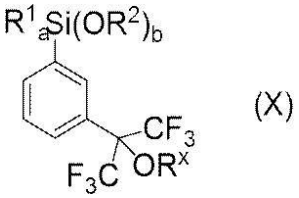
【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】令和5年6月5日(2023.6.5)

【国際公開番号】WO2022/059506
【出願番号】特願2022-550461(P2022-550461)
【国際特許分類】
*C08G 77/24(2006.01)*
*G03F 7/023(2006.01)*
*G03F 7/075(2006.01)*
*G03F 7/20(2006.01)*
【FI】
C08G 77/24
G03F 7/023
G03F 7/075521
G03F 7/20 501
G03F 7/20 521

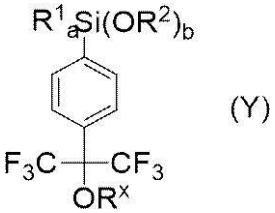
【手続補正書】
【提出日】令和5年2月28日(2023.2.28)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（Ｘ）で表される第１の珪素含有モノマーと、下記一般式（Ｙ）で表される第２の珪素含有モノマーとを含む混合物であって、
Ａを前記第１の珪素含有モノマーの含有量とし、Ｂを前記第２の珪素含有モノマーの含有量としたときに、モル比で、
Ｂ／（Ａ＋Ｂ）＞０．０４
の関係を満たすことを特徴とする珪素含有モノマー混合物。

【化１】



(X)

【化２】



(Y)

（前記一般式（Ｘ）中、Ｒ$^{1}$が複数ある場合には、Ｒ$^{1}$は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～１０の直鎖状のアルキル基、炭素数３～１０の分岐状のアルキル基、炭素数３～１０の環状のアルキル基、炭素数２～１０の直鎖状のアルケニル基、炭素数３～１０

の分岐状のアルケニル基、炭素数３～１０の環状のアルケニル基、及びフェニル基からなる群から選択され、前記アルキル基、前記アルケニル基、又は前記フェニル基中の水素原子の全てがフッ素原子により置換され、若しくは置換されず、又は前記アルキル基、前記アルケニル基、又は前記フェニル基中の水素原子の一部がフッ素原子により置換され、

$R^2$が複数ある場合には、$R^2$は、それぞれ独立して、炭素数１～５の直鎖状のアルキル基、又は炭素数３～５の分岐状のアルキル基であり、前記アルキル基中の水素原子の全てがフッ素原子により置換され、若しくは置換されず、又は前記アルキル基中の水素原子の一部がフッ素原子により置換され、

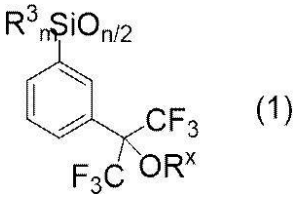
$R^x$は水素原子又は酸不安定性基であり、ａは０～２の整数、ｂは１～３の整数であり、ａ＋ｂ＝３であり、

前記一般式（Ｙ）中、$R^1$、$R^2$、$R^x$、ａ及びｂは、前記一般式（Ｘ）と同様である。）

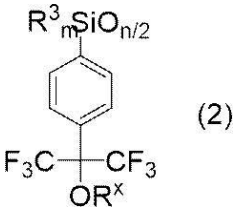
【請求項２】

下記一般式（１）で表される構成単位（１）と、下記一般式（２）で表される構成単位（２）とを含むポリシロキサン。

【化３】




【化４】




（前記一般式（１）中、$R^3$が複数ある場合には、$R^3$は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～１０の直鎖状のアルキル基、炭素数３～１０の分岐状のアルキル基、炭素数３～１０の環状のアルキル基、炭素数２～１０の直鎖状のアルケニル基、炭素数３～１０の分岐状のアルケニル基、炭素数３～１０の環状のアルケニル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数１～５の直鎖状のアルコキシ基、及び炭素数３～５の分岐状のアルコキシ基からなる群から選択され、前記アルキル基、前記アルケニル基、前記フェニル基、前記アルコキシ基中の水素原子の全てがフッ素原子により置換され、若しくは置換されず、又は前記アルキル基、前記アルケニル基、前記フェニル基、前記アルコキシ基中の水素原子の一部がフッ素原子により置換され、

$R^x$は水素原子又は酸不安定性基であり、

ｍは０以上３未満の数、ｎは０超３以下の数であり、ｍ＋ｎ＝３であり、

前記一般式（２）中、$R^3$、$R^x$、ｍ及びｎは、前記一般式（１）と同様である。）

【請求項３】

前記ポリシロキサン中の前記構成単位（１）の存在比率をＡａとし、前記ポリシロキサン中の前記構成単位（２）の存在比率をＢｂとしたときに、

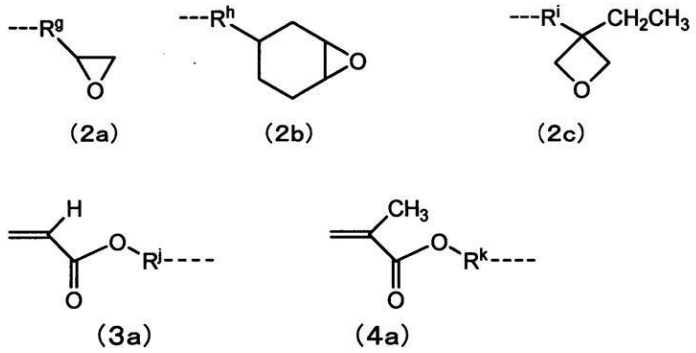
前記ポリシロキサンは、モル比で、下記の関係を満たす、請求項２記載のポリシロキサン。

$$Bb/(Aa+Bb)>0.04$$

【請求項４】

下記一般式（３）で表される構成単位（３）及び下記一般式（４）で表される構成単位（４）の少なくとも一方を更に含む、請求項２に記載のポリシロキサン。

[（$R^y$）$_cR^4_pSiO_{q/2}$]　（３）
[（$R^5$）$_dSiO_{r/2}$]　（４）
（前記一般式（３）中、$R^y$は、エポキシ基、オキセタン基、アクリロイル基、メタクリロイル基、又はラクトン基の何れかを含む炭素数１～３０の一価の有機基であり、
$R^4$は、水素原子、炭素数１以上３以下のアルキル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数１以上５以下のアルコキシ基、又は炭素数１以上３以下のフルオロアルキル基であり、
ｃは１以上３以下の数、ｐは０以上３未満の数、ｑは０超３以下の数であり、ｃ＋ｐ＋ｑ＝４であり、
$R^5$はハロゲン基、アルコキシ基及びヒドロキシ基からなる群から選択される置換基であり、
ｄは０以上４未満の数、ｒは０超４以下の数であり、ｄ＋ｒ＝４であり、
$R^y$又は$R^4$が複数個あるときは、それぞれは独立して、前記置換基の何れかが選択される。）
【請求項５】
前記一価の有機基$R^y$が、下記一般式（２ａ）、（２ｂ）、（２ｃ）、（３ａ）又は（４ａ）で表される基である、請求項４に記載のポリシロキサン。
【化５】




（前記一般式（２ａ）、（２ｂ）、（２ｃ）、（３ａ）又は（４ａ）中、$R^g$、$R^h$、$R^i$、$R^j$及び$R^k$は、それぞれ独立に、連結基又は二価の有機基を表し、破線は結合手を表す。）
【請求項６】
請求項２～５の何れか１項に記載のポリシロキサンと、溶剤とを含む樹脂組成物。
【請求項７】
請求項２～５の何れか１項に記載のポリシロキサンを硬化してなる硬化膜。
【請求項８】
請求項６に記載の樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。
【請求項９】
請求項２～５の何れか１項に記載のポリシロキサンを基材上に塗布した後、１００℃～３５０℃の温度で加熱する工程を含む硬化膜の製造方法。
【請求項１０】
請求項６に記載の樹脂組成物を基材上に塗布した後、１００℃～３５０℃の温度で加熱する工程を含む硬化膜の製造方法。
【請求項１１】
（Ａ）成分として請求項２～５の何れか１項に記載のポリシロキサンと、
（Ｂ）成分としてキノンジアジド化合物、光酸発生剤、光塩基発生剤、及び光ラジカル発生剤からなる群から選ばれる少なくとも１種の感光剤と、
（Ｃ）成分として溶剤と、を含む感光性樹脂組成物。
【請求項１２】

請求項１１に記載の感光性樹脂組成物を硬化したパターン構造を有するパターン硬化膜。
【請求項１３】
前記パターン構造が、パターン寸法が５００μｍ以下の凹凸構造である、請求項１２に記載のパターン硬化膜。
【請求項１４】
感光性樹脂組成物を基材上に塗布して感光性樹脂膜を形成する膜形成工程と、
前記感光性樹脂膜を露光する露光工程と、
露光後の前記感光性樹脂膜を現像して、パターン樹脂膜を形成する現像工程と、
前記パターン樹脂膜を加熱することによって、前記パターン樹脂膜をパターン硬化膜にする硬化工程と、
を含むパターン硬化膜の製造方法であって、
前記感光性樹脂組成物が、
（Ａ）成分として請求項２～５の何れか１項に記載のポリシロキサンと、
（Ｂ）成分としてキノンジアジド化合物、光酸発生剤、光塩基発生剤、及び光ラジカル発生剤からなる群から選ばれる少なくとも１種の感光剤と、
（Ｃ）成分として溶剤と、を含むパターン硬化膜の製造方法。
【請求項１５】
前記パターン硬化膜が、パターン寸法が５００μｍ以下である凹凸構造であるパターン構造を有する、請求項１４に記載のパターン硬化膜の製造方法。
【請求項１６】
請求項１４に記載のパターン硬化膜の製造方法であって、
前記露光工程の露光に用いられる光の波長が１０ｎｍ～６００ｎｍであるパターン硬化膜の製造方法。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、各種光学デバイスや感光性材料、封止材等として利用可能な、珪素含有モノマー混合物、シロキサン結合を含む高分子化合物を含む樹脂組成物、感光性樹脂組成物、硬化膜、及びパターン硬化膜、並びにそれらの製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
シロキサン結合を含む高分子化合物（以下、ポリシロキサンと呼ぶこともある）は、その高い耐熱性及び透明性等を活かし、液晶ディスプレイや有機ＥＬディスプレイのコーティング材料、イメージセンサーのコーティング材、また半導体分野での封止材として使用されている。また、ポリシロキサンは、高い酸素プラズマ耐性を有するため、多層レジストのハードマスク材料としても用いられている。ポリシロキサンをパターニング可能な感光性材料として用いるためには、アルカリ現像液等のアルカリ水溶液にポリシロキサンが可溶であることが要求される。アルカリ現像液にポリシロキサンを可溶にする手段としては、ポリシロキサン中のシラノール基を用いることや、ポリシロキサン中に酸性基を導入することが挙げられる。このような酸性基としては、フェノール基、カルボキシル基、及びフルオロカルビノール基等が挙げられる。
【０００３】
特許文献１には、アルカリ現像液への可溶性基として、シラノール基を用いたポリシロキサンが開示されている。一方、フェノール基を備えるポリシロキサンが特許文献２に開

示されている。カルボキシル基を備えるポリシロキサンが特許文献３に開示されている。また、ヘキサフルオロイソプロパノール基（２－ヒドロキシ－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル基［－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$ＯＨ］を備えるポリシロキサンが特許文献４に開示されている。光酸発生剤又はキノンジアジド基を有する感光性化合物と組み合わせることで、これらのポリシロキサンは、ポジ型レジスト組成物として使用される。

【０００４】

ポジ型レジスト組成物に関する特許文献４及び５で開示された、ヘキサフルオロイソプロパノール基（２－ヒドロキシ－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル基［－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$ＯＨ］を備えるポリシロキサンは、良好な透明性、耐熱性、及び耐酸性を有する。このため、各種の素子内の永久構造体として、当該ポリシロキサンに基づくパターン構造は有望である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開２０１２－２４２６００号公報

【特許文献２】特開平４－１３０３２４号公報

【特許文献３】特開２００５－３３０４８８号公報

【特許文献４】特開２０１５－１２９９０８号公報

【特許文献５】特開２０１４－１５６４６１号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

一実施形態において、重合反応速度が速く、良好な貯蔵安定性を有するポリシロキサンを提供することを１つの課題とする。または、そのポリシロキサンの原料である珪素含有モノマー混合物、そのポリシロキサンを含む樹脂組成物、感光性樹脂組成物、硬化膜又はパターン硬化膜を提供することを１つの課題とする。または、そのポリシロキサンを含む樹脂組成物、感光性樹脂組成物、硬化膜又はパターン硬化膜の製造方法を提供することを１つの課題とする。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、

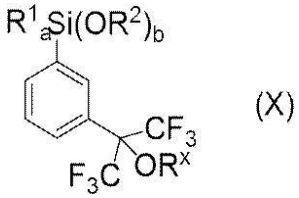
下記一般式（Ｘ）で表される第１の珪素含有モノマーと、下記一般式（Ｙ）で表される第２の珪素含有モノマーとを含む混合物であって、

