

明 細 書

発明の名称：

シランカップリング剤、ネガ型感光性樹脂組成物、硬化膜、およびタッチパネル用部材

技術分野

[0001] 本発明は、液晶表示素子や有機ＥＬ表示素子などの薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）基板用平坦化膜、タッチパネルセンサー素子などの保護膜や絶縁膜、半導体素子の層間絶縁膜、を形成するための樹脂組成物に適したシランカップリング剤に関する。また、それを用いたネガ型感光性組成物、それから形成された硬化膜、およびその硬化膜を有するタッチパネル用部材に関する。

背景技術

[0002] 現在、ハードコート材料の用途は多岐にわたる。例えば、自動車部品、化粧品などの容器、シート、フィルム、光学ディスク、薄型ディスプレイなどの表面硬度向上に用いられている。ハードコート材料に求められる特性としては、硬度、耐擦傷性の他に耐熱性、耐候性、接着性などが挙げられる。ハードコート材料の代表例としては、ラジカル重合型のＵＶ硬化型ハードコート材料がある（例えば、非特許文献１参照）。ハードコート材料の構成は、重合性基含有オリゴマー、モノマ、光重合開始剤、およびその他添加剤である。

[0003] ＵＶ照射によりオリゴマーおよびモノマがラジカル重合することで架橋し、高硬度な膜を得る。このハードコート材料は硬化に必要な時間が短いため、これを用いると生産性が向上する。さらに一般的なラジカル重合機構によるネガ型感光性材料を用いることができるため、製造コストが安価になるという利点を持つ。

[0004] 近年注目を浴びている静電容量式タッチパネルは、ハードコート材料の用途の一つである。静電容量式タッチパネルは、ガラス上にＩＴＯ（Ｉｎｄｉｕｍ Ｔｉｎ Ｏｘｉｄｅ）膜で作成したパターンを有する。このＩＴＯを

保護するために高い硬度を持つ膜が求められる。しかしながら、高い硬度と I T O への良好な接着性を両立することは困難であり、この問題を解決するハードコート材料が求められていた。

[0005] 接着性を改善する手法としては、シランカップリング剤を添加する方法が良く知られている。例えば、シランカップリング剤として、イミド基を有するシランカップリング剤（特許文献 1 ならびに特許文献 2 参照）が提案されている。これらの文献においては、良好な平坦性を有したまま密着性を向上させるために、アミド酸構造ではなくイミド基を有する化合物を用いることが推奨されている。また、耐熱性樹脂前駆体組成物に適したシランカップリング剤として、カルボキシル基とエステル基、あるいは、カルボキシル基とアミド基を有する化合物（特許文献 3 参照）が提案されている。

[0006] しかしながら、何れのシランカップリング剤もタッチパネル用のハードコート剤として用いた場合には接着性改良効果が十分では無かった。

[0007] また、ポリイミド樹脂組成物にアミド酸構造を有する有機ケイ素化合物を添加すること（特許文献 4）も提案されている。しかし、この有機ケイ素化合物は、芳香族環の無水和物にアミノ基含有シランカップリング剤が付加した構造をしている。この有機ケイ素化合物は、着色が強くタッチパネル用途には適しておらず、接着性改良硬化も十分ではない。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献 1：WO 2008-065944 号公報
特許文献 2：WO 2009-096050 号公報
特許文献 3：特開 2006-316032 号公報
特許文献 4：特開平 9-222729 号公報

非特許文献

- [0009] 非特許文献 1：大原 昇ら著、「プラスチック基材を中心としたハードコート膜における材料設計・塗工技術と硬度の向上」、技術情報協会、2005 年 4 月 28 日、301 ページ

発明の概要

発明が解決しようとする課題

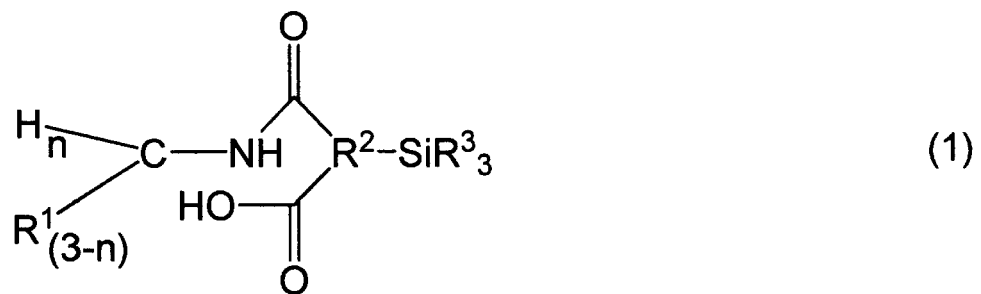
[0010] 本発明の課題は、金属や無機物で構成される基板表面との接着性に優れ、硬度が高く、解像度に優れた硬化膜を提供することにある。さらに、本発明の別の課題は、硬化収縮率が低く平坦性の良好な硬化膜を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成からなる。

すなわち、下記一般式（１）で表されるシランカップリング剤である。

[0012] [化1]



[0013] （各 R^1 はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数１～６のアルキル基を表す。アルキル基はさらに置換基を有していても良い。 n は０あるいは１を表す。 R^2 は炭素数３～３０の３価の有機基を表す。 R^3 はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、フェニル基、ヒドロキシル基、およびフェノキシ基を表す。なお、 R^3 のこれらの基のうち、ヒドロキシル基以外はさらに置換基を有していても良い。）

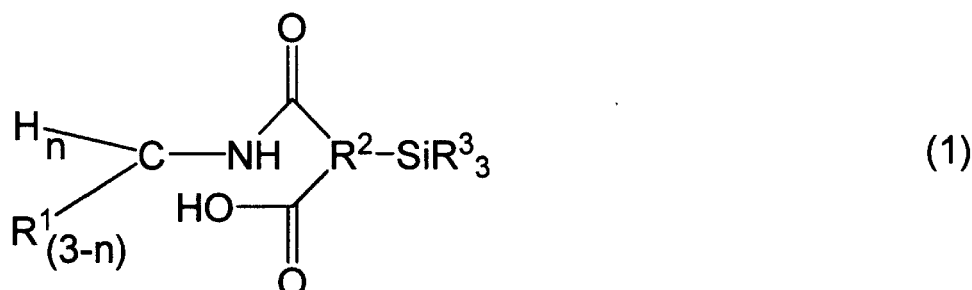
発明の効果

[0014] 本発明のシランカップリング剤を含有する硬化膜は、金属や無機物で構成される基板表面との接着性改善に優れ、硬度が高く、解像度に優れるという効果を有する。さらに、本発明のシランカップリング剤を含有する硬化膜は、硬化収縮率が低く、平坦性が良好であるという効果も有する。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明のシランカップリング剤は下記一般式（１）で表される構造を有している。

[0016] [化2]



[0017] （各 R^1 はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数 1～6 のアルキル基を表す。アルキル基はさらに置換基を有していても良い。 n は 0 あるいは 1 を表す。 R^2 は炭素数 3～30 の 3 価の有機基を表す。 R^3 はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、フェニル基、ヒドロキシル基、およびフェノキシ基を表す。なお、 R^3 のこれらの基のうち、ヒドロキシル基以外はさらに置換基を有していても良い。）

ここで、 R^1 としては、メチル基、エチル基、ブチル基が好ましく、特に原料入手の点からメチル基、エチル基が好ましい。 R^1 はアルコキシ基、アリール基、フェノキシ基、ハロゲン基などの置換基を有していても良い。 R^2 としては、炭素数 3～30 の 3 価の有機基が好ましく、有機溶剤への溶解性の点からは炭素数 3～10 の 3 価の有機基がより好ましい。

[0018] 本発明の一般式（１）で表されるシランカップリング剤としては、例えば、3－（*tert*－ブチルカルバモイル）－6－（トリメトキシシリル）ヘキサン酸、2－（2－（*tert*－ブチルアミノ）－2－オキソエチル）－5－（トリメトキシシリル）ペンタン酸、3－（イソプロピルカルバモイル）－6－（トリメトキシシリル）ヘキサン酸、2－（2－（イソプロピルアミノ）－2－オキソエチル）－5－（トリメトキシシリル）ペンタン酸、3－（イソブチルカルバモイル）－6－（トリメトキシシリル）ヘキサン酸、2－（2－（イソブチルアミノ）－2－オキソエチル）－5－（トリメトキシシリル）ペンタン酸、3－（*tert*－ペンチルカルバモイル）－6－（

