

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年9月23日(23.09.2021)



(10) 国際公開番号
WO 2021/187324 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 77/24 (2006.01) G03F 7/075 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) G03F 7/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/009868

(22) 国際出願日: 2021年3月11日(11.03.2021)

(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 2020-045832 2020年3月16日(16.03.2020) JP
特願 2020-076296 2020年4月22日(22.04.2020) JP

(71) 出願人: セントラル硝子株式会社
(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/
JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5
2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 増 淵 毅 (MASUBUCHI Takashi);
〒3501159 埼玉県川越市中台 2 丁目 1 7 番地 5
セントラル硝子株式会社化学研究所内 Saitama

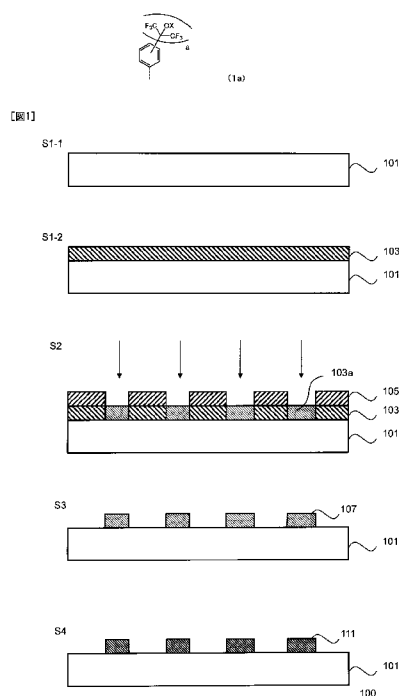
(JP). 及川 祐梨(OIKAWA Yuri); 〒3501159 埼
玉県川越市中台 2 丁目 1 7 番地 5 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内 Saitama (JP). 山
中 一広(YAMANAKA Kazuhiro); 〒3501159 埼
玉県川越市中台 2 丁目 1 7 番地 5 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内 Saitama (JP). 四元
理香子(YOTSUMOTO Rikako); 〒3501159 埼玉
県川越市中台 2 丁目 1 7 番地 5 セントラル硝
子株式会社化学研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人高橋・林アンドパートナ
ーズ(TAKAHASHI, HAYASHI AND PARTNER
PATENT ATTORNEYS, INC.); 〒1440052 東京
都大田区蒲田 5 - 2 4 - 2 損保ジャパン
日本興亜蒲田ビル9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: NEGATIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PATTERN STRUCTURE AND METHOD FOR PRODUCING PATTERNED CURED FILM

(54) 発明の名称: ネガ型感光性樹脂組成物、パターン構造、及びパターン硬化膜の製造方法



(57) Abstract: The present invention provides a novel photosensitive resin composition, specifically a negative photosensitive resin composition which is based on a polysiloxane. This negative photosensitive resin composition contains (A) a polysiloxane compound which contains a first constituent unit represented by general formula (1), (B) a photo-inducible curing accelerator and (C) a solvent. (1): ((R^x)_bR¹_mSiO_{n/2}) (In general formula (1), R^x represents a monovalent group represented by general formula (1a); R¹ represents a substituent that is selected from the group consisting of a hydrogen atom, an alkyl group having from 1 to 3 carbon atoms, a phenyl group, a hydroxy group, an alkoxy group having from 1 to 3 carbon atoms, and a fluoroalkyl group having from 1 to 3 carbon atoms; b represents a number from 1 to 3; m represents a number that is not less than 0 but less than 3; n represents a number that is more than 0 but not more than 3; (b + m + n) = 4; and in cases where there are a plurality of R^x moieties and a plurality of R¹ moieties, each of those moieties independently represents one of the constituents. In general formula (1a), X represents a hydrogen atom; a represents a number from 1 to 5; and the broken line represents a bonding hand.)



WO 2021/187324 A1

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
 MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
 NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
 QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
 ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
 US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約：ポリシロキサンに基づく、新たな感光性樹脂組成物、即ち、ネガ型感光性樹脂組成物を提供する。ネガ型感光性樹脂組成物は、(A) 一般式(1)で表される第一構成単位を含むポリシロキサン化合物、(B) 光誘起性硬化促進剤、(C) 溶剤、を含む。 $[(R^x)_b R^1_m SiO_{n/2}]$
 (1) (一般式(1)中、 R^x は、一般式(1a)で表される一価基であり、 R^1 は水素原子、炭素数1以上3以下のアルキル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数1以上3以下のアルコキシ基および炭素数1以上3以下のフルオロアルキル基からなる群から選択される置換基であり、 b は1以上3以下の数、 m は0以上3未満の数、 n は0超3以下の数であり、 $b + m + n = 4$ であり、 R^x 、 R^1 が複数個ある時はそれぞれ独立して置換基のいずれかが選択され、一般式(1a)中、 X は水素原子であり、 a は1以上5以下の数であり、破線は結合手を表す。)

明 細 書

発明の名称：

ネガ型感光性樹脂組成物、パターン構造、及びパターン硬化膜の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、ネガ型感光性樹脂組成物と、それにより構成されるパターン構造、及びパターン硬化膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] シロキサン結合を含む高分子化合物（以下、ポリシロキサンと呼ぶことがある）は、その高い耐熱性および透明性等を活かし、液晶ディスプレイや有機ELディスプレイのコーティング材料、イメージセンサーのコーティング材、また半導体分野での封止材として使用されている。また、高い酸素プラズマ耐性を有することから多層レジストのハードマスク材料としても用いられている。ポリシロキサンをパターンニング形成可能な感光性材料として用いるには、アルカリ現像液等のアルカリ水溶液に可溶であることが要求される。アルカリ現像液に可溶とする手段としては、ポリシロキサン中のシラノール基を用いることや、ポリシロキサン中に酸性基を導入することが挙げられる。このような酸性基としては、フェノール基、カルボキシル基、フルオロカルビノール基等が挙げられる。

[0003] 特許文献1には、シラノール基をアルカリ現像液への可溶性基としたポリシロキサンが開示されている。一方、フェノール基を備えるポリシロキサンが特許文献2に、カルボキシル基を備えるポリシロキサンが特許文献3、ヘキサフルオロイソプロパノール基（2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-フルオロイソプロピル基 $[-C(CF_3)_2OH]$ ）を備えるポリシロキサンが特許文献4にそれぞれ開示されている。これらポリシロキサンは、光酸発生剤もしくはキノンジアジド基を有するような感光性化合物と組み合わせることでポジ型レジスト組成物として使用される。

[0004] ポジ型レジスト組成物に関する特許文献4で開示された、ヘキサフルオロ

イソプロパノール基（2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-フルオロイソプロピル基 $[-C(CF_3)_2OH]$ ）を備えるポリシロキサンは、透明性、耐熱性、耐酸性が良好であり、当該ポリシロキサンに基づくパターン構造は、各種の素子内の永久構造体として有望である。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2012-242600号公報
特許文献2：特開平4-130324号公報
特許文献3：特開2005-330488号公報
特許文献4：特開2015-129908号公報

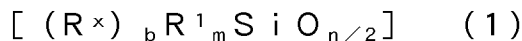
発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の一実施形態は、上記のポリシロキサンに基づく、新たな感光性樹脂組成物、すなわち、ネガ型感光性樹脂組成物を提供することを課題とする。

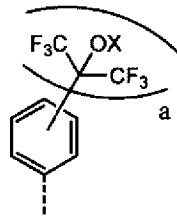
課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、
- (A) 下記一般式(1)で表される第一構成単位を含むポリシロキサン化合物と、
 - (B) 光誘起性硬化促進剤と、
 - (C) 溶剤と、を含むネガ型感光性樹脂組成物を見出した。



一般式(1)中、 R^x は、下記一般式(1a)で表される一価基であり、

[化1]



(1a)

R¹は水素原子、炭素数1以上3以下のアルキル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数1以上3以下のアルコキシ基および炭素数1以上3以下のフルオロアルキル基からなる群から選択される置換基であり、

bは1以上3以下の数、mは0以上3未満の数、nは0超3以下の数であり、
b + m + n = 4 であり、

R^x、R¹が複数個ある時はそれぞれ独立して上記置換基のいずれかが選択され、

一般式(1a)中、Xは水素原子であり、aは1以上5以下の数であり、破線は結合手を表す。

[0008] 上記の一般式(1)で表される第一構成単位を含むポリシロキサン化合物とキノンジアジド化合物とを構成成分としたポジ型感光性樹脂組成物、または上記の一般式(1)で表される第一構成単位を含むポリシロキサン化合物の水酸基を酸不安定性基で保護したポリシロキサン化合物成分と光酸発生剤とを構成成分としたポジ型感光性樹脂組成物は、特許文献4に開示されている。一方、本ネガ型感光性樹脂組成物は、上記の(A)一般式(1)で表される第一構成単位を含むポリシロキサン化合物に(B)光誘起性硬化促進剤(光酸発生剤や光塩基発生剤等を指す)を加えることにより、特許文献4とは異なり、ネガ型感光性樹脂組成物を実現することができる。

[0009] また、本ネガ型感光性樹脂組成物によって得られるパターン硬化膜は耐熱性、透明性に優れた材料であることが見いだされた。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、ポリシロキサン化合物に基づく、ネガ型感光性樹脂組成物が提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の一実施形態に係るパターン硬化膜100の製造方法を説明する模式図である。

[図2]本発明の一実施形態に係るパターン構造200の模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態に係るネガ型感光性樹脂組成物、パターン構造、及びパターン硬化膜の製造方法について説明する。ただし、本発明の実施形態は、以下に示す実施形態及び実施例の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお本明細書中、数値範囲の説明における「X～Y」との表記は、特に断らない限り、X以上Y以下のことを表すものとする。

[0013] 本発明の一実施形態に係るネガ型感光性樹脂組成物は、下記の(A)～(C)の成分を含む。

(A) 下記一般式(1)で表される第一構成単位を含むポリシロキサン化合物

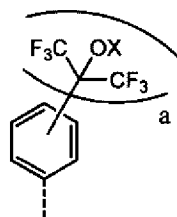
(B) 光誘起性硬化促進剤

(C) 溶剤



[0014] 一般式(1)中、R^xは、下記一般式(1a)で表される一価基である。

[化2]



(1a)

R¹は水素原子、炭素数1以上3以下のアルキル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数1以上3以下のアルコキシ基および炭素数1以上3以下のフルオロアルキル基からなる群から選択される置換基である。

bは1以上3以下の数、mは0以上3未満の数、nは0超3以下の数であり、 $b + m + n = 4$ である。

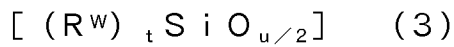
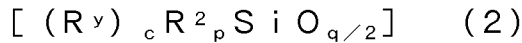
R^x、R¹が複数個ある時はそれぞれ独立して前記置換基のいずれかが選択される。

また、一般式(1a)中、Xは水素原子であり、aは1以上5以下の数であり、破線は結合手を表す。

[0015] ここで、一般式(1)で表される第一構成単位において、b、mおよびnは、理論値としては、bは1~3の整数、mは0~3の整数、nは0~3の整数である。また、 $b + m + n = 4$ は、理論値の合計が4であることを指すものとする。しかし、例えば、²⁹S i NMR測定によって得られる値は、b、mおよびnはそれぞれ平均値として得られるため、当該平均値のbは四捨五入して1以上3以下になる小数、mは四捨五入して0以上3以下になる小数(ただし、 $m < 3.0$)、nは四捨五入して0以上3以下になる小数(ただし、 $n \neq 0$)であってもよい。なお、理論値 $n = 0$ は構成単位がモノマーであることを示し、平均値 $n \neq 0$ は、化合物の全部がモノマーでないことを示す。したがって、理論値として、nは0~3の整数であり、²⁹S i NMR測定によって得られる値として、nは四捨五入して0以上3以下になる小数(ただし、 $n \neq 0$)であるとは、ポリシロキサン化合物の中にモノマーを含んでもよいが、全てがモノマーである構成ではないことを示す。

[0016] また、一般式(1a)で表される一価基において、aは理論値としては、1以上5以下の整数である。しかし、例えば、²⁹S i NMR測定によって得られる値は、aは四捨五入して1以上5以下になる小数であってもよい。

[0017] 本ネガ型感光性樹脂組成物は、(A)ポリシロキサン化合物が、下記一般式(2)で表される第二構成単位、および/又は下記一般式(3)で表される第三構成単位を含むことが好ましい。



[0018] 一般式(2)中、 R^y はエポキシ基、オキセタン基、アクリロイル基、メタクリロイル基、またはラクトン基のいずれかを含む、炭素数1以上30以下の一価の有機基から選択される置換基である。

R^2 は水素原子、炭素数1以上3以下のアルキル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数1以上3以下のアルコキシ基および炭素数1以上3以下のフルオロアルキル基からなる群から選択される置換基である。

c は1以上3以下の数、 p は0以上3未満の数、 q は0超3以下の数であり、 $c + p + q = 4$ である。

R^y 、 R^2 が複数個あるときは、それぞれは独立して上記の置換基の何れかを選択する。

前記一般式(3)中、 R^w はハロゲン基、アルコキシ基、及びヒドロキシ基からなる群から選択される置換基である。

t は0以上4未満の数、 u は0超4以下の数であり、 $t + u = 4$ である。

[0019] ここで、一般式(2)で表される第二構成単位において、 c 、 p および q は、理論値としては、 c は1~3の整数、 p は0~3の整数、 q は0~3の整数である。また、 $c + p + q = 4$ は、理論値の合計が4であることを指すものとする。しかし、例えば、 ^{29}Si NMR測定によって得られる値は、 c 、 p および q はそれぞれ平均値として得られるため、当該平均値の c は四捨五入して1以上3以下になる小数、 p は四捨五入して0以上3以下になる小数(ただし、 $p < 3.0$)、 q は四捨五入して0以上3以下になる小数(ただし、 $q \neq 0$)であってもよい。

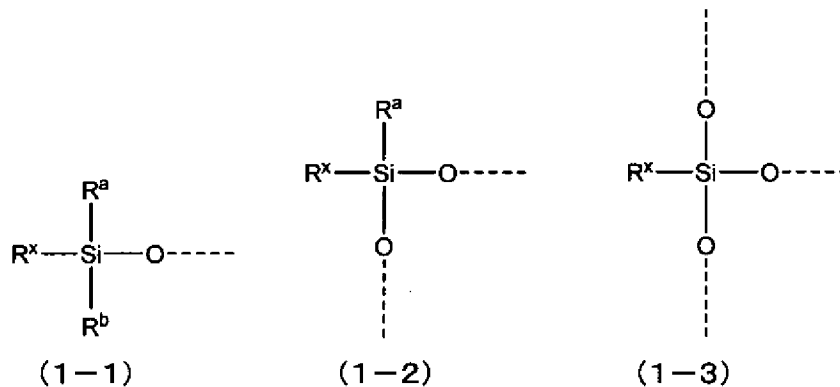
[0020] また、一般式(3)で表される第三構成単位において、 t および u は、理論値としては、 t は0~4の整数、 u は0~4の整数である。また、 $t + u$

= 4 は、理論値の合計が 4 であることを指すものとする。しかし、例えば、²⁹S i NMR 測定によって得られる値は、t および u はそれぞれ平均値として得られるため、当該平均値の t は四捨五入して 0 以上 4 以下になる小数（ただし、t < 4.0）、u は四捨五入して 0 以上 4 以下になる小数（ただし、u ≠ 0）であってもよい。

[0021] 一般式（1）で表される第一構成単位を含むポリシロキサン化合物は、ヘキサフルオロイソプロパノール（HFIP）基の水酸基を有する。本ネガ型感光性樹脂組成物は、製膜後にフォトマスクを介して露光処理を施すことで、露光部では光誘起性硬化促進剤から生じる酸もしくは塩基によるシラノール縮合反応、すなわちゾルゲル重合反応が促進され、アルカリ現像液への溶解速度の低下、即ちアルカリ現像液への耐性を実現することができる。一方で、未露光部では当該重合反応の促進効果は無く、HFIP 基の効果によりアルカリ現像液への溶解が生じ、結果としてネガ型パターンが形成されるものと考えられる。また一般式（2）中のエポキシ基、オキセタン基、アクリロイル基、メタクリロイル基も同様に露光部では架橋反応により、ネガ型パターン形成に寄与するものと考えられる。

[0022] なお、一般式（1）中の $O_{n/2}$ は、ポリシロキサン化合物の表記として一般的に使用されるものであり、以下の式（1-1）は n が 1、式（1-2）は n が 2、式（1-3）は n が 3 の場合を表すものである。n が 1 の場合は、ポリシロキサン化合物においてポリシロキサン鎖の末端に位置する。

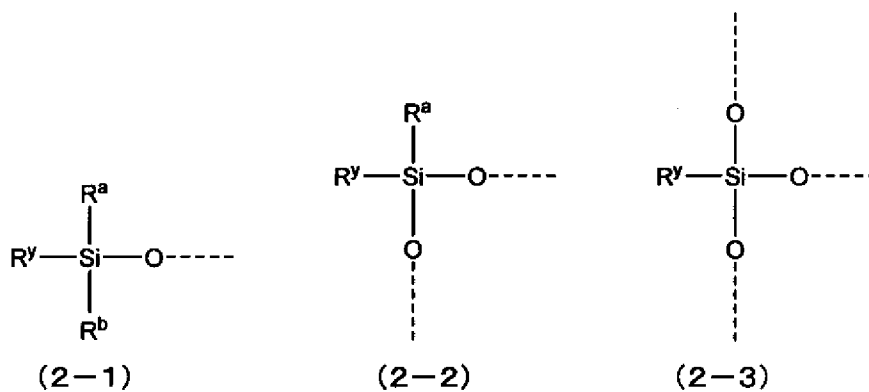
[0023] [化3]