Ａを前記第１の珪素含有モノマーの含有量とし、Ｂを前記第２の珪素含有モノマーの含有量としたときに、モル比で、

Ｂ／（Ａ＋Ｂ）＞０．０４

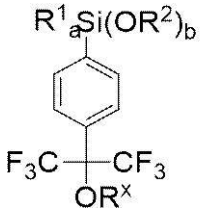
の関係を満たすことを特徴とする珪素含有モノマー混合物を見出した。

【化１】




(X)

【化２】



(Y)

一般式（Ｘ）中、Ｒ$^{1}$が複数ある場合には、Ｒ$^{1}$は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～１０の直鎖状のアルキル基、炭素数３～１０の分岐状のアルキル基、炭素数３～１０の環状のアルキル基、炭素数２～１０の直鎖状のアルケニル基、炭素数３～１０の分岐状のアルケニル基、炭素数３～１０の環状のアルケニル基、及びフェニル基からなる群から選択される。アルキル基、アルケニル基、又はフェニル基中の水素原子の全てがフッ素原子により置換されてもよく、置換されなくてもよい。また、アルキル基、アルケニル基、又はフェニル基中の水素原子の一部がフッ素原子により置換されてもよい。

Ｒ$^{2}$が複数ある場合にはＲ$^{2}$は、それぞれ独立して、炭素数１～５の直鎖状のアルキル基、又は炭素数３～５の分岐状のアルキル基であり、アルキル基中の水素原子の全てがフッ素原子により置換されてもよく、置換されなくてもよい。また、アルキル基中の水素原子の一部がフッ素原子により置換されてもよい。

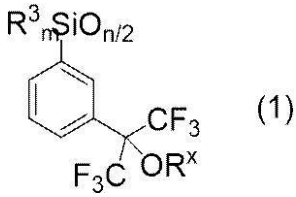
Ｒ$^{x}$は水素原子又は酸不安定性基である。ａは０～２の整数、ｂは１～３の整数であり、ａ＋ｂ＝３である。

一般式（Ｙ）中、Ｒ$^{1}$、Ｒ$^{2}$、Ｒ$^{x}$、ａ及びｂは、前記一般式（Ｘ）と同様である。

【０００８】

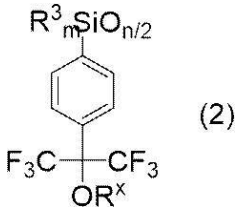
また、下記一般式（１）で表される構成単位（１）と、下記一般式（２）で表される構成単位（２）とを含むポリシロキサンが提供される。

【化３】



(1)

【化４】



(2)

一般式（１）中、Ｒ$^{3}$が複数ある場合には、Ｒ$^{3}$は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～１０の直鎖状のアルキル基、炭素数３～１０の分岐状のアルキル基、炭素数３～１０の環状のアルキル基、炭素数２～１０の直鎖状のアルケニル基、炭素数３～１０の分岐状のアルケニル基、炭素数３～１０の環状のアルケニル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数１～５の直鎖状のアルコキシ基、及び炭素数３～５の分岐状のアルコキシ基からなる群から選択される。アルキル基、アルケニル基、フェニル基、アルコキシ基中の水素原子の全てがフッ素原子により置換されてもよく、置換されなくてもよい。また、アルキル基、アルケニル基、フェニル基、アルコキシ基中の水素原子の一部がフッ素原子により置換されてもよい。

Ｒ$^{x}$は水素原子又は酸不安定性基である。

ｍは０以上３未満の数、ｎは０超３以下の数であり、ｍ＋ｎ＝３である。

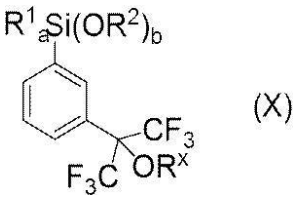
一般式（２）中、Ｒ$^{3}$、Ｒ$^{x}$、ｍ及びｎは、一般式（１）と同様である。

【０００９】
また、感光性樹脂組成物を基材上に塗布して感光性樹脂膜を形成する膜形成工程と、
感光性樹脂膜を露光する露光工程と、
露光後の感光性樹脂膜を現像して、パターン樹脂膜を形成する現像工程と、
パターン樹脂膜を加熱することによってパターン樹脂膜をパターン硬化膜にする硬化工程と、
を含むパターン硬化膜の製造方法が提供される。
感光性樹脂組成物が、
（Ａ）成分として上述したポリシロキサンと、
（Ｂ）成分としてキノンジアジド化合物、光酸発生剤、光塩基発生剤、及び光ラジカル発生剤からなる群から選ばれる少なくとも１種の感光剤と、
（Ｃ）成分として溶剤と、を含んでもよい。
【発明の効果】
【００１０】
本発明の一実施形態によれば、重合反応速度が速く、良好な貯蔵安定性を有するポリシロキサンが提供される。または、そのポリシロキサンの原料である珪素含有モノマー混合物、そのポリシロキサンを含む樹脂組成物、感光性樹脂組成物、硬化膜又はパターン硬化膜が提供される。または、そのポリシロキサンを含む樹脂組成物、感光性樹脂組成物、硬化膜又はパターン硬化膜の製造方法が提供される。
【図面の簡単な説明】
【００１１】
【図１】本発明の一実施形態に係るパターン硬化膜１１１の製造方法を説明する模式図である。
【図２】本発明の一実施例に係るポリシロキサンの反応時間と重量平均分子量との関係を示す図である。
【図３】本発明の一実施例に係るポリシロキサンの保管時間と重量平均分子量との関係を示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
以下、本発明の実施形態に係る光学部材用のポリシロキサン、そのポリシロキサンの原料である珪素含有モノマー混合物（以降、単純に「混合物」と記載する場合がある。）、そのポリシロキサンを含む樹脂組成物、感光性樹脂組成物、硬化膜、パターン硬化膜、及びそれらの製造方法について説明する。ただし、本発明の実施形態は、以下に示す実施形態及び実施例の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお本明細書中、数値範囲の説明における「Ｘ～Ｙ」との表記は、特に断らない限り、Ｘ以上Ｙ以下のことを表すものとする。
【００１３】
原料である珪素含有モノマーを重合反応させてポリシロキサンを得た後、従来のポリシロキサンは、通常は冷蔵下で貯蔵される。重合反応の速度が速いほど生産効率を向上させることが可能になるが、本発明者らの検討により、珪素含有モノマーの重合反応速度が速いと、冷蔵下であっても、得られたポリシロキサンの貯蔵時の安定性が不十分になる場合があることが明らかとなった。
【００１４】
本明細書における基（原子団）の表記において、置換か無置換かを記していない表記は、置換基を有しないものと置換基を有するものの両方を包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有しないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。
【００１５】
本明細書において、「環状のアルキル基」は、単環構造だけでなく多環構造も含む。「シクロアルキル基」も同様である。

【００１６】
本明細書における「（メタ）アクリル」との表記は、アクリルとメタクリルの両方を包含する概念を表す。「（メタ）アクリレート」等の類似の表記についても同様である。
【００１７】
本明細書における「有機基」の語は、特に断りがない限り、有機化合物から１つ以上の水素原子を除いた原子団のことを意味する。例えば、「１価の有機基」とは、任意の有機化合物から１つの水素原子を除いた原子団のことを表す。
【００１８】
本明細書中、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$ＯＨで表されるヘキサフルオロイソプロパノール基を、「ＨＦＩＰ基」と表記することがある。
【００１９】
１：混合物
以下、実施形態の一つである混合物について記載する。
本実施形態に係る混合物は、下記一般式（Ｘ）で表される珪素含有モノマーと、下記一般式（Ｙ）で表される珪素含有モノマーとを含む。本実施形態に係る混合物に含まれる一般式（Ｘ）で表される珪素含有モノマーの含有量をＡとし、一般式（Ｙ）で表される珪素含有モノマーの含有量をＢと定義したときに、本実施形態に係る混合物は、モル比で、

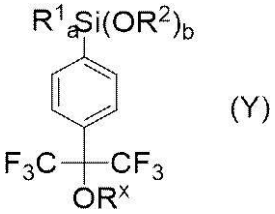
Ｂ／（Ａ＋Ｂ）＞０．０４

の関係を満たす。
【化５】



(X)

【化６】



(Y)

【００２０】
珪素含有モノマー（Ｘ）に珪素含有モノマー（Ｙ）を適量混合させることによって、本実施形態に係る混合物は、重合反応の反応速度を向上させることができる。珪素含有モノマー（Ｘ）はメタ位に嵩高いＨＦＩＰ基を有し、珪素含有モノマー（Ｙ）はパラ位に嵩高いＨＦＩＰ基を有する。これらのうち、珪素含有モノマー（Ｙ）においては、珪素原子からより離れたパラ位にＨＦＩＰ基が存在するため、珪素原子が求核剤による求核攻撃を受けやすく、加水分解反応や重縮合反応（脱水によるシロキサン結合の形成）が生じやすいと推測される。
【００２１】
そのため、Ｂ／（Ａ＋Ｂ）の値は、好ましくは０．０５以上、より好ましくは０．１以上であってもよい。また、混合物であれば、上限値は特に限定されるものではないが、例えば０．９５以下であってもよい。また、後述するポリシロキサンの良好な貯蔵安定性を得る目的で、０．９以下であることが好ましい。
【００２２】
珪素含有モノマー（Ｘ）において、Ｒ$^1$が複数ある場合には、Ｒ$^1$は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～１０の直鎖状のアルキル基、炭素数３～１０の分岐状のアルキル基、炭素数３～１０の環状のアルキル基、炭素数２～１０の直鎖状のアルケニル基、炭

素数３～１０の分岐状のアルケニル基、炭素数３～１０の環状のアルケニル基、及びフェニル基からなる群から選択される。なお、アルキル基、アルケニル基、又はフェニル基中の水素原子の全てがフッ素原子により置換されてもよく、置換されなくてもよい。または、アルキル基、アルケニル基、又はフェニル基中の水素原子の一部がフッ素原子により置換されてもよい。

【００２３】

$R^2$が複数ある場合には、$R^2$は、それぞれ独立して、炭素数１～５の直鎖状のアルキル基、又は炭素数３～５の分岐状のアルキル基である。なお、アルキル基中の水素原子の全てがフッ素原子により置換されてもよく、置換されなくてもよい。または、アルキル基中の水素原子の一部がフッ素原子により置換されてもよい。

【００２４】

$R^x$は水素原子又は酸不安定性基である。ａは０～２の整数、ｂは１～３の整数であり、

$$a+b=3$$

の関係を満たす。

【００２５】

酸不安定性基としては、例えば、アルキコキシカルボニル基、アセタール基、シリル基、及びアシル基等を挙げることができる。

アルコキシカルボニル基としてはｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基、ｔｅｒｔ－アミルオキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、及びｉ－プロポキシカルボニル基等を例示できる。

アセタール基としては、メトキシメチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、シクロヘキシルオキシエチル基、ベンジルオキシエチル基、フェネチルオキシエチル基、エトキシプロピル基、ベンジルオキシプロピル基、フェネチルオキシプロピル基、エトキシブチル基、及びエトキシイソブチル基などが挙げられる。また、水酸基に対してビニルエーテルを付加させたアセタール基を使用することもできる。

シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、ｉ－プロピルジメチルシリル基、メチルジ－ｉ－プロピルシリル基、トリ－ｉ－プロピルシリル基、ｔ－ブチルジメチルシリル基、メチルジ－ｔ－ブチルシリル基、トリ－ｔ－ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、及びトリフェニルシリル基等を挙げることができる。

アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピメロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、及びイソニコチノイル基等を挙げることができる。

さらに、一部又は全部の水素原子がフッ素原子で置換されたこれらの酸不安定性基を使用することもできる。

【００２６】

珪素含有モノマー（Ｙ）において、$R^1$、$R^2$、$R^x$、ａ及びｂの定義は、一般式（Ｘ）における$R^1$、$R^2$、$R^x$、ａ及びｂの定義と同様である。

【００２７】

珪素含有モノマー（Ｘ）の製造方法は特に限定されない。典型的な製造方法を以下に説明する。

【００２８】

一般式（Ｘ）により表される化合物は公知であり、例えば、特許文献５に記載の方法を

参考にして、一般式（Ｘ）により表される化合物を合成することができる。

【００２９】

次に、一般式（Ｙ）により表される化合物は公知であり、例えば、特許文献５に記載の方法を参考にして、一般式（Ｙ）により表される化合物を合成することができる。

【００３０】

一実施形態において、混合物は、溶媒等を含んでもよい。

【００３１】

一般式（Ｘ）により表される化合物及び一般式（Ｙ）により表される化合物と反応しないものであれば、溶媒は特には制限されず、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエンなどの炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルターシャリーブチルエーテル、１，２－ジメトキシエタン、１，４－ジオキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、１－プロパノール、イソプロパノール、１－ブタノールなどのアルコール系溶媒、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルターシャリーブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルムなどの塩素系溶媒、ノベック７２００、ノベック７０００、ノベック７１００、及びノベック７３００（以上、スリーエム　ジャパン株式会社製）などのフッ素系溶媒を用いることができる。これらの溶媒を単独で、又は混合して用いてもよい。

