

(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)

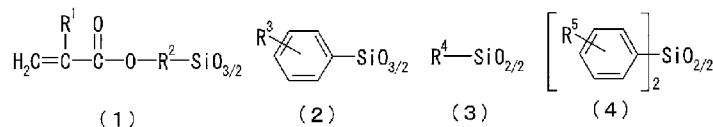
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/108705 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/075 (2006.01) C08G 77/20 (2006.01)
C08F 299/08 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)
C08G 77/14 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/055074
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 4 日(04.03.2011)
- (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 2010-049437 2010 年 3 月 5 日(05.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 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): 原 憲司 (HARA, Kenji) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目 8 番 6 号 赤坂 H K N ビル 6 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, 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 (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))
— 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物



(57) Abstract: Disclosed is a photosensitive resin composition—that can form a minute pattern by means of photolithography, can form an insulating film without heat treatment above 200°C, and has no problems of carrier being trapped and charge mobility decreasing when used as a gate insulating film of an organic thin-film transistor—containing a photo-radical generating agent and a polysiloxane compound having units represented by the belowmentioned general formulae (1-4). (In formula 1, R¹ represents a hydrogen atom or a methyl group, and R² represents an alkylene group having a carbon number of 1-5 that may have a substituent alkyl group. In formula 2, R³ represents a hydrogen atom or an alkyl group having a carbon number of 1-4. In formula 3, R⁴ represents an alkyl group having a carbon number of 1-6 or a cycloalkyl group having a carbon number of 5-6. In formula 4, R⁵ represents a hydrogen atom or an alkyl group having a carbon number of 1-4.)

(57) 要約: 本発明は、フォトリソグラフィにより微細なパターンを形成でき、200°Cを超える熱処理を行わずに絶縁膜が形成でき、しかも有機薄膜トランジスタのゲート絶縁膜として使用した場合にキャリアがトラップされて電荷移動度が低下するという問題のない感光性樹脂組成物を提供するものであり、下記一般式(1)~(4)で表わされるユニットを有するポリシロキサン化合物及び光ラジカル発生剤を含有する感光性樹脂組成物を提供するものである。(式(1)中、R¹は水素原子又はメチル基を表わし、R²は置換アルキル基を有していてもよい炭素数1~5のアルキレン基を表わし、式(2)中、R³は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表わし、式(3)中、R⁴は炭素数1~6のアルキル基又は炭素数5~6のシクロアルキル基を表わし、式(4)中、R⁵は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表わす。)

WO 2011/108705 A1

明 細 書

発明の名称：感光性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリシロキサン化合物を用いた感光性樹脂組成物に関し、更にこの感光性樹脂組成物を用いたネガ型フォトレジスト（特に永久レジスト）に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶表示装置、ＥＬ表示装置等の表示装置に関する研究が盛んに行われており、低消費電力で駆動可能な表示装置の一つとして電子ペーパーが注目されている。電子ペーパーは、紙のように厚さが薄く作ることが可能であり、低消費電力化や電源を切っても画像を保持できるという利点を有しており、電子書籍やポスターへの利用が期待されている。電子ペーパーの表示基板にプラスチックフィルムを使用し、表示装置の駆動部に有機薄膜トランジスタを使用すれば、柔軟で屈曲しても品質を損なわずに表示でき、応用範囲も広がり、普及が進むものと考えられている。

[0003] 有機薄膜トランジスタのゲート絶縁膜は、一般に、炭化珪素、窒化珪素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン等の絶縁性の高い無機系の材料を、ＣＶＤ法により成膜して製造するが、ＣＶＤ法は大掛かりな真空系装置を必要とすることから、製造コストの面で問題がある。また、これらの無機系の材料は硬質で剛直であり、プラスチックフィルム等のフレキシブルな基板に適用した場合には、屈曲により破損する恐れがある。

[0004] これに対し、有機系の材料は、有機溶媒に可溶なものが多いことから塗布法や印刷法により、安価に大量の製造が可能であり、また屈曲性やプラスチックフィルムへの密着性に優れることから、有機薄膜トランジスタのゲート絶縁膜用の有機絶縁材料の検討が盛んに行われている。

[0005] 電子ペーパー等では微細な表示装置が必要であり、そこで用いられる有機薄膜トランジスタのゲート絶縁膜では微細なパターンの形成が求められる。

微細なパターンの形成方法としては、フォトリソグラフィがあり、フォトリソグラフィによるゲート絶縁膜の形成が可能な感光性樹脂組成物としては、アルコキシシランの縮合物と光酸発生剤又は塩基発生剤とを含有する感光性樹脂組成物（例えば、特許文献 1～3 を参照）が知られている。

しかしながら、このような感光性樹脂組成物では、残存する光酸発生剤又は塩基発生剤及びそれらの分解物により電流リークが発生する場合がある。また感光性樹脂組成物を、アルコキシシリル基の架橋により硬化させるためには、200～500℃程度に熱処理する必要がある。このため、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチックフィルムを基板とすることができなかった。フォトリソグラフィが可能であり、絶縁性が高い絶縁膜が得られる感光性樹脂組成物としては、エポキシ基を有するポリシロキサン化合物と光酸発生剤とを含有する感光性樹脂組成物が知られているが、このような感光性樹脂組成物から得られる絶縁膜は、エポキシの開環により生成する水酸基により半導体層に形成されるキャリアがトラップされて電荷移動度が低下するという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平6－148895号公報

特許文献2：特開2007－43055号公報

特許文献3：特開2007－316531号公報

発明の概要

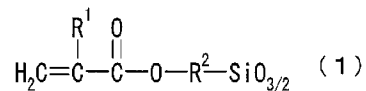
発明が解決しようとする課題

[0007] したがって、本発明の目的は、フォトリソグラフィにより微細なパターンが形成でき、200℃を超える熱処理を行わずに絶縁膜が形成でき、しかも有機薄膜トランジスタのゲート絶縁膜として使用した場合にキャリアがトラップされて電荷移動度が低下するという問題のない感光性樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

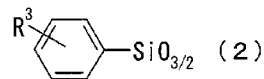
[0008] 本発明者は上記に鑑み鋭意研究の結果、本発明に到達した。即ち、本発明は、下記一般式（１）～（４）で表わされるユニットを有するポリシロキサン化合物、及び光ラジカル発生剤を含有する感光性樹脂組成物を提供するものである。

[化1]



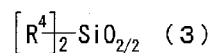
（式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表わし、 R^2 は置換アルキル基を有していてもよい炭素数１～５のアルキレン基を表わす。）

[化2]



