

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5581684号
(P5581684)

(45) 発行日 平成26年9月3日 (2014.9.3)

(24) 登録日 平成26年7月25日 (2014.7.25)

(51) Int.Cl.	F I
G O 3 F 7/039 (2006.01)	G O 3 F 7/039 5 O 1
G O 2 F 1/1339 (2006.01)	G O 2 F 1/1339 5 O O
H O 1 L 21/027 (2006.01)	H O 1 L 21/30 5 O 2 R
G O 3 F 7/075 (2006.01)	G O 3 F 7/075 5 1 1

請求項の数 6 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2009-286968 (P2009-286968)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成21年12月17日 (2009.12.17)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2011-128385 (P2011-128385A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成23年6月30日 (2011.6.30)	(74) 代理人	100120329
審査請求日	平成24年8月16日 (2012.8.16)		弁理士 天野 一規
		(74) 代理人	100159581
			弁理士 藤本 勝誠
		(74) 代理人	100159499
			弁理士 池田 義典
		(74) 代理人	100164552
			弁理士 宮崎 悟
		(74) 代理人	100158540
			弁理士 小川 博生
		(74) 代理人	100154494
			弁理士 藤井 康輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性組成物及び硬化膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

〔A〕化合物内にアルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛及びスズからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素とケイ素とを含む加水分解縮合体、及び

〔B〕キノンジアジド化合物が発生するカルボン酸よりも強い酸が発生する感放射線性酸発生剤、又は感放射線性塩基発生剤

を含有し、
感放射線特性がポジ型である感放射線性組成物。

【請求項 2】

〔A〕成分の加水分解縮合体が下記式（1）と式（2）とで表される結合を含む請求項 1 に記載の感放射線性組成物。

$$-Si-X^1-$$
（1）
（式中、 X^1 は、酸素、窒素又は炭素である。）

$$-M-X^2-$$
（2）
（式中、M は、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛又はスズである。 X^2 は酸素、窒素又は炭素である。）

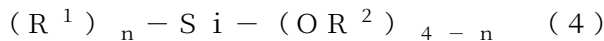
【請求項 3】

上記元素 Si、M、 X^1 及び X^2 の各電気陰性度 χ^{Si} 、 χ^M 、 χ^{X^1} 及び χ^{X^2} が、以下の関係式（3）を満たす請求項 2 に記載の感放射線性組成物。

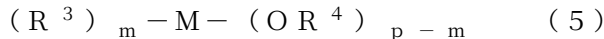
$$\chi^{X^1} - \chi^{Si} < \chi^{X^2} - \chi^M$$
（3）

【請求項 4】

〔A〕成分の加水分解縮合体が、
 下記式（４）で表される加水分解性化合物に由来する部分、及び
 下記式（５）で表される加水分解性化合物に由来する部分
 を含む請求項 1、請求項 2 又は請求項 3 に記載の感放射線性組成物。



（式中、 R^1 は、各々独立に、水素又は炭素数 1～20 の非加水分解性の有機基である。
 R^2 は、各々独立に、水素、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアシル基又は炭素数 6～15 のアリール基である。 n は 0 から 3 の整数である。）



（式中、 M は、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛又はスズである。 R^3 は各々独立に、水素又は炭素数 1～20 の非加水分解性の有機基である。 R^4 は、各々独立に、水素、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアシル基又は炭素数 6～15 のアリール基である。 p は元素 M の価数である。 m は 0 から 3 の整数であり、 $p-m \geq 1$ である。）

【請求項 5】

〔A〕成分の加水分解縮合体が、上記式（４）及び式（５）で表される加水分解性化合物の共縮合体を含む請求項 4 に記載の感放射線性組成物。

【請求項 6】

請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の感放射線性組成物から形成された硬化膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感放射線性組成物、及びこの組成物から形成される硬化膜に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示素子等は、その製造工程中に、溶剤、酸又はアルカリ溶液等による浸漬処理が行なわれる。また、このような液晶表示素子は、スパッタリングにより配線電極層を形成する際に、素子表面が局部的に高温に曝される。従って、このような溶剤等による浸漬処理や高温処理によって液晶表示素子が劣化あるいは損傷することを防止するために、これらの処理に対して耐性を有する保護膜を素子の表面に設けることが行なわれている。また液晶表示素子等には、一般に層状に配置される配線の間を絶縁するための層間絶縁膜や、二枚の基板間の間隔（セルギャップ）を一定に保つためのスペーサーが設けられている。

【0003】

このような保護膜、層間絶縁膜及びスペーサー等（以下、各膜等とも言う。）の材料としては、必要とするパターン形状を得るための工程数が少なく、しかも十分な平坦性を有するものが好ましいことから、感放射線性組成物が幅広く使用されている。この各膜等の材料は、当該各膜等を形成すべき基板又は下層、さらに各層等の上に形成される層に対して硬化した際の密着性が高いものであること、透明性を有するものであること、塗布性、放射線感度、パターンニング性が優れていること等の性能が要求される。これらの諸特性を満たす各膜等を形成するための材料としては、アクリル系樹脂が主に使用されている。これに対し、アクリル系樹脂よりも耐熱性及び透明性に優れたポリシロキサン系材料を感放射線性組成物の成分として用いる試みがなされている（特開 2000-1648 号公報、特開 2006-178436 号公報参照）。しかし、ポリシロキサン系材料は、屈折率がアクリル系樹脂よりも低いため、例えば ITO（インジウムスズ酸化物）透明導電膜パターンなどの他の層の表面に塗布した際、屈折率差が大きくなるため ITO パターンが見えやすくなってしまう、液晶表示画面の視認性が低下するという不都合が存在する。

【0004】

このような感放射線性組成物は、例えば層間絶縁膜におけるコンタクトホール形成の優位性の観点等から、ポジ型感放射線性硬化性組成物が好適に使用されている（特開2001-354822号公報参照）。しかしながら、ポリシロキサン系材料におけるポジ型感放射線性硬化性組成物としては、パターンニング性の高さから感放射線性酸発生剤としてキノンジアジド化合物を用いた組成物が一般的に用いられており、コスト高の要因となっている。

【0005】

また、半導体封止用材料、半導体アンダーフィル用材料、半導体保護膜用材料、半導体層間絶縁膜用材料、回路基材用材料、平坦化材料、回路基板保護用材料、エッチングレジスト用材料、めっきレジスト用材料、又は液晶封止用材料としても、耐熱性、密着性及び電気絶縁性等に優れた硬化膜を短時間で得ることができる感放射線性組成物はない（米国特許第5385955号公報参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2000-1648号公報

【特許文献2】特開2006-178436号公報

【特許文献3】特開2001-354822号公報

【特許文献4】米国特許第5385955号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、このような事情に基づいてなされたものであり、従来の保護膜等を形成する材料に必要とされる高い塗布性、放射線感度及びパターンニング性を有し、得られた硬化膜が透明性、密着性、耐熱性及び電気絶縁性に加え、高屈折率を備えるポジ型のポリシロキサン系の感放射線性組成物、及びその組成物から形成された硬化膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するためになされた発明は、

〔A〕アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛及びスズからなる群より選ばれた少なくとも1つの元素とケイ素とを含む加水分解縮合体、及び

〔B〕感放射線性酸発生剤又は感放射線性塩基発生剤

を含有する感放射線性組成物である。

【0009】

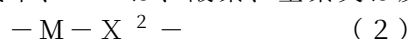
当該感放射線性組成物は、〔A〕成分の加水分解縮合体中に、ケイ素以外に、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛及びスズよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素を含んでいる。このことにより、当該感放射線性組成物は、これらの金属を含まない加水分解縮合体と比べて、当該加水分解縮合体から得られる硬化膜の屈折率を高めることができる。また、当該感放射線性組成物は、このような〔A〕成分の加水分解縮合体と、〔B〕成分の感放射線性酸発生剤又は感放射線性塩基発生剤との組み合わせにより、高い放射線感度及びパターンニング性を維持することができる。

【0010】

〔A〕成分の加水分解縮合体が下記式（1）と式（2）とで表される結合を含むことが好ましい。



（式中、 X^1 は、酸素、窒素又は炭素である。）



（式中、Mは、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛又はスズである。 X^2 は酸素、窒素又は炭素である。）

【0011】

当該感放射線性組成物は、[A]成分が具体的に上記結合を有することで、シロキサンポリマー等と比べて、得られる硬化膜の屈折率を向上させることができる。

【0012】

当該感放射線性組成物は、上記元素Si、M、 X^1 及び X^2 の各電気陰性度 χ^{Si} 、 χ^M 、 χ^{X^1} 及び χ^{X^2} が、以下の関係式(3)を満たすことが好ましい。

$$\chi^{X^1} - \chi^{Si} < \chi^{X^2} - \chi^M \quad (3)$$

【0013】

当該感放射線性組成物は、[A]成分の加水分解縮合体が、 $Si-X^1$ 結合で形成される部分に加えて、 $Si-X^1$ 間よりも電気陰性度差すなわち2原子間の電子分布の偏在が大きい $M-X^2$ 結合で形成される部分を備えている。従って、[A]成分の加水分解縮合体は全体として一般的な、例えばポリシロキサン等 $Si-X^1$ 結合から形成される加水分解縮合体と比べて分子内の分極(電子分布の偏在)が大きく、このことが起因して、当該感放射線性組成物の屈折率が高まると考えられる。

