

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第6318634号  
(P6318634)

(45) 発行日 平成30年5月9日 (2018.5.9)

(24) 登録日 平成30年4月13日 (2018.4.13)

(51) Int.Cl.

F I

GO3F 7/075 (2006.01)

GO3F 7/023 (2006.01)

GO3F 7/004 (2006.01)

GO3F 7/075 5 2 1

GO3F 7/023

GO3F 7/004 5 0 1

請求項の数 4 (全 30 頁)

|              |                               |           |                     |
|--------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2014-5668 (P2014-5668)      | (73) 特許権者 | 000003159           |
| (22) 出願日     | 平成26年1月16日 (2014.1.16)        |           | 東レ株式会社              |
| (65) 公開番号    | 特開2014-178672 (P2014-178672A) |           | 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号  |
| (43) 公開日     | 平成26年9月25日 (2014.9.25)        | (72) 発明者  | 福原 将                |
| 審査請求日        | 平成28年9月2日 (2016.9.2)          |           | 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2013-26243 (P2013-26243)    |           | 式会社 滋賀事業場内          |
| (32) 優先日     | 平成25年2月14日 (2013.2.14)        | (72) 発明者  | 妹尾 将秀               |
| (33) 優先権主張国  | 日本国 (JP)                      |           | 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 |

前置審査

審査官 倉持 俊輔

最終頁に続く

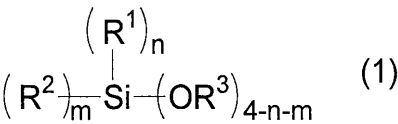
(54) 【発明の名称】 感光性シロキサン組成物、硬化膜及び素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) エポキシ構造及び / 又はオキセタン構造を有するポリシロキサン、  
(b) ナフトキノンジアジド化合物、  
(c) 溶剤、及び、  
(d) 一般式 ( 2 ) で表されるヒドロキシイミド化合物、を含有する感光性シロキサン組成物であり、  
(a) エポキシ構造及び / 又はオキセタン構造を有するポリシロキサン中のエポキシ構造及びオキセタン構造の割合が、 ( a ) エポキシ構造及び / 又はオキセタン構造を有するポリシロキサン中の Si 原子に対して 5 モル % 以上であり、前記 ( a ) エポキシ構造及び / 又はオキセタン構造を有す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を含むモノマーの反応物である、感光性シロキサン組成物。

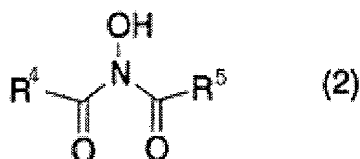
【化 1】



( 式中、 R <sup>1</sup> はそれぞれ独立して、エポキシ構造又はオキセタン構造を有する炭素数 1 ~ 1 5 の有機基を表し、 R <sup>2</sup> はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基

、炭素数 2 ～ 10 のアルケニル基又は炭素数 6 ～ 15 のアリール基を表し、 $R^3$  はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 2 ～ 6 のアシル基又は炭素数 6 ～ 15 のアリール基を表し、 $n$  は 1 ～ 3 の整数を表し、 $m$  は 0 ～ 2 の整数を表す（ただし、 $n + m$  は 1 ～ 3 の整数となる。））

【化 2】



10

（式中、 $R^4$  及び  $R^5$  はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基又はアルケニル基を表す。また  $R^4$  及び  $R^5$  は、互いに縮合して環構造を形成しても構わない。）

【請求項 2】

さらにエポキシ化合物及び / 又はオキセタン化合物を含有する、請求項 1 記載の感光性シロキサン組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の感光性シロキサン組成物から形成された、硬化膜。

【請求項 4】

請求項 3 記載の硬化膜を有する、素子。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性シロキサン組成物、硬化膜及び素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、さらに高精細かつ高解像度の液晶ディスプレイや有機 EL ディスプレイ等を実現するため、表示装置の開口率を高める方法が知られている（特許文献 1）。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、データラインと画素電極とをオーバーラップさせて開口率を高めるものである。

30

【0003】

このような TFT 基板用平坦化膜の材料としては、透明度が高く TFT 基板電極と ITO 電極との導通確保が可能な、アクリル系樹脂とナフトキノンジアジド化合物とを組み合わせた感光性アクリル組成物（特許文献 2 ～ 4）が知られている。

【0004】

しかし、感光性アクリル組成物は耐熱性に劣るものであり、高温処理による透明度や導電率の低下が指摘されていた。

【0005】

一方で、透明度が高く耐熱性に優れる材料として、ポリシロキサンとナフトキノンジアジド化合物とを組み合わせた感光性シロキサン組成物が知られており（特許文献 5 及び 6）、さらには高感度で現像時間を短縮可能な、ヒドロキシイミド化合物を添加した感光性シロキサン組成物も知られている（特許文献 7）。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開平 9 - 152625 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 281853 号公報

【特許文献 3】特開平 5 - 165214 号公報

【特許文献 4】特開 2002 - 341521 号公報

【特許文献 5】特開 2006 - 178436 号公報

50

【特許文献 6】特開 2 0 0 9 - 2 1 1 0 3 3 号公報

【特許文献 7】特開 2 0 0 7 - 1 7 4 8 1 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

しかしながら、従来の感光性シロキサン組成物は、現像マージンが悪く、現像時間を短縮した際のスカム発生が問題視されるものであった。また、ヒドロキシイミド化合物の添加によればこれら問題は緩和されるものの、メタル基板等、疎水性が高い基板に対する密着性は十分ではなく、現像時の膜剥がれ等の新たな問題が生じるのが現状であった。

【 0 0 0 8 】

そこで本発明は、高透明性及び高耐熱性といった必須の特性を満たしながら、短い現像時間によっても高精度のパターンを形成可能であり、良好な現像マージンを有して、かつメタル基板等に対する優れた密着性を発揮する、感光性シロキサン組成物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】

【 0 0 0 9 】

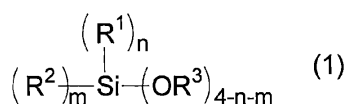
本発明者らは、鋭意検討をした結果、(a) エポキシ構造及び/又はオキセタン構造を有するポリシロキサンをはじめとする成分からなる組成物が上記課題の解決に極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 0 】

すなわち本発明は、(a) エポキシ構造及び/又はオキセタン構造を有するポリシロキサン、(b) ナフトキノンジアジド化合物、(c) 溶剤、及び、(d) 一般式(2)で表されるヒドロキシイミド化合物、を含有する感光性シロキサン組成物であり、(a) エポキシ構造及び/又はオキセタン構造を有するポリシロキサン中のエポキシ構造及びオキセタン構造の割合が、(a) エポキシ構造及び/又はオキセタン構造を有するポリシロキサン中の Si 原子に対して 5 モル%以上であり、上記(a) エポキシ構造及び/又はオキセタン構造を有す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を含むモノマーの反応物である、感光性シロキサン組成物を提供する。

【 0 0 1 1 】

【化 1】

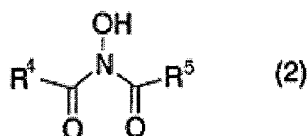


【 0 0 1 2 】

(式中、 $R^1$  はそれぞれ独立して、エポキシ構造又はオキセタン構造を有する炭素数 1 ~ 15 の有機基を表し、 $R^2$  はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基又は炭素数 6 ~ 15 のアリール基を表し、 $R^3$  はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアシル基又は炭素数 6 ~ 15 のアリール基を表し、 $n$  は 1 ~ 3 の整数を表し、 $m$  は 0 ~ 2 の整数を表す(ただし、 $n + m$  は 1 ~ 3 の整数となる。))

【 0 0 1 3 】

【化 2】



【 0 0 1 4 】

(式中、 $R^4$  及び  $R^5$  はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基又はアルケニル基を表す。また  $R^4$  及び  $R^5$  は、互いに縮合して環構造を形成しても構わない。)

【発明の効果】

【0015】

本発明の感光性シロキサン組成物によれば、良好な現像マージンで、短い現像時間によっても高精度のパターンを形成可能であり、透明性、耐熱性及びメタル基板等に対する密着性等が顕著に優れた、硬化膜を形成することが可能である。

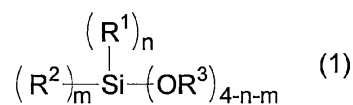
【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の感光性シロキサン組成物は、(a) エポキシ構造及び/又はオキセタン構造を有するポリシロキサン(以下、「(a) ポリシロキサン」)、(b) ナフトキノンジアド化合物、(c) 溶剤、及び、(d) 一般式(2)で表されるヒドロキシイミド化合物、を含有する感光性シロキサン組成物であり、上記(a) ポリシロキサンは、一般式(1)で表されるオルガノシランを含むモノマーを反応させて得られる、ことを特徴とする。

【0017】

【化3】



【0018】

(式中、 $R^1$  はそれぞれ独立して、エポキシ構造又はオキセタン構造を有する炭素数1～15の有機基を表し、 $R^2$  はそれぞれ独立して、水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基又は炭素数6～15のアリール基を表し、 $R^3$  はそれぞれ独立して、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアシル基又は炭素数6～15のアリール基を表し、 $n$  は1～3の整数を表し、 $m$  は0～2の整数を表す(ただし、 $n+m$  は1～3の整数となる。))

一般式(1)における $R^1 \sim R^3$  が、エポキシ構造若しくはオキセタン構造を有する有機基、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアシル基である場合、これら有機基、アルキル基、アルケニル基、アリール基及びアシル基は、無置換体又は置換体のいずれであっても構わない。エポキシ構造若しくはオキセタン構造を有する有機基としては、例えば、3-グリシドキシプロピル基若しくは2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基又は[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]プロピル基が挙げられる。アルキル基としては、例えば、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-アミノプロピル基、3-メルカプトプロピル基又は3-イソシアネートプロピル基が挙げられる。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、3-アクリロキシプロピル基又は3-メタクリロキシプロピル基が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基又はナフチル基が挙げられる。アシル基

