

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年3月5日 (05.03.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/028360 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/023 (2006.01) G02F 1/1333 (2006.01)
C08F 299/00 (2006.01) G03F 7/075 (2006.01)
C08G 77/14 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/064776

(22) 国際出願日: 2008年8月20日 (20.08.2008)

(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2007-217984 2007年8月24日 (24.08.2007) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666
東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 妹尾 将秀 (SENOO, Masahide) [JP/JP]; 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 岡沢 徹 (OKAZAWA, Toru) [JP/JP]; 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 諏訪 充史 (SUWA, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).

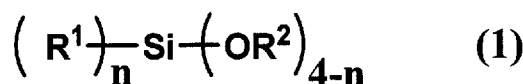
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: PHOTSENSITIVE COMPOSITION, CURED FILM FORMED THEREFROM, AND DEVICE HAVING CURED FILM

(54) 発明の名称: 感光性組成物、それから形成された硬化膜、および硬化膜を有する素子



more organosilanes represented by the following general formula (1). (In the formula, R^1 represents a hydrogen, an alkyl group having 1-10 carbon atoms, an alkenyl group having 2-10 carbon atoms or an aryl group having 6-15 carbon atoms, and a plurality of R^1 's may be the same as or different from each other; R^2 represents a hydrogen, an alkyl group having 1-6 carbon atoms, an acyl group having 2-6 carbon atoms, or an aryl group having 6-15 carbon atoms, and a plurality of R^2 's may be the same as or different from each other; and n represents an integer of 0-3.) The photosensitive composition enables to obtain a cured film which has high heat resistance and high transparency, while exhibiting good adhesion to a substrate. This photosensitive composition is used for forming a planarization film for TFT substrates, an interlayer insulating film, or a core or cladding material for optical waveguides.

(57) Abstract: Disclosed is a photosensitive composition containing a polysiloxane (a), an acrylic resin (b), a quinonediazide compound (c) and a solvent (d). In this photosensitive composition, the mixing ratio between the polysiloxane (a) and the acrylic resin (b), namely polysiloxane/acrylic resin is from 80/20 to 20/80 in weight ratio, and the polysiloxane (a) is synthesized by reacting one or

(57) 要約: 本発明は、(a) ポリシロキサン、(b) アクリル樹脂、(c) キノンジアジド化合物、(d) 溶剤を含有する感光性組成物であって、(a) ポリシロキサンと(b) アクリル樹脂の混合比率が重量比で、ポリシロキサン/アクリル樹脂=80/20~20/80であり、かつ(a) ポリシロキサンが、一般式(1)で表されるオルガノシランの1種以上を反応させることによって合成されるポリシロキサンである感光性組成物である。(式中、 R^1 は水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数6~15のアリール基のいずれかを表し、複数の R^1 はそれぞれ同じでも異なってもよい。 R^2 は水素、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアシル基、炭素数6~15のアリール基のいずれかを表し、複数の R^2 はそれぞれ同じでも異なってもよい。 n は0から3の整数を表す。) 本発明により、高耐熱性、高透明性の特性を有し、かつ基板との密着性が良好な硬化膜を得ることができ、TFT基板用平坦化膜、層間絶縁膜、あるいは光導波路のコアやクラッド材の形成に用いられる感光性組成物を提供できる。

WO 2009/028360 A1

明 細 書

感光性組成物、それから形成された硬化膜、および硬化膜を有する素子
技術分野

[0001] 本発明は、液晶表示素子や有機EL表示素子などの薄膜トランジスタ(TFT)基板用平坦化膜、半導体素子の層間絶縁膜、あるいは光導波路のコアやクラッド材を形成するための感光性組成物、それから形成された硬化膜、およびその硬化膜を有する素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶ディスプレイや有機ELディスプレイなどにおいて、さらなる高精細、高解像度を実現する方法として、表示装置の開口率を上げる方法が知られている(特許文献1参照)。これは、透明な平坦化膜をTFT基板の上部に保護膜として設けることによって、データラインと画素電極をオーバーラップさせることを可能とし、従来技術に比べて開口率を上げる方法である。

[0003] このようなTFT基板用平坦化膜の材料としては、高耐熱性、高透明性の特性を有し、かつTFT基板電極とITO電極をつなぐため50 μ m～数 μ m程度のホールパターン形成をする必要があり、一般的にポジ型感光性材料が用いられる。代表的な材料としては、アクリル樹脂にキノンジアジド化合物を組み合わせた材料(特許文献2、3参照)が知られているが、これらの材料は耐熱性が不十分であり、基板の高温処理により硬化膜は着色して透明性が低下するという問題がある。

また、高耐熱性、高透明性の特性を有する別の材料としては、ポリシロキサンが知られており、これにポジ型の感光性を付与するためにキノンジアジド化合物を組み合わせた材料(特許文献4参照)が知られている。この材料は透明性が高く、基板の高温処理によっても透明性は低下すること無く、高透明の硬化膜を得ることができる。しかしながら、この材料は基板との密着性が低く、前述のアクリル樹脂からなる材料においても、基板との密着性は十分ではないという問題がある。

また、ポリシロキサンとアクリル樹脂とを併用した系として、ポリシロキサン、(メタ)アクリル系重合体、および潜在性酸触媒から成る材料(特許文献5参照)、酸分解基を有

する有機基を含有するポリシロキサン、珪素含有基を含有するアクリル樹脂、および酸発生剤から成る材料(特許文献6参照)が知られている。しかしながら、これらの材料における潜在性酸触媒や酸発生剤としてキノンジアジド化合物を用いると、ポリシロキサンやアクリル樹脂と、キノンジアジド化合物との相溶性が悪いため塗布膜の白化が起こり、高透明な膜は得られない。また、撥水性シロキサン樹脂、アクリル樹脂、およびキノンジアジド化合物から成る材料(特許文献7参照)も知られているが、膜表面の撥水性が高いために、シール剤との密着性が低いという問題があった。

特許文献1:特開平9-152625号公報(請求項1)

特許文献2:特開2001-281853号公報(請求項1)

特許文献3:特開2001-281861号公報(請求項1)

特許文献4:特開2006-178436号公報(請求項1)

特許文献5:特開2001-55554号公報(請求項6)

特許文献6:特開2005-221714号公報(請求項7)

特許文献7:特開2004-4733号公報(請求項1)

発明の開示

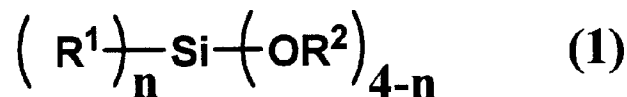
発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明は、上述のような事情に基づいてなされたものであり、高耐熱性、高透明性の特性を有し、かつ基板との密着性が良好な硬化膜を得ることができる感光性組成物を提供する。また、本発明の別の目的は、上記の感光性組成物から形成されたTF-T基板用平坦化膜、層間絶縁膜、コアやクラッド材などの硬化膜、およびその硬化膜を有する表示素子、半導体素子、光導波路などの素子を提供する。

課題を解決するための手段

- [0005] すなわち本発明は、(a)ポリシロキサン、(b)アクリル樹脂、(c)キノンジアジド化合物、(d)溶剤を含有する感光性組成物であって、(a)ポリシロキサン／(b)アクリル樹脂の混合比率が、重量比で20／80以上80／20以下であり、かつ(a)ポリシロキサンが、一般式(1)で表されるオルガノシランの1種以上を反応させて合成されるポリシロキサンである感光性組成物。

- [0006] [化1]



[0007] (式中、 R^1 は水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数6～15のアリール基のいずれかを表し、複数の R^1 はそれぞれ同じでも異なってもよい。 R^2 は水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアシル基、炭素数6～15のアリール基のいずれかを表し、複数の R^2 はそれぞれ同じでも異なってもよい。 n は0から3の整数を表す。)

発明の効果

[0008] 本発明の感光性組成物によれば、高耐熱性、高透明性の特性を有し、かつ基板との密着性が良好な硬化膜を得ることができる。また、得られた硬化膜は、TFT基板用平坦化膜や層間絶縁膜として好適に用いることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 本発明の感光性組成物は、(a)ポリシロキサン、(b)アクリル樹脂、(c)キノンジアジド化合物、(d)溶剤を含有する感光性組成物である。

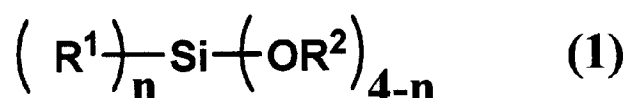
[0010] ポリシロキサンは基板との密着性が低いという問題がある。これは、以下の理由によると考えられる。すなわち、ポリシロキサン中のシラノール基と基板表面の水酸基とが熱硬化時に反応し化学結合を形成する。しかし、ポリシロキサンの伸縮性が低いために、外力がかかると硬化膜と基板との界面に力が集中してしまい剥がれやすくなるためである。一方、アクリル樹脂は伸縮性が高いために、外力がかかっても硬化膜が伸びることにより力が軽減される。そのため、基板との密着性は比較的良好である。しかしながら、基板と硬化膜との間に化学結合が形成されないために、密着性は十分ではない。

[0011] これに対して、ポリシロキサンとアクリル樹脂とを併用することにより、基板と膜との間に化学結合が形成し、かつ膜の伸縮性が高くなることにより、基板との密着性は向上する。ただし、ポリシロキサンとアクリル樹脂は相溶性が悪く相分離しやすい。そのため、膜が白濁し高透明な硬化膜が得られないことが多い。そこで相分離が起きないように、最適なポリシロキサンとアクリル樹脂を選択する必要がある。

[0012] 本発明の感光性組成物において、(a)ポリシロキサンと(b)アクリル樹脂の混合比率は重量比で、ポリシロキサン／アクリル樹脂が、20／80以上80／20以下であり、さらに好ましくは、ポリシロキサン／アクリル樹脂＝75／25～30／70である。アクリル樹脂が20％より少ないと、基板と硬化膜との密着性向上の効果が十分に得られない。一方、ポリシロキサンが20％より少ないと、基板と硬化膜との密着性向上の効果が十分に得られなく、かつ硬化膜の透過率も低くなってしまう。

[0013] 本発明の感光性組成物は、(a)ポリシロキサンを含有し、本発明で用いるポリシロキサンは、一般式(1)で表されるオルガノシランの1種以上を反応させることによって合成されるポリシロキサンである。

[0014] [化2]



[0015] (式中、 R^1 は水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数6～15のアリール基のいずれかを表し、複数の R^1 はそれぞれ同じでも異なってもよい。 R^2 は水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアシル基、炭素数6～15のアリール基のいずれかを表し、複数の R^2 はそれぞれ同じでも異なってもよい。 n は0から3の整数を表す。)

一般式(1)で表されるオルガノシランにおいて、 R^1 は、水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数6～15のアリール基のいずれかを表し、複数の R^1 はそれぞれ同じでも異なってもよい。また、これらのアルキル基、アルケニル基、アリール基はいずれも無置換体、置換体のどちらでもよく、組成物の特性に応じて選択できる。

[0016] アルキル基の具体例としては、以下の基が挙げられる。すなわち、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-デシル基、トリフルオロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、3-グリシドキシプロピル基、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、[(3-エチルー3-オキセタニル)メトキシ]プロピル基、3-アミノプロピル基、3-メルカプトプロピル基、3-イソシアネートプロピル基等である。

[0017] アルケニル基の具体例としては、以下の基が挙げられる。すなわち、ビニル基、3-アクリロキシプロピル基、3-メタクリロキシプロピル基が挙げられる。アリール基の具体例としては、フェニル基、トリル基、p-ヒドロキシフェニル基、1-(p-ヒドロキシフェニル)エチル基、2-(p-ヒドロキシフェニル)エチル基、4-ヒドロキシ-5-(p-ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ)ペンチル基、ナフチル基等である。

