



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1957299 B

(45) 授权公告日 2010.04.21

(21) 申请号 200580016692.8

(22) 申请日 2005.03.22

(30) 优先权数据

104226/2004 2004.03.31 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.11.24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2005/005094 2005.03.22

(87) PCT申请的公布数据

W02005/098539 JA 2005.10.20

(73) 专利权人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 东广和 寺田和代 木内孝司

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张平元 赵仁临

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 特开 2003-156838 A, 2003.05.30, 说明书第 3 栏第 [0008] 段至第 20 栏第 [0057] 段, 实施例 1-7.

JP 特开 2003-307847 A, 2003.10.31, 说明书第 2 栏第 [0006] 段至第 17 栏第 [0051] 段, 实施例 1-7.

CN 1479173 A, 2004.03.03, 说明书第 4 页第 5 行至第 24 页第 15 行, 实施例 1-4.

JP 特开平 10-307388 A, 1998.11.17, 说明书第 1 栏第 [0005] 段至第 21 栏第 [0064] 段, 实施例 1-9.

US 6190833 B1, 2001.02.20, 说明书第 3 栏第 18 行至第 21 栏第 55 行, 实施例 1-7.

审查员 秦艳

权利要求书 1 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

放射线感应组合物、叠层体及其制造方法以及电子部件

(57) 摘要

本发明提供电特性优异、溶解稳定性优良, 没有涂布不均, 安全性高的放射线感应组合物, 在基板上形成使用该放射线感应组合物形成的树脂膜的叠层体、以及该叠层体的制造方法。本发明的放射线感应组合物含有具有质子性极性基的环状烯烃类聚合物、放射线感应化合物、交联剂以及溶剂, 其特征在于, 该溶剂含有在同一分子内具有互不相同的两个烷基的二亚烷基二醇二烷基醚。本发明的叠层体包括基板、和在其上使用上述放射线感应组合物形成的树脂膜。

1. 一种放射线感应组合物,其含有具有质子性极性基团的环状烯烃类聚合物、放射线感应化合物、交联剂以及溶剂,其特征在于,该溶剂含有二甘醇乙基甲基醚,并且,二甘醇乙基甲基醚的量相对于含有质子性极性基团的环状烯烃类聚合物 100 重量份为 20 ~ 10000 重量份,该组合物的固体成分浓度为 1 ~ 70 重量%。

2. 一种叠层体,其包括基板、和在其上使用权利要求 1 所述的放射线感应组合物形成的树脂膜。

3. 权利要求 2 所述的叠层体,其中,树脂膜为图案化树脂膜。

4. 包括基板和在其上形成的树脂膜的叠层体的制造方法,该方法包括,使用权利要求 1 所述的放射线感应组合物在基板上形成树脂膜。

5. 按照权利要求 4 所述的叠层体的制造方法,该方法包括,在基板上形成树脂膜后,使树脂交联。

6. 权利要求 5 所述的叠层体的制造方法,该方法包括,在基板上形成图案化树脂膜后,进行树脂的交联反应。

7. 包括基板和在其上形成的图案化树脂膜的权利要求 3 所述的叠层体的制造方法,该方法包括,使用权利要求 1 所述的放射线感应组合物在基板上形成树脂膜,对该树脂膜照射活性放射线,在树脂膜中形成潜像图案,接着,使树脂膜与显影液接触,使潜像图案明显化,在基板上形成图案化树脂膜。

8. 一种电子部件,其包括权利要求 2 或 3 所述的叠层体。

放射线感应组合物、叠层体及其制造方法以及电子部件

技术领域

[0001] 本发明涉及放射线感应组合物以及在基板上具有由该放射线感应组合物得到的树脂膜的叠层体,更为详细地,涉及适合制造显示元件、集成电路元件、固体摄像元件等电子部件的放射线感应组合物、在基板上具有由该反射线感应组合物得到的树脂膜的叠层体、其制造方法以及含有该叠层体的电子部件。

背景技术

[0002] 在显示元件、集成电路元件、固体摄像元件、滤色器、黑矩阵等电子部件中,设置了用于防止其劣化或损伤的保护膜、用于使元件表面或布线平坦化的平坦化膜、用于保持电绝缘性的电绝缘膜等各种树脂膜。另外,薄膜晶体管型液晶显示元件或集成电路元件等元件中,为了使层状配置的布线之间绝缘,设置了作为层间绝缘膜的树脂膜。这样的树脂膜要求绝缘性、耐热性、透明性、耐吸水性、耐药性等各种特性。

[0003] 最近,正在寻求在这样的电子部件中,用于进行多层布线保持各层间高度的绝缘性,并且形成具有充分的平坦性的树脂膜的材料。

[0004] 因此,提出了含有具有酯基的碱可溶性环状烯烃树脂、和醌二叠氮化合物、以及羟甲基蜜胺等交联剂的放射线感应树脂组合物(专利文献1)。但是,已知使用该放射线感应组合物得到的树脂膜虽然低介电常数、耐热性、平坦性、透明性以及耐溶剂性这些作为绝缘膜的性质是优异的,但是考虑基板全体时,形成的树脂膜的厚度未必均匀,另外,存在保存中有聚合物析出等保存稳定性上的问题。

[0005] 专利文献2公开了一种放射线感应组合物,该组合物包括:具有脂环式骨架并通过酸的作用成为碱可溶性的树脂、放射线感应酸发生剂以及特定的溶剂。该发明通过组合特定的树脂和特定的溶剂,可以以均匀的厚度形成灵敏度、析像度、显影性等特性优异,并且对放射线的透明性等特别优异的抗蚀膜。

[0006] 另外,专利文献3中提供了一种放射线感应树脂组合物,该组合物包括脂环式烯烃树脂、产酸剂、交联剂以及溶剂,其中,该溶剂至少含有特定的二醇类化合物。

[0007] 但是,这些放射线感应树脂组合物不能充分应对随着近年来元件的小型化・薄型化以及高性能化而对放射线感应树脂组合物要求的更高的性能,具体是指影响树脂膜的均匀性的溶解稳定性或降低影响光干涉的涂布不均等。另外,与此同时,从考虑环境方面来看,需要使用更为安全的化合物。特别是,对于放射线感应树脂组合物中大量含有的溶剂,要求使用毒性更低的溶剂。