トリメトキシシリル) ヘキサン酸、2-(2-(tert-ペンチルアミノ) -2-オキソエチル) -5-(トリメトキシシリル) ペンタン酸、3-(tert-ブチルカルバモイル) -6-(トリエトキシシリル) ヘキサン酸、2-(2-(tert-ブチルアミノ) -2-オキソエチル) -5-(トリエトキシシリル) ペンタン酸、6-(ジメトキシ(メチル) シリル) -3-(tert-ブチルカルバモイル) ヘキサン酸、5-(ジメトキシ(メチル) シリル-2-(2-(tert-ブチルアミノ) -2-オキソエチル) ペンタン酸、3-(tert-ブチルカルバモイル) -6-(トリメトキシシリル) ペンタン酸、2-(2-(tert-ブチルアミノ) -2-オキソエチル) -5-(トリメトキシシリル) ブタン酸、2-(tert-ブチルカルバモイル) -4-(2-(トリメトキシシリル) エチル) シクロヘキサンカルボン酸、2-(tert-ブチルカルバモイル) -5-(2-(トリメトキシシリル) エチル) シクロヘキサンカルボン酸などが挙げられる。

[0019] これらの中でも特に、上記一般式(1)において $n=0$ である化合物が、ITO接着性向上の効果が高くなる点から好ましい。

[0020] 具体的には、3-(tert-ブチルカルバモイル) -6-(トリメトキシシリル) ヘキサン酸、2-(2-(tert-ブチルアミノ) -2-オキソエチル) -5-(トリメトキシシリル) ペンタン酸、3-(イソプロピルカルバモイル) -6-(トリメトキシシリル) ヘキサン酸、3-(tert-ペンチルカルバモイル) -6-(トリメトキシシリル) ヘキサン酸、2-(2-(tert-ペンチルアミノ) -2-オキソエチル) -5-(トリメトキシシリル) ペンタン酸、3-(tert-ブチルカルバモイル) -6-(トリエトキシシリル) ヘキサン酸、2-(2-(tert-ブチルアミノ) -2-オキソエチル) -5-(トリエトキシシリル) ペンタン酸、6-(ジメトキシ(メチル) シリル) -3-(tert-ブチルカルバモイル) ヘキサン酸、5-(ジメトキシ(メチル) シリル-2-(2-(tert-ブチルアミノ) -2-オキソエチル) ペンタン酸、3-(tert-ブチルカルバモイル) -6-(トリメトキシシリル) ペンタン酸、2-(2-(tert-

r t -ブチルアミノ) -2-オキソエチル) -5-(トリメトキシシリル)ブタン酸、2-(t e r t -ブチルカルバモイル) -4-(2-(トリメトキシシリル)エチル)シクロヘキサンヘキサンカルボン酸、2-(t e r t -ブチルカルバモイル) -5-(2-(トリメトキシシリル)エチル)シクロヘキサンヘキサンカルボン酸が該当する。

[0021] これらのシランカップリング剤をネガ型感光性樹脂に添加する際は、単独で使用してもよいし、混合しても良い。

[0022] これらのシランカップリング剤の製造方法としては、酸無水物を含有するシランカップリング剤とアルキルアミンとの反応によって製造する方法が、製造の容易さから好ましい。この場合、酸無水物を含有するシランカップリング剤の構造によっては、本発明のシランカップリング剤が2種類同時に生成することになる。しかし、特にこれらを分離、精製することなく混合体として使用することが可能である。また、この合成方法では少量のオリゴマー等の複製も考えられるが、密着性改良効果に大きく影響を及ぼすものでなく、考慮する必要はない。

[0023] 添加量としては、ネガ型感光性樹脂組成物の樹脂成分、つまり(B)アルカリ可溶性樹脂、および(C)多官能アクリルモノマの合計量に対して1~15質量%が好ましく、3~10質量%がより好ましい。1質量%より少ないと接着性改良効果が十分ではなく、15質量%より多いと、アルカリ現像において微細なパターンが欠落し、解像度が低下してしまう。

[0024] 本発明のシランカップリング剤を用いたネガ型感光性樹脂組成物は、少なくとも(A)一般式(1)で表されるシランカップリング剤、(B)アルカリ可溶性樹脂、(C)多官能アクリルモノマ、(D)光ラジカル重合開始剤、を含有することを特徴とする。

[0025] 以下、本発明のシランカップリング剤を用いたネガ型感光性樹脂組成物の各構成成分について説明する。

[0026] 本発明のネガ型感光性組成物は、(B)アルカリ可溶性樹脂を含有する。アルカリ可溶性樹脂を有することにより、ネガ型感光性樹脂組成物のアルカ

り溶解性（現像性）に優れ、現像後の残さを抑制して良好なパターンを形成することができる。また、エチレン性不飽和二重結合基を有することにより、架橋密度を向上させ、硬化膜の硬度を向上させることができる。

[0027] (B) アルカリ可溶性樹脂としては、ポリシロキサン、アクリル樹脂、ビニルエーテル樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ノボラック樹脂、ポリイミド、ポリアミド等が挙げられる。(B) アルカリ可溶性樹脂においては、少なくとも一部にはエチレン性不飽和二重結合基が導入されていることが、硬化膜の硬度を高くするのに好ましい。これら重合体のうち、エチレン性不飽和二重結合基の導入の容易さから、ポリシロキサン、アクリル樹脂がより好ましい。また、これら重合体を2種以上含有してもよい。(B) アルカリ可溶性樹脂として好ましい例を以下に挙げるが、これに限定されない。

[0028] ポリシロキサンとしては、3官能性アルコキシシラン化合物を加水分解・縮合反応させて得られる反応生成物が特に好ましい。3官能性アルコキシシラン化合物としては、以下のものが挙げられる。

[0029] 例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、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、ナフチルトリメトキシシラン、アントラセニルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N,N-ジグリシジル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメ

トキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプロポキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリブトキシシラン、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、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、3-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、3-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、4-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、4-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシランなどである。

[0030] さらに、エチレン性不飽和二重結合基を含有する3官能性アルコキシシランを用いることにより、ポリシロキサンにエチレン性不飽和二重結合基を容易に導入することができ、硬化膜の硬度を上げることができるため、より好ましい。

[0031] 具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロ

ピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシランなどである。

[0032] アクリル樹脂としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステルをラジカル重合したものが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸シクロプロピル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキセニル、(メタ)アクリル酸4-メトキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-シクロプロピルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-シクロペンチルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-シクロヘキセニルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-(4-メトキシシクロヘキシル)オキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸ノルボルニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸テトラシクロデカニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸アダマンチルメチル、(メタ)アクリル酸1-メチルアダマンチル等が用いられる。スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物を、上記の(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸エステルと共重合しても良い。

[0033] また、エチレン性不飽和二重結合基を有するエポキシ化合物を(メタ)アクリル酸に付加反応することによりエチレン性不飽和二重結合基を導入することができる。エチレン性不飽和二重結合基を有するエポキシ化合物としては、以下の化合物が挙げられる。

[0034] 具体的には、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸 α -エチルグリシジル、(メタ)アクリル酸 α -*n*-プロピルグリシジル、(メタ)アクリル酸 α -*n*-ブチルグリシジル、(メタ)アクリル酸3,4-エポキシブチル、(メタ)アクリル酸3,4-エポキシヘプチル、(メタ)アクリル酸

リル酸 α -エチルー6, 7-エポキシヘプチル、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、*o*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*m*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*p*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 α -メチルー*o*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 α -メチルー*m*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 α -メチルー*p*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、2, 3-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 4-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 5-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 6-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 3, 4-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2, 3, 5-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2, 3, 6-トリグリシジルオキシメチルスチレン、3, 4, 5-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2, 4, 6-トリグリシジルオキシメチルスチレン等である。

[0035] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物において、(B) アルカリ可溶性樹脂の含有量に特に制限はなく、所望の膜厚や用途により任意に選ぶことができる。(B) アルカリ可溶性樹脂は、ネガ型感光性樹脂組成物の固形分に対して10～60質量%加えるのが好ましい。

