(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3695490号

(P3695490)

(45)発行日　平成17年9月14日(2005.9.14)　(24)登録日　平成17年7月8日(2005.7.8)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
G03F 7/038	G03F	7/038	601
H01L 21/027	H01L	21/312	D
H01L 21/312	H05K	3/46	T
H01L 21/768	H01L	21/30	502R
H05K 3/46	H01L	21/90	S

請求項の数 7　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願平8-184047
(22)出願日　平成8年6月25日(1996.6.25)
(65)公開番号　特開平10-10734
(43)公開日　平成10年1月16日(1998.1.16)
審査請求日　平成14年7月10日(2002.7.10)

(73)特許権者　000004178
ＪＳＲ株式会社
東京都中央区築地五丁目６番１０号
(74)代理人　100084308
弁理士　岩見谷　周志
(72)発明者　後藤　幸平
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　松原　稔
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　井上　靖健
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】感放射線性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

(A) (a-1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物１０～４０重量％と、(a-2) スチレン、ｐ－メチルスチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、１，３－ペンタジエンおよび（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニルから選ばれる少なくとも１種９０～６０重量％と（合計で１００重量％）をモノマー単位として有する共重合体　１００重量部、

(B) 一般式(1)：

$$-CH_2OR^1 \qquad (1)$$

〔式中、R^1は水素原子またはアルキル基である〕

で示される一価有機基を分子内に有する架橋剤　３～５０重量部、

および

(C) 感放射線性酸発生剤　０．５～２０重量部、

を含有する感放射線性樹脂組成物。

【請求項２】

(A)成分として用いられる(a-1)不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物が、メタクリル酸、アクリル酸およびイタコン酸から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項１記載の組成物。

【請求項３】

(A) (a-1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物１０～４０重量％と

、(a-2) 芳香族ビニル化合物および共役ジエン化合物を両者で９０～６０重量％と（合計で１００重量％）をモノマー単位として有する共重合体　　１００重量部、
(B) 一般式(1) ：

$$-CH_2OR^1 \qquad (1)$$

〔式中、R^1は水素原子またはアルキル基である〕
で示される一価有機基を分子内に有する架橋剤　　３～５０重量部、
および
(C) 感放射線性酸発生剤　　０．５～２０重量部、
を含有する感放射線性樹脂組成物。

【請求項４】
(A)成分として用いられる(a-2)の芳香族ビニル化合物が、スチレン、ｐ－メチルスチレンおよびｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレンの少なくとも１種であり、共役ジエン化合物がブタジエン、イソプレンおよび１，３－ペンタジエンの少なくとも１種であることを特徴とする請求項３記載の組成物。

【請求項５】
（B）成分の架橋剤が、一般式（１）で表される一価有機基を１分子中に２個以上有する化合物であることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載の組成物。

【請求項６】
（１）請求項１～５のいずれかに記載の組成物の有機溶剤溶液を基板表面に塗布し塗膜を形成する；
（２）こうして形成された塗膜を有する基板をプリベークして有機溶剤を除去し、前記組成物の乾燥した塗膜（被膜）を基板の上に形成する；
（３）こうして被膜が形成された基板に、所定のパターン形状を有するマスクを介して放射線を照射する；
（４）放射線照射後の被膜を有する基板をポストエクスポジュアベーキング処理（ＰＥＢ処理）に付す；
（５）こうしてＰＥＢ処理された被膜を有する基板を現像処理し、該被膜のパターニングを行う、
（６）こうしてパターニングされた被膜をポストベークに付す、
諸工程を有することを特徴とするパターン状硬化薄膜の形成方法。

【請求項７】
請求項６に記載の方法により基板上に形成された、比誘電率３以下であるパターン状硬化薄膜。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、感放射線性樹脂組成物に関し、詳しくは電子部品の保護膜、特に液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子などの層間絶縁膜を形成するのに好適な低誘電性の感放射線性樹脂組成物に関する。

【０００２】
【従来の技術】
液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子などの電子部品においては、一般に、電子部品表面の平坦性を付与するための平坦化膜、劣化または損傷を防ぐための保護膜、電気絶縁性を保つための絶縁膜などが該部品上に形成される。さらに、薄膜トランジスタ型液晶表示素子および集積回路素子においては、層状に配置された配線の間を絶縁するための層間絶縁膜が設けられる。
しかし、従来の熱硬化性樹脂を用いて、例えば層間絶縁膜を形成すると、十分な平坦度を有するものが得られないという問題がある。また、所望のパターン形状を有する薄膜を得ようとすると、工程数が多くなるという問題もある。
また、前記素子および該素子における配線は、近年、高密度化される傾向にあるため、低

