(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
2015 年 6 月 18 日(18.06.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/087972 A1

(51) 国際特許分類:
*H01L 21/312* (2006.01) *H01L 21/336* (2006.01)
*C08G 77/20* (2006.01) *H01L 21/768* (2006.01)
*H01L 21/288* (2006.01) *H01L 29/786* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/082842

(22) 国際出願日: 2014 年 12 月 11 日(11.12.2014)

(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 2013-258151 2013 年 12 月 13 日(13.12.2013) JP

(71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目７番地１ Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大森 健太郎(OHMORI, Kentaro); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６ 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 長澤 偉大(NAGASAWA, Takehiro); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６ 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 江原 和也(EBARA, Kazuya); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６ 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所(HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台３丁目２番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

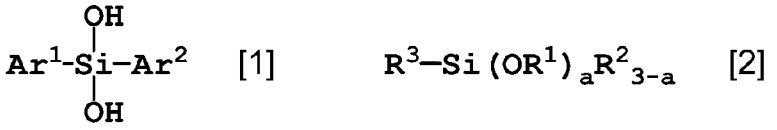
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,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

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: POLYMERIZABLE COMPOSITION CONTAINING REACTIVE SILICONE COMPOUND, AND INSULATING FILM

(54) 発明の名称 : 反応性シリコーン化合物を含む重合性組成物及び絶縁膜



$$Ar^1\text{-}Si(OH)_2\text{-}Ar^2 \quad [1] \qquad R^3\text{-}Si(OR^1)_aR^2{}_{3-a} \quad [2]$$

(57) **Abstract**: [Problem] To provide a polymerizable composition capable of forming a film exhibiting excellent insulation performance through an application process without performing a heating treatment in excess of 250°C. [Solution] An insulating film-forming polymerizable composition containing: (a) 100 mass parts of a reactive silicone compound obtained by polycondensing a diaryl silicic acid compound represented by formula [1] and an alkoxysilicon compound represented by formula [2] in the presence of an acid or a base so that the molar ratio between the OH group of the diaryl silicic acid compound and the $OR^1$ group of the alkoxysilicon compound is 0.70-1.4; (b) 0.1-10 [parts by mass of a polymerization initiator; and (c) 30-3000 parts by mass of an organic solvent. (In the formulae: $Ar^1$ and $Ar^2$ independently represent a phenyl group optionally substituted by an alkyl group; $^1$ represents a methyl group or an ethyl group; $R^2$ represents a methyl group, an ethyl group, or a vinyl phenyl group; $R^3$ represents a vinyl group, or a phenyl group, a naphthyl group, or an alkyl group having at least one group having a polymerizable double bond; and a represents 2 or 3).

(57) 要約: 【課題】２５０℃超の熱処理を行なうことなく塗布プロセスにて絶縁性に優れた膜を形成可能な重合性組成物を提供すること。 【解決手段】（ａ）式［１］で表されるジアリールケイ酸化合物と式［２］で表されるアルコキシケイ素化合物とを、酸又は塩基の存在下、該ジアリールケイ酸化合物のＯＨ基／該アルコキシケイ素化合物のＯＲ$^1$基＝０．７０～１．４（モル比）で重縮合して得られる反応性シリコーン化合物１００質量部、（ｂ）重合開始剤０．１～１０質量部、及び（ｃ）有機溶媒３０～３，０００質量部を含む、絶縁膜形成用重合性組成物。（式中、Ａｒ$^1$及びＡｒ$^2$はそれぞれ独立してアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表し、Ｒ$^1$はメチル基又はエチル基を表し、Ｒ$^2$はメチル基、エチル基又はビニルフェニル基を表し、Ｒ$^3$はビニル基、又は重合性二重結合を有する基を少なくとも１つ有するアルキル基、フェニル基もしくはナフチル基を表し、ａは２又は３を表す。）

WO 2015/087972 A1

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# 反応性シリコーン化合物を含む重合性組成物及び絶縁膜

## 技術分野

[0001] 本発明は、反応性シリコーン化合物を含む絶縁膜形成用の重合性組成物、該組成物から得られる絶縁膜、及び絶縁膜形成のための該組成物の使用に関する。

## 背景技術

[0002] 薄膜トランジスタ（以下、「ＴＦＴ」と記す。）型液晶表示素子、磁気ヘッド素子、集積回路素子、固体撮像素子等の電子部品には、一般に層状に配置される配線の間を絶縁するために層間絶縁膜が設けられている。特にＴＦＴの分野においては、低温下で、かつ印刷法等の簡便な方法により半導体層を形成する技術が盛んに検討されており、ＴＦＴをフレキシブルディスプレイ等へ展開できる可能性が高まってきている。

[0003] このような状況から、簡便な塗布プロセスによって形成可能な絶縁膜が求められている。例えば、有機材料であるポリイミドを塗布型絶縁膜として用いることが検討されている（特許文献１）。また、シルセスキオキサン化合物を絶縁膜に用いることも検討されている（特許文献２）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００７－１５８１４７号公報

特許文献2：特開２０１２－００９７９６号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0005] これまで提案された塗布プロセスにて膜形成可能な前述の材料を用いた絶縁膜では、ＣＶＤ成膜による無機膜に比べて絶縁性が劣り、絶縁耐圧が高い絶縁膜材料は得られていない。

また、ポリイミドは有機材料の中では高い絶縁性を示すものの、絶縁耐圧は３ＭＶ／ｃｍに過ぎない。さらに一般に３００℃以上での硬化を必要とするため、樹脂フィルムなどを基材とする素子等の絶縁膜への適用は困難であった。

[0006] 本発明の目的は、２５０℃を超える熱処理を行なうことなく塗布プロセスにて絶縁性に優れる絶縁膜を形成することができる重合性組成物を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記の課題を解決するべく鋭意検討した結果、特定のジアリールケイ酸化合物とアルコキシケイ素化合物とを、特定の配合比で重縮合することにより得られる反応性シリコーン化合物を含む重合性組成物が、簡便な塗布プロセスにより極めて高い絶縁耐圧を示すとともにリーク電流が極めて低い硬化膜を形成し得ることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] すなわち、本発明は、第１観点として、

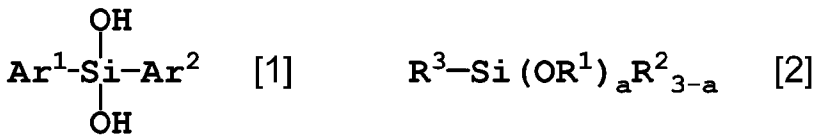
（ａ）下記式［１］で表されるジアリールケイ酸化合物と下記式［２］で表されるアルコキシケイ素化合物とを、酸又は塩基の存在下、該ジアリールケイ酸化合物のＯＨ基と該アルコキシケイ素化合物のＯＲ$^{1}$基とのモル比が［ＯＨ］／［ＯＲ$^{1}$］＝０．７０～１．４となる割合で重縮合して得られる反応性シリコーン化合物１００質量部、