【0014】

当該感放射線性組成物は、[A]成分の加水分解縮合体が、下記式(4)で表される加水分解性化合物に由来する部分と、下記式(5)で表される加水分解性化合物の加水分解縮合物に由来する部分とを含むことが好ましい。



(式中、 R^1 は、各々独立に、水素又は炭素数1～20の非加水分解性の有機基である。 R^2 は、各々独立に、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアシル基又は炭素数6～15のアリール基である。nは0から3の整数である。)



(式中、Mは、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛又はスズである。 R^3 は各々独立に、水素又は炭素数1～20の非加水分解性の有機基である。 R^4 は、各々独立に、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアシル基又は炭素数6～15のアリール基である。pは元素Mの価数である。mは0から3の整数であり、 $p-m \geq 1$ である。)

【0015】

このように、[A]成分の加水分解縮合体が、上記2種類の加水分解性化合物に由来する部分を含むことにより、当該感放射線性組成物の屈折率が高まることに加え、塗布性、放射線感度及びパターンニング性を向上させ、得られた硬化膜の透明性及び密着性を高めることができる。

【0016】

[A]成分の加水分解縮合体が、上記式(4)及び上記式(5)で表される加水分解性化合物の共縮合物を含むことが好ましい。このように、[A]成分の加水分解縮合体が、上記2種類の加水分解性化合物の共縮合物である場合、更に当該感放射線性組成物の屈折率を高めることができる。

【0017】

当該感放射線性組成物はポジ型の感放射線性特性を有する。当該感放射線性組成物は、ケイ素に加えて上記元素を含有することで、感放射線照射によって結合が切れやすく、その結果、パターンニング性の高いポジ型の感放射線性特性を発揮することができると考えられる。

【0018】

ここで、「加水分解縮合体」とは、加水分解性化合物が加水分解縮合した化合物(加水分解縮合物)の集合体をいう。また「電気陰性度」はポーリングの電気陰性度を用いる。

【発明の効果】

【0019】

以上説明したように、本発明の感放射線性組成物は、上記[A]成分及び[B]成分を含んでいることで、塗布性に優れ、高い放射線感度及びポジ型の高いパターンニング性を有

10

20

30

40

50

するとともに、当該組成物から得られる硬化膜は高い透明性、密着性に加え、高屈折性を備えている。従って、本発明の感放射線性組成物から形成される保護膜、層間絶縁膜及びスペーサーは、高い透明性、密着性に加え、高屈折性を備えているため、液晶表示画面の視認性を高めることができ、液晶表示素子等の材料として好適に用いることができる。

【0020】

さらに、本発明の感放射線性組成物を、半導体封止用材料、半導体アンダーフィル用材料、半導体保護膜用材料、半導体層間絶縁膜用材料、回路基材用材料、平坦化材料、回路基板保護用材料、エッチングレジスト用材料、めっきレジスト用材料、液晶封止用材料等として使用することで、耐熱性、密着性、及び電気絶縁性等に優れた硬化膜を短時間で得ることができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明の感放射線性組成物は、[A]加水分解縮合体、[B]感放射線性酸発生剤又は感放射線性塩基発生剤を含有し、さらに必要に応じて、その他の任意成分を含有する。

【0022】

[A]成分：加水分解縮合体

[A]成分の加水分解縮合体は、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛及びスズからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素とケイ素とを含む加水分解縮合体である。アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛及びスズからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素とケイ素とは、同一の加水分解縮合物に含まれてもよいし、異なる加水分解縮合物にそれぞれ含まれてもよい。

20

【0023】

[A]成分の加水分解縮合体としては、下記式(1)と式(2)とで表される結合を含むものが好ましい。



(式中、 X^1 は、酸素、窒素又は炭素である。)



(式中、Mは、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛又はスズである。 X^2 は酸素、窒素又は炭素である。)

【0024】

なお当該加水分解縮合体において、上記式(1)で表される結合と、式(2)で表される結合とは、一加水分解縮合物(一分子)内に有してもよいし、それぞれの結合を含む加水分解縮合物の混合物であってもよい。

30

【0025】

分子内に上記式(1)で表される結合を有する加水分解縮合物としては、シロキサン結合($-Si-O-$)を有する化合物、シラザン結合($-Si-N-$)を有する化合物、カルボシラン結合($-Si-C-$)を有する化合物等が挙げられるが、液晶表示素子用の組成物としての成形性や、取扱性等の点から、シロキサン結合を有する化合物が好ましい。また、分子内に上記式(2)で表される結合を有する加水分解縮合物としては後述する各金属アルコキシドの加水分解縮合物等が挙げられる。

40

【0026】

当該[A]成分の加水分解縮合体は、このように、ケイ素以外に、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛及びスズよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素を有している。このようにケイ素以外の他の金属元素を含むことにより、他の金属元素を含まない加水分解縮合体と比べて、当該加水分解縮合体から得られる硬化膜の屈折率を高めることができる。

【0027】

当該加水分解縮合体から得られる硬化膜の屈折率が向上する理由としては定かではないが、以下に詳説する含有する元素の電気陰性度に起因するもの、その他、異なる性質を有する分子鎖が絡み合うことで、分子間が密になる、又は電子の偏在が生じ加水分解縮合物

50

内又は加水分解縮合物間において分極が生じること等が起因すると考えられる。

【0028】

当該感放射線性組成物は、上記元素 Si、M、X¹ 及び X² の各電気陰性度 χ^{Si} 、 χ^{M} 、 χ^{X^1} 及び χ^{X^2} が、以下の関係式 (3) を満たすことが好ましい。

$$\chi^{\text{X}^1} - \chi^{\text{Si}} < \chi^{\text{X}^2} - \chi^{\text{M}} \quad (3)$$

【0029】

当該感放射線性組成物は、[A] 成分の加水分解縮合体が、Si-X¹ 結合で形成される部分に加えて、Si-X¹ 間よりも電気陰性度差すなわち 2 原子間の電子分布の偏在が大きい M-X² 結合で形成される部分を備えている。従って、[A] 成分の加水分解縮合体は、全体として一般的な、例えばポリシロキサン等 Si-X¹ 結合から形成される加水分解縮合体と比べて分子内の分極（電子分布の偏在）が大きく、このことが起因して、当該感放射線性組成物から得られる硬化膜の屈折率が高まると考えられる。

【0030】

上記の電子分布の偏在を具体的に説明すると以下の通りである。Si-O 結合を持つポリシロキサンにおいて、Si ($\chi^{\text{Si}} = 1.90$) と O ($\chi^{\text{O}} = 3.44$) との電気陰性度差 ($\chi^{\text{O}} - \chi^{\text{Si}}$) は 1.54 である。Si より電気陰性度が大きい Ti ($\chi^{\text{Ti}} = 1.54$)、Zr ($\chi^{\text{Zr}} = 1.33$) と O との電気陰性度差は、それぞれ $\chi^{\text{O}} - \chi^{\text{Ti}} = 1.90$ 、 $\chi^{\text{O}} - \chi^{\text{Zr}} = 2.11$ となる。このように、Si-O 結合を有する加水分解縮合物（ポリシロキサン）に電気陰性度差が大きい Ti-O 結合、又は Zr-O 結合を有する加水分解縮合物を混合する、あるいは共縮合させることによって得られる硬化膜の屈折率が向上することになる。従って、ポリシロキサンに対し、電気陰性度差がより大きい Zr-O 結合を有するものを含有させる方が、Ti-O 結合を有するものを含有させるより屈折率が高くなる。

【0031】

なお、この関係はポリシロキサン (X¹ = O) である場合でのみ成立することはなく、ポリシラザン (X¹ = N)、ポリカルボシラン (X¹ = C) においても同様である。すなわち、これらの Si と X¹ との電気陰性度差より大きい電気陰性度差となる M-X² 結合を導入する、あるいは混合物として混合することにより屈折率が向上することとなる。

【0032】

また、当該感放射線性組成物は、ケイ素以外の上記金属元素を含有していることによりポジ型の感放射線性特性を有する。当該感放射線性組成物がポジ型となる原因は定かではないが、ケイ素以外の上記金属元素を有することによって、感放射線照射によって結合が切れやすく、さらに同時に感放射線性酸発生剤又は感放射線性塩基発生剤から発生した光分解物が結合切断に触媒的に寄与し、その結果、パターンニング性の高いポジ型の感放射線性特性を発揮することができると考えられる。

【0033】

このポジ型となる、すなわち放射線の照射により結合が切れやすくなる理由としては、以下のことが考えられる。(1) 上述のとおり、チタニウムやジルコニウム等と酸素との結合はケイ素と酸素との結合に比して電気陰性度差が大きく、その結果分極が大きく、イオン結合に近い共有結合となっているため。(2) 放射線照射により、金属が活性化されて、この活性化された金属が触媒的に化学結合の切断を引き起こすため。その他これらの複合的な要因により、ポジ型の感放射線特性を発揮すると考えられる。