【0019】

$n+m=1$  の場合は3官能性シラン、 $n+m=2$  の場合は2官能性シラン、 $n+m=3$  の場合は1官能性シランである。

【0020】

(a) ポリシロキサンを含有することで、メタル基板等の疎水性が高い基板に対する現像密着性が向上し、現像時の膜剥がれが抑えられる。

【0021】

一般式(1)で表されるオルガノシランとしては、例えば、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)メトキシ]プロピルトリメトキシシラン若しくは[(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等の3官能性シラン、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-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]プロピルメチルジメトキシシラン等の2官能性シラン又は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若しくは[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]プロピルジメチルメトキシシラン等の1官能性シランが挙げられるが、得られる硬化膜の耐クラック性及び硬度の点から、3官能性シランが好ましい。

10

## 【0022】

(a)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みを反応させて合成しても構わないし、例えば一般式(3)で表されるオルガノシラン等、他のオルガノシランとの混合物を反応させて合成しても構わない。

## 【0023】

## 【化4】



20

## 【0024】

(式中、 $R^6$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基又は炭素数6~15のアリール基を表し、 $R^7$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアシル基又は炭素数6~15のアリール基を表し、 $x$ は0~3の整数を表す。)

一般式(3)における $R^6$ 及び $R^7$ が、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアシル基である場合、これら有機基、アルキル基、アルケニル基、アリール基及びアシル基は、無置換体又は置換体のいずれであっても構わない。アルキル基である $R^6$ としては、例えば、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-アミノプロピル基、3-メルカプトプロピル基又は3-イソシアネートプロピル基が挙げられる。アルケニル基である $R^6$ としては、例えば、ビニル基、3-アクリロキシプロピル基又は3-メタクリロキシプロピル基が挙げられる。アリール基である $R^6$ としては、例えば、フェニル基、トリル基、 $p$ -ヒドロキシフェニル基、 $p$ -メトキシフェニル基、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)ペンチル基又はナフチル基が挙げられる。アルキル基である $R^7$ としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基又は $n$ -ブチル基が挙げられる。アシル基である $R^7$ としては、例えば、アセチル基が挙げられる。アリール基である $R^7$ としては、例えば、フェニル基が挙げられる。

30

40

## 【0025】

$x=0$ の場合は4官能性シラン、 $x=1$ の場合は3官能性シラン、 $x=2$ の場合は2官能性シラン、 $x=3$ の場合は1官能性シランである。

## 【0026】

一般式(3)で表されるオルガノシランとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラアセトキシシラン若しくはテトラフェノキシシラン等の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

50

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、p - メト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、1 - ナフチルトリメトキシシラン、2 - ナフ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 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン若しくは 3 - トリメトキシシリルプロピルコハク酸等の 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若しくはジフェニルジメトキシシラン等の 2 官能性シラン又はトリメチルメトキシシラン若しくはトリ n - ブチルエトキシシラン等の 1 官能性シランが挙げられるが、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い。

【 0 0 2 7 】

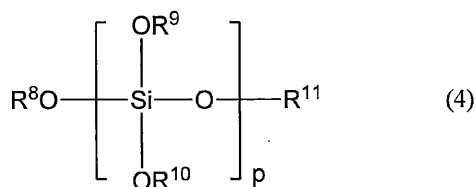
一般式 ( 1 ) で表されるオルガノシランと、一般式 ( 3 ) で表されるオルガノシランとの混合比率としては、一般式 ( 1 ) / 一般式 ( 3 ) = 1 ~ 5 0 / 9 9 ~ 5 0 のモル比が好ましく、5 ~ 3 0 / 9 5 ~ 7 0 のモル比がより好ましい。一般式 ( 1 ) で表されるオルガノシランが 1 モル % 未満であると、メタル基板への現像密着性が不十分となる。一方で、5 0 モル % を超えると、現像時の未露光部の膜減りが大きくなり、硬化膜の膜厚均一性が悪化する。

【 0 0 2 8 】

( a ) ポリシロキサンは、一般式 ( 1 ) で表されるオルガノシランと、一般式 ( 4 ) で表されるシリケート化合物と混合物を反応させて合成しても構わない。シリケート化合物を混合することで、パターン解像度が向上する。これは、ポリシロキサン中に多官能のシリケート化合物が組み込まれることで、得られる硬化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推測される。

【 0 0 2 9 】

【 化 5 】



【 0 0 3 0 】

( 式中、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$  はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアシル基又は炭素数 6 ~ 1 5 のアリール基を表し、p は 2 ~ 1 0 の整数を表す。 )

一般式 ( 4 ) で表されるシリケート化合物としては、例えば、メチルシリケート 5 1 ( 扶桑化学工業 ( 株 ) 製 )、M シリケート 5 1、シリケート 4 0、シリケート 4 5 ( 多摩化学工業 ( 株 ) 製 )、メチルシリケート 5 1、メチルシリケート 5 3 A、エチルシリケート 4 0 又はエチルシリケート 4 8 ( コルコート ( 株 ) 製 ) が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

(a) ポリシロキサン中のシリケート化合物由来の構造の割合は、Si 原子数で 50% 以下が好ましい。シリケート化合物由来の Si 原子数が 50% を超えると、(a) ポリシロキサンと (b) ナフトキノンジアジド化合物との相溶性が悪化し、得られる硬化膜の透明性が低下する。なお、(a) ポリシロキサン全体の Si 原子数に対するシリケート化合物由来の Si 原子数の割合は、IR において、Si - C 結合由来のピークと Si - O 結合由来のピークと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正確な積分比が求められない場合は、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR、IR 又は TOF-MS 等によりシリケート化合物以外のモノマーの構造を決定した上で、元素分析法において発生する気体と残存する灰（すべて  $\text{SiO}_2$  と仮定する）との割合から求めることができる。

【0032】

10

(a) ポリシロキサンと (b) ナフトキノンジアジド化合物との相溶性を向上させ、相分離のない均一な硬化膜を得るため、(a) ポリシロキサン中のフェニル基置換シランの含有比は、Si 原子モル比で 30% 以上が好ましく、40% 以上がより好ましい。フェニル基置換シランの含有比が 30 モル% 未満であると、(a) ポリシロキサンと (b) ナフトキノンジアジド化合物との相溶性が悪化し、塗布、乾燥、熱硬化中等において相分離が起こり、膜が白濁して硬化膜の透過率が低下する。フェニル基置換シランの含有比が 70% を超えると、熱硬化時の架橋が十分に起こらず、得られる硬化膜の耐薬品性が低下してしまう。

【0033】

(a) ポリシロキサン中のフェニル基置換シランの含有比は、(a) ポリシロキサンの  $^{29}\text{Si}$ -NMR を測定し、フェニル基が結合している Si のピーク面積と、フェニル基が結合していない Si のピーク面積と、の比から求めることができる。

20

【0034】

(a) ポリシロキサンの重量平均分子量 (Mw) 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 が好ましく、2000 ~ 50000 がより好ましい。重量平均分子量が 1000 未満であると、塗膜性が悪くなる。一方で、100000 を超えると、現像時の現像液に対する溶解性が悪くなる。

【0035】

(a) ポリシロキサンは、一般式 (1) で表されるオルガノシラン等のモノマーを加水分解及び部分縮合させることで得られる。加水分解及び部分縮合の方法としては、例えば、モノマーに溶剤及び水を添加し、さらに必要に応じて触媒を添加して、50 ~ 150 で 0.5 ~ 100 時間加熱撹拌する方法が挙げられる。加熱撹拌中に、蒸留によって加水分解副生物 (メタノール等のアルコール) 又は縮合副生物 (水) の留去を行っても構わない。

30

【0036】

加水分解及び部分縮合に用いる溶剤としては、(c) 溶剤と同様のものを用いることができる。用いる溶剤の量は、モノマー 100 質量部に対して 10 ~ 1000 質量部が好ましい。また加水分解反応に用いる水の量は、加水分解性基 1 モルに対して 0.5 ~ 2 モルが好ましい。

40

【0037】

必要に応じて添加される触媒としては、酸触媒又は塩基触媒が好ましい。酸触媒としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、多価カルボン酸若しくはその無水物又はイオン交換樹脂が挙げられる。塩基触媒としては、例えば、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又はイオン交換樹脂が挙げられる。触媒の添加量は、モノマー 100 質量部に対して 0.01 ~ 10 質量部が好ましい。

【0038】

50

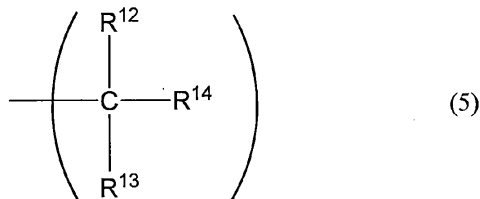
貯蔵安定性の観点から、加水分解及び部分縮合後の（a）ポリシロキサン溶液には触媒が含まれないことが好ましく、必要に応じて触媒の除去を行うことができる。触媒の除去方法としては、水洗浄やイオン交換樹脂での処理が挙げられる。ここで水洗浄とは、（a）ポリシロキサン溶液を適当な疎水性溶剤で希釈した後、水で数回洗浄して得られた有機層をエバポレーターで濃縮する方法をいう。またイオン交換樹脂での処理とは、（a）ポリシロキサン溶液を適当なイオン交換樹脂に接触させる方法をいう。