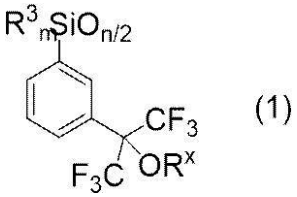
【００３２】

２：ポリシロキサン

以下、本実施形態のポリシロキサンについて記載する。

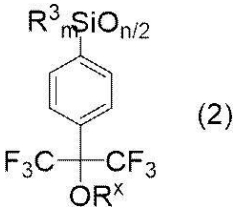
本実施形態に係るポリシロキサンは、下記一般式（１）で表される構成単位（１）と、下記一般式（２）で表される構成単位（２）とを含む。

【化７】



(1)

【化８】



(2)

【００３３】

一実施形態において、ポリシロキサンは、構成単位（１）及び構成単位（２）を両方含む共重合体のポリシロキサンであってもよい。

【００３４】

上記の珪素含有モノマー混合物を用いて、酸性触媒下又は塩基性触媒下で、一般式（Ｘ）中の「ＯＲ$^{2}$」の部分と一般式（Ｙ）中の「ＯＲ$^{2}$」の部分を加水分解してシラノール基を生じさせ、当該シラノール基の２以上が脱水縮合することにより、本実施形態に係る共重合体のポリシロキサンが得られる。または、発生したシラノール基と「Ｓｉ－ＯＲ$^{2}$」部分の縮合反応によっても、本実施形態に係る共重合体のポリシロキサンを得ることができる。また、上記の珪素含有モノマー混合物を用いること以外にも、一般式（Ｘ）中「ＯＲ$^{2}$」部分と一般式（Ｙ）中「ＯＲ$^{2}$」部分がハロゲン元素に変わったハロシランからも、同様の反応で、本実施形態に係る共重合体のポリシロキサンを得ることができる。ア

ルコキシシランとハロシランの混合物を用いた場合も同様に、本実施形態に係る共重合体のポリシロキサンを得ることができる。

【００３５】

なお、上記の珪素含有モノマー混合物を加水分解・重縮合する際には、当該珪素含有モノマー混合物は溶媒で希釈された液で供されてもよい。例えば、特開２０１３－２２４２７９には、レジスト下層膜形成用の所定のケイ素含有化合物を加水分解縮合して得る際に、その原料であるモノマーを有機溶剤で希釈することができることが記載されている。本発明において希釈に用いることができる溶媒は、特に限定されないが上述した「本発明の混合物が含んでもよい溶媒」と同様であることが好ましい。

【００３６】

上記の「１：混合物」で記載したように、珪素含有モノマー（Ｙ）においては、ＨＦＩＰ基がパラ位に存在するために、重合反応の速度が向上したと推察される。この珪素含有モノマー（Ｙ）を用いてポリシロキサンを形成した後も、構成単位（２）として上記のパラ位のＨＦＩＰ基が含まれている。本発明者らの検討により、ポリシロキサン製造時の材料のモノマーとして珪素含有モノマー（Ｙ）のみを用いたポリシロキサンは、冷蔵下で貯蔵する際の安定性が低下する傾向にあることが明らかとなった。また、構成単位（２）を含むポリシロキサンに、ＨＦＩＰ基がメタ位に存在する構成単位（１）が含まれると、貯蔵安定性の低下が抑制されることが明らかとなった。これは、構成単位（１）に含まれるＨＦＩＰ基がメタ位に存在するため、パラ体よりも立体障害が大きくなり、貯蔵中のシラノール同士の縮合反応を抑制し、重量平均分子量（Ｍｗ）の増加を防いでいると考えられる。

【００３７】

本実施形態に係るポリシロキサンは、構成単位（１）を含んでいればよく、その含有量は特に限定されるものではない。例えば、ポリシロキサン中の構成単位（１）の存在比率を（Ａａ）、前記ポリシロキサン中の構成単位（２）の存在比率を（Ｂｂ）としたとき、本実施形態に係るポリシロキサンにおいて、モル比で、Ｂｂ／（Ａａ＋Ｂｂ）は０．９５以下であってもよい。また、０．９以下であると、貯蔵安定性がより向上するため、好ましい。

【００３８】

また、前述したように、ポリシロキサンを得る際の重合速度が良好であることから、構成単位（１）の存在比率（Ａａ）と構成単位（２）の存在比率（Ｂｂ）は、モル比で、Ｂｂ／（Ａａ＋Ｂｂ）＞０．０４を満たしてもよい。Ｂｂ／（Ａａ＋Ｂｂ）≧０．０５であることが好ましい。

【００３９】

構成単位（１）において、$R^3$が複数ある場合には、$R^3$は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～１０の直鎖状のアルキル基、炭素数３～１０の分岐状のアルキル基、炭素数３～１０の環状のアルキル基、炭素数２～１０の直鎖状のアルケニル基、炭素数３～１０の分岐状のアルケニル基、炭素数３～１０の環状のアルケニル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数１～５の直鎖状のアルコキシ基、及び炭素数３～５の分岐状のアルコキシ基からなる群から選択される。アルキル基、アルケニル基、フェニル基、アルコキシ基中の水素原子の全てがフッ素原子により置換されてもよく、置換されなくてもよい。または、アルキル基、アルケニル基、フェニル基、アルコキシ基中の水素原子の一部がフッ素原子により置換されてもよい。

【００４０】

$R^x$は水素原子又は酸不安定性基である。ｍは０以上３未満の数、ｎは０超３以下の数であり、

$$m+n=3$$

の関係を満たす。なお、酸不安定性基としては、上述した酸不安定性基を用いることができる。

【００４１】

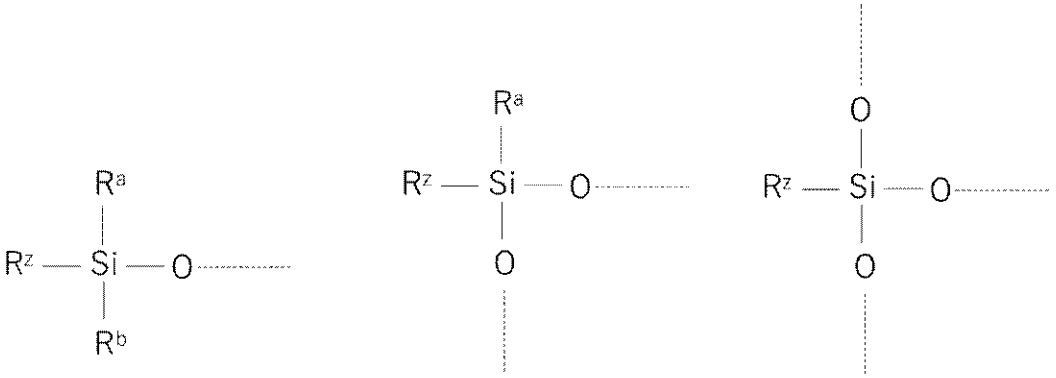
構成単位（２）において、$R^3$、$R^x$、ｍ及びｎの定義は、構成単位（１）で説明した$R^3$、$R^x$、ｍ及びｎの定義と同じである。

【００４２】

なお、構成単位（１）及び構成単位（２）中の$O_{n/2}$は、ポリシロキサン化合物の表記として一般的に使用される。以下の式（１－１）はｎが１の場合を表す。式（１－２）はｎが２の場合を表す。式（１－３）はｎが３の場合を表す。ｎが１の場合は、ポリシロキサンにおいて構成単位（１）及び構成単位（２）がポリシロキサン鎖の末端に位置する。

【００４３】

【化９】



（１－１）　（１－２）　（１－３）

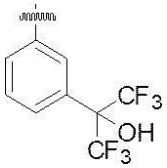
【００４４】

一般式（１－１）～（１－３）中、$R^z$は以下の式（$R^z$－１）又は式（$R^z$－２）である。

【００４５】

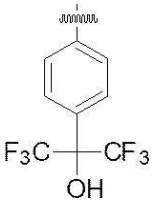
$R^a$，$R^b$は、それぞれ独立に、一般式（１）中の$R^3$と同義である。破線はＳｉ原子との結合手を表す。

【化１０】



（$R^z$-１）

【化１１】



（$R^z$-２）

波線部分はＳｉ原子との結合を表す。

【００４６】

重縮合を行う際には、珪素含有モノマー（Ｘ）や珪素含有モノマー（Ｙ）とは異なる珪素含有モノマーを反応系中に存在させてもよい。これにより、三成分以上を含んだ共重合体を得ることができる。三成分以上を含んだ共重合体について更に説明する。

【００４７】

一実施形態において、ポリシロキサンは、下記一般式（３）で表される構成単位（３）及び下記一般式（４）で表される構成単位（４）の少なくとも一方を更に含んでもよい。

$[(R^{y})_{c}R^{4}_{p}SiO_{q/2}]$ （３）

$[(R^{5})_{d}SiO_{r/2}]$ （４）

【００４８】

一般式（３）中、$R^{y}$は、エポキシ基、オキセタン基、アクリロイル基、メタクリロイル基、又はラクトン基の何れかを含む炭素数１～３０の一価の有機基である。

【００４９】

一般式（３）中、$R^{4}$は、水素原子、ハロゲン元素、炭素数１以上３以下のアルキル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数１以上５以下のアルコキシ基、又は炭素数１以上３以下のフルオロアルキル基である。

【００５０】

ｃは１以上３以下の数、ｐは０以上３未満の数、ｑは０超３以下の数であり、

$c+p+q=4$

の関係を満たす。

【００５１】

ここで、一般式（３）で表される構成単位（３）において、ｃ、ｐ及びｑは、理論値としては、ｃは１～３の整数、ｐは０～３の整数、ｑは０～３の整数である。また、ｃ＋ｐ＋ｑ＝４は、理論値の合計が４であることを意味する。しかし、例えば、$^{29}$Ｓｉ　ＮＭＲ測定によって得られる値においては、ｃ、ｐ及びｑはそれぞれ平均値として得られるため、当該平均値のｃは四捨五入して１以上３以下になる小数、ｐは四捨五入して０以上３以下になる小数（ただし、ｐ＜３．０）、ｑは四捨五入して０以上３以下になる小数（ただし、ｑ≠０）であってもよい。

【００５２】

$R^{y}$又は$R^{4}$が複数個あるときは、$R^{y}$又は$R^{4}$として、それぞれ独立して、上述した置換基の何れかが選択される。

【００５３】

一般式（４）中、$R^{5}$はハロゲン基、アルコキシ基及びヒドロキシ基からなる群から選択される置換基である。

【００５４】

ｄは０以上４未満の数、ｒは０超４以下の数であり、

$d+r=4$

の関係を満たす。

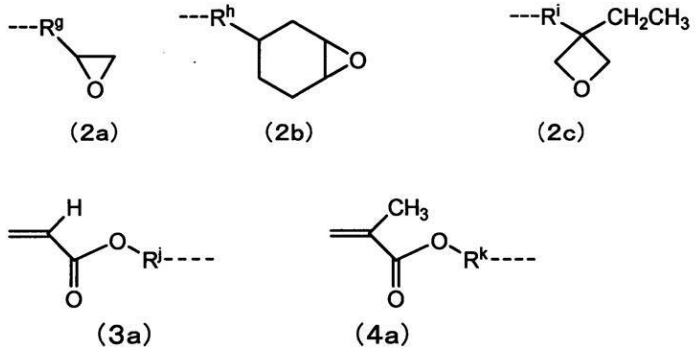
【００５５】

また、一般式（４）で表される構成単位（４）において、理論値としては、ｄは０～４の整数、ｒは０～４の整数である。また、ｄ＋ｒ＝４は、理論値の合計が４であることを意味する。しかし、例えば、$^{29}$Ｓｉ　ＮＭＲ測定によって得られる値においては、ｄ及びｒはそれぞれ平均値として得られるため、当該平均値のｄは四捨五入して０以上４以下になる小数（ただし、ｄ＜４．０）、ｒは四捨五入して０以上４以下になる小数（ただし、ｒ≠０）であってもよい。

【００５６】

一実施形態において、ポリシロキサンは、一価の有機基$R^{y}$が、下記一般式（２ａ）、（２ｂ）、（２ｃ）、（３ａ）又は（４ａ）で表される基であってもよい。

【化１２】




【００５７】

一般式（２ａ）、（２ｂ）、（２ｃ）、（３ａ）又は（４ａ）中、Ｒ$^{g}$、Ｒ$^{h}$、Ｒ$^{i}$、Ｒ$^{j}$及びＲ$^{k}$は、それぞれ独立に連結基又は二価の有機基を表する。また、破線は結合手を表す。