誘電率の膜を得ることができる樹脂組成物が望まれる。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
そこで、本発明の課題は、感度および解像度に優れた感放射線性樹脂組成物であって、硬化させることにより低誘電率で、平坦度、耐熱性、耐溶剤性、透明度、絶縁率などに優れる硬化膜が得られる感放射線性樹脂組成物を提供することである。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、上記の課題を鋭意検討した結果、特定の感放射線性樹脂組成物を用いることにより上記の課題を解決できることを見出した。
【０００５】
すなわち、本発明は、
(A) (a-1)不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物と、(a-2)前記以外のラジカル重合性化合物をモノマー単位として含む共重合体、
(B) 一般式(1) ：
$-CH_2OR^1$ (1)
〔式中、R^1は水素原子またはアルキル基である〕
で示される一価有機基を分子内に有する架橋剤、
および
(C) 感放射線性酸発生剤（以下、「酸発生剤」ともいう）
を含有する組成物であって、
該組成物を硬化して得られる硬化膜の比誘電率が３以下であることを特徴とする、感放射線性樹脂組成物を提供するものである。
以下、本発明を詳述する。
【０００６】
【発明の実施の形態】
(A) 共重合体
(A) 成分の共重合体は、不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物と前記以外のラジカル重合性化合物とを、例えば不活性溶媒中でラジカル共重合することにより得られる。(A) 成分は、本発明の組成物のベースポリマーとなる。
【０００７】
(a-1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物
(A) 共重合体の原料となる不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物の具体例としては、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、ｏ－ビニル安息香酸、ｍ－ビニル安息香酸、ｐ－ビニル安息香酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、３－ビニルフタル酸、４－ビニルフタル酸などのジカルボン酸および前記ジカルボン酸の無水物が挙げられる。
【０００８】
これらの不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物の中では、メタクリル酸、アクリル酸およびイタコン酸が好ましく、低誘電性の点からメタクリル酸が特に好ましい。
また、これらの化合物は、一種単独でまたは適宜二種以上組み合わせて用いることができる。
【０００９】
(a-2) ラジカル重合性化合物
(A) 共重合体のもう一方の原料は、 (a-1) の不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物と共重合可能なそれ以外のラジカル重合性化合物である。該ラジカル重合性化合物の具体例として、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、α－メチル－ｏ－ビニルベンジルグリシジルエーテル、α－メチル－ｍ－ビニルベンジルグリシジルエーテル、α－メチル－ｐ－ビニルベンジルグリシジルエーテル、２，３－ジグリシジルオキシメチル

スチレン、２，４－ジグリシジルオキシメチルスチレン、２，５－ジグリシジルオキシメチルスチレン、２，６－ジグリシジルオキシメチルスチレン、２，３，４－トリグリシジルオキシメチルスチレン、２，３，５－トリグリシジルオキシメチルスチレン、２，３，６－トリグリシジルオキシメチルスチレン、３，４，５－トリグリシジルオキシメチルスチレン、２，４，６－トリグリシジルオキシメチルスチレン、（メタ）アクリル酸グリシジル、α－エチル（メタ）アクリル酸グリシジル、α－ｎ－プロピル（メタ）アクリル酸グリシジル、α－ｎ－ブチル（メタ）アクリル酸グリシジル、３，４－エポキシブチル（メタ）アクリレート、３，４－エポキシヘプチル（メタ）アクリレート、α－エチル－６，７－エポキシヘプチル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有ラジカル重合性化合物；スチレン、α－メチルスチレン、ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｐ－イソプロピルスチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、ｐ－シクロヘキシルスチレン、ｐ－フェニルスチレン、ｐ－メトキシスチレン、ｐ－メトキシメチルスチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブトキシスチレン、クロロメチルスチレン、２－フルオロスチレン、３－フルオロスチレン、４－フルオロスチレン、２，３－ジフルオロスチレン、２，４－ジフルオロスチレン、２，５－ジフルオロスチレン、２，６－ジフルオロスチレン、３，４－ジフルオロスチレン、３，５－ジフルオロスチレン、２－トリフルオロメチルスチレン、３－トリフルオロメチルスチレン、４－トリフルオロメチルスチレン、２，３－ビス（トリフルオロメチル）スチレン、２，４－ビス（トリフルオロメチル）スチレン、２，５－ビス（トリフルオロメチル）スチレン、２，６－ビス（トリフルオロメチル）スチレン、３，４－ビス（トリフルオロメチル）スチレン、３，５－ビス（トリフルオロメチル）スチレン、ペンタフルオロスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、Ｎ－ビニルピロリドン、酢酸ビニルなどの芳香族ビニル化合物；ブタジエン、２，３－ジメチルブタジエン、１，４－ジメチルブタジエン、１，３－ペンタジエン、イソプレンなどの共役ジエン化合物；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸－ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸－ｉ－プロピル、（メタ）アクリル酸－ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸－ｓｅｃ－ブチル、（メタ）アクリル酸－ｔｅｒｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸－２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、（メタ）アクリル酸イソボロニル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸－２－メチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ジシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸アダマンチル、（メタ）アクリル酸アリル、（メタ）アクリル酸プロパギル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ナフチル、（メタ）アクリル酸アントラセニル、（メタ）アクリル酸シクロペンチル、（メタ）アクリル酸フリル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフリル、（メタ）アクリル酸ピラニル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸フェネシル、（メタ）アクリル酸クレシル、（メタ）アクリル酸－１，１，１－トリフルオロエチル、（メタ）アクリル酸パーフルオロエチル、（メタ）アクリル酸パーフルオロ－ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸パーフルオロ－ｉ－プロピル、（メタ）アクリル酸トリフェニルメチル、（メタ）アクリル酸クミル、（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸－アミド、（メタ）アクリル酸－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミド、（メタ）アクリル酸－Ｎ，Ｎ－プロピルアミド、（メタ）アクリル酸－アニリド、（メタ）アクリロニトリル、アクロレインなどの（メタ）アクリロイル基含有化合物；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などの不飽和ジカルボン酸ジエステルなどが挙げられる。

