(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 1 月 8 日(08.01.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/002183 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/023 (2006.01) *G03F 7/075* (2006.01)
C08G 77/06 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
C08G 77/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/067507

(22) 国際出願日: 2014 年 7 月 1 日(01.07.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-138754 2013 年 7 月 2 日(02.07.2013) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 内田圭一(UCHIDA, Keiichi); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社　滋賀事業場内 Shiga (JP). 鴨川政雄(KAMOGAWA, Masao); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社　滋賀事業場内 Shiga (JP). 諏訪充史(SUWA, Mitsuhito); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社　滋賀事業場内 Shiga (JP). 谷口千香(TANIGUCHI, Chika); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社　滋賀事業場内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: POSITIVE PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, CURED FILM FORMED BY CURING SAME, AND OPTICAL DEVICE EQUIPPED WITH SAME

(54) 発明の名称 : ポジ型感光性樹脂組成物、それを硬化させてなる硬化膜およびそれを具備する光学デバイス

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to develop a positive photosensitive resin composition which, without compromising high refractive index and high transparency characteristics, has excellent solvent resistance and resolution after pattern formation, and has high sensitivity to exposure, even after long-term storage at room temperature. This positive photosensitive resin composition is characterised by containing: a polysiloxane synthesised by hydrolysing and partially condensing a specific organosilane and an organosilane that has a carboxyl group and/or a dicarboxylic acid anhydride structure; (d) particles of one or more metal compounds selected from an aluminium compound, a tin compound, a titanium compound, and a zirconium compound, or composite particles of a silicon compound and one or more metal compounds selected from an aluminium compound, a tin compound, a titanium compound, and a zirconium compound; (b) a naphthoquinone diazide compound; and (c) a solvent.

(57) 要約: 高屈折率、高透明性の特性を損なうことなく、室温における長期保管後も露光において高い感度を有し、パターン形成後の解像性、耐溶剤性に優れたポジ型感光性樹脂組成物を開発する。 本発明は、特定のオルガノシランとカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランとを加水分解し、部分縮合させることによって合成されるポリシロキサン、（ｄ）アルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる１以上の金属化合物の粒子、またはアルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる１以上の金属化合物とケイ素化合物との複合粒子、（ｂ）ナフトキノンジアジド化合物ならびに（ｃ）溶剤を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物である。

WO 2015/002183 A1

明　細　書

発明の名称 ：

ポジ型感光性樹脂組成物、それを硬化させてなる硬化膜およびそれを具備する光学デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、高透明性と高屈折率が要求される固体撮像素子等に形成される集光用マイクロレンズ、白色（透明）カラーフィルターや光センサー部を繋ぐ光導波路の作製に適した、紫外－可視光線で露光した部分がアルカリ水溶液に溶解するポジ型感光性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、デジタルカメラやカメラ付携帯電話等の急速な発展に伴って、固体撮像素子の小型化、高画素化が要求されている。固体撮像素子の小型化は感度低下を招くため、光センサー部とカラーフィルター部の間やカラーフィルター部の上部に集光用マイクロレンズを配置すること、カラーフィルター部に白色（透明）カラーフィルターを形成すること、あるいは光センサー部とカラーフィルター部の間に光導波路を形成することで、光を効率的に集光し、デバイス感度の低下を防いでいる。この集光用マイクロレンズ、白色（透明）カラーフィルターあるいは光導波路の一般的な作製方法としては、ＣＶＤ法などにより形成した無機膜をドライエッチングで加工する方法や、樹脂を塗布し加工する方法が挙げられる。前者の方法は、集光用マイクロレンズ、白色（透明）カラーフィルターあるいは光導波路に最適な１．６５～２．００の屈折率を得ることが難しいことから、現在後者の方法が注目されている。すなわち、高い屈折率の樹脂組成物が求められている。

[0003] これまでに、例えば、ポリシロキサン、キノンジアジド化合物、溶剤および熱架橋性化合物を含有する感光性シロキサン組成物（例えば、特許文献１参照）や、芳香族炭化水素基を有するシロキサン化合物を含む組成物から得られる高屈折率材料（例えば、特許文献２参照）が提案されている）。しか

しながら、これらの材料は充分に高い屈折率を有する硬化膜を得ることは困難であった。

[0004] また、ポリアミド酸、フェノール性水酸基を持つ化合物、キノンジアジド化合物および無機粒子を含有するポジ型感光性樹脂組成物（例えば、特許文献３）や、フェノール単位を有するシルセスキオキサンと縮合多環式炭化水素基を有するシリコーン共重合体（例えば、特許文献４参照）が提案されている。しかしながら、ポリアミド酸、あるいはフェノール性水酸基が着色するため、透明性が低下するという課題があった。

[0005] 高い屈折率と透明性を両立する材料としては、オルガノシラン、シロキサンオリゴマーおよび金属酸化物の微粒子および／またはゾルを含有するコーティング組成物（例えば、特許文献５参照）や、金属酸化物粒子とアルコキシシランとを共重合したシロキサン系樹脂組成物（例えば、特許文献６参照）が開示されている。これらの材料は非感光性であるため、パターンを形成する際には、通常、薬液を用いたウェットエッチング法、あるいはプラズマを用いるドライエッチング法により加工される。

[0006] また、ポジ型感光性による高い屈折率と透明性を有するシロキサン系樹脂組成物（例えば、特許文献７参照）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００６－２９３３３７号公報

特許文献2：特開２００８－２４８３２号公報

特許文献3：特開２００３－７５９９７号公報

特許文献4：特開２００６－３１２７１７号公報

特許文献5：特開２００１－８１４０４号公報

特許文献6：特開２００７－２４６８７７号公報

特許文献7：国際公開第２０１１／０４０２４８号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 従来の高屈折率と高透明性を両立した特許文献５や特許文献６の材料は、非感光性の場合はエッチング法によるパターン形成が必須であるため、作業工程が煩雑である上、エッチング時の薬液やプラズマにより配線部が劣化するという課題があった。よって、本発明者らは感光性材料について検討することにした。しかしながら特許文献７の材料は、室温における長期保管後に露光における感度、解像度を高く保つことはできなかった。また２００～２２０℃の低温キュアでは硬化膜の耐溶剤性が無く、高いキュア温度が必須であった。すなわち、生産性に課題があった。本発明の目的は、高屈折率、高透明性の特性を損なうことなく、室温における長期保管後でも露光において高い感度、解像度を高く保ち、かつ低温キュアでもパターン形成後の解像性、耐溶剤性に優れたポジ型感光性樹脂組成物を開発することである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。すなわち、（ａ）下記一般式（１）で表されるオルガノシランとカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランとを加水分解し、部分縮合させることによって合成されるポリシロキサン、（ｄ）アルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる１以上の金属化合物の粒子、またはアルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる１以上の金属化合物とケイ素化合物との複合粒子、（ｂ）ナフトキノンジアジド化合物ならびに（ｃ）溶剤を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

[0010] [化1]

$$\left(R^1\right)_n Si\left(OR^2\right)_{4-n} \quad (1)$$

[0011] （上記一般式（１）中、Ｒ[1]は水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基または炭素数６～１６のアリール基を表す。Ｒ[2]は水素

、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアシル基または炭素数６～１６のアリール基を表す。ｎは０～３の整数を表す。ｎが２以上の場合、複数のＲ[1]はそれぞれ同じでも異なってもよい。また、ｎが２以下の場合、複数のＲ[2]はそれぞれ同じでも異なってもよい。）

あるいは、（ａ’）アルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる１以上の金属化合物の粒子の存在下、またはアルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる１以上の金属化合物とケイ素化合物との複合粒子の存在下、下記一般式（１）で表されるオルガノシランとカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランとを加水分解し、部分縮合させることによって合成される金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン、（ｂ）ナフトキノンジアジド化合物ならびに（ｃ）溶剤を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物である。

[0012] [化2]

$$\left(R^1\right)_n Si\left(OR^2\right)_{4-n} \quad (1)$$

[0013] （上記一般式（１）中、Ｒ[1]は水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基または炭素数６～１６のアリール基を表す。Ｒ[2]は水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアシル基または炭素数６～１６のアリール基を表す。ｎは０～３の整数を表す。ｎが２以上の場合、複数のＲ[1]はそれぞれ同じでも異なってもよい。また、ｎが２以下の場合、複数のＲ[2]はそれぞれ同じでも異なってもよい。）

発明の効果

[0014] 本発明の感光性組成物によれば、高屈折率、高透明性の特性を損なうことなく、室温における長期保管後でも露光において高い感度を有し、かつ低温キュアでもパターン形成後の解像性、耐溶剤性に優れた硬化膜を得ることが可能なポジ型感光性組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の感光性組成物は、（ａ）下記一般式（１）で表されるオルガノシランとカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランとを加水分解し、部分縮合させることによって合成されるポリシロキサン、（ｄ）アルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる１以上の金属化合物の粒子、またはアルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる１以上の金属化合物とケイ素化合物との複合粒子、（ｂ）ナフトキノンジアジド化合物ならびに（ｃ）溶剤を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物である。

[0016] [化3]

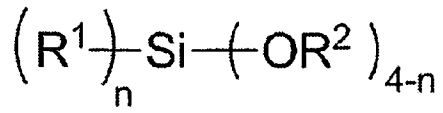
$$\left(R^1\right)_n Si\left(OR^2\right)_{4-n} \quad (1)$$

[0017] （上記一般式（１）中、Ｒ[1]は水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基または炭素数６～１６のアリール基を表す。Ｒ[2]は水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアシル基または炭素数６～１６のアリール基を表す。ｎは０～３の整数を表す。ｎが２以上の場合、複数のＲ[1]はそれぞれ同じでも異なってもよい。また、ｎが２以下の場合、複数のＲ[2]はそれぞれ同じでも異なってもよい。）

あるいは、本発明の感光性組成物は、（ａ’）アルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる１以上の金属化合物の粒子の存在下、またはアルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる１以上の金属化合物とケイ素化合物との複合粒子の存在下、下記一般式（１）で表されるオルガノシランとカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランとを加水分解し、部分縮合させることによって合成される金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン、（ｂ）ナフトキノンジアジド化合物ならびに（

ｃ）溶剤を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物である。

[0018] [化4]



[0019] 上記一般式（１）中、Ｒ[1]は水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基または炭素数６～１６のアリール基を表す。Ｒ[2]は水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアシル基または炭素数６～１６のアリール基を表す。ｎは０～３の整数を表す。ｎが２以上の場合、複数のＲ[1]はそれぞれ同じでも異なってもよい。また、ｎが２以下の場合、複数のＲ[2]はそれぞれ同じでも異なってもよい。

[0020] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、（ｄ）アルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる１以上の金属化合物の粒子またはアルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる１以上の金属化合物とケイ素化合物との複合粒子（以下、併せて金属化合物含有粒子と称する）を含有する。

[0021] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物の一態様においては、後述の通り、金属化合物含有粒子含有ポリシロキサンを含む。金属化合物含有粒子含有ポリシロキサンを用いることにより、分散安定性に非常に優れたポジ型感光性樹脂組成物を得ることができる。これは、マトリックスのポリシロキサンと金属化合物含有粒子が結合しているためと考えられる。この結合した状態は、走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡で金属化合物含有粒子とポリシロキサンとの境界部分を観察することによって知ることができる。両者が結合している場合には両者界面が不明瞭である。

[0022] 金属化合物含有粒子としては、例えば、アルミニウム、スズ、チタンまたはジルコニウムの酸化物、硫化物、水酸化物などの金属化合物の粒子や、これらの金属化合物とケイ素化合物の複合粒子などが挙げられる。金属化合物は、一種類でも、複数種類が混合されていても構わない。

[0023] 金属化合物とケイ素化合物との複合粒子としては、酸化ケイ素化合物存在下で金属化合物の粒子を合成した酸化ケイ素－金属化合物複合粒子、金属化合物の粒子とシランカップリング剤を反応させたシラン表面被覆金属化合物の粒子等が挙げられる。

[0024] これらの中でも、チタン化合物の粒子、ジルコニウム化合物の粒子、またはチタン化合物もしくはジルコニウム化合物とケイ素化合物との複合粒子であることが好ましい。またこれらを２種以上含有してもよい。上記のような金属化合物含有粒子を含有することにより、硬化膜に高い屈折率をもたらすことができる。

[0025] 金属化合物含有粒子の例としては、市販されている無機粒子としては、酸化スズ－酸化チタン粒子の”オプトレイクＴＲ－５０２”、”オプトレイクＴＲ－５０４”、酸化ケイ素－酸化チタン複合粒子の”オプトレイクＴＲ－５０３”、”オプトレイクＴＲ－５１３”、”オプトレイクＴＲ－５２０”、”オプトレイクＴＲ－５２７”、”オプトレイクＴＲ－５２８”、”オプトレイクＴＲ－５２９”、”オプトレイクＴＲ－５４３”、”オプトレイクＴＲ－５４４”、”オプトレイクＴＲ－５５０”、酸化チタン粒子の”オプトレイクＴＲ－５０５”（以上、商品名、触媒化成工業（株）製）、酸化ジルコニウム粒子（（株）高純度化学研究所製）、酸化スズ－酸化ジルコニウム粒子（触媒化成工業（株）製）、酸化スズ粒子（（株）高純度化学研究所製）等が挙げられる。