（ｂ）重合開始剤０．１～１０質量部、及び

（ｃ）有機溶媒３０～３，０００質量部

を含む、絶縁膜形成用重合性組成物に関する。

[化1]



[1] [2]

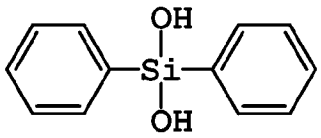
（式中、Ａｒ$^{1}$及びＡｒ$^{2}$はそれぞれ独立して、炭素原子数１乃至６のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表し、Ｒ$^{1}$はメチル基又はエチル基

を表し、Ｒ[2]はメチル基、エチル基又はビニルフェニル基を表し、Ｒ[3]はビニル基、重合性二重結合を有する基を少なくとも１つ有する炭素原子数１乃至６のアルキル基、重合性二重結合を有する基を少なくとも１つ有するフェニル基、又は重合性二重結合を有する基を少なくとも１つ有するナフチル基を表し、ａは２又は３を表す。）

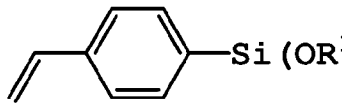
第２観点として、前記ジアリールケイ酸化合物のＯＨ基と前記アルコキシケイ素化合物のＯＲ[1]基とのモル比が、［ＯＨ］／［ＯＲ[1]］＝０．９０～１．１である、第１観点に記載の絶縁膜形成用重合性組成物に関する。

第３観点として、前記（ａ）反応性シリコーン化合物が、式［３］で表される化合物と式［４］で表される化合物とを、酸又は塩基の存在下、重縮合して得られる反応性シリコーン化合物である、第１観点又は第２観点に記載の絶縁膜形成用重合性組成物に関する。

[化2]




[3]




[4]

（式中、Ｒ[1]は前記と同じ意味を表す。）

第４観点として、第１観点乃至第３観点の何れか一項に記載の絶縁膜形成用重合性組成物を、光又は熱重合することにより形成される、絶縁膜に関する。

第５観点として、電界強度１ＭＶ／ｃｍにおけるリーク電流値が１．０×１０[－8]Ａ／ｃｍ[2]未満であり、かつ絶縁耐圧が７ＭＶ／ｃｍ以上である、第４観点に記載の絶縁膜に関する。

第６観点として、第４観点又は第５観点に記載の絶縁膜を備える薄膜トランジスタに関する。

第７観点として、

（ａ）下記式［１］で表されるジアリールケイ酸化合物と下記式［２］で表されるアルコキシケイ素化合物とを、酸又は塩基の存在下、該ジアリールケイ酸化合物のＯＨ基と該アルコキシケイ素化合物のＯＲ[1]基とのモル比が［Ｏ

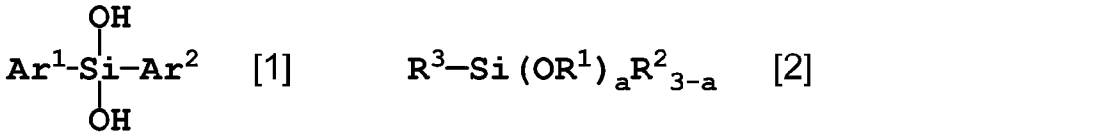
Ｈ］／［ＯＲ[1]］＝０．７０～１．４となる割合で重縮合して得られる反応性シリコーン化合物１００質量部、

（ｂ）重合開始剤０．１～１０質量部、及び

（ｃ）有機溶媒３０～３，０００質量部

を含む重合性組成物の絶縁膜形成への使用に関する。

[化3]



（式中、Ａｒ[1]及びＡｒ[2]はそれぞれ独立して、炭素原子数１乃至６のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表し、Ｒ[1]はメチル基又はエチル基を表し、Ｒ[2]はメチル基、エチル基又はビニルフェニル基を表し、Ｒ[3]はビニル基、重合性二重結合を有する基を少なくとも１つ有する炭素原子数１乃至６のアルキル基、重合性二重結合を有する基を少なくとも１つ有するフェニル基、又は重合性二重結合を有する基を少なくとも１つ有するナフチル基を表し、ａは２又は３を表す。）

## 発明の効果

[0009] 本発明の、特定のジアリールケイ酸化合物と特定のアルコキシケイ素化合物とを重縮合することにより得られる反応性シリコーン化合物を含む組成物であって、しかもジアリールケイ酸化合物とアルコキシケイ素化合物との配合比を特定の範囲に設定した絶縁膜形成用重合性組成物は、３００℃といった高温処理を必要とすることなくしかも簡便な塗布プロセスにて絶縁膜を形成することができる。そのため、樹脂フィルムなどを基材とする半導体素子等における絶縁膜の形成において、塗布型の絶縁材料として本発明の上記組成物を好適に使用できる。

また本発明の絶縁膜形成用重合性組成物は、透明性が高いだけでなく、電気特性に優れる（極めて高い絶縁耐圧と極めて低いリーク電流を達成する）絶縁膜を製造することができる。

また本発明の絶縁膜は、ポリイミドを用いた塗布型絶縁膜と比べおよそ２倍もの絶縁耐圧を達成し、しかもリーク電流が極めて小さい絶縁膜となる。

## 発明を実施するための形態

[0010] ＜＜絶縁膜形成用重合性組成物＞＞

本発明の絶縁膜形成用重合性組成物は、（ａ）式［１］で表されるジアリールケイ酸化合物と式［２］で表されるアルコキシケイ素化合物とを、酸又は塩基の存在下、後述する特定割合で重縮合して得られる反応性シリコーン化合物１００質量部、（ｂ）重合開始剤０．１～１０質量部、及び（ｃ）有機溶媒３０～３，０００質量部を含みてなる。

以下、各成分の詳細を説明する。

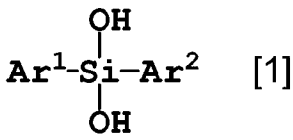
[0011] ＜（ａ）反応性シリコーン化合物＞

本発明に用いられる（ａ）反応性シリコーン化合物は、特定構造のジアリールケイ酸化合物と特定構造のアルコキシケイ素化合物とを、酸又は塩基の存在下、特定割合で重縮合して得られる化合物である。

