(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-541191
(P2024-541191A)
(43)公表日　令和6年11月8日(2024.11.8)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
Ｇ０３Ｆ	*7/075(2006.01)*	Ｇ０３Ｆ	7/075	５１１	２Ｈ１９７
Ｈ１０Ｋ	*50/858(2023.01)*	Ｈ１０Ｋ	50/858		２Ｈ２２５
Ｈ１０Ｋ	*59/10 (2023.01)*	Ｈ１０Ｋ	59/10		３Ｋ１０７
Ｈ１０Ｋ	*85/10 (2023.01)*	Ｈ１０Ｋ	85/10		４Ｊ２４６
Ｈ１０Ｋ	*71/12 (2023.01)*	Ｈ１０Ｋ	71/12		

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全27頁）　最終頁に続く

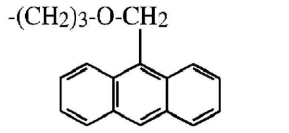
(21)出願番号　特願2024-521776(P2024-521776)
(86)(22)出願日　令和4年8月1日(2022.8.1)
(85)翻訳文提出日　令和6年5月1日(2024.5.1)
(86)国際出願番号　PCT/US2022/039032
(87)国際公開番号　WO2023/064023
(87)国際公開日　令和5年4月20日(2023.4.20)
(31)優先権主張番号　63/255,974
(32)優先日　令和3年10月15日(2021.10.15)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　590001418
ダウ シリコーンズ コーポレーション
アメリカ合衆国 ４８６８６－０９９４
ミシガン州 ミッドランド ウェスト サルツバーグ ロード ２２００
(74)代理人　100092783
弁理士　小林 浩
(74)代理人　100095360
弁理士　片山 英二
(74)代理人　100120134
弁理士　大森 規雄
(72)発明者　フー、ペン－フェイ
アメリカ合衆国 ４８６８６－０９９４
ミシガン州 ミッドランド ウェスト サルツバーグ ロード ２２００
最終頁に続く

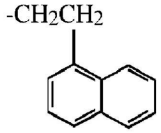
(54)【発明の名称】　高屈折率フォトレジスト組成物

(57)【要約】
光硬化性樹脂を含む組成物であって、光硬化性樹脂が、３０００～５００００ダルトンの重量平均分子量、少なくとも摂氏１００度のガラス転移温度を有し、以下のシロキサン単位：５０～８０モルパーセントの（ＨＳｉＣ＞３／２）、１０～３０モルパーセントの（Ｒ＊ＳｉＣ＞３／２）、１０～４０モルパーセントの（Ａｒ＊ＳｉＣ＞３／２）、及び２０．０モルパーセント以下のＳｉ－ＯＺ含量を含み、モルパーセント値が、光硬化性樹脂中のケイ素原子のモルに対するものであり、Ｒ＊が光硬化性基であり、各出現におけるＡｒ＊が、ハロゲン置換アリール基及びポリアリール基の群から選択され、各出現におけるＺは、水素及びアルキル基から選択され、下付き文字ｘ及び下付き文字ｙは、各出現において独立して、１又は２のいずれかである、組成物。

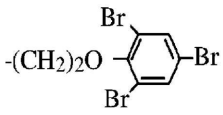
【特許請求の範囲】
【請求項１】
光硬化性樹脂を含む組成物であって、前記光硬化性樹脂が、３，０００～５０，０００ダルトンの範囲の重量平均分子量、少なくとも摂氏１００度のガラス転移温度を有し、以下のシロキサン単位、５０～８０モルパーセントの（ＨＳｉＯ$_{3/2}$）、１０～３０モルパーセントの（Ｒ＊ＳｉＯ$_{3/2}$）、１０～４０モルパーセントの（Ａｒ＊ＳｉＯ$_{3/2}$）、及び２０．０モルパーセント以下のＳｉ－ＯＺ含量を含み、モルパーセント値が前記光硬化性樹脂中のケイ素原子のモルに対するものであり、Ｒ＊が光硬化性基であり、各出現におけるＡｒ＊がハロゲン置換アリール基及びポリアリール基の群から選択される、組成物。各出現におけるＺは、水素及びアルキル基から選択され、下付き文字ｘ及び下付き文字ｙは、各出現において独立して、１又は２のいずれかである、組成物。
【請求項２】
前記樹脂は、各出現において独立して、エポキシ含有基、アクリレート含有基、アクリルオキシ基、ビニルエーテル基、及びビニル基からなる群から選択される前記光硬化性基を更に含む、請求項１に記載の組成物。
【請求項３】
前記光硬化性基が、各出現において独立して、エポキシシクロヘキシルエチル基、グリシドキシプロピル基及びメタアクリルオキシプロピル基から選択される、請求項２に記載の組成物。
【請求項４】
－Ａｒ＊基が、各出現において独立して、以下の化学構造（ｉ）～（ｉｖ）を有するものからなる群から選択される、請求項１～３のいずれか一項に記載の組成物。
【化１】



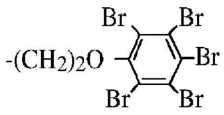
(i)



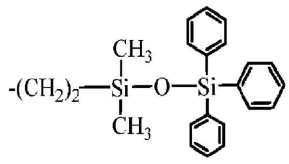
(ii)



(iii)



(iv)



(v)

【請求項５】
前記組成物が、１０～５０重量パーセントの請求項１～４のいずれか一項に記載のフォトレジスト樹脂と、１～３重量パーセントの濃度の光開始剤と、４９～８９重量パーセントの溶媒とを含むネガティブフォトレジスト組成物で、重量パーセントはフォトレジスト組成物の重量に対するものである、請求項１～４のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項６】
請求項５に記載の前記ネガティブフォトレジスト組成物を使用して光学発光ダイオードディスプレイを調製するためのプロセスであって、前記プロセスは、以下に示すように、

（ａ）複数のダイオードを含む基板を提供することと、
（ｂ）請求項５に記載の前記ネガティブフォトレジスト組成物を、複数のダイオードピクセルを含む前記基板上にコーティングすることと、
（ｃ）前記ダイオードピクセル上に存在する前記ネガティブフォトレジスト組成物を露光して、前記ネガティブフォトレジスト組成物中の前記フォトレジストレジスト樹脂を硬化させて、前記ダイオードピクセル上にレンズパッチを形成することと、
（ｄ）前記未露光／未硬化ネガティブフォトレジスト組成物をアルカリ水溶液で洗い流すことと、
（ｅ）前記基板及びレンズパッチの上に平坦化ポリマーを塗布することと、
（ｆ）前記平坦化ポリマーを硬化させることと、を含む、プロセス。

【請求項７】
工程（ｂ）が、請求項５に記載の前記ネガティブフォトレジスト組成物を前記基板上にスピンコーティングすることを含む、請求項６に記載のプロセス。

【請求項８】
工程（ｃ）が、前記ネガティブフォトレジスト組成物をマスクを通して露光して、前記ネガティブフォトレジスト組成物の特定の部分を選択的に露光し、露光された前記ネガティブフォトレジスト組成物中の前記フォトレジストの硬化を引き起こすことを含む、請求項６又は請求項７に記載のプロセス。

【請求項９】
前記アルカリ水溶液が、水酸化テトラメチルアンモニウムを含む、請求項６～８のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項１０】
前記平坦化ポリマーが、前記硬化フォトレジスト樹脂よりも少なくとも０．１低い屈折率を有する硬化性ポリマーである、請求項６～９のいずれか一項に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、フォトレジスト樹脂、フォトレジスト樹脂を含むネガティブフォトレジスト組成物及びネガティブフォトレジスト組成物の使用方法に関する。

【背景技術】
【０００２】
光学発光ダイオード（ＯＬＥＤ）ディスプレイを作製する２つの手法がある。第１の手法は、比較的低い屈折率（ＲＩ）のネガティブフォトレジスト組成物をパターン化して、ダイオードピクセル上にレンズパッチを作製し、次いで、レンズパッチの周囲を比較的高いＲＩの平坦化ポリマーで充填することである。第２の可能な手法は、比較的高いＲＩのフォトレジスト組成物をパターン化して、ＲＧＢダイオードピクセル上にレンズパッチを作製し、次いで、レンズパッチの周囲をより低いＲＩの平坦化ポリマーで充填することである。企業は、この第２の手法を使用してＯＬＥＤディスプレイを調製するためのフォトレジスト組成物を要求しているが、第２の手法には課題がある。

【０００３】
第２の手法の課題は、レンズパッチを作製するのに適した十分に高いＲＩを有するネガティブフォトレジスト組成物を形成するのに十分に高いＲＩを有するフォトレジスト樹脂を見出すことである。レンズ材料用の比較的高いＲＩのネガティブフォトレジスト組成物と比較的低い平坦化ポリマーとの間のＲＩの差は、少なくとも０．１０であるべきである。典型的な平坦化ポリマーは、１．４５のＲＩを有し（本明細書におけるＲＩ値は、６３２ｎｍ及び２１～２３℃で測定される）、従って、ネガティブフォトレジスト組成物は、少なくとも１．５５のＲＩを有しなければならない。基板上にスピンコーティングすることができる許容可能なネガティブフォトレジスト組成物に配合できる適切なフォトレジスト樹脂は、均一なコーティングを形成することができるように、３，０００超～１００，０００ダルトン以下、好ましくは５，０００～２０，０００ダルトンの範囲の重量平均分

子量を有していなければならない。フォトレジスト樹脂は更に、フォトレジスト樹脂が粘着性でなく、所望の機械的特性を欠くように、フォトレジストのベーキング温度よりも少なくとも摂氏１０度（℃）高いガラス転移温度（Ｔｇ）を有していなければならず、フォトレジスト樹脂のガラス転移温度を１００℃以上であるべきことを意味する。フォトレジスト樹脂は、光硬化性、特にフォトマスクを通してパターンに光硬化性でなければならず、未硬化材料を除去してパターン硬化材料を残すために、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）溶液などの現像剤材料に可溶性でなければならない。

【０００４】

第２の手法によるＯＬＥＤディスプレイを作製する際にフォトレジストとして使用するための要件を満たすフォトレジスト樹脂を提供することが望ましい。

【発明の概要】

【０００５】

本発明は、最初にネガティブフォトレジスト組成物をＲＧＢダイオードピクセル上のレンズパッチとしてパターン化し、次いでより低いＲＩ平坦化ポリマーで平坦化することによって、ＯＬＥＤディスプレイの作製におけるフォトレジストとして使用するための要件を満たすネガティブフォトレジスト組成物を調製するのに好適なフォトレジスト樹脂、及びそのようなＯＬＥＤディスプレイを作製するためのプロセスを提供する。