【００１０】

これらの中では、芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物および（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニルが好ましく、特に好ましくはスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、１，３－ペンタジエンおよび（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニルである。

これらのラジカル重合性化合物は、一種単独でも適宜二種以上組み合わせて用いてもよい。二種以上用いるときは、より低誘電率の硬化膜を形成する共重合体が得られる点で、芳香族ビニル化合物および共役ジエン化合物を併用することが望ましい。
なお、(A) 成分の共重合体においては、(a-1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物に由来するモノマー単位が、通常10～40重量％であることが好ましく、15～35重量％がより好ましい。共重合体中の(a-1) 成分が少なすぎると、得られる組成物を放射線照射に供した後の現像液への溶解性が不足してパターニングが困難となる場合があり、多すぎると、得られる組成物から形成される硬化膜の誘電率が高くなりすぎる場合が

【００１１】

(A) 共重合体を合成する共重合反応は、通常、重合開始剤の存在下で行われる。本発明における共重合体は、(a-1) および(a-2) 以外に由来する任意的なモノマー単位を含んでいてもよいが、通常、(a-1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物に由来するモノマー単位以外は、(a-2) その他のラジカル重合性化合物に由来するモノマー単位からなる。

【００１２】

前記重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤を使用でき、例えば２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス－（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス－（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）などのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルペルオキシド、ｔ－ブチルペルオキシピバレート、１，１’－ビス－（ｔ－ブチルペルオキシ）シクロヘキサン、３，５，５－トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエートなどの有機過酸化物ならびに過酸化水素が挙げられる。これらの中では、開始剤にニトリル基を含まない有機過酸化物が、ニトリル基を含むものに比べて誘電率がより低い硬化膜を形成する共重合体を得ることができるので好ましい。
なお、有機過酸化物を使用する場合には、還元剤と組み合わせたレドックス型開始剤としてもよい。

【００１３】

前記ラジカル重合に用いられる溶媒としては、原料モノマーおよび生成する共重合体が溶解し、そして重合反応を阻害しないものであれば特に制限なく用いることができる。具体的には、メタノール、エタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；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ジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどの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モノメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、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モノブチルエーテルなどのジエチレングリコール類；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などのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノンなどのケトン類；ならびに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、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルブタン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類が挙げられる。

【００１４】

これらの中では、モノマーの溶解性が良好で、重合反応時にゲルを発生させない点からグリコールエーテル類、アルキレングリコールアルキルエーテルアセテート類およびジエチ

レングリコールジアルキルエーテル類が好ましく、特に好ましくは、３－エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートおよびメチルアミルケトンである。

【００１５】

ラジカル重合反応の温度は、反応に用いるモノマーの重合性、開始剤の分解温度などに応じて決めればよく、通常、１０～１５０℃の範囲でよく、好ましくは５０～１２０℃の範囲である。また、反応時間は、通常、０．５～５０時間でよい。

【００１６】

(A) 共重合体のポリスチレン換算数平均分子量は、得られる組成物が適宜用いられる有機溶剤に均一に溶解することができ、アルカリ性水溶液で現像することができる限り、特に限定されるものではなく、通常、１０００～２００００でよく、好ましくは１０００～１００００である。

【００１７】

(B) 架橋剤

(B) 成分の架橋剤は、一般式(1)：

$-CH_2OR^1$　　(1)

〔式中、R^1は水素原子または炭素原子数が、通常、１～６、好ましくは１～４のアルキル基を表す〕

で示される一価有機基を１分子中に好ましくは２以上有する化合物であり、好ましくは該一価有機基が窒素原子に結合する化合物、すなわちＮ－メチロール基および／またはＮ－アルコキシメチル基を含有する化合物である。一分子中に一般式(1) の有機基が２以上あるときは、それらの基のR^1は同一でも異なってもよい。

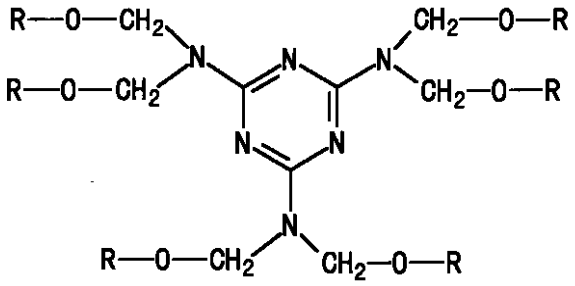
本発明の組成物においては、一般式(1) で示される有機基が、酸発生剤に由来する酸の存在下、(A) 成分の共重合体が有するカルボキシル基と反応し、架橋構造を形成する。

【００１８】

該架橋剤として、例えば式(2)：

【００１９】

【化１】



(2)

