

(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2017-181798
(P2017-181798A)

(43) 公開日 平成29年10月5日(2017.10.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/075 (2006.01)	G03F 7/075 521	2H196
G03F 7/027 (2006.01)	G03F 7/027 502	2H225
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501	
G06F 3/041 (2006.01)	G06F 3/041 495	
G03F 7/40 (2006.01)	G03F 7/40 501	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2016-69100 (P2016-69100)
(22) 出願日 平成28年3月30日 (2016. 3. 30)

(71) 出願人 511293803
 アーゼッド・エレクトロニック・マテリア
 ルズ (ルクセンブルグ) ソシエテ・ア・レ
 スポンサビリテ・リミテ
 ルクセンブルグ国ルクセンブルグ、プラス
 、ギヨーム、2、46
 (74) 代理人 100091982
 弁理士 永井 浩之
 (74) 代理人 100091487
 弁理士 中村 行孝
 (74) 代理人 100082991
 弁理士 佐藤 泰和
 (74) 代理人 100105153
 弁理士 朝倉 悟

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低温硬化可能なネガ型感光性組成物

(57) 【要約】

【課題】 低濃度アルカリ現像液で現像可能であり、低温硬化が可能であり、透明性、耐薬品性、耐環境性の高い硬化膜を得ることができる、ネガ型感光性組成物と、それを用いたパターン形成方法の提供。

【解決手段】 (I) カルボキシシル基を含む重合単位とアルコキシシリル基を含む重合単位とを含んでなる重合体であるアルカリ可溶性樹脂、(II) ポリシロキサン、(III) (メタ) アクリロイルオキシ基を2つ以上含む化合物、(IV) (i) 特定の構造を有するシリコン誘導体、および/または(ii) エポキシ基を2つ以上含む化合物、(V) 重合開始剤、および(VI) 溶剤を含んでなることを特徴とする、ネガ型感光性組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

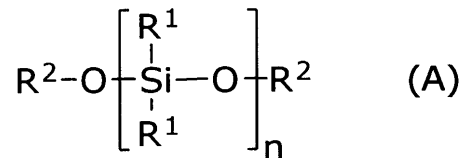
(I) カルボキシル基を含む重合単位とアルコキシシリル基を含む重合単位とを含んでなる重合体であり、固形分酸価が 40 ~ 190 mg KOH / g である、アルカリ可溶性樹脂

(I I) ポリシロキサン、

(I I I) (メタ)アクリロイルオキシ基を 2 つ以上含む化合物、

(I V) (i) 以下の一般式 (A) で表されるシリコーン誘導体：

【化 1】



10

(式中、

R¹ および R² は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状アルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、エポキシ基、(メタ)アクリル基、メルカプト基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、およびイソシアヌレート基からなる群から選択される基であり、ここで前記アルキル基またはアリール基は、エポキシ基、(メタ)アクリル基、メルカプト基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、およびイソシアヌレート基からなる群から選択される基で置換されていてもよく、かつ

20

n は、1 ~ 20 の整数である)

および / または

(i i) エポキシ基を 2 つ以上含む化合物

(V) 重合開始剤、および

(V I) 溶剤

を含んでなる、ネガ型感光性組成物。

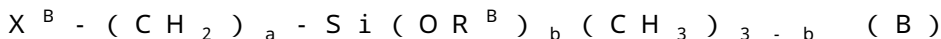
【請求項 2】

前記カルボキシル基を含む重合単位が不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物またはこれらの混合物から誘導されるものである、請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 3】

前記アルコキシシリル基を含む重合単位が、以下の式 (B) :



(式中、

X^B はビニル基、スチリル基または(メタ)アクリロイルオキシ基であり、

R^B はメチル基またはエチル基であり、

a は 0 ~ 3 の整数、b は 1 ~ 3 の整数である)

で表される単量体から誘導されるものである、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記アルカリ可溶性樹脂の質量平均分子量が 1,000 ~ 40,000 である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

40

【請求項 5】

前記ポリシロキサンの質量平均分子量が 700 ~ 5,000 である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記アルカリ可溶性樹脂および前記ポリシロキサンの総質量 100 質量部に対して、前記シリコーン誘導体または前記エポキシ基を 2 つ以上含む化合物を 1 ~ 70 質量部含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記アルカリ可溶性樹脂および前記ポリシロキサンの総質量 100 質量部に対して、前

50

記(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上含む化合物を3~80質量部含む、請求項1~6のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項8】

前記(IV)が、前記シリコン誘導体である、請求項1~7のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項9】

前記組成物が、前記(IV)に記載の前記シリコン誘導体と前記エポキシ基を2つ以上含む化合物との両方を含むことを特徴とする、請求項1~8のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項10】

前記重合開始剤が光ラジカル発生剤である、請求項1~9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項11】

請求項1~10のいずれか一項に記載の組成物を基板に塗布して塗膜を形成させ、塗膜を露光し、現像することを含んでなる、硬化膜の製造方法。

【請求項12】

前記現像後に、塗膜を硬化させるために70~360の温度で加熱する工程を含んでなる、請求項11に記載の硬化膜の製造方法。

【請求項13】

請求項1~10のいずれか一項に記載の組成物から形成された硬化膜。

【請求項14】

請求項13に記載の硬化膜を具備してなることを特徴とする素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ネガ型感光性組成物に関するものである。また、本発明はそれを用いた硬化膜の製造方法、それから形成された硬化膜、およびその硬化膜を有する素子にも関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、ディスプレイ、発光ダイオード、太陽電池などの光学素子において、光利用効率の向上や省エネルギーを目的としたさまざまな提案がなされている。例えば、液晶ディスプレイにおいて、透明な平坦化膜を薄膜トランジスタ(TFT)素子上に被覆形成し、この平坦化膜上に画素電極を形成させることにより、表示装置の開口率を上げる方法が知られている(特許文献1参照)。

【0003】

また、有機ELや液晶モジュールの上にタッチパネルを作成する構造が提案されている。さらには、ガラス基板の代わりにプラスチック基板を使ったフレキシブルディスプレイが注目されている。いずれの場合も素子の構成材料が熱劣化しないよう、素子上の被膜形成はより低温で行われることが望ましい。その他有機半導体、有機太陽電池などに被覆形成する場合も、環境に配慮しより低温で硬化できることが求められている。

しかしながら、例えばタッチパネルの分野においてはパネルの信頼性試験として、高温高湿の条件下において一定時間一定電圧をかけ続けても正常に機能することを合格条件にしているため、通常のアクリルポリマーでは低温で硬化するものの、顧客が要求する耐性を有しないものが多いことが知られている。

特許文献2には、カルド樹脂等のアルカリ可溶性樹脂、多官能アクリルモノマー、光ラジカル重合開始剤に特定のシランカップリング剤を混合したネガ型感光性樹脂組成物が開示され、その実施例では樹脂の種類によって薬液耐性が異なることが記載される。

【0004】

ポリシロキサンは高温耐性があることで知られるが、素子の構成材料によっては塗膜の

10

20

30

40

50

硬化温度を例えば200以下にせざるを得ないことがある。一般に、高温高湿耐性の被膜を得るためには塗膜を120以上で加熱し、シラノール基の縮合反応を速やかに進行させ完結させる必要がある。特許文献3には低温硬化が可能なポリシロキサン、アクリルポリマー、重合開始剤を含むネガ型感光性組成物が開示されている。この組成物からなる塗膜を露光すると、不飽和結合を有するアクリルポリマーが光ラジカル重合して硬化被膜を得ることができる。しかしながらこの組成物からなる塗膜を低温硬化させると未反応のアクリル基が残ってしまうことがあり、このアクリル基が素子の製造プロセスで使用する薬品と反応してしまうという問題があった。このため、低温硬化の可能性と薬品耐性とを両立でき、さらに、環境負荷に配慮して、有機現像液以外の低濃度アルカリ現像液にて現像可能な組成物の開発がのぞまれていた。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第2933879号公報

【特許文献2】特開2013-174643号公報

【特許文献3】特開2015-18226号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上述のような事情に基づいてなされたものであり、透明性、耐薬品性、耐環境性にすぐれた硬化膜またはパターンを低温で形成させることができ、さらに低濃度アルカリ現像液で現像可能なネガ型感光性組成物を提供することを目的とするものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明によるネガ型感光性組成物は、

(I) カルボキシル基を含む重合単位とアルコキシシリル基を含む重合単位とを含んでなる重合体であるアルカリ可溶性樹脂、

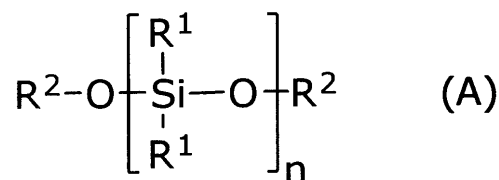
(II) ポリシロキサン、

(III) (メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上含む化合物、

(IV) (i) 以下の一般式(A)で表されるシリコン誘導体：

30

【化1】



(式中、

R¹ および R² は、それぞれ独立に、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状アルキル基、炭素数6~20のアリール基、エポキシ基、(メタ)アクリル基、メルカプト基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、およびイソシアヌレート基からなる群から選択される基であり、ここで前記アルキル基またはアリール基は、エポキシ基、(メタ)アクリル基、メルカプト基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、およびイソシアヌレート基からなる群から選択される基で置換されていてもよく、かつ

40

n は、1~20の整数である)

および/または

(ii) エポキシ基2つ以上含む化合物

(V) 重合開始剤および

(VI) 溶剤

50

を含んでなることを特徴とするものである。

【0008】

また、本発明による硬化膜の製造方法は、前記組成物を基板に塗布して塗膜を形成させ、塗膜を露光し、現像することを含んでなることを特徴とするものである。

【0009】

また、本発明による硬化膜は、前記組成物から形成されたことを特徴とするものである。

【0010】

また、本発明による素子は、前記硬化膜を具備してなることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明のネガ型感光性組成物は、低濃度アルカリ現像液で現像可能であり、光学的に透明性が高く、高い耐薬品性および耐環境性を有するパターンまたは硬化膜を形成することができるものである。しかも、低温域で硬化させることができ、露光後の加熱過程を必要とせず、より安価に硬化膜またはパターンを製造することが可能である。そして、得られた硬化膜は平坦性、電氣的絶縁特性も優れていることから、液晶表示素子や有機EL表示素子などのディスプレイのバックプレーンに使用される薄膜トランジスタ(TFT)基板用平坦化膜や半導体素子の層間絶縁膜をはじめ、固体撮像素子、反射防止フィルム、反射防止板、光学フィルター、高輝度発光ダイオード、タッチパネル、太陽電池などにおける絶縁膜や透明保護膜などの各種膜形成材料、さらには光導波路などの光学素子として好適に使用することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

ネガ型感光性組成物

本発明によるネガ型感光性組成物(以下、簡単に「組成物」ということがある)は、(I)カルボキシル基を含む重合単位とアルコキシシリル基を含む重合単位とを含んでなる重合体であるアルカリ可溶性樹脂、(II)ポリシロキサン、(III)(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上含む化合物、(IV)特定の構造を有するシリコーン誘導體、またはエポキシ基を2つ以上含む化合物、(V)重合開始剤、および(VI)溶剤を含んでなることを特徴とするものである。以下、本発明による組成物に含まれる各成分について、詳細に説明する。

【0013】

(I)アルカリ可溶性樹脂

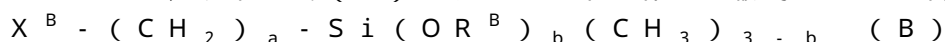
本発明による組成物は、カルボキシル基を含む重合単位とアルコキシシリル基を含む重合単位とを含んでなる重合体であるアルカリ可溶性樹脂を含んでなる。この重合体を構成する単量体は、特に限定されないが、異なる単量体、例えばカルボキシル基を含む単量体とアルコキシシリル基を含む単量体、を重合させた共重合体であることが好ましい。

【0014】

前記カルボキシル基を含む重合単位は、側鎖にカルボキシル基を含む重合単位であれば特に限定されないが、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物またはこれらの混合物から誘導される重合単位が好ましい。

【0015】

前記アルコキシシリル基を含む重合単位は、側鎖にアルコキシシリル基を含む重合単位であればよいが、以下の式(B)で表される単量体から誘導される重合単位が好ましい。



式中、 X^B はビニル基、スチリル基または(メタ)アクリロイルオキシ基であり、 R^B はメチル基またはエチル基であり、 a は0~3の整数、 b は1~3の整数である。