【0039】

本発明の感光性シロキサン組成物は、（b）ナフトキノンジアジド化合物を含有する。（b）ナフトキノンジアジド化合物を含有することで、露光部が現像液で除去される、ポジ型のパターン形成が可能となる。（b）ナフトキノンジアジド化合物としては、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が好ましく、当該化合物のフェノール性水酸基のオルト位及びパラ位がそれぞれ独立して、水素原子、水酸基又は一般式（5）で表される置換基である化合物がより好ましい。フェノール性水酸基のオルト位及びパラ位が例えばメチル基の場合には、熱硬化によって酸化分解が起こり、キノイド構造に代表される共役系化合物が形成されて、得られる硬化膜が着色して無色透明性が低下する場合がある。

【0040】

【化6】



【0041】

（式中、 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ はそれぞれ独立して、炭素数1～10のアルキル基、カルボキシル基又はフェニル基を表す。また $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ は、互いに縮合して環構造を形成しても構わない。）

一般式（5）における $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ が、アルキル基又はフェニル基である場合、これらアルキル基及びフェニル基は、無置換体又は置換体のいずれであっても構わない。アルキル基としては、例えば、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又は2-カルボキシエチル基が挙げられる。また、 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ が互いに縮合した環構造としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、アダマンタン環又はフルオレン環が挙げられる。

【0042】

なお、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。

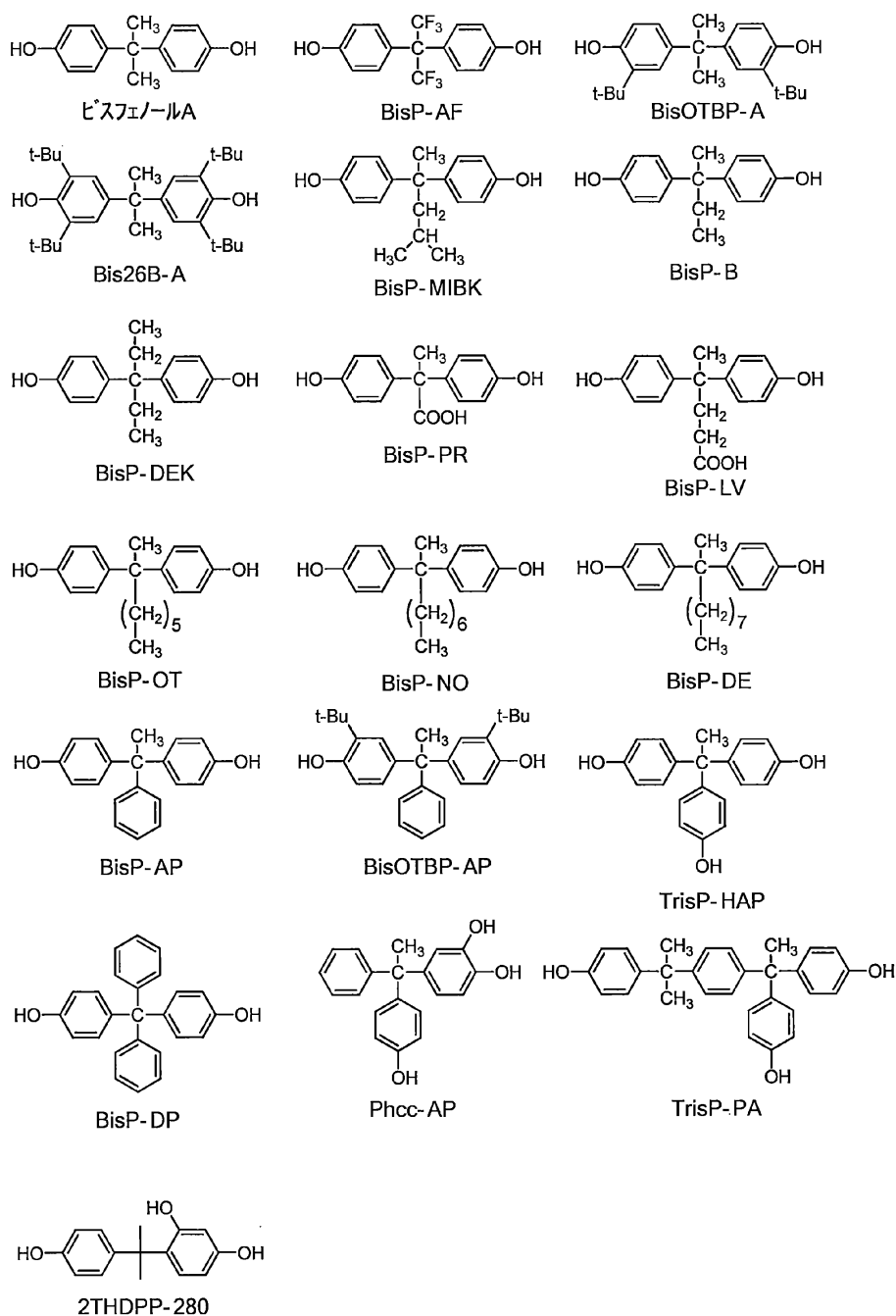
【0043】

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

【0044】



## 【化7】

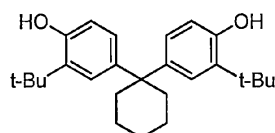


10

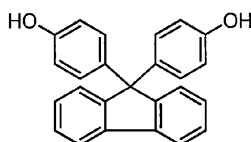
20

30

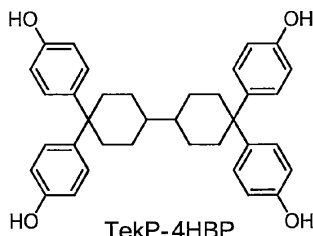
## 【化 8】



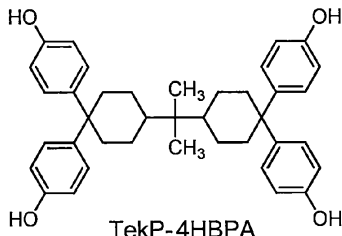
BisOTBP-Z



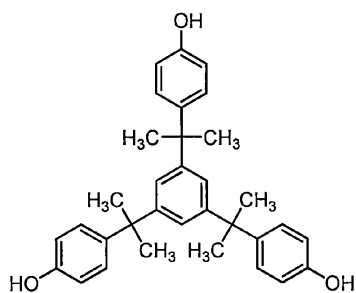
BisP-FL



TekP-4HBP



TekP-4HBPA



TrisP-TC

## 【 0 0 4 6 】

ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドとしては、例えば、4 - ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド又は5 - ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドが挙げられる。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 365 nm）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。このため、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又は5 - ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物を適宜選択することが好ましい。一方で、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とを混合して用いても構わない。

## 【 0 0 4 7 】

(b) ナフトキノンジアジド化合物の含有量は、(a) ポリシロキサン100質量部に対して2～30質量部が好ましく、3～15質量部がより好ましい。(b) ナフトキノンジアジド化合物の含有量が2質量部未満であると、露光部と未露光部との溶解コントラストが低すぎて、実用に足る感光性を発現しない。一方で、ナフトキノンジアジド化合物の含有量が30質量部を超えると、ポリシロキサンとナフト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が生じたり、熱硬化時に起こるナフトキノンジアジド化合物の分解による着色が生じたりして、硬化膜の無色透明性が低下する。

## 【 0 0 4 8 】

本発明の感光性シロキサン組成物は、(c) 溶剤を含有する。(c) 溶剤としては、ポリシロキサンとナフト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が白化することなく、高透明性が達成できるため、アルコール性水酸基を有する化合物が好ましく、大気圧下の沸点が110～250である化合物がより好ましい。沸点が250を超えると、膜中の残存溶剤量が多くなって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。一方で、沸点が110未満であると、塗膜時の乾燥が速すぎて膜表面が荒れる等、塗膜性が悪くなる。

## 【 0 0 4 9 】

アルコール性水酸基を有する化合物としては、例えば、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）、乳酸メチル、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 *t* - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、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、*n* - ブタノール、1 - ペンタノール又は2 - ヘプタノールが挙げられる。

10

## 【 0 0 5 0 】

アルコール性水酸基を有する化合物以外の（*c*）溶剤としては、例えば、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 - ブチルアセテート若しくはアセト酢酸エチル等のエステル類、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若しくはアセチルアセトン等のケトン類、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若しくはジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、 $\gamma$  - ブチロラクトン、 $\gamma$  - バレロラクトン、 $\epsilon$  - 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、シクロヘプタノン又は2 - ヘプタノン等が挙げられる。

20

## 【 0 0 5 1 】

（*c*）溶剤の含有量は、（*a*）ポリシロキサン100質量部に対して100～2000質量部が好ましい。

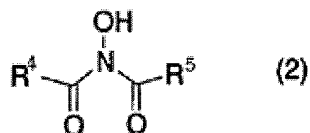
## 【 0 0 5 2 】

本発明の感光性シロキサン組成物は、（*d*）一般式（2）で表されるヒドロキシイミド化合物（以下、「（*d*）ヒドロキシイミド化合物」）を含有する。（*d*）ヒドロキシイミド化合物を含有することで、現像工程においてスカムが発生することを抑制し、現像時間を短縮できる。

30

## 【 0 0 5 3 】

## 【 化 9 】



## 【 0 0 5 4 】

（式中、 $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^5$  はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基又はアルケニル基を表す。また  $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^5$  は、互いに縮合して環構造を形成しても構わない。）

