

(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  
2009年11月12日(12.11.2009)

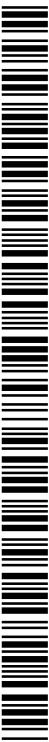
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/136647 A1

- (51) 国際特許分類:  
G03F 7/075 (2006.01) G03F 7/023 (2006.01)  
C08G 69/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/058728
- (22) 国際出願日: 2009年4月28日(28.04.2009)
- (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 2008-120846 2008年5月7日(07.05.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友ベークライト株式会社 (SUMITOMO BAKE-LITE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川二丁目5番8号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 杉山広道 (SUGIYAMA, Hiromichi) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川二丁目5番8号住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP). 高橋泰典 (TAKAHASHI, Yasunori) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川二丁目5番8号住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 赤塚賢次, 外 (AKATSUKA, Kenji et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町1-1-6 本郷ビル5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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

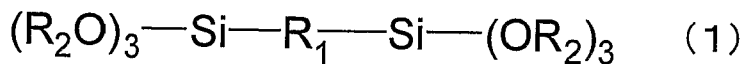
- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2009/136647 A1

(54) Title: POSITIVE-TYPE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, CURED FILM, PROTECTIVE FILM, INSULATING FILM, AND SEMICONDUCTOR DEVICE AND DISPLAY DEVICE EACH COMPRISING THE CURED FILM

(54) 発明の名称: ポジ型感光性樹脂組成物、硬化膜、保護膜及び絶縁膜、並びにそれを用いた半導体装置及び表示体装置



(57) Abstract: Disclosed is a positive-type photosensitive resin composition which is characterized by comprising (A) an alkali-soluble resin, (B) a photosensitizing agent, and (C) a silicon compound represented by general formula (1) [wherein R<sub>1</sub> represents an alkylene group having 5 to 30 carbon atoms, or an organic group having at least one aromatic ring; and R<sub>2</sub> represents an alkyl group having 1 to 10 carbon atoms]. The positive-type photosensitive resin can be produced into a coating film having excellent adhesion after an image development process or a cured film having excellent adhesion to a substrate after a humidity treatment, and has excellent storage stability.

(57) 要約: アルカリ可溶性樹脂 (A)、感光剤 (B)、一般式 (1) で示されるケイ素化合物 (C) を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。一般式 (1): (式 (1) 中、R<sub>1</sub>は、炭素数 5 ~ 30 のアルキレン基又は芳香環を少なくとも 1 つ以上有する有機基であり、R<sub>2</sub>は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。) 本発明によれば、現像工程後の塗膜の密着性及び湿度処理後の硬化膜と基板との密着性に優れ、且つ保存安定性に優れたポジ型感光性樹脂組成物を提供することができる。

## 明細書

ポジ型感光性樹脂組成物、硬化膜、保護膜及び絶縁膜、  
並びにそれを用いた半導体装置及び表示体装置

5

## 技術分野

本発明は、ポジ型感光性樹脂組成物、硬化膜、保護膜及び絶縁膜、並びにそれを用いた半導体装置及び表示体装置に関する。

## 10 背景技術

従来、半導体装置の表面保護膜、層間絶縁膜等には、耐熱性に優れ、かつ卓越した電気特性及び機械特性等を有したポリイミド樹脂が用いられてきた。しかし、最近では高極性のイミド環由来のカルボニル基が無いことから、耐湿信頼性が良いとされるポリベンゾオキサゾール樹脂が  
15 使われ始めている。そして、樹脂自身に感光性を付与することにより、レリーフパターン形成工程の一部の簡略化を可能とする感光性樹脂組成物が開発されている。

現在では、安全性の面からの更なる改良により、アルカリ水溶液で現像が可能であるポリベンゾオキサゾール前駆体と感光剤であるジアゾキノン化合物により構成されるポジ型感光性樹脂組成物が開発されている  
20 (特許文献1参照)。

ここで、ポジ型感光性樹脂組成物のレリーフパターンの作製を現像メカニズムより説明する。ウェハ上の塗膜に、ステッパーと呼ばれる露光装置でマスクの上から化学線を照射(露光)することにより、露光された部分(以下露光部)と露光されていない部分(以下未露光部)が出来  
25 る。この未露光部中に存在するジアゾキノン化合物はアルカリ水溶液に

不溶であり、また樹脂と相互作用することで更にアルカリ水溶液に対し耐性を持つようになる。一方、露光部に存在していたジアゾキノン化合物は化学線の作用によって化学変化を起こし、アルカリ水溶液に可溶となり、樹脂の溶解を促進させる。そして、この露光部と未露光部との溶解性の差を利用し、露光部を溶解除去することにより未露光部のみのレリーフパターンの作製が可能となる。

近年、半導体装置の高機能化は急速に進み、市場のニーズとして「速く、小さく、安く、低消費電力」という条件を同時に満たす半導体装置が求められている。そこで、半導体装置を構成する半導体素子の微細化が必須であり、素子内部のレリーフパターンの微細化も進んでいる。故に、従来よりも塗膜と基板との接触面積が狭くなってきており、特許文献1で開示されている感光性樹脂組成物では、現像工程において微細なレリーフパターンが基板から剥れたり、また硬化膜が湿度処理後に剥離したりするという問題がある場合があった。

15 (特許文献1) 特公平1-46862号公報

#### 発明の概要

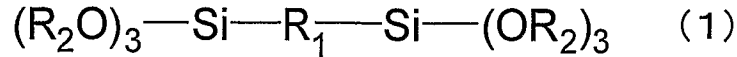
本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的とするところは、現像工程後の塗膜と基板との密着性及び湿度処理後の硬化膜と基板との密着性に優れ且つ保存安定性に優れたポジ型感光性樹脂組成物を提供することにある。また、本発明の目的とするところは、湿度処理後に基板との密着性に優れる硬化膜、保護膜及び絶縁膜、並びにそれを用いた半導体装置及び表示体装置を提供することにある。

このような目的は、下記[1]～[12]に記載の本発明により達成される。

[1] アルカリ可溶性樹脂(A)と、感光剤(B)と、一般式(1)で

示されるケイ素化合物（C）を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

一般式（1）：

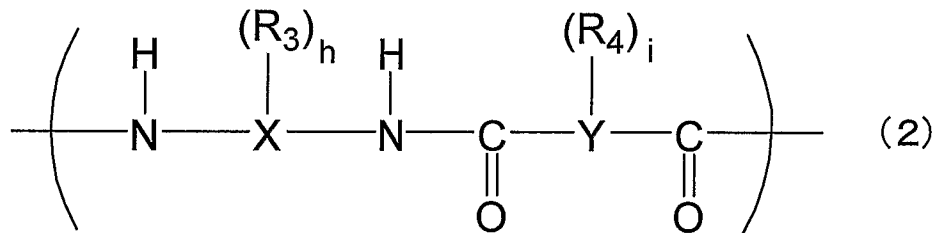


- 5 （式（1）中、 $R_1$ は、炭素数5～30のアルキレン基又は芳香環を少なくとも1つ以上有する有機基であり、 $R_2$ は、炭素数1～10のアルキル基である。）

[2] 前記アルカリ可溶性樹脂（A）として、一般式（2）で示される繰り返し単位を有するポリアミド系樹脂を含むことを特徴とする [1]

- 10 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

一般式（2）：

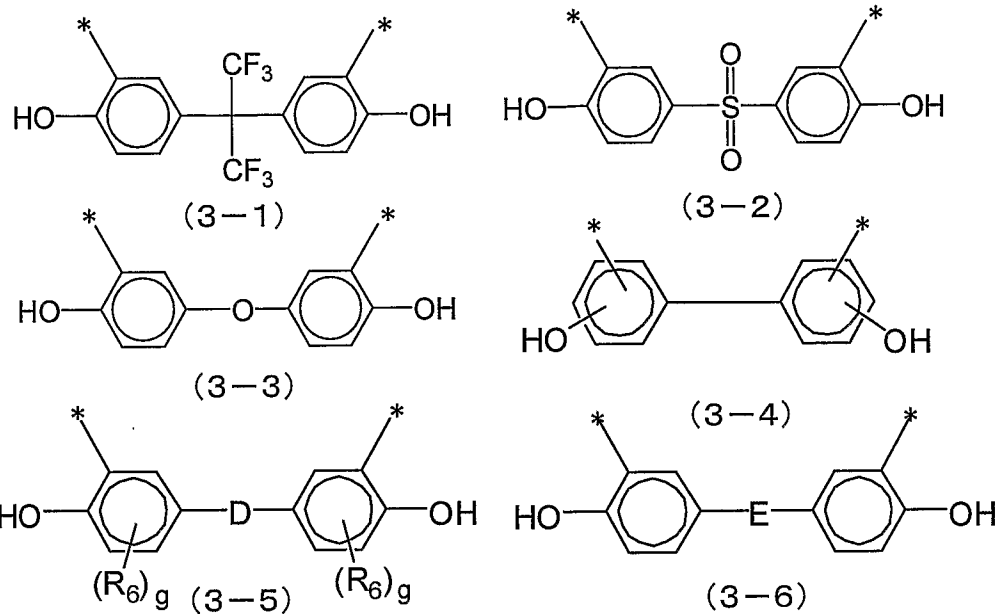


- （式（2）中、X及びYは有機基である。 $R_3$ は水酸基、 $-O-R_5$ 、アルキル基、アシルオキシ基又はシクロアルキル基であり、同一でも異な
- 15 っても良い。 $R_4$ は水酸基、カルボキシ基、 $-O-R_5$ 又は $-COO-$  $R_5$ のいずれかであり、同一でも異なっても良い。 $h$ は0～8の整数、 $i$ は0～8の整数である。 $R_5$ は炭素数1～15の有機基である。ここで、 $R_3$ が複数ある場合は、それぞれ異なっても同じでもよい。 $R_3$ として水酸基がない場合は、 $R_4$ は少なくとも1つはカルボキシ基で
- 20 なければならない。また、 $R_4$ としてカルボキシ基がない場合、 $R_3$ は少なくとも1つは水酸基でなければならない。）

[3] 前記一般式（2）で示される繰り返し単位を有するポリアミド系

樹脂のXが、式(3)で示される構造のうちの1種又は2種以上であることを特徴とする[1]又は[2]のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

式(3) :



5

(ここで、\*NH基に結合することを示す。式(3-5)のDは、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 又は単結合であり、式(3-6)のEは、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ である。R<sub>6</sub>は、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基又はシクロアルキル基のいずれかであり、同一でも異なっても良い。gは1~3の整数である。)

10

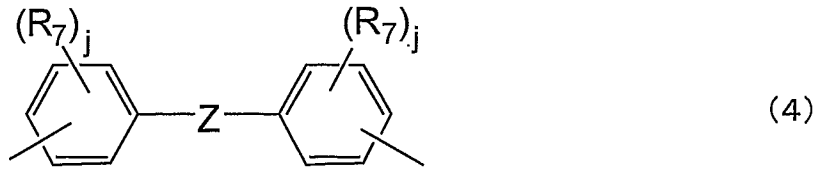
[4] 前記一般式(1)で示されるケイ素化合物(C)のR<sub>1</sub>が、炭素数6~8のアルキレン基であることを特徴とする[1]乃至[3]のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

15

[5] 前記一般式(1)で示されるケイ素化合物(C)の-R<sub>1</sub>-が、一般式(4)で示される構造であることを特徴とする[1]乃至[4]

のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

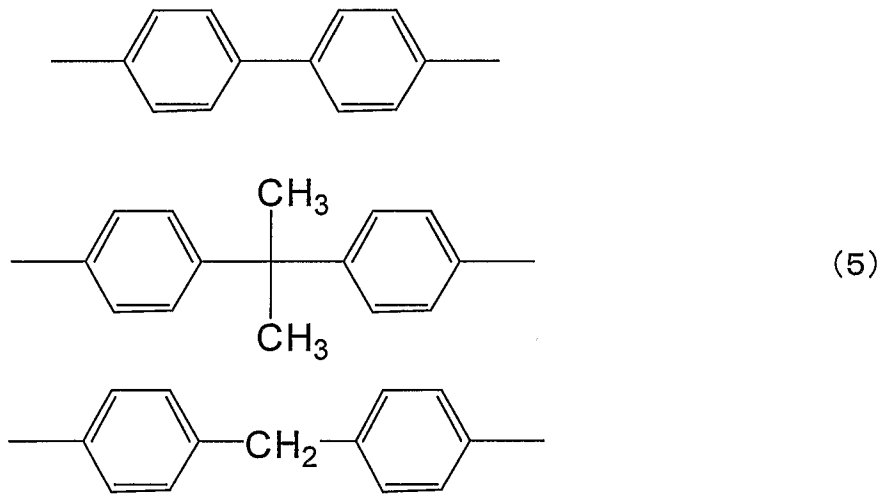
一般式（４）：



（式（４）中、 $R_7$ は、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基又はシクロアルキル基のいずれかであり、同一でも異なっても良い。 $j$ は0～4の整数である。 $Z$ は、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ である。）

〔６〕前記一般式（１）で示されるケイ素化合物（Ｃ）の $-R_1-$ が、式（５）で示される構造のうちの１種又は２種以上であることを特徴とする〔１〕乃至〔５〕のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

式（５）：



〔７〕前記アルカリ可溶性樹脂（Ａ）１００重量部に対して、前記一般式（１）で示されるケイ素化合物（Ｃ）を０．１～３０重量部含有することを特徴とする〔１〕乃至〔６〕のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

〔８〕〔１〕乃至〔７〕に記載のポジ型感光性樹脂組成物の硬化物で構

成されていることを特徴とする硬化膜。

[ 9 ] [ 8 ] に記載の硬化膜で構成されていることを特徴とする保護膜。

[ 1 0 ] [ 8 ] に記載の硬化膜で構成されていることを特徴とする絶縁膜。

5 [ 1 1 ] [ 8 ] に記載の硬化膜を有していることを特徴とする半導体装置。

[ 1 2 ] [ 8 ] に記載の硬化膜を有していることを特徴とする表示体装置。

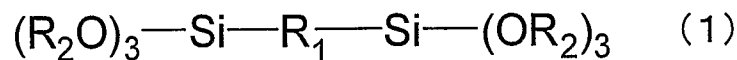
本発明によれば、現像工程後の塗膜と基板との密着性及び湿度処理後  
10 の硬化膜と基板との密着性に優れ且つ保存安定性に優れたポジ型感光性樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、湿度処理後に基板との密着性に優れる硬化膜、保護膜及び絶縁膜、並びにそれを用いた半導体装置及び表示体装置を提供することができる。

15 発明を実施するための形態

以下、本発明のポジ型感光性樹脂組成物、硬化膜、保護膜、絶縁膜、半導体装置及び表示体装置の好適な実施形態について詳細に説明する。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶樹脂 (A) と、感光剤 (B) と、一般式 (1) で示されるケイ素化合物 (C) を含有する  
20 ポジ型感光性樹脂組成物である。

一般式 (1) :