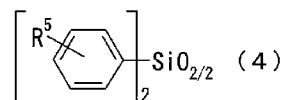
（式中、 R^3 は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を表わす。）

[化3]



（式中、 R^4 は炭素数１～６のアルキル基又は炭素数５若しくは６のシクロアルキル基を表わす。）

[化4]



（式中、 R^5 は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を表わす。）

発明の効果

[0009] 本発明の効果は、透明性が高いだけでなく、基板製作時の温度に耐えられる耐熱性及び耐溶剤性、更には永久レジストとしての耐経時変化性に優れた

絶縁層を与えることの出来る感光性樹脂組成物（特にネガ型感光性樹脂組成物）、この感光性樹脂組成物を用いたネガ型フォトリソ（特に永久レジスト）を提供したことにある。

図面の簡単な説明

[0010] [図1] 図1は、実施例1及び2並びに比較例1及び2の感光性樹脂組成物から得られた薄膜をゲート絶縁膜とするボトムゲート・トップコンタクト型の有機薄膜トランジスタの概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について、好ましい実施形態に基づき詳細に説明する。

先ず、前記一般式（1）～（4）で表わされるユニットを有するポリシロキサン化合物（以下、本発明のポリシロキサン化合物という場合がある）について説明する。

[0012] 前記一般式（1）において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表わし、保存安定性が良好であることから、メチル基が好ましい。 R^2 は置換アルキル基を有していてもよい炭素数1～5のアルキレン基を表わす。炭素数1～5のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン及びペンテンが挙げられ、耐熱性からは炭素数が少ないことが好ましいが、工業的な入手の容易さから、エチレン、プロピレン及びブチレンが好ましく、エチレン及びプロピレンが更に好ましく、プロピレンが最も好ましい。 R^2 において有していてもよい置換アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*t*-ブチル等が挙げられるが、耐熱性からは、置換アルキル基を有しないことが好ましい。

[0013] 前記一般式（2）において、 R^3 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表わし、炭素数1～4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、2級ブチル、*t*-ブチル等が挙げられる。 R^3 としては、工業的な入手が容易であり、耐熱性が良好であることから、水素原子が好ましい。

[0014] 前記一般式（3）において、 R^4 は炭素数1～6のアルキル基又は炭素数5

若しくは6のシクロアルキル基を表わす。炭素数1～6のアルキルとしては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、2級ブチル、t-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、2-ペンチル、t-ペンチル、ヘキシル、2-ヘキシル等が挙げられ、炭素数5若しくは6のシクロアルキル基としては、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロペンチル、シクロペンチルメチル等が挙げられる。R⁴としては、耐熱性が良好であることから、エチル及びメチルが好ましく、メチルが更に好ましい。

[0015] 前記一般式(4)において、R⁵は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表わす。炭素数1～4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、2級ブチル、t-ブチル等が挙げられる。R⁵としては、工業的な入手が容易であり、耐熱性が良好であることから、水素原子が好ましい。

[0016] 本発明のポリシロキサン化合物において、前記一般式(1)で表わされるユニットの含量は、0.1～5 mmol/gであることが好ましく、0.5～3 mmol/gであることが更に好ましく、1～2.5 mmol/gであることが最も好ましい。前記一般式(2)で表わされるユニットの含量は、前記一般式(1)～(4)で表わされるユニットの数の合計に対して0.01～0.8であることが好ましく、0.03～0.5であることが更に好ましく、0.05～0.3であることが最も好ましい。前記一般式(3)で表わされるユニットの含量は、前記一般式(1)～(4)で表わされるユニットの数の合計に対して0.03～0.8であることが好ましく、0.07～0.7であることが更に好ましく、0.15～0.6であることが最も好ましい。前記一般式(4)で表わされるユニットの含量は、前記一般式(1)～(4)で表わされるユニットの数の合計に対して0.01～0.6であることが好ましく、0.03～0.4であることが更に好ましく、0.05～0.25であることが最も好ましい。

[0017] また、前記一般式(3)で表わされるユニットの数に対する、前記一般式

(2) で表わされるユニットの数と前記一般式 (4) で表わされるユニットの数の合計の比は、本発明の感光性樹脂組成物が用いられる用途により異なるが、ネガ型フォトリソグレイとして使用する場合には、0.3～5.0が好ましく、0.5～3が更に好ましく、1.5～2.5が最も好ましい。また、本発明の感光性樹脂組成物をレンズ、光導波路等の透明材料として使用する場合には、0.3～7.0が好ましく、0.3～5が更に好ましく、0.3～3が最も好ましい。

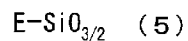
[0018] 本発明のポリシロキサン化合物の分子量があまりに小さい場合には、本発明の感光性樹脂組成物の塗布性や成膜性が不十分となり、分子量があまりに大きい場合には、ハンドリング性が低下することから、本発明のポリシロキサン化合物は、質量平均分子量で1000～100000であることが好ましく、2000～50000であることが更に好ましく、3000～20000であることが最も好ましい。なお、本発明において、質量平均分子量とは、テトラヒドロフラン（以下、THFという）を溶媒としてGPC分析を行った場合のポリスチレン換算の質量平均分子量をいう。

[0019] 本発明のポリシロキサン化合物は、その製法上、シラノール基（SiOH基）が残る場合があるが、シラノール基が存在することにより、本発明の感光性樹脂組成物の保存安定性が低下することから、本発明のポリシロキサン化合物中のシラノール基の含量は1.0mmol/g以下であることが好ましく、0.1mmol/g以下であることが更に好ましい。なお、シラノール基は、近赤外線分光光度計（特開2001-208683号公報、特開2003-35667号公報等を参照）や²⁹Si-NMR（特開2007-217249号公報等を参照）を使用した機器分析により定量することができる。シラノール基は、後述するようにハロシラン化合物や加水分解性エステルにより減少させることができる。

[0020] 本発明のポリシロキサン化合物は、密着性が向上することから、更に下記一般式 (5) で表わされるユニットを有することが好ましい。

[0021]

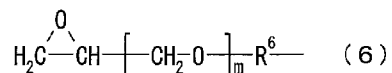
[化5]



(式中、Eはエポキシ基を有する基を表わす。)

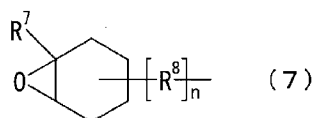
[0022] 前記一般式(5)において、Eはエポキシ基を有する基を表わし、エポキシ基を有する基としては、例えば、下記一般式(6)～(8)で表わされる基が挙げられ、密着性の向上効果が大きいことから、下記一般式(7)及び(8)で表わされる基が好ましく、下記一般式(7)で表わされる基が更に好ましい。