40

一般式（2）における  $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^5$  が、アルキル基、アリール基又はアルケニル基である場合、これらアルキル基、アリール基及びアルケニル基は、無置換体又は置換体のいずれであっても構わない。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n* - プロピル基、イソプロピル基又は *n* - ブチル基が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基又はナフチル基が挙げられる。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アクリロキシプロピル基又はメタクリロキシプロピル基が挙げられる。また、 $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^5$  が互いに縮合して環構造としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ノルボルネン環若しくはアダマンタン環又はイミド環にシクロペンタン環、シクロヘキサン環、ノルボルネン環、アダマンタン環、フルオレン環、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジ

50

ン環若しくはピペラジン環等が結合した構造が挙げられるが、キュア時の膜収縮を抑制するため、(d)ヒドロキシイミド化合物がこれら環構造を有しないことが好ましい。

【0055】

(d)ヒドロキシイミド化合物としては、例えば、N-ヒドロキシスクシンイミド(NHS)、N-ヒドロキシフタルイミド、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド(NHI)、N-ヒドロキシ-4-ニトロフタルイミド又はN-ヒドロキシ-1,8-ナフタリックイミド、N,N'-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボキシジイミドが挙げられる。

【0056】

(d)ヒドロキシイミド化合物の含有量は、(a)ポリシロキサン100質量部に対して0.01~20質量部が好ましく、0.1~10質量部がより好ましい。(d)ヒドロキシイミド化合物が0.01質量部未満であると、高感度化を発現しない場合がある。一方で、20質量部を超えると、露光部のみならず未露光部の現像液に対する溶解速度も大きくなるため、結果として露光部と未露光部との溶解速度差が小さくなり、未露光部の残膜率が大きく低下してしまう。ここで残膜率とは、組成物を基板上に塗布し、プリベークした後に現像を行い、現像前の膜厚(I)、現像後の膜厚(II)とした場合に、以下の式(1)で算出される数値である。

$$\text{残膜率}(\%) = (II) \times 100 / (I) \cdots (1)$$

本発明の感光性シロキサン組成物は、エポキシ化合物及び/又はオキセタン化合物を含有することが好ましい。エポキシ化合物及び/又はオキセタン化合物を含有することで、熱硬化後の樹脂中に架橋構造が導入され、硬度及び耐薬品性等が向上するとともに、メタル基板等の疎水性が高い基板に対する現像密着性が向上する。

【0057】

エポキシ基を1つ有するエポキシ化合物としては、例えば、KBM303若しくはKBM403(いずれも信越化学(株)製)、エポライトM-1230若しくはエポライトEHDG-L(いずれも共栄社化学(株)製)、PP-101(東都化成(株)製)又はNKオリゴEA-1010/ECA(新中村化学)が挙げられる。エポキシ基を2つ有するエポキシ化合物としては、例えば、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若しくはエポライト3002(いずれも共栄社化学工業(株)製)、NC6000(日本化薬(株)製)、デナコールEX-212L、デナコールEX-214L、デナコールEX-216L若しくはデナコールEX-850L(いずれもナガセケムテックス(株)製)、セロキサイド2021P(ダイセル化学工業(株)製)、GAN若しくはGOT(いずれも日本化薬(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若しくはE4275(いずれもジャパンエポキシ(株)製)、BPF、BPEFG若しくはオグソールPG100(いずれも大阪ガスケミカル(株)製)、エピクロンEXA-9583若しくはHP4032(いずれも大日本インキ化学工業(株)製)又はEP-4088S、EP-4085S若しくはEP-4080S(いずれも(株)アデカ)が挙げられる。エポキシ基を3つ有するエポキシ化合物としては、例えば、VG3101(三井化学(株)製)、テピックス、テピックスG若しくはテピックスP(日産化学工業(株)製)又はデナコールEX-321L(ナガセケムテックス(株)製)が挙げられる。エポキシ基を4つ以上有するエポキシ化合物としては、例えば、エポトートYH-434L(東都化成(株)製)、EP-PN502H、NC3000若しくはNC6000(いずれも日本化薬(株)製)又はエピクロンN695若しくはHP7200(いずれも大日本インキ化学工業(株)製)が挙げられる。

【0058】

オキセタン化合物としては、例えば、エタナコールEHO、エタナコールOXB、エタナコールOXT若しくはエタナコールOXMA(いずれも宇部興産(株)製)、OX

10

20

30

40

50

- SC、TMSOX、OX-SQ-H若しくはTESOX-D（いずれも東亜合成（株）製）又はオキセタン化フェノールノボラックが挙げられる。

【0059】

エポキシ化合物及び／又はオキセタン化合物の含有量は、（a）ポリシロキサン100質量部に対して0.1～10質量部が好ましい。エポキシ化合物及び／又はオキセタン化合物が0.1質量部未満であると、現像密着性向上等の効果が小さい。一方で、10質量部を超えると、得られる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したりする。

【0060】

本発明の感光性シロキサン組成物は必要に応じて、さらに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、溶解抑止剤、溶解促進剤、界面活性剤、安定剤又は消泡剤等の添加剤を含有しても構わない。

【0061】

本発明の感光性シロキサン組成物が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。

【0062】

シランカップリング剤としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、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-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-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、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン又はジシクロペンチルジメトキシシランが挙げられる。

【0063】

シランカップリング剤の含有量は、（a）ポリシロキサン100質量部に対して0.1～10質量部が好ましい。シランカップリング剤が0.1質量部未満であると、密着性向上の効果が十分ではない。一方で、10質量部を超えると、保管中にシランカップリング剤同士が縮合反応し、現像時の溶け残りの原因となる場合がある。

【0064】

本発明の感光性シロキサン組成物が架橋剤を含有することで、得られる硬化膜の架橋度は高くなり、得られる硬化膜の耐薬品性及び耐湿熱性が向上し、かつ熱硬化時のパターンリフローによるパターン解像度の低下が抑制される。

【0065】

架橋剤としては、例えば、一般式（6）で表されるメチロール系構造を複数有する化合物が挙げられるが、同一のメチロール系構造を複数有する化合物が好ましい。

【0066】

## 【化 10】



## 【0067】

(式中、 $\text{R}^{15}$  はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表す。)

アルキル基としては、例えば、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*-ヘキシル基又は *n*-デシル基が挙げられる。

## 【0068】

一般式(6)で表されるメチロール系構造を2つ有する化合物としては、例えば、DM-BI25X-F、46DMOC、46DMOIPP若しくは46DMOEP(いずれも旭有機材工業(株)製)、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PC、DML-PCHP、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、DML-OC、ジメチロール-Bis-C、ジメチロール-BisOC-P、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MB25、DML-MTrisPC、DML-Bis25X-34XL若しくはDML-Bis25X-PCHP(いずれも本州化学工業(株)製)、ニカラックMX-290((株)三和ケミカル製)、2,6-ジメトキシメチル-4-*t*-ブチルフェノール、2,6-ジメトキシメチル-*p*-クレゾール又は2,6-ジアセトキシメチル-*p*-クレゾールが挙げられる。一般式(6)で表されるメチロール系構造を3つ有する化合物としては、例えば、TrimL-P、TrimL-35XL又はTrimL-TrisCR-HAP(いずれも本州化学工業(株)製)が挙げられる。一般式(6)で表されるメチロール系構造を4つ有する化合物としては、例えば、TM-BIP-A(旭有機材工業(株)製)、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA若しくはTMOM-BP(本州化学工業(株)製)又はニカラックMX-280若しくはニカラックMX-270((株)三和ケミカル製)等が挙げられる。一般式(6)で表されるメチロール系構造を6つ有する化合物としては、例えば、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA若しくはHMOM-TPHAP(いずれも本州化学工業(株)製)又はニカラックMW-390、ニカラックMW-100LM若しくはニカラック30-HM(いずれも(株)三和ケミカル製)が挙げられる。

## 【0069】

架橋剤の含有量は、ポリシロキサン100質量部に対して0.1~20質量部が好ましい。架橋剤が0.1質量部未満であると、樹脂の架橋が不十分で効果が少ない場合がある。一方で、20質量部を超えると、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したりする場合がある。

## 【0070】

本発明の感光性シロキサン組成物が架橋促進剤を含有することで、熱硬化時のポリシロキサンの架橋が促進される。架橋促進剤としては、例えば、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(露光波長365nm(*i*線)、405nm(*h*線)若しくは436nm(*g*線)又はこれらの混合線の照射)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やエポキシ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リフローによるパターン解像度の低下が抑制されたり、耐薬品性が向上したりする。

## 【0071】

熱酸発生剤としては、組成物塗布後のプリベーク時には酸を発生しない(又は少量しか発生しない)化合物が好ましく、プリベーク温度以上で酸を発生する化合物がより好ましい。プリベーク温度以下で酸が発生すると、プリベーク時にアルカリ可溶性樹脂の架橋が起こりやすくなり感度が低下したり、現像時に溶け残りが発生したりする場合がある。

## 【 0 0 7 2 】

熱酸発生剤としては、例えば、サンエイド S I - 6 0、同 S I - 8 0、同 S I - 1 0 0、同 S I - 2 0 0、同 S I - 1 1 0、同 S I - 1 4 5、同 S I - 1 5 0、同 S I - 6 0 L、同 S I - 8 0 L、同 S I - 1 0 0 L、同 S I - 1 1 0 L、同 S I - 1 4 5 L、同 S I - 1 5 0 L、同 S I - 1 6 0 L 若しくは同 S I - 1 8 0 L（以上商品名、三新化学工業（株）製）又は 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若しくはベンジル - 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（以上商品名、三新化学工業（株）製）が挙げられる。