[0008] 专利文献1:特开平10-307388号公报

[0009] 专利文献2:特开平10-254139号公报

[0010] 专利文献3:特开2003-156838号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 本发明就是为了应对近年来元件的小型・薄型化以及安全性的提高而进行的,本发明的课题在于,提供电特性优异,溶解稳定性良好,不会发生涂布不均,并且安全性高的实用的放射线感应组合物、在基板上形成了使用该放射线感应组合物得到的树脂膜的叠层体、以及该叠层体的制造方法。

[0013] 解决课题的方法

[0014] 本发明人等为了解决上述课题反复深入研究的结果发现,在包含含有质子性极性基团的环状烯烃类聚合物、放射线感应化合物、交联剂和溶剂的放射线感应组合物中,作为溶剂使用 2-庚酮、环己酮、丙二醇单甲醚乙酸酯、二甘醇单乙基醚或二甘醇二甲基醚等以往已知的溶剂时,发现溶解稳定性不稳定、涂布不均,以及,作为溶剂使用二甘醇乙基甲基醚时,发现溶解稳定性高度良好、不存在涂布不均,并且可以得到安全性高的放射线感应组合物,基于这些发现完成了本发明。

[0015] 即,按照本发明,提供一种放射线感应组合物,该组合物含有:含有质子性极性基团的环状烯烃类聚合物、放射线感应化合物、交联剂以及溶剂,该溶剂含有在同一分子内具有互不相同的两个烷基的二甘醇二烷基醚。

[0016] 在本发明的放射线感应组合物中,在同一分子内具有互不相同的两个烷基的二亚烷基二醇二烷基醚优选在同一分子内具有互不相同的两个烷基的二甘醇二烷基醚。

[0017] 在本发明的放射线感应组合物中,在同一分子内具有互不相同的两个烷基的二乙二醇二烷基醚特别优选二甘醇乙基甲基醚。

[0018] 另外,按照本发明,提供一种叠层体,该叠层体包括:基板、和使用上述放射线感应组合物在其上形成的树脂膜。

[0019] 该叠层体可以通过使用上述放射线感应组合物在基板上形成树脂膜,接着视需要使树脂交联而得到。

[0020] 在本发明的叠层体中,树脂膜可以是图案化树脂膜。

[0021] 按照本发明,提供一种叠层体的制造方法,所述叠层体包括基板和在其上形成的图案化的树脂膜,该制造方法包括:使用放射线感应组合物在基板上形成树脂膜,对该树脂膜照射活性放射线,在树脂膜中形成潜像图案,接着,使树脂膜接触显影液,使潜像图案显化,在基板上形成图案化树脂膜。

[0022] 在本发明的叠层体的制造方法中,在基板上形成图案化树脂膜后,进行树脂的交联反应。

[0023] 另外,按照本发明,可以提供一种电子部件,该电子部件包括上述叠层体。

[0024] 发明效果

[0025] 按照本发明,可以得到能够获得溶解稳定性优异,并且涂布不均极少的树脂膜的放射线感应组合物。使用该放射线感应组合物在基板上形成树脂膜的叠层体由于树脂膜的电特性优异,涂布不均极少,因此,适合作为例如显示元件、集成电路元件、固体摄像元件、滤色器、黑矩阵等元件的保护膜、用于使用元件表面或布线平坦化的平坦化膜、用于保持电绝缘性的绝缘膜(包括作为薄型晶体管型液晶显示元件或集成电路元件的电子绝缘膜的层间绝缘膜或焊锡抗蚀剂膜等)、微透镜、隔板等电子部件用材料。

具体实施方式

[0026] 本发明的放射线感应组合物含有：包含质子极性基团的环状烯烃类聚合物、放射线感应化合物、交联剂以及溶剂，其中，使用特定的化合物作为溶剂。

[0027] 在本发明中使用的含有质子极性基团的环状烯烃类聚合中，质子极性基团是杂原子，优选周期表第 15 族以及第 16 族的原子，更为优选周期表第 15 族以及第 16 族第 1 及第 2 周期的原子，特别优选氧原子直接结合了氢原子的原子团。

[0028] 作为质子极性基团的具体例子，可以举出，羧基、磺酸基、磷酸基、羟基等具有氧原子的极性基团；伯氨基、仲氨基、伯酰胺基、仲酰胺基（酰亚胺基）等具有氮原子的极性基团；硫代基等具有硫原子的极性基团等。这些之中，优选具有氧原子的基团，更为优选羧基。

[0029] 在本发明中，含有质子极性基团的环状烯烃类聚合物包含的质子极性基团，其数目并不特别限定，另外，还可以含有种类不同的质子极性基团。

[0030] 在本发明中，含有质子极性基团的环状烯烃类聚合物所含有的质子极性基团可以结合在环状烯烃单体单元上，也可以结合在环状烯烃单体以外的单体单元上，但优选结合在环状单体单元上。

[0031] 在本发明中，构成含有质子极性基团的环状烯烃类聚合物的质子极性基团以外的部分（以下，有时称为“基体部分”）的环状烯烃类聚合物可以是环状烯烃的均聚物和共聚物、环状烯烃和其他单体的共聚物中的任意一种，另外，也可以是它们的加氢物。

[0032] 含有这些的质子极性基团的环状烯烃类聚合物可以使用单独的聚合物或组合使用 2 种以上的组成等不同的聚合物。

[0033] 在本发明中使用的含有质子极性基团的环状烯烃类聚合物可以是仅由从含有质子极性基团的环状烯烃单体 (a) 衍生的单体单元构成的聚合物，也可以是包括以下单体单元的共聚物：由含有质子极性基团的环状烯烃单体 (a) 衍生的单体单元、和由可以与含有质子极性基团的环状烯烃单体 (a) 共聚的其他单体衍生的单体单元。

[0034] 在本发明中使用的含有质子极性基团的环状烯烃类聚合物中，含有质子极性基团的单体单元和除此以外的单体单元的比例（含有质子极性基团的单体单元 / 除此以外的单体单元）以重量比计通常按照 100/0 ~ 10/90，优选 90/10 ~ 20/80，更为优选 80/20 ~ 30/70 的范围进行选择。