[0012] ［ジアリールケイ酸化合物］

前記ジアリールケイ酸化合物は、下記式［１］で表される化合物である。

[化4]



[1]

上記式［１］中、Ａｒ[1]及びＡｒ[2]はそれぞれ独立して、炭素原子数１乃至６のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表す。

[0013] Ａｒ[1]及びＡｒ[2]としては、例えば、フェニル基、ｏ－トリル基、ｍ－トリル基、ｐ－トリル基、４－エチルフェニル基、４－イソプロピルフェニル基、４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル基、３，５－ジメチルフェニル基、３，５－ジエチルフェニル基、３，５－ジイソプロピルフェニル基、２，４，６－トリメチルフェニル基等が挙げられる。

[0014] 上記式［１］で表される化合物の具体例としては、例えば、ジフェニルシ

ランジオール、ジ－ｐ－トリルシランジオール、ビス（４－エチルフェニル）シランジオール、ビス（４－イソプロピルフェニル）シランジオール等が挙げられる。

[0015] ［アルコキシケイ素化合物］

前記アルコキシケイ素化合物は、下記式［２］で表される化合物である。

[化5]

$$R^3—Si(OR^1)_aR^2_{3-a} \quad [2]$$

上記式［２］中、$R^1$はメチル基又はエチル基を表し、$R^2$はメチル基、エチル基又はビニルフェニル基を表し、$R^3$はビニル基、重合性二重結合を有する基を少なくとも１つ有する炭素原子数１乃至６のアルキル基、重合性二重結合を有する基を少なくとも１つ有するフェニル基、又は重合性二重結合を有する基を少なくとも１つ有するナフチル基を表し、ａは２又は３の整数を表す。

[0016] $R^3$が表す重合性二重結合を有する基を少なくとも１つ有する炭素原子数１乃至６のアルキル基としては、例えば、２－（メタ）アクリロイルオキシエチル基、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピル基、４－（メタ）アクリロイルオキシブチル基、６－（メタ）アクリロイルオキシヘキシル基、３－ビニルオキシプロピル基、３－アリルオキシプロピル基等が挙げられる。なお本明細書において（メタ）アクリロイル基とはアクリロイル基とメタクリロイル基の双方を指す。

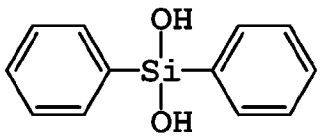
$R^3$が表す重合性二重結合を有する基を少なくとも１つ有するフェニル基としては、例えば、２－ビニルフェニル基、３－ビニルフェニル基、４－ビニルフェニル基、４－ビニルオキシフェニル基、４－アリルフェニル基、４－アリルオキシフェニル基、４－イソプロペニルフェニル基等が挙げられる。

$R^3$が表す重合性二重結合を有する基を少なくとも１つ有するナフチル基としては、例えば、４－ビニルナフタレン－１－イル基、５－ビニルナフタレン－１－イル基、７－ビニルナフタレン－１－イル基、５－ビニルナフタレン－２－イル基、６－ビニルナフタレン－２－イル基等が挙げられる。

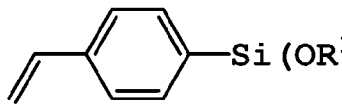
[0017] 上記式［２］で表される化合物の具体例としては、例えば、トリメトキシ（ビニル）シラン、トリメトキシ（４－ビニルフェニル）シラン、トリエトキシ（４－ビニルフェニル）シラン、ジメトキシ（メチル）（４－ビニルフェニル）シラン、ジメトキシビス（４－ビニルフェニル）シラン、トリメトキシ（４－ビニルナフタレン－１－イル）シラン、トリメトキシ（５－ビニルナフタレン－１－イル）シラン、トリメトキシ（７－ビニルナフタレン－１－イル）シラン、トリメトキシ（５－ビニルナフタレン－２－イル）シラン、トリメトキシ（６－ビニルナフタレン－２－イル）シラン、２－（トリメトキシシリル）エチル（メタ）アクリレート、３－（トリメトキシシリル）プロピル（メタ）アクリレート、４－（トリメトキシシリル）ブチル（メタ）アクリレート、６－（トリメトキシシリル）ヘキシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0018] 上記（ａ）反応性シリコーン化合物としては、下記式［３］で表される化合物と下記式［４］で表される化合物とを、酸又は塩基の存在下、特定の割合で重縮合して得られる反応性シリコーン化合物が好ましい。

[化6]




[3]




[4]

上記式［４］中、Ｒ[1]は前記と同じ意味を表す。

[0019] ［ジアリールケイ酸化合物とアルコキシケイ素化合物の配合割合］

上述の反応性シリコーン化合物に用いる式［１］で表されるジアリールケイ酸化合物と式［２］で表されるアルコキシケイ素化合物の重縮合反応にかかる配合モル比は、得られる反応性シリコーン化合物の硬化物（絶縁膜）の絶縁耐圧の高さ並びにリーク電流の低さの観点から、該ジアリールケイ酸化合物のＯＨ基と該アルコキシケイ素化合物のＯＲ[1]基（Ｒ[1]は前記と同じ意味を表す。）のモル比が、［ＯＨ］／［ＯＲ[1]］＝０．７～１．４の範囲である。より好ましくは［ＯＨ］／［ＯＲ[1]］＝０．９～１．１のモル比の間で配合される範囲である。［ＯＨ］／［ＯＲ[1]］のモル比を０．７以上とすることで

後に得られる絶縁膜のリーク電流値がより低い値となり、１．４以下とすることで硬化時の揮発分量が少なくなり、より膜質の良い絶縁膜が得られる。

[0020] 上述のジアリールケイ酸化合物及びアルコキシケイ素化合物は、必要に応じて適宜化合物を選択して用いることができ、また、複数種を併用することもできる。この場合のモル比も、ジアリールケイ酸化合物のＯＨ基のモル量の総計とアルコキシケイ素化合物の$OR^1$基のモル量の総計の比が上記の範囲となる。

[0021] ［酸又は塩基性触媒］

前記式［１］で表されるジアリールケイ酸化合物と、前記式［２］で表されるアルコキシケイ素化合物との重縮合反応は、酸又は塩基性触媒の存在下で好適に実施される。

重縮合反応に用いる触媒は、後述の溶媒に溶解する、又は均一分散する限りにおいては特にその種類は限定されず、必要に応じて適宜選択して用いることができる。

用いることのできる触媒としては、例えば、酸性化合物として、$B(OR)_3$、$Al(OR)_3$、$Ti(OR)_4$、$Zr(OR)_4$等；塩基性化合物として、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アンモニウム塩、アミン類等；フッ化物塩として、$NH_4F$、$NR_4F$等が挙げられる。なお、ここでＲは、水素原子、炭素原子数１乃至１２の直鎖状アルキル基、炭素原子数３乃至１２の分枝状アルキル基、炭素原子数３乃至１２の環状アルキル基からなる群から選ばれる一種以上の基である。