【0016】

また、前記重合単位には、水酸基含有不飽和単量体から誘導される、水酸基を含む重合単位を含有することが好ましい。

10

20

30

40

50

【0017】

本発明によるアルカリ可溶性樹脂の質量平均分子量は、特に限定されないが、1,000~40,000であることが好ましく、2,000~30,000であることがより好ましい。ここで、質量平均分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフィーによるスチレン換算質量平均分子量である。また、酸基の数は、低濃度アルカリ現像液で現像可能にし、かつ反応性と保存性を両立するという観点から、固形分酸価は通常40~190mg KOH/gであり、60~150mg KOH/gであることがより好ましい。

【0018】

次に、アルカリ可溶性樹脂の各構成要素について説明する。

【0019】

(カルボキシル基を含む重合単位)

このカルボキシル基を含む重合単位は、重合体をアルカリ性現像液により溶解させる役割を果たす。カルボキシル基を含む重合単位を形成するための不飽和カルボン酸としては、例えば(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸およびケイ皮酸等が挙げられる。不飽和カルボン酸無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水トリメリット酸および無水ピロメリット酸等が挙げられる。またこれらの不飽和カルボン酸と不飽和カルボン酸無水物との混合物を用いてもよい。

【0020】

これらの中でも、(メタ)アクリル酸は、現像液に対する溶解性を上げるため、垂直性が高く、高コントラストのパターンが得られることから好ましい。重合体中におけるカルボキシル基を含む重合単位の含有量は、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ性現像液により溶解させたい部分の溶解性を良くするために3質量%以上が好ましく、一方溶解させない部分をしっかり残すためには、50質量%以下が好ましい。このカルボキシル基を含む重合単位の含有量は、5~30質量%以下が好ましい。

【0021】

(アルコキシシリル基を含む重合単位)

このアルコキシシリル基を含む重合単位は、重合体の耐熱性、耐薬品性等の特性を発現させる機能を有する。アルコキシシリル基を含む重合単位を形成する前記式(B)で表される単量体としては、式(B)の条件を満たす単量体であれば、特に制限されないが、bが2または3であることが好ましい。bが1の場合、重合体の架橋密度が低くなり、十分な耐熱性や耐薬品性が得られない傾向を示す。

【0022】

このような単量体としては、例えば3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、アクリルトリメトキシシラン等またはこれらの単量体をオリゴマー化またはポリマー化した化合物が挙げられる。

【0023】

重合体におけるアルコキシシリル基を含む重合単位の含有量は、重合体の耐熱性および耐薬品性を得る上で1質量%以上が好ましく、貯蔵安定性を損なわないために50質量%以下が好ましい。このアルコキシシリル基を含む重合単位の含有量は、5~30質量%が特に好ましい。

【0024】

(水酸基を含む重合単位)

この水酸基を含む重合単位は、重合体に架橋構造を形成し、機械的強度等の特性を付与する機能を発現する。水酸基を含む重合単位を形成する水酸基含有不飽和単量体としては、水酸基を含有する単量体であれば特に制限されない。この水酸基含有不飽和単量体とし

10

20

30

40

50

ては、例えば 2 - ヒドロキシエチル (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、5 - ヒドロキシペンチル (メタ) アクリレート、6 - ヒドロキシヘキシル (メタ) アクリレート、8 - ヒドロキシオクチル (メタ) アクリレート等のアルキル基の炭素数が 1 ~ 16 の (メタ) アクリル酸ヒドロキシルアルキルエステル、カプロラクトン変性 2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート等のカプロラクトン変性単量体、ジエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート等のオキシアルキレン変性単量体、その他 2 - アクリロイルオキシエチル - 2 - ヒドロキシエチルフタル酸、N - メチロール (メタ) アクリルアミド、N - ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、1, 4 - シクロヘキサジメタノールモノアクリレート等の第 1 級水酸基含有単量体；2 - 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、2 - ヒドロキシプロピル - 3 - フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、3 - クロロ 2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート等の第 2 級水酸基含有単量体；2, 2 - ジメチル 2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート等の第 3 級水酸基含有単量体が挙げられる。

【0025】

また、水酸基含有不飽和単量体としてジエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート等のポリエチレングリコール誘導体、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート等のポリプロピレングリコール誘導体、ポリ (エチレングリコール - プロピレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ポリ (エチレングリコール - テトラメチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ポリ (プロピレングリコール - テトラメチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート等のオキシアルキレン変性単量体、グリセロール (メタ) アクリレートを用いてもよい。

【0026】

重合体中における水酸基を含む重合単位の含有量は、重合体の機械的強度等の特性を得る上で 1 質量% 以上が好ましく、貯蔵安定性を損なわないために 40 質量% 以下が好ましい。この水酸基を含む重合単位の含有量は、3 ~ 35 質量% が特に好ましい。

【0027】

(その他の重合単位)

その他の重合単位は、重合体の主な骨格を形成し、重合体の機械的強度等の特性を得るためのものである。その他の重合単位を形成するその他の共重合性単量体は、特に制限されない。その他の共重合性単量体として具体的には、スチレン、*o* - メチルスチレン、*tert* - ブチルスチレン、*o* - ビニルトルエン、*m* - ビニルトルエン、*p* - ビニルトルエン、*p* - クロロスチレン、*o* - メトキシスチレン、*m* - メトキシスチレン、*p* - メトキシスチレン、*o* - ビニルベンジルメチルエーテル、*m* - ビニルベンジルメチルエーテル、*p* - ビニルベンジルメチルエーテル、*o* - ビニルベンジルグリシジルエーテル、*m* - ビニルベンジルグリシジルエーテル、および *p* - ビニルベンジルグリシジルエーテル等の芳香族ビニル化合物、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n* - プロピル (メタ) アクリレート、*i* - プロピル (メタ) アクリレート、*n* - ブチル (メタ) アクリレート、*i* - ブチル (メタ) アクリレート、*sec* - ブチル (メタ) アクリレート、*t* - ブチル (メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、*n* - ノニル (メタ) アクリレート、*i* - ノニル (メタ) アクリレート、*n* - デシル (メタ) アクリレート、*i* - デシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、セチル (メタ) アクリレート、*n* - ステアリル (メタ) アクリレート、*i* - ステアリル (メタ) アクリレート、ベヘニル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、フェニル (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、イソボルニル (メタ) アクリレート、2 - メチル 2 - アダマンチル (メタ) アクリレート、2 - エチル - 2 - アダマンチル (メタ) アクリレートおよび 2 - イソプロピル - 2 - アダマンチル (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 - フェノキシエチル (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル (メタ) アクリレート、トリエチレングリ

10

20

30

40

50

コールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、イソボルニル(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、2-アミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-アミノプロピル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノプロピルアクリレート、3-アミノプロピル(メタ)アクリレート、3-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2,2,2-トリフロロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフロロプロピル(メタ)アクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサフロロブチル(メタ)アクリレート、2-(パーフロロブチル)エチル(メタ)アクリレート、3-パーフロロヘキシル-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーフロロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、3-パーフロロヘキシル-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1H,1H,3H-テトラフロロプロピル(メタ)アクリレート、1H,1H,5H-オクタフロロペンチル(メタ)アクリレート、1H,1H,7H-ドデカフロロヘプチル(メタ)アクリレート、パーフロロオクチルエチル(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸エステル等が挙げられる。

【0028】

重合体中におけるその他の重合単位の含有量は、重合体の機械的強度等の特性を得る上で40質量%以上が好ましく、重合体中における有効成分を確保するために90質量%以下が好ましい。

【0029】

また、前記ポリシロキサンとアルカリ可溶性樹脂との配合比も特に限定されないが、塗膜を厚膜にする場合はアルカリ可溶性樹脂の配合量が多いことが好ましく、一方で高温プロセスへ適用する場合や、透明性、硬化後の耐薬品性の観点からポリシロキサンの配合量が多いことが好ましい。このような理由からポリシロキサンとアルカリ可溶性樹脂の配合比は10:90~70:30であることが好ましく、20:80~50:50であることがより好ましい。

【0030】

(II) ポリシロキサン

本発明による組成物は、ポリシロキサンを主成分として含んでいる。ポリシロキサンは、Si-O-Si結合を含む重合体をさすが、本発明においては非置換の無機ポリシロキサンのほかに有機基置換基により置換された有機ポリシロキサンも含めてポリシロキサンという。このようなポリシロキサンは一般にシラノール基またはアルコキシシリル基を有するものである。このようなシラノール基およびアルコキシシリル基とはシロキサン骨格を形成するケイ素に直接結合した水酸基およびアルコキシ基を意味する。ここで、シラノール基およびアルコキシシリル基は、組成物を用いて硬化膜を形成させるときに硬化反応を促進する作用があるほか、後述するケイ素含有化合物との反応にも寄与するものと考えられている。このため、ポリシロキサンはこれらの基を有することが好ましい。

【0031】

本発明において用いられるポリシロキサンは、その構造は特に制限されず、目的に応じて任意のものから選択することができる。ポリシロキサンの骨格構造は、ケイ素原子に結合している酸素数に応じて、シリコーン骨格(ケイ素原子に結合する酸素原子数が2)、シルセスキオキサン骨格(ケイ素原子に結合する酸素原子数が3)、およびシリカ骨格(ケイ素原子に結合する酸素原子数が4)に分類できる。本発明においては、これらのいずれであってもよい。ポリシロキサン分子が、これらの骨格構造の複数の組み合わせを含んだものであってもよい。

【0032】

また、有機ポリシロキサンを用いる場合、それに含まれる置換基は本発明の効果を損なわない限り任意のものから選択することができる。このような置換基としては、シロキサ

ン構造を構成するSi-O結合を含まない置換基、具体的にはアルキル基、ヒドロキシアルキル基、およびアリール基、およびこれらの基の水素原子が不飽和炭化水素基に置換された基などが挙げられる。

【0033】

なお、本発明の効果を損なわない範囲で、シラノール基またはアルコキシシリル基以外の反応性基、例えばカルボキシル基、スルホニル基、アミノ基などがシロキサン樹脂に含まれてもよいが、これらの反応性基は一般に塗布組成物の保存安定性を劣化させる傾向にあるため、少ないことが好ましい。具体的にはケイ素原子に結合している水素または置換基の総数に対して、10mol%以下であることが好ましく、全く含まれないことが特に好ましい。

10

【0034】

また、本発明による組成物は、基材上に塗布、像露光、および現像によって硬化膜を形成させるためのものである。このため、露光された部分と未露光の部分とで溶解性に差異が発生することが必要である。本発明においては露光された部分で硬化反応が起こり、現像液に不溶性となることで像が形成される。したがって、未露光部分における被膜は現像液に対して一定以上の溶解性を有するべきである。シラノール基やアルコキシシリル基を含むポリシロキサンは、水酸化テトラメチルアンモニウム（以下、TMAHということがある）水溶液が1%以下の低濃度の場合、表面難溶化層の形成により測定が困難になる為、2.38% TMAH水溶液を基準として測定するのが好ましく、プリベーク後の被膜の2.38% TMAH水溶液への溶解速度が50 /秒以上であれば露光-現像によるネガ型感光性組成物に適用が可能であると考えられる。従って、本発明におけるポリシロキサンについては、2.38% TMAH水溶液に対する溶解速度を基準としている。しかし、形成される被膜の膜厚や現像条件によって要求される溶解性が異なるので、現像条件に応じたポリシロキサンとアルカリ可溶性樹脂を適切に選択すべきである。組成物に含まれる感光剤の種類や添加量により異なるが、例えば、膜厚が0.1~10μm(1,000~100,000)であれば、本発明による組成物に使用される現像液に対する溶解速度は50~5,000 /秒が好ましい。

20

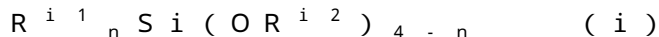
【0035】

このポリシロキサンは、シラン化合物を、酸性または塩基性触媒の存在下で加水分解させ、縮合させて得ることができる。

30

【0036】

原料として用いられるシラン化合物は、任意のものを用いることができるが、例えば下記一般式(i)で表されるものを用いることができる。



式中、

R^{i1} は、任意のメチレンが酸素で置き換えられてもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、または炭素数6~20で任意の水素がフッ素で置き換えられてもよいアリール基を表し、ここで、前記アルキル基またはアリール基は、任意の水素がフッ素、アクリル基またはエポキシ基で置換されていてもよく、