[0023] [化6]



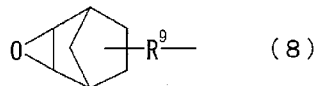
(式中、 R^6 は置換アルキル基を有していてもよい炭素数1～5のアルキレン基を表わし、 m は0又は1の数を表わす。)

[0024] [化7]



(式中、 R^7 は水素原子又はメチル基を表わし、 R^8 は置換アルキル基を有していてもよい炭素数1～5のアルキレン基を表わし、 n は0又は1の数わす。)

[0025] [化8]



(式中、 R^9 は置換アルキル基を有していてもよい炭素数1～5のアルキレン基を表わす。)

[0026] 前記一般式(6)において、 R^6 は置換アルキル基を有していてもよい炭素

数 1～5 のアルキレン基を表わす。炭素数 1～5 のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン及びペンテンが挙げられ、耐熱性からは炭素数が少ないことが好ましいが、工業的な入手の容易さから、エチレン、プロピレン及びブチレンが好ましく、エチレン及びプロピレンが更に好ましく、エチレンが最も好ましい。R⁶において有していてもよい置換アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、t-ブチル等が挙げられるが、耐熱性からは、置換アルキル基を有しないことが好ましい。m は 0 又は 1 の数を表わし、原料の入手が容易であることから、m は 1 の数が好ましい。

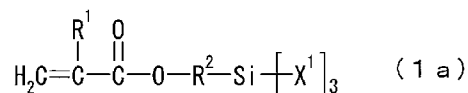
[0027] 前記一般式 (7) において、R⁷は水素原子又はメチル基を表わし、R⁸は置換アルキル基を有していてもよい炭素数 1～5 のアルキレン基を表わす。炭素数 1～5 のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン及びペンテンが挙げられ、耐熱性からは炭素数が少ないことが好ましいが、工業的な入手の容易さから、エチレン、プロピレン及びブチレンが好ましく、エチレン及びプロピレンが更に好ましく、エチレンが最も好ましい。R⁸において有していてもよい置換アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、t-ブチル等が挙げられるが、耐熱性からは、置換アルキル基を有しないことが好ましい。n は 0 又は 1 の数を表わし、原料の入手が容易であることから、n は 1 の数が好ましい。

[0028] 本発明のポリシロキサン化合物が更に、前記一般式 (5) で表わされるユニットを有する場合、前記一般式 (5) で表わされるユニットの含量があまりに少ない場合には、密着性の向上効果が少なく、またあまりに多い場合には、本発明の感光性樹脂組成物を硬化させた硬化物の表面にタックが出る場合があることから、前記一般式 (5) で表わされるユニットの含量は、エポキシ当量で 2000～50000 であることが好ましく、3000～20000 であることが好ましい。

[0029] 本発明のポリシロキサン化合物は、下記一般式 (1a)～(4a) で表わ

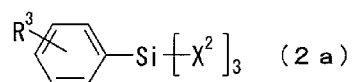
されるアルコキシシラン化合物又はハロシラン化合物の加水分解縮合反応、いわゆるゾルゲル反応により得ることができる。

[0030] [化9]



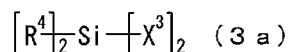
(式中、 R^1 及び R^2 は前記一般式(1)と同義であり、 X^1 はハロゲン原子又は炭素数1～4のアルコキシル基を表わす。)

[0031] [化10]



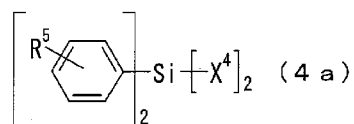
(式中、 R^3 は前記一般式(2)と同義であり、 X^2 はハロゲン原子又は炭素数1～4のアルコキシル基を表わす。)

[0032] [化11]



(式中、 R^4 は前記一般式(3)と同義であり、 X^3 はハロゲン原子又は炭素数1～4のアルコキシル基を表わす。)

[0033] [化12]



(式中、 R^5 は前記一般式(4)と同義であり、 X^4 はハロゲン原子又は炭素数1～4のアルコキシル基を表わす。)

[0034] 前記一般式(1a)で表わされるアルコキシシラン化合物としては、例えば、(アクリロキシメチル)トリメトシキシシラン、(2-アクリロキシプロピル)トリメトシキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)トリメトシキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)トリエトシキシシラン、(メタ

クリロキシメチル)トリメトシキシシラン、(2-メタクリロキシプロピル)トリメトシキシシラン、(3-メタクリロキシプロピル)トリメトシキシシラン、(3-メタクリロキシプロピル)トリエトシキシシランが挙げられ、前記一般式(1a)で表わされるハロシラン化合物としては、例えば、3-アクリロキシプロピル)トリクロロシラン、(3-メタクリロキシプロピル)トリクロロシラン等が挙げられる。前記一般式(1a)で表わされるアルコキシシラン化合物又はハロシラン化合物としては、反応性が良好で反応の制御が容易であることから、(3-メタクリロキシプロピル)トリメトシキシシラン、及び(3-メタクリロキシプロピル)トリエトシキシシランが好ましく、(3-メタクリロキシプロピル)トリメトシキシシランが更に好ましい。

[0035] 前記一般式(2a)で表わされるアルコキシシラン化合物としては、例えば、フェニルトリメトシキシシラン、フェニルトリエトシキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、4-メチルフェニルトリメトシキシシラン、4-メチルフェニルトリエトシキシシラン、4-メチルフェニルトリイソプロポキシシラン等が挙げられ、前記一般式(2a)で表わされるハロシラン化合物としては、例えば、フェニルトリクロロシラン、4-メチルフェニルトリクロロシラン等が挙げられる。前記一般式(2a)で表わされるアルコキシシラン化合物又はハロシラン化合物としては、反応性が良好で反応の制御が容易であることから、フェニルトリメトシキシシラン、及びフェニルトリエトシキシシランが好ましく、フェニルトリメトシキシシランが更に好ましい。

[0036] 前記一般式(3a)で表わされるアルコキシシラン化合物としては、例えば、ジメチルジメトシキシシラン、ジメチルジエトシキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジエチルフェニルジメトシキシシラン、ジエチルジエトシキシシラン、ジエチルジイソプロポキシシラン、ジプロピルジメトシキシシラン、ジプロピルジエトシキシシラン、ジプロピルジイソプロポキシシラン等が挙げられ、前記一般式(3a)で表わされるハロシラン化合物