[0018] 一般式(1)の R^2 は水素、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアシル基、炭素数6~15のアリール基のいずれかを表し、複数の R^2 はそれぞれ同じでも異なってもよい。また、これらのアルキル基、アシル基、アリール基はいずれも無置換体、置換体のどちらでもよく、組成物の特性に応じて選択できる。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基が挙げられる。アシル基の具体例としては、アセチル基が挙げられる。アリール基の具体例としては、フェニル基が挙げられる。

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

[0019] 一般式(1)で表されるオルガノシランの具体例としては、以下のオルガノシランが挙げられる。すなわち、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラフェノキシシランなどの4官能性シラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリn-ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリn-ブトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、p-ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、1-(p-ヒドロキシフェニル)エチルトリメトキシシラン、2-(p-ヒドロキシフェニル)エチルトリメトキシシラン、4-ヒドロキシ-5-(p-ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ)

ペンチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、[(3-エチル-3-オキセタニル)メキシ]プロピルトリメトキシシラン、[(3-エチル-3-オキセタニル)メキシ]プロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸などの3官能性シラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジn-ブチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジエトキシシランなどの2官能性シラン、トリメチルメトキシシラン、トリn-ブチルエトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)ジメチルメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)ジメチルエトキシシランなどの1官能性シラン等である。なお、これらのオルガノシランは単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらのオルガノシランの中でも、硬化膜の耐クラック性と硬度の点から3官能性シランが好ましく用いられる。

[0020] また、本発明で用いるポリシロキサンの態様として、前述の一般式(1)で表されるオルガノシランの1種以上と、シリカ粒子を反応させることによって合成されるポリシロキサンを用いても良い。シリカ粒子を反応させることで、パターン解像度が向上する。これは、ポリシロキサン中にシリカ粒子が組み込まれることで、膜のガラス転移温度が高くなり熱硬化時のパターンだれが抑えられるためと考えられる。

[0021] シリカ粒子の数平均粒子径は、好ましくは2nm～200nmであり、さらに好ましくは5nm～70nmである。2nmより小さいとパターン解像度の向上効果が十分ではなく、200nmより大きいと硬化膜が光散乱し透明性が低下する。ここで、シリカ粒子の数平均粒子径は、比表面積法換算値を用いる場合には、シリカ粒子を乾燥後、焼成し、得られた粒子の比表面積を測定した後に、粒子を球と仮定して比表面積から粒子径を求め、数平均として平均粒子径を求める。用いる機器は特に限定されないが、アサップ2020(商品名、Micromeritics社製)などを用いることができる。

[0022] シリカ粒子の具体例としては、以下の粒子が挙げられる。すなわち、イソプロパノールを分散媒とした粒子径12nmのIPA-ST、メチルイソブチルケトンを分散媒とした粒子径12nmのMIBK-ST、イソプロパノールを分散媒とした粒子径45nmのIPA-ST-L、イソプロパノールを分散媒とした粒子径100nmのIPA-ST-ZL、プロピレングリコールモノメチルエーテルを分散媒とした粒子径15nmのPGM-ST(以上商品名、日産化学工業(株)製)、 γ -ブチロラクトンを分散媒とした粒子径12nmのオスカル101、 γ -ブチロラクトンを分散媒とした粒子径60nmのオスカル105、ジアセトンアルコールを分散媒とした粒子径120nmのオスカル106、分散溶液が水である粒子径5~80nmのカタロイド-S(以上商品名、触媒化成工業(株)製)、プロピレングリコールモノメチルエーテルを分散媒とした粒子径16nmのクォートロンPL-2L-PGME、 γ -ブチロラクトンを分散媒とした粒子径17nmのクォートロンPL-2L-BL、ジアセトンアルコールを分散媒とした粒子径17nmのクォートロンPL-2L-DAA、分散溶液が水である粒子径18~20nmのクォートロンPL-2L、GP-2L(以上商品名、扶桑化学工業(株)製)、粒子径が100nmであるシリカ(SiO_2)SG-SO100(商品名、共立マテリアル(株)製)、粒子径が5~50nmであるレオロシール(商品名、(株)トクヤマ製)等である。また、これらのシリカ粒子は単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0023] シリカ粒子を用いる場合の混合比率は特に制限されないが、Si原子モル数でポリマー全体のSi原子モル数に対して50%以下が好ましい。シリカ粒子が50%より多いと、ポリシロキサンとキノンジアジド化合物との相溶性が悪くなり、硬化膜の透明性が低下する。なお、ポリマー全体のSi原子モル数に対するシリカ粒子のSi原子モル比はIRにおいてSi-C結合由来のピークとSi-O結合由来のピークの積分比から求めることができる。ピークの重なりが多く求められない場合は、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、IR、TOF-MSなどにより粒子以外のモノマーの構造を決定し、さらに元素分析法において発生する気体と残存する灰(すべて SiO_2 と仮定する)の割合から求めることができる。

[0024] また、本発明で用いるポリシロキサンにおいて、アクリル樹脂との相溶性を向上し、相分離することなく均一な硬化膜を形成させることが重要である。そのため、ポリシロ

キサン中にあるフェニル基の含有率はSi原子に対して30モル%以上が好ましく、さらに好ましくは40モル%以上である。フェニル基の含有率が30モル%より少ないと、ポリシロキサンとアクリル樹脂が塗布、乾燥、熱硬化中などにおいて、相分離を引き起こし、膜が白濁してしまい、硬化膜の透過率が低下する。また、フェニル基の含有率の上限値としては、70モル%以下であることが好ましい。フェニル基の含有率が70モル%より多いと、熱硬化時の架橋が十分に起こらずに硬化膜の耐薬品性が低下してしまう。フェニル基の含有率は、例えば、ポリシロキサンの ^{29}Si -NMRを測定し、そのフェニル基が結合したSiのピーク面積とフェニル基が結合していないSiのピーク面積の比から求めることができる。

[0025] また、本発明で用いるポリシロキサンにおいて、さらにアクリル樹脂との相溶性を向上させることが重要である。そのため、エポキシ基を含有するオルガノシランを共重合したポリシロキサンを用いることが好ましい。エポキシ基を含有するオルガノシランを共重合することによって、重合により得られたポリシロキサンは、エポキシ基、もしくはエポキシ基が加水分解されたアルコール性水酸基を含有する。これらの基がアクリル樹脂中のカルボニル部位と相互作用することによって、ポリシロキサンとアクリル樹脂との相溶性が向上する。エポキシ基を含有するオルガノシランの共重合比率は1～20モル%が好ましく、さらに好ましくは、3～15モル%である。エポキシ基の共重合比率が1モル%より少ないと、相溶性向上の効果が十分見られず、20モル%より多いと、ポリシロキサンの親水性が高くなるために、現像時の未露光部の膜減りが大きくなり、硬化膜の膜均一性が悪くなる。

[0026] エポキシ基を含有するオルガノシランの好ましい具体例は以下のとおりである。すなわち、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン等である。なお、これらのオルガノシランは単独で使用しても、2種以上を組み合わせで使用してもよい。これらのオルガノシランの中でも、硬化膜の耐クラック性と硬度の点から3官

能性シランが好ましく用いられる。

[0027] また、本発明で用いるポリシロキサンは重量平均分子量(Mw)は特に制限されないが、好ましくはGPC(ゲルパーミネーションクロマトグラフィ)で測定されるポリスチレン換算で1000～100000、さらに好ましくは2000～50000である。Mwが1000より小さいと塗膜性が悪くなり、100000より大きいとパターン形成時の現像液に対する溶解性が悪くなる。

[0028] 本発明におけるポリシロキサンは、一般式(1)で表されるオルガノシランなどのモノマーを加水分解および部分縮合させることにより合成される。加水分解および部分縮合には一般的な方法を用いることができる。例えば、混合物に溶媒、水、必要に応じて触媒を添加し、50～150℃で0.5～100時間程度加熱攪拌する。なお、攪拌中、必要に応じて、蒸留によって加水分解副生物(メタノールなどのアルコール)や縮合副生物(水)の留去を行ってもよい。

[0029] 上記の反応溶媒としては特に制限は無いが、通常は後述する(d)溶剤と同様のものが用いられる。溶媒の添加量はオルガノシランなどのモノマー100重量部に対して10～1000重量部が好ましい。また加水分解反応に用いる水の添加量は、加水分解性基1モルに対して0.5～2モルが好ましい。

[0030] 必要に応じて添加される触媒に特に制限はないが、酸触媒、塩基触媒が好ましく用いられる。酸触媒の具体例としては塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、多価カルボン酸あるいはその無水物、イオン交換樹脂が挙げられる。塩基触媒の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。すなわち、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アミノ基を有するアルコキシシラン、イオン交換樹脂等である。触媒の添加量はオルガノシランなどのモノマー100重量部に対して0.01～10重量部が好ましい。

[0031] また、組成物の貯蔵安定性の観点から、加水分解、部分縮合後のポリシロキサン溶液には触媒が含まれないことが好ましい。そのため、必要に応じて触媒の除去を行うことができる。除去方法としては特に制限は無いが、好ましくは水洗浄、および／また

はイオン交換樹脂の処理が挙げられる。水洗浄とは、ポリシロキサン溶液を適当な疎水性溶剤で希釈した後、水で数回洗浄して得られた有機層をエバポレーターで濃縮する方法である。イオン交換樹脂での処理とは、ポリシロキサン溶液を適当なイオン交換樹脂に接触させる方法である。

[0032] 本発明の感光性組成物は、(b)アクリル樹脂を含有する。アクリル樹脂に特に制限は無いが、好ましくは不飽和カルボン酸の重合体が挙げられる。不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。これらは単独で用いても良いが、他の共重合可能なエチレン性不飽和化合物と組み合わせて用いても良い。共重合可能なエチレン性不飽和化合物の例としては、以下の化合物が挙げられる。すなわち、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸sec-ブチル、メタクリル酸sec-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、アクリル酸n-ペンチル、メタクリル酸n-ペンチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、スチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン-8-イルアクリレート、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレート等である。

[0033] また、本発明で用いるアクリル樹脂の重量平均分子量(Mw)に特に制限は無いが、好ましくはGPCで測定されるポリスチレン換算で5000~50000、さらに好ましくは8000~35000である。Mwが5000より小さいと、熱硬化時にパターンだれが起こり解像度が低下する。一方、Mwが50000より大きいと、ポリシロキサンとアクリル樹脂が相分離し膜が白濁してしまい、硬化膜の透過率が低下する。

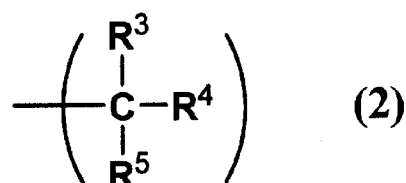
[0034] また、本発明で用いるアクリル樹脂は、アルカリ可溶性であることが好ましい。アクリル樹脂の酸価は好ましくは50~150mgKOH/g、さらに好ましくは70~130mgKOH/gである。樹脂酸価が50mgKOH/gより小さいと、現像時に溶け残りが発生し

やすくなってしまう。一方、酸価が150mgKOH/gより大きいと、現像時に未露光部の膜減りが大きくなってしまう。

[0035] また、本発明で用いるアクリル樹脂は、側鎖にエチレン性不飽和基が付加したアクリル樹脂であることが好ましい。側鎖にエチレン性不飽和基が付加されることによって、熱硬化時にアクリル樹脂の架橋が起こり、硬化膜の耐薬品性が向上する。好ましい不飽和当量の範囲としては、500～1500である。不飽和当量が500より小さいと、熱硬化時のアクリル樹脂の架橋密度が高くなり過ぎて、硬化膜にクラックが入りやすくなる。また、不飽和当量が1500より大きいと、熱硬化時のアクリル樹脂の架橋が不十分となる。そのため、硬化膜の耐薬品性の向上効果が十分に見られない。エチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基等がある。アクリル樹脂の側鎖にエチレン性不飽和基を付加させる方法としては、水酸基、アミノ基、グリシジル基などの官能基とエチレン性不飽和基とを含有する化合物を用いて、この官能基をアクリル樹脂中のカルボニル基に反応させる方法が挙げられる。ここでいう水酸基、アミノ基、グリシジル基などの官能基とエチレン性不飽和基とを含有する化合物としては、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-アミノエチル、メタクリル酸2-アミノエチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどが挙げられる。