R^{i2} は、水素または炭素数1~10のアルキル基、好ましくは炭素数1~6のアルキル基であり、

40

nは0~2である。

【0037】

一般式(i)において、 R^{i1} としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、n-デシル基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、シクロヘキシル基、フェニル基、およびトリル基などが挙げられる。特に R^{i1} がメチル基の化合物は、原料が入手しやすく、硬化後の膜硬度が高く、高い薬品耐性を有するため好ましい。また、 R^{i1} がフェニル基の化合物は、当該ポリシロキサンの溶剤への溶解度を高め、硬化膜がひび割れしにくくなるため、好ましい。また、 R^{i1} がアクリル基またはエポ

50

キシ基の化合物は、樹脂間や樹脂と架橋剤の間の架橋密度を向上させるため、ち密かつ均一な膜形成に寄与するので好ましい。

【0038】

一方、一般式(i)において、 R^{i2} としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基などが挙げられる。一般式(i)において、 R^{i2} は複数含まれるが、それぞれの R^{i2} は、同じでも異なってもよい。

【0039】

上記一般式(i)で示されるトリアルコキシシラン化合物の具体例としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリ*n*-ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリ*n*-ブトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ヘキシルトリメトキシシラン、*n*-ヘキシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロ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-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、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等が挙げられる。

これらの中で、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-グリシド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メトキシシランは、入手しやすく好ましい化合物である。

【0040】

また、上記一般式(i)で示されるテトラアルコキシシラン化合物の具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどが挙げられ、その中でも、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどは反応性が高く、好ましい。

【0041】

また、上記一般式(i)で示されるジアルコキシシラン化合物の具体例としては、例えば、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジプロポキシシラン、ジブトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルジメトキシメチルシラン、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、3-アミノプロピルジメトキシメチルシラン、(3-クロロプロピル)ジエトキシ(メチル)シラン、(3-クロロプロピル)ジメトキシ(メチル)シラン、シクロヘキシル(ジメトキシ)メチルシラン、ジシクロペンチル(ジメトキシ)シラン、ジエトキシジメチルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、ジエトキシ(3-グリシジロキシプロピル)メチルシラン、ジエトキシ(メチル)フェニルシラン、ジエトキシメチルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジメトキシジ-パラ-トシルシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、ジメトキシ(メチル)シラン、ジメトキシメチルビニルシラン、3-メルカプトプロピル(ジメトキシ)メチルシランなどが挙げられ、その中でも、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、ジエトキシ(メチル)フェニルシラン、ジエトキシメチルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、ジメトキシメチルビニルシランなどが好ましい。

【0042】

ポリシロキサンの製造に用いられるシラン化合物は、1種類であっても、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。架橋密度を上げる場合にはシラン化合物としてテトラアルコ

10

20

30

40

50

キシシランを組み合わせればよい。ポリシロキサンの原料としてテトラアルコキシシランを用いる場合には、その配合比はアルコキシシランの総モル数に対して、0.1～40モル%であることが好ましく、1～30モル%であることがより好ましい。

また、ポリシロキサンの原料として、トリアルコキシシランおよび/またはテトラアルコキシシランに、必要に応じて、ジアルコキシシランを組み合わせることもできる。ただし、高温耐性が要求される用途では、シラン化合物の総モル数に対して、ジアルコキシシランのモル数の比率が70モル%以下であることが好ましく、40モル%以下であることがより好ましい。

【0043】

ポリシロキサンは、例えば、有機溶媒、塩基性触媒、および水からなる反応溶媒に、シラン化合物またはシラン化合物の混合物を滴下し、加水分解および縮合反応をさせ、必要に応じて中和や洗浄による精製、また濃縮を行った後、必要に応じて反応溶媒を所望の有機溶媒に置換することで製造することができる。

10

【0044】

反応溶媒に使用する有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、トルエン、キシレン、ベンゼンなどの炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエチルアセテートなどのエステル系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、1,3-ジプロパノールなどのアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独もしくは複数を組み合わせて使用することができる。また、有機溶媒の使用量は、一般にシラン化合物の混合液の0.1～10質量倍であり、0.5～2質量倍が好ましい。

20

【0045】

加水分解および縮合反応を実施する反応温度は一般に0～200℃であり、10～60℃が好ましい。このとき、滴下するシラン化合物の温度と反応溶媒の温度が同じでも異なってもよい。反応時間は、シラン化合物の種類などによっても異なるが、通常は数十分～数十時間であり、好ましくは30分以上である。加水分解および縮合反応における各種条件は、反応スケール、反応容器の大きさ、形状などを考慮して、例えば、塩基性触媒量、反応温度、反応時間などを設定することによって、目的とする用途に適した物性を得ることができる。

30

【0046】

塩基性触媒としては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノ基を有するアルコキシシラン等の有機塩基、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基、陰イオン交換樹脂やテトラブ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、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の4級アンモニウム塩等が挙げられる。触媒量はシラン化合物の混合物に対して0.0001～10モル倍が好ましい。このような塩基触媒を用いて合成されたポリシロキサンは、150℃以上の温度をかけると硬化が速やかに始まり、焼成後もパターンだれを起こすことなく綺麗な形状を維持することができるという特徴がある。

40

【0047】

加水分解度は反応溶媒に添加する水の添加量により調整することができる。一般に、シラン化合物の加水分解性アルコキシ基に対し、水を0.01～10モル倍、好ましくは0.1～5モル倍の割合で反応させることが望ましい。水の添加量が上記範囲より少な過ぎると加水分解度が低くなり、組成物の被膜形成が困難となるので好ましくなく、一方、多過ぎるとゲル化を起こし易く、保存安定性が悪くなるので好ましくない。また、使用する水はイオン交換水または蒸留水が好ましい。

【0048】

反応終了後は、酸性化合物を中和剤として用いて反応溶液を中性もしくは弱酸性にして

50

もよい。酸性化合物の例としては、リン酸、硝酸、硫酸、塩酸、またはフッ酸等の無機酸や、酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、乳酸、アクリル酸、シュウ酸、マレイン酸、コハク酸、またはクエン酸の多価カルボン酸およびその無水物、p-トルエンスルホン酸、またはメタンスルホン酸等のスルホン酸等の有機酸が挙げられる。また陽イオン交換樹脂を用いて中和することもできる。

【0049】

中和剤の量は、反応後の反応溶液のpHに応じて、適宜、選択されるが、塩基性触媒に対して、好ましくは0.5~1.5モル倍、より好ましくは1~1.1モル倍である。また、陽イオン交換樹脂を用いる場合には、陽イオン交換樹脂に含まれるイオン基の数が前記範囲内とすることが好ましい。

10

【0050】

中和後の反応溶液を必要性に応じて、洗浄し精製することもできる。洗浄方法は特に限定されないが、例えば中和後の反応溶液に疎水性有機溶剤と必要に応じて水を添加し、攪拌して、ポリシロキサンに有機溶剤を接触させて、少なくともポリシロキサンを疎水性有機溶剤相に溶解させる。このとき疎水性有機溶剤としては、ポリシロキサンを溶解し、水と混和しない化合物を使用する。水と混和しないとは、水と疎水性有機溶剤とを十分混合した後、静置すると、水相及び有機相に分離することを意味する。

【0051】

好ましい疎水性有機溶剤としては、ジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒、酢酸エチルなどのエステル系溶媒、ブタノールなどの水に対し溶解性の乏しいアルコール系溶媒、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒等が挙げられる。洗浄に用いられる疎水性有機溶剤は、反応溶媒として用いられた有機溶媒と同一であってよいし、異なってもよく、また2種類以上を混合して使用してもよい。このような洗浄により、反応過程において使用した塩基性触媒、中和剤、ならびに中和により生成した塩、さらに反応の副生成物であるアルコールや水の大半は水層に含まれ、有機層から実質的に除かれる。洗浄回数は必要性に応じて変更することができる。

20

【0052】

洗浄時の温度は、特に制限されないが、好ましくは0~70、より好ましくは10~60である。また、水相と有機相とを分離する温度もまた、特に限定されないが、好ましくは0~70、分液時間を短縮する観点から、より好ましくは10~60である。

30

【0053】

このような洗浄をすることによって、組成物の塗布性や保存安定性を改良することができる場合がある。

【0054】

洗浄後の反応溶液は、本発明による組成物にそのまま添加することもできるが、必要に応じて濃縮により溶媒や残存する反応の副生成物であるアルコールや水を除去して濃度を変更したり、さらに溶媒を他の溶媒に置換することもできる。濃縮を実施する場合、常圧（大気圧）または減圧下で実施することができ、濃縮度は留出量を制御することで任意に変更できる。濃縮時の温度は一般に30~150であり、好ましくは40~100である。また目的の溶媒組成になるよう適時所望の溶媒を添加しさらに濃縮することで溶媒置換することもできる。

40

【0055】

また、ポリシロキサンの製造には、触媒として酸性触媒を用いることができる。用いることができる酸性触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、多価カルボン酸あるいはその無水物が挙げられる。触媒の添加量は、酸の強さにもよるが、シラン化合物の混合物に対して0.0001~10モル倍が好ましい。

【0056】

ポリシロキサンの製造に酸性触媒を用いた場合、塩基性触媒を使用した場合と同様に、

50

反応終了後に反応溶液を中和してもよい。この場合には、塩基性化合物が中和剤として使用される。中和に用いられる塩基性化合物の例としては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、またはジエタノールアミン、等の有機塩基、水酸化ナトリウム、または水酸化カリウム等の無機塩基、テトラブ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、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウム塩等が挙げられる。陰イオン交換樹脂を用いることもできる。中和剤の量は、塩基性触媒を用いた場合と同様でよい。反応後の反応溶液のpHに応じて、適宜、選択されるが、酸性触媒に対して、好ましくは0.5~1.5モル倍、より好ましくは1~1.1モル倍である。

10

【0057】

以上により本発明の組成物に用いられるポリシロキサンを製造することができる。

【0058】

なお、ポリシロキサンの質量平均分子量は、700~5,000であることが好ましく、1,000~4,000であることがより好ましい。また、ポリシロキサン混合物を用いる場合には、それぞれのポリシロキサンの質量平均分子量が5,000以下であることが好ましい。ここで、質量平均分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフィーによるスチレン換算質量平均分子量である。

【0059】

本発明において、ポリシロキサンは、TMAH水溶液に対して特定の溶解速度を有する。ポリシロキサンのTMAH水溶液に対する溶解速度は、次のように測定する。ポリシロキサンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(以下、PGMEAという)に35質量%になるように希釈し、室温でスターラーで1時間攪拌させながら溶解する。温度 23.0 ± 0.5 、湿度 $50 \pm 5.0\%$ 雰囲気下のクリーンルーム内で、調製したポリシロキサン溶液を4インチ、厚さ $525 \mu\text{m}$ のシリコンウエハ上にピペットを用い1ccシリコンウエハの中央部に滴下し、 $2 \pm 0.1 \mu\text{m}$ の厚さになるようにスピニングし、その後100のホットプレート上で90秒間加熱することにより溶剤を除去する。分光エリプソメーター(J. A. Woolam社製)で、塗布膜の膜厚測定を行う。

20

【0060】

次に、この膜を有するシリコンウエハを、 23.0 ± 0.1 に調整された、2.38%のTMAH水溶液100mlを入れた直径6インチのガラスシャーレ中に静かに浸漬後、静置して、被膜が消失するまでの時間を測定した。溶解速度は、ウエハ端部から10mm内側の部分の膜が消失するまでの時間で除して求める。溶解速度が著しく遅い場合は、ウエハをTMAH水溶液に一定時間浸漬した後、200のホットプレート上で5分間加熱することにより溶解速度測定中に膜中に取り込まれた水分を除去した後、膜厚測定を行い、浸漬前後の膜厚変化量を浸漬時間で除することにより溶解速度を算出する。上記測定法を5回繰り返し、得られた値の平均をポリシロキサンの溶解速度とする。

30

【0061】

(III)(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上含む化合物

40

本発明による組成物は(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上含む化合物(以下、簡単のために(メタ)アクリロイルオキシ基含有化合物またはアクリルモノマーということがある)から選択される架橋剤を含んでなる。

【0062】

ここで、(メタ)アクリロイルオキシ基とは、アクリロイルオキシ基およびメタクリロイルオキシ基の総称である。この化合物は、前記ポリシロキサンおよび前記アルカリ可溶性樹脂などと反応して架橋構造を形成することができる化合物である。ここで架橋構造を形成するために、反応性基であるアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を2つ以上含む化合物が必要であり、より高次の架橋構造を形成するために3つ以上のアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を含むことが好ましい。