[0026] 金属化合物含有粒子の数平均粒子径は、厚膜形成時のクラック発生を抑制する観点から１ｎｍ以上が好ましい。また、硬化膜の可視光に対する透明性をより向上させる観点から２００ｎｍ以下が好ましく、７０ｎｍ以下がより好ましい。ここで、金属化合物含有粒子の数平均粒子径は、一般にはガス吸着法や動的光散乱法、Ｘ線小角散乱法、透過型電子顕微鏡や走査型電子顕微鏡により粒子径を直接測定する方法等により測定することができる。しかし、本発明においては、動的光散乱法により測定した値を指す。用いる機器は特に限定されないが、ダイナミック光散乱高度計ＤＬＳ－８０００（大塚電

子（株）製）などを挙げることができる。

[0027] 本発明のポジ型感光性組成物においては、金属化合物含有粒子が、前記一般式（１）で表されるオルガノシランとカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランとの合計量１００重量部に対して、１０重量部以上５００重量部以下であることが好ましい。これによりポジ型感光性樹脂組成物の高い感度、解像度を維持しながら、硬化膜の透過率、屈折率をより向上させることができる。

[0028] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、（ａ）下記一般式（１）で表されるオルガノシランとカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランとを加水分解し、部分縮合させることによって合成されるポリシロキサン（以下、（ａ）ポリシロキサンと称する場合がある）を含有する。

[0029] [化5]

$$\left(R^1\right)_n Si\left(OR^2\right)_{4-n} \quad (1)$$

[0030] 上記一般式（１）中、Ｒ^{1}は水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基または炭素数６～１６のアリール基を表す。Ｒ^{2}は水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアシル基または炭素数６～１６のアリール基を表す。ｎは０～３の整数を表す。４官能TMOS,TEOSを想定。ｎが２以上の場合、複数のＲ^{1}はそれぞれ同じでも異なってもよい。また、ｎが２以下の場合、複数のＲ^{2}はそれぞれ同じでも異なってもよい。

[0031] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物の一態様においては、（ａ’）金属化合物含有粒子の存在下、下記一般式（１）で表されるオルガノシランとカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランとを加水分解し、部分縮合させることによって合成される金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン（以下、（ａ’）金属化合物含有粒子含有ポリシロキサンと称する場合がある）を含有する。以下、（ａ）ポリシロキサンと（ａ’

）金属化合物含有粒子含有ポリシロキサンとを併せてポリシロキサンと称する場合がある。

[0032] [化6]

$$\left(R^1\right)_n Si\left(OR^2\right)_{4-n} \quad (1)$$

[0033] 上記一般式（１）中、Ｒ[1]は水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基または炭素数６～１６のアリール基を表す。Ｒ[2]は水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアシル基または炭素数６～１６のアリール基を表す。ｎは０～３の整数を表す。４官能TMOS,TEOSを想定。ｎが２以上の場合、複数のＲ[1]はそれぞれ同じでも異なってもよい。また、ｎが２以下の場合、複数のＲ[2]はそれぞれ同じでも異なってもよい。

[0034] アルキル基、アルケニル基、アリール基、アシル基はいずれも置換されていてもよく、置換基の具体例としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エポキシ基、オキセタニル基、フルオロ基、アミノ基、メルカプト基、イソシアネート基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、カルボキシ基等が挙げられる。なお、前記アルキル基、アルケニル基、アリール基、アシル基の炭素数には、置換基に含まれる炭素数は含まないものとする。アルキル基およびその置換体の具体例としては、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、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、３，３，３－トリフルオロプロピル基、３－グリシドキシプロピル基、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル基、〔（３－エチル－３－オキセタニル）メトキシ〕プロピル基、３－アミノプロピル基、３－メルカプトプロピル基、３－イソシアネートプロピル基等が挙げられる。アルケニル基およびその置換体の具体例としては、ビニル基等が挙げられる。アリール基およびその置換体の具体例としては、フェニル基、トリル基、ｐ－ヒドロキシフェニル基、縮合多環式芳香族炭化水素基であるナフチル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、ピレニル基、インデニ

ル基、アセナフテニル基等が挙げられる。アシル基およびその置換体の具体例としては、アセチル基等が挙げられる。

[0035] 後述する（ｂ）ナフトキノンジアジド化合物との相溶性をより向上させる観点から、一般式（１）で表されるオルガノシランのＲ[1]が炭素数６～１６のアリール基を含有することが好ましい。

[0036] さらに、ポリシロキサンにおいてアリール基であるＲ[1]に結合するＳｉ原子含有量が、オルガノシランに由来するＳｉ原子総含有量中３０モル％以上であることが好ましく、さらに好ましくは４０モル％以上である。３０モル％以上含有することにより、硬化膜作製時の塗布、乾燥、熱硬化工程等におけるポリシロキサンと（ｂ）ナフトキノンジアジド化合物との相分離を抑制し、均一な硬化膜を容易に形成することができる。

[0037] また、硬化膜の屈折率や感度・解像度をより向上させる観点から、炭素数６～１６のアリール基の一部または全てが縮合多環式芳香族炭化水素基であることがより好ましい。つまり、一般式（１）で表されるオルガノシランのＲ[1]が、縮合多環式芳香族炭化水素基を含有することがより好ましい。高いπ電子密度をもつ縮合多環式芳香族炭化水素基を含有することにより硬化膜に高い屈折率をもたらすことができる。また、ナフトキノンジアジドとの相互作用により現像時に未露光部の溶解抑止効果を発現するため、露光部／未露光部のコントラストが大きくなる。それにより、感度をより向上させることができ、さらに微小な溶け残りによる解像度低下を抑制することができる。縮合多環式芳香族炭化水素基としてはナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、ピレニル基、インデニル基、アセナフテニル基等が上げられる。

[0038] ポリシロキサンにおいて、前記一般式（１）で表されるオルガノシランのうち、Ｒ[1]が縮合多環式芳香族炭化水素基を含有するオルガノシランの含有比が、オルガノシランに由来するポリシロキサン全体のＳｉ原子モル数に対するＳｉ原子モル比で、１０モル％以上であることが好ましい。１０モル％以上含有することにより、ポジ型感光性樹脂組成物の感度・解像度をより向上

させることができ、硬化膜の屈折率をより向上させることができる。一方、現像時の微小な溶け残りを抑制し、ポジ型感光性樹脂組成物の解像度をより向上させる観点から、６０モル％以下が好ましく、５０モル％以下がより好ましい。

[0039] Ｒ[1]が縮合多環式芳香族炭化水素基を含有する前記一般式（１）で表されるオルガノシランの、オルガノシランに由来するポリシロキサン全体のＳｉ原子モル数に対するＳｉ原子モル比は、ポリシロキサンの２９Ｓｉ－ＮＭＲスペクトルを測定し、縮合多環式芳香族炭化水素基が結合したＳｉのピーク面積と縮合多環式芳香族炭化水素基が結合していないＳｉのピーク面積の比から求めることができる。

[0040] 一般式（１）のｎは０から３の整数を表す。ｎ＝０の場合は４官能性シラン、ｎ＝１の場合は３官能性シラン、ｎ＝２の場合は２官能性シラン、ｎ＝３の場合は１官能性シランである。

[0041] 一般式（１）で表されるオルガノシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラフェノキシシラン等の４官能性シラン、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、ビニルトリメトキシシラン、ビニ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、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、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、ｐ－ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、１－（ｐ－ヒドロキシフェニル）エチルトリメトキシシラン、２－（ｐ－ヒドロキシフェニル）エチルトリメトキシシラン、４－ヒドロキシ

－５－（ｐ－ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ）ペンチルトリメトキシシラン、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－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピ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－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、〔（３－エチル－３－オキセタニル）メトキシ〕プロピルトリメトキシシラン、〔（３－エチル－３－オキセタニル）メトキシ〕プロピルトリエトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸、１－ナフチルトリメトキシシラン、１－ナフチルトリエトキシシラン、１－ナフチルトリ－ｎ－プロポキシシラン、２－ナフチルトリメトキシシラン、１－アントラセニルトリメトキシシラン、９－アントラセニルトリメトキシシラン、９－フェナントレニルトリメトキシシラン、９－フルオレニルトリメトキシシラン、２－フルオレニルトリメトキシシラン、１－ピレニルトリメトキシシラン、２－インデニルトリメトキシシラン、５－アセナフテニルトリメトキシシラン等の３官能性シラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジｎ－ブチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、（３－グリシドキシプロピル）メチルジメトキシシラン、（３－グリシドキシプロピル）メチルジエトキシシラン、ジ（１－ナフチル）ジメトキシシラン、ジ（１－ナフチル）ジエトキシシラン等の２官能性シラン、トリメチルメトキシシラン、トリｎ－ブチルエトキシシラン、（３－グリシドキシプロピル）ジメチルメトキシシラン、（３－グリシドキシプロピル）ジメチルエトキシシラン等の１官能性シランが挙げられる。これらのオルガノシランを２種以上用いてもよい。

[0042] これらのオルガノシランの中でも、ポリシロキサン合成時の加水分解性・縮合反応性を向上させ、硬化膜の耐クラック性や硬度をより向上させる観点

から、３官能性シランが好ましく用いられる。さらに、R^1が縮合多環式芳香族炭化水素基である１－ナフチルトリメトキシシラン、１－ナフチルトリエトキシシラン、１－ナフチルトリ－ｎ－プロポキシシラン、２－ナフチルトリメトキシシラン、１－アントラセニルトリメトキシシラン、９－アントラセニルトリメトキシシラン、９－フェナントレニルトリメトキシシラン、９－フルオレニルトリメトキシシラン、２－フルオレニルトリメトキシシラン、２－フルオレノンイルトリメトシキシラン、１－ピレニルトリメトキシシラン、２－インデニルトリメトキシシラン、５－アセナフテニルトリメトキシシラン等が好ましい。

[0043] 本発明のポジ型感光性組成物におけるポリシロキサンは、カルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランを加水分解し、部分縮合させることによって合成される。ポリシロキサン中にカルボキシル基を有することにより、アルカリ溶解性（現像性）を向上させ、現像後の残さを抑制して、室温における長期保管後にも露光における感度、解像度を高く保つことが可能になる。

[0044] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物においては、前記カルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランの含有比が、オルガノシランに由来するポリシロキサン全体のＳｉ原子モル数に対するＳｉ原子モル比で、５モル％以上３０モル％以下であることが好ましい。この範囲内であれば、耐溶剤性良好であり、かつ室温における長期保管後にも高感度、高解像度を有する膜を得ることができる。

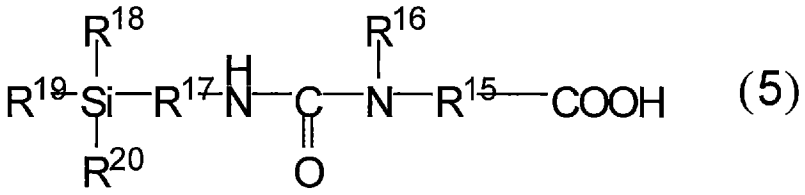
[0045] ポリシロキサン中のカルボキシル基の含有量は、例えば、ポリシロキサンの２９Ｓｉ－核磁気共鳴スペクトルを測定し、カルボキシル基が結合したＳｉのピーク面積とカルボキシル基が結合していないＳｉのピーク面積の比から求めることができる。また、Ｓｉとカルボキシル基が直接結合していない場合、１Ｈ－核磁気共鳴スペクトルよりカルボキシル基由来のピークと、シラノール基を除くその他のピークとの積分比からポリシロキサン全体のカルボキシル基含有量を算出し、前述の２９Ｓｉ－核磁気共鳴スペクトルの結果

と合わせて間接的に結合しているカルボキシル基の含有量を算出する。その他、１Ｈ－核磁気共鳴スペクトルよりカルボキシル基とシラノール基の比率を算出したのち、酸価を測定することによってもカルボキシル基の含有量を算出する事が出来る。

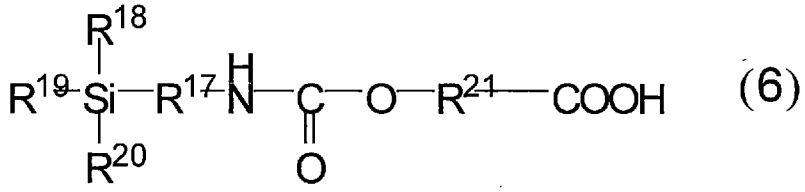
[0046] ポリシロキサンを構成する、カルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシラン化合物について、具体的に説明する。

[0047] カルボキシル基を有するオルガノシラン化合物としては、例えば、下記一般式（５）で表されるウレア基含有オルガノシラン化合物または下記一般式（６）で表されるウレタン基含有オルガノシラン化合物が挙げられる。これらを２種以上用いてもよい。

[0048] [化7]



(5)



(6)