【0034】

[A] 成分の加水分解縮合体としては、下記式 (4) で表される加水分解性化合物（以下、加水分解性化合物 (a-1) とも言う。）に由来する部分と、下記式 (5) で表される加水分解性化合物（以下、加水分解性化合物 (a-2) とも言う。）に由来する部分とを含むことが好ましい。



（式中、R¹ は、各々独立に、水素又は炭素数 1～20 の非加水分解性の有機基である。R² は、各々独立に、水素、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアシル基又は炭

10

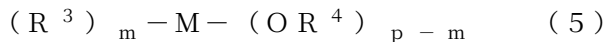
20

30

40

50

素数 6～15 のアリール基である。n は 0 から 3 の整数を表す。)



(式中、M は、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛又はスズである。R³ は各々独立に、水素又は炭素数 1～20 の非加水分解性の有機基である。R⁴ は、各々独立に、水素、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアシル基又は炭素数 6～15 のアリール基である。p は元素 M の価数を表す。m は 0 から 3 の整数を表し、p - m ≥ 1 である。)

【0035】

上記式 (4) 及び式 (5) において、OR² 及び OR⁴ で表される基が加水分解性の基となる。なお、本願における加水分解性化合物の「加水分解性の基」とは、通常、無触媒かつ、過剰の水の共存下、室温 (約 25℃) ～ 約 100℃ の温度範囲内で加熱することにより、加水分解してシラノール基等を生成することができる基、又は、縮合物を形成することができる基を指す。それに対して、「非加水分解性の基」とは、そのような加水分解条件下で、加水分解又は縮合を起こさず、安定に存在する基を指す。

【0036】

上記加水分解性化合物 (a-1) に由来する部分と、加水分解性化合物 (a-2) に由来する部分とを含むこの [A] 成分の加水分解縮合体は、加水分解性化合物 (a-1) の加水分解縮合物と加水分解性化合物 (a-2) の加水分解縮合物との混合物であってもよいし、加水分解性化合物 (a-1) と加水分解性化合物 (a-2) との共縮合物の集合体であってもよい。なお [A] 成分の加水分解縮合体が、各縮合物の混合物である場合は、各加水分解性化合物をそれぞれ加水分解縮合して、混合することで得ることもできる。

【0037】

[A] 成分の加水分解縮合体を得るにあたっての、加水分解性化合物 (a-1) と加水分解性化合物 (a-2) との配合比は、必要とする当該感放射線性組成物の屈折率等に応じて適宜調整することができる。好ましい配合比としては、当該加水分解縮合体が、混合物あるいは共縮合物である場合のいずれも、加水分解性化合物 (a-1) 100 質量部に対して、加水分解性化合物 (a-2) 30～300 質量部、更に好ましくは 50～200 質量部である。加水分解性化合物 (a-2) の配合比を上記範囲とすることによって、当該組成物の高い塗布性を維持しつつ、得られる硬化膜の屈折率を高めることができる。

【0038】

なお、上記式 (4) 及び式 (5) で示される加水分解性化合物の加水分解反応においては、一部の加水分解性基が未加水分解の状態に残っていてもよい。また、ここで言う「加水分解性化合物の加水分解縮合物」は、加水分解された加水分解性化合物の一部のシラノール基等同士が反応・縮合した加水分解縮合物を意味する。

【0039】

上記 R¹ 及び R³ で表される炭素数が 1～20 である非加水分解性の有機基としては、炭素数 1～20 の無置換のアルキル基、もしくはビニル基、(メタ) アクリロイル基又はエポキシ基で 1 個以上置換されたアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 7～20 のアラルキル基等が挙げられる。これらは、直鎖状、分岐状又は環状であってもよく、同一分子内に複数の R¹ 又は R³ が存在するときはこれらの組み合わせであってもよい。また、R¹ 及び R³ は、ヘテロ原子を有する構造を含んでいてもよい。そのような構造としては、例えば、エーテル、エステル、スルフィド等が挙げられる。

【0040】

上記式 (4) における R² で表される基としては、加水分解の容易性の観点から、水素又は炭素数 1～6 のアルキル基が好ましく、水素又は炭素数 1 若しくは 2 のアルキル基が特に好ましい。

【0041】

上記式 (4) で表される加水分解性化合物 (a-1) としては、4 個の加水分解性基で置換されたシラン化合物 (添え字 n = 0)、1 個の非加水分解性基と 3 個の加水分解性基とで置換されたシラン化合物 (n = 1)、2 個の非加水分解性基と 2 個の加水分解性基と

10

20

30

40

50

で置換されたシラン化合物 ($n = 2$)、3 個の非加水分解性基と 1 個の加水分解性基とで置換されたシラン化合物 ($n = 3$)、又はそれらの混合物を挙げることができる。

【0042】

このような上記式 (4) で表される加水分解性化合物 ($a - 1$) の具体例としては、

4 個の加水分解性基で置換されたシラン化合物として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラベンジロキシシラン、テトラ- n -プロポキシシラン、テトラ- i -プロポキシシラン等；

1 個の非加水分解性基と 3 個の加水分解性基とで置換されたシラン化合物として、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ- i -プロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ- i -プロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ- n -プロポキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(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等；

2 個の非加水分解性基と 2 個の加水分解性基とで置換されたシラン化合物として、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン等；

3 個の非加水分解性基と 1 個の加水分解性基とで置換されたシラン化合物として、トリブチルメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリブチルエトキシシラン等をそれぞれ挙げることができる。

【0043】

これらの上記式 (4) で表される加水分解性化合物のうち、4 個の加水分解性基で置換されたシラン化合物 ($n = 0$)、又は 1 個の非加水分解性基と 3 個の加水分解性基とで置換されたシラン化合物 ($n = 1$) が好ましく、1 個の非加水分解性基と 3 個の加水分解性基とで置換されたシラン化合物 ($n = 1$) が特に好ましい。好ましい加水分解性シラン化合物の具体例としてはテトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ- i -プロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、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- i -プロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランが挙げられる。このような加水分解性化合物 ($a - 1$) は、一種単独で使用しても、又は 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0044】

上記式 (5) における R^4 で表される基としては、加水分解の容易性の観点から、水素又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が好ましく、炭素数 2 ~ 5 のアルキル基が特に好ましい。また、添え字 m は 0 ~ 3 の整数であるが、より好ましくは 0 ~ 2 の整数であり、特に好ましくは 0 又は 1 であり、最も好ましくは 0 である (但し、 $p - m \geq 1$ である)。添え字 m が上記数である場合には、加水分解・縮合反応の進行がより容易となり、その結果 [A] 成分の硬化速度が向上する。

【0045】

上記式 (5) で表される加水分解性化合物 ($a - 2$) は、例えば金属元素 M がチタンである場合は、4 個の加水分解性基で置換されたチタン化合物、1 個の非加水分解性基と 3 個の加水分解性基とで置換されたチタン化合物、2 個の非加水分解性基と 2 個の加水分解性基とで置換されたチタン化合物、3 個の非加水分解性基と 1 個の加水分解性基とで置換されたチタン化合物、又はそれらの混合物を挙げることができる。

【0046】

このような上記式（５）で表される加水分解性チタン化合物（ $a-2$ ）の具体例としては、

４個の加水分解性基で置換されたチタン化合物として、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラフェノキシチタン、テトラベンジロキシチタン、テトラ－ n －プロポキシチタン、テトラ－ i －プロポキシチタン等；

１個の非加水分解性基と３個の加水分解性基とで置換されたチタン化合物として、メチルトリメトキシチタン、メチルトリエトキシチタン、メチルトリー－ i －プロポキシチタン、メチルトリブトキシチタン、エチルトリメトキシチタン、エチルトリエトキシチタン、エチルトリー－ i －プロポキシチタン、エチルトリブトキシチタン、ブチルトリメトキシチタン、フェニルトリメトキシチタン、フェニルトリエトキシチタン、ビニルトリメトキシチタン、ビニルトリエトキシチタン、ビニルトリー－ n －プロポキシチタン等；

２個の非加水分解性基と２個の加水分解性基とで置換されたチタン化合物として、ジメチルジメトキシチタン、ジフェニルジメトキシチタン、ジブチルジメトキシチタン等；

３個の非加水分解性基と１個の加水分解性基とで置換されたチタン化合物として、トリブチルメトキシチタン、トリメチルメトキシチタン、トリメチルエトキシチタン、トリブチルエトキシチタン等をそれぞれ挙げることができる。

【００４７】

これらの上記式（５）で表される加水分解性チタン化合物（ $a-2$ ）のうち、４個の加水分解性基で置換されたチタン化合物（添え字 $m=0$ ）、及び１個の非加水分解性基と３個の加水分解性基とで置換されたチタン化合物（ $m=1$ ）が好ましく、４個の加水分解性基で置換されたチタン化合物（ $m=0$ ）が特に好ましい。好ましい加水分解性チタン化合物の具体例としてはテトラエトキシチタン、テトラブトキシチタン、メチルトリメトキシチタン、メチルトリエトキシチタン、メチルトリー－ i －プロポキシチタン、メチルトリブトキシチタン、フェニルトリメトキシチタン、エチルトリメトキシチタン、エチルトリエトキシチタン、エチルトリー－ i －プロポキシチタン、エチルトリブトキシチタン、ブチルトリメトキシチタンが挙げられる。