【０００６】

本発明は、１．５５以上のＲＩを有するネガティブフォトレジスト組成物におけるフォトレジスト樹脂として好適であるように、十分に高いＲＩを有するフォトレジスト樹脂を調製する方法を発見した結果であり、フォトレジスト樹脂は、３，０００～５０，０００ダルトンの範囲の重量平均分子量、少なくとも１００℃のＴｇを有し、ＴＭＡＨ溶液中で溶解度を示す。更に、フォトレジスト樹脂（及びネガティブフォトレジスト組成物）は、ケイ素原子含量に対して２０．０モルパーセント（ｍｏｌ％）未満のＳｉ－ＯＺ含量を含有しながらこれらの特性を達成し、１．０ｍｏｌ％以下のＳｉ－ＯＺ含量であってもこれらの特性を達成することができ、「Ｓｉ－ＯＺ」は、ケイ素原子に結合したヒドロキシル基及びアルコキシル基を指す。他のフォトレジスト樹脂は、塩基性現像剤溶液への溶解度を達成するために、より多量のＳｉ－ＯＨを含有する。本発明は、このようなフォトレジスト樹脂を調製するために必要な官能基の組み合わせ、特に、これらの特性を達成するために必要な各官能基の濃度範囲を発見した結果である。特に、ＳｉＨ含量は塩基性現像剤溶液の溶解度を達成するために必要であることが発見された。

【０００７】

更に、小さいシラン分子（５００ダルトン未満の重量平均分子量）及び／又は有機ポリマー骨格上にペンダントシリル基を有する有機樹脂は、そのような分子に関連する潜在的なガス放出問題が光学レンズを汚染することを防止するために、組成物中で回避することができる。小さなシラン分子は、ベーキング中又は硬化中の露光の際にガス放出する可能性がある。同様に、ペンダントシリル基を有する有機樹脂は、ベーキング中又は硬化中の露光の際にシリル基の切断を受ける可能性があり、切断された基はガス放出する可能性がある。ガス放出分子は、プロセス中の他の構成要素を汚染する可能性があるので、望ましくない。幸いにも、本発明の樹脂及び組成物は、小さなシラン分子及び／又はペンダントシリル基を有する有機樹脂を含まなくてもよい。

【０００８】

第１の態様において、本発明は、光硬化性樹脂を含む組成物であって、光硬化性樹脂が、３，０００～５０，０００ダルトンの範囲の重量平均分子量、少なくとも摂氏１００度のガラス転移温度を有し、以下のシロキサン単位、５０～８０モルパーセントの（$HSiO_{3/2}$）、１０～３０モルパーセントの（$R^{*}SiO_{3/2}$）、１０～４０モルパーセントの（$Ar^{*}SiO_{3/2}$）、及び２０．０モルパーセント未満のＳｉ－ＯＺ含量を含み、モルパーセント値は、光硬化性樹脂中のケイ素原子のモルに対するものであり、Ｒ＊が光硬化性基であり、各出現におけるＡｒ＊が、ハロゲン置換アリール基及びポリアリール基の群から選択され、各出現におけるＺは、水素及びアルキル基から選択され、下付き

文字ｘ及び下付き文字ｙは、各出現において独立して、１又は２のいずれかである、組成物である。組成物は、１０～５０重量パーセントの請求項１～４のいずれか一項に記載のフォトレジスト樹脂と、１～３重量パーセントの濃度の光開始剤と、４９～８９重量パーセントの溶媒とを含むネガティブフォトレジスト組成物であってもよく、重量パーセントはフォトレジスト組成物の重量に対するものである。光硬化性樹脂は、１．０モルパーセント以下のＳｉ－ＯＺ含量を有することができる。

【０００９】

第２の態様において、本発明は、第１の態様のネガティブフォトレジスト組成物バージョンを使用して光学発光ダイオードディスプレイを調製するためのプロセスであって、プロセスは、以下に示すように、（ａ）複数のダイオードを含む基板を提供することと、（ｂ）ネガティブフォトレジスト組成物を、複数のダイオードピクセルを含む基板上にコーティングすることと、（ｃ）ダイオードピクセル上に存在するネガティブフォトレジスト組成物を露光して、ネガティブフォトレジスト組成物中のフォトレジストレジスト樹脂を硬化させて、ダイオードピクセル上にレンズパッチを形成することと、（ｄ）未露光／未硬化ネガティブフォトレジスト組成物をアルカリ水溶液で洗い流すことと、（ｅ）基板及びレンズパッチの上に平坦化ポリマーを塗布することと、（ｆ）平坦化ポリマーを硬化させることと、を含む、プロセスである。

【００１０】

本発明のフォトレジスト樹脂及びネガティブフォトレジスト組成物は、本発明のプロセスに従ってＯＬＥＤ物品を調製するのに有用である。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

試験方法は、日付が試験方法の番号と共に示されていない場合、本文書の優先日に直近の試験方法を指す。試験方法への言及は、試験の協会及び試験方法番号への参照の両方を含む。本明細書では、以下の試験方法の略語及び識別子が適用される。ＡＳＴＭは、ＡＳＴＭ国際方法を指し、ＥＮは、Ｅｕｒｏｐｅａｎ　Ｎｏｒｍを指し、ＤＩＮは、ドイツ規格協会（Deutsches Institut fur Normung）を指し、ＩＳＯは、国際標準化機構（International Organization for Standards）を指し、ＵＬは、米国保険業者安全試験所（Underwriters Laboratory）を指す。

【００１２】

商品名で識別される製品は、本文書の優先日においてそれらの商品名で入手可能な組成物を指す。

【００１３】

「複数の」とは、２つ以上を意味する。「及び／又は」とは、「及び、又は代替として」を意味する。全ての範囲は、特に指示がない限り、終点を含む。特に明記しない限り、全ての重量パーセント（重量％）値は組成物の重量に対するものであり、全ての体積パーセント（体積％）の値は組成物の体積に対するものである。

【００１４】

シロキサン単位は、本出願において以下の用語を有し、各$O_{1/2}$は、別のシロキサン単位と共有され、$O_{1/2}$も有する他のシロキサン単位において特定される酸素に対応する。例えば、化学構造（$R_3SiO_{1/2}$）$_2$を有する分子は、$R_3SiOSiR_3$に対応し、各シロキサン単位の$O_{1/2}$は、単一の酸素原子に対応する。「Ｑ」型シロキサン単位は、化学構造（$SiO_{4/4}$）を有し、酸素を介して４つの他のシロキサン単位に結合したケイ素原子であることを意味する。「Ｔ」型シロキサン単位は、化学構造（$RSiO_{3/4}$）を有し、Ｒは、水素、ヒドロカルビル、又は酸素原子を介して３つの他のシロキサン単位に結合しているケイ素原子に結合しているいくつかの他の基である。「Ｄ」型シロキサン単位は、化学構造（$RR'SiO_{2/4}$）を有し、Ｒ及びＲ’のそれぞれは、水素、ヒドロカルビル、又は酸素原子を介して２つの他のシロキサン単位に結合しているケイ素原子に結合しているいくつかの他の基である。「Ｍ」型シロキサン単位は、化学構造（$RR'R''SiO_{1/2}$）を有し、Ｒ、Ｒ’及びＲ”のそれぞれは、水素、ヒドロカルビル

、又は酸素原子を介して別のシロキサン単位に結合しているケイ素原子に結合している他の基である。

【００１５】

核磁気共鳴（ＮＭＲ）スペクトル分析を使用して樹脂構造を決定する。Ｖａｒｉａｎ ＸＬ－４００分光計を使用してＮＭＲスペクトルを記録する。^{1}Ｈ、^{13}Ｃ及び^{29}Ｓｉスペクトルの化学シフトを内部の溶媒共鳴に対して参照し、テトラメチルシランと比較して報告する。

【００１６】

「分子量」は、本明細書で特に明記しない限り、重量平均分子量を指す。Ｗａｔｅｒｓ ６００ポンプ、Ｗａｔｅｒｓ ７１７オートサンプラー、及びＷａｔｅｒｓ ４１０示差屈折計を使用したゲル浸透クロマトグラフ（ＧＰＣ）によって、重量平均分子量及び多分散性を決定した。

【００１７】

６～１０ミリグラムの乾燥樹脂（８０℃及び１３３パスカル（１ミリメートル水銀）の真空オーブン内で１０時間乾燥させた樹脂）を試料皿に装填し、１０℃／分の速度で２３℃から２００℃まで上昇させ測定することにより、ＤＳＣ－Ｑ２０００機器を用いて樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）を決定する。

【００１８】

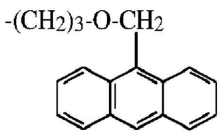
本発明の組成物は、光硬化性樹脂を含み、光硬化性樹脂からなることができる。光硬化性樹脂は、以下のシロキサン単位、（$HSiO_{3/2}$）、（$R^{*}SiO_{3/2}$）、（$Ar^{*}SiO_{3/2}$）、並びに任意選択で、$(ZO)_{x}(R^{*})SiO_{(3-x)/2}$及び／又は$(ZO)_{y}(Ar^{*})SiO_{(3-y)/2}$単位を含み、これらからなることができる。ここで、

R^{*}は、光硬化性基であり、好ましくは、各出現において独立して、エポキシ含有基、アクリレート含有基、アクリルオキシ基、ビニルエーテル基、及びビニル基からなる群から選択される。望ましくは、各R^{*}基は、各出現において独立して、エポキシシクロヘキシルエチル基（「ＣＨＥｐ」基）、グリシドキシプロピル基（「Ｅｐ」基）、及びメタクリルオキシプロピル基（「ＭＡ」基）からなる群から選択される。同じ分子内で、各R^{*}基は同じであってもよく、異なってもよい。

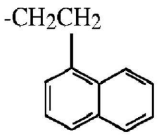
Ar^{*}は、ハロゲン置換アリール基及びポリアリール基からなる群から選択される。望ましくは、各Ar^{*}基は、各出現において独立して、以下の化学構造（ｉ）～（ｖ）を有するものからなる群から選択される。

【００１９】

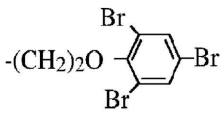
【化１】



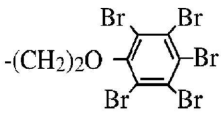
(i)



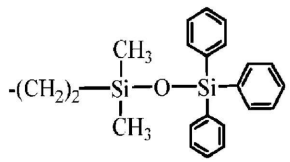
(ii)



(iii)



(iv)



(v)

