(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-107113
(P2012-107113A)
(43)公開日　平成24年6月7日(2012.6.7)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08L 83/00	(2006.01)	C08L	83/00		4J002
H01L 29/786	(2006.01)	H01L	29/78	617T	4J031
H01L 21/336	(2006.01)	H01L	29/78	619A	4M104
H01L 21/768	(2006.01)	H01L	21/90	S	5F033
H01L 23/532	(2006.01)	H01L	21/283	C	5F058

審査請求 未請求　請求項の数 9　ＯＬ　（全 26 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2010-256514 (P2010-256514)
(22)出願日　平成22年11月17日 (2010.11.17)

(71)出願人　000000941
株式会社カネカ
大阪府大阪市北区中之島３丁目２番４号
(72)発明者　井手　正仁
大阪府摂津市鳥飼西５丁目１－１　株式会社カネカ内
(72)発明者　眞鍋　貴雄
大阪府摂津市鳥飼西５丁目１－１　株式会社カネカ内

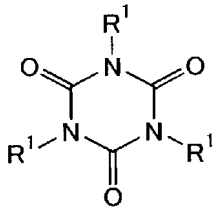
Ｆターム(参考)　4J002 CP04Y CP05W CP13W DD076 EH077 EL047 EU198 EX016 EX066 FD156 GJ01 GJ02 GP01 GP03 GQ01 HA05
4J031 CA06 CA83 CA86 CB05 CB09 CD26 CE03 CE06 CG32

最終頁に続く

(54)【発明の名称】硬化性組成物およびそれを用いた薄膜トランジスタ

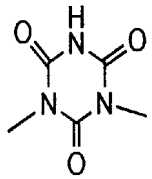
(57)【要約】
【課題】光硬化性を有し、かつ耐溶剤性、メタル配線への密着性に優れた薄膜を与える硬化性組成物を提供することである。
【解決手段】　必須成分として（Ａ）光重合性官能基を有する化合物、（Ｂ）アルケニル基を有する化合物、（Ｃ）ＳｉＨ基を有する化合物、（Ｄ）光重合開始剤　（Ｅ）ヒドロシリル化触媒を含有する硬化性組成物であり、
成分Ａ、Ｄよる光重合反応と成分Ｂ、Ｃおよび成分Ｅによるヒドロシリル化反応の２種の反応が進行することにより、光硬化性を有しながら耐溶剤性、メタル配線への密着性に優れた薄膜を与える得ることが可能となる。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
必須成分として（Ａ）光重合性官能基を有する化合物、（Ｂ）アルケニル基を有する化合物、（Ｃ）ＳｉＨ基を有する化合物、（Ｄ）光重合開始剤　（Ｅ）ヒドロシリル化触媒を含有する硬化性組成物。
【請求項２】
成分（Ａ）が有する光重合性官能基が、エポキシ基、アルコキシシリル基および（メタ）アクリロイル基からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項１に記載の硬化性組成物。
【請求項３】
成分（Ａ）が有する光重合性官能基が、脂環式エポキシ基であることを特徴とする請求項２に記載の硬化性組成物。
【請求項４】
成分（Ａ）がポリシロキサン系化合物である請求項１～３のいずれかに記載の硬化性組成物。
【請求項５】
成分（Ｃ）がポリシロキサン系化合物である請求項１～４のいずれかに記載の硬化性組成物。
【請求項６】
成分（Ａ）または成分（Ｂ）または成分（Ｃ）の少なくとも１つの成分が、下記一般式（Ｉ）
【化１】

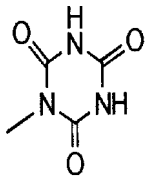


（Ｉ）

（式中Ｒ^{1}は水素原子または炭素数１～５０の一価の有機基を表し、それぞれのＲ^{1}は異なっていても同一であってもよい）で表される構造を含有する化合物であることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の硬化性組成物。
【請求項７】
成分（Ａ）または成分（Ｃ）が、下記式（Ｘ１）、（Ｘ２）で表される各構造と、フェノール性水酸基と、カルボキシル基とからなる群から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載の硬化性組成物。
【化２】



(X1)



(X2)

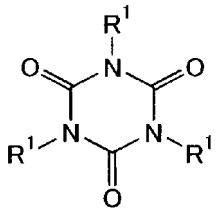
【請求項８】
請求項１～７のいずれかに記載の硬化性組成物により得られる薄膜が半導体層のパッシベーション膜であることを特徴とする薄膜トランジスタ。
【請求項９】
請求項１～７のいずれかに記載の硬化性組成物により得られる薄膜がゲート絶縁膜であることを特徴とする薄膜トランジスタ。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は密着性、耐溶剤性に優れた薄膜を与える光硬化性組成物に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
現在アクリル樹脂やエポキシ樹脂など様々な分野で広く光硬化性樹脂として使用されている。光硬化性樹脂は、光エネルギーにより瞬間的に架橋反応が進行し、短時間でかつ低温で硬化させることができるため省プロセス化でき、また大面積のコーティング剤としても多く適用されている（例えば特許文献１参照）。
【０００３】
ただしこれら汎用の光硬化性樹脂については反応速度が速く簡便に薄膜が形成できるものの、一般的に接着しにくいと言われているＴｉ、Ｃｕ、Ａｌ等のメタル配線への接着性の確保やさらには例えばディスプレイ、半導体のようなエッチング液や洗浄液など薄膜積層プロセスにおいて厳しい耐溶剤性が求められる用途においては、製造プロセス中に膜が剥がれる、膜厚が変化する等多く問題となっている（例えば特許文献２、３参照）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開２００９－２０２６８公報
【特許文献２】特開２００６－１５２３２６広報
【特許文献３】特開２０１０－６９４９公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
上記事情から本発明の目的は、光硬化性を有し、かつ耐溶剤性、メタル配線への密着性に優れた薄膜を与える硬化性組成物を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
上記事情に鑑み、本発明者らが鋭意検討した結果、下記特長を有する樹脂組成物を用いることにより上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、以下の構成を有するものである。
【０００７】
１）．　必須成分として（Ａ）光重合性官能基を有する化合物、（Ｂ）アルケニル基を有する化合物、（Ｃ）ＳｉＨ基を有する化合物、（Ｄ）光重合開始剤　（Ｅ）ヒドロシリル化触媒を含有する硬化性組成物。
【０００８】
２）．　成分（Ａ）が有する光重合性官能基が、エポキシ基、アルコキシシリル基および（メタ）アクリロイル基からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする１）に記載の硬化性組成物。
【０００９】
３）．　成分（Ａ）が有する光重合性官能基が、脂環式エポキシ基であることを特徴とする２）に記載の硬化性組成物。
【００１０】
４）．　成分（Ａ）がポリシロキサン系化合物である１）～３）のいずれかに記載の硬化性組成物。
【００１１】
５）．　成分（Ｃ）がポリシロキサン系化合物である１）～４）のいずれかに記載の硬化性組成物。
【００１２】

６）．　成分（Ａ）または成分（Ｂ）または成分（Ｃ）の少なくとも１つの成分が、下記一般式（Ｉ）

【００１３】

【化１】



（Ｉ）

【００１４】

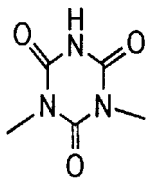
（式中Ｒ^{1}は水素原子または炭素数１～５０の一価の有機基を表し、それぞれのＲ^{1}は異なっていても同一であってもよい）で表される構造を含有する化合物であることを特徴とする１）～５）のいずれかに記載の硬化性組成物。

【００１５】

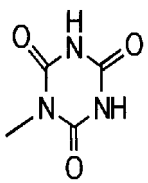
７）．　成分（Ａ）または成分（Ｃ）が、下記式（Ｘ１）、（Ｘ２）で表される各構造と、フェノール性水酸基と、カルボキシル基とからなる群から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする１）～６）のいずれかに記載の硬化性組成物。

【００１６】

【化２】



(X1)



(X2)

【００１７】

８）．　１）～７）のいずれかに記載の硬化性組成物により得られる薄膜が半導体層のパッシベーション膜であることを特徴とする薄膜トランジスタ。

【００１８】

９）．　１）～７）のいずれかに記載の硬化性組成物により得られる薄膜がゲート絶縁膜であることを特徴とする薄膜トランジスタ。

【００１９】

本発明によれば、光硬化性を有し好ましくはリソグラフィー可能であり、かつ耐溶剤性、メタル配線への密着性に優れた硬化物を与え得る。

【発明の効果】

【００２０】

本発明により光硬化性を有し、かつ耐溶剤性、メタル配線への密着性に優れた薄膜を与える硬化性組成物を与え得る。

【発明を実施するための形態】

【００２１】

発明の詳細を説明する。

本発明の硬化性組成物は、光硬化性を有しかつ耐溶剤性、メタル配線への密着性に優れた硬化物、薄膜を与え得る。

【００２２】

本発明では、成分（Ａ）、（Ｄ）よる光重合反応と、成分（Ｂ）、（Ｃ）および（Ｅ）によるヒドロシリル化反応の２種の反応が進行することにより、光硬化性を有しながら汎用の光硬化性樹脂より優れた耐溶剤性、メタル配線への密着性を発現することを特徴する

。また材料が光硬化性を有することで、加熱硬化のみの材料と比較して材料塗布後の形状を光照射により短時間固定できたりや光パターニングを可能とするメリットが生まれる。以下に、発明の詳細を述べる。