[0024] 一般式 (1-1) ~ (1-3) 中、 R^x は一般式 (1) 中の R^x と同義であり、 R^a 、 R^b はそれぞれ独立に、一般式 (1) 中の R^x 、 R^1 と同義である。破線は他の Si 原子との結合手を表す。

[0025] 一般式 (2) 中の $O_{q/2}$ は、上記と同様に、以下の一般式 (2-1) は q が 1、一般式 (2-2) は q が 2、一般式 (2-3) は q が 3 の場合を表すものである。 q が 1 の場合は、ポリシロキサン化合物においてポリシロキサン鎖の末端に位置する。

[0026] [化4]

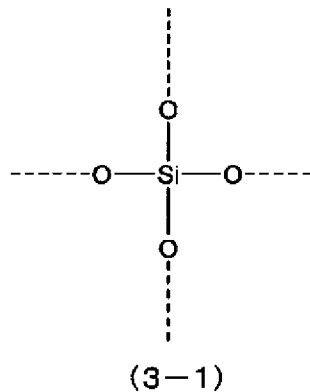


[0027] 一般式中、 R^y は一般式 (2) 中の R^y と同義であり、 R^a 、 R^b はそれぞれ独立に、一般式 (2) 中の R^y 、 R^2 と同義である。破線は他の Si 原子との結合手を表す。

[0028] 一般式 (3) 中の $O_{u/2}$ について、 $u = 4$ の時の $O_{4/2}$ は、以下の一般式 (3-1) を表すものである。一般式 (3-1) 中、破線は他の Si 原子との結合手を表す。

[0029]

[化5]



[0030] 上記の一般式 (3) 中の $O_{4/2}$ は、一般的に Q4 ユニットと呼ばれ、Si 原子の 4 つの結合手すべてがシロキサン結合を形成した構造を示す。上記では Q4 を記載したが、一般式 (3) は、以下に示す Q0、Q1、Q2、Q3 ユニットのように、加水分解・縮合可能な基を結合手に含んでいてもよい。また、一般式 (3) は、Q1～Q4 ユニットからなる群から選ばれる少なくとも 1 つを有していればよい。

Q0 ユニット：Si 原子の 4 つの結合手がすべて加水分解・重縮合可能な基（ハロゲン基、アルコキシ基、又はヒドロキシ基等、シロキサン結合を形成しうる基）である構造。

Q1 ユニット：Si 原子の 4 つの結合手のうち、1 つがシロキサン結合を形成し、残りの 3 つがすべて上記加水分解・重縮合可能な基である構造。

Q2 ユニット：Si 原子の 4 つの結合手のうち、2 つがシロキサン結合を形成し、残りの 2 つがすべて上記加水分解・重縮合可能な基である構造。

Q3 ユニット：Si 原子の 4 つの結合手のうち、3 つがシロキサン結合を形成し、残りの 1 つが上記加水分解・重縮合可能な基である構造。

[0031] 以下、(A) ポリシロキサン化合物の一般式 (1)、一般式 (2) および一般式 (3) で表される構成単位について、順番に説明する。

[0032] [一般式 (1) で表される第一構成単位]



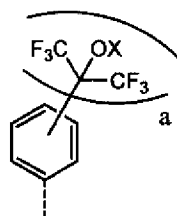
[0033] 一般式(1)において、 R^1 は水素原子、炭素数1以上3以下のアルキル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数1以上3以下のアルコキシ基および炭素数1以上3以下のフルオロアルキル基からなる群から選択される置換基である。

b は1以上3以下の数、 m は0以上3未満の数、 n は0超3以下の数であり、 $b + m + n = 4$ である。

R^x 、 R^1 が複数個ある時はそれぞれ独立して前記置換基のいずれかが選択される。

[0034] 一般式(1)中、 R^x は、下記一般式(1a)で表される一価基である。

[化6]



(1a)

[0035] 一般式(1a)中、 X は水素原子であり、 a は1以上5以下の数であり、破線は結合手を表す。

[0036] 一般式(1)において、 R^1 としては、具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、フェニル基を例示することができる。上記 b 、 m 、 n の理論値において、 b は好ましくは1または2の整数である。 m は好ましくは0以上2以下の整数、より好ましくは0または1の整数である。 n は好ましくは1以上3以下の整数、より好ましくは2または3の整数である。 a は1または2であることが好ましい。

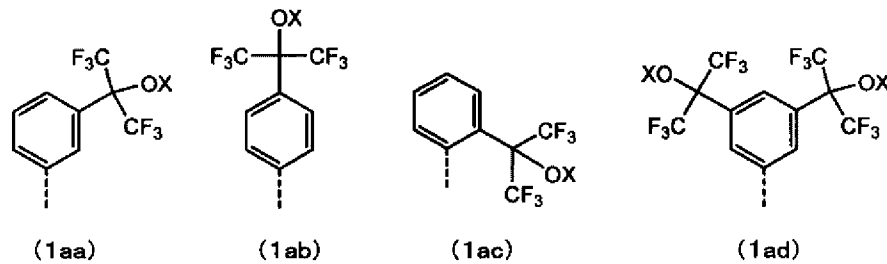
[0037] また、 b は1以上2以下の数であることが好ましい。 m は0以上2以下の数であることが好ましく、より好ましくは0以上1以下の数である。 n は1

以上3以下の数であることが好ましく、より好ましくは2以上3以下の数である。

[0038] 中でも、製造容易性の観点から、一般式(1)中の一般式(1a)で表されるHFIP基含有アリール基の数は1個であることが好ましい。すなわち、bが1である構成単位は、一般式(1)の構成単位として、特に好ましいものの例である。

[0039] 一般式(1)中の一般式(1a)で表される基は、一般式(1aa)～(1ad)で表される基の何れかが特に好ましい。

[化7]



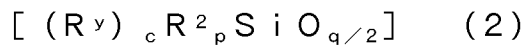
[0040] 一般式(1aa)～(1ad)中、破線は結合手を表す。

[0041] 一実施形態において、一般式(1)で表される第一構成単位は、単一の構成単位からなることが好ましい。ここで、「単一の構成単位からなる」とは、一般式(1)中の、aの数、bの数、R¹の置換基種(ただしヒドロキシ基及びアルコキシ基を除く)とその数であるm(ただしmのうち、ヒドロキシ基及びアルコキシ基の数を除く)が揃った構成単位からなることを意味する。

[0042] また、本ネガ型感光性樹脂組成物の一実施形態は、ネガ型感光性樹脂組成物の重量平均分子量(Mw₁)と、該ネガ型感光性樹脂組成物を基材に塗布し、560mJ/cm²で365nmの光で露光し、100℃で1分間加熱して硬化させて得た膜の重量平均分子量(Mw₂)との、(Mw₂-Mw₁)/Mw₁で表される分子量増加率が0.50以上となるのが好ましい。また、上限は特に限定されるものではないが、例えば70以下としてもよい。重量平均分

分子量が大きいと耐薬品性や耐熱性を向上させることが出来るため好ましい。

[0043] [一般式(2)で表される第二構成単位]



[0044] 一般式(2)中、 R^y はエポキシ基、オキセタン基、アクリロイル基、メタクリロイル基、またはラクトン基のいずれかを含む、炭素数1以上30以下の一価の有機基から選択される置換基である。

R^2 は水素原子、炭素数1以上3以下のアルキル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数1以上3以下のアルコキシ基および炭素数1以上3以下のフルオロアルキル基からなる群から選択される置換基である。

c は1以上3以下の数、 p は0以上3未満の数、 q は0超3以下の数であり、 $c + p + q = 4$ である。

R^y 、 R^2 が複数個あるときは、それぞれは独立して上記の置換基の何れかが選択される。

[0045] 一般式(2)の c 、 p 、 q の理論値において、 p は好ましくは0以上2以下の整数、より好ましくは0または1の整数である。 q は好ましくは1以上3以下の整数、より好ましくは2または3の整数である。また、入手容易性の観点から、 c の値は1であることが特に好ましい。これらの中でも、 c が1であり、かつ p が0で、なおかつ q が3である構成単位は、一般式(2)の構成単位として、特に好ましいものの例である。 R^2 としては、具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基を例示することができる。

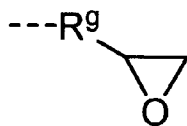
[0046] また、 c は1以上2以下の数であることが好ましく、より好ましくは1である。 p は0以上2以下の数であることが好ましく、より好ましくは0以上1以下の数である。 q は1以上3以下の数であることが好ましく、より好ましくは2以上3以下の数である。

[0047] 一般式(2)で表される第二構成単位の R^y 基が、エポキシ基、オキセタン

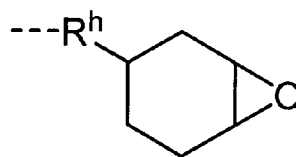
基、又はラクトン基のいずれかを有する置換基の場合は、ネガ型感光性樹脂組成物から得られるパターン硬化膜に、接触面にシリコン、ガラス、樹脂などを有する各種基材との良好な密着性を付与することが出来る。また、R^ν基がアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する置換基の場合は、硬化性の高い膜が得られ、良好な耐溶剤性が得られる。また、ネガ型感光性樹脂組成物が光酸発生剤及び／または光塩基発生剤を有する場合、パターン硬化膜を得る際の加熱処理（後述する第4工程）において、加熱温度が比較的低い温度でも縮合や硬化反応等が進行し易く、良好な硬化膜を得られるため好ましい。特に前記のR^ν基がエポキシ基、アクリロイル基、又はメタクリロイル基のいずれかを有する置換基の場合は、上記の温度をより低温（例えば200℃以下）にできるため好ましい。

[0048] R^ν基が、エポキシ基、オキセタン基を含む置換基の場合、R^ν基は、下記一般式（2a）、（2b）、（2c）で表される基であることが好ましい。

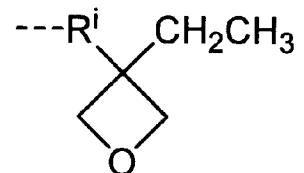
[0049] [化8]



(2a)



(2b)



(2c)

[0050] 一般式（2a）、（2b）および（2c）中、R^g、R^h、Rⁱは、それぞれ独立に二価の連結基を表す。破線は結合手を表す。

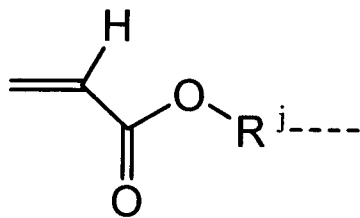
[0051] ここで、R^g、R^hおよびRⁱが二価の連結基である場合、二価の連結基としては、例えば炭素数が1～20のアルキレン基が挙げられ、エーテル結合を形成している部位を1つまたはそれ以上含んでもよい。炭素数が3以上の場合は、当該アルキレン基は枝分かれしていてもよく、離れた炭素原子同士がつながって環を形成していてもよい。アルキレン基が2以上の場合は、炭素原子－炭素原子の間に酸素が挿入されて、エーテル結合を形成している

部位を1つまたはそれ以上含んでいても良く、二価の連結基として、これらは好ましい例である。

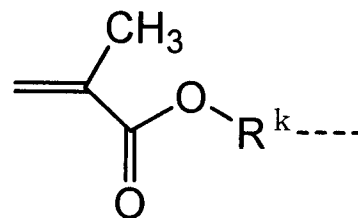
[0052] 一般式(2)で表される第二構成単位のうち、特に好ましいものを、原料であるアルコキシシランで例示するならば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業株式会社製、製品名:KBM-403)、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン(同、製品名:KBE-403)、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン(同、製品名:KBE-402)、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン(同、製品名:KBM-402)、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン(同、製品名:KBM-303)、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、8-グリシドキシオクチルトリメトキシシラン(同、製品名:KBM-4803)、[(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などが挙げられる。

[0053] R^v基が、アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する置換基の場合は、下記一般式(3a)または(4a)から選ばれる基であることが好ましい。

[0054] [化9]



(3a)



(4a)

[0055] 一般式(3a)または(4a)中、R^jおよびR^kは、それぞれ独立に二価の連結基を表す。破線は結合手を表す。

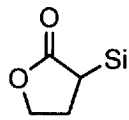
[0056] R^j および R^k が二価の連結基である場合の好ましい例としては、 R^g 、 R^h 、 R^i 、 R^j および R^k で好ましい基として挙げたものを再び挙げるることができる。

[0057] 一般式(2)で表される第二構成単位のうち、特に好ましいものを、原料のアルコキシシランで例示するならば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業株式会社製、製品名:KBM-503)、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン(同、製品名:KBE-503)、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン(同、製品名:KBM-502)、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン(同、製品名:KBE-502)、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(同、製品名:KBM-5103)、8-メタクリロキシオクチルトリメトキシシラン(同、製品名:KBM-5803)などが挙げられる。

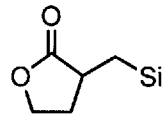
[0058] また、後述する実施例において、前記の R^y 基がアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する置換基であるアクリレート変性体またはメタクリレート変性体を含むネガ型感光性樹脂組成物は、後述する第4工程の加熱処理において、 150°C ~ 160°C 程度の比較的低温での加熱処理でも良好な硬化膜を得られることがわかった。上記の点から、低温での処理が望まれる場合は、ネガ型感光性樹脂組成物として、前記 R^y 基がアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するものを好適に用いることができる。本明細書において、「低温」は、例えば 200°C 以下の温度であってもよく、好ましくは 180°C 以下、さらに好ましくは 160°C 以下であってもよい。

[0059] R^y 基が、ラクトン基を有する置換基の場合は、 R^y-S_i の構造で表記するならば、次の式(5-1)~(5-20)、式(6-1)~(6-7)、式(7-1)~(7-28)、もしくは式(8-1)~(8-12)から選ばれる基であることが好ましい。

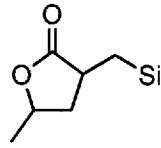
[化10]



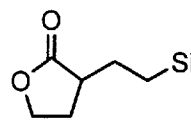
(5-1)



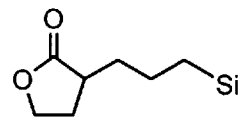
(5-2)



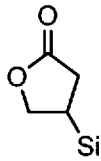
(5-3)



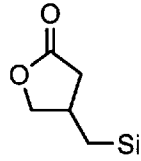
(5-4)



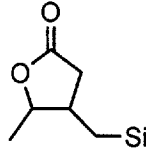
(5-5)



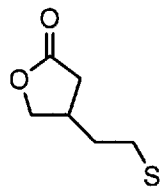
(5-6)



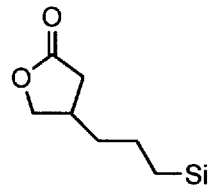
(5-7)



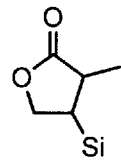
(5-8)



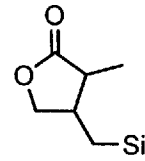
(5-9)



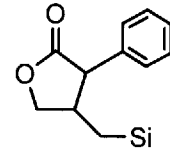
(5-10)



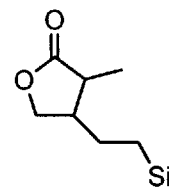
(5-11)



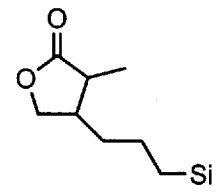
(5-12)



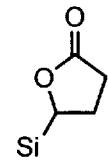
(5-13)



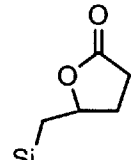
(5-14)



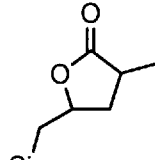
(5-15)



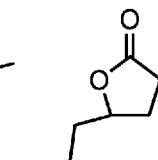
(5-16)



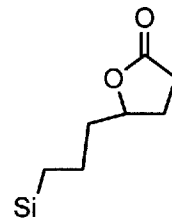
(5-17)



(5-18)

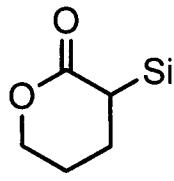


(5-19)

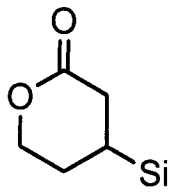


(5-20)

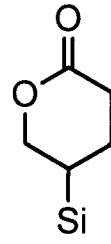
[化11]



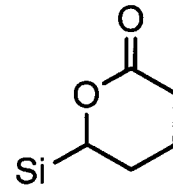
(6-1)



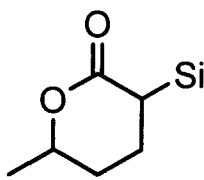
(6-2)



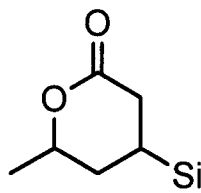
(6-3)



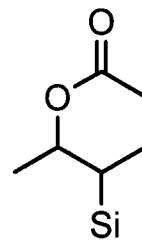
(6-4)



(6-5)