これら触媒は、一種単独で、又は複数種を併用することもできる。

[0022] 上記酸性化合物としては、例えば、ホウ酸、トリメトキシボロン、トリエトキシボロン、トリ－ｎ－プロポキシボロン、トリイソプロポキシボロン、トリ－ｎ－ブトキシボロン、トリイソブトキシボロン、トリ－ｓｅｃ－ブトキシボロン、トリ－ｔｅｒｔ－ブトキシボロン、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリ－ｎ－プロポキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリ－ｎ－ブトキシアルミニウム、トリイソブ

トキシアルミニウム、トリ－ｓｅｃ－ブトキシアルミニウム、トリ－ｔｅｒｔ－ブトキシアルミニウム、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ－ｎ－プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ－ｎ－ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラ－ｓｅｃ－ブトキシチタン、テトラ－ｔｅｒｔ－ブトキシチタン、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラ－ｎ－プロポキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラ－ｎ－ブトキシジルコニウム、テトライソブトキシジルコニウム、テトラ－ｓｅｃ－ブトキシジルコニウム、テトラ－ｔｅｒｔ－ブトキシジルコニウム等が挙げられる。

[0023] 上記塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、トリエチルアミン等が挙げられる。

[0024] 上記フッ化物塩としては、例えば、フッ化アンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。

[0025] これら触媒のうち、好ましく用いられるのは、テトライソプロポキシチタン、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、及び水酸化バリウムからなる群から選ばれる一種以上である。

触媒の使用量は、前記ジアリールケイ酸化合物と前記アルコキシケイ素化合物との合計質量に対し、０．０１～１０質量％、好ましくは０．１～５質量％である。触媒の使用量を０．０１質量％以上とすることで反応がより良好に進行する。また、経済性を考慮すれば、１０質量％以下の使用で十分である。

[0026] ［重縮合反応］

本発明にかかる反応性シリコーン化合物は、アルコキシケイ素化合物の構造が一つの特徴となっている。本発明に用いられるアルコキシケイ素化合物に含まれる反応性基（重合性二重結合）は、ラジカル的又はイオン（アニオン、カチオン）的に容易に重合し、重合後（硬化後）は高い耐熱性を示す。

このようなアルコキシケイ素化合物とジアリールケイ酸化合物とを重縮合させ、耐熱性の高いシリコーン化合物とするとき、生成物が液体状態を保つよう、適度な重合度で反応を停止させる必要がある。なお本発明で用いるアルコキシケイ素化合物は積極的に加水分解しないことから、ジアリールケイ酸化合物との重縮合反応が穏やかであり、重合度を制御しやすい特徴がある。

アルコキシケイ素化合物とジアリールケイ酸化合物の脱アルコールによる重縮合反応は、無溶媒下で行うことも可能だが、後述するトルエンなどのアルコキシケイ素化合物に対して不活性な溶媒を反応溶媒として用いることも可能である。無溶媒の場合は、反応副生成物であるアルコールの留去が容易になるという利点がある。一方、反応溶媒を用いる場合は、反応系を均一にしやすく、より安定した重縮合反応を行えるという利点がある。

[0027] 反応性シリコーン化合物の合成反応は、前述のように無溶媒で行ってもよいが、より均一化させるために溶媒を使用しても問題ない。溶媒は、ジアリールケイ酸化合物及びアルコキシケイ素化合物と反応せず、その縮合物を溶解するものであれば特に限定されない。

このような反応溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）等のケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ジエチルセロソルブ、ジエチルカルビトール等のグリコールエーテル類；Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）等のアミド類などが挙げられる。これら溶媒は、一種単独で、又は二種以上を混合して用いてもよい。これらの中でも、トルエンが好ましい。

[0028] 本発明で用いる反応性シリコーン化合物は、式［１］で表されるジアリールケイ酸化合物と式［２］で表されるアルコキシケイ素化合物とを、酸又は塩基性触媒の存在下で、脱アルコール縮合を行うことにより得られる。反応

は水分の混入を防ぐ目的から、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中で行うことが望ましい。反応温度は２０～１５０℃、より好ましくは３０～１２０℃である。

反応時間は、重縮合物の分子量増加が終了し、分子量分布が安定するのに必要な時間以上なら、特に制限は受けず、より具体的には数時間から数日間である。

[0029] 重縮合反応の終了後、得られた反応性シリコーン化合物をろ過、溶媒留去等の任意の方法で回収し、必要に応じて適宜精製処理を行うことが好ましい。

[0030] このような反応によって得られた重縮合化合物は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Ｍｗが５００～１０，０００であり、分散度Ｍｗ（重量平均分子量）／Ｍｎ（数平均分子量）は１．０～１０である。

[0031] ＜（ｂ）重合開始剤＞

本発明に用いられる（ｂ）重合開始剤としては、光重合開始剤及び熱重合開始剤の何れも使用することができる。

[0032] 光重合開始剤としては、例えば、アルキルフェノン類、ベンゾフェノン類、アシルホスフィンオキシド類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート類、オキシムエステル類、テトラメチルチウラムモノスルフィド類、チオキサントン類等が挙げられる。

特に、光開裂型の光ラジカル重合開始剤が好ましい。光開裂型の光ラジカル重合開始剤については、最新ＵＶ硬化技術（１５９頁、発行人：高薄一弘、発行所：（株）技術情報協会、１９９１年発行）に記載されているものが挙げられる。

市販されている光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ＩＲＧＡＣＵＲＥ（登録商標）１８４、同３６９、同６５１、同５００、同８１９、同９０７、同７８４、同２９５９、同ＣＧＩ１７００、同ＣＧＩ１７５０、同ＣＧＩ１８５０、同ＣＧ２４－６１、同ＴＰＯ（旧名：ＬＵＣＩＲＩＮ（登録商

標）ＴＰＯ）、Ｄａｒｏｃｕｒ（登録商標）１１１６、同１１７３［以上、ＢＡＳＦジャパン（株）製］、ＥＳＡＣＵＲＥ　ＫＩＰ１５０、同ＫＩＰ６５ＬＴ、同ＫＩＰ１００Ｆ、同ＫＴ３７、同ＫＴ５５、同ＫＴＯ４６、同ＫＩＰ７５［以上、ランベルティ社製］等が挙げられる。

