

(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
2011年9月9日(09.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/108533 A1

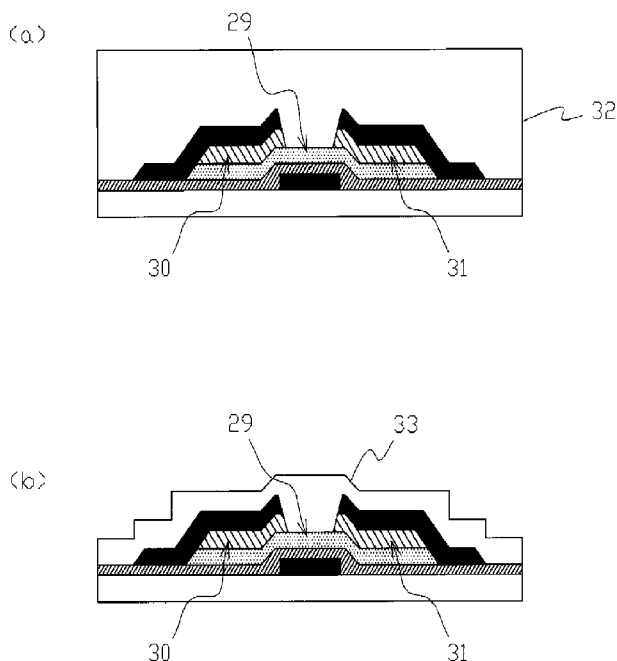
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/312 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
H01L 21/336 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054610
- (22) 国際出願日: 2011年3月1日(01.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-047935 2010年3月4日(04.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田邊 彰洋 (TANABE Akihiro) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 藤本 芳洋 (FUJIMOTO Yoshihiro); 〒1070062 東京都港区南青山1丁目14番7号 ヴェルディ乃木坂2階 Tokyo (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR ELEMENT SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 半導体素子基板の製造方法

[図3]



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a semiconductor element substrate, which involves: a step for subjecting the semiconductor element surface or the semiconductor layer element surface contained in the aforementioned semiconductor element to plasma processing; and a step for forming a passivation film formed from an organic material on the semiconductor element surface or the semiconductor element layer surface which were subjected to plasma processing.

(57) 要約: 半導体素子表面又は前記半導体素子に含まれる半導体層表面に対してプラズマ処理を行う工程と、前記プラズマ処理を行った前記半導体素子表面又は前記半導体層表面に有機材料からなるパッシベーション膜を形成する工程とを含んでなる。

WO 2011/108533 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：半導体素子基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体層に対して水素プラズマ処理を行い、かつ、有機材料を用いたパッシベーション膜を形成する半導体素子基板の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 半導体素子基板は、広く電子製品に用いられる。例えば薄膜トランジスタは、ゲート電極、ソース電極及びドレイン電極と呼ばれる端子を有するスイッチング素子で、アクティブマトリックス型液晶ディスプレイや有機EL等の表示素子のアクティブマトリックス基板のアクティブ素子等に広く応用されている。

[0003] 従来の薄膜トランジスタにおいては、半導体素子又は半導体素子に含まれる半導体層表面にスパッタ法、蒸着法、CVD法によりシリコン窒化膜（SiNx膜）からなるパッシベーション膜を形成していた。また、SiNx膜とa-Siからなる半導体層との密着性向上を目的として半導体層の表面に対して処理が施されていた。

[0004] 例えば、特許文献1には、半導体層に対して水素プラズマ処理を行った後、窒素プラズマ処理を行い、半導体層とパッシベーション膜との密着性の向上及びオフリーク電流の減少を図ることが開示されている。しかしながら、特許文献1のようにパッシベーション膜に無機材料を用いる場合には、真空中で材料をプラズマ化又はイオン化させた状態で成膜を行う必要があり、設備が大規模になり、操作が煩雑になるという問題があった。

[0005] また、この場合において、水素プラズマ処理の後に窒素プラズマ処理を行わないと、エッチング不良が発生するという問題が生じるため、水素プラズマ処理の後に窒素プラズマ処理を行う必要があった。さらに、パッシベーション膜に無機材料を用いると、コンタクトホールを形成する際にレジストが

必要となるためパッシベーション膜に有機材料を用いる場合と比較して工程が多くなる。即ち、レジストを塗布する工程及びドライエッチングの後レジストを剥離する工程が必要となる。これに対してパッシベーション膜に有機材料を用いる場合にはレジストを用いる必要がないため工程数の削減を図ることができる。また、無機材料を用いた場合、特定の層上に形成することのできるパッシベーション膜の厚さは制限され、平坦なパッシベーション膜を形成することが困難である。

[0006] また、非特許文献1には、パッシベーション膜にSiNxを用いプラズマ処理を行い、初期のオフリーク電流を抑制できることが開示されている。しかし、この半導体素子基板を表示素子のアクティブマトリックス基板に用いる場合には、高い信頼性が求められる。即ち、初期のオフリーク電流だけでなく、過酷な条件下において使用した場合であってもオフリーク電流を抑制しTFT寿命の向上を図ることが求められる。

[0007] また、SiNxはダングリングボンドを終端させる機能を有する（例えば、特許文献2参照）ため、特許文献1及び非特許文献1におけるプラズマ処理は、ダングリングボンドを終端させることを主目的とはしないものである。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2003-37269号公報

特許文献2：国際公開第2009/057444号

非特許文献

[0009] 非特許文献1：Pei Ming Chen, Wan Yu Lo, Chuan Sheng Wei, Jing Jie Shih, Chih Hung Shih, Mao Song Chen, Feng Yuan Gen, and Tom Huang, “The effects of back-channel treatment on electrical characteristic of a-Si:H TFT device”, International Display Workshop '07, p1951-1953

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、信頼性が高い半導体素子基板を製造することができる半導体素子基板の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記の目的を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、半導体素子基板の製造方法において、半導体素子表面又は半導体素子に含まれる半導体層表面に対してプラズマ処理を行うことによりダングリングボンドを終端させ、プラズマ処理を行った半導体素子表面又は半導体素子表面に含まれる半導体層表面に対して有機材料を含むパッシベーション膜を形成することにより、高温高湿下においてもオフリーク電流の上昇を抑制させることができ、デバイス信頼性に優れることを見出した。

[0012] すなわち、本発明によれば、

(1) 半導体素子表面又は前記半導体素子に含まれる半導体層表面に対してプラズマ処理を行う工程と、前記プラズマ処理を行った前記半導体素子表面又は前記半導体層表面に有機材料からなるパッシベーション膜を形成する工程とを含んでなる半導体素子基板の製造方法、

(2) 前記プラズマ処理は、水素プラズマ処理であることを特徴とする(1)記載の半導体素子基板の製造方法、

(3) 前記半導体素子又は前記半導体層は、基板上に、ゲート電極、ゲート絶縁膜、半導体層及びソース・ドレイン電極を形成する工程と、チャネル領域を形成する工程とを含む工程により製造されることを特徴とする(1)又は(2)に記載の半導体素子基板の製造方法、

(4) 前記有機材料は、樹脂を含有する樹脂組成物であることを特徴とする

(1)～(3)の何れかに記載の半導体素子基板の製造方法、

(5) 前記プラズマ処理は、1～10分の処理時間であることを特徴とする

(1)～(4)の何れか一項に記載の半導体素子基板の製造方法、

発明の効果

[0013] 本発明に係る半導体素子基板の製造方法によれば、信頼性が高い半導体素

子基板を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の実施の形態に係る半導体素子基板の製造方法の工程を示す図である。

[図2]本発明の実施の形態に係る半導体素子基板の製造方法の工程を示す図である。

[図3]本発明の実施の形態に係るパッシベーション膜を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、図面を参照して本発明に係る半導体素子基板の製造方法について説明する。なお、添付の図面は発明が理解できる程度に、構成要素の形状、大きさ及び配置が概略的に示されているに過ぎず、これによりこの発明が特に限定されるものではない。したがって、本発明の説明に不要な要素は省略し、また図示した各要素の形状、寸法比なども実際のものを必ずしも反映していない。また、本発明は、特許請求の範囲に記載された本発明の技術的思想を外れない範囲内で様々な形態の置換、変形及び変更が出来るものであるということは当技術分野の通常の知識を有している者には自明である。

[0016] まず、図1(a)に示すように、ガラス基板等の絶縁性基板21上に、スパッタリング法によりゲート電極22を形成する。次いで、フォトリソグラフィ（図示せず）をマスクとし、ドライエッチング又はウェットエッチングによりゲート電極22を図1(b)に示すようにパターニングする。次いで、図1(c)に示すように、CVD法によりゲート絶縁膜23、アモルファスシリコンからなる半導体層24、不純物添加半導体層25を順に堆積する。次いで、図1(d)に示すように、フォトリソグラフィ（図示せず）をマスクとし、ドライエッチング又はウェットエッチングによって、半導体層24及び不純物添加半導体層25をパターニングすることで、半導体層24と不純物添加半導体層25とから構成される島状の半導体構造を形成する。

[0017] (オーミック層)

次いで、図2(a)に示すように、スパッタリング法により、ソース・ド

レイン電極 26 を形成する。次いで、フォトリジスト（図示せず）をマスクとし、エッチングによってソース・ド레인電極 26 を図 2（b）に示すようにパターニングし、ソース電極 27 とド레인電極 28 を形成する。すなわち、ソース電極 27 とド레인電極 28 は、ソース・ド레인電極 26 がパターニングにより分離されて形成されたものであり、ソース・ド레인電極 26 とソース電極 27 とド레인電極 28 とは全て同一材料により構成される。一般にソース・ド레인電極のエッチングはウェットエッチングにより行われるが、ドライエッチングであっても構わない。

[0018] 次いで、ソース・ド레인電極 26 のパターニングで減膜された図示しないフォトリジストをマスクとしてそのまま用い、不純物添加半導体層 25 をエッチングする。図 2（c）に示すようなチャネル領域を形成する。一般に不純物添加半導体層のエッチングはドライエッチングにより行われるが、ウェットエッチングであっても構わない。ここで、チャネル領域とは、ソース電極 27 及びソース電極が存在する領域にある不純物添加半導体層 30 の、ゲート電極側端部と、ド레인電極 28 及びド레인電極が存在する領域にある不純物添加半導体層 31 の、ゲート電極側端部と、の間に挟まれた部分の半導体層を示す。すなわち、図 2（c）の点線に挟まれた矢印で示した部分の半導体層がチャネル領域 29 である。

[0019] 次いで、パターニング時に利用したフォトリジスト（図示せず）を剥離液を用いて除去する。除去時に基板上に有機物残渣が残ったり汚染などが生じたりする可能性があるため、フォトリジストを剥離液を用いて剥離した後に、UV 照射を用いる洗浄工程や、酸素を主体とし、 CF_4 や N_2 などを混合したガスを用いてプラズマを発生させ、生成した酸素ラジカルを用いるアッシング工程やそれらの組み合わせの工程等を適宜組み入れることが可能である。

[0020] 次に、チャネル領域 29 に対して水素プラズマ処理を行いダングリングボンドを終端させる。水素プラズマ処理は、1～10 分行うのが好ましく、水素プラズマ処理を行う際に数百 W 以下、好ましくは 200 W 以下のバイアス

をかけてもよい。また、プラズマ処理を行う工程に次いで、前記プラズマ処理面をさらにフッ酸で表面処理する工程を含むと、薄膜トランジスタの信頼性がより向上する場合があるので好ましい。

[0021] 次に、有機材料からなるパッシベーション膜の形成を行う。本発明において、有機材料からなるパッシベーション膜は、特に限定されないが、プラズマCVD法や蒸着法、フィルム積層法、塗布法などにより成膜することができる。中でも簡便で効率的に、膜を形成できることからフィルム積層法又は塗布法が好ましく、塗布法がより好ましい。

[0022] 有機材料からなるパッシベーション膜の成膜を塗布法により行くと、高い信頼性を有する薄膜トランジスタを、簡便で短時間のプロセスで作成できる。また、樹脂及び有機溶媒を含有する樹脂組成物により膜を形成することが好ましい。

[0023] 塗布法は、チャネル領域の半導体層表面の酸化膜を除去する工程まで経た薄膜トランジスタが形成されている基板上に樹脂組成物を塗布したのち、溶媒を除去する方法である。樹脂組成物を前記基板上に塗布する方法としては、例えば、スプレー法、スピコート法、ロールコート法、ダイコート法、ドクターブレード法、回転塗布法、バー塗布法、スクリーン印刷法等を挙げることができる。溶媒除去は、塗布膜を乾燥、好ましくは加熱乾燥することにより行う。その場合乾燥温度は、各成分の種類や配合剤に応じて適宜選択することができるが、通常、30～250℃である。乾燥時間は、各成分の種類や配合割合に応じて適宜選択することができるが、通常、0.5～150分間である。

[0024] フィルム積層法は、樹脂組成物を、樹脂フィルムや金属フィルム等のBステージフィルム形成用基板上に塗布し、溶媒を除去してBステージフィルムを得、次いで、このBステージフィルムを前記基板上に積層する方法である。溶媒除去は、塗布後のBステージフィルム形成用基板を乾燥、好ましくは加熱乾燥することにより行う。その場合、乾燥条件は、各成分の種類や配合割合に応じて適宜選択することができるが、乾燥温度は、通常、30～150℃である。

0℃であり、乾燥時間は、通常、0.5～90分間である。フィルム積層は、加圧ラミネータ、プレス、真空ラミネータ、真空プレス、ロールラミネータ等の圧着機を用いて行うことができる。