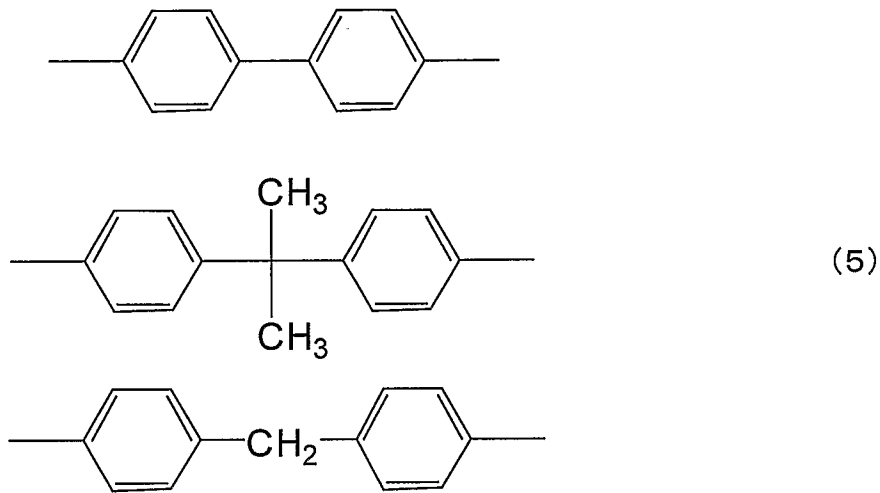


(式 (1) 中、 $R_1$  は、炭素数 5 ~ 30 のアルキレン基又は芳香環を少なくとも 1 つ以上有する有機基であり、 $R_2$  は、炭素数 1 ~ 10 のアル  
25 キル基である。)

本発明のポジ型感光性樹脂組成物では、好ましくは一般式（1）で示されるケイ素化合物（C）のR<sub>1</sub>が、炭素数6～8のアルキレン基である。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物では、好ましくは一般式（1）で表  
5 わされるケイ素化合物（C）の-R<sub>1</sub>-が、式（5）で示される構造のうちの1種又は2種以上である。

式（5）：



また、本発明の硬化膜は、上記記載のポジ型感光性樹脂組成物の硬化  
10 物で構成されている。また、本発明の保護膜及び絶縁膜は、上記記載の硬化膜で構成されている。更に、本発明の半導体装置及び表示体装置は、上記記載の硬化膜を有している。

以下に本発明のポジ型感光性樹脂組成物の各成分について詳細に説明  
15 する。なお下記は例示であり、本発明は何ら下記に限定されるものではない。

（1）ポジ型感光性樹脂組成物

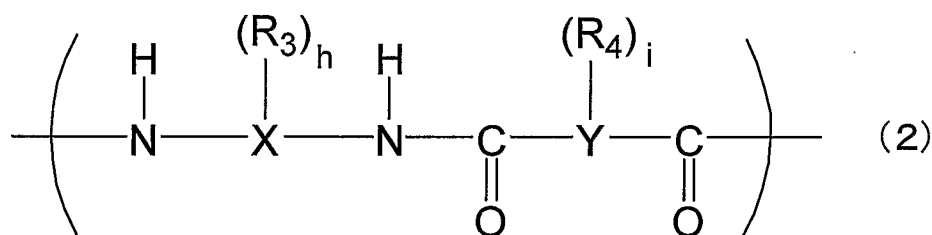
本発明に係るアルカリ可溶性樹脂（A）としては、特に制限されるものではないが、例えば、クレゾール型ノボラック樹脂、ヒドロキシスチレン樹脂、メタクリル酸樹脂、メタクリル酸エステル樹脂等のアクリル

系樹脂、水酸基、カルボキシル基等を含む環状オレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂等が挙げられる。これらの中でも耐熱性に優れ、機械特性が良いという点からポリアミド系樹脂が好ましく、具体的にはポリベンゾオキサゾール構造及びポリイミド構造のうちの少なくとも一方を有し、

5 かつ主鎖又は側鎖に水酸基、カルボキシル基、エーテル基又はエステル基を有する樹脂、ポリベンゾオキサゾール前駆体構造を有する樹脂、ポリイミド前駆体構造を有する樹脂、ポリアミド酸エステル構造を有する樹脂等が挙げられる。このようなポリアミド系樹脂としては、例えば一般式(2)で示される繰り返し単位を有するポリアミド系樹脂が挙げら

10 れる。

一般式(2) :



(式(2)中、X及びYは有機基である。R<sub>3</sub>は水酸基、-O-R<sub>5</sub>、アルキル基、アシルオキシ基又はシクロアルキル基であり、同一でも異な

15 っても良い。R<sub>4</sub>は水酸基、カルボキシル基、-O-R<sub>5</sub>又は-COO-R<sub>5</sub>のいずれかであり、同一でも異なっても良い。hは0~8の整数、iは0~8の整数である。R<sub>5</sub>は炭素数1~15の有機基である。ここで、R<sub>3</sub>が複数ある場合は、それぞれ異なっても同じでもよい。R<sub>3</sub>として水酸基がない場合は、R<sub>4</sub>は少なくとも1つはカルボキシル基で

20 なければならない。また、R<sub>4</sub>としてカルボキシル基がない場合、R<sub>3</sub>は少なくとも1つは水酸基でなければならない。)

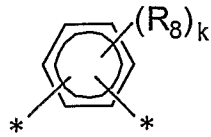
一般式(2)で示される繰り返し単位を有するポリアミド系樹脂において、Xの置換基としての-O-R<sub>5</sub>、Yの置換基としての-O-R<sub>5</sub>及

びーCOO-R<sub>5</sub>は、水酸基又はカルボキシル基のアルカリ水溶液に対する溶解性を調節する目的で、水酸基又はカルボキシル基が炭素数1～15の有機基であるR<sub>5</sub>で保護された基である。そして、必要により水酸基又はカルボキシル基をR<sub>5</sub>で保護しても良い。R<sub>5</sub>の例としては、ホルミル基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ターシャリーブチル基、ターシャリーブトキシカルボニル基、フェニル基、ベンジル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。

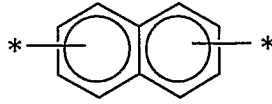
一般式(2)で示される繰り返し単位を有するポリアミド系樹脂は、例えば、X(XにR<sub>3</sub>が結合している場合は、R<sub>3</sub>が結合しているX)を有するジアミン、ビス(アミノフェノール)、2,4-ジアミノフェノール等から選ばれる化合物と、Y(YにR<sub>4</sub>が結合している場合は、R<sub>4</sub>が結合しているY)を有するテトラカルボン酸二無水物、トリメリット酸無水物、ジカルボン酸、ジカルボン酸ジクロライド、ジカルボン酸誘導体、ヒドロキシジカルボン酸、ヒドロキシジカルボン酸誘導体等から選ばれる化合物と、を反応して得られるものである。なお、ジカルボン酸の場合には、反応収率等を高めるために1-ヒドロキシ-1,2,3-ベンゾトリアゾール等を予め反応させた活性エステル型のジカルボン酸誘導体を用いてもよい。

一般式(2)のXとしては、例えばベンゼン環、ナフタレン環等の芳香族環、ビスフェノール骨格、ピロール骨格、フラン骨格等の複素環式骨格、シロキサン骨格等が挙げられ、より具体的には式(6)で示される構造が、好ましく挙げられる。Xは、1種であっても2種以上であってもよい。

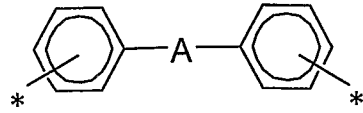
式 (6) :



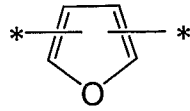
(6-1)



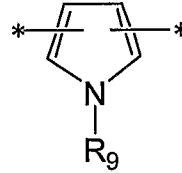
(6-2)



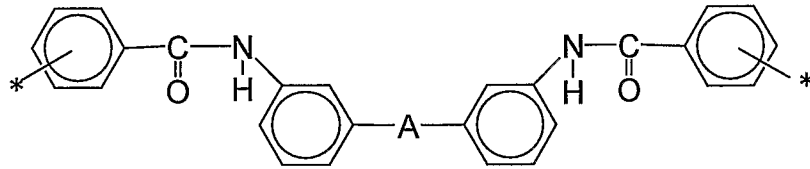
(6-3)



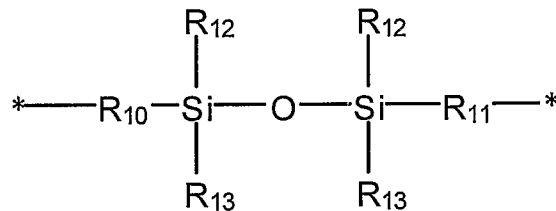
(6-4)



(6-5)



(6-6)



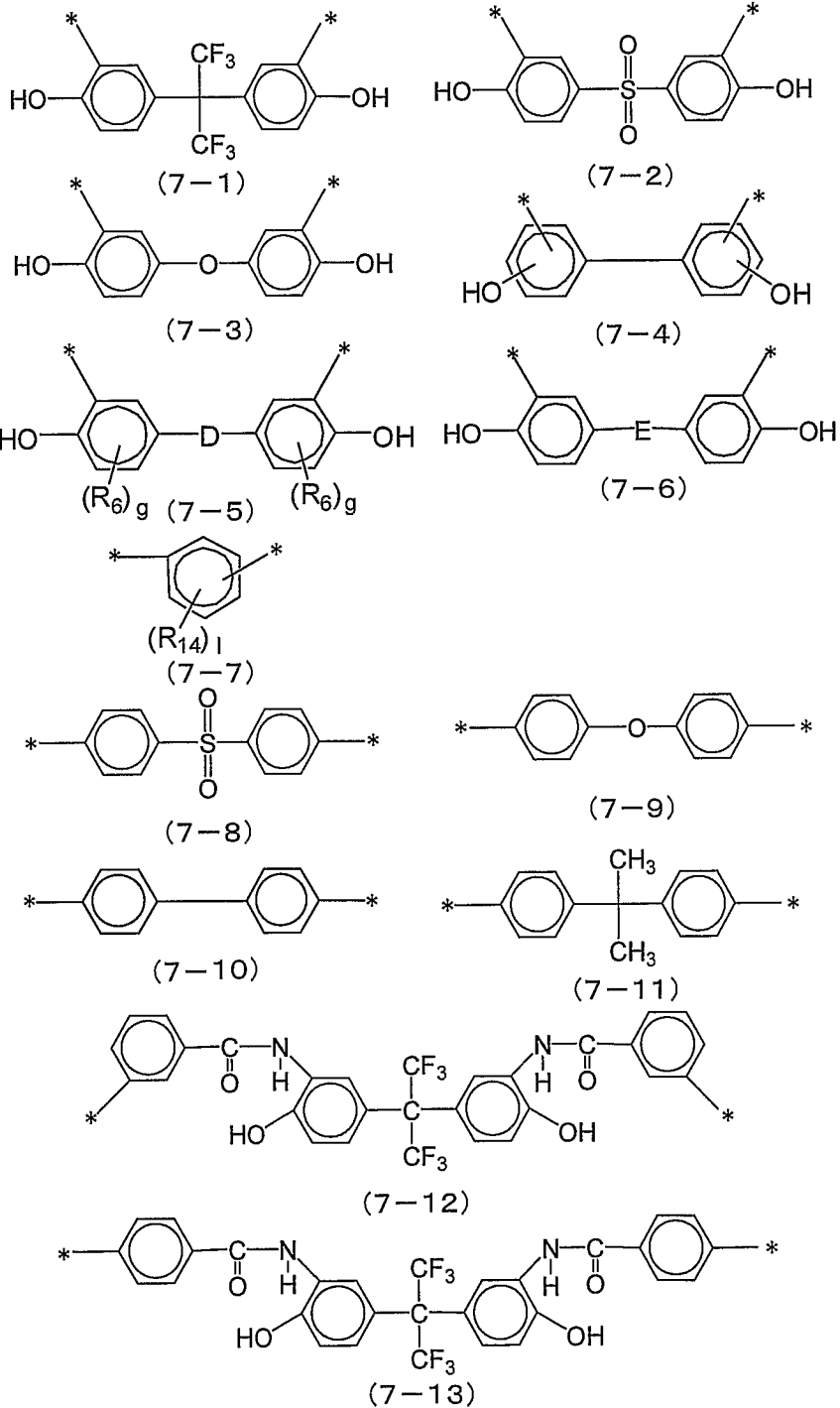
(6-7)

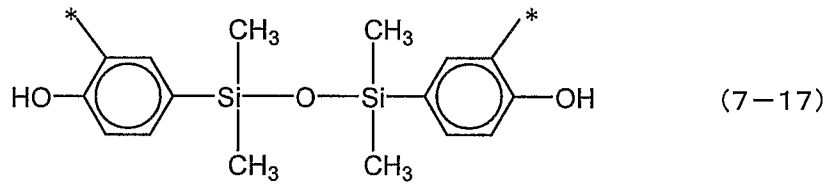
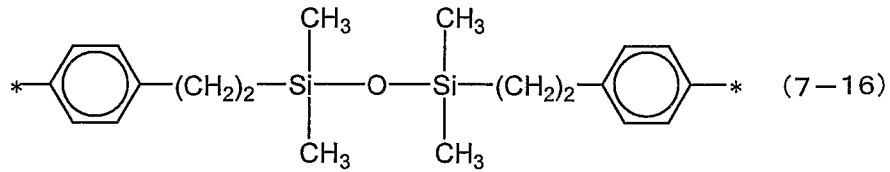
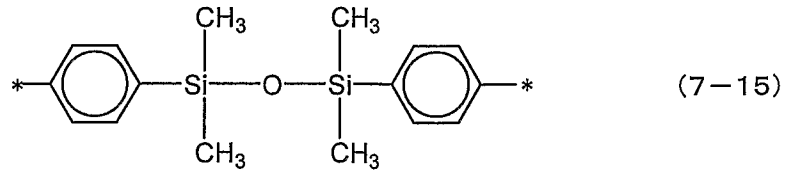
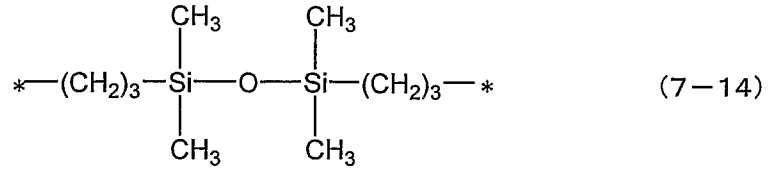
(ここで\*はNH基に結合することを示す。Aは—CH<sub>2</sub>—、—CH(C H<sub>3</sub>)—、—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—、—O—、—S—、—SO<sub>2</sub>—、—CO—、  
 5 —NHCO—、—C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—または単結合である。R<sub>8</sub>はアルキル  
 基、アルキルエステル基、アルキルエーテル基、ベンジルエーテル基及  
 びハロゲン原子から選ばれた1つを示し、R<sub>8</sub>が複数ある場合、R<sub>8</sub>はそ  
 れぞれ同じでも異なっても良い。R<sub>9</sub>は水素原子、アルキル基、アルキ  
 ルエステル基及びハロゲン原子から選ばれた1つを表す。kは0~4の  
 10 整数である。R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>及びR<sub>13</sub>は有機基である。)

一般式(2)で示すように、XにはR<sub>3</sub>が0~8個結合される(式(6)において、R<sub>3</sub>は省略)。

式(6)で示される構造のうち、耐熱性、機械特性が特に優れる点で、式(7)で示される構造が好ましい。

5 式(7) :