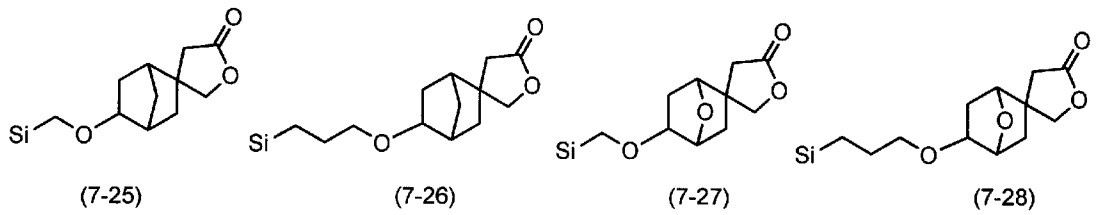
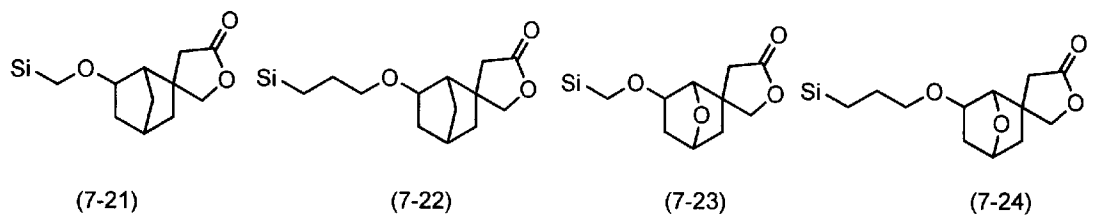
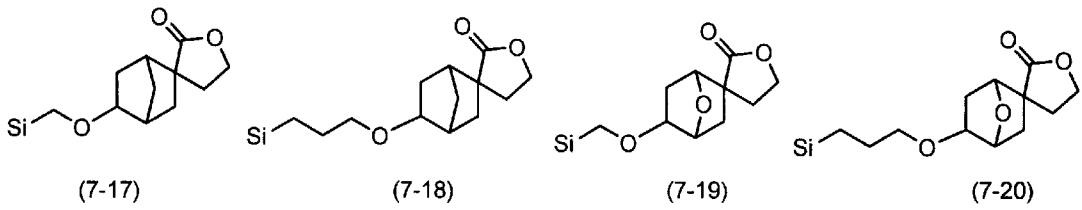
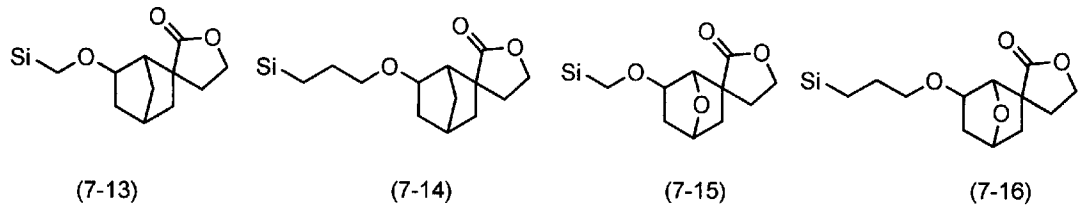
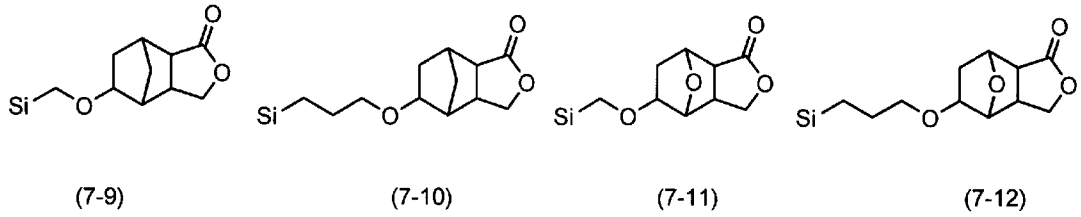
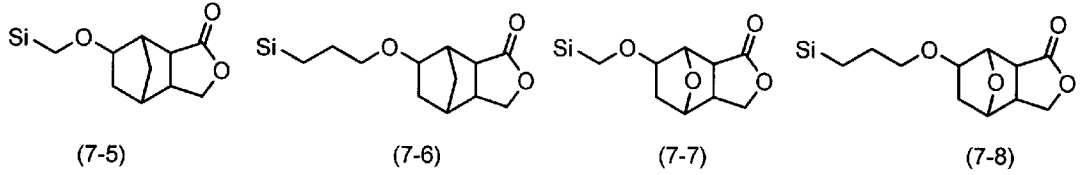
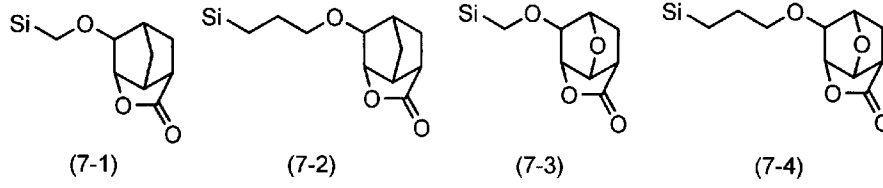


(6-6)

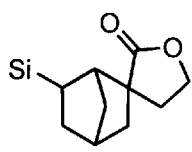


(6-7)

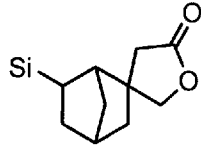
[化12]



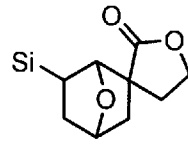
[化13]



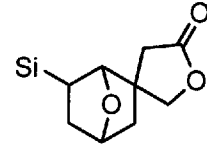
(8-1)



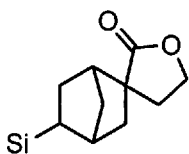
(8-2)



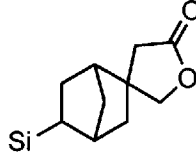
(8-3)



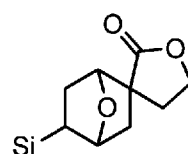
(8-4)



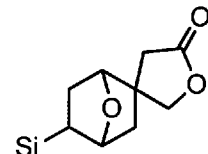
(8-5)



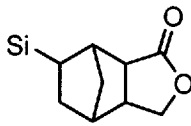
(8-6)



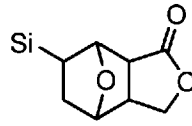
(8-7)



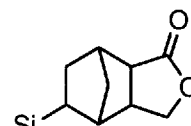
(8-8)



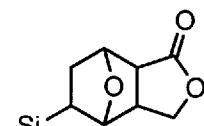
(8-9)



(8-10)

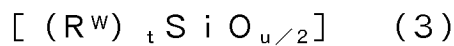


(8-11)



(8-12)

[0060] [一般式 (3) で表される第三構成単位]



[0061] 一般式 (3) 中、 R^w はハロゲン基、アルコキシ基、及びヒドロキシ基からなる群から選択される置換基である。

t は 0 以上 4 未満の数、 u は 0 超 4 以下の数であり、 $t + u = 4$ である。

[0062] また、 t は 0 以上 3 以下の数であることが好ましい。 u は 1 以上 4 以下の数であることが好ましい。

[0063] 上述したように、一般式 (3) 中の $O_{u/2}$ は、 $Q1 \sim Q4$ ユニットからなる群から選ばれる少なくとも 1 つを有していればよい。また、 $Q0$ ユニットを含んでいてもよい。

$Q0$ ユニット： Si 原子の 4 つの結合手がすべて加水分解・重縮合可能な

基（ハロゲン基、アルコキシ基、又はヒドロキシ基等、シロキサン結合を形成し得る基）である構造。

Q1ユニット：Si原子の4つの結合手のうち、1つがシロキサン結合を形成し、残りの3つがすべて上記加水分解・重縮合可能な基である構造。

Q2ユニット：Si原子の4つの結合手のうち、2つがシロキサン結合を形成し、残りの2つがすべて上記加水分解・重縮合可能な基である構造。

Q3ユニット：Si原子の4つの結合手のうち、3つがシロキサン結合を形成し、残りの1つが上記加水分解・重縮合可能な基である構造。

Q4ユニット：Si原子の4つの結合手すべてがシロキサン結合を形成した構造。

[0064] 一般式(3)で表される第3構成単位は、有機成分を極力排除したSiO₂に近い構造を有することから、ネガ型感光性樹脂組成物から得られるパターン硬化膜に、薬液耐熱性や透明性、耐有機溶剤性を付与することが出来る。

[0065] 一般式(3)で表される第3構成単位は、テトラアルコキシシラン、テトラハロシラン（例えばテトラクロロシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシランなど）、もしくはそれらのオリゴマーを原料とし、これを加水分解したのちに重合することで得ることができる（後述の「重合方法」を参照）。

[0066] オリゴマーとしては、シリケート40（平均5量体、多摩化学工業株式会社製）、エチルシリケート40（平均5量体、コルコート株式会社製）、シリケート45（平均7量体、多摩化学工業株式会社製）、Mシリケート51（平均4量体、多摩化学工業株式会社製）、メチルシリケート51（平均4量体、コルコート株式会社製）、メチルシリケート53A（平均7量体、コルコート株式会社製）、エチルシリケート48（平均10量体、コルコート株式会社製）、EMS-485（エチルシリケートとメチルシリケートの混合品、コルコート株式会社製）などのシリケート化合物が挙げられる。取扱い容易の観点から、シリケート化合物が好適に用いられる。

[0067] (A) ポリシロキサン化合物の全体のSi原子で100モル%としたとき

、前記第一構成単位のS i 原子での割合は、1～100モル%であることが好ましい。また、より好ましくは1～80モル%、更に好ましくは2～60モル%、特に好ましくは5～50モル%としてもよい。

[0068] また、第一構成単位の他に、前記第二構成単位や前記第三構成単位を含む場合、各構成単位のS i 原子での割合は、それぞれ、第二構成単位が0～80モル%、第三構成単位が0～90モル%（ただし、第二構成単位と第三構成単位が合計で1～90モル%）の範囲が好ましい。また、第二構成単位は、より好ましくは、2～70モル%、さらに好ましくは5～40モル%としてもよい。また、第三構成単位は、より好ましくは5～70モル%、更に好ましくは、5～40モル%の範囲としてもよい。また、第二構成単位と第三構成単位の合計を、より好ましくは2～70モル%、さらに好ましくは5～60モル%の範囲としてもよい。

[0069] また、第一構成単位、第二構成単位及び第三構成単位のS i 原子を合計で、1～100モル%含むとしてもよい。好ましくは2～80モル%、より好ましくは5～60モル%としてもよい。

[0070] S i 原子のモル%は、例えば、 ^{29}Si -NMRでのピーク面積比から求めることが可能である。

[0071] [それ以外の構成単位（任意成分）]

（A）ポリシロキサン化合物において、前述した各構成単位の他に、（C）溶剤への溶解性やパターン硬化膜としたときの耐熱性、透明性などの調整の目的で、S i 原子を含む他の構成単位（以下、「任意成分」と記載することもある）を含んでもよい。当該任意成分は、例えばクロロシランまたはアルコキシシランが挙げられる。なお、クロロシラン、アルコキシシランを「その他のS i モノマー」と呼ぶことがある。

[0072] クロロシランとしては、具体的には、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジプロピルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ビス（3，3，3-トリフルオロプロピル）ジクロロシラン、メチル（3，3，3-トリフルオロプロピル）ジクロロシラン、メチルトリクロロシラン

、エチルトリクロロシラン、プロピルトリクロロシラン、イソプロピルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、メチルフェニルトリクロロシラン、トリフルオロメチルトリクロロシラン、ペンタフルオロエチルトリクロロシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリクロロシランなどを例示することができる。

[0073] アルコキシシランとしては、具体的には、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、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、ジフェニルジフェノキシシラン、ビス(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジメトキシシラン、メチル(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、イソ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、メチルトリエトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、イソプロピルトリプロポキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、プロピルトリイソプロポキシシラン、イソプロピルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、ペンタフルオロエチルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシランを例示することができる。

[0074] 上記任意成分は単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0075] 中でも、得られるパターン硬化膜の耐熱性と透明性を高める目的からは、

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、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシランが好ましく、得られるパターン硬化膜の柔軟性を高めクラックなどを防止する目的からは、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好ましい。

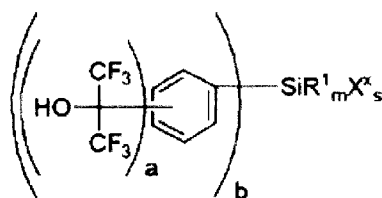
[0076] (A) ポリシロキサン化合物の全体のSi原子で100モル%としたときの、任意成分に含まれるSi原子の割合は、特に限定されるものではないが、例えば0～99モル%、好ましくは0～95%モル、より好ましくは10～85モル%としてもよい。

[0077] (A) ポリシロキサン化合物の分子量は、重量平均分子量で500～50000としてもよく、好ましくは800～40000、更に好ましくは1000～30000の範囲である。当該分子量は、触媒の量や重合反応の温度を調整することで、所望の範囲内とすることが可能である。

[0078] [重合方法]

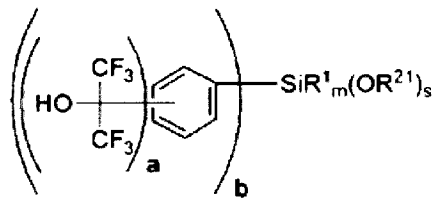
次に、(A) ポリシロキサン化合物を得るための、重合方法について説明する。第一構成単位、第二構成単位、及び第三構成単位を得るための一般式(9)で表されるハロシラン類、一般式(10)で表されるアルコキシシラン、およびその他のSiモノマーを用いた加水分解重縮合反応により、所望の(A) ポリシロキサン化合物が得られる。したがって、(A) ポリシロキサン化合物は、加水分解重縮合物でもある。

[化14]



(9)

[化15]



(10)

[0079] 一般式(9)および一般式(10)において、 $X \times$ はハロゲン原子であり、 R^{21} はアルキル基であり、 a は1~5、 b は1~3、 m は0~2、 s は1~3の整数であり、 $b + m + s = 4$ である。

[0080] 本加水分解重縮合反応は、ハロシラン類(好ましくはクロロシラン)およびアルコキシシランの加水分解および縮合反応における一般的な方法で行うことができる。

[0081] 具体例を挙げると、まず、ハロシラン類およびアルコキシシランを室温(特に加熱または冷却しない雰囲気温度を言い、通常、約15℃以上約30℃以下である。以下同じ。)にて反応容器内に所定量採取した後、ハロシラン類およびアルコキシシランを加水分解するための水と、重縮合反応を進行させるための触媒、所望により反応溶媒を反応容器内に加えて反応溶液とする。このときの反応資材の投入順序はこれに限定されず、任意の順序で投入して反応溶液とすることができる。また、その他のSiモノマーを併用する場合には、前記ハロシラン類およびアルコキシシランと同様に反応容器内に加えればよい。

[0082] 次に、この反応溶液を攪拌しながら、所定時間、所定温度で加水分解および縮合反応を進行させることで、(A)ポリシロキサン化合物を得ることができる。加水分解縮合に必要な時間は、触媒の種類にもよるが通常、3時間以上24時間以下、反応温度は室温(例えば、25℃)以上200℃以下である。加熱を行なう場合は、反応系中の未反応原料、水、反応溶媒および

／または触媒が、反応系外へ留去されることを防ぐため、反応容器を閉鎖系にするか、コンデンサーなどの還流装置を取り付けて反応系を還流させることが好ましい。反応後は、(A) ポリシロキサン化合物のハンドリングの観点から、反応系内に残存する水、生成するアルコール、および触媒を除去するのが好ましい。水、アルコール、触媒の除去は、抽出作業で行ってもよいし、トルエンなどの反応に悪影響を与えない溶媒を反応系内に加え、ディーンスターク管で共沸除去してもよい。

- [0083] 加水分解および縮合反応において使用する水の量は、特に限定されない。反応効率の観点から、原料であるアルコキシシランおよびハロシラン類に含有される加水分解性基（アルコキシ基およびハロゲン原子基）の全モル数に対して、0.5倍以上5倍以下であることが好ましい。
- [0084] 重縮合反応を進行させるための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、しゅう酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、カンファースルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トシル酸、ギ酸、マレイン酸、マロン酸、またはコハク酸などの多価カルボン酸あるいはその無水物等が挙げられる。塩基触媒の具体例としては、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、炭酸ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム等が挙げられる。触媒の使用量としては、原料であるアルコキシシランおよびハロシラン類に含有される加水分解性基（アルコキシ基およびハロゲン原子基）の全モル数に対して、 1.0×10^{-5} 倍以上 1.0×10^{-1} 倍以下であることが好ましい。
- [0085] 加水分解および縮合反応では、必ずしも反応溶媒を用いる必要はなく、原料化合物、水、触媒を混合し、加水分解縮合することができる。一方、反応溶媒を用いる場合、その種類は特に限定されるものではない。中でも、原料

化合物、水、触媒に対する溶解性の観点から、極性溶媒が好ましく、さらに好ましくはアルコール系溶媒である。具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、ジアセトンアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。反応溶媒を用いる場合の使用量としては、加水分解縮合反応が均一系で進行させるのに必要な任意量を使用することが出来る。また後述する(C)溶剤を反応溶媒に用いてもよい。

[0086] [(B) 光誘起性硬化促進剤]

本ネガ型感光性樹脂組成物は、(B) 光誘起性硬化促進剤を含有させることで、感光性樹脂組成物とすることができる。(B) 光誘起性硬化促進剤として、光酸発生剤、および/又は光塩基発生剤から選択される感光剤を用いるのが好ましい。また、本ネガ型感光性樹脂組成物は、光酸発生剤および/又は光塩基発生剤を有すると、露光後の加熱によって重縮合反応を促進することが可能であり、重量平均分子量を増加させることができる。また、後述する第4工程の加熱処理時に、加熱温度が200℃以下の低温でも良好な耐薬品性を有するパターン硬化膜を得ることができる。

以下に、光酸発生剤、光塩基発生剤の順に説明する。

[0087] 光酸発生剤について説明する。光酸発生剤は、光照射により酸を発生する化合物であり、露光部位で発生した酸により、シラノール縮合反応、すなわちゾルゲル重合反応が促進され、アルカリ現像液による溶解速度が著しく低下、すなわちアルカリ現像液への耐性を実現することができる。また、(A) ポリシロキサン化合物内にエポキシ基やオキセタン基を有する場合は、おのおのの硬化反応を促進させることが可能なため好ましい。一方で、未露光部はこの作用が起こらずアルカリ現像液によって溶解され、露光部位の形状に応じたパターンが形成される。