50

【0063】

このような(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上含む化合物としては、()2つ以上の水酸基を有するポリオール化合物と、()2つ以上の(メタ)アクリル酸と、が反応したエステル類が好ましく用いられる。このポリオール化合物()としては、飽和または不飽和脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ヘテロ環炭化水素、1級、2級、または3級アミン、エーテルなどを基本骨格とし、置換基として2つ以上の水酸基を有する化合物が挙げられる。このポリオール化合物は、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の置換基、例えばカルボキシ基、カルボニル基、アミノ基、エーテル結合、チオール基、チオエーテル結合などを含んでいてもよい。

【0064】

好ましいポリオール化合物としては、アルキルポリオール、アリールポリオール、ポリアルカノールアミン、シアヌル酸、またはジペンタエリスリトールなどが挙げられる。ここで、ポリオール化合物()が3個以上の水酸基を有する場合、すべての水酸基がメタ(アクリル酸)と反応している必要は無く、部分的にエステル化されていてもよい。すなわち、このエステル類は未反応の水酸基を有していてもよい。このようなエステル類としては、トリス(2-アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ(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、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,10-デカンジオールジアクリレート、ビス(アクリロイルオキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2.6}]デカンなどが挙げられる。これらのうち、反応性および架橋可能基の数の観点から、トリス(2-アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ビス(アクリロイルオキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2.6}]デカンおよびジペンタエリスリトールヘキサアクリレートが好ましい。また、形成されるパターンの形状を調整するために、これらの化合物を2種類以上組み合わせることもできる。具体的には、(メタ)アクリロイルオキシ基を3つ含む化合物と(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ含む化合物を組み合わせることができる。

【0065】

このような化合物は、反応性の観点から相対的にポリシロキサンまたはアルカリ可溶性樹脂よりも小さい分子であることが好ましい。このために、分子量が2,000以下であることが好ましく、1,500以下であることが好ましい。

【0066】

この(メタ)アクリロイルオキシ基含有化合物の配合量は、用いられるポリマーやアクリロイルオキシ基含有化合物の種類などに応じて調整されるが、樹脂との相溶性の観点から、ポリシロキサンおよびアルカリ可溶性樹脂の総質量100質量部に対して3~80質量部であることが好ましい。また、これらのアクリロイルオキシ基含有化合物は、単独で用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0067】

(IV)特定の構造を有するシリコン誘導体、またはエポキシ基を2つ以上含む化合物
本発明による組成物は、一般式(A)で表されるシリコン誘導体(以下、簡単のために、シリコン誘導体とよぶことがある)、およびエポキシ基を2つ以上含む化合物のうち、いずれかまたは両方を含んでなる。

【0068】

(i)特定の構造を有するシリコン誘導体

このシリコン誘導体は、被膜表面の保護機能を有するため、パターン形成後、後工程で使用される薬液から被膜を保護する役割を果たし、パターンが過剰に浸食されないように調整する機能を発揮するものと考えられている。

10

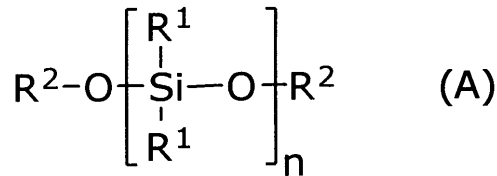
20

30

40

50

【化2】



式中、

R¹ および R² は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状アルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、エポキシ基、(メタ)アクリル基、メルカプト基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、およびイソシアヌレート基からなる群から選択される基であり、ここで前記アルキル基またはアリール基は、エポキシ基、(メタ)アクリル基、メルカプト基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、およびイソシアヌレート基からなる群から選択される基で置換されていてもよく、かつ

n は、1 ~ 20 の整数である。

【0069】

R¹ としては、例えば、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基、エポキシ基、(メタ)アクリル基、メルカプト基、カルボキシル基、ヒドロキシアセチル基、メトキシメチル基、トリメトキシシリル基またはイソシアヌレート基が好ましい。より好ましくは、メチル基、フェニル基またはエポキシ基、(メタ)アクリル基、である。

【0070】

R² としては、メチル基、エチル基が好ましい。

【0071】

シリコーン誘導体としては、ジエトキシジフェニルシラン、ジエトキシ(メチル)フェニルシラン、ジエトキシメチルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、およびジメトキシメチルビニルシランからなる群から選択されるモノマーから合成されるものが好ましい。

【0072】

シリコーン誘導体は、分子量が大きすぎると、組成物中に含まれるポリシロキサンとの相溶性が乏しくなり、必要質量部加えると塗布表面にムラが生じることがある。また、現像液に対する溶解性を低下させ、現像残渣が生じることがある。このため、質量平均分子量は、5,000 以下であることが好ましく、4,000 以下であることがより好ましい。なお、例えばシリコーン誘導体がオリゴマーである場合、そのオリゴマーは、質量平均分子量が10,000 以下であるようなものが好ましい。

【0073】

(ii) エポキシ基を2つ以上含む化合物

エポキシ基を2つ以上含む化合物(以下、簡単のためにエポキシ基含有化合物ということがある)は、特に限定されない。ここで、エポキシ基は、グリシジルオキシ基、グリシジルアミノ基、グリシジルエステル基などに包含されるものであってよいが、グリシジルオキシ基に含まれる場合が好ましい。すなわち、本発明において、エポキシ基を2つ以上含む化合物は、グリシジルオキシ基を2つ以上含む化合物であることが好ましい。本発明において、エポキシ基含有化合物は、架橋構造を形成するために、反応性基であるエポキシ基を2つ以上含む化合物が必要であり、より高次の架橋構造を形成するために3つ以上のエポキシ基を含むことが好ましい。さらに、多価フェノール骨格もつことが耐熱性向上の理由から好ましい。また、エポキシ基含有化合物の質量平均分子量は、700 以下であることが好ましい。この分子量が小さいほど、組成物としての相溶性が向上し均一に分散するからである。

本明細書では、エポキシ基含有化合物は、前記(III)に分類されるものを含まないものをいう。

10

20

30

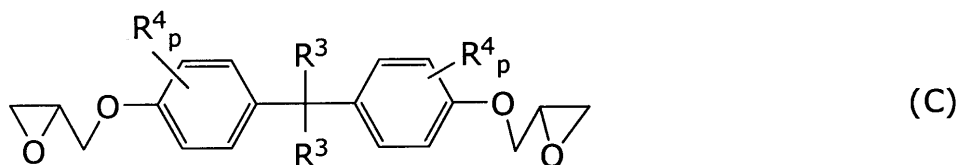
40

50

【0074】

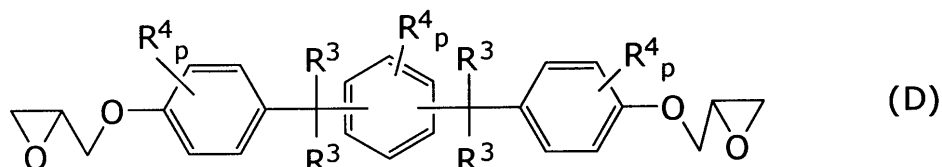
エポキシ基含有化合物は、特に限定されないが、以下の一般式(C)または(D)で表されるものが好ましい。

【化3】



10

【化4】



式中、

R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、フッ化アルキル基、カルボキシアルキル基、グリシジルオキシアリール基、グリシジルオキシアリールアルキル基、グリシジルオキシアリールアルキルアリール基であり、同一の炭素に結合する2つの R^3 は相互に結合して、シクロアルキル環、または縮合多環炭化水素環を形成してもよく、

20

R^4 は、それぞれ独立に、グリシジルオキシアリールアルキル基、またはアルキル基であり、

p は、0 ~ 4の整数である。

【0075】

ここで、 R^3 は、好ましくは炭素数1 ~ 8のアルキル基、炭素数6 ~ 10のアリール基、カルボキシ基、炭素数1 ~ 3のフッ化アルキル基、炭素数2 ~ 4のカルボキシアルキル基、炭素数6 ~ 13のグリシジルオキシアリール基、炭素数9 ~ 15のグリシジルオキシアリールアルキル基、炭素数15 ~ 25のグリシジルオキシアリールアルキルアリール基である。

30

R^3 がシクロアルキル環である場合、炭素数は6 ~ 8であることが好ましく、縮合多環炭化水素環を形成する場合は、炭素数が10 ~ 15であることが好ましい。また、シクロアルキル基または縮合多環炭化水素環は、グリシジルオキシアリール基を含む基により置換されていてもよい。