[0033] 熱重合開始剤としては、例えば、アゾ類、有機過酸化物類等が挙げられる。

市販されているアゾ系熱重合開始剤としては、例えば、Ｖ－３０、Ｖ－４０、Ｖ－５９、Ｖ－６０、Ｖ－６５、Ｖ－７０［以上、和光純薬工業（株）製］等を挙げることができる。

また市販されている有機過酸化物系熱重合開始剤としては、例えば、パーカドックス（登録商標）ＣＨ、同ＢＣ－ＦＦ、同１４、同１６、トリゴノックス（登録商標）２２、同２３、同１２１、カヤエステル（登録商標）Ｐ、同Ｏ、カヤブチル（登録商標）Ｂ［以上、化薬アクゾ（株）製］、パーヘキサ（登録商標）ＨＣ、パークミル（登録商標）Ｈ、パーオクタ（登録商標）Ｏ、パーヘキシル（登録商標）Ｏ、同Ｚ、パーブチル（登録商標）Ｏ、同Ｚ［以上、日油（株）製］等が挙げられる。

[0034] これら重合開始剤は一種単独で、又は二種以上を混合して用いてもよい。また、その添加量としては、（ａ）反応性シリコーン化合物１００質量部に対して０．１～１０質量部、さらに好ましくは０．３～５質量部である。

[0035] ＜（ｃ）有機溶媒＞

本発明に用いられる（ｃ）有機溶媒としては、前記（ａ）反応性シリコーン化合物及び（ｂ）重合開始剤を、溶解又は均一分散し得るものであれば特に限定されない。

[0036] このような有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、メシチレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ミネラルスピリット、シクロヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素類；塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエ

チレン、パークロロエチレン、オルトジクロロベンゼン等のハロゲン化物類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸シクロヘキシル等のエステル類；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エ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アセテート（ＰＧＭＥＡ）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メトキシブチルアセテート等のエーテルエステル類；ジ－ｎ－プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ－ｎ－ブチルエーテル、ジ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、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、１，４－ジオキサン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）、メチルアミルケトン、ジエチルケトン、ジ－ｎ－プロピルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、２－エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、１，６－ヘキサンジオール等のアルコール類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）等のアミド類が挙げられる。これら溶媒は、一種単独で、又は二種以上を混合して用いてもよい。

[0037] これら有機溶媒の含有量は、上記（ａ）反応性シリコーン化合物１００質量部に対して、３０～３，０００質量部であることが好ましく、５０～１，０００質量部であることがより好ましい。

[0038] ＜その他添加剤＞

さらに、本発明の絶縁膜形成用重合性組成物には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、必要に応じて、反応性希釈剤、光増感剤、可塑剤、チクソ性付与剤、光酸発生剤、熱酸発生剤、分散剤、界面活性剤、表面調整剤、消泡剤、顔料、染料等の任意成分を配合することができる。

[0039] ＜絶縁膜形成用重合性組成物の調製方法＞

本発明の絶縁膜形成用重合性組成物の調製方法は、特に限定されない。調製方法としては、例えば、（ａ）成分、（ｂ）成分及び（ｃ）成分を所定の割合で混合し、所望によりその他添加剤をさらに添加して混合し、均一な溶液とする方法等が挙げられる。

また、絶縁膜形成用重合性組成物は、孔径が０．０５～０．２μｍのフィルタなどを用いてろ過した後、使用することが好ましい。

[0040] ＜＜絶縁膜＞＞

本発明はまた、上記絶縁膜形成用重合性組成物を光又は熱重合して形成される絶縁膜に関する。

本発明の絶縁膜は、上記絶縁膜形成用重合性組成物を基材上に塗布後、該塗膜を露光又は加熱し、反応性シリコーン化合物が有する重合性二重結合を反応させることで形成することができる。

[0041] ［基材］

前記基材としては、特に限定されず、用途に応じて、シリコン基板、ガラス基板、金属板、プラスチック板等が用いられる。基材上に形成される本発明の絶縁膜の厚さは、用途によっても異なるが、例えば半導体素子の絶縁膜や有機薄膜トランジスタのゲート絶縁膜として使用する場合は、通常１０ｎｍ～１０μｍが目安となる。

[0042] ［塗布方法］

上記塗布方法としては、特に限定されず、例えば、ディップコート法、キャストコート法、ロールコート法、スプレーコート法、スピンコート法、バーコート法、ブレードコート法、ダイコート法等を使用することができ、印刷法（凸版、凹版、平版、スクリーン、インクジェット等）によればパターニングされた膜を形成することができる。

また、塗布後、有機溶媒を除去するために加熱処理（プリベークともいう）を行う。加熱処理の条件は、使用した有機溶媒の沸点や蒸気圧、本発明の絶縁膜形成用重合性組成物を用いて形成した層（塗膜）の厚さ、前記基材の耐熱温度等に応じて適宜選択されるが、通常６０～１４０℃で３０秒～１０

分の加熱処理を施す。

[0043] ［硬化方法］

光重合に用いる活性光線としては、例えば、紫外線、Ｘ線、電子線等が挙げられる。紫外線照射に用いる光源としては、太陽光線、ケミカルランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ＵＶ－ＬＥＤ等が使用できる。また、光重合後、必要に応じてポストベークを行うことにより、具体的にはホットプレート、オーブン等を用いて加熱することにより重合を完結させることができる。

熱重合における加熱条件としては、特に限定されないが、通常、５０～２５０℃、１～１２０分間の範囲から適宜選択される。また、加熱手段としては、特に限定されないが、例えば、ホットプレート、オーブン等が挙げられる。

[0044] こうして本発明の絶縁膜形成用重合性組成物から得られる絶縁膜は、２５０℃以下の比較的低温で製造可能であり、電界強度１ＭＶ／ｃｍにおけるリーク電流値が１．０×１０$^{-8}$Ａ／ｃｍ$^{2}$未満であり、かつ絶縁耐圧が７ＭＶ／ｃｍ以上という、高い絶縁耐圧及び低いリーク電流を有する絶縁膜である。そのため、特に有機半導体材料を用いた薄膜トランジスタにおいて好適に使用される。

## 実施例

[0045] 以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例において、試料の調製及び物性の分析に用いた装置及び条件は、以下の通りである。