本明細書中で便宜上、化学構造は、上記Ａｒ＊基について以下の略語を使用する。（ｉ）「Ａｎ」、（ｉｉ）「Ｎａｐｈ」、（ｉｉｉ）「ＴＢＰ」、（ｉｖ）「ＰＢＰ」、及び（ｖ）「ＴＰＳ」。

Ｚは、各出現において独立して、水素及びアルキル基から選択される。望ましくは、アルキル基は、１個以上の炭素原子を有するアルキル基であり、２個以上、３個以上、４個以上、５個以上、更には６個以上の炭素原子を有し得ると同時に、典型的には、８個以下、７個以下、６個以下、５個以下、４個以下、３個以下、更には２個以下の炭素原子を含有するアルキル基である。望ましくは、Ｚは、各出現において独立して、水素、メチル基及びエチル基からなる群から選択される。

下付き文字ｘ及び下付き文字ｙは、各出現において独立して、１又は２のいずれかである。

【００２０】

本発明のフォトレジスト樹脂は、望ましくは、以下の平均化学構造（Ｉ）を有する。

$(HSiO_{3/2})_a(R^*SiO_{3/2})_b(Ar^*SiO_{3/2})_c[(ZO)_x(R^*)SiO_{(3-x)/2}]_d[(ZO)_y(Ar^*)SiO_{(3-y)/2}]_e$　（Ｉ）

式中、

Ｒ＊、Ａｒ＊、Ｚ並びに下付き文字ｘ及び下付き文字ｙは、先に定義したとおりである。

下付き文字ａは、樹脂中の（ＨＳｉＯ$_{3/2}$）シロキサン単位の平均モル比であり、樹脂中のシロキサン単位の総モルに対して、０．５０以上の値を有し、０．６０以上、更には０．７０以上の値を有し得ると同時に、典型的には０．８０以下であり、０．７０以下、又は更には０．６０以下の値であり得る。

下付き文字ｂは、樹脂中の（Ｒ＊ＳｉＯ$_{3/2}$）シロキサン単位の平均モル比であり、樹脂中のシロキサン単位の総モルに対して、０．１０以上の値を有し、０．１５以上、０．２０以上、更には０．２５以上の値を有し得ると同時に、典型的には０．３０以下、０．２５以下、０．２０以下、又は更には０．１５以下の値である。

下付き文字ｃは、樹脂中の（Ａｒ＊ＳｉＯ$_{3/2}$）シロキサン単位の平均モル比であり、樹脂中のシロキサン単位の総モルに対して、０．１０以上の値を有し、０．２０以上、更には０．３０以上の値を有し得ると同時に、典型的には、０．４０以下、０．３０以下、又は更には０．２０以下の値を有する。

下付き文字ｄは、樹脂中の（ＺＯ）$_{x}$（Ｒ＊）ＳｉＯ$_{（３－ｘ／２）}$シロキサン単位の平均比であり、下付き文字ｅは、樹脂中の（ＺＯ）$_{y}$（Ａｒ＊）ＳｉＯ$_{（３－ｙ／２）}$シロキサン単位の平均モル比であり、下付き文字ｄ及び下付き文字ｅの合計は、０以上の値を有し、０より大きい値、０．００１以上、更には０．００５以上の値を有し得ると同時に、典型的には、総Ｓｉ－ＯＺ含量が、樹脂中のＳｉ原子のモルに基づいて、２０モル％以下、１８モル％以下、１６モル％以下、１４モル％以下、１２モル％以下、１０モル％以下、８モル％以下、６モル％以下、４モル％以下、２．０モル％以下、望ましくは１．０モル％以下、更には０．５モル％以下、又は更には０．１モル％以下であるように十分に低い。概して、下付き文字ｄ及び下付き文字ｅの合計は、樹脂中のシロキサン単位の総モル数に対して、０．２０以下、０．１８以下、０．１６以下、０．１５以下、０．１２以下、０．１０以下、０．０８以下、０．０６以下、０．０４以下、０．０３以下、０．０２以下であり、望ましくは０．０１以下であり、０．００５以下、更には０．００１以下であり得る。下付き文字ｘ及び下付き文字ｙは、各出現において独立して、１又は２のいずれかである。

下付き文字ａ、下付き文字ｂ、下付き文字ｃ、下付き文字ｄ、及び下付き文字ｅの値の合計は１．００である（すなわち、望ましくはａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＋ｅ＝１．００）。

【００２１】

フォトレジスト樹脂、及び全体としての組成物は、不飽和炭素－炭素結合（すなわち、炭素－炭素二重結合及び三重結合）を含まなくてもよい。

【００２２】

望ましくは、組成物は、フォトレジスト、光開始剤、溶媒、及び任意選択で２重量％までの追加の添加剤を含むか、又はそれらからなるネガティブフォトレジスト組成物である。

【００２３】

ネガティブフォトレジスト組成物は、ネガティブフォトレジスト組成物の重量に対して、典型的には、フォトレジスト樹脂を１０重量％以上含み、２０重量％以上、３０重量％以上、更には４０重量％以上含み得ると同時に、典型的には、５０重量％以下を含み、４０重量％以下、３０重量％以下、更には２０重量％以下のフォトレジスト樹脂を含み得る。

【００２４】

ネガティブフォトレジスト組成物は、ネガティブフォトレジスト組成物の重量に対する重量％で、典型的には、１重量％以上、又は２重量％以上の濃度で光開始剤を含むと同時に、典型的には、３重量％以下であり、２重量％以下であり得る。

【００２５】

光硬化性基Ｒ＊がエポキシ含有基又はビニルエーテル基である場合、光開始剤はカチオン性光開始剤（光酸発生剤又はＰＡＧとも呼ばれる）である。カチオン性光開始剤は、露光時に化学線分解を受ける化学物質である。この分解により、活性カチオン種とアニオン種が生成される。換言すれば、カチオン光開始剤は、活性カチオン種及びアニオン種を含む。いくつかの実施形態では、カチオン種はオニウム塩を含む。オニウム塩としては、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、テトラアリールホスホニウム塩などを挙げることができる。いくつかの実施形態において、アニオン種は、BF_4^-、PF_6^-、AsF_6^-、SbF_6^-、及び$(C_6F_5)_4B^-$の群から選択される。ＰＡＧの例としては、ビス（４－ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、（ｐ－ドデシルフェニル）（ｐ－メチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、（ｐ－イソプロピルフェニル）（ｐ－メチルフェニル）ヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、硝酸ジフェニルヨードニウム、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、（４－フルオロフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフレート、Ｎ－ヒドロキシナフタルイミドトリフレート、（４－ヨードフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフレート、（４－メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフレート、（４－フェノキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフレート、

トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ－１－ブタンスルファネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリス（４－ｔｅｒｔ－ブイチフェニル）スルホニウムパーフルルロ－１－ブタンスルホネート（tris(4-tert-buityphenyl)sulfonium perflulro-1-butanesulfonate）、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロ－１－ブタンスルホネート及びビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムｐ－トルエンスルホネートが挙げられる。

【００２６】

光硬化性基Ｒ＊がアクリレート含有基、アクリルオキシ基又はビニル基である場合。光開始剤はフリーラジカル光開始剤である。フリーラジカル光開始剤は、露光時に化学線分解を受ける化学物質である。この分解により、活性フリーラジカルが生成され、アクリレート含有基、アクリロキシ基、又はビニル基の重合を誘導する。フリーラジカル光開始剤は、制限されず、架橋反応を促進するのに有効な任意の公知のフリーラジカル型光開始剤から選択されるものでよい。光開始剤（ｂ）の例としては、ジエトキシアセトフェノン（ＤＥＡＰ）、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、ジエトキシキサントン、クロロ－チオキサントン、アゾ－ビスイソブチロニトリル、Ｎ－メチルジエタノールアミンベンゾフェノン、４，４’－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン、１－ヒドロキシシクロヘキシル－フェニル－ケトン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルホリノプロパン－１－オン、１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－プロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）ブタン－１－オン、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オン、２－ジメチルアミノ－２－（４－メチル－ベンジル）－１－（４－モルホリン－４－ｙｌ－フェニル）－ブタン－１－オン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【００２７】

ネガティブフォトレジスト組成物は、溶媒が含まれ、溶媒は、ネガティブフォトレジスト組成物の重量に対する重量％で、典型的には、４９重量％以上の濃度であり、５０重量％以上、６０重量％以上、７０重量％以上、更には８０重量％以上の濃度で含まれ得ると同時に、典型的には、８９重量％以下の濃度であり、又は更には８０重量％以下、７０重量％以下、６０重量％以下、若しくは更には５０重量％以下の濃度で存在する。好適な溶媒の例としては、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）、２－ヘプタノン、メチルペンチルケトン（ＭＡＫ）、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、エチルラクテートのようなラクテートアルキルエステル、１，２－プロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート（ＰＧＭＥＡ）、アルキレングリコールモノアルキルエステル、ブチルアセテート、２－エトキシエタノール、及びエチル３－エトキシプロピオネートが挙げられる。

【００２８】

ネガティブフォトレジスト組成物は、増感剤、界面活性剤、及びクエンチャから選択される添加剤のいずれか１つ又は複数の任意の組み合わせなどの追加の添加剤を含むことができる。増感剤は、第１の波長の放射線を吸収し、第２の波長の放射線を放出して、放出された放射線を光開始剤に移動させることによって、光開始剤の活性を高めるのに有用である。界面活性剤は、基板上の組成物のコーティング又は基板上の下層の均一性を改善するのに有用である。クエンチャとしては、有機アミン等の塩基性物質が挙げられる。好適なクエンチャとしては、米国特許出願公開第２００３／００１７４１５号の段落３０６～３１５に列挙されている化合物、米国特許第８１４８０４３号に記載されている有機塩基添加剤、及び米国特許第１０９９００１２号に見出されるオキサミンが挙げられる。具体例としては、２－（２－アミノフェニル）－イソインドール－１，３－ジオン、１－（２

－（（１Ｈ－１，２，３－ベンゾトリアゾール－１－イルメチル）アミノ）フェニル）エタノン、１－（（２，３－ジメチル－フェニルアミノ）－メチル）－ピロリジン－２，５－ジオン、１－（２－メチル－４－フェニルアミノ－３，４－ジヒドロ－２Ｈ－キノリン－１－イル）－ヘプタン－１－オン、２－（（３－フルオロ－４－メチル－フェニルアミノ）－メチル）－フェノール、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリン、トリ（１－メチル－エタノール－２－イル）－アミン、トリ（２－（３’－メチルブチルオキシ）エチル）－アミン、トリ（２－（ヘキシルオキシ）エチル）－アミン、トリ（２－（メトキシメトキシ）エチル１）－アミンなどの第三級アリールアミンが挙げられる。追加の添加剤の合計濃度は、ネガティブフォトレジスト組成物の重量に対して、０重量％以上、更には１重量％以上であり得ると同時に、典型的には、２重量％以下、又は更には１重量％以下である。