[0088] 光酸発生剤を具体的に例示するならば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシイミドまたはオキシムーオースルホネートが挙げられる。これらの光酸発生剤は単独で使用してもよ

いし、2種類以上を併せて用いてもよい。市販品の具体例としては、商品名：Irgacure 290、Irgacure PAG121、Irgacure PAG103、Irgacure CGI1380、Irgacure CGI725（以上、米国BASF社製）、商品名：PAI-101、PAI-106、NAI-105、NAI-106、TAZ-110、TAZ-204（以上、みどり化学株式会社製）、商品名：CPI-200K、CPI-210S、CPI-101A、CPI-110A、CPI-100P、CPI-110P、CPI-310B、CPI-100TF、CPI-110TF、HS-1、HS-1A、HS-1P、HS-1N、HS-1TF、HS-1NF、HS-1MS、HS-1CS、LW-S1、LW-S1NF（以上、サンプロ株式会社製）、商品名：TFE-トリアジン、TME-トリアジンまたはMP-トリアジン（以上、株式会社三和ケミカル製）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0089] 本ネガ型感光性樹脂組成物中の、(B)光誘起性硬化促進剤としての光酸発生剤の配合量は、必ずしも制限はないが、(A)ポリシロキサン化合物を100質量部としたときに、例えば、0.01質量部以上10質量部以下が好ましく、0.05質量部以上5質量部以下がさらに好ましい態様である。適量の光酸発生剤を用いることで、十分なパターンニング性能と、組成物の貯蔵安定性とを両立させやすい。

[0090] 次に、光塩基発生剤について説明する。光塩基発生剤は、光照射により塩基（アニオン）を発生する化合物であり、露光部位で発生した塩基が、ゾルゲル反応を進行させ、アルカリ現像液による溶解速度が著しく低下、すなわちアルカリ現像液への耐性を実現することができる。一方で、未露光部はこの作用が起こらずアルカリ現像液によって溶解され、露光部位の形状に応じたパターンが形成される。

[0091] 光塩基発生剤を具体的に例示するならば、アミド、アミン塩などが挙げられる。市販品の具体例としては、商品名：WPBG-165、WPBG-018、WPBG-140、WPBG-027、WPBG-266、WPBG

-300、WPBG-345（以上、富士フィルム和光純薬株式会社製）、2-(9-Oxoxanthene-2-yl) propionic Acid 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene Salt、2-(9-Oxoxanthene-2-yl) propionic Acid、Acetophenone O-Benzoyloxime、2-Nitrobenzyl Cyclohexylcarbamate、1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-2-oxoethyl Cyclohexylcarbamate（以上、東京化成工業株式会社製）、商品名：EIPBG、EITMG、EINAP、NMB C（以上、アイバイツ株式会社製）が挙げられるがこれらに限定するものではない。

[0092] これらの光酸発生剤及び光塩基発生剤は、単独、又は2種以上混合して用いても、他の化合物と組み合わせて用いてもよい。

[0093] 他の化合物との組み合わせとしては、具体的には、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾエート等のアミンとの組み合わせ、さらにこれにジフェニルヨードニウムクロリド等のヨードニウム塩を組み合わせたもの、メチレンブルー等の色素及びアミンと組み合わせたもの等が挙げられる。

[0094] 本ネガ型感光性樹脂組成物中の、（B）光誘起性硬化促進剤としての光塩基発生剤の配合量は、必ずしも制限はないが、（A）成分であるポリシロキサン化合物を100質量部としたときに、例えば、0.01質量部以上10質量部以下が好ましく、0.05質量部以上5質量部以下がさらに好ましい態様である。ここに示された量で光塩基発生剤を用いることで、得られるパターン硬化膜の薬液耐性や、組成物の貯蔵安定性などのバランスを一層良好とすることができる。

[0095] [(C) 溶剤]

(C) 溶剤としては、(A) ポリシロキサン化合物、及び(B) 光誘起性硬化促進剤を溶解させることができれば、特に限定されるものではない。具体的には、プロピレングルコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン、ジアセトンアルコール、ジグライム、メチルイソブチルケトン、酢酸3-メトキシブチル、2-ヘプタノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、グリコール類及びグリコールエーテル類、グルコールエーテルエステル類を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

[0096] グリコール、グリコールエーテル、グルコールエーテルエステルの具体例としては、株式会社ダイセル製のセルトール（登録商標）、東邦化学工業株式会社製のハイソルブ（登録商標）、などが挙げられる。具体的には、シクロヘキサノールアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールメチル-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、1,4-ブタンジオールジアセテート、1,3-ブチレングリコールジアセテート、1,6-ヘキサジオールジアセテート、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリアセチン、1,3-ブチレングリコール、プロピレングリコール-n-プロピルエーテル、プロピレングリコール-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレングリコール-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコール-n-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコール-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジ

メチルエーテルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0097] 本ネガ型感光性樹脂組成物中に含まれる (C) 溶剤の量は、40質量%以上95質量%以下とするのが好ましく、より好ましくは、50質量%以上90質量%以下である。溶剤の含有量を上記範囲内とすることで、適度な膜厚で均一な樹脂膜を塗布成膜しやすくなる。また、(C) 溶剤は、上記の溶媒から2以上を組合せて用いてもよい。

[0098] [添加剤 (任意成分)]

本ネガ型感光性樹脂組成物には、本ネガ型感光性樹脂組成物の優れた特性を著しく損なわない範囲において、下記の成分を添加剤として含有することが出来る。

[0099] 例えば、塗布性、レベリング性、成膜性、保存安定性または消泡性等を向上させる目的で、界面活性剤等の添加剤を含んでいてもよい。具体的には、市販されている界面活性剤である、DIC株式会社製の商品名メガファック、品番F142D、F172、F173もしくはF183、住友スリーエム株式会社製の商品名フロラード、品番、FC-135、FC-170C、FC-430もしくはFC-431、AGCセイミケミカル株式会社製の商品名サーフロン、品番S-112、S-113、S-131、S-141もしくはS-145、または東レ・ダウコーニングシリコーン株式会社製、商品名、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032もしくはSF-8428が挙げられる。

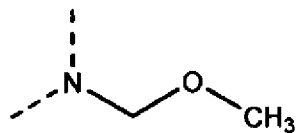
[0100] これらの界面活性剤を添加する場合、その配合量は、(A) 成分であるポリシロキサン化合物100質量部に対して、0.001質量部以上、10質量部以下とするのが好ましい。尚、メガファックはDIC株式会社のフッ素系添加剤 (界面活性剤・表面改質剤) の商品名、フロラードは住友スリーエム株式会社製のフッ素系界面活性剤の商品名およびサーフロンはAGCセイミケミカル株式会社のフッ素系界面活性剤の商品名であり、各々商標登録されている。

[0101] その他の成分として、得られるパターン硬化膜の薬液耐性を向上させる目

的で硬化剤を配合することができる。該硬化剤としては、メラミン硬化剤、尿素樹脂硬化剤、多塩基酸硬化剤、イソシアネート硬化剤またはエポキシ硬化剤を例示することができる。該硬化剤は主に、(A)成分であるポリシロキサン化合物の各構成単位の「-OH」と反応し、架橋構造を形成すると考えられる。

[0102] 具体的には、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートもしくはジフェニルメタンジイソシアネート等のイソシアネート類、およびそのイソシアヌレート、ブロックイソシアネートもしくはピュレット体等、アルキル化メラミン、メチロールメラミン、イミノメラミン等のメラミン樹脂もしくは尿素樹脂等のアミノ化合物、またはビスフェノールA等の多価フェノールとエピクロルヒドリンとの反応で得られる2個以上のエポキシ基を有するエポキシ硬化剤を例示することができる。具体的には、式(8)で表される構造を有する硬化剤がより好ましく、具体的には式(8a)～(8d)で示されるメラミン誘導体や尿素誘導体(商品名、三和ケミカル株式会社製)が挙げられる(なお式(8)中、破線は結合手を意味する)。

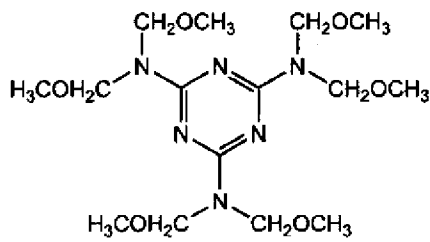
[0103] [化16]



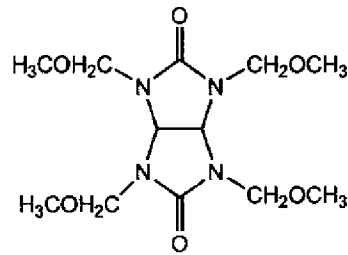
(8)

[0104]

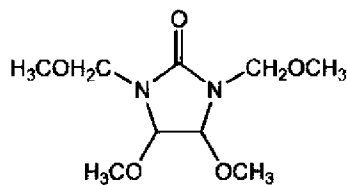
[化17]



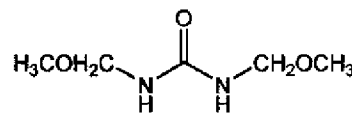
ニカラック MW-30HM
(8a)



ニカラック MX-270
(8b)



ニカラック MX-280
(8c)



ニカラック MX-290
(8d)

[0105] これらの硬化剤を添加する場合、その配合量は、(A) ポリシロキサン化合物 100 質量部に対して、0.001 質量部以上 10 質量部以下とするのが好ましい。

[0106] また、本ネガ型感光性樹脂組成物は、増感剤をさらに含有してもよい。増感剤を含有することによって、露光処理において (B) 光誘起性硬化促進剤の反応が促進されて、感度やパターン解像度が向上する。

[0107] 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増感剤や、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、露光処理における露光波長 (例えば、365 nm (i 線)、405 nm (h 線)、436 nm (g 線)) に対して光吸収をもつことが必要であるが、そのままパターン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透明性が低下してしまう。そこで、増感剤による透明性の低下を防ぐために、用いられる増感剤は、熱硬化などの熱処理で気化する化合物や、後述するブリーチング露光などの光照射によって退色する化合物が好ましい。

[0108] 上記の熱処理により気化する増感剤、及び光照射によって退色する増感剤

の具体例としては、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が挙げられる。商業的に入手できるものとしては、アントラキユアー（川崎化成工業株式会社製）などが挙げられる。

[0109] これらの増感剤を添加する場合、その配合量は、（A）ポリシロキサン化合物100質量部に対して、0.001質量部以上10質量部以下とするのが好ましい。

[0110] また、上記の増感剤をそれぞれ単独で用いるか、二種以上混合して用いるかは、用途、使用環境および制限に応じて、当業者が適宜判断すればよい。

[0111] [感光性樹脂組成物を用いたパターンニング方法]

次に、本ネガ型感光性樹脂組成物を用いたパターンニング方法（本明細書において、「パターン硬化膜の作製方法」とも呼ぶことがある）について説明する。図1は、本発明の一実施形態に係るパターン硬化膜100の製造方法を説明する模式図である。

[0112] 本明細書での「パターン硬化膜」は露光工程の後に現像してパターンを形成し、得られたパターンを硬化させた硬化膜である。以下に説明する。

[0113] パターン硬化膜100の作製方法は、次の第1～4工程を含むことができ

る。

第1工程：本ネガ型感光性樹脂組成物を基材101上に塗布し、乾燥させて感光性樹脂膜103を形成する工程。

第2工程：感光性樹脂膜103を、フォトマスク105を介して露光する工程。

第3工程：露光後の感光性樹脂膜103を現像して、パターン樹脂膜107を形成する工程。

第4工程：パターン樹脂膜107を加熱し、それによってパターン樹脂膜107を硬化させてパターン硬化膜111を得る工程。

[0114] [第1工程]

基材101を準備する（工程S1-1）。本ネガ型感光性樹脂組成物を塗布する基材101としては、形成されるパターン硬化膜の用途に応じて、シリコンウェハ、金属、ガラス、セラミック、プラスチック製の基材から選択される。具体的には、例えば半導体やディスプレイ等に使用される基材として、シリコン、窒化ケイ素、ガラス、ポリイミド（カプトン）、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート等が挙げられる。また、基材101は表面に、シリコン、金属、ガラス、セラミック、樹脂等の任意の層を有していてもよく、「基材上」とは、基材表面でも、当該層を介してもよいものとする。

[0115] 基材101上への塗布方法としては、スピコート、ディップコート、スプレーコート、バーコート、アプリケーション、インクジェットまたはロールコーター等、公知の塗布方法を特に制限無く用いることが出来る。

[0116] その後、本ネガ型感光性樹脂組成物を塗布した基材101を乾燥させることによって、感光性樹脂膜103を得ることが出来る（工程S1-2）。乾燥処理は、得られる感光性樹脂膜103が容易に流動や変形しない程度に溶剤を除去出来ればよく、例えば80～120℃、30秒以上5分以下の条件で加熱すればよい。

[0117] [第2工程]

次に、第1工程で得られた感光性樹脂膜103を、目的のパターンを形成するための所望の形状の遮光板（フォトマスク）105で遮光して、露光処理することで、露光後の感光性樹脂膜103が得られる（工程S2）。露光後の感光性樹脂膜103は、露光された部分である露光部103aと露光されなかった部分とを含む。

[0118] 露光処理には、公知の方法を用いることができる。光源としては、光源波長が1nm～600nmの範囲の光線を用いることができる。具体的に例示すると、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、またはEUV光（波長13.5nm）などを用いることができる。露光量は、使用する光誘起性硬化促進剤の種類や量、製造工程などに合わせて調節することができ、特に限定されるものではないが、1～10000mJ/cm²程度、好ましくは10～5000mJ/cm²程度であるとしてもよい。

[0119] 本ネガ型感光性樹脂組成物を用いた場合、露光後の感光性樹脂膜103を現像工程前に加熱することで、さらに縮合や硬化反応を進め、重量平均分子量を増加させることができる。重量平均分子量を増加させることで、露光部のアルカリ溶液への耐性が向上し、露光部と未露光部のコントラストを向上させることが出来るため好ましい。加熱の際は露光部だけを加熱しても良いが、露光部と未露光部を加熱する方が簡便である。その場合、上記の露光後加熱の温度を60℃～180℃、露光後加熱の時間を30秒～10分とすると、露光部の縮合や硬化反応を進めてアルカリ溶液への耐性を向上させつつ、未露光部の縮合や硬化反応を抑制しアルカリ溶液への溶解性を損なわないことが可能であるため好ましい。露光後加熱の温度は、より好ましくは60℃～170℃であってもよい。

[0120] また、後述する第4工程での、加熱温度を200℃以下の低温とすることができるネガ型感光性樹脂組成物の場合は、現像工程前の加熱温度を第4工程の加熱温度以下とすることが好ましい。例えば、現像工程前の加熱温度を好ましくは第4工程での加熱温度－10℃以下としてもよい。

[0121] [第3工程]

次に、第2工程で得られた、露光後の感光性樹脂膜103を現像することで、露光部103a以外が除去され、所望の形状のパターンを有する膜（以下、「パターン樹脂膜」と呼ぶことがある）107を形成することができる（工程S3）。

[0122] 現像とは、アルカリ性の溶液を現像液として用いて、未露光部を溶解、洗浄除去することで、パターンを形成することである。

[0123] 用いる現像液としては、所定の現像法で未露光部の感光性樹脂膜を除去できるものであれば、特に限定されるものではない。具体的には、無機アルカリ、1級アミン、2級アミン、3級アミン、アルコールアミン、4級アンモニウム塩およびこれらの混合物を用いたアルカリ水溶液が挙げられる。

[0124] より具体的には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（略称：TMAH）などのアルカリ水溶液が挙げられる。中でも、TMAH水溶液を用いることが好ましく、特に、0.1質量%以上5質量%以下、より好ましくは2質量%以上3質量%以下のTMAH水溶液を用いることが好ましい。

[0125] 現像法としては、浸漬法、パドル法、スプレー法等の公知の方法を用いることができ、現像時間は、0.1分以上3分以下としてもよい。また、好ましくは0.5分以上2分以下である。その後、必要に応じて洗浄、リンス、乾燥などを行い、基材101上に目的のパターン樹脂膜107を形成することができる。

[0126] また、パターン樹脂膜107を形成後、更にブリーチング露光を行うことが好ましい。パターン樹脂膜107中に残存する光誘起性硬化促進剤を光分解させることで、最終的に得られるパターン硬化膜111の透明性を向上させることが目的である。ブリーチング露光は、第2工程と同様の露光処理を行うことができる。

[0127] [第4工程]

次に第3工程で得られたパターン樹脂膜（ブリーチング露光したパターン樹脂膜を含む）107を加熱処理することで、最終的なパターン硬化膜111が得られる（工程S4）。加熱処理により、（A）ポリシロキサン化合物において未反応性基として残存するアルコキシ基やシラノール基を縮合させることが可能となる。また、光誘起性硬化促進剤が残っている場合は、熱分解により除去することが可能となる。

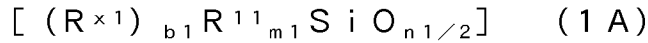
[0128] この際の加熱温度としては、80℃以上400℃以下が好ましく、100℃以上350℃以下がより好ましい。加熱処理時間は、1分以上90分以下としてもよく、5分以上60分以下とするのが好ましい。また、前述したように、光酸発生剤および／又は光塩基性発生剤を含むネガ型感光性樹脂組成物を用いた場合、低温での加熱処理が可能である。加熱温度は好ましくは200℃以下、より好ましくは180℃以下、さらに好ましくは160℃以下としてもよい。下限は例えば80℃以上としてもよく、好ましくは100℃以上としてもよい。光酸発生剤および／又は光塩基性発生剤を含むネガ型感光性樹脂組成物を用いると、加熱温度を上記の範囲内とすることにより、縮合や硬化反応、光誘起性硬化促進剤の熱分解が進行し易く、所望の薬液耐性、耐熱性、透明性を得ることが出来る。また、ポリシロキサン化合物の熱分解や形成される膜の亀裂（クラック）を抑制することが可能であり、基材への密着性が良好な膜を得ることができる。この加熱処理により基材101上に目的のパターン硬化膜111を形成できる。