10

## 【 0 0 7 3 】

光酸発生剤としては、パーフルオロアルキルスルホン酸又は p - トルエンスルホン酸等の強酸を発生させる化合物が好ましい。

## 【 0 0 7 4 】

光酸発生剤としては、例えば、S I - 1 0 0、S I - 1 0 1、S I - 1 0 5、S I - 1 0 6、S I - 1 0 9、P I - 1 0 5、P I - 1 0 6、P I - 1 0 9、N A I - 1 0 0、N A I - 1 0 0 2、N A I - 1 0 0 3、N A I - 1 0 0 4、N A I - 1 0 1、N A I - 1 0 5、N A I - 1 0 6、N A I - 1 0 9、N D I - 1 0 1、N D I - 1 0 5、N D I - 1 0 6、N D I - 1 0 9、P A I - 0 1、P A I - 1 0 1、P A I - 1 0 6 若しくは P A I - 1 0 0 1（いずれもみどり化学（株）製）、S P - 0 7 7 若しくは S P - 0 8 2（いずれも（株）A D E K A 製）、T P S - P F B S（東洋合成工業（株）製）、C G I - M D T 若しくは C G I - N I T（いずれもチバジャパン（株）製）又は W P A G - 2 8 1、W P A G - 3 3 6、W P A G - 3 3 9、W P A G - 3 4 2、W P A G - 3 4 4、W P A G - 3 5 0、W P A G - 3 7 0、W P A G - 3 7 2、W P A G - 4 4 9、W P A G - 4 6 9、W P A G - 5 0 5 若しくは W P A G - 5 0 6（いずれも和光純薬工業（株）製）が挙げられる。

20

30

## 【 0 0 7 5 】

架橋促進剤の含有量は、( a ) ポリシロキサン 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 1 ~ 5 質量部の範囲が好ましい。架橋促進剤が 0 . 0 1 質量部未満であると、効果が十分ではない場合がある。一方で、5 質量部を超えると、プリベーク時やパターン露光時にポリシロキサンの架橋が起こる場合がある。

## 【 0 0 7 6 】

本発明の感光性シロキサン組成物が増感剤を含有することで、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とともに、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及びパターン解像度が向上する。

40

## 【 0 0 7 7 】

増感剤としては、増感剤による無色透明性の低下を防ぐため、熱処理により気化する増感剤又は光照射によって退色する増感剤が好ましい。

## 【 0 0 7 8 】

増感剤としては、例えば、3 , 3 ' - カルボニルビス（ジエチルアミノクマリン）等のクマリン、9 , 1 0 - アントラキノン等のアントラキノン、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、ベンズアルデヒド等の芳香族ケトン又はビフェニル、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 , 1 0 - ジフェニルアントラセン、9 ,

50

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 - t - 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)アントラセン等の縮合芳香族が挙げられる。

#### 【0079】

増感剤の気化温度としては、130 ~ 400 が好ましく、150 ~ 250 がより好ましい。増感剤の気化温度が130 未満であると、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。一方で、増感剤の気化温度が400 を超えると、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。

10

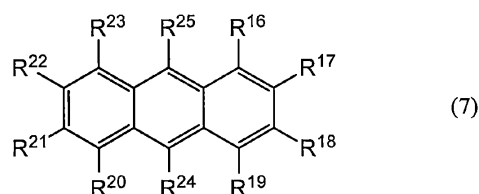
#### 【0080】

光照射によって退色する増感剤は、光照射によって二量化することが好ましい。二量化によって、分子量が増大して不溶化し、耐薬品性向上、耐熱性向上及び透明硬化膜からの抽出物の低減が可能となる。このような増感剤としてはアントラセン系化合物が好ましく、より安定性が高い9, 10 - 二置換アントラセン系化合物がより好ましく、一般式(7)で表される9, 10 - ジアルコキシアントラセン系化合物がさらに好ましい。

#### 【0081】

#### 【化11】

20



#### 【0082】

(式中、 $R^{16} \sim R^{23}$  はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1 ~ 20のアルキル基、炭素数1 ~ 20のアルコキシ基、炭素数1 ~ 20のアルケニル基、炭素数1 ~ 20のアリール基又は炭素数1 ~ 20のアシル基を表し、 $R^{24}$  及び  $R^{25}$  はそれぞれ独立して、炭素数1 ~ 20のアルコキシ基を表す)。

30

#### 【0083】

一般式(7)における  $R^{16} \sim R^{23}$  が、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基又はアシル基である場合、これらアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基及びアシル基は、無置換体又は置換体のいずれであっても構わない。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基又はn - プロピル基が挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基又はペンチルオキシ基が挙げられる。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アクリロキシプロピル基又はメタクリロキシプロピル基が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基又はナフチル基が挙げられる。アシル基としては、例えば、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、 $R^{16} \sim R^{23}$  は水素原子又は炭素数1 ~ 6のアルキル基等であることが好ましく、 $R^{16}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$  及び  $R^{23}$  が水素原子であることがより好ましい。

40

#### 【0084】

一般式(7)における  $R^{24}$  及び  $R^{25}$  であるアルコキシ基は、無置換体又は置換体のいずれであっても構わない。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基又はペンチルオキシ基が挙げられるが、化合物の溶解性に優れ、光二量化による退色反応を促進する点から、プロポキシ基又はブトキシ基が好ましい。

#### 【0085】

50



増感剤の含有量は、ポリシロキサン 100 質量部に対して 0.01 ~ 5 質量部が好ましい。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場合がある。

【0086】

本発明の感光性シロキサン組成物が界面活性剤を含有することで、塗布ムラが改善し均一な塗布膜が得られる。

【0087】

界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤又はシリコーン系界面化剤が好ましい。

【0088】

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、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、N - [3 - (パーフルオロオクタンスルホンアミド) プロピル] - N, N' - ジメチル - N - カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、パーフルオロアルキルスルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル - N - エチルスルホニルグリシン塩、リン酸ビス (N - パーフルオロオクチルスルホニル - N - エチルアミノエチル) 又はモノパーフルオロアルキルエチルリン酸エステルが挙げられる。また、市販品のフッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファック F142D、同 F172、同 F173、同 F183、同 F410、同 F430、同 F444、同 F445、同 F475、同 F477、同 F552、同 F553、同 F554、同 F555 若しくは同 R - 08 (いずれも DIC (株) 製)、エフトップ EF301、同 F303 若しくは同 F352 (いずれも新秋田化成 (株) 製)、フロラード FC - 430 若しくは同 FC - 431 (いずれも住友スリーエム (株) 製)、“アサヒガード” AG710、サーフロン S - 382、同 SC - 101、同 SC - 102、同 SC - 103、同 SC - 104、同 SC - 105 若しくは同 SC - 106 (いずれも旭硝子 (株) 製)、BM - 1000 若しくは BM - 1100 (いずれも裕商 (株) 製) 又は NBX - 15、FTX - 218 若しくは DFX - 218 (いずれも (株) ネオス製) が挙げられる。

【0089】

市販品のシリコーン系界面活性剤としては、例えば、SH28PA、SH7PA、SH21PA、SH30PA 若しくは ST94PA (いずれも東レ・ダウコーニング・シリコーン (株) 製) 又は BYK - 333 (ビッケミー・ジャパン (株) 製) が挙げられる。

【0090】

界面活性剤の含有量は、感光性組成物中、0.0001 ~ 1 質量%とするのが一般的である。

【0091】

本発明の感光性シロキサン組成物を用いた、硬化膜の形成方法について説明する。

【0092】

本発明の感光性シロキサン組成物をスピナー又はスリット等の公知の方法によって下地基板上に塗布し、ホットプレート又はオープン等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  $\mu\text{m}$  とするのが好ましい。

【0093】

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) 又はパラレルライトマスクアライナー (以下、「PLA」) 等の紫外可視露光機を用いて、10 ~ 4000  $\text{J}/\text{m}^2$  程度 (波長 365 nm 露光量換算) を所望のマスクを介してパターン露光する。

## 【0094】

露光後、現像により露光部が溶解し、ポジ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、ディップ又はパドル等の方法で現像液に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。公知のアルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩若しくはホウ酸塩等の無機アルカリ、2-ジエチルアミノエタノール、モノエタノールアミン若しくはジエタノールアミン等のアミン類又は水酸化テトラメチルアンモニウム若しくはコリン等の4級アンモニウム塩の水溶液が挙げられる。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又はオープン等の加熱装置で、50～150の範囲で脱水乾燥ベークを行うこともできる。

10

## 【0095】

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ナフトキノン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等の紫外可視露光機を用いて、100～20000 J/m<sup>2</sup>程度（波長365 nm露光量換算）を全面に露光する。

## 【0096】

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又はオープン等の加熱装置で50～150の範囲で30秒～30分間ソフトベークを行った後、ホットプレート又はオープン等の加熱装置で150～450の範囲で1時間程度キュアすることで、液晶表示素子におけるTF T用平坦化膜、半導体素子における層間絶縁膜又は光導波路におけるコア若しくはクラッド材といった硬化膜が形成される。

20

## 【0097】

本発明の感光性シロキサン組成物を用いて形成した硬化膜は、波長400 nmにおける膜厚3 μmあたりの光透過率が90%以上であることが好ましく、95%以上であることがより好ましい。光透過率が90%未満であると、液晶表示素子におけるTF T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。

## 【0098】

硬化膜の波長400 nm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。まず、組成物をテンパックスガラス板にスピンコーターを用いて任意の回転数でスピンコートし、ホットプレートを用いて100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、膜全面に超高压水銀灯を3000 J/m<sup>2</sup>（波長365 nm露光量換算）露光し、オープンを用いて空气中220で1時間熱硬化して膜厚3 μmの硬化膜を形成する。得られた硬化膜の紫外可視吸収スペクトルを紫外可視分光光度計（MultiSpec-1500；（株）島津製作所製）を用いて測定し、波長400 nmでの透過率を求める。