[0025] 以上により、薄膜トランジスタが形成された基板上有機材料からなるパッシベーション膜が成膜される。パッシベーション膜の厚さは、通常、0.1～100μm、好ましくは0.5～50μm、より好ましくは0.5～30μm、最も好ましくは0.5～10μmである。パッシベーション膜の膜厚が前記範囲にあることにより、過酷な雰囲気においても高い信頼性を有する薄膜トランジスタを簡便に製造することが可能になる。パッシベーション膜の膜厚が薄すぎると、保護性能が落ちて信頼性が悪化したり、製造時のパーティクル等が原因で歩留まりが悪化し不良品率が高くなったりする。厚すぎると、パッシベーション膜の応力が増加することにより保護性能が落ちて信頼性が悪化する。

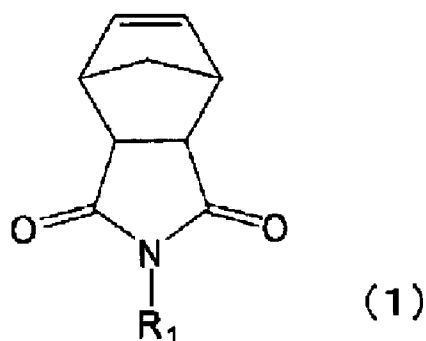
[0026] また、無機材料からなるパッシベーション膜の場合には膜厚が200～400nmに制約される。従って、図3(a)に示すように有機材料からなるパッシベーション膜32は、図3(b)に示す無機材料からなるパッシベーション膜33と比べて平坦化を図ることができる。

[0027] 本発明において用いられる有機材料からなるパッシベーション膜は、樹脂(A)及び有機溶媒(B)を含有する樹脂組成物により形成されることが好ましい。

[0028] 本発明において、樹脂(A)は、特に限定されず、例えば、環状オレフィン樹脂、アクリル樹脂、アクリルアミド樹脂、ポリシロキサン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、カルド樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、下記一般式(1)で表される単量体の単位を含む樹脂などが挙げられる。なかでも、環状オレフィン樹脂、アクリル樹脂、カルド樹脂、ポリシロキサン及びポリイミド樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むものであることが好ましく、これらの中でも、薄膜トランジスタの信頼性の観点から、環状オレフィン樹脂がより好

ましく、環状オレフィン樹脂としてはプロトン性極性基を有する環状オレフィン樹脂や一般式（１）で表される単量体の単位（e）を含む樹脂が特に好ましい。

[化1]



[0029] （上記式（１）中、 R_1 は炭素数５～１６の分岐状アルキル基を示す。）

これらの樹脂は、それぞれ単独で用いてもよく、又は２種以上を併用してもよい。

[0030] プロトン性極性基とは、周期律表第１５族又は第１６族に属する原子に水素原子が直接結合している原子を含む基をいう。周期律表第１５族又は第１６族に属する原子は、好ましくは周期律表第１５族又は第１６族の第１又は第２周期に属する原子であり、より好ましくは酸素原子、窒素原子又は硫黄原子であり、特に好ましくは酸素原子である。

[0031] プロトン性極性基の具体例としては、水酸基、カルボキシ基（ヒドロキシカルボニル基）、スルホン酸基、リン酸基等の酸素原子を有する極性基；第一級アミノ基、第二級アミノ基、第一級アミド基、第二級アミド基（イミド基）等の窒素原子を有する極性基；チオール基等の硫黄原子を有する極性基；等が挙げられる。これらの中でも、酸素原子を有するものが好ましく、より好ましくはカルボキシ基である。

[0032] 本発明において、プロトン性極性基を有する環状オレフィン樹脂に結合しているプロトン性極性基の数に特に限定はなく、また、相異なる種類のプロトン性極性基が含まれていてもよい。

- [0033] 本発明において環状オレフィン樹脂とは、脂環構造と炭素－炭素二重結合とを有する環状オレフィン単量体の、単独重合体又は共重合体である。環状オレフィン樹脂は、環状オレフィン単量体以外の単量体から導かれる単位を有していてもよい。
- [0034] 環状オレフィン樹脂の全構造単位中、環状オレフィン単量体単位の割合は、通常、30～100重量%、好ましくは50～100重量%、より好ましくは70～100重量%である。
- [0035] プロトン性極性基を有する環状オレフィン樹脂において、プロトン性極性基は、環状オレフィン単量体単位に結合していても、環状オレフィン単量体以外の単量体単位に結合していてもよいが、環状オレフィン単量体単位に結合しているのが望ましい。
- [0036] プロトン性極性基を有する環状オレフィン樹脂を構成するための単量体としては、プロトン性極性基を有する環状オレフィン単量体（a）、プロトン性極性基以外の極性基を有する環状オレフィン単量体（b）、極性基を持たない環状オレフィン単量体（c）、及び環状オレフィン以外の単量体（d）（これらの単量体を以下、単に単量体（a）～（d）という。）が挙げられる。ここで、単量体（d）は、プロトン性極性基又はこれ以外の極性基を有していてもよく、極性基を全く有していなくてもよい。
- [0037] 本発明において、プロトン性極性基を有する環状オレフィン樹脂は、単量体（a）と、単量体（b）及び／又は単量体（c）とから構成されることが好ましく、単量体（a）と単量体（b）とから構成されることが更に好ましい。
- [0038] 単量体（a）の具体例としては、5－ヒドロキシカルボニルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト－2－エン、5－メチルー5－ヒドロキシカルボニルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト－2－エン、5－カルボキシメチルー5－ヒドロキシカルボニルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト－2－エン、5,6－ジヒドロキシカルボニルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト－2－エン、9－ヒドロキシカルボニルテトラシクロ〔6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}〕ドデカー4－エン

、9-メチル-9-ヒドロキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9, 10-ジヒドロキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン等のカルボキシ基含有環状オレフィン；5-(4-ヒドロキシフェニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(4-ヒドロキシフェニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、9-(4-ヒドロキシフェニル) テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-メチル-9-(4-ヒドロキシフェニル) テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン等の水酸基含有環状オレフィン等が挙げられ、中でもカルボキシ基含有環状オレフィンが好ましい。これらのプロトン性極性基を有する環状オレフィン単量体 (a) は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0039] プロトン性極性基以外の極性基を有する環状オレフィン単量体 (b) が有する、プロトン性極性基以外の極性基の具体例としては、エステル基（アルコキシカルボニル基及びアリーロキシカルボニル基を総称していう。）、N-置換イミド基、エポキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボニルオキシカルボニル基（ジカルボン酸の酸無水物残基）、アルコキシ基、カルボニル基、第三級アミノ基、スルホン基、アクリロイル基等が挙げられる。中でも、エステル基、N-置換イミド基及びシアノ基が好ましく、エステル基及びN-置換イミド基がより好ましく、N-置換イミド基が特に好ましい。単量体 (b) の具体例としては、以下のような環状オレフィンが挙げられる。

[0040] エステル基を有する環状オレフィンとしては、例えば、5-アセトキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、9-アセトキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-メトキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-エトキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9

-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ド
 デカー4-エン、9-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1.
 . 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー4-エン、9-n-ブトキシカルボニルテトラシ
 クロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー4-エン、9-メチル-9-メ
 トキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー4-
 エン、9-メチル-9-エトキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3
 ,6</sup>. 0^{2,7}] ドデカー4-エン、9-メチル-9-n-プロポキシカルボニル
 テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー4-エン、9-メチル
 -9-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}
] ドデカー4-エン、9-メチル-9-n-ブトキシカルボニルテトラシク
 ロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー4-エン、9-(2, 2, 2-トリ
 フルオロエトキシカルボニル) テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}
] ドデカー4-エン、9-メチル-9-(2, 2, 2-トリフルオロエトキ
 シカルボニル) テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー4-エ
 ン等が挙げられる。

[0041] N-置換イミド基を有する環状オレフィンとしては、例えば、N-フェニ
 ルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド
 、N-(2-エチルヘキシル)-1-イソプロピル-4-メチルビシクロ [2.
 2. 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-
 エチルヘキシル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジ
 カルボキシイミド、N-[(2-エチルブトキシ) エトキシプロピル]-ビ
 シクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド等が
 挙げられる。

[0042] シアノ基を有する環状オレフィンとしては、例えば、9-シアノテトラシ
 クロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー4-エン、9-メチル-9-シ
 アノテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー4-エン、5-シ
 アノビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン等が挙げられる。

[0043] ハロゲン原子を有する環状オレフィンとしては、例えば、9-クロロテト

ラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカー 4-エン、9-メチル-9-クロロテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカー 4-エン等が挙げられる。

[0044] これらのプロトン性極性基以外の極性基を有する環状オレフィン単量体 (b) は、それぞれ単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0045] 極性基を一切持たない環状オレフィン単量体 (c) の具体例としては、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (「ノルボルネン」ともいう。)、5-エチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ブチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカー 3, 8-ジエン (慣用名: ジシクロペンタジエン)、テトラシクロ [10. 2. 1. 0^{2, 11}. 0^{4, 9}] ペンタデカー 4, 6, 8, 13-テトラエン、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカー 4-エン (「テトラシクロドデセン」ともいう。)、9-メチル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカー 4-エン、9-エチル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカー 4-エン、9-メチリデン-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカー 4-エン、9-エチリデン-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカー 4-エン、9-ビニル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカー 4-エン、9-プロペニル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカー 4-エン、ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3, 9}. 0^{2, 10}] ペンタデカー 5, 12-ジエン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、9-フェニル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカー 4-エン、テトラシクロ [9. 2. 1. 0^{2, 10}. 0^{3, 8}] テトラデカー 3, 5, 7, 12-テトラエン、ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3, 9}. 0^{2, 10}] ペンタデカー 12-エン等が挙げられる。これらの極性基を一切持たない環状オレフィン単量体 (

c) は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0046] 環状オレフィン以外の単量体 (d) の具体例としては、鎖状オレフィンが挙げられる。鎖状オレフィンとしては、例えば、エチレン；プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等の炭素数2~20の α -オレフィン；1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン等の非共役ジエン等が挙げられる。これらの環状オレフィン以外の単量体 (d) は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0047] 本発明に使用するプロトン性極性基を有する環状オレフィン樹脂は、単量体 (a) を、所望により単量体 (b) ~ (d) から選ばれる単量体と共に、重合することにより得られる。重合により得られた重合体を更に水素添加してもよい。水素添加された重合体も、本発明に使用する、プロトン性極性基を有する環状オレフィン樹脂に包含される。

[0048] また、本発明で使用するプロトン性極性基を有する環状オレフィン樹脂は、プロトン性極性基を有しない環状オレフィン樹脂に、公知の変性剤を利用してプロトン性極性基を導入し、所望により水素添加を行なう方法によっても得ることができる。水素添加は、プロトン性極性基導入前の重合体について行なってもよい。また、プロトン性極性基を有する環状オレフィン樹脂に、更に変性してプロトン性極性基を導入してもよい。プロトン性極性基を有しない重合体は、前記単量体 (b) ~ (d) を任意に組み合わせ重合することによって得ることができる。

[0049] プロトン性極性基を導入するための変性剤としては、通常、一分子内にプ

ロトン性極性基と反応性の炭素－炭素不飽和結合とを有する化合物が用いられる。このような化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アングリカ酸、チグリン酸、オレイン酸、エライジン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、アトロパ酸、ケイ皮酸等の不飽和カルボン酸；アリルアルコール、メチルビニルメタノール、クロチルアルコール、メタリルアルコール、1－フェニルエテン－1－オール、2－プロペン－1－オール、3－ブテン－1－オール、3－ブテン－2－オール、3－メチル－3－ブテン－1－オール、3－メチル－2－ブテン－1－オール、2－メチル－3－ブテン－2－オール、2－メチル－3－ブテン－1－オール、4－ペンテン－1－オール、4－メチル－4－ペンテン－1－オール、2－ヘキセン－1－オール等の不飽和アルコール；等が挙げられる。この変性剤を用いる環状オレフィン樹脂の変性反応は、常法に従えばよく、通常、ラジカル発生剤の存在下で行われる。

[0050] 単量体（a）を、所望により単量体（b）～（d）から選ばれる単量体と共に、重合するための重合方法は、常法に従えばよく、例えば、開環重合法や付加重合法が採用される。

[0051] 重合触媒としては、例えば、モリブデン、ルテニウム、オスミウム等の金属錯体が好適に用いられる。これらの重合触媒は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。重合触媒の量は、重合触媒中の金属化合物：環状オレフィンのモル比で、通常、1：100～1：2,000,000、好ましくは1：500～1：1,000,000、より好ましくは1：1,000～1：500,000の範囲である。

[0052] 各単量体を重合して得られた重合体の水素添加は、通常、水素添加触媒を用いて行われる。水素添加触媒としては、例えば、オレフィン化合物の水素添加に際して一般的に使用されているものを用いることができる。具体的には、チーグラータタイプの均一系触媒、貴金属錯体触媒、及び担持型貴金属系触媒等が利用できる。