【００５８】

ここで、Ｒ$^{g}$、Ｒ$^{h}$及びＲ$^{i}$が二価の有機基である場合、二価の有機基としては、例えば炭素数が１～２０のアルキレン基が挙げられ、エーテル結合を形成している部位を１つ又はそれ以上含んでいてもよい。炭素数が３以上の場合は、当該アルキレン基は枝分かれしていてもよく、離れた炭素同士がつながって環を形成していてもよい。アルキレン基が２以上の場合は、炭素－炭素の間に酸素が挿入されて、エーテル結合を形成している部位を１つ又はそれ以上含んでいてもよく、二価の有機基として、これらは好ましい例である。

【００５９】

構成単位（３）中、Ｒ$^{y}$が一般式（２ａ）、（２ｂ）、（２ｃ）で表される場合、特に好ましいものを、原料であるアルコキシシランで例示するならば、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製、製品名：ＫＢＭ－４０３）、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン（同、製品名：ＫＢＥ－４０３）、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン（同、製品名：ＫＢＥ－４０２）、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン（同、製品名：ＫＢＭ－４０２）、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン（同、製品名：ＫＢＭ－３０３）、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、８－グリシドキシオクチルトリメトキシシラン（同、製品名：ＫＢＭ－４８０３）、［（３－エチル－３－オキセタニル）メトキシ］プロピルトリメトキシシラン、及び［（３－エチル－３－オキセタニル）メトキシ］プロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【００６０】

一般式（３ａ）又は（４ａ）中、Ｒ$^{j}$及びＲ$^{k}$が二価の有機基である場合の好ましい例としては、Ｒ$^{g}$、Ｒ$^{h}$、Ｒ$^{i}$、Ｒ$^{j}$及びＲ$^{k}$で好ましい基として挙げたものを再び挙げることができる。

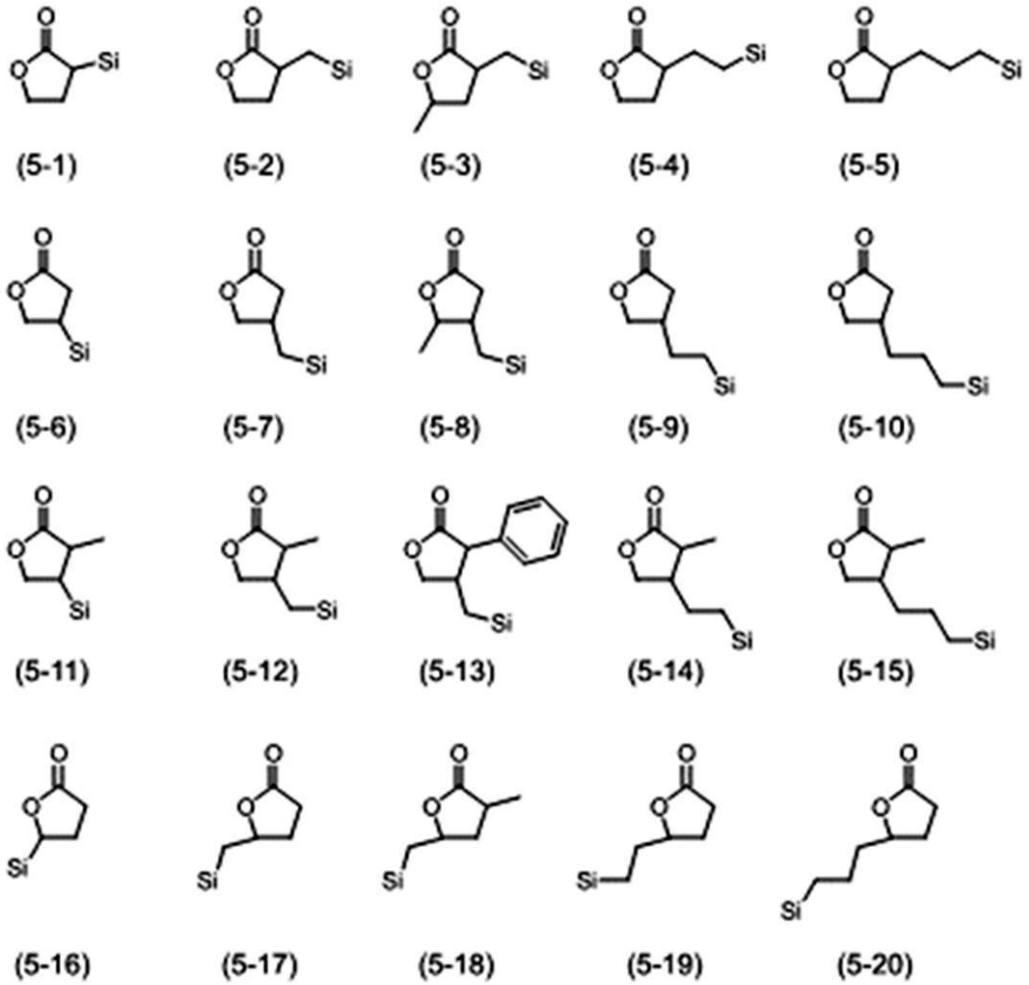
【００６１】

構成単位（３）中、Ｒ$^{y}$が一般式（３ａ）、（４ａ）で表される場合、特に好ましいものを、原料のアルコキシシランで例示するならば、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製、製品名：ＫＢＭ－５０３）、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン（同、製品名：ＫＢＥ－５０３）、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン（同、製品名：ＫＢＭ－５０２）、３－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン（同、製品名：ＫＢＥ－５０２）、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（同、製品名：ＫＢＭ－５１０３）、及び８－メタクリロキシオクチルトリメトキシシラン（同、製品名：ＫＢＭ－５８０３）などが挙げられる。

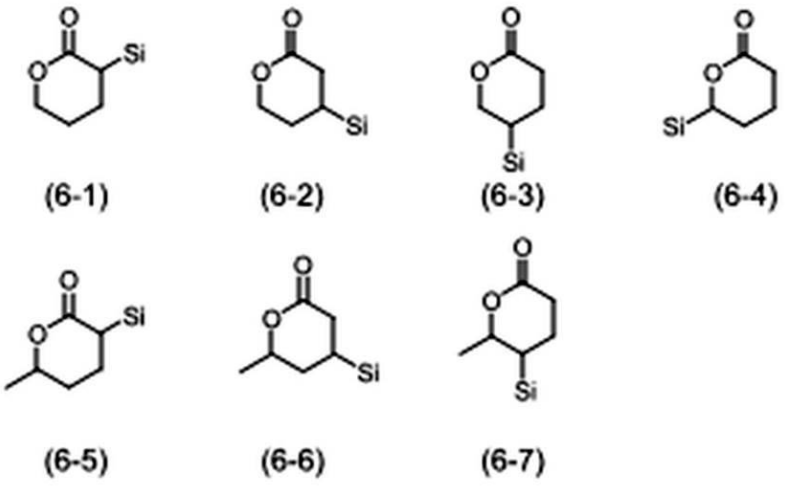
【００６２】

Ｒʸ基がラクトン基を含む場合は、Ｒʸ基をＲʸ－Ｓｉの構造で表記するならば、Ｒʸ基が、次の式（５－１）～（５－２０）、式（６－１）～（６－７）、式（７－１）～（７－２８）、又は式（８－１）～（８－１２）から選ばれる基であることが好ましい。

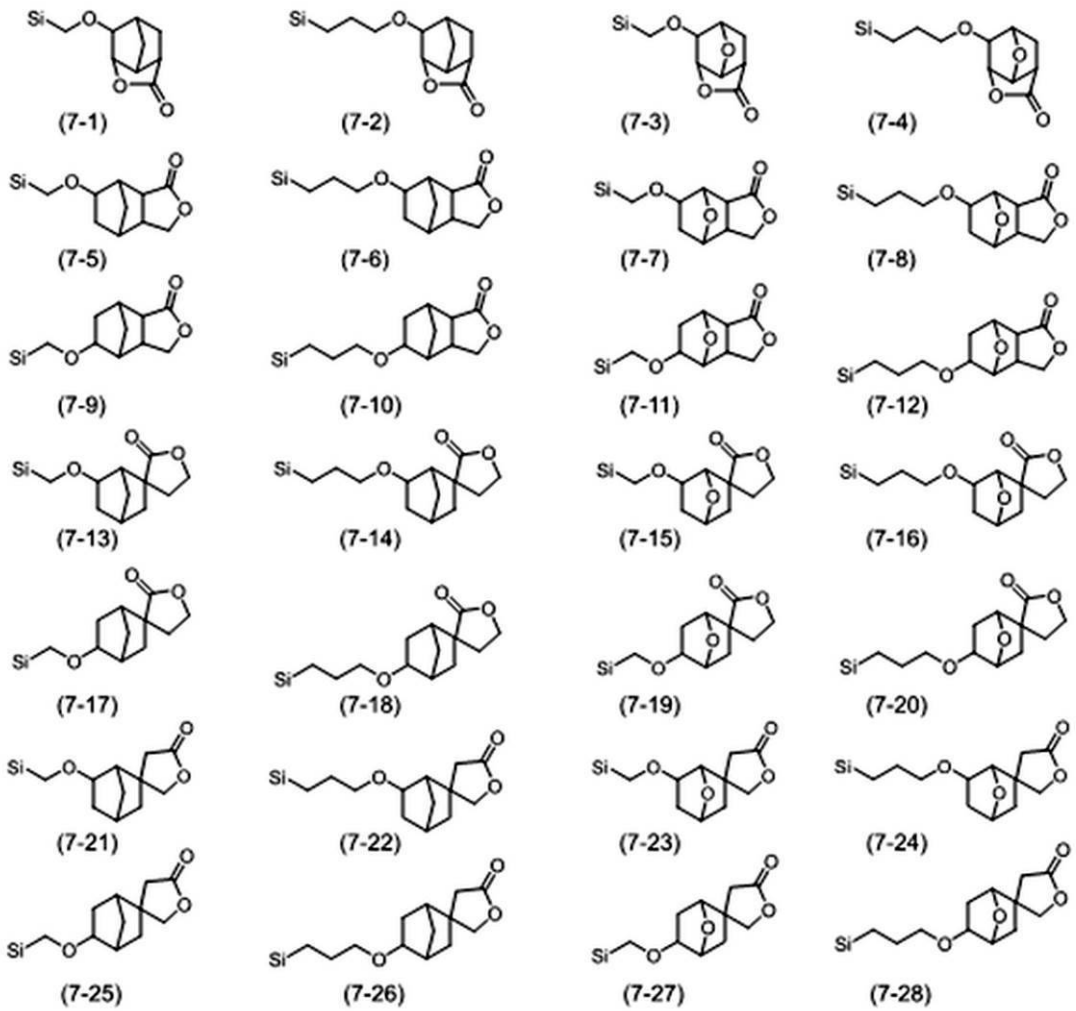
【化１３】



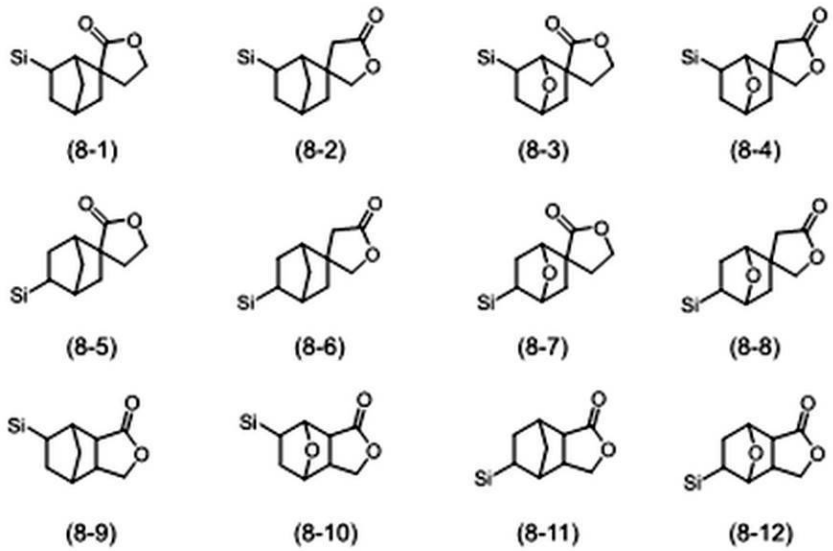

【化１４】



【化１５】



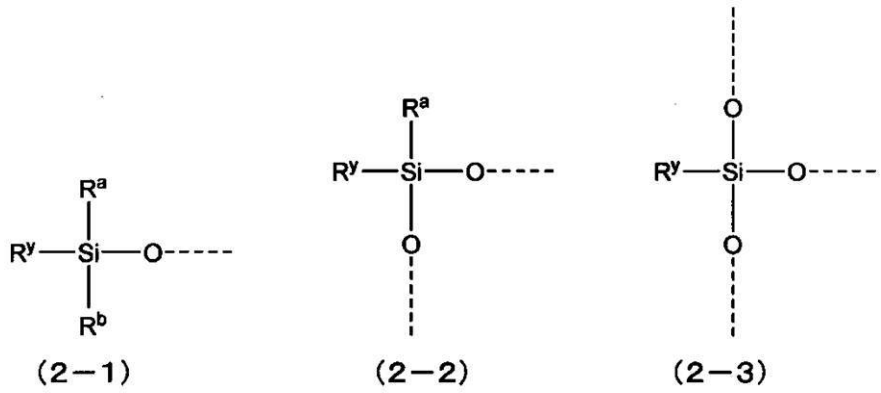

【化１６】



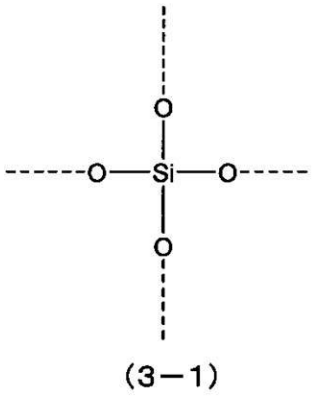

【００６３】

一般式（３）中の$O_{q/2}$は、上記と同様に、以下の一般式（２－１）はｑが１、一般式（２－２）はｑが２、一般式（２－３）はｑが３の場合を表す。ｑが１の場合は、ポリシロキサンにおいて、一般式（３）の構成単位がポリシロキサン鎖の末端に位置する。