30

## 【0099】

本発明の硬化膜を有する素子とは、本発明の硬化膜を有する表示素子、半導体素子又は光導波路材をいうが、中でも本発明の硬化膜をTF T用平坦化膜として有する液晶表示素子、有機EL表示素子又はタッチパネル機能付き表示素子が好ましい。

40

## 【実施例】

## 【0100】

以下、実施例及び比較例を挙げて、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。ここで、実施例6は、比較例4と読み替えるものとする。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。

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

EDM：ジエチレングリコールエチルメチルエーテル

DPM：ジプロピレングリコールメチルエーテル

1-PA：1-ペンタノール

50

また、ポリシロキサン溶液及びアクリル系樹脂溶液の固形分濃度、ポリシロキサン、アクリル系樹脂の重量平均分子量（ $M_w$ ）並びにポリシロキサン中のフェニル基置換シランの含有比は、以下の方法により求めた。

#### 【0101】

##### （１）固形分濃度

アルミカップにポリシロキサン溶液又はアクリル系樹脂溶液を 1 g 秤取し、ホットプレートを用いて 250℃ 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、ポリシロキサン溶液又はアクリル系樹脂の固形分濃度を求めた。

#### 【0102】

##### （２）重量平均分子量

重量平均分子量は、GPC（410型RI検出器；Waters社製；流動層：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。

#### 【0103】

##### （３）ポリシロキサン中のフェニル基置換シランの含有比

$^{29}\text{Si}$ -NMRの測定を行い、全体の積分値から、フェニル基置換シランの積分値の割合を算出して、比率を計算した。試料（液体）は直径 10 mm のテフロン（登録商標）製 NMR サンプル管に注入し、測定に用いた。 $^{29}\text{Si}$ -NMR の測定条件を以下に示す。

装置：JNM GX-270（日本電子社製）

測定法：ゲートッドデカップリング法

測定核周波数：53.6693 MHz（ $^{29}\text{Si}$ 核）

スペクトル幅：20000 Hz

パルス幅：12  $\mu\text{sec}$ （45°パルス）

パルス繰り返し時間：30.0 sec

溶媒：アセトン-d<sub>6</sub>

基準物質：テトラメチルシラン

測定温度：室温

試料回転数：0.0 Hz

##### （合成例 1 ポリシロキサン溶液（a）の合成）

500 mL の三口フラスコにメチルトリメトキシシランを 13.62 g（0.10 mol）、フェニルトリメトキシシランを 118.98 g（0.60 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 73.92 g（0.3 mol）、DAA を 195.89 g 仕込み、室温で攪拌しながら水 55.8 g にリン酸 0.54 g 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（a）を得た。なお、加熱攪拌中、窒素を 0.05 L/min 流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計 125 g 留出した。

#### 【0104】

得られたポリシロキサン溶液（a）の固形分濃度は 4.1 質量%、ポリシロキサンの重量平均分子量は 3000 であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基置換シランの含有比は、Si 原子モル比で 60% であった。

#### 【0105】

##### （合成例 2 ポリシロキサン溶液（b）の合成）

500 mL の三口フラスコにメチルトリメトキシシランを 13.62 g（0.10 mol）、フェニルトリメトキシシランを 99.15 g（0.50 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 98.56 g（0.4 mol）、DAA を 179.5 g 仕込み、室温で攪拌しながら水 55.8 g にリン酸 0.54 g 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

10

20

30

40

50

に浸けて30分撹拌した後、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時間加熱撹拌し（内温は100～110℃）、ポリシロキサン溶液（b）を得た。なお、加熱撹拌中、窒素を0.05 L/min流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計121 g留出した。

【0106】

得られたポリシロキサン溶液（b）の固形分濃度は4.2質量%、ポリシロキサンの重量平均分子量は3200であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基置換シランの含有比はSi原子モル比で50%であった。

【0107】

（合成例3 ポリシロキサン溶液（c）の合成）

500 mLの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを27.24 g（0.37 mol）、フェニルトリメトキシシランを118.98 g（0.60 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49.28 g（0.03 mol）、DAAを195.89 g仕込み、室温で撹拌しながら水55.8 gにリン酸0.54 g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分撹拌した後、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時間加熱撹拌し（内温は100～110℃）、ポリシロキサン溶液（c）を得た。なお、加熱撹拌中、窒素を0.05 L/min流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計125 g留出した。

【0108】

得られたポリシロキサン溶液（c）の固形分濃度は4.1質量%、ポリシロキサンの重量平均分子量は3000であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基置換シランの含有比はSi原子モル比で60%であった。

【0109】

（合成例4 ポリシロキサン溶液（d）の合成）

500 mLの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを40.86 g（0.30 mol）、フェニルトリメトキシシランを99.15 g（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12.32 g（0.05 mol）、Mシリケート51（多摩化学工業株式会社製）を17.63 g（0.15 mol）、PGMEAを170.77 g仕込み、室温で撹拌しながら水53.55 gにリン酸0.51 g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分撹拌した後、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時間加熱撹拌し（内温は100～110℃）、ポリシロキサン溶液（d）を得た。なお、加熱撹拌中、窒素を0.05 L/min流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計125 g留出した。

【0110】

得られたポリシロキサン溶液（d）の固形分濃度は4.3質量%、ポリシロキサンの重量平均分子量は8500であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基置換シランの含有比はSi原子モル比で50%であった。

【0111】

（合成例5 ポリシロキサン溶液（e）の合成）

500 mLの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを13.62 g（0.10 mol）、フェニルトリメトキシシランを99.15 g（0.50 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24.64 g（0.10 mol）、Mシリケート51（多摩化学工業株式会社製）を35.25 g（0.30 mol）、PGMEAを181.89 g仕込み、室温で撹拌しながら水62.64 gにリン酸0.60 g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分撹拌した後、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時間加熱撹拌し（内温は100～110℃）、ポリシロキサン溶液（e）を得た。なお、加熱撹拌中、窒素を0.0

5 L / m i n 流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計 1 5 0 g 留出した。

【 0 1 1 2 】

得られたポリシロキサン溶液 ( e ) の固形分濃度は 4 4 質量 %、ポリシロキサンの重量平均分子量は 1 1 4 0 0 であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基置換シランの含有比は S i 原子モル比で 5 0 % であった。

【 0 1 1 3 】

( 合成例 6 ポリシロキサン溶液 ( f ) の合成 )

5 0 0 m L の三口フラスコにメチルトリメトキシシランを 2 0 . 4 3 g ( 0 . 1 5 m o l )、フェニルトリメトキシシランを 9 9 . 1 5 g ( 0 . 5 0 m o l )、( 2 - ( 3 , 4 - エポキシクロヘキシル ) エチルトリメトキシシランを 6 1 . 5 8 g ( 0 . 2 5 m o l )、M シリケート 5 1 ( 多摩化学工業株式会社製 ) を 1 1 . 7 6 g ( 0 . 1 0 m o l )、P G M E A を 1 8 1 . 8 9 g 仕込み、室温で攪拌しながら水 6 2 . 6 4 g にリン酸 0 . 6 0 g を溶かしたリン酸水溶液を 1 0 分かけて添加した。その後、フラスコを 4 0 のオイルバスに浸けて 3 0 分攪拌した後、オイルバスを 3 0 分かけて 1 1 5 まで昇温した。昇温開始 1 時間後に溶液の内温が 1 0 0 に到達し、そこから 2 時間加熱攪拌し ( 内温は 1 0 0 ~ 1 1 0 )、ポリシロキサン溶液 ( f ) を得た。なお、加熱攪拌中、窒素を 0 . 0 5 L / m i n 流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計 1 5 0 g 留出した。

【 0 1 1 4 】

得られたポリシロキサン溶液 ( f ) の固形分濃度は 4 4 質量 %、ポリシロキサンの重量平均分子量は 1 1 4 0 0 であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基置換シランの含有比は S i 原子モル比で 5 0 % であった。

【 0 1 1 5 】

( 合成例 7 ポリシロキサン溶液 ( g ) の合成 )

5 0 0 m L の三口フラスコにメチルトリメトキシシランを 8 1 . 7 2 g ( 0 . 6 0 m o l )、フェニルトリメトキシシランを 7 9 . 3 2 g ( 0 . 4 0 m o l )、P G M E A を 1 6 3 . 1 g 仕込み、室温で攪拌しながら水 5 5 . 8 g にリン酸 0 . 5 4 g を溶かしたリン酸水溶液を 1 0 分かけて添加した。その後、フラスコを 4 0 のオイルバスに浸けて 3 0 分攪拌した後、オイルバスを 3 0 分かけて 1 1 5 まで昇温した。昇温開始 1 時間後に溶液の内温が 1 0 0 に到達し、そこから 1 . 5 時間加熱攪拌し ( 内温は 1 0 0 ~ 1 1 0 )、ポリシロキサン溶液 ( g ) を得た。なお、加熱攪拌中、窒素を 0 . 0 5 L / m i n 流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計 1 3 1 g 留出した。

【 0 1 1 6 】

得られたポリシロキサン溶液 ( g ) の固形分濃度は 4 3 質量 %、ポリシロキサンの重量平均分子量は 4 2 0 0 であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基置換シランの含有比は S i 原子モル比で 4 0 % であった。

【 0 1 1 7 】

( 合成例 8 アクリル系樹脂溶液 ( a ) の合成 )