R^4 は、好ましくは、炭素数9 ~ 13のグリシジルオキシアリールアルキル基、または炭素数1 ~ 8のアルキル基である。

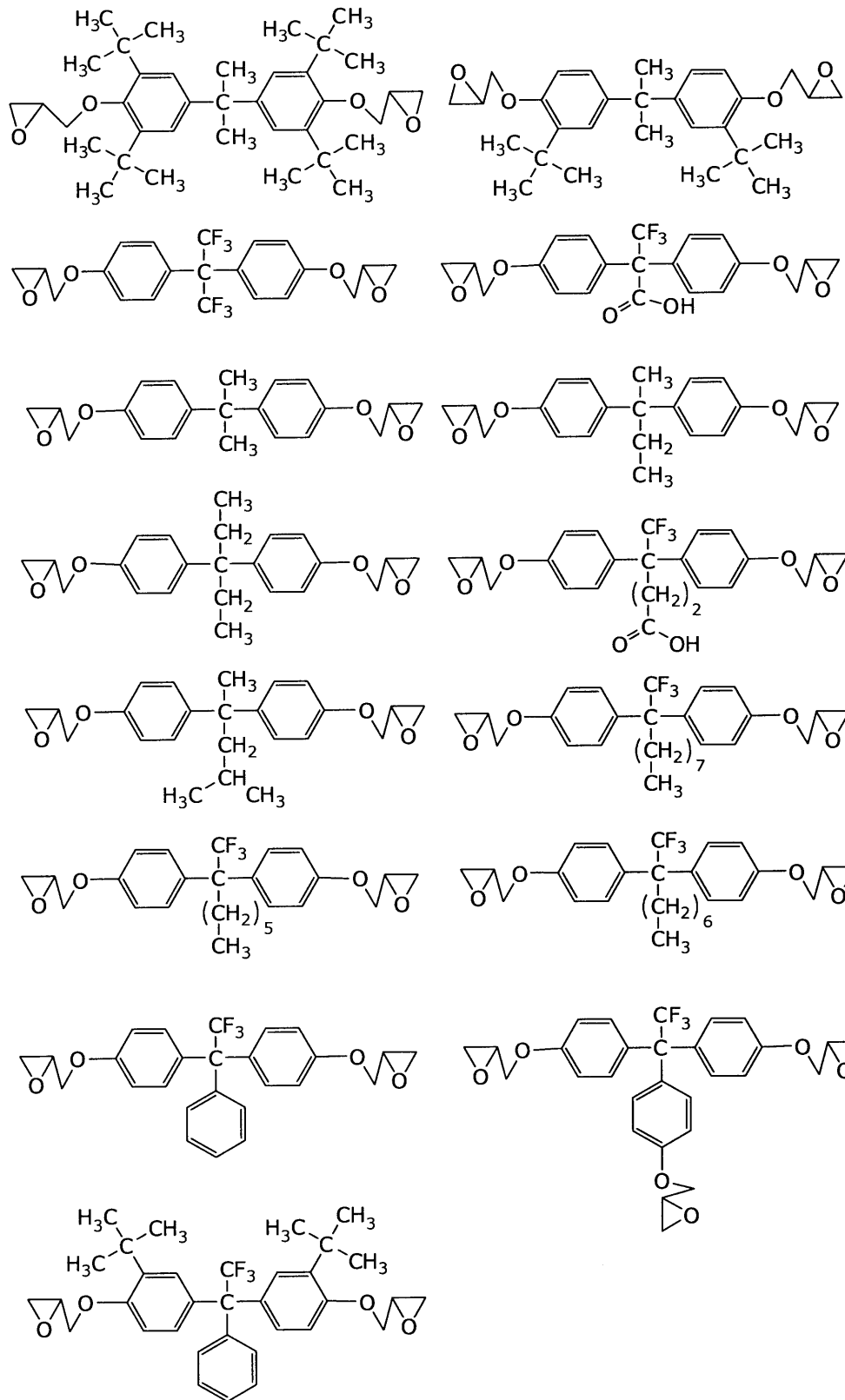
p は、好ましくは0 ~ 2である。

【0076】

上述の一般式で表される具体的な化合物としては、例えば以下のものが挙げられる。

40

【化 5 - 1】



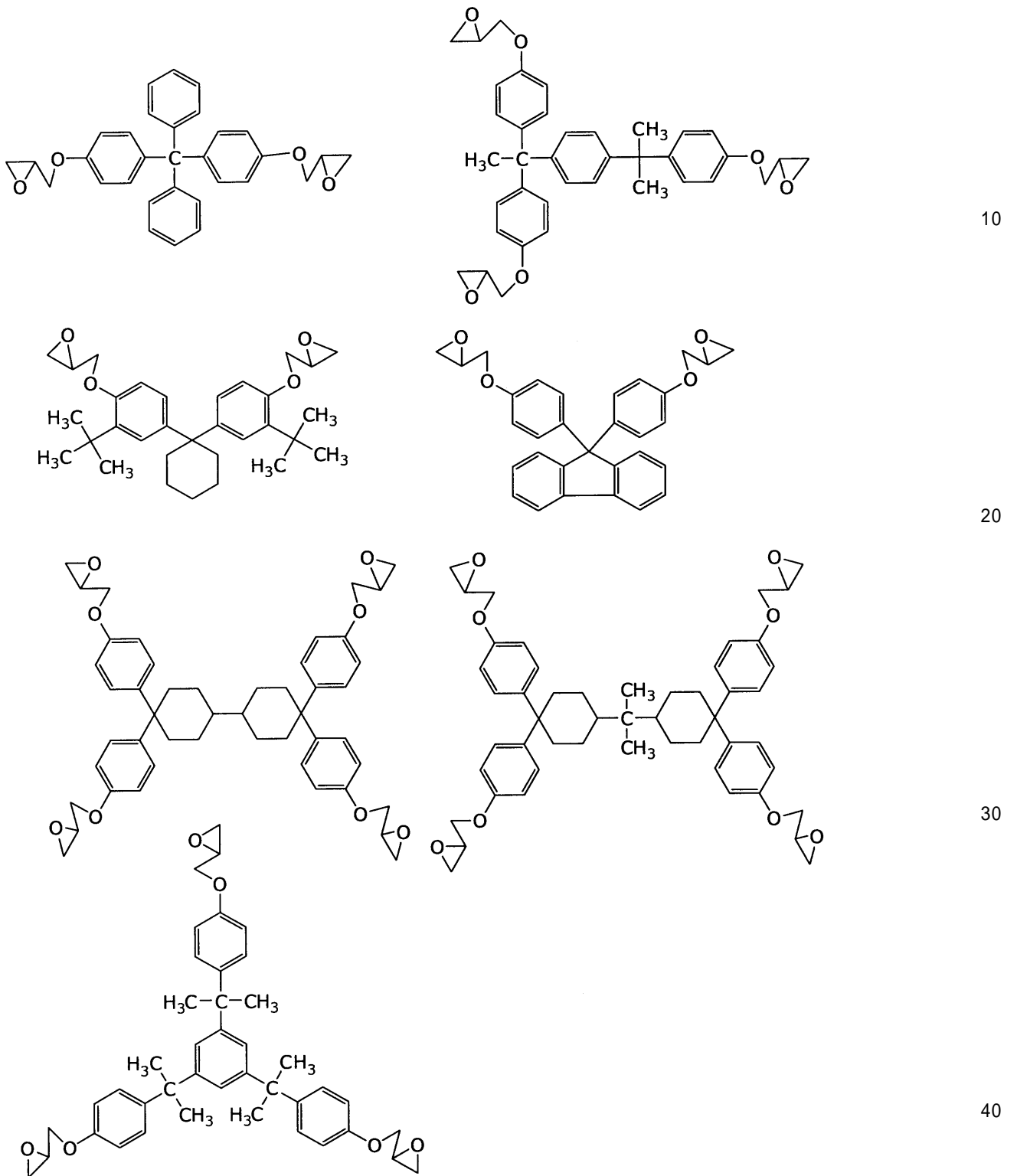
10

20

30

40

【化5-2】



【0077】

シリコン誘導体またはエポキシ基含有化合物は、それぞれ単独または複数を組み合わせて使用することができ、その添加量の総質量はポリシロキサンおよびアルカリ可溶性樹脂の総質量100質量部に対して、1～70質量部とすることが好ましく、5～30質量部とすることがさらに好ましい。

また、シリコン誘導体とエポキシ基含有化合物の両方を含む場合、エポキシ基含有化

合物により樹脂架橋を強固にし、シリコン誘導体によりパターンを保護する役割を果たすので、好ましい。

【0078】

(V) 重合開始剤

本発明による組成物は重合開始剤を含んでなる。この重合開始剤は、放射線により酸、塩基またはラジカルを発生する重合開始剤と、熱により酸、塩基またはラジカルを発生する重合開始剤とがある。本発明においては、放射線照射直後から反応が開始され、放射線照射後、現像工程前に行われる再加熱の工程を省くことができるため、プロセスの短縮、コスト面において、前者が好ましく、より好ましくは光ラジカル発生剤が好ましい。

【0079】

光ラジカル発生剤は、パターンの形状を強固にしたり、現像のコントラストをあげることで解像度を改良することができる。本発明に用いられる光ラジカル発生剤は、放射線を照射するとラジカルを放出する光ラジカル発生剤である。ここで、放射線としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、電子線、 γ 線、または α 線等を挙げることができる。

【0080】

光ラジカル発生剤の添加量は、光ラジカル発生剤が分解して発生する活性物質の種類、発生量、要求される感度・露光部と未露光部との溶解コントラストにより最適量は異なるが、ポリシロキサンおよびアルカリ可溶性樹脂の総質量100質量部に対して、好ましくは0.001~30質量部であり、さらに好ましくは0.01~10質量部である。添加量が0.001質量部より少ないと、露光部と未露光部との溶解コントラストが低すぎて、添加効果を有さないことがある。一方、光ラジカル発生剤の添加量が30質量部より多い場合、形成される被膜にクラックが発生したり、光ラジカル発生剤の分解による着色が顕著になることがあるため、被膜の無色透明性が低下することがある。また、添加量が多くなると熱分解により硬化物の電気絶縁性の劣化やガス放出の原因となって、後工程の問題になることがある。さらに、被膜の、モノエタノールアミン等を主剤とするようなフォトレジスト剥離液に対する耐性が低下することがある。

【0081】

前記光ラジカル発生剤の例として、アゾ系、過酸化系、アシルホスフィンオキシド系、アルキルフェノン系、オキシムエステル系、チタノセン系開始剤が挙げられる。その中でもアルキルフェノン系、アシルホスフィンオキシド系、オキシムエステル系開始剤が好ましく、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-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、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)-1-ブタノン、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルフォリニル)フェニル]-1-ブタノン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、1,2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(オ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。

【0082】

(VI) 溶剤

本発明による組成物は溶剤を含んでなる。この溶剤は、前記ポリシロキサン、前記アルカリ可溶性樹脂、前記(メタ)アクリロイルオキシ基含有化合物、前記シリコン誘導体または前記エポキシ基を有する化合物、前記重合開始剤および必要に応じて添加される添加剤を均一に溶解または分散させるものであれば特に限定されない。本発明に用いることができる溶剤の例としては、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

10

20

30

40

50

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ブチルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル類、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ジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどのジエチレングリコールジアルキルエーテル類、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、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プロピ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、ベンゼン、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、アセトン、メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類、乳酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチルなどのエステル類、 γ -ブチロラクトンなどの環状エステル類などが挙げられる。これらのうち、入手容易性、取扱容易性、およびポリマーの溶解性などの観点から、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類またはエステル類と、アルキル基の炭素数4または5の直鎖または分岐鎖を有するアルコール類とを用いることが好ましい。

塗布性、貯蔵安定性の観点から、アルキル基の炭素数4または5の直鎖または分岐鎖を有するアルコール類が溶剤の5～80%含有することが好ましい。

【0083】

本発明による組成物の溶剤含有率は、組成物を塗布する方法などに応じて任意に調整できる。例えば、スプレーコートによって組成物を塗布する場合は、組成物のうちの溶剤の割合が90質量%以上とすることもできる。また、大型基板の塗布で使用されるスリット塗布では通常60質量%以上、好ましくは70質量%以上である。本発明の組成物の特性は、溶剤の量により大きく変わるものではない。

【0084】

本発明による組成物は、前記した(I)～(VI)を必須とするものであるが、必要に応じて更なる化合物を組み合わせることができる。これらの組み合わせることができる材料について説明すると以下の通りである。なお、組成物全体に占める(I)～(VI)以外の成分は、全体の質量に対して、着色剤を添加する場合は60%以下が好ましく、より好ましくは50%以下、着色剤を添加しない場合は40%以下が好ましく、より好ましくは30%以下である。

【0085】

(VII) 添加剤

本発明による組成物は、必要に応じて、その他の添加剤を含んでもよい。このような添加剤としては、更なる架橋剤、現像液溶解促進剤、スカム除去剤、密着増強剤、重合阻害剤、消泡剤、界面活性剤、増感剤、硬化剤または着色剤などが挙げられる。

【0086】

また、本発明による組成物には、必要に応じて更なる架橋剤を添加することができる。ここで、更なる架橋剤とは、前記(III)および(IV-B)に分類されるものではないが、反応によって架橋構造を形成するものをいう。

【0087】

更なる架橋剤の例としては、メチロール基、アルコキシメチル基などを持つメラミン化合物、イソシアネート化合物等が挙げられる。

前記更なる架橋剤の具体例のうち、メラミン化合物を具体的に例示すると、イミノ基、メチロール基およびメトキシメチル基等を有しているニカラックMW 390、ニカラックMW 100LM、ニカラックMX 750LM、ニカラックMX 270、ニカラックMX 280等が挙げられる。

イソシアネート化合物としては、KBM-9659、X-12-9659またはKBM-585（商品名、信越化学工業株式会社製）が挙げられる。また、これらの構造を含む

10

20

30

40

50

重合体、またはこれらの構造の一部がシリコン基により置換された重合体も好ましいものである。シラン化合物以外にも、カレンズA O I、カレンズM O I - B M、カレンズM O I - B P、カレンズB E I（いずれも商標名、昭和電工株式会社製）、他、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサジイソシアネートなどが挙げられる。

【0088】

更なる架橋剤の添加量は、ポリシロキサンおよびアルカリ可溶性樹脂の総質量100部に対して、0～50部、好ましくは2～50部、より好ましくは5～20部であり、5部以上であれば、十分な解像性の向上が得られ、50部以下であれば、パターン間がつながって解像度が低下する恐れが少ない。また、複数種を混合して使用できる。

【0089】

現像液溶解促進剤、またはスカム除去剤は、形成される被膜の現像液に対する溶解性を調整し、また現像後に基板上にスカムが残留するのを防止する作用を有するものである。このような添加剤として、クラウンエーテルを用いることができる。クラウンエーテルとして、最も単純な構造を有するものは、一般式 $(-CH_2-CH_2-O-)_n$ で表されるものである。本発明において好ましいものは、これらのうち、 n が4～7のものである。クラウンエーテルは、環を構成する原子総数を x 、そのうちに含まれる酸素原子数を y として、 x -クラウン- y -エーテルと呼ばれることがある。本発明においては、 $x=12$ 、 15 、 18 、または 21 、 $y=x/3$ であるクラウンエーテル、ならびにこれらのベンゾ縮合物およびシクロヘキシル縮合物からなる群から選択されるものが好ましい。より好ましいクラウンエーテルの具体例は、21-クラウン-7エーテル、18-クラウン-6-エーテル、15-クラウン-5-エーテル、12-クラウン-4-エーテル、ジベンゾ-21-クラウン-7-エーテル、ジベンゾ-18-クラウン-6-エーテル、ジベンゾ-15-クラウン-5-エーテル、ジベンゾ-12-クラウン-4-エーテル、ジシクロヘキシル-21-クラウン-7-エーテル、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6-エーテル、ジシクロヘキシル-15-クラウン-5-エーテル、およびジシクロヘキシル-12-クラウン-4-エーテルである。本発明においては、これらのうち、18-クラウン-6-エーテル、15-クラウン-5-エーテルから選択されるものが最も好ましい。その添加量はポリシロキサンおよびアルカリ可溶性樹脂の総質量100質量部に対して、0.05～15質量部が好ましく、さらに0.1～10質量部が好ましい。