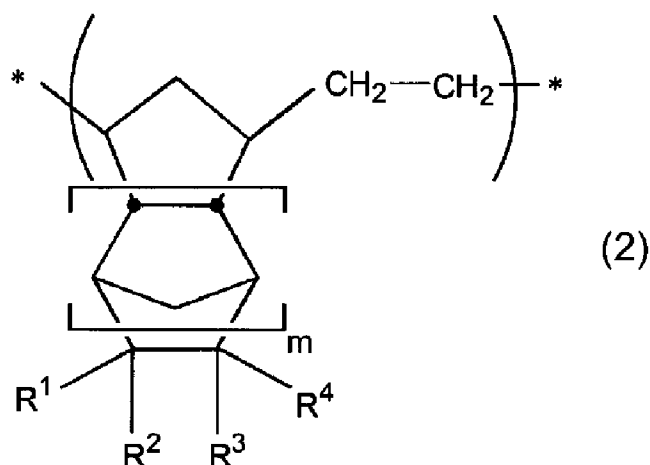
[0053] これらの水素添加触媒のうち、官能基が変性する等の副反応が起きず、重

合体中の主鎖の炭素－炭素不飽和結合を選択的に水素添加できる点から、ロジウム、ルテニウム等の貴金属錯体触媒が好ましく、電子供与性の高い含窒素複素環式カルベン化合物又はホスフィン類が配位したルテニウム触媒が特に好ましい。

[0054] 水素添加された重合体の主鎖の水素化率は、通常、90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは98%以上である。水素化率がこの範囲にある時に、樹脂（A）は、特に耐熱性に優れ好適である。樹脂（A）の水素化率は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより、測定することができる。例えば、水素化された炭素－炭素二重結合モル数の、水素添加前の炭素－炭素二重結合モル数に対する割合として求めることができる。

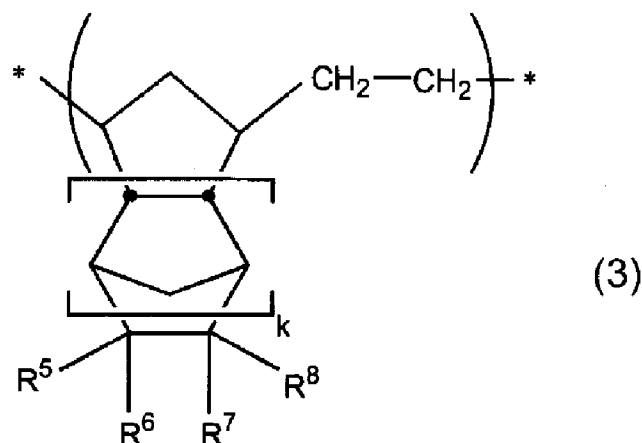
[0055] 本発明においてプロトン性極性基を有する環状オレフィン樹脂としては、特に、以下に示すような、式（2）で表される構造単位を有するものが好適であり、式（2）で表される構造単位及び式（3）で表される構造単位を有するものがより好適である。

[化2]



[0056] [式（2）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立して、水素原子又は $-\text{X}_n-\text{R}'$ 基（ X は二価の有機基であり； n は0又は1であり； R' は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族基、又はプロトン性極性基である。）である。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ のうち少なくとも1つは、 R' がプロトン性極性基である $-\text{X}_n-\text{R}'$ 基である。 m は0～2の整数である。]

[化3]



[0057] 〔式（３）中、 $R^5 \sim R^8$ は、任意の組み合わせで、それらが結合している２つの炭素原子と共に、環構成原子として酸素原子又は窒素原子を含む、３～５員の複素環構造を形成し、この複素環は、当該複素環に置換基を有していてもよい。 k は０～２の整数である。〕

一般式（２）において、 X で示される二価の有機基の例としては、メチレン基、エチレン基及びカルボニル基等が挙げられる。

[0058] R' で示される、置換基を有していてもよいアルキル基は、通常、直鎖又は分岐鎖の炭素数１～７のアルキル基であり、その例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。置換基を有していてもよい芳香族基は、通常、炭素数６～１０の芳香族基であり、その例としては、フェニル基、ベンジル基等が挙げられる。これらのアルキル基や芳香族基の置換基の例としては、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、イソブチル基等の炭素数１～４のアルキル基；フェニル基、キシリル基、トリル基、ナフチル基等の炭素数６～１２のアリール基；等が挙げられる。

[0059] R' で示されるプロトン性極性基としては、上述したような基が挙げられる。一般式（３）において、 $R^5 \sim R^8$ が、任意の組み合わせで、それらが結合している２つの炭素原子と共に形成する３員複素環構造としては、エポキシ構造等が挙げられる。また、同じく５員複素環構造の例としては、ジカル

ボン酸無水物構造 $[-C(=O)-O-C(=O)-]$ 、ジカルボキシイミド構造 $[-C(=O)-N-C(=O)-]$ 等が挙げられる。当該複素環に結合した置換基の例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。

[0060] 本発明で使用するアクリル樹脂は、特に限定されないが、アクリル基を有するカルボン酸、アクリル基を有するカルボン酸無水物、又はエポキシ基含有アクリレート化合物から選ばれる少なくとも1つを単量体とする単独重合体又は共重合体が好ましい。

[0061] アクリル基を有するカルボン酸の具体例としては、(メタ)アクリル酸、マイレン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸等；アクリル基を有するカルボン酸無水物の具体例としては、無水マレイン酸、シトラコン酸無水物等；エポキシ基含有アクリレート化合物の具体例としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、 α -n-プロピルアクリル酸グリシジル、 α -n-ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸-3, 4-エポキシブチル、メタクリル酸-3, 4-エポキシブチル、アクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、メタクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル；等が挙げられる。

[0062] これらのうち、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル等が好ましい。本発明で「(メタ)」とは、メタクリルとアクリルのいずれかを意味する。

[0063] アクリル樹脂は、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物及びエポキシ基含有不飽和化合物から選ばれる少なくとも一つの単量体と、その他のアクリレート系単量体又はアクリレート以外の共重合可能な単量体との共重合体であってもよい。その他のアクリレート系単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、

ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、等のアルキル（メタ）アクリレート；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等のフェノキシアルキル（メタ）アクリレート；2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、等のアルコキシアルキル（メタ）アクリレート；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、等のポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート等のシクロアルキル（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。これらのうち、ブチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート及び2-エトキシエチル（メタ）アクリレート等が好ましい。

- [0064] アクリレート以外の共重合可能な単量体としては、上記アクリル基を有するカルボン酸、アクリル基を有するカルボン酸無水物又はエポキシ基含有アクリレート化合物と共重合可能な化合物ならば特に制限はないが、例えば、ビニルベンジルメチルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ブタジエン、イソプレン等のビニル基含有ラジカル重合性化合物が挙げられる。これらの化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。上記単量体の重合方法は、常法に従

えばよく、例えば、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法等が採用される。

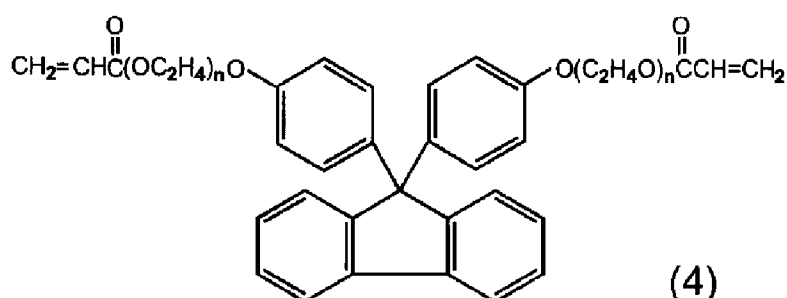
[0065] カルド樹脂とは、カルド構造、即ち、環状構造を構成している4級炭素原子に二つの環状構造が結合した骨格構造、を有する樹脂である。カルド構造の一般的なものはフルオレン環にベンゼン環が結合したものである。

[0066] 環状構造を構成している4級炭素原子に二つの環状構造が結合した骨格構造の具体例としては、フルオレン骨格、ビスフェノールフルオレン骨格、ビスアミノフェニルフルオレン骨格、エポキシ基を有するフルオレン骨格、アクリル基を有するフルオレン骨格等が挙げられる。

[0067] 本発明で使用するカルド樹脂は、このカルド構造を有する骨格がそれに結合している官能基間の反応等により重合して形成される。カルド樹脂は、主鎖と嵩高い側鎖が一つの元素で繋がれた構造（カルド構造）をもち、主鎖に対してほぼ垂直方向に環状構造を有している。

[0068] エポキシグリシジルエーテル構造を有するカルド構造の例を式（4）に示す。

[化4]



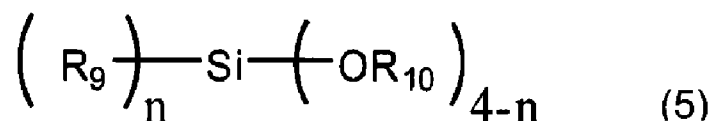
[0069] （式（4）中、nは0～10の整数を表す。）

カルド構造を有する単量体は、例えば、ビス（グリシジルオキシフェニル）フルオレン型エポキシ樹脂；ビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂とアクリル酸との縮合物；9，9ービス（4ーヒドロキシフェニル）フルオレン、9，9ービス（4ーヒドロキシー3ーメチルフェニル）フルオレン等のカルド構造含有ビスフェノール類；9，9ービス（シアノメチル）フルオレ

ン等の 9, 9-ビス（シアノアルキル）フルオレン類； 9, 9-ビス（3-アミノプロピル）フルオレン等の 9, 9-ビス（アミノアルキル）フルオレン類；等が挙げられる。カルド樹脂は、カルド構造を有する単量体を重合して得られる重合体であるが、その他の共重合可能な単量体との共重合体であってもよい。上記単量体の重合方法は、常法に従えばよい。

[0070] 本発明で使用するポリシロキサンの構造は特に限定されないが、好ましくは式（5）で表されるオルガノシランの 1 種以上を混合、反応させることによって得られるポリシロキサンが挙げられる。

[化5]



[0071] 式（5）の R_9 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、炭素数 6～15 のアリール基のいずれかを表し、複数の R_9 はそれぞれ同じであっても異なっても良い。また、これらのアルキル基、アルケニル基、アリール基はいずれも置換基を有していてもよく、また置換基を有していない無置換体であってもよく、組成物の特性に応じて選択できる。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、*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、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、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-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が挙げられる。アルケニル基の具体例としては、ビニル基、3-アクリロキシプロピル基、3-メタクリロキシプロピル基が挙げられる。アリール基の具体例としては、フェニル基、トリル基、*p*-ヒドロキシフェニル基、1-（*p*-ヒドロキシフェニル）エチル基、2-（*p*-ヒドロキシフェニル）エチル基、4-ヒドロキシ-5

ー（*p*-ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ）ペンチル基、ナフチル基が挙げられる。

[0072] 式（5）の R_{10} は水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアシル基、炭素数6～15のアリール基のいずれかを表し、複数の R_{10} はそれぞれ同じでも異なっても良い。また、これらのアルキル基、アシル基はいずれも置換基を有していてもよく、また置換基を有していない無置換体であってもよく、組成物の特性に応じて選択できる。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、*n*-ブチル基が挙げられる。アシル基の具体例としては、アセチル基が挙げられる。アリール基の具体例としてはフェニル基が挙げられる。式（5）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。

[0073] 式（5）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、などの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、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*-ブチルトリメトキシシラン、*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-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、*p*-ヒドロキシフェニ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、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、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、3-

メルカプトプロピルトリメトキシシランなどの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などの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などの1官能性シラン；が挙げられる。

[0074] これらのオルガノシランのうち、本発明の樹脂組成物から得られる樹脂膜の耐クラック性や硬度の点から3官能性シランが好ましく用いられる。また、これらのオルガノシランは単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用しても良い。

[0075] 本発明におけるポリシロキサンは、上述のオルガノシランを加水分解及び部分縮合させることにより得られる。加水分解及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、混合物に溶媒、水、必要に応じて触媒を添加し、加熱攪拌する。攪拌中、必要に応じて蒸留によって加水分解副生物（メタノールなどのアルコール）や縮合副生物（水）を留去してもよい。

[0076] 本発明で使用するポリイミドは、テトラカルボン酸無水物とジアミンを反応させて得たポリイミド前駆体を熱処理することで得ることができる。ポリイミド樹脂を得るための前駆体としては、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリイソイミド、ポリアミド酸スルホンアミド等がある。

[0077] ポリイミドの原料として使用できる酸二無水物としては、具体的には、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(

2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジントトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物や、ブタントトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族のテトラカルボン酸二無水物等を挙げることができる。これらの酸二無水物は、単独又は2種以上を組み合わせ使用できる。

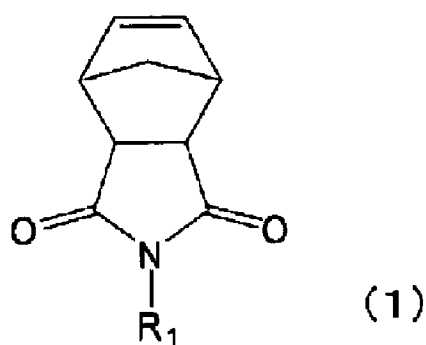
[0078] ポリイミドの原料として使用できるジアミンの具体的な例としては、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ベンジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}エーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2', 3, 3'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3', 4, 4'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、あ

るいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物や、脂肪族のシクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミン等が挙げられる。これらのジアミンは、単独又は2種以上を組み合わせで使用できる。

[0079] 本発明で使用するポリイミドは公知の方法によって合成される。すなわち、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを選択的に組み合わせ、これらをN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホロトリアミド、 γ -ブチロラクトン、シクロペンタノン等の極性溶媒中で反応させる等、公知の方法によって合成される。

[0080] 本発明で使用する一般式(1)で表される単量体の単位(e)を含む樹脂は、下記の一般式(1)で表される単量体を重合することによって得られる単位(e)を含んでなる環状オレフィン樹脂である。