[0036] 本発明のネガ型感光性組成物は、(C) 多官能モノマを含有する。多官能モノマとは、分子中に少なくとも2つ以上のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物をいう。ラジカル重合性のしやすさを考えると、アクリル基を有する多官能モノマが好ましい。

[0037] 具体例としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル(メタ)アクリレート、ポリ(メタ)アクリレートカルバメート、変性ビスフェノールAエポキシ(メタ)アクリレート、アジピン酸1, 6-ヘキサンジオール(メタ)アクリル酸エステル、無水フタル酸プロピレンオキサイド(メタ)アクリル酸エステル、トリメリット酸ジエチレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、ロジン変性エポキシジ(メタ)アクリレート、アルキッド変性(メタ)アクリレートのようなオリゴマー、あるいはトリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレー

ト、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリアクリルホルマール、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート、[9, 9-ビス[4-（2-アクリロイルオキシエトキシ）フェニル]フルオレンなどがあげられる。

[0038] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、（D）光ラジカル重合開始剤を含有する。（D）光ラジカル重合開始剤は、光（紫外線、電子線を含む）により分解および／または反応し、ラジカルを発生させるものであればどのようなものでもよい。硬化膜の硬度をより高くするためには、 α -アミノアルキルフェノン化合物、アシルホスフィンオキサイド化合物、オキシムエステル化合物、アミノ基を有するベンゾフェノン化合物またはアミノ基を有する安息香酸エステル化合物を用いることが好ましい。また、これらの化合物を2種以上含有してもよい。

[0039] α -アミノアルキルフェノン化合物の具体例としては、2-メチルー[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-（4-メチルベンジル）-1-（4-モルフォリナー4-イル）フェニル）-ブタン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタノン-1等が挙げられる。

[0040] アシルホスフィンオキサイド化合物の具体例としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイド、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキサイド、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-（2, 4, 4-トリメチルペンチル）-フォスフィンオキサイド等が挙げられる。

[0041] オキシムエステル化合物の具体例としては、1-フェニルー1, 2-プロパンジオン-2-（ α -エトキシカルボニル）オキシム、1, 2-オクタン

ジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]、1-フェニル-1,2-ブタジオン-2-(O-メトキシカルボニル)オキシム、1,3-ジフェニルプロパントリオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)等が挙げられる。

[0042] アミノ基を有するベンゾフェノン化合物の具体例としては、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)ベンゾフェノン等が挙げられる。

[0043] アミノ基を有する安息香酸エステル化合物の具体例としては、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、2-エチルヘキシル-p-ジメチルアミノベンゾエート、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル等が挙げられる。

[0044] (D) 光ラジカル重合開始剤の含有量は、ネガ型感光性樹脂組成物の固形分中0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましい。また、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。上記範囲とすることで、ラジカル硬化を十分に進めることができ、かつ残留したラジカル重合開始剤の溶出等を防ぎ耐溶剤性を確保することができる。

[0045] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、重合禁止剤を含有してもよい。重合禁止剤を含有することで、組成物の保存安定性が向上し、パターン加工を必要とする用途では現像後の解像度が向上する。重合禁止剤の具体例としては、フェノール、カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、4-t-ブチルカテコール、2,6-ジ(t-ブチル)-p-クレゾール、フェノチアジン、4-メトキシフェノール等が挙げられる。

[0046] 重合禁止剤の含有量は、ネガ型感光性樹脂組成物の固形分中0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましい。一方、硬化膜の硬度を高く保つ観点からは5質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましい。

[0047] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、熱酸発生剤を含有してもよい。熱酸

発生剤によりシランカップリング剤の接着性向上効果をより高めることができる。好ましく用いられる熱酸発生剤の具体例としては、トリフェニルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム、2-メチルベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム、2-メチルベンジル-4-アセチルフェニルメチルスルホニウム、2-メチルベンジル-4-ベンゾイルオキシフェニルメチルスルホニウム、これらのメタンスルホン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、カンファースルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩等が挙げられる。

[0048] またSI-60、SI-80、SI-100、SI-110、SI-145、SI-150、SI-200、SI-60L、SI-80L、SI-100L、SI-110L、SI-145L、SI-150L、SI-160L、SI-180L（いずれも、三新化学工業（株）製）も好ましく用いられる。これらを2種以上含有してもよい。

[0049] 熱酸発生剤の含有量は、ネガ型感光性樹脂組成物の樹脂成分、つまり（B）アルカリ可溶性樹脂、（C）多官能アクリルモノマの合計量に対して0.1～3質量%が好ましい。0.1質量%より少ないと接着性向上効果は少なく、3質量%より多いと、パターンがマスクパターンより大きくなってしまい、解像度が低下してしまう。

[0050] 本発明のシロキサン樹脂組成物は、紫外線吸収剤を含有してもよい。紫外線吸収剤を含有することで、得られる硬化膜の耐光性が向上し、パターン加工を必要とする用途では現像後の解像度が向上する。紫外線吸収剤としては特に限定はなく公知のものが使用できる。

[0051] 透明性、非着色性の面から、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物が好ましく用いられる。

[0052] ベンゾトリアゾール系化合物の紫外線吸収剤としては、2-（2Hベンゾトリアゾール-2-イル）フェノール、2-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4，6-ビス（ペンチル）フェノール、2-（2Hベンゾトリアゾ

ールー２－イル)－４－(１, １, ３, ３－テトラメチルブチル)フェノール、２(２Ｈ－ベンゾトリアゾールー２－イル)－６－ドデシルー４－メチルフェノール、２－(２’－ヒドロキシ－５’－メタクリロキシエチルフェニル)－２Ｈ－ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0053] ベンゾフェノン系化合物の紫外線吸収剤としては、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン等が挙げられる。

[0054] トリアジン系化合物の紫外線吸収剤としては、２－(４, ６－ジフェニル－１, ３, ５トリアジン－２－イル)－５－[(ヘキシル)オキシ]－フェノール等が挙げられる。

[0055] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、溶媒を含有してもよい。各成分を均一に溶解し、得られる塗布膜の透明性を向上させることができる点で、アルコール性水酸基を有する化合物またはカルボニル基を有する環状化合物が好ましく用いられる。これらを２種以上含有してもよい。また、大気圧下の沸点が１１０～２５０℃である化合物がより好ましい。

[0056] 沸点を１１０℃以上とすることで、塗膜時に適度に乾燥が進み、塗布ムラのない良好な塗膜が得られる。一方、沸点を２５０℃以下とした場合、膜中の残存溶剤量を少なく抑えることができ、熱硬化時の膜収縮をより低減できるため、より良好な平坦性が得られる。

[0057] アルコール性水酸基を有し、大気圧下の沸点が１１０～２５０℃である化合物の具体例としては、アセトール、３－ヒドロキシ－３－メチルー２－ブタノン、４－ヒドロキシ－３－メチルー２－ブタノン、５－ヒドロキシ－２－ペンタノン、４－ヒドロキシ－４－メチルー２－ペンタノン(ジアセトンアルコール)、乳酸エチル、乳酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノｎ－プロピルエーテル、プロピレングリコールモノｎ－ブチルエーテル、プロピレングリコールモノｔ－ブチルエーテル、３－メトキシ－１－ブタノール、３－メチルー３－メトキシ－１－ブタノール等が挙げられる。これらの中でも、保存安定性の観点からはジアセトンアルコールが好ましく、

段差被覆性の点からはプロピレングリコールモノ t-ブチルエーテルが好ましい。

[0058] カルボニル基を有し、大気圧下の沸点が 110～250℃である環状化合物の具体例としては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、炭酸プロピレン、N-メチルピロリドン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン等が挙げられる。これらの中でも、 γ -ブチロラクトンが好ましい。

[0059] また、本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、上記以外のアセテート類、ケトン類、エーテル類などの各種溶媒を含有してもよい。

[0060] 溶媒の含有量に特に制限はなく、塗布方法などに応じて任意の量用いることができる。例えば、スピンコーティングにより膜形成を行う場合には、溶媒量をネガ型感光性樹脂組成物全体の 50～95 質量%とするのが一般的である。

[0061] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、樹脂組成物の硬化を促進させる、あるいは硬化を容易にする各種の硬化剤を含有してもよい。硬化剤としては特に限定はなく公知のものが使用できる。具体例としては、窒素含有有機物、シリコーン樹脂硬化剤、各種金属アルコレート、各種金属キレート化合物、イソシアネート化合物およびその重合体、メチロール化メラミン誘導体、メチロール化尿素誘導体などがある。これらを 2 種以上含有してもよい。なかでも、硬化剤の安定性、得られた塗布膜の加工性などから、金属キレート化合物、メチロール化メラミン誘導体、メチロール化尿素誘導体が好ましく用いられる。