[0035] 作为含有质子极性基团的环状烯烃 (a) 的具体例子，可以举出，5-羧基（ヒドロキシカルボニル）双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-甲基-5-羧基双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-羧甲基-5-羧基双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-外-6-内-二羧基双环 [2.2.1] 庚-2-烯、8-羧基四环 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] 十二碳-3-烯、8-甲基-8-羧基四环 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] 十二碳-3-烯、8-外-9-内-二羧基四环 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] 十二碳-3-烯等含有羧基的环状烯烃；5-(4-羟基苯基)双环 [2.2.1] 庚-2-烯、5-甲基-5-(4-羟基苯基)双环 [2.2.1] 庚-2-烯、8-(4-羟基苯基)四环 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] 十二碳-3-烯、8-甲基-8-(4-羟基苯基)四环 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] 十二碳-3-烯等含有羟基的环状烯烃等，这些当中，优选含有羧基的环状烯烃。这些含有质子极性基团的烯烃可以分别单独使用，也可以组合 2 种以上使用。

[0036] 作为可以与含有质子极性基团的环状烯烃单体 (a) 共聚的其它单体，有具有质子极性基团以外的极性基团的环状单体 (b)、不具有任何极性基团的环状烯烃单体（有

时称为“不含极性基团的环状烯烃单体”(c)、以及环状烯烃以外的单体(d)。

[0037] 这些当中,优选具有质子性极性基团以外的极性基团的环状单体(b)以及不含极性基团的环状烯烃单体(c),更加优选具有质子性极性基团以外的极性基团的环状单体(b)。

[0038] 作为质子性极性基团以外的极性基团的具体例子,可以示出酯基(烷氧羰基和芳氧羰基的总称)、N-取代酰亚胺基、环氧基、卤原子、氰基、羰氧羰基(二酸的酸酐的残基)、烷氧基、羰基、叔氨基、磺基、卤原子、丙烯酰基等。

[0039] 这些当中,优选酯基、N-取代亚氨基和氰基,更加优选酯基和N-取代酰亚胺基,特别优选N-取代酰亚胺基。

[0040] 作为含有酯基的环状烯烃,可以举出,例如,5-乙酰氧基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-甲氧羰基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-甲基-5-甲氧羰基双环[2.2.1]庚-2-烯、8-乙酰氧基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、8-甲氧羰基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、8-乙氧羰基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、8-正丙氧羰基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、8-异丙氧羰基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、8-正丁氧羰基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、8-甲基-8-甲氧羰基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、8-甲基-8-乙氧羰基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、8-甲基-8-正丙氧羰基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、8-甲基-8-异丙氧羰基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、8-甲基-8-正丁氧羰基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、8-(2,2,2-三氟乙氧羰基)四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、8-甲基-8-(2,2,2-三氟乙氧羰基)四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯等。

[0041] 作为含有N-取代酰亚胺基的环状烯烃,可以举出,例如,N-苯基-(5-降冰片烯-2,3-二羧基酰亚胺)等。

[0042] 作为含有氰基的环状烯烃,可以举出,例如,8-氰基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、8-甲基-8-氰基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、5-氰基双环[2.2.1]庚-2-烯等。

[0043] 作为含有卤原子的环状烯烃,可以举出,例如,8-氯四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、8-甲基-8-氯四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯等。

[0044] 这些具有质子性极性基团以外的极性基团的环状烯烃可以分别单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0045] 作为不含极性基团的环状烯烃单体(c)的具体例子,可以举出,二环[2.2.1]庚-2-烯(常用名:降冰片烯)、5-乙基-二环[2.2.1]庚-2-烯、5-丁基-二环[2.2.1]庚-2-烯、5-乙叉(ethylidene)-二环[2.2.1]庚-2-烯、5-甲叉(methylidene)-二环[2.2.1]庚-2-烯、5-乙烯基-二环[2.2.1]庚-2-烯、三环[4.3.0.1^{2,5}]癸-3,7-二烯(常用名:二环戊二烯)、四环[8.4.0.1^{11,14}.0^{3,7}]十五碳-3,5,7,12,11-四烯、四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳(デカ)-3-烯(常用名:四环十二碳烯)、8-甲基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、8-乙基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、8-甲叉-四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、8-乙叉-四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、8-乙烯基-四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、8-丙烯基-四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、五环[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]十五碳-3,10-二烯、环戊烯、环戊二烯、1,4-桥亚甲基-1,4,4a,5,10,10a-六氢蒽、8-苯基-四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯、四环[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]

十四碳-3,5,7,12-四烯（也称为“1,4-桥亚甲基-1,4,4a,9a-四氢-9H-芴”）、五环[7.4.0.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}]十五碳-4,11-二烯、五环[9.2.1.1^{4,7}.0^{2,10}.0^{3,8}]十五碳-5,12-二烯等。这些非极性环状烯烃可以分别单独使用,或者也可以组合2种以上使用。

[0046] 作为环状烯烃以外的单体(d)的代表例,可以举出链状烯烃。作为链状烯烃,可以举出,例如,乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-乙基-1-己烯、3-乙基-1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯等碳原子数2~20的 α -烯烃;1,4-己二烯、4-甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,4-己二烯、1,7-辛二烯等非共轭二烯等。这些单体可以分别单独使用,或者也可以组合2种以上使用。

[0047] 作为本发明中使用的含有质子性极性基团的环状烯烃类聚合物的优选的制造方法,可以举出将含有质子性极性基团的环状烯烃类单体(a)聚合,根据需要再进行加氢的方法。

[0048] 根据需要,含有质子性极性基团的环状烯烃类单体(a)可以与能够与其共聚的单体(上述单体(b)、(c)或(d))共聚。

[0049] 另外,在本发明中使用的含有质子性极性基团的环状烯烃类聚合物可以按照如下方法获得:采用公知的方法在不含有质子性极性基团的环状烯烃类聚合物中导入质子性极性基团后,再根据需要进行加氢。加氢也可以对导入质子性极性基团之前的聚合物进行。

