

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02809717.3

[51] Int. Cl.

G03F 7/075 (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

G02B 6/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1238766C

[22] 申请日 2002.7.19 [21] 申请号 02809717.3

[30] 优先权

[32] 2001.7.24 [33] JP [31] 222706/2001

[32] 2001.11.16 [33] JP [31] 352419/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/007343 2002.7.19

[87] 国际公布 WO2003/010603 日 2003.2.6

[85] 进入国家阶段日期 2003.11.11

[71] 专利权人 JSR 株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 玉木研太郎 宇高友广 西川昭

审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

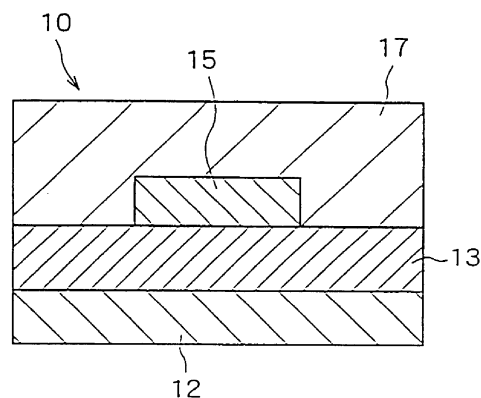
权利要求书 2 页 说明书 31 页 附图 1 页

[54] 发明名称

正型辐射敏感性组合物以及图形的形成方法

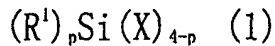
[57] 摘要

本发明的正型辐射敏感性组合物含有下述(A)~(C)成分:(A)由以下述通式(1) $(R^1)_pSi(X)_{4-p}$ 表示的水解性硅烷化合物、其水解物及其缩合物组成的组中选出的至少一种化合物,式中, R^1 是碳数1~12的非水解性的有机基团,X是水解性基团,及p是0~3的整数;(B)光酸发生剂;(C)碱性化合物。通过采用本发明的组合物,可得图形精度等优越的固化物。本发明的组合物可用作形成光波导路的材料。



1 . 一种正型辐射敏感性组合物, 其特征在于含有下述(A)~(C)成分:

5 (A) 1 0 0 重量份由下述通式(1)表示的水解性硅烷化合物、其水解物及其缩合物组成的组中选出的至少一种化合物:



式内, R^1 是碳数1~12的非水解性的有机基团, X是水解性基团, 及p是0~3的整数;

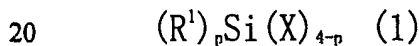
10 (B) 0.01~15重量份光酸发生剂;

 (C) 0.001~15重量份通过热能促进(A)成分固化且能被(B)成分发生的酸中和的碱性化合物。

2 . 如权利要求1所述的正型辐射敏感性组合物, 其还含有(D)成分的丙烯酸酯系聚合物。

15 3 . 如权利要求1所述的正型辐射敏感性组合物, 其还含有有机溶剂。

4 . 一种图形形成方法, 其特征在于将(A)100重量份由下述通式(1)表示的水解性硅烷化合物、其水解物及其缩合物组成的组中选出的至少一种化合物:



式内, R^1 是碳数1~12的非水解性的有机基团, X是水解性基团, 及p是0~3的整数;

 (B) 0.01~15重量份光酸发生剂; 及

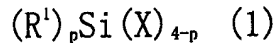
25 (C) 0.001~15重量份通过热能促进(A)成分固化且能被(B)成分发生的酸中和的碱性化合物所组成的正型辐射敏感性组合物, 涂布于基板上并形成涂膜, 照射放射线至所期待位置上之后, 去除涂膜的放射线照射部。

5 . 如权利要求4所述的图形形成方法, 其在放射线照射前加热涂膜, 再在放射线照射后进行加热。

6. 如权利要求4所述的图形形成方法, 其在进行放射线照射后的加热后, 使用显影液显影, 去除所述涂膜的放射线照射部。

7. 光波导路, 其特征于是由含有下述(A)~(C)成分的正型辐射敏感性组合物形成的,

- 5 (A) 100重量份由以下述通式(1)表示的水解性硅烷化合物、其水解物及其缩合物组成的组中选出的至少一种化合物:



式内, R^1 是碳数1~12的非水解性的有机基团, X是水解性基团, 及p是0~3的整数;

- 10 (B) 0.01~15重量份光酸发生剂; 及

(C) 0.001~15重量份通过热能促进(A)成分固化且能被(B)成分发生的酸中和的碱性化合物。

正型辐射敏感性组合物以及图形的形成方法

5 技术领域

本发明涉及有关正型辐射敏感性组合物及使用该组合物的图形形成方法。更详细而言，涉及有关可得图形精度等优越的固化物的正型辐射敏感性组合物、采用此组合物的形成图形方法及其光波导路的形成方法。

10

背景技术

过去习惯采用溶胶凝胶材料的正型光刻(photolithography)材料，例如日本特开平 1 0 - 3 1 0 6 4 2 号公报揭示的具有酚类羟基者或其酚类羟基的氢原子以某特定的原子予以取代的高分子硅氧化合物。另外
15 日本特开平 1 1 - 3 0 2 3 8 2 号公报揭示的通过酸不稳定基取代高分子硅氧化合物的羧基的氢原子或羧基及羟基的氢原子的技术。然而，这些公报内记载的技术可使用的单体或聚合物的种类是有限制的。

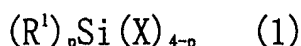
另一方面，溶胶凝胶材料也可用作光波导路形成材料。此时，多数的装置材料因是正型的，因此，期待将作为形成光波导路用的溶胶凝胶
20 材料作成正型。

发明内容

本发明是以上述事情为背景而完成的，目的是提供与聚硅氧烷系的硅原子上的取代基无关的具有优越的图形精度的固化物的正型辐射敏感
25 性组合物。

上述情况，可通过提供以含有下述(A)～(C)成分为特征的本发明的正型辐射敏感性组合物来解决。

(A)由以下述通式(1)表示的水解性硅烷化合物、其水解物及其缩合物组成的组中选出的至少一种化合物：

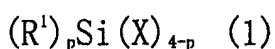


[式内, R^1 是碳数 1 ~ 12 的非水解性的有机基团, X 是水解性基团, 及 p 是 0 ~ 3 的整数];

(B) 光酸发生剂;

5 (C) 碱性化合物。

本发明还涉及一种图形形成方法, 其特征在于将由(A) 100 重量份由下述通式(1)表示的水解性硅烷化合物、其水解物及其缩合物组成的组中选出的至少一种化合物:



10 式内, R^1 是碳数 1 ~ 12 的非水解性的有机基团, X 是水解性基团, 及 p 是 0 ~ 3 的整数;

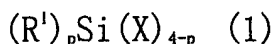
(B) 0.01 ~ 15 重量份光酸发生剂; 及

(C) 0.001 ~ 15 重量份通过热能促进(A)成分固化且能被(B)成分发生的酸中和的碱性化合物所组成的正型辐射敏感性组合物, 涂布
15 于基板上并形成涂膜, 照射放射线至所期待位置上之后, 去除涂膜的放射线照射部。

该图形形成方法中, 优选在放射线照射前加热涂膜, 再在放射线照射后进行加热。进而, 优选在进行放射线照射后的加热后, 使用显影液显影, 去除所述涂膜的放射线照射部。

20 本发明还涉及光波导路, 其特征于是由含有下述(A) ~ (C) 成分的正型辐射敏感性组合物形成的,

(A) 100 重量份由以下述通式(1)表示的水解性硅烷化合物、其水解物及其缩合物组成的组中选出的至少一种化合物:



25 式内, R^1 是碳数 1 ~ 12 的非水解性的有机基团, X 是水解性基团, 及 p 是 0 ~ 3 的整数;

(B) 0.01 ~ 15 重量份光酸发生剂; 及

(C) 0.001 ~ 15 重量份通过热能促进(A)成分固化且能被(B)成分发生的酸中和的碱性化合物。

若依本发明的正型辐射敏感性组合物，则即使不采用特殊的水解性硅烷化合物单体，采用泛用性水解性硅烷化合物，可形成正型辐射敏感性固化膜。另外，若依本发明的正型辐射敏感性组合物，通过图形曝光，可得分辨率优越的图形。