【００６４】
【化１７】




【００６５】
一般式中、$R^y$は一般式（３）中の$R^y$と同義であり、$R^a$，$R^b$は、それぞれ独立に、一般式（３）中の$R^y$、$R^4$と同義である。破線は他のＳｉ原子との結合手を表す。
【００６６】
一般式（４）中の$O_{r/2}$について、ｒ＝４の時の$O_{r/2}$は、以下の一般式（３－１）を表す。一般式（３－１）中、破線はＳｉ原子との結合手を表す。
【００６７】
【化１８】




【００６８】
上記の一般式（３－１）で示される$O_{4/2}$は、一般的にＱ４ユニットと呼ばれ、Ｓｉ原子の４つの結合手全てがシロキサン結合を形成した構造を示す。上記ではＱ４を記載したが、一般式（４）は、以下に示すＱ０、Ｑ１、Ｑ２、Ｑ３ユニットのように、加水分解・重縮合可能な基を結合手に含んでいてもよい。また、一般式（４）は、Ｑ１～Ｑ４ユニットからなる群から選ばれる少なくとも１つを有していればよい。
Ｑ０ユニット：Ｓｉ原子の４つの結合手が全て加水分解・重縮合可能な基（ハロゲン基、アルコキシ基、又はヒドロキシ基等、又はシロキサン結合を形成しうる基）である構造。
Ｑ１ユニット：Ｓｉ原子の４つの結合手のうち、１つがシロキサン結合を形成し、残りの３つが全て上記加水分解・重縮合可能な基である構造。
Ｑ２ユニット：Ｓｉ原子の４つの結合手のうち、２つがシロキサン結合を形成し、残りの２つが全て上記加水分解・重縮合可能な基である構造。
Ｑ３ユニット：Ｓｉ原子の４つの結合手のうち、３つがシロキサン結合を形成し、残りの１つが上記加水分解・重縮合可能な基である構造。

【００６９】
一般式（４）で表される構成単位（４）は、有機成分を極力排除した$SiO_2$に近い構造を有することから、得られるパターン硬化膜に、薬液耐性、耐熱性、透明性、又は耐有機溶剤性を付与することができる。
【００７０】
一般式（４）で表される構成単位（４）は、テトラアルコキシシラン、テトラハロシラン（例えばテトラクロロシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ－ｎ－プロポキシシラン、及びテトライソプロポキシシランなど）、若しくはそれらのオリゴマーを原料とし、これを加水分解した後に重合することで得ることができる（後述の「重合方法」を参照）。
【００７１】
オリゴマーとしては、シリケート４０（平均５量体、多摩化学工業株式会社製）、エチルシリケート４０（平均５量体、コルコート株式会社製）、シリケート４５（平均７量体、多摩化学工業株式会社製）、Ｍシリケート５１（平均４量体、多摩化学工業株式会社製）、メチルシリケート５１（平均４量体、コルコート株式会社製）、メチルシリケート５３Ａ（平均７量体、コルコート株式会社製）、エチルシリケート４８（平均１０量体、コルコート株式会社製）、及びＥＭＳ－４８５（エチルシリケートとメチルシリケートの混合品、コルコート株式会社製）などのシリケート化合物が挙げられる。取扱い容易の観点から、シリケート化合物が好適に用いられる。
【００７２】
本実施形態に係るポリシロキサンの全体をＳｉ原子で１００モル％としたときに、構成単位（１）及び／又は構成単位（２）のＳｉ原子での割合は、合計で１～１００モル％であることが好ましい。また、より好ましくは１～８０モル％、更に好ましくは２～６０モル％、特に好ましくは５～５０モル％であってもよい。
【００７３】
また、構成単位（１）及び／又は構成単位（２）の他に、構成単位（３）及び／又は構成単位（４）を含む場合、各構成単位のＳｉ原子での割合は、それぞれ、構成単位（３）が０～８０モル％、構成単位（４）が０～９０モル％（ただし、構成単位（３）と構成単位（４）が合計で１～９０モル％）の範囲が好ましい。また、構成単位（３）は、より好ましくは、２～７０モル％、更に好ましくは５～４０モル％であってもよい。また、構成単位（４）は、より好ましくは５～７０モル％、更に好ましくは、５～４０モル％の範囲であってもよい。また、構成単位（３）と構成単位（４）の合計は、より好ましくは２～７０モル％、更に好ましくは５～６０モル％の範囲であってもよい。
【００７４】
また、構成単位（１）及び／又は構成単位（２）及び構成単位（３）及び／又は構成単位（４）のＳｉ原子を合計で、１～１００モル％含んでもよい。好ましくは２～８０モル％、より好ましくは５～６０モル％であってもよい。
【００７５】
Ｓｉ原子のモル％は、例えば、$^{29}$Ｓｉ　ＮＭＲでのピーク面積比から求めることが可能である。
【００７６】
［それ以外の構成単位（任意成分）］
本実施形態に係るポリシロキサンにおいて、前述した各構成単位の他に、溶剤への溶解性やパターン硬化膜としたときの耐熱性、透明性などの調整の目的で、Ｓｉ原子を含む他の構成単位（以下、「任意成分」と記載することもある）を含んでもよい。当該任意成分としては、例えば、クロロシラン又はアルコキシシランが挙げられる。なお、クロロシラン、アルコキシシランを「その他のＳｉモノマー」と呼ぶことがある。
【００７７】
クロロシランとしては、具体的には、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジプロピルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ビス（３，３，３－トリフ

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

【００７８】

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

【００７９】

上記任意成分は単独で用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。

【００８０】

中でも、得られるパターン硬化膜の耐熱性と透明性を高める目的からは、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、及びメチルフェニルジエトキシシランが好ましく、得られるパターン硬化膜の柔軟性を高め、クラックなどを防止する目的からは、ジメチルジメトキシシラン及びジメチルジエトキシシランが好ましい。

【００８１】

本実施形態に係るポリシロキサンの全体のＳｉ原子を１００モル％としたときの、任意成分に含まれるＳｉ原子の割合は、特に限定されるものではないが、例えば０～９９モル％、好ましくは０～９５モル％、より好ましくは１０～８５モル％であってもよい。

【００８２】

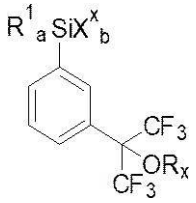
本実施形態に係るポリシロキサンの分子量は、重量平均分子量で５００～５００００であってもよく、好ましくは８００～４００００、更に好ましくは１０００～３００００の範囲である。当該分子量は、触媒の量や重合反応の温度を調整することで、所望の範囲内とすることが可能である。

【００８３】

＜ポリシロキサンの製造方法＞

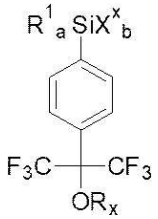
次に、本実施形態に係るポリシロキサンを得るための、重合方法について説明する。構成単位（１）、構成単位（２）については、一般式（Ｘ）及び一般式（Ｙ）で表されるアルコキシシラン、又は一般式（９）及び一般式（１０）で表されるハロシランを用いた加水分解重縮合反応により、所望のポリシロキサンが得られる。アルコキシシランとハロシランを混合して用いた場合も同様である。したがって、本実施形態に係るポリシロキサンは、加水分解重縮合物でもある。

【化１９】



（９）

【化２０】



（１０）

【００８４】

一般式（９）及び一般式（１０）において、$R^1$、ａ及びｂは、一般式（Ｘ）と同様であり、$X^x$はハロゲン原子である。

【００８５】

構成単位（３）については、上記に例示したアルコキシシランなどを用いた加水分解重縮合反応により、所望のポリシロキサンが得られる。

【００８６】

構成単位（４）については、上記に例示したアルコキシシランやハロシランなどを用いた加水分解重縮合反応により、所望のポリシロキサンが得られる。

【００８７】

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

【００８８】

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

【００８９】

次いで、この反応溶液を撹拌しながら、所定時間、所定温度で加水分解及び縮合反応を進行させることで、本実施形態に係るポリシロキサンを得ることができる。加水分解縮合に必要な時間は、触媒の種類にもよるが、通常、３時間以上２４時間以下、反応温度は室温（例えば、２５℃）以上２００℃以下である。加熱を行う場合は、反応系中の未反応原料、水、反応溶媒及び／又は触媒が、反応系外へ留去されることを防ぐため、反応容器を閉鎖系にするか、コンデンサーなどの還流装置を取り付けて反応系を還流させることが好ましい。反応後は、本実施形態に係るポリシロキサンのハンドリングの観点から、反応系内に残存する水、生成するアルコール、及び触媒を除去するのが好ましい。水、アルコール、触媒の除去は、抽出作業で行ってもよいし、トルエンなどの反応に悪影響を与えない溶媒を反応系内に加え、ディーンスターク管で共沸除去してもよい。

【００９０】

加水分解及び縮合反応において使用する水の量は、特に限定されない。反応効率の観点

から、原料であるアルコキシシラン及びハロシラン類に含有される加水分解性基（アルコキシ基及びハロゲン原子基）の全モル数に対して、加水分解及び縮合反応において使用する水の量は、０．５倍以上５倍以下であることが好ましい。

【００９１】

重縮合反応を進行させるための触媒に特に制限はないが、酸触媒、塩基触媒が好ましく用いられる。酸触媒の具体例としては塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、酢酸、しゅう酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、カンファースルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トシル酸、ギ酸、マレイン酸、マロン酸、又はコハク酸などの多価カルボン酸、或いはその無水物等が挙げられる。塩基触媒の具体例としては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、及び水酸化テトラメチルアンモニウム等が挙げられる。原料であるアルコキシシラン及びハロシラン類に含有される加水分解性基（アルコキシ基およびハロゲン原子基）の全モル数に対して、触媒の使用量は、１．０×１０$^{-5}$倍以上１．０×１０$^{-1}$倍以下であることが好ましい。

【００９２】

加水分解及び縮合反応では、必ずしも反応溶媒を用いる必要はなく、原料化合物、水、触媒を混合し、加水分解縮合することができる。一方、反応溶媒を用いる場合、その種類は特に限定されるものではない。中でも、原料化合物、水、触媒に対する溶解性の観点から、極性溶媒が好ましく、更に好ましくはアルコール系溶媒である。具体的には、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、ジアセトンアルコール、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。反応溶媒を用いる場合の使用量としては、加水分解縮合反応が均一系で進行させるのに必要な任意量を使用することができる。また後述する溶剤を反応溶媒に用いてもよい。

【００９３】

３：樹脂組成物

一実施形態において、ポリシロキサンと、溶剤とを含む樹脂組成物を提供することができる。樹脂組成物が含む溶剤としては、プロピレングリルコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、乳酸エチル、γ－ブチロラクトン、ジアセトンアルコール、ジグライム、メチルイソブチルケトン、酢酸３－メトキシブチル、２－ヘプタノン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、グリコール類、及びグリコールエーテル類及びグルコールエーテルエステル類からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物を例示することができる。

【００９４】

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

ングリコール－ｎ－ブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、及びトリエチレングリコールジメチルエーテルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００９５】

一実施形態において、樹脂組成物に含まれる溶剤の量は、４０質量％以上９５質量％以下が好ましく、より好ましくは、５０質量％以上９０質量％以下である。溶剤の含有量を上記範囲内とすることで、適度な膜厚で均一な樹脂膜を塗布成膜しやすくなる。また、溶剤は、上記の溶媒から２以上を組み合わせて用いてもよい。