[0036] 本発明の感光性組成物は、(c)キノンジアジド化合物を含有する。キノンジアジド化合物を含有する感光性組成物は、露光部が現像液で除去されるポジ型を形成する。用いるキノンジアジド化合物に特に制限は無いが、好ましくはフェノール性水酸基を有する化合物にナフトキノンジアジドスルホン酸がエステル結合した化合物である。当該化合物のフェノール性水酸基のオルト位、およびパラ位がそれぞれ独立して水素、もしくは一般式(2)で表される置換基のいずれかである化合物が好ましく用いられる。

[0037] [化3]



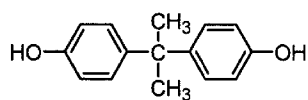
[0038] (式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基、カルボキシ基、フェニル基、置換フェニル基のいずれかを表す。また、 R^3 、 R^4 、 R^5 で環を形成してもよい。)

一般式(2)で表される置換基において、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基、カルボキシ基、フェニル基、置換フェニル基のいずれかを表す。アルキル基は無置換体、置換体のどちらでもよく、組成物の特性に応じて選択できる。アルキル基の具体例としては、以下の基が挙げられる。すなわち、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、トリフルオロメチル基、2-カルボキシエチル基等である。また、フェニル基に置換する置換基としては、水酸基が挙げられる。また、 R^3 、 R^4 、 R^5 で環を形成してもよく、具体例としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、アダマンタン環、フルオレン環が挙げられる。

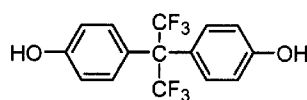
[0039] フェノール性水酸基のオルト位、およびパラ位が上記以外、例えばメチル基の場合、熱硬化によって酸化分解が起こり、硬化膜が着色して無色透明性が低下する。なお、これらのキノンジアジド化合物は、フェノール性水酸基を有する化合物と、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドとの公知のエステル化反応により合成することができる。

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

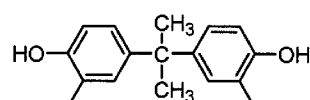
[0040] [化4]



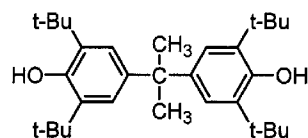
Bisphenol A



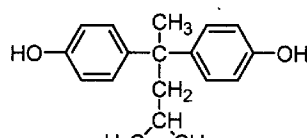
BisP-AF



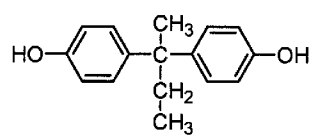
BisOTBP-A



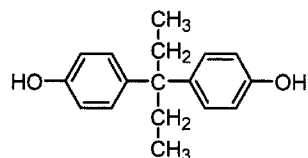
Bis26B-A



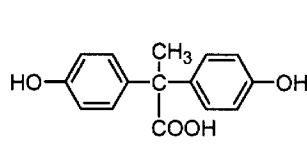
BisP-MIBK



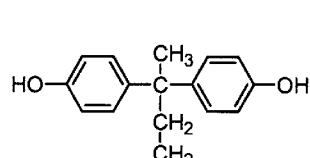
BisP-B



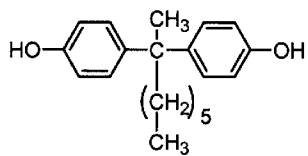
BisP-DEK



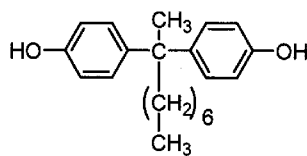
BisP-PR



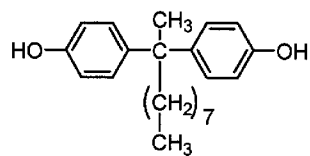
BisP-LV



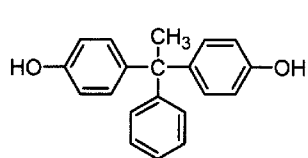
BisP-OT



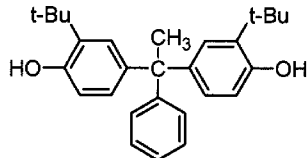
BisP-NO



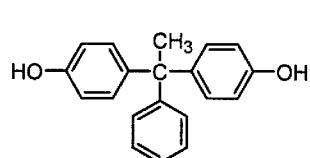
BisP-DE



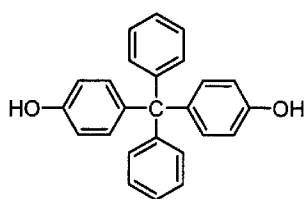
BisP-AP



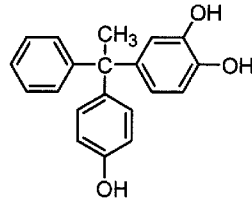
BisOTBP-AP



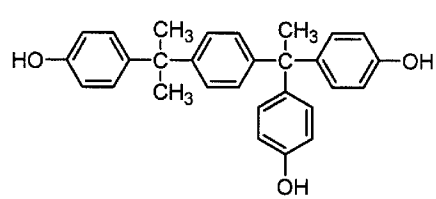
TrisP-HAP



BisP-DP

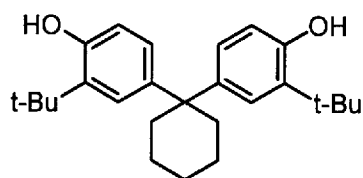


Phcc-AP

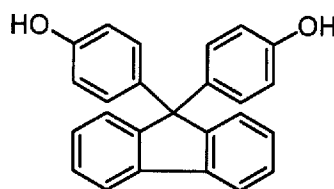


TrisP-PA

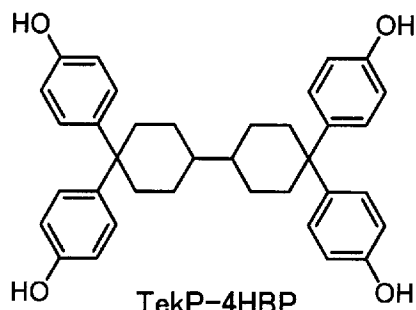
[0041] [化5]



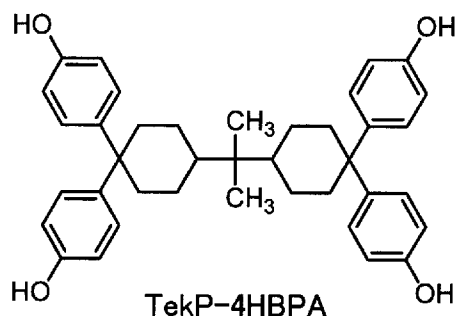
BisOTBP-Z



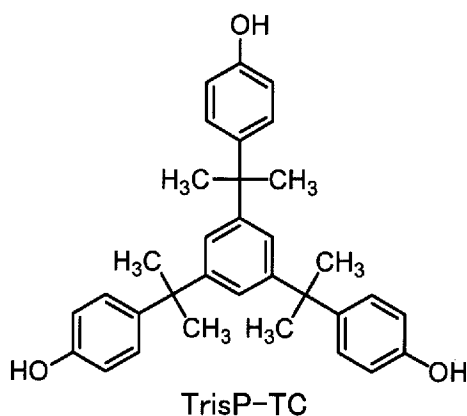
BisP-FL



TekP-4HBP



TekP-4HBPA



TrisP-TC

[0042] ナフトキノンジアジドスルホン酸としては、4-ナフトキノンジアジドスルホン酸あるいは5-ナフトキノンジアジドスルホン酸を用いることができる。4-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物はi線(波長365nm)領域に吸収を持つため、i線露光に適している。また、5-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物は広範囲の波長領域に吸収が存在するため、広範囲の波長での露光に適している。露光する波長によって4-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物、5-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物を選択することが好ましい。4-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物と5-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物を混合して用いることもできる。

[0043] キノンジアジド化合物の添加量は特に制限されないが、好ましくは樹脂(ポリシロキサン+アクリル樹脂)100重量部に対して1~20重量部であり、さらに好ましくは2~1

5重量部である。キノンジアジド化合物の添加量が1重量部より少ない場合、露光部と未露光部との溶解コントラストが低すぎて、現実的な感光性を有さない。また、さらに良好な溶解コントラストを得るためには2重量部以上が好ましい。一方、キノンジアジド化合物の添加量が20重量部より多い場合、硬化膜の無色透明性が低下する。これは、ポリシロキサンとキノンジアジド化合物との相溶性が悪くなることによる塗布膜の白化や、熱硬化時に起こるキノンジアジド化合物の分解による着色に起因するものである。また、さらに高透明性の膜を得るためには15重量部以下が好ましい。

[0044] 本発明の感光性組成物は、(d)溶剤を含有する。使用する溶剤に特に制限はないが、好ましくはアルコール性水酸基を有する化合物、および／またはカルボニル基を有する環状化合物が用いられる。これらの溶剤を用いると、ポリシロキサン、アクリル樹脂、およびキノンジアジド化合物とが均一に溶解し、組成物を塗布成膜しても膜は白化することなく、高透明性が達成できる。

[0045] 上記アルコール性水酸基を有する化合物は特に制限されないが、好ましくは大気圧下の沸点が110～250℃である化合物である。沸点が250℃より高いと膜中の残存溶剤量が多くなりキュア時の膜収縮が大きくなり、良好な平坦性が得られなくなる。一方、沸点が110℃より低いと、塗膜時の乾燥が速すぎて膜表面が荒れるなど塗膜性が悪くなる。

[0046] アルコール性水酸基を有する化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。すなわち、アセトール、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン、5-ヒドロキシ-2-ペンタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン(ジアセトンアルコール)、乳酸エチル、乳酸ブチル、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*n*-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノール、ベンジルアルコール等である。これらの中でも、さらにカルボニル基を有する化合物が好ましく、特にジアセトンアルコールが好ましく用いられる。なお、これらのアルコール性水酸基を有する化合物は、単独、あるいは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0047] カルボニル基を有する環状化合物に特に制限はないが、好ましくは大気圧下の沸点が150～250℃である化合物である。沸点が250℃より高いと膜中の残存溶剤量が多くなりキュア時の膜収縮が大きくなり、良好な平坦性が得られなくなる。一方、沸点が150℃より低いと、塗膜時の乾燥が速すぎて膜表面が荒れるなど塗膜性が悪くなる。

[0048] カルボニル基を有する環状化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。すなわち、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、炭酸プロピレン、N-メチルピロリドン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン等である。これらの中でも、特に γ -ブチロラクトンが好ましく用いられる。なお、これらのカルボニル基を有する環状化合物は、単独、あるいは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0049] 上述のアルコール性水酸基を有する化合物とカルボニル基を有する環状化合物は、単独でも、あるいは各々混合して用いても良い。混合して用いる場合、その重量比率に特に制限は無いが、好ましくはアルコール性水酸基を有する化合物／カルボニル基を有する環状化合物＝99～50／1～50、さらに好ましくは97～60／3～40である。アルコール性水酸基を有する化合物が99重量%より多い(カルボニル基を有する環状化合物が1重量%より少ない)と、ポリシロキサンとキノンジアジド化合物との相溶性が悪く、硬化膜が白化して透明性が低下する。また、アルコール性水酸基を有する化合物が50重量%より少ない(カルボニル基を有する環状化合物が50重量%より多い)と、ポリシロキサン中の未反応シラノール基の縮合反応が起こり易くなり、貯蔵安定性が悪くなる。