- 5 此外，本发明的正型辐射敏感性组合物适于光波导路的形成，可降低光波导路的波导路损失。

附图说明

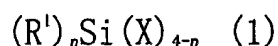
附图 1 是本发明的光波导路的一个实例截面图。

- 10 附图 2 是本发明的光波导路的其它实例的斜视图。

具体实施方式

本发明的正型辐射敏感性组合物含有下述(A)～(C)成分：

- 15 (A)由以下述通式(1)表示的水解性硅烷化合物、其水解物及其缩合物组成的组中选出的至少一种化合物：



[式内， R^1 是碳数1～12的非水解性的有机基团，X是水解性基团，及p是0～3的整数]；

(B)光酸发生剂；

- 20 (C)碱性化合物。

以下，说明此等(A)～(C)成分及其它的任意成分。

[A成分]

正型辐射敏感性组合物的构成成分中，(A)成分是热固化成分，是由以通式(1)表示的水解性硅烷化合物、其水解物及其缩合物组成的组

中选出的至少一种化合物。

(1) 结构

表示(A)成分的结构通式(1)中,以X所表示的水解性基团,是指通常
5 在无催化剂、过量的水共存下,通过在室温(25℃)~100℃的温度范围内加热,可水解生成硅醇基的基团或可形成硅氧烷缩合物的基团。

另外,通式(1)中的p为0~3的整数,优选为0~2的整数,更优选为1。

10 但是通式(1)表示的(A)成分也有部分X水解的情况,在这种情况下,(A)成分是水解性硅烷化合物及其水解物的混合物。

所谓水解性硅烷化合物的水解物是指,在水解反应后,烷氧基变成硅醇基的化合物,以及部分硅醇基相互间缩合的部分缩合物。

15 (2) 有机基团 R¹

有机基团R¹的“非水解性”是指在水解性基团X水解的条件下,仍然保持原稳定状态的性质。

在此,有机基团R¹可举出甲基、乙基、丙基、丁基、己基等的烷基,苯基、二甲苯基、甲苯基等的芳香基,苄基等的芳氧基等。这些基
20 团也可为直链状、支链状、环状或它们的组合。

(3) 水解性基团 X

通式(1)的水解性基团X可举出氢原子、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等的碳数1~12的烷氧基,氯原子、碘原子、氟原子等的
25 卤原子,氨基及酰氧基等。

(4) 水解性硅烷化合物的具体例

其次,以通式(1)表示的水解性硅烷化合物(单指称作“硅烷化合物”的情形)的具体例可举出:四氯硅烷、四氨基硅烷、四乙酰氧基硅

烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、四苯氧基硅烷、四苄氧基硅烷、三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷等的四个水解性基团取代的硅烷化合物；

甲基三氯硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三丁氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三异丙氧基硅烷、乙基三丁氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、五氟苯基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、d 3-甲基三甲氧基硅烷、九氟丁基乙基三甲氧基硅烷、三氟甲基三甲氧基硅烷等三个水解性基团取代的硅烷化合物；

二甲基二氯硅烷、二甲基二氨基硅烷、二甲基二乙酰氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二丁基二甲氧基硅烷等二个水解性基团所取代的硅烷化合物；

三甲基氯硅烷、六甲基二硅氮烷、三甲基硅烷、三丁基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、三丁基乙氧基硅烷等一个水解性基团所取代的硅烷化合物。

另外，使上述的硅烷化合物水解或缩合的条件没有特别的限制，但是优选，例如，实施下列的(1)~(3)的步骤。

(1)将通式(1)表示的水解性硅烷化合物及指定量的水加入装有搅拌机的容器内。

(2)其次，边调整溶液的粘度，边将有机溶剂加入容器内，以形成混合溶液。

(3)将所得的混合溶液，在空气气氛下，于0℃至有机溶剂或水解性硅烷化合物的沸点以下的温度，加热搅拌1~24小时。并且在加热搅拌中，在必要时，优选通过蒸馏浓缩混合溶液或置换溶剂。

另外，在使上述的硅烷化合物水解、缩合的时候，优选使用催化剂。所述催化剂的种类可举出金属络合物、有机酸、无机酸、有机碱、无机碱等。

在上述催化剂中，优选使用金属络合物、有机酸、无机酸，更优选钛络合物或铝络合物、有机酸。可同时使用一种、二种或二种以上催化剂。

相对于 1 0 0 重量份(A)成分的硅烷化合物(换算成完全水解缩合物),上述催化剂的使用量通常在 0.0 0 1 ~ 1 0 重量份的范围,优选为 0.0 0 5 ~ 1 0 重量份的范围。

本发明的完全水解缩合物是指,以通式(1)表示的硅烷化合物中的
5 水解性基团 1 0 0 %水解并成为 S i O H 基,再完全缩合而成为硅氧烷结构的物质。

(5)水解物的重均分子量

其次,作为(A)成分的水解性硅烷化合物,优选为部分或全部水解
10 水解性基团的水解物,在这种条件下,优选将水解物的重均分子量设成在 5 0 0 ~ 3 0,0 0 0 范围内的值。

理由是,当水解物的重均分子量的值未满足 5 0 0 时,有涂膜的成膜性降低的情况;另一方面若超过 3 0,0 0 0 时,则热固化性上升,有对显影液的溶解性降低的情况。

15 因此,优选将水解物的重均分子量设成在 8 0 0 ~ 1 5,0 0 0 范围内的值。

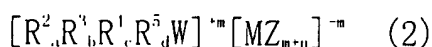
水解物的重均分子量是采用凝胶渗透色谱仪(以下简称为“GPC”),测定,按聚苯乙烯换算的重均分子量。

20 [(B)成分]

(B)成分是光酸发生剂,被定义成通过照射紫外线等的放射线,可中和后述的(C)成分的碱性化合物的化合物。

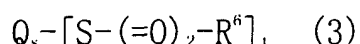
(1)种类

25 光酸发生剂的种类可举出具有以下通式(2)表示的结构的鎘盐(第1组化合物)、或具有以通式(3)表示的结构的磺酸衍生物(第2组化合物)。



[通式(2)内,阳离子是鎘离子,W为S、Se、Te、P、As、

S b、B i、O、I、B r、C l 或 $-N \equiv N$, R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 是相同或不同的有机基团, a、b、c 及 d 各为 0 ~ 3 的整数, $(a + b + c + d)$ 是等于 W 的价数。另外, M 是构成卤化络合物 $[M Z_{m+n}]$ 的中心原子的金属或准金属, 例如, 可以是 B、P、A s、S b、F e、
 5 S n、B i、A l、C a、I n、T i、Z n、S c、V、C r、M n、C o。Z 为例如 F、C l、B r 等卤原子或芳香基, m 为卤化络合物离子的正电荷, n 为 M 的原子价]。



[通式(3)中, Q 是一价或二价的有机基团, R^6 为碳数 1 ~ 12 的一价
 10 有机基团, S 为 0 或 1, t 为 1 或 2]。

首先, 第 1 组的化合物的鎔盐, 是通过受光照射, 可放出酸性活性物质的化合物。

在此, 通式(2)的阴离子 $[M Z_{m+n}]$ 的具体例可举出四氟硼酸盐($B F_4^-$)、六氟磷酸盐($P F_6^-$)、六氟锑酸盐($S b F_6^-$)、六氟砷酸盐($A s F_6^-$)、
 15 六氯锑酸盐($S b C l_6^-$)、四苯基硼酸盐、四(三氟甲基苯基)硼酸盐、四(五氟甲基苯基)硼酸盐等。

另外, 也优选使用以通式 $[M Z_n O H^-]$ 表示的阴离子替代通式(2)的阴离子 $[M Z_{m+n}]$ 。再者, 还可使用具有过氯酸离子($C l O_4^-$)、三氟甲烷磺酸离子($C F_3 S O_3^-$)、氟磺酸离子($F S O_3^-$)、甲苯磺酸离子、三硝基苯磺酸阴离子、三硝基甲苯磺酸阴离子等的其它阴离子的鎔
 20 盐。

第 1 组化合物可商购获得, 例如, 可举出: Sunaid S I-60、S I-80、S I-100、S I-60 L、S I-80 L、S I-100 L、S I-L 145、S I-L 150、S I-L 160、S L-L 11
 25 0、S I-L 147 (以上, 三新化学工业(股)制造)、U V I-6950、U V I-6970、U V I-6974、U V I-6990 (以上, Union Carbide 公司制造)、Adecaoptomer S P-150、S P-151、S P-170、S P-171 (以上, 旭电化工业(股)制造)、Irgacure 261(Ciba Specialty chemicals(股)制造)、C I-248