【００２９】

本発明のプロセスは、光学発光ダイオードディスプレイを調製するためのプロセスであって、プロセスは、以下に示すように、（ａ）複数のダイオードピクセルを含むシリコンウェハなどの基板を提供することと、（ｂ）本明細書に記載されるネガティブフォトレジスト組成物を基板上にコーティングすることであって、基板が複数のダイオードピクセルを含むことと、（ｃ）ダイオードピクセル上に存在するネガティブフォトレジスト組成物を露光して、ネガティブフォトレジスト組成物中のフォトレジスト樹脂を硬化させて、ダイオードピクセル上にレンズパッチを形成することと、（ｄ）未露光／未硬化ネガティブフォトレジスト組成物をアルカリ水溶液で洗い流すことと、（ｅ）基板及びレンズパッチの上に平坦化ポリマーを塗布することと、（ｆ）平坦化ポリマーを硬化させることと、を含む、プロセスである。

【００３０】

工程（ｂ）が、望ましくは、本発明のネガティブフォトレジスト組成物を基板上にスピンコーティングすることを含む。ネガティブフォトレジスト組成物を基板上に塗布するための好適な代替方法としては、スプレーコーティング、ディップコーティング、スリットコーティング及び重力コーティングが挙げられる。

【００３１】

工程（ｃ）が、望ましくは、ネガティブフォトレジスト組成物をマスクを通して露光して、ネガティブフォトレジスト組成物の特定の部分を選択的に露光し、露光されたネガティブフォトレジスト組成物中のフォトレジストの硬化を引き起こすことを含む。好ましくは、マスクは、フォトレジストがダイオードピクセル上のレンズパッチに硬化するように、ダイオードピクセル上に存在するネガティブフォトレジスト組成物部分の曝露のみを可能にする。

【００３２】

工程（ｄ）が、工程（ｃ）の後に行われ、未硬化のネガティブフォトレジスト組成物を基板から洗い流し、それによって硬化部分のみを残すことを含む。アルカリ水溶液で洗い流す。望ましくは、アルカリ水溶液が、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（２．３５～２．６２重量％濃度）を含む。アルカリ水溶液の他の例は、コリン、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、アンモニア、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ピロール、ピペリジン、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］－７－ウンデセン、及び１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］－５－ノネンである。

【００３３】

平坦化ポリマーは、基板上の硬化したフォトレジスト上に塗布され、硬化したフォトレジスト部分の間の空間を充填して基板上に平坦な表面を形成する硬化性ポリマーである。平坦化ポリマーは、スピンコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング、スリットコーティング、又は重力コーティングによって塗布することができる。平坦化ポリマーを塗布した後、それを硬化させて、基板上に硬化ポリマーコーティングを形成する。

【００３４】
硬化した平坦化ポリマーは、望ましくは、ネガティブフォトレジスト組成物のＲＩよりも少なくとも０．１低いＲＩを有する。硬化又は非硬化のネガティブフォトレジスト組成物及びフォトレジスト樹脂は、１．５５以上のＲＩを有し、１．６０以上、１．６５以上であってもよい。２１～２３℃で６３２ナノメートルの光を使用する偏光解析法によってＲＩを決定する。
【実施例】
【００３５】
表１に、以下の例を調製する際に使用するための材料を示す。
【００３６】
【表１】
表１

構成成分	原料
アリルグリシジルエーテル	Sigma－Aldrich
４－ビニル－１－シクロヘキセン１，２－エポキシド	Sigma－Aldrich
９－（ヒドロキシメチル）アントラセン	Sigma－Aldrich
水酸化ナトリウム	Sigma－Aldrich
３－ブロモプロペン	Sigma－Aldrich
ビニルナフタレン	Sigma－Aldrich
９－ビニルアントラセン	Sigma－Aldrich
１，１，－ジメチル－３，３，３－トリフェニル－１－ビニルジシロキサン	Gelest
トリクロロシラン	Sigma－Aldrich
２，４，６－トリブロモフェニルアリルエーテル	Sigma－Aldrich
ペンタブロモフェニルアリルエーテル	Sigma－Aldrich
１，４－ブタンジオールビニルエーテル	Sigma－Aldrich
トルエン	Sigma－Aldrich
プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（「PGMEA」）	Sigma－Aldrich
Karstedtの白金触媒	Gelest
（ｐ－イソプロピルフェニル）（ｐ－メチルフェニル）ヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート	Gelest
トリエトキシシラン	Gelest
１－ナフチルトリメトキシシラン	Gelest
ジブチルスズジラウレート（「DBTDL」）	Gelest
光開始剤１（$C_{26}H_{27}O_3P$）	BASFからIRGACUR（商標）819として入手可能
（３－グリシジルオキシプロピル）トリメトキシシラン	The Dow Chemical CompanyからDOWSIL（商標）Ｚ－６０４０として入手可能
メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン	The Dow Chemical CompanyからDOWSIL（商標）Ｚ－６０３０として入手可能
（ｐ－イソプロピルフェニル）（ｐ－メチルフェニル）ヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート	Gelest

ＩＲＧＡＮＯＸは、ＢＡＳＦ ＳＥ Ｃｏｍｐａｎｙの商標である。ＤＯＷＳＩＬは、Ｔｈｅ Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙの商標である。
【００３７】
ヒドロシルセスキオキサン（ＨＳＱ）樹脂の合成
トルエン中の濃硫酸の存在下でトリクロロシランの制御された加水分解を用いてＨＳＱ樹脂を調製する（Ｆｒｙｅ，Ｃ．Ｌ．；Ｃｏｌｌｉｎｓ，Ｗ．Ｔ．；Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．９２（１９）；１９７０，５５８６－５５８８の教示に従う）。ＨＳＱ樹脂は、２，２００の重量平均分子量及び２．７８の多分散性指数を有する。ケイ素のモルに対するヒドロキシ及びアルコキシのモルは、０．１重量％未満である。
【００３８】
９－アリルオキシアントラセン合成
２０８．３ｇの９－（ヒドロキシメチル）アントラセン（Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ

）、１２１．０ｇの２－ブロモプロペン（Ｓｉｇｎａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）及び１．５ｇの水酸化ナトリウムを、５００ｇのトルエン中において７０℃で６時間反応させることによって、９－アリルオキシアントラセン（ＣＡＳ＃１２５３４０－１１－６）を調製する。６時間後、混合物を２５℃に冷却し、酢酸で中和し、次いで濾過する。４０℃でロトバップにより揮発性物質を除去する。エタノール中で再結晶し、黄色の結晶性粉末を得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）：ｄ　８．４２（ｍ，３Ｈ）、８．０２（ｄ，２Ｈ）、７．５０（ｍ，４Ｈ）、６．１０（ｍ，１Ｈ）、５．４１（Ｓ，２Ｈ）、５．３８（ｄ，１Ｈ）、５．２５（ｄ，１Ｈ）、４．２０（ｄ，２Ｈ）。

【００３９】

（３－（アントラセン－９－イルメトキシ）プロピル）トリエトキシシラン合成

９－アリルオキシアントラセン（２２．２ｇ）とトリエトキシシラン（１６．５ｇ）とを、トルエン（１００ｇ）中のＫａｒｓｔｅｄｔの白銀触媒（０．０２ｇ）の存在下で６０℃で３時間反応させて、（３－（アントラセン－９－イルメトキシ）プロピル）トリエトキシシランを調製した。反応が完了した後、０．５ｇの活性炭を添加し、３０分間撹拌した。２５℃に冷却し、０．４マイクロメートルのメンブレンフィルターで濾過した。ロトバップ（４０℃／１００パスカル）によって揮発性物質を除去して、透明で薄い黄茶色の液体を得る。^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）：ｄ．８．６１（Ｓ，２Ｈ）、８．４５（ｄ，２Ｈ）、８．２０（ｄ，２Ｈ）、７．７０（ｍ，４Ｈ）、５．６８（Ｓ，２Ｈ）、４．６２（ｍ，８Ｈ）、４．０５（２Ｈ）、１．４２（２Ｈ）、１．２８（９Ｈ）、０．５６（２Ｈ）。

【００４０】

実施例１：

実施例（例）１は、構造（Ｉ）の以下の形態の平均化学構造を有する。

（ＨＳｉＯ$_{3/2}$）$_{0.56}$（ＥｐＳｉＯ$_{3/2}$）$_{0.17}$（ＡｎＳｉＯ$_{3/2}$）$_{0.27}$［（ＺＯ）$_{x}$（Ｅｐ）ＳｉＯ$_{(3-x)/2}$］$_{d}$［（ＺＯ）$_{y}$（Ａｎ＊）ＳｉＯ$_{(3-y)/2}$］$_{e}$

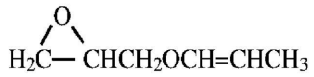
式中、材料は、ＧＰＣによって決定されるように重量平均分子量が４，９２０であり、多分散性（ＰＤＩ）が３．０５であり、Ｓｉ－ＯＺ含量が１モル％未満である。

【００４１】

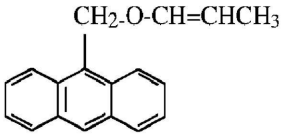
例１を以下の方法で調製する。２５重量％トルエン中の７５重量％ＨＳＱ樹脂からなる１，０００グラム（ｇ）のＨＳＱ樹脂溶液（ＨＳＱ樹脂溶液重量に対する重量％）を３リットルフラスコに添加する。１０７．８ｇのアリルグリシジルエーテル、３３１．６ｇの９－（ヒドロキシメチル）アントラセン、及び０．０８０ｇのＫａｒｓｔｅｄｔの白金触媒を添加する。混合物を８０℃で撹拌し、^{1}Ｈ核磁気共鳴（ＮＭＲ）分光法によって反応を監視する。８０℃で６時間撹拌した後、１０ｇの活性炭を溶液に添加し、８０℃で更に１時間撹拌し、次いで２５℃に冷却する。溶液を０．４５マイクロメートルのポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）フィルターを通して濾過し、ロトバップ（４０℃／１３３パスカル）を使用してＰＧＭＥＡに溶媒交換する。得られたＰＧＭＥＡ溶液を３０重量％固形分（１２０℃で３０分間の不揮発性含量「ＮＶＣ」）に希釈し、次いで０．２マイクロメートルのＰＴＦＥフィルターを通して濾過して、最終生成物を得る。高密度ポリエチレンボトルに保存する。溶液は主に実施例１であるが、少量の以下の遊離異性化モノマー（^{1}Ｈ　ＮＭＲによって決定されるように０．６重量％のＡ及び１．５重量％のＢ）も含有する。

