

明 細 書

発明の名称：

ポジ型感光性樹脂組成物、それを硬化させてなる硬化膜およびそれを具備する光学デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、高透明性と高屈折率が要求される固体撮像素子等に形成される集光用マイクロレンズ、白色（透明）カラーフィルターや光センサー部を繋ぐ光導波路の作製に適した、紫外－可視光線で露光した部分がアルカリ水溶液に溶解するポジ型感光性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、デジタルカメラやカメラ付携帯電話等の急速な発展に伴って、固体撮像素子の小型化、高画素化が要求されている。固体撮像素子の小型化は感度低下を招くため、光センサー部とカラーフィルター部の間やカラーフィルター部の上部に集光用マイクロレンズを配置すること、カラーフィルター部に白色（透明）カラーフィルターを形成すること、あるいは光センサー部とカラーフィルター部の間に光導波路を形成することで、光を効率的に集光し、デバイス感度の低下を防いでいる。この集光用マイクロレンズ、白色（透明）カラーフィルターあるいは光導波路の一般的な作製方法としては、CVD法などにより形成した無機膜をドライエッチングで加工する方法や、樹脂を塗布し加工する方法が挙げられる。前者の方法は、集光用マイクロレンズ、白色（透明）カラーフィルターあるいは光導波路に最適な1.65～2.00の屈折率を得ることが難しいことから、現在後者の方法が注目されている。すなわち、高い屈折率の樹脂組成物が求められている。

[0003] これまでに、例えば、ポリシロキサン、キノンジアジド化合物、溶剤および熱架橋性化合物を含有する感光性シロキサン組成物（例えば、特許文献1参照）や、芳香族炭化水素基を有するシロキサン化合物を含む組成物から得られる高屈折率材料（例えば、特許文献2参照）が提案されている）。しか

しながら、これらの材料は十分に高い屈折率を有する硬化膜を得ることは困難であった。

[0004] また、ポリアミド酸、フェノール性水酸基を持つ化合物、キノンジアジド化合物および無機粒子を含有するポジ型感光性樹脂組成物（例えば、特許文献3）や、フェノール単位を有するシルセスキオキサンと縮合多環式炭化水素基を有するシリコン共重合体（例えば、特許文献4参照）が提案されている。しかしながら、ポリアミド酸、あるいはフェノール性水酸基が着色するため、透明性が低下するという課題があった。

[0005] 高い屈折率と透明性を両立する材料としては、オルガノシラン、シロキサンオリゴマーおよび金属酸化物の微粒子および／またはゾルを含有するコーティング組成物（例えば、特許文献5参照）や、金属酸化物粒子とアルコキシシランとを共重合したシロキサン系樹脂組成物（例えば、特許文献6参照）が開示されている。これらの材料は非感光性であるため、パターンを形成する際には、通常、薬液を用いたウェットエッチング法、あるいはプラズマを用いるドライエッチング法により加工される。

[0006] また、ポジ型感光性による高い屈折率と透明性を有するシロキサン系樹脂組成物（例えば、特許文献7参照）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2006-293337号公報
特許文献2：特開2008-24832号公報
特許文献3：特開2003-75997号公報
特許文献4：特開2006-312717号公報
特許文献5：特開2001-81404号公報
特許文献6：特開2007-246877号公報
特許文献7：国際公開第2011/040248号

発明の概要

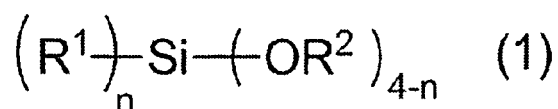
発明が解決しようとする課題

[0008] 従来の高屈折率と高透明性を両立した特許文献 5 や特許文献 6 の材料は、非感光性の場合にはエッチング法によるパターン形成が必須であるため、作業工程が煩雑である上、エッチング時の薬液やプラズマにより配線部が劣化するという課題があった。よって、本発明者らは感光性材料について検討することにした。しかしながら特許文献 7 の材料は、室温における長期保管後に露光における感度、解像度を高く保つことはできなかった。また 200～220℃の低温キュアでは硬化膜の耐溶剤性が無く、高いキュア温度が必須であった。すなわち、生産性に課題があった。本発明の目的は、高屈折率、高透明性の特性を損なうことなく、室温における長期保管後でも露光において高い感度、解像度を高く保ち、かつ低温キュアでもパターン形成後の解像性、耐溶剤性に優れたポジ型感光性樹脂組成物を開発することである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。すなわち、(a) 下記一般式 (1) で表されるオルガノシランとカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランとを加水分解し、部分縮合させることによって合成されるポリシロキサン、(d) アルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる 1 以上の金属化合物の粒子、またはアルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる 1 以上の金属化合物とケイ素化合物との複合粒子、(b) ナフトキノンジアジド化合物ならびに (c) 溶剤を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