5 0 0 m L のフラスコに 2 , 2 ' - アゾビス ( イソブチロニトリル ) を 5 g、t - ドデカンチオールを 5 g、P G M E A を 1 8 0 g 仕込んだ。その後、メタクリル酸を 4 0 g、ベンジルメタクリレート 3 5 g、トリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0 <sup>2</sup> . 6 ] デカン - 8 - イルメタクリレート 3 5 g 仕込み、室温で攪拌してフラスコ内を窒素置換した後、7 0 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 1 5 g、ジメチルベンジルアミンを 1 g、p - メトキシフェノールを 0 . 2 g 添加し、9 0 で 4 時間加熱攪拌し、アクリル系樹脂溶液 ( a ) を得た。

【 0 1 1 8 】

得られたアクリル系樹脂溶液 ( a ) の固形分濃度は 4 0 質量 %、アクリル系樹脂の重量平均分子量は 1 2 0 0 0、酸価は 9 1 m g K O H / g であった。

【 0 1 1 9 】

( 合成例 9 ナフトキノンジアジド化合物 ( a ) の合成 )

乾燥窒素気流下、T r i s P - P A ( 商品名、本州化学工業 ( 株 ) 製 ) 2 1 . 2 3 g (

10

20

30

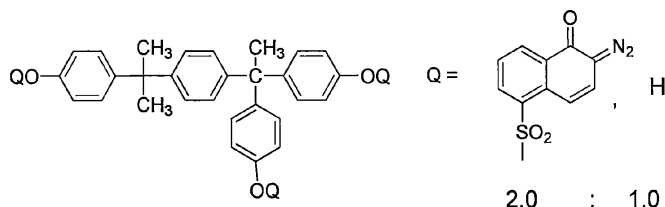
40

50

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 26.87 g (0.10 mol) を 1, 4 - ジオキサン 450 g に溶解させ、室温にした。ここに、1, 4 - ジオキサン 50 g と混合したトリエチルアミン 15.58 g (0.154 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、濾液を水に投入した。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、下記構造のナフトキノンジアジド化合物 (a) を得た。

【0120】

【化12】



キノンジアジド化合物(a)

10

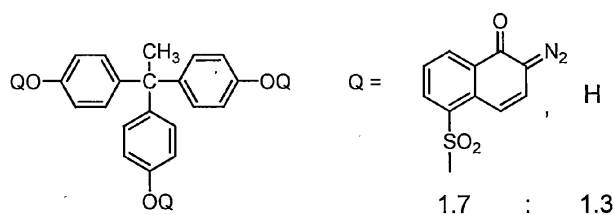
【0121】

(合成例 10 ナフトキノンジアジド化合物 (b) の合成)

乾燥窒素気流下、Tris P - HAP (商品名、本州化学工業 (株) 製) 15.32 g (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 22.84 g (0.085 mol) を 1, 4 - ジオキサン 450 g に溶解させ、室温にした。ここに、1, 4 - ジオキサン 50 g と混合したトリエチルアミン 11.13 g (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、濾液を水に投入した。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、下記構造のナフトキノンジアジド化合物 (b) を得た。

【0122】

【化13】



キノンジアジド化合物(b)

30

【0123】

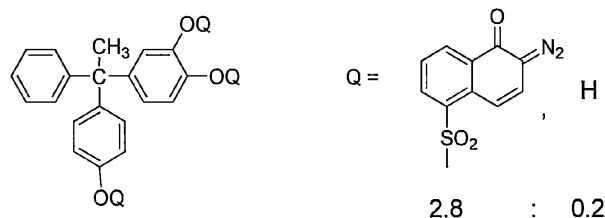
(合成例 11 ナフトキノンジアジド化合物 (c) の合成)

乾燥窒素気流下、Ph - cc - AP - MF (商品名、本州化学工業 (株) 製) 15.32 g (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 37.62 g (0.14 mol) を 1, 4 - ジオキサン 450 g に溶解させ、室温にした。ここに、1, 4 - ジオキサン 50 g と混合したトリエチルアミン 15.58 g (0.154 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、濾液を水に投入した。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、下記構造のナフトキノンジアジド化合物 (c) を得た。

【0124】

40

## 【化 1 4】



キノンジアジド化合物(c)

10

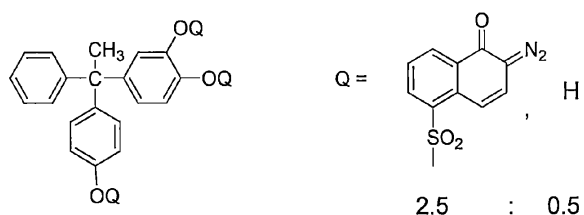
## 【 0 1 2 5】

(合成例 12 ナフトキノンジアジド化合物 (d) の合成)

5 - ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリドの添加量を 33.59 g (0.125 mol) に変更した以外は合成例 9 と同様に、下記構造のナフトキノンジアジド化合物 (d) を得た。

## 【 0 1 2 6】

## 【化 1 5】



キノンジアジド化合物(d)

20

## 【 0 1 2 7】

(実施例 1)

合成例 1 で得られたポリシロキサン溶液 (a) 35.51 g、合成例 12 で得られたナフトキノンジアジド化合物 (d) 1.02 g、溶剤として DAA 6.50 g、PGMEA 4.84 g、ヒドロキシイミド化合物として NHI 0.73 g、エポキシ化合物として KBM303 0.44 g、オキセタン化合物として OX-SC 0.73 g、界面活性剤として BYK 333 0.03 g を黄色灯下で混合、攪拌して均一溶液とした後、0.45 μm のフィルターで濾過して組成物 1 を調製した。

30

## 【 0 1 2 8】

組成物 1 をシリコンウェハ及び OA-10 ガラス板 (日本電気硝子 (株) 製にスピコート (ミカサ (株) 製 1H-360S) を用いて任意の回転数でそれぞれスピコートした後、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 90 で 2 分間ブリベークし、膜厚 3 μm の膜を形成した。形成した膜を PLA) (PLA-501F; キヤノン (株) 製) 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 (AD-2000; 滝沢産業 (株) 製) を用いて 2.38 質量% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液である ELM-D (三菱ガス化学 (株) 製) で 90 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 を用いて、膜全面に超高圧水銀灯を 3000 J/m<sup>2</sup> (波長 365 nm 露光量換算) 露光した。

40

## 【 0 1 2 9】

その後、ホットプレートを用いて 110 で 2 分間ソフトベークし、次いでオープン (IHPS-222; タバイエスペック (株) 製) を用いて空气中 230 で 1 時間キュアして、硬化膜を形成した。

## 【 0 1 3 0】

50

感光特性及び硬化膜特性の評価結果を表2に示す。なお、表中の評価は、以下の方法により行った。

【0131】

(4) 膜厚測定

ラムダエースSTM-602(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。

【0132】

(5) 現像時の未露光部の膜厚減少

現像時の未露光部の膜厚減少は、以下の式(1)に従って算出した。

未露光部の膜厚減少 = 現像前の膜厚 - 未露後部の現像後の膜厚 ……式(1)

10

(6) 感度の算出

露光、現像後、10μm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、「最適露光量」)を感度とした。

【0133】

(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。

【0134】

(8) 耐熱性

実施例1記載の方法で形成した硬化膜を基板から削りとり、アルミセルに約10mgを入れ、熱重量測定装置(TGA-50;(株)島津製作所製)を用いて、窒素雰囲気中、昇温速度10/分で150まで加熱し150で1時間温度保持した後、昇温速度10/分で400まで昇温した。この際に質量減少が1%となる温度Td1%を測定し、比較した。Td1%が高いほど、耐熱性は良好である。

20

【0135】

(9) 光透過率の測定

Multispec-1500を用いて、まずOA-10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OA-10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、3μm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。

30

【0136】

(10) 現像マージンの評価

組成物1をシリコンウェハにスピンコーターを用いて任意の回転数でスピンコートした後、ホットプレートを用いて90で2分間プリバークし、膜厚3μmの膜を形成した。形成した膜をPLA(PLA-501F;キヤノン(株)製)を用いて、上記感度の算出にて調べた感度の値に相当する露光量で露光を行った後、2.38質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液であるELM-Dにて現像時間を変化させてシャワー現像し、次いで水で30秒間リンスした。このとき10μmのライン・アンド・スペースパターンを1対1の幅に形成するのに必要な現像時間を最適現像時間とした。また、最適現像時間からさらに現像を短縮した際に10μmのラインパターンにスカムが発生するまでの時間を測定し、現像マージンとした。この値が30秒以上のとき、現像マージンは良好であるといえる。

40

【0137】

(11) メタル基板への密着性

組成物1をメタル基板にスピンコーターを用いて任意の回転数でスピンコートした後、ホットプレートを用いて90で2分間プリバークし、膜厚3μmの膜を形成した。形成した膜をPLAを用いて、上記感度の算出にて調べた感度の値に相当する露光量で露光を行った後、2.38質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液であるELM-Dにて現像時間を変化させてシャワー現像し、次いで水で30秒間リンスした。このとき10μ

50



mのライン・アンド・スペースパターンを1対1の幅に形成するのに必要な現像時間を最適現像時間とした。また、最適現像時間からさらに現像を続けた際に10 μmのラインパターンが剥がれるまでの時間を測定し、メタル基板への密着性を評価した。この値が30秒以上の場合を、15秒以上30秒未満の場合を、15秒未満を×と判定した。

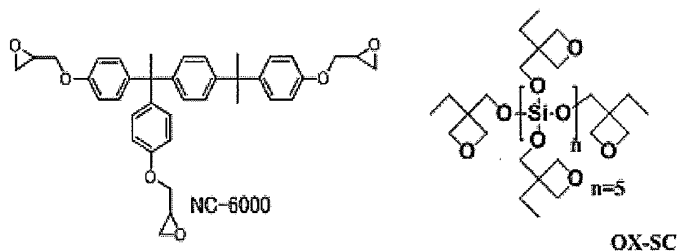
【0138】

(実施例2～9及び比較例1～3)