[0050] 在上述含有质子性极性基团的环状烯烃类聚合物的制法中,质子性极性基团可以是其前体,也可以通过采用光或热的分解、水解等化学反应将该前体变换成质子性极性基团。例如,当质子性极性基团为羧基时,可以使用酯基来代替质子性极性基团。

[0051] 不含有质子性极性基团的环状烯烃类聚合物可以使用上述单体(b)~(d)而获得。此时,也可以同时使用含有质子性极性基团的单体。

[0052] 作为用于导入质子性极性基团的改性剂,通常可使用在一个分子内具有质子性极性基团和反应性碳-碳不饱和键的化合物。作为这样的化合物的具体例子,可以举出,丙烯酸、甲基丙烯酸、当归酸、惕各酸、油酸、反油酸、芥酸、巴西烯酸、马来酸、富马酸、柠康酸、中康酸、衣康酸、阿托酸、肉桂酸等不饱和羧酸;烯丙醇、甲基乙烯基甲醇、巴豆醇、甲代烯丙醇、1-苯乙-1-醇、2-丙烯-1-醇、3-丁烯-1-醇、3-丁烯-2-醇、3-甲基-3-丁烯-1-醇、3-甲基-2-丁烯-1-醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、2-甲基-3-丁烯-1-醇、4-戊烯-1-醇、4-甲基-4-戊烯-1-醇、2-己烯-1-醇等不饱和醇等。改性反应按照通常的方法即可,通常在自由基发生剂的存在下进行。

[0053] 上述各单体的聚合方法按照通常的方法即可,例如,可以采用开环聚合法或加成聚合法。

[0054] 作为聚合催化剂,可以优选使用例如钼、钨、钨等金属配位化合物。这些聚合催化剂可以分别单独使用或者组合2种以上使用。聚合催化剂的量以聚合催化剂中的金属化合物:环状烯烃的摩尔比计,通常为1:100~1:2000000、优选为1:500~1:1000000、更加优选为1:1000~1:500000的范围。

[0055] 上述聚合物的加氢通常使用加氢催化剂进行。

[0056] 作为加氢催化剂,例如,可以使用在烯烃化合物的加氢时通常使用的催化剂。具体

地,可以使用齐格勒类型的均相体系催化剂、贵金属配位化合物催化剂、以及担载型贵金属类催化剂等。这些加氢催化剂中,从可以不引起官能团改性等副反应而选择性地对聚合物中的碳-碳双键加氢的观点看,优选铑、钌等贵金属配位催化剂,特别优选给电子性高的含氮杂环式卡宾化合物或配位了膦类的钌催化剂。

[0057] 本发明使用的含有质子性极性基团的环状烯烃聚合物的重均分子量 (M_w) 通常为 1000 ~ 1000000, 优选为 1500 ~ 100000, 更加优选为 2000 ~ 10000 的范围。

[0058] 本发明使用的含有质子性极性基团的环状聚合物的分子量分布以重均分子量 / 数均分子量 (M_w/M_n) 比计通常为 4 以下, 优选为 3 以下, 更加优选为 2.5 以下。

[0059] 本发明使用的含有质子性极性基团的环状聚合物的碘值通常为 200 以下, 优选为 50 以下, 更加优选为 10 以下。含有质子性极性基团的环状聚合物的碘值处于该范围时, 耐热性特别优异, 故此优选。

[0060] 本发明的放射线感应化合物是吸收紫外线或电子射线等放射线从而可以引起化学反应的化合物, 并且, 可以控制在本发明中使用的具有质子性基团的环状烯烃类聚合物的碱溶解性。

[0061] 作为这样的放射线感应化合物, 例如, 可以举出苯乙酮化合物、三芳基铈盐、醌二叠氮化合物等叠氮化合物等, 但优选叠氮化合物, 特别优选醌二叠氮化合物。

[0062] 作为醌二叠氮化合物, 例如, 可以使用醌二叠氮磺酰卤和具有酚性羟基的化合物的酯化合物。

[0063] 作为醌二叠氮磺酰卤, 可以举出, 1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰氯、1,2-萘醌二叠氮-4-磺酰氯、1,2-苯醌二叠氮-5-磺酰氯等。

[0064] 作为具有酚性羟基的化合物的代表例, 可以举出 1,1,3-三(2,5-二甲基-4-羟苯基)-3-苯基丙烷、4,4'-[1-[4-[1-[4-羟苯基]-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚等。

[0065] 作为这些之外的具有酚性羟基的化合物的具体例子, 可以举出 2,3,4-三羟基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮、2-双(4-羟苯基)丙烷、三(4-羟苯基)甲烷、1,1,1-三(4-羟基-3-甲基苯基)乙烷、1,1,2,2-四(4-羟苯基)乙烷、酚醛清漆树脂的低聚物、将具有 1 个以上酚性羟基的化合物和环戊二烯共聚而得到的低聚物等。

[0066] 这些放射线感应化合物可以分别单独使用或组合 2 种以上使用。

[0067] 相对于含有质子性极性基团的环状烯烃聚合物 100 重量份, 放射线感应化合物的使用量通常为 1 ~ 100 重量份, 优选 5 ~ 50 重量份, 更加优选 10 ~ 40 重量份的范围。放射线感应化合物的使用量处于该范围时, 在将形成在基板上的树脂膜图案化时, 放射线照射部分和未照射部分的溶解度差变大, 采用显影的图案化容易, 并且放射线感度也变高, 故优选。

[0068] 在本发明中, 作为交联剂, 可以使用具有 2 个以上, 优选 3 个以上可以与含有质子性极性基团的环状烯烃类聚合物的质子性极性基团反应的官能团的物质。作为可以与质子性极性基团反应的官能团, 可以举出氨基、羧基、羟基、环氧基、异氰酸酯基等, 优选氨基、环氧基、异氰酸酯基, 更为优选环氧基。

[0069] 作为这样的交联的具体例子, 可以举出, 六亚甲基二胺等脂肪族多胺类; 4,4'-二氨基二苯醚、二氨基二苯砜等芳香族多胺类; 2,6-双(4'-叠氮苯亚甲基)环己酮、4,4'-二叠氮二苯砜等叠氮化合物; 尼龙、聚六亚甲基二胺对苯二甲酰胺、聚六亚甲基间苯二甲酰胺

