

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4380702号
(P4380702)

(45) 発行日 平成21年12月9日(2009.12.9)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int.Cl.		F I			
G03F 7/038	(2006.01)	G03F 7/038	503		
G03F 7/004	(2006.01)	G03F 7/004	512		
G03F 7/40	(2006.01)	G03F 7/40	501		
H01L 21/027	(2006.01)	H01L 21/30	502R		

請求項の数 11 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2006-511700 (P2006-511700)	(73) 特許権者	000229117
(86) (22) 出願日	平成17年3月30日 (2005.3.30)		日本ゼオン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2005/006014		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(87) 国際公開番号	W02005/096100	(74) 代理人	100075166
(87) 国際公開日	平成17年10月13日 (2005.10.13)		弁理士 山口 巖
審査請求日	平成19年9月19日 (2007.9.19)	(74) 代理人	100085833
(31) 優先権主張番号	特願2004-104230 (P2004-104230)		弁理士 松崎 清
(32) 優先日	平成16年3月31日 (2004.3.31)	(72) 発明者	大森 宏紀
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日 本ゼオン株式会社内
		(72) 発明者	寺田 和代
			東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日 本ゼオン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線組成物、積層体及びその製造方法並びに電子部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エポキシ基と反応する極性基を含有する環状オレフィン系重合体、主鎖構造に脂環構造を有し3個以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物を含有してなる架橋剤及び感放射線化合物を含有してなる感放射線組成物。

【請求項2】

エポキシ基と反応する極性基を有する環状オレフィン系重合体が、極性基含有環状オレフィン単位を10～90重量%含有するものである請求項1に記載の感放射線組成物。

【請求項3】

エポキシ基と反応する極性基が、プロトン性極性基である請求項1に記載の感放射線組成物。

10

【請求項4】

多官能エポキシ化合物の主鎖構造が、分岐構造のアルキレン鎖を有するものである請求項1に記載の感放射線組成物。

【請求項5】

請求項1に記載の感放射線組成物からなる樹脂膜を基板上に積層してなる積層体。

【請求項6】

樹脂膜がパターン化樹脂膜である請求項5に記載の積層体。

【請求項7】

請求項1に記載の感放射線組成物を用いて樹脂膜を基板上に形成する工程を有する、基

20

板とその上に形成された樹脂膜とからなる積層体の製造方法。

【請求項 8】

樹脂膜を基板上に形成した後、樹脂を架橋する工程を更に有する請求項 7に記載の積層体の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1に記載の感放射線組成物を用いて樹脂膜を基板上に積層し、この樹脂膜に活性放射線を照射して樹脂膜中に潜像パターンを形成し、次いで樹脂膜に現像液を接触させることにより潜像パターンを顕在化させて、基板上にパターン化樹脂膜を形成する請求項 6に記載の積層体の製造方法。

【請求項 10】

基板上にパターン化樹脂膜を形成した後に、樹脂の架橋反応を行う工程を更に有する請求項 9に記載の積層体の製造方法。

【請求項 11】

請求項 5に記載の積層体からなる電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感放射線組成物及びこの感放射線組成物から得られる樹脂膜を基板上に有する積層体に関し、更に詳しくは、表示素子、集積回路素子、固体撮像素子等の電子部品の製造に好適な感放射線組成物、この感放射線組成物から得られる樹脂膜を基板上に有する積層体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

表示素子、集積回路素子、固体撮像素子、カラーフィルター、ブラックマトリックス等の電子部品には、その劣化や損傷を防止するための保護膜、素子表面や配線を平坦化するための平坦化膜、電気絶縁性を保つための電気絶縁膜等として種々の樹脂膜が設けられている。また、薄膜トランジスタ型液晶表示素子や集積回路素子等の素子には、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としての樹脂膜が設けられている。

従来、これらの樹脂膜を形成するための樹脂材料としては、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂材料が汎用されていた。しかしながら、近年の配線やデバイスの高密度化に伴い、これらの樹脂材料にも、微細なパターンニングが可能で電気特性の優れたものが求められてきた。

【0003】

これらの要求に対応するための樹脂材料がいくつか検討されている。例えば、特許文献 1 には、アルカリ可溶性環状ポリオレフィン系樹脂組成物、1, 2 - キノンジアジド化合物及び架橋剤を形成しうる官能基を有する架橋剤（好ましくは、グリコールウリル類、及び、例えばビスフェノール A 型エポキシ樹脂等の少なくとも 2 個のエポキシ基を有するラジカル重合性を有さない化合物）を含有する感放射線組成物が開示されている。しかしながら、この感放射線組成物を用いると、現像時の膜厚の減少や現像膜の剥がれが起きたり、加熱工程後に形状及び透明性が失われたりすることがあった。また、耐溶剤性が十分でないため、これらの感放射線組成物から形成された樹脂膜は、その上に、例えば、液晶偏光膜用のポリイミドを溶液で塗布して積層することには適していなかった。

【0004】

また、特許文献 2 には、脂環式オレフィン樹脂、酸発生剤、架橋剤及び溶媒からなり、溶媒として特定の化合物を使用する感放射線組成物が開示されている。しかしながら、この感放射線組成物では、現像時の膜厚の減少、現像膜の剥がれ、加熱工程による形状及び透明性変化等が起きる場合があった。

更に、カルボキシル基等の極性基を有する環構造含有重合体と多官能エポキシ樹脂と、所望により、硬化剤とを含んでなる硬化性組成物が開示されている（特許文献 3）。しかしながら、ここに開示された硬化性組成物は、活性放射線により効率よくパターンを形成

10

20

30

40

50

するには適しておらず、また、耐熱形状保持性や耐溶剤性が高度に要求される場合はこれらの要求を充分満たせないことがあった。

【0005】

【特許文献1】特開平10-307388号公報

【特許文献2】特開2003-156838号公報

【特許文献3】W001/04213号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、このような状況の下になされたものであり、電気特性に優れ、現像時の膜厚の減少や現像膜の剥がれを起こさず、高温加熱後も形状保持性及び透明性が高く、更に耐薬品性に優れた感放射線組成物、この感放射線組成物を用いてなる樹脂膜を基板上に形成した積層体、及びこの積層体の製造方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、エポキシ基との反応性を有するカルボキシル基等の極性基を有する重合体、主鎖構造に脂環構造を有し、3個以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物及び感放射線化合物を含有してなる感放射線組成物を用いればよいことを見出し、これらの知見に基づき更に研究を進めて本発明を完成するに至った。

20

【0008】

かくして本発明によれば、エポキシ基と反応する極性基を含有する重合体、主鎖構造に脂環構造を有し3個以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物を含有してなる架橋剤及び感放射線化合物を含有してなる感放射線組成物が提供される。

本発明の感放射線組成物においては、エポキシ基と反応する極性基を含有する重合体が、エポキシ基と反応する極性基を有する環状オレフィン系重合体であることが好ましい。

また、本発明の感放射線組成物において、エポキシ基と反応する極性基を有する環状オレフィン系重合体が、極性基含有環状オレフィン単位を10～90重量%含有するものであることが好ましい。