組成物1と同様に、組成物2～12を表1に記載の組成にて調製した。なお、ヒドロキシイミド化合物として用いたNH I、NH Sは、大阪合成有機化学研究所(株)製のN-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2、3-ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシスクシンイミドである。エポキシ化合物として用いたKBM303、KBM403は、信越化学工業(株)製の2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランである。エポキシ化合物として用いたNC6000(日本化薬(株)製)及びオキセタン化合物として用いたOX-SC(東亜合成(株)製)は、下記に示した構造の化合物である。シランカップリング剤として用いたKBM-04、CHMS-112は、信越化学工業(株)製のテトラメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシランである。界面活性剤として用いたF477(DIC(株)製)は、パーフルオロアルキル基含有オリゴマーであり(構造非開示)、BYK333(ビックケミー・ジャパン(株)製)は、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンとポリエーテルの混合物である(構造非開示)。

【0139】

【化16】



【0140】

【表 1】

| 組成    | アルカリ可溶性樹脂              | 溶剤                                     | ナフトキノンジアド<br>化合物             | ヒドロキシイミド<br>化合物                               | エポキシ<br>化合物      | オキセタン<br>化合物    | シラン<br>カップリング剤    | 界面<br>活性剤        |
|-------|------------------------|--|------------------------------|---|------------------|-----------------|-------------------|------------------|
| 組成物1  | ポリシロキサン溶液(a)<br>35.51g | DAA:6.50g<br>PGMEA:4.84g               | 化合物(d):1.02g                 | NHI:0.73g                                     | KBM303:<br>0.44g | OX-SC:<br>0.73g |                   | BYK333:<br>0.03g |
| 組成物2  | ポリシロキサン溶液(f)<br>31.76g | DAA:6.50g<br>PGMEA:7.83g               | 化合物(c):0.98g                 | NHS:1.26g                                     | KBM403:<br>1.26g |                 |                   | BYK333:<br>0.03g |
| 組成物3  | ポリシロキサン溶液(a)<br>38.91g | DAA:6.50g<br>PGMEA:2.71g               | 化合物(a):0.32g<br>化合物(b):0.96g | N-ヒドロキシフタルイミド:<br>0.08g                       |                  | OX-SC:<br>0.16g |                   | BYK333:<br>0.03g |
| 組成物4  | ポリシロキサン溶液(d)<br>36.92g | DAA:6.50g<br>PGMEA:4.61g               | 化合物(b):1.43g                 | N-ヒドロキシフタルイミド:<br>0.16g                       |                  | OX-SC:<br>0.01g |                   | BYK333:<br>0.03g |
| 組成物5  | ポリシロキサン溶液(e)<br>35.14g | DAA:6.50g<br>PGMEA:5.97g               | 化合物(d):1.55g                 | N-ヒドロキシフタルイミド:<br>0.46g                       |                  |                 |                   | F477:<br>0.03g   |
| 組成物6  | ポリシロキサン溶液(c)<br>34.09g | PGMEA:2.28g<br>EDM:3.25g<br>DPM:6.50g  | 化合物(c):0.70g                 | N-ヒドロキシフタルイミド:<br>2.10g                       | NC6000:<br>0.70g |                 |                   | F477:<br>0.03g   |
| 組成物7  | ポリシロキサン溶液(b)<br>32.28g | DAA:6.50g<br>PGMEA:7.55g               | 化合物(a):1.42g                 | NHS:0.71g                                     | NC6000:<br>0.43g | OX-SC:<br>0.71g |                   | F477:<br>0.03g   |
| 組成物8  | ポリシロキサン溶液(a)<br>35.51g | DAA:4.20g<br>1-PA:2.30g<br>PGMEA:4.84g | 化合物(c):0.98g                 | N,N'-1,2,3,4-<br>シクロブタンテトラカルボキシ<br>ジイミド:0.73g | KBM403:<br>1.26g |                 | KBM-04:<br>0.71g  | F477:<br>0.03g   |
| 組成物9  | ポリシロキサン溶液(a)<br>35.51g | DAA:4.20g<br>1-PA:2.30g<br>PGMEA:4.84g | 化合物(a):0.32g<br>化合物(b):0.96g | NHS:0.71g                                     | KBM403:<br>1.26g |                 | CHMS112:<br>0.71g | F477:<br>0.03g   |
| 組成物10 | アクリル溶液(a)<br>39.35g    | DAA:6.50g<br>PGMEA:2.07g               | 化合物(b):1.57g                 |   |                  | OX-SC:<br>0.16g |                   | F477:<br>0.03g   |
| 組成物11 | ポリシロキサン溶液(g)<br>33.86g | DAA:6.50g<br>PGMEA:6.34g               | 化合物(d):0.73g                 | N-ヒドロキシフタルイミド:<br>0.73g                       | KBM303:<br>1.46g |                 |                   | F477:<br>0.03g   |
| 組成物12 | ポリシロキサン溶液(a)<br>35.21g | DAA:6.50g<br>PGMEA:4.87g               | 化合物(c):0.72g                 |   | KBM303:<br>0.14g | OX-SC:<br>2.17g |                   | F477:<br>0.03g   |

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、アクリル系樹脂の評価において、現像は 0 . 4 質量 % 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で 9 0 秒間シャワー現像して行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 4 2 】

実施例 1 ~ 9 は光透過率が高く、良好な現像マージンを有し、かつ現像工程においてメタル基板に対して良好な密着性を有していた。比較例 1 についてはメタルへの密着性がやや良好であったが、アクリル系樹脂であるので耐熱性、透明性について不十分な硬化膜であった。一方、比較例 2 はポリマー中にエポキシ又はオキセタンが含有していないのでメタルへの密着性が悪かった。一方、比較例 3 については特定のヒドロキシイミド化合物を含有していないので、良好な現像マージンを有さなかった。

10

【 0 1 4 3 】

【表 2】

【表2】

|      |       | 感光特性                              |  |                                 |                                 |                     |                     | 硬化膜特性          |                                 |                                  |                                |             |
|------|-------|-----------------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|----------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-------------|
|      | 組成物   | プリベーク後<br>膜厚<br>( $\mu\text{m}$ ) | 現像時の<br>未露光部の<br>膜厚減少<br>( $\mu\text{m}$ ) | 感度<br>( $\text{J}/\text{m}^2$ ) | 現像後<br>解像度<br>( $\mu\text{m}$ ) | 最適現像<br>時間<br>(sec) | 現像<br>マージン<br>(sec) | メタル基板<br>への密着性 | キュア後<br>膜厚<br>( $\mu\text{m}$ ) | キュア後<br>解像度<br>( $\mu\text{m}$ ) | Td1%<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 光透過率<br>(%) |
| 実施例1 | 組成物1  | 3.0                               | 0.2  | 340                             | 2                               | 70                  | 40                  | ◎              | 2.7                             | 2                                | 350                            | 97          |
| 実施例2 | 組成物2  | 3.0                               | 0.2  | 320                             | 2                               | 70                  | 40                  | ◎              | 2.7                             | 2                                | 348                            | 97          |
| 実施例3 | 組成物3  | 3.0                               | 0.2  | 300                             | 2                               | 70                  | 40                  | ◎              | 2.7                             | 2                                | 340                            | 97          |
| 実施例4 | 組成物4  | 3.0                               | 0.1  | 390                             | 2                               | 70                  | 30                  | ◎              | 2.8                             | 2                                | 353                            | 97          |
| 実施例5 | 組成物5  | 3.0                               | 0.3  | 240                             | 2                               | 70                  | 30                  | ◎              | 2.6                             | 2                                | 355                            | 97          |
| 比較例4 | 組成物6  | 3.0                               | 0.2  | 320                             | 2                               | 70                  | 40                  | ○              | 2.7                             | 2                                | 351                            | 97          |
| 実施例7 | 組成物7  | 3.0                               | 0.4  | 180                             | 2                               | 70                  | 35                  | ◎              | 2.7                             | 2                                | 351                            | 97          |
| 実施例8 | 組成物8  | 3.0                               | 0.1  | 380                             | 2                               | 70                  | 35                  | ◎              | 2.7                             | 2                                | 353                            | 97          |
| 実施例9 | 組成物9  | 3.0                               | 0.1  | 390                             | 2                               | 70                  | 30                  | ◎              | 2.8                             | 2                                | 352                            | 97          |
| 比較例1 | 組成物10 | 3.0                               | 0.1  | 700                             | 2                               | 70                  | 25                  | ○              | 2.7                             | 2                                | 290                            | 88          |
| 比較例2 | 組成物11 | 3.0                               | 0.2  | 300                             | 2                               | 70                  | 35                  | ×              | 2.7                             | 2                                | 350                            | 97          |
| 比較例3 | 組成物12 | 3.0                               | 0.1  | 300                             | 2                               | 70                  | 15                  | ◎              | 2.7                             | 2                                | 350                            | 98          |

【産業上の利用可能性】

【0144】

10

20

30

40

50

本発明の感光性シロキサン組成物は、液晶表示素子や有機ＥＬ表示素子等の薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）基板用平坦化膜、タッチパネルの保護膜や絶縁膜、半導体素子の層間絶縁膜、固体撮像素子の平坦化膜やマイクロレンズアレイパターン、あるいは光導波路のコアやクラッド材等を形成するために用いられる。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2007-041361(JP,A)  
国際公開第2011/078106(WO,A1)  
特開2006-293337(JP,A)  
特開2007-017481(JP,A)  
特開2012-123391(JP,A)  
特開2006-276598(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03F 7/004-7/18