[0050] また、本発明の感光性組成物は、本発明の効果を損なわない限り、その他の溶剤を含有してもよい。その他の溶剤としては、以下の溶剤が挙げられる。すなわち、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシ-1-ブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシ-1-ブチルアセテート、アセト酢酸エチルなどのエステル類、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、アセチルアセトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジn-ブチル

エーテル、ジフェニルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルなどのエーテル類等である。

溶剤の添加量に特に制限はないが、好ましくは樹脂(ポリシロキサン+アクリル樹脂) 100重量部に対して100~1000重量部の範囲である。

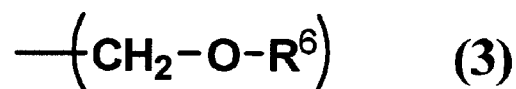
[0051] さらに、本発明の感光性組成物は必要に応じて、シランカップリング剤、架橋剤、架橋促進剤、増感剤、熱ラジカル発生剤、溶解促進剤、溶解抑止剤、界面活性剤、安定剤、消泡剤などの添加剤を含有することもできる。

[0052] 本発明の感光性組成物は、シランカップリング剤を含有しても良い。シランカップリング剤を含有することで、基板との密着性が向上する。

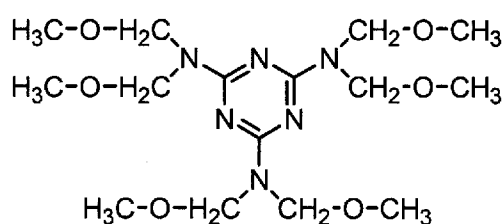
[0053] シランカップリング剤の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。すなわち、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1, 3-ジメチル-2-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノ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、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]プロピルトリメトキシシラン、[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]プロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸、N-t-ブチル-3-(3-トリメトキシシリ

ルプロピル)コハク酸イミド等である。

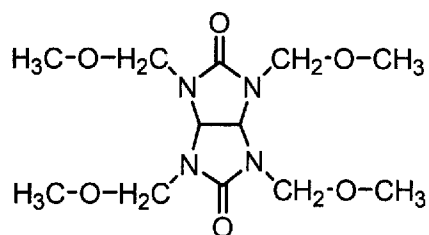
- [0054] シランカップリング剤の添加量に特に制限は無いが、好ましくは樹脂(ポリシロキサン+アクリル樹脂)100重量部に対して0.1~10重量部の範囲である。添加量が0.1重量部より少ないと密着性向上の効果が十分ではなく、10重量部より多いと保管中にシランカップリン剤同士が縮合反応し、現像時の溶け残りの原因となる。
- [0055] 本発明の感光性組成物は、架橋剤を含有してもよい。架橋剤は熱硬化時にポリシロキサンやアクリル樹脂を架橋し、樹脂中に取り込まれる化合物であり、含有することによって硬化膜の架橋度が高くなる。これによって、硬化膜の耐薬品性が向上し、かつ熱硬化時のパターンだれによるパターン解像度の低下が抑制される。
- [0056] 架橋剤に特に制限は無いが、好ましくは一般式(3)で表される基、エポキシ構造、オキセタン構造の群から選択される構造を2個以上有する化合物が挙げられる。上記構造の組み合わせは特に限定されないが、選択される構造は同じものであることが好ましい。
- [0057] [化6]



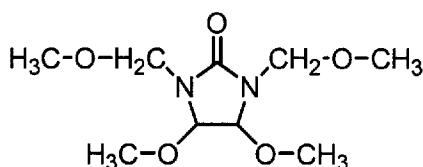
- [0058] (R^6 は水素、炭素数1~10のアルキル基のいずれかを表す。なお、化合物中の複数の R^6 はそれぞれ同じでも異なってもよい。)
- 一般式(3)で表される基を2個以上有する化合物において、 R^6 は水素、炭素数1~10のアルキル基のいずれかを表す。なお、化合物中の複数の R^6 はそれぞれ同じでも異なってもよい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-デシル基が挙げられる。
- 一般式(3)で表される基を2個以上有する化合物の具体例としては、以下のようなメラミン誘導体や尿素誘導体(商品名、三和ケミカル(株)製)が挙げられる。
- [0059] [化7]



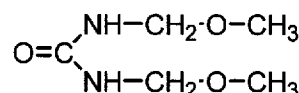
NIKALAC MW-30HM



NIKALAC MX-270



NIKALAC MX-280



NIKALAC MX-290

[0060] エポキシ構造を2個以上有する化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。すなわち、エポライト40E、エポライト100E、エポライト200E、エポライト400E、エポライト70P、エポライト200P、エポライト400P、エポライト1500NP、エポライト80MF、エポライト4000、エポライト3002(以上商品名、共栄社化学工業(株)製)、デナコールEX-212L、デナコールEX-214L、デナコールEX-216L、デナコールEX-850L、デナコールEX-321L(以上商品名、ナガセケムテックス(株)製)、GAN、GOT、EPPN502H、NC3000、NC6000(以上商品名、日本化薬(株)製)、エピコート828、エピコート1002、エピコート1750、エピコート1007、YX8100-BH30、E1256、E4250、E4275(以上商品名、ジャパンエポキシレジン(株)製)、エピクロンEXA-9583、エピクロンHP4032、エピクロンN695、エピクロンHP7200(以上商品名、大日本インキ化学工業(株)製)、テピックS、テピックG、テピックP(以上商品名、日産化学工業(株)製)、エポトートYH-434L(商品名、東都化成(株)製)、セロキサイド2021P(商品名、ダイセル化学工業(株)製)、オグソールPG-100、オグソールEG-210(以上商品名、大阪ガスケミカル(株)製)等である。

[0061] オキセタン構造を2個以上有する化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。すなわち、OXT-121、OXT-221、OX-SQ-H、OXT-191、PNOX-1009、RSOX(以上商品名、東亜合成(株)製)、エタナコールOXBP、エタナコールOXTP(以上商品名、宇部興産(株)製)等である。

[0062] なお、上記の架橋剤は、単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよ

い。

架橋剤の添加量は特に制限されないが、好ましくは樹脂（ポリシロキサン＋アクリル樹脂）100重量部に対して0.1～10重量部の範囲である。架橋剤の添加量が0.1重量部より少ないと、樹脂の架橋が不十分で効果が少ない。一方、架橋剤の添加量が10重量部より多いと、硬化膜の無色透明性が低下したり、組成物の貯蔵安定性が低下する。

[0063] 本発明の感光性組成物は、架橋促進剤を含有しても良い。架橋促進剤とは、熱硬化時のポリシロキサンの架橋を促進する化合物であり、熱硬化時に酸を発生する熱酸発生剤や、熱硬化前のブリーチング露光時に酸を発生する光酸発生剤が用いられる。熱硬化時に膜中に酸が存在することによって、ポリシロキサン中の未反応シラノール基の縮合反応が促進され、硬化膜の架橋度が高くなる。これによって、硬化膜の耐薬品性が向上し、かつ熱硬化時のパターンだれによるパターン解像度の低下が抑制される。

[0064] 本発明で用いられる熱酸発生剤は、熱硬化時に酸を発生する化合物であり、組成物塗布後のプリベーク時には酸を発生しない、もしくは少量しか発生しないことが好ましい。従って、プリベーク温度以上、例えば100℃以上で酸を発生する化合物であることが好ましい。プリベーク温度以下で酸が発生すると、プリベーク時にポリシロキサンの架橋が起りやすくなって感度が低下したり、現像時に溶け残りが発生したりする。

[0065] 好ましく用いられる熱酸発生剤の具体例としては、以下の熱酸発生剤が挙げられる。すなわち、SI-60、SI-80、SI-100、SI-110、SI-145、SI-150、SI-60L、SI-80L、SI-100L、SI-110L、SI-145L、SI-150L、SI-160L、SI-180L、（以上商品名、三新化学工業（株）製）4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、2-メチルベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシカルボニルオキシフェニルジメチルス

ルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ベンジル-4-メトキシカルボニルオキシフェニルメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート(以上、三新化学工業(株)製)等である。なお、これらの化合物は単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0066] 本発明で用いられる光酸発生剤は、ブリーチング露光時に酸を発生する化合物であり、露光波長365nm(i線)、405nm(h線)、436nm(g線)、もしくはこれらの混合線の照射によって酸を発生する化合物である。したがって、同様の光源を用いるパターン露光においても酸が発生する可能性はある。しかし、パターン露光はブリーチング露光と比べて露光量が小さいために、少量の酸しか発生せずに問題とはならない。また、発生する酸としてはパーフルオロアルキルスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などの強酸であることが好ましい。なお、カルボン酸が発生するキノンジアジド化合物はここでいう光酸発生剤の機能は有しておらず、本発明における架橋促進剤とは異なるものである。

[0067] 好ましく用いられる光酸発生剤の具体例としては、以下の光酸発生剤が挙げられる。すなわち、SI-100、SI-101、SI-105、SI-106、SI-109、PI-105、PI-106、PI-109、NAI-100、NAI-1002、NAI-1003、NAI-1004、NAI-101、NAI-105、NAI-106、NAI-109、NDI-101、NDI-105、NDI-106、NDI-109、PAI-01、PAI-101、PAI-106、PAI-1001(以上商品名、みどり化学(株)製)、SP-077、SP-082(以上商品名、(株)ADEKA製)、TPS-PFB(以上商品名、東洋合成工業(株)製)、WPAG-281、WPAG-336、WPAG-339、WPAG-342、WPAG-344、WPAG-350、WPAG-370、WPAG-372、WPAG-449、WPAG-469、WPAG-505、WPAG-506(以上商品名、和光純薬工業(株)製)、CGI-MDT、CGI-NIT(以上商品名、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)等である。なお、これらの化合物は単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0068] また、架橋促進剤として、上述した熱酸発生剤と光酸発生剤とを併用して用いることも可能である。

[0069] 架橋促進剤の添加量は、特に制限は無いが、好ましくは樹脂(ポリシロキサン+ア

クリル樹脂)100重量部に対して0.01～5重量部の範囲である。添加量が0.01重量部より少ないと効果が十分ではなく、5重量部より多いとプリベーク時やパターン露光時にポリシロキサンが架橋が起こる。

[0070] 本発明の感光性組成物は、増感剤を含有しても良い。増感剤を含有することによって、感光剤であるナフトキノンジアジド化合物の反応が促進されて感度が向上する。また、架橋促進剤として光酸発生剤が含有されている場合は、ブリーチング露光時の反応が促進されて硬化膜の耐溶剤性とパターン解像度が向上する。

[0071] 本発明で用いられる増感剤は特に制限されないが、好ましくは熱処理により気化する、および／または光照射によって退色する増感剤が用いられる。この増感剤は、パターン露光やブリーチング露光における光源の波長である365nm(i線)、405nm(h線)、436nm(g線)に対して吸収をもつことが必要である。しかし、そのまま硬化膜に残存すると可視光領域に吸収が存在するために無色透明性が低下してしまう。そこで、熱硬化などの熱処理で気化する増感剤、および／またはブリーチング露光などの光照射によって退色する増感剤が好ましく用いられる。