[0049] 上記式中、R^{15}、R^{17}およびR^{21}は、炭素数１～２０の２価の有機基を表す。R^{16}は、水素原子または炭素数１～３のアルキル基を表す。R^{18}～R^{20}は、それぞれ同一であっても異なっていてもよく、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、炭素数２～６のアルキルカルボニルオキシ基またはそれらの置換体を表す。ただし、R^{18}～R^{20}のうち、少なくとも一つはアルコキシ基、フェノキシ基またはアセトキシ基である。

[0050] 上記一般式（５）、（６）におけるR^{15}およびR^{21}の好ましい例としては、メチレン基、エチレン基、ｎ－プロピレン基、ｎ－ブチレン基、フェニレ

ン基、－ＣＨ$_2$－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－などの炭化水素基が挙げられる。これらの中でも、耐熱性の観点から、フェニレン基、－ＣＨ$_2$－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－などの芳香族環を有する炭化水素基が好ましい。

[0051] 上記一般式（５）におけるＲ^{16}は、反応性の観点から、水素またはメチル基が好ましい。

[0052] 上記一般式（５）、（６）におけるＲ^{17}の具体例としては、メチレン基、エチレン基、

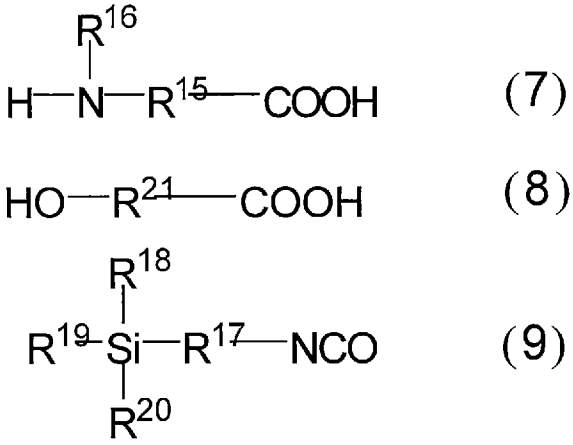
ｎ－プロピレン基、ｎ－ブチレン基、ｎ－ペンチレン基などの炭化水素基や、オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシｎ－プロピレン基、オキシｎ－ブチレン基、オキシｎ－ペンチレン基などが挙げられる。これらの中でも、合成の容易性の観点から、メチレン基、エチレン基、ｎ－プロピレン基、ｎ－ブチレン基、オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシｎ－プロピレン基、オキシｎ－ブチレン基が好ましい。

[0053] 上記一般式（５）、（６）におけるＲ^{18}～Ｒ^{20}のうち、アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基などが挙げられる。合成の容易性の観点から、メチル基またはエチル基が好ましい。また、アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、イソプロポキシ基などが挙げられる。合成の容易性の観点から、メトキシ基またはエトキシ基が好ましい。また、置換体の置換基としては、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられる。具体的には、１－メトキシプロピル基、メトキシエトキシ基などが挙げられる。

[0054] 上記一般式（５）で表されるウレア基含有オルガノシラン化合物は、下記一般式（７）で表されるアミノカルボン酸化合物と、下記一般式（９）で表されるイソシアネート基含有オルガノシラン化合物から、公知のウレア化反応により得ることができる。また、上記一般式（６）で表されるウレタン基含有オルガノシラン化合物は、下記一般式（８）で表されるヒドロキシカルボン酸化合物と、下記一般式（９）で表されるイソシアネート基を有するオ

ルガノシラン化合物から、公知のウレタン化反応により得ることができる。

[0055] [化8]



(7)

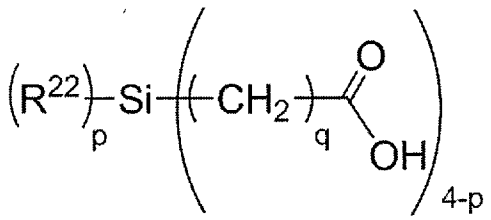
(8)

(9)

[0056] 上記式中、R^{15}、R^{17}およびR^{21}は、炭素数１～２０の２価の有機基を表す。R^{16}は、水素原子または炭素数１～３のアルキル基を表す。R^{18}～R^{20}は、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、炭素数２～６のアルキルカルボニルオキシ基またはそれらの置換体を表す。ただし、R^{18}～R^{20}のうち、少なくとも一つはアルコキシ基、フェノキシ基またはアセトキシ基である。R^{15}～R^{21}の好ましい例は、一般式（５）～（６）におけるR^{15}～R^{21}について先に説明したとおりである。

[0057] カルボキシル基を有するオルガノシラン化合物のその他の具体例としては、一般式（１０）に表される化合物が挙げられる。

[0058] [化9]



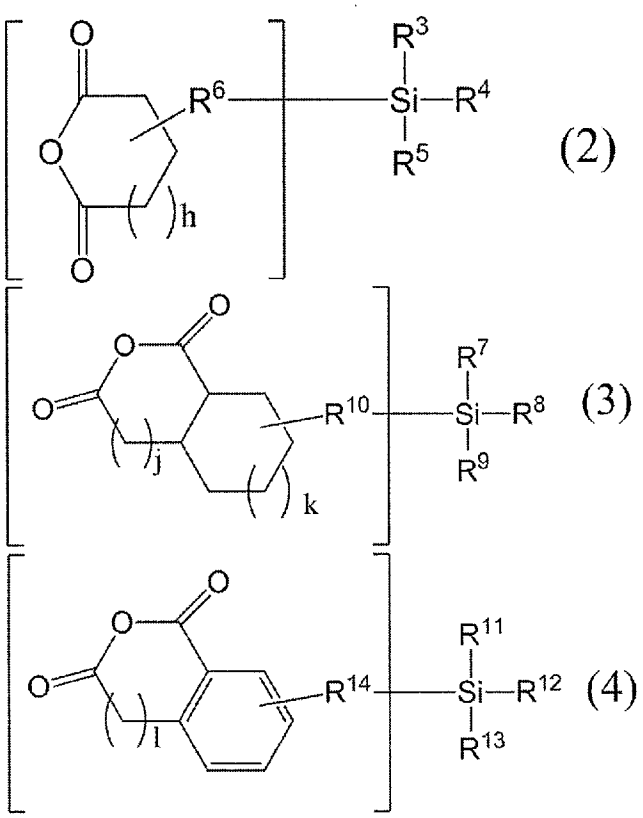
(10)

[0059] 上記式中、R^{22}は、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、炭素数２～６のアルキルカルボニルオキシ基またはそれらの置換体を表す。ただし、複数のR^{22}は同じでも異なって

いてもよく、少なくとも一つはアルコキシ基、フェノキシ基またはアセトキシ基である。ｐは１～３の整数を表す。ｑは２～２０の整数を表す。

[0060] ジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシラン化合物の具体例としては、下記一般式（２）～（４）のいずれかで表されるオルガノシラン化合物が挙げられる。これらを２種以上用いてもよい。

[0061] [化10]

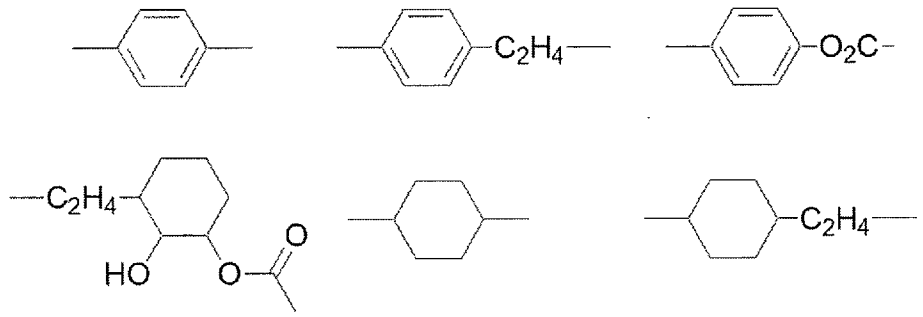


[0062] 上記一般式（２）～（４）中、R^3～R^5、R^7～R^9およびR^{11}～R^{13}は、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基または炭素数２～６のアルキルカルボニルオキシ基を表す。R^6、R^{10}およびR^{14}は、単結合、または炭素数１～１０の鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数３～１６の環状脂肪族炭化水素基、炭素数２～６のアルキルカルボニルオキシ基、カルボニル基、エーテル基、エステル基、アミド基、炭素数６～１６の芳香族基、もしくはこれらのいずれかを有する２価の基を表す。これらの基の水素原子が炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基、炭素数６～１６のアリール基、炭素数２～６のアルキルカルボ

ニルオキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシル基またはチオール基で置換されていてもよい。ｈ，ｊ，ｋおよびｌは０～３の整数を表す。

[0063] Ｒ[6]、Ｒ[10]およびＲ[14]の具体例としては、－Ｃ$_2$Ｈ$_4$－、－Ｃ$_3$Ｈ$_6$－、－Ｃ$_4$Ｈ$_8$－、－Ｏ－、－Ｃ$_3$Ｈ$_6$ＯＣＨ$_2$ＣＨ（ＯＨ）ＣＨ$_2$Ｏ$_2$Ｃ－、－ＣＯ－、－ＣＯ$_2$－、－ＣＯＮＨ－、以下にあげる有機基などが挙げられる。

[0064] [化11]



[0065] 上記一般式（２）で表されるオルガノシラン化合物の具体例としては、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、３－トリエトキシシシリルプロピルコハク酸無水物、３－トリフェノキシシリルプロピルコハク酸無水物などが挙げられる。上記一般式（３）で表されるオルガノシラン化合物の具体例としては、３－トリメトキシシシリルプロピルシクロヘキシルジカルボン酸無水物などが挙げられる。上記一般式（４）で表されるオルガノシラン化合物の具体例としては、３－トリメトキシシシリルプロピルフタル酸無水物などが挙げられる。

[0066] 本発明におけるポリシロキサンは、一般式（１）で表されるオルガノシランとカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランなどのモノマーとを加水分解および部分縮合させることにより合成される。ここで、部分縮合とは、加水分解物のＳｉ－ＯＨを全て縮合させるのではなく、得られるポリシロキサンに一部Ｓｉ－ＯＨを残存させることを指す。後述する一般的な縮合条件であればＳｉ－ＯＨが部分的に残存することが一般的であり、本発明において、残存させるＳｉ－ＯＨ量は制限されない。一般式（１）やカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造

を有するオルガノシランに加えて、さらに他のオルガノシランを使用してもよい。加水分解および部分縮合には一般的な方法を用いることができる。例えば、オルガノシラン混合物に溶剤、水、必要に応じて触媒を添加し、５０～１５０℃で０．５～１００時間程度加熱撹拌する方法等が挙げられる。撹拌中、必要に応じて、加水分解副生物（メタノール等のアルコール）や縮合副生物（水）を蒸留により留去してもよい。

[0067] 上記の反応溶媒としては特に制限は無いが、通常は後述の（ｃ）溶剤と同様のものが用いられる。溶媒の添加量はオルガノシランなどのモノマー１００重量部に対して１０～１５００重量部が好ましい。また加水分解反応に用いる水の添加量は、加水分解性基１モルに対して０．５～５モルが好ましい。

[0068] 必要に応じて添加される触媒に特に制限はないが、酸触媒、塩基触媒が好ましく用いられる。酸触媒の具体例としては塩酸、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、イオン交換樹脂が挙げられる。塩基触媒の具体例としては、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、ジエタノールアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アミノ基を有するアルコキシシラン、イオン交換樹脂が挙げられる。触媒の添加量はオルガノシランなどのモノマー１００重量部に対して０．０１～１０重量部が好ましい。

[0069] また、組成物の貯蔵安定性の観点から、加水分解、部分縮合後のポリシロキサン溶液には上記触媒が含まれないことが好ましく、必要に応じて触媒の除去を行うことができる。除去方法に特に制限は無いが、操作の簡便さと除去性の点で、水洗浄、および／またはイオン交換樹脂の処理が好ましい。水洗浄とは、ポリシロキサン溶液を適当な疎水性溶剤で希釈した後、水で数回洗浄して得られた有機層をエバポレーター等で濃縮する方法である。イオン交換樹脂での処理とは、ポリシロキサン溶液を適当なイオン交換樹脂に接触