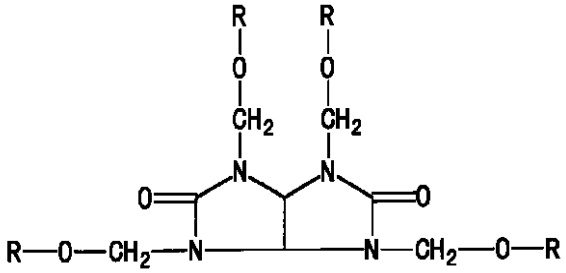
【００２０】

〔式中、R は同一または異なり、アルキル基、例えば炭素原子数１～４のアルキル基である〕

で示されるN,N,N,N,N,N-（ヘキサアルコキシメチル）メラミンなどのアルコキシメチル化メラミン、および式(3)：

【００２１】

【化２】



（３）

【００２２】
〔式中、R は同一または異なり、式(2) と同じ意味である〕
で示されるN,N,N,N-（テトラアルコキシメチル）グリコールウリルなどのアルコキシメチル化グリコールウリルが挙げられる。
また、該架橋剤は、尿素－ホルムアルデヒド樹脂、チオ尿素－ホルムアルデヒド樹脂、メラミン－ホルムアルデヒド樹脂、グアナミン－ホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミン－ホルムアルデヒド樹脂およびグリコールウリル－ホルムアルデヒド樹脂、ならびにポリビニルフェノール類に一般式(1) で示される基を導入した化合物などでもよい。
これらの中では、アルコキシメチル化メラミンおよびアルコキシメチル化グリコールウリルが好ましく、中でもアルコキシメチル化メラミンが特に好ましい。また、光架橋性、耐熱性および耐溶剤性のバランスに優れ、低誘電率の硬化物が得られる点から、アルコキシメチル化メラミン(I)とアルコキシメチル化グリコールウリル(II)とを混合して用いるのも特に好ましく、この場合、重量比〔(I) ／(II)〕で５／９５～９５／５、より好ましくは１０／９０～９０／１０で混合されたものである。
【００２３】
(B) 架橋剤の使用割合は、(A)共重合体１００重量部に対して、通常、３～５０重量部でよく、好ましくは５～５０重量部、特に好ましくは１０～４０重量部である。架橋剤が少なすぎると、組成物から得られる硬化物の架橋密度が十分でなくなり、その結果、形成されるパターンが膨潤し、解像度が低下したり、耐溶剤性および耐耐熱性に劣るものとなる場合がある。逆に、多すぎると、放射線の未照射部分においても架橋反応が進行し、形成されるパターン性状が悪化する場合がある。
【００２４】
(C) 感放射線性酸発生剤
(C) 成分の酸発生剤としては、例えばジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルフォニウム塩、フェニルジアゾニウム塩などのオニウム化合物、イミドスルフォネート誘導体、トシラート化合物、ベンジル誘導体のカルボナート化合物、ならびにトリアジン誘導体のハロゲン化物などが挙げられる。
【００２５】
該ジアリールヨードニウム塩は、 一般式(4) ：
$Ar_2I^+ Y^-$ (4)
〔式中、Arはアリール基であり、Y はアニオンを表す〕
で示されるものである。
一般式(4) で示されるジアリールヨードニウム塩中のカチオンとしては、例えばジフェニルヨードニウム、４－メトキシフェニル－フェニルヨードニウム、ビス（４－メトキシフェニル）ヨードニウムおよびビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムなどが挙げられる。
また、該アニオン（Y^-）は、例えばナフタレン－１－スルフォネート、ナフタレン－２－スルフォネート、２－ｔ－ブチル－ナフタレン－２－スルフォネートなどのナフタレン誘導体；アントラセン－１－スルフォネート、アントラセン－２－スルフォネート、９－ニトロアントラセン－１－スルフォネート、５，６－ジクロロアントラセン－３－スルフォネート、９，１０－ジクロロアントラセン－２－スルフォネート、９，１０－ジメトキシアントラセン－２－スルフォネート、９，１０－ジエトキシアントラセン－２－スルフ

ォネート、ベンズ(a)アントラセン－４－スルフォネートなどのアントラセン誘導体；フェナンスレン－２－スルフォネート、ピレン－スルフォネート、トリフェニレン－２－スルフォネート、クリセン－２－スルフォネート、アントラキノン－スルフォネートなどのその他の多環構造を有するアニオン；トリフルオロメタンスルフォネート、ヘキサフルオロアンチモネート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロフォスフェート、ベンゼンスルフォネートなどが挙げられ、これらの中では、アントラセン誘導体およびトリフルオロメタンスルフォネートが好ましい。

【００２６】

また、該トリアリールスルフォニウム塩は、一般式(5)：

$Ar_3S^+ Y^-$ (5)

〔式中、ArおよびY は前記と同じ意味である〕

で示されるものである。

一般式(5) で示されるトリアリールスルフォニウム塩中のカチオンとしては、例えばトリフェニルスルフォニウム、メトキシフェニル－ジフェニルスルフォニウム、ビス（メトキシフェニル）－フェニルスルフォニウム、トリス（メトキシフェニル）スルフォニウム、４－メチルフェニル－ジフェニルスルフォニウム、２，４，６－トリメチルフェニル－ジフェニルスルフォニウム、４－ｔ－ブチルフェニル－ジフェニルスルフォニウム、トリス（４－ｔ－ブチルフェニル）－スルフォニウムなどが挙げられる。また、アニオンの具体例は、前記ジアリールヨードニウム塩で例示したものと同様である。