[0072] 上記の熱処理により気化する、および／または光照射によって退色する増感剤の具体例としては以下の増感剤が挙げられる。すなわち、3,3'-カルボニルビス(ジエチルアミノクマリン)などのクマリン、9,10-アントラキノンなどのアントラキノン、ベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、アセトフェノン、4-メトキシアセトフェノン、ベンズアルデヒドなどの芳香族ケトン、ビフェニル、1,4-ジメチルナフタレン、9-フルオレノン、フルオレン、フェナントレン、トリフェニレン、ピレン、アントラセン、9-フェニルアントラセン、9-メトキシアントラセン、9,10-ジフェニルアントラセン、9,10-ビス(4-メトキシフェニル)アントラセン、9,10-ビス(トリフェニルシリル)アントラセン、9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、9,10-ジブトキシアントラセン、9,10-ジペンタオキシアントラセン、2-tert-ブチル-9,10-ジブトキシアントラセン、9,10-ビス(トリメチルシリルエチニル)アントラセンなどの縮合芳香族などである。

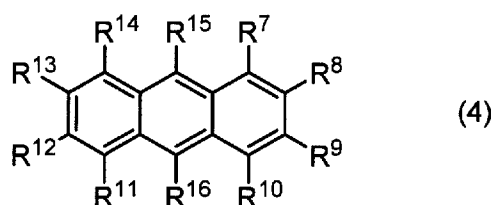
[0073] これらの増感剤の中でも、熱処理による昇華、蒸発、熱分解による熱分解物が、昇華または蒸発する増感剤が好ましい。また、増感剤の気化温度としては、好ましくは1

30℃～400℃、さらに好ましくは150℃～250℃である。増感剤の気化温度が130℃より低いと、増感剤がプリベーク中に気化して露光プロセス中に存在しなくなり感度が高くない場合がある。また、プリベーク中の気化を極力抑えるためには、増感剤の気化温度は150℃以上が好ましい。一方、増感剤の気化温度が400℃より高いと、増感剤が熱硬化時に気化せず硬化膜中に残存して、無色透明性が低下する場合がある。また、熱硬化時に完全に気化させるためには、増感剤の気化温度は250℃以下が好ましい。

[0074] 一方、光照射によって退色する増感剤は、透明性の観点から可視光領域における吸収が光照射によって退色する増感剤が好ましい。また、さらに好ましい光照射によって退色する化合物は、光照射によって二量化する化合物である。光照射によって二量化することによって、分子量が増大して不溶化するので、耐薬品性向上、耐熱性向上、透明硬化膜からの抽出物の低減という効果が得られる。

[0075] また、増感剤は高感度を達成できるという点、光照射によって二量化して退色するという点からアントラセン系化合物が好ましい。特に、9, 10位が水素であるアントラセン系化合物は熱に不安定であるので、9, 10-二置換アントラセン系化合物であることが好ましい。さらに、増感剤の溶解性の向上と光二量化反応の反応性の観点から一般式(4)で表される9, 10-ジアルコキシアントラセン系化合物であることが好ましい。

[0076] [化8]



[0077] 一般式(4)の $R^7 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して水素、炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アシル基、およびそれらが置換された有機基を表す。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基が挙げられる。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基が挙げられる。アルケニル基の具体例としては、ビニル基

、アクリロキシプロピル基、メタクリロキシプロピル基が挙げられる。アリール基の具体例としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基が挙げられる。アシル基の具体例としては、アセチル基が挙げられる。化合物の気化性、光二量化の反応性の点から、 $R^7 \sim R^{14}$ は水素、または炭素数は1～6までの有機基であることが好ましい。さらに好ましくは、 R^7 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} は水素であることが好ましい。

[0078] 一般式(4)の R^{15} 、 R^{16} は炭素数1～20のアルコキシ基、およびそれらが置換された有機基を表す。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基が挙げられる。特に、化合物の溶解性と光二量化による退色反応の点から、プロポキシ基、ブトキシ基が好ましい。

増感剤の添加量は、特に制限は無いが、好ましくは樹脂(ポリシロキサン+アクリル樹脂)100重量部に対して0.01～5重量部の範囲で添加するのが好ましい。この範囲を外れると、透明性が低下したり、感度が低下したりする。

[0079] 本発明の感光性組成物は、熱ラジカル発生剤を含有しても良い。特に、アクリル樹脂として、側鎖にエチレン性不飽和基が付加したアクリル樹脂を用いる場合に、好ましく用いることができる。熱ラジカル発生剤を含有することで、熱硬化時にラジカル種が発生する。その結果、アクリル樹脂中のエチレン性不飽和基同士がラジカル結合により架橋されることで、硬化膜の耐薬品性が向上する。

[0080] 熱ラジカル発生剤としては好ましくは一般式(5)で表される有機過酸化物が挙げられる。

[0081] [化9]



[0082] 一般式(5)の R^{17} と R^{18} は同じでも異なってもよく、水素、炭素数1～30のアルキル基、炭素数の6～30アリール基、炭素数1～30のアシル基、炭素数2～30のエステル基を表す。一般式(5)の R^{17} と R^{18} で挙げられたアルキル基、アリール基、アシル基、エステル基はいずれも置換基を有していてもよい。また、置換基を有していない無置換体であってもよく、組成物の特性に応じて選択できる。

[0083] アルキル基の具体例としては、以下の基が挙げられる。すなわち、メチル基、エチ

ル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-デシル基、1, 1-ジメチルブチル基等である。アリール基の具体例としては、以下の基が挙げられる。すなわち、フェニル基、トリル基、*p*-ヒドロキシフェニル基、1-メチル1-フェニルエチル基、ベンジル基、1-メチル-1-3-(1-*t*-ブチルペルオキシ-1-メチルエチル)-フェニルエチル基等である。アシル基の具体例としては、以下の基が挙げられる。すなわち、アセチル基、2, 2-ジメチルプロピノイル基、1-エチルペンタノイル基、ベンゾイル基、3メチル-ベンゾイル基等である。エステル基の具体例としては、以下の基が挙げられる。すなわち、メチルエステル基、エチルエステル基、*n*-プロピルエステル基、イソプロピルエステル基、*n*-ブチルエステル基、*t*-ブチルエステル基、*s*-ブチルエステル基、*t*-ブチルシクロヘキシルエステル基等である。なかでも、分解温度が高く、硬化時に炭酸ガスなどのガスを発生しないことからアルキル基またはアリール基が好ましい。アシル基やエステル基の場合、分解後にさらに熱をかけることで発生する炭酸ガスが膜に残存し膜がもろくなることがある。

- [0084] 一般式(5)で表される有機過酸化物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。すなわち、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ジ(4, 4-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキシル)プロパン、*t*-ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルペルオキシマレイン酸、*t*-ブチルペルオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシラウレート、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ヘキシルペルオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルペルオキシアセテート、2, 2-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ブタン、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、*n*-ブチル4, 4-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)バレレート、ジ(2-*t*-ペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ヘキシルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、*p*-メンタンヒドロペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3-ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド等である

。

[0085] 本発明の感光性組成物を用いた硬化膜の形成方法について説明する。本発明の感光性組成物をスピナー、スリットなどの公知の方法によって下地基板上に塗布し、ホットプレート、オーブンなどの加熱装置でプリベークする。プリベークは、50～150℃の範囲で30秒～30分間行い、プリベーク後の膜厚は、0.1～15 μ mとするのが好ましい。

プリベーク後、ステッパー、ミラープロジェクションマスクアライナー(MPA)、パラレルライトマスクアライナー(PLA)などの紫外可視露光機を用い、10～4000J/m²程度(波長365nm露光量換算)を所望のマスクを介してパターン露光する。

[0086] 露光後、現像により露光部が溶解し、ポジ型のパターンを得ることができる。現像方法としては、シャワー、ディップ、パドルなどの方法で現像液に5秒～10分間浸漬することが好ましい。現像液としては、公知のアルカリ現像液を用いることができる。具体的例としてはアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩などの無機アルカリ、2-ジエチルアミノエタノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム、コリン等の4級アンモニウム塩を1種あるいは2種以上含む水溶液等が挙げられる。また、現像後は水でリンスすることが好ましく、必要であればホットプレート、オーブンなどの加熱装置で50～150℃の範囲で脱水乾燥ベークを行うこともできる。

[0087] その後、ブリーチング露光を行うことが好ましい。ブリーチング露光を行うことによって、膜中に残存する未反応のキノジアジド化合物が光分解して、膜の光透明性がさらに向上する。ブリーチング露光の方法としては、PLAなどの紫外可視露光機を用い、100～20000J/m²程度(波長365nm露光量換算)を全面に露光する。

[0088] ブリーチング露光した膜を、必要であればホットプレート、オーブンなどの加熱装置で50～150℃の範囲で30秒～30分間ソフトベークを行う。その後、ホットプレート、オーブンなどの加熱装置で150～450℃の範囲で1時間程度キュアすることで、表示素子におけるTFT用平坦化膜、半導体素子における層間絶縁膜、あるいは光導波路におけるコアやクラッド材といった硬化膜が形成される。

[0089] 本発明の感光性組成物を用いて作製した硬化膜は、波長400nmにおける膜厚3

μm あたりの光透過率が90%以上であり、さらに好ましくは92%以上である。光透過率が90%より低いと、液晶表示素子のTFT基板用平坦化膜として用いた場合、バックライトが通過する際に色変化が起こり、白色表示が黄色味を帯びる。

[0090] 前記の波長400nmにおける膜厚3 μm あたりの透過率は、以下の方法により求められる。組成物をテンパックスガラス板にスピコート用いて任意の回転数でスピコートし、ホットプレートを用いて100°Cで2分間プリベークする。その後、ブリーチング露光として、PLAを用いて、膜全面に超高圧水銀灯を3000J/m²(波長365nm露光量換算)露光し、オーブンを用いて空气中220°Cで1時間熱硬化して膜厚3 μm の硬化膜を作製する。得られた硬化膜の紫外可視吸収スペクトルを(株)島津製作所製“MultiSpec-1500”を用いて測定し、波長400nmでの透過率を求める。

[0091] この硬化膜は表示素子におけるTFT用平坦化膜、半導体素子における層間絶縁膜、あるいは光導波路におけるコアやクラッド材等に好適に使用される。本発明における素子は、上述のような高耐熱性、高透明性の硬化膜を有する表示素子、半導体素子、あるいは光導波路材を指す。特に、TFT用平坦化膜を有する液晶表示素子、ならびに有機EL表示素子に有効に用いられる。

実施例

[0092] 以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。なお、用いた化合物のうち、略語を使用しているものについて、以下に示す。

[0093] DAA:ダイアセトンアルコール

PGMEA:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

EAA:アセト酢酸エチル

GBL: γ -ブチロラクトン

また、ポリシロキサン溶液とアクリル樹脂溶液の固形分濃度、ポリシロキサンとアクリル樹脂の重量平均分子量(Mw)、アクリル樹脂の酸価は、以下の通り求めた。

[0094] (1)固形分濃度

アルミカップにポリシロキサン(アクリル樹脂)溶液を1g秤取し、ホットプレートを用いて250°Cで30分間加熱して液分を蒸発させた。加熱後のアルミカップに残った固形

分を秤量して、ポリシロキサン(アクリル樹脂)溶液の固形分濃度を求めた。

[0095] (2) 重量平均分子量

重量平均分子量はGPC(Waters社製996型デテクター、展開溶剤:テトラヒドロフラン、)にてポリスチレン換算により求めた。

[0096] (3) 酸価

アクリル樹脂1gに相当する樹脂溶液を秤取し、この溶液に0.1Nの水酸化カリウム(KOH)水溶液を滴下し、中和するのに要したKOH重量により酸価を求めた。

[0097] 合成例1 ポリシロキサン溶液(a)の合成

500mlの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを40.86g(0.3mol)、フェニルトリメトキシシランを118.98g(0.6mol)、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランを24.64g(0.1mol)、ダイアセトンアルコール(以下、DAAと略する)を171.38g仕込み、室温で攪拌しながら水54gにリン酸0.092g(仕込みモノマーに対して0.05重量%)を溶かしたリン酸水溶液を10分かけて添加した。その後、フラスコを40℃のオイルバスに浸けて30分攪拌した後、オイルバスを30分かけて115℃まで昇温した。昇温開始1時間後に溶液の内温が100℃に到達し、そこから2時間加熱攪拌し(内温は100~110℃)、ポリシロキサン溶液(a)を得た。なお、加熱攪拌中、窒素を0.05l(リットル)/min流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計120g留出した。