【００４２】

【化２】



(A)



(B)

【００４３】

実施例２：

例２は、以下の構造（Ｉ）の形態の平均化学構造を有する。

（ＨＳｉＯ$_{3/2}$）$_{0.59}$（ＥｐＳｉＯ$_{3/2}$）$_{0.17}$（ＡｎＳｉＯ$_{3/2}$）$_{0.24}$［（ＺＯ）$_{x}$（Ｅｐ）ＳｉＯ$_{(3-x)/2}$］$_{d}$［（ＺＯ）$_{y}$（Ａｎ）ＳｉＯ$_{(3-y)/2}$］$_{e}$

式中、材料は、ＧＰＣによって決定されるように重量平均分子量が４，８５７であり、ＰＤＩが３．０３であり、Ｓｉ－ＯＺの含量が１モル％未満である。

【００４４】

１００グラム（ｇ）のＨＳＱ樹脂溶液（トルエン中２５重量％）、１０．７８ｇのアリルグリシジルエーテル、３３．１６ｇの９－（ヒドロキシメチル）アントラセン、０．０２４ｇのＫａｒｓｔｅｄｔの白金触媒、及び２．０ｇの活性炭を使用することを除いて、例１と同様の方法で例２を調製する。

【００４５】

高密度ポリエチレンボトルに保存する。溶液は主に実施例２であるが、^{1}Ｈ　ＮＭＲで決定されるように、少量の遊離異性化モノマーＡ（０．５重量％）及びＢ（１．３重量％）も含有する。

【００４６】

実施例３：

例３は、以下の構造（Ｉ）の形態の平均化学構造を有する。

（ＨＳｉＯ$_{3/2}$）$_{0.68}$（ＥｐＳｉＯ$_{3/2}$）$_{0.17}$（ＡｎＳｉＯ$_{3/2}$）$_{0.15}$［（ＺＯ）$_{x}$（Ｅｐ）ＳｉＯ$_{(3-x)/2}$］$_{d}$［（ＺＯ）$_{y}$（Ａｎ）ＳｉＯ$_{(3-y)/2}$］$_{e}$

式中、材料は、ＧＰＣによって決定されるように重量平均分子量が５，５５４であり、ＰＤＩが３．１２であり、Ｓｉ－ＯＺの含量が１モル％未満である。

【００４７】

１００グラム（ｇ）のＨＳＱ樹脂溶液（トルエン中２５重量％）、１０．７８ｇのアリルグリシジルエーテル、１９．９１ｇの９－（ヒドロキシメチル）アントラセン、０．０２４ｇのＫａｒｓｔｅｄｔの白金触媒、及び２．０ｇの活性炭を入れた５００ミリリットルフラスコを使用することを除いて、例１と同様の方法で例３を調製する。

【００４８】

高密度ポリエチレンボトルに保存する。溶液は主に実施例２であるが、^{1}Ｈ　ＮＭＲで決定されるように、少量の遊離異性化モノマーＡ（０．５重量％）及びＢ（１．０重量％）も含有する。

【００４９】

実施例４：

例４は、以下の構造（Ｉ）の形態の平均化学構造を有する。

（ＨＳｉＯ$_{3/2}$）$_{0.53}$（ＣＨＥｐＳｉＯ$_{3/2}$）$_{0.20}$（ＡｎＳｉＯ$_{3/2}$）$_{0.27}$［（ＺＯ）$_{x}$（ＣＨＥｐ）ＳｉＯ$_{(3-x)/2}$］$_{d}$［（ＺＯ）$_{y}$（Ａｎ）ＳｉＯ$_{(3-y)/2}$］$_{e}$

式中、材料は、ＧＰＣによって決定されるように重量平均分子量が７，８２１であり、ＰＤＩが４．５０であり、Ｓｉ－ＯＺの含量が１モル％未満である。

【００５０】
１００グラム（ｇ）のＨＳＱ樹脂溶液（トルエン中２５重量％）、１０．７８ｇの４－ビニル－１－シクロヘキセン１，２－エポキシド（アリルグリシジルエーテルの代わり）、３３．１６ｇの９－（ヒドロキシメチル）アントラセン、０．０２４ｇのＫａｒｓｔｅｄｔの白金触媒、及び２．０ｇの活性炭を入れた５００ミリリットルフラスコを使用することを除いて、例１と同様の方法で例４を調製する。
【００５１】
高密度ポリエチレンボトルに保存する。溶液は主に実施例２であるが、^{1}Ｈ　ＮＭＲで決定されるように、少量の遊離異性化モノマーＢ（１．７重量％）も含有する。
【００５２】
実施例５：
例５は、以下の構造（Ｉ）の形態の平均化学構造を有する。
（$HSiO_{3/2}$）$_{0.63}$（$CHEpSiO_{3/2}$）$_{0.20}$（$AnSiO_{3/2}$）$_{0.17}$［（ＺＯ）$_{x}$（ＣＨＥｐ）$SiO_{(3-x)/2}$］$_{d}$［（ＺＯ）$_{y}$（Ａｎ）$SiO_{(3-y)/2}$］$_{e}$
式中、材料は、ＧＰＣによって決定されるように重量平均分子量が３３，９６６であり、ＰＤＩが１８．６５であり、Ｓｉ－ＯＺの含量が１モル％未満である。
【００５３】
１００グラム（ｇ）のＨＳＱ樹脂溶液（トルエン中２５重量％）、１０．７８ｇの４－ビニル－１－シクロヘキセン１，２－エポキシド（アリルグリシジルエーテルの代わり）、２２．１２ｇの９－（ヒドロキシメチル）アントラセン、０．０２４ｇのＫａｒｓｔｅｄｔの白金触媒、及び２．０ｇの活性炭を入れた５００ミリリットルフラスコを使用することを除いて、例１と同様の方法で例５を調製する。
【００５４】
高密度ポリエチレンボトルに保存する。溶液は主に実施例２であるが、^{1}Ｈ　ＮＭＲで決定されるように、少量の遊離異性化モノマーＢ（１．０重量％）も含有する。
【００５５】
実施例６：
例６は、以下の構造（Ｉ）の形態の平均化学構造を有する。
（$HSiO_{3/2}$）$_{0.55}$（$CHEpSiO_{3/2}$）$_{0.15}$（$NaphSiO_{3/2}$）$_{0.30}$［（ＺＯ）$_{x}$（ＣＨＥｐ）$SiO_{(3-x)/2}$］$_{d}$［（ＺＯ）$_{y}$（Ｎａｐｈ）$SiO_{(3-y)/2}$］$_{e}$
式中、材料は、ＧＰＣによって決定されるように重量平均分子量が９，５３８であり、ＰＤＩが３．３１であり、Ｓｉ－ＯＺの含量が１モル％未満である。
【００５６】
１００グラム（ｇ）のＨＳＱ樹脂溶液（トルエン中２５重量％）、８．７９ｇの４－ビニル－１－シクロヘキセン１，２－エポキシド（アリルグリシジルエーテルの代わり）、２１．８４ｇのビニルナフタレン（９－（ヒドロキシメチル）アントラセンの代わり）、０．０２４ｇのＫａｒｓｔｅｄｔの白金触媒、及び２．０ｇの活性炭を入れた２５０ミリリットルフラスコを使用することを除いて、例１と同様の方法で例６を調製する。高密度ポリエチレンボトルに保存する。
【００５７】
実施例７：
例７は、以下の構造（Ｉ）の形態の平均化学構造を有する。
（$HSiO_{3/2}$）$_{0.50}$（$CHEpSiO_{3/2}$）$_{0.20}$（$TPSSiO_{3/2}$）$_{0.30}$［（ＺＯ）$_{x}$（ＣＨＥｐ）$SiO_{(3-x)/2}$］$_{d}$［（ＺＯ）$_{y}$（ＴＰＳ）$SiO_{(3-y)/2}$］$_{e}$
式中、材料は、ＧＰＣによって決定されるように重量平均分子量が９，２６４であり、ＰＤＩが９．００であり、Ｓｉ－ＯＺの含量が１モル％未満である。
【００５８】

５０．００グラム（ｇ）のＨＳＱ樹脂溶液（トルエン中２５重量％）、８．８４ｇの４－ビニル－１－シクロヘキセン１，２－エポキシド（アリルグリシジルエーテルの代わり）、２５．５１ｇの１，１，－ジメチル－３，３，３－トリフェニル－１－ビニルジシロキサン（９－（ヒドロキシメチル）アントラセンの代わり）、０．０２４ｇのＫａｒｓｔｅｄｔの白金触媒、及び２．０ｇの活性炭を入れた２５０ミリリットルフラスコを使用することを除いて、例１と同様の方法で例７を調製する。高密度ポリエチレンボトルに保存する。

【００５９】

実施例８：

例８は、以下の構造（Ｉ）の形態の平均化学構造を有する。

$(HSiO_{3/2})_{0.60}(CHEpSiO_{3/2})_{0.20}(TPSSiO_{3/2})_{0.20}[(ZO)_x(CHEp)SiO_{(3-x)/2}]_d[(ZO)_y(TPS)SiO_{(3-y)/2}]_e$

式中、材料は、ＧＰＣによって決定されるように重量平均分子量が１３，５３８であり、ＰＤＩが５．９８であり、Ｓｉ－ＯＺの含量が１モル％未満である。

【００６０】

５０．００グラム（ｇ）のＨＳＱ樹脂溶液、５．８４ｇの４－ビニル－１－シクロヘキセン１，２－エポキシド（アリルグリシジルエーテルの代わり）、１７．０２ｇの１，１，－ジメチル－３，３，３－トリフェニル－１－ビニルジシロキサン（９－（ヒドロキシメチル）アントラセンの代わり）、０．０２４ｇのＫａｒｓｔｅｄｔの白金触媒、及び２．０ｇの活性炭を入れた２５０ミリリットルフラスコを使用することを除いて、例１と同様の方法で例８を調製する。高密度ポリエチレンボトルに保存する。

【００６１】

実施例９：

例９は、以下の構造（Ｉ）の形態の平均化学構造を有する。

$(HSiO_{3/2})_{0.45}(CHEpSiO_{3/2})_{0.20}(TPSSiO_{3/2})_{0.35}[(ZO)_x(CHEp)SiO_{(3-x)/2}]_d[(ZO)_y(TPS)SiO_{(3-y)/2}]_e$。