[化6]



[0081] (上記式(1)中、R₁は炭素数5～16の分岐状アルキル基を表す。)

上記一般式(1)において、R₁は炭素数5～16の分岐状アルキル基であり、例えば、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、1-エチルブチル基、2-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、4-メチルヘプチル基、1-メチルノニル基、1-メチルトリデシル基、1-メチルテトラデシル基などが挙げられる。これらの中でも、耐熱性及び有機溶媒への溶解性により優れることから、炭素数6～14の分岐状アルキ

ル基が好ましく、炭素数7～10の分岐状アルキル基がより好ましい。炭素数が4以下であると有機溶媒への溶解性に劣り、炭素数が17以上であると耐熱性に劣り、さらにパターン化された樹脂膜が熱により溶融しパターンを消失してしまうという問題がある。

[0082] 上記一般式(1)で表される単量体の具体例としては、N-(1-メチルブチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-メチルブチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルペンチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-メチルペンチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-エチルブチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-エチルブチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルヘキシル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-メチルヘキシル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(3-メチルヘキシル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-ブチルペンチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-ブチルペンチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルヘプチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-メチルヘプチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(3-メチルヘプチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルヘプチル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(1-エチルヘキシル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-エチルヘキシル)-ビスクロ[2.2.1]ヘ

プトー5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(3-エチルヘキシル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-プロピルペンチル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-プロピルペンチル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルオクチル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-メチルオクチル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(3-メチルオクチル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルオクチル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-エチルヘプチル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-エチルヘプチル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(3-エチルヘプチル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-エチルヘプチル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-プロピルヘキシル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-プロピルヘキシル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(3-プロピルヘキシル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルノニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-メチルノニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(3-メチルノニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルノニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(5-メチルノニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-エチルオクチル)-ビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-エチルオクチル)-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(3-エチルオクチル)-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-エチルオクチル)-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルデシル)-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルドデシル)-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルウンデシル)-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルドデシル)-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルトトリデシル)-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルテトラデシル)-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド等が挙げられる。なお、これらはそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0083] 上記一般式(1)で表される単量体の製造方法としては、特に限定されないが、たとえば、対応するアミンと、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物とのアミド化反応により得ることができる。また、得られた単量体は、アミド化反応の反応液を公知の方法で分離・精製することにより効率よく単離できる。

[0084] 樹脂(A)中における、上記一般式(1)で表される単量体の単位(e)の含有割合は、全単量体単位に対して、好ましくは10~90モル%である。上記一般式(1)で表される単量体の単位(e)の含有割合が少なすぎると、樹脂(A)の有機溶媒への溶解性が不十分となるおそれがあり、多すぎると、樹脂組成物の感放射線性が低下したり、現像時に溶解残置が発生するおそれがある。

- [0085] なお、上記一般式（１）で表される単量体の単位（*e*）の含有割合のより好ましい範囲は、本発明で用いる樹脂組成物により構成するパッシベーション膜の種類により異なる。具体的には、該パッシベーション膜が、感放射線化合物を含む樹脂組成物により形成され、フォトリソグラフィによるパターン化が行なわれるパッシベーション膜である場合には、上記一般式（１）で表される単量体の単位（*e*）の含有割合は、３０～６０モル％であることがより好ましく、４０～５０モル％であることが特に好ましい。一方、パッシベーション膜が、フォトリソグラフィによるパターン化が行なわれないパッシベーション膜である場合には、上記一般式（１）で表される単量体の単位（*e*）の含有割合は、２０～８０モル％であることがより好ましく、３０～７０モル％であることが特に好ましい。
- [0086] 上記一般式（１）で表される単量体と共重合可能な単量体の単位が共重合されたものであることが好ましい。共重合可能な単量体としては、上述のプロトン性極性基を有する環状オレフィン単量体（*a*）、一般式（１）で表される単量体を除くプロトン性極性基以外の極性基を有する環状オレフィン単量体（*b*）、極性基を持たない環状オレフィン単量体（*c*）及び環状オレフィン以外の単量体（*d*）が挙げられる。
- [0087] なお、上記一般式（１）で表される単量体のうち少なくとも１種、及び必要に応じて用いられる共重合可能な単量体を開環重合させた開環重合体でもよい。
- [0088] 重合触媒としては、上述の例えば、モリブデン、ルテニウム、オスミウム等の金属錯体が好適に用いられる。これらの重合触媒は、それぞれ単独で又は２種以上を組み合わせ用いることができる。
- [0089] また、水素添加触媒を用いて各単量体を重合して得られた重合体に対して水素添加を行ってもよい。水素添加触媒としては、上述のように例えば、オレフィン化合物の水素添加に際して一般的に使用されているものを用いることができる。具体的には、チーグラータイプの均一系触媒、貴金属錯体触媒、及び担持型貴金属系触媒等が利用できる。これらの水素添加触媒のうち、

官能基が変性する等の副反応が起きず、重合体中の主鎖の炭素－炭素不飽和結合を選択的に水素添加できる点から、ロジウム、ルテニウム等の貴金属錯体触媒が好ましく、電子供与性の高い含窒素複素環式カルベン化合物又はホスフィン類が配位したルテニウム触媒が特に好ましい。

[0090] 本発明で使用する樹脂（A）の重量平均分子量（ M_w ）は、通常、1,000～1,000,000、好ましくは1,500～100,000、より好ましくは2,000～10,000の範囲である。

[0091] 樹脂（A）の分子量分布は、重量平均分子量／数平均分子量（ M_w/M_n ）比で、通常、4以下、好ましくは3以下、より好ましくは2.5以下である。

[0092] 樹脂（A）の重量平均分子量（ M_w ）や分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて、測定することができる。例えば、テトラヒドロフラン等の溶媒を溶離液とし、ポリスチレン換算分子量として求めることができる。

[0093] 本発明で使用する有機溶媒（B）は、特に限定されない。その具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のアルキレングリコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、等のアルキレングリコールモノエーテル類；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エチルメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルメチルエーテル、等のアルキレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモ

ノエチルエーテルアセテート、等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルエステル類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等のケトン類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル類；N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；等が挙げられる。この中でも、ジエレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロペンタノン、N-メチル-2-ピロリドンが好ましい。

[0094] これらの有機溶媒（B）は、それぞれ単独で用いてもよく又は2種以上を併用してもよい。有機溶媒（B）の使用量は、樹脂100重量部に対して、通常、20～10,000重量部、好ましくは50～5,000重量部、より好ましくは100～1,000重量部の範囲である。

[0095] 本発明で用いる樹脂組成物においては、さらに酸性基を有する化合物（C）を含有することが好ましい。酸性基を有する化合物（C）は、特に限定されないが、好ましくは脂肪族化合物、芳香族化合物、複素環化合物であり、更に好ましくは芳香族化合物、複素環化合物である。これらの化合物（C）は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0096] 酸性基の数は、特に限定されないが、2つ以上の酸性基を有するものが好ましく、特に2つの酸性基を有するものが好ましい。酸性基は、互いに同一であっても異なってもよい。

- [0097] 酸性基は、酸性の官能基であればよく、その具体例としては、スルホン酸基、リン酸基等の強酸性基；カルボキシ基、チオール基及びカルボキシメチレンチオ基等の弱酸性基；が挙げられる。これらの中でも、カルボキシ基、チオール基又はカルボキシメチレンチオ基が好ましく、カルボキシ基が特に好ましい。また、これらの酸性基の中でも、酸解離定数 pK_a が 3.5 以上 5.0 以下の範囲にあるものが好ましい。なお、酸性基が 2 つ以上ある場合は第一解離定数 pK_{a1} を酸解離定数とする。なお、 pK_a は、希薄水溶液条件下で、酸解離定数 $K_a = [H_3O^+][B^-] / [BH]$ である。ここで BH が有機酸を表し、 B^- は有機酸の共役塩基を表す。 pK_a は $pK_a = -\log K_a$ である。また、 pK_a の測定方法は、例えば pH メーターを用いて水素イオン濃度を測定し、該当物質の濃度と水素イオン濃度から算出することができる。
- [0098] 本発明において、これらの酸性基を有する化合物（C）を使用することにより、本発明の樹脂組成物から形成されるパッシベーション膜は、薄膜トランジスタの信頼性向上に優れる。
- [0099] 本発明において、前記化合物（C）は、酸性基以外の置換基を有していてもよい。このような置換基としては、アルキル基、アリール基等の炭化水素基のほか、ハロゲン原子；アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ヘテロ環オキシ基；アルキル基又はアリール基又は複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基；アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基；等のプロトンをも有しない極性基、これらのプロトンをも有しない極性基で置換された炭化水素基、等を挙げることができる。
- [0100] 化合物（C）の具体例としては、メタン酸、エタン酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、グリコール酸、グリセリン酸、エタン二酸（「シュウ酸」ともいう。）、プロパン二酸（「マロン酸」ともいう。）、ブ

タン二酸（「コハク酸」ともいう。）、ペンタン二酸、ヘキサン二酸（「アジピン酸」ともいう。）、1, 2—シクロヘキサンジカルボン酸、2—オキソプロパン酸、2—ヒドロキシブタン二酸、2—ヒドロキシプロパントリカルボン酸、メルカプトコハク酸、ジメルカプトコハク酸、2, 3—ジメルカプト—1—プロパノール、1, 2, 3—トリメルカプトプロパン、2, 3, 4—トリメルカプト—1—ブタノール、2, 4—ジメルカプト—1, 3—ブタンジオール、1, 3, 4—トリメルカプト—2—ブタノール、3, 4—ジメルカプト—1, 2—ブタンジオール、1, 5—ジメルカプト—3—チアペンタン等の脂肪族化合物；安息香酸、p—ヒドロキシベンゼンカルボン酸、o—ヒドロキシベンゼンカルボン酸、2—ナフタレンカルボン酸、メチル安息香酸、ジメチル安息香酸、トリメチル安息香酸、3—フェニルプロパン酸、2—ヒドロキシ安息香酸、ジヒドロキシ安息香酸、ジメトキシ安息香酸、ベンゼン—1, 2—ジカルボン酸（「フタル酸」ともいう。）、ベンゼン—1, 3—ジカルボン酸（「イソフタル酸」ともいう。）、ベンゼン—1, 4—ジカルボン酸（「テレフタル酸」ともいう。）、ベンゼン—1, 2, 3—トリカルボン酸、ベンゼン—1, 2, 4—トリカルボン酸、ベンゼン—1, 3, 5—トリカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、ビフェニル—2, 2'—ジカルボン酸、2—（カルボキシメチル）安息香酸、3—（カルボキシメチル）安息香酸、4—（カルボキシメチル）安息香酸、2—（カルボキシカルボニル）安息香酸、3—（カルボキシカルボニル）安息香酸、4—（カルボキシカルボニル）安息香酸、2—メルカプト安息香酸、4—メルカプト安息香酸、2—メルカプト—6—ナフタレンカルボン酸、2—メルカプト—7—ナフタレンカルボン酸、1, 2—ジメルカプトベンゼン、1, 3—ジメルカプトベンゼン、1, 4—ジメルカプトベンゼン、1, 4—ナフタレンジチオール、1, 5—ナフタレンジチオール、2, 6—ナフタレンジチオール、2, 7—ナフタレンジチオール、1, 2, 3—トリメルカプトベンゼン、1, 2, 4—トリメルカプトベンゼン、1, 3, 5—トリメルカプトベンゼン、1, 2, 3—トリス（メルカプトメチル）ベンゼン、1, 2, 4—トリス

(メルカプトメチル) ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカプトメチル) ベンゼン、1, 2, 3-トリス(メルカプトエチル) ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプトエチル) ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカプトエチル) ベンゼン等の芳香族化合物; ニコチン酸、イソニコチン酸、2-フロ酸、ピロール-2, 3-ジカルボン酸、ピロール-2, 4-ジカルボン酸、ピロール-2, 5-ジカルボン酸、ピロール-3, 4-ジカルボン酸、イミダゾール-2, 4-ジカルボン酸、イミダゾール-2, 5-ジカルボン酸、イミダゾール-4, 5-ジカルボン酸、ピラゾール-3, 4-ジカルボン酸、ピラゾール-3, 5-ジカルボン酸等の窒素原子を含む五員複素環化合物; チオフェン-2, 3-ジカルボン酸、チオフェン-2, 4-ジカルボン酸、チオフェン-2, 5-ジカルボン酸、チオフェン-3, 4-ジカルボン酸、チアゾール-2, 4-ジカルボン酸、チアゾール-2, 5-ジカルボン酸、チアゾール-4, 5-ジカルボン酸、イソチアゾール-3, 4-ジカルボン酸、イソチアゾール-3, 5-ジカルボン酸、1, 2, 4-チアジアゾール-2, 5-ジカルボン酸、1, 3, 4-チアジアゾール-2, 5-ジカルボン酸、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-チアジアゾール、2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-チアジアゾール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、3-(5-メルカプト-1, 2, 4-チアジアゾール-3-イルスルファニル) こはく酸、2-(5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルスルファニル) こはく酸、(5-メルカプト-1, 2, 4-チアジアゾール-3-イルチオ) 酢酸、(5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルチオ) 酢酸、3-(5-メルカプト-1, 2, 4-チアジアゾール-3-イルチオ) プロピオン酸、2-(5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルチオ) プロピオン酸、3-(5-メルカプト-1, 2, 4-チアジアゾール-3-イルチオ) コハク酸、2-(5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルチオ) コハク酸、4-(3-メルカプト-1, 2, 4-チアジアゾール-5-イル) チ