【0090】

密着増強剤は、本発明による組成物を用いて硬化膜を形成させたときに、焼成後にかかる応力によりパターンが剥がれることを防ぐ効果を有する。密着増強剤としては、イミダゾール類やシランカップリング剤などが好ましく、イミダゾール類では、2-ヒドロキシベンゾイミダゾール、2-ヒドロキシエチルベンゾイミダゾール、ベンゾイミダゾール、2-ヒドロキシイミダゾール、イミダゾール、2-メルカプトイミダゾール、2-アミノイミダゾールが好ましく、2-ヒドロキシベンゾイミダゾール、ベンゾイミダゾール、2-ヒドロキシイミダゾール、イミダゾールが特に好ましく用いられる。

【0091】

重合阻害剤としては、ニトロン、ニトロキシドラジカル、ヒドロキノン、カテコール、フェノチアジン、フェノキサジン、ヒンダードアミン及びこれらの誘導体の他、紫外線吸収剤を添加することが出来る。その中でもメチルヒドロキノン、カテコール、4-*t*-ブチルカテコール、3-メトキシカテコール、フェノチアジン、クロルプロマジン、フェノキサジン、ヒンダードアミンとして、T I N U V I N 144、292、5100（B A S F社製）、紫外線吸収剤として、T I N U V I N 326、328、384-2、400、477（B A S F社製）が好ましい。これらは単独または複数を組み合わせて使用することができ、その添加量はポリシロキサンおよびアルカリ可溶性樹脂の総質量100質量部に対して、0.01～20質量部とすることが好ましい。

【0092】

消泡剤としては、アルコール（ $C_{1\sim 18}$ ）、オレイン酸やステアリン酸等の高級脂肪酸、グリセリンモノラウレート等の高級脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール（P

10

20

30

40

50

EG) (Mn 200 ~ 10,000)、ポリプロピレングリコール (PPG) (Mn 200 ~ 10,000) 等のポリエーテル、ジメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、フルオロシリコンオイル等のシリコン化合物、および下記に詳細を示す有機シロキサン系界面活性剤が挙げられる。これらは単独または複数を組み合わせて使用することができ、その添加量はポリシロキサンおよびアルカリ可溶性樹脂の総質量 100 質量部対して、0.1 ~ 3 質量部とすることが好ましい。

【0093】

また、本発明による組成物には、必要に応じ界面活性剤を含んでもよい。界面活性剤は、塗布特性、現像性等の向上を目的として添加される。本発明で使用することのできる界面活性剤としては、例えば非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられる。

10

【0094】

上記非イオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、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オレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類やポリオキシエチレン脂肪酸ジエステル、ポリオキシ脂肪酸モノエステル、ポリオキシエチレンポリオキシピロピレンブロックポリマー、アセチレンアルコール、アセチレングリコール、アセチレンアルコールのポリエトキシレート、アセチレングリコールのポリエトキシレートなどのアセチレングリコール誘導体、フッ素含有界面活性剤、例えばフロラード (商品名、住友スリーエム株式会社製)、メガファック (商品名、DIC株式会社製)、スルフロン (商品名、旭硝子株式会社製)、または有機シロキサン界面活性剤、例えばKP341 (商品名、信越化学工業株式会社製) などが挙げられる。前記アセチレングリコールとしては、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールなどが挙げられる。

20

【0095】

またアニオン系界面活性剤としては、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸のアンモニウム塩または有機アミン塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸のアンモニウム塩または有機アミン塩、アルキルベンゼンスルホン酸のアンモニウム塩または有機アミン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸のアンモニウム塩または有機アミン塩、アルキル硫酸のアンモニウム塩または有機アミン塩などが挙げられる。

30

【0096】

さらに両性界面活性剤としては、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、ラウリル酸アミドプロピルヒドロキシスルホンベタインなどが挙げられる。

【0097】

これら界面活性剤は、単独でまたは2種以上混合して使用することができ、その配合量は、本発明による組成物に対し、通常50 ~ 10,000 ppm、好ましくは100 ~ 8,000 ppmである。

40

【0098】

また、本発明による組成物には、必要に応じ増感剤を添加することができる。本発明による組成物で好ましく用いられる増感剤としては、クマリン、ケトクマリンおよびそれらの誘導体、チオピリリウム塩、アセトフェノン類等、具体的には、p-ビス(o-メチルスチリル)ベンゼン、7-ジメチルアミノ-4-メチルキノロン-2、7-アミノ-4-メチルクマリン、4,6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-ピリジルメチルヨージド、7-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、2,3,5,6-1H,4H-テトラヒドロ-8-メチルキノリジノ-<9,9a,1-gh>クマリン、7-ジエチルアミノ-4-トリ

50

フルオロメチルクマリン、7-ジメチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、7-アミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、2,3,5,6-1H,4H-テトラヒドロキノリジノ-<9,9a,1-gh>クマリン、7-エチルアミノ-6-メチル-4-トリフルオロメチルクマリン、7-エチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、2,3,5,6-1H,4H-テトラヒドロ-9-カルボエトキシキノリジノ-<9,9a,1-gh>クマリン、3-(2'-N-メチルベンズイミダゾリル)-7-N,N-ジエチルアミノクマリン、N-メチル-4-トリフルオロメチルピペリジノ-<3,2-g>クマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-ベンゾチアゾリルエチルヨージド、3-(2'-ベンズイミダゾリル)-7-N,N-ジエチルアミノクマリン、並びに下記化学式で表されるピリリウム塩およびチオピリリウム塩などの増感色素が挙げられる。増感色素の添加により、高圧水銀灯(360~430nm)などの安価な光源を用いたバナーニングが可能となる。その添加量はポリシロキサンおよびアルカリ可溶性樹脂の総質量100質量部に対して、0.05~15質量部が好ましく、さらに0.1~10質量部が好ましい。

10

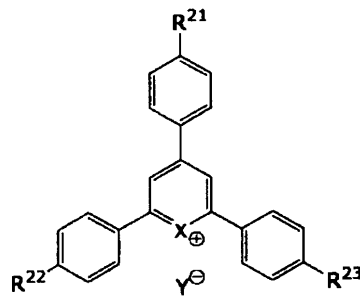
20

30

40

50

【化6】

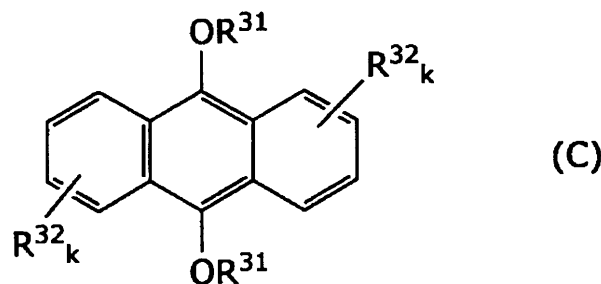


X	R ₁	R ₂	R ₃	Y
S	OC ₄ H ₉	H	H	BF ₄
S	OC ₄ H ₉	OCH ₃	OCH ₃	BF ₄
S	H	OCH ₃	OCH ₃	BF ₄
S	N(CH ₃) ₂	H	H	ClO ₂
O	OC ₄ H ₉	H	H	SbF ₆

【0099】

また、増感剤として、アントラセン骨格含有化合物を用いることもできる。具体的には、下記一般式(C)で表される化合物が挙げられる。

【化7】



式中、R³¹はそれぞれ独立にアルキル基、アラルキル基、アリル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、グリシジル基、およびハロゲン化アルキル基からなる群から選択される置換基を示し、

R^{3 2} はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、スルホン酸基、水酸基、アミノ基、およびカルボアルコキシ基からなる群から選択される置換基を示し、

k はそれぞれ独立に 0、1 ~ 4 から選ばれる整数である。

【0100】

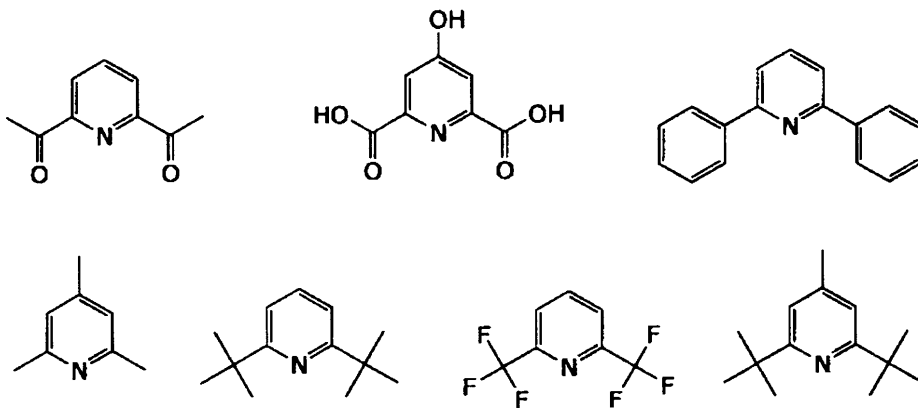
このようなアントラセン骨格を有する増感剤を使用する場合、その添加量はポリシロキサンおよびアルカリ可溶性樹脂の総質量 100 質量部に対して、0.01 ~ 5 質量部が好ましい。

【0101】

また、本発明による組成物には、必要に応じ安定剤を添加することができる。安定剤としては一般に用いられるものから任意に選択して用いることができるが、本発明による組成物においては、芳香族アミンが安定化の効果が高いために好ましい。このような芳香族アミンのうち、ピリジン誘導体が好ましく、特に 2 位および 6 位に比較的嵩高い置換基を有するものが好ましい。具体的には、下記のようなものが挙げられる。

10

【化 8】



20

【0102】

また、本発明による組成物には、必要に応じ硬化剤を添加することができる。硬化剤は、パターンの形状を強固にしたり、現像のコントラストをあげることにより解像度を改良することができる。本発明に用いられる硬化剤としては、放射線を照射すると分解して組成物を光硬化させる活性物質である酸を放出する光酸発生剤、塩基を放出する光塩基発生剤等があげられる。ここで、放射線としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、電子線、線、または線等を挙げることができる。

30

【0103】

硬化剤の添加量は、硬化剤が分解して発生する活性物質の種類、発生量、要求される感度・露光部と未露光部との溶解コントラストにより最適量は異なるが、ポリシロキサンおよびアルカリ可溶性樹脂の総質量 100 質量部に対して、好ましくは 0.001 ~ 10 質量部であり、さらに好ましくは 0.01 ~ 5 質量部である。添加量が 0.001 質量部より少ないと、露光部と未露光部との溶解コントラストが低すぎて、添加効果を有さないことがある。一方、硬化剤の添加量が 10 質量部より多い場合、形成される被膜にクラックが発生したり、硬化剤の分解による着色が顕著になることがあるため、被膜の無色透明性が低下することがある。また、添加量が多くなると熱分解により硬化物の電気絶縁性の劣化やガス放出の原因となって、後工程の問題になることがある。さらに、被膜の、モノエタノールアミン等を主剤とするようなフォトレジスト剥離液に対する耐性が低下することがある。

40

【0104】

前記光酸発生剤の例としては、一般的に使用されているものから任意に選択できるが、例えば、ジアゾメタン化合物、トリアジン化合物、スルホン酸エステル、ジフェニルヨ

50

ドニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、スルホンイミド化合物等が挙げられる。

【0105】

上述のものを含めて、具体的に使用できる光酸発生剤としては、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムメタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルテトラフルオロボレート、4-フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロホスホネート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、トリフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロアルセネート、4-フェニルチオフェニルジフェニル-p-トルエンスルホネート、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミジルトリフレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミジル-p-トルエンスルホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロメタンスルホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロアセテート、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド等を挙げることができる。

10

20

【0106】

また、本発明による組成物には、必要に応じ着色剤を添加することができる。

着色剤としては、公知の種々の無機及び有機着色剤を使用することができるが、耐熱性を高める観点から、無機着色剤を使用することが好ましい。そのような着色剤として、例えば、カーボンブラック、チタン系黒色顔料、酸化鉄顔料および複合金属酸化物顔料などが挙げられる。

30

【0107】

その添加量は、ポリシロキサンおよびアルカリ可溶性樹脂の総質量100質量部に対して、0.1~50質量部が好ましい。0.1質量部より少ないと遮光の効果が十分得られず、50質量部より多いと遮光効果が強く感光材料が感光せず、パターンが得られない場合がある。

【0108】

硬化膜の形成方法

本発明による硬化膜の形成方法は、前記した組成物を基板表面に塗布し、それを加熱硬化することを含んでなるものである。硬化膜の形成方法を工程順に説明すると以下の通りである。