【００２７】

前記イミドスルフォネート誘導体としては、トリフルオロメチルスルフォニルオキシビシクロ［２，２，１］－ヘプト－５－エン－ジカルボキシイミド、スクシンイミドトリフルオロメチルスルフォネート、フタルイミドトリフルオロメチルスルフォネートなどが挙げられる。

【００２８】

また、前記トシラート化合物としては、ベンジルトシラート、ニトロベンジルトシラート、ジニトロベンジルトシラートなどのベンジルカチオン誘導体が挙げられる。

さらに、前記ベンジル誘導体のカルボナート化合物としては、ベンジルカルボナート、ニトロベンジルカルボナート、ジニトロベンジルカルボナートなどのベンジルカルボナート誘導体が挙げられる。

そして、前記トリアジン誘導体のハロゲン化物としては、２，４，６－（トリスクロロメチル）－ｓ－トリアジンなどのトリクロロメチルトリアジン誘導体が挙げられる。

【００２９】

(C)酸発生剤の使用割合は、(A)共重合体１００重量部に対して、通常、０．５～２０重量部でよく、好ましくは１～１５重量部、特に好ましくは１～１０重量部である。酸発生剤が少なすぎると、放射線照射による硬化が不十分となる場合があり、その結果、形成されるパターンが溶解してしまう場合がある。逆に、多すぎると、放射線未照射部でも架橋反応が進行し、その結果、形成されるパターンが現像できなくなる場合がある。

【００３０】

(D)その他の添加剤

本発明の組成物は、上記(A)～(C)成分のほかに、必要に応じて界面活性剤、密着助剤などの添加剤を含有してもよい。

【００３１】

界面活性剤を添加することにより、得られる組成物が塗布しやすくなり、得られる膜の平坦度も向上する。該界面活性剤としては、例えばＢＭ－１０００（ＢＭ　Ｃｈｅｍｉｅ社製）、メガファックスＦ１４２Ｄ、同Ｆ１７２、同Ｆ１７３および同Ｆ１８３〔大日本インキ化学工業（株）製〕、フロラードＦＣ－１３５、同ＦＣ－１７０Ｃ、フロラードＦＣ－４３０および同ＦＣ－４３１〔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および同Ｓ－１４５〔旭硝子（株）製〕、ＳＨ－２８ＰＡ、ＳＨ－１９０、ＳＨ－１９３、ＳＺ－６０３２、ＳＦ－８４２８、ＤＣ－５

７およびＤＣ－１９０〔東レシリコーン（株）製〕などのフッ素系界面活性剤が挙げられる。
該界面活性剤の使用割合は、(A) 成分１００重量部に対して、通常、５重量部以下でよく、好ましくは０．０１～２重量部である。
【００３２】
また、接着助剤を添加することにより、得られる組成物の接着性が向上する。該接着助剤としては、好ましくは、カルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアナート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシラン化合物（官能性シランカップリング剤）が挙げられる。
該官能性シランカップリング剤の具体例としては、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－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。
該接着助剤の使用割合は、(A) 成分１００重量部に対して、通常、２０重量部以下でよく、好ましくは０．０５～１０重量部、特に好ましくは１～１０重量部である。
【００３３】
感放射線性樹脂組成物の調製
本発明の組成物は、上記の(A)～(C)成分および必要に応じてその他の添加剤を均一に混合することにより、通常有機溶剤に溶解して用いられる。
【００３４】
該有機溶剤としては、(A)～(D)成分と反応せず、かつ相互に溶解するものであれば特に制限はなく、好ましくは前記の重合用溶媒として例示したものと同様のものである。
【００３５】
本発明の組成物は、通常、使用前にろ過される。ろ過の手段としては、例えば孔径１．０～０．２μｍのミリポアフィルターなどが挙げられる。
【００３６】
本発明の組成物は、アルカリ可溶性のものであり、例えば以下のようにして、ネガ型感放射線性樹脂組成物として用いることができる。
【００３７】
(1) 調製した組成物溶液を、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法などにより基板表面に塗布する。その後、該塗布された基板をプリベークして有機溶剤を除去し、組成物の塗膜を基板の上に形成する。
プリベークの温度は、組成物の成分、使用割合、有機溶剤の種類などにより適宜決められればよく、通常、６０～１１０℃、好ましくは、７０～１００℃である。また、プリベークの時間は、通常、３０秒～１５分程度でよい。
【００３８】
(2) 所定のパターン形状を有するマスクを介して放射線を照射する。該放射線の照射された部分が、架橋硬化され、後のアルカリ性水溶液に溶出しなくなる。
放射線のエネルギー量、すなわち放射線の種類は、所望の解像度、酸発生剤の感応波長などに応じて適宜決められればよく、通常、ｇ線（波長４３６ｎｍ）、ｈ線（４０５ｎｍ）、ｉ線（波長３６５ｎｍ）などの紫外線、ＫｒＦエキシマレーザーなどの遠紫外線、シンクロトロン放射線などのＸ線、電子線などの荷電粒子線を用いることができ、好ましくはｇ線またはｉ線が用いられる。
放射線照射後に、ポストエクスポジュアベーキング処理（以下、「ＰＥＢ処理」という）を行う。ＰＥＢ処理の条件は、通常、５０～１８０℃の温度で、時間は、通常、０．１～１０分間程度でよい。
【００３９】
(3) 上記でＰＥＢ処理された基板を現像液を用いて現像処理し、放射線の未照射部分を除去する。こうして、薄膜のパターニングが行われる。