【００４８】

その他、上記式（５）で表される加水分解性化合物（ $a-2$ ）は、

金属元素 M がアルミニウムであるものとして、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、エチルジエトキシアルミニウム、トリプロポキシアルミニウム等、

金属元素 M がジルコニウムであるものとして、テトラエトキシジルコニウム、メチルトリメトキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム等、

金属元素 M が亜鉛であるものとして、ジメトキシ亜鉛、ジエトキシ亜鉛、ジプロポキシ亜鉛、ジブトキシ亜鉛等、

金属元素 M がスズであるものとして、テトラエトキシスズ、メチルトリメトキシスズ、テトラブトキシスズ等が挙げられる。このような加水分解性化合物（ $a-2$ ）は、一種単独で使用しても、又は２種以上を組み合わせて使用してもよい。

【００４９】

上記加水分解性化合物（ $a-1$ ）及び加水分解性化合物（ $a-2$ ）を加水分解縮合させる条件は、上記加水分解性化合物（ $a-1$ ）及び上記式加水分解性化合物（ $a-2$ ）の少なくとも一部を加水分解して、加水分解性基をシラノール基等に変換し、縮合反応を起こさせるものである限り、特に限定されるものではないが、一例として以下のように実施することができる。

【００５０】

上記加水分解性化合物（ $a-1$ ）及び加水分解性化合物（ $a-2$ ）の加水分解縮合に用いられる水は逆浸透膜処理、イオン交換処理、蒸留等の方法により精製された水を使用することが好ましい。このような精製水を用いることによって、副反応を抑制し、加水分解の反応性を向上させることができる。水の使用量は、上記加水分解性化合物（ $a-1$ ）の加水分解性基（ $-OR^2$ ）及び加水分解性化合物（ $a-2$ ）の加水分解性基（ $-OR^4$ ）の合計量１モルに対して、好ましくは０．１～３モル、より好ましくは０．３～２モル、

さらに好ましくは0.5～1.5モルの量である。このような量の水を用いることによって加水分解・縮合の反応速度を最適化することができる。

【0051】

上記加水分解性化合物(a-1)及び加水分解性化合物(a-2)の加水分解縮合に使用することができる溶剤としては、特に限定されるものではないが、通常、後述する放射線性組成物の調製に用いられる溶剤と同様のものを使用することができる。このような溶剤の好ましい例としては、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、プロピオン酸エステル類、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール等が挙げられる。これらの溶剤の中でも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、プロピ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メチルエーテルアセテート又は3-メトキシプロピオン酸メチル、ジアセトンアルコールが、特に好ましい。

10

【0052】

上記加水分解性化合物(a-1)及び加水分解性化合物(a-2)の加水分解縮合反応は、好ましくは、酸触媒(例えば、塩酸、硫酸、硝酸、蟻酸、シュウ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、リン酸、酸性イオン交換樹脂、各種ルイス酸)、塩基触媒(例えばアンモニア、1級アミン類、2級アミン類、3級アミン類、ピリジンなどの含窒素化合物；塩基性イオン交換樹脂；水酸化ナトリウムなどの水酸化物；炭酸カリウムなどの炭酸塩；酢酸ナトリウムなどのカルボン酸塩；各種ルイス塩基)、又は、アルコキシド(例えばジルコニウムアルコキシド、チタニウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシド)等の触媒の存在下で行われる。触媒の使用量としては、加水分解・縮合反応の促進の観点から、加水分解性化合物のモノマー1モルに対して、好ましくは 10^{-6} モル以上0.2モル以下であり、より好ましくは0.00001～0.1モルである。

20

【0053】

上記加水分解性化合物(a-1)及び加水分解性化合物(a-2)の加水分解縮合における反応温度及び反応時間は、適宜に設定される。例えば、下記の条件が採用できる。反応温度は、好ましくは40～200℃、より好ましくは50～150℃である。反応時間は、好ましくは30分～24時間、より好ましくは1～12時間である。このような反応温度及び反応時間とすることによって、加水分解縮合反応を最も効率的に行うことができる。この加水分解縮合においては、反応系内に加水分解性化合物、水及び触媒を一度に添加して反応を一段階で行ってもよく、加水分解性化合物、水及び触媒を、数回に分けて反応系内に添加することによって、加水分解及び縮合反応を多段階で行ってもよい。なお、加水分解縮合反応の後には、オルト蟻酸メチルなどの脱水剤を加え、次いでエバポレーションにかけることによって、水及び生成したアルコールを反応系から除去することができる。

30

【0054】

[A]成分の加水分解縮合体の分子量は、移動相にテトラヒドロフランを使用したGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用い、ポリスチレン換算の数平均分子量として測定することができる。そして、当該加水分解縮合体の数平均分子量は、通常500～10000の範囲内の値とするのが好ましく、1000～5000の範囲内の値とするのがさらに好ましい。当該加水分解縮合体の数平均分子量の値を500以上とすることによって、感放射線性組成物の塗膜の成膜性を改善することができる。一方、当該加水分解縮合体の数平均分子量の値を10000以下とすることによって、感放射線性の低下を防止することができる。

40

【0055】

なお、[A]成分の加水分解縮合体は、加水分解性化合物(a-1)の加水分解縮合物(一般的なポリシロキサン等)と、加水分解性化合物(a-1)及び(a-2)の共縮合物との混合物であってもよい。また、[A]成分の加水分解縮合体は、加水分解性化合物

50

(a-2)の加水分解縮合物と、加水分解性化合物(a-1)及び(a-2)の共縮合物との混合物であってもよい。[A]成分の加水分解縮合体がこのような混合物である場合においても、ポジ型の感放射線生得性を有し、かつ得られる硬化膜の屈折率を高めることができる。

【0056】

[B]成分：感放射線性酸発生剤、感放射線性塩基発生剤

[B]成分の感放射線性酸発生剤又は感放射線性塩基発生剤は、放射線を照射することにより、[A]成分の加水分解性化合物を縮合・硬化反応させる際の触媒として作用する酸性活性物質又は塩基性活性物質を放出することができる化合物と定義される。

【0057】

本発明において、[A]成分を含む組成物において、[B]成分を含まない場合、その組成物から得られた塗膜に光照射しても、良好なパターンニング性が得られない。この実験結果は、[B]成分の感放射線性酸発生剤又は感放射線性塩基発生剤が、パターンニング性の高いポジ型の感放射線性特性を発揮するために触媒的に寄与していると考えられる。

【0058】

なお、[B]成分を分解し、酸性活性物質のカチオン又は塩基性活性物質のアニオンを発生するために照射する放射線としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、 α 線、 β 線、 γ 線等を挙げることができる。これらの放射線の中でも、一定のエネルギーレベルを有し大きな硬化速度を達成可能であり、しかも照射装置が比較的安価かつ小型であることから紫外線を使用することが好ましい。

【0059】

[B]成分の感放射線性酸発生剤としては、ジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、スルホニウム塩、ベンゾチアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、テトラヒドロチオフェニウム塩等のオニウム塩、スルホンイミド化合物が挙げられる。なお、キノンジアジド化合物も放射線によりカルボン酸を発生する感放射線性酸発生剤である。しかし、発生する酸が酸性度の低いカルボン酸であり、縮合・硬化反応させる際の触媒としては十分ではない。従って、[B]成分の感放射線性酸発生剤としては、キノンジアジド化合物以外であることが好ましい。

【0060】

ジフェニルヨードニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、ジフェニルヨードニウム-p-トルエンスルホナート、ジフェニルヨードニウムブチルトリス(2,6-ジフルオロフェニル)ボレート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロアセテート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホナート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホン酸等が挙げられる。

【0061】

トリフェニルスルホニウム塩の例としては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホン酸、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、トリフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホナート、トリフェニルスルホニウムブチルトリス(2,6-ジフルオロフェニル)ボレート等が挙げられる。

【0062】

スルホニウム塩の例としては、アルキルスルホニウム塩、ベンジルスルホニウム塩、ジベンジルスルホニウム塩、置換ベンジルスルホニウム塩等を挙げることができる。

【0063】

これらのスルホニウム塩としては、

アルキルスルホニウム塩として、例えば4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-4-(ベンジルオキシカルボニルオキシ)フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-(ベンゾイルオキシ)フェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-3-クロロ-4-アセトキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等；

ベンジルスルホニウム塩として、例えばベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-2-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート等；

ジベンジルスルホニウム塩として、例えばジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルジベンジルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-メトキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ジベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート等；

置換ベンジルスルホニウム塩として、例えばp-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-ニトロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、p-ニトロベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、3,5-ジクロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、o-クロロベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等をそれぞれ挙げることができる。

【0064】

ベンゾチアゾニウム塩の例としては、3-ベンジルベンゾチアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、3-ベンジルベンゾチアゾニウムテトラフルオロボレート、3-(p-メトキシベンジル)ベンゾチアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-2-メチルチオベンゾチアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-5-クロロベンゾチアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