[0046] （１）ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）

＜製造例１乃至６＞

装置：（株）島津製作所製　Ｐｒｏｍｉｎｅｎｃｅ（登録商標）ＧＰＣシステム

カラム：昭和電工（株）製　Ｓｈｏｄｅｘ（登録商標）ＧＰＣ　ＫＦ－８

０４Ｌ及びＧＰＣ　ＫＦ－８０３Ｌ

カラム温度：４０℃

溶媒：テトラヒドロフラン

検出器：ＵＶ（２５４ｎｍ）

検量線：標準ポリスチレン

＜製造例７＞

装置：日本分光（株）製　ＬＣ－２０００Ｐｌｕｓ

カラム：昭和電工（株）製　Ｓｈｏｄｅｘ（登録商標）ＧＰＣ　ＫＦ－８０１、ＧＰＣ　ＫＦ－８０２、及びＧＰＣ　ＫＦ－８０３

カラム温度：４０℃

溶媒：Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）

検出器：ＲＩ

検量線：標準ポリエチレングリコール

（２）撹拌脱泡機

装置：（株）シンキー製　自転・公転ミキサー　あわとり練太郎（登録商標）ＡＲＥ－３１０

（３）スピンコーター

装置：ミカサ（株）製　ＭＳ－Ａ１５０

（４）電気特性（リーク電流、絶縁耐圧）測定

装置：Ｆｏｕｒ　Ｄｉｍｅｎｓｉｏｎｓ社製　ＣＶｍａｐ９２Ａ

（５）光線透過率

装置：（株）島津製作所製　紫外可視分光光度計ＵＶ－３１００

[0047] ［製造例１］反応性シリコーン１の製造

凝縮器を備えた１００ｍＬのナス型フラスコに、ジフェニルシランジオール［東京化成工業（株）製］２６．０ｇ（０．１２ｍｏｌ）、トリメトキシ（４－ビニルフェニル）シラン［信越化学工業（株）製］２２．４ｇ（０．１０ｍｏｌ）、及びトルエン１９ｇを仕込み、窒素バルーンを用いてフラスコ中の空気を窒素で置換した。この反応混合物を５０℃に加熱後、水酸化バ

リウム一水和物［アルドリッチ社製］４１．７ｍｇ（０．２２ｍｍｏｌ）を添加し、さらに５０℃で２日間撹拌して脱アルコール縮合を行った。

反応混合物を室温（およそ２５℃）まで冷却し、孔径０．２μｍのメンブレンフィルタを用いて不溶物を除去した。ロータリーエバポレーターを用いて、この反応混合物からトルエン及び副生成物のメタノールを５０℃で減圧留去することで、無色透明油状物の反応性シリコーン１を得た。

得られた化合物のＧＰＣによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量：Ｍｗは１，８００、分散度：Ｍｗ（重量平均分子量）／Ｍｎ（数平均分子量）は１．３であった。

[0048] ［製造例２］反応性シリコーン２の製造

ジフェニルシランジオールの使用量を３０．３ｇ（０．１４ｍｏｌ）に、トルエンの使用量を２１ｇに、水酸化バリウム一水和物の使用量を４５．４ｍｇ（０．２４ｍｍｏｌ）に変更した以外は製造例１と同様の操作を行い、無色透明油状物の反応性シリコーン２を得た。

得られた化合物のＧＰＣによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量：Ｍｗは２，０００、分散度：Ｍｗ／Ｍｎは１．４であった。

[0049] ［製造例３］反応性シリコーン３の製造

ジフェニルシランジオールの使用量を３２．４ｇ（０．１５ｍｏｌ）に、トルエンの使用量を２２ｇに、水酸化バリウム一水和物の使用量を４７．３ｍｇ（０．２５ｍｍｏｌ）に変更した以外は製造例１と同様の操作を行い、無色透明油状物の反応性シリコーン３を得た。

得られた化合物のＧＰＣによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量：Ｍｗは２，０００、分散度：Ｍｗ／Ｍｎは１．４であった。

[0050] ［製造例４］反応性シリコーン４の製造

凝縮器を備えた１００ｍＬのナス型フラスコに、ジフェニルシランジオール［東京化成工業（株）製］１５．１ｇ（０．０７ｍｏｌ）、３－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン［信越化学工業（株）製］１２．４ｇ（０．０５ｍｏｌ）、及びトルエン１１ｇを仕込み、窒素バルーンを用

いてフラスコ中の空気を窒素で置換した。この反応混合物を５０℃に加熱後、水酸化バリウム一水和物［アルドリッチ社製］２２．７ｍｇ（０．１２ｍｍｏｌ）を添加し、さらに５０℃で２日間撹拌して脱アルコール縮合を行った。

反応混合物を室温（およそ２５℃）まで冷却し、孔径０．２μｍのメンブレンフィルタを用いて不溶物を除去した。ロータリーエバポレーターを用いて、この反応混合物からトルエン及び副生成物のメタノールを５０℃で減圧留去することで、無色透明油状物の反応性シリコーン４を得た。

得られた化合物のＧＰＣによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量：Ｍｗは１，８００、分散度：Ｍｗ／Ｍｎは１．３であった。

[0051] ［製造例５］反応性シリコーン５の製造

ジフェニルシランジオールの使用量を２１．６ｇ（０．１０ｍｏｌ）に、トルエンの使用量を１８ｇに、水酸化バリウム一水和物の使用量を３７．９ｍｇ（０．２０ｍｍｏｌ）に変更した以外は製造例１と同様の操作を行い、無色透明油状物の反応性シリコーン５を得た。

得られた化合物のＧＰＣによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量：Ｍｗは１，５００、分散度：Ｍｗ／Ｍｎは１．３であった。

[0052] ［製造例６］反応性シルセスキオキサンの製造

凝縮器を備えた５０ｍＬの反応器に、トリメトキシ（４－ビニルフェニル）シラン［信越化学工業（株）製］３．４ｇ（０．０１５ｍｏｌ）、トリメトキシ（フェニル）シラン［信越化学工業（株）製］３．０ｇ（０．０１５ｍｏｌ）、及びメチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）１９ｇを仕込み、窒素バルーンを用いてフラスコ中の空気を窒素で置換した。この反応混合物を０℃に冷却後、０．７質量％塩酸水溶液３．２ｇを滴下し、１０分間撹拌した。次いで、この反応混合物に、水酸化カリウム［和光純薬工業（株）製］０．０９４ｇ（１．６ｍｍｏｌ）を加え、８０℃で６時間撹拌した。

反応混合物を室温（およそ２５℃）まで冷却し、メチルイソブチルケトン３１ｇを加えた後、水層が中性～塩基性になるまで、分液ロートを用いて硫

酸ナトリウム２質量％水溶液で洗浄した。得られた有機層を、ロータリーエバポレーターを用いて蒸発乾固した。この残渣をテトラヒドロフラン５ｇに溶解し、５００ｇのヘキサンに滴下して再沈殿させた。析出した固体を、孔径０．２μｍのメンブレンフィルタでろ過、乾燥することで反応性シルセスキオキサンを得た。