【００９６】

［添加剤（任意成分）］

一実施形態において、樹脂組成物には、塗布液の優れた特性を著しく損なわない範囲において、添加剤として下記の成分を含有することができる。

【００９７】

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

【００９８】

これらの界面活性剤を添加する場合、ポリシロキサンを１００質量部としたときに、界面活性剤の配合量は０．００１質量部以上、１０質量部以下とすることが好ましい。なお、メガファックはＤＩＣ株式会社のフッ素系添加剤（界面活性剤・表面改質剤）の商品名、フロラードはスリーエム　ジャパン株式会社製のフッ素系界面活性剤の商品名及びサーフロンはＡＧＣセイミケミカル株式会社のフッ素系界面活性剤の商品名であり、各々が商標登録されている。

【００９９】

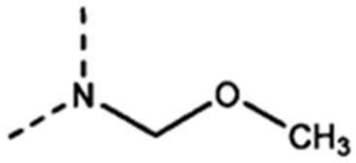
その他の成分として、得られる硬化膜やパターン硬化膜の薬液耐性を向上させる目的で硬化剤を配合することができる。該硬化剤としては、メラミン硬化剤、尿素樹脂硬化剤、多塩基酸硬化剤、イソシアネート硬化剤又はエポキシ硬化剤を例示することができる。該硬化剤は主に、構成単位（３）及び／又は構成単位（４）の「－ＯＨ」と反応し、架橋構造を形成すると考えられる。

【０１００】

具体的には、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート若しくはジフェニルメタンジイソシアネート等のイソシアネート類、及びそのイソシアヌレート、ブロックイソシアネート若しくはビウレット体等、アルキル化メラミン、メチロールメラミン、イミノメラミン等のメラミン樹脂若しくは尿素樹脂等のアミノ化合物、又はビスフェノールＡ等の多価フェノールとエピクロルヒドリンとの反応で得られる２個以上のエポキシ基を有するエポキシ硬化剤を例示することができる。具体的には、式（１１）で表される構造を有する硬化剤がより好ましく、具体的には式（１１ａ）～（１１ｄ）で示されるメラミン誘導体や尿素誘導体（株式会社三和ケミカル製）が挙げられる（なお式（１１）中、破線は結合手を意味する）。

【０１０１】

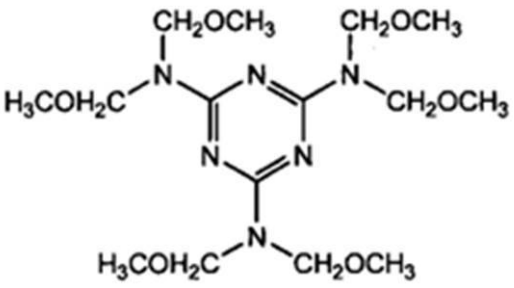
【化２１】



( 11 )

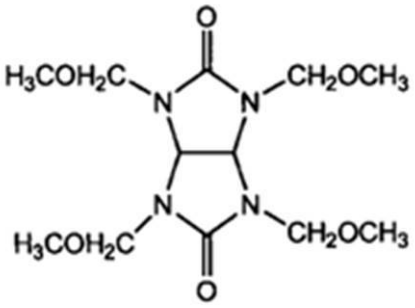
【０１０２】

【化２２】



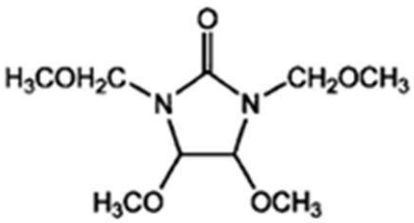
ニカラック MW-30HM

( 11a )



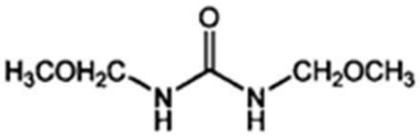
ニカラック MX-270

( 11b )



ニカラック MX-280

( 11c )



ニカラック MX-290

( 11d )

【０１０３】

これらの硬化剤を添加する場合、ポリシロキサンを１００質量部としたときに、硬化剤の配合量は、０．００１質量部以上１０質量部以下とするのが好ましい。

【０１０４】

４：硬化膜

一実施形態において、ポリシロキサンを硬化して形成された硬化膜が提供される。また、一実施形態において、樹脂組成物を硬化して形成された硬化膜が提供される。これら実施形態に係る硬化膜は、液晶ディスプレイや有機ＥＬディスプレイのコーティング材料、イメージセンサーのコーティング材、半導体分野での封止材、多層レジストのハードマスク材料として用いることができる。

【０１０５】

５：硬化膜の製造方法

一実施形態において、ポリシロキサン又は樹脂組成物を硬化して形成された硬化膜が提

供される。本実施形態に係るポリシロキサンを基材上に塗布した後、１００℃～３５０℃の温度で加熱することにより、硬化膜を形成することができる。または、本実施形態に係る樹脂組成物を基材上に塗布した後、１００℃～３５０℃の温度で加熱することにより、硬化膜を形成することができる。

【０１０６】

６：感光性樹脂組成物

一実施形態において、（Ａ）成分として上述した実施形態に係るポリシロキサンと、（Ｂ）成分としてキノンジアジド化合物、光酸発生剤、光塩基発生剤、及び光ラジカル発生剤からなる群から選ばれる少なくとも１種の感光剤と、（Ｃ）成分として溶剤と、を含む感光性樹脂組成物が提供される。

【０１０７】

（Ａ）成分としてのポリシロキサンは、上述したため、詳細な説明は省略する。ここでは、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分について説明する。

【０１０８】

（Ｂ）感光剤

感光剤としては、例えば、ナフトキノンジアジド、光酸発生剤、光塩基発生剤及び光ラジカル発生剤からなる群から選ばれる少なくとも１種を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【０１０９】

ナフトキノンジアジドについて説明する。ナフトキノンジアジド化合物は、露光すると窒素分子を放出して分解し、分子内にカルボン酸基が生成するため、感光性樹脂膜のアルカリ現像液に対する溶解性を向上させる。また、未露光部位においては、ナフトキノンジアジド化合物は、感光性樹脂膜のアルカリ溶解性を抑制する。このため、ナフトキノンジアジド化合物を含有する感光性樹脂組成物を用いることにより、未露光部位と露光部位においてアルカリ現像液に対する溶解性のコントラストが生じ、ポジ型のパターンを形成することができる。

【０１１０】

ナフトキノンジアジド化合物は、例えば、１，２－キノンジアジド基など、キノンジアジド基を有する化合物である。１，２－キノンジアジド化合物としては、例えば、１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－４－スルホン酸、１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－５－スルホン酸、１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－４－スルホニルクロリド、及び１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－５－スルホニルクロリドが挙げられる。キノンジアジド化合物を用いることにより、一般的な紫外線である水銀灯のｉ線（波長３６５ｎｍ）、ｈ線（波長４０５ｎｍ）、ｇ線（４３６ｎｍ）に感光するポジ型の感光性樹脂組成物を得ることができる。

【０１１１】

ナフトキノンジアジド化合物の市販品としては、東洋合成工業株式会社製のＮＴシリーズ、４ＮＴシリーズ、ＰＣ－５、及び株式会社三宝化学研究所製のＴＫＦシリーズ、ＰＱ－Ｃ等が挙げられる。

【０１１２】

本感光性樹脂組成物中の、感光剤としてのナフトキノンジアジドの配合量は、必ずしも制限はないが、本実施形態に係るポリシロキサンを１００質量部としたときに、感光剤としてのナフトキノンジアジドの配合量は、例えば、２質量部以上４０質量部以下が好ましく、５質量部以上３０質量部以下が更に好ましい。適量のナフトキノンジアジドを用いることで、十分なパターニング性能と、組成物の貯蔵安定性とを両立させやすい。

【０１１３】

光酸発生剤について説明する。光酸発生剤は、光照射により酸を発生する化合物である。露光部位で発生した酸により、シラノール縮合反応、すなわち、ゾルゲル重合反応が促進され、アルカリ現像液による溶解速度の著しい低下、すなわち、アルカリ現像液への耐性を実現することができる。また、本実施形態に係るポリシロキサン内にエポキシ基やオ

キセタン基を有する場合は、各々の硬化反応を促進させることが可能であるため好ましい。一方で、未露光部ではこの作用が起こらず、アルカリ現像液によって未露光部は溶解され、露光部位の形状に応じたネガ型のパターンが形成される。

【０１１４】

光酸発生剤を具体的に例示するならば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、Ｎ－スルホニルオキシイミド又はオキシム－Ｏ－スルホネートが挙げられる。これらの光酸発生剤は単独で使用してもよいし、２種類以上を併せて用いてもよい。市販品の具体例としては、商品名：Ｉｒｇａｃｕｒｅ　２９０、Ｉｒｇａｃｕｒｅ　ＰＡＧ１２１、Ｉｒｇａｃｕｒｅ　ＰＡＧ１０３、Ｉｒｇａｃｕｒｅ　ＣＧＩ１３８０、Ｉｒｇａｃｕｒｅ　ＣＧＩ７２５（以上、米国ＢＡＳＦ社製）、商品名：ＰＡＩ－１０１，ＰＡＩ－１０６、ＮＡＩ－１０５、ＮＡＩ－１０６、ＴＡＺ－１１０、ＴＡＺ－２０４（以上、みどり化学株式会社製）、商品名：ＣＰＩ－２００Ｋ、ＣＰＩ－２１０Ｓ、ＣＰＩ－１０１Ａ、ＣＰＩ－１１０Ａ、ＣＰＩ－１００Ｐ、ＣＰＩ－１１０Ｐ、ＣＰＩ－３１０Ｂ、ＣＰＩ－１００ＴＦ、ＣＰＩ－１１０ＴＦ、ＨＳ－１、ＨＳ－１Ａ、ＨＳ－１Ｐ、ＨＳ－１Ｎ、ＨＳ－１ＴＦ、ＨＳ－１ＮＦ、ＨＳ－１ＭＳ、ＨＳ－１ＣＳ、ＬＷ－Ｓ１、ＬＷ－Ｓ１ＮＦ（以上、サンアプロ株式会社製）、商品名：ＴＦＥ－トリアジン、ＴＭＥ－トリアジン又はＭＰ－トリアジン（以上、株式会社三和ケミカル製）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【０１１５】

本感光性樹脂組成物中の、感光剤としての光酸発生剤の配合量は、必ずしも制限はないが、本実施形態に係るポリシロキサンを１００質量部としたときに、感光剤としての光酸発生剤の配合量は、例えば、０．０１質量部以上１０質量部以下が好ましく、０．０５質量部以上５質量部以下が更に好ましい。適量の光酸発生剤を用いることで、十分なパターニング性能と、組成物の貯蔵安定性とを両立させやすい。

【０１１６】

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

【０１１７】

光塩基発生剤を具体的に例示するならば、アミド、アミン塩などが挙げられる。市販品の具体例としては、商品名：ＷＰＢＧ－１６５、ＷＰＢＧ－０１８、ＷＰＢＧ－１４０、ＷＰＢＧ－０２７、ＷＰＢＧ－２６６、ＷＰＢＧ－３００、ＷＰＢＧ－３４５（以上、富士フイルム和光純薬株式会社製）、２－（９－Ｏｘｏｘａｎｔｈｅｎ－２－ｙｌ）ｐｒｏｐｉｏｎｉｃ　Ａｃｉｄ　１，５，７－Ｔｒｉａｚａｂｉｃｙｃｌｏ［４．４．０］ｄｅｃ－５－ｅｎｅ　Ｓａｌｔ、２－（９－Ｏｘｏｘａｎｔｈｅｎ－２－ｙｌ）ｐｒｏｐｉｏｎｉｃ　Ａｃｉｄ、Ａｃｅｔｏｐｈｅｎｏｎｅ　Ｏ－Ｂｅｎｚｏｙｌｏｘｉｍｅ、２－Ｎｉｔｒｏｂｅｎｚｙｌ　Ｃｙｃｌｏｈｅｘｙｌｃａｒｂａｍａｔｅ、１，２－Ｂｉｓ（４－ｍｅｔｈｏｘｙｐｈｅｎｙｌ）－２－ｏｘｏｅｔｈｙｌ　Ｃｙｃｌｏｈｅｘｙｌｃａｒｂａｍａｔｅ（以上、東京化成工業株式会社製）、及び商品名：ＥＩＰＢＧ、ＥＩＴＭＧ、ＥＩＮＡＰ、ＮＭＢＣ（以上、アイバイツ株式会社製）が挙げられるがこれらに限定するものではない。

【０１１８】

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

【０１１９】

他の化合物との組み合わせとしては、具体的には、４，４’－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチル－４－ジメチルア

ミノベンゾエート、及び２－エチルヘキシル－４－ジメチルアミノベンゾエート等のアミンとの組み合わせ、更にこれにジフェニルヨードニウムクロリド等のヨードニウム塩を組み合わせたもの、メチレンブルー等の色素及びアミンと組み合わせたもの等が挙げられる。

【０１２０】

本感光性樹脂組成物中の、感光剤としての光塩基発生剤の配合量は、必ずしも制限はないが、本実施形態に係るポリシロキサンを１００質量部としたときに、感光剤としての光塩基発生剤の配合量は、例えば、０．０１質量部以上１０質量部以下が好ましく、０．０５質量部以上５質量部以下が更に好ましい。ここに示された量で光塩基発生剤を用いることで、得られるパターン硬化膜の薬液耐性や、組成物の貯蔵安定性などのバランスを一層良好にすることができる。