としては、例えば、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジプロピルジクロロシラン等が挙げられる。前記一般式（2 a）で表わされるアルコキシシラン化合物又はハロシラン化合物としては、反応性が良好で反応の制御が容易であることから、ジメチルジメトシキシシラン、及びジメチルジエトシキシシランが好ましく、ジメチルジメトシキシシランが更に好ましい。

[0037] 前記一般式（4 a）で表わされるアルコキシシラン化合物としては、例えば、ジフェニルジメトシキシシラン、ジフェニルジエトシキシシラン、ジフェニルジイソプロポキシシラン、ビス（4-メチルフェニル）ジメトシキシシラン、ビス（4-メチルフェニル）ジエトシキシシラン、ビス（4-メチルフェニル）ジイソプロポキシシラン等が挙げられ、前記一般式（4 a）で表わされるハロシラン化合物としては、例えば、ジフェニルジクロロシラン、ビス（4-メチルフェニル）ジクロロシラン等が挙げられる。前記一般式（4 a）で表わされるアルコキシシラン化合物又はハロシラン化合物としては、反応性が良好で反応の制御が容易であることから、ジフェニルジメトシキシシラン、及びジフェニルジエトシキシシランが好ましく、ジフェニルジメトシキシシランが更に好ましい。

[0038] 前記一般式（1 a）～（4 a）で表わされるアルコキシシラン化合物又はハロシラン化合物を加水分解縮合する場合、溶媒中で、酸又は塩基等の触媒を使用して反応することが好ましい。反応に使用できる溶媒としては、水、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等が挙げられ、これらの一種を用いることも二種以上を混合して用いることも出来る。水以外の溶媒を使用するためには、加水分解縮合反応を促進するために適量の水を添加して反応を行うことが好ましい。

[0039] アルコキシシラン化合物やハロシラン化合物の加水分解縮合反応では、アルコキシシリル基やハロシリル基が水によって加水分解しシラノール基が生

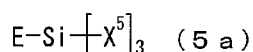
成し、この生成したシラノール基同士、又はシラノール基とアルコキシル基若しくはクロロシラン基とが縮合してシロキサン基（Si-O-Si基）が生成する。

[0040] 前記の加水分解縮合反応の触媒としては、塩酸、リン酸、硫酸等の無機酸類；ギ酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、リン酸モノイソプロピル等の有機酸類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア等の無機塩基類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン化合物（有機塩基）類等が挙げられ、これらの一種を用いることも、二種以上を併用することも出来る。加水分解縮合反応の温度は、溶媒の種類、触媒の種類及び量等により変わるが、0～80℃が好ましく、5～50℃が更に好ましく、8～30℃が最も好ましい。

[0041] 前記一般式（1a）～（4a）で表わされるアルコキシシラン化合物又はハロシラン化合物を加水分解縮合する場合、それぞれのアルコキシシラン化合物又はハロシラン化合物を別々に反応させてもよいし、混合してから反応させてもよいが、反応物のバラツキが少なく安定して生産できることから、混合してから反応することが好ましい。

[0042] 本発明のポリシロキサン化合物が更に、前記一般式（5）で表わされるユニットを有する場合は、前記一般式（1a）～（4a）で表わされるアルコキシシラン化合物又はハロシラン化合物に加えて、下記一般式（5a）で表わされるアルコキシシラン化合物又はハロシラン化合物を加水分解縮合すればよい。

[0043] [化13]



（式中、Eは上記一般式（5）と同義であり、X⁵はハロゲン原子又は炭素数1～4のアルコキシル基を表わす。）

[0044] 前記一般式（5a）で表わされるアルコキシシラン化合物又はハロシラン

化合物としては、例えば、3, 4-エポキシブチルトリメトキシシラン、2-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メトキシシラン、2-グリシドキシ-1-メチルエチルトリエトキシシラン、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, 4-エポキシシクロヘキシルトリメトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシ-4-メチルシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0045] 本発明のポリシロキサン化合物を、アルコキシシラン化合物又はハロシラン化合物の加水分解縮合反応により得る場合には、製法上、シラノール基が残り、そのシラノール基が存在することにより、本発明の感光性樹脂組成物の保存安定性が低下することから、シラノール基を封止することが好ましい。シラノール基を封止する場合は、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザンによりトリメチルシリル化する方法、オルト蟻酸エステル、オルト酢酸エステル、テトラアルコキシメタン、炭酸エステル等の加水分解性エステル化合物によりアルコキシル化する方法等が挙げられる。

[0046] 次に、光ラジカル発生剤について説明する。本発明において光ラジカル発生剤とは、エネルギー線照射によりラジカル重合を開始させることが可能な化合物をいい、エネルギー線としては、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波等が挙げられる。光ラジカル発生剤としては、アセトフェノン系光ラジカル発生剤、ベンジル系光ラジカル発生剤、ベンゾフェノン系光ラジカル発生剤、チオキサントン系光ラジカル発生剤、アシルホスフィンオキサイド系光ラジカル発生剤等が挙げられる。光ラジカル発生剤は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0047] 前記アセトフェノン系光ラジカル発生剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン

、2-ヒドロキシメチル-2-メチルプロピオフェノン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ターシャリブチルジクロロアセトフェノン、p-ターシャリブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-ビニル-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノンのオリゴマー等が挙げられる。

[0048] 前記ベンジル系光ラジカル発生剤としては、例えば、ジフェニルジケトン（ベンジルともいう）、ビス（4-メトキシフェニル）ジケトン（アニシルともいう）等が挙げられる。

[0049] 前記ベンゾフェノン系光ラジカル発生剤としては、例えば、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラーケトン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド等が挙げられる。

[0050] 前記チオキサントン系光ラジカル発生剤としては、例えば、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。

[0051] 前記アシルホスフィンオキシド系光ラジカル発生剤としては、例えば、2-メチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィン酸メチルエステル等のモノアシルフォスフィンオキシド系光ラジカル発生剤；ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）フェニルフォスフィンオキシド、ビス（2, 4, 6-トリメチル

ベンゾイル) フェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド等のビスアシルフォスフィンオキサイド系光ラジカル発生剤があげられる。

[0052] 本発明の感光性樹脂組成物を硬化させて有機薄膜トランジスタ用ゲート絶縁膜として用いる場合には、前記光ラジカル発生剤としては、高い電荷移動度が得られることから、アシルホスフィンオキサイド系光ラジカル発生剤が好ましく、モノアシルフォスフィンオキサイド系光ラジカル発生剤が更に好ましく、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドが最も好ましい。2種以上の光ラジカル発生剤を併用する場合には、少なくとも1種がアシルホスフィンオキサイド系光ラジカル発生剤であることが好ましい。