現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法などが挙げられる。また、現像液としては、アルカリ性水溶液、アルカリ性水溶液と水溶性有機溶媒および／または界面活性剤との混合液、および本発明の組成物が溶解する有機溶剤が挙げられ、好ましくはアルカリ性水溶液と界面活性剤との混合液である。

【００４０】

アルカリ性水溶液の調製に用いられる塩基としては、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－ノナンが挙げられ、好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドである。

また、水溶性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、アセトンなどが挙げられる。

【００４１】

(4) 現像処理した基板を、流水でリンス処理し、圧縮空気、圧縮窒素を用いて風乾する。さらに、薄膜の透明性を向上するためなどの理由で、必要に応じて例えば紫外線などの放射線を該薄膜の表面に照射した後、ホットプレート、オーブンなどの加熱装置を用いてポストベークを行う。ポストベークの条件は、通常、１５０～２５０℃の温度で、時間は３分～１時間でよい。こうして、硬化膜が基板の上に形成される。

【００４２】

こうして得られる硬化膜の比誘電率は、 ３以下、好ましくは２．９以下である。また、該硬化膜は、高解像度、絶縁性、平坦度、耐熱性、透明度、硬度などの物性に優れる。したがって、電子部品の保護膜、平坦化膜、層間絶縁膜などに有用であり、特に、液晶表示素子、集積回路素子および固体撮像素子の層間絶縁膜に有用である。

【００４３】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を具体的に説明する。

【００４４】

(A) 共重合体の合成

〔合成例１〕（メタクリル酸／スチレン共重合体の合成）

ドライアイス／メタノール還流冷却器を具えたフラスコの中を窒素で置換した後、重合開始剤として２，２’－アゾビスイソブチロニトリル９．０ｇを予め溶解した乳酸エチル溶液３７５．０ｇを、該フラスコ内に仕込んだ。

次いで、不飽和カルボン酸としてメタクリル酸３７．５ｇ（全モノマー原料に対して３０重量％）、および別のラジカル重合性化合物としてスチレン８７．５ｇ（同７０重量％）を仕込んだ後、ゆるやかに攪拌しながら、７０℃の温度に加熱し、同温度で８時間保持した。その後、８０℃で１時間加熱した。その後、室温に冷却して、共重合体溶液▲１▼（樹脂分２４．６重量％）を５０８ｇ得た。

【００４５】

〔合成例２〕（メタクリル酸／スチレン／メタクリル酸ジシクロペンタニル共重合体）

ドライアイス／メタノール還流冷却器を具えたフラスコの中を窒素で置換した後、重合開始剤として３，５，５－トリメチルヘキサノイルパーオキシド９．０ｇを予め溶解した乳酸エチル溶液３７５．０ｇを、該フラスコ内に仕込んだ。

次いで、不飽和カルボン酸としてメタクリル酸４３．７５ｇ（全モノマー原料に対して３５重量％）、そして別のラジカル重合性化合物としてスチレン７５．０ｇおよびメタクリル酸ジシクロペンタニル６．２５ｇ（同合計６５重量％）を仕込んだ後、ゆるやかに攪拌しながら、７０℃まで加熱し、同温度で７時間保持した。その後、室温に冷却して、共重合体溶液▲２▼（樹脂分２４．６重量％）を５０８ｇ得た。

【００４６】

〔合成例３〕（メタクリル酸／ｐ－ｔ－ブチルスチレン共重合体）
ドライアイス／メタノール還流冷却器を具えたフラスコの中を窒素で置換した後、重合開始剤として２，２’－アゾビスイソブチロニトリル９．０ｇを予め溶解した乳酸エチル溶液３７５ｇを、該フラスコ内に仕込んだ。
次いで、不飽和カルボン酸としてメタクリル酸４３．８ｇ（全モノマー原料に対して３５重量％）、別のラジカル重合性化合物としてｐ－ｔ－ブチルスチレン８１．２５ｇ（同６５重量％）を仕込んだ後、ゆるやかに攪拌しながら、８０℃の温度に加熱し、同温度で５時間保持し、次いでさらに９０℃で１時間加熱した。その後、室温に冷却して、共重合体溶液▲３▼（樹脂分２４．６重量％）を５０８ｇ得た。

【００４７】

〔合成例４〕（メタクリル酸／ｐ－メチルスチレン共重合体）
ドライアイス／メタノール還流冷却器を具えたフラスコの中を窒素で置換した後、重合開始剤として２，２’－アゾビスイソブチロニトリル９．０ｇを予め溶解した乳酸エチル溶液３７５．０ｇを、該フラスコ内に仕込んだ。
次いで、不飽和カルボン酸としてメタクリル酸４０．０ｇ（全モノマー原料に対して３２重量％）、別のラジカル重合性化合物としてｐ－メチルスチレン８５．０ｇ（同６８重量％）を仕込んだ後、ゆるやかに攪拌しながら、８０℃の温度まで加熱し、同温度で５時間保持し、次いで９０℃で１時間加熱した。その後、室温に冷却して、共重合体溶液▲４▼（樹脂分２４．６重量％）を５０８ｇ得た。