【００６２】

２９．８０ｇの１，１－ジメチル－３，３，３－トリフェニル－１－ビニルジシロキサン、２．０ｇの活性炭を使用する以外は、例８と同様の方法で例９を調製する。例９は、９，５６２の重量平均分子量、４．３２の多分散性、及びケイ素原子濃度に対して１．０モル％未満のＳｉ－ＯＺ含量を有する。

【００６３】

実施例１０：

$(HSiO_{3/2})_{0.40}(CHEpSiO_{3/2})_{0.20}(TPSSiO_{3/2})_{0.40}[(ZO)_x(CHEp)SiO_{(3-x)/2}]_d[(ZO)_y(TPS)SiO_{(3-y)/2}]_e$。

【００６４】

３４．０４ｇの１，１－ジメチル－３，３，３－トリフェニル－１－ビニルジシロキサン、２．０ｇの活性炭を使用する以外は、例８と同様の方法で例１０を調製する。例９は、９，７２８の重量平均分子量、４．５６の多分散性、及びケイ素原子濃度に対して１．０モル％未満のＳｉ－ＯＺ含量を有する。

【００６５】

実施例１１：

例１１は、以下の構造（Ｉ）の形態の平均化学構造を有する。

$(HSiO_{3/2})_{0.55}(CHEpSiO_{3/2})_{0.15}(TBPSiO_{3/2})_{0.30}[(ZO)_x(CHEp)SiO_{(3-x)/2}]_d[(ZO)_y(TBP)SiO_{(3-y)/2}]_e$

式中、材料は、ＧＰＣによって決定されるように重量平均分子量が８，３５０であり、

ＰＤＩが３．１２であり、Ｓｉ－ＯＺの含量が１モル％未満である。

【００６６】

１００．００グラム（ｇ）のＨＳＱ樹脂溶液（トルエン中２５重量％）、８．７９ｇの４－ビニル－１－シクロヘキセン１，２－エポキシド（アリルグリシジルエーテルの代わり）、５４．４０ｇの２，４，６－トリブロモフェニルアリルエーテル（９－（ヒドロキシメチル）アントラセンの代わり）、０．０２４ｇのＫａｒｓｔｅｄｔの白金触媒、及び２．０ｇの活性炭を入れた２５０ミリリットルフラスコを使用することを除いて、例１と同様の方法で例１１を調製する。高密度ポリエチレンボトルに保存する。

【００６７】

実施例１２：

例１２は、以下の構造（Ｉ）の形態の平均化学構造を有する。

$(HSiO_{3/2})_{0.55}(CHEpSiO_{3/2})_{0.15}(PBPSiO_{3/2})_{0.30}[(ZO)_x(CHEp)SiO_{(3-x)/2}]_d[(ZO)_y(PBP)SiO_{(3-y)/2}]_e$

式中、材料は、ＧＰＣによって決定されるように重量平均分子量が８，２１５であり、ＰＤＩが３．０８であり、Ｓｉ－ＯＺの含量が１モル％未満である。

【００６８】

１００．００グラム（ｇ）のＨＳＱ樹脂溶液（トルエン中２５重量％）、８．７９ｇの４－ビニル－１－シクロヘキセン１，２－エポキシド（アリルグリシジルエーテルの代わり）、７４．８５ｇのペンタブロモフェニルアリルエーテル（９－（ヒドロキシメチル）アントラセンの代わり）、０．０２４ｇのＫａｒｓｔｅｄｔの白金触媒、及び２．０ｇの活性炭を入れた２５０ミリリットルフラスコを使用することを除いて、例１と同様の方法で例１２を調製する。高密度ポリエチレンボトルに保存する。

【００６９】

実施例１３：

例１３は、以下の構造（Ｉ）の形態の平均化学構造を有する。

$(HSiO_{3/2})_{0.55}(MASiO_{3/2})_{0.15}(AnSiO_{3/2})_{0.30}[(ZO)_x(MA)SiO_{(3-x)/2}]_d[(ZO)_y(An)SiO_{(3-y)/2}]_e$

式中、ＳｉＯＺ含量は１２．５モル％であり、この材料は、ＧＰＣによって決定されるように１７，０２７の重量平均分子量及び５．８９のＰＤＩを有する。

【００７０】

５００ミリリットルフラスコ中で、５０ｇのＰＧＭＥＡ、２０．０ｇの３－（アントラセン－９－イルメトキシ）プロピル）トリエトキシシラン、１２．４ｇのトリクロロシラン及び６．２１ｇのメタクリルオキシプロピルトリメトキシシランを混合することによって、例１３を調製する。撹拌しながら、この混合物に、２００グラムのＰＧＭＥＡ及び６．６１ｇの水の溶液を２０℃で１時間かけて添加する。添加を完了した後、２０℃で２時間撹拌を続ける。得られた樹脂溶液を１リットルの分液漏斗に移し、１００ミリリットルの脱イオン水で洗浄する。相分離した水を捨てる。残存する濁った溶液を１リットルのナシフラスコに移し、約２０ｇのエタノールを添加する。ロトバップを４０℃及び５００パスカルの圧力で使用して溶液をストリップし、ＰＧＭＥＡで３０重量％固形分に希釈し、次いで０．２０マイクロメートルのＰＴＦＥフィルターを通して濾過して、例１３を得る。ＨＤＰＥボトルに保存する。

【００７１】

実施例１４：

例１４は、以下の構造（Ｉ）の形態の平均化学構造を有する。

$(HSiO_{3/2})_{0.55}(MASiO_{3/2})_{0.15}(NapSiO_{3/2})_{0.30}[(ZO)_x(MA)SiO_{(3-x)/2}]_d[(ZO)_y(Nap)SiO_{(3-y)/2}]_e$

式中、Ｓｉ－ＯＺ含量は１０．９モル％であり、この材料は、ＧＰＣによって決定され

るように１１，８８４の重量平均分子量及び６．５３のＰＤＩを有する。
【００７２】
５００ミリリットルフラスコ中で、５０ｇのＰＧＭＥＡ、５．０ｇの１－ナフィルトリメトキシシラン、９．９３ｇのトリクロロシラン及び１０．０ｇのメタクリルオキシプロピルトリメトキシシランを混合することによって、例１４を調製する。撹拌しながら、この混合物に、２００グラムのＰＧＭＥＡ及び５．２７ｇの水の溶液を２０℃で１時間かけて添加する。添加を完了した後、２０℃で２時間撹拌を続ける。得られた樹脂溶液を１リットルの分液漏斗に移し、１００ミリリットルの脱イオン水で洗浄する。相分離した水を捨てる。残存する濁った溶液を１リットルのナシフラスコに移し、約２０ｇのエタノールを添加する。ロトバップを４０℃及び５００パスカルの圧力で使用して溶液をストリップし、ＰＧＭＥＡで３０重量％固形分に希釈し、次いで０．２０マイクロメートルのＰＴＦＥフィルターを通して濾過して、例１４を得る。ＨＤＰＥボトルに保存する。
【００７３】
実施例１５：
例１５は、以下の構造（Ｉ）の形態の平均化学構造を有する。
$(HSiO_{3/2})_{0.55}(VESiO_{3/2})_{0.15}(AnSiO_{3/2})_{0.30}[(ZO)_x(VE)SiO_{(3-x)/2}]_d[(ZO)_y(An)SiO_{(3-y)/2}]_e$
式中、「ＶＥ」は$CH_2=CH-O(CH_2)_4-O-$に相当し、Ｓｉ－ＯＺ含量は７．８モル％であり、この材料は、ＧＰＣによって決定されるように５，９４６の重量平均分子量及び３．３４のＰＤＩを有する。
【００７４】
５００ミリリットルフラスコ中で、１００ｇのＨＳＱ樹脂（トルエン中２５重量％）、３３．１６ｇの９－アリルオキシアントラセン、及び０．０１６ｇのＫａｒｓｔｅｄｔの白金触媒を組み合わせることによって、例１５を調製する。混合物を８０℃で４時間撹拌し、次いで２３℃に冷却する。溶液を濾過し、次いで８．２２ｇの１，４－ブタンジオールビニルエーテル及び０．５ｇのＤＢＴＤＬを添加する。６０℃で３時間撹拌し、次いで２．０ｇの活性炭を添加する。更に１時間撹拌し、次いで２５℃に冷却する。溶液を濾過し、真空ストリップする。ＰＧＭＥＡを添加し、ＰＧＭＥＡ中の固体の３０重量％溶液を形成する。溶液を０．２マイクロメートルのＰＴＦＥフィルターを通して濾過し、例１５を得る。ＨＤＰＥボトルに保存する。
【００７５】
比較実施例Ａ：
比較実施例（比較例）Ａは、以下の構造（Ｉ）の形態の平均化学構造を有する。
$(HSiO_{3/2})_{0.75}(EpSiO_{3/2})_{0.25}[(ZO)_x(Ep)SiO_{(3-x)/2}]_d$
式中、下付き文字ｄは、ｘの全ての値にわたって０．０１未満であり、この材料は、ＧＰＣによって決定されるように７，０３４の重量平均分子量及び３．２１のＰＤＩを有する。
【００７６】
１リットルフラスコに、２００ｇのＨＳＱ樹脂溶液（トルエン中２５重量％）、３２．３ｇのアリルグリシジルエーテル、及びＫａｒｓｔｅｄｔの白金触媒０．２４ｇを添加することによって、比較例Ａを調製する。混合物を８０℃で２時間撹拌する。５重量％の活性炭を溶液に添加し、２３℃で１時間混合を続ける。溶液を濾過し、真空ストリッピング及びＰＧＭＥＡによる溶媒交換に供して、３０重量％樹脂溶液を形成する。樹脂溶液を０．２マイクロメートルのＰＴＦＥフィルターを通して濾過し、高密度ポリエチレンボトル中に保存する。
【００７７】
比較実施例Ｂ：
比較例Ｂは、以下の構造（Ｉ）の形態の平均化学構造を有する。

（ＨＳｉＯ$_{3/2}$）$_{0.75}$（ＣＨＥｐＳｉＯ$_{3/2}$）$_{0.25}$［（ＺＯ）$_{x}$（ＣＨＥｐ）ＳｉＯ$_{(3-x)/2}$］$_{d}$

式中、下付き文字ｄは、ｘの全ての値にわたって０．０１未満であり、この材料は、ＧＰＣによって決定されるように１０，５２０の重量平均分子量及び４．７６のＰＤＩを有する。

【００７８】

５００ミリリットルフラスコ、１００ｇのＨＳＱ樹脂溶液（トルエン中２５重量％）、１４．６ｇの４－ビニル－１－シクロヘキセン１，２－エポキシド（アリルグリシジルエーテルの代わり）、及び０．１２ｇのＫａｒｓｔｅｄｔの白金触媒を使用することを除いて、比較例Ａと同様の方法で比較例Ｂを調製する。