得られた化合物のＧＰＣによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量：Ｍｗは５，５００、分散度：Ｍｗ／Ｍｎは１．７であった。

[0053] ［製造例７］ポリアミック酸の製造

１Ｌの三角フラスコに、パラフェニレンジアミン［東京化成工業（株）製］２０．４ｇ（０．１９ｍｏｌ）、及びジメチルアセトアミド４２５ｇを仕込み、１０分間撹拌した。この反応混合物へ、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸３，４：３’，４’－二無水物［東京化成工業（株）製］５４．５ｇ（０．１９ｍｏｌ）を加えた。フラスコ中の空気を窒素で置換し２４時間撹拌することで、高粘性黒色油状物のポリアミック酸を得た。

得られた化合物のＧＰＣによるポリエチレングリコール換算で測定される重量平均分子量：Ｍｗは３０，０００、分散度：Ｍｗ／Ｍｎは２．１であった。

[0054] ［実施例１乃至４、比較例１及び２］

表１に記載の化合物１ｇを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）４ｇに溶解した。この溶液に、界面活性剤としてメガファック（登録商標）Ｆ－５５４［ＤＩＣ（株）製］の１質量％ＰＧＭＥＡ溶液０．１ｇ、及び重合開始剤としてカヤエステル（登録商標）Ｏ［化薬アクゾ（株）製］０．０１ｇを加え、２，０００ｒｐｍで３分間撹拌脱泡することで重合性組成物を得た。

得られた重合性組成物を、ボロンドープシリコンウェハ（比抵抗値：０．０１～０．０２Ω・ｃｍ）上に、孔径０．１μｍのメンブレンシリンジフィルタを通して滴下し、スピンコート（３００ｒｐｍ×５秒間、続けて１，５００ｒｐｍ×３０秒間）した。この塗膜を、１００℃のホットプレートで１

分間乾燥した後、さらに２２０℃のホットプレートで３０分間加熱して硬化膜を得た。

得られた硬化膜の、電界強度１ＭＶ／ｃｍにおけるリーク電流、及び絶縁耐圧を測定した。結果を表１に併せて示す。

[0055] ［比較例３］

製造例７で得られたポリアミック酸　１ｇを、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）１２ｇに溶解した。

この溶液を、実施例１と同じボロンドープシリコンウェハ上に、孔径０．４５μｍのメンブレンシリンジフィルタを通して滴下し、スピンコート（３００ｒｐｍ×５秒間、続けて１，５００ｒｐｍ×３０秒間）した。この塗膜を、１１０℃のホットプレートで１分間乾燥した後、さらに３００℃のホットプレートで３０分間加熱してイミド化しポリイミド膜を得た。

得られたポリイミド膜の電気特性を実施例１と同様に測定した。結果を表１に併せて示す。

[0056] [表1]

［表１］

| | 使用化合物 | [OH]/[$OCH_3$] | 硬化温度 [℃] | リーク電流 [$A/cm^2$] | 絶縁耐圧 [MV/cm] |
|---|---|---|---|---|---|
| 実施例1 | 反応性シリコーン1 | 0.8 | 220 | $6.4\times10^{-9}$ | 8.0 |
| 実施例2 | 反応性シリコーン2 | 0.93 | 220 | $4.0\times10^{-9}$ | 7.8 |
| 実施例3 | 反応性シリコーン3 | 1 | 220 | $5.7\times10^{-10}$ | 7.7 |
| 実施例4 | 反応性シリコーン4 | 0.93 | 220 | $1.0\times10^{-9}$ | 7.3 |
| 比較例1 | 反応性シリコーン5 | 0.67 | 220 | $1.1\times10^{-8}$ | 7.9 |
| 比較例2 | 反応性シルセスキオキサン | - | 220 | $4.6\times10^{-8}$ | 7.2 |
| 比較例3 | ポリイミド | - | 300 | $5.0\times10^{-10}$ | 3.8 |

[0057] ［実施例５］

界面活性剤の添加量を０．３ｇに変更した以外は実施例３と同様に操作し、重合性組成物を得た。

得られた重合性組成物を、石英ガラス基板上に孔径０．１μｍのメンブレ

ンシリンジフィルタを通して滴下し、スピンコート（３００ｒｐｍ×５秒間、続けて１，０００ｒｐｍ×３０秒間）した。この塗膜を、１００℃のホットプレートで１分間乾燥した後、さらに２２０℃のホットプレートで３０分間加熱して硬化膜を得た。

得られた硬化膜の波長４００ｎｍの光線透過率は９９％以上であった。

[0058] 表１に示すように、本発明の絶縁膜形成用重合性組成物から形成された硬化膜（実施例１乃至４）は、電界強度１ＭＶ／ｃｍにおけるリーク電流値が１．０×１０$^{-8}$Ａ／ｃｍ$^{2}$未満であり、かつ絶縁耐圧が７ＭＶ／ｃｍ以上であり、極めて高い絶縁耐圧と極めて低いリーク電流を両立する絶縁膜を達成するという結果が得られた。また実施例５に示すように、本発明の絶縁膜形成用重合性組成物から形成された硬化膜は、高い透明性を有していた。

一方、［ＯＨ］／［ＯＣＨ$_{3}$］のモル比が０．７～１．４の範囲外にある反応性シリコーンを用いた組成物からなる硬化膜（比較例１）や、シルセスキオキサンを用いた組成物からなる硬化膜（比較例２）は、リーク電流が１０$^{-8}$Ａ／ｃｍ$^{2}$のオーダーとなった。さらにポリイミドを用いた組成物からなる硬化膜（比較例３）は硬化の際に３００℃という高温処理を要し、また実施例に比べて低い絶縁耐圧（３．８ＭＶ／ｃｍ）となった。

## 産業上の利用可能性

[0059] 本発明の絶縁膜形成用重合性組成物より形成される硬化物は、高い透明性と優れた電気特性を有するものであることから、ディスプレイ向けの絶縁膜として好適に使用することができる。

# 請求の範囲

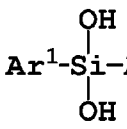
[請求項1] （ａ）下記式［１］で表されるジアリールケイ酸化合物と下記式［２］で表されるアルコキシケイ素化合物とを、酸又は塩基の存在下、該ジアリールケイ酸化合物のＯＨ基と該アルコキシケイ素化合物のＯＲ[1]基とのモル比が［ＯＨ］／［ＯＲ[1]］＝０．７０～１．４となる割合で重縮合して得られる反応性シリコーン化合物１００質量部、