【００２３】

（成分Ａ）

成分（Ａ）としては、光重合性官能基を有する化合物であり、後述する成分（Ｂ）、成分（Ｃ）とは異なるものである以外、特に限定されない。ここで言う光重合性官能基とは、光エネルギーが外部より加わった際に光重合開始剤より発生するラジカルもしくはカチオン種によって重合、架橋する官能基であればよく、特に反応・架橋形式は限定されるものではない。中でも、特に反応性・化合物の安定性の観点より、光重合性官能基の少なくとも１個は、エポキシ基、アルコキシシリル基、（メタ）アクリロイル基、オキセタニル基、ビニロキシ基が好ましい。

【００２４】

エポキシ基の中でも安定性の観点より、脂環式エポキシ基やグリシジル基が好ましく、特に光および熱によるカチオン重合性に優れる点では、脂環式エポキシ基が好ましい。

【００２５】

またアルコキシシリル基としては、ケイ素に結合する官能基が、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基のものが挙げられ、硬化後の残留成分が残りにくいという観点から、特にメトキシ基、エトキシ基が好ましい。

【００２６】

また代表的な化合物としては、多官能エポキシド化合物、多官能アクリレート化合物、アルコキシシラン化合物の縮合物等が挙げられる。これらの中でも耐薬品性、絶縁性に優れる薄膜が得られる観点より光重合性を有するポリシロキサン化合物であることが好ましい。

【００２７】

光重合性を有するポリシロキサン化合物を得る方法として、特には限定されないが、光重合性官能基を有するアルコキシシラン化合物を縮合させる方法、光重合性官能基とアルケニル基とを同一分子内中に有する化合物とＳｉＨ基を有するポリシロキサン化合物とをヒドロシリル化反応させて得る方法などが挙げられるが、未反応部位が残りにくく絶縁性に優れる薄膜となりやすい観点より、後者の方法が好適である。

【００２８】

この製法の際使用する光重合性官能基とアルケニル基とを同一分子内中に有する化合物としては、例えばエポキシ化合物としては、ビニルシクロヘキセンオキシド、アリルグリシジルエーテル、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート等が挙げられ、光重合反応性に優れている観点より、脂環式エポキシ基を有する化合物であるビニルシクロヘキセンオキシドが特に好ましい。

【００２９】

またオキセタニル基を有する化合物として、アリルオキセタニルエーテル、ビニルオキセタニルエーテルなどが挙げられる。オキセタニル基を有する化合物を用いる場合、硬化物の靭性が向上するという観点より好ましい。

【００３０】

光重合性官能基としてアルコキシシリル基を有する化合物の具体例としては、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、ジメトキシメチルビニルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、メトキシジメチルビニルシラン、エトキシジメチルビニルシランが挙げられる。

【００３１】

光重合性官能基として（メタ）アクリロイル基を有する化合物の具体例としては、（（メタ）アクリロイル基はヒドロシリル化反応基を兼ねる事ができ一分子中に２つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物であれば特に限定せず使用することができ）、具体

的には、（メタ）アクリル酸アリル、（メタ）アクリル酸ビニル、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸変性アリルグリシジルエーテル（ナガセケムテックス製、商品名：デナコールアクリレートＤＡ１１１）、ウレタン（メタ）アクリレート類、エポキシ（メタ）アクリレート類、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テトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパン（メタ）テトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、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系（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、トリス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、(メタ)アクリレート基含有ポリオルガノシロキサン等が挙げられる。

【００３２】

またＳｉＨ基を有するポリシロキサン化合物としては、ジメチルヒドロシリル基で末端が封鎖されたポリもしくはオリゴシロキサン、側鎖にＳｉＨ基を有する環状、鎖状のポリもしくはオリゴシロキサン等が挙げられる。

【００３３】

中でも環状シロキサンを適用する事で強度、耐溶剤性に優れる膜が得られやすいという観点より好ましく、具体例としては、１，３，５，７－テトラハイドロジェン－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、１－メチル－３，５，７－トリハイドロジェン－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、１，３－ジメチル－５，７－ジハイドロジェン－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、１－プロピル－３，５，７－トリハイドロジェン－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、１，３－ジプロピル－５，７－ジハイドロジェン－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、１，３，５－トリハイドロジェン－７－ヘキシル－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、１，５－ジハイドロジェン－３，７－ジヘキシル－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、１，３，５－トリハイドロジェン－トリメチルシクロシロキサン、１，３，５，７，９－ペンタハイドロジェン－１，３，５，７，９－ペンタメチルシクロシロキサン、１，３，５，７，９，１１－ヘキサハイドロジェン－１，３，５，７，９，１１－ヘキサメチルシクロシロキサン等が例示される。特に入手性の観点より、１，３，５，７－テトラハイドロジェン－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサンが好ましい。

【００３４】

さらに得られる膜の強度向上、密着性向上を目的に、上記光重合性官能基を有するポリシロキサン化合物をヒドロシリル化反応により得る際、光重合性官能基を有さないアルケニル化合物を同時にヒドロシリル化反応させることもできる。

【００３５】

その際用いることが出来るアルケニル基を有する化合物としては、下記成分Ｂとしてアルケニル化合物として記載されている化合物を用いることが出来る。

【００３６】

（成分Ｂ）

成分Ｂとしては、アルケニル基を有する化合物であれば特に限定されるものではなく、ポリシロキサン化合物、有機化合物にかかわらず特に限定なく使用することができる。またこのアルケニル基を有する化合物については、より密着性に優れる薄膜が得られる観点より光重合官能基を有さないものが好ましい。

【００３７】

特に硬化物の透明性および硬化性の観点より、アルケニル基を有するポリシロキサンが好ましく適用できる。またその中でも化合物入手性の観点より、ケイ素基に結合したビニル基（Ｓｉ－ＣＨ＝ＣＨ$_2$基）を有するポリシロキサン化合物であることが好ましい。

【００３８】

具体例としては、ジメチルビニルシリル基で末端が封鎖されたポリもしくはオリゴシロ

キサン、側鎖にビニル基を有するポリもしくはオリゴシロキサン、テトラメチルジビニルジシロキサン、ヘキサメチルトリビニルトリシロキサン、ＳｉＨ基を含有する環状シロキサンの例示でＳｉＨ基の水素原子をビニル基、アリル基等のアルケニル基に置換したものなどが例示される。

【００３９】

具体的には１，３，５，７－ビニル－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、１－プロピル－３，５，７－トリビニル－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、１，５－ジビニル－３，７－ジヘキシル－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、１，３，５－トリビニル－トリメチルシクロシロキサン、１，３，５，７，９－ペンタビニル－１，３，５，７，９－ペンタメチルシクロシロキサン、１，３，５，７，９，１１－ヘキサビニル－１，３，５，７，９，１１－ヘキサメチルシクロシロキサン等の化合物が挙げられる。

【００４０】

アルケニル基を有する有機化合物の例としては、シロキサン単位（Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ）を含むものではなく、構成元素としてＣ、Ｈ、Ｎ、Ｏ、Ｓおよびハロゲンからなる群から選ばれる原子より構成される化合物であって、１分子中にＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合を有する有機化合物であれば特に限定されない。またＳｉＨ基と反応性を有する炭素－炭素二重結合の結合位置は特に限定されず、分子内のどこに存在してもよい。

【００４１】

上記有機化合物は、有機重合体系の化合物と有機単量体系化合物に分類でき、有機重合体系化合物としては例えば、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアリレート系、ポリカーボネート系、飽和炭化水素系、不飽和炭化水素系、ポリアクリル酸エステル系、ポリアミド系、フェノール－ホルムアルデヒド系（フェノール樹脂系）、ポリイミド系の化合物を用いることができる。

【００４２】

また有機単量体系化合物としては例えば、フェノール系、ビスフェノール系、ベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素系：直鎖系、脂環系等の脂肪族炭化水素系：複素環系の化合物およびこれらの混合物等が挙げられる。

【００４３】

化合物の具体的な例としては、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、１，１，２，２－テトラアリロキシエタン、ジアリリデンペンタエリスリット、トリアリルシアヌレート、１，２，４－トリビニルシクロヘキサン、１，４－ブタンジオールジアリルエーテル、ノナンジオールジアリルエーテル、１，４－シクロヘキサンジメタノールジアリルエーテル、トリエチレングリコールジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ビスフェノールＳのジアリルエーテル、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、１，３－ジイソプロペニルベンゼン、１，４－ジイソプロペニルベンゼン、１，３－ビス（アリルオキシ）アダマンタン、１，３－ビス（ビニルオキシ）アダマンタン、１，３，５－トリス（アリルオキシ）アダマンタン、１，３，５－トリス（ビニルオキシ）アダマンタン、ジシクロペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、１，５－ヘキサジエン、１，９－デカジエン、ジアリルエーテル、ビスフェノールＡジアリルエーテル、２，５－ジアリルフェノールアリルエーテル、およびそれらのオリゴマー、１，２－ポリブタジエン（１、２比率１０～１００％のもの、好ましくは１、２比率５０～１００％のもの）、ノボラックフェノールのアリルエーテル、アリル化ポリフェニレンオキサイド、その他、従来公知のエポキシ樹脂のグリシジル基の全部をアリル基に置き換えたもの等が挙げられる。