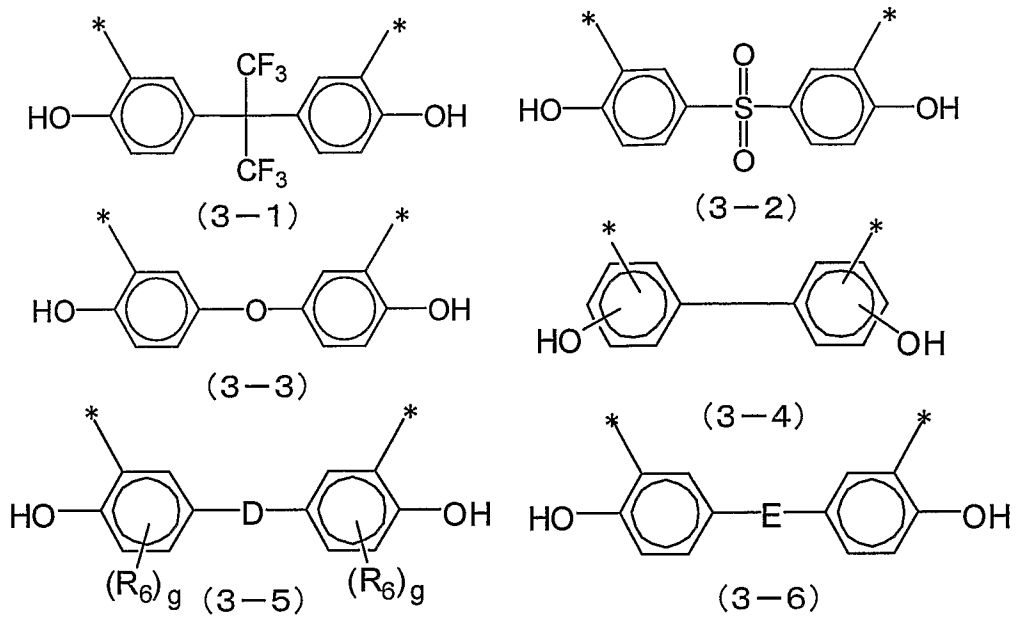


(式(7)中、\*はNH基に結合することを示す。式(7-5)中のDは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 又は単結合であり、式(7-6)のEは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ である。R<sub>6</sub>は、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基又はシクロアルキル基のいずれかであり、同一でも異なっても良い。R<sub>14</sub>は、アルキル基、アルキルエステル基及びハロゲン原子のうちから選ばれた1つを示し、それぞれ同じでも異なってもよい。gは1~3の整数であり、1は0~4の整数である。)

さらに、式(7)で示される構造のうち、式(3)で示される構造が特に好ましい。一般式(2)で示される繰り返し単位を有するポリアミド系樹脂のX(XにR<sub>3</sub>が結合している場合は、R<sub>3</sub>が結合しているX)

が、式（3）で示される構造の場合、一般式（1）で示されるケイ素化合物（C）と組み合わせることにより、湿度処理後の硬化膜と基板との密着性を高くすることができる。

式（3）：



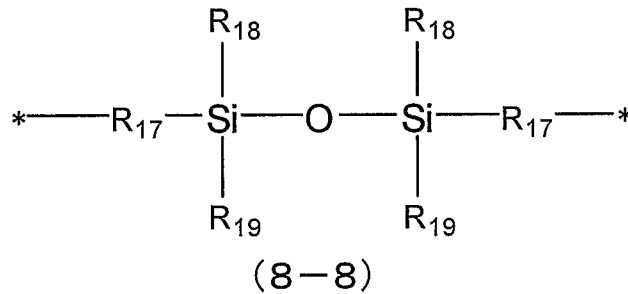
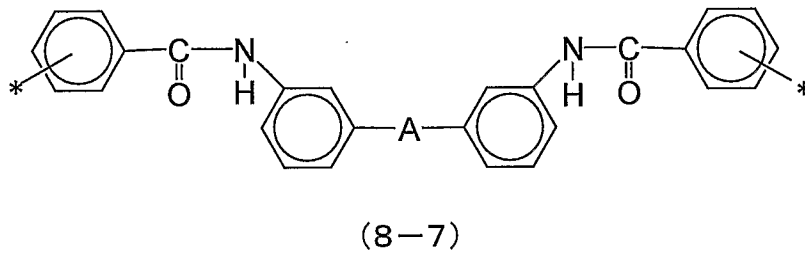
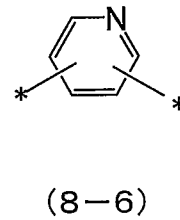
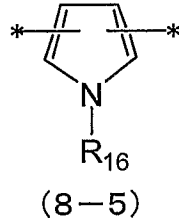
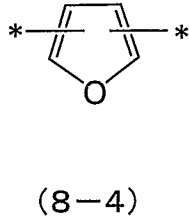
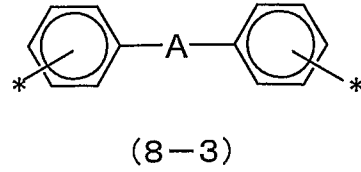
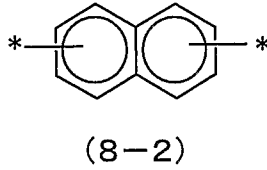
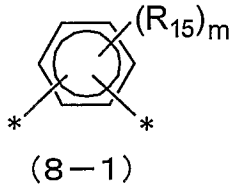
5

（ここで、\*はNH基に結合することを示す。式（3-5）のDは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 又は単結合であり、式（3-6）のEは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ である。R<sub>6</sub>は、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基又はシクロアルキル基のいずれかであり、同一でも異なっても良い。gは1～3の整数である。）

一般式（2）で示される繰り返し単位を有するポリアミド系樹脂のYは有機基であり、前記Xと同様のものが挙げられ、例えば、ベンゼン環、  
 15 ナフタレン環等の芳香族環、ビスフェノール骨格、ピロール骨格、ピリジン骨格、フラン骨格等の複素環式骨格、シロキサン骨格等が挙げられ、より具体的には式（8）で示される構造が、好ましく挙げられる。Yは、

1種であっても2種以上であってもよい。

式(8) :



(ここで\*はC=O基に結合することを示す。R<sub>15</sub>はアルキル基、アルキルエステル基、アルキルエーテル基、ベンジルエーテル基及びハロゲン原子から選ばれた1つを示し、R<sub>15</sub>が複数ある場合、R<sub>15</sub>はそれぞれ同じでも異なっても良い。R<sub>16</sub>は水素原子、アルキル基、アルキルエステル基及びハロゲン原子から選ばれた1つを表す。Aは-CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-NHCO-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-または単結合である。mは0

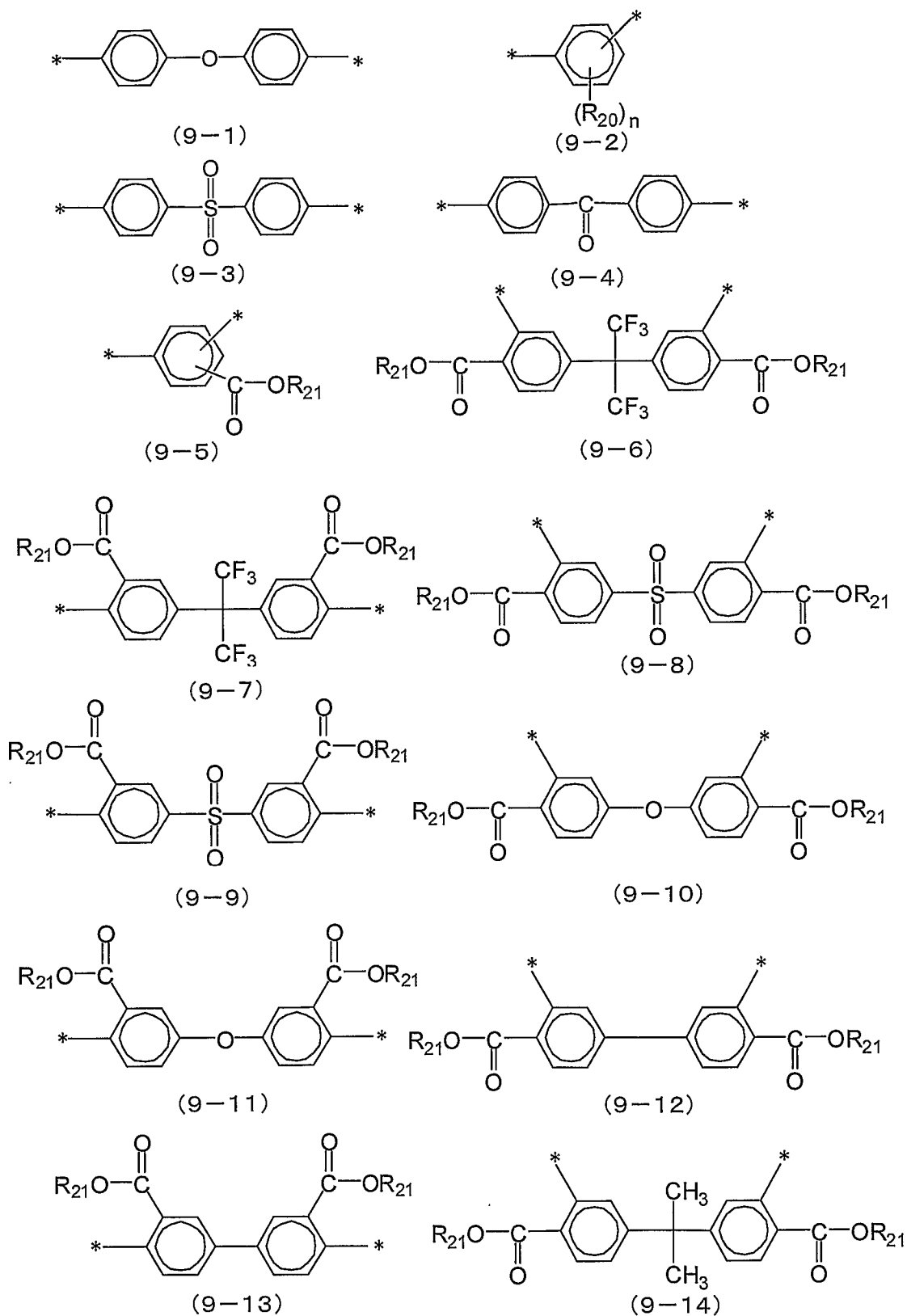
～4の整数である。 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 及び $R_{19}$ は有機基である。）

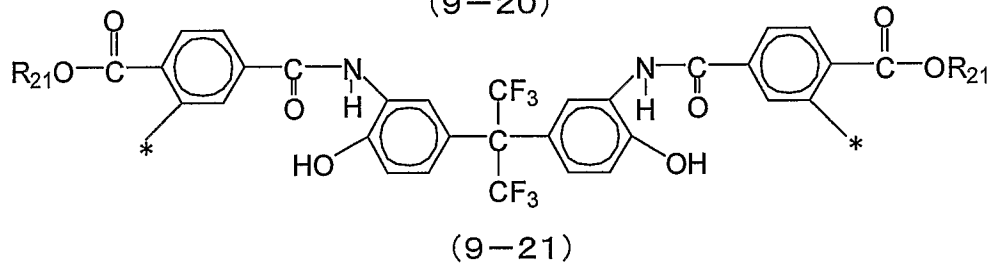
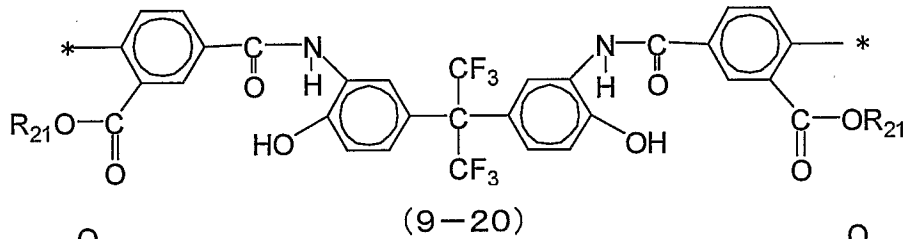
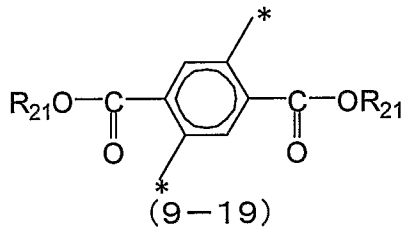
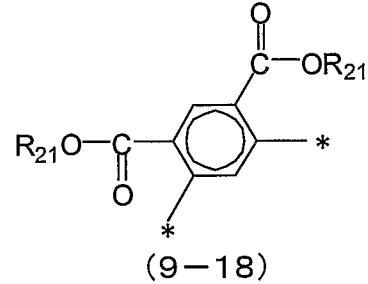
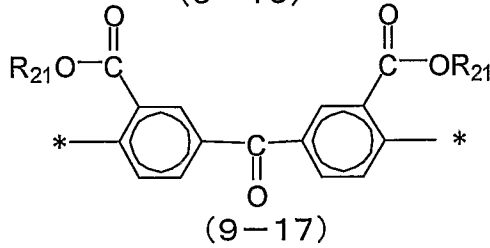
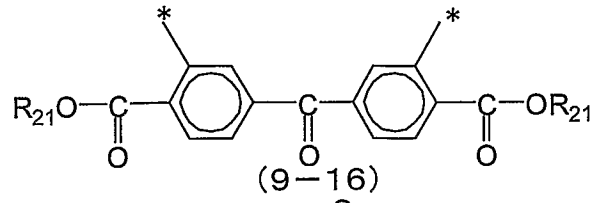
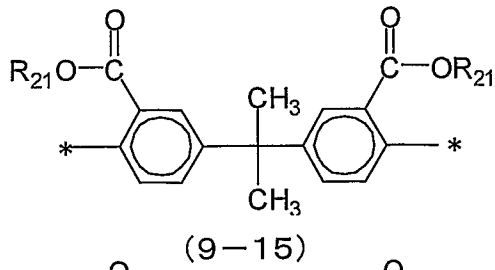
一般式(2)で示すように、Yには、 $R_4$ が0～8個結合される(式(8)において、 $R_4$ は省略)。

式(8)で示される構造のうち、好ましい構造としては、耐熱性、機械特性が特に優れる点で、式(9)又は式(10)で示される構造が挙げられる。

式(9)中のテトラカルボン酸二無水物由来の構造については、C=O基に結合する位置が両方メタ位であるもの、両方パラ位であるものを挙げているが、メタ位とパラ位をそれぞれ含む構造でもよい。

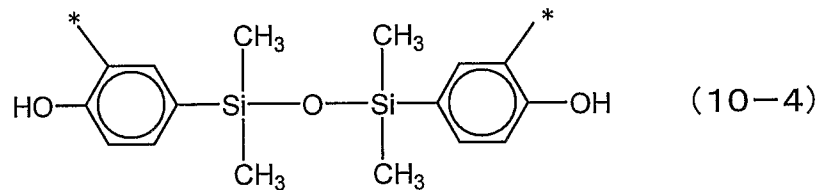
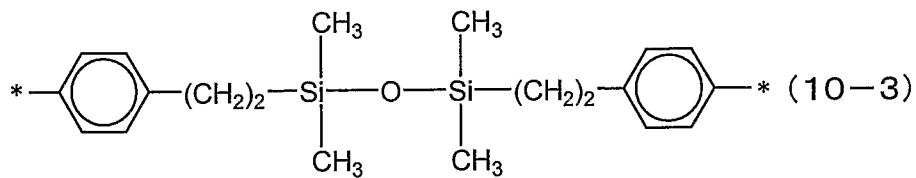
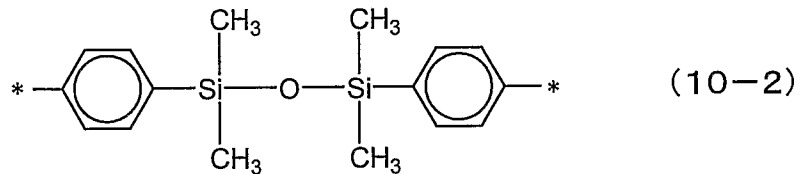
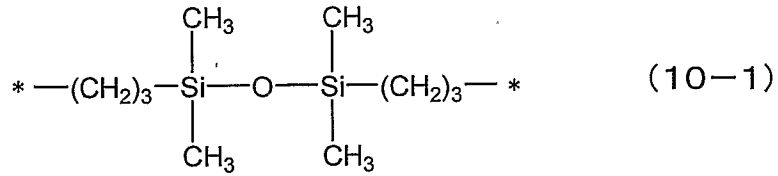
式 (9) :