等聚酰胺类；N,N,N',N',N'',N'''-(六烷氧甲基)三聚氰胺等三聚氰胺类；N,N',N'',N'''-(四烷氧甲基)甘脲等甘脲类；乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等丙烯酸酯化合物；六亚甲基二异氰酸酯类多异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯类多异氰酸酯、甲苯撑二异氰酸酯类多异氰酸酯、加氢二苯甲烷二异氰酸酯等异氰酸酯类化合物；1,4-二(羟甲基)环己烷、1,4-二(羟甲基)降冰片烷、1,3,4-三羟基环己烷；具有脂环式骨架且具有2个以上环氧基团的环氧化合物、具有甲酚酚醛清漆骨架并具有2个以上环氧基团的环氧化合物、具有苯酚酚醛清漆骨架并具有2个以上环氧基团的环氧化合物、具有双酚A骨架并具有2个以上环氧基团的环氧化合物、具有萘骨架并具有2个以上环氧基团的环氧化合物的多官能环氧化合物等。这些当中，优选多官能环氧化合物，特别是，从涂膜形成性良好来看，优选具有脂环式骨架且具有2个以上更为优选3个以上的环氧基团的多官能环氧化合物。

[0070] 这些交联剂可以各自单独或组合2种以上使用。交联剂的使用量相对于具有质子性极性基团的环状烯烃类聚合物100重量份通常为1~100重量份，优选10~70重量份，更加优选20~50重量份。交联剂处于该范围时，可以高度改善耐热性。

[0071] 本发明的放射线感应组合物必须使用在同一分子内具有互不相同的两个烷基的二亚烷基二醇二烷基醚作为溶剂。通过使用在同一分子内具有互不相同的两个烷基的二亚烷基二醇二烷基醚作为溶剂，可以提高溶解稳定性，并降低涂布不均。

[0072] 在同一分子内具有互不相同的两个烷基的二亚烷基二醇二烷基醚中的烷基，优选碳原子数在1~4的范围，更为优选1~3的范围。

[0073] 另外，在同一分子内具有互不相同的两个烷基的二亚烷基二醇二烷基醚中一个亚烷基链的碳原子数优选在1~4的范围，更为优选2~3的范围。

[0074] 作为在同一分子内具有互不相同的两个烷基的二亚烷基二醇二烷基醚的具体例子，二甘醇乙基甲基醚、二甘醇甲基丙基醚、二甘醇丁基甲基醚、二甘醇乙基丙基醚、二甘醇丁基乙基醚、二甘醇丁基丙基醚等在同一分子内具有互不相同的两个烷基二甘醇二烷基醚；一缩二丙二醇乙基甲基醚、一缩二丙二醇甲基丙基醚、一缩二丙二醇丁基甲基醚、一缩二丙二醇乙基丙基醚、一缩二丙二醇丁基乙基醚、一缩二丙二醇丁基丙基醚等在同一分子内具有互不相同的两个烷基的一缩二丙二醇二烷基醚等。

[0075] 这些当中，优选在同一分子内具有互不相同的两个烷基二甘醇二烷基醚，特别优选二甘醇乙基甲基醚。

[0076] 在同一分子内具有互不相同的两个烷基的二亚烷基二醇二烷基醚的使用量相对于含有质子性极性基团的环状烯烃类聚合物100重量份，通常为20~10000重量份，优选50~5000重量份，更加优选100~1000重量份的范围。

[0077] 在本发明中，也可以同时使用在同一分子内具有互不相同的两个烷基二亚烷基二醇二烷基醚和其他溶剂。

[0078] 作为可以同时使用的其他溶剂，甲乙酮、环己酮、2-庚酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮等链状和环状酮类；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、3-甲氧基-3-甲基丁醇等醇类；四氢呋喃、二噁烷等环状醚类；

[0079] 乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚等单亚烷基二醇单烷基醚类；

[0080] 乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚

乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯、丙二醇单丁醚乙酸酯等单亚烷基二醇单烷基醚酯（单亚烷基二醇单醚乙酸酯）类；

[0081] 乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚等单亚烷基二烷基醚类；二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚；一缩二丙二醇单甲基醚、一缩二丙二醇单乙基醚等二亚烷基二醇单烷基醚类；二甘醇二甲基醚、二甘醇二乙基醚；一缩二丙二醇二甲基醚、一缩二丙二醇二乙基醚等同一个分子内具有相同的两个烷基的二亚烷基二烷基醚类；三甘醇单甲醚、三甘醇单乙醚、二缩三丙二醇单甲醚、二缩三丙二醇单乙醚等三亚烷基二醇单烷基醚类；三甘醇二甲醚、三甘醇二乙醚、三甘醇乙基甲基醚、二缩三丙二醇二甲醚、二缩三丙二醇二乙醚、二缩三丙二醇乙基甲基醚等三亚烷基二醇二烷基醚类等；

[0082] 苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸甲酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、环氧基乙酸乙酯、羟基乙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-环氧基丙酸乙酯、3-环氧基丙酸甲酯、 γ -丁内酯等酯类；N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等酰胺类；二甲亚砜等。

[0083] 这些其他溶剂可以分别单独使用，或者组合2种以上使用。其使用量可以在不损害本发明的效果的范围内适当选择。

[0084] 本发明的放射线感应组合物，视需要，还可以含有：含质子性极性基团的环状烯烃类聚合物以外的树脂成分或其他配合剂等。

[0085] 作为其它的树脂成分，可以举出，例如，不含有质子性极性基团的环状烯烃聚合物、苯乙烯类树脂、氯乙烯类树脂、丙烯酸类树脂、聚苯醚类树脂、聚芳基硫醚类树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚醚砜树脂、聚砜树脂、聚酰亚胺树脂、橡胶以及弹性体等。这些其他树脂成分可以各自单独使用，或者组合2种以上使用，其配合量可以在不损害本发明的效果的范围内适当选择。