【００４４】

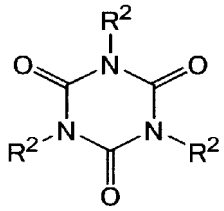
また化合物としては、骨格部分とアルケニル基（ＳｉＨ基と反応性を有する炭素－炭素二重結合）とに分けて表現しがたい、低分子量化合物も用いることができる。これらの低分子量化合物の具体例としては、ブタジエン、イソプレン、オクタジエン、デカジエン等の脂肪族鎖状ポリエン化合物系、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、ノルボルナジエン等の脂肪族環状ポリエン化合物系、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキセン等の置換脂肪族環状オレフィン化合物系等が挙げられる。

【００４５】

特に、透明性および耐熱性、耐光性、絶縁性が高いという観点から下記一般式（Ｉ′）で表されるアルケニル基を有するイソシアヌレート化合物が特に好ましい。

【００４６】

【化３】



（Ｉ′）

【００４７】

（式中R^2は水素原子または炭素数１～５０の一価の有機基を表し、それぞれのR^2は異なっていても同一であってもよく、少なくとも１つはR^2でありかつ少なくとも１つのR^2はアルケニル基を有する）で表される化合物が好ましい。

【００４８】

上記一般式（Ｉ′）のR^2としては、得られる硬化物の耐熱性がより高くなりうるという観点からは、炭素数１～２０の一価の有機基であることが好ましく、炭素数１～１０の一価の有機基であることがより好ましく、炭素数１～４の一価の有機基であることがさらに好ましい。これらの好ましいR^1の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基等が挙げられる。

【００４９】

これら化合物の具体例としては、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、ジアリルモノベンジルイソシアヌレート、ジアリルモノプロピルイソシアヌレートが挙げられ、特に入手性の観点よりトリアリルイソシアヌレートが挙げられる。

【００５０】

なお、成分（Ａ）の光重合性化合物中にアルケニル基を有している場合、成分（Ｂ）には光重合性官能基を有していないことが好ましく、成分（Ａ）にアルケニル基を有していない場合、成分（Ｂ）には光重合性官能基を有していても構わない。

【００５１】

（成分Ｃ）

成分Ｃについて説明する。

成分Ｃについては、ヒドロシリル化反応の反応性を有するＳｉＨ基を有する化合物であれば使用でき、上記成分Ａを得る際に用いるＳｉＨ基を有する化合物であれば特に限定されない。またこのＳｉＨ基を有する化合物については、より密着性に優れる薄膜が得られる観点より光重合官能基を有さないものが好ましい。

【００５２】

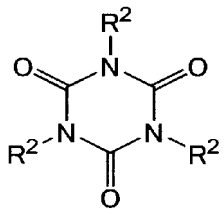
さらにこの中でも、ＳｉＨ基を有する化合物をあらかじめアルケニル基を有する化合物と一部ヒドロシリル化させた化合物であるものが成分Ａ、Ｂとの相溶性を向上させるという観点より好ましい。

【００５３】

この際用いることができるアルケニル化合物としては、上記成分Ｂとして記載の化合物を使用することができるが、特に耐溶剤性、密着性に優れる薄膜を得やすい観点より、下記一般式（Ｉ′）で表されるアルケニル基を有するイソシアヌレート化合物が好ましい。

【００５４】

【化４】



（Ｉ′）

【００５５】

（式中Ｒ^{2}は水素原子または炭素数１～５０の一価の有機基を表し、それぞれのＲ^{2}は異なっていても同一であってもよく、少なくとも１つはＲ^{2}でありかつ少なくとも１つのＲ^{2}はアルケニル基を有する）で表される化合物が好ましい。

【００５６】

上記一般式（Ｉ′）のＲ^{2}としては、得られる硬化物の耐熱性がより高くなりうるという観点からは、炭素数１～２０の一価の有機基であることが好ましく、炭素数１～１０の一価の有機基であることがより好ましく、炭素数１～４の一価の有機基であることがさらに好ましい。これらの好ましいＲ^{1}の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基等が挙げられる。

【００５７】

これら化合物の具体例としては、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、ジアリルモノベンジルイソシアヌレート、ジアリルモノプロピルイソシアヌレートが挙げられ、特に入手性の観点よりトリアリルイソシアヌレートが挙げられる。

【００５８】

また透明性に優れる観点からは、ケイ素基に結合したビニル基（Ｓｉ－ＣＨ＝ＣＨ$_{2}$基）を有するポリシロキサン化合物と一部ヒドロシリル化反応させたものであることが好ましい。

【００５９】

具体例としては、ジメチルビニルシリル基で末端が封鎖されたポリもしくはオリゴシロキサン、側鎖にビニル基を有するポリもしくはオリゴシロキサン、テトラメチルジビニルジシロキサン、ヘキサメチルトリビニルトリシロキサン、ＳｉＨ基を含有する環状シロキサンの例示でＳｉＨ基の水素原子をビニル基、アリル基等のアルケニル基に置換したものなどが例示され、具体的に１，３，５，７－ビニル－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、１－プロピル－３，５，７－トリビニル－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、１，５－ジビニル－３，７－ジヘキシル－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、１，３，５－トリビニル－トリメチルシクロシロキサン、１，３，５，７，９－ペンタビニル－１，３，５，７，９－ペンタメチルシクロシロキサン、１，３，５，７，９，１１－ヘキサビニル－１，３，５，７，９，１１－ヘキサメチルシクロシロキサン等の化合物が挙げられる。

【００６０】

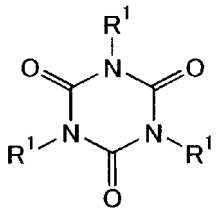
（ヒドロシリル化触媒）

成分Ａ、Ｃを得る方法として用いるヒドロシリル化反応させる場合の触媒としては、公知のヒドロシリル化触媒を用いればよい。

【００６１】

触媒活性の点から塩化白金酸、白金－オレフィン錯体、白金－ビニルシロキサン錯体等が好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、２種以上併用してもよい。

【００６２】
触媒の添加量は特に限定されないが、スムーズにヒドロシリル化反応を進行させるため、好ましい添加量の下限は、反応時に仕込んでいるＳｉＨ基との反応性を有する炭素－炭素二重結合（以下、単に「アルケニル基」と称することがある。）１モルに対して１０$^{-8}$モル、より好ましくは１０$^{-6}$モルであり、好ましい添加量の上限は上記化合物のアルケニル基１モルに対して１０$^{-1}$モル、より好ましくは１０$^{-2}$モルである。
【００６３】
また、上記触媒には助触媒を併用することが可能であり、例としてトリフェニルホスフィン等のリン系化合物、ジメチルマレート等の１、２－ジエステル系化合物、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－ブチン、１－エチニル－１－シクロヘキサノール等のアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄等の硫黄系化合物等が挙げられる。助触媒の添加量は特に限定されないが、ヒドロシリル化触媒１モルに対しての好ましい添加量の下限は、１０$^{-2}$モル、より好ましくは１０$^{-1}$モルであり、好ましい添加量の上限は１０^{2}モル、より好ましくは１０モルである。
【００６４】
なお、成分Ａ、成分Ｂ、成分Ｃの各成分として下記一般式（Ｉ）
【００６５】
【化５】



（Ｉ）

【００６６】
（式中Ｒ^{1}は水素原子または炭素数１～５０の一価の有機基を表し、それぞれのＲ^{1}は異なっていても同一であってもよい）で表される構造を含有する化合物を用いると、得られる組成物は基材に対する濡れ性が良好であり、また、得られる膜は耐クラック性が良好となるので好ましい。
【００６７】
（ヒドロシリル化の反応方法）
各化合物の反応させる割合は特に限定されないが、反応させる化合物の総アルケニル基量をＡ、反応させる化合物の総ＳｉＨ基量をＢとした場合、０．０５≦Ａ／Ｂ≦０．５であることが好ましく、更に０．１≦Ａ／Ｂ≦０．４５であることが好ましい。この値が大きい場合は、ゲル化する可能性があり、また小さい場合には、未反応のアルケニル化合物が多く含まれるため、組成物の着色、白濁の原因となり好ましくない。
【００６８】
反応温度としては種々設定できるが、この場合、好ましい温度範囲の下限は３０℃、より好ましくは５０℃であり、好ましい温度範囲の上限は２００℃、より好ましくは１５０℃である。反応温度が低いと十分に反応させるための反応時間が長くなり、反応温度が高いと実用的でない。反応は一定の温度で行ってもよいが、必要に応じて多段階あるいは連続的に温度を変化させてもよい。
【００６９】
反応時間、反応時の圧力も必要に応じ種々設定できる。ヒドロシリル化反応の際に酸素を使用できる。反応容器の気相部に酸素を添加することで、ヒドロシリル化反応を促進できる。酸素の添加量を爆発限界下限以下とする点から、気相部の酸素体積濃度は３％以下に管理する必要がある。酸素添加によるヒドロシリル化反応の促進効果が見られるという点からは、気相部の酸素体積濃度は０．１％以上が好ましく、１％以上がより好ましい。
【００７０】

ヒドロシリル化反応の際に溶媒を使用してもよい。使用できる溶剤はヒドロシリル化反応を阻害しない限り特に限定されるものではなく、具体的に例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、１，３－ジオキソラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、１，２－ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。溶媒は２種類以上の混合溶媒として用いることもできる。溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、１，３－ジオキソラン、クロロホルムが好ましい。使用する溶媒量も適宜設定できる。