(式(9)中、\*はC=O基に結合することを示す。R<sub>20</sub>は、アルキル基、アルキルエステル基、アルキルエーテル基、ベンジルエーテル基及びハロゲン原子のうちから選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異な  
5 っているもよい。R<sub>21</sub>は、水素原子又は炭素数1～15の有機基から選ばれた1つを示す。nは0～4の整数である。)

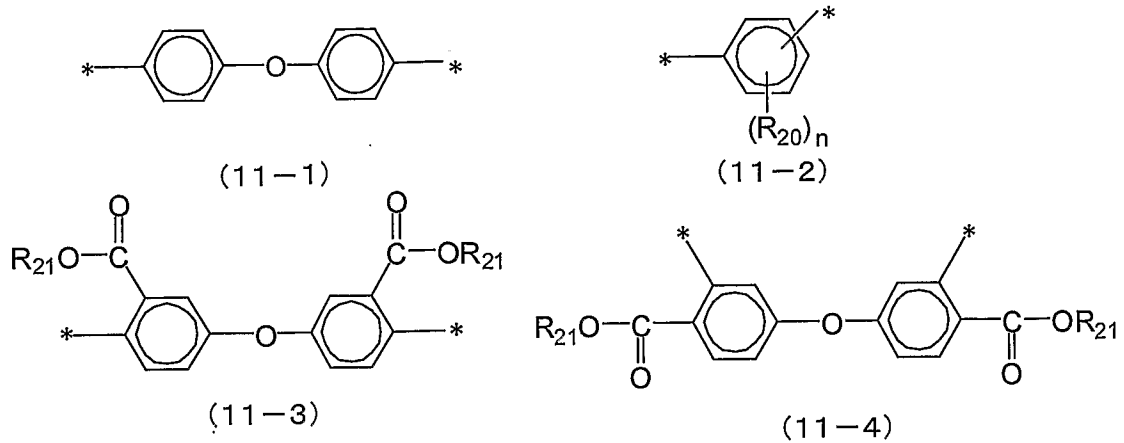
式 (10) :



(式 (10) 中、\*はC=O基に結合することを示す。)

さらに、式 (9) 及び (10) で示される構造のうち、式 (11) で示される構造が特に好ましい。一般式 (2) で示される繰り返し単位を有するポリアミド系樹脂のY (YにR<sub>4</sub>が結合している場合は、R<sub>4</sub>が結合しているY) が、式 (11) で示される構造である場合、一般式 (1) で示されるケイ素化合物 (C) と組合せることにより、湿度処理後の硬化膜と基板との密着性を高くすることができる。

式 (11) :



(式 (11) 中、\*はC=O基に結合することを示す。R<sub>20</sub>は、アルキル基、アルキルエステル基、アルキルエーテル基、ベンジルエーテル基  
5 及びハロゲン原子のうちから選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。R<sub>21</sub>は、水素原子又は炭素数1~15の有機基から選ばれた1つを示す。nは0~4の整数である。)

上述の一般式 (2) で示される繰り返し単位を有するポリアミド系樹脂は、一般式 (2) で示される繰り返し単位が繰り返された分子鎖を主  
10 鎖とするポリマーである。

一般式 (2) で示される繰り返し単位を有するポリアミド系樹脂の1つ1つに存在する一般式 (2) で示される繰り返し単位は、全てが同じ構造であっても、あるいは、一般式 (2) で示される繰り返し単位を有するポリアミド系樹脂の1つ1つに存在する一般式 (2) で示される繰  
15 り返し単位が、一般式 (2) で示される構造の範囲内で異なる構造であってもよい。つまり、一般式 (2) で示される繰り返し単位を有するポリアミド系樹脂の主鎖が、X、R<sub>3</sub>、h、Y、R<sub>4</sub>及びiが全て同じ繰り返し単位により構成されていても、あるいは、一般式 (2) で示される繰り返し単位を有するポリアミド系樹脂の主鎖が、X、R<sub>3</sub>、h、Y、  
20 R<sub>4</sub>及びiが異なる繰り返し単位の組み合わせにより構成されていても

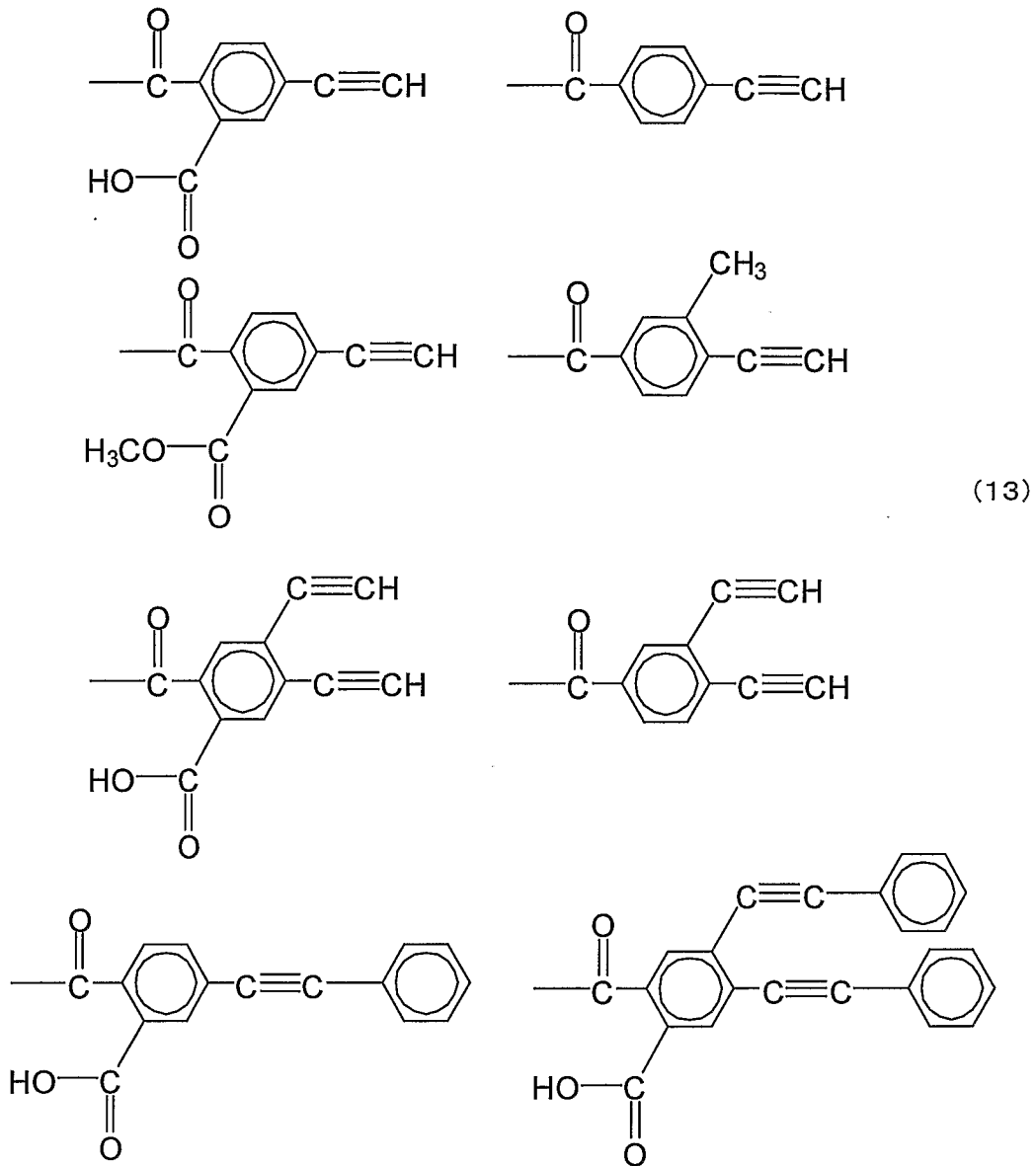
よい。また、一般式(2)で示される繰り返し単位を有するポリアミド系樹脂は、1種であっても2種以上の組み合わせであってもよい。

また、上述の一般式(2)で示される繰り返し単位を有するポリアミド系樹脂は、一般式(2)で示される繰り返し単位の繰り返しからなる主鎖の末端をアミノ基とし、該アミノ基をアルケニル基又はアルキニル基を少なくとも1個有する脂肪族基又は環式化合物基を含む酸無水物を用いてアミドとしてキャップされていることが好ましい。これにより、保存性が向上する。

このような、アミノ基と反応した後のアルケニル基又はアルキニル基を少なくとも1個有する脂肪族基又は環式化合物基を含む酸無水物に起因する基としては、例えば、式(12)又は式(13)で示される基等が挙げられる。これらは1種であっても2種類以上であってもよい。

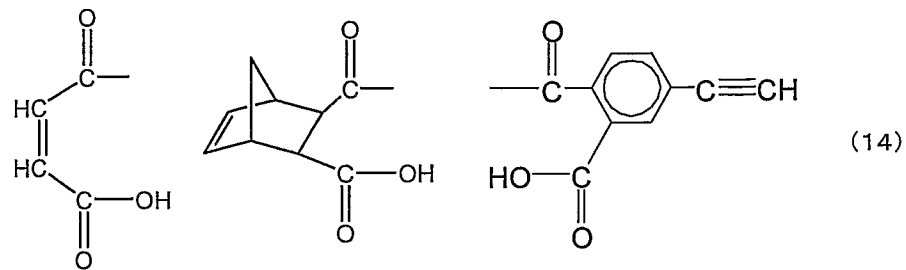


式 (13) :



式 (12) 又は式 (13) で示される基のうち、特に好ましい基としては、式 (14) で示される基が挙げられる。アミノ基と反応した後のアルケニル基又はアルキニル基を少なくとも1個有する脂肪族基又は環式化合物基を含む酸無水物に起因する基が、式 (14) で示される基であることにより、特に保存性が向上する。

式 (14) :



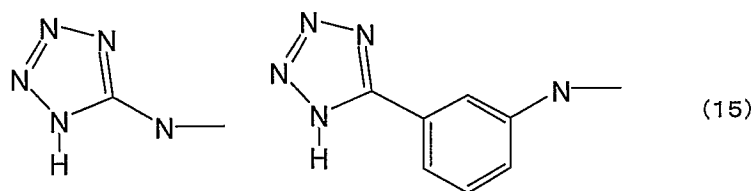
またこの方法に限定される事はなく、一般式 (2) で示される繰り返し単位を有するポリアミド系樹脂中の末端の酸が、アルケニル基又はアルキニル基を少なくとも 1 個有する脂肪族基又は環式化合物基を含むアミン誘導体を用いてアミドとしてキャップされていてもよい。

本発明に係る一般式 (2) で示される繰り返し単位を有するポリアミド系樹脂は、一般式 (2) で示される繰り返し単位を有するポリアミド系樹脂の側鎖および末端のうちの少なくとも一方に窒素含有環状構造の基を有しても良い。これにより金属配線 (特に銅配線) 等との密着性が向上する。なぜなら、ポリアミド系樹脂の一方の末端が不飽和基を有する有機基の場合、樹脂同士が反応する為に硬化膜の引っ張り伸び率等の機械特性が優れ、側鎖および他方の末端のうちの少なくとも一方に窒素含有環状構造の基を有する場合、その窒素含有環状化合物が銅および銅合金の金属配線と反応する為に密着性が優れるからである。

前記窒素含有環状構造の基としては、例えば 1 - (5 - 1 H - トリアゾイル) メチルアミノ基、3 - (1 H - ピラゾイル) アミノ基、4 - (1 H - ピラゾイル) アミノ基、5 - (1 H - ピラゾイル) アミノ基、1 - (3 - 1 H - ピラゾイル) メチルアミノ基、1 - (4 - 1 H - ピラゾイル) メチルアミノ基、1 - (5 - 1 H - ピラゾイル) メチルアミノ基、(1 H - テトラゾル - 5 - イル) アミノ基、1 - (1 H - テトラゾル - 5 - イル) メチルアミノ基、3 - (1 H - テトラゾル - 5 - イル) ベンズ - アミノ基等が挙げられる。これらのうち、式 (15) で示される

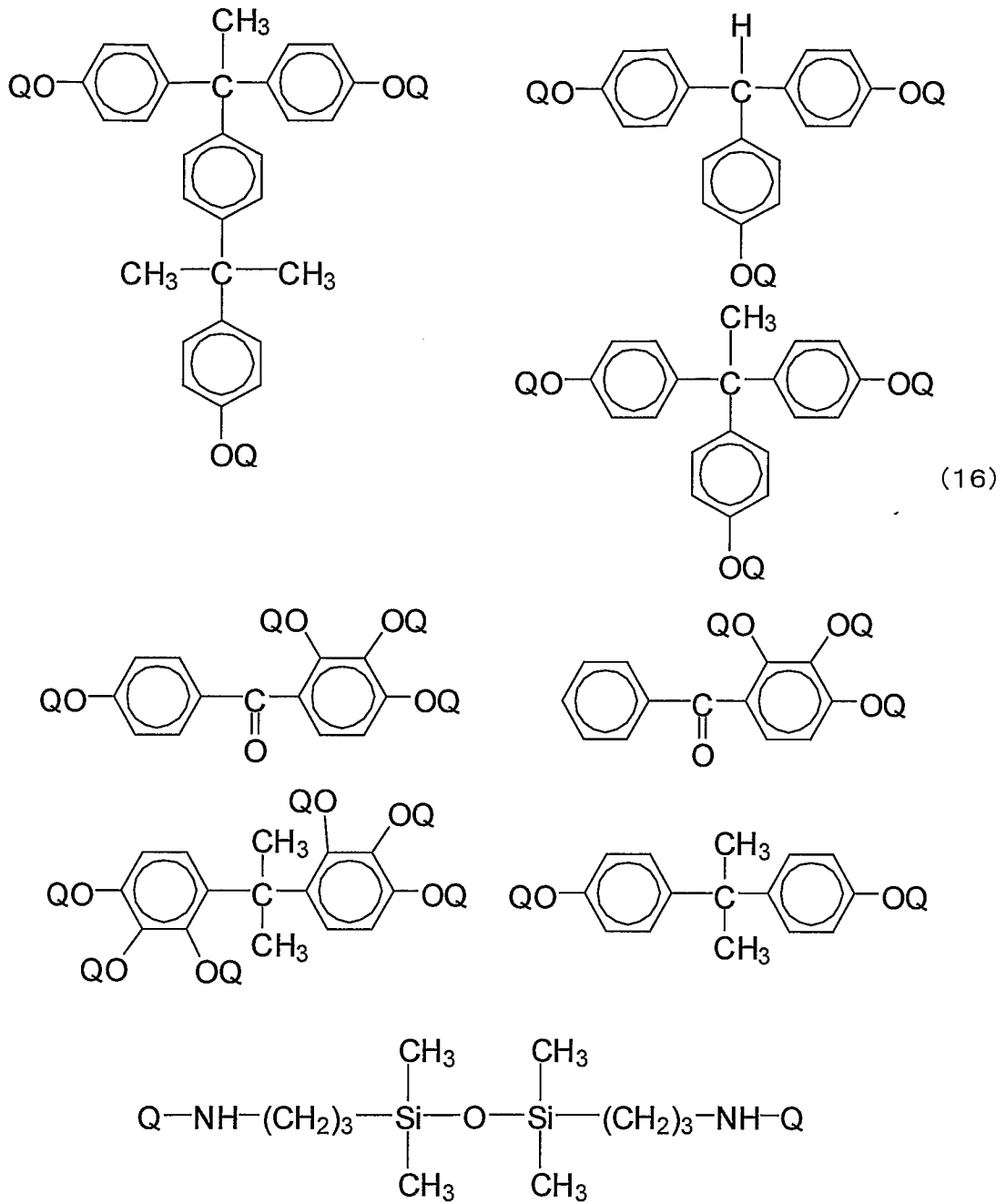
基が好ましい。窒素含有環状構造の基が式(15)で示される基であることにより、特に銅及び銅合金の金属配線との密着性が向上する。