オブタンスルホン酸、4-(2-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール-5-イル)チオブタンスルホン酸等の窒素原子と硫黄原子を含む五員複素環化合物；ピリジン-2, 3-ジカルボン酸、ピリジン-2, 4-ジカルボン酸、ピリジン-2, 5-ジカルボン酸、ピリジン-2, 6-ジカルボン酸、ピリジン-3, 4-ジカルボン酸、ピリジン-3, 5-ジカルボン酸、ピリダジン-3, 4-ジカルボン酸、ピリダジン-3, 5-ジカルボン酸、ピリダジン-3, 6-ジカルボン酸、ピリダジン-4, 5-ジカルボン酸、ピリミジン-2, 4-ジカルボン酸、ピリミジン-2, 5-ジカルボン酸、ピリミジン-4, 5-ジカルボン酸、ピリミジン-4, 6-ジカルボン酸、ピラジン-2, 3-ジカルボン酸、ピラジン-2, 5-ジカルボン酸、ピリジン-2, 6-ジカルボン酸、トリアジン-2, 4-ジカルボン酸、2-ジエチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジン、2-ジプロピルアミノ-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジン、2-ジブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジン、2-アニリノ-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジン、2, 4, 6-トリメルカプト-s-トリアジン等の窒素原子を含む六員複素環化合物；が挙げられる。これらの中でも、薄膜トランジスタの安定性を更に良好にするという観点から、酸性基の数は、2つ以上であることが好ましく、2つが特に好ましい。

[0101] 酸性基を2つ有する化合物としては、エタン二酸、プロパン二酸、ブタン二酸、ペンタン二酸、ヘキサン二酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、ベンゼン-1, 2-ジカルボン酸（「フタル酸」ともいう。）、ベンゼン-1, 3-ジカルボン酸（「イソフタル酸」ともいう。）、ベンゼン-1, 4-ジカルボン酸（「テレフタル酸」ともいう。）、ビフェニル-2, 2'-ジカルボン酸、2-(カルボキシメチル)安息香酸、3-(カルボキシメチル)安息香酸、4-(カルボキシメチル)安息香酸、2-メルカプト安息香酸、4-メルカプト安息香酸、2-メルカプト-6-ナフタレンカルボン酸、2-メルカプト-7-ナフタレンカルボン酸、1, 2-ジメルカプトベンゼン、1, 3-ジメルカプトベンゼン、1, 4-ジメルカプトベンゼン、1, 4-

ナフタレンジチオール、1, 5-ナフタレンジチオール、2, 6-ナフタレンジチオール、2, 7-ナフタレンジチオールの2つの酸性基を有する芳香族化合物；ピロール-2, 3-ジカルボン酸、ピロール-2, 4-ジカルボン酸、ピロール-2, 5-ジカルボン酸、ピロール-3, 4-ジカルボン酸、イミダゾール-2, 4-ジカルボン酸、イミダゾール-2, 5-ジカルボン酸、イミダゾール-4, 5-ジカルボン酸、ピラゾール-3, 4-ジカルボン酸、ピラゾール-3, 5-ジカルボン酸、チオフェン-2, 3-ジカルボン酸、チオフェン-2, 4-ジカルボン酸、チオフェン-2, 5-ジカルボン酸、チオフェン-3, 4-ジカルボン酸、チアゾール-2, 4-ジカルボン酸、チアゾール-2, 5-ジカルボン酸、チアゾール-4, 5-ジカルボン酸、イソチアゾール-3, 4-ジカルボン酸、イソチアゾール-3, 5-ジカルボン酸、1, 2, 4-チアジアゾール-2, 5-ジカルボン酸、1, 3, 4-チアジアゾール-2, 5-ジカルボン酸、(5-メルカプト-1, 2, 4-チアジアゾール-3-イルチオ)酢酸、(5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルチオ)酢酸、ピリジン-2, 3-ジカルボン酸、ピリジン-2, 4-ジカルボン酸、ピリジン-2, 5-ジカルボン酸、ピリジン-2, 6-ジカルボン酸、ピリジン-3, 4-ジカルボン酸、ピリジン-3, 5-ジカルボン酸、ピリダジン-3, 4-ジカルボン酸、ピリダジン-3, 5-ジカルボン酸、ピリダジン-3, 6-ジカルボン酸、ピリダジン-4, 5-ジカルボン酸、ピリミジン-2, 4-ジカルボン酸、ピリミジン-2, 5-ジカルボン酸、ピリミジン-4, 5-ジカルボン酸、ピリミジン-4, 6-ジカルボン酸、ピラジン-2, 3-ジカルボン酸、ピラジン-2, 5-ジカルボン酸、ピリジン-2, 6-ジカルボン酸、トリアジン-2, 4-ジカルボン酸の2つの酸性基を有する複素環化合物；が好ましい。

[0102] これらの化合物を使用することにより、樹脂組成物から形成される有機パッシベーション膜を有する薄膜トランジスタの安定性を更に良好にするという効果を得ることができる。

[0103] 本発明においては、用いる樹脂組成物における、酸性基を有する化合物（C）の含有量は、樹脂（A）100重量部に対して、通常、1～45重量部、好ましくは1.5～30重量部、更に好ましくは2～15重量部の範囲である。酸性基を有する化合物（C）の使用量がこの範囲にあれば、樹脂組成物を製造後に保管しても、樹脂組成物の物性変化が原因となり樹脂組成物の特性が変化するというようなことがない、液状安定性に優れる樹脂組成物を得ることができる。

[0104] 本発明において、用いる樹脂組成物は、さらに、ケイ素原子、チタン原子、アルミニウム原子、及びジルコニウム原子の中から選ばれる1つの原子を有し、かつ該原子に結合したヒドロカルビルオキシ基又はヒドロキシ基を有する化合物（D）を含有してなるものであることが好ましい。

[0105] さらに、前記化合物（D）の中でも、ケイ素原子又はチタン原子に結合したヒドロカルビルオキシ基を有する化合物が好ましい。また、前記ヒドロカルビルオキシ基は、炭素数1～18のヒドロカルビルオキシ基であることが好ましい。

[0106] また、化合物（D）は、樹脂（A）が、プロトン性極性基を有するものであるとき、プロトン性極性基と反応し得る官能基を有することが、特に好ましい。このプロトン性極性基と反応し得る官能基は、イソシアネート基、メルカプト基、エポキシ基、又はアミノ基であることが好ましく、エポキシ基であることが、更に好ましい。

[0107] 化合物（D）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 n -プロポキシシラン、テトラ i -プロポキシシラン、テトラ n -ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 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、 i -プロピルトリメトキシシラン、 i -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 -ペンチルトリメトキシシラン、 n -ヘキシルトリメトキシシラ

ン、*n*-ヘプチルトリメトキシシラン、*n*-オクチルトリメトキシシラン、*n*-デシルトリメトキシシラン、*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、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシ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-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピ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, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、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、*N*-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロ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-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナート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-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-エチル(トリメトキシシリルプロポキシメチル)オキセタン、3-エチル(トリエトキシシリルプロポキシメチル)オキセタン、3-トリエトキシシリル-*N*-(1, 3-ジメチルブチリデン)プロピルアミン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドなどのトリアルコキシシラン類、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジ

エトキシシラン、ジ-*n*-プロピルジメトキシシラン、ジ-*n*-プロピルジエトキシシラン、ジ-*i*-プロピルジメトキシシラン、ジ-*i*-プロピルジエトキシシラン、ジ-*n*-ブチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ペンチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ペンチルジエトキシシラン、ジ-*n*-ヘキシルジメトキシシラン、ジ-*n*-ヘキシルジエトキシシラン、ジ-*n*-ヘプチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ヘプチルジエトキシシラン、ジ-*n*-オクチルジメトキシシラン、ジ-*n*-オクチルジエトキシシラン、ジ-*n*-シクロヘキシルジメトキシシラン、ジ-*n*-シクロヘキシルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-アクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのジアルコキシシラン類の他、メチルトリアセチルオキシシラン、ジメチルジアセチルオキシシラン、商品名X-12-414、KBP-44（信越化学工業株式会社製）、217FLAKE、220FLAKE、233FLAKE、z6018（東レダウコーニング株式会社製）等のケイ素原子含有化合物；（テトラ-*i*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタン、チタニウム-*i*-プロポキシオクチレングリコレート、ジ-*i*-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナト）チタン、プロパンジオキシチタンビス（エチルアセトアセテート）、トリ-*n*-ブトキシチタンモノステアレート、ジ-*i*-プロポキシチタンジステアレート、チタニウムステアレート、ジ-*i*-プロポキシチタンジイソステアレート、（2-*n*-ブトキシカルボニルベンゾイルオキシ）トリブトキシチタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス（トリエタノールアミナト）チタンの他、プレニアクトシリーズ（味の素ファインテクノ株式会社製）等のチタン原子含有化合物；（アセトアルコキシアルミウムジイソプロピレート）等のアルミニウム原子含有化合物；（テトラノルマ

ルプロポキシジルコニウム、テトラノルマルブトキシジルコニウム、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート、ジルコニウムモノブトキシアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、ジルコニウムジブトキシビス（エチルアセトアセテート）、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシステアレート）等のジルコニウム原子含有化合物；が挙げられる。

[0108] 前記化合物（D）として、これらの中でも、ケイ素原子含有化合物、チタン原子含有化合物が好ましく、プロトン性極性基と反応し得る官能基を有することが特に好ましい。前記官能基を有することにより、薄膜トランジスタの安定性を更に良好にする。

[0109] 前記プロトン性極性基と反応し得る官能基を有する化合物としては、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、 $n-2$ -（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、 n -フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナート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-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル- n -（1，3-ジメチル- β -チリデン）プロピルアミン、 $n-2$ -（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランが特に好ましい。これらの化合物（D）は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせることができる。

[0110] 本発明に用いる樹脂組成物における化合物（D）の含有量は、バインダー樹脂（A）100重量部に対して、1～40重量部、好ましくは3～30重量部、より好ましくは5～25重量部の範囲である。化合物（D）の使用量

がこの範囲にあれば、薄膜トランジスタの安定性を更に良好にすることができる。

[0111] 本発明に用いる樹脂組成物においては、感放射線化合物（E）をさらに含有してなることが好ましい。

[0112] 本発明で使用する感放射線化合物（E）は、紫外線や電子線等の放射線の照射により、化学反応を引き起こすことのできる化合物である。本発明において感放射線化合物（E）は、樹脂組成物から形成される樹脂膜のアルカリ溶解性を制御できるものが好ましい。

[0113] 本発明においては感放射線化合物（E）として光酸発生剤を使用することが好ましい。

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

[0114] キノンジアジド化合物としては、例えば、キノンジアジドスルホン酸ハライドとフェノール性水酸基を有する化合物とのエステル化合物を用いることができる。キノンジアジドスルホン酸ハライドの具体例としては、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ベンゾキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド等が挙げられる。フェノール性水酸基を有する化合物の代表例としては、1, 1, 3-トリス（2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）-3-フェニルプロパン、4, 4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール等が挙げられる。

これら以外のフェノール性水酸基を有する化合物としては、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1, 1-トリス（4-ヒドロキシ-3-メ

チルフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ノボラック樹脂のオリゴマー、フェノール性水酸基を1つ以上有する化合物とジシクロペンタジエンとを共重合して得られるオリゴマー等が挙げられる。

[0115] これらの中でも、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノール性水酸基を有する化合物との縮合物が好ましく、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン(1モル)と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド(2.5モル)との縮合物がより好ましい。

[0116] 光酸発生剤としては、キノンジアジド化合物の他、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、 α , α' -ビス(スルホニル)ジアゾメタン系化合物、 α -カルボニル- α' -スルホニルジアゾメタン系化合物、スルホン化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物等、公知のものを用いることができる。

[0117] これらの感放射線化合物は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。本発明に用いる樹脂組成物における感放射線化合物(E)の含有量は、樹脂(A)100重量部に対して、1~100重量部、好ましくは5~50重量部、より好ましくは10~40重量部の範囲である。感放射線化合物(E)の使用量がこの範囲にあれば、任意の基板上に形成した樹脂組成物からなる樹脂膜をパターン化する際に、放射線照射部と放射線未照射部との現像液への溶解度差が大きくなり、現像によるパターン化が容易で、かつ、放射線感度も高くなるので好適である。

[0118] 本発明において、樹脂組成物の成分として、架橋剤(F)をさらに含有することが好ましい。架橋剤(F)としては、樹脂(A)と反応し得る官能基を、分子内に2つ以上、好ましくは3つ以上有するものが用いられる。架橋剤(F)の有する官能基はバインダー樹脂中の官能基や不飽和結合等と反応しうるものであれば、特に限定されないが、プロトン性極性基と反応し得るものが好ましい。