【００４８】

〔合成例５〕（メタクリル酸／ｐ－メチルスチレン／イソプレン共重合体）
ドライアイス／メタノール還流冷却器を具えたフラスコの中を窒素で置換した後、重合開始剤として２，２’－アゾビスイソブチロニトリル９．０ｇを予め溶解した乳酸エチル溶液３７５．０ｇを、該フラスコ内に仕込んだ。
次いで、不飽和カルボン酸としてメタクリル酸４２．５ｇ（全モノマー原料に対して３４重量％）、別のラジカル重合性化合物としてｐ－メチルスチレン７０ｇ（同５６重量％）およびイソプレン１２．５ｇ（同１０重量％）を仕込んだ後、７０℃の温度に加熱し、同温度で５時間保持し、さらに８０℃で３時間保持し、次いで９０℃で１時間加熱した。その後、室温に冷却して、共重合体溶液▲５▼（樹脂分２４．６重量％）を５０８ｇ得た。

【００４９】

〔比較合成例〕
合成例１において、メタクリル酸の使用量を６２．５ｇ（全モノマー原料に対して５０重量％）、およびスチレンの使用量を６２．５ｇ（同５０重量％）に変更した以外は合成例１と同様の操作にて、共重合体溶液▲６▼（樹脂分２４．６重量％）を５０８ｇ得た。

【００５０】

〔実施例１〕

(1) 感放射線性樹脂組成物の調製および塗膜の形成

(A) 共重合体溶液① １００ｇ、

(B) ヘキサメトキシメチルメラミン（三井サイテック（株）製、商品名サイメル３００） ３．２５ｇ、

および

テトラメトキシメチルグリコールウリル（三井サイテック（株）製、商品名パウダーリンク１１７４） １．２５ｇ、

(C) ジフェニルヨードニウム－９，１０－ジメトキシアントラセン－２－スルフォネート ０．７５ｇ、

ならびに

(D) γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン １．２５ｇ

を混合した後、孔径０．２２μｍのミリポアフィルターでろ過して、組成物溶液(I) を調製した。

上記で得られた組成物溶液(I) を、スピンナーを用いてシリコン基板上に塗布した後、９０℃のホットプレート上で９０秒間プリベークして、膜厚４．０μｍの塗膜を形成した。

【００５１】

(2) パターニング

上記で塗膜を形成したシリコン基板上に、所定のパターンを有するマスクを置き、波長３６５ｎｍ、光強度１０ｍＷ／ｃｍ^2 の紫外線を空気中で１００ｍＪ／ｃｍ^2 のエネルギー量となるように照射した。照射後、１２０℃のホットプレート上で、ＰＥＢ処理を１分間行った。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド１．５重量％水溶液を用いて、２５℃×３０秒間の現像処理を行った。その後、超純水でリンス処理を１分間行った。こうして、ネガ型のパターンを有する薄膜を形成した。

【００５２】

〔感光能の評価〕

上記において、紫外線照射エネルギー量を６０～３００ｍＪ／ｃｍ^2 の間で変更し、前記と同様のＰＥＢ処理および現像処理を行った。そして、解像度が５．０μｍ×５．０μｍ以下で、かつ２００ｍＪ／ｃｍ^2 以下でもパターニングすることができる感度を有するものを、感光能が良好（○）と評価した。また、解像度および／または感度が上記の基準より劣るものを、感光能が不良（×）と評価した。その結果を表１に示す。

【００５３】

(3) 加熱硬化膜の形成

(2) で該パターニングした薄膜を形成したシリコン基板を、２４０℃のホットプレート上で、ポストベーク処理を３０分間行い、薄膜を加熱硬化させた（以下、このように硬化した膜を加熱硬化膜と称する）。

【００５４】

〔比誘電率の測定〕

上記で得られた加熱硬化膜の比誘電率を、室温、１ＭＨｚの条件で誘電率測定装置（ヒューレット・パッカード社製）を用いて測定した。その結果を表１に示す。

【００５５】

〔耐熱性の評価〕

加熱硬化膜の膜厚を測定した後、加熱硬化膜の形成されたシリコン基板を、さらに２４０℃のオーブン内で３０分間加熱した。そして、加熱処理後の膜厚を測定し、加熱硬化膜の残膜率を求めた。

加熱による残膜率が９５％より優るもの、９０～９５％のもの、および９０％未満のもの

を、それぞれ、耐熱性が良好（○）、普通（△）および不良（×）と評価した。その結果を表１に示す。

【００５６】

〔耐溶剤性の評価〕

加熱硬化膜の形成されたシリコン基板を、温度７０℃のジメチルスルフォキシドと水との混合液（体積比９０／１０）に１５分間浸せきした後、膜厚を測定した。

そして、膜厚変化率が２０％未満のもの、２０％以上のもの、および膨潤が大きく基板から剥がれてしまう状態のものを、それぞれ、耐溶剤性が良好（○）、普通（△）および不良（×）と評価した。その結果を表１に示す。

【００５７】

〔平坦度の評価〕

前記(1)～(3)において、シリコン基板の代わりに、表面粗さ１．０μｍのシリコン酸化膜基板を用いた以外は、(1)～(3)と同様の操作にて、加熱硬化膜をシリコン酸化膜基板の上に形成した。