[0053] また、本発明の感光性樹脂組成物を硬化させてレンズ、導波路等の透明材料として用いる場合には、前記光ラジカル発生剤としては、透明性の高い硬化物が得られることから、アセトフェノン系光ラジカル発生剤、及びアシルホスフィンオキサイド系光ラジカル発生剤が好ましく、アセトフェノン系光ラジカル発生剤が更に好ましく、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンが最も好ましい。2種以上の光ラジカル発生剤を併用する場合には、少なくとも1種がアセトフェノン系光ラジカル発生剤であることが好ましい。

[0054] 本発明の感光性樹脂組成物中の光ラジカル発生剤の含有量は、光ラジカル発生剤の種類、本発明の感光性樹脂組成物中のラジカル重合性基の含有量、活性エネルギー線の種類と強度等により変わるが、本発明のポリシロキサン化合物100質量部に対して、0.1~10質量部であることが好ましく、0.2~7質量部であることが更に好ましく、0.3~5質量部であることが最も好ましい。前記光ラジカル発生剤の含有量が0.1質量部未満であると、硬化が不十分となる場合があり、10質量部を超えると、配合量に見合う増量効果が得られないばかりか、却って耐熱性、透明性等に悪影響を及ぼす場合がある。

[0055] 本発明の感光性樹脂組成物は、更に、有機溶剤を含有してもよい。このよ

うな有機溶剤としては、例えば、ベンゼン、キシレン、トルエン、エチルベンゼン、スチレン、トリメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、テトラヒドロナフタレン等の芳香族炭化水素化合物；ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、イソヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、イソノナン、デカン、イソデカン、イソドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、メンタン、デカヒドロナフタレン等の飽和炭化水素化合物；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、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、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸シクロヘキシル等のエステル系溶媒；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールエステル系溶媒等が挙げられる。これらの溶剤は、単独あるいは2種類以上を組み合わせる用いることができる。

[0056] 本発明の感光性樹脂組成物を塗布法や印刷法により使用する場合、上記有機溶剤の含有量は、本発明のポリシロキサン化合物100質量部に対して、5～200質量部であることが好ましく、10～100質量部であることが更に好ましい。

[0057] 本発明の感光性樹脂組成物は、前記有機溶剤のほか、必要に応じて、光増感剤、可塑剤、チクソ性付与剤、光酸発生剤、熱酸発生剤、分散剤、消泡剤、顔料、染料等の任意成分を配合することができる。これらの任意成分の配合量は、本発明のポリシロキサン化合物100質量部に対して、合計で0.001～1質量部であることが好ましい。

[0058] 本発明の感光性樹脂組成物は、基板等の対象物上に本発明の感光性樹脂組

成物の層を形成した後に、活性エネルギー線を照射することにより硬化する。本発明の感光性樹脂組成物の層を形成する方法は、特に限定されず、例えば、浸漬塗工、フロー塗工、刷毛塗工、スプレー塗工、押出塗工、スピン塗工、ロール塗工、バー塗工等を使用することができ、スクリーン塗工やロール転写等の方法によればパターンニングされた膜形成することができる。本発明の感光性樹脂組成物の層が形成される対象物としては、特に限定されず、用途に応じて、シリコン基板、ガラス基板、金属板、プラスチック板等が用いられる。対象物上に形成される本発明の感光性樹脂組成物の層の厚さは、用途によって異なるが、半導体素子の絶縁膜や有機薄膜トランジスタのゲート絶縁膜として使用する場合は $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ 、光導波路のコア部分として使用する場合は $1 \sim 200\text{ }\mu\text{ m}$ が目安となる。

[0059] 本発明の感光性樹脂組成物が有機溶剤を含有する場合は、本発明の感光性樹脂組成物の層を形成した後に、層中の有機溶剤を除去する目的で加熱処理（プリベークという場合がある）を行う。加熱処理の条件は、使用した有機溶剤の沸点や蒸気圧、本発明の感光性樹脂組成物の層の厚さ、層を形成した対象物の耐熱温度に応じて、適宜選択されるが、 $60 \sim 140^{\circ}\text{C}$ で30秒～10分の加熱処理が目安となる。

[0060] 感光性樹脂組成物の層に活性エネルギー線を照射する光源としては、超高压水銀灯、Deep UVランプ、高压水銀灯、低压水銀灯、メタルハライドランプ、エキシマレーザー等が挙げられ、これらの光源は、光ラジカル発生剤や増感剤の感光波長に応じて適宜選択される。活性エネルギー線の照射エネルギーは、感光性樹脂組成物の層の厚さや光ラジカル発生剤の種類や使用量により適宜選択される。

[0061] 活性エネルギー線を照射することにより感光性樹脂組成物の層が硬化するが、硬化物の層と基板等の対象物との密着性を向上させるために加熱処理（ポストベークという場合がある）をしてもよい。このような加熱処理は、好ましくは、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下に、 $60 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度で1分～2時間行うことが好ましい。

[0062] 本発明の感光性樹脂組成物から得られる塗膜はフォトリソグラフィが可能であり、ネガ型フォトレジスト（特に永久レジスト）として使用することができる。本発明の感光性樹脂組成物をネガ型フォトレジストとして使用する場合は、本発明の感光性樹脂組成物を基板等に塗布して形成された塗膜に活性エネルギー線を照射する場合に、感光性樹脂組成物の塗膜をフォトマスクで被覆して活性エネルギー線を選択的に照射した後、遮光した部分（未硬化部分）を有機溶媒や現像液等に溶解・分散させて除去すること（現像という場合がある）により、パターニングされた硬化膜を形成することができる。遮光した部分を溶解・分散させる有機溶媒としては、例えば、アルカリ性水溶液、酸性水溶液、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、ベンゼン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、1, 3, 4-トリメチルベンゼン等を挙げることができる。

[0063] 本発明の感光性樹脂組成物により得られる硬化膜は、透明性、絶縁性、高屈折率、耐熱性、耐候性、耐薬品性等に優れることから、LED等の封止材料、光導波路、光学レンズ、半導体装置の絶縁膜として有用である。特に、トランジスタのゲート絶縁膜として使用した場合にキャリアがトラップされて電荷移動度が低下するという問題が少なく、有機薄膜トランジスタのゲート絶縁膜として極めて有用である。

実施例

[0064] 以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0065] 〔製造例 A：ポリシロキサン化合物 A の製造〕