[0062] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、塗布時のフロー性向上のために、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤の種類に特に制限はなく、例えば、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、ポリ（メタ）アクリレート系界面活性剤などを用いることができる。これらを 2 種以上用いてもよい。

[0063] フッ素系界面活性剤の市販品としては、“メガファック”（登録商標）F 1 4 2 D、同 F 1 7 2、同 F 1 7 3、同 F 1 8 3、同 F 4 4 5、同 F 4 7 0、同 F 4 7 5、同 F 4 7 7（以上、大日本インキ化学工業（株）製）、NB X-15、FTX-218（（株）ネオス製）が好ましく用いられる。シリコン系界面活性剤の市販品としては、BYK-333、BYK-301、BYK-331、BYK-345、BYK-307（ビツケミー・ジャパン（株）製）が好ましく用いられる。

[0064] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物の代表的な製造方法について説明する。例えば、（A）一般式（1）で表されるシランカップリング剤、（B）アルカリ可溶性樹脂、（C）多官能アクリルモノマ、（D）光ラジカル重合開始剤、および必要によりその他の添加剤を任意の溶媒に加え、攪拌して溶解させた後、得られた溶液を濾過し、ネガ型感光性樹脂組成物が得られる。

[0065] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物を用いた硬化膜の形成方法について、例を挙げて説明する。本発明のネガ型感光性樹脂組成物を、マイクログラビアコーティング、スピンコーティング、ディップコーティング、カーテンフローコーティング、ロールコーティング、スプレーコーティング、スリットコーティングなどの公知の方法によって下地基板上に塗布し、ホットプレート、オーブンなどの加熱装置でプリベークする。プリベークは、50～150℃の範囲で30秒～30分間行い、プリベーク後の膜厚は、0.1～15μmとすることが好ましい。

[0066] プリベーク後、ステッパー、ミラープロジェクションマスクアライナー（MPA）、パラレルライトマスクアライナー（PLA）などの露光機を用いて露光する。露光強度は10～4000 J/m²程度（波長365 nm露光量換算）で、この光を所望のマスクを介してあるいは介さずに照射する。露光光源に制限はなく、i線、g線、h線等の紫外線や、KrF（波長248 nm）レーザー、ArF（波長193 nm）レーザー等を用いることができる。

[0067] 次に、現像により露光部を溶解させ、ネガ型のパターンを得ることができ

る。現像方法としては、シャワー、ディッピング、パドルなどの方法で現像液に5秒～10分間浸漬することが好ましい。現像液としては、公知のアルカリ現像液を用いることができる。具体例としてはアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩などの無機アルカリ、2-ジエチルアミノエタノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、コリン等の4級アンモニウム塩を1種あるいは2種以上含む水溶液等が挙げられる。現像後、水でリンスすることが好ましく、つづいて50～150℃の範囲で乾燥ベークを行うこともできる。

[0068] その後、この膜をホットプレート、オーブンなどの加熱装置で150～450℃の範囲で20分～1時間程度加熱する。

[0069] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物を硬化して得られる硬化膜は、タッチパネル保護膜、タッチパネル絶縁膜、各種ハードコート材、反射防止フィルム、光学フィルターとして用いられる。また、ネガ型感光性を有することから、液晶や有機ELディスプレイのTFT用平坦化膜、絶縁膜、反射防止膜、カラーフィルター用オーバーコート、柱材などに好適に用いられる。これらの中でも、特に、ITOやモリブデンなど、Siを有しない基板と熱処理後および薬品処理後の接着性が求められるタッチパネル保護膜やタッチパネル絶縁膜として好適に用いることができる。タッチパネルの方式としては、抵抗膜式、光学式、電磁誘導式、静電容量式等が挙げられる。静電容量式タッチパネルは特に高い硬度が求められることから、本発明の硬化膜を好適に用いることができる。

[0070] 本発明の硬化膜をタッチパネル用保護膜として用いる場合、膜厚1.5μmの際に硬度が4H以上、透過率が95%以上、解像度は、20μm以下であることが好ましい。硬度や透過率は、露光量、熱硬化温度の選択によって調整することができる。

実施例

[0071] 以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。本発明はこれ

ら実施例に限定されない。合成例および実施例に用いた化合物のうち、略語を使用しているものについて、以下に示す。

[0072] 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

DA A：ジアセトンアルコール。

[0073] 合成例 1 シランカップリング剤混合溶液（a-1）の合成

PGMEA 200 g に 3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物 41.97 g（160 mmol）と *t*-ブチルアミン 11.70 g（160 mmol）を加えてしばらく室温にて攪拌した後、40℃にて2時間攪拌した。その後、80℃まで昇温し、6時間反応させた。得られた溶液を固形分濃度が20%になるようにPGMEAで希釈し、3-（*tert*-ブチルカルバモイル）-6-（トリメトキシシリル）ヘキサン酸、2-（2-（*tert*-ブチルアミノ）-2-オキソエチル）-5-（トリメトキシシリル）ペンタン酸の混合溶液（a-1）を得た。

[0074] 合成例 2 シランカップリング剤混合溶液（a-2）の合成

PGMEA 200 g に 3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物 41.97 g（160 mmol）と *t*-ペンチルアミン 9.45 g（160 mmol）を加えてしばらく室温にて攪拌した後、40℃にて2時間攪拌した。その後、80℃まで昇温し、6時間反応させた。得られた溶液を固形分濃度が20%になるようにPGMEAで希釈し、2-（2-（*t*-ペンチルアミノ）-2-オキソエチル）-5-（トリメトキシシリル）ペンタン酸、3-（*tert*-ペンチルカルバモイル）-6-（トリメトキシシリル）ヘキサン酸の混合溶液（a-2）を得た。

[0075] 合成例 3 シランカップリング剤混合溶液（a-3）の合成

PGMEA 200 g に 3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物 41.97 g（160 mmol）とイソプロピルアミン 9.45 g（160 mmol）を加えてしばらく室温にて攪拌した後、40℃にて2時間攪拌した。その後、80℃まで昇温し、6時間反応させた。得られた溶液を固形分濃度が20%になるようにPGMEAで希釈し、2-（2-（イソプロピルアミ

ノ) — 2 — オキソエチル) — 5 — (トリメトキシシリル) ペンタン酸、3 — (t e r t — イソプロピルカルバモイル) — 6 — (トリメトキシシリル) ヘキサン酸の混合溶液 (a — 3) を得た。

[0076] 合成例 4 シランカップリング剤混合溶液 (a — 4) の合成

P G M E A 2 0 0 g に 3 — トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物 4 1 . 9 7 g (1 6 0 m m o l) と n — プロピルアミン 9 . 4 5 g (1 6 0 m m o l) を加えてしばらく室温にて攪拌した後、4 0 °C にて 2 時間攪拌した。その後、8 0 °C まで昇温し、6 時間反応させた。得られた溶液を固形分濃度が 2 0 % になるように P G M E A で希釈し、2 — (2 — オキソ — 2 — (プロピルアミノ) エチル) — 5 — (トリメトキシシリル) ペンタン酸、3 — (プロピルカルバモイル) — 6 — (トリメトキシシリル) ヘキサン酸の混合溶液 (a — 4) を得た。

[0077] 合成例 5 シランカップリング剤混合溶液 (a — 5) の合成

P G M E A 2 0 0 g に 3 — トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物 4 1 . 9 7 g (1 6 0 m m o l) とアニリン 1 4 . 9 0 g (1 6 0 m m o l) を加えてしばらく室温にて攪拌した後、4 0 °C にて 2 時間攪拌した。その後、8 0 °C まで昇温し、6 時間反応させた。得られた溶液を固形分濃度が 2 0 % になるように P G M E A で希釈し、2 — (2 — オキソ — 2 — (フェニルアミノ) エチル) — 5 — (トリメトキシシリル) ペンタン酸、3 — (フェニルカルバモイル) — 6 — (トリメトキシシリル) ヘキサン酸の混合溶液 (a — 5) を得た。