【００７９】

比較実施例Ｃ：

比較例Ｃは、以下の構造（Ｉ）の形態の平均化学構造を有する。

（ＨＳｉＯ$_{3/2}$）$_{0.60}$（ＳＴＳｉＯ$_{3/2}$）$_{0.20}$（ＣＨＥｐＳｉＯ$_{3/2}$）$_{0.20}$［（ＺＯ）$_{x}$（ＣＨＥｐ）ＳｉＯ$_{(3-x)/2}$］$_{d}$

式中、「ＳＴ」は－ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$Ｐｈであり、Ｐｈはフェニルであり、下付き文字ｄは、ｘの全ての値にわたって０．０１未満であり、この材料は、ＧＰＣによって決定されるように７，５２０の重量平均分子量及び４．７６のＰＤＩを有する。

【００８０】

５００ミリリットルフラスコ、１００ｇのＨＳＱ樹脂（トルエン中２５重量％）、１１．７ｇの４－ビニル－１－シクロヘキセン１，２－エポキシド（アリルグリシジルエーテルの代わり）、９．８２ｇのスチレン、及び０．１２ｇのＫａｒｓｔｅｄｔの白金触媒を使用することを除いて、比較例Ａと同様の方法で比較例Ｃを調製する。

【００８１】

比較実施例Ｄ：

比較例Ｄは、以下の構造（Ｉ）の形態の平均化学構造を有する。

（ＨＳｉＯ$_{3/2}$）$_{0.50}$（ＰｈＳｉＯ$_{3/2}$）$_{0.38}$［（ＨＯ）$_{x}$（Ｐｈ）ＳｉＯ$_{(3-x)/2}$］$_{0.12}$

式中、「Ｐｈ」はフェニル基を指し、比較例Ｄは、ＧＰＣによって決定されるように２１，８００の重量平均分子量及び３．１６のＰＤＩを有し、Ｓｉ－ＯＺ含量は１２．０モル％である。

【００８２】

米国特許第７７５６３８４号の教示に従って、クロロシランの加水分解によって比較例Ｄを調製する。

【００８３】

比較実施例Ｅ：

比較例Ｅは、以下の構造（Ｉ）の形態の平均化学構造を有する。

（ＭｅＳｉＯ$_{3/2}$）$_{0.38}$（ＰｈＳｉＯ$_{3/2}$）$_{0.34}$［（ＨＯ）$_{x}$（Ｍｅ）ＳｉＯ$_{(3-x)/2}$］$_{0.12}$［（ＨＯ）$_{x}$（Ｐｈ）ＳｉＯ$_{(3-x)/2}$］$_{0.16}$

式中、「Ｐｈ」はフェニル基を指し、比較例Ｅは、ＧＰＣによって決定されるように２，４３０の重量平均分子量及び１．５５のＰＤＩを有し、Ｓｉ００Ｚ含量は２８．０モル％である。

【００８４】

米国特許第７，７５６，３８４号の教示に従って、１８．６９ｇのメチルトリクロロシラン及び２６．４４ｇのフェニルトリクロロシランの加水分解によって比較例Ｅを調製する。

【００８５】

比較実施例Ｆ：

比較例Ｆは、比較例Ｄと（３－グリシジルオキシプロピル）トリメトキシシランとのブレンドである。ＰＧＭＥＡ中の３０重量％溶液としての８ｇの比較例Ｄと、２ｇの（３－

グリシジルオキシプロピル）トリメトキシシランとを組み合わせ、２５℃で混合して均質な混合物を形成することによって調製する。

【００８６】

実施例１６：

１００ミリリットルの高密度ポリエチレンボトル中で４０ｇの例１及び１０ｇの比較例１をブレンドして均質な混合物を形成することによって、例１６を調製する。

【００８７】

例及び比較例の特徴付け

ネガティブフォトレジスト組成物中の例及び比較例のそれぞれを特徴付ける。

【００８８】

例１～例１２及び例１６の各々並びに各比較例のためのネガティブフォトレジスト組成物を、各例及び比較例の２０ｇの試料、０．０６ｇのｐ－イソプロピルフェニル）（ｐ－メチルフェニル）ヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（光酸発生剤（ＰＡＧ））と組み合わせることによって調製する。ＰＡＧが溶解するまで混合する。混合物を０．２マイクロメートルのＰＴＦＥフィルターで濾過して、ＰＧＭＥＡ溶媒中に３０重量％の樹脂及び１重量％のＰＡＧを含むネガティブフォトレジスト組成物を得る。

【００８９】

樹脂の３０重量％溶液に３重量％の光開始剤１を添加し、混合して均一な溶液を形成し、次いで０．２マイクロメートルのＰＴＦＥフィルターを通して濾過して、ＰＧＭＥＡ中に３０重量％の樹脂及び１重量％の光開始剤１を含むネガティブフォトレジスト組成物を得て組成物を形成することによって、例１３～例１５のためのネガティブフォトレジスト組成物を調製する。

【００９０】

各ネガティブフォトレジスト組成物を、標準的な片面４インチ研磨低抵抗率ウェハ又は両面研磨フーリエ変換赤外（ＦＴＩＲ）ウェハ上に、特に断りのない限り、スピン速度１，５００回転／分、加速度５，０００、及び時間２０秒でスピンコートする。Ｋａｒｌ Ｓｕｓｓ ＣＴ６２スピンコーターを使用。ウェハを９０℃で６０秒間プリベークした後、フュージョンＵＶ装置を用いて広帯域紫外線（ＵＶ）照射（０．５ジュール／平方メートル）を行う。スピンコーティングされたウェハを９０℃で６０秒間ポストベークする。

【００９１】

ＵＶ照射前の「スピン時」と、ＵＶ照射及びポストベークによる「硬化後」の両方で、ネガティブフォトレジスト組成物コーティングを以下の方法で特徴付ける。

ガラス転移温度（Ｔｇ）。乾燥樹脂試料のＴｇを測定する。樹脂を８０℃及び１３３パスカル圧力での真空オーブン内で１０時間乾燥させることによって、樹脂の乾燥樹脂試料を調製する。６～１０ミリグラムの樹脂及び１０℃／分の速度で２３℃から２００℃の範囲で温度を上昇させ、ＤＳＣ－Ｑ２０００機器を用いて乾燥樹脂のＴｇを測定する。

コーティング品質。コーティングに明らかな欠陥がなく、均一であれば、「良好」である。コーティングが目に見える欠陥を有し、不均一であり、粘着性表面を有する場合、「不良」である。

コーティング厚。２００～９００ナノメートルの範囲にわたる波長を有する光源を使用する、Ｊ．Ａ．Ｗｏｏｌｌａｍ Ｃｏｍｐａｎｙ製のエリプソメーターを使用して、偏光解析法によってコーティング厚を決定する。厚さは、コーティングされたウェハ上の９回の測定の平均として決定される。更に、９つの測定値の標準偏差（ＳＤ）を決定する。

屈折率。コーティング厚を測定しながら、偏光解析法によって屈折率（ＲＩ）を決定する。偏光解析法を測定する手順を使用して硬化前後のＲＩを測定するが、６３２ナノメートルの光波長で測定されたＲＩを報告する。

溶媒及び現像液の溶解度。ＰＧＭＥＡ及びＴＭＡＨの両方におけるコーティングの溶解度を決定する。ＰＧＭＥＡについては、スピン（１，５００回転／分、５，０００加速度、Ｋａｒｌ Ｓｕｓｓ ＣＴ６２スピンコーター上で２０秒）しながら、ＰＧＭＥＡ約２

０ミリリットルでコーティングされたウェハを洗い流す。洗い流す作業の前後にコーティング厚を測定し、洗い流す作業によって失われたコーティング厚％として溶解度を報告する。ＴＭＡＨについては、コーティングされたウェハを、３０℃で５分間、ＴＭＡＨの水溶液（２．８重量％ＴＭＡＨ）に浸漬する。浸漬前後のコーティング厚を測定し、浸漬によって失われたコーティング厚％として溶解度を報告する。少なくとも９８．０％の損失は、その溶媒への溶解度を示す。

【００９２】

表２は例の特徴を示し、表３は比較例の特徴を示す。「ＮＤ」は、決定されていないことを意味する。

【００９３】

【表２】

表２

試料	スピン時又は硬化後	Tg(℃)	コーティング品質	厚(Å)	SD	RI	PGMEA溶解度（%厚損失）	TMAH溶解度（%厚損失）
例1	スピン時	＞150	良好	11，233	55	1．620	100	100
	硬化後		良好	11，076	102	1．621	0．00	0．21
例2	スピン時	＞150	良好	11，159	12	1．598	100	100
	硬化後		良好	11，050	31	1．593	0．00	0．11
例3	スピン時	＞150	良好	11，101	15	1．558	100	100
	硬化後		良好	10，338	127	1．558	0．00	0．00
例4	スピン時	135	良好	11，087	50	1．628	100	100
	硬化後		良好	10，896	36	1．633	0．00	0．00
例5	スピン時	137	良好	18，520	135	1．580	100	100
	硬化後		良好	20，756	462	1．584	0．00	19．80
例6	スピン時	＞150	良好	11，245	37	1．575	100	100
	硬化後		良好	11，250	59	1．570	0．67	1．20
例7	スピン時	150	良好	12，950	56	1．570	100	97．00
	硬化後		良好	12，887	120	1．578	0．00	1．47
例8	スピン時	150	良好	12，976	34	1．551	100	100
	硬化後		良好	12，948	37	1．550	0．00	0．17
例9	スピン時	＞150	良好	11，234	36	1．580	100	65．10
	硬化後		良好	11．248	40	1．578	0．00	0．45
例10	スピン時	＞150	良好	11，356	46	1．585	100	20．10
	硬化後		良好	11，420	32	1．583	0．00	0．35
例11	スピン時	＞150	良好	12，505	23	1．590	100	100
	硬化後		良好	11，950	45	1．595	0．00	1．50
例12	スピン時	＞150	良好	10，235	28	1．620	100	100
	硬化後		良好	10，321	42	1．625	0．00	1．10
例13	スピン時	＞150	良好	13，205	75	1．631	100	100
	硬化後		良好	13，256	89	1．628	0．00	1．20
例14	スピン時	＞150	良好	10，546	45	1．584	100	100
	硬化後		良好	10，567	78	1．591	0．00	0．00
例15	スピン時	＞150	良好	7，394	25	1．624	100	100
	硬化後		良好	7，422	43	1．638	0．00	2．70
例16	スピン時	＞150	良好	11，101	15	1．577	100	100
	硬化後		良好	10，293	49	1．577	0．00	0．40