【0065】

テトラヒドロチオフェニウム塩の例としては、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンズルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンズルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム-1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンズルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム-2-(5-tert-ブトキシカルボニルオキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンズルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム-2-(6-tert-ブトキシカルボニルオキ

10

20

30

40

50

シビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン
スルホネート、1-(4, 7-ジブトキシ-1-ナフタレニル) テトラヒドロチオフェ
ニウムトリフルオロメタンスルホネート等が挙げられる。

【0066】

スルホンイミド化合物の例としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ス
クシンイミド (商品名「SI-105」 (みどり化学 (株) 製))、N-(カンファスル
ホニルオキシ) スクシンイミド (商品名「SI-106」 (みどり化学 (株) 製))、N-
-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド (商品名「SI-101」 (み
どり化学 (株) 製))、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ス
クシンイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-
(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(カンファスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(2-フルオロフェニルスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド (商品名「PI-105」 (みどり化学 (株) 製))、N-(カンファスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、4-メチルフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(フェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド (商品名「NDI-100」 (みどり化学 (株) 製))、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド (商品名「NDI-101」 (みどり化学 (株) 製))、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド (商品名「NDI-105」 (みどり化学 (株) 製))、N-(ノナフルオロブタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド (商品名「NDI-109」 (みどり化学 (株) 製))、N-(カンファスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド (商品名「NDI-106」 (みどり化学 (株) 製))、N-(カンファスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(カンファスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ナフチルジカルボキシルイミド (商品名「NAI-105」 (みどり化学 (株) 製))、N-(カンファスルホニルオキシ) ナフチルジカルボキシルイ

10

20

30

40

50

ミド（商品名「NAI-106」（みどり化学（株）製））、N-（4-メチルフェニル
スルホニルオキシ）ナフチルジカルボキシルイミド（商品名「NAI-101」（みどり
化学（株）製））、N-（フェニルスルホニルオキシ）ナフチルジカルボキシルイミド（
商品名「NAI-100」（みどり化学（株）製））、N-（2-トリフルオロメチルフェ
ニルスルホニルオキシ）ナフチルジカルボキシルイミド、N-（4-フルオロフェニル
スルホニルオキシ）ナフチルジカルボキシルイミド、N-（ペンタフルオロエチルスルホ
ニルオキシ）ナフチルジカルボキシルイミド、N-（ヘプタフルオロプロピルスルホニル
オキシ）ナフチルジカルボキシルイミド、N-（ノナフルオロブチルスルホニルオキシ）
ナフチルジカルボキシルイミド（商品名「NAI-109」（みどり化学（株）製））、
N-（エチルスルホニルオキシ）ナフチルジカルボキシルイミド、N-（プロピルスルホ
ニルオキシ）ナフチルジカルボキシルイミド、N-（ブチルスルホニルオキシ）ナフチル
ジカルボキシルイミド（商品名「NAI-1004」（みどり化学（株）製））、N-（ペン
チルスルホニルオキシ）ナフチルジカルボキシルイミド、N-（ヘキシルスルホニル
オキシ）ナフチルジカルボキシルイミド、N-（ヘプチルスルホニルオキシ）ナフチルジ
カルボキシルイミド、N-（オクチルスルホニルオキシ）ナフチルジカルボキシルイミド
、N-（ノニルスルホニルオキシ）ナフチルジカルボキシルイミドなどが挙げられる。

10

【0067】

これらの感放射線性酸発生剤の中でも、感放射線性組成物の放射線感度及び得られる硬
化膜の密着性の向上の観点から、トリフェニルスルホニウム塩、スルホニウム塩、ベンゾ
チアゾニウム塩、テトラヒドロチオフェニウム塩、スルホンイミド化合物が好ましく用い
られる。この中でも特に、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、
トリフェニルスルホニウムカンファースルホン酸、4-アセトキシフェニルジメチルスル
ホニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホ
ニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホ
ニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム
ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘ
キサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾニウムヘキサフルオロアンチモ
ネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェ
ート、1-（4-n-ブトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフェニウムトリ
フルオロメタンスルホネート、1-（4,7-ジブトキシ-1-ナフタレン）テトラヒ
ドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、N-（トリフルオロメチルスルホ
ニルオキシ）ナフチルジカルボキシルイミドが好ましく用いられる。

20

30

【0068】

感放射線性塩基発生剤の例としては、コバルトなど遷移金属錯体、オルトニトロベンジ
ルカルバメート類、 α , α -ジメチル-3,5-ジメトキシベンジルカルバメート類、ア
シルオキシイミノ類などを挙げることができる。

【0069】

遷移金属錯体の例としては、プロモペンタアンモニアコバルト過塩素酸塩、プロモペン
タメチルアミンコバルト過塩素酸塩、プロモペンタプロピルアミンコバルト過塩素酸塩、
ヘキサアンモニアコバルト過塩素酸塩、ヘキサメチルアミンコバルト過塩素酸塩、ヘキサ
プロピルアミンコバルト過塩素酸塩などが挙げられる。

40

【0070】

オルトニトロベンジルカルバメート類の例としては、[[（2-ニトロベンジル）オキ
シ]カルボニル]メチルアミン、[[（2-ニトロベンジル）オキシ]カルボニル]プロ
ピルアミン、[[（2-ニトロベンジル）オキシ]カルボニル]ヘキシルアミン、[[（
2-ニトロベンジル）オキシ]カルボニル]シクロヘキシルアミン、[[（2-ニトロベン
ジル）オキシ]カルボニル]アニリン、[[（2-ニトロベンジル）オキシ]カルボニ
ル]ピペリジン、ビス[[（2-ニトロベンジル）オキシ]カルボニル]ヘキサメチレン
ジアミン、ビス[[（2-ニトロベンジル）オキシ]カルボニル]フェニレンジアミン、
ビス[[（2-ニトロベンジル）オキシ]カルボニル]トルエンジアミン、ビス[[（2

50

ーニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ジアミノジフェニルメタン、ビス [[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ピペラジン、 [[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] メチルアミン、 [[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] プロピルアミン、 [[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキシルアミン、 [[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] シクロヘキシルアミン、 [[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] アニリン、 [[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ピペリジン、ビス [[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキサメチレンジアミン、ビス [[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] フェニレンジアミン、ビス [[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] トルエンジアミン、ビス [[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ジアミノジフェニルメタン、ビス [[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ピペラジンなどが挙げられる。

10

【0071】

α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジルカルバメート類の例としては、 [[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニル] メチルアミン、 [[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニル] プロピルアミン、 [[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキシルアミン、 [[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニル] シクロヘキシルアミン、 [[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニル] アニリン、 [[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニル] ピペリジン、ビス [[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキサメチレンジアミン、ビス [[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニル] フェニレンジアミン、ビス [[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニル] トルエンジアミン、ビス [[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニル] ジアミノジフェニルメタン、ビス [[(α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニル] ピペラジンなどが挙げられる。

20

【0072】

アシルオキシイミノ類の例としては、プロピオニルアセトフェノンオキシム、プロピオニルベンゾフェノンオキシム、プロピオニルアセトンオキシム、ブチリルアセトフェノンオキシム、ブチリルベンゾフェノンオキシム、ブチリルアセトンオキシム、アジポイルアセトフェノンオキシム、アジポイルベンゾフェノンオキシム、アジポイルアセトンオキシム、アクロイルアセトフェノンオキシム、アクロイルベンゾフェノンオキシム、アクロイルアセトンオキシムなどが挙げられる。

30

【0073】

感放射線性塩基発生剤のその他の例としては、2-ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、O-カルバモイルヒドロキシアミド及びO-カルバモイルヒドロキシアミドが特に好ましい。

【0074】

[B] 成分の感放射線性酸発生剤又は感放射線性塩基発生剤は、酸又は塩基のいずれかが使用され、1種を単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。[B] 成分の使用量は、[A] 成分100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上20質量部以下、更に好ましくは0.1質量部以上10質量部以下である。[B] 成分の使用量を0.01質量部以上20質量部以下とすることによって、放射線感度及び形成される硬化膜の密着性のバランスが良い、優れた感放射線性組成物を得ることができ、また、塗膜の形成工程において析出物の発生を防止し、塗膜形成を容易にすることが可能となる。

40

【0075】その他の任意成分

本発明の感放射線性組成物は、上記の[A]、[B]成分に加え、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、その他の任意成分として[C]界面活性剤、[D]溶媒、

50

[E] 酸拡散制御剤等を含有することができる。

【0076】

[C] 成分：界面活性剤

[C] 成分の界面活性剤は、感放射線性組成物の塗布性の改善、塗布ムラの低減、放射線照射部の現像性を改良するために添加することができる。好ましい界面活性剤の例としては、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤が挙げられる。

【0077】

ノニオン系界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン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；ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類；（メタ）アクリル酸系共重合体類等が挙げられる。（メタ）アクリル酸系共重合体類の例としては、市販されている商品名で、ポリフローNo. 57、同No. 95（共栄社化学（株）製）等を挙げることができる。