1、CI-2624、CI-2639、CI-2064(以上,日本曹达(股)制造)CD-1010、CD-1011、CD-1012(以上, Satomar 公司制造)、DS-100、DS-101、DAM-101、DAM-102、DAM-105、DAM-201、DAM-301、NAF-100、NAI-101、NAI-105、NAI-106、SI-100、SI-101、SI-105、SI-106、PI-105、NDI-105、BENZOIN、TOSYLATE、MBZ-101、MBZ-301、PYR-100、RYR-200、DNB-101、NB-101、NB-201、BBI-101、BBI-102、BBI-103、BBI-109(以上, MidoRi(线)化学(股)制造)、P, I-061T、P, I-062T、P, I-020T、P, I-022T(以上, 日本化药(股)制造)、IBPF、IB, F(三和化学股)制造)等。

上述的第1组化合物中, 较有效的鎘盐是芳香族鎘盐, 尤其是以下述通式(4)表示的二芳香基碘盐。

15 通式(4) $[R^7-Ar^1-I^+-Ar^2-R^8][Y^-]$

[式内, R^7 及 R^8 是各自一价的有机基团, 可相同或不同, R^7 及 R^8 的至少一个为具有碳数4以上的烷基, Ar^1 及 Ar^2 各自为芳香族, 可相同或不同, Y^- 为一价的阴离子, 是周期表3族、5族的氟化物阴离子或由 ClO_4^- 、 CF_3^- 、 SO_3^- 选出的阴离子]。

20 这些二芳基碘盐, 具体而言, 可举出有: (4-正-癸氧基苯基)苯基碘六氟铋酸盐、[4-(2-羟基-正十四氧基)苯基]苯基碘六氟铋酸盐、[4-(2-羟基-正十四氧基)苯基]苯基碘三氟磺酸盐、[4-(2-羟基-正十四氧基)苯基]苯基碘六氟磷酸盐、[4-(2-羟基-正十四氧基)苯基]碘四(五氟苯基)硼酸盐、双(4-第三丁基苯基)碘六氟铋酸盐、双(4-第三丁基苯基)碘六氟磷酸盐、双(4-第三丁基苯基)碘三氟磺酸盐、双(4-第三丁基苯基)碘四氟硼酸盐、双(十二基苯基)碘六氟铋酸盐、双(十二基苯基)碘四氟硼酸盐、双(十二基苯基)碘六氟磷酸盐、双(十二基苯基)碘三氟甲基磺酸盐等一种或二种以上的组合。

所述二芳香基碘盐可商购获得, 例如, 可举出 Satomer 公司制造的

D 1 0 1 2、三和化学(股)制造的 I B P F、I B C F、Midori 化学(股)制造的 B B I-1 0 1、B B I-1 0 2、B B I-1 0 3、B B I-1 0 9 等。

其次，说明第二组化合物。若以通式(3)表示的磺酸衍生物为例
5 时，则可举出二磺类、二磺基重氮甲烷类、二磺基甲烷类、二磺酸基甲烷类、磺基苯甲酰基甲烷类、酰亚胺磺酸盐类、苯偶因磺酸盐类、1-氧基-2-羟基-3-丙基醇的磺酸酯类、焦赝酚三磺酸盐类、苄基磺酸盐类。

另外，在通式(3)表示的磺酸衍生物中，优选酰亚胺磺酸盐类，更
10 优选酰亚胺磺酸盐中的三氟甲基磺酸盐衍生物。

(2)添加量

通常相对于 1 0 0 重量份(A)成分(换算成完全水解缩合物)，本
发明的正型辐射敏感性组合物中的光酸发生剂的比率为 0 . 0 1 ~ 15 重
15 量份，优选为 0 . 0 5 ~ 1 0 重量份。

若光酸发生剂的比率未满足 0 . 0 1 重量份时，则对碱性化合物的中和能力降低，有优先由(C)成分引起的热固化的情况；另一方面若光酸发生剂的比率超过 1 5 重量份时，则有优先由已发生的酸引起的(A)成分的光固化的情况。

20 本发明中，上述的光酸发生剂与光增感剂的配合使用可更有效地吸收光等的能量线，从而提高光酸发生剂的灵敏度，因此，是优选的。

所述光增感剂可举出噻吨酮、二乙基噻吨酮及噻吨酮衍生物、蒽醌、溴代蒽醌及蒽醌的衍生物；蒽、溴代蒽及蒽衍生物；二萘嵌苯及二萘嵌苯衍生物；咕吨酮、硫代咕吨酮及硫代咕吨酮的衍生物；香豆素及
25 酮基香豆素等。

上述光增感剂中，优选的化合物是二乙基噻吨酮及溴代蒽。

在使用上述光增感剂时，相对于光酸发生剂，使用量优选为 0 . 1 ~ 1 重量%的比例。

[(C)成分]

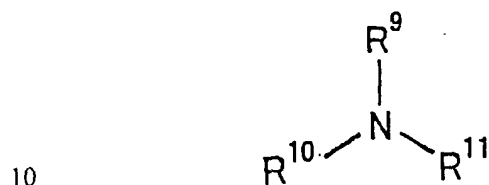
(C)成分是碱性化合物，其被定义为通过热促使(A)成分固化、并通过(B)成分发生的酸中和的化合物。

5 (1)种类

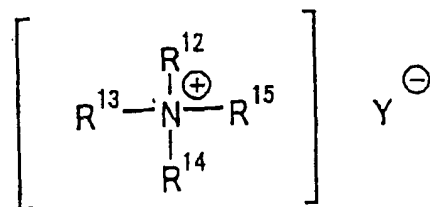
(C)成分的碱性化合物优选在图形形成步骤中的曝光处理时，碱性不发生变化的含氮有机化合物。

所述含氮有机化合物，例如可举出以下述通式(5)、(6)表示的化合物(以下称作“含氮化合物(I)”)。

式(5)



式(6)



15 [通式(5)中， R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及通式(6)中 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 是表示相互独立的氢原子，取代或非取代的碳数1~15的烷基，或取代或非取代的芳香基。另外，通式(6)中，Y是表示铵盐的抗衡阴离子。]

其它的含氮有机化合物，可举出于同一分子内具有二个氮原子的氨基化合物(以下称“含氮化合物(II)”)或具有三个以上氮原子的氨基聚合物(以下称“含氮化合物(III)”)或含酰胺基化合物、脲化合物、含氮杂环化合物等。

20

在此，所述含氮化合物(I)，可举出正己胺、正庚胺、正辛胺、正

壬胺、正癸胺等单烷基类；

二正丁胺、二正戊胺、二正己胺、二正庚胺、二正辛胺、二正壬胺、二正癸胺等的二烷基胺类；

三乙基胺、三正丙基胺、三正丁基胺、三正戊基胺、三正己基胺、
5 三正庚基胺、三正辛基胺、三正壬基胺、三正癸基胺等的三烷基胺；

氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵等的四烷基胺盐类；

苯胺、N-甲基苯胺、N, N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、二苯基胺、三苯基胺、1-萘基胺
10 等的芳香族胺类；

乙酰胺、二乙醇胺、三乙醇胺等的烷醇胺类等。

所述含氮化合物(I I)，例如可举出乙二胺、N, N, N', N'-四甲基乙二胺、四亚甲二胺、六亚甲二胺、N, N, N', N'-四(2-羟乙基)乙二胺、N, N, N', N'-四(2-羟丙基)乙二胺、4, 4'-二氨基
15 二苯基甲烷、4, 4'-二氨基二苯基醚、4, 4'-二氨基二苯酮、4, 4'-二氨基二苯基胺、2, 2'-双(4-氨基苯基)丙烷、2-(3-氨基苯基)-2-(4-氨基苯基)丙烷、2-(4-氨基苯基)-2-(3-羟苯基)丙烷、2-(3-氨基苯基)-2-(4-氨基苯基)丙烷、2-(4-氨基苯基)-2-(3-羟苯基)丙烷、2-(4-氨基苯基)-2-(4-羟苯基)丙烷、1,
20 4-双[1-(4-氨基苯基)-1-甲基乙基]苯、1, 3-双[1-(4-氨基苯基)-1-甲基乙基]苯等。

所述含氮化合物(I I I)，例如可举出聚乙亚胺、聚烯丙基胺、二甲基氨基乙基丙烯酰胺的聚合物等。

所述含酰胺基化合物，例如可举出甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,
25 N-二甲基甲酰胺、乙酰胺、N-甲基乙酰胺、N, N-二甲基乙酰胺、丙酰胺、苯甲酰胺、吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮等。