[0078] 合成例 6 シランカップリング剤混合溶液 (a — 6) の合成

P G M E A 2 0 0 g に 3 — トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物 4 1 . 9 7 g (1 6 0 m m o l) とエタノール 7 . 3 7 g (1 6 0 m m o l) を加えてしばらく室温にて攪拌した後、4 0 °C にて 2 時間攪拌した。その後、8 0 °C まで昇温し、6 時間反応させた。得られた溶液を固形分濃度が 2 0 % になるように P G M E A で希釈し、4 — エトキシ — 4 — オキソ — 2 — (トリメトキシシリル) ブタン酸、4 — エトキシ — 4 — オキソ — 3 — (トリメトキ

シシリル)ブタン酸の混合溶液(a-6)を得た。

[0079] 合成例7 シランカップリング剤溶液(a-7)の合成

PGMEA 400 gに3-トリメトキシシシリルプロピルコハク酸無水物 41.97 g (160 mmol) と t-ブチルアミン 11.70 g (160 mmol) を加えてしばらく室温にて攪拌した後、60℃にて2時間攪拌した。その後、140℃まで昇温し、PGMEAと水を共沸しながら6時間反応させた。得られた溶液を固形分濃度が20%になるようにPGMEAで希釈し、1-(tert-ブチル)-3-トリメトキシシシリルピロリジン-2,5-ジオン溶液(a-7)を得た。

[0080] 合成例8 シロキサン樹脂溶液(b-1)の合成

メチルトリメトキシシラン 13.62 g (0.1モル)、フェニルトリメトキシシラン 118.98 g (0.6モル)、3-トリメトキシシシリルプロピルコハク酸 39.39 g (0.15モル)、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン 35.16 g、DAA 140.87 gを500 mlの三口フラスコに加えた。その後、混合液を室温で攪拌しながら、水 59.4 g にリン酸 0.106 g (仕込みモノマに対して0.05質量%)を溶かしたリン酸水溶液を30分かけて添加した。その後、フラスコを40℃のオイルバスに浸けて30分攪拌した後、オイルバスを30分かけて115℃まで昇温した。昇温開始1時間後に溶液の内温が100℃に到達し、さらに45分加熱攪拌した(内温は100~110℃)。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計89 g 留出した。得られたポリシロキサンのDAA溶液に対し、ポリマー濃度が40質量%となるようにDAAを加えてシロキサン樹脂溶液(b-1)を得た。得られたポリマーの重量平均分子量は7500であった。

[0081] 合成例9 アクリル樹脂溶液(b-2)の合成

500 mlのフラスコに2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)を3 g、PGMEA(プロピレングリコールメチルエーテルアセテート)を50 g 仕込んだ。その後、メタクリル酸を30 g、スチレンを22.48 g、シク

ロヘキシルメタクリレートを25.13 g加えた。その後、混合液を室温でしばらく攪拌し、フラスコ内を窒素置換した後、70℃で5時間加熱攪拌した。次に、得られた溶液にメタクリル酸グリシジルを15 g、ジメチルベンジルアミンを1 g、p-メトキシフェノールを0.2 g、PGMEAを100 g添加し、90℃で4時間加熱攪拌した。得られたアクリル樹脂溶液の固形分濃度が40質量%になるようにPGMEAを加え、アクリル樹脂溶液（b-2）を得た。アクリル樹脂の重量平均分子量は13500、酸価は100 mg KOH/gであった。

[0082] 合成例10 キノンジアジド化合物（q-1）の合成

乾燥窒素気流下、TrisPPA（商品名、本州化学工業（株）製）21.23 g（0.05 mol）と5-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド37.62 g（0.14 mol）を、1,4-ジオキサン450 gに溶解させ、室温にした。この溶液に、1,4-ジオキサン50 gと混合したトリエチルアミン15.58 g（0.154 mol）を、系内が35℃以上にならないように滴下した。滴下終了後、30℃で2時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、濾液を水に投入した。その後、析出した沈殿を濾過で集めた。この沈殿を真空乾燥機で乾燥させ、キノンジアジド化合物（q-1）を得た。

[0083] 各実施例・比較例における評価方法を以下に示す。

（1）硬度の測定

5 cm角のガラス基板上に作製した膜厚1.5 μmの硬化膜について、「JIS K5600-5-4（1999年）」に準拠して鉛筆硬度を測定した。ただし、負荷加重を500 gとした。

[0084] （2）ITO接着性の評価

無アルカリガラス基板（ガラス厚み0.7 mm）上にITOを膜厚200 オングストローム、抵抗値100 Ω/□となるように基板を形成した。この基板（以下、ITO基板と記載する）上に作製した膜厚1.5 μmの硬化膜について、「JIS K5400」8.5.2（1990年）基盤目テープ法

に準じてITOと硬化膜の接着性を評価した。ガラス基板上の硬化膜表面に、カッターナイフでガラス板の素地に到達するように、直交する縦横11本ずつの平行な直線を1mm間隔で引いて、1mm×1mmのマスを100個作製した。切られた硬化膜表面にセロハン粘着テープ（幅＝18mm、粘着力＝3.7N/10mm）を張り付け、消しゴム（JIS S6050合格品）で擦って密着させた。そして、テープの一端を持ち、板に直角に保ち瞬間的に剥離した際のマスの残存数を目視によって評価した。マスの剥離面積により以下のように判定した。

- 5：剥離面積 0%
- 4：剥離面積 0～<5%
- 3：剥離面積 5～15%
- 2：剥離面積 15～35%
- 1：剥離面積 35～65%
- 0：剥離面積 65～100%。

[0085] （3）解像度

1対1の幅のラインアンドスペースパターンマスクを使用し、最小パターンを形成可能なマスクパターンの幅を測定した。

[0086] （4）平坦化性能の評価

前記（1）記載の方法でシリコンウエハ上に作製した硬化膜について、キュア前後の硬化収縮率を算出した。この値が0～15%の場合、平坦化性能は良好といえる。硬化収縮率は以下の式に従って算出した。

$$\text{硬化収縮率（\%）} = \left(1 - \frac{\text{キュアで得られた硬化膜の膜厚}}{\text{現像後の膜厚}} \right) \times 100$$

ただし、非感光性樹脂組成物の硬化収縮率を算出する場合は、現像工程を行わないため、「現像後の膜厚」を「プリベーク後の膜厚」として算出した。膜厚測定にはラムダエースSTM-602（商品名 大日本スクリーン製造（株）製）を用いた。屈折率は測定物によらず1.52とし、プリベーク後の膜厚、現像後の膜厚、およびキュアで得られた硬化膜の膜厚を測定した。

[0087] 実施例 1

黄色灯下にて 2-メチルー [4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン (商品名「イルガキュア 907」チバスペシャリティケミカル (株) 社製、(以下、IC907 と記載する。)) 1.557 g、4,4-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン (以下、EK と記載する。) 0.173 g を DAA 21.618 g、PGMEA 34.489 g に溶解させた。この溶液に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (商品名「カヤラッド DPHA」新日本化薬 (株) 社製 (以下、DPHA と記載する。)) 10.382 g、シランカップリング剤混合溶液 (a-1) 4.326 g、4-tert-ブチルカテコールの PGMEA 1 質量% 溶液 8.652 g、シロキサン樹脂溶液 (b-1) 17.303 g、シリコーン系界面活性剤である BYK-333 (ビックケミー・ジャパン (株) 製) の PGMEA 1 質量% 溶液 1.500 g を加え、攪拌した。次いで 0.45 μm のフィルターでろ過を行い、ネガ型感光性樹脂組成物 (N-1) を得た。

[0088] 得られたネガ型感光性樹脂組成物 (N-1) をガラス基板、および ITO 基板にそれぞれスピンコーター (ミカサ (株) 製 1H-360S) を用いて任意の回転数でスピンコートした。その後、これらの基板をホットプレート (大日本スクリーン製造 (株) 製 SCW-636) を用いて 110°C で 2 分間プリベークし、膜厚 1.5 μm の膜を作製した。