【００７１】

本発明のポリシロキサン系化合物の上記製造方法では、目的によって種々の添加剤を使用できる。

【００７２】

（アルカリ現像性について）

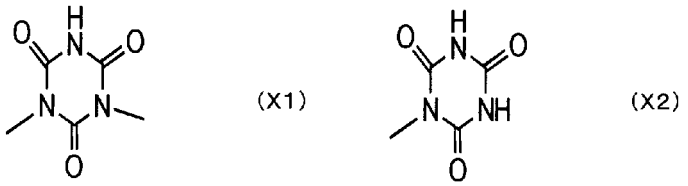
本発明の成分Ａ、Ｃにおいて、分子中に下記式（Ｘ１）～（Ｘ２）で表される各構造と、フェノール性水酸基と、カルボキシル基とからなる群のいずれかの構造を有しているものを用いることで硬化性組成物がアルカリ水溶液への溶解が可能となり、アルカリ現像可能なフォトレジスト機能を付与することができるため好ましい。

【００７３】

下記特定構造を有するポリシロキサン系化合物を簡便に得られる方法として、アルケニル基を有し、かつ、下記式（Ｘ１）～（Ｘ２）で表される各構造と、

【００７４】

【化６】



【００７５】

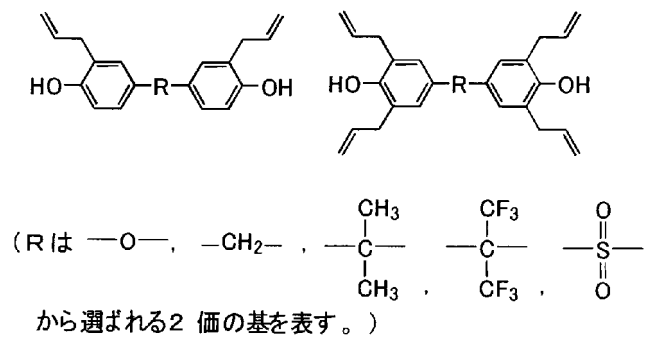
フェノール性水酸基と、カルボキシル基とからなる群から選ばれる少なくとも一種を同一分子内に有する化合物を一部ヒドロシリル化反応させることで得る事ができる。

【００７６】

得られる硬化物が耐熱性に優れる観点より、これら有機構造の中において、上記式（Ｘ１）～（Ｘ２）およびフェノール性水酸基から選ばれる構造が好ましいく、具体的には、ジアリルイソシアヌル酸、モノアリルイソシアヌル酸、ビニルフェノール、アリルフェノール、ジアリルビスフェノールＡ、ジアリルビスフェノールＳ、

【００７７】

【化７】



【００７８】
が好ましい。
これらの中でもさらに硬化物の透明性の観点よりジアリルイソシアヌル酸、モノアリルイソシアヌル酸が特に好ましい。
【００７９】
（成分Ｄ）
本発明の成分Ｄについて説明する。
本発明の成分Ｄについては、光重合官能基の種類によって適宜選択して添加する必要があり、エポキシ基、アルコキシシリル基等の場合にはカチオン重合開始剤を用い、アリロキシ、メタクリロキシ基などのラジカル重合性基の場合には光ラジカル開始剤を用いる。
【００８０】
（カチオン重合開始剤）
カチオン重合開始剤としては、活性エネルギー線によりカチオン種又はルイス酸を発生する、活性エネルギー線カチオン重合開始剤、又は熱によりカチオン種又はルイス酸を発生する熱カチオン重合開始剤であれば、特に限定されず使用できる。
【００８１】
活性エネルギー線カチオン重合開始剤としては、金属フルオロ硼素錯塩及び三弗化硼素錯化合物、ビス（ペルフルオルアルキルスルホニル）メタン金属塩、アリールジアゾニウム化合物、ＶＩａ族元素の芳香族オニウム塩、Ｖａ族元素の芳香族オニウム塩、ＩＩＩａ～Ｖａ族元素のジカルボニルキレートチオピリリウム塩、MF_6^-陰イオン（ここでＭは燐、アンチモン及び砒素から選択される）の形のＶＩａ元素、アリールスルホニウム錯塩、芳香族ヨードニウム錯塩及び芳香族スルホニウム錯塩、ビス［４－（ジフェニルスルホニオ）フェニル］スルフィド－ビスヘキサフルオロ金属塩（例えば燐酸塩、砒酸塩、アンチモン酸塩等）；陰イオンが$B(C_6F_5)_4^-$である芳香族ヨードニウム錯塩及び芳香族スルホニウム錯塩の一種以上が包含される。
【００８２】
好ましい活性エネルギー線カチオン重合開始剤には、アリールスルホニウム錯塩、ハロゲン含有錯イオンの芳香族スルホニウム又はヨードニウム塩並びにＩＩ族、Ｖ族及びＶＩ族元素の芳香族オニウム塩が包含される。これらの塩のいくつかは、ＦＸ－５１２（３Ｍ社）、ＵＶＲ－６９９０及びＵＶＲ－６９７４（ユニオン・カーバイド社）、ＵＶＥ－１０１４及びＵＶＥ－１０１６（ジェネラル・エレクトリック社）、ＫＩ－８５（デグッサ社）、ＳＰ－１５２及びＳＰ－１７２（旭電化社）並びにサンエイドＳＩ－６０Ｌ、ＳＩ－８０Ｌ及びＳＩ－１００Ｌ（三新化学工業社）、ＷＰＩ１１３及びＷＰＩ１１６（和光純薬工業社）、ＲＨＯＤＯＲＳＩＬ　ＰＩ２０７４（ローディア社）、ＢＢＩ－１０２、ＢＢＩ－１０３、ＢＢＩ－１０５(みどり化学)として商品として入手できる。
【００８３】
カチオン重合開始剤の使用量は、成分（Ａ）＋成分（Ｂ）＋成分（Ｃ）総量を１００重量部として、好ましくは０.０１～１０重量部、より好ましくは０.１～５重量部の量である。カチオン重合開始剤量が少ないと、硬化に長時間を要したり、十分に硬化した硬化物が得られない。開始剤量が多いと、開始剤の色が硬化物に残ったり、急硬化のために着色や隆起したり、硬化物の耐熱耐光性を損なうために好ましくない。
【００８４】
（ラジカル重合開始剤）
活性エネルギー線によりラジカル種を発生する、活性エネルギー線ラジカル開始剤であれば特に限定されず使用できる。
【００８５】
活性エネルギー線ラジカル重合開始剤としては、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、アシルフォスフィンオキサイド系化合物、オキシムエステル系化合物、ベンゾイン系化合物、ビイミダゾール系化合物、α－ジケトン系化合物、チタノセン系化合物、多核キノン系化合物、キサントン系化合物、チオキサントン系化合物、トリアジン系

化合物、ケタール系化合物、アゾ系化合物、過酸化物、２，３－ジアルキルジオン系化合物、ジスルフィド系化合物、チウラム化合物類、フルオロアミン系化合物等が用いることができる。

【００８６】

アセトフェノン系化合物の具体例としては、１－（４－ドデシルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、１－（４'－ｉ－プロピルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、４－（２'－ヒドロキシエトキシ）フェニル（２－ヒドロキシ－２－プロピル）ケトン、２，２－ジメトキシアセトフェノン、２，２－ジエトキシアセトフェノン、２－メチル－１－（４'－メチルチオフェニル）－２－モルフォリノプロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４'－モルフォリノフェニル）ブタン－１－オン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン、２－ヒドロキシ－１－〔４－[４－（２－ヒドロキシ－２－メチル－プロピオニル）－ベンジル]フェニル〕－２－メチル－プロパン－１－オン等が挙げられる。

【００８７】

アシルフォスフィンオキサイド系化合物の具体例としては、２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。

【００８８】

オキシムエステル系化合物の具体例としては、１，２－オクタンジオン１－[４－（フェニルチオ）－２－（0－ベンゾイルオキシム）]、エタノン１－[９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル]－１－（0－アセチルオキシム）等が挙げられる。

【００８９】

ベンゾイン系化合物の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、２－ベンゾイル安息香酸メチル等が挙げられ、

ベンゾフェノン系化合物の具体例としては、ベンジルジメチルケトン、ベンゾフェノン、４，４'－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、４，４'－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等が挙げられる。

【００９０】

α－ジケトン系化合物の具体例としては、ジアセチル、ジベンゾイル、メチルベンゾイルホルメート等が挙げられる。

【００９１】

ビイミダゾール系化合物の具体例としては、２，２'－ビス（２－クロロフェニル）－４，４'，５，５'－テトラキス（４－エトキシカルボニルフェニル）－１，２'－ビイミダゾール、２，２'－ビス（２，４－ジクロロフェニル）－４，４'，５，５'－テトラキス（４－エトキシカルボニルフェニル）－１，２'－ビイミダゾール、２，２'－ビス（２，４，６－トリクロロフェニル）－４，４'，５，５'－テトラキス（４－エトキシカルボニルフェニル）－１，２'－ビイミダゾール、２，２'－ビス（２－ブロモフェニル）－４，４'，５，５'－テトラキス（４－エトキシカルボニルフェニル）－１，２'－ビイミダゾール、２，２'－ビス（２，４－ジブロモフェニル）－４，４'，５，５'－テトラキス（４－エトキシカルボニルフェニル）－１，２'－ビイミダゾール、２，２'－ビス（２，４，６－トリブロモフェニル）－４，４'，５，５'－テトラキス（４－エトキシカルボニルフェニル）－１，２'－ビイミダゾール、２，２'－ビス（２－クロロフェニル）－４，４'，５，５'－テトラフェニル－１，２'－ビイミダゾール、２，２'－ビス（２，４－ジクロロフェニル）－４，４'，５，５'－テトラフェニル－１，２'－ビイミダゾール、２，２'－ビス（２，４，６－トリクロロフェニル）－４，４'，５，５'－テトラフェニル－１，２'－ビイミダゾール、２，２'－ビス（２－ブロモフェニル）－４，４'，５，５'