- [0119] かかる官能基としては、例えば、アミノ基、水酸基、エポキシ基、イソシアネート基等が挙げられ、より好ましくはアミノ基、エポキシ基及びイソシアネート基であり、更に好ましくはエポキシ基である。
- [0120] 架橋剤（F）の具体例としては、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ポリアミン類；4，4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ポリアミン類；2，6-ビス（4'-アジドベンザル）シクロヘキサノン、4，4'-ジアジドジフェニルスルホン等のアジド類；ナイロン、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド等のポリアミド類；N，N，N'，N'，N'，N'-(ヘキサアルコキシメチル)メラミン等のメラミン類；N，N'，N'，N'-(テトラアルコキシメチル)グリコールウリル等のグリコールウリル類；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のアクリレート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート系ポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；1，4-ジ（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、1，4-ジ（ヒドロキシメチル）ノルボルナン；1，3，4-トリヒドロキシシクロヘキサン；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ポリフェノール型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、脂肪族グリシジルエーテル、エポキシアクリレート重合体等のエポキシ化合物；を挙げることができる。
- [0121] このようなエポキシ化合物の具体例としては、ジシクロペンタジエンを骨格とする3官能性のエポキシ化合物（商品名「XD-1000」、日本化薬社製）、[2，2-ビス（ヒドロキシメチル）1-ブタノールの1，2-エポキシ-4-（2-オキシラニル）シクロヘキサン付加物（シクロヘキサン骨格及び末端エポキシ基を有する15官能性の脂環式エポキシ樹脂、商品名「EHPE3150」、ダイセル化学工業社製）、エポキシ-シクロヘキセ

ン-1, 2-ジカルボン酸ビス(3-シクロヘキセニルメチル)修飾ε-カプロラクトン(脂肪族環状3官能性のエポキシ樹脂、商品名「エポリードGT301」、ダイセル化学工業社製)、エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス(3-シクロヘキセニルメチル)修飾ε-カプロラクトン(脂肪族環状4官能性のエポキシ樹脂、商品名「エポリードGT401」、ダイセル化学工業社製)、3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート(商品名「セロキサイド2021P」、ダイセル化学工業社製)等の脂環構造を有するエポキシ化合物; 芳香族アミン型多官能エポキシ化合物(商品名「H-434」、東都化成工業社製)、クレゾールノボラック型多官能エポキシ化合物(商品名「EOCN-1020」、日本化薬社製)、フェノールノボラック型多官能エポキシ化合物(エピコート152、154、ジャパンエポキシレジン社製)、ナフタレン骨格を有する多官能エポキシ化合物(商品名EXA-4700、大日本インキ化学株式会社製)、鎖状アルキル多官能エポキシ化合物(商品名「SR-TMP」、坂本薬品工業社製)、多官能エポキシポリブタジエン(商品名「エポリードPB3600」、ダイセル化学工業社製)、グリセリンのグリシジルポリエーテル化合物(商品名「SR-GLG」、阪本薬品工業株式会社製)、ジグリセリンポリグリシジルエーテル化合物(商品名「SR-DGE」、阪本薬品工業株式会社製)、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル化合物(商品名「SR-4GL」、阪本薬品工業株式会社製)等の脂環構造を有さないエポキシ化合物; を挙げることができる。

[0122] これらの中でも、エポキシ化合物が好ましく、脂環構造を有するエポキシ化合物が、本樹脂組成物から形成される有機パッシベーション膜を有する薄膜トランジスタの安定性を更に良好にするため、更に好ましい。

[0123] 架橋剤(F)の分子量は、特に限定されないが、通常、100~100,000、好ましくは500~50,000、より好ましくは1,000~10,000である。架橋剤は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

- [0124] 本発明に用いる樹脂組成物における架橋剤（F）の含有量は、樹脂（A）100重量部に対して、通常、0.1～200重量部、好ましくは1～150重量部、より好ましくは5～100重量部の範囲である。架橋剤の使用量がこの範囲にあれば、十分な耐熱性が得られ、好ましい。
- [0125] 本発明に用いる樹脂組成物には、本発明の効果が阻害されない範囲であれば、所望により、増感剤、界面活性剤、潜在的酸発生剤、酸化防止剤、光安定剤、消泡剤、顔料、染料等のその他の配合剤；等を含含有していてもよい。
- [0126] 増感剤の具体例としては、2H-ピリド-（3，2-b）-1，4-オキサジン-3（4H）-オン類、10H-ピリド-（3，2-b）-1，4-ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類、マレイミド類等が挙げられる。
- [0127] 本発明において、樹脂組成物の成分として、界面活性剤を含含有することが好ましい。
- [0128] 界面活性剤は、ストリエーション（塗布筋あと）の防止、現像性の向上等の目的で使用される。その具体例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレート等のポリオキシエチレンジアルキルエステル類等のノニオン系界面活性剤；フッ素系界面活性剤；シリコーン系界面活性剤；メタクリル酸共重合体系界面活性剤；アクリル酸共重合体系界面活性剤；等が挙げられる。
- [0129] 潜在的酸発生剤は、本発明の樹脂組成物の耐熱性及び耐薬品性を向上する目的で使用される。その具体例としては、加熱により酸を発生するカチオン重合触媒である、スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられる。これらの中でも、スルホニウム塩及びベ

ンゾチアゾリウム塩が好ましい。

[0130] 酸化防止剤としては、通常の重合体に使用されている、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤等が使用できる。例えば、フェノール類として、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、*p*-メトキシフェノール、スチレン化フェノール、*n*-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオービス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、アルキル化ビスフェノール等を挙げることができる。リン系酸化防止剤としては、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリス(ノニルフェニル)、イオウ系としては、チオジプロピオン酸ジラウリル等が挙げられる。

[0131] 本発明において、樹脂組成物の成分として、光安定剤を含有することが好ましい。光安定剤は、ベンゾフェノン系、サリチル酸エステル系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、金属錯塩系等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系(HALS)等、光により発生するラジカルを捕捉するもの等のいずれでもよい。これらのなかでも、HALSはピペリジン構造を有する化合物で、本発明の組成物に対し着色が少なく、安定性がよいため好ましい。具体的な化合物としては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル/トリデシル1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1-オクチロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等が挙げられる。

[0132] 本発明に用いる樹脂組成物の調製方法は、特に限定されず、樹脂組成物の

各構成成分、即ち、樹脂（Ａ）、及び有機溶媒（Ｂ）、並びに所望により使用するその他の成分を公知の方法により混合すればよい。

[0133] 混合の方法は特に限定されないが、樹脂組成物の各構成成分を有機溶媒（Ｂ）に溶解又は分散して得られる溶液又は分散液を混合するのが好ましい。これにより、本発明の樹脂組成物は、溶液又は分散液の形態で得られる。

[0134] 本発明に用いる樹脂組成物の各構成成分を有機溶媒（Ｂ）に溶解又は分散する方法は、常法に従えばよい。具体的には、攪拌子とマグネティックスターラーを使用した攪拌、高速ホモジナイザー、ディスパー、遊星攪拌機、二軸攪拌機、ボールミル、三本ロール等を使用して行なうことができる。また、各成分を有機溶媒（Ｂ）に溶解又は分散した後に、例えば、孔径が $0.5\mu\text{m}$ 程度のフィルター等を用いて濾過してもよい。

[0135] 本発明に用いる樹脂組成物の各構成成分を有機溶媒（Ｂ）に溶解又は分散するときの固形分濃度は、通常、 $1\sim 70$ 重量％、好ましくは $5\sim 60$ 重量％、より好ましくは $10\sim 50$ 重量％である。固形分濃度がこの範囲にあれば、溶解安定性、基板上への塗布性や形成される樹脂膜の膜厚均一性、平坦性等が高度にバランスされ得る。

[0136] 本発明においては、チャネル領域の半導体層表面の酸化膜を除去する工程を経た薄膜トランジスタを有する基板上にパッシベーション膜を形成した後に、該パッシベーション膜を架橋させることができる。

[0137] 前記基板上に形成されたパッシベーション膜の架橋は、樹脂（Ａ）の架橋反応により行うことができ、好ましくは架橋剤を用いる。架橋は、架橋剤の種類に応じて適宜方法を選択すればよいが、通常、加熱により行なう。加熱方法は、例えば、ホットプレート、オーブン等を用いて行なうことができる。加熱温度は、通常、 $180\sim 250^{\circ}\text{C}$ であり、加熱時間は、パッシベーション膜の大きさや厚さ及び使用機器等により適宜選択され、例えばホットプレートを用いる場合は、通常、 $5\sim 90$ 分間、オーブンを用いる場合は、通常、 $30\sim 120$ 分間の範囲である。加熱は、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。不活性ガスとしては、酸素を含まず且つパッシベシ

オン膜を酸化させないものであればよく、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトン等が挙げられる。これらの中でも窒素とアルゴンが好ましく、特に窒素が好ましい。特に、酸素含有量が0.1体積%以下、好ましくは0.01体積%以下の不活性ガス、特に窒素が好適である。これらの不活性ガスは、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせることができる。

[0138] 本発明において、前記パッシベーション膜はパターン化されていてもよい。基板上に形成されたパッシベーション膜のパターン化は、例えば、フォトリソグラフィをマスクとしてドライエッチングをする方法や、樹脂組成物に感光性物質を含有させ、該樹脂組成物を用いて形成した樹脂膜に活性放射線を用いて潜像パターンを形成し、現像液を用いて潜像パターンを顕在化させる方法などにより行うことができる。

[0139] 活性放射線としては、光酸発生剤を活性化させ、光酸発生剤を含む架橋性組成物のアルカリ可溶性を変化させることができるものであれば特に限定されない。具体的には、紫外線、g線やi線等の単一波長の紫外線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光等の光線；電子線のような粒子線；等を用いることができる。これらの活性放射線を選択的にパターン状に照射して潜像パターンを形成する方法としては、常法に従えばよく、例えば、縮小投影露光装置等により、紫外線、g線、i線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光等の光線を所望のマスクパターンを介して照射する方法、又は電子線等の粒子線により描画する方法等を用いることができる。活性放射線として光線を用いる場合は、単一波長光であっても、混合波長光であってもよい。照射条件は、使用する活性放射線に応じて適宜選択されるが、例えば、波長200～450nmの光線を使用する場合、照射量は、通常10～1,000mJ/cm²、好ましくは50～500mJ/cm²の範囲であり、照射時間と照度に応じて決まる。このようにして活性放射線を照射した後、必要に応じ、樹脂膜を60～130℃程度の温度で1～2分間程度加熱処理する。

- [0140] 次に、パッシベーション膜に形成された潜像パターンを現像して顕在化させる。本発明では、このような工程を「パターン化」といい、パターン化されたパッシベーション膜を「パターン化パッシベーション膜」という。現像液としては、通常、アルカリ性化合物の水性溶液が用いられる。アルカリ性化合物としては、例えば、アルカリ金属塩、アミン、アンモニウム塩を使用することができる。アルカリ性化合物は、無機化合物であっても有機化合物であってもよい。これらの化合物の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等のアルカリ金属塩；アンモニア水；エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一級アミン；ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン等の第二級アミン；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三級アミン；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン；ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、*N*-メチルピロリドン等の環状アミン類；等が挙げられる。これらアルカリ性化合物は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。
- [0141] アルカリ水性溶液の水性媒体としては、水；メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒を使用することができる。アルカリ水性溶液は、界面活性剤等を適当量添加したものであってもよい。
- [0142] 潜像パターンを有するパッシベーション膜に現像液を接触させる方法としては、例えば、パドル法、スプレー法、ディッピング法等の方法が用いられる。現像は、通常、0～100℃、好ましくは5～55℃、より好ましくは10～30℃の範囲で、通常、30～180秒間の範囲で適宜選択される。
- [0143] このようにして目的とするパターン化パッシベーション膜を形成した後、必要に応じて、基板上、基板裏面及び基板端部の現像残渣を除去するために、基板をリンス液でリンスすることができる。リンス処理の後、残存してい

るリンス液を圧縮空気や圧縮窒素により除去する。

[0144] 更に、必要に応じて、光酸発生剤を失活させるために、パターン化パッシベーション膜を有する基板全面に活性放射線を照射することもできる。活性放射線の照射には、上記潜像パターンの形成に例示した方法を利用できる。照射と同時に又は照射後にパッシベーション膜を加熱してもよい。加熱方法としては、例えば、基板をホットプレートやオープン内で加熱する方法が挙げられる。温度は、通常、 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

[0145] 本発明において、基板上にパターン化樹脂を形成した後に、パターン化樹脂の架橋反応を行なうことができる。架橋は、上述した基板上に形成されたパッシベーション膜の架橋と同様に行なえばよい。

[0146] 本発明に係る半導体素子基板の製造方法によれば、信頼性が高い半導体素子基板を製造することができる。

[0147] 本発明の製造方法により得られる薄膜トランジスタは、アクティブマトリックス型液晶ディスプレイや、アクティブマトリックス型有機ELなどの表示装置に使用することができる。また、本発明に係る製造方法により製造された半導体素子はパッシベーション膜が平坦であるため表示装置において輝度向上を図ることができる。また、消費電力の低減を図ることができる。また、薄膜トランジスタの寿命の向上を図ることができる。

[0148] また、有機材料を含んでなるパッシベーション膜は低誘電率であるため、RC遅延を抑制することができる。

実施例

[0149] 以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。各例中の「部」及び「%」は、特に断りのない限りそれぞれ「重量部」及び「重量%」である。

[0150] 各特性は以下の方法により評価した。

[0151] (1) 薄膜トランジスタ特性

半導体パラメータアナライザ(Agilent社製4156A)を用いて

、作成直後の測定用試料（薄膜トランジスタを有する基板）の、ゲート電圧の変化に対するソースドレイン間電流の変化を測定した。ソース電極とドレイン電極の間に10Vの電圧を印加し、ゲート電圧を-10V～15Vの範囲で0.2V刻みで変化させた時のソースドレイン間電流の最小値をオフリーク電流値として観測した。続いて、測定用試料を温度60℃、湿度90%に設定した恒温恒湿槽（エスペック社製プラチナスPR-2KP）の中に設置した。設置後、100時間までは20時間ごとに、100時間を超えてからは100時間ごとに前記方法によりオフリーク電流値を測定し、オフリーク電流値が 1.0×10^{-11} Aに達した時間を薄膜トランジスタ特性として観測した。この分析によれば、薄膜トランジスタ特性が長いほど、薄膜トランジスタの信頼性が高くなる。