【0078】

フッ素系界面活性剤としては、例えば1, 1, 2, 2-テトラフルオロオクチル（1, 1, 2, 2-テトラフルオロプロピル）エーテル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ（1, 1, 2, 2-テトラフルオロプロピル）エーテル、ヘキサエチレングリコール（1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロペンチル）エーテル、オクタプロピレングリコールジ（1, 1, 2, 2-テトラフルオロプロピル）エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ（1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロペンチル）エーテル等のフルオロエーテル類；パーフルオロドデシルスルホン酸ナトリウム；1, 1, 2, 2, 8, 8, 9, 9, 10, 10-デカフルオロドデカン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロデカン等のフルオロアルカン類；フルオロアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム類；フルオロアルキルオキシエチレンエーテル類；フルオロアルキルアンモニウムヨージド類；フルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル類；パーフルオロアルキルポリオキシエタノール類；パーフルオロアルキルアルコキシレート類；フッ素系アルキルエステル類等を挙げることができる。

【0079】

これらのフッ素系界面活性剤の市販品としては、エフトップEF301、303、352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、172、173（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430、431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、102、103、104、105、106（旭硝子（株）製）、FTX-218（（株）ネオス製）等を挙げることができる。

【0080】

シリコン系界面活性剤の例としては、市販されている商品名で、SH200-100cs、SH28PA、SH30PA、ST89PA、SH190、SH 8400 FLUID（東レダウコーニングシリコン（株）製）、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0081】

[C] 界面活性剤を使用する場合の量は、[A] 成分100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上10質量部以下、より好ましくは0.05質量部以上5質量部以下である。[C] 界面活性剤の使用量を0.01質量部以上10質量部以下とすることによって、感放射線性組成物の塗布性を最適化することができる。

【0082】

[D] 成分：溶剤

[D] 成分の溶剤は、[A]、[B] 成分等を均一に分散させることができる。この溶剤としては、アルコール系溶剤、グリコールエーテル系溶剤、エチレングリコールアルキ

10

20

30

40

50

ルエーテルアセテート系溶剤、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル系溶剤、ジエチレングリコールジアルキルエーテル系溶剤、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル系溶剤、プロピレングリコールモノアルキルエーテル系溶剤、プロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネート系溶剤、ケトン系溶剤、ラクトン系溶媒及びエステル系溶剤よりなる群より選ばれる少なくとも1種の溶剤であることが好ましい。

【0083】

これらの溶剤の具体例としては、例えば、

アルコール系溶剤として、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール等；

グリコールエーテル系溶剤として、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等；

10

エチレングリコールアルキルエーテルアセテート系溶剤として、エチレングリコールモノブ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；

ジエチレングリコールモノアルキルエーテル系溶剤として、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等；

ジエチレングリコールジアルキルエーテル系溶剤として、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等；

ジプロピレングリコールジアルキルエーテル系溶剤として、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；

20

プロピレングリコールモノアルキルエーテル系溶剤として、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エチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等；

プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート系溶剤として、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート等；

プロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネート系溶剤として、プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオネート等；

ケトン系溶剤として、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、メチルイソアミルケトン等；

30

ラクトン系溶剤として、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン等；

エステル系溶剤（上記アセテート系溶剤及び上記プロピオネート系溶剤を除く）として酢酸エチル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシプロピオン酸メチル、2-ブトキシプロピオン酸エチル、2-ブトキシプロピオン酸プロピル、2-ブトキシプロピオン酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシ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プロピル、3-エトキシプロピオン酸ブチル、3-プロポキシプロピオン酸メチル等がそれぞれ挙げられる。

40

【0084】

これらのうち、特に、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール、ジエチ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メチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブ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、ジエチレングリコールジエチ

50

ルエーテル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、シクロヘキサノン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート等が好ましい。

【0085】

感放射線性組成物を溶液又は分散液状態として調製する場合、液中に占める溶剤以外の成分の割合は、使用目的や所望の膜厚等に応じて任意に設定することができるが、好ましくは5質量%以上50質量%以下、より好ましくは10質量%以上40質量%以下、さらに好ましくは15質量%以上35質量%以下である。

【0086】

[E] 成分：酸拡散制御剤

[E] 成分の酸拡散制御剤は、[B] 成分として感放射線性酸発生剤を用いる場合に、放射線照射によって感放射線性酸発生剤から生じた酸性活性物質の被膜中における拡散を制御し、照射領域での反応を制御する作用を有する。[B] 成分の感放射線生産発生剤とともに、このような酸拡散制御剤を添加することにより、本発明の組成物を効果的に硬化して、パターン精度を向上させることができる。

【0087】

酸拡散制御剤の種類としては、形成工程中の露光や加熱処理によって塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。このような含窒素有機化合物としては、例えば、アミン化合物、アミド基含有化合物、ウレア基含有化合物、ウレタン基含有化合物、ラクタム化合物、イミド化合物等の含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0088】

含窒素有機化合物の具体例としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；尿素等のウレア基含有化合物、N-メチルカルバミン酸-2-(1-メチルプロピル)フェニル、カルバミン酸エチル等ウレタン基含有化合物、スクシンアミド酸、3-カルバモイルプロパン酸、N,N-ジメチルテレフタルアミド酸等のアミド基含有化合物、5-メチル-2-ピロリドン、ペンタノ-4-ラクタム、5-メチル-2-ピロリジノン等のラクタム化合物、N-フェニルフタルイミド、N-ヒドロキシフタルイミド等のイミド化合物を挙げることができる。これらのうち、N-メチルカルバミン酸-2-(1-メチルプロピル)フェニル、N-フェニルフタルイミド、5-メチル-2-ピロリドンが感度とパターンニング性能の高いレベルで両立することができる点で望ましい。酸拡散制御剤の添加量は、(A) 成分100質量部に対して、0.001~10質量部の範囲内の値とすることが好ましい。なお、酸拡散制御剤は、一種単独で使用することもできるし、あるいは二種以上を混合して使用することもできる。

【0089】

硬化膜の形成

次に、上記の感放射線性組成物を用いて、基板上に硬化膜を形成する方法について説明する。当該方法は、以下の工程を含む。

【0090】

- (1) 本発明の感放射線性組成物の塗膜を基板上に形成する工程、
- (2) 工程(1)で形成した塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程、

(3) 工程(2)で放射線を照射された塗膜を現像する工程、及び

(4) 工程(3)で現像された塗膜を加熱する工程

【0091】

(1) 感放射線性組成物の塗膜を基板上に形成する工程

上記工程(1)において、基板上に本発明の感放射線性組成物の溶液又は分散液を塗布した後、好ましくは塗布面を加熱(プレバーク)することにより溶剤を除去して、塗膜を形成する。使用できる基板の例としては、ガラス、石英、シリコン、樹脂等を挙げることができる。樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリイミド、環状オレフィンの開環重合体及びその水素添加物等を挙げることができる。

10

【0092】

組成物溶液又は分散液の塗布方法としては、特に限定されず、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法(スピンコート法)、スリットダイ塗布法、バー塗布法等の適宜の方法を採用することができる。これらの塗布方法の中でも、特にスピンコート法又はスリットダイ塗布法が好ましい。プレバークの条件は、各成分の種類、配合割合等によっても異なるが、好ましくは70~120℃で1~10分間程度とすることができる。

【0093】

(2) 塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程

上記工程(2)では、形成された塗膜の少なくとも一部に露光する。この場合、塗膜の一部に露光する際には、通常、所定のパターンを有するフォトマスクを介して露光する。露光に使用される放射線としては、例えば可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等を使用できる。これらの放射線の中でも、波長が190~450nmの範囲にある放射線が好ましく、特に365nmの紫外線を含む放射線が好ましい。

20

【0094】

当該工程における露光量は、放射線の波長365nmにおける強度を、照度計(OAI model 356、OAI Optical Associates Inc. 製)により測定した値として、好ましくは100~10,000 J/m²、より好ましくは500~6,000 J/m²である。

【0095】

(3) 現像工程

上記工程(3)では、露光後の塗膜を現像することにより、不要な部分(放射線の照射部分)を除去して、所定のパターンを形成する。現像工程に使用される現像液としては、アルカリ(塩基性化合物)の水溶液が好ましい。アルカリの例としては、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、アンモニア等の無機アルカリ；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等の4級アンモニウム塩等を挙げることができる。

30

【0096】

また、このようなアルカリ水溶液には、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加して使用することもできる。アルカリ水溶液におけるアルカリの濃度は、適当な現像性を得る観点から、好ましくは0.1質量%以上5質量%以下とすることができる。現像方法としては、例えば液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法、シャワー法等の適宜の方法を利用することができる。現像時間は、感放射線性組成物の組成によって異なるが、好ましくは10~180秒間程度である。このような現像処理に続いて例えば流水洗浄を30~90秒間行った後、例えば圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることによって、所望のパターンを形成することができる。

40

【0097】

(4) 加熱工程

上記工程(4)では、ホットプレート、オーブン等の加熱装置を用い、パターンニングされた薄膜を比較的高温で加熱することによって、上記[A]成分の縮合反応を促進し、確実に硬化膜を得ることができる。当該工程における加熱温度は、例えば120~250℃