攪拌器、温度計及び還流器を有する反応容器に、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 124.2 g（0.5 モル）、フェニルトリメトキシシラン 39.7 g（0.2 モル）、ジメチルジメトキシシラン 132.2

g (1.1 モル)、ジフェニルジメトキシシラン 75.3 g (0.2 モル) 及び溶剤として 1-ブタノール 300 g を仕込んだ。攪拌し、70℃まで加熱した後、0.12%リン酸水溶液 100 部を滴下し、更に 80℃で 1 時間反応した。次いで水酸化ナトリウム水溶液を添加して反応液を中和後、80℃で 1 時間反応した。トルエン 300 g を添加した後、攪拌を停止して分離した水含有層を除去した。トルエン層を水 1000 g で 3 回水洗した後、窒素気流下、40℃で減圧して溶媒を留去した。これに、オルトギ酸トリエチル 300 g を添加し、130℃で 1 時間処理した後、窒素気流下、80℃で減圧して未反応オルトギ酸トリエチル等の揮発性成分を留去し、本発明のポリシロキサン化合物 A を得た。GPC による分析の結果、質量平均分子量は 7500 であり、¹H-NMR による分析の結果、シラノール基は検出されなかった。

[0066] [製造例 B～I：ポリシロキサン化合物 B～I の製造]

製造例 A において、表 1 に示すアルコキシシラン化合物を用いる以外は製造例 A と同様の操作を行い、表 1 に示すポリシロキサン化合物 B～I を合成した。表中の数値は、アルコキシシラン化合物の反応モル比を表わす。表 1 のポリシロキサン化合物のうち、ポリシロキサン化合物 A～E は本発明のポリシロキサン化合物であり、ポリシロキサン化合物 F～I は比較のポリシロキサン化合物である。また、表 2 に、質量平均分子量及びシラノール基含量の分析結果を示す。

[0067] [表 1]

ポリシロキサン化合物	A	B	C	D	E	F	G	H	I
3-メタクロキシプロピルトリメトキシシラン	25	25	25	15	15	—	—	—	—
フェニルトリメトキシシラン	10	10	25	15	70	10	10	10	10
ジメチルジメトキシシラン	55	54	20	20	5	55	53	55	55
ジフェニルジメトキシシラン	10	10	30	50	10	10	10	10	10
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	—	1	—	—	—	25	—	—	—
3-(グリシトキシプロピル)エチルトリメトキシシラン	—	—	—	—	—	—	—	—	25
ビニルメチルジメトキシシラン	—	—	—	—	—	—	25	—	—
メチルジエトキシシラン	—	—	—	—	—	—	—	25	—

[0068]

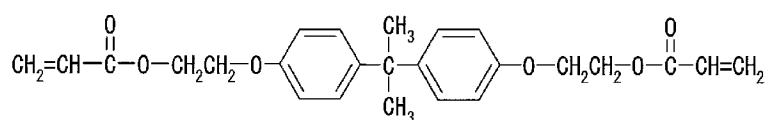
[表2]

	質量平均分子量	シラノール基
ポリシロキサン化合物 A	7500	非検出
ポリシロキサン化合物 B	7600	非検出
ポリシロキサン化合物 C	5600	非検出
ポリシロキサン化合物 D	3200	非検出
ポリシロキサン化合物 E	8300	非検出
ポリシロキサン化合物 F	7600	非検出
ポリシロキサン化合物 G	7500	非検出
ポリシロキサン化合物 H	7700	非検出
ポリシロキサン化合物 I	7900	非検出

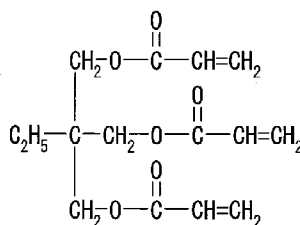
[0069] [実施例 1 ～ 7 及び比較例 1 ～ 5]

ポリシロキサン化合物 A ～ I、下記のアクリレート A 及び B、光ラジカル発生剤としてビス（2，6－ジメトキシベンゾイル）フェニルフォスフィンオキサイド（以下、光ラジカル発生剤 1 とする）、1－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（以下、光ラジカル発生剤 2 とする）、光酸発生剤として〔4－（2－クロロ－4－ベンゾイルフェニルチオ）フェニルビス（4－クロロフェニル）スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート〕、ヒドロシリル化触媒として白金－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、及び溶剤として酢酸ブチルを用い、表 3 の組成にて、実施例 1 ～ 7 及び比較例 1 ～ 5 の感光性樹脂組成物又は熱硬化性樹脂組成物を調製した。

[0070] [化14]



アクリレート A



アクリレート B

[0071]

[表3]

	実施例							比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
ポリシロキサン化合物 A	100	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ポリシロキサン化合物 B	—	100	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—
ポリシロキサン化合物 C	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—
ポリシロキサン化合物 D	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—
ポリシロキサン化合物 E	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—
ポリシロキサン化合物 F	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—
ポリシロキサン化合物 G	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—
ポリシロキサン化合物 H	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—
ポリシロキサン化合物 I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—
アクリレート A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—
アクリレート B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
光ラジカル発生剤 1	5	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
光ラジカル発生剤 2	—	—	5	5	5	5	5	—	—	—	5	5
光酸発生剤	—	—	—	—	—	—	—	3	—	3	—	—
ヒドロシリル化触媒	—	—	—	—	—	—	—	—	0.001	—	—	—
溶剤	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	100	100

[0072] <感光性樹脂組成物のゲート絶縁膜としての評価>

前記実施例及び比較例で得られた感光性樹脂組成物又は熱硬化性樹脂組成物のゲート絶縁膜としての特性を評価するために、図1に示すような有機薄膜トランジスタを次のようにして作製した。

ガラス基板6上に、クロム（Cr）を蒸着させ、幅2mm、厚さ約100nmの引き出し電極を形成しゲート電極4とした。この上に、実施例1、2及び比較例1の感光性樹脂組成物、並びに比較例2の熱硬化性樹脂組成物を膜厚が約1μmになるようにスピコートし、風乾した後、実施例1及び2並びに比較例1では高圧水銀灯を5000mJ/cm²照射することにより、比較例2では窒素雰囲気下150℃で2時間加熱することにより硬化させてゲート絶縁膜5を形成した。ゲート絶縁膜5上に、ポリ（3-ヘキシル）チオフェンのキシレン溶液を乾燥後の膜厚が30nmになるようにスピコートし、風乾して有機半導体膜1を形成した。ポリ（3-ヘキシル）チオフェンを活性化させるために窒素雰囲気下、150℃で30分アニール処理を行った。有機半導体膜1上に、金（Au）を蒸着させ、チャンネル幅2mm、厚さ約30nmでチャンネル長100μmのソース電極2とドレイン電極3を形成させることにより、実施例1及び2並びに比較例1及び2につい