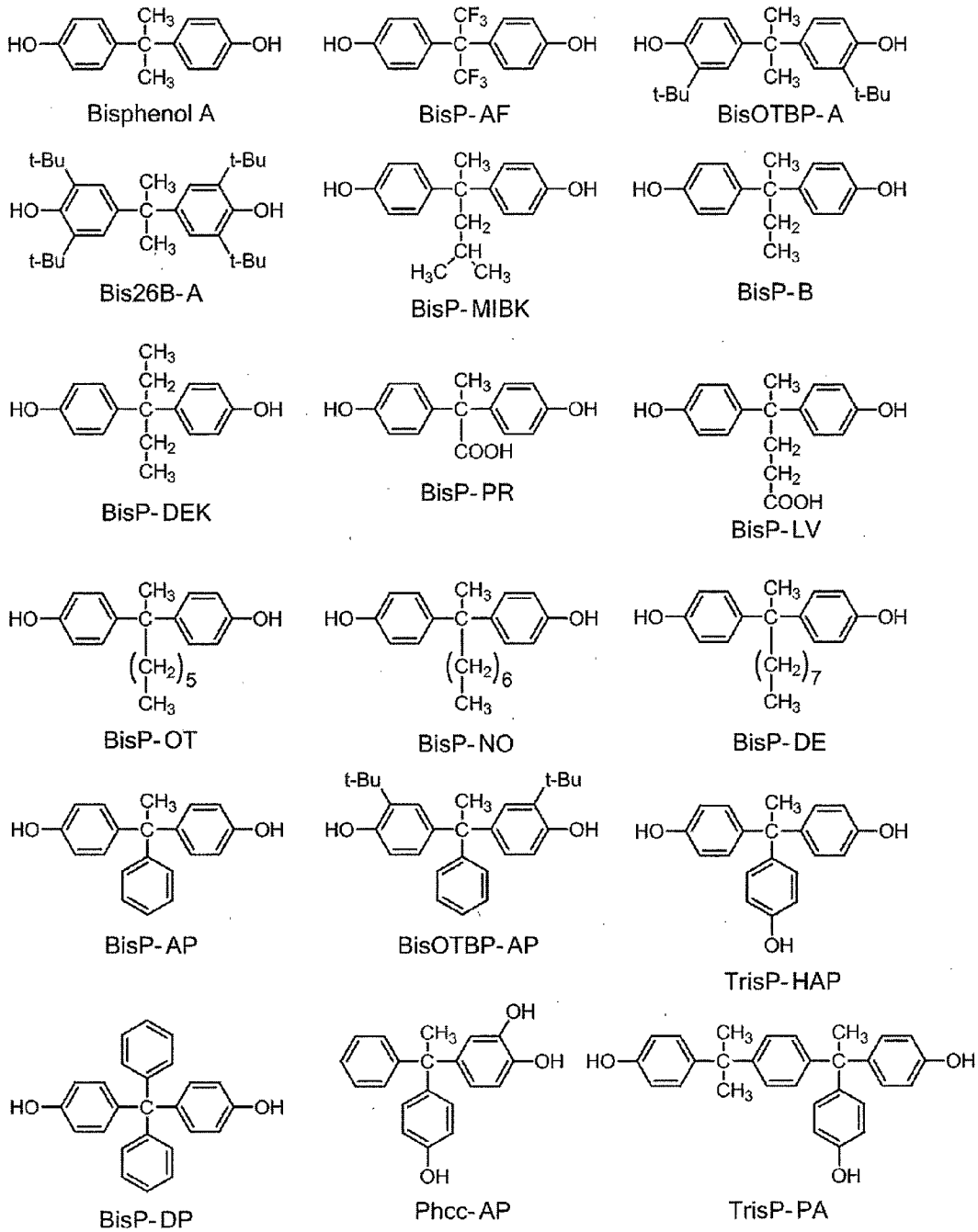
させる方法である。

[0070] 本発明のポジ型感光性組成物は、（ｂ）ナフトキノンジアジド化合物を含有する。ナフトキノンジアジド化合物を含有することにより、露光部が現像液で除去されるポジ型の感光性を示す。ナフトキノンジアジド化合物としては、フェノール性水酸基を有する化合物にナフトキノンジアジドスルホン酸がエステル結合した化合物が好ましい。

[0071] フェノール性水酸基を有する化合物の具体例としては、以下の化合物（いずれも本州化学工業（株）製を入手可能）が挙げられる。

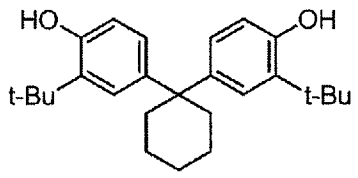
[0072]

[化12]

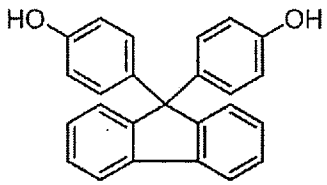

Bisphenol A
BisP-AF
BisOTBP-A
Bis26B-A
BisP-MIBK
BisP-B
BisP-DEK
BisP-PR
BisP-LV
BisP-OT
BisP-NO
BisP-DE
BisP-AP
BisOTBP-AP
TrisP-HAP
BisP-DP
Phcc-AP
TrisP-PA

[0073]

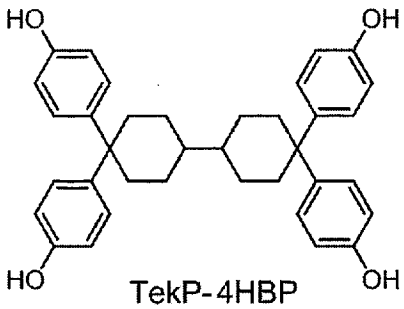
[化13]



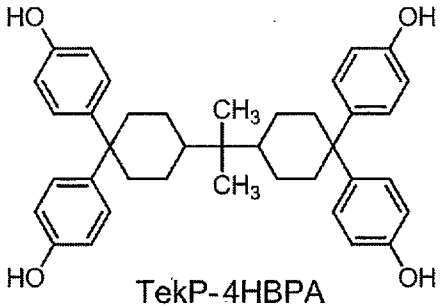
BisOTBP-Z



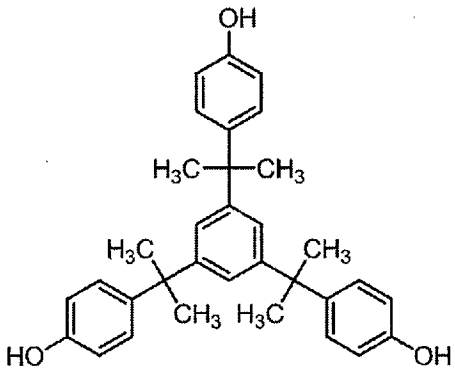
BisP-FL



TekP-4HBP



TekP-4HBPA



TrisP-TC

[0074] ナフトキノンジアジド化合物は、フェノール性水酸基を有する化合物と、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドとの公知のエステル化反応により合成することができる。原料となるナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドとしては、４－ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドあるいは５－ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドを用いることができる。４－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物はｉ線（波長３６５ｎｍ）領域に吸収を持つため、ｉ線露光に適している。また、５－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物は広範囲の波長領域に吸収が存在するため、広範囲の波長での露光に適している。露光する波長によって４－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物、５－ナフトキノンジアジドスルホン酸エ

ステル化合物を選択することが好ましい。４－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物と５－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物を組み合わせて用いることもできる。

[0075] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物における（ｂ）ナフトキノンジアジド化合物の含有量は特に制限されないが、（ａ）ポリシロキサンと金属化合物含有粒子との合計１００重量部に対して、または（ａ’）金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン１００重量部に対して１重量部以上が好ましく、３重量部以上がより好ましい。また、ポリシロキサンとの相溶性低下や、熱硬化時の分解による着色を抑制し、ポジ型感光性樹脂組成物や硬化膜の透明性をより向上させる観点から、３０重量部以下が好ましく、２０重量部以下がより好ましい。

[0076] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、（ｃ）溶剤を含有する。溶剤は特に制限はないが、アルコール性水酸基を有する化合物が好ましい。アルコール性水酸基を有する溶剤を用いると、ポリシロキサンと（ｂ）キノンジアジド化合物との溶解性を向上させ、ポジ型感光性樹脂組成物から得られる塗布膜の透明性をより向上させることができる。

[0077] アルコール性水酸基を有する溶剤は特に制限されないが、大気圧下の沸点が１１０～２５０℃である化合物が好ましい。沸点が１１０℃以上であれば、塗布膜形成時の乾燥が適度に進み、表面外観の良好な塗布膜を容易に得ることができる。一方、沸点が２５０℃以下であれば、溶剤の除去が容易である。

[0078] アルコール性水酸基を有する溶剤の具体例としては、アセトール（沸点：１４７℃）、３－ヒドロキシ－３－メチル－２－ブタノン（沸点：１４０℃）、４－ヒドロキシ－３－メチル－２－ブタノン（沸点：７３℃）、５－ヒドロキシ－２－ペンタノン（沸点：１４４℃）、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン（ジアセトンアルコール）（沸点：１６６℃）、乳酸エチル（沸点：１５１℃）、乳酸ブチル（沸点：１８６℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点：１１８℃）、プロピレングリコールモノ

エチルエーテル（沸点：１３２℃）、プロピレングリコールモノｎ－プロピルエーテル（沸点：約１５０℃）、プロピレングリコールモノｎ－ブチルエーテル（沸点：１７０℃）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点：１９４℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（沸点：２０２℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点：約１９０℃）、３－メトキシ－１－ブタノール（沸点：１６１℃）、３－メチル－３－メトキシ－１－ブタノール（沸点：１７４℃）等が挙げられる。これらを２種以上含有してもよい。

[0079] また、上記溶剤とともに、または上記溶剤にかえて、その他の溶剤を含有してもよい。その他の溶剤としては、酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、３－メトキシ－１－ブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシ－１－ブチルアセテート、アセト酢酸エチル等のエステル類、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、アセチルアセトン等のケトン類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジｎ－ブチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、δ－バレロラクトン、炭酸プロピレン、Ｎ－メチルピロリドン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン等が挙げられる。

[0080] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物における（ｃ）溶剤の含有量に特に制限はないが、好ましくは（ａ）ポリシロキサンと金属化合物含有粒子との合計１００重量部に対して、または（ａ’）金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン１００重量部に対して１００～２，０００重量部の範囲である。

[0081] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、塗布時のフロー性向上のために、各種のフッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤の種類に特に制限はなく、例えば、“メガファック（登録商標）”Ｆ１４２Ｄ、同Ｆ１７２、同Ｆ１７３、同Ｆ１８３、同

Ｆ４４５、同Ｆ４７０、同Ｆ４７５、同Ｆ４７７（以上、大日本インキ化学工業（株）製）、ＮＢＸ－１５、ＦＴＸ－２１８、ＤＦＸ－１８（（株）ネオス製）などのフッ素系界面活性剤、ＢＹＫ－３３３、ＢＹＫ－３０１、ＢＹＫ－３３１、ＢＹＫ－３４５、ＢＹＫ－３０７（ビックケミージャパン（株）製）などのシリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、ポリ（メタ）アクリレート系界面活性剤などを用いることができる。これらを２種以上用いてもよい。

[0082] さらに、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、必要に応じて、シランカップリング剤、架橋剤、架橋促進剤、増感剤、熱ラジカル発生剤、溶解促進剤、溶解抑止剤、安定剤、消泡剤等の添加剤を含有することもできる。

[0083] 次に、本発明のポジ型感光性樹脂組成物を硬化させて硬化膜を得る方法について例を挙げて説明する。

[0084] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物を、スピン塗布やスリット塗布等の公知の方法によって基板上に塗布し、ホットプレート、オーブン等の加熱装置を用いて加熱（プリベーク）する。プリベークは、５０～１５０℃の温度範囲で３０秒～３０分間行うことが好ましい。プリベーク後の膜厚は０．１～１５μｍが好ましい。

[0085] プリベーク後、ステッパー、ミラープロジェクションマスクアライナー（ＭＰＡ）、パラレルライトマスクアライナー（ＰＬＡ）等の紫外可視露光機を用い、所望のマスクを介して１０～４０００Ｊ／ｍ^{2}程度（波長３６５ｎｍ露光量換算）パターン露光する。

[0086] 露光後、現像により露光部を溶解除去し、ポジパターンを得る。パターンの解像度は、

好ましくは８μｍ以下である。現像方法としては、シャワー、ディップ、パドル等の方法で現像液に５秒～１０分間浸漬することが好ましい。現像液としては、公知のアルカリ現像液を用いることができ、例えば、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩等の無機アルカリ、２－ジエチルアミノエタノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン

等のアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）、コリン等の４級アンモニウム塩の水溶液等が挙げられる。これらを２種以上用いてもよい。また、現像後は水でリンスすることが好ましく、必要であればホットプレート、オーブン等の加熱装置で５０～１５０℃の温度範囲で脱水乾燥ベークを行ってもよい。

[0087] その後、ＰＬＡ等の紫外可視露光機を用いて、全面に１００～２０，０００Ｊ／ｍ^{2}程度（波長３６５ｎｍ露光量換算）露光（ブリーチング露光）することが好ましい。ブリーチング露光を行うことによって、現像膜中に残存する未反応のナフトキノンジアジド化合物を光分解して、得られる硬化膜の透明性をより向上させることができる。

[0088] ブリーチング露光した膜を、必要であればホットプレート、オーブン等の加熱装置で５０～２５０℃の温度範囲で３０秒～３０分間加熱（ソフトベーク）を行った後、ホットプレート、オーブン等の加熱装置で１５０～４５０℃の温度範囲で３０秒～２時間程度加熱する、すなわちキュアすることで、硬化膜を得る。

[0089] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、パターン形成における生産性の観点から、露光時の感度が１５００Ｊ／ｍ^{2}以下であることが好ましく、１０００Ｊ／ｍ^{2}以下であることがより好ましい。このような高い感度は、例えばカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランを用いたポリシロキサンを含有するポジ型感光性樹脂組成物により容易に得ることができる。