更に、本発明においては、上記エポキシ基と反応する極性基が、プロトン性極性基であることが好ましい。

30

更に、本発明においては、多官能エポキシ化合物の主鎖構造が、分岐構造のアルキレン鎖を有するものであることが好ましい。

また、本発明によれば、上記の感放射線組成物からなる樹脂膜を基板上に積層してなる積層体が提供される。

この積層体は、上記感放射線組成物を用いて樹脂膜を基板上に形成する工程と、次いで必要に応じて樹脂を架橋させる工程とにより得ることができる。

本発明において、上記樹脂膜はパターン化樹脂膜であってもよい。

更に、本発明によれば、上記感放射線組成物を用いて樹脂膜を基板上に積層し、この樹脂膜に活性放射線を照射して樹脂膜中に潜像パターンを形成し、次いで樹脂膜に現像液を接触させることにより潜像パターンを顕在化させて、基板上にパターン化樹脂を形成する前記積層体の製造方法が提供される。

40

上記本発明の積層体の製造方法においては、基板上にパターン化樹脂を形成した後に、樹脂の架橋反応を行うことができる。

更に、本発明によれば、上記積層体からなる電子部品が提供される。

【発明の効果】

【0009】

本発明の感放射線組成物は、電気特性に優れ、現像時の膜厚の減少や現像膜の剥がれが改善され、高温加熱後も形状保持性が高く、透明性及び耐薬品性に優れることから様々な用途に適用できる。また、本発明の積層体は、電気特性、形状保持性、透明性及び耐薬品

50

性に優れることから、例えば、表示素子、集積回路素子、固体撮像素子、カラーフィルター、ブラックマトリクス等の電子部品には、その劣化や損傷を防止するための保護膜、素子表面や配線を平坦化するための平坦化膜、電気絶縁性を保つための電気絶縁膜（薄型トランジスタ型液晶表示素子や集積回路素子の電気絶縁膜である層間絶縁膜やソルダーレジスト膜等を含む）、マイクロレンズ、スペーサ等の電子部品用材料として好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の感放射線組成物は、エポキシ基と反応する極性基を含有する重合体、主鎖構造に脂環構造を有し3個以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物を含有してなる架橋剤及び感放射線化合物を含有してなることを特徴とする。

エポキシ基と反応する極性基は、好適にはプロトン性極性基であるが、プロトン性極性基以外の極性基（非プロトン性極性基）でもよい。

本発明において、エポキシ基と反応する極性基を含有する重合体に含まれるエポキシ基と反応する極性基は、その数に特に限定はなく、また、複数である場合には、互いに種類が異なってもよい。

【0011】

プロトン性極性基は、ヘテロ原子、好ましくは、周期律表第15族及び第16族の原子、更に好ましくは周期律表第15族及び第16族の第1及び第2周期の原子、特に好ましくは酸素原子に水素原子が直接結合した原子団である。

プロトン性極性基の具体例としては、カルボキシル基（ヒドロキシカルボニル基）、スルホン酸基、リン酸基、ヒドロキシル基等の酸素原子を有する極性基；第一級アミノ基、第二級アミノ基、第一級アミド基、第二級アミド基（イミド基）等の窒素原子を有する極性基；チオール基等のイオウ原子を有する極性基；等が挙げられる。これらの中でも、酸素原子を有するものが好ましく、より好ましくはカルボキシル基である。

【0012】

本発明で使用されるエポキシ基と反応する極性基を含有する重合体の骨格に格別な限定はなく、その例としては、環状オレフィン系重合体、鎖状オレフィン系重合体、アクリレート系重合体等を挙げることができる。中でも、誘電特性に優れることから、環状オレフィン系重合体及びアクリレート系重合体が好ましく、とりわけ、環状オレフィン系重合体が好ましい。

【0013】

プロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体に含まれるプロトン性極性基は、環状オレフィン単量体単位に結合していても、環状オレフィン単量体以外の単量体単位に結合していてもよいが、環状オレフィン単量体単位に結合していることが好ましい。

【0014】

プロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体のプロトン性極性基以外の部分（以下、「基体部分」ということがある。）を構成する環状オレフィン系重合体は、環状オレフィンの単独重合体及び共重合体、並びに環状オレフィンと他の単量体との共重合体のいずれであってもよく、また、これらの水素添加物であってもよい。

これらのプロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体は、組成等の異なるものを、それぞれ単独で又は2種類以上組合せて用いることができる。

【0015】

本発明において使用するプロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体は、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン単量体（a）から誘導される単量体単位のみからなる重合体であっても、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン単量体（a）から誘導される単量体単位とプロトン性極性基を含有する環状オレフィン単量体（a）と共重合可能な他の単量体から誘導される単量体単位とからなる共重合体であってもよい。

【0016】

本発明で使用するプロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体において、プロトン性極性基を含有する単量体単位とこれ以外の単量体単位との比率（プロトン性極性基

10

20

30

40

50

を含有する単量体単位 / これ以外の単量体単位) は、重量比で、通常、100 / 0 ~ 10 / 90、好ましくは90 / 10 ~ 20 / 80、より好ましくは80 / 20 ~ 30 / 70の範囲になるように選択される。

【0017】

プロトン性極性基を含有する環状オレフィン単量体 (a) の具体例としては、5 - ヒドロキシカルボニルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - メチル - 5 - ヒドロキシカルボニルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - カルボキシメチル - 5 - ヒドロキシカルボニルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - エキソ - 6 - エンド - ジヒドロキシカルボニルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、8 - ヒドロキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰] ドデカ - 3 - エン、8 - メチル - 8 - ヒドロキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰] ドデカ - 3 - エン、8 - エキソ - 9 - エンド - ジヒドロキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰] ドデカ - 3 - エン等のカルボキシル基含有環状オレフィン; 5 - (4 - ヒドロキシフェニル) ピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - メチル - 5 - (4 - ヒドロキシフェニル) ピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、8 - (4 - ヒドロキシフェニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰] ドデカ - 3 - エン、8 - メチル - 8 - (4 - ヒドロキシフェニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰] ドデカ - 3 - エン等のヒドロキシ基含有環状オレフィン等が挙げられ、これらの中でもカルボキシル基含有環状オレフィンが好ましい。これらのプロトン性極性基含有環状オレフィンは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組合せて用いてもよい。

10

20

【0018】

プロトン性極性基を含有する環状オレフィン単量体 (a) と共重合可能な単量体としては、プロトン性極性基以外の極性基を有する環状オレフィン単量体 (b)、極性基を一切持たない環状オレフィン単量体 (「極性基非含有環状オレフィン単量体」 ということがある。) (c)、及び環状オレフィン以外の単量体 (d) がある。

これらのうち、好ましくはプロトン性極性基以外の極性基を含有する環状オレフィン単量体 (b) 及び極性基非含有環状オレフィン単量体 (c) であり、より好ましくはプロトン性極性基以外の極性基を含有する環状オレフィン単量体 (b) である。

【0019】

プロトン性極性基以外の極性基の具体例としては、エステル基 (アルコキシカルボニル基及びアリーロキシカルボニル基を総称していう。)、N - 置換イミド基、エポキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボニルオキシカルボニル基 (ジカルボン酸の酸無水物残基)、アルコキシル基、第三級アミノ基、アクリロイル基等を有するものが示される。

これらのうち、エステル基、N - 置換イミド基及びシアノ基が好ましく、エステル基及びN - 置換イミド基がより好ましく、N - 置換イミド基が特に好ましい。

【0020】

エステル基含有環状オレフィンとしては、例えば、5 - アセトキシピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - メトキシカルボニルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - メチル - 5 - メトキシカルボニルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、8 - アセトキシテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰] ドデカ - 3 - エン、8 - メトキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰] ドデカ - 3 - エン、8 - エトキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰] ドデカ - 3 - エン、8 - n - プロポキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰] ドデカ - 3 - エン、8 - イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰] ドデカ - 3 - エン、8 - n - ブトキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰] ドデカ - 3 - エン、8 - メチル - 8 - メトキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰] ドデカ - 3 - エン、8 - メチル - 8 - エトキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰] ドデカ - 3 - エン、8 - メチル - 8 - n - プロポキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 .