式(15)：

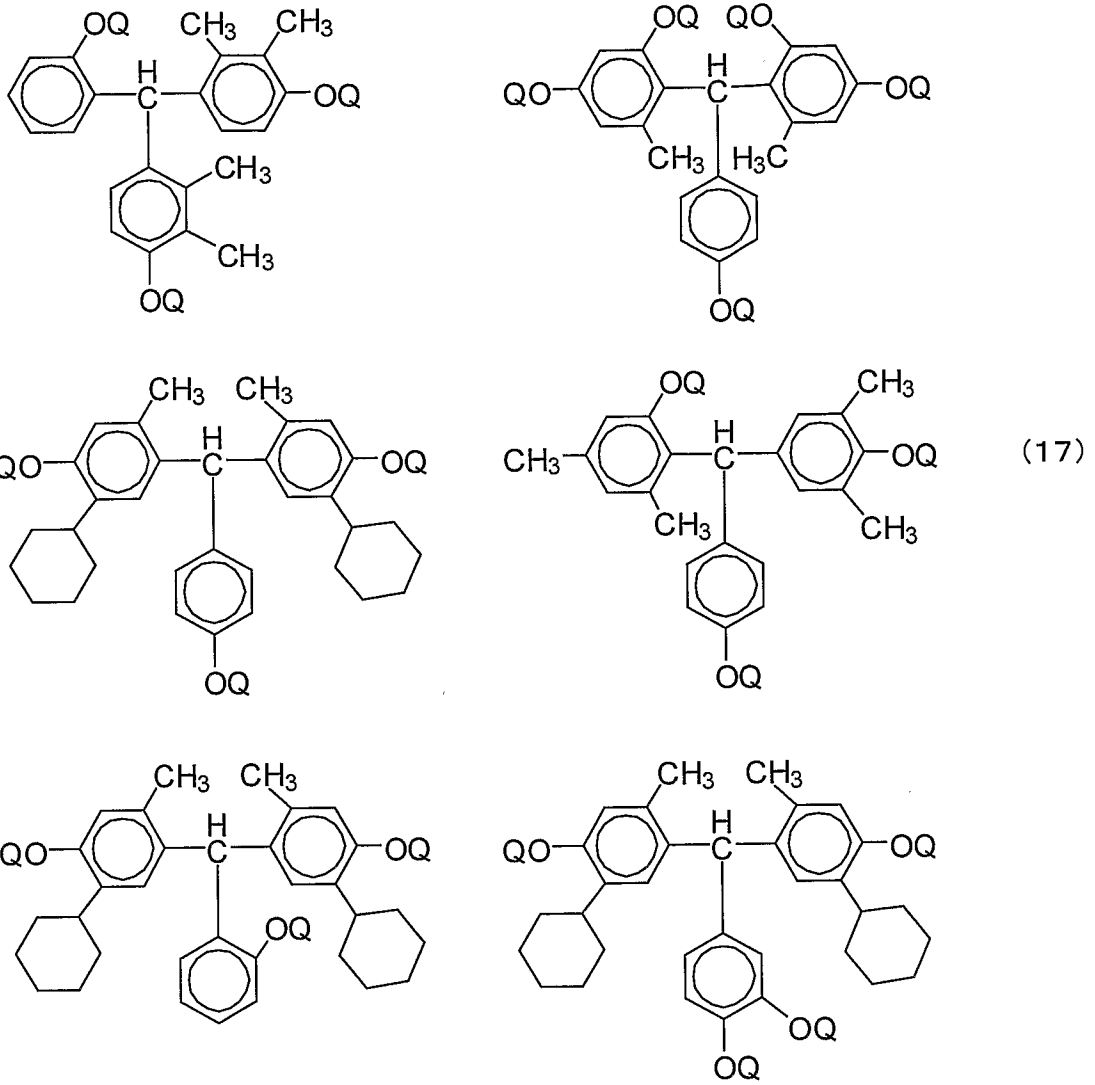


- 5 本発明に係る感光剤(B)としては、例えば、フェノール化合物と1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸又は1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸とのエステルが挙げられる。具体的には、式(16)~式(19)で示されるエステル化合物が挙げられる。感光剤(B)は1種であっても2種以上の組み合わせであっても
- 10 よい。

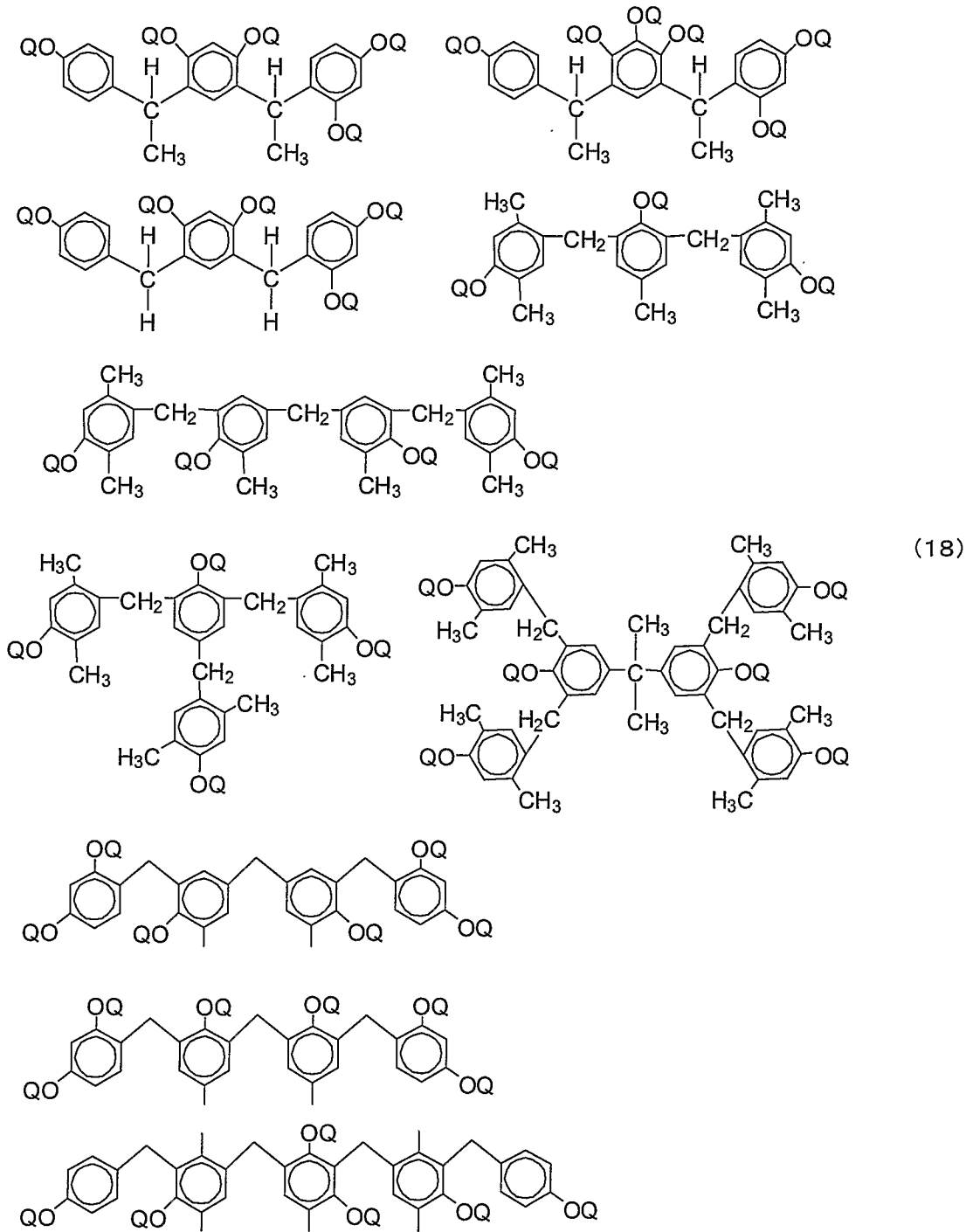
式 (16) :



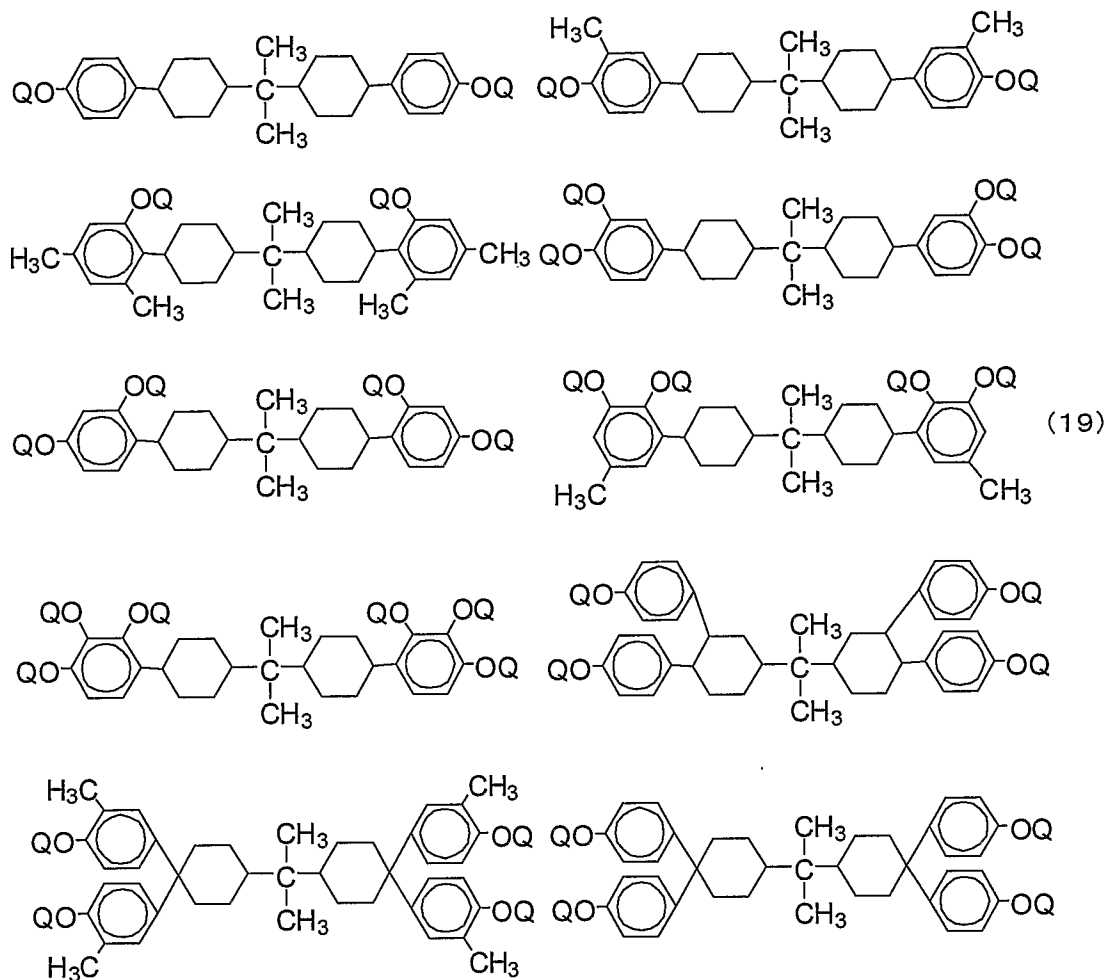
式 (17) :



式 ( 1 8 ) :

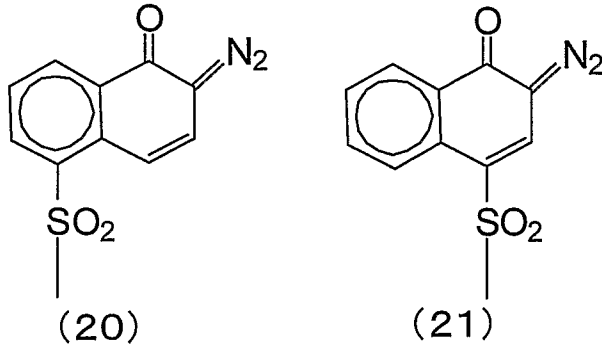


式 (19) :



式 (16) ~ (19) 中、Qは、水素原子、式 (20) 及び式 (21) で示される構造のうちいずれかから選ばれるものである。ここで各化合物のQのうち、少なくとも1つは式 (20) 又は式 (21) で示される構造である。

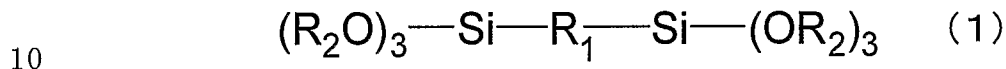
式(20)及び式(21)：



本発明に係る感光剤(B)の含有量は、アルカリ可溶性樹脂(A) 100重量部に対して1～50重量部が好ましく、10～40重量部が特に好ましい。感光剤(B)の含有量が上記範囲内であることにより、特に感度が優れる。

本発明に係るケイ素化合物(C)は、一般式(1)で示されるケイ素化合物である。

一般式(1)：



(式(1)中、 $R_1$ は、炭素数5～30のアルキレン基又は芳香環を少なくとも1つ以上有する有機基であり、 $R_2$ は、炭素数1～10のアルキル基である。)

ポジ型感光性樹脂組成物が、一般式(1)で示されるケイ素化合物(C)を含有することにより、現像工程後の塗膜と基板との密着性及び湿度処理後の硬化膜と基板との密着性が向上するため、現像工程における微細なレリーフパターンの剥れは見られず、且つ熱処理工程(後述する)後に行う湿度処理後のJIS D0202に準拠した密着性試験においてもパターンの剥離等は見られない。これは、一般式(1)で示されるケイ素化合物(C)の $R_1$ が、アルカリ可溶性樹脂(A)と親和性が高く、

且つアルコキシシラン基が基板と相互作用する為に、現像工程後の塗膜と基板との密着性及び硬化膜と基板との密着性が向上すると考えられる。

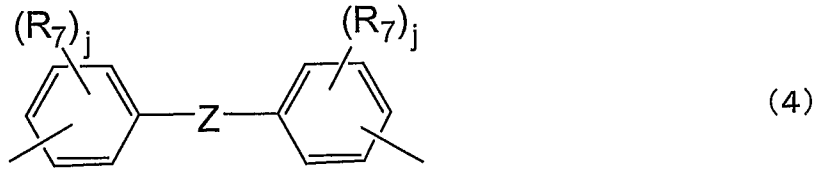
また、一般式(1)で示されるケイ素化合物(C)を含有するポジ型感光性樹脂組成物は、室温で放置した時の保存安定性に優れている。これは、一般式(1)で示されるケイ素化合物(C)が疎水構造を有する為と考える。