所述脲化合物，例如可举出脲、甲基脲、1, 1-二甲基脲、1, 3-二甲基脲、1, 1, 3, 3-四甲基脲、1, 3-二苯基脲、三丁基硫代脲等。

所述含氮杂环化合物，例如可举出：咪唑、苯甲咪唑、2-甲基咪唑、4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、4-苯基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑等咪唑类；

吡啶、2-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、
5 2-苯基吡啶、4-苯基吡啶、N-甲基-4-苯基吡啶、烟碱、烟碱酸酰胺、喹啉、8-氧基喹啉、吡啶等吡啶类；六氢吡啶、吡唑、哒嗪、喹啉、吡咯烷、哌啶吗福啉、4-甲基吗福啉、六氢吡嗪、1,4-二甲基六氟吡嗪、1,4-二氮杂环[2.2.2]辛烷等。

上述含氮有机化合物中，宜为优选含氮化合物(I)，含氮杂环化合物等。在含氮化合物(I)中，优选四烷基胺盐类，在含氮杂环化合物中，优选吡啶类。

所述碱性化合物可单独使用一种，或可混合二种以上使用。

也可合并使用上述含氮碱性化合物及酸性化合物。

此时所用的酸性化合物，可举出有甲酸、乙酸、丙酸等单羧酸类，
15 草酸、苹果酸、琥珀酸、己二酸、顺丁烯二酸、琥珀酸等二羧酸类等。

(2)添加量

相对于100重量份(A)成分(换算成完全水解缩合物)，本发明的正型辐射敏感性组合物中的碱性化合物的比率，通常为0.001~
20 1.5重量份，优选为0.001~1.0重量份，更优选为0.005~0.5重量份。

理由是，如果碱性化合物的比率未满0.001重量份，则在加工过程的条件下，因(A)成分的缩合较弱，产生热固化不足的情况；另一方面，若碱性化合物的比率超过1.5重量份，则(A)成分的热固化反应
25 会过度进行，产生在显影液中不溶解的情况。

[(D)成分]

本发明的正型辐射敏感性组合物，在含有(A)~(C)成分的基础上，可含有作为(D)成分的丙烯酸酯类聚合物。

(D)成分的具体例，例如可举出含有水解性甲硅基的(甲基)丙烯酸酯共聚物。

通过采用(D)成分，可使正型辐射敏感性组合物的耐龟裂性提高，并且与以(A)成分单独加工的情形相比较，可降低介电系数。

- 5 另外，在构成本发明的辐射敏感性组合物之际，优选使用事先使(A)成分及(D)成分反应的共聚物。

如此，通过事先使(A)成分及(D)成分反应，使(A)成分及(D)成分相分离的倾向减少，可使所得的固化膜的透明性等提高。

以下说明含有(D)成分的水解性甲硅基的乙烯基聚合物。

10

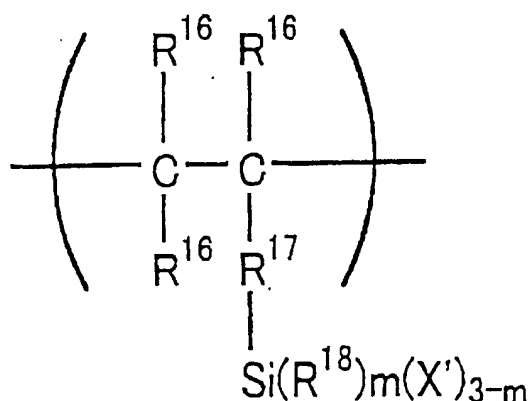
①种类及制造方法

第1实施形态所使用的水解性含有甲硅基的乙烯基系聚合物，如通式(7)所示，是被定义成分子中具有至少一个水解性甲硅基的乙烯基单体的聚合物。因此，通式(7)的水解性甲硅基具有与通式(1)的水解甲

15

硅基相同的内容。

式(7)



[通式(7)中， R^{16} 是各自独立的氢原子、卤原子或碳数1~12的一价有机基团， R^{17} 是单键或碳数1~15的二价有机基团、 R^{18} 、 X' 表示烷氧基、卤原子或酰氧基、 m 表示0~2的数]。

20

在制造含有所述水解性甲硅基的乙烯基系聚合物之际，对在乙烯基系聚合物中导入水解性甲硅基的方法没有特别的限制，然而，例如可采用下列的第一制造方法或第二制造方法。

(第一制造方法)

第一制造方法，是通过聚合具有水解性甲硅基的聚合性不饱和单体，或通过共聚合具有水解性甲硅基的聚合性不饱和单体及不具有水解性甲硅基的聚合性不饱和单体，制造含有水解性甲硅基的乙烯基系聚合物的方法。

在第一制造方法中所使用的水解性甲硅基的聚合性不饱和单体，例如可举出：(甲基)丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷、(甲基)丙烯氧基丙基三乙氧基硅烷、(甲基)丙烯氧基丙基二甲氧基硅烷、(甲基)丙烯氧基丙基三氯硅烷、双(甲基丙烯氧基丙基)二甲氧基硅烷等的(甲基)丙烯氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、二乙烯基二甲氧基硅烷、二乙烯基二乙氧基硅烷等的乙烯基硅烷等。可使用具有上述的水解性甲硅基的聚合性不饱和单体中的一种或组合二种以上聚合。

不含水解性甲硅基的聚合性不饱和单体是分子中具有自由基聚合性乙烯型不饱和键的化合物，是由一分子中具有一个乙烯型不饱和键的单官能单体选出的。

所述不具有此种水解性甲硅基的化合物(单官能性单体)，可举出(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯类、丙烯酰胺类、N-乙烯基化合物、苯乙烯类、乙烯基醚类、乙烯基酯类、卤化烯烃类、二烯类等。

优选的(甲基)丙烯酸酯类，可举出(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸终端羟基酯、含有氨基的(甲基)丙烯酸酯等。所述的(甲基)丙烯酸酯类的具体例，例如可举出：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸7-氨基-3,7-二甲基辛基酯异冰片基氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、异冰片基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸乙基二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸二环戊二烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺四氯苯基酯、(甲基)丙烯

酸 2-四氯苯氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸四氢呋喃酯、(甲基)丙烯酸四溴苯基酯、(甲基)丙烯酸 2-四氯苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-三氯苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸三溴苯基酯、(甲基)丙烯酸 2-三溴苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙基酯、(甲基)丙烯酸 4-羟丙基酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸五氯苯基酯、(甲基)丙烯酸五溴苯基酯、单(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、单(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、(甲基)丙烯酸原冰片基酯、(甲基)丙烯酸甲基三乙二甘醇酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯、(甲基)丙烯酸 β -(3,4-环氧基环己基)酯等。

10 优选的丙烯酰胺类，可举出(甲基)丙烯酰基吗福啉、异丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、第三辛基(甲基)丙烯酰胺、二丙酮(甲基)丙烯酰胺、乙烯基己内酰胺，所述 N-己烯基化合物，可举出 N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基呋唑。

15 优选的苯乙烯类，例如可举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、羟基苯乙烯、氯甲基苯乙烯，所述乙烯基醚类，例如可举出：甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、羟乙基乙烯基醚、羟丁基乙烯基醚、九氟丁基乙基乙烯基醚。

优选的乙烯基酯类，可举出醋酸乙烯酯、丙酸乙烯基酯、月桂酸乙烯基酯。

20 优选的卤化烯烃类，可举出偏二氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、偏二氯乙烯。

优选的二烯类，可举出丁二烯、异戊二烯。

可使用单独一种或组合使用二种以上不含有水解性甲硅基的所述单官能性单体。

25 另外，不含上述水解性甲硅基的聚合性不饱和单体中，由于不含酰胺结构或胺结构，所以不会致使热固化性降低，而且因为不含芳香族环，所以耐光性方面也很良好，因此，优选使用(甲基)丙烯酸烷基酯。

所述(甲基)丙烯酸烷基酯，例如可举出有：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)

丙烯酸异原冰片基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸原冰片基酯、(甲基)丙烯酸甲基三乙二醇酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙基酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯、(甲基)丙烯酸 β -(3,4-环氧基环己基)酯等。