40

50

$1^2, 5, 1^7, 1^0$]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-(2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン等が挙げられる。

【0021】

N-置換イミド基含有環状オレフィンとしては、例えば、N-フェニル-(5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド)等が挙げられる。

10

シアノ基含有環状オレフィンとしては、例えば、8-シアノテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-シアノテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、5-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン等が挙げられる。

ハロゲン原子含有環状オレフィンとしては、例えば、8-クロロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-クロロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン等が挙げられる。これらのプロトン性極性基以外の極性基を有する環状オレフィンは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組合せて用いてもよい。

【0022】

20

極性基非含有環状オレフィン単量体(c)の具体例としては、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(慣用名:ノルボルネン)、5-エチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ブチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカ-3,7-ジエン(慣用名:ジシクロペンタジエン)、テトラシクロ[8.4.0.1^{11,14}.0^{3,7}]ペンタデカ-3,5,7,12,11-ペンタエン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]デカ-3-エン(慣用名:テトラシクロドデセン)、8-メチル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-エチル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチリデン-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-エチリデン-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-ビニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-プロベニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]ペンタデカ-3,10-ジエン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン、8-フェニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、テトラシクロ[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]テトラデカ-3,5,7,12-テトラエン(1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロ-9H-フルオレンともいう)、ペンタシクロ[7.4.0.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}]ペンタデカ-4,11-ジエン、ペンタシクロ[9.2.1.1^{4,7}.0^{2,10}.0^{3,8}]ペンタデカ-5,12-ジエン等が挙げられる。これらの極性基非含有環状オレフィン単量体(c)は、それぞれ単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

30

40

【0023】

環状オレフィン以外の単量体(d)の代表例として鎖状オレフィンが挙げられる。鎖状オレフィンとしては、例えば、エチレン;プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-

50

1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン、1 - オクタデセン、1 - エイコセン等の炭素数 2 ~ 20 の α -オレフィン；1, 4 - ヘキサジエン、4 - メチル - 1, 4 - ヘキサジエン、5 - メチル - 1, 4 - ヘキサジエン、1, 7 - オクタジエン等の非共役ジエン等が挙げられる。これらの単量体は、それぞれ単独で又は 2 種以上を組合せて用いることができる。

【0024】

プロトン性極性基を含有する環状オレフィン系重合体の好ましい製造方法として、プロトン性極性基を含有する環状オレフィン単量体 (a) を重合し、必要に応じて水素添加を行う方法、を挙げることができる。

プロトン性極性基を含有する環状オレフィン単量体 (a) は、必要に応じて、これと共重合可能な単量体 (上述の単量体 (b)、(c) 又は (d)) と共重合することができる。

10

【0025】

上記プロトン性極性基含有環状オレフィン系重合体の製法において、プロトン性極性基はその前駆体であってもよく、この前駆体を光や熱による分解、加水分解等の化学反応によって、プロトン性極性基に変換すればよい。例えば、プロトン性極性基がカルボキシル基である場合に、プロトン性極性基に代えてエステル基を含有する環状オレフィンを用い、加水分解することによってプロトン性極性基含有環状オレフィン系重合体を得ることができる。

プロトン性極性基含有環状オレフィン系重合体は、プロトン性極性基を含有しない環状オレフィン系重合体に、公知の方法により、プロトン性極性基を導入した後、必要に応じて水素添加を行う方法によっても得ることができる。水素添加は、プロトン性極性基導入前の重合体について行ってもよい。

20

【0026】

プロトン性極性基を含有しない環状オレフィン系重合体は、前記単量体 (b) ~ (d) を使用して得ることができる。この際、プロトン性極性基を含有する単量体を併用しても勿論構わない。

【0027】

プロトン性極性基を導入するための変性剤としては、通常、一分子内にプロトン性極性基と反応性の炭素 - 炭素不飽和結合とを有する化合物が用いられる。このような化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アングリカ酸、チグリン酸、オレイン酸、エライジン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、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、アトロバ酸、ケイ皮酸等の等の不飽和カルボン酸；アリルアルコール、メチルビニルメタノール、クロチルアルコール、メタリルアルコール、1 - フェニルエテン - 1 - オール、2 - プロペン - 1 - オール、3 - ブテン - 1 - オール、3 - ブテン - 2 - オール、3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オール、3 - メチル - 2 - ブテン - 1 - オール、2 - メチル - 3 - ブテン - 2 - オール、2 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オール、4 - ペンテン - 1 - オール、4 - メチル - 4 - ペンテン - 1 - オール、2 - ヘキセン - 1 - オール等の不飽和アルコール；等を挙げることができる。変性反応は、通常、ラジカル発生剤の存在下で行われる。

30

40

【0028】

上記各単量体の重合方法は、常法に従えばよく、例えば、開環重合法や付加重合法が採用される。

重合触媒としては、例えば、モリブデン、ルテニウム、オスミウム等の金属錯体が好適に用いられる。これらの重合触媒は、それぞれ単独で又は 2 種以上を組合せて用いることができる。重合触媒の量は、重合触媒中の金属化合物：環状オレフィンのモル比で、通常、1 : 100 ~ 1 : 2,000,000、好ましくは 1 : 500 ~ 1 : 1,000,000、より好ましくは 1 : 1,000 ~ 1 : 500,000 の範囲である。

【0029】

上記重合体の水素添加は、通常、水素添加触媒を用いて行われる。

50

水素添加触媒としては、例えば、オレフィン化合物の水素添加に際して一般的に使用されているものを用いることができる。具体的には、チーグラータタイプの均一系触媒、貴金属錯体触媒、及び担持型貴金属系触媒等が利用できる。これらの水素添加触媒のうち、官能基が変性する等の副反応が起きず、重合体中の炭素-炭素不飽和結合を選択的に水素添加できる点から、ロジウム、ルテニウム等の貴金属錯体触媒が好ましく、電子供与性の高い含窒素複素環式カルベン化合物又はホスフィン類が配位したルテニウム触媒が特に好ましい。