[0010] [化1]

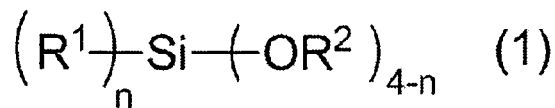


[0011] (上記一般式 (1) 中、R¹は水素、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 2～10 のアルケニル基または炭素数 6～16 のアリール基を表す。R²は水素

、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 2 ～ 6 のアシル基または炭素数 6 ～ 16 のアリール基を表す。n は 0 ～ 3 の整数を表す。n が 2 以上の場合、複数の R¹ はそれぞれ同じでも異なってもよい。また、n が 2 以下の場合、複数の R² はそれぞれ同じでも異なってもよい。）

あるいは、（a'）アルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる 1 以上の金属化合物の粒子の存在下、またはアルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる 1 以上の金属化合物とケイ素化合物との複合粒子の存在下、下記一般式（1）で表されるオルガノシランとカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランとを加水分解し、部分縮合させることによって合成される金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン、（b）ナフトキノンジアジド化合物ならびに（c）溶剤を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物である。

[0012] [化2]



[0013] （上記一般式（1）中、R¹は水素、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 2 ～ 10 のアルケニル基または炭素数 6 ～ 16 のアリール基を表す。R²は水素、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 2 ～ 6 のアシル基または炭素数 6 ～ 16 のアリール基を表す。n は 0 ～ 3 の整数を表す。n が 2 以上の場合、複数の R¹ はそれぞれ同じでも異なってもよい。また、n が 2 以下の場合、複数の R² はそれぞれ同じでも異なってもよい。）

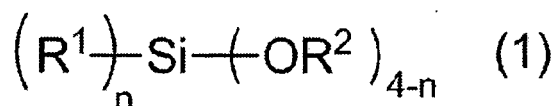
発明の効果

[0014] 本発明の感光性組成物によれば、高屈折率、高透明性の特性を損なうことなく、室温における長期保管後でも露光において高い感度を有し、かつ低温キュアでもパターン形成後の解像性、耐溶剤性に優れた硬化膜を得ることが可能なポジ型感光性組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の感光性組成物は、(a) 下記一般式(1)で表されるオルガノシランとカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランとを加水分解し、部分縮合させることによって合成されるポリシロキサン、(d) アルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる1以上の金属化合物の粒子、またはアルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる1以上の金属化合物とケイ素化合物との複合粒子、(b) ナフトキノンジアジド化合物ならびに(c) 溶剤を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物である。

[0016] [化3]



[0017] (上記一般式(1)中、R¹は水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基または炭素数6～16のアリール基を表す。R²は水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアシル基または炭素数6～16のアリール基を表す。nは0～3の整数を表す。nが2以上の場合、複数のR¹はそれぞれ同じでも異なってもよい。また、nが2以下の場合、複数のR²はそれぞれ同じでも異なってもよい。)

あるいは、本発明の感光性組成物は、(a') アルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる1以上の金属化合物の粒子の存在下、またはアルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる1以上の金属化合物とケイ素化合物との複合粒子の存在下、下記一般式(1)で表されるオルガノシランとカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランとを加水分解し、部分縮合させることによって合成される金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン、(b) ナフトキノンジアジド化合物ならびに(

c) 溶剤を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物である。

[0018] [化4]



[0019] 上記一般式(1)中、 R^1 は水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基または炭素数6～16のアリール基を表す。 R^2 は水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアシル基または炭素数6～16のアリール基を表す。 n は0～3の整数を表す。 n が2以上の場合、複数の R^1 はそれぞれ同じでも異なってもよい。また、 n が2以下の場合、複数の R^2 はそれぞれ同じでも異なってもよい。

[0020] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、(d)アルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる1以上の金属化合物の粒子またはアルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる1以上の金属化合物とケイ素化合物との複合粒子(以下、併せて金属化合物含有粒子と称する)を含有する。

[0021] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物の一態様においては、後述の通り、金属化合物含有粒子含有ポリシロキサンを含む。金属化合物含有粒子含有ポリシロキサンを用いることにより、分散安定性に非常に優れたポジ型感光性樹脂組成物を得ることができる。これは、マトリックスのポリシロキサンと金属化合物含有粒子が結合しているためと考えられる。この結合した状態は、走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡で金属化合物含有粒子とポリシロキサンとの境界部分を観察することによって知ることができる。両者が結合している場合には両者界面が不明瞭である。

[0022] 金属化合物含有粒子としては、例えば、アルミニウム、スズ、チタンまたはジルコニウムの酸化物、硫化物、水酸化物などの金属化合物の粒子や、これらの金属化合物とケイ素化合物の複合粒子などが挙げられる。金属化合物は、一種類でも、複数種類が混合されていても構わない。

