を形成した。得られた塗膜に所定のパターンを有するパターンマスクを介してニコン(株)製NSR1755i7A縮小投影露光機(NA=0.50、λ=365nm)で露光時間を变化させて露光し、表4に記載した濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて25℃、1分間液盛り法で現像した。水でリンスし、乾燥してウェハー上にパターンを形成した。0.8μmライン・アンド・スペースパターン(1対1)のスペース線幅が0.8μmとなるのに必要な露光時間を測定した。この値を感度として、表4に示した。この値が2,000J/m²以下の場合に感度が良好であると言える。

【0085】

〔現像マージンの評価〕

シリコン基板上にスピナーを用いて、表4に記載の組成物を塗布した後、90℃にて2分間ホットプレート上でプレバークして膜厚3.0μmの塗膜を形成した。得られた塗膜に4.0μmドット・2.0μmスペースパターンを有するパターンマスクを介してニコン(株)製NSR1755i7A縮小投影露光機(NA=0.50、λ=365nm)で上記「〔感度の評価〕」にて測定した感度の値に相当する露光量で露光を行い、表4に記載した濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて25℃、1分間液盛り法で現像した。水でリンスし、乾燥してウェハー上にパターンを形成した。0.8μmライン・アンド・スペースパターン(1対1)のスペース線幅が0.8μmとなるのに必要な現像時間を最適現像時間として表4に示した。また、最適現像時間からさらに現像を続けた際に幅0.8μmのパターンが剥がれるまでの時間(現像マージン)を測定し、現像マージンとして表4に示した。この値が30秒以上のとき、現像マージンは良好であるといえる。

【0086】

〔保存安定性の評価〕

調製後、室温(23℃)において15日間保存した各組成物について、上記の感度の評価において、4.0μmドット・2.0μmスペースパターンが完全に溶解するために必要な露光量を測定し、このときにおける必要露光量の増加率を算出した。その結果を表4に示した。この値が5%以下の時、保存安定性は良好といえる。

【0087】

〔耐溶剤性の評価〕

シリコン基板上にスピナーを用いて、表4に記載の組成物を塗布した後、90℃にて2分間ホットプレート上でプレバークして膜厚3.0μmの塗膜を形成した。得られた塗膜にキャノン(株)製PLA-501F露光機(超高圧水銀ランプ)で積算照射量が3,000J/m²となるように露光し、このシリコン基板をクリーンオープン内にて220℃で1時間加熱して硬化膜を得た。得られた硬化膜の膜厚(T3)を測定した。そして、この硬化膜が形成されたシリコン基板を50℃に温度制御されたイソプロピルアルコール中に10分間浸漬させた後、当該硬化膜の膜厚(t3)を測定し、浸漬による膜厚変化率{ |t3 - T3| / T3 } × 100 [%]を算出した。結果を表4に示す。

なお、耐溶剤性の評価においては形成する膜のパターニングは不要のため、放射線照射工程および現像工程は省略し、塗膜形成工程、ポストバーク工程および加熱工程のみ行い評価に供した。

【0088】

〔マイクロレンズの形成〕

シリコン基板上にスピナーを用いて、表4に記載の組成物を塗布した後、90℃にて2分間ホットプレート上でプレバークして膜厚3.0μmの塗膜を形成した。得られた塗膜に4.0μmドット・2.0μmスペースパターンを有するパターンマスクを介してニコン(株)製NSR1755i7A縮小投影露光機(NA=0.50、λ=365nm)で上記「〔感度の評価〕」にて測定した感度の値に相当する露光量で露光を行い、表4の感度の評価における現像液濃度として記載した濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシ

10

20

30

40

50

ド水溶液にて25℃、1分間液盛り法で現像した。水でリンスし、乾燥してウエハー上にパターンを形成した。その後、キャノン(株)製PLA-501F露光機(超高压水銀ランプ)で積算照射量が3,000J/m²となるように露光した。その後ホットプレートにて160℃で10分間加熱後さらに230℃で10分間加熱してパターンをメルトフローさせマイクロレンズを形成した。

形成されたマイクロレンズの底部(基板に接する面)の寸法(直径)および断面形状を表4に示す。マイクロレンズ底部の寸法は4.0μmを超え5.0μm未満であるとき、良好といえる。なお、この寸法が5.0μm以上となると、隣接するレンズ同士が接触する状態であり、好ましくない。また、断面形状は図1に示した模式図において、(a)のような半凸レンズ形状であるときに良好であり、(b)のような略台形上の場合には不良である。

10

【0089】

【表4】

	組成物	感度の評価		現像マージン		保存安定性 (%)	耐溶剤性		マイクロレンズ形状	
		現像液濃度 (重量%)	感度 (J/m ²)	最適現像時間 (秒)	現像マージン (秒)		硬化後膜厚 (μm)	膜厚変化率 (%)	底部の寸法 (μm)	断面形状
実施例 25	(S-1)	0.4	1100	60	40	0.1	2.4	1	4.1	(a)
実施例 26	(S-2)	0.4	1050	60	40	0.3	2.4	1	4.3	(a)
実施例 27	(S-3)	0.4	1100	60	40	0.3	2.5	2	4.1	(a)
実施例 28	(S-4)	2.38	1000	50	40	0.2	2.3	2	4.1	(a)
実施例 29	(S-5)	0.4	1500	50	40	0.1	2.4	1	4.2	(a)
実施例 30	(S-6)	0.4	1100	60	40	0.1	2.5	2	4.1	(a)
実施例 31	(S-7)	0.4	1100	70	45	0.2	2.5	1	4.5	(a)
実施例 32	(S-8)	0.4	1050	60	40	0.1	2.4	2	4.5	(a)
実施例 33	(S-9)	0.4	1050	60	40	0.3	2.4	2	4.7	(a)
実施例 34	(S-10)	0.4	1100	70	45	0.2	2.3	1	4.6	(a)
実施例 35	(S-11)	0.4	1050	60	40	0.3	2.4	1	4.6	(a)
実施例 36	(S-12)	0.4	1100	60	40	0.3	2.5	1	4.5	(a)
比較例 5	(s-1)	0.4	1000	60	30	8.2	2.1	3	4.5	(a)
比較例 6	OFPR-800	2.38	2800	60	25	0.2	2.0	8	5.0超	(b)
比較例 7	OFPR-5000	2.38	3000	60	20	0.3	1.9	10	5.0超	(b)

【0090】

【発明の効果】

本発明によれば、高い感放射線感度を有し、かつ保存安定性が良く、現像工程において最適現像時間を越えてもなお良好なパターン形状を形成できるような現像マージンを有し、

10

20

30

40

50

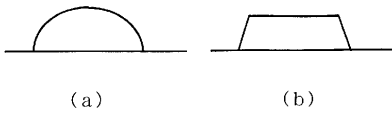
密着性に優れたパターン状薄膜を容易に形成することができ、なおかつ、層間絶縁膜の形成に用いる場合にあっては高い透過率、低誘電率の層間絶縁膜を形成でき、またマイクロレンズの形成に用いる場合にあっては高い透過率と良好なメルト形状を有するマイクロレンズを形成しうる感放射線性樹脂組成物が提供される。

また、本発明によればさらに、上記の感放射線性樹脂組成物を用いて層間絶縁膜およびマイクロレンズを形成する方法、ならびにその方法により形成された層間絶縁膜およびマイクロレンズが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】マイクロレンズの断面形状の模式図である。

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平07-199467(JP,A)
特開2003-043678(JP,A)
特開2003-055408(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/038
G02B 1/04
G03F 7/004
G03F 7/023
G03F 7/40