【0030】

エポキシ基と反応する極性基を有するアクリレート系重合体は、プロトン性極性基を有するアクリレート系共重合体であればいいが、アクリル基を有するカルボン酸、アクリル基を有するカルボン酸無水物、またはエポキシ基含有アクリレート化合物から選ばれる少なくとも1つの単量体を必須成分とする単独重合体又は共重合体が好ましい。

10

【0031】

アクリル基を有するカルボン酸の具体例としては、(メタ)アクリル酸、マイレン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸等；アクリル基を有するカルボン酸無水物の具体例としては、無水マレイン酸、シトラコン酸無水物等；エポキシ基含有アクリレート化合物の具体例としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、
- エチルアクリル酸グリシジル、
- n - プロピルアクリル酸グリシジル、
- n - ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸 - 3, 4 - エポキシブチル、メタクリル酸 - 3, 4 - エポキシブチル、アクリル酸 - 6, 7 - エポキシヘプチル、メタクリル酸 - 6, 7 - エポキシヘプチル、
- エチルアクリル酸 - 6, 7 - エポキシヘプチル；等が挙げられる。これらのうち、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸 - 6, 7 - エポキシヘプチル等が好ましい。

20

なお、本発明において、「(メタ)アクリル」は、「アクリル」及び/又は「メタクリル」を意味する。

【0032】

アクリレート系重合体は、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、またはエポキシ基含有不飽和化合物から選ばれる少なくとも一つの単量体とその他のアクリレート系単量体またはアクリレート以外の共重合可能な単量体との共重合体であってもよい。その他のアクリレート系単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t - ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；

30

【0033】

ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等のフェノキシアルキル(メタ)アクリレート；2 - メトキシエチル(メタ)アクリレート、2 - エトキシエチル(メタ)アクリレート、2 - プロポキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2 - メトキシブチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート；ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレング

40

50

リコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート；シクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート等のシクロアルキル(メタ)アクリレート；ベンジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらのうち、ブチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート及び2-エトキシエチル(メタ)アクリレート等が好ましい。

10

【0034】

アクリレート以外の共重合可能な単量体としては、上記アクリル基を有するカルボン酸、アクリル基を有するカルボン酸無水物、又はエポキシ基含有アクリレート化合物と共重合可能な化合物ならば特に制限はないが、例えば、ビニルベンジルメチルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ブタジエン、イソプレン等のビニル基含有ラジカル重合性化合物が挙げられる。

20

これらの化合物は、単独、あるいは2種以上を組合せて使用することができる。

【0035】

本発明で使用するエポキシ基と反応する極性基を含有する重合体の重量平均分子量(M_w)は、通常、1,000~1,000,000、好ましくは1,500~100,000、より好ましくは2,000~10,000の範囲である。

本発明で使用するエポキシ基と反応する極性基を含有する重合体の分子量分布は、重量平均分子量/数平均分子量(M_w/M_n)比で、通常、4以下、好ましくは3以下、より好ましくは2.5以下である。

本発明で使用する、エポキシ基と反応する極性基を含有する重合体のヨウ素価は、通常、200以下、好ましくは50以下、より好ましくは10以下である。エポキシ基と反応する極性基を含有する重合体のヨウ素価がこの範囲にあるときに、得られる感放射線組成物を用いて形成した樹脂膜が耐熱性に優れ好適である。

30

本発明において、エポキシ基と反応する極性基を含有する重合体は、一種類を単独で使用してもよく、二種類以上を併用してもよい。

【0036】

本発明で使用する架橋剤は、主鎖構造に脂環構造を有し且つ3個以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物を含有してなるものであり、好ましくは、脂環構造部分に直接又は2価の連結基を介して結合しているエポキシ基を3個以上有するエポキシ化合物を含有するものである。脂環構造は、芳香環を水素添加して得られるものであってもよい。

主鎖構造に脂環構造を有し且つ3個以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物が架橋剤中に占める割合は、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上である。

40

【0037】

この架橋剤を用いることにより、本発明の感放射線組成物から形成した樹脂膜が電気特性に優れ、現像時に膜厚の減少や現像膜の剥がれを起こさず、高温加熱後も形状保持性及び透明性が高く、更に耐薬品性に優れるものとなる。更に、多官能エポキシ化合物の主鎖構造が、さらに分岐構造のアルキレン鎖を有すると、上記各特性が高度にバランスされたものとなるので好適である。ここで、分岐鎖を有するアルキレン鎖とは、アルキレン鎖中に三級又は四級の炭素を有するものをいう。多官能エポキシ化合物中のエポキシ基の数は、3個以上であることが必須であるが、好ましくは4~100個、より好ましくは5~5

50

0個、最も好ましくは10～30個である。

【0038】

このようなエポキシ化合物の例としては、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂、水添ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式多価カルボン酸のグリシジルエステル又は脂環式オレフィンのエポキシ化物等であって、エポキシ基を3個以上有する(3官能性以上である)ものを挙げることができる。

主鎖構造に脂環構造を有し且つエポキシ基が3個以上の多官能エポキシ化合物の具体例としては、ジシクロペンタジエンを骨格とする3官能性エポキシ化合物(商品名「XD-1000」、日本化薬社製)を挙げることができる。また、主鎖構造に脂環構造と分岐構造のアルキレン鎖を有し且つエポキシ基が3個以上の多官能エポキシ化合物の例としては、[2,2-ビス(ヒドロキシメチル)1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物(シクロヘキサン骨格及び末端エポキシ基を有する15官能性の脂環式エポキシ樹脂。商品名「EHPE3150」、ダイセル化学工業社製)、エポキシ化3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ビス(3-シクロヘキセニルメチル)修飾-カプロラクトン(脂肪族環状3官能性エポキシ樹脂。商品名「エポリードGT301」、ダイセル化学工業社製)、エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス(3-シクロヘキセニルメチル)修飾-カプロラクトン(脂肪族環状4官能性エポキシ樹脂。商品名「エポリードGT401」、ダイセル化学工業社製)を挙げることができる。

【0039】

本発明で使用する主鎖構造に脂環構造を有し、3個以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物の分子量は、特に限定されないが、通常、500～50,000、好ましくは1,000～10,000、より好ましくは1,500～5,000、特に好ましくは2,000～5,000である。この範囲の分子量であると、加熱時の安定性やゲル化の効率の点から好適である。

これらの主鎖構造に脂環構造を有し、3個以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物は、それぞれ単独で又は2種以上を組合せて用いることができ、その使用量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、エポキシ基と反応する極性基を含有する重合体100重量部に対し、通常、1～200重量部、好ましくは10～100重量部、より好ましくは20～50重量部である。使用量がこの範囲にあるときに、形成される樹脂膜の耐熱性(耐熱形状保持性及び耐熱透明性)が高度に改善され好適である。

【0040】

本発明において、架橋剤として、主鎖構造に脂環構造を有し、3個以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物以外に、その他の架橋剤を併用することができる。

併用可能な架橋剤としては、3個以上のエポキシ基を有するが、主鎖構造に脂環構造を有しないエポキシ化合物、含有するエポキシ基の数が2個のエポキシ化合物、1個以下のエポキシ基及びノ又はエポキシ基と同様の反応性を有する架橋可能な基を合計2個以上有する架橋剤を挙げることができる。