[0098] 得られたポリシロキサン溶液(a)の固形分濃度は40重量%、ポリシロキサンの重量平均分子量は6500であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基含有率はSi原子に対して60モル%であった。

[0099] 合成例2 ポリシロキサン溶液(b)の合成

500mlの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを23.84g(0.175mol)、フェニルトリメトキシシランを99.15g(0.5mol)、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランを12.32g(0.05mol)、シリカ粒子DAA分散液であるクォートロンPL-2L-DAA(扶桑化学工業(株)製、シリカ粒子濃度:25重量%)を66.09g(シラン原子モル数で0.275mol)、DAAを63.04g仕込み、室温で攪拌しながら水39.15gにリン酸0.076g(仕込みモノマーに対して0.05重量%)を溶かしたリン酸水

溶液を10分かけて添加した。その後、フラスコを40℃のオイルバスに浸けて30分攪拌した後、オイルバスを30分かけて115℃まで昇温した。昇温開始1時間後に溶液の内温が100℃に到達し、そこから2時間加熱攪拌し(内温は100～110℃)、ポリシロキサン溶液(b)を得た。なお、加熱攪拌中、窒素を0.05l(リットル)/min流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計85g留出した。

得られたポリシロキサン溶液(b)の固形分濃度は46重量%、ポリシロキサンの重量平均分子量は8000であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基含有率はSi原子に対して50モル%であった。

[0100] 合成例3 ポリシロキサン溶液(c)の合成

500mlの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを88.53g(0.65mol)、フェニルトリメトキシシランを49.58g(0.25mol)、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランを24.64g(0.1mol)、DAAを144.83g仕込み、室温で攪拌しながら水54gにリン酸0.081g(仕込みモノマーに対して0.05重量%)を溶かしたリン酸水溶液を10分かけて添加した。その後、フラスコを40℃のオイルバスに浸けて30分攪拌した後、オイルバスを30分かけて115℃まで昇温した。昇温開始1時間後に溶液の内温が100℃に到達し、そこから2時間加熱攪拌し(内温は100～110℃)、ポリシロキサン溶液(c)を得た。なお、加熱攪拌中、窒素を0.05l(リットル)/min流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計120g留出した。

得られたポリシロキサン溶液(c)の固形分濃度は40重量%、ポリシロキサンの重量平均分子量は9000であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基含有率はSi原子に対して25モル%であった。

[0101] 合成例4 ポリシロキサン溶液(d)の合成

500mlの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを20.43g(0.15mol)、フェニルトリメトキシシランを158.64g(0.8mol)、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランを12.32g(0.05mol)、DAAを179.54g仕込み、室温で攪拌しながら水54gにリン酸0.383g(仕込みモノマーに対して0.2重量%)を溶かしたリン酸水溶液を10分かけて添加した。その後、フラスコを40℃のオイルバスに浸けて30分攪拌した後、オイルバスを30分かけて115℃まで昇温した。昇温開始1時間後に

溶液の内温が100℃に到達し、そこから3時間加熱攪拌し(内温は100～110℃)、ポリシロキサン溶液(d)を得た。なお、加熱攪拌中、窒素を0.05l(リットル)/min流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計120g留出した。

得られたポリシロキサン溶液(d)の固形分濃度は40重量%、ポリシロキサンの重量平均分子量は7000であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基含有率はSi原子に対して80モル%であった。

[0102] 合成例5 アクリル樹脂溶液(a)の合成

500mlのフラスコに2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)を5g、t-ドデカンチオールを5g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(以下、PGMEAと略する)を150g仕込んだ。その後、メタクリル酸を30g、ベンジルメタクリレートとトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレートを35g仕込み、室温でしばらく攪拌し、フラスコ内を窒素置換した後、70℃で5時間加熱攪拌した。次に、得られた溶液にメタクリル酸グリシジルを15g、ジメチルベンジルアミンを1g、p-メトキシフェノールを0.2g添加し、90℃で4時間加熱攪拌し、アクリル樹脂溶液(a)を得た。

得られたアクリル樹脂溶液(a)の固形分濃度は43重量%、アクリル樹脂の重量平均分子量は10600、酸価は118mgKOH/g、不飽和当量は1090であった。

[0103] 合成例6 アクリル樹脂溶液(b)の合成

500mlのフラスコに2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)を5g、PGMEAを150g仕込んだ。その後、メタクリル酸を27g、ベンジルメタクリレートとトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレートを35g仕込み、室温でしばらく攪拌し、フラスコ内を窒素置換した後、70℃で5時間加熱攪拌した。次に、得られた溶液にメタクリル酸グリシジルを15g、ジメチルベンジルアミンを1g、p-メトキシフェノールを0.2g添加し、90℃で4時間加熱攪拌し、アクリル樹脂溶液(b)を得た。

得られたアクリル樹脂溶液(b)の固形分濃度は43重量%、アクリル樹脂の重量平均分子量は31400、酸価は105mgKOH/g、不飽和当量は1090であった。

[0104] 合成例7 アクリル樹脂溶液(c)の合成

500mlのフラスコに2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)を5g、PGMEAを150g仕込んだ。その後、メタクリル酸を15g、メタクリル酸メチルを45g、スチレンを40g仕込

み、室温でしばらく攪拌し、フラスコ内を窒素置換した後、70℃で5時間加熱攪拌し、アクリル樹脂溶液(c)を得た。

得られたアクリル樹脂溶液(c)の固形分濃度は43重量%、アクリル樹脂の重量平均分子量は20000、酸価は97mgKOH/g、不飽和当量は0であった。

[0105] 合成例8 アクリル樹脂溶液(d)の合成

500mlのフラスコに2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)を3g、PGMEAを50g仕込んだ。その後、メタクリル酸を30g、ベンジルメタクリレート35g、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレート35g仕込み、室温でしばらく攪拌し、フラスコ内を窒素置換した後、70℃で5時間加熱攪拌した。次に、得られた溶液にメタクリル酸グリシジルを15g、ジメチルベンジルアミンを1g、p-メトキシフェノールを0. 2g、PGMEAを100g添加し、90℃で4時間加熱攪拌し、アクリル樹脂溶液(d)を得た。得られたアクリル樹脂溶液(d)の固形分濃度は43重量%、アクリル樹脂の重量平均分子量は65000、酸価は118mgKOH/g、不飽和当量は1090であった。

[0106] 合成例9 アクリル樹脂溶液(e)の合成

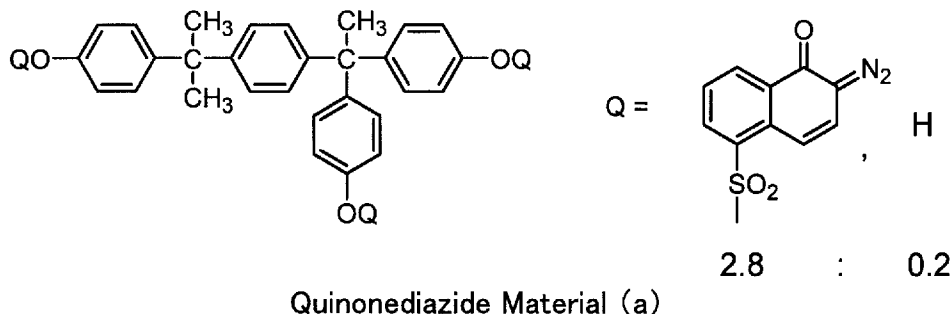
500mlのフラスコに2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)を5g、t-ドデカンチオールを20g、PGMEAを200g仕込んだ。その後、メタクリル酸を30g、ベンジルメタクリレート35g、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレート35g仕込み、室温でしばらく攪拌し、フラスコ内を窒素置換した後、70℃で5時間加熱攪拌した。次に、得られた溶液にメタクリル酸グリシジルを15g、ジメチルベンジルアミンを1g、p-メトキシフェノールを0. 2g添加し、90℃で4時間加熱攪拌し、アクリル樹脂溶液(e)を得た。得られたアクリル樹脂溶液(e)の固形分濃度は43重量%、アクリル樹脂の重量平均分子量は4500、酸価は118mgKOH/g、不飽和当量は1090であった。

[0107] 合成例10 キノンジアジド化合物(a)の合成

乾燥窒素気流下、TrisP-PA(商品名、本州化学工業(株)製)21. 23g(0. 05mol)と5-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド37. 62g(0. 14mol)を1, 4-ジオキサン450gに溶解させ、室温にした。ここに、1, 4-ジオキサン50gと混合させたトリエチルアミン15. 58g(0. 154mol)を系内が35℃以上にならないように滴下した。

滴下後30℃で2時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、濾液を水に投入させた。その後、析出した沈殿を濾過で集めた。この沈殿を真空乾燥機で乾燥させ、下記構造のキノンジアジド化合物(a)を得た。

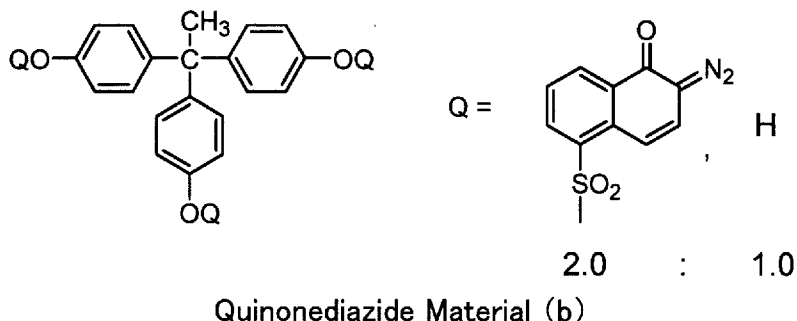
[0108] [化10]



[0109] 合成例11 キノンジアジド化合物(b)の合成

乾燥窒素気流下、TrisP-HAP(商品名、本州化学工業(株)製)15.32g(0.05 mol)と5-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド26.87g(0.1 mol)を1,4-ジオキサン450gに溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン50gと混合させたトリエチルアミン11.13g(0.11 mol)を系内が35℃以上にならないように滴下した。滴下後30℃で2時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、濾液を水に投入させた。その後、析出した沈殿を濾過で集めた。この沈殿を真空乾燥機で乾燥させ、下記構造のキノンジアジド化合物(b)を得た。

[0110] [化11]



[0111] 合成例12 ポリシロキサン溶液(e)の合成

500mlの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを54.48g(0.4 mol)、フェニルトリメトキシシランを99.15g(0.5 mol)、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランを24.64g(0.1 mol)、DAAを163.35g仕込み、室温で攪拌しながら

ら水54gにリン酸0.535g(仕込みモノマーに対して0.3重量%)を溶かしたリン酸水溶液を10分かけて添加した。その後、フラスコを40℃のオイルバスに浸けて30分攪拌した後、オイルバスを30分かけて115℃まで昇温した。昇温開始1時間後に溶液の内温が100℃に到達し、そこから2時間加熱攪拌し(内温は100～110℃)、ポリシロキサン溶液(e)を得た。なお、加熱攪拌中、窒素を0.05l(リットル)/min流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計120g留出した。

得られたポリシロキサン溶液(e)の固形分濃度は40重量%、ポリシロキサンの重量平均分子量は6000であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基含有率はSi原子に対して50モル%であった。