一般式(1)中の $R_1$ は、炭素数5~30のアルキレン基又は芳香環を少なくとも1つ以上有する有機基である。

一般式(1)中の $R_1$ に係る炭素数5~30のアルキレン基としては、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基等が挙げられ、これらのうち、炭素数6~8のヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基が好ましい。一般式(1)中の $R_1$ の炭素数が上記範囲未満であると、親水性が強すぎて、アルカリ水溶液との親和性が高く、アルカリ水溶液中に溶出してしまうと考えられる為、現像工程における密着性が低下する。また、一般式(1)中の $R_1$ の炭素数が上記範囲を超えると、疎水性が強くなりすぎて、アルカリ可溶性樹脂(A)との親和性が低下する為、現像工程及び硬化後における密着性も低下する。

一般式(1)中の $R_1$ に係る芳香環を少なくとも1つ以上有する有機基としては、特に限定されるものではないが、 $-R_1-$ としては、一般式(4)で示される構造が挙げられる。

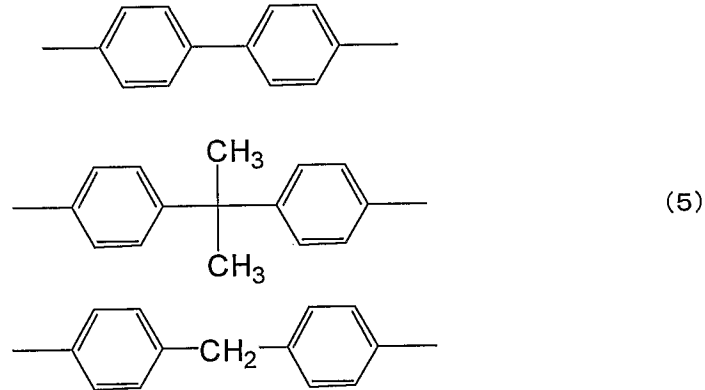
一般式（４）：



（式（４）中、 $R_7$ は、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基又はシクロアルキル基のいずれかであり、同一でも異なってもよい。 $j$ は  
5 0～4の整数である。 $Z$ は、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 又は  
は $-C(CH_3)_2-$ である。）

式（４）で示される構造のうち、現像工程後の塗膜と基板との密着性及び湿度処理後の硬化膜と基板との密着性が高く、且つ保存安定性に優れる点で、式（５）で示される構造のうちの１種又は２種以上が、特に  
10 好ましい。

式（５）：



一般式（１）中の $R_2$ は炭素数１～１０のアルキル基であり、特に限定されるものではないが、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロ  
15 ピル基、ブチル基、セカンダリーブチル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、２-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基等が挙げられ、これらのうち、加水分解性に優れる点で、メチル基、エチル基が好ましい。

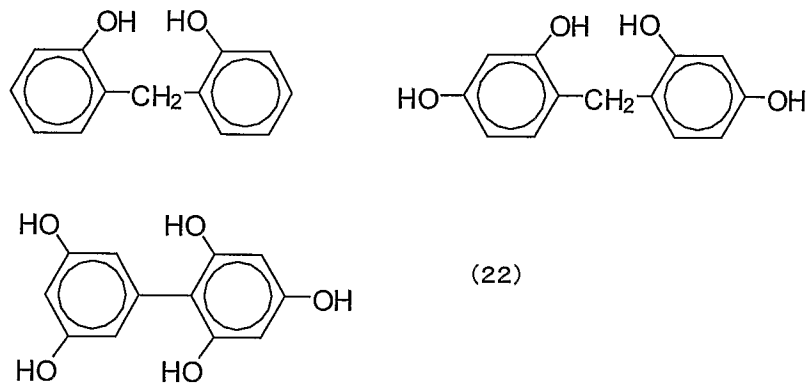
一般式(1)で示されるケイ素化合物(C)の含有量は、特に限定されるものではないが、アルカリ可溶性樹脂(A)100重量部に対して、0.05~50重量部が好ましく、0.1~20重量部が特に好ましい。一般式(1)で示されるケイ素化合物(C)の含有量が上記範囲内であることにより、現像工程後の塗膜と基板との密着性及び湿度処理後の硬化膜と基板との密着性を高くし且つポジ型感光性樹脂組成物の保存安定性を高くすることができる。

一般式(1)で示されるケイ素化合物(C)は、特に限定されるものではないが、例えば、一般式(1)中の $R_1$ が炭素数5~30のアルキレン基の場合のケイ素化合物(C)としては、ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、ビス(トリメトキシシリル)オクタン、ビス(トリエトキシシリル)オクタン、ビス(トリメトキシシリル)デカン、ビス(トリエトキシシリル)デカン等が挙げられ、一般式(1)中の $R_1$ が芳香環を少なくとも1つ以上有する有機基の場合のケイ素化合物(C)としては、ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、ビス(トリエトキシシリル)ビフェニル、ビス(トリメトキシシリル)ビフェニル、メチレンビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、メチレンビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、イソプロピリデンビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、イソプロピリデンビス(トリエトキシシリル)ベンゼン等が挙げられる。その中でも、現像工程後の塗膜と基板との密着性及び湿度処理後の硬化膜と基板との密着性やポジ型感光性樹脂組成物の保存安定性に優れる点で、ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、ビス(トリメトキシシリル)ビフェニル、ビス(トリエトキシシリル)ビフェニルが好ましい。一般式(1)で示されるケイ素化合物(C)は、1種であっても2種類以上の組み合わせであってもよい。

さらに本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、高感度で更にパターンニング時のスカムを改善する目的で、フェノール性水酸基を有する化合物 (D) を含有することができる。

フェノール性水酸基を有する化合物 (D) の具体的な構造としては、  
5 式 (22) で示される化合物が挙げられる。これらは1種であっても2種以上の組み合わせであってもよい。

式 (22) :



前記フェノール性水酸基を有する化合物 (D) の含有量は、特に限定  
10 されないが、アルカリ可溶性樹脂 (A) 100重量部に対して、1~30重量部が好ましく、1~20重量部が特に好ましい。前記フェノール性水酸基を有する化合物 (D) の含有量が、上記範囲内であると現像時においてスカムの発生が抑制され、また露光部の溶解性が促進されることにより感度が向上する。

15 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、必要によりアクリル系、シリコン系、フッ素系、ビニル系等のレベリング剤、あるいは一般式 (1) で示されるケイ素化合物 (C) 以外のシランカップリング剤等の添加剤等を含有してもよい。

前記シランカップリング剤としては、3-グリシドキシプロピルトリ  
20 メトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメト

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トリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-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、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、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、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メチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシプロピル)テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、さらに、アミノ基を有するケイ素化合物と酸二無水物又は酸無水物とを反応することにより得られるシランカップリング剤等が挙げられるが、これらに限定されない。

前記シランカップリング剤に係る前記アミノ基を有するケイ素化合物としては、特に制限されるわけではないが、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

前記シランカップリング剤に係る前記酸無水物としては、特に制限されるわけではないが、例えば、無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸、シアノ無水マレイン酸、シトコン酸、無水フタル酸等などが挙げられる。また、前記酸無水物は、1種で使用されても2種類以上を組み合わせで使用されてもよい。

前記シランカップリング剤に係る前記酸二無水物としては、特に制限されるわけではないが、例えば、ピロメリット酸二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1, 2, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-テトラクロロナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、

ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ペリレン-2, 3, 8, 9-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-4, 5, 10, 11-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-5, 6, 11, 12-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1, 2, 7, 8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1, 2, 6, 7, 8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1, 2, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物等などが挙げられる。また、前記酸二無水物は、1種で使用されても2種類以上を組み合わせで使用されてもよい。

前記シランカップリング剤に係る前記アミノ基を有するケイ素化合物と酸二無水物又は酸無水物とを反応することにより得られるシランカップリング剤としては、ポジ型感光性樹脂組成物の保存安定性が高くなり且つ現像工程後の塗膜と基板との密着性及び湿度処理後の硬化膜とシリコンウエハー等の基板との密着性が高くなる、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物と3-アミノプロピルトリエトキシシランの組合せ、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と3-アミノプロピルトリエトキシシランの組合せ、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物と3-アミノプロピルト

リエトキシシランの組合せ、無水マレイン酸と3-アミノプロピルトリエトキシシランの組合せが好ましい。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、これらの成分を溶剤に溶解することにより、ワニス状にして使用される。溶剤としては、N-メチル-  
5 2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、  
ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエ  
チレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエ  
ーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリ  
10 コールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル  
アセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル-1,3-  
ブチレングリコールアセテート、1,3-ブチレングリコール-3-モ  
ノメチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メチル-3  
-メトキシプロピオネート等が挙げられ、これらは1種であっても2種  
以上の組み合わせであってもよい。

15 本発明のポジ型感光性樹脂組成物の使用方法について説明する。まず  
該組成物を適当な支持体（基板）、例えば、シリコンウエハー、セラミ  
ック基板、アルミ基板等に塗布する。半導体素子上に塗布する場合、硬  
化後の最終膜厚が0.1～30 μmになるように塗布する。膜厚が下限  
値を下回ると、半導体素子の保護表面膜としての機能を十分に発揮する  
20 ことが困難となり、上限値を越えると、微細な加工パターンを得ること  
が困難となるばかりでなく、加工に時間がかかりスループットが低下す  
る。塗布方法としては、スピナーを用いた回転塗布、スプレーコータ  
ーを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等がある。次に、  
60～130℃でプリバークして塗膜を乾燥後、所望のパターン形状に  
25 化学線を照射する。化学線としては、X線、電子線、紫外線、可視光線  
等が使用されるが、200～500 nmの波長のものが好ましい。

次に照射部を現像液で溶解除去することによりレリーフパターンを得る。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第1アミン類、  
5 ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩等のアルカリ類の水溶液、及びこれにメタノール、エタノールのごときアルコール類等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液が好適に使用される。現像方法としては、スプレー、パドル、浸漬、超音波等の方式を適用することができる。

次に、現像によって形成したレリーフパターンをリンスする。リンス液としては、蒸留水を使用する。次に塗膜を加熱処理し、樹脂組成物中のアルカリ可溶性樹脂（A）に、オキサゾール環、イミド環、又はオキサゾール環及びイミド環を形成させて、樹脂組成物を硬化させる熱処理工程を行い、耐熱性に富む最終パターン（硬化膜）を得る。

加熱処理温度は、180℃～380℃が好ましく、より好ましくは200℃～350℃である。

20 次に、本発明の硬化膜、すなわち、本発明のポジ型感光性樹脂組成物の硬化物で構成されている硬化膜について説明する。本発明のポジ型感光性樹脂組成物の硬化物である硬化膜は、半導体素子等の半導体装置用途のみならず、TFT型液晶や有機EL等の表示体装置用途、多層回路の層間絶縁膜やフレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト  
25 膜や液晶配向膜としても有用である。

半導体装置用途の例としては、半導体素子上に上述の本発明のポジ型

感光性樹脂組成物の硬化膜を形成してなるパッシベーション膜、パッシベーション膜上に本発明のポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜を形成してなるバッファコート膜等の保護膜、また、半導体素子上に形成された回路上に本発明のポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜を形成してなる層間絶縁膜等の絶縁膜、また、 $\alpha$ 線遮断膜、平坦化膜、突起（樹脂ポスト）、隔壁等を挙げることができる。

表示体装置用途の例としては、表示体素子上に本発明のポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜を形成してなる保護膜、TFT素子やカラーフィルター用等の絶縁膜または平坦化膜、MVA型液晶表示装置用等の突起、有機EL素子陰極用等の隔壁等が挙げられる。その使用方法は、半導体装置用途に準じ、表示体素子やカラーフィルターを形成した基板上にパターン化された本発明のポジ型感光性樹脂組成物層を、上記の方法で形成するという方法である。表示体装置用途、特に絶縁膜や平坦化膜用途では、高い透明性が要求されるが、本発明のポジ型感光性樹脂組成物層の硬化前に、後露光工程を導入することにより、透明性に優れた樹脂層を得ることもでき、実用上更に好ましい。

#### 実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

#### 20 <<実施例1>>

##### [アルカリ可溶性樹脂（A-1）の合成]

ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸0.900モルと1-ヒドロキシ-1,2,3-ベンゾトリアゾール1.800モルとを反応させて得られたジカルボン酸誘導体(活性エステル)443.21g(0.900モル)と、ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン329.63g(0.900モル)と3,

3-ジアミノ-4, 4-ジヒドロキシジフェニルエーテル 23.22 g  
(0.100モル) とを温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導  
入管を備えた4つ口のセパラブルフラスコに入れ、N-メチル-2-ピ  
ロリドン 3200 g を加えて溶解させた。その後オイルバスを用いて7  
5 °C にて12時間反応させた。

次にN-メチル-2-ピロリドン 100 g に溶解させた4-エチニル  
フタル酸無水物 34.43 g (0.200モル) を加え、更に12時間  
攪拌して反応を終了した。反応混合物を濾過した後、反応混合物を水/  
イソプロパノール=3/1 (体積比) の溶液に投入、沈殿物を濾集し水  
10 で充分洗浄した後、真空下で乾燥し、目的のアルカリ可溶性樹脂 (A-  
1) を得た。

#### [感光剤の合成]

式 (Q-1) で示されるフェノール 15.82 g (0.025モル)  
と、トリエチルアミン 8.40 g (0.083モル) とを温度計、攪拌  
15 機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口のセパラブルフラ  
スコに入れ、テトラヒドロフラン 135 g を加えて溶解させた。この反  
応溶液を 10 °C 以下に冷却した後に、1, 2-ナフトキノン-2-ジア  
ジド-4-スルホニルクロライド 22.30 g (0.083モル) をテ  
トラヒドロフラン 100 g と共に 10 °C 以上にならないように徐々に滴  
20 下した。その後 10 °C 以下で5分攪拌した後、室温で5時間攪拌して反  
応を終了させた。反応混合物を濾過した後、反応混合物を水/メタノー  
ル=3/1 (体積比) の溶液に投入、沈殿物を濾集し水で充分洗浄した  
後、真空下で乾燥し、式 (B-1) で示される感光剤を得た。

#### [ポジ型感光性樹脂組成物の作製]

25 合成したアルカリ可溶性樹脂 (A-1) 100 g、式 (B-1) で示さ  
れる感光剤 15 g、式 (C-1) で示されるケイ素化合物 10 g を、 $\gamma$

ーブチロラクトン150gに溶解した後、孔径0.2 $\mu$ mのテフロン（登録商標）製フィルターで濾過しポジ型感光性樹脂組成物を得た。

[現像工程の密着性評価]

上記ポジ型感光性樹脂組成物をシリコンウェハー上にスピンコーター  
5 を用いて塗布した後、ホットプレートにて120 $^{\circ}$ Cで4分プリベークし、  
膜厚約11.0 $\mu$ mの塗膜を得た。この塗膜に凸版印刷（株）製・マスク  
（テストチャートNo. 1：幅0.88~50 $\mu$ mの残しパターン及び抜きパターンが描かれている）を通して、i線ステッパー（（株）ニ  
コン製・4425i）を用いて、200mJ/cm<sup>2</sup>から1560mJ  
10 /cm<sup>2</sup>まで20mJ/cm<sup>2</sup>刻みで露光量を変化させて照射した。