【０１２１】

また、本感光性樹脂組成物は、増感剤を更に含有してもよい。増感剤を含有することによって、露光処理において感光剤の反応が促進されて、感度やパターン解像度が向上する。

【０１２２】

増感剤は特に制限されないが、好ましくは熱処理により気化する増感剤や、光照射によって退色する増感剤が用いられる。この増感剤は、露光処理における露光波長（例えば、３６５ｎｍ（ｉ線）、４０５ｎｍ（ｈ線）、４３６ｎｍ（ｇ線））に対して光吸収をもつことが必要であるが、そのままパターン硬化膜に残存すると可視光領域に吸収が存在するために透明性が低下してしまう。そこで、増感剤による透明性の低下を防ぐために、用いられる増感剤は、熱硬化などの熱処理で気化する化合物や、後述するブリーチング露光などの光照射によって退色する化合物が好ましい。

【０１２３】

上記の熱処理により気化する増感剤、及び光照射によって退色する増感剤の具体例としては、３，３’－カルボニルビス（ジエチルアミノクマリン）などのクマリン、９，１０－アントラキノンなどのアントラキノン、ベンゾフェノン、４，４’－ジメトキシベンゾフェノン、アセトフェノン、４－メトキシアセトフェノン、ベンズアルデヒドなどの芳香族ケトン、ビフェニル、１，４－ジメチルナフタレン、９－フルオレノン、フルオレン、フェナントレン、トリフェニレン、ピレン、アントラセン、９－フェニルアントラセン、９－メトキシアントラセン、９，１０－ジフェニルアントラセン、９，１０－ビス（４－メトキシフェニル）アントラセン、９，１０－ビス（トリフェニルシリル）アントラセン、９，１０－ジメトキシアントラセン、９，１０－ジエトキシアントラセン、９，１０－ジプロポキシアントラセン、９，１０－ジブトキシアントラセン、９，１０－ジペンタオキシアントラセン、２－ｔ－ブチル－９，１０－ジブトキシアントラセン、及び９，１０－ビス（トリメチルシリルエチニル）アントラセンなどの縮合芳香族などが挙げられる。商業的に入手できる増感剤としては、アントラキュアー（川崎化成工業株式会社製）などが挙げられる。

【０１２４】

これらの増感剤を添加する場合、本実施形態に係るポリシロキサン１００質量部に対して、その配合量は、０．００１質量部以上１０質量部以下とするのが好ましい。

【０１２５】

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

【０１２６】

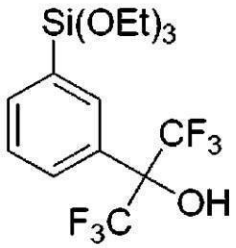
７：パターン硬化膜

一実施形態において、感光性樹脂組成物を硬化したパターン構造を有するパターン硬化膜が提供される。また、パターン構造は、パターン寸法が５００μｍ以下の凹凸構造を備えてもよい。なお、本明細書での「パターン硬化膜」とは、露光工程の後に現像してパターンを形成し、得られたパターンを硬化させた硬化膜である。

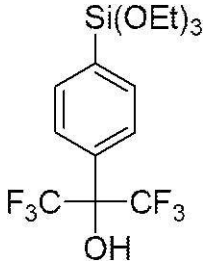
【０１２７】
８：パターン硬化膜の製造方法
図１は、本発明の一実施形態に係るネガ型のパターン硬化膜１１１の製造方法を説明する模式図である。本実施形態に係るパターン硬化膜１１１の製造方法は、次の第１～４工程を含むことができる。なお、図１ではネガ型のパターン硬化膜１１１を示しているが、本発明はポジ型のパターン硬化膜にも用いることが可能である。
第１工程：感光性樹脂組成物を基材１０１上に塗布して感光性樹脂膜１０３を形成する膜形成工程。
第２工程：感光性樹脂膜１０３を露光する露光工程。
第３工程：露光後の感光性樹脂膜を現像して、パターン樹脂膜１０７を形成する現像工程。
第４工程：前記パターン樹脂膜を加熱することによって前記パターン樹脂膜をパターン硬化膜１１１にする硬化工程。
【０１２８】
［第１工程］
基材１０１を準備する（工程Ｓ１－１）。本実施形態に係る感光性樹脂組成物を塗布する基材１０１としては、形成されるパターン硬化膜の用途に応じて、シリコンウェハ、金属、ガラス、セラミック、プラスチック製の基材から選択される。具体的には、例えば、半導体やディスプレイ等に使用される基材として、シリコン、窒化ケイ素、ガラス、ポリイミド（カプトン）、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、及びポリエチレンナフタレート等が挙げられる。また、基材１０１は、その表面に、シリコン、金属、ガラス、セラミック、又は樹脂等の任意の層を有していてもよく、「基材上」とは、基材表面でも、当該層を介してもよいものとする。
【０１２９】
基材１０１上へ本実施形態に係る感光性樹脂組成物を塗布する方法としては、スピンコート、ディップコート、スプレーコート、バーコート、アプリケーター、インクジェット又はロールコーター等、公知の塗布方法を特に制限なく用いることができる。
【０１３０】
その後、感光性樹脂組成物を塗布した基材１０１を乾燥させることによって、感光性樹脂膜１０３を得ることができる（工程Ｓ１－２）。乾燥処理は、得られる感光性樹脂膜１０３が容易に流動や変形を生じない程度に溶剤を除去できればよく、例えば８０～１２０℃、３０秒以上５分以下の条件で加熱すればよい。
【０１３１】
［第２工程］
次に、第１工程で得られた感光性樹脂膜１０３を、目的のパターンを形成するための所望の形状の遮光板（フォトマスク）１０５で遮光して、光を感光性樹脂膜１０３に照射する露光処理を行うことで、露光後の感光性樹脂膜１０３が得られる（工程Ｓ２）。露光後の感光性樹脂膜１０３は、露光された部分である露光部１０３ａと露光されなかった部分とを含む。
【０１３２】
露光処理には、公知の方法を用いることができる。光源としては、光源波長が１０ｎｍ～６００ｎｍの範囲の光線を用いることができる。具体的に例示すると、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）、又はＥＵＶ光（波長１３．５ｎｍ）などを用いることができる。露光量は、使用する感光剤の種類や量、製造工程などに合わせて調節することができ、特に限定されるものではないが、１～１００００ｍＪ／ｃｍ$^2$程度、好ましくは１０～５０００ｍＪ／ｃｍ$^2$程度である。
【０１３３】
露光後、必要に応じて現像工程の前に露光後加熱を行うこともできる。露光後加熱の温度は６０～１８０℃、露光後加熱の時間は３０秒～１０分が好ましい。

【０１３４】
［第３工程］
次に、第２工程で得られた、露光後の感光性樹脂膜１０３を現像することで、露光部１０３ａ以外が除去され、所望の形状のパターンを有する膜（以下、「パターン樹脂膜」と呼ぶことがある）１０７を形成することができる（工程Ｓ３）。なお、図１ではネガ型のパターン硬化膜１１１を得ているが、ポジ型のパターン硬化膜の場合、現像することで露光部１０３ａが除去され、遮光板１０５で遮光された感光性樹脂膜１０３がパターン樹脂膜となる。
【０１３５】
現像とは、アルカリ性の溶液を現像液として用いて、未露光部又は露光部を溶解、洗浄除去することで、パターンを形成することである。前述したように、ネガ型のパターン樹脂膜を得る場合は未露光部を、ポジ型のパターン樹脂膜を得る場合は露光部を、それぞれ溶解、及び洗浄除去する。
【０１３６】
用いる現像液としては、所定の現像法で所望の感光性樹脂膜を除去できるものであれば、特に限定されるものではない。具体的には、無機アルカリ、１級アミン、２級アミン、３級アミン、アルコールアミン、４級アンモニウム塩及びこれらの混合物を用いたアルカリ水溶液が挙げられる。
【０１３７】
より具体的には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、及びテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（略称：ＴＭＡＨ）などのアルカリ水溶液が挙げられる。中でも、ＴＭＡＨ水溶液を用いることが好ましく、特に、０．１質量％以上５質量％以下、より好ましくは２質量％以上３質量％以下のＴＭＡＨ水溶液を用いることが好ましい。
【０１３８】
現像法としては、浸漬法、パドル法、スプレー法等の公知の方法を用いることができる。現像時間は、０．１分以上３分以下であってもよく、好ましくは、０．５分以上２分以下である。その後、必要に応じて洗浄、リンス、乾燥などを行い、基材１０１上に目的のパターン樹脂膜１０７を形成することができる。
【０１３９】
また、パターン樹脂膜１０７を形成後、パターン樹脂膜１０７に更にブリーチング露光を行うことが好ましい。パターン樹脂膜１０７中に残存する感光剤を光分解させることで、最終的に得られるパターン硬化膜１１１の透明性を向上させることが目的である。ブリーチング露光は、第２工程と同様の露光処理を行うことができる。
【０１４０】
［第４工程］
次に、第３工程で得られたパターン樹脂膜（ブリーチング露光したパターン樹脂膜を含む）１０７を加熱処理することで、最終的なパターン硬化膜１１１が得られる（工程Ｓ４）。加熱処理により、ポリシロキサンにおいて未反応性基として残存するアルコキシ基やシラノール基を縮合させることが可能となる。また、感光剤が残っている場合は、熱分解により除去することが可能となる。
【０１４１】
この際の加熱温度としては、８０℃以上４００℃以下が好ましく、１００℃以上３５０℃以下がより好ましい。加熱処理時間は、１分以上９０分以下であってもよく、５分以上６０分以下が好ましい。加熱温度を上記の範囲内とすることにより、縮合や硬化反応、感光剤の熱分解が十分に進み、所望の薬液耐性、耐熱性、透明性を得ることができる。また、ポリシロキサンの熱分解や形成される膜の亀裂（クラック）を抑制することが可能であり、基材への密着性が良好な膜を得ることができる。この加熱処理により、基材１０１上に目的のパターン硬化膜１１１を形成できる。
【０１４２】

［光学部材］
上述した硬化膜又はパターン硬化膜は、反射防止膜、レンズ、光導波路、遮光膜又は平坦化膜として利用することが可能である。また、反射防止膜、レンズ、光導波路、遮光膜又は平坦化膜は、固体撮像素子や表示装置に利用することが可能である。
【０１４３】
当該固体撮像素子を有する電子機器としては、ビデオカメラ、デジタルカメラ、カメラ機能付き携帯電話機、複写機、ゲーム機器、及び自動ドアなどが挙げられる。
【０１４４】
当該固体撮像素子を有する撮像装置としては、内視鏡カメラ、マイクロスコープ、赤外光の受光を利用した医療用カメラ、車載用カメラ、監視カメラ、人物認証カメラ、及び産業用カメラが挙げられる。
【０１４５】
当該表示装置としては、液晶ディスプレイ、有機ＥＬディスプレイ、量子ドットディスプレイ、及びマイクロＬＥＤディスプレイなどが挙げられる。
【実施例】
【０１４６】
以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。
【０１４７】
以下の実施例において、特に断りがない限り、一部化合物を以下のように表記する。
ＰＧＭＥＡ：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
【０１４８】
ＨＦＡ－Ｓｉ（ｍ体）：以下の化学式で表される化合物
【化２３】




ＨＦＡ－Ｓｉ（ｐ体）：以下の化学式で表される化合物
【化２４】




【０１４９】
各種測定に用いた装置や測定条件について説明する。
（ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ））
東ソー株式会社製の高速ＧＰＣ装置、機器名ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣを用い、ポリスチレン換算での重量平均分子量を測定した。
【０１５０】
実施例１（ｍ体／ｐ体＝９５／５）
まず、ＨＦＡ－Ｓｉ（ｍ体）（０．９５ｇ、２．３ｍｍｏｌ）と、ＨＦＡ－Ｓｉ（ｐ体

）（０．０５ｇ、０．１２ｍｍｏｌ）とを混合し、表１に記載のｍ体／ｐ体の比率となる珪素含有モノマー混合物を得た。

【０１５１】

次に、前記の混合物に、純水（０．１４ｇ、７．６ｍｍｏｌ）と、酢酸（０．００４ｇ、０．０７ｍｍｏｌ）とを加え、４０℃で１時間、７０℃で１時間、１００℃で３時間撹拌した。次に、シクロヘキサノン（５ｇ）、純水（１ｇ）を添加して、水洗、分液を実施した。得られた有機層のシクロヘキサノンをエバポレーターで留去して、固形分濃度３３ｗｔ％のポリシロキサン溶液１を３ｇ得た。

【０１５２】

ＧＰＣで分子量を測定した結果、重量平均分子量（Ｍｗ）は１８５０であった。ＧＰＣのＲＩでは、原料（ＨＦＡ－Ｓｉ（ｍ体）とＨＦＡ－Ｓｉ（ｐ体）の合計）のピークは確認されず、変換率は１００％であった。