[0129] [パターン構造]

上記の方法により製造されるパターン硬化膜（以下、第一構造体ともいう）111とパターン硬化膜以外の構造体（以下、第二構造体ともいう）213又は空隙215とを備えるパターン構造200について、説明する。図2は、本発明の一実施形態に係るパターン構造200の模式図である。

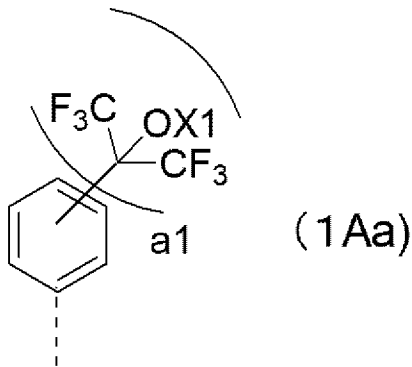
[0130] パターン構造200は、基材101上に形成された、（A）下記一般式（1A）で表される第一構成単位を含むポリシロキサン化合物と、（B）光誘起性硬化促進剤の変性物とを含む第一構造体111と、第一構造体とは異なる

る成分を含む第二構造体 2 1 3 及び／又は空隙 2 1 5 とにより構成される。



[0131] 一般式 (1 A) 中、 R^{x1} は、下記一般式 (1 A a) で表される一価の基である。

[化18]



R^{11} は水素原子、炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数 1 以上 3 以下のアルコキシ基および炭素数 1 以上 3 以下のフルオロアルキル基からなる群から選択される置換基である。

$b1$ は 1 以上 3 以下の数、 $m1$ は 0 以上 3 未満の数、 $n1$ は 0 超 3 以下の数であり、 $b1 + m1 + n1 = 4$ である。

R^{x1} 、 R^{11} が複数個ある時はそれぞれ独立して上記の置換基のいずれかが選択される。

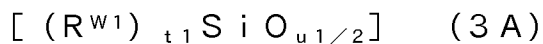
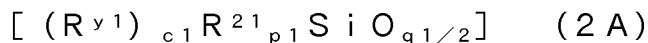
一般式 (1 A a) 中、 $X1$ は水素原子、または一般式 (1 A) で表される第一構成単位とは異なる構成単位に含まれる Si もしくは C との結合部位であり、 $a1$ は 1 以上 5 以下の数であり、破線は結合手を表す。

[0132] ここで、一般式 (1 A) で表される第一構成単位において、 $b1$ 、 $m1$ および $n1$ は、理論値としては、 $b1$ は 1 ~ 3 の整数、 $m1$ は 0 ~ 3 の整数、 $n1$ は 0 ~ 3 の整数である。また、 $b1 + m1 + n1 = 4$ は、理論値の合計が 4 であることを指すものとする。しかし、例えば、 ^{29}Si NMR 測定に

よって得られる値は、 b_1 、 m_1 および n_1 はそれぞれ平均値として得られるため、当該平均値の b_1 は四捨五入して1以上3以下になる小数、 m_1 は四捨五入して0以上3以下になる小数（ただし、 $m_1 < 3.0$ ）、 n_1 は四捨五入して0以上3以下になる小数（ただし、 $n_1 \neq 0$ ）であってもよい。

[0133] また、 b_1 は1以上2以下の数であることが好ましい。 m_1 は0以上2以下の数であることが好ましく、より好ましくは0以上1以下の数である。 n_1 は1以上3以下の数であることが好ましく、より好ましくは2以上3以下の数である。

[0134] また、第一構造体111に含まれる(A)ポリシロキサン化合物は、下記一般式(2A)で表される第二構成単位、および/又は下記一般式(3A)で表される第三構成単位を含むのが好ましい。



[0135] 一般式(2A)中、 R^{v1} はエポキシ基、オキセタン基、アクリロイル基、メタクリロイル基またはラクトン基のいずれかを含む、炭素数1以上30以下の一価の有機基から選択される置換基が開環又は重合した基である。また、得られるパターン硬化膜の透明性等を大きく損なわない範囲であれば、未反応の置換基（すなわち、エポキシ基、オキセタン基、アクリロイル基、メタクリロイル基またはラクトン基のいずれかを含む炭素数1以上30以下の一価の有機基から選択される置換基）を含んでいてもよい。

R^{z1} は水素原子、炭素数1以上3以下のアルキル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数1以上3以下のアルコキシ基および炭素数1以上3以下のフルオロアルキル基からなる群から選択される置換基である。

c_1 は1以上3以下の数、 p_1 は0以上3未満の数、 q_1 は0超3以下の数であり、 $c_1 + p_1 + q_1 = 4$ である。

R^{y1} 、 R^{z1} が複数個あるときは、それぞれは独立して上記の置換基の何れかを選択する。

[0136] ここで、一般式(2A)で表される第二構成単位において、 c_1 、 p_1 および q_1 は、理論値としては、 c_1 は1~3の整数、 p_1 は0~3の整数、 q_1 は0~3の整数である。また、 $c_1 + p_1 + q_1 = 4$ は、理論値の合計が4であることを指すものとする。しかし、例えば、 ^{29}Si NMR測定によって得られる値は、 c_1 、 p_1 および q_1 はそれぞれ平均値として得られるため、当該平均値の c_1 は四捨五入して1以上3以下になる小数、 p_1 は四捨五入して0以上3以下になる小数(ただし、 $p_1 < 3.0$)、 q_1 は四捨五入して0以上3以下になる小数(ただし、 $q_1 \neq 0$)であってもよい。

[0137] また、 c_1 は1以上2以下の数であることが好ましく、より好ましくは1である。 p_1 は0以上2以下の数であることが好ましく、より好ましくは0以上1以下の数である。 q_1 は1以上3以下の数であることが好ましく、より好ましくは2以上3以下の数である。

[0138] 一般式(3A)中、 R^{w1} はハロゲン基、アルコキシ基、及びヒドロキシ基からなる群から選択される置換基である。

t_1 は0以上4未満の数、 u_1 は0超4以下の数であり、 $t_1 + u_1 = 4$ である。

[0139] また、一般式(3A)で表される第三構成単位において、 t_1 および u_1 は、理論値としては、 t_1 は0~4の整数、 u_1 は0~4の整数である。また、 $t_1 + u_1 = 4$ は、理論値の合計が4であることを指すものとする。しかし、例えば、 ^{29}Si NMR測定によって得られる値は、 t_1 および u_1 はそれぞれ平均値として得られるため、当該平均値の t_1 は四捨五入して0以上4以下になる小数(ただし、 $t_1 < 4.0$)、 u_1 は四捨五入して0以上4以下になる小数(ただし、 $u_1 \neq 0$)であってもよい。

[0140] また、 t_1 は0以上3以下の数であることが好ましい。 u_1 は1以上4以下の数であることが好ましい。

[0141] 第一構造体111のその他の構成は、上述したネガ型感光性樹脂組成物の

構成についての説明を参照する。

[0142] なお、 R^{x1} 、 R^{y1} 、 $X1$ 、 $R^{x'1}$ 、および $R^{y'1}$ は、上述した R^x 、 R^y 、 X 、 $R^{x'}$ 、および $R^{y'}$ の構成を参照するが、第一構造体111は、本ネガ型感光性樹脂組成物が光露光により硬化した膜であるため、ネガ型感光性樹脂組成物とは相違する。

[0143] 第一構造体111は、後述する実施例において、薬液（有機溶剤や酸性溶液、塩基性溶液）に浸漬させた後の膜厚の変化を評価したところ、いずれの薬液に対しても変化量が少ないことがわかった。これは、薬液への溶解や薬液による膨潤等を抑制できることを示しており、パターンの変形、寸法変化の抑制や、上述した第二構造体213及び／又は空隙215を積層時にクラックや欠陥等の不具合が生じるのを抑制しやすいことから、パターン構造200を構成する第一構造体111として好ましい。

[0144] すなわち、第一構造体111は、好ましくは、以下の（a）、（b）、及び（c）からなる群から選ばれる少なくとも1つを満たすとしてもよい。また、より好ましくは（a）、（b）、及び（c）を全て満たすとしてもよい。

（a）パターン硬化膜を40℃の有機溶剤に7分間浸漬させたとき、元の膜厚に対する浸漬後の膜厚の変化率が、±5%以下である。

（b）パターン硬化膜を室温環境下で酸性溶液に1分間浸漬させたとき、元の膜厚に対する浸漬後の膜厚の変化率が、±5%以下である。

（c）パターン硬化膜を室温環境下で塩基性溶液に1分間浸漬させたとき、元の膜厚に対する浸漬後の膜厚の変化率が、±5%以下である。

[0145] 上記の「有機溶剤」とは、製膜に用いる一般的な溶剤であれば特に限定されるものではないが、例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、PGMEA、PGME、MEK、アセトン、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

[0146] 上記の「酸性溶液」とは、特に限定されるものではないが、例えばスパッタ製膜等により得られた金属部材のエッチング時に用いられる薬液が挙げら

れ、具体的には、硫酸、硝酸、塩酸、りん酸、酢酸、臭化水素酸、およびそれらの水溶液等が挙げられる。

[0147] 上記の「塩基性溶液」とは、特に限定されるものではないが、例えば一般的なレジスト剥離用薬液が挙げられ、具体的には、モノエタノールアミン、N-メチルアミノエタノール、イソプロパノールアミンなどの有機アミン化合物、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどのグルコールエーテル化合物、ジメチルスルホキシド、イソプロパノール、およびそれらの水溶液が挙げられる。

[0148] また、後述する実施例において、パターン硬化膜の基材に対する密着性を評価したところ、良好な密着性を有することがわかった。特に、第一構造体111は、前述したようにネガ型のパターン硬化膜であり、ネガ型のパターン硬化膜は永久膜として用いられることもあるため、基材との密着性が高い方が好適である。

[0149] すなわち、第一構造体111は、好ましくは、JIS K 5600-5-6（クロスカット法）に準拠する方法で行ったクロスカット試験の後、当該試験を適用した部分に目視で剥がれが認められないとしてもよい。より好ましくは、第一構造体111は、以下の（d）及び／又は（e）を満たすとしてもよい。

（d）JIS K 5600-5-6（クロスカット法）に準拠する方法において、基材上に形成されたパターン硬化膜に、カッターナイフで1mm四方の格子を25マス形成し、85℃、85%相対湿度の環境で7日間保持した後、該格子部にセロハンテープを付着し、引き剥がした時の目視観察の結果、カットの線が完全に滑らかで、どの格子の目にもはがれない（分類0）。

（e）JIS K 5600-5-6（クロスカット法）に準拠する方法において、基材上に形成されたパターン硬化膜に、カッターナイフで1mm四方の格子を25マス形成し、121℃、100%相対湿度、2気圧の環境で

1日間保持した後、該格子部にセロハンテープを付着し、引き剥がした時の目視観察の結果、カットの線が完全に滑らかで、どの格子の目にもはがれない（分類0）。

[0150] また、第一構造体111は、上記の（a）～（e）からなる群から選ばれる少なくとも1つを満たすのが好ましいとしてもよく、より好ましくは（a）～（e）を全て満たすとしてもよい。

[0151] また、第一構造体111の（A1）ポリシロキサン化合物の重量平均分子量は、750～500000であるとしてもよい。

[0152] 図2に示した第二構造体213は、第一構造体とは異なる成分を含むことができる。第二構造体213としては、例えば、銅、アルミ、半田等の電極、シリカや酸化チタン等の各種フィラーを含有させて屈折率を調整した光導波路等を例示することができる。

[0153] また、例えばパターン構造がMEMS等の素子である場合、空隙215を例示することができる。

[0154] 第一構造体111と第二構造体213とは直接接触しても、任意の層217や空隙215等を介して配置されるものでもよい。また、基材101上の配置は、用途に応じて適宜決定されればよく、特に限定されるものではない。具体的には、基材101と第一構造体111との間に第二構造体213が配置されても、基材101と第二構造体213との間に第一構造体111が配置されても、基材101から見て第一構造体111と第二構造体213が並ぶように配置されてもよく、複数の第一構造体111や第二構造体213が積層するものでもよい。

[0155] 別の実施態様：（A1）成分と、（A2）成分と、（B）光誘起性硬化促進剤と、（C）溶剤を含むネガ型感光性樹脂組成物

本発明の「別の実施態様」は、次の（A1）成分、（A2）成分と、（B）光誘起性硬化促進剤と、（C）溶剤を含む樹脂組成物である。

（A1）成分：一般式（1）で表される構成単位を含むが、一般式（2）の構成単位と一般式（3）の構成単位の何れも含まないポリマー。

(A2) 成分：一般式(2)で表される構成単位、及び、一般式(3)で表される構成単位の少なくとも一方の構成単位を含むが、式(1)で表される構成単位を含まないポリマー。

(B) 光誘起性硬化促進剤

(C) 溶剤

[0156] 「一般式(1)で表される構成単位(以下、「一般式(1)の構成単位」と記載することもある)」、「一般式(2)で表される構成単位(以下、「一般式(2)の構成単位」と記載することもある)」、「一般式(3)の構成単位(以下、「一般式(3)の構成単位」と記載することもある)」は、何れも、本明細書でこれまで定義されてきた構成単位と同じものを再び挙げることができる(好ましい置換基も、前記の説明を再び挙げることができる)。

[0157] 本実施形態のネガ型感光性樹脂組成物の違いは、一般式(1)の構成単位は(A1)成分というポリマーをなし、一般式(2)または一般式(3)の構成単位は(A2)成分という、別個のポリマーをなしている点である。このうち(A1)成分のポリマーは特許文献4によって公知物質となっており、特許文献4に記載された重合方法または上述した重合方法に従って合成することができる。一方、(A2)成分のポリマーも公知の加水分解重縮合による方法または上述した重合方法に従って合成することができる。

[0158] 「(B) 光誘起性硬化促進剤」及びその量は、上述した実施形態で列記されたものを、再び挙げることができる。

[0159] 「(C) 溶剤」及びその量は、上述した実施形態で列記されたものを、再び挙げることができる。

[0160] このような構成のネガ型感光性樹脂組成物は、上述したネガ型感光性樹脂組成物とは異なり、「ネガ型感光性樹脂組成物」の状態では、異種類のポリマーのブレンド(混合物)である。しかし、当該「(A1)成分と、(A2)成分と、(B)光誘起性硬化促進剤と、(C)溶剤を含むネガ型感光性樹脂組成物」を、基材上に塗布し、乾燥後に露光・現像し、加熱処理(硬化工

程)を行えば、異分子のシラノール基同士の反応(シロキサン結合の生成)、エポキシ基、オキセタン基、アクリロイル基、メタクリロイル基の硬化反応が起こり、パターン硬化膜が形成される。この場合、最終的なパターン硬化膜は、「一般式(1A)で表される構成単位と、一般式(2A)で表される構成単位及び一般式(3A)で表される構成単位の少なくとも一方の構成単位と、を含む樹脂」となる。

[0161] このようなポリマー(ポリシロキサン化合物)であっても、上述した実施形態のネガ型感光性樹脂組成物と同様に優れた物性があることから、同等のメリットを、こちらの実施態様においても得ることができる。

[0162] 一方、「(A1)成分と、(A2)成分と、(B)光誘起性硬化促進剤と、(C)溶剤を含むネガ型感光性樹脂組成物」は、上述した「(A)成分と、(B)光誘起性硬化促進剤と、(C)溶剤を含むネガ型感光性樹脂組成物」に比べて、所望の性能を得る為の調整が容易であるというメリットを有する。具体的には、所望の性能に応じて(A1)成分と(A2)成分との配合比を調整するだけで、新たな重合等を必ずしも行うことなく、膜物性、アルカリ現像性、その他諸物性を簡便に調整することが可能である。

[0163] (A1)成分、(A2)成分における、一般式(1)～一般式(3)の構成単位の、各置換基の意味や、置換基の数は、前記(A)成分についての、一般式(1)～一般式(3)の構成単位について説明したものを、再び挙げるすることができる。(A1)成分、(A2)成分の好ましい量比については、(最終的に硬化した後は、これらは1つの分子内に取り込まれるとの観点から)、上述した「(A)成分と、(B)光誘起性硬化促進剤と、(C)溶剤を含むネガ型感光性樹脂組成物」において説明した「構成単位間の量比」を「(A1)成分と(A2)成分の量比」に読み替えて、再び挙げるができる。

[0164] また、(B)光誘起性硬化促進剤の種類や量についての説明は、上述した「(A)成分と、(B)光誘起性硬化促進剤と、(C)溶剤を含むネガ型感光性樹脂組成物」において説明したものを再び挙げるができる。この光

誘起性硬化促進剤を用いたパターンニング方法についても、上述した手法、条件を再び挙げるができる。

[0165] (C) 溶剤の種類や、その量も、上述した「(A) 成分と、(B) 光誘起性硬化促進剤と、(C) 溶剤を含むネガ型感光性樹脂組成物」において説明したものを、再び挙げるができる。

[0166] 上述した「任意成分」も、本実施態様において、用いることは妨げられない。

[0167] なお、上述した「(A) 成分と、(B) 光誘起性硬化促進剤と、(C) 溶剤を含むネガ型感光性樹脂組成物」と、「(A1) 成分と、(A2) 成分と、(B) 光誘起性硬化促進剤と、(C) 溶剤を含むネガ型感光性樹脂組成物」は、併用することも妨げられない。両者の混合の割合は任意であり、用途、使用環境や制限に応じて、当業者が適宜設定すればよい。

[0168] (A1) 成分であるポリシロキサン化合物の分子量は、重量平均分子量で、700~100000としてもよく、好ましくは800~10000、更に好ましくは1000~6000である。当該分子量は、基本的に触媒の量や重合反応の温度を調整することで、制御可能である。

[0169] (A2) 成分であるポリシロキサン化合物の分子量の範囲は、前記(A1) 成分の分子量と同じ範囲であることが好ましい。

[0170] [一般式(1)の構成単位の原料化合物の合成方法]

本ネガ型感光性樹脂組成物のうち、(A) 成分及び(A1) 成分のうち式(1)の構成単位を与えるための重合原料たる、式(10)で表されるアルコキシシラン類、および、式(9)で表されるハロシラン類は、特許文献4、5、及び国際公開2019/167770によって公知化合物であり、これらの文献の説明に従って合成すればよい。

実施例

[0171] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0172] 実施例中、特に断りがない限り、一部の化合物を以下の様に表記する。

[0173] Ph-Si : フェニルトリエトキシシラン

TMAH : テトラメチルアンモニウムヒドロキシド

KBM-303 : 信越化学工業株式会社製、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

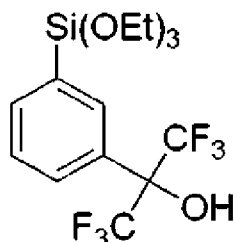
KBM-5103 : 信越化学工業株式会社製、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン

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

KBM-503 : 信越化学工業株式会社製、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

[0174] HFA-Si : 以下の化学式で表される化合物

[化19]



[0175] 各種測定に用いた装置や、測定条件について説明する。

[0176] (核磁気共鳴 (NMR))

共鳴周波数400MHzの核磁気共鳴装置(日本電子株式会社製、機器名JNM-ECA-400)を使用し、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRを測定した。

[0177] (ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC))

東ソー株式会社製の高速GPC装置、機器名HLC-8320GPCを用い、ポリスチレン換算での重量平均分子量を測定した。

[0178] (ガスクロマトグラフィー (GC) 測定)

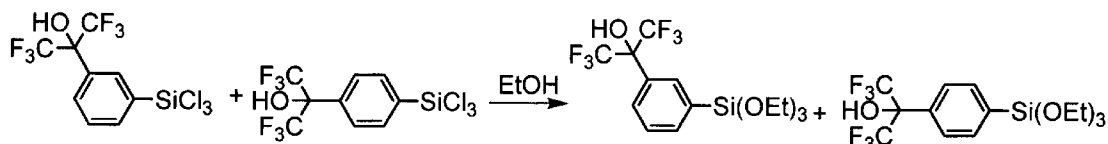
GC測定は、島津製作所株式会社製の商品名Shimadzu GC-2010pulseを用い、カラムはキャピラリーカラムDB5(30m×0.