[0089] 作製した膜をパラレルライトマスクアライナー (キヤノン (株) 製 PLA-501F) を用いて超高圧水銀灯を光源とし、5、10、20、30、40、50 μm 幅の 1 対 1 の幅を持つマスクを用い、露光量 200 mJ (i 線)、マスクギャップ 100 μm で露光した。その後、自動現像装置 (AD-2000、滝沢産業 (株) 製) を用いて、0.4 質量% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 ELM-D (三菱ガス化学 (株) 製) で 90 秒間シャワー現像し、次いで水で 30 秒間リンスした。最後に、オーブン (エスベック (株) 製 IHP-S-222) を用いて空气中 220°C で 1 時間キュアして硬化膜を作製した。得られた硬化膜について、前記方法で硬度、接着性、解像

度を評価した。

[0090] 実施例 2

シランカップリング剤混合溶液 (a-1) の代わりにシランカップリング剤混合溶液 (a-2) を用いる以外は実施例 1 と同様に行い、ネガ型感光性樹脂組成物 (N-2) を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物 (N-2) を用いて、実施例 1 と同様にして評価を行った。

[0091] 実施例 3

シランカップリング剤混合溶液 (a-1) の代わりにシランカップリング剤混合溶液 (a-3) を用いる以外は実施例 1 と同様に行い、ネガ型感光性樹脂組成物 (N-3) を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物 (N-3) を用いて、実施例 1 と同様にして評価を行った。

[0092] 実施例 4

シランカップリング剤混合溶液 (a-1) の添加量を 0.433 g に、および PGMEA の添加量を 38.382 g に変更する以外は実施例 1 と同様に行い、ネガ型感光性樹脂組成物 (N-4) を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物 (N-4) を用いて、実施例 1 と同様にして評価を行った。

[0093] 実施例 5

シランカップリング剤混合溶液 (a-1) の添加量を 1.730 g に、および PGMEA の添加量を 37.085 g にする以外は実施例 1 と同様に行い、ネガ型感光性樹脂組成物 (N-5) を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物 (N-5) を用いて、実施例 1 と同様にして評価を行った。

[0094] 実施例 6

シランカップリング剤混合溶液 (a-1) の添加量を 10.382 g に、および PGMEA の添加量を 28.433 g にする以外は実施例 1 と同様に行い、ネガ型感光性樹脂組成物 (N-6) を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物 (N-6) を用いて、実施例 1 と同様にして評価を行った。

[0095] 実施例 7

シランカップリング剤混合溶液 (a-1) の添加量を 14.708 g に、

およびPGMEAの添加量を24.107gにする以外は実施例1と同様に
行い、ネガ型感光性樹脂組成物(N-7)を得た。得られたネガ型感光性樹
脂組成物(N-7)を用いて、実施例1と同様にして評価を行った。

[0096]

実施例 8

ネガ型感光性樹脂組成物(N-1) 30.000gにトリフェニルホ
ニウムトリフルオロメタンスルホン酸塩(商品名「WPA G-281」ビツ
クケミー・ジャパン(株)社製(以下、WPA G-281と記載する。))を
0.052g添加し、攪拌すること、ネガ型感光性樹脂組成物(N-8)
を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物(N-8)を用いて、実施例1と
同様にして評価を行った。

[0097]

実施例 9

ネガ型感光性樹脂組成物(N-1) 30.000gにWPA G-281を
0.208g添加し、攪拌すること、ネガ型感光性樹脂組成物(N-9)
を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物(N-9)を用いて、実施例1と
同様にして評価を行った。

[0098]

実施例 10

黄色灯下にて、IC907 1.557g、EK 0.173gをDAA
32.000g、PGMEA 21.629gに溶解させた。この溶液に
、DPHA 8.652g、シラソカップリング剤混合溶液(a-1) 4.
326g、4-tert-ブチルカルキールのPGMEA 1質量%溶液8.652
g、アクリル樹脂溶液(b-2) 21.629g、BYK-333のPGM
EA 1質量%溶液1.500gを加え、攪拌した。次いで0.45μmのフ
ィルターでろ過を行い、ネガ型感光性樹脂組成物(N-10)を得た。得ら
れたネガ型感光性樹脂組成物(N-10)を用いて、実施例1と同様にして
評価を行った。

[0099]

実施例 11

シラソカップリング剤混合溶液(a-1)の代わりにシラソカップリング
剤混合溶液(a-2)を用いる以外は実施例10と同様に行い、ネガ型感光

性樹脂組成物（N-11）を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物（N-11）を用いて、実施例1と同様にして評価を行った。

[0100] 実施例12

シランカップリング剤混合溶液（a-1）の代わりにシランカップリング剤混合溶液（a-3）を用いる以外は実施例10と同様に行い、ネガ型感光性樹脂組成物（N-12）を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物（N-12）を用いて、実施例1と同様にして評価を行った。

[0101] 実施例13

黄色灯下にて、IC907 1.557 g、EK 0.173 gをDAA 32.000 g、PGMEA 24.108 gに溶解させた。この溶液に、DPHA 10.382 g、シランカップリング剤混合溶液（a-1）4.326 g、4-tert-ブチルカテコールのPGMEA 1質量%溶液8.652 g、アクリル樹脂溶液（b-2）17.303 g、BYK-333のPGMEA 1質量%溶液1.500 gを加え、攪拌した。次いで0.45 μmのフィルターでろ過を行い、ネガ型感光性樹脂組成物（N-13）を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物（N-13）を用いて、実施例1と同様にして評価を行った。

[0102] 実施例14

ネガ型感光性樹脂組成物（N-13）30.000 gにWPAG-281を0.052 g添加する以外は実施例13と同様に行い、ネガ型感光性樹脂組成物（N-14）を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物（N-14）を用いて、実施例1と同様にして評価を行った。

[0103] 実施例15

黄色灯下にて、IC907 1.557 g、EK 0.173 gをDAA 32.000 g、PGMEA 18.917 gに溶解させた。この溶液に、DPHA 6.921 g、シランカップリング剤混合溶液（a-1）4.326 g、4-tert-ブチルカテコールのPGMEA 1質量%溶液8.652 g、アクリル樹脂溶液（b-2）25.955 g、BYK-333のPGM

E A 1 質量%溶液 1. 5 0 0 g を加え、攪拌した。次いで 0. 4 5 μ m のフィルターでろ過を行い、ネガ型感光性樹脂組成物 (N-15) を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物 (N-15) を用いて、実施例 1 と同様にして評価を行った。

[0104] 実施例 1 6

黄色灯下にてキノンジアジド化合物 (q-1) 1. 7 3 0 g を D A A 6. 0 4 5 g、P G M E A 4 3. 1 4 1 g に溶解させた。この溶液に、シランカップリング剤混合溶液 (a-1) 4. 3 2 6 g、シロキサン樹脂溶液 (b-1) 4 3. 2 5 8 g、シリコーン系界面活性剤である B Y K-3 3 3 (ビックケミー・ジャパン (株) 製) の P G M E A 1 質量%溶液 1. 5 0 0 g を加え、攪拌した。次いで 0. 4 5 μ m のフィルターでろ過を行い、ポジ型感光性樹脂組成物 (P-1) を得た。

得られたポジ型感光性樹脂組成物 (P-1) をガラス基板、および I T O 基板にそれぞれスピンコーター (ミカサ (株) 製 1 H-3 6 0 S) を用いて任意の回転数でスピンコートした。その後、これらの基板をホットプレート (大日本スクリーン製造 (株) 製 S C W-6 3 6) を用いて 1 1 0 °C で 2 分間プリベークし、膜厚 1. 5 μ m の膜を作製した。

[0105] 作製した膜をパラレルライトマスクアライナー (キヤノン (株) 製 P L A-5 0 1 F) を用いて超高圧水銀灯を光源とし、5、1 0、2 0、3 0、4 0、5 0 μ m 幅の 1 対 1 の幅を持つマスクを用い、露光量 2 0 0 m J (i 線)、マスクギャップ 1 0 0 μ m で露光した。このとき、硬度および接着測定に十分な広さの未露光部を確保するようにした。その後、自動現像装置 (A D-2 0 0 0、滝沢産業 (株) 製) を用いて、0. 4 質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 E L M-D (三菱ガス化学 (株) 製) で 9 0 秒間シャワー現像し、次いで水で 3 0 秒間リンスした。次に、パラレルライトマスクアライナー (キヤノン (株) 製 P L A-5 0 1 F) を用いて超高圧水銀灯を光源とし、露光量 6 0 0 0 m J (i 線) で露光した。最後に、オーブン (エスペック (株) 製 I H P S-2 2 2) を用いて空气中 2 2 0 °C で 1 時間キ