（ｂ）重合開始剤０．１～１０質量部、及び

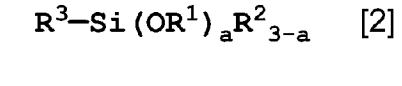
（ｃ）有機溶媒３０～３，０００質量部

を含む、絶縁膜形成用重合性組成物。

[化1]



[1]



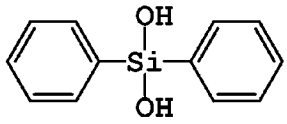
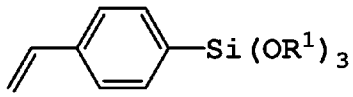
[2]

（式中、Ａｒ[1]及びＡｒ[2]はそれぞれ独立して、炭素原子数１乃至６のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表し、Ｒ[1]はメチル基又はエチル基を表し、Ｒ[2]はメチル基、エチル基又はビニルフェニル基を表し、Ｒ[3]はビニル基、重合性二重結合を有する基を少なくとも１つ有する炭素原子数１乃至６のアルキル基、重合性二重結合を有する基を少なくとも１つ有するフェニル基、又は重合性二重結合を有する基を少なくとも１つ有するナフチル基を表し、ａは２又は３を表す。）

[請求項2] 前記ジアリールケイ酸化合物のＯＨ基と前記アルコキシケイ素化合物のＯＲ[1]基とのモル比が、［ＯＨ］／［ＯＲ[1]］＝０．９０～１．１である、請求項１に記載の絶縁膜形成用重合性組成物。

[請求項3] 前記（ａ）反応性シリコーン化合物が、式［３］で表される化合物と式［４］で表される化合物とを、酸又は塩基の存在下、重縮合して得られる反応性シリコーン化合物である、請求項１又は請求項２に記載の絶縁膜形成用重合性組成物。

[化2]


[3]

[4]

（式中、Ｒ[1]は前記と同じ意味を表す。）

[請求項4] 請求項１乃至請求項３の何れか一項に記載の絶縁膜形成用重合性組成物を、光又は熱重合することにより形成される、絶縁膜。

[請求項5] 電界強度１ＭＶ／ｃｍにおけるリーク電流値が１．０×１０$^{-8}$Ａ／ｃｍ$^{2}$未満であり、かつ絶縁耐圧が７ＭＶ／ｃｍ以上である、請求項４に記載の絶縁膜。

[請求項6] 請求項４又は請求項５に記載の絶縁膜を備える薄膜トランジスタ。

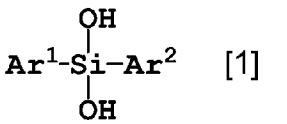
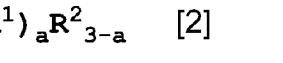
[請求項7] （ａ）下記式［１］で表されるジアリールケイ酸化合物と下記式［２］で表されるアルコキシケイ素化合物とを、酸又は塩基の存在下、該ジアリールケイ酸化合物のＯＨ基と該アルコキシケイ素化合物のＯＲ[1]基とのモル比が［ＯＨ］／［ＯＲ[1]］＝０．７０～１．４となる割合で重縮合して得られる反応性シリコーン化合物１００質量部、

（ｂ）重合開始剤０．１～１０質量部、及び

（ｃ）有機溶媒３０～３，０００質量部

を含む重合性組成物の絶縁膜形成への使用。

[化3]


[1]

[2]

（式中、Ａｒ[1]及びＡｒ[2]はそれぞれ独立して、炭素原子数１乃至６のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表し、Ｒ[1]はメチル基又はエチル基を表し、Ｒ[2]はメチル基、エチル基又はビニルフェニル基を表し、Ｒ[3]はビニル基、重合性二重結合を有する基を少なくとも１つ有する炭素原子数１乃至６のアルキル基、重合性二重結合を有する基を少なくとも１つ有するフェニル基、又は重合性二重結合を

有する基を少なくとも１つ有するナフチル基を表し、ａは２又は３を表す。）

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/082842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*H01L21/312*(2006.01)i, *C08G77/20*(2006.01)i, *H01L21/288*(2006.01)i, *H01L21/336*(2006.01)i, *H01L21/768*(2006.01)i, *H01L29/786*(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)
H01L21/312, C08G77/20, H01L21/288, H01L21/336, H01L21/768, H01L29/786

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 | 1996-2015 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2015 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2015 |

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | WO 2012/097836 A1 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER...), 26 July 2012 (26.07.2012), claims 1, 3; page 7, line 29 to page 12, line 21; page 22, synthesis example 1; page 23, example 1; page 24, examples 5, 6<br>& JP 2014-510159 A & US 2014/0051821 A1<br>& EP 2665762 A & TW 201241020 A<br>& CN 103370361 A & KR 10-2014-0048082 A | 1-7 |
| Y | JP 2011-202127 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 13 October 2011 (13.10.2011), paragraph [0001]; claim 1 (Family: none) | 1-7 |

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 03 March 2015 (03.03.15) | 17 March 2015 (17.03.15) |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| Japan Patent Office<br>3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915,Japan | Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2014/082842

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 2009-525354 A (Panasonic Electric Works Co., Ltd.), 09 July 2009 (09.07.2009), paragraphs [0030] to [0043] & US 2009/0252471 A1 & EP 1979398 A & WO 2007/088640 A1 | 1-7 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０８２８４２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/312(2006.01)i, C08G77/20(2006.01)i, H01L21/288(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L21/768(2006.01)i, H01L29/786(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.　H01L21/312, C08G77/20, H01L21/288, H01L21/336, H01L21/768, H01L29/786

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 | １９７１－２０１５年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１５年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１５年 |

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| Y | WO 2012/097836 A1 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER...) 2012.07.26, 請求項１，３、第７頁第29行－第12頁第21行、第22頁[Synthesis Example 1]、第23頁[Example 1]、第24頁[Example 5],[Example 6]<br>& JP 2014-510159 A & US 2014/0051821 A1 & EP 2665762 A<br>& TW 201241020 A & CN 103370361 A & KR 10-2014-0048082 A | 1-7 |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ０３．０３．２０１５ | １７．０３．２０１５ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　５Ｏ　９２７６
正山　旭
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５５９

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 |
|---|---|---|
| Y | JP 2011-202127 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2011.10.13, 段落【０００１】、請求項１（ファミリーなし） | 1-7 |
| A | JP 2009-525354 A (パナソニック電工株式会社) 2009.07.09, 段落【００３０】－【００４３】 & US 2009/0252471 A1 & EP 1979398 A & WO 2007/088640 A1 | 1-7 |