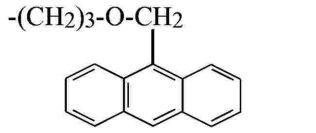
【００９４】

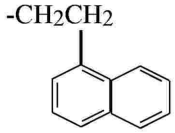
【表３】

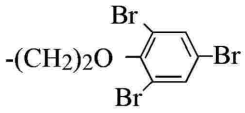
表３

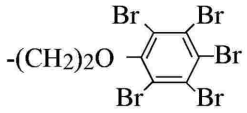
試料	スピン時又は硬化後	Tg(℃)	コーティング品質	厚(Å)	SD	RI	PGMEA溶解度(%厚損失)	TMAH溶解度(%厚損失)
比較例A	スピン時	＞150	良好	9,484	32	1.456	100	100
	硬化後		良好	9,455	32	1.457	0.00	0.39
比較例B	スピン時	＞150	良好	13,056	78	1.451	100	100
	硬化後		良好	12,890	67	1.452	0.00	0.36
比較例C	スピン時	ND	良好	13,100	56	1.497	100	100
	硬化後		良好	12,980	43	1.502	0.00	0.00
比較例D	スピン時	ND	良好	14,500	34	1.529	100	98.5
	硬化後		良好	14,356	45	1.529	100	98.0
比較例E	スピン時	ND	良好	6,200	15	1.515	100	2.5
	硬化後		良好	6,120	10	1.520	100	2.6
比較例F	スピン時	ND	不良	12,350	630	1.510	100	100
	硬化後		不良	12,210	436	1.510	12.50	63.5

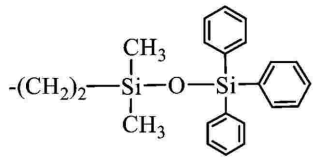
【手続補正書】
【提出日】令和6年6月17日(2024.6.17)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
光硬化性樹脂を含む組成物であって、前記光硬化性樹脂が、３，０００～５０，０００ダルトンの範囲の重量平均分子量、少なくとも摂氏１００度のガラス転移温度を有し、以下のシロキサン単位：５０～８０モルパーセントの（ＨＳｉＯ$_{3/2}$）、１０～３０モルパーセントの（Ｒ＊ＳｉＯ$_{3/2}$）、１０～４０モルパーセントの（Ａｒ＊ＳｉＯ$_{3/2}$）、及び２０．０モルパーセント以下のＳｉ－ＯＺ含量を含み、モルパーセント値が前記光硬化性樹脂中のケイ素原子のモルに対するものであり、Ｒ＊が光硬化性基であり、各出現におけるＡｒ＊がハロゲン置換アリール基及びポリアリール基の群から選択され、各出現におけるＺが水素及びアルキル基から選択される、組成物。
【請求項２】
前記樹脂は、各出現において独立して、エポキシ含有基、アクリレート含有基、アクリルオキシ基、ビニルエーテル基、及びビニル基からなる群から選択される前記光硬化性基を更に含む、請求項１に記載の組成物。
【請求項３】
前記光硬化性基が、各出現において独立して、エポキシシクロヘキシルエチル基、グリシドキシプロピル基及びメタアクリルオキシプロピル基から選択される、請求項２に記載の組成物。
【請求項４】
－Ａｒ＊基が、各出現において独立して、以下の化学構造（ｉ）～（ｉｖ）を有するものからなる群から選択される、請求項１～３のいずれか一項に記載の組成物。
【化１】


(i)


(ii)


(iii)


(iv)


(v)

【請求項５】

前記組成物が、１０～５０重量パーセントの請求項１～４のいずれか一項に記載のフォトレジスト樹脂と、１～３重量パーセントの濃度の光開始剤と、４９～８９重量パーセントの溶媒とを含むネガティブフォトレジスト組成物で、重量パーセントはフォトレジスト組成物の重量に対するものである、請求項１～４のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項６】

請求項５に記載の前記ネガティブフォトレジスト組成物を使用して光学発光ダイオードディスプレイを調製するためのプロセスであって、前記プロセスは、以下に示すように、

（ａ）複数のダイオードを含む基板を提供することと、

（ｂ）請求項５に記載の前記ネガティブフォトレジスト組成物を、複数のダイオードピクセルを含む前記基板上にコーティングすることと、

（ｃ）前記ダイオードピクセル上に存在する前記ネガティブフォトレジスト組成物を露光して、前記ネガティブフォトレジスト組成物中の前記フォトレジストレジスト樹脂を硬化させて、前記ダイオードピクセル上にレンズパッチを形成することと、

（ｄ）前記未露光／未硬化ネガティブフォトレジスト組成物をアルカリ水溶液で洗い流すことと、

（ｅ）前記基板及びレンズパッチの上に平坦化ポリマーを塗布することと、

（ｆ）前記平坦化ポリマーを硬化させることと、を含む、プロセス。

【請求項７】

工程（ｂ）が、請求項５に記載の前記ネガティブフォトレジスト組成物を前記基板上にスピンコーティングすることを含む、請求項６に記載のプロセス。

【請求項８】

工程（ｃ）が、前記ネガティブフォトレジスト組成物をマスクを通して露光して、前記ネガティブフォトレジスト組成物の特定の部分を選択的に露光し、露光された前記ネガティブフォトレジスト組成物中の前記フォトレジストの硬化を引き起こすことを含む、請求項６又は請求項７に記載のプロセス。

【請求項９】

前記アルカリ水溶液が、水酸化テトラメチルアンモニウムを含む、請求項６～８のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項１０】

前記平坦化ポリマーが、前記硬化フォトレジスト樹脂よりも少なくとも０．１低い屈折率を有する硬化性ポリマーである、請求項６～９のいずれか一項に記載のプロセス。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2022/039032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G03F7/00 G03F7/075
ADD.

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)
G03F C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2018/064530 A1 (DOW CORNING [US]) 5 April 2018 (2018-04-05)	1,2
A	paragraphs [0002], [0006] - [0010], [0014], [0015], [0020], [0034] - [0037], [0051] - [0052], [0110] - [0130]	3-10
Y	US 2009/202941 A1 (HU SANLIN [CN] ET AL) 13 August 2009 (2009-08-13)	1,2
A	paragraphs [0007], [0010] - [0014], [0015] - [0024], [0033] - [0047], [0053] - [0055], [0059], [0061], [0071] - [0082]	3-10

-/--

[x] Further documents are listed in the continuation of Box C. [x] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 January 2023	30/01/2023

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Loughman, John

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2022/039032

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2020/110337 A1 (TANIGAKI YUGO [JP] ET AL) 9 April 2020 (2020-04-09) paragraphs [0009], [0014], [0027], [0031], [0125] - [0162], [0301] - [0310]; compound 7 paragraphs [0676] - [0677], [0683], [0683], [0788], [0789], [0506]; tables 1-2	1-10
A	WO 2017/218286 A1 (DOW CORNING [US]) 21 December 2017 (2017-12-21) paragraphs [0006], [0008], [0023] - [0027], [0036], [0049], [0051], [0060], [0062], [0070], [0096] - [0103]	1-10
A	WO 2017/142648 A1 (DOW CORNING [US]) 24 August 2017 (2017-08-24) paragraphs [0004], [0014], [0018], [0019], [0021] - [0028], [0040], [0055], [0067], [0074], [0078] paragraphs [0082], [0087], [0096] - [0098], [0103] - [0121]	1-10

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2022/039032

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2018064530 A1	05-04-2018	CN 109689735 A	26-04-2019
		JP 6908694 B2	28-07-2021
		JP 2019529643 A	17-10-2019
		KR 20190051026 A	14-05-2019
		TW 201829556 A	16-08-2018
		US 2020172678 A1	04-06-2020
		WO 2018064530 A1	05-04-2018
US 2009202941 A1	13-08-2009	JP 5074488 B2	14-11-2012
		JP 2009543135 A	03-12-2009
		KR 20090028762 A	19-03-2009
		TW 200813161 A	16-03-2008
		US 2009202941 A1	13-08-2009
		WO 2008002975 A2	03-01-2008
US 2020110337 A1	09-04-2020	CN 110392864 A	29-10-2019
		JP WO2018181311 A1	06-02-2020
		KR 20190130123 A	21-11-2019
		TW 201841059 A	16-11-2018
		US 2020110337 A1	09-04-2020
		WO 2018181311 A1	04-10-2018
WO 2017218286 A1	21-12-2017	CN 109415513 A	01-03-2019
		JP 6989532 B2	05-01-2022
		JP 2019519647 A	11-07-2019
		KR 20190020314 A	28-02-2019
		TW 201802146 A	16-01-2018
		US 2019211155 A1	11-07-2019
		WO 2017218286 A1	21-12-2017
WO 2017142648 A1	24-08-2017	CN 108779366 A	09-11-2018
		JP 6997092 B2	17-01-2022
		JP 2019512027 A	09-05-2019
		KR 20180114099 A	17-10-2018
		TW 201730243 A	01-09-2017
		US 2018371172 A1	27-12-2018
		WO 2017142648 A1	24-08-2017

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(51)国際特許分類			FI			テーマコード（参考）
Ｈ１０Ｋ	*71/20*	*(2023.01)*	Ｈ１０Ｋ	71/20		
Ｃ０８Ｇ	*77/14*	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｇ	77/14		
Ｇ０３Ｆ	*7/20*	*(2006.01)*	Ｇ０３Ｆ	7/20	５０１	

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(72)発明者　チャン、ウォンボム
大韓民国　２７８０７　チンチョン－グン　クァンヘウォン－ミョン　クァンヘウォンサンダン－ギル　２４

(72)発明者　エル、ジョン
アメリカ合衆国　４８６８６－０９９４　ミシガン州　ミッドランド　ウェスト　サルツバーグ　ロード　２２００

(72)発明者　チュン、ミュンファ
大韓民国　２７８０７　チャンフン－グン　クァンヘウォン－ミョン　クァンヘウォンサンダン－ギル　２４

Ｆターム（参考）　2H197　CA02 CA03 CE01
2H225　AC02 AC10 AC23 AC60 AD07 AD20 AD28 AE30P AN33P AN39P BA05P CA19 CB02 CC01 CC13
3K107　AA01 BB01 CC05 CC45 EE29 FF06 FF14 FF18 GG06 GG12
4J246　AA03 BA12X BB021 BB022 BB02X CA01U CA01X CA39M CA39X CA56M CA56X CA65X CA68M CA68X CA69M CA69X FA222 FA452 FC162 GA01 GA02 GB04 GD08 HA15