40

【0109】

(1) 塗布工程

まず、前記した組成物を基板に塗布する。本発明における組成物の塗膜の形成は、感光性組成物の塗布方法として従来知られた任意の方法により行うことができる。具体的には、浸漬塗布、ロールコート、パーコート、刷毛塗り、スプレーコート、ドクターコート、フローコート、スピンコート、およびスリット塗布等から任意に選択することができる。また組成物を塗布する基材としては、シリコン基板、ガラス基板、樹脂フィルム等の適当な基材を用いることができる。これらの基材には、必要に応じて各種の半導体素子などが形成されていてもよい。基材がフィルムである場合には、グラビア塗布も利用可能である

50

。所望により塗膜後に乾燥工程を別に設けることもできる。また、必要に応じて塗布工程を1回または2回以上繰り返して、形成される塗膜の膜厚を所望のものとすることができる。

【0110】

(2) プリベーク工程

組成物を塗布することにより、塗膜を形成させた後、その塗膜を乾燥させ、且つ塗膜中の溶剤残存量を減少させるため、その塗膜をプリベーク（前加熱処理）することが好ましい。プリベーク工程は、一般に50～150、好ましくは90～120の温度で、ホットプレートによる場合には10～300秒間、好ましくは30～120秒間、クリーンオープンによる場合には1～30分間実施することができる。

10

【0111】

(3) 露光工程

塗膜を形成させた後、その塗膜表面に光照射を行う。光照射に用いる光源は、パターン形成方法に従来使用されている任意のものを用いることができる。このような光源としては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライド、キセノン等のランプやレーザーダイオード、LED等を挙げることができる。照射光としてはg線、h線、i線などの紫外線が通常用いられる。半導体のような超微細加工を除き、数 μm から数十 μm のパターニングでは360～430nmの光（高圧水銀灯）を使用することが一般的である。中でも、液晶表示装置の場合には430nmの光を使用することが多い。このような場合に、本発明による組成物に増感色素を組み合わせると有利であることは上述した通りである。

20

照射光のエネルギーは、光源や塗膜の膜厚にもよるが、一般に5～2,000 mJ/cm^2 、好ましくは10～1,000 mJ/cm^2 とする。照射光エネルギーが10 mJ/cm^2 よりも低いと十分な解像度が得られないことがあり、反対に2,000 mJ/cm^2 よりも高いと、露光過多となり、ハレーションの発生を招く場合がある。

【0112】

光をパターン状に照射するためには一般的なフォトマスクを使用することができる。そのようなフォトマスクは周知のものから任意に選択することができる。照射の際の環境は、特に限定されないが、一般に周囲雰囲気（大気中）や窒素雰囲気とすればよい。また、基板表面全面に膜を形成する場合には、基板表面全面に光照射すればよい。本発明においては、パターン膜とは、このような基板表面全面に膜が形成された場合をも含むものである。

30

【0113】

(4) 露光後加熱工程

露光後、露光個所に発生した反応開始剤により膜内のポリマー間反応を促進させるため、必要に応じて露光後加熱（Post Exposure Baking）を行うことができる。この加熱処理は、後述する加熱工程（6）とは異なり、塗膜を完全に硬化させるために行うものではなく、現像後に所望のパターンだけが基板上に残し、それ以外の部分が現像により除去することが可能となるように行うものである。したがって、本願発明において必須ではない。

【0114】

露光後加熱を行う場合、ホットプレート、オープン、またはファーンズ等を使用することができる。加熱温度は光照射によって発生した露光領域の酸が未露光領域まで拡散することは好ましくないため、過度に高くするべきではない。このような観点から露光後の加熱温度の範囲としては、40～150が好ましく、60～120が更に好ましい。組成物の硬化速度を制御するため、必要に応じて、段階的加熱を適用することもできる。また、加熱の際の雰囲気は特に限定されないが、組成物の硬化速度を制御することを目的として、窒素などの不活性ガス中、真空下、減圧下、酸素ガス中などから選択することができる。また、加熱時間は、ウエハ面内の温度履歴の均一性がより高く維持するために一定以上であることが好ましく、また発生した酸の拡散を抑制するためには過度に長くないことが好ましい。このような観点から、加熱時間は20秒～500秒が好ましく、40

40

50

秒～300秒がさらに好ましい。

【0115】

(5) 現像工程

露光後、必要に応じて露光後加熱を行ったあと、塗膜を現像処理する。現像の際に用いられる現像液としては、従来、感光性組成物の現像に用いられている任意の現像液を用いることができる。好ましい現像液としては、水酸化テトラアルキルアンモニウム、コリン、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属メタ珪酸塩（水和物）、アルカリ金属リン酸塩（水和物）、炭酸ナトリウム水溶液、アンモニア、アルキルアミン、アルカノールアミン、複素環式アミンなどのアルカリ性化合物の水溶液であるアルカリ現像液が挙げられ、特に好ましいアルカリ現像液は、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、または水酸化ナトリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液である。これらアルカリ現像液には、必要に応じ更にメタノール、エタノールなどの水溶性有機溶剤、あるいは界面活性剤が含まれていてもよい。本発明においては、通常現像液として用いられる2.38質量% TMAH現像液よりも低濃度の現像液を用いて現像することができる。そのような現像液としては、例えば、0.05～1.5質量% TMAH水溶液、0.1～2.5質量%炭酸ナトリウム水溶液、0.01～1.5質量%水酸化カリウム水溶液などが挙げられる。現像時間は、通常10～300秒であり、好ましくは30～180秒である。

10

現像方法も従来知られている方法から任意に選択することができる。具体的には、現像液への浸漬（ディップ）、パドル、シャワー、スリット、キャップコート、スプレーなどの方法挙げられる。この現像によって、パターンを得ることができる、現像液により現像が行われた後には、水洗がなされることが好ましい。

20

【0116】

(6) 加熱工程

現像後、得られたパターン膜を加熱することにより硬化させる。加熱工程に使う加熱装置には、前記した露光後加熱に用いたものと同じものを用いることができる。この加熱工程における加熱温度としては、塗膜の硬化が行える温度であれば特に限定されず、任意に定めることができる。ただし、シラノール基が残存すると、硬化膜の薬品耐性が不十分となったり、硬化膜の誘電率が高くなることがある。このような観点から加熱温度は一般的には相対的に高い温度が選択される。しかしながら、本発明による組成物は相対的に低温での硬化が可能である。具体的には360以下で加熱することで硬化させることが好ましく、硬化後の残膜率を高く保つために、硬化温度は300以下であることがより好ましく、250以下であることが特に好ましい。一方で、硬化反応を促進し、十分な硬化膜を得るために、硬化温度は70以上であることが好ましく、100以上がより好ましく、110以上が特に好ましい。また、加熱時間は特に限定されず、一般に10分～24時間、好ましくは30分～3時間とされる。なお、この加熱時間は、パターン膜の温度が所望の加熱温度に達してからの時間である。通常、加熱前の温度からパターン膜が所望の温度に達するまでには数分から数時間程度要する。

30

【0117】

こうして得られた硬化膜は、優れた透明性、耐薬品性、耐環境性等を達成することができる。例えば120で硬化させた膜の光透過率は95%以上、であり比誘電率も4以下を達成することができる。その後、65、湿度90%の条件下1000時間経過後であっても比誘電率の低下が見られない。このため、従来使用されていたアクリル系材料にはない光透過率、比誘電率、耐薬品性、耐環境性を有しており、フラットパネルディスプレイ（FPD）など、前記したような各種素子の平坦化膜、低温ポリシリコン用層間絶縁膜あるいはICチップ用バッファコート膜、透明保護膜などとして多方面で好適に利用することができる。

40

【0118】

以下に実施例、比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例、比較例により何ら限定されるものではない。

【0119】

50

ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）は、HLC-8220 GPC型高速GPCシステム（商品名、東ソー株式会社製）およびSuper Multipore HZ-N型GPCカラム（商品名、東ソー株式会社製）2本を用いて測定した。測定は、単分散ポリスチレンを標準試料とし、テトラヒドロフランを展開溶媒として、流量0.6ミリリットル/分、カラム温度40の分析条件で行った。

【0120】

<合成例1 ポリシロキサンA（配合比Ph, Me, Q, Ep = 22 : 22 : 22 : 34）の合成>

攪拌機、温度計、冷却管を備えた2Lのフラスコに、イソプロピルアルコール（IPA）400ml、メチルイソブチルケトン100ml、水29gを仕込み、次いで滴下ロートにフェニルトリメトキシシラン（Ph）21.8g、メチルトリメトキシシラン（Me）15.0g、テトラメトキシシラン（Q）22.9g、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（Ep）40.8gの混合溶液を調整した。その混合溶液を10にて前記フラスコ内に滴下し、同温で3時間攪拌した後、その後、無水酢酸275gを系に添加し、40で10時間攪拌した。冷却後、トルエン400ml、水100mlを添加し、2層に分離させ、得られた有機層を減圧下濃縮することで溶媒を除去し、濃縮物に固形分濃度40質量%となるようにPGMEAを添加調整した。得られたポリシロキサンの分子量（ポリスチレン換算）をGPCにて測定したところ、質量平均分子量は $M_w = 2,450$ であった。また、得られた樹脂溶液をシリコンウエハにブリーク後の膜厚が $2\mu\text{m}$ になるようにスピンコーター（MS-A100（ミカサ株式会社製））により塗布し、ブリーク後2.38% TMAH水溶液に対する溶解速度（以下、ADR）を測定したところ、 $10,500$ / 秒であった。

【0121】

<合成例2 ポリシロキサンB（配合比Ph, Me, Q, Ac = 22 : 22 : 22 : 34）の合成>

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（Ep）に代えて、同モル数の3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（Ac）を用いたほかは、合成例1と同様にしてポリシロキサンBを合成した。得られたポリシロキサンBの分子量（ポリスチレン換算）

M_w は $2,180$ 、2.38% TMAH水溶液に対するADRは $1,400$ / 秒であった。

【0122】

<合成例3 ポリシロキサンC（H）（配合比Ph, Me, Q = 50 : 40 : 10）の合成：アルカリ触媒合成>

攪拌機、温度計、冷却管を備えた2Lのフラスコに、25質量% TMAH水溶液39.2g、イソプロピルアルコール（IPA）800ml、水2.0gを仕込み、次いで滴下ロートにフェニルトリメトキシシラン（Ph）39.7g、メチルトリメトキシシラン（Me）34.1g、テトラメトキシシラン（Q）7.6gの混合溶液を調整した。その混合溶液を10にて前記フラスコ内に滴下し、同温で3時間攪拌した後、10% HCl水溶液を加え中和した。中和液にトルエン400ml、水100mlを添加し、2層に分離させ、得られた有機層を減圧下濃縮することで溶媒を除去し、濃縮物に固形分濃度40質量%となるようにPGMEAを添加調整した。得られたポリシロキサンBの分子量（ポリスチレン換算） M_w は $1,400$ であった。また、2.38% TMAH水溶液に対するADRを測定したところ、 $8,000$ / 秒であった。

【0123】

<合成例4 ポリシロキサンD（配合比Ph, Me, Q, Ac, Ep = 22 : 22 : 22 : 27 : 7）の合成>

原料としてフェニルトリメトキシシラン（Ph）、メチルトリメトキシシラン（Me）、テトラメトキシシラン（Q）、アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（Ac）、

10

20

30

40

50

および 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (Ep) を用いて、配合量を調整したほかは、合成例 1 と同様にしてポリシロキサン D を合成した。得られたポリシロキサン D の分子量 (ポリスチレン換算) Mw は 2,570 であった。また、2.38% TMAH 水溶液に対する ADR は 6,200 / 秒であった。

【0124】

< 合成例 5 (ポリシロキサン E (L) の合成 : アルカリ触媒合成) >

TMAH 水溶液を 25.5 g に変更した他は合成例 3 と同様合成した。得られたポリシロキサン E の分子量 (ポリスチレン換算) Mw は 2,800 であった。また 2.38% TMAH 水溶液に対する ADR を測定したところ、50 / 秒であった。

【0125】

< 合成例 アルカリ可溶性樹脂 A ~ J の合成 >

攪拌機、温度計、コンデンサーおよび窒素ガス導入管を備えたフラスコに、表 2 に示す溶媒を仕込み、窒素ガス雰囲気下で、開始剤の 10 時間半減期温度を参考に、適正な温度まで昇温した。それとは別に、表 1 に示すモノマーおよび表 2 に示す開始剤を混合した混合液を調整し、その混合液を前記溶媒中に 4 時間かけて滴下した。その後、3 時間反応させてアルカリ可溶性樹脂 A ~ J を調製し、樹脂溶液を得た。なお、表中の配合量は質量部を表す。