－テトラフェニル－１，２'－ビイミダゾール、２，２'－ビス（２，４－ジブロモフェニル）－４，４'，５，５'－テトラフェニル－１，２'－ビイミダゾール、２，２'－ビス（２，４，６－トリブロモフェニル）－４，４'，５，５'－テトラフェニル－１，２'－ビイミダゾール等が挙げられる。

【００９２】

多核キノン系化合物の具体例としては、アントラキノン、２－エチルアントラキノン、２－ｔ－ブチルアントラキノン、１，４－ナフトキノン等が挙げられ、

キサントン系化合物の具体例としては、キサントン、チオキサントン、２－クロロチオキサントン、２，５－ジエチルジオキサントン等が挙げられる。

【００９３】

トリアジン系化合物の具体例としては、１，３，５－トリス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、１，３－ビス（トリクロロメチル）－５－（２'－クロロフェニル）－ｓ－トリアジン、１，３－ビス（トリクロロメチル）－５－（４'－クロロフェニル）－ｓ－トリアジン、１，３－ビス（トリクロロメチル）－５－（２'－メトキシフェニル）－ｓ－トリアジン、１，３－ビス（トリクロロメチル）－５－（４'－メトキシフェニル）－ｓ－トリアジン、２－（２'－フリルエチリデン）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４'－メトキシスチリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（３'，４'－ジメトキシスチリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４'－メトキシナフチル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（２'－ブロモ－４'－メチルフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（２'－チオフェニルエチリデン）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン等が挙げられる。

【００９４】

特に薄膜硬化性に優れるという観点より、２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイド、２－ヒドロキシー１－〔４－[４－（２－ヒドロキシー２－メチループロピオニル）－ベンジル]フェニル〕－２－メチループロパンー１－オン、１，２－オクタンジオン１－[４－（フェニルチオ）－２－（0－ベンゾイルオキシム）]、エタノン１－[９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル]－１－（0－アセチルオキシム）が好ましい。

【００９５】

特に硬化物が透明性に優れるという観点より、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、１－（４'－ｉ－プロピルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、４－（２'－ヒドロキシエトキシ）フェニル（２－ヒドロキシ－２－プロピル）ケトン、２，２－ジメトキシアセトフェノンが好ましい。

【００９６】

また、これらのラジカル重合開始剤は単独で使用してもよく、２種以上併用してもよい。ラジカル重合開始剤の使用量は、成分Ａ＋成分Ｂ＋成分Ｃの総重量１００重量部に対して、好ましくは０．１～１５重量部、より好ましくは０．１～１０重量部の量である。カチオン重合開始剤量が少ないと、硬化が不十分でアルカリ現像時にコントラストが得られない傾向がある。開始剤量が多いと、硬化膜自体が着色するために好ましくない。

【００９７】

（成分Ｅ）

本発明の成分Ｅについて説明する。

本発明の成分Ｅについては、成分Ａ、Ｃを得る際に行うヒドロシリル化させる場合の触媒として前記したヒドロシリル化触媒と同様のものを用いることができる。

【００９８】

触媒活性の点から塩化白金酸、白金－オレフィン錯体、白金－ビニルシロキサン錯体等

が好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、２種以上併用してもよい。
成分Ｅの使用量は、成分Ａ＋成分Ｂ＋成分Ｃの総重量１００重量部に対して、好ましくは０．０１～１０重量部、より好ましくは０．０５～３重量部の量である。添加量が少ないと、硬化が不十分で十分な絶縁性が得られない傾向がある。また添加量が多いと、硬化性組成物の貯蔵時の安定性が低下し、取り扱い性が悪くなるために好ましくない。

【００９９】

（硬化性組成物の調整方法および硬化方法）

硬化性組成物の調製方法は特に限定されず、種々の方法で調製可能である。各種成分を硬化直前に混合調製しても良く、全成分を予め混合調製した一液の状態で低温貯蔵しておいても良い。

【０１００】

本発明の硬化性組成物の使用方法は、特に限定されるものではなくスピンコートやスリットコートによるコーティング、ディスペンスによるポッティング等を用いて使用することができる。また基材の状態に合わせ適宜、溶剤による粘度調整、界面活性剤による表面張力調整を行っても良い。

【０１０１】

また本発明の樹脂組成物は、光照射により架橋反応を進行させて硬化物とすることができる。その際用いることができる光源としては、使用する重合開始剤や増感剤の吸収波長を発光する光源を使用すればよく、２００～４５０ｎｍの範囲の波長を含む光源が好ましい。具体的には例えば、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ハイパワーメタルハライドランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、発光ダイオードなどを使用できる。

【０１０２】

露光量は特に制限されないが、好ましい露光量の範囲は１～５０００ｍＪ／ｃｍ^2、より好ましくは１～１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}である。露光量が少ないと硬化しない。露光量が多いと急硬化のために変色することがある。好ましい硬化時間の範囲は１～１２０秒、より好ましくは１～６０秒である。硬化時間が長いと、光硬化の速硬化の特徴が生かされない。

【０１０３】

成膜後の加熱温度は特に限定されるものではないが、周辺の耐熱性の低い部材への影響が小さいという観点より２５０℃以下であることが好ましく、２００℃以下が好ましい。樹脂基板などを用いる場合には、寸法安定性等を考慮すると１６０℃以下であることが好ましい。

【０１０４】

（フォトリソグラフィーについて）

また本発明の硬化性組成物について、現像により微細パターニングすることも可能である。そのパターニング形成について特に限定される方法はなく、一般的に行われる浸漬法やスプレー法等の現像方法により未露光部を溶解・除去し所望のパターン形成させることができる。

【０１０５】

特に本発明の成分Ａ、Ｃにおいて、分子中に式（Ｘ１）～（Ｘ２）で表される各構造と、フェノール性水酸基と、カルボキシル基とからなる群のいずれかの構造を有しているものを用いることで、アルカリ水溶液への溶解が可能となり、アルカリ現像可能なフォトレジスト機能を付与することができるため好ましい。

【０１０６】

また、得られる硬化物が高温時における着色が少ないと言う観点より、これら有機構造の中において、式（Ｘ１）～（Ｘ２）から選ばれる構造が好ましい。
アルカリ現像が可能となる事で、一般の半導体製造、ディスプレイ製造で使用するフォトリソグラフィー設備を活用した大面積でのパターン形成、パターン精度の均一性向上が可能となり、特殊現像液を使用するプロセスと比較してコスト的に有利となるため好ましい

。
【０１０７】
現像に用いる現像液については、一般に使用するものであれば特に限定なく使用することができ、具体例としては、一般の安価に入手可能な有機溶剤、例えばアセトン、ＭＥＫ、ＭＩＢＫ等のケトン系溶剤やメタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤などが挙げられる。またアルカリ現像の場合には、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液やコリン水溶液等の有機アルカリ水溶液や、水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液、炭酸リチウム水溶液などの無機アルカリ水溶液やこれら水溶液に溶解速度等の調整のためにアルコールや界面活性剤などを添加したもの等を挙げることができる。
【０１０８】
また水溶液濃度に関しては、露光部と未露光部のコントラストがつきやすいという観点より、２５重量％以下であることが好ましく、より好ましくは１０重量％以下、更に好ましくは５重量％以下であることが好ましい。
【０１０９】
（密着性について）
本発明の組成物で得られる硬化物は、一般的に密着が困難とされているＭｏ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｃｕ等のメタル電極配線への密着性に優れ、薄膜積層プロセス中エッチング液や現像液、レジスト剥離液など様々な薬品などに暴露されても剥離しない特性が必要とされる用途に適しており、例えば、ＬＳＩなどの層間絶縁膜、ＴＦＴ層間絶縁膜、オーバーコート膜等に適用することができる。
【０１１０】
密着性および耐溶剤性に関しては、ＪＩＳＫ５４００で規格化されているクロスカットテープ剥離試験にて剥離率０％であることが好ましく、さらにはエッチング液や溶剤に浸漬後においてもクロスカットテープ試験での剥離率が０％であるものが求められる。
【０１１１】
（薄膜トランジスタに関して）
本発明で得られる硬化性組成物はその硬化物が絶縁性に優れ、絶縁膜特にトランジスタの絶縁膜として用いることが出来る。本発明で得られる硬化性組成物を絶縁膜として用いた薄膜トランジスタとは、電界効果トランジスタ（ＦＥＴ）を示し、ソース、ドレイン、ゲート電極から形成されている３端子型、およびバックゲートを含む４端子型のトランジスタのことであり、ゲート電極に電圧印加することで発生するチャネルの電界によりソース／ドレイン間の電流を制御する薄膜型のトランジスタを示す。
【０１１２】
トランジスタ構造としては、ゲート電極の配置に関してボトムゲート型、トップゲート型、さらにはソース／ドレイン電極の配置に関し、ボトムコンタクト型、トップコンタクト型など適用する表示デバイス構造に応じて様々な組み合わせ、配置で設計可能であり、特にはその構造は限定されない。
【０１１３】
有機半導体層としては様々な素材のものが提案されており、ペンタセン系、オリゴチオフェン系、フタロシアニン系等の化合物が挙げられ、特に限定されず適用できる。また半導体層の形成方法に関しては、蒸着、塗布など様々な工法が提案されており特に限定されないが、ＣＶＤを使用するシリコン系半導体と比べて低温での形成が可能であり、プラスチック基板上での形成が可能となる。
【０１１４】
電極材料に関しては、特に限定せず使用することができるが、簡便に入手できるＡｕ、Ａｌ、Ｐｔ、Ｍｏ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｃｕ、ＩＴＯ、ＰＥＤＯＴ／ＰＳＳ等の導電性高分子、導電ペースト、メタルインクなどが好適に用いられる。抵抗が低く、高い導電性を得られることよりＡｌ、Ｍｏ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｃｕなどが好ましく、また透明性が必