所述单官能性单体可商购获得,例如可举出 Allonix M-101、M-102、M-111、M-113、M-117、M-152、TO-1210(以上,东西合成(股)制造)、(LAYARAD T-110S、R-564、R-128H(以上,日本化药(股))、Biskote 192、Biskote 220、Biskote 2311HP、Biskote 2000、Biskote 2100、Biskote 2150、Biskote 8F、Biskote 17F(以上,大阪有机化学工业(股)制造)等。

所述乙烯基系单体及具有水解性甲硅基的聚合性不饱和单体的共聚合方法可采用公知的方法。

例如在已组合偶氮化合物、过氧化物、氧化剂/还原剂的还原氧化聚合引发剂等的热自由基聚合引发剂的共存下,通过在有机溶剂中或无溶剂加热搅拌下使其共聚合。

在此,也可使用水替代有机溶剂,此时在乳化聚合之际,在所添加的公知的表面活性剂的共存下聚合。

具有水解性甲硅基的聚合性不饱和单体及乙烯基单体的反应比率虽然并未予特别限定,但例如以具有水解性甲硅基的聚合性不饱和单体的聚合度为 t ,以乙烯基系单体的聚合度为 u 时,则优选 $t/(t+u)$ 设为 $0.001\sim 1.000$ 的范围的值。 $t/(t+u)$ 的值若在此范围之外时,则所得的固化物的耐旋光性或耐药品性有降低的倾向。因此,优选将 $t/(t+u)$ 设成 $0.01\sim 0.500$ 的范围内的值。

此外,也优选使用光分解的聚合引发剂替代热自由基聚合引发剂,可制出与采用热自由基聚合引发剂而得的共聚物同等的共聚物。

所述水解性甲硅基的乙烯基聚合物的优选制造方法是在热自由基聚合引发剂的共存下于有机溶剂中实施聚合的方法(溶液聚合法)。

此时，所述有机溶剂使用在1个大气压下的沸点为30℃至250℃范围的有机溶剂，优选使用沸点为50℃至200℃范围的有机溶剂。所述有机溶剂，可举出：二丁基醚、四氢呋喃、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、1,3-二恶烷等醚类；丙酮、甲乙基酮、甲异丁基酮。环己酮等酮类；醋酸乙酯、醋酸丁酯、醋酸戊酯、 γ -丁丙酯等酯类；甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、卡必醇等醇类；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类；环己烷、正己烷、石油醚等烃类；二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类；四氯化碳、二氯甲烷等的卤化烃类，其中优选的有机溶剂是醇类、酮类。

10 为了确保水解性甲硅基的稳定性，优选含水量较低的所述有机溶剂。例如含水量在1重量%以下，优选为0.1重量%以下。

只要溶液中的聚合物的固体成分浓度能使反应均匀且顺畅的进行即可，对其没有特别的限制。但通常固体成分浓度为10～80重量%，优选为20～60重量%。

15

(第二制造方法)

第二制造方法，是通过使具有反应性有机基团的乙烯基系聚合物及具有水解性甲硅基的化合物进行化学反应，制造含有水解性甲硅基的乙烯基系聚合物的方法。此时，所述具有水解性甲硅基的化合物可使用事先水解或再予缩合的物质。

20 如此，通过化学反应导入水解性甲硅基的情形，可采用公知的方法，例如可采用：

1) 在过渡金属催化剂的存在下，使三烷氧基硅烷对具有不饱和双键的聚合物加成的氢化甲硅化反应；

25 2) 对含有环氧基的聚合物，使具有巯基或氨基的烷氧基硅烷类进行加成反应的方法，

3) 对具有羟基的聚合物，使具有异氰酸酯基的烷氧基硅烷反应，通过胺酯键结合的硅基化的方法等。

用第一及第二制造方法制造的含有水解性甲硅基的乙烯基系聚合物

的配合方法，通常以在(A)成分的水解性硅烷化合物中直接混入的方法进行。

然而，对含有水解性甲硅基的乙烯基系聚合物，优选混合(A)成分后，在同一容器中实施水解性硅烷的水解及缩合。所制备的成分(A)及成分(D)各自通过硅氧烷键结合获得共聚的聚合物，并且没有相分离。因此，不仅使正型辐射敏感性组合物的制备更容易，而且所得的固化膜的透明性也得以提高。

②乙烯基聚合物的添加量

其次，说明第一实施形态使用的乙烯基系聚合物的添加量(含有比率)。相关的乙烯基系聚合物的添加量虽是未予特别限制，但相对于(A)成分100重量份，设定乙烯基系聚合物的添加量为1～80重量份的范围。乙烯基系聚合物的添加量若未满足1重量份，则耐龟裂性与单独使用(A)成分时并无相当的差异。另一方面，乙烯基系聚合物的添加量若超过80重量份，则正型辐射敏感性组合物的固化物的耐热性有降低的倾向。

因此，从耐龟裂性及耐热性之间的良好平衡的角度出发，相对于(A)成分100重量份，优选乙烯基系聚合物的添加量为5～60重量份，更优选10～40重量份。

③重均分子量

乙烯基系聚合物的重均分子量并未予特别限制，但例如以在1,000～100,000的范围内的值为宜。乙烯基系聚合物的重均分子量若未满足1,000时，则柔软性有降低的倾向，另一方面，若重均分子量超过100,000时，则有固化膜的透明性缺乏的倾向，及对显影液的溶解度降低的倾向。

因此，从柔软性及透明性的良好平衡的观点出发，优选乙烯基系聚合物的重均分子量为3,000～50,000的范围，更优选5,000～30,000的范围。

[有机溶剂]

本发明通常将上述(A)~(C)成分及视必要时(D)成分溶解于有机溶剂内使用为宜。通过使用有机溶剂,可提高正型辐射敏感性组合物的
5 储存稳定性,同时可得适当的粘度,故可形成均匀厚度的涂膜。

(1)有机溶剂的种类

至于有机溶剂的种类,在不损及本发明的目的、功效的范围下可予选择,但通常为具有在大气压下的沸点 $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 的范围内的值的
10 有机化合物,以使各构成成分均匀溶解的有机化合物为宜。

因此,可举出由醚系有机溶剂、酯系有机溶剂、酮系有机溶剂、芳香族烃系有机溶剂、醇系有机溶剂组成的组中选出的至少一种化合物,更宜为可举出醇类及酮类。

理由是,通过使用所述有机溶剂,可使正型辐射敏感性组合物的储
15 存稳定性提高。

优选的有机溶剂,可举出丙二醇单甲醚、乳酸乙酯、甲异丁基酮、甲戊基酮、甲苯、二甲苯、及甲醇组成的组中选出的至少一种化合物。

(2)有机溶剂的添加量

20 将正型辐射敏感性组合物的总量设成100重量%时,有机溶剂的添加量优选为 $10 \sim 99$ 重量%的范围。

相关的有机溶剂的添加量若未满足10重量%时,则正型辐射敏感性组合物的粘度调整困难;另一方面,有机溶剂的添加量若超过99重量%时,则有难以形成具有足够的厚度的固化组合物的情形。

25

[反应性稀释剂]

本发明的正型辐射敏感性组合物,视必要时亦可含有反应性稀释剂。通过含有反应性稀释剂,既可降低涂膜的固化收缩,又可控制机械强度。

在采用自由基聚合性的反应性稀释剂的条件下，再通过添加自由基发生剂，可调整光反应性；在采用阳离子聚合性的反应性稀释剂的条件下，对光反应性或机械特性亦可予调整。

5 (1) 反应性稀释剂的种类

所述反应性稀释剂的种类，以配合阳离子聚合性单体及乙烯型不饱和单体或其任一单体为宜。

在此，反应性稀释剂的阳离子聚合性单体被定义为在光酸发生剂的存在下，通过光照射引起聚合反应或交联反应的有机化合物。因此，例如可举出环氧化合物、氮杂环丁烷化合物、氧杂戊烷化合物、环状缩乙
10 醛化合物、环状内酯化合物、硫化乙烯化合物、硫杂环丁烷化合物、乙烯基醚化合物、环氧化合物及内酯的反应生成物的螺正酯化合物、乙烯型不饱和化合物、环状醚化合物、环状硫代醚化合物、乙烯基化合物等。所述的阳离子聚合性单体，可单独使用一种，或亦可组合二种以上
15 使用。

所述乙烯型不饱和单体，若为分子中具有乙烯型不饱和键的化合物时，则并未予特别限制，但例如以一分子中具有一个乙烯型不饱和键的单官能单体，或一分子中具有二个以上的乙烯型不饱和键的多官能单体为宜。