[0090] 露光時の感度は、以下の方法により求められる。ポジ型感光性樹脂組成物をシリコンウェハー上にスピンコーターを用いて任意の回転数でスピン塗布し、ホットプレートを用いて１２０℃で３分間プリベークし、膜厚１μｍのプリベーク膜を作製する。ＰＬＡ（キヤノン（株）製ＰＬＡ－５０１Ｆ）を用いて、超高圧水銀灯により感度測定用の１～１０μｍのライン・アンド・スペースパターンを有するグレースケールマスクを介してプリベーク膜を露光した後、自動現像装置（滝沢産業（株）製ＡＤ－２０００）を用いて２．

３８重量％ＴＭＡＨ水溶液で６０秒間シャワー現像し、次いで水で３０秒間リンスする。形成されたパターンにおいて、１０μｍのライン・アンド・スペースパターンを１対１の幅で解像する露光量を感度として求める。

[0091] また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、微細ホールパターン形成するために、キュア後の解像度が１０μｍ以下であることが好ましく、５μｍ以下であることがより好ましい。このような解像度は、例えばカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランを用いたポリシロキサンを含有するポジ型感光性樹脂組成物により容易に得ることができる。

[0092] キュア後の解像度は、以下の方法により求められる。上述の露光時の感度を求める方法と同様にして、１０μｍのライン・アンド・スペースパターンを１対１の幅で解像する露光量を感度として求める。その後、ホットプレートを用いて２２０℃で５分間キュアして硬化膜を作製し、感度における最小パターン寸法をキュア後解像度として求める。

[0093] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物を硬化させてなる硬化膜は、波長４００ｎｍにおける膜厚１μｍあたりの光透過率が９０％以上であることが好ましく、さらに好ましくは９２％以上である。このような高い透過率は、例えば透明性の高いポリシロキサンを樹脂成分として用いたポジ型感光性樹脂組成物により容易に得ることができる。

[0094] 硬化膜の波長４００ｎｍにおける膜厚１μｍあたりの透過率は、以下の方法により求められる。ポジ型感光性樹脂組成物をテンパックスガラス板にスピンコーターを用いて任意の回転数でスピンコートし、ホットプレートを用いて１００℃で３分間プリベークする。その後、ブリーチング露光として、ＰＬＡを用いて、膜全面に超高圧水銀灯を５０００Ｊ／m^2（波長３６５ｎｍ露光量換算）露光し、ホットプレートを用いて大気中２２０℃で５分間熱硬化して膜厚１μｍの硬化膜を作製する。得られた硬化膜の紫外可視吸収スペクトルを（株）島津製作所製ＭｕｌｔｉＳｐｅｃ－１５００を用いて測定し、波長４００ｎｍでの透過率を求める。別の方法としては、対象硬化膜の各

波長による消衰係数、膜厚を大塚電子（株）製分光エリプソメータＦＥ５００により測定し、下記式により求めることができる。

透過率＝ｅｘｐ（－４πｋｔ／λ）

ただし、ｋは消衰係数、ｔは膜厚、λは測定膜厚を表す。

[0095] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物および硬化膜は、固体撮像素子、光学フィルター、ディスプレイ等の光学デバイスに好適に用いられる。より具体的には、固体撮像素子等に形成される集光用マイクロレンズ、白色（透明）カラーフィルターや光導波路、光学フィルターとして設置される反射防止膜、ディスプレイ用ＴＦＴ基板の平坦化材、液晶ディスプレイ等のカラーフィルターおよびその保護膜、位相シフター等が挙げられる。これらの中でも、高い透明性と高い屈折率を両立できることから、固体撮像素子上に形成される集光用マイクロレンズ、白色（透明）カラーフィルターや集光用マイクロレンズと光センサー部を繋ぐ光導波路として特に好適に用いられる。また、半導体装置のバッファコート、層間絶縁膜や、各種保護膜として用いることもできる。本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、エッチング法によるパターン形成が不要であるため作業の簡略化が可能であり、エッチング薬液やプラズマによる配線部の劣化を回避することができる。

実施例

[0096] 以下、実施例を挙げて、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に限定されない。合成例および実施例に用いた化合物のうち、略語を使用しているものについて、以下に示す。

ＰＧＭＥＡ：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

ＤＡＡ：ジアセトンアルコール

ポリシロキサン溶液の固形分濃度は、以下の方法により求めた。アルミカップにポリシロキサン溶液を１．５ｇ秤取し、ホットプレートを用いて２５０℃で３０分間加熱して液分を蒸発させた。加熱後のアルミカップに残った固形分を秤量して、ポリシロキサン溶液の固形分濃度を求めた。

[0097] 合成例１　カルボキシル基含有シラン化合物（Ａ）の合成

３００ｍｌのナスフラスコにｐ－アミノ安息香酸を２３．２３ｇ、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）を２０９．０５ｇ仕込み、室温にて３０分間撹拌してｐ－アミノ安息香酸を溶解させた。得られた溶液に、イソシアネートプロピルトリエトキシシランを４６．５３ｇ、ジラウリン酸ジブチルスズを１．１９ｇ仕込み、７０℃のオイルバスで１時間撹拌した。その後室温まで放冷し、析出した固体をガラスフィルターにて濾取、乾燥させ、カルボキシル基含有シラン化合物（Ａ）を得た。収量は４６．７ｇだった。

[0098] 合成例２　カルボキシル基含有シラン化合物（Ｂ）の合成

３００ｍｌのナスフラスコにｐ－ヒドロキシ安息香酸を２３．３９ｇ、ＰＧＭＥＡを２１０．５ｇ仕込み、室温にて３０分間撹拌してｐ－ヒドロキシ安息香酸を溶解させた。得られた溶液に、イソシアネートプロピルトリエトキシシランを４６．５３ｇ、ジラウリン酸ジブチルスズを１．１９ｇ仕込み、４０℃のオイルバスで３時間撹拌した。その後室温まで放冷し、析出した固体をガラスフィルターにて濾取、乾燥させ、カルボキシル基含有シラン化合物（Ｂ）を得た。収量は４２．４ｇだった。

[0099] 合成例３　金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１）の合成

５００ｍｌの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを８．１７ｇ（０．０６ｍｏｌ）、フェニルトリメトキシシランを１９．８３ｇ（０．１０ｍｏｌ）、カルボキシル基含有シラン化合物（Ａ）を１５．３７ｇ（０．０４ｍｏｌ）、２０．６重量％の酸化チタン－酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”ＴＲ－５５０（商品名、日揮触媒化成（株）製、数平均粒子径は１５ｎｍ）を１４７．０３ｇ（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（３０．２９ｇ）１００重量部に対して、粒子含有量１００重量部）、ＤＡＡを１１２．５０ｇ仕込み、室温で撹拌しながら水１１．５２ｇにリン酸０．２１７ｇ（仕込みモノマーに対して０．５０重量％）を溶かしたリン酸水溶液を１０分間かけて添加した。なお数平均粒子径はダイナ

ミック光散乱高度計ＤＬＳ－８０００（大塚電子（株）製）などを用いて、動的光散乱法により測定した。その後、フラスコを４０℃のオイルバスに浸けて６０分間撹拌した後、オイルバスを３０分間かけて１１５℃まで昇温した。昇温開始１時間後に溶液の内温が１００℃に到達し、そこから２時間加熱撹拌し（内温は１００～１１０℃）、ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１）を得た。なお、昇温および加熱撹拌中、窒素を０．０５ｌ（リットル）／分流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計１２７．２１ｇ留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１）の固形分濃度は３３重量％であった。

[0100] 合成例４　金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－２）の合成

５００ｍｌの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを８．１７ｇ（０．０６ｍｏｌ）、フェニルトリメトキシシランを１９．８３ｇ（０．１０ｍｏｌ）、カルボキシル基含有シラン化合物（Ｂ）を１５．４１ｇ（０．０４ｍｏｌ）、２０．６重量％の酸化チタン－酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”ＴＲ－５５０（商品名、日揮触媒化成（株）製）を１４７．２３ｇ（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（３０．３３ｇ）１００重量部に対して、粒子含有量１００重量部）、ＤＡＡを１１２．６５ｇ仕込み、室温で撹拌しながら水１１．５２ｇにリン酸０．２１７ｇ（仕込みモノマーに対して０．５０重量％）を溶かしたリン酸水溶液を１０分間かけて添加した。その後、合成例３と同様に加熱撹拌してポリシロキサン溶液（ＰＳ－２）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計１２７．３５ｇ留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－２）の固形分濃度は３４重量％であった。

[0101] 合成例５　金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－３）の合成

５００ｍｌの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを８．１７ｇ（０．０６ｍｏｌ）、フェニルトリメトキシシランを１９．８３ｇ（０．１０ｍ

ｏｌ）、４－トリメトキシシリルブタン酸を８．３２ｇ（０．０４ｍｏｌ）、２０．６重量％の酸化チタン－酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”ＴＲ－５５０（商品名、日揮触媒化成（株）製）を１１２．８４ｇ（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（２３．２５ｇ）１００重量部に対して、粒子含有量１００重量部）、ＤＡＡを８６．３４ｇ仕込み、室温で撹拌しながら水１１．５２ｇにリン酸０．１８２ｇ（仕込みモノマーに対して０．５０重量％）を溶かしたリン酸水溶液を１０分間かけて添加した。その後、合成例３と同様に加熱撹拌してポリシロキサン溶液（ＰＳ－３）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計１０２．７８ｇ留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－３）の固形分濃度は３５重量％であった。

[0102] 合成例６　金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－４）の合成

５００ｍｌの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを８．１７ｇ（０．０６ｍｏｌ）、フェニルトリメトキシシランを１９．８３ｇ（０．１０ｍｏｌ）、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸を１０．４９ｇ（０．０４ｍｏｌ）、２０．６重量％の酸化チタン－酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”ＴＲ－５５０（商品名、日揮触媒化成（株）製）を１２３．３７ｇ（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（２５．４２ｇ）１００重量部に対して、粒子含有量１００重量部）、ＤＡＡを９４．４０ｇ仕込み、室温で撹拌しながら水１１．５２ｇにリン酸０．１９２ｇ（仕込みモノマーに対して０．５０重量％）を溶かしたリン酸水溶液を１０分間かけて添加した。その後、合成例３と同様に加熱撹拌してポリシロキサン溶液（ＰＳ－４）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計１１０．３０ｇ留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－４）の固形分濃度は３３重量％であった。

[0103] 合成例７　金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－５）の合成

５００ｍｌの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを１２．２６ｇ（０．０９ｍｏｌ）、フェニルトリメトキシシランを１９．８３ｇ（０．１０ｍｏｌ）、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸を２．６２ｇ（０．０１ｍｏｌ）、２０．６重量％の酸化チタン－酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”ＴＲ－５５０（商品名、日揮触媒化成（株）製）を１０２．３８ｇ（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（２１．０９ｇ）１００重量部に対して、粒子含有量１００重量部）、ＤＡＡを７８．３４ｇ仕込み、室温で撹拌しながら水１０．９８ｇにリン酸０．１７４ｇ（仕込みモノマーに対して０．５０重量％）を溶かしたリン酸水溶液を１０分間かけて添加した。その後、合成例３と同様に加熱撹拌してポリシロキサン溶液（ＰＳ－５）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計９５．３０ｇ留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－５）の固形分濃度は３３重量％であった。

[0104] 合成例８　金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－６）の合成

５００ｍｌの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを１０．９０ｇ（０．０８ｍｏｌ）、フェニルトリメトキシシランを１９．８３ｇ（０．１０ｍｏｌ）、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸を５．２５ｇ（０．０２ｍｏｌ）、２０．６重量％の酸化チタン－酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”ＴＲ－５５０（商品名、日揮触媒化成（株）製）を１０９．３８ｇ（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（２２．５３ｇ）１００重量部に対して、粒子含有量１００重量部）、ＤＡＡを８３．６９ｇ仕込み、室温で撹拌しながら水１１．１６ｇにリン酸０．１８０ｇ（仕込みモノマーに対して０．５０重量％）を溶かしたリン酸水溶液を１０分間かけて添加した。その後、合成例３と同様に加熱撹拌してポリシロキサン溶液（ＰＳ－６）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計１００．３０ｇ留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－６）の固形分濃度は３３重量％であった。

[0105] 合成例９　金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－７）の合成

５００ｍｌの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを５．４５ｇ（０．０４ｍｏｌ）、フェニルトリメトキシシランを１９．８３ｇ（０．１０ｍｏｌ）、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸を１５．７４ｇ（０．０６ｍｏｌ）、２０．６重量％の酸化チタン－酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”ＴＲ－５５０（商品名、日揮触媒化成（株）製）を１３７．３７ｇ（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（２８．３０ｇ）１００重量部に対して、粒子含有量１００重量部）、ＤＡＡを１０５．１１ｇ仕込み、室温で撹拌しながら水１１．８８ｇにリン酸０．２０５ｇ（仕込みモノマーに対して０．５０重量％）を溶かしたリン酸水溶液を１０分間かけて添加した。その後、合成例３と同様に加熱撹拌してポリシロキサン溶液（ＰＳ－７）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計１２０．３０ｇ留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－７）の固形分濃度は３３重量％であった。