25 mm φ × 0.25 μm) を用いて測定を行なった。

[0179] [HFA-Siの合成]

〈合成例1〉

[化20]



温度計、メカニカルスターラー、ジムロート還流管を備え付け、乾燥窒素雰囲気下に置換した容量1 Lの4つ口フラスコに、無水エタノール47.70 g (1035 mmol)、トリエチルアミン81.00 g (801 mmol)、トルエン300 gを加え、フラスコ内容物を攪拌しながら0℃に冷却した。

[0180] つぎに、3-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル)-トリクロロシリルベンゼンと4-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル)-トリクロロシリルベンゼンの混合物(GCarea比 1-3置換体:1-4置換体=96:4)100.00 gを1時間かけて滴下した。その際液温が15℃以下に収まるように氷浴で冷却しながら滴下した。

[0181] 滴下終了後、30℃まで昇温した後30分攪拌し、反応を完結させた。続いて反応液を吸引ろ過して塩を除去した後、分液ロートで300 gの純水を3回用いて有機層を水洗し、ロータリーエバポレータでトルエンを留去することで、3-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル)-トリエトキシシリルベンゼンと4-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル)-トリエトキシシリルベンゼンの混合物92.24 g (GCarea%:1-3置換体と1-4置換体の合計=91.96%(1-3置換体=88.26%、1-4置換体=3.70%))を得た。フェニルトリクロロシランを基準とした収率は8

2%であった。

[0182] また、得られた粗体を精密蒸留することで、無色透明液体として3-(2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)-トリエトキシシリルベンゼン (GCare a%=97%) を得た。得られた3-(2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)-トリエトキシシリルベンゼン (HFA-Si) の¹H-NMR、¹⁹F-NMR測定結果(ケミカルシフト(δ); ppm)を以下に示す。

¹H-NMR (溶媒CDCl₃, TMS): δ 8.00 (s, 1H), 7.79-7.76 (m, 2H), 7.47 (t, J=7.8 Hz, 1H), 3.87 (q, J=6.9 Hz, 6H), 3.61 (s, 1H), 1.23 (t, J=7.2 Hz, 9H)

¹⁹F-NMR (溶媒CDCl₃, CCl₃F): δ -75.99 (s, 6F)

[0183] [ポリシロキサン化合物の合成]

〈合成例2〉

ポリシロキサン化合物1 (HFA-Si/Ph-Si=1/9組成(モル比))の合成

反応容器中にHFA-Si 5.0g (11.9mmol)、Ph-Si 25.7g (107mmol)、純水6.75g (375mmol)、酢酸0.9g (3.6mmol)を加え、40℃で1時間、70℃で1時間、100℃で2時間反応させた後、さらにシクロヘキサノン(60g)を加え130℃で2時間反応させた。

[0184] 反応後、除冷して室温程度にもどし、純水30gを加え、水洗を2回繰り返す。得られた有機層からエバポレーターを用いてシクロヘキサノンを除去し、ポリシロキサン化合物1を24g(収率100%)得た。GPC測定による重量平均分子量M_wは1500であった。

[0185] 〈合成例3〉

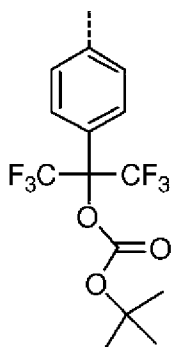
ポリシロキサン化合物2の合成

4-(2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロ

ロピル) - 1 - トリエトキシシリルベンゼン 6.10 g (15 mmol)、
 純水 0.81 g (45 mmol)、酢酸 0.045 g (0.75 mmol)
 を加え、100℃で12時間攪拌した。反応終了後、トルエンを加え、還流
 (バス温度 150℃) させることにより、純水、生成するエタノール、酢酸
 を留去し、最後にトルエンを留去することによって、ポリシロキサン化合物
 2A を 4.43 g 得た。GPC を測定した結果、 $M_w = 7022$ であった。
 熱分解温度を測定した結果、 T_{d5} は 388℃ であった。

[0186] 20 mL のフラスコに上記のポリシロキサン化合物 2A 1.476 g、
 N, N - ジメチル - 4 - アミノピリジン 0.031 g (0.25 mmol)
 、ピリジン 5 mL、二炭酸ジ - tert - ブチル 2.183 g (10 mmol)
) を加え、100℃で15時間攪拌することにより反応させた。反応終了
 後、ピリジンと残っている二炭酸ジ - tert - ブチルを留去することによ
 り、ポリシロキサン化合物 2 を 1.449 g 得た。GPC を測定した結果、
 $M_w = 3766$ であった。

ポリシロキサン化合物 2 : 一般式 (1) の R^x が以下の化学式で表される構造
 である他は一般式 (1) と同様であり、一般式 (1) には該当しない化合物
 [化21]



[0187] 〈合成例 4〉

ポリシロキサン化合物 3 (HFA - Si / Ph - Si / KBM - 303 =
 1 / 8 / 1 組成 (モル比)) の合成

反応容器中に HFA - Si 10.0 g (23.8 mmol)、Ph - S

i 45.8 g (190 mmol)、KBM-303 5.9 g (23.4 mmol)、純水13.5 g (750 mmol)、酢酸1.7 g (28.3 mmol)を加え、40℃で1時間、70℃で1時間、100℃で2時間反応させた後、さらにシクロヘキサノン40 gを加え130℃で2時間反応させた。

[0188] 反応後、除冷して室温にもどし、純水30 gを加え、水洗を2回繰り返して、得られた有機層からエバポレーターを用いてシクロヘキサノン除去し、ポリシロキサン化合物3を50 g (収率100%)得た。GPC測定による重量平均分子量Mwは1600であった。

[0189] 〈合成例5〉

ポリシロキサン化合物4 (HFA-Si/シリケート40=1/9組成(モル比))の合成

50 mLのフラスコに、HFA-Si 2.03 g (5 mmol)、純水1.11 g (62 mmol)、酢酸0.15 g (2.5 mmol)を加え、40℃に加温し、1時間攪拌した。その後、シリケート40 (平均5量体、多摩化学工業株式会社製) 6.70 g (45 mmol [シリケート40中に含まれるSiO₂換算。(シリケート40自体は5量体として9 mmol程度)])と、エタノール5.0 gとを加えて、80℃で4時間攪拌した。攪拌の間に不溶解物は生じず、反応液は溶液状態であった。

[0190] 攪拌後、PGMEAを添加し、60℃で減圧しつつロータリーエバポレーターを用いて水、酢酸、溶媒及び副生したエタノールと、PGMEAの一部とを留去し、減圧濾過することにより、固形分濃度が30質量%のポリシロキサン化合物4の溶液を16 g得た。GPC測定による重量平均分子量Mwは3050であった。

[0191] 〈合成例6〉

ポリシロキサン化合物5 (HFA-Si/シリケート40=2/8組成(モル比))の合成

50 mLのフラスコに、HFA-Si 3.25 g (8 mmol)、純水

1. 81 g (101 mmol)、酢酸0.12 g (2.0 mmol)を加え、40℃に加温し、1時間攪拌した。その後、シリケート40 (平均5量体、多摩化学工業株式会社製) 4.77 g (32 mmol [シリケート40中に含まれるSiO₂換算。(シリケート40自体は5量体として6.4 mmol程度)])と、エタノール4.81 gとを加えて、75℃で4時間攪拌した。攪拌の間に不溶解物は生じず、反応液は溶液状態であった。

[0192] 攪拌後、PGMEAを添加し、60℃で減圧しつつロータリーエバポレーターを用いて水、酢酸、溶媒及び副生したエタノールと、PGMEAの一部とを留去し、減圧濾過することにより、固形分濃度が30質量%のポリシロキサン化合物5の溶液を17 g得た。GPC測定による重量平均分子量Mwは3000であった。

[0193] 〈合成例7〉

ポリシロキサン化合物6 (HFA-Si/Ph-Si/KBM-303/KBM-5103=1/7/1/1組成(モル比))の合成

反応容器中にHFA-Si 5.0 g (11.9 mmol)、Ph-Si 20.0 g (83.3 mmol)、KBM-303 2.9 g (11.9 mmol)、KBM-5103 2.8 g (11.9 mmol)、純水6.7 g (375 mmol)、酢酸0.8 g (3.6 mmol)を加え、40℃で1時間、70℃で1時間、100℃で4時間反応させた。

[0194] 反応後、除冷して室温にもどし、シクロヘキサノン75 g、純水25 gを加え、水洗を2回繰り返し、得られた有機層からエバポレーターを用いてシクロヘキサノンを留去し、固形分濃度が50質量%のポリシロキサン化合物6を46.5 g (収率100%)得た。GPC測定による重量平均分子量Mwは2460であった。

[0195] 〈合成例8〉

ポリシロキサン化合物7 (HFA-Si/Ph-Si/KBM-303/KBM-5103=1/7/1/1組成(モル比))の合成

反応容器中にHFA-Si 5.0 g (11.9 mmol)、Ph-Si

20.0 g (83.3 mmol)、KBM-303 2.9 g (11.9 mmol)、KBM-5103 2.8 g (11.9 mmol)、純水6.7 g (375 mmol)、酢酸0.8 g (3.6 mmol)を加え、40℃で1時間、75℃で6時間反応させた。

[0196] 反応後、除冷して室温にもどし、ジイソプロピルエーテル40 g、純水30 gを加え、水洗を2回繰り返し、得られた有機層にPGMEA 20 gを添加して、エバポレーターを用いてジイソプロピルエーテルを留去し、固形分濃度が65質量%のポリシロキサン化合物7を38.8 g (収率100%)得た。GPC測定による重量平均分子量Mwは1000であった。

[0197] 〈合成例9〉

ポリシロキサン化合物8 (HFA-Si/Ph-Si/KBM-303/KBM-503 = 1/7/1/1組成 (モル比)) の合成

反応容器中にHFA-Si 5.0 g (11.9 mmol)、Ph-Si 20.0 g (83.3 mmol)、KBM-303 2.9 g (11.9 mmol)、KBM-503 3.1 g (11.9 mmol)、純水6.7 g (375 mmol)、酢酸0.8 g (3.6 mmol)を加え、40℃で1時間、75℃で20時間反応させた。

[0198] 反応後、除冷して室温にもどし、ジイソプロピルエーテル30 g、純水30 gを加え、水洗を2回繰り返し、得られた有機層にPGMEA 20 gを添加して、エバポレーターを用いてジイソプロピルエーテルを留去し、固形分濃度が66質量%のポリシロキサン化合物8を46.5 g (収率100%)得た。GPC測定による重量平均分子量Mwは1180であった。

[0199] [ネガ型パターンニング試験]

〈実施例1〉

合成例2で得たポリシロキサン化合物1 (HFA-Si/Ph-Si = 1/9組成)を2 g秤取し、PGMEAを4 g、光酸発生剤であるCPI-200K (サンアプロ株式会社製)を0.04 g加え、33 wt%の感光性樹脂組成物 (GPC測定による重量平均分子量Mw = 1500)を調製した。

[0200] 〈実施例2〉

合成例4で得たポリシロキサン化合物3 (HFA-Si/Ph-Si/KBM-303=1/8/1組成)を2g秤取し、PGMEAを4g、光酸発生剤であるCPI-200K (サンアプロ株式会社製)を0.04g加え、33wt%の感光性樹脂組成物 (GPC測定による重量平均分子量Mw=1600)を調製した。

[0201] 〈実施例3〉

合成例5で得たポリシロキサン化合物4 (HFA-Si/シリケート40=1/9組成)の溶液を3g秤取し、光酸発生剤であるCPI-200K (サンアプロ株式会社製)を0.04g加え、30wt%の感光性樹脂組成物を調製した。

[0202] 〈実施例4〉

合成例6で得たポリシロキサン化合物5 (HFA-Si/シリケート40=2/8組成)の溶液を3g秤取し、光酸発生剤であるCPI-200K (サンアプロ株式会社製)を0.04g加え、30wt%の感光性樹脂組成物を調製した。

[0203] 〈実施例5〉

合成例7で得たポリシロキサン化合物6 (HFA-Si/Ph-Si/KBM-303/KBM-5103=1/7/1/1組成)の溶液を10g秤取し、光酸発生剤であるIrgacure 290 (BASF社製)を0.03g加え、50wt%の感光性樹脂組成物を調製した。

[0204] 〈実施例6〉

合成例8で得たポリシロキサン化合物7 (HFA-Si/Ph-Si/KBM-303/KBM-5103=1/7/1/1組成)の溶液を10g秤取し、PGMEAを0.8g、光酸発生剤であるIrgacure 290 (BASF社製)を0.03g加え、60wt%の感光性樹脂組成物を調製した。

[0205] 〈実施例7〉

合成例9で得たポリシロキサン化合物8 (HFA-Si/Ph-Si/KBM-303/KBM-503=1/7/1/1組成)の溶液を9.5g秤取りし、PGMEAを0.8g、光酸発生剤であるIrgacure 290 (BASF社製)を0.03g加え、60wt%の感光性樹脂組成物を調製した。

[0206] 〈比較例1〉

合成例2で得たポリシロキサン化合物1 (HFA-Si/Ph-Si=1/9組成)を2g秤取りし、PGMEAを4g、感光性化合物であるナフトキノンジアジド化合物 (TKF-515; 三宝化学株式会社製)を0.5g加え、33wt%の感光性樹脂組成物を調製した。

[0207] 〈比較例2〉

合成例3で得たポリシロキサン化合物2を2g秤取りし、PGMEAを4g、CPI-200K (サンアプロ株式会社製)を0.04g加え、33wt%感光性樹脂組成物を調製した。

[0208] 〈現像試験〉

上記実施例1~5、比較例1、2で得られた感光性樹脂組成物を、株式会社SUMCO製の直径4インチ、厚み525 μ mのシリコンウェハ上にスピコート (回転数500rpm)により塗布した。その後、シリコンウェハをホットプレート上で100 $^{\circ}$ C、3分間加熱処理し、膜厚2~10 μ mの感光性樹脂膜を得た。

[0209] 得られた感光性樹脂膜に対して、露光装置を用いて、フォトマスクを介して108mJ/cm² (波長365nm)の高圧水銀灯からの光を照射した。その後、ホットプレートで100 $^{\circ}$ C、1分間加熱処理した。さらにその後、2.38質量%TMAH水溶液に1分間浸漬して現像し、純水に30秒浸漬して洗浄した。洗浄後、大気下、230 $^{\circ}$ Cで1時間、オーブンで焼成し、パターン硬化膜を得た。

[0210] 実施例6、7で得られた感光性樹脂組成物を、同様のシリコンウェハ上にスピコート (回転数400rpm)により塗布した。その後、シリコンウ

エハをホットプレート上で100℃、1分間加熱処理し、膜厚20μmの感光性樹脂膜を得た。

[0211] 得られた感光性樹脂膜に対して、露光装置を用いて、フォトマスクを介して112.5mJ/cm²（波長365nm）の高圧水銀灯からの光を照射した。その後、ホットプレートで100℃、30秒間加熱処理した。さらにその後、2.38質量%TMAH水溶液に80秒間浸漬して現像し、純水に60秒浸漬して洗浄した。洗浄後、フォトマスクを介さずに560mJ/cm²でブリーチング露光を行った。ブリーチング露光後、大気下、150℃で5分間、ホットプレートで焼成し、膜厚20μmのパターン硬化膜を得た。