て、それぞれ12個のボトムゲート・トップコンタクト型の有機薄膜トランジスタを作製した。

[0073] 実施例1及び2並びに比較例1及び2の有機薄膜トランジスタについて、半導体パラメータアナライザ（Keithley社製、製品名SCS4200）を用いて輸送特性を測定し、電荷移動度 μ を算出した。尚、電荷移動度 μ は下記の式で定義され、具体的には、ドレイン電流 I_D の絶対値の平方根を縦軸に、ゲート電圧 V_G を横軸にプロットしたときの飽和領域におけるグラフの傾きをもとに電荷移動度 μ を求めた。測定は、窒素ガス雰囲気下、遮光状態で行った。電荷移動度 μ は、輸送特性が測定できた有機薄膜トランジスタの平均とし、電流リークにより輸送特性が測定できなかった有機薄膜トランジスタの数を不良品数とした。結果を表4に示す。

[0074] [数1]

$$I_D = WC\mu (V_G - V_T)^2 / 2L$$

I_D : ドレイン電流

W : トランジスタのチャンネル幅

L : トランジスタのチャンネル長

C : ゲート絶縁膜の静電容量

V_G : ゲート電圧

V_T : トランジスタの閾値電圧

μ : 電荷移動度

[0075] [表4]

	電荷移動度(μ)	不良品数
実施例1	5.3×10^{-3}	0/12
実施例2	3.8×10^{-3}	0/12
比較例1	8.7×10^{-4}	0/12
比較例2	2.3×10^{-4}	6/12

[0076] <感光性樹脂組成物の熱着色性評価>

2. 5cm四方のガラス基板上に、実施例3～7並びに比較例1及び3～5の感光性樹脂組成物を、乾燥後の膜厚が約500 μ mになるようにスピコートにより塗布し、溶剤を揮発させた。この試験片を120℃で30分間加熱処理した。加熱処理後のガラス基板上部に線幅1mmが描かれたフォトマスクを設置し、高圧水銀灯により紫外線を100mJ/cm²で照射した

。次に、この試験片を酢酸エチルを入れたビーカーに浸漬し、未硬化部分を溶解除去し、風乾したものを加熱着色性評価用の試験片として用いた。試験片はいずれも無色透明であり、硬化物の波長 837 nm における屈折率は表 6 に示すとおりである。この試験片を 150℃ の恒温槽に入れ、15 日経過後に取り出し、硬化物の着色を目視し下記の評価基準で熱着色性を評価した。結果を表 5 に示す。

<評価基準>

◎：着色が見られず、熱着色性が低い。

○：わずかに着色しており熱着色性がやや高い。

△：明らかに着色しており熱着色性が高い。

×：硬化物を通して文字の線が判別できないほど着色しており熱着色性が非常に高い。

[0077] [表5]

実施例 3	屈折率	熱着色性
実施例 4	1.515	◎
実施例 5	1.513	○
実施例 5	1.557	◎
実施例 6	1.566	◎
実施例 7	1.520	◎
比較例 1	1.512	△
比較例 3	1.511	△
比較例 4	1.506	×
比較例 5	1.550	×

[0078] 表 4 の結果が示すように、本発明の感光性樹脂組成物を硬化させて得られるゲート絶縁膜では、高い電荷移動度が得られる。これに対し、エポキシ基を有するポリシロキサン化合物と光酸発生剤とを含有する感光性樹脂組成物を硬化させて得られるゲート絶縁膜（比較例 1）及び、ビニル基を有するポリシロキサン化合物、SiH 基を有するポリシロキサン化合物及びヒドロシリル化触媒（白金触媒）を含有する熱硬化性樹脂組成物を硬化させて得られるゲート絶縁膜（比較例 2）では、低い電荷移動度しか得られず、特に後者では不良品率が高いという問題がある。

[0079] また、表 5 の結果が示すように、本発明の感光性樹脂組成物は、ネガ型フ

オトレジストとして使用することが可能であり、その硬化物は、屈折率が高く、高温においても熱着色性が低い（実施例 3～7）。これに対し、本願発明の感光性樹脂組成物とは組成が異なる感光性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物（比較例 1 及び 3～5）では、熱着色性が高い。

これは、本発明の感光性樹脂組成物を、透明な高屈折率材料、例えばレンズ、光導波路等に使用した場合に、高温でも透明性を失わずに使用可能であることを示すものである。

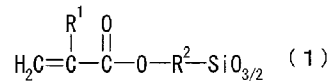
符号の説明

- [0080] 1 有機半導体膜（層）
2 ソース電極
3 ドレイン電極
4 ゲート電極
5 絶縁層（ゲート絶縁膜）
6 支持体（基板）

請求の範囲

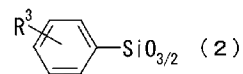
[請求項1] 下記一般式（１）～（４）で表わされるユニットを有するポリシロキサン化合物及び光ラジカル発生剤を含有する感光性樹脂組成物。

[化1]



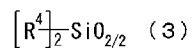
（式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表わし、 R^2 は置換アルキル基を有していてもよい炭素数１～５のアルキレン基を表わす。）

[化2]



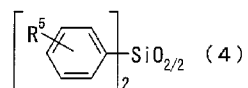
（式中、 R^3 は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を表わす。）

[化3]



（式中、 R^4 は炭素数１～６のアルキル基又は炭素数５若しくは６のシクロアルキル基を表わす。）

[化4]

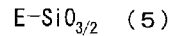


（式中、 R^5 は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を表わす。）

[請求項2] 前記一般式（１）～（４）で表わされるユニットを有するポリシロキサン化合物が、更に下記一般式（５）で表わされるユニットを有するポリシロキサン化合物である、請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

。

[化5]

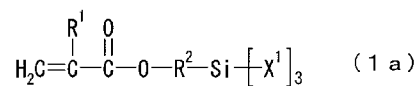


(式中、Eはエポキシ基を有する基を表わす。)

[請求項3]

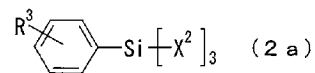
前記一般式(1)～(4)で表わされるユニットを有するポリシロキサン化合物が、下記一般式(1a)～(4a)で表わされるアルコキシシラン化合物又はハロシラン化合物を加水分解縮合して得られたポリシロキサン化合物である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

[化6]