[0106] 合成例１０　金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－８）の合成

５００ｍｌの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを１７．７１ｇ（０．１３ｍｏｌ）、フェニルトリメトキシシランを９．９２ｇ（０．０５ｍｏｌ）、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸を５．２５ｇ（０．０２ｍｏｌ）、２０．６重量％の酸化チタン－酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”ＴＲ－５５０（商品名、日揮触媒化成（株）製）を９４．３１ｇ（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（１９．４３ｇ）１００重量部に対して、粒子含有量１００重量部）、ＤＡＡを７２．１６ｇ仕込み、室温で撹拌しながら水１１．１６ｇにリン酸０．１６４ｇ（仕込みモノマーに対して０．５０重量％）を溶かしたリン酸水溶液を１０分間かけて添加した。その後、合成例３と同様に加熱撹拌してポリシロキサン溶液（ＰＳ－８）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計８９

．５３ｇ留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－８）の固形分濃度は３３重量％であった。

[0107] 合成例１１　金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－９）の合成

５００ｍｌの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを１３．６２ｇ（０．１０ｍｏｌ）、フェニルトリメトキシシランを１５．８６ｇ（０．０８ｍｏｌ）、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸を５．２５ｇ（０．０２ｍｏｌ）、２０．６重量％の酸化チタン－酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”ＴＲ－５５０（商品名、日揮触媒化成（株）製）を１０３．３５ｇ（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（２１．２９ｇ）１００重量部に対して、粒子含有量１００重量部）、ＤＡＡを７９．０８ｇ仕込み、室温で撹拌しながら水１１．１６ｇにリン酸０．１７４ｇ（仕込みモノマーに対して０．５０重量％）を溶かしたリン酸水溶液を１０分間かけて添加した。その後、合成例３と同様に加熱撹拌してポリシロキサン溶液（ＰＳ－９）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計９６．００ｇ留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－９）の固形分濃度は３３重量％であった。

[0108] 合成例１２　金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１０）の合成

５００ｍｌの三口フラスコにフェニルトリメトキシシランを２７．７６ｇ（０．１４ｍｏｌ）、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸を１５．７４ｇ（０．０６ｍｏｌ）、２０．６重量％の酸化チタン－酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”ＴＲ－５５０（商品名、日揮触媒化成（株）製）を１４９．４３ｇ（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（３０．７８ｇ）１００重量部に対して、粒子含有量１００重量部）、ＤＡＡを１１４．３３ｇ仕込み、室温で撹拌しながら水１１．８８ｇにリン酸０．２１８ｇ（仕込みモノマーに対して０．５０重量％）を溶かしたリン酸水溶液を１０分間かけて添加した。その後、合成例３と同様に加熱撹拌し

てポリシロキサン溶液（ＰＳ－１０）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計１２８．９２ｇ留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１０）の固形分濃度は３３重量％であった。

[0109] 合成例１３　金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１１）の合成

５００ｍｌの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを２１．７９ｇ（０．１６ｍｏｌ）、フェニルトリメトキシシランを３９．６６ｇ（０．２０ｍｏｌ）、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸を１０．４９ｇ（０．０４ｍｏｌ）、２０．６重量％の酸化チタン－酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”ＴＲ－５５０（商品名、日揮触媒化成（株）製）を１０９．３８ｇ（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（４５．０７ｇ）１００重量部に対して、粒子含有量５０重量部）、ＤＡＡを１２５．５４ｇ仕込み、室温で撹拌しながら水２２．３２ｇにリン酸０．３６０ｇ（仕込みモノマーに対して０．５０重量％）を溶かしたリン酸水溶液を１０分間かけて添加した。その後、合成例３と同様に加熱撹拌してポリシロキサン溶液（ＰＳ－１１）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計１２２．４４ｇ留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１１）の固形分濃度は３４重量％であった。

[0110] 合成例１４　金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１２）の合成

５００ｍｌの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを１０．９０ｇ（０．０８ｍｏｌ）、フェニルトリメトキシシランを１９．８３ｇ（０．１０ｍｏｌ）、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸を５．２５ｇ（０．０２ｍｏｌ）、２０．６重量％の酸化チタン－酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”ＴＲ－５５０（商品名、日揮触媒化成（株）製）を２１８．７６ｇ（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（２２．５３ｇ）１００重量部に対して、粒子含有量２００重量部）、ＤＡＡを１２５．５４ｇ仕込み、室温で撹拌しながら水１１．１６ｇにリン酸０．１８０

ｇ（仕込みモノマーに対して０．５０重量％）を溶かしたリン酸水溶液を１０分間かけて添加した。その後、合成例３と同様に加熱撹拌してポリシロキサン溶液（ＰＳ－１２）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計１７８．４７ｇ留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１２）の固形分濃度は３３重量％であった。

[0111] 合成例１５　金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１３）の合成

５００ｍｌの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを５．４５ｇ（０．０４ｍｏｌ）、フェニルトリメトキシシランを９．９２ｇ（０．０５ｍｏｌ）、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸を２．６２ｇ（０．０１ｍｏｌ）、２０．６重量％の酸化チタン－酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”ＴＲ－５５０（商品名、日揮触媒化成（株）製）を２１８．７６ｇ（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（２２．５３ｇ）１００重量部に対して、粒子含有量１００重量部）、ＤＡＡを１０４．６２ｇ仕込み、室温で撹拌しながら水５．５８ｇにリン酸０．０９０ｇ（仕込みモノマーに対して０．５０重量％）を溶かしたリン酸水溶液を１０分間かけて添加した。その後、合成例３と同様に加熱撹拌してポリシロキサン溶液（ＰＳ－１３）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計１６７．４０ｇ留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１３）の固形分濃度は３３重量％であった。

[0112] 合成例１６　金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１４）の合成

５００ｍｌの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを１０．９０ｇ（０．０８ｍｏｌ）、フェニルトリメトキシシランを１５．８６（０．０８ｍｏｌ）、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸を５．２５ｇ（０．０２ｍｏｌ）、１－ナフチルトリメトキシシランを４．９７ｇ（０．０２ｍｏｌ）、２０．６重量％の酸化チタン－酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”ＴＲ－５５０（商品名、日揮触媒化成（株）製）を１

１４．２４ｇ（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（２２．５３ｇ）１００重量部に対して、粒子含有量４００重量部）、ＤＡＡを８７．４１ｇ仕込み、室温で撹拌しながら水１１．１６ｇにリン酸０．１８５ｇ（仕込みモノマーに対して０．５０重量％）を溶かしたリン酸水溶液を１０分間かけて添加した。その後、合成例３と同様に加熱撹拌してポリシロキサン溶液（ＰＳ－１４）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計１０３．７８ｇ留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１４）の固形分濃度は３３重量％であった。

[0113] 合成例１７　金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１５）の合成

５００ｍｌの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを１０．９０ｇ（０．０８ｍｏｌ）、フェニルトリメトキシシランを９．９２ｇ（０．０５ｍｏｌ）、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸を５．２５ｇ（０．０２ｍｏｌ）、１－ナフチルトリメトキシシランを１２．４２ｇ（０．０５ｍｏｌ）、２０．６重量％の酸化チタン－酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”ＴＲ－５５０（商品名、日揮触媒化成（株）製）を１２１．５３ｇ（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（２５．０４ｇ）１００重量部に対して、粒子含有量１００重量部）、ＤＡＡを９２．９９ｇ仕込み、室温で撹拌しながら水１１．１６ｇにリン酸０．１９２ｇ（仕込みモノマーに対して０．５０重量％）を溶かしたリン酸水溶液を１０分間かけて添加した。その後、合成例３と同様に加熱撹拌してポリシロキサン溶液（ＰＳ－１５）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計１０８．９９ｇ留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１５）の固形分濃度は３３重量％であった。

[0114] 合成例１８　金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１６）の合成

５００ｍｌの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを１０．９０ｇ（０．０８ｍｏｌ）、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸を５．２５ｇ

（０．０２ｍｏｌ）、１－ナフチルトリメトキシシランを２４．８４ｇ（０．１０ｍｏｌ）、２０．６重量％の酸化チタン－酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”ＴＲ－５５０（商品名、日揮触媒化成（株）製）を１２１．５３ｇ（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（２５．０４ｇ）１００重量部に対して、粒子含有量１００重量部）、ＤＡＡを１０２．２８ｇ仕込み、室温で撹拌しながら水１１．１６ｇにリン酸０．２０５ｇ（仕込みモノマーに対して０．５０重量％）を溶かしたリン酸水溶液を１０分間かけて添加した。その後、合成例３と同様に加熱撹拌してポリシロキサン溶液（ＰＳ－１６）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計１１７．６７ｇ留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１６）の固形分濃度は３３重量％であった。

[0115] 合成例１９　金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１７）の合成

５００ｍｌの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを５．４５ｇ（０．０４ｍｏｌ）、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸を５．２５ｇ（０．０２ｍｏｌ）、１－ナフチルトリメトキシシランを３４．７７ｇ（０．１４ｍｏｌ）、２０．６重量％の酸化チタン－酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”ＴＲ－５５０（商品名、日揮触媒化成（株）製）を１５５．４５ｇ（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（３２．０２ｇ）１００重量部に対して、粒子含有量１００重量部）、ＤＡＡを１１８．９４ｇ仕込み、室温で撹拌しながら水１１．１６ｇにリン酸０．２２７ｇ（仕込みモノマーに対して０．５０重量％）を溶かしたリン酸水溶液を１０分間かけて添加した。その後、合成例３と同様に加熱撹拌してポリシロキサン溶液（ＰＳ－１７）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計１３３．２３ｇ留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１７）の固形分濃度は３３重量％であった。

[0116] 合成例２０　金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１８）の合成

５００ｍｌの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを１９．０７ｇ（０．１４ｍｏｌ）、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸を５．２５ｇ（０．０２ｍｏｌ）、１－ナフチルトリメトキシシランを９．９３ｇ（０．０４ｍｏｌ）、２０．６重量％の酸化チタン－酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”ＴＲ－５５０（商品名、日揮触媒化成（株）製）を１０１．０１ｇ（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（２０．８１ｇ）１００重量部に対して、粒子含有量１００重量部）、ＤＡＡを７７．２９ｇ仕込み、室温で撹拌しながら水１１．１６ｇにリン酸０．１７１ｇ（仕込みモノマーに対して０．５０重量％）を溶かしたリン酸水溶液を１０分間かけて添加した。その後、合成例３と同様に加熱撹拌してポリシロキサン溶液（ＰＳ－１８）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計９４．３２ｇ留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１８）の固形分濃度は３３重量％であった。

[0117] 合成例２１　金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１９）の合成

５００ｍｌの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを１３．６２ｇ（０．１０ｍｏｌ）、フェニルトリメトキシシランを１９．８３ｇ（０．１０ｍｏｌ）、２０．６重量％の酸化チタン－酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”ＴＲ－５５０（商品名、日揮触媒化成（株）製）を９５．３９ｇ（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（１９．６５ｇ）１００重量部に対して、粒子含有量１００重量部）、ＤＡＡを７２．９９ｇ仕込み、室温で撹拌しながら水１０．８０ｇにリン酸０．１６７ｇ（仕込みモノマーに対して０．５０重量％）を溶かしたリン酸水溶液を１０分間かけて添加した。その後、合成例３と同様に加熱撹拌してポリシロキサン溶液（ＰＳ－１９）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計９０．３０ｇ留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－１９）の固形分濃度は３４重量％であった。

[0118] 合成例２２　ポリシロキサン溶液（ＰＳ－２０）の合成

５００ｍｌの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを２７．２４ｇ（０．２０ｍｏｌ）、フェニルトリメトキシシランを４９．５８ｇ（０．２５ｍｏｌ）、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸を１３．１２ｇ（０．０５ｍｏｌ）、ＤＡＡを１０４．６２ｇ仕込み、室温で撹拌しながら水２７．９０ｇにリン酸０．４５０ｇ（仕込みモノマーに対して０．５０重量％）を溶かしたリン酸水溶液を１０分間かけて添加した。その後、合成例３と同様に加熱撹拌してポリシロキサン溶液（ＰＳ－２０）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計５５．３５ｇ留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－２０）の固形分濃度は３４重量％であった。

[0119] 合成例２３　ポリシロキサン溶液（ＰＳ－２１）の合成

５００ｍｌの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを２７．２４ｇ（０．２０ｍｏｌ）、フェニルトリメトキシシランを４９．５８ｇ（０．２５ｍｏｌ）、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を１２．３２ｇ（０．０５ｍｏｌ）、ＤＡＡを１０１．４７ｇ仕込み、室温で撹拌しながら水２７．００ｇにリン酸０．４４６ｇ（仕込みモノマーに対して０．５０重量％）を溶かしたリン酸水溶液を１０分間かけて添加した。その後、合成例３と同様に加熱撹拌してポリシロキサン溶液（ＰＳ－２１）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計５５．３５ｇ留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（ＰＳ－２１）の固形分濃度は３３重量％であった。

[0120] 合成例３～２３の組成をまとめて表１、表２に示す。

[0121]

[表1]