要な箇所に適用できる観点からは、ＩＴＯ、ＰＥＤＯＴ／ＰＳＳが好ましく、電極表面が酸化されにくくの安定性に優れるという観点からは、Ａｕ、Ｐｔが好ましく、印刷プロセスにより形成できることよりＰＥＤＯＴ／ＰＳＳ等の導電性高分子、導電ペースト、メタルインクが好ましく用いられる。

【０１１５】

本発明で得られる硬化性組成物は薄膜トランジスタの絶縁膜、特にゲート絶縁膜、パッシベーション膜として有用である。薄膜トランジスタにおけるゲート絶縁膜とは、ゲート電極と半導体層との間に形成される絶縁膜であり、微小な電流リークでも動作不良に影響することから極めて高い絶縁信頼性が必要となる部材である。またパッシベーション膜については、半導体素子を保護する役目を担う絶縁膜であり、ゲート絶縁膜と同様、高い絶縁信頼性が必要となる部材である。

【０１１６】

本発明で得られる硬化性組成物を絶縁膜（ゲート絶縁膜、パッシベーション膜）として用いると、それらの膜の絶縁性が高いために良好な特性を有する薄膜トランジスタと成すことが出来る。

【０１１７】

薄膜トランジスタの形成方法に関しても、ＣＶＤ法、スパッタリング、蒸着、塗布など様々な工法が提案されている。ただし印刷プロセスによるフレキシブルディスプレイなどへの展開のためには半導体材料同様、塗布により形成できるものが好ましく、高い絶縁性を有する樹脂組成物が好適に用いられる。さらに塗布方法に関しても特に限定されるものではなく、スピンコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング、スクリーンコーティング、スプレーコーティング、スピンキャスティング、フローコーティング、スクリーン印刷、インクジェットまたはドロップキャスティングなどの方法で成膜することができる。また成膜する基材の状態に合わせ適宜、溶剤による粘度調整、界面活性剤による表面張力調整を行っても良い。このように塗布プロセスで形成できる絶縁膜材料として本発明で得られる硬化性組成物を用いることが出来る。

【０１１８】

（増感剤）

本発明の硬化性組成物には、光エネルギーで硬化させる場合には、光の感度向上のおよびg線（４３６ｎｍ）、h線（４０５ｎｍ）、i線（３６５ｎｍ）と言われるような高波長の光に感度を持たせるために、適宜、増感剤を添加する事ができる。これら増感剤は、上記カチオン重合開始剤及び／またはラジカル重合開始剤等と併用して使用し、硬化性の調整を行うことができる。

【０１１９】

添加する化合物には、アントラセン系化合物、チオキサントン系化合物などが挙げることができる。

【０１２０】

アントラセン系化合物の具体例としては、アントラセン、２－エチル－９，１０－ジメトキシアントラセン、９，１０－ジメチルアントラセン、９，１０－ジブトキシアントラセン、９，１０－ジプロポキシアントラセン、９，１０－ジエトキシアントラセン、１，４－ジメトキシアントラセン、９－メチルアントラセン、２－エチルアントラセン、２－ｔｅｒｔ－ブチルアントラセン、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルアントラセン、９，１０－ジフェニル－２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルアントラセン等が挙げられ、特に入手しやすい観点より、アントラセン、９，１０－ジメチルアントラセン、９，１０－ジブトキシアントラセン、９，１０－ジプロポキシアントラセン、９，１０－ジエトキシアントラセン等が好ましい。

【０１２１】

また硬化物の透明性に優れる観点からはアントラセンが好ましく、硬化性組成物との相溶性に優れる観点からは９，１０－ジブトキシアントラセン、９，１０－ジプロポキシアントラセン、９，１０－ジエトキシアントラセン等が好ましい。

【０１２２】
チオキサントン系の具体例としては、チオキサントン、２－クロロチオキサントン、２，５－ジエチルジオキサントン等が挙げられる。
【０１２３】
またこれらの増感剤は単独で使用してもよく、２種以上併用してもよい。
【０１２４】
（反応性希釈剤）
本発明の硬化性組成物には、作業性、反応性、接着性、硬化物強度の調整のために適宜、反応性希釈剤を添加する事ができる。添加する化合物には、硬化反応形式によって選択して特に限定無く使用することが可能であり、エポキシ化合物、オキセタン化合物、アルコキシシラン化合物、（メタ）アクリレート化合物など重合基を有する化合物を使用する。
【０１２５】
エポキシ化合物およびオキセタン化合物の具体例としては、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、シクロヘキシルエポキシ基含有ポリオルガノシロキサン（環状、鎖状）、グリシジル基含有ポリオルガノシロキサン（環状、鎖状）、ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、２，２’－ビス（４－グリシジルオキシシクロヘキシル）プロパン、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシシクロヘキサンカーボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）－５，５－スピロ－（３，４－エポキシシクロヘキサン）－１，３－ジオキサン、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシル）アジペート、１，２－シクロプロパンジカルボン酸ビスグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、１，４－ビス｛（３－エチル－３－オキセタニル）メトキシ｝メチル｝ベンゼン、ビス｛１－エチル（３－オキセタニル）｝メチルエーテル、３－エチル－３－（フェノキシメチル）オキセタン、３－エチル－３－（２－エチルヘキシロキシメチル）オキセタン等を挙げることができる。
【０１２６】
アルコキシシラン化合物の具体例としては、テトラメトキシ（エトキシ）シランおよびその縮合物、メチルトリメトキシ（エトキシ）シランおよびその縮合物、ジメチルジメトキシ（エトキシ）シランおよびその縮合物等が挙げることができる。
【０１２７】
（メタ）アクリレート化合物の具体的な例としては、（メタ）アクリル酸アリル、（メタ）アクリル酸ビニル、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸変性アリルグリシジルエーテル（ナガセケムテックス製、商品名：デナコールアクリレートＤＡ１１１）、ウレタン（メタ）アクリレート類、エポキシ（メタ）アクリレート類、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テトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパン（メタ）テトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、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系（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、トリス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、(メタ)アクリレート基含有ポリオルガノシロキサン等が挙げられる。
【０１２８】
反応性希釈剤の添加量としては種々設定できるが、変性ポリオルガノシロキサン化合物１００重量部に対して、好ましい添加量は１～５０重量部、より好ましくは３～２５重量部である。添加量が少ないと添加効果が表れず、添加量が多いと硬化物の物性に悪影響を及ぼす場合がある。
【０１２９】

またこれら反応性希釈剤の光架橋反応を進めるため、それぞれエポキシ、アルコキシラン化合物を添加する場合には、オニウム塩で代表されるような光カチオン重合開始剤を、アクリレート化合物を添加する場合には、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、アシルフォスフィンオキサイド系化合物のような光ラジカル重合開始剤を添加することもできる。

【０１３０】

（接着性改良剤）

本発明の硬化性組成物には、接着性改良剤を添加することもできる。接着性改良剤としては一般に用いられている接着剤の他、例えば種々のカップリング剤、エポキシ化合物、オキセタン化合物、フェノール樹脂、クマロン－インデン樹脂、ロジンエステル樹脂、テルペン－フェノール樹脂、α－メチルスチレン－ビニルトルエン共重合体、ポリエチルメチルスチレン、芳香族ポリイソシアネート等を挙げることができる。

【０１３１】

カップリング剤としては例えばシランカップリング剤が挙げられる。シランカップリング剤としては、分子中に有機基と反応性のある官能基と加水分解性のケイ素基を各々少なくとも１個有する化合物であれば特に限定されない。有機基と反応性のある基としては、取扱い性の点からエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基から選ばれる少なくとも１個の官能基が好ましく、硬化性及び接着性の点から、エポキシ基、メタクリル基、アクリル基が特に好ましい。加水分解性のケイ素基としては取扱い性の点からアルコキシシリル基が好ましく、反応性の点からメトキシシリル基、エトキシシリル基が特に好ましい。

【０１３２】

好ましいシランカップリング剤としては、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、２－（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、２－（３，４-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン等のエポキシ官能基を有するアルコキシシラン類：３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等のメタクリル基あるいはアクリル基を有するアルコキシシラン類が例示できる。

【０１３３】

シランカップリング剤の添加量としては種々設定できるが、変性ポリオルガノシロキサン化合物１００重量部に対して、好ましくは０．１～２０重量部、より好ましくは０．３～１０重量部、さらに好ましくは０．５～５重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと硬化性や硬化物の物性に悪影響を及ぼす場合がある。また、これらのカップリング剤、シランカップリング剤、エポキシ化合物等は単独で使用してもよく、２種以上併用してもよい。