[0152] （製造例1）

N-（2-エチルヘキシル）-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド（NEHI）40モル%、及び8-ヒドロキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン（TCDC）60モル%からなる単量体混合物100部、1,5-ヘキサジエン2部、（1,3-ジメチルイミダゾリン-2-イリデン）（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウムクロリド（Org. Lett., 第1巻, 953頁, 1999年に記載された方法で合成した）0.02部、及びジエチレングリコールメチルエチルエーテル400部を、窒素置換したガラス製耐圧反応器に仕込み、攪拌しつつ80℃にて4時間反応させて重合反応液を得た。そして、得られた重合反応液をオートクレーブに入れて、150℃、水素圧4MPaで5時間攪拌して水素添加反応を行うことにより、環状オレフィン樹脂の溶液を得た。得られた溶液中の環状オレフィン樹脂の重合転化率は99.7%、重量平均分子量は7150、数平均分子量は4690、分子量分布は1.52、水素添加率は99.7%であった。

次に、以上のようにして得られた環状オレフィン樹脂の溶液（溶液中の環状オレフィン樹脂が100部となる量）に、酸性基を有する化合物として、

ピラジニン-2, 3-ジカルボン酸2部、感放射線化合物として、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン(1モル)と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド(2モル)との縮合物(東洋合成工業社製、「TS200」)30部、架橋剤として、メチルエーテル化メラミン樹脂(サイテックインダストリーズ社製、「サイメル370」)30部、3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート(ダイセル化学工業社製、「セロキサイド2021P」)30部、及びエポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス-(3-シクロヘキセニルメチル)修飾ε-カプロラクトン(ダイセル化学工業社製、「エポリードGT401」)10部、酸化防止剤として、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](チバ・スペシャリティーケミカルズ社製、「イルガノックス1010」)1部、並びに界面活性剤として、溶液中の濃度が300ppmとなる量のシリコーン系界面活性剤(信越シリコーン社製、「KP-341」)を添加し、さらにジエチレングリコールメチルエチルエーテル100部を添加して、混合攪拌した。30分攪拌後、この溶液を孔径0.45μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルターでろ過して、環状オレフィン樹脂を含み感放射線性を有する樹脂組成物(α)を調製した。

[0153] (製造例2)

スチレン20部、ブチルメタクリレート25部、2-エチルヘキシルアクリレート25部、メタクリル酸30部、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル0.5部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート300部を、窒素置換したガラス製耐圧反応器に仕込み、窒素気流中で攪拌しながら80℃で4時間反応させた。そして、得られた反応溶液をロータリーエバポレーターで濃縮することで、固形分濃度35%でアクリル樹脂の溶液を得た。得られた溶液中のアクリル樹脂の重合転化率は99%以上、重量平均分子量は15000、数平均分子量は6500、分子量分布は2.31であ

った。

次に、以上のようにして得られたアクリル樹脂の溶液（溶液中のアクリル樹脂が100部となる量）に、ケイ素原子に結合したヒドロカルビルオキシ基を有する化合物として、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング社製、「SH-6040」）10部、感放射線化合物として、1, 1, 3-トリス（2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）-3-フェニルプロパン（1モル）と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド（2モル）との縮合物（東洋合成工業社製、「TS200」）30部、架橋剤として、メチルエーテル化メラミン樹脂（サイテックインダストリーズ社製、「サイメル350」）50部、酸化防止剤として、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（チバ・スペシャリティーケミカルズ社製、「イルガノックス1010」）1部、及び界面活性剤として、溶液中の濃度が300重量ppmとなる量のシリコーン系界面活性剤（信越シリコーン社製、「KP-341」）を添加し、さらにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100部を添加して、混合攪拌した。30分攪拌後、この溶液を孔径0.45 μm のポリテトラフルオロエチレン製フィルターでろ過して、アクリル樹脂を含み感放射線性を有する樹脂組成物（ β ）を調製した。

[0154]（実施例1）

ガラス基板（コーニング社、製品名コーニング1737）上に、ゲート電極となる200nm厚のクロム膜をスパッタリング法により形成した。次いで、前記クロム膜をパターニングしてゲート電極とするため、エッチングのマスクとして使用するポジ型フォトリソ（日本ゼオン社製ZPP-1800U3）をスピンコート法により前記クロム膜上に塗布し、ホットプレートを用いて溶媒を除去することで1.5 μm のレジスト膜を形成した。次いで、露光工程、現像工程を行い、レジスト膜をパターニングした。次いで、硝酸二アンモニウムセリウムをエッチング液に用いて、ウェットエッチングに

よりクロム膜のパターニングを行いゲート電極を形成した。次いで、レジスト膜を、モノエタノールアミン（MEA）とジメチルスルホキシド（DMSO）の混合溶液（MEA/DMSO=7/3）の剥離液を用いて除去した。

[0155] 次いで、ゲート電極を覆ってゲート絶縁膜となる450nm厚のシリコン窒化物膜、半導体層となる250nm厚のa-Si層（アモルファスシリコン層）、不純物添加半導体層となる50nm厚のn+Si層をそれぞれCVD法により順に形成した。次いで、前記半導体層及び不純物添加半導体層を島状にパターニングするため、エッチングのマスクとして使用するポジ型フォトレジスト（日本ゼオン社製ZPP-1800U3）をスピンコート法により不純物添加半導体層上に塗布し、ホットプレートを用いて溶媒を除去することで1.5μmのレジスト膜を形成した。次いで、露光工程、現像工程を経てレジスト膜をパターニングした。次いで、ドライエッチングにより、不純物添加半導体層と半導体層とをアイランド状にパターニングした。次いで、レジスト膜を、モノエタノールアミン（MEA）とジメチルスルホキシド（DMSO）の混合溶液（MEA/DMSO=7/3）の剥離液にて除去した。次いで、水素プラズマ処理用の装置（Dipole Ring Magnet〔東京エレクトロン社製〕をプラズマ処理可能に改良した装置）により100Wのバイアスをかけた状態で水素プラズマ処理を5分間行った。次いで、前記工程まで経た基板を超純水で30秒間リンスを行い、リンス時に付着した超純水を窒素を利用して基板表面から除去した。次いで、有機材料を含んでなるパッシベーション膜となる前記の樹脂組成物（α）をスピンコート法により前記工程で経た基板の上に塗布し、ホットプレートを用いて90℃で2分間加熱乾燥（プリベーク）して、膜厚2.5μmの樹脂膜を形成した。次いで、この樹脂膜に、10μm×10μmのホールパターンのマスクを介して、365nmにおける光強度が5mW/cm²である紫外線を、40秒間、空气中で照射した。次いで、0.4重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、23℃で90秒間現像処理を行なった後、超純水で30秒間リンスしてコンタクトホールのパターンを形成した後、2

30℃で60分間加熱（ポストベーク）した。これにより、パターン化された有機パッシベーション膜が形成された薄膜トランジスタを得た。

[0156] （実施例2）

水素プラズマ処理においてバイアスを0Wとした以外は実施例1と同様の方法によりパターン化された有機パッシベーション膜が形成された薄膜トランジスタを得た。

（実施例3）

樹脂組成物（ α ）に代えて、樹脂組成物（ β ）を用いた以外は、実施例2と同様の方法によりパターン化された有機パッシベーション膜が形成された薄膜トランジスタを得た。

[0157] （比較例1）

水素プラズマ処理を行わなかった以外は、実施例1と同様にしてパターン化された有機パッシベーション膜が形成された薄膜トランジスタを作製し、評価を行った。

[0158] （比較例2）

パッシベーション膜を、シランガスとアンモニウムガスを原料としたCVD法により成膜したシリコン窒化膜（SiN_x膜）に変更した以外は、実施例1と同様にして薄膜トランジスタを作製し、評価を行った。

[0159] （比較例3）

水素プラズマ処理を行わなかった以外は、比較例2と同様にして薄膜トランジスタを作製し、評価を行った。

（比較例4）

水素プラズマ処理を行わなかった以外は、実施例3と同様にしてパターン化された有機パッシベーション膜が形成された薄膜トランジスタを作製し、評価を行った。

また、表1には以下の特性について評価した結果も示した。

[0160] （2）開口率

作製した薄膜トランジスタ基板の面積に対する配線部及びトランジスタ部

を除いた光を通過させる部分の面積の割合を開口率として求めた。開口率が高いほど、輝度に優れている。

[0161] (3) TFT作製後のパッシベーション膜作製工程数

図1の(a)～図2(c)に示す工程によって薄膜トランジスタを作製した後にパターン化パッシベーション膜を形成した薄膜トランジスタを得るまでに必要な工程数の比較を行った。

[0162] 即ち、実施例1～3においては、(i)水素プラズマ処理、(ii)クリーニング、(iii)コーティング、(iv)露光、(v)現像、(vi)ベークの6工程が必要となる。また、比較例1及び4においては(i)クリーニング、(ii)コーティング、(iii)露光、(iv)現像、(v)ベークの5工程が必要となる。また、比較例2においては、(i)クリーニング、(ii)CVD法によるSiNx膜の形成、(iii)クリーニング、(iv)コーティング、(v)露光、(vi)現像、(vii)ベーク、(viii)ドライエッチングの8工程が必要となる。また、比較例3においては、(i)水素プラズマ処理、(ii)クリーニング、(iii)CVD法によるSiNx膜の形成、(iv)クリーニング、(v)コーティング、(vi)露光、(vii)現像、(viii)ベーク、(ix)ドライエッチングの9工程が必要となる。

[0163] (4) 比誘電率及びRC遅延

製造例1及び2において作製した有機材料を含んでなる樹脂組成物をシリコンウェハ上にスピンコート法により塗布した後、ホットプレートを用いて90℃で2分間加熱乾燥(プリベーク)して、膜厚2.5μmの樹脂膜を形成した。次いで、230℃で60分間加熱し、有機材料を含む樹脂膜が形成されたシリコンウェハからなる試験用試料を得た。

[0164] また、シリコンウェハ上にシランガスとアンモニウムガスを原料としたCVD法により成膜したシリコン窒化膜(SiNx膜)を形成し、ホットプレートを用いて90℃で2分間加熱乾燥(プリベーク)して、膜厚120nmの樹脂膜を形成した。次いで、230℃で60分間加熱し、SiNx膜が形

成されたシリコンウェハからなる試験用試料を得た。そして、得られた試験用試料を用いて、J I S C 6 4 8 1 に準じて 1 0 k H z （室温）で樹脂膜及び S i N x 膜の比誘電率を測定した。比誘電率は低いほど好ましい。

[0165] R C 遅延は、6 5 i n c h のフルハイビジョンにおいて入力信号を 1 0 V としてデータ配線末端に 9 7 % の電圧が届くまでの時間を次式により算出し、R C 遅延時間（D T）として示した。

$$V(t) = V(1 - \exp[-t/RC])$$

V : 入力電圧、t : 時間、R : データ配線の抵抗、C : データ配線の寄生容量

[0166]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
水素プラズマ処理	あり	あり	あり	なし	なし	あり	なし
プラズマ処理条件	100W、5分	0W、5分	0W、5分	—	—	100W、5分	—
パッシベーション膜	有機材料 (環状オレフィン樹脂)	有機材料 (環状オレフィン樹脂)	有機材料 (アクリル樹脂)	有機材料 (環状オレフィン樹脂)	無機材料 (SiNx)	無機材料 (SiNx)	有機材料 (アクリル樹脂)
薄膜トランジスタ特性	800 時間以上	600 時間程度	400 時間程度	70 時間程度	800 時間以上	800 時間以上	40 時間程度
開口率	80%	80%	80%	80%	55%	55%	80%
パッシベーション膜 作製工程数	6	6	6	5	8	9	5
誘電率	3.0	3.0	3.5	3.0	6.0	6.0	3.5
RC遅延時間 (μ sec)	5.5	5.5	5.8	5.5	6.8	6.8	5.8

[0167] 表1の結果から、水素プラズマ処理を行いパッシベーション膜に有機材料を用いた薄膜トランジスタは、過酷な雰囲気においても特性が悪化することがなく、非常に信頼性が高いことが分かった。また、有機材料を含んでなるパッシベーション膜を用いた薄膜トランジスタ基板は、無機材料であるSiNxを含んでなるパッシベーション膜を用いたものよりも工程数が少なく簡