【表1】

		金属化合物粒子含有量(ポリシロキサン100に対する固形分重量部)	ポリシロキサン成分中のオルガノシラン化合物構成比		
			カルボキシル基および/またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシラン(モル比)	その他(モル比)	
合成例3	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液(PS-1)	TR-550(100重量部)	カルボキシル基含有シラン化合物(A)(20)	メチルトリメトキシシラン(30)	フェニルトリメトキシシラン(50)
合成例4	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液(PS-2)	TR-550(100重量部)	カルボキシル基含有シラン化合物(B)(20)	メチルトリメトキシシラン(30)	フェニルトリメトキシシラン(50)
合成例5	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液(PS-3)	TR-550(100重量部)	4-トリメトキシシリルブタン酸(20)	メチルトリメトキシシラン(30)	フェニルトリメトキシシラン(50)
合成例6	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液(PS-4)	TR-550(100重量部)	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸(20)	メチルトリメトキシシラン(30)	フェニルトリメトキシシラン(50)
合成例7	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液(PS-5)	TR-550(100重量部)	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸(5)	メチルトリメトキシシラン(45)	フェニルトリメトキシシラン(50)
合成例8	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液(PS-6)	TR-550(100重量部)	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸(10)	メチルトリメトキシシラン(40)	フェニルトリメトキシシラン(50)
合成例9	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液(PS-7)	TR-550(100重量部)	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸(30)	メチルトリメトキシシラン(20)	フェニルトリメトキシシラン(50)
合成例10	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液(PS-8)	TR-550(100重量部)	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸(10)	メチルトリメトキシシラン(65)	フェニルトリメトキシシラン(25)
合成例11	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液(PS-9)	TR-550(100重量部)	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸(10)	メチルトリメトキシシラン(50)	フェニルトリメトキシシラン(40)
合成例12	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液(PS-10)	TR-550(100重量部)	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸(30)	-	フェニルトリメトキシシラン(70)
合成例13	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液(PS-11)	TR-550(50重量部)	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸(10)	メチルトリメトキシシラン(40)	フェニルトリメトキシシラン(50)

[0122]

[表2]

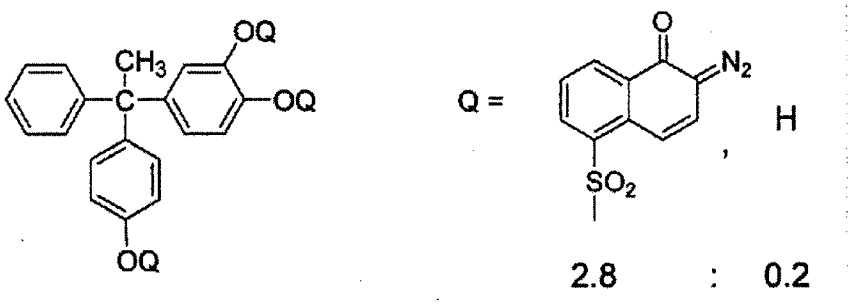
【表2】

		金属化合物粒子含有量（ポリシロキサン100に対する固形分重量部）	ポリシロキサン成分中のオルガノシラン化合物構成比		
			カルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシラン（モル比）		その他（モル比）
合成例14	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-12）	TR-550（200重量部）	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸（10）	メチルトリメトキシシラン（40）	フェニルトリメトキシシラン（50）
合成例15	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-13）	TR-550（400重量部）	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸（10）	メチルトリメトキシシラン（40）	フェニルトリメトキシシラン（50）
合成例16	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-14）	TR-550（100重量部）	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸（10）	メチルトリメトキシシラン（40）	フェニルトリメトキシシラン（40） 1-ナフチルトリメトキシシラン（10）
合成例17	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-15）	TR-550（100重量部）	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸（10）	メチルトリメトキシシラン（40）	フェニルトリメトキシシラン（25） 1-ナフチルトリメトキシシラン（25）
合成例18	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-16）	TR-550（100重量部）	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸（10）	メチルトリメトキシシラン（40）	- 1-ナフチルトリメトキシシラン（50）
合成例19	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-17）	TR-550（100重量部）	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸（10）	メチルトリメトキシシラン（20）	- 1-ナフチルトリメトキシシラン（70）
合成例20	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-18）	TR-550（100重量部）	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸（10）	メチルトリメトキシシラン（70）	- 1-ナフチルトリメトキシシラン（20）
合成例21	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-19）	TR-550（100重量部）	-	メチルトリメトキシシラン（50）	フェニルトリメトキシシラン（50）
合成例22	ポリシロキサン溶液（PS-20）	-	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸（10）	メチルトリメトキシシラン（40）	フェニルトリメトキシシラン（50）
合成例23	ポリシロキサン溶液（PS-21）	-	-	メチルトリメトキシシラン（40）	フェニルトリメトキシシラン（50） 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（10）

[0123] 合成例２４　ナフトキノンジアジド化合物（ＱＤ－１）の合成

乾燥窒素気流下、Ｐｈ－ｃｃ－ＡＰ－ＭＦ（商品名、本州化学工業（株）製）１５．３２ｇ（０．０５ｍｏｌ）と５－ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド３７．６２ｇ（０．１４ｍｏｌ）を１，４－ジオキサン４５０ｇに溶解させ、室温にした。ここに、１，４－ジオキサン５０ｇと混合させたトリエチルアミン１５．５８ｇ（０．１５４ｍｏｌ）を系内が３５℃以上にならないように滴下した。滴下後３０℃で２時間撹拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、濾液を水に投入した。その後、析出した沈殿を濾過で集めた。この沈殿を真空乾燥機で乾燥させ、下記構造のキノンジアジド化合物（ＱＤ－１）を得た。

[0124] [化14]

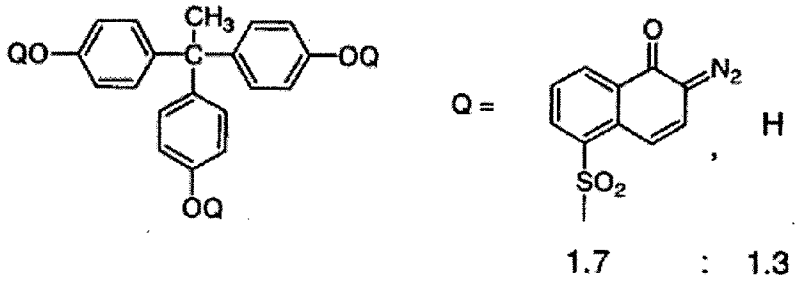


[0125] 合成例２５　ナフトキノンジアジド化合物（ＱＤ－２）の合成

乾燥窒素気流下、ＴｒｉｓＰ－ＨＡＰ（商品名、本州化学工業（株）製）１５．３２ｇ（０．０５ｍｏｌ）と５－ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド２２．８４ｇ（０．０８５ｍｏｌ）を１，４－ジオキサン４５０ｇに溶解させ、室温にした。ここに、１，４－ジオキサン５０ｇと混合させたトリエチルアミン９．４６ｇ（０．０９３５ｍｏｌ）を系内が３５℃以上にならないように滴下した。滴下後３０℃で２時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、濾液を水に投入させた。その後、析出した沈殿を濾過で集めた。この沈殿を真空乾燥機で乾燥させ、下記構造のキノンジアジド化合物（ＱＤ－２）を得た。

[0126]

[化15]



1.7 : 1.3

[0127] 各実施例、比較例における組成物の感光特性と硬化膜特性の評価は、以下の方法により行った。なお、下記の（１）～（５）、（７）の評価にはシリコンウェハー基板を、（６）の評価にはテンパックスガラス基板を用いた。

[0128] （１）膜厚測定

ラムダエースＳＴＭ－６０２（商品名、大日本スクリーン製）を用いて、屈折率１．７０でプリベーク膜および硬化膜の厚さを測定した。

[0129] （２）残膜率の算出

残膜率は以下の式に従って算出した。

残膜率（％）＝現像後の未露光部膜厚÷プリベーク膜の膜厚×１００。

[0130] （３）感光感度の算出

現像後、１０μｍのライン・アンド・スペースパターンを１対１の幅に形成する露光量（以下、これを最適露光量という）を感光感度とし、組成物を調製した直後に作製した硬化膜（６インチシリコンウェハー上）および組成物を室温下で１ヶ月保管した後に作製した硬化膜（６インチシリコンウェハー上）それぞれについて測定した。

[0131] （４）解像度の算出

最適露光量における現像後の最小パターン寸法を現像後解像度、キュア後の最小パターン寸法をキュア後解像度とし、組成物を調製した直後に作製した硬化膜（６インチシリコンウェハー上）および組成物を室温下で１ヶ月保管した後に作製した硬化膜（６インチシリコンウェハー上）それぞれについて測定した。

[0132] （５）屈折率の算出

６インチシリコンウェハーに作製した硬化膜について、大塚電子（株）製分光エリプソメータＦＥ５０００を用いて、２２℃での５５０ｎｍにおける屈折率および膜厚を測定した。

[0133] （６）光透過率の測定

ＭｕｌｔｉＳｐｅｃ－１５００（商品名、（株）島津製作所製）を用いて、まずテンパックスガラス基板のみを測定し、その紫外可視吸収スペクトルをリファレンスとした。次にテンパックスガラス基板上に組成物の硬化膜を膜厚約１μｍとなるように形成（パターン露光は行わない）し、このサンプルをシングルビームで測定し、波長４００ｎｍでの光透過率をランベルトの法則により膜厚１μｍ当たりに換算したものを求め、リファレンスとの差異を硬化膜の光透過率とした。

[0134] （７）耐溶剤性評価

６インチシリコンウェハーに作製した硬化膜について、ＰＧＭＥＡ溶剤に２５℃２分間浸漬し、その前後での残膜率が９９％以上のとき良好であると判定した。なお残膜率は以下の式に従って算出した。

残膜率（％）＝ＰＧＭＥＡ溶剤浸漬後膜厚÷ＰＧＭＥＡ溶剤浸漬前膜厚×１００。

[0135] 実施例１

合成例３で得られたポリシロキサン溶液（ＰＳ－１）６９．４９ｇ、合成例２４で得られたキノンジアジド化合物（ＱＤ－１）２．０６ｇ、ＤＦＸ－１８（フッ素系界面活性剤、（株）ネオス製）を１００ｐｐｍ、ＤＡＡ１３．４４ｇ、ＰＧＭＥＡ１４．７０ｇを黄色灯下で混合、撹拌して均一溶液とした後、０．２０μｍのフィルターで濾過して組成物１を調製した。

[0136] 組成物１を調製直後に６インチシリコンウェハーにスピンコーター（ミカサ（株）製１Ｈ－３６０Ｓ）を用いてスピン塗布した後、ホットプレート（大日本スクリーン製造（株）製ＳＣＷ－６３６）を用いて１００℃で３分間加熱し、膜厚１．０μｍのプリベーク膜を作製した。ＰＬＡ（キヤノン（株）製ＰＬＡ－５０１Ｆ）を用いて、超高圧水銀灯により感度測定用のグレー

スケールマスクを介してプリベーク膜をパターン露光した後、自動現像装置（滝沢産業（株）製ＡＤ－２０００）を用いて２．３８重量％ＴＭＡＨ水溶液で９０秒間シャワー現像し、次いで水で３０秒間リンスした。その後、ブリーチング露光として、ＰＬＡ（キヤノン（株）製ＰＬＡ－５０１Ｆ）を用いて、膜全面に超高圧水銀灯を５０００Ｊ／ｍ^2（波長３６５ｎｍ露光量換算）露光した。その後、ホットプレートを用いて２２０℃で５分間キュアして硬化膜（６インチシリコンウェハー上）を作製した。

[0137] また組成物１を室温下で１ヶ月保管した後のものを用いた以外は上記と同様にして、硬化膜（６インチシリコンウェハー上）を作製した。

[0138] また組成物１を６インチシリコンウェハーにスピン塗布する代わりに、テンパックスガラス基板にスピン塗布した以外は上記と同様にして、硬化膜（テンパックスガラス基板上）を作製した。

[0139] 組成物の組成を表３に、感光特性および硬化膜特性の評価結果を表５に示す。

[0140] 実施例２～２５、比較例１～３

組成物１と同様にして、表３、４に示す組成の組成物２～２８を調製した。得られた各組成物を用いて、実施例１と同様にして硬化膜を作製した。評価結果を表５、６に示す。

[0141]

【表3】

[表3]

		金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液添加量	ナフトキノンジアジド化合物添加量（金属化合物粒子含有ポリシロキサン100に対する固形分重量部）	その他添加剤	溶剤添加量
実施例1	組成物1	PS-1:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物（QD－1）:2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例2	組成物2	PS-2:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物（QD－1）:2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例3	組成物3	PS-3:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物（QD－1）:2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例4	組成物4	PS-4:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物（QD－1）:2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例5	組成物5	PS-5:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物（QD－1）:2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例6	組成物6	PS-6:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物（QD－1）:2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例7	組成物7	PS-7:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物（QD－1）:2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例8	組成物8	PS-8:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物（QD－1）:2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例9	組成物9	PS-9:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物（QD－1）:2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例10	組成物10	PS-10:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物（QD－1）:2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例11	組成物11	PS-11:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物（QD－1）:2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例12	組成物12	PS-12:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物（QD－1）:2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例13	組成物13	PS-13:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物（QD－1）:2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例14	組成物14	PS-14:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物（QD－1）:2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g

[0142] [表4]