[0112] 合成例13 ポリシロキサン溶液(f)の合成

500mlの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを54.48g(0.4mol)、フェニルトリメトキシシランを99.15g(0.5mol)、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランを24.64g(0.1mol)、DAAを163.80g仕込み、室温で攪拌しながら水54gにリン酸0.089g(仕込みモノマーに対して0.05重量%)を溶かしたリン酸水溶液を10分かけて添加した。その後、フラスコを40℃のオイルバスに浸けて30分攪拌した後、オイルバスを30分かけて115℃まで昇温した。昇温開始1時間後に溶液の内温が100℃に到達し、そこから2時間加熱攪拌し(内温は100～110℃)、ポリシロキサン溶液(f)を得た。なお、加熱攪拌中、窒素を0.05l(リットル)/min流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計110g留出した。

得られたポリシロキサン溶液(f)の固形分濃度は42重量%、ポリシロキサンの重量平均分子量は4000であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基含有率はSi原子に対して50モル%であった。

[0113] 合成例14 ポリシロキサン溶液(g)の合成

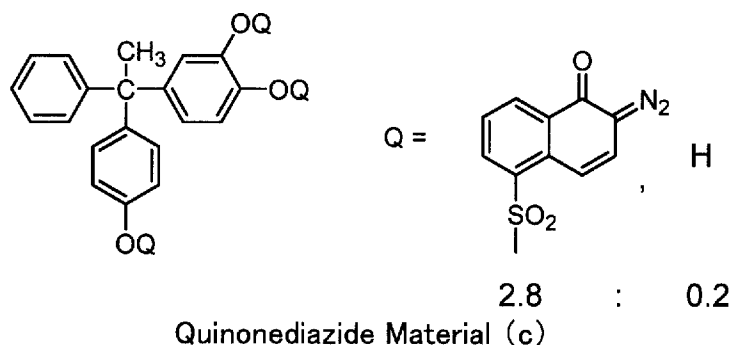
500mlの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを68.10g(0.5mol)、フェニルトリメトキシシランを99.15g(0.5mol)、DAAを149.91g仕込み、室温で攪拌しながら水54gにリン酸0.502g(仕込みモノマーに対して0.3重量%)を溶かしたリン酸水溶液を10分かけて添加した。その後、フラスコを40℃のオイルバスに浸けて30分攪拌した後、オイルバスを30分かけて115℃まで昇温した。昇温開始1時間後に溶液

の内温が100℃に到達し、そこから2時間加熱攪拌し(内温は100～110℃)、ポリシロキサン溶液(g)を得た。なお、加熱攪拌中、窒素を0.05l(リットル)/min流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計120g留出した。得られたポリシロキサン溶液(g)の固形分濃度は40重量%、ポリシロキサンの重量平均分子量は6500であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基含有率はSi原子に対して50モル%であった。

[0114] 合成例15 キノンジアジド化合物(c)の合成

乾燥窒素気流下、Ph-cc-AP-MF(商品名、本州化学工業(株)製)15.32g(0.05mol)と5-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド37.62g(0.14mol)を1,4-ジオキサン450gに溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン50gと混合させたトリエチルアミン15.58g(0.154mol)を系内が35℃以上にならないように滴下した。滴下後30℃で2時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、濾液を水に投入させた。その後、析出した沈殿を濾過で集めた。この沈殿を真空乾燥機で乾燥させ、下記構造のキノンジアジド化合物(c)を得た。

[0115] [化12]



[0116] 実施例1

合成例1で得られたポリシロキサン溶液(a)19.62g、合成例6で得られたアクリル樹脂溶液(b)7.82g、合成例10で得られたキノンジアジド化合物(a)1.01g、シランカップリング剤として、KBM202ss(ジフェニルジメトキシシラン、商品名、信越化学工業(株)製)0.11g、KBM303(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、商品名、信越化学工業(株)製)0.11g、N-t-ブチル-3-(3-トリメトキシプロピル)コハク酸イミド0.06g、溶剤としてDAA5.10g、PGMEA16.17gを

黄色灯下で混合、攪拌して均一溶液とした後、 $0.45\mu\text{m}$ のフィルターで濾過して組成物1を製造した。なお、ポリシロキサンとアクリル樹脂の混合比率は、ポリシロキサン／アクリル樹脂＝70／30である。

[0117] 組成物1をテンパックスガラス板(旭テクノガラス板(株)製)、シリコンウェハ、およびOA-10ガラス板(日本電気硝子(株)製)に窒化シリコンを100nm程度製膜した基板(以下、SiN基板と略す)にスピンコーター(ミカサ(株)製1H-360S)を用いて任意の回転数でスピンコートした後、ホットプレート(大日本スクリーン製造(株)製SCW-636)を用いて 100°C で2分間プリベークし、膜厚 $3\mu\text{m}$ の膜を作製した。作製した膜をパラレルライトマスクアライナー(以下、PLAと略する)(キャノン(株)製PLA-501F)を用いて、超高圧水銀灯を感度測定用のグレースケールマスクを介してパターン露光した後、自動現像装置(滝沢産業(株)製AD-2000)を用いて2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液であるELM-D(商品名、三菱ガス化学(株)製)で80秒間シャワー現像し、次いで水で30秒間リンスした。その後、ブリーチング露光として、PLA(キャノン(株)製PLA-501F)を用いて、膜全面に超高圧水銀灯を $3000\text{J}/\text{m}^2$ (波長365nm露光量換算)露光した。その後、ホットプレートを用いて 110°C で2分間ソフトベークし、次いでオープン(タバイエスペック(株)製IHPS-222)を用いて空气中 220°C で1時間キュアして硬化膜を作製した。

[0118] 感光特性、および硬化膜特性の評価結果を表3に示す。なお、表中の評価は以下の方法で行った。なお、下記の(4)、(5)、(6)、(7)、(11)の評価はシリコンウェハ基板を、(9)の評価はテンパックスガラス板を、(10)の評価はSiN基板を用いて行った。

[0119] (4)膜厚測定

ラムダエースSTM-602(商品名、大日本スクリーン製)を用いて、屈折率1.50で測定を行った。

[0120] (5)残膜率の算出

残膜率は以下の式に従って算出した。

残膜率(%)＝現像後の未露光部膜厚÷プリベーク後の膜厚×100。

[0121] (6)感度の算出

露光、現像後、10 μ mのライン・アンド・スペースパターンを1対1の幅に形成する露光量(以下、これを最適露光量という)を感度とした。

[0122] (7)解像度の算出

最適露光量における現像後の最小パターン寸法を現像後解像度、キュア後の最小パターン寸法をキュア後解像度とした。

[0123] (8)重量減少率

組成物をアルミセルに約100mg入れ、熱重量測定装置(TGA-50、(株)島津製作所製)を用い、窒素雰囲気中、昇温速度10°C/分で300°Cまで加熱し、そのまま1時間加熱硬化させ、その後昇温速度10°C/分で400°Cまでで昇温した時の、重量減少率を測定した。300°Cに到達したときの重量を測定し、さらに400°Cに到達した時の重量を測定し、300°C時の重量との差を求め、減少した重量分を重量減少率として求めた。

[0124] (9)光透過率の測定

MultiSpec-1500(商品名、(株)島津製作所)を用いて、まずテンパックスガラス板のみを測定し、その紫外可視吸収スペクトルをリファレンスとした。次にテンパックスガラス板上に組成物の硬化膜を形成(パターン露光は行わない)し、このサンプルをシングルビームで測定し、3 μ mあたりの波長400nmでの光透過率を求め、リファレンスとの差異を硬化膜の光透過率とした。

[0125] (10)密着性の評価

SiN基板上に組成物の硬化膜を形成(パターン露光は行わない)し、この硬化膜上にエポキシ樹脂付きアルミスタッドピン(QUAD GROUP社製)を垂直に立て、オーブンを用いて空气中200°Cで30分加熱してスタッドピンを硬化膜に接着させた。その後、テンシロンRTM-100(商品名、(株)オリエンテック製)を用いて、引っ張り速度5mm/minで硬化膜に対して垂直にスタッドピンを引っ張り、硬化膜/基板界面で剥離した時の強度を測定した。

[0126] (11)耐薬品性の評価(TOK-106処理での膜減り量評価)

シリコンウェハ上に組成物の硬化膜を形成し、このサンプルを70°Cに加熱したTOK-106(商品名、東京応化工業(株)製)に10分間浸した後、水で5分間リンスした

。この処理による膜厚減り量により耐薬品性の評価を行った。

[0127] 実施例2～12、比較例1～4

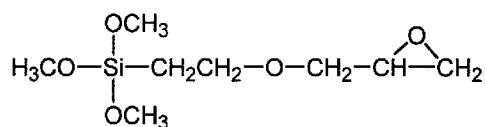
組成物2～16を表1、2に記載の組成の通りに、組成物1と同様にして製造した。なお、アクリル樹脂溶液として用いた、リポキシSPCR-10X(商品名、昭和高分子(株)製)は、メタクリル酸／ベンジルメタクリレート／トリシクロデカニルメタクリレート共重合体のグリシジルメタクリレート付加物(重量平均分子量:17300、酸価:109mgKOH/g)、リポキシSPCR-6X(商品名、昭和高分子(株)製)は、メタクリル酸／ベンジルメタクリレート／トリシクロデカニルメタクリレート共重合体のグリシジルメタクリレート付加物(重量平均分子量:10700、酸価:127mgKOH/g)である。また、シランカップリング剤として用いたKBM403(商品名、信越化学工業(株)製)、架橋剤として用いたエピコート828(商品名、ジャパンエポキシレジン(株)製)、ニカラックMX-270、ニカラックMW-30HM(商品名、三和ケミカル(株)製)は下記に示した構造の化合物である。また、架橋促進剤として用いたMCOPDMS-TFMS(三新化学工業(株)製)は4-メトキシカルボニルオキシフェニルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、WPAG-469(商品名、和光純薬工業(株)製)は4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロブタンスルホナート20%PGMEA溶液、増感剤として用いたDPA(商品名、川崎化成工業(株)製)は9,10-ジプロポキシアントラセンである。

[0128] [表1]