【０１５３】

実施例２（ｍ体／ｐ体＝９０／１０）

まず、ＨＦＡ－Ｓｉ（ｍ体）（０．９０ｇ、２．２ｍｍｏｌ）と、ＨＦＡ－Ｓｉ（ｐ体）（０．１０ｇ、０．２４ｍｍｏｌ）とを混合し、表１に記載のｍ体／ｐ体の比率となる珪素含有モノマー混合物を得た。

【０１５４】

次に、前記の混合物に、純水（０．１４ｇ、７．６ｍｍｏｌ）と、酢酸（０．００４ｇ、０．０７ｍｍｏｌ）とを加え、４０℃で１時間、７０℃で１時間、１００℃で３時間撹拌した。次に、シクロヘキサノン（５ｇ）、純水（１ｇ）を添加して、水洗、分液を実施した。得られた有機層のシクロヘキサノンをエバポレーターで留去して、固形分濃度３３ｗｔ％のポリシロキサン溶液２を３ｇ得た。

【０１５５】

ＧＰＣで分子量を測定した結果、重量平均分子量（Ｍｗ）は１８５０であった。ＧＰＣのＲＩでは、原料（ＨＦＡ－Ｓｉ（ｍ体）とＨＦＡ－Ｓｉ（ｐ体）の合計）のピークは確認されず、変換率は１００％であった。

【０１５６】

実施例３（ｍ体／ｐ体＝７５／２５）

まず、ＨＦＡ－Ｓｉ（ｍ体）（０．７５ｇ、１．８ｍｍｏｌ）と、ＨＦＡ－Ｓｉ（ｐ体）（０．２５ｇ、０．６２ｍｍｏｌ）とを混合し、表１に記載のｍ体／ｐ体の比率となる珪素含有モノマー混合物を得た。

【０１５７】

次に、前記の混合物に、純水（０．１４ｇ、７．６ｍｍｏｌ）と、酢酸（０．００４ｇ、０．０７ｍｍｏｌ）とを加え、４０℃で１時間、７０℃で１時間、１００℃で３時間、時間撹拌した。次に、シクロヘキサノン（５ｇ）、純水（１ｇ）を添加して、水洗、分液を実施した。得られた有機層のシクロヘキサノンをエバポレーターで留去して、固形分濃度３３ｗｔ％のポリシロキサン溶液３を３ｇ得た。ＧＰＣで分子量を測定した結果、重量平均分子量（Ｍｗ）は１９２０であった。ＧＰＣのＲＩでは、原料（ＨＦＡ－Ｓｉ（ｍ体）とＨＦＡ－Ｓｉ（ｐ体）の合計）のピークは確認されず、変換率は１００％であった。

【０１５８】

実施例４（ｍ体／ｐ体＝５０／５０）

まず、ＨＦＡ－Ｓｉ（ｍ体）（０．５ｇ、１．２ｍｍｏｌ）と、ＨＦＡ－Ｓｉ（ｐ体）（０．５ｇ、１．２ｍｍｏｌ）とを混合し、表１に記載のｍ体／ｐ体の比率となる珪素含有モノマー混合物を得た。

【０１５９】

次に、前記の混合物に、純水（０．１４ｇ、７．６ｍｍｏｌ）と、酢酸（０．００４ｇ、０．０７ｍｍｏｌ）とを加え、４０℃で１時間、７０℃で１時間、１００℃で３時間撹拌した。次に、シクロヘキサノン（５ｇ）、純水（１ｇ）を添加して、水洗、分液を実施した。得られた有機層のシクロヘキサノンをエバポレーターで留去して、固形分濃度３３

ｗｔ％のポリシロキサン溶液４を３ｇ得た。ＧＰＣで分子量を測定した結果、重量平均分子量（Ｍｗ）は１９５０であった。ＧＰＣのＲＩでは、原料（ＨＦＡ－Ｓｉ（ｍ体）とＨＦＡ－Ｓｉ（ｐ体）の合計）のピークは確認されず、変換率は１００％であった。

【０１６０】

実施例５（ｍ体／ｐ体＝２５／７５）

まず、ＨＦＡ－Ｓｉ（ｍ体）（１．０ｇ、２．４ｍｍｏｌ）と、ＨＦＡ－Ｓｉ（ｐ体）（３．０ｇ、７．４ｍｍｏｌ）とを混合し、表１に記載のｍ体／ｐ体の比率となる珪素含有モノマー混合物を得た。

【０１６１】

次に、前記の混合物に、純水（０．５６ｇ、３１．０ｍｍｏｌ）と、酢酸（０．０２ｇ、０．３７ｍｍｏｌ）とを加え、４０℃で１時間、７０℃で１時間、１００℃で３時間撹拌した。次に、シクロヘキサノン（１０ｇ）、純水（５ｇ）を添加して、水洗、分液を実施した。得られた有機層のシクロヘキサノンをエバポレーターで留去して、固形分濃度３３ｗｔ％のポリシロキサン溶液５を１０ｇ得た。ＧＰＣで分子量を測定した結果、重量平均分子量（Ｍｗ）は２２１０であった。ＧＰＣのＲＩでは、原料（ＨＦＡ－Ｓｉ（ｍ体）とＨＦＡ－Ｓｉ（ｐ体）の合計）のピークは確認されず、変換率は１００％であった。

【０１６２】

実施例６（ｍ体／ｐ体＝５／９５）

まず、ＨＦＡ－Ｓｉ（ｍ体）（０．２５ｇ、０．６２ｍｍｏｌ）と、ＨＦＡ－Ｓｉ（ｐ体）（４．７５ｇ、７．４ｍｍｏｌ）とを混合し、表１に記載のｍ体／ｐ体の比率となる珪素含有モノマー混合物を得た。

【０１６３】

次に、前記の混合物に、純水（０．７０ｇ、３８．８ｍｍｏｌ）と、酢酸（０．０２ｇ、０．３７ｍｍｏｌ）とを加え、４０℃で１時間、７０℃で１時間、１００℃で３時間撹拌した。次に、シクロヘキサノン（１０ｇ）、純水（５ｇ）を添加して、水洗、分液を実施した。得られた有機層のシクロヘキサノンをエバポレーターで留去して、固形分濃度３３ｗｔ％のポリシロキサン溶液６を１２ｇ得た。ＧＰＣで分子量を測定した結果、重量平均分子量（Ｍｗ）は２５００であった。ＧＰＣのＲＩでは、原料（ＨＦＡ－Ｓｉ（ｍ体）とＨＦＡ－Ｓｉ（ｐ体）の合計）のピークは確認されず、変換率は１００％であった。

【０１６４】

比較例１（ｍ体／ｐ体＝１００／０）

まず、ＨＦＡ－Ｓｉ（ｍ体）（１．０ｇ、２．５ｍｍｏｌ）を準備した。

次に、前記の珪素含有モノマーに純水（０．１４ｇ、７．６ｍｍｏｌ）と、酢酸（０．００４ｇ、０．０７ｍｍｏｌ）とを加え、４０℃で１時間、７０℃で１時間、１００℃で３時間撹拌した。次に、シクロヘキサノン（５ｇ）、純水（１ｇ）を添加して、水洗、分液を実施した。得られた有機層のシクロヘキサノンをエバポレーターで留去して、固形分濃度３３ｗｔ％のポリシロキサン溶液７を３ｇ得た。ＧＰＣで分子量を測定した結果、重量平均分子量（Ｍｗ）は１５００であった。ＧＰＣのＲＩから、原料（ＨＦＡ－Ｓｉ（ｍ体）とＨＦＡ－Ｓｉ（ｐ体）の合計）のピークとポリマーピークのエリア％から算出した変換率は２５％であった。

【０１６５】

各実施例及び比較例のポリシロキサンについて、反応開始から３時間後での原料からポリシロキサンへの変換率と重量平均分子量の測定結果を表１に示す。

【表１】

| | m体／p体の比率 | 変換率<br>(%) | 重量平均分子量<br>(Mw) |
|---|---|---|---|
| 実施例１ | ９５／５ | １００ | １８００ |
| 実施例２ | ９０／１０ | １００ | １８２０ |
| 実施例３ | ７５／２５ | １００ | １８９０ |
| 実施例４ | ５０／５０ | １００ | １８３０ |
| 実施例５ | ２５／７５ | １００ | ２１８０ |
| 実施例６ | ５／９５ | １００ | ２４７０ |
| 比較例１ | １００／０ | ２０ | １４００ |

【０１６６】
表１に示した通り、ＨＦＡ－Ｓｉ（ｐ体）を加えることで変換率と重量平均分子量が比較例１よりも上昇することが判明した。
【０１６７】
また、各実施例及び比較例のポリシロキサンについて、反応時間と重量平均分子量の関係を図２に示す。比較例１のポリシロキサンの重量平均分子量が小さいことは図よりも明らかである。表１及び図２の結果からは詳細な理由は不明だが、ＨＦＡ－Ｓｉ（ｐ体）の立体障害が小さいため、加水分解が速く、系内に存在するＨＦＩＰ基をもつシラノールが、触媒的な働きをして変換率が速くなり、重量平均分子量も高くなると推測する。
【０１６８】
実施例７
実施例５のポリシロキサン溶液をバイアル瓶に１ｇ投入し、冷蔵庫で保管した。保管開始から１日後、４日後にＧＰＣで重量平均分子量（Ｍｗ）を測定した。結果は１日後がＭｗ２２３０であり、４日後がＭｗ２２５０であった。
【０１６９】
実施例８
実施例６のポリシロキサン溶液をバイアル瓶に１ｇ投入し、冷蔵庫で保管した。保管開始から１日後、４日後にＧＰＣで重量平均分子量（Ｍｗ）を測定した。結果は１日後がＭｗ２４５０であり、４日後がＭｗ２５００であった。
【０１７０】
比較例２（ｍ体／ｐ体＝０／１００）
ＨＦＡ－Ｓｉ（ｐ体）（５．０ｇ、１２．３ｍｍｏｌ）、純水（０．７ｇ、３８．８ｍｍｏｌ）、酢酸（０．０２ｇ、０．３７ｍｍｏｌ）を加え、４０℃で１時間、７０℃で１時間、１００℃で３時間撹拌した。次に、シクロヘキサノン（１２ｇ）、純水（５ｇ）を添加して、水洗、分液を実施した。得られた有機層のシクロヘキサノンをエバポレーターで留去して、固形分濃度３３ｗｔ％のポリシロキサン溶液８を１０ｇ得た。ＧＰＣで分子量を測定した結果、重量平均分子量（Ｍｗ）は２４８０であった。
【０１７１】
比較例２のポリシロキサン溶液８バイアル瓶に１ｇ投入し、冷蔵庫で保管した。保管開始から１日後、４日後にＧＰＣで重量平均分子量（Ｍｗ）を測定した。結果は１日後がＭｗ２５８０であり、４日後がＭｗ２８００であった。
【０１７２】
図３に、実施例７、８及び比較例２のポリシロキサンについて、保管時間と重量平均分子量の関係を示す。詳細な理由は不明であるが、比較例２のポリシロキサンは冷蔵庫で貯蔵していても、分子量が増加し、貯蔵安定性が良くないことが判明した。恐らくｐ体のみからなるポリシロキサンはＨＦＩＰ基の立体障害が小さく、貯蔵中に重縮合が進行するため

と推測される。

【０１７３】

以上の結果より、上記第１の珪素含有モノマーの含有量と上記第２の珪素含有モノマーの含有量とが上述した所定の比率を満たす本発明の珪素含有モノマー混合物を用いることで、重合反応性がよく、即ち本発明のポリシロキサンは重量平均分子量（Ｍｗ）が高く、かつ貯蔵安定性も良好であることが明らかとなった。

【産業上の利用可能性】

【０１７４】

本発明によって得られる珪素含有モノマー（Ｘ）と珪素含有モノマー（Ｙ）の混合物は、ポリマー樹脂の合成原料の他、ポリマーの改質剤、無機化合物の表面処理剤、各種カップリング剤、有機合成の中間原料として有用である。また構成単位（１）と構成単位（２）を含むポリシロキサン及び、それより得られる膜は、アルカリ現像液に可溶でパターニング性能を具備し、且つ耐熱性と透明性に優れることから、半導体用保護膜、平坦化材料及びマイクロレンズ材料、タッチパネル用絶縁性保護膜、液晶ディスプレイＴＦＴ平坦化材料、光導波路のコアやクラッドの形成材料、電子線用レジスト、多層レジスト中間膜、下層膜、及び反射防止膜等に用いることができる。これらの用途の内、ディスプレイやイメージセンサー等の光学系部材に用いる場合は、ポリテトラフルオロエチレン、シリカ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、又はフッ化マグネシウム等の微粒子を、屈折率調整の目的で任意の割合で混合して用いることができる。

【符号の説明】

【０１７５】

１０１　基材、１０３　感光性樹脂膜、１０３ａ　露光部、１０５　フォトマスク、１０７　パターン樹脂膜、１１１　パターン硬化膜