20

(2) 反应性稀释剂的添加量

反应性稀释剂的含量虽未予特别限制，但相对于(A)成分 100 重量份(换算成完全水解缩合物)，反应性稀释剂的添加量通常为 0.1 ~ 100 重量份，优选为 0.5 ~ 80 重量份，更优选为 1 ~ 50 重量份
25 的范围内。

[无机粒子]

本发明的正型辐射敏感性组合物，视必要时可含无机粒子，以降低涂膜的固化收缩，或可使形成的固化组合物的机械特性或耐热性提

高。

(1)无机粒子的种类

至于本发明可使用的无机粒子，可举出二氧化硅、碱金属氧化物、碱土类氧化物、及Ti、Zr、Al、B、Sn、P等氧化物。

- 5 优选无机粒子的平均粒径为 $0.001 \sim 20 \mu\text{m}$ ，但从形成的固化膜的透明性的观点出发，优选平均粒径为 $0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 的值，更优选 $0.001 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 的值。

- 选择无机粒子至使无机粒子的折射率(温度 25°C 、Na-D线，以下相同)与正型辐射敏感性组合物的折射率间的差为 $0.02(-)$ 以下。通过将折射率差设成此值，可较提高固化膜的透明性。

另外，优选无机粒子的比表面积为 $0.1 \sim 3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 的范围内，更优选为 $10 \sim 1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 的范围内。

- 此外，无机粒子的形状虽亦未予特别限定，但以由球状、中空状、多孔质状、棒状、板状、纤维状或不定形状组成的组中选出的至少一种形状为宜。从分散性良好的观点出发，优选使用球状的二氧化硅粒子。

无机粒子也可采用二氧化硅粒子的分散液。因此，从获得较高的透明性的观点出发，优选使用胶态二氧化硅。

(2)无机粒子的添加量

- 20 无机粒子的含量，虽然并未予特别限制，但是，例如，相对于(A)成分100重量份(换算完全水解缩合物)，无机粒子的添加量通常为 $10 \sim 250$ 重量份，优选为 $20 \sim 200$ 重量份，更优选为 $30 \sim 150$ 重量份。

- 25 本发明的正型辐射敏感性组合物内，在不损及本发明的目的或功效的范围，除上述的构成成分以外，优选可添加(D)成分以外的高分子树脂，例如环氧树脂、丙烯酸酯系树脂、聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚胺酯树脂、聚丁二烯树脂、聚氯平树脂、聚醚树脂、聚酯树脂、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、石油树脂、二甲苯树脂、酮树脂、纤维素树脂、氟碳系聚合物、硅氧系聚合物。

关于其它的添加剂，包括聚合抑制剂；聚合引发助剂；均化剂；湿濡性改良剂；表面活性剂；增塑剂；紫外线吸收剂；抗氧化剂；抗静电剂；硅烷偶合剂等。

[图形形成方法]

- 5 采用本发明的正型辐射敏感性组合物并形成图形的方法，首先涂布本发明的正型辐射敏感性组合物于基板上，通过加热使其半固化，在使图形曝光后，进行加速中和反应的曝光后烘烤，用显影液去除曝光部分。

以下举出具体的例子并予说明。

10

①基板的准备

首先，准备具有平坦表面的基板。至于此基板的种类，虽然没有特别限制，然而，例如可采用硅基板或玻璃基板等。

15

②涂膜的形成

将正型辐射敏感性组合物涂布于基板上，干燥或加热并形成涂膜。

- 在此，至于正型辐射敏感性组合物的涂布方法，可采用旋涂法、浸涂法、喷涂法、棒涂法、辊涂法、帘幕涂布法、照相凹版印刷法、网版印刷法、或喷墨法等方法。其中为了获得均匀厚度的涂膜，优选采用旋涂法。
- 20

此外，为获得适当的对应正型辐射敏感性组合物的流变学特性的涂布方法，视必要时，可配合多种均化剂、触变剂、填充剂、有机溶剂、表面活性剂等。

- 由正型辐射敏感性组合物而成的涂膜，在涂布后，优选在 50 ~ 200 °C 进行预烘烤。为使涂膜在显影液中溶解，并且处于较佳的没有指触现象的半固化状态，优选在 50 ~ 150 °C 的范围预烘烤。
- 25

③放射线照射

在涂膜的上面，依指定的图形，例如由具有指定的线图形的光学光

罩进行放射线的照射。

至于依指定的图形进行放射线的照射的方法，不限于采用由放射线的透过部及非透过部而成的光学光罩的方法，例如可举出下示的 a ~ c 的方法。

5 a . 依已利用与液晶显示装置相同的原理的指定图形，利用电气光学的形成由放射线穿透领域及放射线不穿透领域而成的光罩成像手段的方法。

 b . 采用由捆扎多数的光纤成束而成的导光组件，对应于此导光组件的指定的图形的光纤并照射放射线的方法。

10 c . 使由雷射光或透镜、镜等聚光性光学系统而得的集束性放射线扫描并照射至放射线固化性组合物的方法。

 对放射线的照射量，虽亦无特别限制，但以照射波长 200 ~ 390 nm，照度 1 ~ 500 mW / cm² 的放射线至使照射量成 10 ~ 5000 mJ / cm² 并予曝光为宜。

15 在此，至于经予照射的放射线的种类，虽可采用可见光、紫外线、红外线、X 射线等，但优选紫外线。因此，宜为采用例如高压水银灯、低压水银灯、卤化金属灯、激发子灯等作为放射线(紫外线)的照射装置。

 通过照射放射线，仅在正型辐射敏感性组合物经照射的位置，由
20 (B) 成分发生酸与涂膜中的(C) 成分发生中和反应。

④加热反应

 其次，曝光后为使促进曝光部分的中和反应，优选进行加热处理。其加热条件是依正型辐射敏感性组合物的配合组成添加剂的种类等而变化，但通常在 30 ~ 200 °C，优选为 50 ~ 150 °C。
25

⑤显影

 对如此依指定的图案进行图形曝光，并使选择性的固化的薄膜，利用固化部分及未固化部分的溶解性的差异，可进行显影处理。因此，图

形曝光后，去除未固化部分，同时保存固化部分，结果可形成正型图形。

在此，至于显影液，可使用有机溶剂、或氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨、乙基胺、正丙基胺、二乙基胺、二正丙基胺、三乙基胺、甲基二乙基胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、胆碱、吡咯、衣氢吡啶、1,8-二氮杂环[5.4.0]-7-十一烷、1,5-二氮杂[4.3.0]-5-壬烷等碱类而成的碱性水溶液等。

使用碱性水溶液时，其浓度通常为0.05~25重量%，优选为0.1~3.0重量%的范围内的值。

用作显影液时，在此种碱性水溶液内，优选适量添加乙醇等的水溶性有机溶剂或表面活性剂等。

显影时间是通常30~600秒，显影方法可采用浸液法、沾浸法、淋洒显影法等公知的方法。

采用有机溶剂为显影液时，通过保持原状予以风干。采用碱性水溶液时，进行流水清洗例如30~90秒，通过压缩空气或压缩氮气等风干，去除表面上的水分，可使图形状被膜形成。

⑥显影后的加热处理

其次，为更使图形部固化，通过热板或烘箱等的加热装置，例如在30~400℃的温度加热处理5~60分钟，可形成固化的涂膜。

如此使已构成正型辐射敏感性组合物的清漆通过碱化合物促进缩合，通过放射线照射，以图形曝光处理生成的酸，仅中和放射线照射部，可得具有优越的图形精度的正型固化物。

本发明的正型辐射敏感性组合物，是有效地用于光波导路、绝缘膜、保护膜等。

[光波导路的形成方法]

使用本发明的正型辐射敏感性组合物(光波导路形成用组合物)并形

成的光波导路的形成方法，主要由下部包覆层形成步骤、芯部分形成步骤与上部包覆层形成步骤所构成。

且在以下的说明，于下部包覆层、芯部分及上部包覆层内各自使用光波导路形成用组合物，但例如仅芯部分也可采用光波导路形成用组合物。在该情形下，对其下部包覆层或上部包覆层，以使用公知的光波导路材料，例如石英玻璃等为宜。