【0041】

3個以上のエポキシ基を有するが、主鎖構造に脂環構造を有しないエポキシ化合物としては、主鎖構造にクレゾールノボラック構造を有し2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、主鎖構造にフェノールノボラック構造を有し2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、主鎖構造にビスフェノールA構造を有し2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、主鎖構造にナフタレン構造を有し2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、2個以上のエポキシ基を有するトリメチロールプロパン型エポキシ化合物等を挙げることができる。

【0042】

1個以下のエポキシ基及びノ又はエポキシ基と同様の反応性を有する架橋可能な基を合計2個以上有する架橋剤としては、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、イソシアネート基等を合計2個以上有する架橋剤を挙げることができる。その具体例としては、

ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ポリアミン類；4，4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ポリアミン類；2，6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、4，4'-ジアジドジフェニルスルホン等のアジド化合物；ナイロン、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド等のポリアミド類；N，N，N'，N'，N''，N''-(ヘキサアルコキシメチル)メラミン等のメラミン類；N，N'，N''，N'''(テトラアルコキシメチル)グリコールウリル等のグリコールウリル類；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エポキシアクリレート重合体等のアクリレート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート系ポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート系ポリイソシアネート等のイソシアネート系化合物；水添ジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネート；1，4-ジ-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサノン、1，4-ジ-(ヒドロキシメチル)ノルボルナン、1，3，4-トリヒドロキシシクロヘキサノン等が挙げられる。これらのうち、アミノ基又はイソシアネート基を有するものが好ましい。これらの架橋可能な基は、同一でも異なってもよい。

10

【0043】

本発明の感放射線組成物で使用される感放射線化合物は、紫外線や電子線等の放射線を吸収し、化学反応を引き起こすことのできる化合物である。本発明で使用するエポキシ基と反応する極性基を有する重合体、特にプロトン性極性基を有する環状オレフィン系重合体のアルカリ溶解性を制御できるものが好ましい。

【0044】

20

感放射線化合物としては、例えば、アセトフェノン化合物、トリアリールスルホニウム塩、キノンジアジド化合物等のアジド化合物等が挙げられるが、好ましくはアジド化合物、特に好ましくはキノンジアジド化合物である。

キノンジアジド化合物としては、例えば、キノンジアジドスルホン酸ハライドとフェノール性水酸基を有する化合物とのエステル化合物を用いることができる。

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-5-スルホン酸クロクロリド、1，2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロクロリド、1，2-ベンゾキノンジアジド-5-スルホン酸クロクロリド等が挙げられる。

【0045】

30

フェノール性水酸基を有する化合物の代表例としては、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]ビスフェノール等が挙げられる。

これ以外のフェノール性水酸基を有する化合物としては、2，3，4-トリ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-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1，1，1-トリス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、1，1，2，2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ノボラック樹脂のオリゴマー、フェノール性水酸基を1つ以上有する化合物とジシクロペンタジエンとを共重合して得られるオリゴマー等

40

が挙げられる。これらの感放射線化合物は、それぞれ単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

【0046】

感放射線化合物の使用量は、エポキシ基と反応する極性基を含有する重合体100重量部に対して、通常、1～100重量部、好ましくは5～50重量部、より好ましくは10～40重量部の範囲である。感放射線化合物の使用量がこの範囲にあると、基板上に形成させた樹脂膜をパターニングする際に、放射線照射部と未照射部との溶解度差が大きくなり、現像によるパターニングが容易で、且つ、放射線感度も高くなるので好適である。

【0047】

50

本発明の感放射線組成物は、必要に応じて、エポキシ基と反応する極性基を含有する重合体以外の樹脂成分（その他の樹脂成分）や、その他の配合剤等を含んでいてもよい。

その他の樹脂成分としては、例えば、エポキシ基と反応する極性基を含有しない、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアリーレンスルフィド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ゴム及びエラストマー等を挙げることができる。

【0048】

その他の配合剤としては、例えば、増感剤、界面活性剤、潜在的酸発生剤、酸化防止剤、光安定剤、接着助剤、帯電防止剤、消泡剤、顔料、染料等を挙げることができる。

10

増感剤としては、例えば、2H-ピリド-(3,2-b)-1,4-オキサジン-3(4H)-オン類、10H-ピリド-(3,2-b)-1,4-ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類、マレイミド類等が好ましく挙げられる。

【0049】

界面活性剤は、ストリエ-ション（塗布筋あと）の防止、現像性の向上等の目的で使用され、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リルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等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等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等のポリオキシエチレンジアルキルエステル類等のノニオン系界面活性剤；フッ素系界面活性剤；シリコーン系界面活性剤；（メタ）アクリル酸共重合体系界面活性剤等が挙げられる。

20

【0050】

潜在的酸発生剤は、本発明の感放射線組成物の耐熱形状保持性及び耐薬品性を向上する目的で使用され、例えば、加熱により酸を発生するカチオン重合触媒であり、スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられる。これらの中でも、スルホニウム塩及びベンゾチアゾリウム塩が好ましい。

【0051】

酸化防止剤としては、通常の重合体に使用されている、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤等が使用できる。例えば、フェノール系酸化防止剤として、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、p-メトキシフェノール、スチレン化フェノール、n-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2-t-ブチル-6-(3'-t-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、4,4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-チオ-ビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、アルキル化ビスフェノール等を挙げることができる。リン系酸化防止剤としては、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリス(ノニルフェニル)、イオウ系酸化防止剤としては、チオジプロピオン酸ジラウリル等が挙げられる。これらの中でも、加熱時の黄変の観点から、フェノール系酸化防止剤が好ましく、中でも、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が好ましい。

30

40

【0052】

光安定剤は、ベンゾフェノン系、サリチル酸エステル系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、金属錯塩系等の紫外線吸収剤；ヒンダ-ドアミン系(HALS)等、光により発生するラジカルを捕捉するもの；等のいずれでもよい。これらのなかでも、HALSはペペリジン構造を有する化合物で、本発明の組成物に対し着色が少なく、安定性がよいため好ましい。具体的な化合物としては、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルノト

50

リデシル 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1 - オクチロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバケート等が挙げられる。

接着助剤としては、例えば、官能性シランカップリング剤等が挙げられ、その具体例としては、トリメトキシシリル安息香酸、 - 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、 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - (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等が挙げられる。

【0053】

本発明の感放射線組成物は、上記エポキシ基と反応する極性基を有する重合体、架橋剤及び感放射線化合物を必須成分として、必要に応じてその他の成分を加え、これを通常は溶媒に溶解又は分散させて得ることができる。

10

本発明で使用できる溶媒には、格別な制限はなく、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のアルキレングリコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノ *t* - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノエーテル類；

20

【0054】

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ジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールエチルメチルエーテル、トリプロピレングリコールエチルメチルエーテル等のアルキ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メチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ *n* - プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ *i* - プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ *n* - ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ *i* - ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ *sec* - ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ *t* - ブチルエーテルアセテート等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルエステル類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等のケトン類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、3 - メトキシ - 3 - メチルブタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンの環状エーテル類；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等のセロソルブエステル類；