【０１３４】

（熱可塑性樹脂）

硬化性組成物には特性を改質する等の目的で、種々の熱可塑性樹脂を添加することも可能である。熱可塑性樹脂としては種々のものを用いることができるが、例えば、メチルメタクリレートの単独重合体あるいはメチルメタクリレートと他モノマーとのランダム、ブロック、あるいはグラフト重合体等のポリメチルメタクリレート系樹脂（例えば日立化成社製オプトレッツ等）、ブチルアクリレートの単独重合体あるいはブチルアクリレートと他モノマーとのランダム、ブロック、あるいはグラフト重合体等のポリブチルアクリレート系樹脂等に代表されるアクリル系樹脂、ビスフェノールＡ、３，３，５－トリメチルシクロヘキシリデンビスフェノール等をモノマー構造として含有するポリカーボネート樹脂等のポリカーボネート系樹脂（例えば帝人社製ＡＰＥＣ等）、ノルボルネン誘導体、ビニルモノマー等を単独あるいは共重合した樹脂、ノルボルネン誘導体を開環メタセシス重合

させた樹脂、あるいはその水素添加物等のシクロオレフィン系樹脂（例えば、三井化学社製ＡＰＥＬ、日本ゼオン社製ＺＥＯＮＯＲ、ＺＥＯＮＥＸ、ＪＳＲ社製ＡＲＴＯＮ等）、エチレンとマレイミドの共重合体等のオレフィン－マレイミド系樹脂（例えば東ソー社製ＴＩ－ＰＡＳ等）、ビスフェノールＡ、ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル）フルオレン等のビスフェノール類やジエチレングリコール等のジオール類とテレフタル酸、イソフタル酸、等のフタル酸類や脂肪族ジカルボン酸類を重縮合させたポリエステル等のポリエステル系樹脂（例えば鐘紡社製Ｏ－ＰＥＴ等）、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂等の他、天然ゴム、ＥＰＤＭといったゴム状樹脂が例示されるがこれに限定されるものではない。

【０１３５】

熱可塑性樹脂としては架橋性基を有していてもよい。この場合の架橋性基としては、エポキシ基、アミノ基、ラジカル重合性不飽和基、カルボキシル基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、アルコキシシリル基等が挙げられる。得られる硬化物の耐熱性が高くなりやすいという点においては、架橋性基を平均して１分子中に１個以上有していることが好ましい。

【０１３６】

熱可塑製樹脂の分子量としては、特に限定はないが、変性オルガノシロキサン化合物との相溶性が良好となりやすいという点においては、数平均分子量が１００００以下であることが好ましく、５０００以下であることがより好ましい。逆に、得られる硬化物が強靭となりやすいという点においては、数平均分子量が１００００以上であることが好ましく、１０００００以上であることがより好ましい。分子量分布についても特に限定はないが、混合物の粘度が低くなり成形性が良好となりやすいという点においては、分子量分布が３以下であることが好ましく、２以下であることがより好ましく、１．５以下であることがさらに好ましい。

【０１３７】

熱可塑性樹脂の配合量としては特に限定はないが、好ましい使用量の範囲は硬化性組成物全体の５～５０重量％、より好ましくは１０～３０重量％である。添加量が少ないと得られる硬化物が脆くなり易い。添加量が多いと耐熱性（高温での弾性率）が低くなり易い。熱可塑性樹脂としては単一のものを用いてもよいし、複数のものを組み合わせて用いてもよい。

【０１３８】

熱可塑性樹脂は変性ポリオルガノシロキサン化合物に溶解して均一な状態として混合してもよいし、粉砕して粒子状態で混合してもよいし、溶媒に溶かして混合する等して分散状態としてもよい。得られる硬化物がより透明になりやすいという点においては、変性ポリオルガノシロキサン化合物に溶かして均一な状態として混合することが好ましい。この場合も、熱可塑性樹脂を変性ポリオルガノシロキサン化合物に直接溶解させてもよいし、溶媒等を用いて均一に混合してもよいし、その後溶媒を除いて均一な分散状態或いは／お及び混合状態としてもよい。

【０１３９】

熱可塑性樹脂を分散させて用いる場合は、平均粒子径は種々設定できるが、好ましい平均粒子径の下限は１０ｎｍであり、好ましい平均粒子径の上限は１０μｍである。粒子系の分布はあってもよく、単一分散であっても複数のピーク粒径を持っていてもよいが、硬化性組成物の粘度が低く成形性が良好となり易いという観点からは、粒子径の変動係数が１０％以下であることが好ましい。

【０１４０】

（充填材）

硬化性組成物には必要に応じて充填材を添加してもよい。充填材としては各種のものが用いられるが、例えば、石英、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、溶融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカ等のシリカ系充填材、窒化ケイ素、銀粉、アルミナ

、水酸化アルミニウム、酸化チタン、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、カーボンブラック、グラファイト、ケイソウ土、白土、クレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、無機バルーン等の無機充填材をはじめとして、エポキシ系等の従来の封止材の充填材として一般に使用或いは／及び提案されている充填材等を挙げることができる。

【０１４１】

（老化防止剤）

本発明の硬化性組成物には老化防止剤を添加してもよい。老化防止剤としては、ヒンダートフェノール系等一般に用いられている老化防止剤の他、クエン酸やリン酸、硫黄系老化防止剤等が挙げられる。ヒンダートフェノール系老化防止剤としては、チバスペシャリティーケミカルズ社から入手できるイルガノックス１０１０をはじめとして、各種のものが用いられる。

【０１４２】

硫黄系老化防止剤としては、メルカプタン類、メルカプタンの塩類、スルフィドカルボン酸エステル類や、ヒンダードフェノール系スルフィド類を含むスルフィド類、ポリスルフィド類、ジチオカルボン酸塩類、チオウレア類、チオホスフェイト類、スルホニウム化合物、チオアルデヒド類、チオケトン類、メルカプタール類、メルカプトール類、モノチオ酸類、ポリチオ酸類、チオアミド類、スルホキシド類等が挙げられる。また、これらの老化防止剤は単独で使用してもよく、２種以上併用してもよい。

【０１４３】

（紫外線吸収剤）

本発明の硬化性組成物には紫外線吸収剤を添加してもよい。紫外線吸収剤としては、例えば２（２’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジン）セバケート等が挙げられる。また、これらの紫外線吸収剤は単独で使用してもよく、２種以上併用してもよい。

【０１４４】

（溶剤）

本発明の硬化性組成物に使用される、変性ポリオルガノシロキサン化合物が高粘度である場合、溶剤に溶解して用いることも可能である。使用できる溶剤は特に限定されるものではなく、具体的に例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、１，３－ジオキソラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、プロピレングリコール－１－モノメチルエーテル－２－アセテート（ＰＧＭＥＡ）、エチレングリコールジエチルエーテル等のグリコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン、１，２－ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。

【０１４５】

溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、１，３－ジオキソラン、プロピレングリコール－１－モノメチルエーテル－２－アセテート、クロロホルムが好ましい。

【０１４６】

使用する溶媒量は適宜設定できるが、用いる硬化性組成物１ｇに対しての好ましい使用量の下限は０．１ｍＬであり、好ましい使用量の上限は１０ｍＬである。使用量が少ないと、低粘度化等の溶媒を用いることの効果が得られにくく、また、使用量が多いと、材料に溶剤が残留して熱クラック等の問題となり易く、またコスト的にも不利になり工業的利用価値が低下する。これらの、溶媒は単独で使用してもよく、２種類以上の混合溶媒として用いることもできる。

【０１４７】

（その他添加剤）

本発明の硬化性組成物には、その他、着色剤、離型剤、難燃剤、難燃助剤、界面活性剤、消泡剤、乳化剤、レベリング剤、はじき防止剤、アンチモン－ビスマス等のイオントラ

ップ剤、チクソ性付与剤、粘着性付与剤、保存安定改良剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、増粘剤、可塑剤、反応性希釈剤、酸化防止剤、熱安定化剤、導電性付与剤、帯電防止剤、放射線遮断剤、核剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、金属不活性化剤、熱伝導性付与剤、物性調整剤等を本発明の目的および効果を損なわない範囲において添加することができる。

【０１４８】

（適用用途）

本発明の硬化性組成物は、フォトリソグラフィーにより微細なコンタクトホール等の形成も簡便に形成でき、かつ得られる硬化物は薄膜での絶縁性にも優れていることより、高い絶縁性が要求される電子部品、例えば薄膜トランジスタのパッシベーション膜、ゲート絶縁膜に適用することができる。