【表 1】

表1

アルカリ可 溶性樹脂	モノマー								
	カルボキシル基		アルコキシシル基		水酸基含有		その他		
	AA	MAA	KBM503	KBM502	HEMA	HEA	MMA	BA	Sty
A	0	15	0	10	20	0	25	10	20
B	0	10	5	5	10	10	30	20	10
C	10	10	0	10	20	0	25	25	0
D	0	15	0	10	5	0	50	10	10
E	0	10	5	5	10	10	30	20	10
F	5	5	10	10	10	10	50	0	0
G	0	15	0	10	30	0	40	0	5
H	0	5	10	0	0	20	35	30	0
I	0	30	0	10	0	20	30	10	0
J	0	15	5	5	10	10	40	15	0

表中、AA : アクリル酸、MAA : メタクリル酸、KBM - 503 (商品名、信越化学工業株式会社製) : - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、KBM - 502 (商品名、信越化学工業株式会社製) : - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、HEMA : 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、HEA : 2 - ヒドロキシエチルアクリレート、MMA : メチルメタクリレート、BA : ブチルアクリレート、Sty : スチレン

【表 2】

表2

アルカリ可 溶性樹脂	開始剤		使用溶媒			
	AIBN	V-65	C4アルコール	C5アルコール	アセート	1,2-エチル
			ブタノール	ペンタノール	PGMEA	乳酸エチル
A	10	0	100	0	0	50
B	10	0	50	50	50	0
C	10	0	150	0	0	0
D	15	0	100	0	50	0
E	0	3	100	0	50	0
F	10	0	100	0	50	0
G	10	0	100	50	0	0
H	10	0	50	0	50	50
I	10	0	100	0	50	0
J	0	1	100	0	0	50

10

表中、AIBN：アゾビスイソブチロニトリル、V-65（商品名、和光純薬工業株式会社製）：2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、PGMEA：プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート

【0126】

得られたアルカリ可溶性樹脂の質量平均分子量Mw、および固形分酸価は表3の通りであった。

【表 3】

20

表3

アルカリ可溶 性樹脂	物性	
	Mw	固形分酸価
		NV100%
A	7500	98
B	9000	65
C	9200	142
D	3200	98
E	21000	65
F	8500	71
G	9000	98
H	6800	33
I	11000	195
J	42000	98

30

【0127】

< 実施例 1 >

ポリシロキサンAとCの溶液と、アルカリ可溶性樹脂Aの溶液を樹脂の固形分換算で3：7の比で混合させてポリマー混合物を得た。このポリマー混合物に、以下の一般式で表されるアクリルモノマーA、アクリルモノマーB（トリス（2-アクリルオキシエチル）イソシアヌレート）ならびにアクリルモノマーCをそれぞれ10質量部、シリコン誘導体Aとして信越化学工業株式会社製「KR213」を10質量部、光ラジカル発生剤としてIrgacure OXE-02（BASF社製、ラジカル発生剤A）を2質量部添加した。また界面活性剤として信越化学工業株式会社製AKS-10を、0.5質量部加え、PGMEAを加えて38%の溶液に調整し、0.25%炭酸ナトリウム水溶液に対する溶解速度が1,250 / 秒の組成物を得た。なお、ここで各成分の配合比率（重合部）は、ポリシロキサンおよびアルカリ可溶性樹脂の総質量100質量部を基準とするもので

40

50

【表 4】

表 4	実施例	29																														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29		
組成	アルカリ可溶性樹脂A	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	
	アルカリ可溶性樹脂B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	アルカリ可溶性樹脂C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	アルカリ可溶性樹脂D	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	アルカリ可溶性樹脂E	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	アルカリ可溶性樹脂F	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	アルカリ可溶性樹脂G	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	アルカリ可溶性樹脂H	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アルカリ可溶性樹脂I	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アルカリ可溶性樹脂J	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリロキサンA	5	5	5	5	5	5	5	5	5	30	0	0	0	0	0	0	0	0	5	15	0	0	5	15	5	5	5	5	5	5	
	ポリロキサンB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	30	5	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリロキサンC	25	25	25	25	25	25	25	20	0	25	0	25	25	25	25	0	25	25	15	35	30	0	25	35	10	25	25	25	25	25	
	ポリロキサンD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリロキサンE	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	0	0	5	0	0	0	0	0	0
	アクリルマーA	10	10	10	20	20	20	20	20	20	20	20	20	10	20	20	20	10	10	20	20	10	10	10	10	10	10	10	10	20	20	20
	アクリルマーB	10	10	10	20	20	20	20	20	20	20	20	20	10	20	20	20	10	10	20	20	10	10	10	10	10	10	10	10	20	20	20
	アクリルマーC	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	10	0	0	10	10	0	10	10	0	0	0	0	0	0
	エポキシ含有化合物	0	0	0	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	シリコン誘導体A	10	0	0	0	10	0	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
シリコン誘導体B	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
シリコン誘導体C	0	0	10	0	0	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
ラジカル発生剤A	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
ラジカル発生剤B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
現像後残膜率	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	93%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	80%	95%	97%	95%	97%	95%	95%	97%	97%	89%	98%	94%	95%	95%	
透過率	97%	97%	97%	97%	97%	97%	97%	97%	97%	97%	97%	97%	97%	97%	97%	97%	97%	97%	97%	95%	93%	97%	94%	97%	94%	94%	97%	92%	97%	97%	97%	
薬液耐性/酸	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
薬液耐性/塩基	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
解像性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	

10

20

30

40

【表 5】

表5

		比較例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
組 成	アルカリ可溶性樹脂A	0	0	100	0	70	70	70	70	70	70	0	0	0	
	アルカリ可溶性樹脂B	70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	アルカリ可溶性樹脂C	0	70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	アルカリ可溶性樹脂D	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	アルカリ可溶性樹脂E	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	アルカリ可溶性樹脂F	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	アルカリ可溶性樹脂G	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	アルカリ可溶性樹脂H	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	70	0	0
	アルカリ可溶性樹脂I	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	70	0
	アルカリ可溶性樹脂J	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	70
	ポリシロキサンA	30	0	0	0	30	0	0	0	30	30	30	5	5	5
	ポリシロキサンB	0	0	0	0	0	30	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリシロキサンC	0	30	0	10	0	0	30	0	0	0	0	25	25	25
	ポリシロキサンD	0	0	0	0	0	0	0	30	0	0	0	0	0	0
	ポリシロキサンE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アクリルモノマーA	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	20	20	20
	アクリルモノマーB	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	20	20	20
	アクリルモノマーC	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0
	エポキシ基含有化合物	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	10
	シリコン誘導体A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	10	10
シリコン誘導体B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
シリコン誘導体C	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	10	10	10	10	
ラジカル発生剤A	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
ラジカル発生剤B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
結 果	現像後残膜率	97%	65%	70%	90%	95%	95%	95%	95%	<10%	13%	40%	99%	75%	99%
	透過率	92%	95%	91%	95%	97%	97%	97%	97%	n/a	n/a	n/a	91%	93%	90%
	薬液耐性/ 酸	A	A	A	A	A	A	A	A	n/a	n/a	B	A	A	A
	薬液耐性/ 塩基	C	C	B	C	C	C	C	C	n/a	n/a	C	A	C	A
	解像性	C	A	B	A	A	A	A	A	n/a	n/a	A	C	A	C

10

20

比較例 2 ~ 4 については、膜厚 2 μm とし、0.25% 炭酸ナトリウム水溶液に現像不可のため、TMAH 水溶液 2.38% の現像液を用いて、比較例 2 については 30 秒間、比較例 3 および 4 については 60 秒間浸漬させた結果である。また、比較例 9 ~ 11 については、0.25% 炭酸ナトリウム水溶液に現像可能であるが、現像時間を長く要するので、0.4% の TMAH 現像液を用いて 60 秒間浸漬させた結果である。

30

なお、表中 n/a は、使用不可を示す。

【0130】

表中、

ラジカル発生剤 B : BASF 社製、商品名「Irgacure 369」

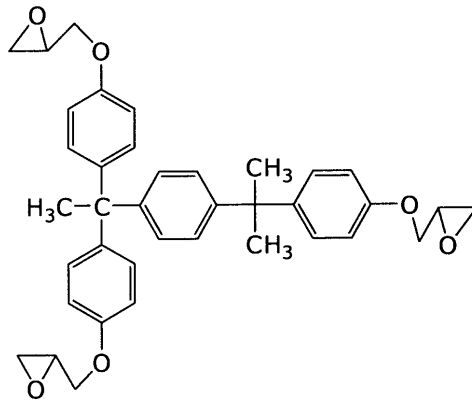
シリコン誘導体 B : 信越化学工業株式会社製、商品名「KR-510」、

シリコン誘導体 C : 信越化学工業株式会社製、商品名「KR-513」

エポキシ基含有化合物 : 株式会社プリンテック、商品名「TECHMORE VG3101」(構造式は以下である)

40

【化 10】



10

【0131】

各特性の評価基準は以下の通りとした。

解像性

ポストバーク後のパターンを光学顕微鏡で観察し、評価基準は以下の通りとした。

A : 10 μm 以下のコンタクトホールを形成できる

B : 10 μm を超え、20 μm 以下のコンタクトホールを形成できる

C : 20 μm を超え、50 μm 以下のコンタクトホールを形成できる

20

現像後の残膜率

現像前の膜厚と、現像後の膜厚とを光学顕微鏡にて観察し、その変化率を評価した。

【0132】

透過率

組成物を、スピンコートにて無アルカリガラスに塗布し、塗布後ホットプレート上 100 で 90 秒間プリバークした。i 線露光機を用い 50 mJ / cm² で塗布面全面に露光し、2.38% TMAH 水溶液に 60 秒間浸漬させ、30 秒間純水によるリンスを行った後、200 で 1 時間焼成硬化を行った。得られた膜は 2.0 μm になるように調整した。得られた被膜を UV 吸収測定器 (U-4000) にて測定し、波長が 400 nm のところの透過率を求めた。

30

【0133】

耐薬品性 (酸)

パターンを 40 に加温したあと、PAN エッチャント液 Al-Etchant (商品名、和光純薬工業株式会社製) に 3 分浸漬させ、浸漬後における膜べり量を測定した。

A : $\pm 5\%$ 以内

B : $\pm 5\%$ より大

【0134】

耐薬品性 (塩基)

パターンを 60 に加温したあと、アルカノールアミンとジメチルスルホキシドを含む剥離液 TOK 106 (商品名、東京応化工業株式会社) に 3 分浸漬させ、浸漬後における膜べり量を測定した。

40

A : $\pm 5\%$ 以内

B : $\pm 10\%$ 以内

C : $\pm 15\%$ 以内

【0135】

上述の耐薬品性 (塩基) 評価とは別に、パターンを 80 に加温したあと、アルカノールアミンとジメチルスルホキシドを含む剥離液 TOK 106 (商品名、東京応化工業株式会社) に 6 分浸漬させ、浸漬後における膜べり量を測定し、耐薬品性 (塩基) を評価した。

A : $\pm 5\%$ 以内

50

B : $\pm 10\%$ 以内

C : $\pm 15\%$ 以内

得られた結果は、実施例 1 および 4 は B であり、実施例 5 では A であった。

フロントページの続き

(74)代理人 100187159

弁理士 前川 英明

(72)発明者 三 角 元 希

静岡県掛川市千浜3 3 3 0 メルクパフォーマンスマテリアルズマニュファクチャリング合同会社
内

(72)発明者 横 山 大 志

静岡県掛川市千浜3 3 3 0 メルクパフォーマンスマテリアルズマニュファクチャリング合同会社
内

(72)発明者 谷 口 克 人

静岡県掛川市千浜3 3 3 0 メルクパフォーマンスマテリアルズマニュファクチャリング合同会社
内

(72)発明者 九 澤 昌 祥

愛知県名古屋市瑞穂区二野町8 - 3 ナトコ株式会社内

Fターム(参考) 2H196 AA27 AA28 BA05 CA14 DA01 EA02 GA08 HA01

2H225 AC31 AC36 AC38 AC60 AD02 AD06 AE12P AM13P AM22P AM23P

AM25P AM32P AM85P AM94P AN11P AN39P AN57P BA01P BA02P BA05P

BA22P BA33P CA14 CA22 CB06 CC01 CC13