30

40

【0055】

ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、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 - 3 - 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エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、 - ブチロラクトン等のエステル類；N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド；等が挙げられる。

50

これらの溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。溶媒の使用量は、エポキシ基と反応する極性基を有する重合体100重量部に対して、通常、通常、20~10,000重量部、好ましくは50~5,000重量部、より好ましくは100~1,000重量部の範囲である。

【0056】

本発明の感放射線組成物と溶媒との混合方法は、常法に従えばよく、例えば、攪拌子とマグネティックスターラーを使用した攪拌、高速ホモジナイザー、ディスパージョン、遊星攪拌機、二軸攪拌機、ボールミル、三本ロール等を使用して行うことができる。

本発明の感放射線組成物は、溶媒に溶解又は分散した後に、例えば孔径が0.5µm程度のフィルター等を用いて濾過した後、使用に供することが好ましい。

本発明の感放射線組成物を溶媒に溶解又は分散するときの固形分濃度は、通常、1~70重量%、好ましくは、5~50重量%、より好ましくは10~40重量%である。固形分濃度がこの範囲にある時に、基板上への塗布性や形成される樹脂膜の膜厚均一性及び平坦性等が高度にバランスされ好適である。

【0057】

本発明の積層体は、感放射線組成物からなる樹脂膜を基板上に積層してなる。

本発明において、基板としては、例えば、プリント配線基板、シリコンウエハー基板、ガラス基板、プラスチック基板等を用いることができる。また、ディスプレイ分野において使用される、ガラス基板やプラスチック基板等に薄型トランジスタ型液晶表示素子、カラーフィルター、ブラックマトリックス等が形成されたものも好適に用いられる。

樹脂膜の厚さは、通常、0.1~100µm、好ましくは0.5~50µm、より好ましくは0.5~30µmの範囲である。

【0058】

本発明の積層体は、本発明の感放射線組成物を用いて基板上に樹脂膜を形成させた後、必要に応じて樹脂膜を架橋させて得ることができる。

樹脂膜を基板上に形成する方法は、特に限定されず、例えば、塗布法やフィルム積層法等の方法を用いることができる。塗布法は、例えば、感放射線組成物を基板上に塗布した後、加熱乾燥して溶媒を除去する方法である。感放射線組成物を基板上に塗布する方法としては、例えば、スプレー法、スピコート法、ロールコート法、ダイコート法、ドクターブレード法、回転塗布法、バー塗布法、スクリーン印刷法等の各種の方法を採用することができる。加熱乾燥条件は、各成分の種類や配合割合に応じて異なるが、通常、30~150、好ましくは60~120で、通常、0.5~90分間、好ましくは1~60分間、より好ましくは1~30分間行えばよい。

【0059】

フィルム積層法は、例えば、感放射線組成物と溶媒とを混合したものを、樹脂フィルムや金属フィルム等の基材上に塗布した後に加熱乾燥により溶媒を除去してBステージフィルムを得、次いで、このBステージフィルムを基板上に積層する方法である。加熱乾燥条件は、各成分の種類や配合割合に応じて異なるが、通常、30~150、好ましくは60~120で、通常、0.5~90分間、好ましくは1~60分間、より好ましくは1~30分間行えばよい。フィルム積層は、加圧ラミネータ、プレス、真空ラミネータ、真空プレス、ロールラミネータ等の圧着機を用いて行うことができる。

【0060】

基板と基板上に本発明の感放射線組成物を用いて形成した樹脂膜とからなる積層体において、樹脂膜はパターン化されていてもよい。

本発明の積層体、特に基板上にパターン化樹脂膜を形成した積層体は、種々の電子部品として有用である。電子部品としては、表示素子、集積回路素子、固体撮像素子、カラーフィルター、ブラックマトリックス等が挙げられる。

基板上に形成されたパターン化樹脂膜は、例えば、樹脂膜に活性放射線を照射して潜像パターンを形成し、次いで潜像パターンを有する樹脂膜に現像液を接触させることによりパターンを顕在化させて得ることができる。

10

20

30

40

50

【0061】

活性放射線としては、感放射線化合物を活性化させ、感放射線化合物を含む感放射線組成物のアルカリ可溶性を変化させることができるものであれば特に限定されない。具体的には、g線やi線等の単一波長紫外線やこれらの混合紫外線、KrFエキシマレーザー光やArFエキシマレーザー光のような遠紫外線等の光線；電子線のような粒子線；等を用いることができる。これらの活性放射線を選択的にパターン状に照射して潜像パターンを形成する方法としては、常法に従えばよく、例えば、縮小投影露光装置等により、紫外線や遠紫外線等の光線を所望のマスクパターンを介して照射する方法、又は電子線等の粒子線により描画する方法等を用いることができる。活性放射線として光線を用いる場合は、単一波長光であっても、混合波長光であってもよい。照射条件は、使用する活性放射線に 10 応じて適宜選択されるが、例えば、波長200～450nmの光線を使用する場合、照射量は、通常10～1,000mJ/cm²、好ましくは50～500mJ/cm²の範囲であり、照射時間と照度に応じて決まる。このようにして活性放射線を照射した後、必要に応じ、樹脂膜を60～130程度の温度で1～2分間程度加熱処理する。

【0062】

次に、樹脂膜に形成された潜像パターンを現像して顕在化させる。本発明では、このような工程を「パターン化」といい、パターン化された樹脂膜を「パターン化樹脂膜」という。現像液としては、通常、アルカリ性化合物の水性溶液が用いられる。アルカリ性化合物としては、例えば、アルカリ金属塩、アミン、アンモニウム塩を使用することができる。アルカリ性化合物は、無機化合物であっても有機化合物であってもよい。これらの化合物の具体例としては、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等のアルカリ金属塩；アンモニア水；エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一級アミン；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第二級アミン；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三級アミン；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、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン；ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、N-メチルピロリドン等の環状アミン類；等が挙げられる。これらアルカリ性化合物は、それぞれ単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。 20 30

【0063】

アルカリ性化合物の水性溶液の水性媒体としては、水；メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒を使用することができる。アルカリ性化合物の水性溶液は、界面活性剤等を適量添加したものであってもよい。

潜像パターンを有する樹脂膜に現像液を接触させる方法としては、例えば、パドル法、スプレー法、ディッピング法等の方法が用いられる。現像は、通常、0～100、好ましくは5～55、より好ましくは10～30の範囲で、通常、30～180秒間の範囲で適宜選択される。

【0064】

このようにして目的とするパターン化樹脂膜を基板上に形成した後、必要に応じて、基板上、基板裏面及び基板端部の現像残渣を除去するために、基板をリンス液でリンスすることができる。リンス処理の後、残存しているリンス液を圧縮空気や圧縮窒素により除去する。 40

更に、必要に応じて、感放射線化合物を失活させるために、パターン化樹脂膜を有する基板全面に活性放射線を照射することもできる。活性放射線の照射には、上記潜像パターンの形成に例示した方法を利用できる。照射と同時に又は照射後に樹脂膜を加熱してもよい。加熱方法としては、例えば、基板をホットプレートやオープン内で加熱する方法が挙げられる。温度は、通常、100～300、好ましくは120～200の範囲である。