キュアして硬化膜を作製した。得られた硬化膜について、前記方法で硬度、接着性、解像度を評価した。

[0106] 実施例 17

DAA 6.045 g、PGMEA 44.871 g に溶解させた。この溶液に、シランカップリング剤混合溶液 (a-1) 4.326 g、シロキサン樹脂溶液 (b-1) 43.258 g、シリコーン系界面活性剤である BYK-333 (ビックケミー・ジャパン (株) 製) の PGMEA 1 質量% 溶液 1.500 g を加え、攪拌した。次いで 0.45 μ m のフィルターでろ過を行い、熱硬化性樹脂組成物 (U-1) を得た。

得られた熱硬化性樹脂組成物 (U-1) をガラス基板、および ITO 基板にそれぞれにスピンコーター (ミカサ (株) 製 1H-360S) を用いて任意の回転数でスピンコートし膜厚 1.5 μ m の膜を作製した。その後、ホットプレート (大日本スクリーン製造 (株) 製 SCW-636) を用いて 110 $^{\circ}$ C で 2 分間プリベークした。最後に、オーブン (エスベック (株) 製 IHP S-222) を用いて空気中 260 $^{\circ}$ C で 1 時間キュアして硬化膜を作製した。前記方法で硬化収縮率を算出し、硬度、接着性を評価した。

[0107] 比較例 1

黄色灯下にて、IC907 1.557 g、EK 0.173 g を DAA 21.618 g、PGMEA 38.815 g に溶解させた。この溶液に、DPHA 10.382 g、4-tert-ブチルカテコールの PGMEA 1 質量% 溶液 8.652 g、シロキサン樹脂溶液 (b-1) 17.303 g、シリコーン系界面活性剤である BYK-333 (ビックケミー・ジャパン (株) 製) の PGMEA 1 質量% 溶液 1.500 g を加え、攪拌した。次いで 0.45 μ m のフィルターでろ過を行い、ネガ型感光性樹脂組成物 (N-16) を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物 (N-16) を用いて、実施例 1 と同様にして評価を行った。

[0108] 比較例 2

シランカップリング剤混合溶液 (a-1) の代わりにシランカップリング

剤混合溶液（a-4）を用いる以外は実施例1と同様に行い、ネガ型感光性樹脂組成物（N-17）を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物（N-17）を用いて、実施例1と同様にして評価を行った。

[0109] 比較例3

シランカップリング剤混合溶液（a-1）の代わりにシランカップリング剤混合溶液（a-5）を用いる以外は実施例1と同様に行い、ネガ型感光性樹脂組成物（N-18）を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物（N-18）を用いて、実施例1と同様にして評価を行った。

[0110] 比較例4

ネガ型感光性樹脂組成物（N-17）30.000gにWPAG-281を0.208g添加し、攪拌することで、ネガ型感光性樹脂組成物（N-19）を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物（N-19）を用いて、実施例1と同様にして評価を行った。

[0111] 比較例5

ネガ型感光性樹脂組成物（N-16）30.000gにWPAG-281を0.208g添加し、攪拌することで、ネガ型感光性樹脂組成物（N-20）を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物（N-20）を用いて、実施例1と同様にして評価を行った。

[0112] 比較例6

黄色灯下にて、IC907 1.557g、EK 0.173gをDAA 32.000g、PGMEA 25.955gに溶解させた。この溶液に、DPHA 8.652g、4-tertブチルカテコールのPGMEA 1質量%溶液8.652g、アクリル樹脂溶液（b-2）21.629g、BYK-333のPGMEA 1質量%溶液1.500gを加え、攪拌した。次いで0.45μmのフィルターでろ過を行い、ネガ型感光性樹脂組成物（N-21）を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物（N-21）を用いて、実施例1と同様にして評価を行った。

[0113] 比較例7

黄色灯下にて、IC907 1.557 g、EK 0.173 gをDAA 32.000 g、PGMEA 28.434 gに溶解させた。この溶液に、DPHA 10.382 g、4-*t*-ブチルカテコールのPGMEA 1質量%溶液8.652 g、アクリル樹脂溶液（b-2）17.303 g、BYK-333のPGMEA 1質量%溶液1.500 gを加え、攪拌した。次いで0.45 μ mのフィルターでろ過を行い、ネガ型感光性樹脂組成物（N-22）を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物（N-22）を用いて、実施例1と同様にして評価を行った。

[0114] 比較例8

黄色灯下にて、IC907 1.557 g、EK 0.173 gをDAA 32.000 g、PGMEA 23.243 gに溶解させた。この溶液に、DPHA 6.921 g、4-*t*-ブチルカテコールのPGMEA 1質量%溶液8.652 g、アクリル樹脂溶液（b-2）25.955 g、BYK-333のPGMEA 1質量%溶液1.500 gを加え、攪拌した。次いで0.45 μ mのフィルターでろ過を行い、ネガ型感光性樹脂組成物（N-23）を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物（N-23）を用いて、実施例1と同様にして評価を行った。

[0115] 比較例9

シランカップリング剤混合溶液（a-1）の代わりにシランカップリング剤混合溶液（a-4）を用いる以外は実施例10と同様に行い、ネガ型感光性樹脂組成物（N-24）を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物（N-24）を用いて、実施例1と同様にして評価を行った。

[0116] 比較例10

シランカップリング剤混合溶液（a-1）の代わりにシランカップリング剤混合溶液（a-5）を用いる以外は実施例10と同様に行い、ネガ型感光性樹脂組成物（N-25）を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物（N-25）を用いて、実施例1と同様にして評価を行った。

[0117] 比較例11

シランカップリング剤混合溶液（a-1）の代わりにシランカップリング剤混合溶液（a-6）を用いる以外は実施例1と同様に行い、ネガ型感光性樹脂組成物（N-26）を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物（N-26）を用いて、実施例1と同様にして評価を行った。

[0118] 比較例12

シランカップリング剤混合溶液（a-1）の代わりにシランカップリング剤混合溶液（a-7）を用いる以外は実施例1と同様に行い、ネガ型感光性樹脂組成物（N-27）を得た。得られたネガ型感光性樹脂組成物（N-27）を用いて、実施例1と同様にして評価を行った。

[0119] 比較例13

シランカップリング剤混合溶液（a-1）の代わりにシランカップリング剤混合溶液（a-7）を用いる以外は実施例16と同様に行い、ポジ型感光性樹脂組成物（P-2）を得た。得られたポジ型感光性樹脂組成物（P-2）を用いて、実施例16と同様にして評価を行った。

[0120] 比較例14

シランカップリング剤混合溶液（a-1）の代わりにシランカップリング剤混合溶液（a-7）を用いる以外は実施例17と同様に行い、熱硬化性樹脂組成物（U-2）を得た。得られた熱硬化性樹脂組成物（U-2）を用いて、実施例17と同様にして評価を行った。

[0121]

[表1]