[0086] 作为其它的配合剂，可以举出，例如，增感剂、表面活性剂、潜在的酸发生剂、抗氧化剂、光稳定剂、粘接助剂、抗静电剂、消泡剂、颜料、染料等。

[0087] 作为增感剂，例如，可以优选举出2H-吡啶并-(3,2-b)-1,4-噁嗪-3(4H)-酮类、10H-吡啶并-(3,2-b)-1,4-苯并噻嗪类、尿唑类、乙内酰脲类、巴比妥酸类、甘氨酸酞类、1-羟基苯并三唑类、四氧嘧啶类、马来酸酞缩亚胺类等。

[0088] 表面活性剂是为了防止条纹（涂布条纹痕迹）、提高显影性等而使用的，例如，可以举出，聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚类；聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等聚氧乙烯芳基醚类；聚氧乙烯二月桂酸酯、聚氧乙烯二硬脂酸酯等聚氧乙烯二烷基酯等非离子型表面活性剂；氟类表面活性剂；聚硅氧烷类表面活性剂；（甲基）丙烯酸共聚物类表面活性剂等。

[0089] 潜在的酸发生剂是为了提高本发明的放射线感应组合物的耐热性以及耐药品性而使用的，例如，通过加热产生酸的阳离子聚合催化剂，可以举出铈盐、苯并噻唑鎓盐、铵盐、磷盐等。这些当中，优选铈盐和苯并噻唑鎓盐。

[0090] 作为抗氧化剂，可以使用用于通常的聚合物中的酚类抗氧化剂、磷类抗氧化剂、硫类抗氧化剂、内酯类抗氧化剂等。例如，作为酚类抗氧化剂，可以举出2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、对甲氧基苯酚、苯乙烯化苯酚、正十八烷基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟苯基)丙酸酯、2,

2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2-叔丁基-6-(3'-叔丁基-5'-甲基-2'-羟基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、4,4'-亚丁基-双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、烷基化双酚等。作为磷类抗氧化剂,可以举出亚磷酸三苯酯、亚磷酸三(壬基苯酯),作为硫类抗氧化剂,可以举出硫代二丙酸二月桂酯等。这些当中,从加热时的黄变的观点看,优选酚类抗氧化剂,其中,优选季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]。

[0091] 光稳定剂可以是二苯甲酮类、水杨酸酯类、苯并三唑类、氰基丙烯酸酯类、金属配位盐类等紫外线吸收剂;受阻胺类(HALS)等、捕捉通过光产生的自由基的物质等任意一种。这些当中,HALS是具有哌啶结构的化合物,对本发明的组合物着色少,稳定性好,故优选。作为具体的化合物,可以举出,双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基/十三烷基-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯等。

[0092] 作为粘接助剂,可以举出例如官能性硅烷偶合剂等,作为其具体例子,可以举出三甲氧基甲硅烷基苯甲酸、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、 γ -异氰酸丙酯基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等。

[0093] 本发明的放射线感应组合物以含有质子性极性基团的环状烯烃类聚合物、放射线感应化合物以及交联剂为主要成分,视需要添加其他成分,并用含有在同一分子内具有互不相同的两个烷基的二亚烷基二醇二烷基醚的溶剂进行分散或溶解来制造。将各成分溶解或分散在溶剂中的方法可以按照通常的方法进行,例如,可以使用采用搅拌子和磁力搅拌器的搅拌、或高速匀混器、分散作用、行星式搅拌机、双轴搅拌机、球磨机、三辊等进行。本发明的放射性敏感性组合物优选溶解或分散到溶剂中后,使用例如孔径为0.5 μm 左右的过滤器等过滤后再供给使用。

[0094] 将本发明的放射线感应组合物的固体成分浓度通常为1~70重量%,优选5~50重量%,更加优选10~40重量%。固体成分浓度处于该范围时,溶解稳定性良好,且可以降低涂布不均。

[0095] 本发明的叠层体包括基板和使用本发明的放射线感应组合物在其上形成的树脂膜。

[0096] 在本发明中,作为基板,例如,可以使用印刷布线基板、硅晶基板、玻璃基板、塑料基板等。另外,还优选使用在显示器领域中使用的在玻璃基板或塑料基板等上形成了薄型晶体管型液晶显示元件、滤色器、黑色矩阵等的基板。

[0097] 树脂膜的厚度通常为0.1~100 μm ,优选0.5~50 μm ,更加优选0.5~30 μm 的范围。

[0098] 本发明的叠层体可以使用本发明的放射线感应组合物在基板上形成树脂膜后,根据需要使树脂膜交联而获得。

[0099] 在基板上形成树脂膜的方法没有特别限定,例如,可以使用涂布法或薄膜叠层法等方法。涂布法是例如将放射线感应组合物涂布在基板上后,加热干燥除去溶剂,接着,视需要进行交联的方法。作为将放射线感应组合物涂布在基板上的方法,可以采用喷涂法、旋涂法、辊涂法、口模涂布法、刮板涂布法、旋转涂布法、棒涂法、网版印刷法等各种方法。加

热干燥条件虽然根据各成分的种类或配合比例而不同,但通常在 30 ~ 150℃,优选 60 ~ 120℃下,通常进行 0.5 ~ 90 分钟,优选 1 ~ 60 分钟,更加优选 1 ~ 30 分钟。

[0100] 薄膜叠层法是例如如下的方法:将放射线感应组合物涂布在树脂薄膜或金属薄膜等基材材料上,然后通过加热干燥除去溶剂而得到 B 阶段薄膜,接着,将该 B 阶段薄膜叠层在基板上的方法。加热干燥条件虽然根据各成分的种类或配合比例而不同,但通常在 30 ~ 150℃,优选 60 ~ 120℃下,通常进行 0.5 ~ 90 分钟,优选 1 ~ 60 分钟,更加优选 1 ~ 30 分钟。薄膜叠层可以使用加压层压机、压力机、真空层压机、真空压力机、辊层压机等压合机来进行。