【0065】

本発明において、基板上にパターン化樹脂膜を形成した後に、当該膜を構成する樹脂を架橋することができる。

樹脂の架橋は、架橋剤の種類に応じて適宜方法を選択すればよいが、通常、加熱により行う。加熱方法は、例えば、ホットプレート、オープン等を用いて行うことができる。加熱温度は、通常、180～250であり、加熱時間は、樹脂膜の大きさや厚さ及び使用機器等により適宜選択され、例えばホットプレートを用いる場合は、通常、5～60分間、オープンを用いる場合は、通常、30～90分間の範囲である。

加熱は、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。不活性ガスとしては、酸素を含まず且つ樹脂膜を酸化させないものであればよく、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトン等が挙げられる。これらの中でも窒素とアルゴンが好ましく、特に窒素が好ましい。特に、酸素含有量が0.1体積%以下、好ましくは0.01体積%以下の不活性ガス、特に窒素が好適である。これらの不活性ガスは、それぞれ単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

【実施例】

【0066】

以下に合成例、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、各例中の部及び%は特に断りのない限り、質量基準である。

【0067】

なお、各特性は、以下の方法により評価した。

[重合体の重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)]

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(東ソー社製、製品名「HLC-8020」)を用いて、ポリイソプレン換算分子量として求める。

[水素化率]

水素化率は、¹H-NMRスペクトルにより、水素化された炭素-炭素二重結合モル数の水素添加前の炭素-炭素二重結合モル数に対する割合として求める。

[ヨウ素価]

JIS K0070Bに従って測定する。

【0068】

[パターン化樹脂膜の形成]

ガラス基板(コーニング社製、製品名「コーニング1737ガラス」)上に感放射線組成物をスピコートし、ホットプレートを用いて95、120秒間乾燥し、乾燥後の膜厚が2.0μmになるように成膜する。

この樹脂膜に、5μmのラインアンドスペースパターンのマスクを介して、365nmにおける光強度が5mW/cm²である紫外線を、空気中で40秒間照射する。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.3%溶液を用いて25で60～90秒間現像処理を行った後、超純水で30秒間リンス処理し、ポジ型の5μmのラインアンドスペースのパターン化樹脂膜を形成する。

【0069】

[現像残膜率]

現像残膜率 = 100 × 現像後の膜厚 / プリバイク後の膜厚、と定義し、70秒現像後の残膜率を測定する。測定の結果に基づいて下記の基準で判定する。

- A : 残膜率が95%以上(最もよい)
- B : 90%以上95%未満(よい)
- C : 85%以上90%未満(やや劣る)
- D : 85%未満(劣る)

【0070】

[現像マージン(現像時のパターン膜の剥がれの有無)]

現像時間を70、80、90及び100秒としたときのパターンの剥がれの有無を観察し、下記の基準で判定する。

- A : 全ての現像時間においてパターン剥がれがない(最もよい)。

10

20

30

40

50

- B : 100秒でパターンが剥がれる(よい)。
- C : 90秒でパターンが剥がれる(やや劣る)。
- D : 80秒でパターンが剥がれる(劣る)。

【0071】

[樹脂膜の耐熱形状保持性]

パターン化樹脂膜の全面に、365nmにおける光強度が 5 mW/cm^2 である紫外線を、空气中で60秒間照射し、次いで、ホットプレートを用いてこのパターンが形成されたガラス基板を160℃で2分間、1回目の加熱処理(「ミドルベイク」ということがある)する。得られたパターンの断面を電子顕微鏡で観察して、パターンの下端の幅aを測定する。次に、1回目の加熱処理(ミドルベイク)を施したガラス基板について、クリーンオープンを用いて、220℃で1時間、2回目の加熱処理(「ポストベイク」ということがある)を施す。この2回目の加熱処理をしたパターンの断面を電子顕微鏡で観察して、パターンの上端の形状を評価すると共に、パターンの下端幅bを測定する。1回目の加熱処理(ミドルベイク)後のパターンの下端幅aに対する2回目の加熱処理(ポストベイク)後のパターンの下端幅bの百分比率(b/a)を求めて、下記の基準で判定する。

- A : 上端に丸みは認められず、上記比率は110%以下である(最もよい)。
- B : 上端が丸みを帯びているが、上記比率は120%以下である(よい)。
- C : 上端が丸みを帯び、上記比率は120%を超えている(やや劣る)。
- D : パターンが完全に溶解し、隣接パターンと融着している(劣る)。

【0072】

[耐熱透明性の評価]

パターン化樹脂膜の透過率を、分光光度計(日本分光社製、製品名「V-560」)を用いて400nmから700nmの波長で測定する。測定値をLambert-Beerの式に基づいて $2\mu\text{m}$ の透過率に換算し、下記の判定基準で評価する。

- A : 最低透過率が90%以上(最もよい)
- B : 85%以上90%未満(よい)
- C : 80%以上85%未満(やや劣る)
- D : 80%未満(劣る)

【0073】

[耐溶剤性]

パターン化樹脂膜を、40℃のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に1時間浸漬したときの膜の膨潤率を下記のように定義する。

膜の膨潤率(%) = $100 \times (\text{NMP浸漬後の膜厚} / \text{ポストベイク後の膜厚}) - 100$
この数値を用いて下記の基準に従って判定する。

- A : 膨潤率が2%以下(最もよい)
- B : 2%以上5%未満(よい)
- C : 5~10%未満(やや劣る)
- D : 10%以上(劣る)

【0074】

[樹脂膜の誘電特性]

アルミニウム基板上にスピナー(ミカサ社製)を用いて、感放射線組成物を塗布した後、ホットプレートで95℃、120秒間の乾燥処理を行い、触針式膜厚計(テンコール社製、商品名「P-10」)で測定したときに $3\mu\text{m}$ になるように、成膜する。この膜を露光処理しないで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.3%水溶液に23℃で100秒間浸漬して現像処理を行った後、超純水で1分間リンス処理し、次いで、樹脂膜全面に365nmにおける光強度が 5 mW/cm^2 である紫外線を照射して、感放射線化合物を失活させる。この後、220℃のホットプレートで1時間加熱を行う。この樹脂膜の上に、 $0.3\mu\text{m}$ のアルミニウム膜を形成し、23℃の環境下で1MHzの誘電率を測定する。この誘電率に基づいて、下記の基準で判定する。

- A : 誘電率が3未満(よい)。

D：誘電率が3以上(劣る)。

【0075】

[合成例1]

8-ヒドロキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン62.5部、N-フェニル-(5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド)37.5部、1-ヘキセン1.3部、1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド0.05部、及びテトラヒドロフラン400部を、窒素置換したガラス製耐圧反応器に仕込み、攪拌しつつ70にて2時間反応させて重合体溶液A(固形分濃度:約20%)を得た。

この重合体溶液Aの一部を攪拌機付オートクレーブに移し、150で水素を圧力4MPaで溶存させて5時間反応させ、水素化された重合体(水素化率100%)を含む重合体溶液B(固形分濃度:約20%)を得た。