【０１４９】

その他、透明材料、光学材料、光学レンズ、光学フィルム、光学シート、光学部品用接着剤、光導波路結合用光学接着剤、光導波路周辺部材固定用接着剤、ＤＶＤ貼り合せ用接着剤、粘着剤、ダイシングテープ、電子材料、絶縁材料（プリント基板、電線被覆等を含む）、高電圧絶縁材料、層間絶縁膜、ＴＦＴ用パッシベーション膜、ＴＦＴ用ゲート絶縁膜、ＴＦＴ用層間絶縁膜、ＴＦＴ用透明平坦化膜、絶縁用パッキング、絶縁被覆材、接着剤、高耐熱性接着剤、高放熱性接着剤、光学接着剤、ＬＥＤ素子の接着剤、各種基板の接着剤、ヒートシンクの接着剤、塗料、ＵＶ粉体塗料、インク、着色インク、ＵＶインクジェット用インク、コーティング材料（ハードコート、シート、フィルム、剥離紙用コート、光ディスク用コート、光ファイバ用コート等を含む）、成形材料（シート、フィルム、ＦＲＰ等を含む）、シーリング材料、ポッティング材料、封止材料、発光ダイオード用封止材料、光半導体封止材料、液晶シール剤、表示デバイス用シール剤、電気材料用封止材料、各種太陽電池の封止材料、高耐熱シール材、レジスト材料、液状レジスト材料、着色レジスト、ドライフィルムレジスト材料、ソルダーレジスト材料、カラーフィルター用バインダー樹脂、カラーフィルター用透明平坦化材料、ブラックマトリクス用バインダー樹脂、液晶セル用フォトスペーサー材料、ＯＬＥＤ素子用透明封止材料、光造形、太陽電池用材料、燃料電池用材料、表示材料、記録材料、防振材料、防水材料、防湿材料、熱収縮ゴムチューブ、オーリング、複写機用感光ドラム、電池用固体電解質、ガス分離膜に応用できる。

【０１５０】

また、コンクリート保護材、ライニング、土壌注入剤、蓄冷熱材、滅菌処理装置用シール材、コンタクトレンズ、酸素透過膜の他、他樹脂等への添加剤等が挙げられる。

【実施例】

【０１５１】

以下に、本発明の実施例および比較例を示すが、本発明は以下によって限定されるものではない。

【０１５２】

（実施例１～６、比較例１、２）

実施例１～６および比較例１，２で得た硬化性組成物に対し、下記方法を用いて評価を行った。その結果を表１に示す。なお、表中の数値は重量（ｇ）を示す。

【０１５３】

【表１】

表－1

成分		実施例					比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
A	反応物A	7.5					7.5		
	反応物B		7.5					7.5	7.5
	反応物C			7.5					
	反応物D				7.5	7.5			
C	反応物E	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5			
B	トリアリルイソシアヌレート	1.0	1.0	1.0	1.0		2.5		1.25
	テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン					0.73			
E	ヒドロシリル化触媒	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005		0.009
D	光重合開始剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.15	0.175
	溶剤	20	20	20	20	20	20	17.5	20.45
密着性		剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし	50%剥離	10%剥離	10%剥離
耐溶剤性評価		剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし	90%剥離	70%剥離	70%剥離

【０１５４】
本発明の硬化性組成物を硬化することによって得られる薄膜は、比較例の組成物と比較して優れたメタル配線への密着性を有する光硬化性材料として機能する。
【０１５５】
（密着性評価）
Ｔｉ膜（１０００Å）付きガラス基板３０×３０ｍｍ上に実施例１～４および比較例１，２で得られた硬化性組成物をスピンコートにより１．５μｍ厚で製膜し、ホットプレートにて１００℃、２ｍｉｎ乾燥、露光機にて１００ｍＪ／ｃｍ^{2}ＵＶ照射後１８０℃、６０ｍｉｎ加熱して薄膜サンプルを得た。ＪＩＳＫ５４００準じてクロスカットテープ試験を行い、その剥離率を目視にて評価した。
【０１５６】
（耐溶剤性評価）
上記密着性評価と同様のＴｉ膜付きガラス基板上の薄膜サンプルを７０℃に加熱したシュウ酸中に１０ｍｉｎ浸漬させ、その後同様のクロスカットテープ試験を行い、その剥離率を目視評価した。
【０１５７】
（合成実施例１：エポキシ基含有化合物の合成）
５００ｍＬ四つ口フラスコにトルエン１００ｇ、１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン２０ｇを入れ、気相部を窒素置換した後、内温９０℃で加熱、攪拌した。ビニルシクロヘキセンオキシド２０．６７ｇ及び白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として３ｗｔ％含有）０．００７８ｇ、トルエン２０．６７ｇの混合液を滴下した。滴下後^{1}Ｈ－ＮＭＲでビニル基由来のピーク消失を確認し、反応を終了した。
【０１５８】
トルエンを減圧留去し、無色透明の液体「反応物Ａ」を得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定によ

り、標準物質をジブロモエタンとした時の当量換算でエポキシ基５．０ｍｍｏｌ／ｇを有するポリシロキサン系化合物であることを確認した。

【０１５９】

（合成実施例２：エポキシ基含有化合物の合成）

５００ｍＬ四つ口フラスコにトルエン１００ｇ、１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン２０ｇを入れ、気相部を窒素置換した後、内温９０℃で加熱、攪拌した。トリアリルイソシアヌレート７．９０ｇ、ビニルシクロヘキセンオキシド１０．３３ｇ及び白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として３ｗｔ％含有）０．００７８ｇ、トルエン１０．３３ｇの混合液を滴下した。滴下後^{1}Ｈ－ＮＭＲでビニル基およびアリル基由来のピーク消失を確認し、反応を終了した。

【０１６０】

トルエンを減圧留去し、無色透明の液体「反応物Ｂ」を得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定により、標準物質をジブロモエタンとした時の当量換算でエポキシ基４．３ｍｍｏｌ／ｇを有するポリシロキサン系化合物であることを確認した。

【０１６１】

（合成実施例３：エポキシ基含有化合物の合成）

５００ｍＬ四つ口フラスコにトルエン１００ｇ、１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン２０ｇを入れ、気相部を窒素置換した後、内温９０℃で加熱、攪拌した。ジアリルイソシアヌレート７．９０ｇ、ビニルシクロヘキセンオキシド１０．３３ｇ及び白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として３ｗｔ％含有）０．００７８ｇ、トルエン１０．３３ｇの混合液を滴下した。滴下後^{1}Ｈ－ＮＭＲでビニル基およびアリル基由来のピーク消失を確認し、反応を終了した。

【０１６２】

トルエンを減圧留去し、無色透明の液体「反応物Ｃ」を得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定により、標準物質をジブロモエタンとした時の当量換算でエポキシ基３．５ｍｍｏｌ／ｇを有するポリシロキサン系化合物であることを確認した。

【０１６３】

（合成実施例４：アルコキシシリル基含有化合物の合成）

５００ｍＬ四つ口フラスコにトルエン１００ｇ、１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン２０ｇを入れ、気相部を窒素置換した後、内温９０℃で加熱、攪拌した。トリアリルイソシアヌレート７．９０ｇ、トリメトキシビニルシラン６．９６ｇ及び白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として３ｗｔ％含有）０．００７８ｇ、トルエン１０．３３ｇの混合液を滴下した。滴下後^{1}Ｈ－ＮＭＲでビニル基およびアリル基由来のピーク消失を確認し、反応を終了した。

【０１６４】

トルエンを減圧留去し、無色透明の液体「反応物Ｄ」を得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定により、標準物質をジブロモエタンとした時の当量換算でアルコキシシリル基５．５ｍｍｏｌ／ｇを有するポリシロキサン系化合物であることを確認した。

【０１６５】

（合成実施例５：ＳｉＨ基含有化合物の合成）

５００ｍＬ四つ口フラスコにトルエン１００ｇ、１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン５０ｇを入れ、気相部を窒素置換した後、内温１０５℃で加熱、攪拌した。トリアリルイソシアヌレート６．９ｇ、トルエン６．９ｇ及び白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として３ｗｔ％含有）０．００４３ｇの混合液を滴下した。滴下後^{1}Ｈ－ＮＭＲでアリル基由来のピーク消失を確認し、反応を終了した。

【０１６６】

未反応の１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン及びトルエンを減圧留去し、無色透明の液体「反応物Ｅ」を得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定により、標準物質をジブロモエタンとした時の当量換算でＳｉＨ基を９．０ｍｍｏｌ／ｇ有するポリシロキサン系化合物であることを確認した。

【０１６７】
（実施例１～５、比較例１～３）
合成実施例１～４で得られた反応物Ａ～Ｄ、ヒドロシリル化触媒（白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液）、光重合開始剤（ヨードニウム塩系開始剤、ローディア製、商品名:ＰＩ２０７４）、溶剤（ＰＧＭＥＡ）を表１に記載の割合で調合し光硬化性組成物を調整した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
Ｈ０１Ｌ	*21/283*	*(2006.01)*	Ｈ０１Ｌ	21/312	Ａ	５Ｆ１１０
Ｈ０１Ｌ	*21/312*	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｌ	83/07		
Ｃ０８Ｌ	*83/07*	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｌ	83/05		
Ｃ０８Ｌ	*83/05*	*(2006.01)*	Ｈ０１Ｌ	21/312	Ｃ	
Ｃ０８Ｇ	*85/00*	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｇ	85/00		

Ｆターム(参考) 4M104 AA09 AA10 BB02 BB04 BB05 BB06 BB09 BB13 BB14 BB16
BB36 EE03 EE18 GG08 HH09
5F033 RR21 RR27 XX14
5F058 AA08 AC01 AC07 AD03 AF04 AH01 AH02 AH03
5F110 AA26 BB01 CC01 CC03 CC05 CC07 DD01 EE01 EE02 EE03
EE04 EE07 EE42 FF01 FF27 FF36 GG05 GG42 HK01 HK02
HK03 HK04 HK07 HK32 NN02 NN22 NN33 NN40