[0101] 在本发明中,树脂膜也可以是图案化的树脂膜(以下称为“图案化树脂膜”)。

[0102] 本发明的叠层体,特别是在基板上形成了图案化树脂膜的叠层体作为各种电子部件是有用的。

[0103] 在基板上图案化的树脂膜按照以下方法形成。

[0104] 首先,如上所述,对形成于基板上的树脂膜照射活性放射线,形成期望的图案潜像。作为活性放射线,只要是使放射线感应化合物活化,并且可以使放射线感应组合物的碱可溶性变化的放射线即可,没有特别限定。具体地,可以使用紫外线、g 线或 i 线等单一波长的紫外线、KrF 准分子激光、ArF 准分子激光等光线;电子射线这样的粒子射线等。为了选择性地将这些活性放射线照射成图案状而形成潜像图案,可以按照通常的方法,例如,可以使用如下方法:采用缩小投影曝光装置等通过所期望的掩模图案照射紫外线、g 线或 i 线、KrF 准分子激光、ArF 准分子激光等光线的方法、或者通过电子射线等粒子射线来进行描绘的方法等。使用光线作为活性放射线的情况中,光线可以是单一波长光,也可以是混合波长光。照射条件可以根据使用的活性放射线适当选择,但在例如使用波长 200 ~ 450nm 的光线的情况下,照射量通常为 10 ~ 1000mJ/cm²,优选 50 ~ 500mJ/cm² 的范围,照射时间根据照度决定。这样照射活性放射线之后,根据需要,在 60 ~ 130℃左右的温度下将树脂膜加热处理 1 ~ 2 分钟左右。

[0105] 接着,将形成在树脂膜上的潜像图案显影而使之明显化。在本发明中,将这样的工序称为“图案化”,将图案化的树脂膜称为“图案化树脂膜”。作为显影液,通常使用碱性化合物的水溶液。碱性化合物可以是无机化合物也可以是有机化合物。作为这些化合物的具体例子,可以举出氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、正硅酸钠等碱金属盐;氨水;乙胺、正丙胺等伯胺;二乙胺、二正丙胺等仲胺;三乙胺、甲基二乙胺等叔胺;四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、胆碱等季铵盐;二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺;吡咯、哌啶、1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯、1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯、N-甲基吡咯烷酮等环状胺类等。这些碱性化合物可以分别单独使用,或者组合 2 种以上使用。作为碱水性溶液的水性介质,可以使用水;甲醇、乙醇等水溶性有机溶剂。碱水性溶液可以适当量添加表面活性剂等。

[0106] 作为使显影液与具有潜像图案的树脂膜接触的方法,例如,可以使用搅拌法(パドル法)、喷溅法、浸渍等方法。显影条件通常在 0 ~ 100℃,优选在 5 ~ 55℃,更加优选在 10 ~ 30℃的范围,通常在 30 ~ 180 秒的范围适当选择。

[0107] 这样,在基板上形成目的树脂图案膜后,根据需要,为了除去残留在基板上、基板背面以及基板端部的显影残渣,可以用淋洗液淋洗基板。淋洗处理后,通过压缩空气或压缩

氮气除去残存的淋洗液。

[0108] 另外,根据需要,为了使放射线感应化合物失活,可以对具有图案化树脂膜的整个基板照射活性放射线。活性放射线的照射可以利用上述潜像图案的形成中列举的方法。还可以在照射的同时或照射后加热树脂膜。作为加热方法,例如,可以举出用热板或在烘箱中加热基板的方法。温度通常为 100 ~ 300℃,优选为 120 ~ 200℃的范围。

[0109] 可以在基板上形成图案化树脂膜后进行交联。

[0110] 形成在基板上的图案化树脂膜的交联可以根据交联剂的种类选择适当的方法,但通常通过加热进行。加热方法可以使用例如热板、烘箱等来进行。加热温度通常为 180 ~ 250℃,加热时间可以根据树脂膜的大小或厚度以及使用的仪器等适当选择,例如,使用热板的情况下,通常为 5 ~ 60 分钟,使用烘箱的情况下,通常为 30 ~ 90 分钟的范围。根据需要,加热可以在惰性气体氛围气下进行。作为惰性气体,只要是不含有氧并且不使树脂膜氧化的气体即可,例如,可以举出氮、氩、氦、氖、氙、氪等。这些当中,优选氮和氩,特别优选氮。特别是,氧含量为 0.1 体积%以下,优选为 0.01 体积%以下的惰性气体、特别是氮是合适的,这些惰性气体可以分别单独使用,或者组合 2 种以上使用。

[0111] 实施例

[0112] 下面,举出合成例和实施例更加具体地说明本发明。另外,各例中的份以及%只要没有特别说明,是质量基准。

[0113] 另外,各特性按照以下的方法进行评价。

[0114] [聚合物的重均分子量 (Mw) 以及数均分子量 (Mn)]

[0115] 使用凝胶渗透色谱法,以聚异戊二烯换算分子量求得。

[0116] [氢化率]

[0117] 氢化率是通过 ¹H-NMR 谱图,以氢化的碳-碳双键摩尔数相对于加氢前的碳-碳双键摩尔数的比例而求得。

[0118] [碘值]

[0119] 按照 JIS K0070B 测定。

[0120] [溶剂安全性]

[0121] 用以下基准,根据向大鼠溶剂口服给药的急性毒性试验得到的 LD₅₀ 值而进行判断。另外,数值依据制品安全性数据一览表(对与丙二醇单甲醚乙酸酯采用大赛璐化学工业社发行的一览表,对于此外的溶剂,采用东邦化学工业社发行的一览表)。

[0122] ○ :5000mg/kg 以上

[0123] × :不足 5000mg/kg

[0124] [溶解稳定性]

[0125] 将放射线感应组合物在 -20℃ 环境下以及 5℃ 环境下分别保管 1 天,观察有无沉淀物,以下述基准判断。

[0126] ○ : -20℃ 和 5℃ 任意一个环境条件下保存后均未发现的沉淀物;

[0127] △ : -20℃ 环境条件下保存后发现沉淀物,但在 5℃ 环境条件下保存后未发现沉淀物;

[0128] × : -20 环境条件保存后以及 5℃ 环境条件下保存后都发现沉淀物。

[0129] [放射线感应组合物树脂膜的形成和涂布不均]