100部の重合体溶液Bに1部の活性炭粉末を添加した耐熱容器をオートクレーブに入れ、攪拌しつつ150で水素を4MPaの圧力で3時間溶存させた。次いで、溶液を取り出して孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターでろ過して活性炭を分離して重合体溶液を得た。ろ過は滞りなく行えた。重合体溶液をエチルアルコール中に注いで凝固させ、生成したクラムを乾燥して重合体(1)を得た。得られた重合体(1)のポリイソブレン換算のMwは5,500であり、Mnは3,200であった。またヨウ素価は1であった。

【0076】

[合成例2]

8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカ-3-エン100部、1-ヘキセン1.3部、1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド0.05部、及びトルエン400部を、窒素置換したガラス製耐圧反応器に仕込み、合成例1と同様の方法で重合反応及び水素化反応を行い水素添加重合体を得た。得られた水素添加重合体のMwは5,300であり、Mnは3,200であった。ヨウ素価は1であった。

水素添加重合体100部、N-メチルピロリドン100部、プロピレングリコール500部及び水酸化カリウム水溶液(85%)84.5部を反応器に仕込み190で4.5時間加熱攪拌した。得られた反応溶液を大量の水、テトラヒドロフラン及び塩酸の混合溶液に注いで加水分解物を凝固させた。凝固ポリマーを水洗、乾燥して、加水分解により、メトキシカルボニル基がカルボキシル基に転換された加水分解重合体(2)を得た。得られた加水分解重合体の加水分解率は95%であった。

【0077】

[実施例1]

合成例1で得られた重合体(1)100部と、溶媒としてプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート200部、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル100部及びN-メチル-1-ピロリドン100部、キノンジアジド化合物として1,1,3-トリリス(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(1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(1.9モル)との縮合物25部、架橋剤として主鎖に脂環構造を有する4官能性のエポキシ樹脂(分子量400、製品名「エポリードGT400」、ダイセル化学工業社製)25部、接着助剤として-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン5部、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](チバ・スペシャリティケミカルズ社製、製品名「イルガノックス1010」)を1部、界面活性剤としてシリコーン系界面活性剤(信越化学工業社製、製品名「KP341」)0.05部を混合し溶解させた後、孔径0.45μmのミリポアフィルタでろ過して感放射線組成物を調製した。

この感放射線組成物について、現像残膜率、現像マージン、ミドルベイク後及びポスト

10

20

30

40

50

バイク後の耐熱形状保持性、ポストバイク後の耐熱透明性、耐溶剤性及び誘電特性を評価した。結果を、表 1 に示す。

【 0 0 7 8 】

[実施例 2]

実施例 1 において、架橋剤を主鎖に脂環構造を有する 1 5 官能性のエポキシ化合物（分子量約 2 7 0 0、ダイセル化学工業社製、製品名「EHP E 3 1 5 0」）に変更する以外は、実施例 1 と同様にして感放射線組成物を調製し、この感放射線組成物について、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 9 】

[実施例 3]

実施例 1 において、重合体（1）に代えて加水分解重合体（2）を使用する以外は、実施例 1 と同様にして感放射線組成物を調製した。

この感放射線組成物について、現像残膜率、現像マージン、ミドルバイク後及びポストバイク後の耐熱形状保持性、ポストバイク後の耐熱透明性、耐溶剤性及び誘電特性を評価した。結果を、表 1 に示す。

【 0 0 8 0 】

[実施例 4]

架橋剤を実施例 2 で用いたものに変更する以外は、実施例 3 と同様にして感放射線組成物を調製した。

この感放射線組成物について、現像残膜率、現像マージン、ミドルバイク後及びポストバイク後の耐熱形状保持性、ポストバイク後の耐熱透明性、耐溶剤性及び誘電特性を評価した。結果を、表 1 に示す。

【 0 0 8 1 】

[比較例 1]

架橋剤を主鎖に脂環構造を有する 2 官能性のエポキシ化合物（分子量 3 5 2、大日本インキ社製、製品名「EXA 7 0 1 5」）を使用し、溶媒をシクロヘキサノン 4 0 0 部に変更する以外は、実施例 1 と同様にして感放射線組成物を調製した。

この感放射線組成物について、現像残膜率、現像マージン、ミドルバイク後及びポストバイク後の耐熱形状保持性、ポストバイク後の耐熱透明性、耐溶剤性及び誘電特性を評価した。結果を、表 1 に示す。

【 0 0 8 2 】

[比較例 2]

架橋剤を芳香族アミン型 4 官能エポキシ化合物（東都化成社製、製品名「H - 4 3 4」）に変更する以外は比較例 1 と同様にして感放射線組成物を調製した。

この感放射線組成物について、現像残膜率、現像マージン、ミドルバイク後及びポストバイク後の耐熱形状保持性、ポストバイク後の耐熱透明性、耐溶剤性及び誘電特性を評価した。結果を、表 1 に示す。

【 0 0 8 3 】

[比較例 3]

架橋剤を 2 官能性のビスフェノール A 型エポキシ化合物（分子量 3 4 0、大日本インキ社製、製品名「EXA 8 5 0 C R P」）に変更する以外は、比較例 1 と同様にして感放射線組成物を調製した。

この感放射線組成物について、現像残膜率、現像マージン、ミドルバイク後及びポストバイク後の耐熱形状保持性、ポストバイク後の耐熱透明性、耐溶剤性及び誘電特性を評価した。結果を、表 1 に示す。

【 0 0 8 4 】

10

20

30

40

【表 1】

	重合体	エポキシ樹脂		現像 残膜率	現像 マージン	耐熱形状保持性		耐熱 透明性	耐溶 剤性	誘電 特性
		官能数	主鎖構造			ミドル ベイク後	ポスト ベイク後			
実施例1	1	4	脂環構造	B	B	B	A	A	A	A
実施例2	1	15	脂環構造	A	A	A	A	A	A	A
実施例3	2	4	脂環構造	B	B	B	A	B	B	A
実施例4	2	15	脂環構造	A	A	A	A	A	B	A
比較例1	2	2	脂環構造	D	D	D	A	A	D	A
比較例2	2	4	芳香族 アミン型	D	D	C	D	D	D	A
比較例3	2	2	ビスフェ ノールA型	D	D	D	D	D	D	A

10

20

30

【0085】

表1の結果から、架橋剤として、主鎖構造に脂環構造を有し、3個以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物を用いた本発明の実施例では、現像残膜率、現像マージン、ミドルベイク後及びポストベイク後の耐熱形状保持性、ポストベイク後の耐熱透明性、耐溶剤性及び誘電特性が優れたものになることが分かる。

40

これに対して、架橋剤として、主鎖に脂環構造を有するが2官能性のエポキシ樹脂を用いた場合（比較例1）及び4官能性のエポキシ化合物ではあるが主鎖構造に脂環構造がないものを用いた場合（比較例2）は、これらの性能に劣り、2官能性でしかも脂環構造がないものを用いた場合には、これらの各種特性において著しく劣ることが分かる。

フロントページの続き

(72)発明者 木内 孝司
東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開平07-005301(JP,A)
特開平08-006246(JP,A)
特開平07-140648(JP,A)
特開平10-307388(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/038

G03F 7/004

G03F 7/40

H01L 21/027