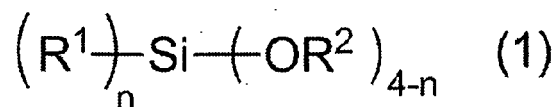
- [0023] 金属化合物とケイ素化合物との複合粒子としては、酸化ケイ素化合物存在下で金属化合物の粒子を合成した酸化ケイ素－金属化合物複合粒子、金属化合物の粒子とシランカップリング剤を反応させたシラン表面被覆金属化合物の粒子等が挙げられる。
- [0024] これらの中でも、チタン化合物の粒子、ジルコニウム化合物の粒子、またはチタン化合物もしくはジルコニウム化合物とケイ素化合物との複合粒子であることが好ましい。またこれらを2種以上含有してもよい。上記のような金属化合物含有粒子を含有することにより、硬化膜に高い屈折率をもたらすことができる。
- [0025] 金属化合物含有粒子の例としては、市販されている無機粒子としては、酸化スズ－酸化チタン粒子の”オプトレイクTR－502”、”オプトレイクTR－504”、酸化ケイ素－酸化チタン複合粒子の”オプトレイクTR－503”、”オプトレイクTR－513”、”オプトレイクTR－520”、”オプトレイクTR－527”、”オプトレイクTR－528”、”オプトレイクTR－529”、”オプトレイクTR－543”、”オプトレイクTR－544”、”オプトレイクTR－550”、酸化チタン粒子の”オプトレイクTR－505”（以上、商品名、触媒化成工業（株）製）、酸化ジルコニウム粒子（（株）高純度化学研究所製）、酸化スズ－酸化ジルコニウム粒子（触媒化成工業（株）製）、酸化スズ粒子（（株）高純度化学研究所製）等が挙げられる。
- [0026] 金属化合物含有粒子の数平均粒子径は、厚膜形成時のクラック発生を抑制する観点から1nm以上が好ましい。また、硬化膜の可視光に対する透明性をより向上させる観点から200nm以下が好ましく、70nm以下がより好ましい。ここで、金属化合物含有粒子の数平均粒子径は、一般にはガス吸着法や動的光散乱法、X線小角散乱法、透過型電子顕微鏡や走査型電子顕微鏡により粒子径を直接測定する方法等により測定することができる。しかし、本発明においては、動的光散乱法により測定した値を指す。用いる機器は特に限定されないが、ダイナミック光散乱高度計DLS－8000（大塚電

子（株）製）などを挙げることができる。

[0027] 本発明のポジ型感光性組成物においては、金属化合物含有粒子が、前記一般式（１）で表されるオルガノシランとカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランとの合計量１００重量部に対して、１０重量部以上５００重量部以下であることが好ましい。これによりポジ型感光性樹脂組成物の高い感度、解像度を維持しながら、硬化膜の透過率、屈折率をより向上させることができる。

[0028] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、（ａ）下記一般式（１）で表されるオルガノシランとカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランとを加水分解し、部分縮合させることによって合成されるポリシロキサン（以下、（ａ）ポリシロキサンと称する場合がある）を含有する。

[0029] [化5]

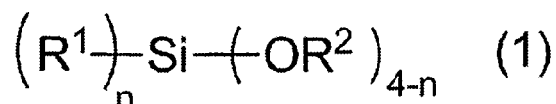


[0030] 上記一般式（１）中、 R^1 は水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基または炭素数６～１６のアリール基を表す。 R^2 は水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアシル基または炭素数６～１６のアリール基を表す。 n は０～３の整数を表す。４官能TMOS, TEOSを想定。 n が２以上の場合、複数の R^1 はそれぞれ同じでも異なってもよい。また、 n が２以下の場合、複数の R^2 はそれぞれ同じでも異なってもよい。

[0031] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物の一態様においては、（ａ'）金属化合物含有粒子の存在下、下記一般式（１）で表されるオルガノシランとカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランとを加水分解し、部分縮合させることによって合成される金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン（以下、（ａ'）金属化合物含有粒子含有ポリシロキサンと称する場合がある）を含有する。以下、（ａ）ポリシロキサンと（ａ'

）金属化合物含有粒子含有ポリシロキサンとを併せてポリシロキサンと称する場合がある。

[0032] [化6]



[0033] 上記一般式（１）中、 R^1 は水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基または炭素数６～１６のアリール基を表す。 R^2 は水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアシル基または炭素数６～１６のアリール基を表す。 n は０～３の整数を表す。４官能TMOS, TEOSを想定。 n が２以上の場合、複数の R^1 はそれぞれ同じでも異なってもよい。また、 n が２以下の場合、複数の R^2 はそれぞれ同じでも異なってもよい。