50

である。加熱時間は、加熱機器の種類により異なるが、例えば、ホットプレート上で加熱工程を行う場合には5～30分間、オープン中で加熱工程を行う場合には30～90分間とすることができる。2回以上の加熱工程を行うステップベーク法等を用いることもできる。このようにして、目的とする硬化膜に対応するパターン状薄膜を基板の表面上に形成することができる。

【0098】

硬化膜

このように形成された硬化膜は、透明性が高く、また、高い屈折率を有している。本発明の組成物から得られる硬化膜の屈折率としては、各成分の配合比等によって異なるが、1.5以上、さらには1.55以上の高い値を有している。

10

【0099】

また、このように形成された硬化膜は、保護膜、層間絶縁膜、スペーサー等として好適に用いられる。この保護膜、層間絶縁膜、スペーサーの膜厚は、好ましくは0.1～8 μm、より好ましくは0.1～6 μm、さらに好ましくは0.1～4 μmである。本発明の感放射線性組成物から形成されたこれらの保護膜、層間絶縁膜又はスペーサー等は、下記の実施例からも明らかにされるように、透明性及び密着性を備え、かつ高屈折率を有している。そのため、当該保護膜、層間絶縁膜又はスペーサーは、液晶表示素子用として好適に用いられる。

【0100】

さらに、このように形成された硬化膜は、耐熱性、密着性、電気絶縁性等に優れているため、半導体封止用材料、半導体アンダーフィル用材料、半導体保護膜用材料、半導体層間絶縁膜用材料、回路基材用材料、平坦化材料、回路基板保護用材料、エッチングレジスト用材料、めっきレジスト用材料、液晶封止用材料等として使用することができる。

20

【実施例】

【0101】

以下に合成例、実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0102】

以下の各合成例から得られた加水分解縮合体の数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)は、下記の仕様によるゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定した。

30

【0103】

装置：GPC-101（昭和電工（株）製）

カラム：GPC-KF-801、GPC-KF-802、GPC-KF-803及びGPC-KF-804（昭和電工（株）製）を結合したもの

移動相：テトラヒドロフラン

【0104】

[A] 成分の加水分解縮合体の合成例

[合成例1]

攪拌機付の容器内に、プロピレングリコールモノメチルエーテル144質量部を仕込み続いて、テトラブトキシチタン(TBT)21質量部、メチルトリメトキシシラン(MTMS)19質量部を仕込み、溶液温度が60℃になるまで加熱した。溶液温度が60℃に到達後、イオン交換水7質量部を仕込み、75℃になるまで加熱し、3時間保持した。次いで脱水剤としてオルト蟻酸メチル25質量部を加え、1時間攪拌した。さらに溶液温度を40℃にし、温度を保ちながらエバポレーションすることで、水及び加水分解縮合で発生したアルコールを除去した。以上により加水分解縮合体(A-1)を得た。得られた加水分解縮合体の数平均分子量(Mn)は2,500であり、分子量分布(Mw/Mn)は2であった。

40

【0105】

[合成例2]

50

攪拌機付の容器内に、プロピレングリコールモノメチルエーテル144質量部を仕込み続いて、テトラブトキシチタン(TBT)21質量部、フェニルトリメトキシシラン(PTMS)21質量部を仕込み、溶液温度が60℃になるまで加熱した。溶液温度が60℃に到達後、イオン交換水7質量部を仕込み、75℃になるまで加熱し、3時間保持した。次いで脱水剤としてオルト蟻酸メチル25質量部を加え、1時間攪拌した。さらに溶液温度を40℃にし、温度を保ちながらエバポレーションすることで、水及び加水分解縮合で発生したアルコールを除去した。以上により、加水分解縮合体(A-2)を得た。得られた加水分解縮合体の数平均分子量(Mn)は2,000であり、分子量分布(Mw/Mn)は2であった。

【0106】

10

[合成例3]

攪拌機付の容器内に、プロピレングリコールモノメチルエーテル144質量部を仕込み続いてテトラブトキシチタン(TBT)23質量部、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPTMS)21質量部を仕込み、溶液温度が60℃になるまで加熱した。溶液温度が60℃に到達後、イオン交換水7質量部を仕込み、75℃になるまで加熱し、3時間保持した。次いで脱水剤としてオルト蟻酸メチル25質量部を加え、1時間攪拌した。さらに溶液温度を40℃にし、温度を保ちながらエバポレーションすることで、水及び加水分解縮合で発生したアルコールを除去した。以上により、加水分解縮合体(A-3)を得た。得られた加水分解縮合体の数平均分子量(Mn)は2,500であり、分子量分布(Mw/Mn)は2であった。

20

【0107】

[合成例4]

攪拌機付の容器内に、ジアセトンアルコール144質量部を仕込み続いて、テトラブトキシチタン(TBT)16質量部、メチルトリメトキシシラン(MTMS)13質量部及びフェニルトリメトキシシラン(PTMS)11質量部を仕込み、溶液温度が60℃になるまで加熱した。溶液温度が60℃に到達後、イオン交換水7質量部を仕込み、75℃になるまで加熱し、3時間保持した。次いで脱水剤としてオルト蟻酸メチル25質量部を加え、1時間攪拌した。さらに溶液温度を40℃にし、温度を保ちながらエバポレーションすることで、水及び加水分解縮合で発生したアルコールを除去した。以上により、加水分解縮合体(A-4)を得た。得られた加水分解縮合体の数平均分子量(Mn)は2,000であり、分子量分布(Mw/Mn)は2であった。

30

【0108】

[合成例5]

攪拌機付の容器内に、プロピレングリコールモノメチルエーテル144質量部を仕込み続いて、テトラブトキシチタン(TBT)16質量部、メチルトリメトキシシラン(MTMS)13質量部、及びγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPTMS)11質量部を仕込み、溶液温度が60℃になるまで加熱した。溶液温度が60℃に到達後、イオン交換水7質量部を仕込み、75℃になるまで加熱し、3時間保持した。次いで脱水剤としてオルト蟻酸メチル25質量部を加え、1時間攪拌した。さらに溶液温度を40℃にし、温度を保ちながらエバポレーションすることで、水及び加水分解縮合で発生したアルコールを除去した。以上により、加水分解縮合体(A-5)を得た。得られた加水分解縮合体の数平均分子量(Mn)は2,000であり、分子量分布(Mw/Mn)は2であった。

40

【0109】

[合成例6]

攪拌機付の容器内に、プロピレングリコールモノメチルエーテル144質量部を仕込み続いて、テトラブトキシチタン(TBT)16質量部、メチルトリメトキシシラン(MTMS)13質量部、及びγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPTMS)5質量部、フェニルトリメトキシシラン(PTMS)6質量部を仕込み、溶液温度が60℃になるまで加熱した。溶液温度が60℃に到達後、イオン交換水7質量部を仕込み、75

50

℃になるまで加熱し、3時間保持した。次いで脱水剤としてオルト蟻酸メチル25質量部を加え、1時間攪拌した。さらに溶液温度を40℃にし、温度を保ちながらエバポレーションすることで、水及び加水分解縮合で発生したアルコールを除去した。以上により、加水分解縮合体(A-6)を得た。得られた加水分解縮合体の数平均分子量(Mn)は2,500であり、分子量分布(Mw/Mn)は2であった。

【0110】

[合成例7]

攪拌機付の容器内に、プロピレングリコールモノメチルエーテル144質量部を仕込み続いて、テトラブトキシジルコニウム(TBZ)16質量部、メチルトリメトキシシラン(MTMS)13質量部及びγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPTMS)11質量部を仕込み、溶液温度が60℃になるまで加熱した。溶液温度が60℃に到達後、イオン交換水7質量部を仕込み、75℃になるまで加熱し、3時間保持した。次いで脱水剤としてオルト蟻酸メチル25質量部を加え、1時間攪拌した。さらに溶液温度を40℃にし、温度を保ちながらエバポレーションすることで、水及び加水分解縮合で発生したアルコールを除去した。以上により、加水分解縮合体(A-7)を得た。得られた加水分解縮合体の数平均分子量(Mn)は2,000であり、分子量分布(Mw/Mn)は2であった。

【0111】

[合成例8]

攪拌機付の容器内に、プロピレングリコールモノメチルエーテル144質量部を仕込み続いて、テトラブトキシジルコニウム(TBZ)16質量部、メチルトリメトキシシラン(MTMS)13質量部及びテトラメトキシシラン(TMOS)11質量部を仕込み、溶液温度が60℃になるまで加熱した。溶液温度が60℃に到達後、イオン交換水7質量部を仕込み、75℃になるまで加熱し、3時間保持した。次いで脱水剤としてオルト蟻酸メチル25質量部を加え、1時間攪拌した。さらに溶液温度を40℃にし、温度を保ちながらエバポレーションすることで、水及び加水分解縮合で発生したアルコールを除去した。以上により、加水分解縮合体(A-8)を得た。得られた加水分解縮合体の数平均分子量(Mn)は2,500であり、分子量分布(Mw/Mn)は2であった。

【0112】

[比較合成例1]