[0130] 在带 $550 \times 650 \times 0.7\text{mm}$ 的低反射 Cr 膜的玻璃基板上滴下 50ml 的放射线感应组合物,并旋涂后,在热板上于 95°C 下进行 2 分钟干燥处理,形成膜厚 $3\mu\text{m}$ 的涂布基板。用干涉条纹检查灯 HCN052NA(东芝社制造)的光照射涂布基板,通过干涉条纹的状态,观察有没有残留滴加溶液的痕迹“滴加痕迹”以及有无在旋涂的溶液扩散时生成的条带状的不均匀“条带不均”,并用以下基准判定。这些不均都是显示出在不能用膜厚计检测出来的领域的微小的膜厚差。

[0131] ○:未观察到任何不均

[0132] △:仅观察到滴加痕迹

[0133] ×:观察到滴加痕迹和条带不均二者

[0134] [树脂膜的介电特性]

[0135] 使用旋转器(ミカサ公司制造)在铝基板上涂布放射线感应组合物后,用热板在 95°C 下进行 120 秒的干燥处理,以用触针式膜厚计 P-10(テンコール公司制造)测定时为 $3\mu\text{m}$ 地进行成膜。不对该膜进行曝光处理,在 23°C 下浸渍在四甲基氢氧化铵的 0.3% 水溶液中 100 秒进行显影处理后,用超纯水淋洗处理 1 分钟,接着,对整个树脂膜照射 365nm 的光强度为 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线,使放射线感应化合物失活。然后,用 230°C 的热板进行 1 小时加热。在该树脂膜上形成 $0.3\mu\text{m}$ 的铝膜,在 23°C 的环境下测定 1MHz 的介电常数。基于该介电常数,按照下述基准进行判定。

[0136] ○:介电常数低于 3

[0137] ×:介电常数为 3 以上

[0138] [合成例 1]

[0139] 将 60 份 8-羧基四环 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$ 十二碳-3-烯、40 份 N-苯基-(5-降冰片烯-2,3-二羧基酰亚胺)、1.3 份 1-己烯、0.05 份 1,3-二甲基咪唑烷-2-茛(三环己基磷基)苯亚甲基二氯化钨、以及 400 份四氢呋喃加入到氮气置换过的玻璃制的耐压反应器中,一边搅拌一边在 70°C 下反应 2 小时,得到聚合物溶液 A(固体成分浓度:约 20%)。

[0140] 将该聚合物溶液 A 的一部分转移到带有搅拌机的高压釜中,在 150°C 下使氢气以压力 4MPa 溶解并反应 5 小时,得到含有氢化的聚合物(氢化率 100%)的聚合物溶液 B(固体成分浓度:约 20%)。

[0141] 将在 100 份聚合物溶液 B 中添加了 1 份活性炭粉末的耐热容器放入到高压釜中,边搅拌边在 150°C 下使氢气以压力 4MPa 溶解 3 小时。接着,取出溶液并用孔径 $0.2\mu\text{m}$ 的氟树脂制造的过滤器过滤分离活性炭,得到聚合物溶液。过滤不停滞地进行。将聚合物溶液注入到乙醇中使之凝固,将生成的粗品(クラム)干燥得到聚合物。得到的聚合物的聚异戊二烯换算的 M_w 为 5500, M_n 为 3200。另外,碘值为 1。

[0142] [实施例 1]

[0143] 混合 100 份合成例 1 得到的聚合物、550 份作为溶剂的二甘醇乙基甲基醚以及 25 重量份的作为 1,2-醌二叠氮化合物的 4,4'-[1-[4-[1-[4-羟苯基]-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚(1 摩尔)和 1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰氯(2.5 摩尔)的缩合物、20 份作为交联剂的具有脂环式结构的多官能环氧化合物(分子量 2700,环氧基数 15,ダイセル化学工业公司制造、EHPE3150)、1 份作为粘接助剂的 γ -环氧基丙氧基丙基三甲氧基硅烷、以及 0.05 份的聚硅氧烷类表面活性剂(信越化学工业公司制造, KP-341)并溶解后,用孔径

0.45 μm 的聚四氟乙烯制造的过滤器进行过滤,制备放射线感应组合物。对该放射线感应组合物评价溶解稳定性、涂布不均以及介电常数。结果示于表 1。

[0144] [比较例 1 ~ 4]

[0145] 除了分别使用丙二醇单甲醚乙酸酯(比较例 1)、二甘醇二甲基醚(比较例 2)、二甘醇二乙基醚(比较例 3)、二甘醇单乙醚和丙二醇单乙醚的 1 : 4(重量比)混合溶剂(比较例 4)代替二甘醇乙基甲基醚以外,与实施例 1 同样调制反射线感应组合物。对该放射线感应组合物评价溶解稳定性、涂布不均以及介电常数。结果示于表 1。

[0146] 表 1

[0147]

	溶剂(※1)	安全性	溶解稳定性	涂布不均	介电特性
实施例 1	DEGEME	○	○	○	○
比较例 1	PGMEA	○	×	× ※2	○
比较例 2	DEGDME	×	○	○	○
比较例 3	DEGDDEE	×	○	△	○
比较例 4	DEGEE	○	○	×	○
	PGEE	×			

[0148] 表 1 注

[0149] ※1 DEGEME : 二甘醇乙基甲基醚

[0150] PGMEA : 丙二醇单甲醚乙酸酯

[0151] DEGDME : 二甘醇二甲醚

[0152] DEGDDEE : 二甘醇二乙醚

[0153] DEGEE : 二甘醇单乙醚

[0154] PGEE : 丙二醇单乙醚

[0155] ※2 溶解稳定性差,涂布膜存在不溶物。

[0156] 由表 1 的结果可知,使用在同一分子内具有互不相同的两个烷基的二亚烷基二醇二烷基醚作为溶剂时,可以得到安全性上没有问题,溶解稳定性优异,没有涂布不均的放射线感应组合物,使用其得到树脂膜的介电特性优异。

[0157] 与此相反,使用除此以外的溶剂时,得到的放射线感应组合物在安全性上存在问题,或者在溶解稳定性以及涂布不均的任意一个中显示出不满意的结果。