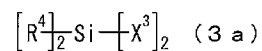
(式中、R¹及びR²は前記一般式(1)と同義であり、X¹はハロゲン原子又は炭素数1～4のアルコキシル基を表わす。)

[化7]



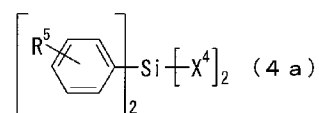
(式中、R³は前記一般式(2)と同義であり、X²はハロゲン原子又は炭素数1～4のアルコキシル基を表わす。)

[化8]



(式中、R⁴は前記一般式(3)と同義であり、X³はハロゲン原子又は炭素数1～4のアルコキシル基を表わす。)

[化9]



（式中、 R^5 は前記一般式（４）と同義であり、 X^4 はハロゲン原子又は炭素数１～４のアルコキシル基を表わす。）

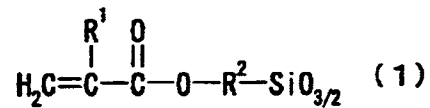
[請求項４] 前記一般式（１）～（４）で表わされるユニットを有するポリシロキサン化合物１００質量部に対して、前記光ラジカル発生剤を０．１～１０質量部含有する、請求項１～３の何れか１項に記載の感光性樹脂組成物。

補正された請求の範囲

[2011年5月17日(17.05.2011)国際事務局受理]

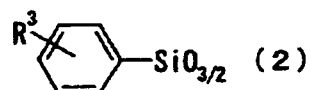
【請求項1】(補正後) 下記一般式(1)～(5)で表わされるユニットを有するポリシロキサン化合物及び光ラジカル発生剤を含有する感光性樹脂組成物。

[化1]



(式中、R¹は水素原子又はメチル基を表わし、R²は置換アルキル基を有していてもよい炭素数1～5のアルキレン基を表わす。)

[化2]



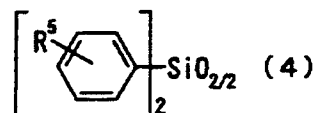
(式中、R³は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表わす。)

[化3]



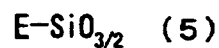
(式中、R⁴は炭素数1～6のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を表わす。)

[化4]



(式中、R⁵は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表わす。)

[化5]

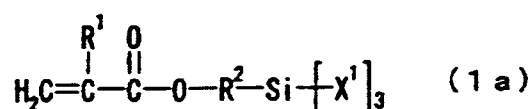


(式中、Eはエポキシ基を有する基を表わす。)

[請求項2] (削除)

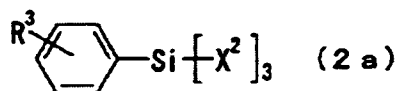
[請求項3] (補正後) 前記一般式 (1) ~ (5) で表わされるユニットを有するポリシロキサン化合物が、下記一般式 (1 a) ~ (5 a) で表わされるアルコキシシラン化合物又はハロシラン化合物を加水分解縮合して得られたポリシロキサン化合物である、請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

[化6]



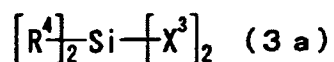
(式中、R¹及びR²は前記一般式 (1) と同義であり、X¹はハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルコキシル基を表わす。)

[化7]



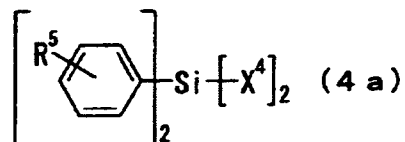
(式中、R³は前記一般式 (2) と同義であり、X²はハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルコキシル基を表わす。)

[化8]



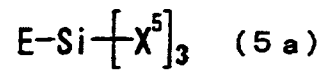
(式中、R⁴は前記一般式 (3) と同義であり、X³はハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルコキシル基を表わす。)

[化9]



(式中、R⁵は前記一般式 (4) と同義であり、X⁴はハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルコキシル基を表わす。)

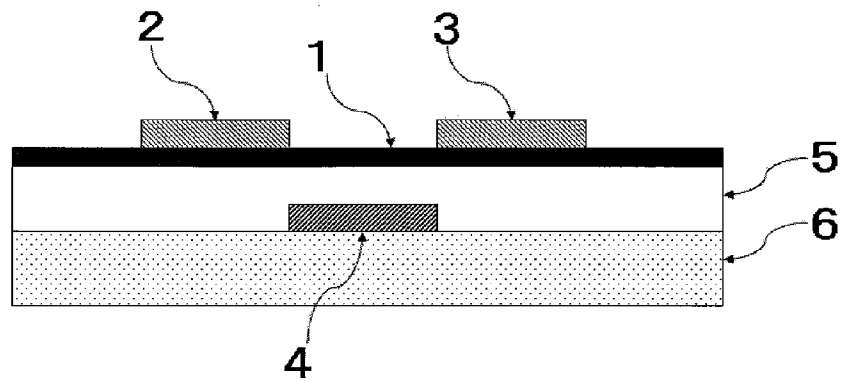
[化10]



(式中、Eは前記一般式(5)と同義であり、X⁵はハロゲン原子又は炭素数1～4のアルコキシル基を表わす。)

[請求項4](補正後)前記一般式(1)～(5)で表わされるユニットを有するポリシロキサン化合物100質量部に対して、前記光ラジカル発生剤を0.1～10質量部含有する、請求項1又は3に記載の感光性樹脂組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/075(2006.01)i, C08F299/08(2006.01)i, C08G77/14(2006.01)i, C08G77/20(2006.01)i, C08L83/04(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)

G03F7/075, C08F299/08, C08G77/14, C08G77/20, C08L83/04, H01L21/027

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 A	JP 53-134085 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 22 November 1978 (22.11.1978), entire text (Family: none)	1, 3-4 2
A	JP 2010-039056 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 18 February 2010 (18.02.2010), entire text (Family: none)	1-4



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
11 April, 2011 (11.04.11)

Date of mailing of the international search report
19 April, 2011 (19.04.11)

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. G03F7/075(2006.01)i, C08F299/08(2006.01)i, C08G77/14(2006.01)i, C08G77/20(2006.01)i, C08L83/04(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 (I P C))

Int.Cl. G03F7/075, C08F299/08, C08G77/14, C08G77/20, C08L83/04, H01L21/027

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 A	JP 53-134085 A (大日本印刷株式会社) 1978. 11. 22, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-4 2
A	JP 2010-039056 A (積水化学工業株式会社) 2010. 02. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-4

☐ 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

1 1 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 9 . 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)

大瀧 真理

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

2 H

9 8 1 2