次に2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用  
いて、未露光部の塗膜を1.5~2.5 $\mu$ m膜減りさせるような時間で  
現像することによって露光部を溶解除去した後、純水で10秒間リンス  
した。現像工程後に、パターンが形成された露光量より100mJ/cm<sup>2</sup>  
15 m<sup>2</sup>から300mJ/cm<sup>2</sup>露光量が多い部分におけるマスク開口径が  
3 $\mu$ mの部位（3 $\mu$ mライン）の剥れの有無を確認した。現像工程後に、  
マスク開口径が10 $\mu$ mの部位（10 $\mu$ mライン）で、開口幅が10 $\mu$   
mとなっている露光量をE<sub>o,p</sub>とし、さらに、マスク開口径が3 $\mu$ mの部  
位（3 $\mu$ mライン）でパターン剥れが発生する露光量をE<sub>x</sub>とした。E<sub>x</sub>  
20 とE<sub>o,p</sub>の差が大きい方が、パターン部分の現像時の密着性が高いことと  
なる。

その結果、マスク開口径が3 $\mu$ mの部位（3 $\mu$ mライン）は露光量を  
大きくしても剥れず残っており、現像工程において未露光部が基板から  
剥れないことが確認された。なお、現像工程の密着性評価に際して、通  
常よりも膜厚を厚く、また塗膜の膜減り量を大きくした厳しい条件で行  
25 っている。

## [湿度処理後の密着性評価]

上記ポジ型感光性樹脂組成物をシリコンウェハー上にスピナーを用いて塗布した後、ホットプレートにて120℃で4分プリベークし、膜厚約8.0 μmの塗膜を得た。

- 5 次にクリーンオープンを用いて酸素濃度1,000 ppm以下で、150℃/30分+320℃/30分で加熱処理して硬化を行い、硬化膜を得た。この硬化膜に、JIS K5400に準拠してカッターナイフにて1×1 (mm) サイズの正方形が縦横10列ずつ計100個の碁盤目を作成した。このサンプルを湿度処理（プレッシャークッカー）試験；
- 10 125℃、100%、0.2 MPaの条件下24時間連続処理した後、JIS D0202に準拠して評価した。その結果、剥れた碁盤目の数は0個であった。碁盤目100個のうち1個でも剥れると実用上問題であることを考えると、湿度処理後も良好な密着性を示すことが確認された。

## [保存安定性の評価]

- 15 上記ポジ型感光性樹脂組成物の作製時に、E型粘度計（TV-22形，東機産業製）により、組成物の粘度（T1）を測定した。その結果、粘度は988 mPa・sだった。そのポジ型感光性樹脂組成物を室温放置して20日後に再度、前記同様に粘度（T2）を測定したところ、粘度は1078 mPa・sだった。{(T2) - (T1)} / (T1) ×
- 20 100 (%)により粘度上昇率を算出すると、9%であった。10日間での粘度上昇率は10%以下であることが実用上問題ないレベルであるので、上記ポジ型感光性樹脂組成物は、室温での保存安定性が良好であることが確認された。

## 《実施例2》

- 25 式（C-1）で示されるケイ素化合物10gに代えて、式（C-2）で示されるケイ素化合物10gとした以外は、実施例1と同様にポジ型

感光性樹脂組成物を作製し、評価を行った。

《実施例 3》

実施例 1 におけるアルカリ可溶性樹脂の合成において、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸のモル比を 0.45 モルに減らし、替  
5 わりにイソフタル酸を 0.45 モル新たに加え、更にヘキサフルオロ-  
2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン 329.  
63 g (0.900 モル) と 3, 3-ジアミノ-4, 4-ジヒドロキシ  
ジフェニルエーテル 23.22 g (0.100 モル) とをすべて 4, 4'-  
-メチレンビス(2-アミノ-3, 6-ジメチルフェノール) 286.  
10 4 g (1.000 モル) へ変更して同様に反応し、アルカリ可溶性樹脂  
(A-2) を合成した。

アルカリ可溶性樹脂 (A-1) に代えて、アルカリ可溶性樹脂 (A-  
2) とした以外は、実施例 1 と同様にポジ型感光性樹脂組成物を作製し、  
評価を行った。

15 《実施例 4》

アルカリ可溶性樹脂 (A-1) に代えて、アルカリ可溶性樹脂 (A-  
2) とした以外は、実施例 2 と同様にポジ型感光性樹脂組成物を作製し、  
評価を行った。

《実施例 5》

20 実施例 1 におけるアルカリ可溶性樹脂の合成において、ジカルボン酸  
誘導体 (活性エステル) を 0.54 モルに減らし、替わりに 4, 4'-  
オキシジフタル酸無水物を 0.36 モル新たに加えて同様に反応し、ア  
ルカリ可溶性樹脂 (A-3) を合成した。

アルカリ可溶性樹脂 (A-1) に代えて、アルカリ可溶性樹脂 (A-  
25 3) とした以外は、実施例 1 と同様にポジ型感光性樹脂組成物を作製し、  
評価を行った。

## 《実施例 6》

アルカリ可溶性樹脂 (A-1) に代えて、アルカリ可溶性樹脂 (A-3) とした以外は、実施例 2 と同様にポジ型感光性樹脂組成物を作製し、評価を行った。

## 5 《比較例 1》

式 (C-1) で示されるケイ素化合物を用いない以外は、実施例 3 と同様にポジ型感光性樹脂組成物を作製し、評価を行った。

## 《比較例 2》

式 (C-1) で示されるケイ素化合物 10 g に代えて、式 (C-3) 10 で示されるケイ素化合物 10 g とした以外は、実施例 3 と同様にポジ型感光性樹脂組成物を作製し、評価を行った。

## 《実施例 7》

式 (C-2) で示されるケイ素化合物 10 g に代えて、式 (C-2) 15 で示されるケイ素化合物 5 g とした以外は実施例 4 と同様にポジ型感光性樹脂組成物を作製し、評価を行った。

## 《実施例 8》

式 (C-1) で示されるケイ素化合物 10 g に代えて、式 (C-4) 20 で示されるケイ素化合物 10 g とした以外は、実施例 3 と同様にポジ型感光性樹脂組成物を作製し、評価を行った。

## 20 《実施例 9》

式 (C-4) で示されるケイ素化合物の添加量 10 g に代えて、式 (C-4) 25 で示されるケイ素化合物 5 g とした以外は、実施例 8 と同様にポジ型感光性樹脂組成物を作製し、評価を行った。

## 《実施例 10》

式 (C-1) で示されるケイ素化合物 10 g に代えて、式 (C-5) 25 で示されるケイ素化合物 10 g とした以外は、実施例 3 と同様にポジ型

感光性樹脂組成物を作製し、評価を行った。

《実施例 1 1》

式 (C-1) で示されるケイ素化合物 10 g に代えて、式 (C-6) で示されるケイ素化合物 10 g とした以外は、実施例 3 と同様にポジ型

5 感光性樹脂組成物を作製し、評価を行った。

《比較例 3》

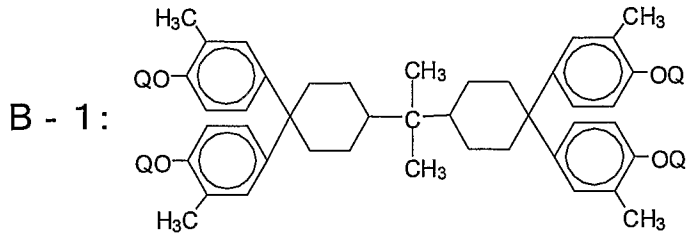
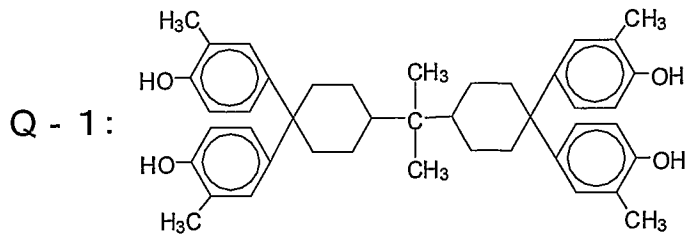
式 (C-1) で示されるケイ素化合物 10 g に代えて、式 (C-7) で示されるケイ素化合物 10 g とした以外は、実施例 3 と同様にポジ型感光性樹脂組成物を作製し、評価を行った。

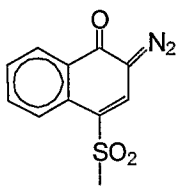
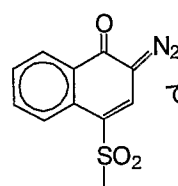
10 《比較例 4》

式 (C-1) で示されるケイ素化合物 10 g に代えて、式 (C-8) で示されるケイ素化合物 10 g とした以外は、実施例 3 と同様にポジ型感光性樹脂組成物を作製し、評価を行った。

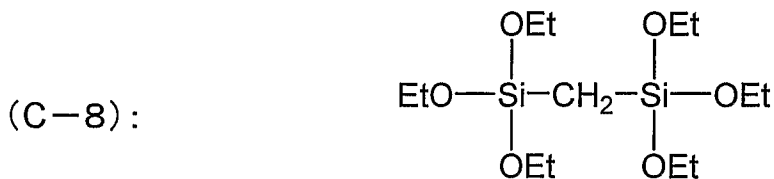
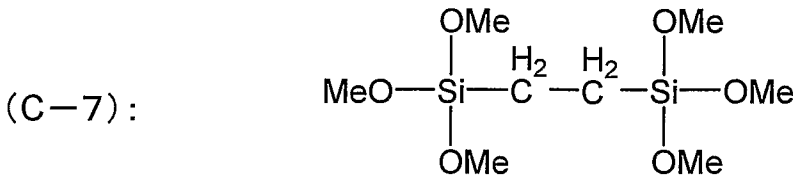
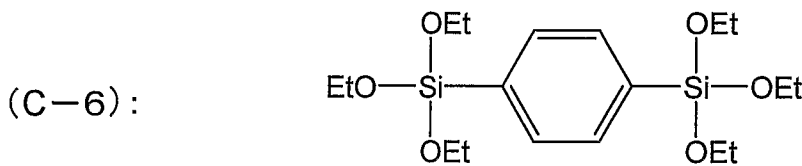
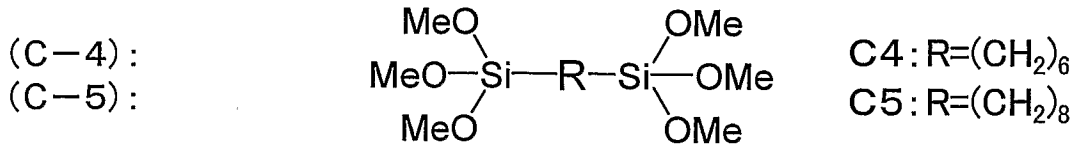
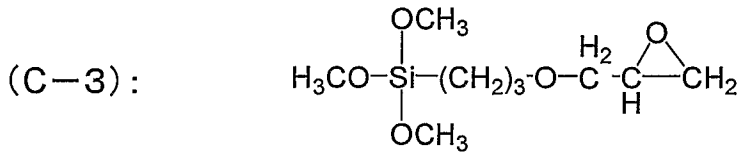
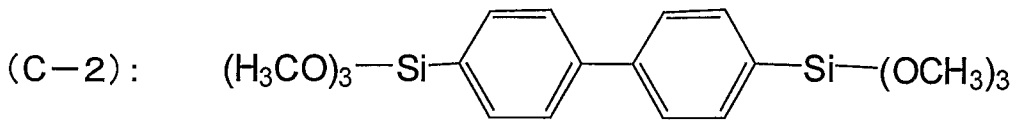
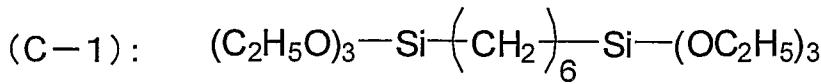
以下に、実施例及び比較例の (Q-1)、(B-1)、(C-1)、  
15 (C-2)、(C-3)、(C-4)、(C-5)、(C-6)、(C-7)、(C-8) の構造、及び第 1 表、第 2 表を示す。ここで、第 1 表及び第 2 表中のアルカリ可溶性樹脂、及びケイ素化合物の数字は重量部である。

式



(式中Qは水素原子又は  を示し、Q全体の内83%が  である。)

式



第1表及び第2表に示すように、実施例1～10は、現像工程及び湿度処理後の密着性評価において、塗膜の剥れは見られておらず、基板との密着性が良いことが分かる。また、保存安定性評価においても、10

日間の室温粘度上昇率は10%以下となっており、安定性も優れていると考えられる。

第2表に示すように、実施例11は、現像工程において $E_p$ では剥離は見られないが、 $150\text{ mJ/cm}^2$ 露光量が大きい箇所で剥離が見られた。また湿度処理後の密着性評価において硬化膜の剥離は見られておらず、硬化膜と基板との密着性が良いことが分かる。また、保存安定性評価においても、10日間の室温粘度上昇率は10%以下となっており、安定性も優れていると考えられる。

10 第1表

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
アルカリ可溶性樹脂(A)		A-1	A-1	A-2	A-2	A-3	A-3	A-2	A-2
		100	100	100	100	100	100	100	100
感光剤(B)	式(B-1)	15	15	15	15	15	15	15	15
ケイ素化合物(C)	式(C-1)	10		10		10			
	式(C-2)		10		10		10		
	式(C-3)								10
現像工程の密着性評価	ライン剥れの有無	無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り	有り
	$Eop[\text{mJ/cm}^2]$	540	580	620	650	600	630	600	640
	$Ex[\text{mJ/cm}^2]$	>1560	>1560	>1560	>1560	>1560	>1560	530	540
	$Ex-Eop[\text{mJ/cm}^2]$	>1020	>980	>940	>910	>960	>930	-70	-100
湿度処理後の密着性評価		0/ 100	0/ 100	0/ 100	0/ 100	0/ 100	0/ 100	89/ 100	33/ 100
保存安定性の評価		9%	7%	10%	9%	9%	9%	3%	23%

第 2 表

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例3	比較例4
アルカリ可溶性樹脂(A)		A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2
		100	100	100	100	100	100	100
感光剤(B)	式(B-1)	15	15	15	15	15	15	15
ケイ素化合物(C)	式(C-2)	5						
	式(C-4)		10	5				
	式(C-5)				10			
	式(C-6)					10		
	式(C-7)						10	
	式(C-8)							10
現像工程の密着性評価	ライン剥れの有無	無し	無し	無し	無し	無し	有り	有り
	Eop[mJ/cm <sup>2</sup> ]	610	610	600	630	670	610	600
	Ex[mJ/cm <sup>2</sup> ]	>1560	>1560	>1560	>1560	820	520	520
	Ex-Eop[mJ/cm <sup>2</sup> ]	>950	>950	>960	>930	150	-90	-80
湿度処理後の密着性評価		0/ 100	0/ 100	0/ 100	0/ 100	0/ 100	19/ 100	30/ 100
保存安定性の評価		3%	6%	3%	9%	10%	8%	7%

5 評価において、ライン剥れは高露光量の方が発生しやすい。これは高露光量になると開口部が大きく開いてしまい、残るラインの幅が狭くなり剥離が起こりやすくなるためである。

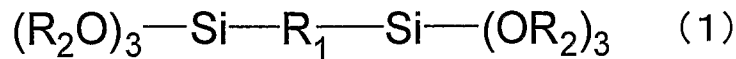
産業上の利用可能性

10 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、現像工程後の塗膜と基板との密着性が高く、湿度処理後の硬化膜と基板との密着性が高く、且つ保存安定性に優れており、半導体素子、表示素子の表面保護膜、層間絶縁膜等に好適に用いられる。