便に製造することができた。さらに、有機材料を含むパッシベーション膜は、開口率が高いために輝度に優れ、更に比誘電率が低くRC遅延を抑制することができた。

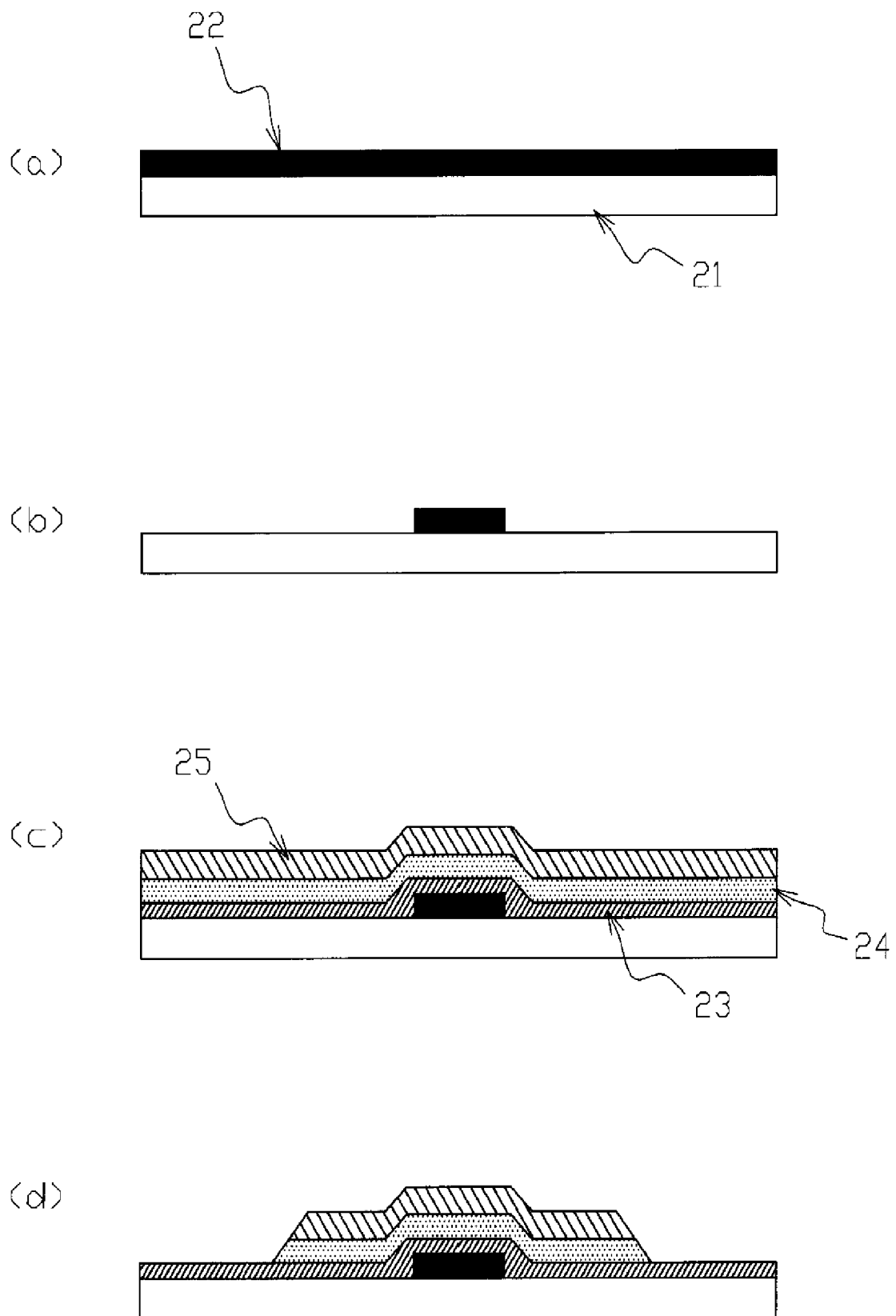
符号の説明

[0168] 21…基板、22…ゲート電極、23…ゲート絶縁膜、24…半導体層、25…不純物添加半導体層、26…ソース・ドレイン電極、27…ソース電極、28…ドレイン電極、29…チャネル領域、30…ソース電極が存在する領域にある不純物添加半導体層、31…ドレイン電極が存在する領域にある不純物添加半導体層、32…有機材料を含んでなるパッシベーション膜、33…無機材料を含んでなるパッシベーション膜

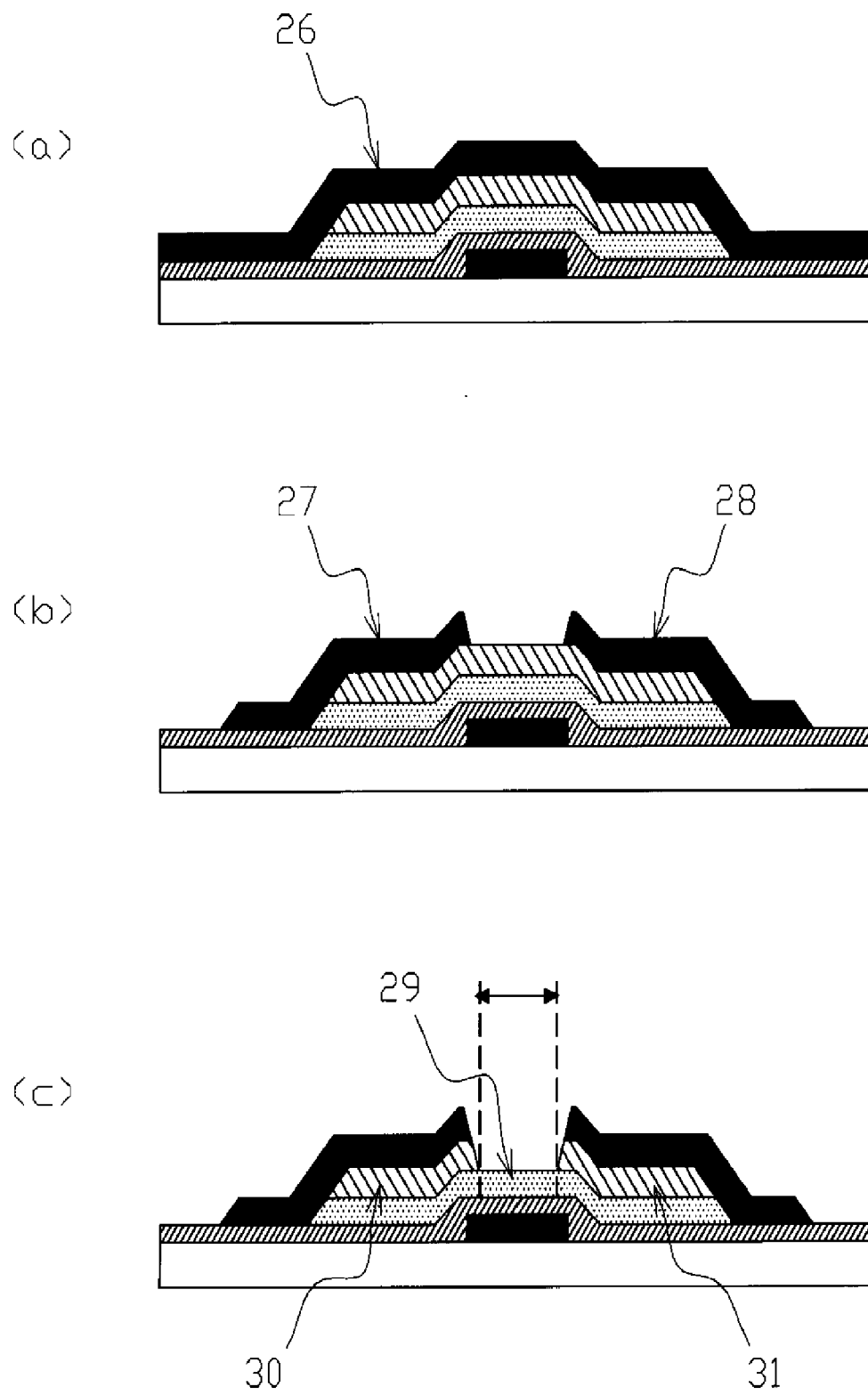
請求の範囲

- [請求項1] 半導体素子表面又は前記半導体素子に含まれる半導体層表面に対してプラズマ処理を行う工程と、
- 前記プラズマ処理を行った前記半導体素子表面又は前記半導体層表面に有機材料からなるパッシベーション膜を形成する工程と
- を含んでなる半導体素子基板の製造方法。
- [請求項2] 前記プラズマ処理は、水素プラズマ処理であることを特徴とする請求項1記載の半導体素子基板の製造方法
- [請求項3] 前記半導体素子又は前記半導体層は、
- 基板上に、ゲート電極、ゲート絶縁膜、半導体層及びソース・ドレイン電極を形成する工程と、
- チャネル領域を形成する工程と
- を含む工程により製造されることを特徴とする請求項1又は2記載の半導体素子基板の製造方法。
- [請求項4] 前記有機材料は、樹脂を含有する樹脂組成物であることを特徴とする請求項1～3の何れか一項に記載の半導体素子基板の製造方法。
- [請求項5] 前記プラズマ処理は、1～10分の処理時間であることを特徴とする請求項1～4の何れか一項に記載の半導体素子基板の製造方法。

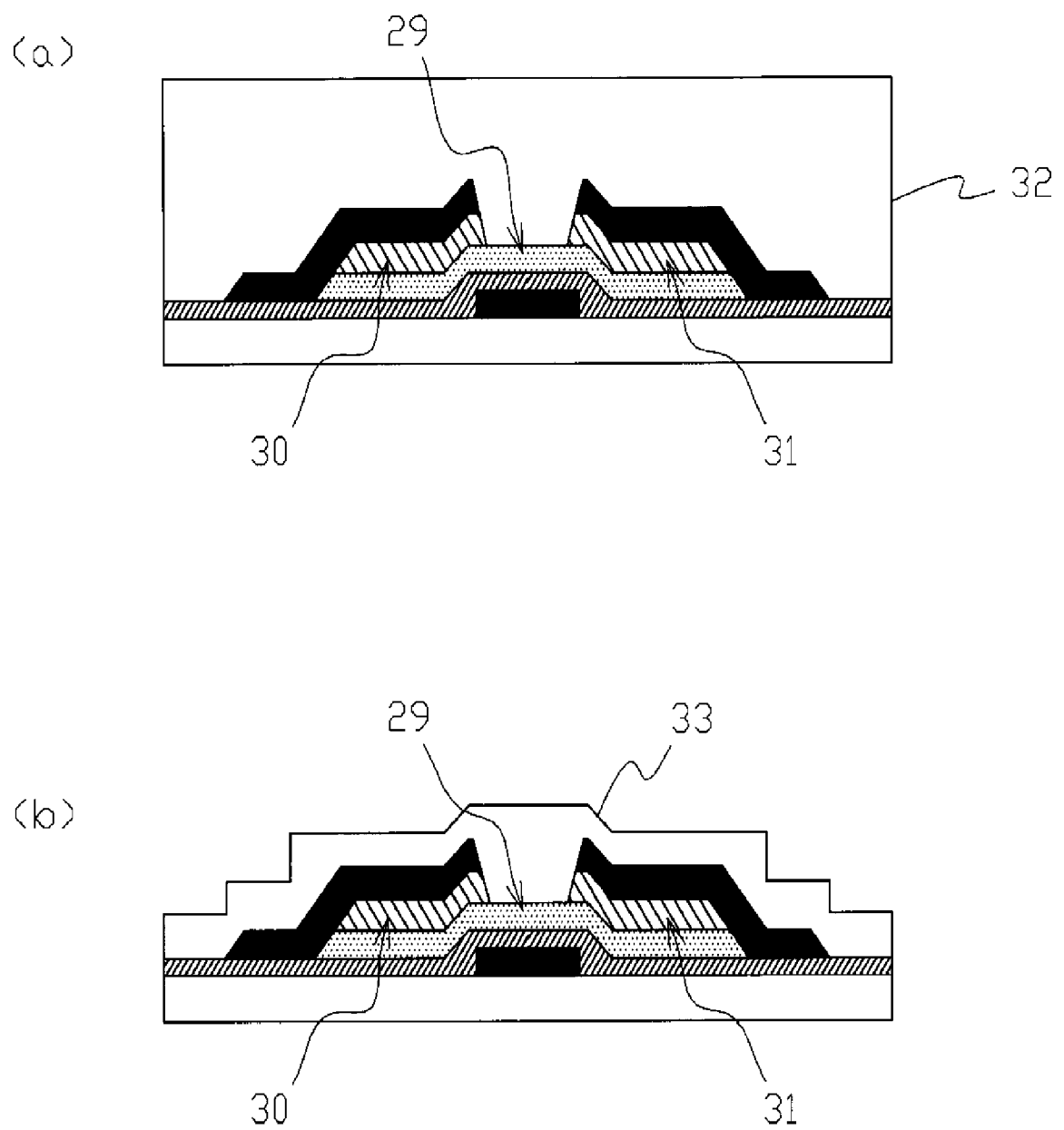
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054610

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/312(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/786(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)

H01L21/312, H01L21/336, H01L29/786

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
X	JP 2002-368229 A (Canon Inc.), 20 December 2002 (20.12.2002), paragraphs [0039] to [0092]; fig. 1 & US 2002/0146871 A1	1-2, 4-5
X	JP 2000-214481 A (Advanced Display Inc.), 04 August 2000 (04.08.2000), paragraphs [0022], [0058] to [0061]; fig. 16 (Family: none)	1-5



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
31 March, 2011 (31.03.11)

Date of mailing of the international search report
12 April, 2011 (12.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/312(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/786(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 (I P C))

Int.Cl. H01L21/312, H01L21/336, H01L29/786

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
X	JP 2002-368229 A (キヤノン株式会社) 2002. 12. 20, 段落【0039】 - 【0092】, 図 1 & US 2002/0146871 A1	1-2, 4-5
X	JP 2000-214481 A (株式会社アドバンスト・ディスプレイ) 2000. 08. 04, 段落【0022】, 【0058】 - 【0061】, 図 16 (ファミリーなし)	1-5

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

3 1 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

山本 雄一

4 R

3 1 2 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 1