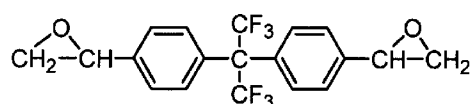
組成物	ポリロキサン溶液 (フェニル基含有率)	アクリル樹脂溶液 (重量平均分子量 Mw)	ポリロキサン/ アクリル樹脂 混合比率	溶剤	キノンジアジド化 合物 (a)	シラックアップリング剤	架橋剤	架橋促進剤	増感剤	熱ラジカル 発生剤
組成物 1	ポリロキサン溶液 (a) 19.62g (フェニル基含有 率=60%)	アクリル樹脂溶液(b) 7.82g(Mw=31400)	70/30	DAA : 5.10g PGMEA : 16.17g	キノンジアジド化 合物 (a) 1.01g	KBM202ss : 0.11g KBM303 : 0.11g N-tert-ブチル-3-(3-ト リメチルシリル)エーテル 酸イソド : 0.06g	—	—	—	—
組成物 2	ポリロキサン溶液 (a) 13.41g (フェニル基含有 率=60%)	アクリル樹脂溶液(a) 12.48g(Mw=10600)	50/50	DAA : 8.83g PGMEA : 11.64g EAA : 1.88g	キノンジアジド化 合物 (a) 1.39g	KBM202ss : 0.11g KBM303 : 0.21g N-tert-ブチル-3-(3-ト リメチルシリル)エーテル 酸イソド : 0.05g	—	—	—	—
組成物 3	ポリロキサン溶液 (a) 8.15g (フェニル基含有率 =60%)	アクリル樹脂溶液(a) 17.69g(Mw=10600)	30/70	DAA : 11.98g PGMEA : 8.66g EAA : 1.88g	キノンジアジド化 合物 (a) 1.30g	KBM202ss : 0.11g KBM303 : 0.22g	—	—	—	—
組成物 4	ポリロキサン溶液 (b) 16.95g (フェニル基含有 率=50%)	アクリル樹脂溶液(a) 7.77g(Mw=10600)	70/30	DAA : 5.85g PGMEA : 14.32g GBL : 3.75g	キノンジアジド化 合物 (a) 1.00g	KBM303 : 0.11g	ニカタクMX- 270 : 0.22g	MCOPDMS- TFMS : 0.02g	—	—
組成物 5	ポリロキサン溶液 (a) 13.71g (フェニル基含有 率=60%)	アクリル樹脂溶液 (c) 13.71g(Mw=20000)	50/50	DAA : 6.78g PGMEA : 10.53g GBL : 3.75g	キノンジアジド化 合物 (a) 1.32g	KBM303 : 0.11g	エポコート828 : 0.11g	—	—	—
組成物 6	ポリロキサン溶液 (c) 19.43g (フェニル基含有 率=25%)	アクリル樹脂溶液(b) 7.75g(Mw=31400)	70/30	DAA : 5.22g PGMEA : 15.68g	キノンジアジド化 合物 (a) 1.00g	KBM202ss : 0.11g KBM303 : 0.11g	—	WPAG-469 : 0.67g	DPA : 0.04g	—
組成物 7	ポリロキサン溶液 (d) 19.43g (フェニル基含有 率=80%)	アクリル樹脂溶液(b) 7.68g(Mw=31400)	70/30	DAA : 5.32g PGMEA : 15.72g	キノンジアジド化 合物 (a) 1.10g	KBM202ss : 0.11g KBM303 : 0.11g	—	WPAG-469 : 0.66g	DPA : 0.04g	—
組成物 8	ポリロキサン溶液 (a) 13.53g (フェニル基含有 率=60%)	アクリル樹脂溶液(d) 12.58g (Mw=65000)	50/50	DAA : 8.76g PGMEA : 11.58g EAA : 1.88g	キノンジアジド化 合物 (a) 1.41g	KBM202ss : 0.11g KBM303 : 0.11g N-tert-ブチル-3-(3-ト リメチルシリル)エーテル 酸イソド : 0.05g	—	—	—	—

	ホ'ジロキサン溶液 (フェニル基含有率)	アクリル樹脂溶液 (重量平均分子量 Mw)	ホ'ジロキサン/ アクリル樹脂 混合比率	溶剤	キノンジアジド化合物	シアンカププリング剤	架橋剤	架橋促進剤	増感剤	熱ラジカル発 生剤
組成物9	ホ'ジロキサン溶液(a) 13.41g(フェニル基含有 率=60%)	アクリル樹脂溶液(e) 14.50g(Mw=4500)	50/50	DAA: 8.83g PGMEA: 9.62g EAA: 1.88g	キノンジアジド化合物 (a): 1.39g	KBM202ss: 0.11g KBM303: 0.11g N-tert-ブチル-3-(3-トリメチ シロビル)コハク酸(メト): 0.05g	—	—	—	クミルペルオキ シド: 0.11g
組成物10	ホ'ジロキサン溶液(b) 24.91g(フェニル基含有 率=60%)	—	100/0	DAA: 12.80g PGMEA: 3.75g GBL: 7.50g	キノンジアジド化合物 (a): 0.80g	KBM202ss: 0.11g KBM303: 0.11g	—	MCOPDMS- TFMS: 0.01g		
組成物11	ホ'ジロキサン溶液(a) 25.22g(フェニル基含有 率=60%)	アクリル樹脂溶液(b) 2.61g(Mw=31400)	90/10	DAA: 1.74g PGMEA: 19.14g	キノンジアジド化合物 (a): 1.01g	KBM202ss: 0.11g KBM303: 0.11g N-tert-ブチル-3-(3-トリメチ シロビル)コハク酸(メト): 0.05g	—			
組成物12	ホ'ジロキサン溶液(a) 2.67g(フェニル基含有 率=60%)	アクリル樹脂溶液(a) 22.36g(Mw=10600)	10/90	DAA: 15.27g PGMEA: 6.00g EAA: 1.88g	キノンジアジド化合物 (a): 1.60g	KBM202ss: 0.11g KBM303: 0.11g	—			
組成物13	—	アクリル樹脂溶液(b) 18.16g(Mw=31400)	0/100	PGMEA: 27.15g	キノンジアジド化合物 (b): 1.95g	KBM403: 0.01g	ニカフックMW- 30HM: 2.73g	—	—	
組成物14	ホ'ジロキサン溶液(e) 25.87g(フェニル基含有 率=50%)	リボ'キシンSPCR-10X 6.97g(Mw=17300)	80/20	DAA: 7.23g PGMEA: 7.86g	キノンジアジド化合物 (c): 1.42g	KBM202ss: 0.13g KBM303: 0.39g	—	CGI-MDT: 0.08g	DPA: 0.05g	—
組成物15	ホ'ジロキサン溶液(f) 12.60g(フェニル基含有 率=50%)	リボ'キシンSPCR-6X 14.23g(Mw=10700)	50/50	DAA: 7.69g PGMEA: 11.69g EAA: 1.88g	キノンジアジド化合物 (c): 1.38g	KBM303: 0.21g	ニカフックMX- 270: 0.11g	CGI-MDT: 0.16g	DPA: 0.06g	—
組成物16	ホ'ジロキサン溶液(g) 23.78g(フェニル基含有 率=50%)	リボ'キシンSPCR-10X 10.99g(Mw=17300)	70/30	DAA: 8.48g PGMEA: 5.34g	キノンジアジド化合物 (c): 1.22g			CGI-MDT: 0.14g	DPA: 0.05g	—

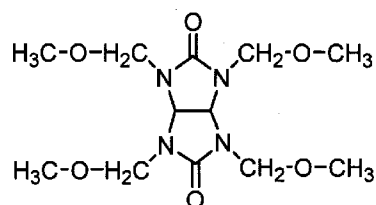
[0130] [化13]



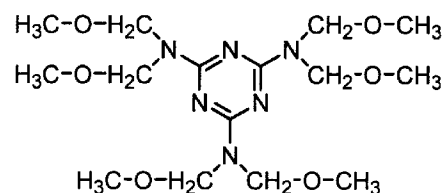
KBM403



EPICOAT 828



NIKALAC MX-270



NIKALAC MW-30HM

[0131] 得られた各組成物を用いて、実施例1と同様にして各組成物の評価を行った。ただし、実施例2、3、5、8、9、11および比較例3、4の評価において、現像は0.4重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液(ELM-Dを水で希釈したもの)で80秒間シャワー現像して行った。

結果を表3に示す。

[0132] [表3]

		感光特性				硬化膜特性					
	組成物	プリベーク後膜厚 (μm)	残膜率 (%)	感度 (J/m^2)	現像後解像度 (μm)	キュア後膜厚 (μm)	キュア後解像度 (μm)	重量減少率 (重量%)	光透過率 (%)	密着性 (Mpa)	TOK106処理での膜減り量 (μm)
実施例1	組成物1	3	95	650	3	2.7	5	1	97	21	0
実施例2	組成物2	3	93	800	3	2.6	5	2	96	23	0.02
実施例3	組成物3	3	91	900	3	2.6	6	2	95	25	0.03
実施例4	組成物4	3	95	650	3	2.7	4	1	96	20	0
実施例5	組成物5	3	92	750	3	2.6	6	2	96	22	0.09
実施例6	組成物6	3	93	700	3	2.6	4	1	91	19	0
実施例7	組成物7	3	93	700	3	2.6	6	1	96	22	0.08
実施例8	組成物8	3	95	900	3	2.7	5	1	92	18	0
実施例9	組成物9	3	91	750	3	2.5	8	2	96	22	0.04
実施例10	組成物14	3	96	550	3	2.7	3	1	97	20	0
実施例11	組成物15	3	93	800	3	2.6	5	2	96	23	0
実施例12	組成物16	3	95	600	3	2.7	4	1	93	19	0
比較例1	組成物10	3	98	600	3	2.8	4	1	98	8	0
比較例2	組成物11	3	97	600	3	2.8	5	1	98	12	0
比較例3	組成物12	3	90	1150	3	2.5	5	4	89	16	0.05
比較例4	組成物13	3	90	1300	3	2.4	5	7	88	16	0.03

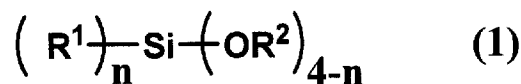
産業上の利用可能性

[0133] 本発明は、液晶表示素子や有機EL表示素子などの薄膜トランジスタ(TFT)基板用平坦化膜、半導体素子の層間絶縁膜、あるいは光導波路のコアやクラッド材を形成するための材料として利用可能である。

請求の範囲

- [1] (a)ポリシロキサン、(b)アクリル樹脂、(c)キノンジアジド化合物、(d)溶剤を含有する感光性組成物であって、(a)ポリシロキサン／(b)アクリル樹脂の混合比率が、重量比で20／80以上80／20以下であり、かつ(a)ポリシロキサンが、一般式(1)で表されるオルガノシランの1種以上を反応させて合成されるポリシロキサンである感光性組成物。

[化1]



(式中、 R^1 は水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数6～15のアリール基のいずれかを表し、複数の R^1 はそれぞれ同じでも異なってもよい。 R^2 は水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアシル基、炭素数6～15のアリール基のいずれかを表し、複数の R^2 はそれぞれ同じでも異なってもよい。 n は0から3の整数を表す。)

- [2] (a)ポリシロキサンにおいて、ポリシロキサン中のフェニル基の含有率がSi原子に対して30～70モル％である請求項1に記載の感光性組成物。
- [3] (b)アクリル樹脂が側鎖にエチレン性不飽和基を有する請求項1または2に記載の感光性組成物。
- [4] (b)アクリル樹脂の重量平均分子量が5000～50000の範囲内にある請求項1～3のいずれかに記載の感光性組成物。
- [5] 請求項1～4のいずれかに記載の感光性組成物から形成された硬化膜であって、波長400nmにおける膜厚3 μ mあたりの光透過率が90％以上である硬化膜。
- [6] 請求項5に記載の硬化膜を具備する素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/064776

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/023(2006.01)i, C08F299/00(2006.01)i, C08G77/14(2006.01)i,
G02F1/1333(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/023, C08F299/00, C08G77/14, G02F1/1333, G03F7/075, 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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 09-146268 A (Konica Corp.), 06 June, 1997 (06.06.97), (Family: none)	1-6
A	JP 2007-163720 A (Toray Industries, Inc.), 28 June, 2007 (28.06.07), (Family: none)	1-6
A	JP 2005-049691 A (JSR Corp.), 24 February, 2005 (24.02.05), & KR 2005014716 A	1-6
A	WO 2007/004345 A1 (Toray Industries, Inc.), 11 January, 2007 (11.01.07), & EP 1909142 A1	1-6

☐ 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
05 September, 2008 (05.09.08)

Date of mailing of the international search report
16 September, 2008 (16.09.08)

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. G03F7/023(2006.01)i, C08F299/00(2006.01)i, C08G77/14(2006.01)i, G02F1/1333(2006.01)i,
G03F7/075(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/023, C08F299/00, C08G77/14, G02F1/1333, G03F7/075, 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 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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 請求の範囲の番号
A	JP 09-146268 A (コニカ株式会社) 1997. 06. 06, (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2007-163720 A (東レ株式会社) 2007. 06. 28, (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2005-049691 A (J S R株式会社) 2005. 02. 24, & KR 2005014716 A	1 - 6

☒ 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

0 5 . 0 9 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 9 . 2 0 0 8

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)

外川 敬之

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

2 H

3 7 1 8

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	WO 2007/004345 A1 (東レ株式会社) 2007.01.11, & EP 1909142 A1	1 - 6