为将光波导路形成用组合物的流变学特性作成适于实际的涂布手段，必要时，优选配合各种均化剂、触变剂、填充剂、有机溶剂、表面活性剂等。

10 芯部分、下部包覆层及上部包覆层是以与上述的图形形成方法相同的步骤形成的。

[光波导路的结构]

参照附图，说明本发明的光波导路的构成例。

15 首先，附图 1 所示的光波导路 10，对纸面垂直方向(光的波导方向)成长的基板 12 及于此基板 12 上依序层合的下部层合层 13、芯部 15 与上部包覆层 17 所形成的。

因此，在光的波导方向不使波导的光由侧部泄漏的条件下，使芯部 15 横截面方向的宽度比对应的上部包覆层 17 及下部包覆层 13 的宽度窄，在芯部 15 的侧部上围绕上部包覆层 17。亦即芯部 15 为全部被埋设于下部包覆层 13 及上部包覆层 17 的层压体中的状态。

另外，图 1 所示的例子中只设置了一个芯部 15，但也可以平行设置多个芯部 15。

图 1 所示的光波导路的例子中，上部包覆层 17 是围绕芯部 15 的侧部的结构，但也可以如图 2 所示，芯部 15 是半圆柱状，下部包覆层 13 围绕在芯部 15 的周围，并且虽然没有图示，也可以是芯部 15 仅一侧的侧部被上部包覆层 17 围绕，而另一侧的侧部被下部包覆层 13 围绕的光波导路结构。

另外，为了更有效地进行光波导，如图 2 所示，优选在芯部 15 的

上方设置一体的突脊部 1 8。对突脊部分 1 8 的形态没有特别限制，但例如优选截面形状为梯形。

对以上构成的光波导路 1 0、下部包覆层 1 3、上部包覆层 1 7 及芯部分 1 5 的厚度虽然各自未予特别限制，但例如以下部包覆层 13 的厚度设为 3 ~ 5 0 μm 的范围内的值，以芯部分 1 5 的厚度设为 3 ~ 2 0 μm 的范围内的值，以上部包覆层 1 7 的厚度设为 ~ 5 0 μm 的范围内的值为宜。

对光的波导方向的截面横方向的芯部分 1 5 的宽度，虽亦无特别限制，但以设为 1 ~ 5 0 μm 的范围内的值为宜。

10 对光波导路 1 0，虽有将芯部分 1 5 的折射率的值较下部包覆层 1 3 及上部包覆层 1 7 的折射率加大的必要，但为获得较优越的波导特性，对波长 1 3 0 0 ~ 1 6 0 0 nm 的光，以将芯部分 1 5 的折射率设成 1 . 4 5 0 ~ 1 . 6 5 0 的范围内的值，同时将下部包覆层 1 3 及上部包覆层 1 7 的折射率设成 1 . 4 0 0 ~ 1 . 6 4 8 的范围内的值为
15 宜。

因此，对芯部分 1 5 的折射率，考虑上下的包覆层 1 3、1 7 的折射率的值予以决定为宜，以设成较上下的包覆层 1 3、1 7 的折射率的值大 0 . 0 0 2 ~ 0 . 5 的值为较宜。

本发明的光波导路通过适当的变更光波导路形成用组合物的水解性
20 硅烷化合物的种类，或添加水解性钛化合物，掺杂稀土类元素而有可容易变更的特征。

[实施例]

以下说明本发明的实施例，但本发明并非受此等实施例的记载所限定。
25 实施例，各成分的配合量如果没有特别指出，则意指重量份。

[辐射敏感性组合物的制备]

(1) 聚硅氧烷溶液 1

在装有搅拌机的容器内，加入甲基三甲氧基硅烷(304.42 g、2.23 摩尔)及苯基三甲氧基硅烷(230.33 g、1.16 摩尔)、丙二醇单甲基醚(150 g)、及Al 催化剂(0.28、0.005 重量%)后，浸于60℃的油浴中，搅拌15分钟，到容器内温到达60℃后，添加定量的导电系数 $8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的离子交换水(244.15 g、13.56 摩尔)。保持原状搅拌5小时，进行甲基三甲氧基硅烷及苯基三甲氧基硅烷的水解。其次添加乙酰基丙酮(30 g、0.30 摩尔)，其后，利用蒸发器去除由水解生成的甲醇。最后可得含有固体成分浓度为65重量%的聚硅氧烷的丙二醇单甲醚溶液。以此为“聚硅氧烷溶液”。

(2) 聚硅氧烷溶液 2

在装有搅拌机的容器内，加入甲基丙烯酸甲酯(375 g、3.74 摩尔)、丙烯酸(2-羟丙酯(75 g、0.64 摩尔)、甲基丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷(50 g、0.20 摩尔)、丙二醇单甲基醚(1250 g)、及2,2'-偶氮双-(2,4-二甲基戊腈)(35 g、0.14 摩尔)后，以氮气置换体系内气体。其后设定反应容器内温度成70℃，并搅拌6小时。最后得到固体成分浓度为28重量%且含有丙烯酸酯聚合物的丙二醇单甲醚溶液溶液。以此为“丙烯酸酯系溶液”。

在装有搅拌机的容器内，加入丙烯酸酯系溶液1(133.93 g)、甲基三甲氧基硅烷(85.62 g、0.62 摩尔)、二甲基二甲氧基硅烷(45.60 g、0.38 摩尔)、苯基三甲氧基硅烷(64.78 g、0.33 摩尔)、丙二醇单甲基醚(11.27 g)及Al 催化剂(0.1 g、0.005 重量%)后，浸于60℃的油浴，搅拌15分钟，到容器内温到达60℃后，加入定量的导电系数 $8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的离子交换水(81.67 g、4.52 摩尔)。保持原状搅拌5小时。进行甲基三甲氧基硅烷及苯基三甲氧基硅烷的水解。其次添加乙酰基丙酮(15 g、0.15 摩尔)，其后，利用蒸发器去除由水解生成的甲醇，最后利用蒸发器，去除由水解而生成的甲醇最后可得含有固体成分65

重量%的聚硅氧烷的丙二醇单甲醚以下称作“聚硅氧烷溶液2”。

(3) 聚硅氧烷溶液3

在装有搅拌机的容器内，加入苯基三甲氧基硅烷(414.59 g、2.09 摩尔)及四乙氧基硅烷(103.99 g、0.50 摩尔)、丙二醇单甲基醚(225 g)及A1 催化剂(0.2 g、0.005 重量%)后，浸于60℃的油浴内，搅拌15分钟，到容器内温到达60℃后，加入定量的导电系数 $8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的离子交换水(186.36 g、10.36 摩尔)。保持原状搅拌5小时。进行甲基三甲氧基硅烷及苯基三甲氧基硅烷的水解。其次添加乙酰基丙酮(30 g、0.30 摩尔)，其后利用蒸发器去除由水解生成的甲醇，最后利用蒸发器，去除由水解而生成的甲醇。最后可得含有固体成分65重量%的聚硅氧烷的丙二醇单甲醚溶液，以此为“聚硅氧烷溶液3”。

(4) 聚硅氧烷溶液4

在装有搅拌机的容器内，加入苯乙烯单体(525 g、5.04 摩尔)及丙烯酸2-羟乙酯(150 g、1.30 摩尔)、甲基丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷(75 g、0.30 摩尔)、丙二醇单甲醚(750 g)、2, 2'-偶氮双-(2-甲基丙腈)(22.5 g、0.13 摩尔)后，以氮气置换体系内气体。其后，将反应容器内温度设定成80℃，搅拌6小时。最后制备固体成分48重量%的含有丙烯酸酯系聚合物的丙二醇单甲醚溶液。以此为“丙烯酸酯系聚合物溶液2”。

在装有搅拌机的容器内，加入丙烯酸酯系聚合物溶液2(375 g)、甲基三甲氧基硅烷(80.98 g、0.59 摩尔)、苯基三甲氧基硅烷(123.00 g、0.62 摩尔)、丙二醇单甲醚(105.00 g)、及A1 催化剂(0.07 g、0.005 重量%)后，浸于60℃的油浴内，搅拌15分钟。到容器内温到达60℃后，加入定量的导电系数 $8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的离子交换水(81.67 g、4.52 摩尔)。保持原状搅拌5小时。进行甲基三甲氧基硅烷及苯基三甲氧基硅烷的水解。其次添加乙酰基丙酮(15 g、0.15 摩尔)，其后利用蒸发器去除由水解