[0212] 得られたパターン硬化膜を光学顕微鏡で確認した結果、実施例1～7の感光性樹脂組成物はネガ型のパターン硬化膜であったが、比較例1、2の感光性樹脂組成物はポジ型のパターン硬化膜であった。

[0213] [各種物性評価]

以下の方法で、パターン硬化膜の透明性と耐熱性を評価した。なお、いずれの評価においても、測定を行い易くする目的で、パターンのない硬化膜（以下、単に「硬化膜」と記載する）を作製し、各種測定を行った。

[0214] 〈比較例3〉

合成例4で得たポリシロキサン化合物3（HFA-Si/Ph-Si/KBM-303=1/8/1組成）2gに、PGMEA4g、感光性化合物であるナフトキノンジアジド化合物（TKF-515；三宝化学株式会社製）0.5gを加えて、33wt%感光性樹脂組成物を調製した。

[0215] 〈透明性評価〉

実施例2、比較例3で得られた感光性樹脂組成物を、直径4インチのガラス基板（ソーダライムガラス）上にスピコート（回転数500rpm）で塗布した。その後、ガラス基板をホットプレート上で100℃、3分間加熱処理し、膜厚2～3μmの感光性樹脂膜を得た。

[0216] 得られた感光性樹脂膜に対して、露光装置を用いて、500mJ/cm²（波長365nm）の高圧水銀灯からの光を照射した。その後、大気下、23

0°Cで1時間、オーブンで焼成して膜厚2~3 μmの硬化膜（実施例2からは硬化膜1、比較例3からは硬化膜2）をそれぞれ得た。

[0217] スピンコート（回転数500 rpm）により、直径4インチのガラス基板（ソーダライムガラス）上に実施例5で得られた感光性樹脂組成物を塗布した。その後、ガラス基板をホットプレート上で100°C、30秒間加熱処理し、膜厚8 μmの感光性樹脂膜を得た。

[0218] 得られた感光性樹脂膜に対して、露光装置を用いて、70 mJ/cm²（波長365 nm）の高圧水銀灯からの光を照射した。その後、ホットプレートで100°C、30秒間加熱処理した。さらにその後、2.38質量% TMAH水溶液に60秒間浸漬し、続いて純水に60秒浸漬して洗浄した。洗浄後、フォトマスクを介さずに、560 mJ/cm²でブリーチング露光を行った。ブリーチング露光後、大気下、230°Cで1時間、オーブンで焼成して、膜厚8 μmの硬化膜3を得た。

[0219] スピンコート（回転数400 rpm）により、直径4インチのガラス基板（ソーダライムガラス）上に、実施例7で得られた感光性樹脂組成物を塗布した。その後、100°Cで1分間、ホットプレート上でガラス基板を加熱処理し、膜厚19 μmの感光性樹脂膜を得た。

[0220] 得られた感光性樹脂膜に対して、露光装置を用いて、112.5 mJ/cm²（波長365 nm）の高圧水銀灯からの光を照射した。その後、ホットプレートで100°C、30秒間加熱処理した。さらにその後、2.38質量% TMAH水溶液に80秒間浸漬し、続いて純水に60秒浸漬して洗浄した。洗浄後、フォトマスクを介さずに、560 mJ/cm²でブリーチング露光を行った。ブリーチング露光後、大気下、150°Cで5分間、ホットプレートで焼成して、膜厚19 μmの硬化膜4を得た。

[0221] また、ブリーチング露光までは硬化膜4と同様の方法で焼成前の膜を形成し、ブリーチング露光後、大気下、230°Cで1時間、オーブンで膜を焼成して膜厚19 μmの硬化膜5を得た。

[0222] ガラス基板の透過率をブランクとして差し引いた後、得られた硬化膜1~

5の光の透過率（400nm、350nm、2 μ m換算）を測定し、得られた結果を表1に示した。表1に示した通り、いずれの波長でも実施例2、5、7の感光性樹脂組成物を用いて得た硬化膜1及び3～5のほうが、比較例3の感光性樹脂組成物を用いて得た硬化膜2よりも透明性が高いことが分かった。

[0223] [表1]

感光性樹脂組成物	硬化膜	透過率(400nm)	透過率(350nm)
実施例 2	1	99%	96%
実施例 5	3	99%	97%
実施例 7	4	99%	96%
実施例 7	5	98%	94%
比較例 3	2	96%	89%

[0224] 〈耐熱性評価1〉

上記透明性評価で作製した硬化膜1、2、3、5を大気下、300℃、1時間オープンで加熱した。加熱前後の透過率（400nm、350nm）を測定した結果を表2に示した。表2に示した通り、実施例2、5、7の感光性樹脂組成物を用いて得た硬化膜1、3、5より、比較例3の感光性樹脂組成物を用いて得た硬化膜2のほうが加熱後の透過率の低下量が大きかった。

[0225] [表2]

感光性樹脂組成物	硬化膜	透過率(400nm)		透過率(350nm)	
		加熱前	加熱後	加熱前	加熱後
実施例 2	1	99%	99%	96%	96%
実施例 5	3	99%	96%	97%	91%
実施例 7	5	98%	95%	94%	88%
比較例 3	2	96%	89%	89%	68%

[0226] 以上から実施例2、5、7の感光性樹脂組成物を用いて得た硬化膜1、3、5のほうが、比較例3の硬化膜2よりも、加熱による透過率低下が少なく

耐熱性に優れている硬化膜であった。

[0227] 〈耐熱性評価 2〉

同様に加熱前後の膜厚を測定した結果を表 3 に示した。表 3 に示した通り、実施例 2 の感光性樹脂組成物を用いて得た硬化膜 1 より、比較例 3 の感光性樹脂組成物を用いて得た硬化膜 2 のほうが加熱による膜厚減少が大きかった。

[0228] [表3]

感光性樹脂組成物	硬化膜	加熱前膜厚	加熱後膜厚
実施例 2	1	2.8 μ m	2.7 μ m
比較例 3	2	2.7 μ m	2.4 μ m

[0229] 以上から実施例 2 の感光性樹脂組成物を用いて得た硬化膜のほうが、加熱による膜厚減少が少なく耐熱性に優れている硬化膜であった。

[0230] [露光後の分子量増加率]

〈実施例 8〉

実施例 1 で得られた感光性樹脂組成物（重量平均分子量 = 1600）を、株式会社 SUMCO 製の直径 4 インチ、厚み 525 μ m のシリコンウェハ上にスピンコート（回転数 500 rpm）により塗布した。その後、シリコンウェハをホットプレート上で 100 $^{\circ}$ C、3 分間加熱処理し、膜厚 2 ~ 3 μ m の感光性樹脂膜を得た。

[0231] 得られた感光性樹脂膜に対して、露光装置を用いて 560 mJ / cm²（波長 365 nm）の高圧水銀灯からの光を照射した。その後、ホットプレートで 100 $^{\circ}$ C、1 分間加熱処理した。さらにその後、膜をテトラヒドロフランに溶解させ、GPC 測定した結果、重量平均分子量 Mw は 2600 であった。元の感光性樹脂組成物に対する分子量増加率は 0.73 だった。

[0232] 〈実施例 9〉

実施例 2 で得られた感光性樹脂組成物（重量平均分子量 = 3100）を、

株式会社SUMCO製の直径4インチ、厚み525 μm のシリコンウェハ上にスピンコート（回転数500rpm）により塗布した。その後、シリコンウェハをホットプレート上で100 $^{\circ}\text{C}$ 、3分間加熱処理し、膜厚2~3 μm の感光性樹脂膜を得た。

[0233] 得られた感光性樹脂膜に対して、露光装置を用いて560 mJ/cm^2 （波長365nm）の高圧水銀灯からの光を照射した。その後、ホットプレートで100 $^{\circ}\text{C}$ 、1分間加熱処理した。さらにその後、膜をテトラヒドロフランに溶解させ、GPC測定した結果、重量平均分子量Mwは14000であった。元の感光性樹脂組成物に対する分子量増加率は7.7だった。

[0234] [硬化膜の薬液耐性、及び密着性の評価]

[0235] 〈実施例10〉

スピンコート（回転数400rpm）により、直径4インチのシリコンウェハ上に、実施例6で得られた感光性樹脂組成物を塗布した。その後、100 $^{\circ}\text{C}$ で1分間、ホットプレート上でシリコンウェハを加熱処理し、膜厚18 μm の感光性樹脂膜を得た。

[0236] 得られた感光性樹脂膜に対して、露光装置を用いて、112.5 mJ/cm^2 （波長365nm）の高圧水銀灯からの光を照射した。その後、ホットプレートで100 $^{\circ}\text{C}$ 、30秒間加熱処理した。さらにその後、2.38質量% TMAH水溶液に80秒間浸漬し、続いて純水に60秒浸漬して洗浄した。洗浄後、フォトマスクを介さずに、560 mJ/cm^2 でブリーチング露光を行った。ブリーチング露光後、大気下、150 $^{\circ}\text{C}$ で5分間、ホットプレートで焼成して膜厚18 μm の硬化膜6を得た。

[0237] 〈有機溶剤に対する耐性の評価〉

前記で得られた硬化膜1、3、4、6を、40 $^{\circ}\text{C}$ の有機溶剤（N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、イソプロピルアルコール（IPA）、PGMEA、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、アセトン）に、それぞれ7分間浸漬させた。その後、100 $^{\circ}\text{C}$ のホットプレートで5分間乾燥させた。乾燥後の硬化膜を目視観察し、膜厚を測定した。その結果を

表4に示す。

[0238] 〈酸性溶液に対する耐性の評価〉

前記で得られた硬化膜1、3、4、6を、濃塩酸：98%硝酸：水（50：7.5：42.5、質量比）の混合水溶液に、室温で1分間浸漬させた。浸漬処理後の硬化膜を目視観察し、膜厚を測定した。その結果を表5に示す（なお、当該混合液を表中に「酸」と記載した）。

[0239] 〈塩基性溶液に対する耐性の評価〉

前記で得られた硬化膜1、3、4、6を、ジメチルスルホキシド：モノエタノールアミン：水（1：1：2、質量比）の混合水溶液、ジメチルスルホキシド：モノエタノールアミン（1：1、質量比）の混合溶液、2.38質量% TMAH水溶液、1質量% 炭酸ナトリウム（Na₂CO₃）水溶液にそれぞれ室温で1分間浸漬させた。浸漬後の硬化膜を目視観察し、膜厚を測定した。その結果を表5に示す（なお、表中には、当該混合水溶液を「塩基（水）」、混合溶液を「塩基（有機）」とそれぞれ記載した）。

[0240] [表4]

感光性樹脂組成物	硬化膜		NMP	IPA	PGMEA	PGME	アセトン
実施例2	1	変化率(%)	+4	0	+2	+1	0
		判定	◎	◎	◎	◎	◎
実施例5	3	変化率(%)	+3	+1	+2	+1	0
		判定	◎	◎	◎	◎	◎
実施例6	6	変化率(%)	+4	0	+2	+1	0
		判定	◎	◎	◎	◎	◎
実施例7	4	変化率(%)	+3	+3	+3	+1	0
		判定	◎	◎	◎	◎	◎

変化率(%)：100×((浸漬処理後の膜厚)－(浸漬処理前の膜厚))÷(浸漬処理前の膜厚)

◎：変化率が±5%以内。

[0241]

[表5]

感光性樹脂組成物	硬化膜		酸	塩基(水)	塩基(有機)	TMAH	Na ₂ CO ₃
実施例2	1	変化率(%)	0	0	0	0	0
		判定	◎	◎	◎	◎	◎
実施例5	3	変化率(%)	0	0	0	0	0
		判定	◎	◎	◎	◎	◎
実施例6	6	変化率(%)	0	0	+4	0	0
		判定	◎	◎	◎	◎	◎
実施例7	4	変化率(%)	0	0	+1	0	0
		判定	◎	◎	◎	◎	◎

変化率(%)： $100 \times ((\text{浸漬処理後の膜厚}) - (\text{浸漬処理前の膜厚})) \div (\text{浸漬処理前の膜厚})$

◎：変化率が±5%以内。

[0242] 以上より、硬化膜1、3、6、4の変化率は±5%以内であり、有機溶剤、酸性溶液、塩基性溶液に対して耐性があることが確認出来た。また150℃で焼成を実施した、硬化膜6、4の薬液耐性も確認され、150℃で硬化可能であった。

[0243] 〈密着性の評価〉

スピコート（回転数500rpm）により、各基板（直径4インチのシリコンウェハ、窒化ケイ素基板、ガラス基板、ポリイミド（カプトン）基板、ポリエチレンテレフタレート基板、ポリカーボネート基板、ポリエチレンナフタレート基板）上に、実施例2、5、7で得られた感光性樹脂組成物を塗布した。その後、上記の各基板をホットプレート上で100℃、3分間加熱処理し、膜厚1～19μmの感光性樹脂膜を得た。

[0244] 得られた感光性樹脂膜に対して、露光装置を用いて、500mJ/cm²（波長365nm）の高圧水銀灯からの光を照射した。その後、大気下、230℃で1時間、オーブンで焼成して、膜厚1～19μmの各硬化膜（前述した硬化膜1、3、4と同様の膜）を得た。

[0245] 前記で得られた各基板上の硬化膜に対して、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 6（クロスカット法）に従い、各基板に対する硬化膜の密着性をそれぞれ評価した。

[0246]（試験1）

具体的には、該硬化膜にカッターナイフで1mm四方の格子を25マス形成した後、85℃、85%相対湿度の環境で7日間保持した。得られた硬化膜の格子部にセロハンテープを付着し、次いで引き剥がして目視確認した。その結果、全ての基板で剥がれは観察されず（分類0）、良好な密着性を示すことが判った。

[0247]（試験2）

また、上記と同様にJ I S K 5 6 0 0 - 5 - 6（クロスカット法）に準拠し、以下の方法で密着性を評価した。

[0248] 具体的には、該硬化膜に、カッターナイフにて1mm四方の格子を25マス形成した後、プレッシャークッカ試験（121℃、100%相対湿度、2気圧）の環境で1日間保持した。得られた硬化膜の格子部にセロハンテープを付着し、次いで引き剥がして目視確認した。その結果、全ての基板で剥がれは観察されず（分類0）、良好な密着性を示すことが判った。

産業上の利用可能性

[0249] 前記のネガ型感光性樹脂組成物は、ネガ型のパターンニング形成可能な感光性材料として有用である。得られる感光性樹脂膜は、アルカリ現像液に可溶でパターンニング性能を具備し、また、硬化膜は耐熱性と透明性に優れることから、半導体用保護膜、平坦化材料およびマイクロレンズ材料、タッチパネル用絶縁性保護膜、液晶ディスプレイTF T平坦化材料、光導波路のコアやクラッドの形成材料、電子線用レジスト、多層レジスト中間膜、下層膜、反射防止膜等に用いることができる。また、ディスプレイやイメージセンサー等の光学部材に用いる場合は、公知の屈折率調整剤を混合してもよい。

[0250] また、前記光誘起性硬化促進剤が光酸発生剤、および／又は光塩基発生剤であるとき、パターン硬化膜を200℃以下の低温の加熱処理で得ることが

できることから、プラスチック基板や樹脂フィルム等を用いたフレキシブルディスプレイや、構成部材に有機系材料を含有する有機半導体、有機太陽電池等の、各種光学部材や構成部材として用いることができる。

符号の説明

[0251] 100 パターン硬化膜、101 基材、103 感光性樹脂膜、105
フォトマスク、107 パターン樹脂膜、111 パターン硬化膜、200
パターン構造、213 第二構造体、215 空隙、217 層

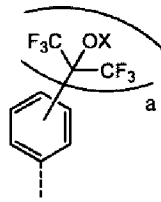
請求の範囲

[請求項1] (A) 下記一般式 (1) で表される第一構成単位を含むポリシロキサン化合物と、(B) 光誘起性硬化促進剤と、(C) 溶剤と、を含むネガ型感光性樹脂組成物。



(前記一般式 (1) 中、 R^x は、下記一般式 (1a) で表される一価基であり、

[化1]



(1a)

R^1 は水素原子、炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数 1 以上 3 以下のアルコキシ基および炭素数 1 以上 3 以下のフルオロアルキル基からなる群から選択される置換基であり、

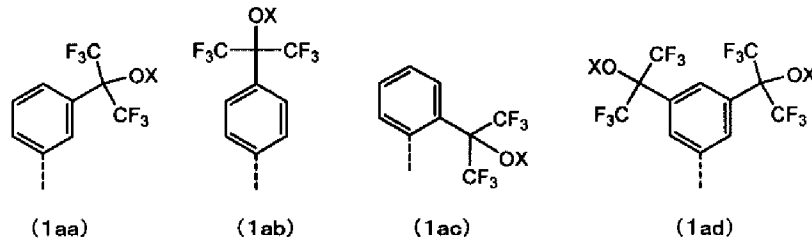
b は 1 以上 3 以下の数、 m は 0 以上 3 未満の数、 n は 0 超 3 以下の数であり、 $b + m + n = 4$ であり、

R^x 、 R^1 が複数個ある時はそれぞれ独立して前記置換基のいずれかが選択され、

前記一般式 (1a) 中、 X は水素原子であり、 a は 1 以上 5 以下の数であり、破線は結合手を表す。))

[請求項2] 前記一般式 (1a) で表される基が、下記一般式 (1aa) ~ (1ad) で表される基のいずれかである、請求項 1 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[化2]



(前記一般式 (1 a a) ~ (1 a d) 中、破線は結合手を表す。)