攪拌機付の容器内に、プロピレングリコールモノメチルエーテル144質量部を仕込み続いて、フェニルトリメトキシシラン(PTMS)16質量部、メチルトリメトキシシラン(MTMS)13質量部及びγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPTMS)11質量部を仕込み、溶液温度が60℃になるまで加熱した。溶液温度が60℃に到達後、イオン交換水7質量部を仕込み、75℃になるまで加熱し、3時間保持した。次いで脱水剤としてオルト蟻酸メチル25質量部を加え、1時間攪拌した。さらに溶液温度を40℃にし、温度を保ちながらエバポレーションすることで、水及び加水分解縮合で発生したメタノールを除去した。以上により加水分解縮合体(A'-1)を得た。得られた加水分解縮合体の数平均分子量(Mn)は3,000であり、分子量分布(Mw/Mn)は2であった。

【0113】

感放射線性組成物の調製

[実施例1]

[A]成分として合成例1で得られた加水分解縮合体(A-1)を含む溶液(加水分解縮合体(A-1)100質量部(固形分)に相当する量)に、[B]成分として、(B-1)1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート6質量部、[C]成分として、シリコン系界面活性剤であるSH8400FLUID(東レダウコーニングシリコン(株)製)0.3質量部、[D]成分の溶剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテルを加え、感放射線性組成物を調製した。

【0114】

〔実施例2～11及び比較例1～2〕

〔A〕～〔C〕成分の種類及び量を表1に記載の通りとした以外は、実施例1と同様にして感放射線性組成物を調製した。なお、表1中〔B〕成分の（B-2）はN-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ナフチルジカルボキシルイミド、（B-3）は2-ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメートである。また、〔D〕成分の溶剤としては、いずれも実施例1と同様にプロピレングリコールモノメチルエーテルを用いた。任意成分の〔E〕成分の（E-1）はN-メチルカルバミン酸-2-（1-メチルプロピル）フェニルである。

【0115】

物性評価

上記のように調製した感放射線性組成物を使用し、以下のように当該組成物、硬化膜としての各種の特性を評価した。結果を表1に示す。

【0116】

〔感放射線樹脂組成物の塗布性の評価〕

シリコン基板上に、調製した組成物溶液を、スピンナーを用いて塗布した後、ホットプレート上で100℃にて2分間プレバークして塗膜を形成し、シリコン基板上からの膜厚が4μmの膜を形成した。

【0117】

膜表面をナトリウムランプにて照らし、目視にて塗布膜面を確認した。筋状ムラ、モヤムラ（雲状のムラ）がはっきりと確認できた場合は×、僅かに確認できた場合は△、殆ど確認できなかった場合は○と表記する。結果を表1に示す。

【0118】

〔感放射線性組成物の放射線感度とパターンニング性の評価〕

上記にて得られた塗膜に対し、キャノン（株）製PLA-501F露光機（超高圧水銀ランプ）を用い、6.0μmのライン・アンド・スペース（1対1）のパターンを有するマスクを介して露光時間を変化させて露光を行った後、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて25℃、80秒間、液盛り法で現像した。次いで、超純水で1分間流水洗浄を行い、乾燥させてシリコン基板上にパターンを形成した。このとき、スペース線幅（底部）が6.0μmとなるのに必要な最小露光量を測定した。この最小露光量を放射線感度として表1に示す。最小露光量が800J/m²以下の時、感度は良好であると言える。

【0119】

また、パターンを形成後、露光部分がパターン形成されていれば、ネガ型であり、未露光部分がパターン形成されていれば、ポジ型と判断できる。また、パターンが明瞭に形成された場合を○、やや不明瞭なものを△、不明瞭なものを×としてパターンニング性を評価した。

【0120】

〔硬化膜の光線透過率（透明性）の評価〕

上記「放射線感度の評価」においてシリコン基板の代わりにガラス基板（「コーニング7059」（コーニング社製））を用いたこと以外は同様にして、ガラス基板上に塗膜を形成した。その後、クリーンオープン内にて220℃で1時間加熱することにより硬化膜を得た。この硬化膜が形成されたガラス基板の光線透過率を、分光光度計「150-20型ダブルビーム」（（株）日立製作所製）を用いて400～800nmの範囲の波長で測定した。そのときの最低光線透過率の値を表1に示す。最低光線透過率が95%以上の時光線透過率は良好であると言える。なお、光線透過率の評価においては、形成する膜のパターンニングは不要のため、現像工程を省略し、塗膜形成工程、放射線照射工程及び加熱工程のみ行い評価に供した。

【0121】

〔硬化膜の屈折率の評価〕

アッペ屈折計を用いて、上記「硬化膜の光線透過率（透明性）の評価」の方法によって得られた硬化膜の25℃、633nmの光線における屈折率を測定した。

【0122】

〔硬化膜のITO（インジウムスズ酸化物）基板への密着性の評価〕

ITO付基板を用いた以外は、「光線透過率の評価」と同様に硬化膜を形成し、プレッシャークッカー試験（120℃、湿度100%、4時間）を行った。その後、JIS K-5400-1990の8.5.3付着性碁盤目テープ法を行い、碁盤目100個中で残った碁盤目の数を求め、保護膜のITO密着性を評価した。碁盤目100個中で残った碁盤目の数が80個以下の場合ITO密着性は不良と言える。

【0123】

【表 1】

<組 成>	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2
(A-1) TBT/MTMS	100.00	-	-	-	-	-	-	100.00	50.00	100.00	-	-	100.00
(A-2) TBT/PTMS	-	100.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(A-3) TBT/GPTMS	-	-	100.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(A-4) TBT/MTMS/PTMS	-	-	-	100.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(A-5) TBT/MTMS/GPTMS	-	-	-	-	100.00	-	-	-	-	-	-	-	-
(A-6) TBT/MTMS/PTMS/GPTMS	-	-	-	-	-	100.00	-	-	-	-	-	-	-
(A-7) TBZ/MTMS/GPTMS	-	-	-	-	-	-	100.00	-	-	-	-	-	-
(A-8) TBZ/MTMS/TMOS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100.00	-	-
(A') (A'-1) PTMS/MTMS/GPTMS	-	-	-	-	-	-	-	-	50.00	-	-	100.00	-
(B-1) 光酸発生剤	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	-	-	6.00	6.00	-	6.00	-
(B-2) 光酸発生剤	-	-	-	-	-	-	6.00	-	-	-	6.00	-	-
(B-3) 光塩基発生剤	-	-	-	-	-	-	-	6.00	-	-	-	-	-
(C-1) 界面活性剤	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
(E-1) 酸拡散抑制剤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.10	-	-	-
<硬化物の特性>													
塗布性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
感度 (J/m ²)	800	700	800	800	700	800	800	800	700	800	800	900	-
パターンニング性	○ ボジ型	○ ボジ型	○ ボジ型	○ ボジ型	○ ボジ型	○ ボジ型	○ ボジ型	○ ボジ型	○ ボジ型	○ ボジ型	○ ボジ型	○ ボジ型	×
光線透過率(%)	98	97	98	97	98	98	98	97	98	98	98	98	98
屈折率(633nm)	1.55	1.65	1.55	1.57	1.55	1.58	1.58	1.55	1.52	1.55	1.58	1.48	1.54
密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	-

【0124】

表1の結果から明らかなように、[A]成分及び[B]成分を含む実施例1～11の感

10

20

30

40

50

放射線性組成物は、塗布性、放射線感度及びパターンニング性に優れ、これらの組成物から形成された硬化膜は、高い透明性、屈折性及び密着性を有していた。特に、〔A〕成分の代わりにシロキサンポリマーを用いた比較例 1 と比較して、実施例 1 ～ 11 の感放射線性組成物から得られた硬化膜は、高い屈折率を有し、比較例 1 と異なるポジ型のパターンニング性を有していた。なお、〔E〕成分の酸拡散抑制剤を配合した実施例 10 は、実施例 1 と比較して、さらに明瞭なパターンが形成された。

【産業上の利用可能性】

【0125】

本発明の感放射線性組成物は、上述のように、高い塗布性、放射線感度及びパターンニング性を有し、得られた硬化膜は高い透明性及び密着性に加え、高い屈折率を備えている。従って、本発明の感放射線性組成物から得られる硬化膜は、液晶表示素子用の保護膜、層間絶縁膜、スペーサー等として用いることができる。また、本発明の感放射線性組成物から得られる硬化膜は、耐熱性及び電気絶縁性に優れているため、半導体封止用材料、半導体アンダーフィル用材料、半導体保護膜用材料、半導体層間絶縁膜用材料、回路基材用材料、平坦化材料、回路基板保護用材料、エッチングレジスト用材料、めっきレジスト用材料、液晶封止用材料等として使用することができる。

フロントページの続き

- (74)代理人 100150027
弁理士 加藤 早苗
- (72)発明者 鈴木 康伸
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 上田 二郎
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 一戸 大吾
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 高瀬 英明
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 倉本 勝利

- (56)参考文献 特開平03-260653 (JP, A)
特開2003-043682 (JP, A)
特開2009-126940 (JP, A)
特開2008-116747 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F7/004-7/06 ; 7/075-7/115 ;
7/16-7/18