【表4】

		金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液添加量	ナフトキノンジアジド化合物添加量（金属化合物粒子含有ポリシロキサン100に対する固形分重量部）	その他添加剤	溶剤添加量
実施例15	組成物15	PS-15:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD－1):2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例16	組成物16	PS-16:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD－1):2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例17	組成物17	PS-17:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD－1):2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例18	組成物18	PS-18:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD－1):2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例19	組成物19	PS-6:72.84g	ナフトキノンジアジド化合物(QD－1):0.96g（4重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:11.28g PGMEA:14.72g
実施例20	組成物20	PS-6:65.87g	ナフトキノンジアジド化合物(QD－1):3.26g（15重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:15.79g PGMEA:14.68g
実施例21	組成物21	PS-6:60.60g	ナフトキノンジアジド化合物(QD－1):5.00g（25重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:19.20g PGMEA:14.65g
実施例22	組成物22	PS-6:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD－1):0.92g（4重量部） ナフトキノンジアジド化合物(QD－2):1.15g（5重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例23	組成物23	PS-16:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD－1):0.92g（4重量部） ナフトキノンジアジド化合物(QD－2):1.15g（5重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例24	組成物24	PS-6:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD－2):2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例25	組成物25	PS-16:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD－2):2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
比較例1	組成物26	PS-19:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD－1):2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
比較例2	組成物27	PS-20:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD－1):2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
比較例3	組成物28	PS-21:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD－1):2.06g（9重量部）	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g

[0143]

[表5]

【表5】

		感光特性						硬化膜特性				
	組成物	プリベーク膜の膜厚（μm）	残膜率（%）	組成物調製直後		組成物調整後1ヶ月保管		硬化膜の膜厚（μm）	キュア後解像度（μm）	屈折率（550nm）	光透過率（%）[1μm換算]	耐溶剤性
				感光感度（J/m^2）	現像後解像度（μm）	感光感度（J/m^2）	現像後解像度（μm）					
実施例1	組成物1	1.0	97	900	3	900	3	0.96	3	1.75	96	良好
実施例2	組成物2	1.0	97	900	3	900	3	0.96	3	1.75	96	良好
実施例3	組成物3	1.0	98	850	3	850	3	0.97	3	1.75	96	良好
実施例4	組成物4	1.0	98	800	3	800	3	0.97	3	1.75	96	良好
実施例5	組成物5	1.0	99	900	3	900	3	0.98	3	1.75	96	良好
実施例6	組成物6	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.75	96	良好
実施例7	組成物7	1.0	98	600	3	600	3	0.97	3	1.75	95	良好
実施例8	組成物8	1.0	98	750	2	750	2	0.97	2	1.73	96	良好
実施例9	組成物9	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.75	96	良好
実施例10	組成物10	1.0	98	500	5	500	5	0.97	5	1.76	95	良好
実施例11	組成物11	1.0	98	650	3	650	3	0.97	3	1.70	95	良好
実施例12	組成物12	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.86	96	良好
実施例13	組成物13	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.95	95	良好
実施例14	組成物14	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.76	96	良好

[0144]

[表6]

【表6】

		感光特性						硬化膜特性				
	組成物	プリベーク膜の膜厚（μm）	残膜率（%）	組成物調製直後		組成物調整後1ヶ月保管		硬化膜の膜厚（μm）	キュア後解像度（μm）	屈折率(550nm)	光透過率（%）[1μm換算]	耐溶剤性
				感光感度(J/m^2)	現像後解像度（μm）	感光感度(J/m^2)	現像後解像度（μm）					
実施例15	組成物15	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.77	96	良好
実施例16	組成物16	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.79	96	良好
実施例17	組成物17	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.81	96	良好
実施例18	組成物18	1.0	98	650	3	650	3	0.97	3	1.76	96	良好
実施例19	組成物19	1.0	96	950	3	950	3	0.96	3	1.76	96	良好
実施例20	組成物20	1.0	98	600	3	600	3	0.96	3	1.75	96	良好
実施例21	組成物21	1.0	98	500	3	500	3	0.96	3	1.74	96	良好
実施例22	組成物22	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.76	97	良好
実施例23	組成物23	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.79	97	良好
実施例24	組成物24	1.0	98	800	3	800	3	0.97	3	1.76	97	良好
実施例25	組成物25	1.0	98	850	3	850	3	0.97	3	1.79	97	良好
比較例1	組成物26	1	95	2000	10	>4000	>50	0.855	10	1.75	97	不良
比較例2	組成物27	1	96	800	5	>3000	>50	0.864	5	1.53	97	良好
比較例3	組成物28	1	92	700	4	>3000	>50	0.874	4	1.53	97	良好

請求の範囲

[請求項1] （ａ）下記一般式（１）で表されるオルガノシランとカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランとを加水分解し、部分縮合させることによって合成されるポリシロキサン、（ｄ）アルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる１以上の金属化合物の粒子、またはアルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる１以上の金属化合物とケイ素化合物との複合粒子、（ｂ）ナフトキノンジアジド化合物ならびに（ｃ）溶剤を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

[化1]

$$\left(R^1\right)_n Si\left(OR^2\right)_{4-n} \quad (1)$$

（上記一般式（１）中、Ｒ[1]は水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基または炭素数６～１６のアリール基を表す。Ｒ[2]は水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアシル基または炭素数６～１６のアリール基を表す。ｎは０～３の整数を表す。ｎが２以上の場合、複数のＲ[1]はそれぞれ同じでも異なってもよい。また、ｎが２以下の場合、複数のＲ[2]はそれぞれ同じでも異なってもよい。）

[請求項2] （ａ’）アルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる１以上の金属化合物の粒子の存在下、またはアルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる１以上の金属化合物とケイ素化合物との複合粒子の存在下、下記一般式（１）で表されるオルガノシランとカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランとを加水分解し、部分縮合させることによって合成される金属化

合物含有粒子含有ポリシロキサン、（ｂ）ナフトキノンジアジド化合物ならびに（ｃ）溶剤を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

[化2]

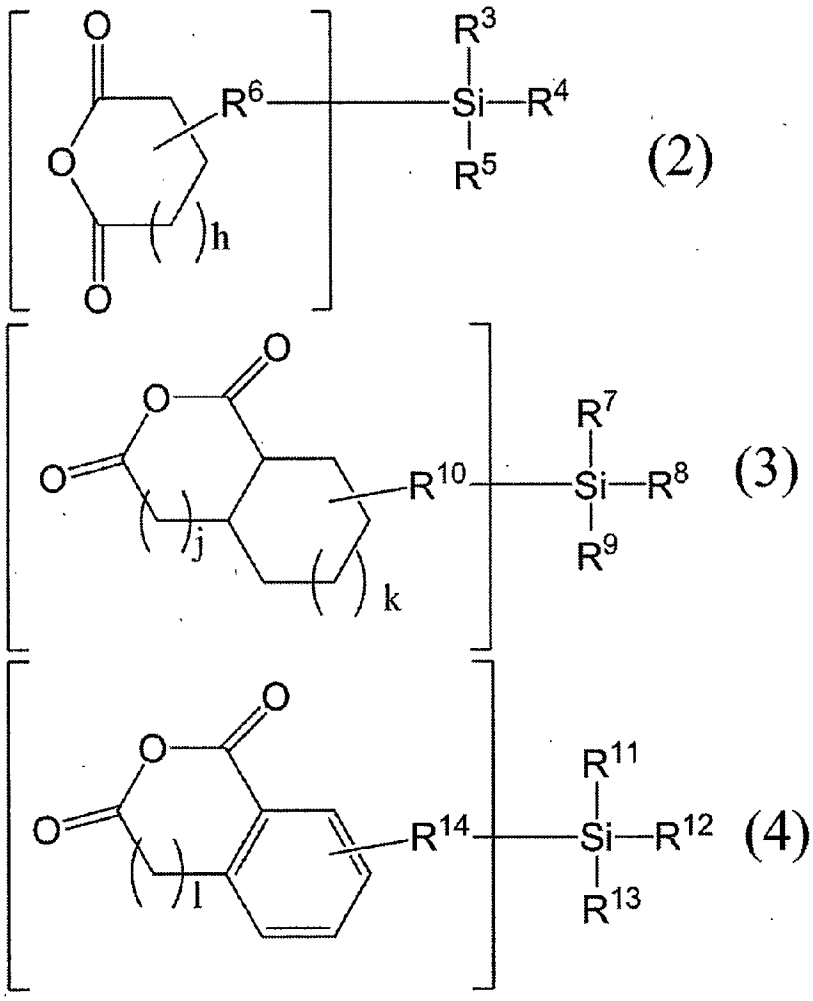
$$\left(R^1\right)_n Si\left(OR^2\right)_{4-n} \quad (1)$$

（上記一般式（１）中、Ｒ[1]は水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基または炭素数６～１６のアリール基を表す。Ｒ[2]は水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアシル基または炭素数６～１６のアリール基を表す。ｎは０～３の整数を表す。ｎが２以上の場合、複数のＲ[1]はそれぞれ同じでも異なってもよい。また、ｎが２以下の場合、複数のＲ[2]はそれぞれ同じでも異なってもよい。）

[請求項3] 前記一般式（１）で表されるオルガノシランのＲ[1]が、縮合多環式芳香族炭化水素基を含有することを特徴とする請求項１または２に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[請求項4] 前記カルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランが、下記一般式（２）～（４）のいずれかで表されるジカルボン酸無水物であることを特徴とする請求項１～３ののいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[化3]



(2)

(3)

(4)

（上記一般式（２）～（４）中、Ｒ[3]～Ｒ[5]、Ｒ[7]～Ｒ[9]およびＲ[11]～Ｒ[13]は、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基または炭素数２～６のアルキルカルボニルオキシ基を表す。Ｒ[6]、Ｒ[10]およびＲ[14]は、単結合、または炭素数１～１０の鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数３～１６の環状脂肪族炭化水素基、炭素数２～６のアルキルカルボニルオキシ基、カルボニル基、エーテル基、エステル基、アミド基、炭素数６～１６の芳香族基、もしくはこれらのいずれかを有する２価の基を表す。これらの基の水素原子が炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基、炭素数６～１６のアリール基、炭素数２～６のアルキルカルボニ

ルオキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシル基またはチオール基で置換されていてもよい。ｈ，ｊ，ｋおよびｌは０～３の整数を表す。）

[請求項5] 前記カルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランの含有比が、オルガノシランに由来するポリシロキサン全体のＳｉ原子モル数に対するＳｉ原子モル比で、５モル％以上３０モル％以下であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[請求項6] 前記一般式（１）で表されるオルガノシランのうち、R^1が縮合多環式芳香族炭化水素基を含有するオルガノシランが、オルガノシランに由来するポリシロキサン全体のＳｉ原子モル数に対するＳｉ原子モル比で、１０モル％以上であることを特徴とする請求項３～５のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[請求項7] 前記アルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる１以上の金属化合物の粒子またはアルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる１以上の金属化合物とケイ素化合物との複合粒子の数平均粒子径が、１ｎｍ～２００ｎｍであることを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[請求項8] 前記アルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる１以上の金属化合物の粒子またはアルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる１以上の金属化合物とケイ素化合物との複合粒子が、チタン化合物の粒子、ジルコニウム化合物の粒子またはチタン化合物もしくはジルコニウム化合物とケイ素化合物との複合粒子であることを特徴とする請求項１～７のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[請求項9] 前記アルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる１以上の金属化合物の粒子またはアルミニウ

ム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる１以上の金属化合物とケイ素化合物との複合粒子が、前記一般式（１）で表されるオルガノシランとカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランの合計量１００重量部に対して、１０重量部以上５００重量部以下であることを特徴とする請求項１～８のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[請求項10] 請求項１～９のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物を硬化させてなる硬化膜。

[請求項11] 請求項１０に記載の硬化膜を具備する光学デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/067507

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/023(2006.01)i, *C08G77/06*(2006.01)i, *C08G77/14*(2006.01)i, *G03F7/075*(2006.01)i, *H01L21/027*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/004-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/040248 A1 (Toray Industries, Inc.), 07 April 2011 (07.04.2011), claims; paragraphs [0038] to [0046] & JP 5423802 B2 & US 2012/0178022 A1 & EP 2485091 A1 & CN 102472964 A & TW 201120144 A & KR 10-2012-0074272 A	1-11
A	JP 2012-123391 A (Chi Mei Corp.), 28 June 2012 (28.06.2012), claims; each example & US 2012/0141936 A1 & TW 201224645 A & CN 102540727 A	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 September, 2014 (18.09.14)	30 September, 2014 (30.09.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６７５０７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/023(2006.01)i, C08G77/06(2006.01)i, C08G77/14(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/004-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2011/040248 A1 (東レ株式会社) 2011.04.07, 請求の範囲, [0038]～[0046] & JP 5423802 B2 & US 2012/0178022 A1 & EP 2485091 A1 & CN 102472964 A & TW 201120144 A & KR 10-2012-0074272 A	1-11
A	JP 2012-123391 A (奇美實業股▲分▼有限公司) 2012.06.28, 特許請求の範囲, 各実施例 & US 2012/0141936 A1 & TW 201224645 A & CN 102540727 A	1-11

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１８．０９．２０１４	３０．０９．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　４００６
石附　直弥
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１