生成的甲醇，最后利用蒸发器，去除由水解而生成的甲醇。最后可得含有固体成分 65 重量%的聚硅氧烷的丙二醇单甲醚溶液，以此为“聚硅氧烷溶液 4”。

5 [光波导路形成用组合物的制备]

(1) 光波导路形成用正型辐射敏感性组合物 A (芯材) 的制备

以固体成分换算，对 100 重量份上述的聚硅氧烷溶液 1 各自添加光酸发生剂((4,7-二丁氧基-1-次萘基)二甲基砒、三氟甲烷磺酸酯) 0.1 重量份、碱性化合物(由氢氧化四甲基铵及醋酸而成的化合物) 0.025 重量%、硅氧系表面活性剂的 SH28PA (东丽 Don
10 Corning Silicone(股)制造) 0.05 重量份，通过均匀混合，可得正型辐射敏感性组合物 A。

(2) 光波导路形成用正型辐射敏感性组合物 B (包覆材) 的制备

15 对上述的聚硅氧烷溶液 2 (固形分) 100 重量份，分别添加光酸发生剂((4,7-二丁氧基-1-次萘基)二甲基砒、三氟甲烷磺酸盐) 0.1 重量份、碱性化合物(由氢氧化四甲基铵及醋酸而成的化合物) 0.025 重量份、硅氧系表面活性剂的 SH28PA (东丽 Dow Corning
Silicone(股)制造) 0.05 重量份，通过均匀混合，可得正型辐射敏
20 感性组合物 B。

(3) 光波导路形成用正型辐射敏感性组合物 C (芯材) 的制备

以固体成分换算，对 100 重量份上述的聚硅氧烷溶液 3 各自添加光酸发生剂((4,7-二丁氧基-1-次萘基)二甲基砒、三氟甲烷磺酸盐) 0.1 重量份、碱性化合物(由氢氧化四甲基铵及醋酸而成的化合物) 0.025 重量份、硅氧系表面活性剂的 SH28PA (东丽 Dow
25 Corning Silicone(股)制造) 0.05 重量份，通过均匀混合，可得正型辐射敏感性组合物 C。

(4)光波导路形成用正型辐射敏感性组合物A(包覆材)的制备

对上述的聚硅氧烷溶液4(固形分)100重量份,分别添加光酸发生剂((4,7-二丁氧基-1-次萘基)二甲基砷、三氟甲烷磺酸盐)0.1重量份、碱性化合物(由氢氧化四甲基铵及醋酸而成的化合物)0.025重量份、硅氧系表面活性剂的SH28PA(东丽Dow Corning Silicone(股)制造)0.05重量份,通过均匀混合,可得正型辐射敏感性组合物D。

[实施例1]

10 以旋涂器涂布光波导路形成用组合物B于硅基板的表面上,使在80℃干燥10分钟后,在200℃以1小时的条件进行加热,形成厚度10μm的下部包覆层。此下部包覆层在波长1550nm的光的折射率为1.4628。

其次以旋涂器涂布光波导路形成用组合物A于下部包覆层上,使在15 80℃干燥3分钟后,采用已刻有宽度4~20μm的光波导路图形的光罩,通过照射波长365nm、照度200mW/cm²的紫外线5秒钟,进行曝光。其次对已照射放射线的涂膜进行100℃2分钟加热。其后,将此基板浸入于由1.8重量%氢氧化四甲基铵水溶液(TMAH)而成的显影液内并使曝光部溶解。其后,在200℃1小时20 的条件进行加热,形成厚度7μm的芯部分。于所得的芯部分的波长1550nm的光的折射率为1.4685。

再者,以旋涂器涂布光波导路形成用组合物B于具有此芯部分的下部包覆层的上面,使在80℃干燥10分钟后,以在200℃1小时的条件进行加热,形成厚度15μm的上部包覆层,从而形成光波导路。25 所形成的上部包覆层在波长1550nm的光折射率为1.4628。

对如此而得的光波导路,使波长1300nm及1550nm的光由波导路的一端入射时,通过光量计的功率表测定由他端射出的光量。结果光波导路的损失各自为0.3、0.7dB/cm以下的值。

[实施例 2]

以旋涂器涂布光波导路形成用组合物 D 于硅基板的表面上，使在 80℃干燥 10 分钟后，在 200℃以 1 小时的条件进行加热，形成厚度 10 μm 的下部包覆层。此下部包覆层在波长 1550 nm 的光折射率为 1.5236。

其次以旋涂器涂布光波导路形成用组合物 C 于下部包覆层上，使在 80℃干燥 1 分钟后，采用已刻有宽度 4~20 μm 的波导路图形的光罩，通过照射波长 365 nm、照度 220 mW/cm² 的紫外线 5 秒钟，进行曝光。其次对已照射放射线的涂膜进行 100℃ 2 分钟加热。其后将此基板浸入于由 1.8 重量%氢氧化四甲基铵水溶液 (TMAH) 而成的显影液内并使曝光部溶解。其后，在 200℃1 小时的条件进行加热，形成厚度 7 μm 的芯部分。于所得的芯部分的波长 1550 nm 的光折射率为 1.5285。

再者，以旋涂器涂布光波导路形成用组合物 D 在具有此芯部分的下部包覆层的上面，使在 80℃干燥 10 分钟后，以在 200℃1 小时的条件进行加热，形成厚度 15 μm 的上部包覆层。从而形成光波导路，所形成的上部包覆层在波长 1550 nm 的光折射率为 1.4628。

对如此而得的光波导路，使波长 1300 nm 及 1550 nm 的光由波导路的一端入射时，通过光量计的功率表测定由他端射出的光量。结果光波导路损失各自为 0.3、0.4 dB/cm 以下的值。

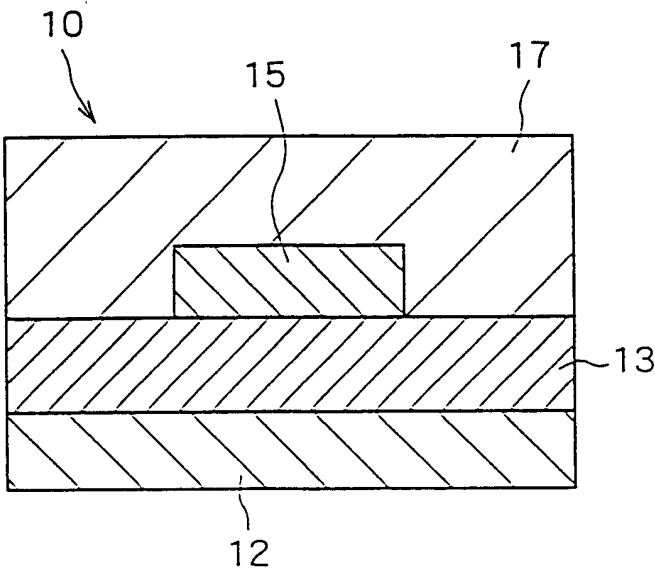


图 1

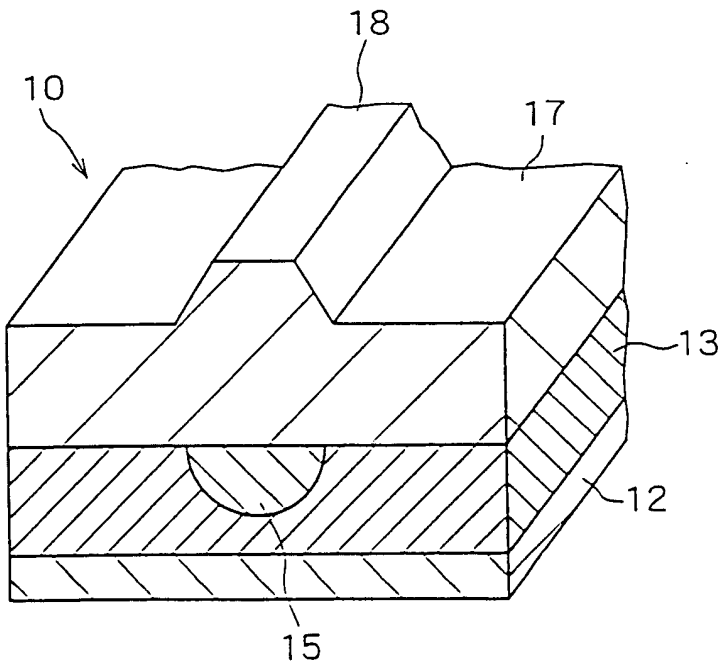


图 2