表1	樹脂組成物	組成						結果		
		(A) シランカップリング剤			(B) アルカリ可溶性樹脂			硬度	接着性	解像度 (μm)
		名称	n [一般式(1)]	重量比 (A)/[(B)+(C)]	名称	重量比 (B)/(C)	(E) 熱酸発生剤 名称 重量比 (E)/[(B)+(C)]			
実施例 1	N-1	a-1	0	5/100	b-1	40/60	—	6H	4	5
実施例 2	N-2	a-2	0	5/100	b-1	40/60	—	6H	4	5
実施例 3	N-3	a-3	1	5/100	b-1	40/60	—	6H	3	5
実施例 4	N-4	a-1	0	0.5/100	b-1	40/60	—	6H	2	5
実施例 5	N-5	a-1	0	2/100	b-1	40/60	—	6H	3	5
実施例 6	N-6	a-1	0	12/100	b-1	40/60	—	6H	4	10
実施例 7	N-7	a-1	0	17/100	b-1	40/60	—	6H	4	30
実施例 8	N-8	a-1	0	5/100	b-1	40/60	WPAG-281	6H	5	10
実施例 9	N-9	a-1	0	5/100	b-1	40/60	WPAG-281	6H	5	30
実施例 10	N-10	a-1	0	5/100	b-2	50/50	—	6H	5	5
実施例 11	N-11	a-2	0	5/100	b-2	50/50	—	6H	5	5
実施例 12	N-12	a-3	1	5/100	b-2	50/50	—	6H	4	5
実施例 13	N-13	a-1	0	5/100	b-2	40/60	—	7H	4	5
実施例 14	N-14	a-1	0	5/100	b-2	40/60	WPAG-281	7H	5	10
実施例 15	N-15	a-1	0	5/100	b-2	60/40	—	4H	5	10
実施例 16	P-1	a-1	0	5/100	b-1	40/60	—	2H	5	5
実施例 17	U-1	a-1	0	5/100	b-1	40/60	—	2H	5	—
比較例 1	N-16	—	—	—	b-1	40/60	—	6H	0	5
比較例 2	N-17	a-4	2	5/100	b-1	40/60	—	6H	1	5
比較例 3	N-18	a-5	2	5/100	b-1	40/60	—	6H	1	5
比較例 4	N-19	a-4	2	5/100	b-1	40/60	WPAG-281	6H	1	10
比較例 5	N-20	—	—	—	b-1	40/60	WPAG-281	6H	0	10
比較例 6	N-21	—	—	—	b-2	50/50	—	6H	1	5
比較例 7	N-22	—	—	—	b-2	40/60	—	7H	0	5
比較例 8	N-23	—	—	—	b-2	60/40	—	4H	2	5
比較例 9	N-24	a-4	2	5/100	b-2	50/50	—	6H	2	5
比較例 10	N-25	a-5	2	5/100	b-2	50/50	—	6H	2	5
比較例 11	N-26	a-6		5/100	b-1	40/60	—	6H	0	5
比較例 12	N-27	a-7		5/100	b-1	40/60	—	6H	1	5
比較例 13	P-2	a-7		5/100	b-1	40/60	—	2H	5	—
比較例 14	U-2	a-7		5/100	b-1	40/60	—	2H	3	—

[0122] 本発明のシランカップリング剤を添加する樹脂組成物の種類によって、硬化収縮率と平坦化能にどのような差があるかを比較するため、以下の参考実

験を行った。

[0123] 参考例 1

ネガ型感光性樹脂組成物（N-1（シランカップリング剤（a-1）を使用））をシリコンウエハ基板にスピナー（ミカサ（株）製 1H-360S）を用いて任意の回転数でスピコートした。その後、ホットプレート（大日本スクリーン製造（株）製 SCW-636）を用いて 110℃で 2 分間プリベークし、膜厚 1.5 μm の膜を作製した。作製した膜をパラレルライトマスクアライナー（キヤノン（株）製 PLA-501F）を用いて超高圧水銀灯を光源とし、露光量 200 mJ（i 線）で露光した。その後、自動現像装置（AD-2000、滝沢産業（株）製）を用いて、0.4 質量% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 ELM-D（三菱ガス化学（株）製）で 90 秒間シャワー現像し、次いで水で 30 秒間リンスした。最後に、オーブン（エスベック（株）製 IHPS-222）を用いて空气中 220℃で 1 時間キュアして硬化膜を作製した。前記方法で硬化収縮率を算出し、平坦化能を評価した。その結果、硬化収縮率は 11% で、平坦化能は良好であった。

[0124] ネガ型感光性樹脂組成物（N-1）の代わりに（N-27）を用いる以外は、上記と同様にして評価を行った。その結果、硬化収縮率は 9% で、平坦化能は良好であった。

[0125] すなわち、ネガ型感光性樹脂組成物に対しては、従来のシランカップリング剤に代えて本発明のシランカップリング剤（a-1）を添加することにより、硬化収縮率、平坦化能とも、ほとんど低下させることはなかった。

[0126] 参考例 2

ポジ型感光性樹脂組成物（P-1（シランカップリング剤（a-1）を使用））をシリコンウエハ基板にスピナー（ミカサ（株）製 1H-360S）を用いて任意の回転数でスピコートし、膜厚 1.5 μm の膜を作製した。その後、ホットプレート（大日本スクリーン製造（株）製 SCW-636）を用いて 110℃で 2 分間プリベークした。自動現像装置（AD-2

000、滝沢産業（株）製）を用いて、0.4質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液ELM-D（三菱ガス化学（株）製）で90秒間シャワー現像し、次いで水で30秒間リンスした。次に、パラレルライトマスクアライナー（キヤノン（株）製PLA-501F）を用いて超高圧水銀灯を光源とし、露光量6000mJ（i線）で露光した。最後に、オーブン（エスベック（株）製IHPS-222）を用いて空气中220℃で1時間キュアして硬化膜を作製した。前記方法で硬化収縮率を算出し、平坦化能を評価した。その結果、硬化収縮率は16%で、平坦化能は不良であった。

ポジ型感光性樹脂組成物（P-1）の代わりに（P-2）を用いる以外は、上記と同様にして評価を行った。その結果、硬化収縮率は13%で、平坦化能は良好であった。

[0127] すなわち、ポジ型感光性樹脂組成物に対しては、従来のシランカップリング剤に代えて本発明のシランカップリング剤（a-1）を添加することにより、特に平坦化性能を低下させる傾向が見られた。

[0128] 参考例3

熱硬化性樹脂組成物（U-1（シランカップリング剤（a-1）を使用））をシリコンウエハ基板にスピコート（ミカサ（株）製1H-360S）を用いて任意の回転数でスピコートし膜厚1.5μmの膜を作製した。その後、ホットプレート（大日本スクリーン製造（株）製SCW-636）を用いて110℃で2分間プリベークした。最後に、オーブン（エスベック（株）製IHPS-222）を用いて空气中260℃で1時間キュアして硬化膜を作製した。前記方法で硬化収縮率を算出し、平坦化能を評価した。その結果、硬化収縮率は18%で、平坦化能は不良であった。

[0129] 熱硬化性樹脂組成物（U-1）の代わりに（U-2）を用いる以外は上記と同様にして評価を行った。その結果、硬化収縮率は14%で、平坦化能は良好であった。

[0130] すなわち、熱硬化性樹脂組成物に対しては、従来のシランカップリング剤に代えて本発明のシランカップリング剤（a-1）を添加することにより、

硬化収縮率および平坦化性能を低下させる傾向が見られた。

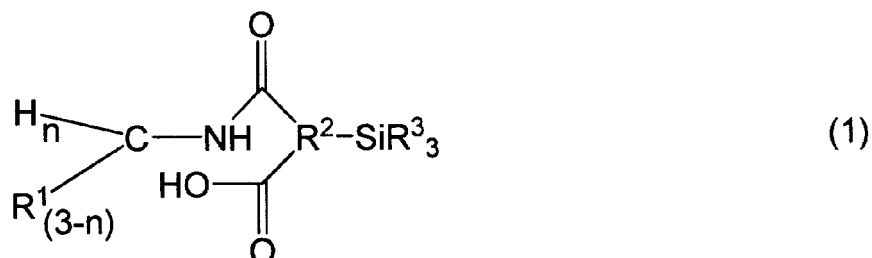
産業上の利用可能性

[0131] 本発明は、シランカップリング剤、それを含有するネガ型感光性樹脂組成物、それを用いた硬化膜、およびそれを有するタッチパネル装置に好適に使用される。

請求の範囲

[請求項1] 一般式（１）で表されるシランカップリング剤。

[化1]



（各 R^1 はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数 1～6 のアルキル基を表す。アルキル基はさらに置換基を有していても良い。 n は 0 あるいは 1 を表す。 R^2 は炭素数 3～30 の 3 価の有機基を表す。 R^3 はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、フェニル基、ヒドロキシル基、およびフェノキシ基を表す。なお、 R^3 のこれらの基のうち、ヒドロキシル基以外はさらに置換基を有していても良い。）

[請求項2] 一般式（１）において $n = 0$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のシランカップリング剤。

[請求項3] 少なくとも（Ａ）請求項 1 または 2 に記載のシランカップリング剤、（Ｂ）アルカリ可溶性樹脂、（Ｃ）多官能アクリルモノマ、（Ｄ）光ラジカル重合開始剤、を含有することを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項4] （Ａ）アルカリ可溶性樹脂がエチレン性不飽和基を有するシロキサン樹脂であることを特徴とする請求項 3 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項5] （Ａ）アルカリ可溶性樹脂がエチレン性不飽和基を有するアクリル樹脂であることを特徴とする請求項 3 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項6] 請求項 3～5 のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物を硬化させ

てなる硬化膜。

[請求項7] 請求項6に記載の硬化膜を有するタッチパネル用部材。