そして、接触式の膜厚測定器を用いて、該加熱硬化膜の段差を測定し、段差の最大値が５％未満のもの、および５％以上のものを、それぞれ、平坦度が良好（○）および不良（×）と評価した。その結果を表１に示す。

【００５８】

〔透明度の評価〕

前記(1)～(3)において、シリコン基板の代わりに、ガラス基板〔商品名：コーニング７０５９（コーニング社製）〕を用いた以外は、(1)～(3)と同様の操作にて、加熱硬化膜をガラス基板の上に形成した。

そして、得られた加熱硬化膜の透過率を、分光光度計〔１５０－２０型ダブルビーム（日立製作所製）〕を用いて、波長４００～８００ｎｍで測定し、最低透過率が９０％を超えるもの、８５～９０％のもの、および８５％未満のものを、それぞれ、透明度が良好（○）、普通（△）および不良（×）と評価した。その結果を表１に示す。

【００５９】

〔耐熱変色性の評価〕

また、上記の加熱硬化膜が形成されたガラス基板を、２４０℃のオーブン内で３０分間加熱した後、透過率を前記と同様にして測定し、透過率を求めた。

そして、加熱による透過率の変化率が５％未満のもの、５～１０％のもの、および１０％を超えるものを、それぞれ、耐熱変色性が良好（○）、普通（△）および不良（×）と評価した。結果を表１に示す。

【００６０】

〔実施例２～５〕

実施例１において、(A)成分として表１に示す共重合体溶液▲２▼～▲５▼のいずれか１つを１００ｇ用いた以外は実施例１と同様の操作にて、それぞれ、組成物溶液(II)～(V)を調製し、塗膜および加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った。その結果を表１に併せて示す。

【００６１】

〔実施例６〕

実施例１において、(C)成分として４－メトキシフェニル－ジフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート１．２５ｇを用いた以外は実施例１と同様の操作にて、組成物溶液(VI)を調製し、塗膜および加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った。その結果を表１に併せて示す。

【００６２】

〔実施例７〕

実施例１において、(B)成分としてヘキサメトキシメチルメラミン５．５０ｇを用いた以外は実施例１と同様の操作にて、組成物溶液(VII)を調製し、塗膜および加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った。その結果を表１に併せて示す。

【００６３】
〔実施例８〕
実施例７において、(C) 成分としてトリフルオロメチルスルフォニルオキシビシクロ［２，２，１］－ヘプト－５－エン－ジカルボキシイミド０．７５ｇおよび増感剤として２－エチル－９，１０－ジメトキシアントラセン０．７５ｇを用いた以外は実施例７と同様の操作にて、組成物溶液(VIII)を調製し、塗膜および加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った。その結果を表１に併せて示す。
【００６４】
〔比較例１〕
実施例１において、(A) 成分として共重合体溶液▲６▼を１００ｇ用いた以外は実施例１と同様の操作にて、組成物溶液(i) を調製し、塗膜および加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った。その結果を表２に示す。
【００６５】
〔比較例２〕
実施例１において、(B) 成分としてヘキサメトキシメチルメラミン１５ｇを用いた以外は実施例１と同様の操作にて、組成物溶液(ii)を調製し、塗膜および加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った。その結果を表２に併せて示す。
【００６６】
〔比較例３〕
実施例１において、(B) 成分としてエポキシ樹脂系架橋剤（油化シェルエポキシ（株）製、商品名エピコート８２８）４．２５ｇを用いた以外は実施例１と同様の操作にて、組成物溶液(iii) を調製し、塗膜および加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った。その結果を表２に併せて示す。
【００６７】
【表１】

実施例	共重合体溶液	比誘電率	感光能	耐熱性	平坦度	透明度	耐熱変色性	耐溶剤性
1	①	2.73	○	○	○	○	○	○
2	②	2.75	○	○	○	○	○	○
3	③	2.69	○	○	○	○	○	○
4	④	2.73	○	○	○	○	○	○
5	⑤	2.60	○	○	○	○	○	○
6	①	2.77	○	○	○	○	○	○
7	①	2.72	○	○	○	○	○	○
8	①	2.68	○	○	○	○	○	○

【００６８】
【表２】

比較例	共重合体溶液	比誘電率	感光能	耐熱性	平坦度	透明度	耐熱変色性	耐溶剤性
1	⑥	3.25	×	○	○	○	○	△
2	①	3.12	×	○	○	○	○	○
3	①	2.75	×	○	○	○	○	△

【００６９】

【発明の効果】

本発明によれば、感光能に優れる感放射線性樹脂組成物が得られ、しかも該感放射線性樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化膜は、低誘電率で、絶縁性、平坦度、耐熱性、透明度などの物性に優れる。特に、周波数１ＭＨｚで測定した誘電率が3.0 以下のものが容易に得られる。

したがって、電子部品の保護膜、平坦化膜および層間絶縁膜に有用であり、特に液晶子表示素子、集積回路、固体撮像素子などの層間絶縁膜に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者　秋池　利之
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内

審査官　倉持　俊輔

(56)参考文献　特開平０５－１０７７６０（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０３３８５５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－３０６５３１（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０２８２４０（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２０１７２２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G03F 7/004-7/18