請求の範囲

1. アルカリ可溶性樹脂 (A) と、感光剤 (B) と、一般式 (1) で示されるケイ素化合物 (C) を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

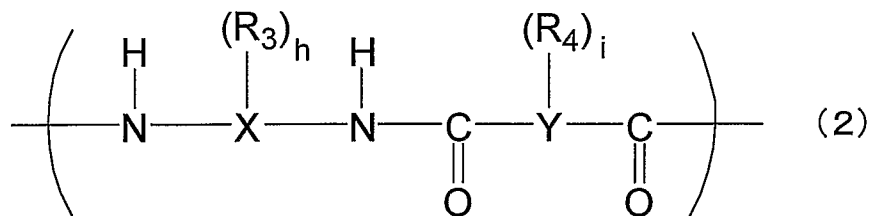
一般式 (1) :



(式 (1) 中、 $R_1$  は、炭素数 5 ~ 30 のアルキレン基又は芳香環を少なくとも 1 つ以上有する有機基であり、 $R_2$  は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。)

2. 前記アルカリ可溶性樹脂 (A) として、一般式 (2) で示される繰り返し単位を有するポリアミド系樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

一般式 (2) :

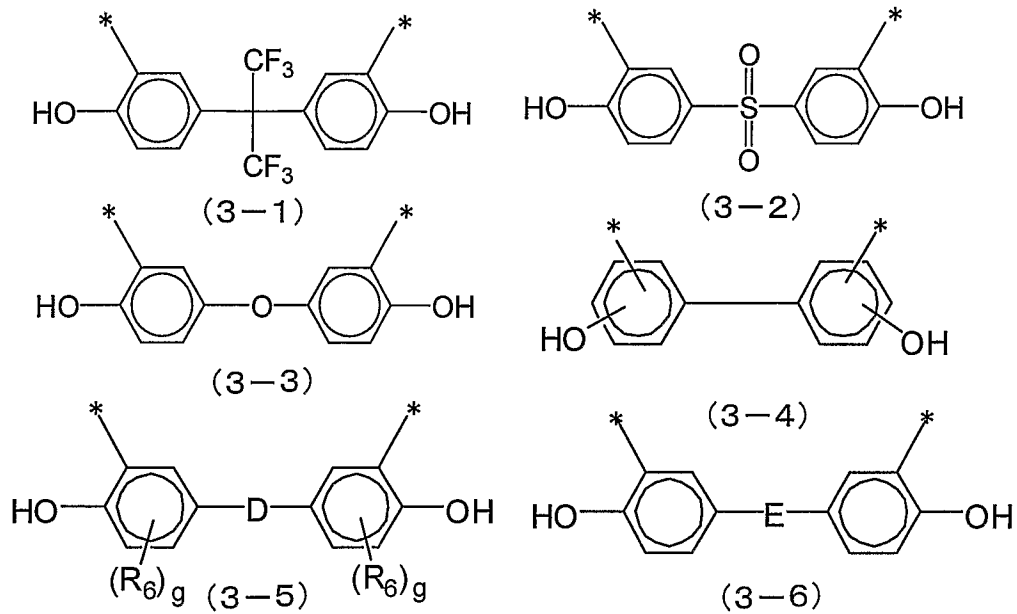


(式 (2) 中、 $X$  及び  $Y$  は有機基である。 $R_3$  は水酸基、 $-O-R_5$ 、アルキル基、アシルオキシ基又はシクロアルキル基であり、同一でも異なっても良い。 $R_4$  は水酸基、カルボキシ基、 $-O-R_5$  又は  $-COO-R_5$  のいずれかであり、同一でも異なっても良い。 $h$  は 0 ~ 8 の整数、 $i$  は 0 ~ 8 の整数である。 $R_5$  は炭素数 1 ~ 15 の有機基である。ここで、 $R_3$  が複数ある場合は、それぞれ異なっても同じでもよい。 $R_3$  として水酸基がない場合は、 $R_4$  は少なくとも 1 つはカルボキシ基でな

ればならない。また、 $R_4$ としてカルボキシル基がない場合、 $R_3$ は少なくとも1つは水酸基でなければならない。) )

3. 前記一般式(2)で示される繰り返し単位を有するポリアミド系樹脂のXが、式(3)で示される構造のうちの1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1又は2のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

式(3) :



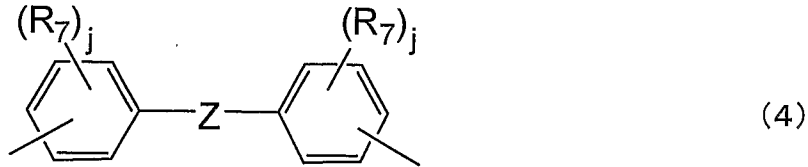
(ここで、\*はNH基に結合することを示す。式(3-5)のDは、  
 10  $CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 又は単結合であり、式(3-6)のEは、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ である。 $R_6$ は、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基又はシクロアルキル基のいずれかであり、同一でも異なっても良い。  
 15 gは1~3の整数である。)

4. 前記一般式(1)で示されるケイ素化合物(C)の $R_1$ が、炭素数6~8のアルキレン基であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれ

かに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

5. 前記一般式(1)で示されるケイ素化合物(C)の $-R_1-$ が、一般式(4)で示される構造であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

5 一般式(4) :

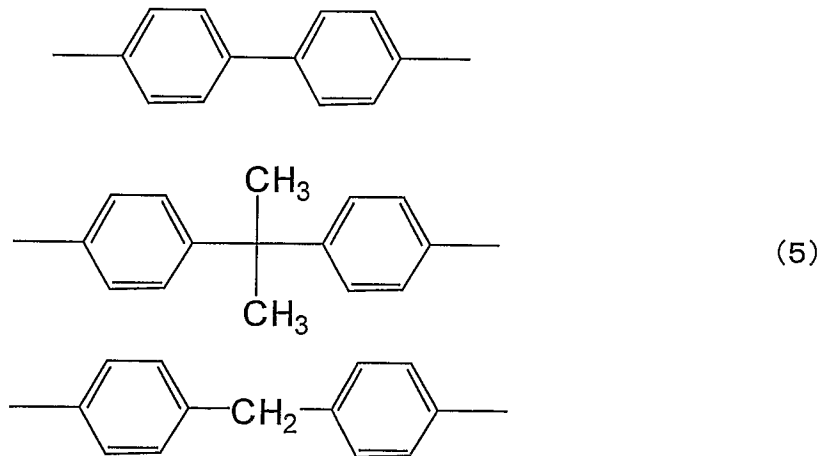


(式(4)中、 $R_7$ は、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基又はシクロアルキル基のいずれかであり、同一でも異なっても良い。 $j$ は0~4の整数である。 $Z$ は、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ である。)

10

6. 前記一般式(1)で示されるケイ素化合物(C)の $-R_1-$ が、式(5)で示される構造のうちの1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

式(5) :



15

7. 前記アルカリ可溶性樹脂(A)100重量部に対して、一般式(1)で示されるケイ素化合物(C)を0.05~50重量部含有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

8. 請求項 1 乃至 7 に記載のポジ型感光性樹脂組成物の硬化物で構成されていることを特徴とする硬化膜。

9. 請求項 8 に記載の硬化膜で構成されていることを特徴とする保護膜。

10. 請求項 8 に記載の硬化膜で構成されていることを特徴とする絶縁  
5 膜。

11. 請求項 8 に記載の硬化膜を有していることを特徴とする半導体装置。

12. 請求項 8 に記載の硬化膜を有していることを特徴とする表示体装置。

10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2009/058728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
G03F7/075(2006.01)i, C08G69/26(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
G03F7/075, C08G69/26, G03F7/023

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
Caplus (STN), 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 10-010740 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 16 January, 1998 (16.01.98), Claims; Par. Nos. [0024] to [0036] & US 6071666 A & US 6235436 B1 & EP 807852 A1 & DE 69704294 D & DE 69704294 T & TW 502135 B & CN 1165980 A & CN 1381768 A	1-3, 7-12 4-6
X A	JP 2000-347401 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 15 December, 2000 (15.12.00), Claims; Par. Nos. [0001], [0002], [0037] to [0046] (Family: none)	1-3, 7-12 4-6

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 10 July, 2009 (10.07.09)	Date of mailing of the international search report 21 July, 2009 (21.07.09)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/058728

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2007/004345 A1 (Toray Industries, Inc.), 11 January, 2007 (11.01.07), Claims; Par. Nos. [0158] to [0216] & EP 1909142 A1 & KR 10-2008-0028464 A & CN 101213491 A	1-3, 7-12 4-6
A	JP 10-217421 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 August, 1998 (18.08.98), Full text; particularly, Par. No. [0058] (Family: none)	4
A	JP 2003-531942 A (Dow Corning Corp.), 28 October, 2003 (28.10.03), Full text; particularly, Claims & US 2003/0130389 A1 & EP 1276807 A & WO 2001/083608 A1 & DE 60120147 D & DE 60120147 T & AU 7396301 A & AT 306518 T	5, 6

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/058728

**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:  
See extra sheet.

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

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, 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.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The common matter among the inventions of claims 1-12 is "a positive-type photosensitive resin composition which is characterized by comprising (A) an alkali-soluble resin, (B) a photosensitizing agent, and (C) a silicon compound represented by general formula (1)".

However, as a result of the search, it is found that the positive-type photosensitive resin composition is not novel, as disclosed in Documents 1 to 3 shown below.

Thus, the positive-type photosensitive resin composition is still within the scope of the prior art, and therefore the common matter cannot be regarded as a special technical feature in the meaning within PCT Rule 13.2, second sentence.

Therefore, there is no common matter among all of the inventions of claims 1-12, and there is found no other common matter which can be regarded as a special technical feature in the meaning within PCT Rule 13.2, second sentence. Thus, there is found no technical relation in the meaning within PCT Rule 13 among those distinct inventions.

Consequently, it is obvious that the inventions of claims 1-12 do not comply with the requirement of unity of invention.

Document 1: JP 10-010740 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.) 16 January, 1998 (16.01.98), [Claims], [0001], [0002], [0024]-[0036]

The organosilicon compound represented by general formula (2) recited in [claim 1] in Document 1 corresponds to the silicon compound (C) in the invention of the present application wherein  $R_1$  represents an organic group having at least one aromatic ring (see also S-1-4 mentioned in [0033]).

Document 2: JP 2000-347401 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.) 15 December, 2000 (15.12.00), [Claims], [0001], [0002], [0037]-[0046]

The compound recited in [Claim 9] and the compound C-2-3 mentioned in [0045] in Document 2 correspond to the silicon compound (C) in the invention of the present application wherein  $R_1$  represents an organic group having at least one aromatic ring.

Document 3: WO 2007/004345 A1 (Toray Industries, Inc.) 11 January, 2007 (11.01.07), [Claims], [0001], [0002], [0158]-[0216]

The adhesion-improving agents synthesized in Synthesis Examples 10, 12 and 14 in Document 3 correspond to the silicon compound (C) wherein  $R_1$  represents an organic group having at least one aromatic ring.

<Certain Observations on the International Application>

Claim 1 includes all of the positive-type photosensitive resin compositions each comprising a "photosensitizing agent (B)", an alkali-soluble resin, and a silicon compound represented by general formula (1). However, only "an ester of a phenolic compound and 1,2-naphthoquinone-2-diazide-5-sulfonic acid or 1,2-naphthoquinone-2-diazide-4-sulfonic acid" mentioned in the description is disclosed as the "photosensitizing agent (B)" in the meaning within PCT Article 5. Therefore, claim 1 is not supported in the meaning within PCT Article 6.

Similar comments apply to claims 2-12.

Although the present application is not supported in the meaning within PCT Article 6, the search was made without particularly limiting the scope to be searched.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. G03F7/075(2006.01)i, C08G69/26(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. G03F7/075, C08G69/26, G03F7/023

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2009年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 CPlus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 10-010740 A (住友ベークライト株式会社) 1998.01.16, 【特許請求の範囲】, 【0024】-【0036】 & US 6071666 A & US 6235436 B1 & EP 807852 A1 & DE 69704294 D & DE 69704294 T & TW 502135 B & CN 1165980 A & CN 1381768 A	1-3, 7-12 4-6
X A	JP 2000-347401 A (住友ベークライト株式会社) 2000.12.15, 【特許請求の範囲】, 【0001】, 【0002】, 【0037】-【0046】 (ファミリーなし)	1-3, 7-12 4-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「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	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「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)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 10.07.2009	国際調査報告の発送日 21.07.2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 古妻 泰一 電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2007/004345 A1 (東レ株式会社) 2007. 01. 11, 【特許請求の範囲】, 【0 1 5 8】 - 【0 2 1 6】 & EP 1909142 A1 & KR 10-2008-0028464 A & CN 101213491 A	1 - 3, 7 - 1 2 4 - 6
A	JP 10-217421 A (三菱化学株式会社) 1998. 08. 18, 全文。特に【0 0 5 8】 (ファミリーなし)	4
A	JP 2003-531942 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 2003. 10. 28, 全文。特に【特許請求の範囲】 & US 2003/0130389 A1 & EP 1276807 A & WO 2001/083608 A1 & DE 60120147 D & DE 60120147 T & AU 7396301 A & AT 306518 T	5, 6

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
  
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
  
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 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ろの国際調査機関は認めた。  
特別ページの記載を参照。

1.  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。
2.  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。
3.  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。
4.  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。

## (発明の単一性について)

請求項1-12に係る発明の共通の事項は、「アルカリ可溶性樹脂(A)と、感光剤(B)と、一般式(1)で示されるケイ素化合物(C)を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物」(以下、当該ポジ型感光性樹脂組成物とする)である。

しかしながら、調査の結果、下記の文献1-3に開示されており、新規でないことが明らかとなった。

結果として、当該ポジ型感光性樹脂組成物は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通事項は特別な技術的特徴ではない。

それ故、請求項1-12に係る発明全てに共通の事項はなく、PCT規則13.2の第二文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。

よって、請求項1-12に係る発明は、発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

文献1: JP 10-010740 A (住友ベークライト株式会社) 1998.01.16, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0002】、【0024】-【0036】

文献1の【請求項1】に記載される一般式(2)で表される有機ケイ素化合物は、 $R_1$ が芳香環を少なくとも1つ以上有する有機基である本願発明のケイ素化合物(C)に相当する(併せて【0033】に記載のS-1-4の記載も参照のこと)。

文献2: JP 2000-347401 A (住友ベークライト株式会社) 2000.12.15, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0002】、【0037】-【0046】

文献2【請求項9】に記載される化合物、【0045】に記載されるC-2-3の化合物は、 $R_1$ が芳香環を少なくとも1つ以上有する有機基である本願発明のケイ素化合物(C)に相当する。

文献3: WO 2007/004345 A1 (東レ株式会社) 2007.01.11, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0002】、【0158】-【0216】

文献3の合成例10、12、14で合成される接着改良剤は、 $R_1$ が芳香環を少なくとも1つ以上有する有機基であるケイ素化合物(C)に相当する。

## (国際出願に対する意見)

請求項1はあらゆる「感光剤(B)」とアルカリ可溶性樹脂、一般式(1)で示されるケイ素化合物を含有するポジ型感光性樹脂組成物を包含するものであるが、PCT第5条の意味において開示されている「感光剤(B)」は、明細書に記載された「フェノール化合物と1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸又は1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸とのエステル」のみであり、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

請求項2-12についても同様である。

なお、本願はPCT第6条の意味での裏付けを欠くものであるが、調査は調査範囲を特段限定することなく行った。