- [請求項3] 前記第一構成単位が、単一の構成単位からなる、請求項 1 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記光誘起性硬化促進剤が光酸発生剤、および／又は光塩基発生剤からなる、請求項 1 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記溶剤が、プロピレングルコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、乳酸エチル、γ-ブチロラクトン、ジアセトンアルコール、ジグリム、メチルイソブチルケトン、酢酸 3-メトキシブチル、2-ヘプタノン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、グリコール類及びグリコールエーテル類、グリコールエーテルエステル類からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含む、請求項 1 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記ポリシロキサン化合物が、下記一般式 (2) で表される第二構成単位、および／又は下記一般式 (3) で表される第三構成単位を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

$$[(R^y)_c R^2_p Si O_{q/2}] \quad (2)$$

$$[(R^w)_t Si O_{u/2}] \quad (3)$$

(前記一般式 (2) 中、R^yはエポキシ基、オキセタン基、アクリロ

イル基、メタクリロイル基またはラクトン基のいずれかを含む、炭素数 1 以上 30 以下の一価の有機基から選択される置換基であり、

R^2 は水素原子、炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数 1 以上 3 以下のアルコキシ基および炭素数 1 以上 3 以下のフルオロアルキル基からなる群から選択される置換基であり、

、

c は 1 以上 3 以下の数、 p は 0 以上 3 未満の数、 q は 0 超 3 以下の数であり、 $c + p + q = 4$ であり、

R^y 、 R^z が複数個あるときは、それぞれは独立して前記置換基の何れかが選択され、

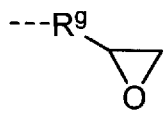
前記一般式 (3) 中、 R^w はハロゲン基、アルコキシ基、及びヒドロキシ基からなる群から選択される置換基であり、

t は 0 以上 4 未満の数、 u は 0 超 4 以下の数であり、 $t + u = 4$ である。))

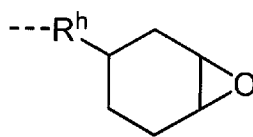
[請求項7]

前記一価の有機基 R^y が、下記一般式 (2 a)、(2 b)、(2 c)、(3 a)、または (4 a) で表される基である、請求項 6 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

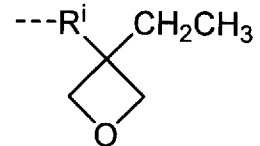
[化3]



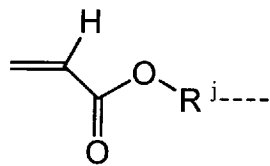
(2a)



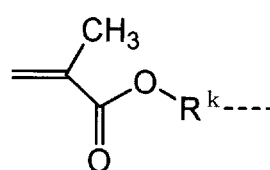
(2b)



(2c)



(3a)



(4a)

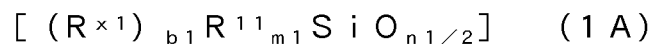
(前記一般式(2a)、(2b)、(2c)、(3a)、または(4a)中、 R^g 、 R^h 、 R^i 、 R^j および R^k は、それぞれ独立に二価の連結基を表す。破線は結合手を表す。)

[請求項8] 前記一価の有機基 R^y が、エポキシ基、アクリロイル基またはメタクリロイル基のいずれかを含む、炭素数1以上30以下の一価の有機基から選択される置換基である、請求項6に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項9] 前記ポリシロキサン化合物の重量平均分子量が500~50,000である、請求項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

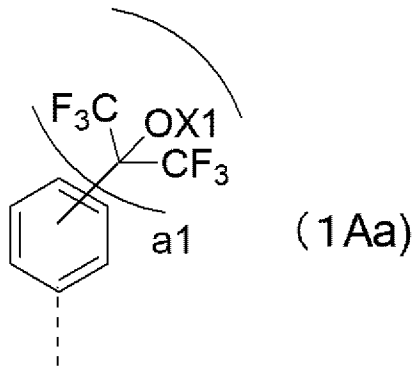
[請求項10] 前記ネガ型感光性樹脂組成物の重量平均分子量(Mw_1)と、該ネガ型感光性樹脂組成物を基材に塗布し、 $560\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で365nmの光で露光し、 100°C で1分間加熱して硬化させて得た膜の重量平均分子量(Mw_2)との、 $(Mw_2 - Mw_1) / Mw_1$ で表される分子量増加率が0.50以上となる、請求項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項11] 基材上に形成された、(A)下記一般式(1A)で表される第一構成単位を含むポリシロキサン化合物と、(B)光誘起性硬化促進剤の変性物とを含む第一構造体と、前記第一構造体とは異なる成分を含む第二構造体又は空隙とによるパターン構造。



(前記一般式(1A)中、 R^{x1} は、下記一般式(1Aa)で表される一価の基であり、

[化4]



R¹¹は水素原子、炭素数1以上3以下のアルキル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数1以上3以下のアルコキシ基および炭素数1以上3以下のフルオロアルキル基からなる群から選択される置換基であり、

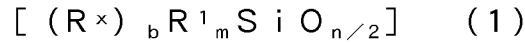
b₁は1以上3以下の数、m₁は0以上3未満の数、n₁は0超3以下の数であり、b₁ + m₁ + n₁ = 4であり、

R^{x1}、R¹¹が複数個ある時はそれぞれ独立して前記置換基のいずれかが選択され、

前記一般式(1Aa)中、X₁は水素原子、または前記一般式(1A)で表される第一構成単位とは異なる構成単位に含まれるSiもしくはCとの結合部位であり、a₁は1以上5以下の数であり、破線は結合手を表す。)

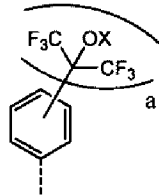
[請求項12] 前記ポリシロキサン化合物の重量平均分子量が750～500000である、請求項11に記載のパターン構造。

[請求項13] (A) 下記一般式(1)で表される第一構成単位を含むポリシロキサン化合物と、(B) 光誘起性硬化促進剤と、(C) 溶剤と、を含むネガ型感光性樹脂組成物を基材に塗布し、感光性樹脂膜を形成し、フォトマスクを介して前記感光性樹脂膜を露光し、前記感光性樹脂膜の未露光部を、アルカリ性の溶液で溶解する、ことを含む、基材上に形成された、パターン硬化膜の製造方法。



(前記一般式 (1) 中、 R^x は、下記一般式 (1 a) で表される一価基であり、

[化5]



(1a)

R^1 は水素原子、炭素数1以上3以下のアルキル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数1以上3以下のアルコキシ基および炭素数1以上3以下のフルオロアルキル基からなる群から選択される置換基であり、

b は1以上3以下の数、 m は0以上3未満の数、 n は0超3以下の数であり、 $b + m + n = 4$ であり、

R^x 、 R^1 が複数個ある時はそれぞれ独立して前記置換基のいずれかが選択され、

前記一般式 (1 a) 中、 X は水素原子であり、 a は1以上5以下の数であり、破線は結合手を表す。)

[請求項14] 前記感光性樹脂膜の未露光部を、前記アルカリ性の溶液で溶解して得られたパターン樹脂膜を加熱し、それによって前記パターン樹脂膜を硬化させてパターン硬化膜を得ることを含む、請求項13に記載のパターン硬化膜の製造方法。

[請求項15] 1 nm～600 nmの波長の光線で露光して前記フォトマスクを介して前記感光性樹脂膜を露光する、請求項13又は14に記載のパターン硬化膜の製造方法。

[請求項16] 前記フォトマスクを介して前記感光性樹脂膜を露光した後、露光された前記感光性樹脂膜を加熱し、加熱された前記前記感光性樹脂膜の未

露光部を、アルカリ性の溶液で溶解する、請求項 1 3 に記載のパターン硬化膜の製造方法。

[図1]

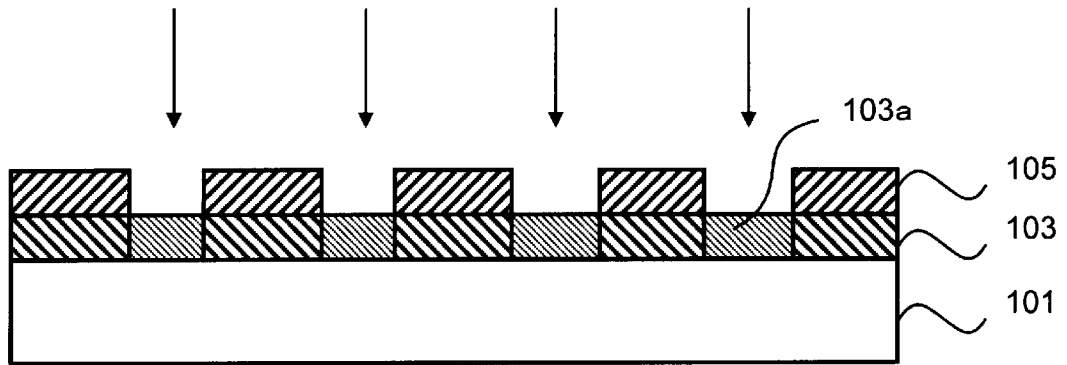
S1-1



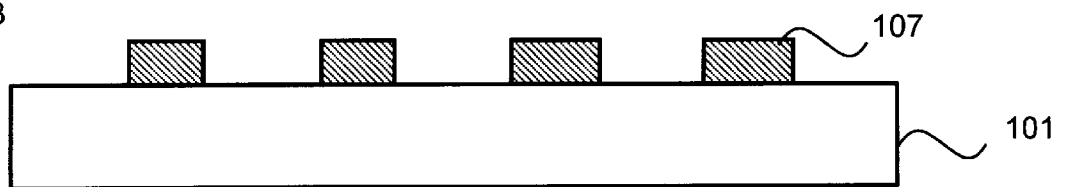
S1-2



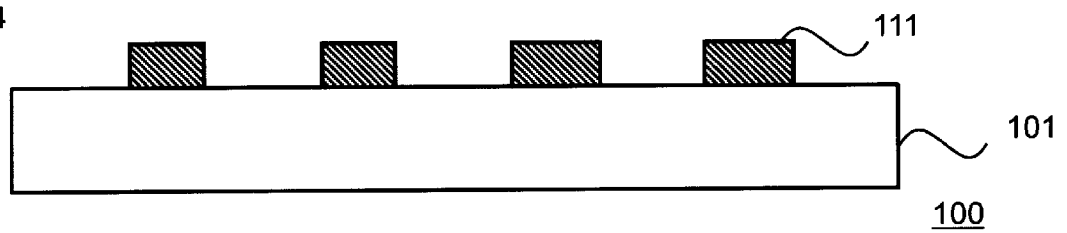
S2



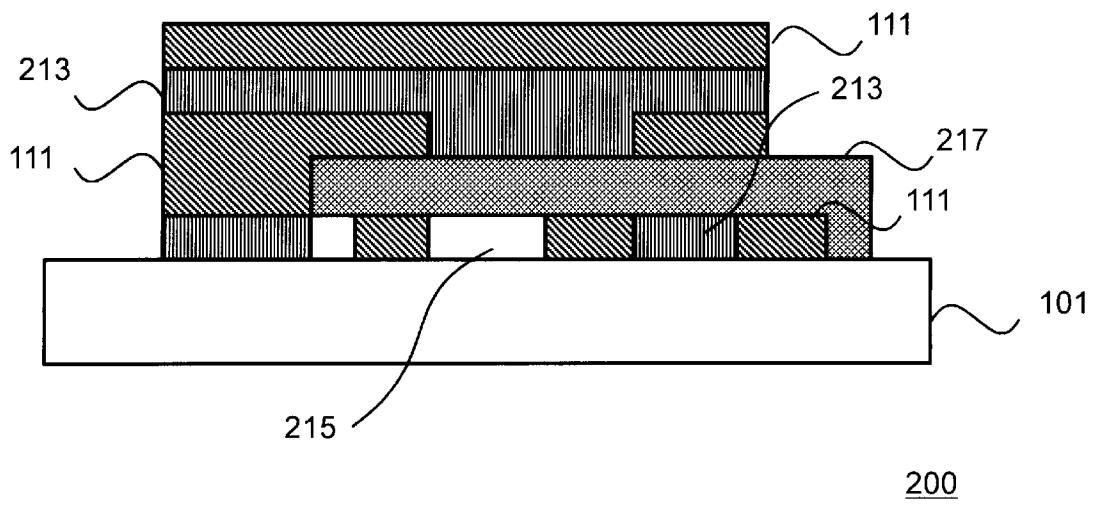
S3



S4



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/009868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G77/24 (2006.01) i, G03F7/004 (2006.01) i, G03F7/038 (2006.01) i, G03F7/075 (2006.01) i, G03F7/20 (2006.01) i, G03F7/40 (2006.01) i
 FI: G03F7/075511, G03F7/038601, G03F7/004503A, G03F7/004503B, G03F7/20521, C08G77/24, G03F7/004501, G03F7/40501

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)

Int.Cl. C08G77/24, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/075, G03F7/20, G03F7/40

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2015-129908 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 16 July 2015 (2015-07-16), examples 11-14	11-12 1-10, 13-16
X	JP 2014-156461 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 28 August 2014 (2014-08-28), paragraphs [0001], [0085]-[0087], [0095]-[0098], examples 4-8	1-16
A	JP 2008-203612 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 04 September 2008 (2008-09-04), examples	1-16



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

“I” 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
 12 May 2021

Date of mailing of the international search report
 25 May 2021

Name and mailing address of the ISA/
 Japan Patent Office
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

 Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/009868

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17 (2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1: JP 2015-129908 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 16 July 2015 (2015-07-16), examples 1-1 to 1-4

Document 2: JP 2014-156461 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 28 August 2014 (2014-08-28), paragraphs [0001], [0085]-[0087], [0095]-[0098], examples 4-8

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/009868

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The claims are classified into the following two inventions.

(Invention 1) Claims 1-10, 13-16

Claim 1 has the special technical feature of a "negative-type photosensitive resin composition comprising (A) a polysiloxane compound containing a first structural unit represented by general formula (1), (B) a photoinductive curing accelerator and (C) a solvent". Therefore, the inventions in claims 1-10 are classified as invention 1.

It is considered that the inventions in claims 13-16 are highly technically related to the invention classified as invention 1 and has link in terms of invention.

Therefore, claims 1-10 and 13-16 are classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 11-12

Claim 11 shares the common technical feature of a "polysiloxane compound containing a first structural unit represented by general formula (1) or a polysiloxane compound containing a first structural unit represented by general formula (1A), wherein X1 is hydrogen" with claim 1 classified as invention 1. However, the technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure in document 1, and thus is not considered to be a special technical feature. Moreover, there is no other same or corresponding special technical feature among claim 11 and claim 1, and thus claim 11 cannot be classified as invention 1.

Therefore, claims 11-12 are classified as invention 2.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/009868

JP 2015-129908 A	16 July 2015	US 2016/0266491 A1 examples 1-1 to 1-4 TW 201527890 A CN 105706000 A KR 10-2016-0078486 A
JP 2014-156461 A	28 August 2014	TW 201439109 A
JP 2008-203612 A	04 September 2008	(Family: none)

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 77/24(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i; G03F 7/075(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/40(2006.01)i FI: G03F7/075 511; G03F7/038 601; G03F7/004 503A; G03F7/004 503B; G03F7/20 521; C08G77/24; G03F7/004 501; G03F7/40 501</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G77/24; G03F7/004; G03F7/038; G03F7/075; G03F7/20; G03F7/40</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年									
<p>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） CAplus/REGISTRY (STN)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	JP 2015-129908 A (セントラル硝子株式会社) 16.07.2015 (2015 - 07 - 16) 実施例 1 - 1 ~ 1 - 4	11-12								
A		1-10, 13-16								
X	JP 2014-156461 A (セントラル硝子株式会社) 28.08.2014 (2014 - 08 - 28) [0001], [0085] - [0087], [0095] - [0098], 実 施例 4 - 8	1-16								
A	JP 2008-203612 A (東京応化工業株式会社) 04.09.2008 (2008 - 09 - 04) 実施例	1-16								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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</p>										
<p>国際調査を完了した日 12.05.2021</p>		<p>国際調査報告の発送日 25.05.2021</p>								
<p>名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>権限のある職員（特許庁審査官） 塚田 剛士 2H 8359 電話番号 03-3581-1101 内線 3231</p>								

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

文献1：JP 2015-129908 A（セントラル硝子株式会社）16.07.2015(2015-07-16)
実施例1-1～1-4

文献2：JP 2014-156461 A（セントラル硝子株式会社）28.08.2014(2014-08-28)
[0001]， [0085] - [0087]， [0095] - [0098]， 実施例4-8

請求の範囲は、以下の2つの発明に区分される。

（発明1）請求項1-10， 13-16

請求項1は、「(A)一般式(1)で表される第一構成単位を含むポリシロキサン化合物と、(B)光誘起性硬化促進剤と、(C)溶剤と、を含むネガ型感光性樹脂組成物」という特別な技術的特徴を有している。したがって、請求項1-10に係る発明を発明1に区分する。

また、請求項13-16に係る発明は、発明1に区分された発明と技術関連性が高く、発明の関連を有していると認められる。

したがって、請求項1-10， 13-16を発明1に区分する。

（発明2）請求項11-12

請求項11は、発明1に区分された請求項1と、「一般式(1)で表される第一構成単位を含むポリシロキサン化合物、又は、一般式(1A)で表される第一構成単位を含むポリシロキサン化合物（但し、X1は水素である。）」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1の記載内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、請求項11と請求項1との間に、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しないため、請求項11は発明1に区分できない。

したがって、請求項11-12を発明2に区分する。

- 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
- 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
- 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
- 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2021/009868

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2015-129908	A	16.07.2015	US	2016/0266491	A1	
					Examples 1-1 to 1-4		
				TW	201527890	A	
				CN	105706000	A	
				KR	10-2016-0078486	A	
JP	2014-156461	A	28.08.2014	TW	201439109	A	
JP	2008-203612	A	04.09.2008	(ファミリーなし)			