[0034] アルキル基、アルケニル基、アリール基、アシル基はいずれも置換されていてもよく、置換基の具体例としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エポキシ基、オキセタニル基、フルオロ基、アミノ基、メルカプト基、イソシアネート基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、カルボキシ基等が挙げられる。なお、前記アルキル基、アルケニル基、アリール基、アシル基の炭素数には、置換基に含まれる炭素数は含まないものとする。アルキル基およびその置換体の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -デシル基、トリフルオロメチル基、３，３，３-トリフルオロプロピル基、３-グリシドキシプロピル基、２-（３，４-エポキシシクロヘキシル）エチル基、〔（３-エチル-３-オキセタニル）メトキシ〕プロピル基、３-アミノプロピル基、３-メルカプトプロピル基、３-イソシアネートプロピル基等が挙げられる。アルケニル基およびその置換体の具体例としては、ビニル基等が挙げられる。アリール基およびその置換体の具体例としては、フェニル基、トリル基、 p -ヒドロキシフェニル基、縮合多環式芳香族炭化水素基であるナフチル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、ピレニル基、インデニ

ル基、アセナフテニル基等が挙げられる。アシル基およびその置換体の具体例としては、アセチル基等が挙げられる。

[0035] 後述する (b) ナフトキノンジアジド化合物との相溶性をより向上させる観点から、一般式 (1) で表されるオルガノシランの R^1 が炭素数 6 ~ 16 のアリール基を含有することが好ましい。

[0036] さらに、ポリシロキサンにおいてアリール基である R^1 に結合する Si 原子含有量が、オルガノシランに由来する Si 原子総含有量中 30 モル%以上であることが好ましく、さらに好ましくは 40 モル%以上である。30 モル%以上含有することにより、硬化膜作製時の塗布、乾燥、熱硬化工程等におけるポリシロキサンと (b) ナフトキノンジアジド化合物との相分離を抑制し、均一な硬化膜を容易に形成することができる。

[0037] また、硬化膜の屈折率や感度・解像度をより向上させる観点から、炭素数 6 ~ 16 のアリール基の一部または全てが縮合多環式芳香族炭化水素基であることがより好ましい。つまり、一般式 (1) で表されるオルガノシランの R^1 が、縮合多環式芳香族炭化水素基を含有することがより好ましい。高い π 電子密度をもつ縮合多環式芳香族炭化水素基を含有することにより硬化膜に高い屈折率をもたらすことができる。また、ナフトキノンジアジドとの相互作用により現像時に未露光部の溶解抑止効果を発現するため、露光部／未露光部のコントラストが大きくなる。それにより、感度をより向上させることができ、さらに微小な溶け残りによる解像度低下を抑制することができる。縮合多環式芳香族炭化水素基としてはナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、ピレニル基、インデニル基、アセナフテニル基等が上げられる。

[0038] ポリシロキサンにおいて、前記一般式 (1) で表されるオルガノシランのうち、 R^1 が縮合多環式芳香族炭化水素基を含有するオルガノシランの含有比が、オルガノシランに由来するポリシロキサン全体の Si 原子モル数に対する Si 原子モル比で、10 モル%以上であることが好ましい。10 モル%以上含有することにより、ポジ型感光性樹脂組成物の感度・解像度をより向上

させることができ、硬化膜の屈折率をより向上させることができる。一方、現像時の微小な溶け残りを抑制し、ポジ型感光性樹脂組成物の解像度をより向上させる観点から、60モル%以下が好ましく、50モル%以下がより好ましい。

[0039] R¹が縮合多環式芳香族炭化水素基を含有する前記一般式(1)で表されるオルガノシランの、オルガノシランに由来するポリシロキサン全体のSi原子モル数に対するSi原子モル比は、ポリシロキサンの²⁹Si-NMRスペクトルを測定し、縮合多環式芳香族炭化水素基が結合したSiのピーク面積と縮合多環式芳香族炭化水素基が結合していないSiのピーク面積の比から求めることができる。

[0040] 一般式(1)のnは0から3の整数を表す。n=0の場合は4官能性シラン、n=1の場合は3官能性シラン、n=2の場合は2官能性シラン、n=3の場合は1官能性シランである。

[0041] 一般式(1)で表されるオルガノシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラフェノキシシラン等の4官能性シラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリn-ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリn-ブトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、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、p-ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、1-(p-ヒドロキシフェニル)エチルトリメトキシシラン、2-(p-ヒドロキシフェニル)エチルトリメトキシシラン、4-ヒドロキシ

ー5ー（p-ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ）ペンチルトリメトキシシラン、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、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、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-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、〔（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、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸、1-ナフチルトリメトキシシラン、1-ナフチルトリエトキシシラン、1-ナフチルトリーn-プロポキシシラン、2-ナフチルトリメトキシシラン、1-アントラセニルトリメトキシシラン、9-アントラセニルトリメトキシシラン、9-フェナントレニルトリメトキシシラン、9-フルオレニルトリメトキシシラン、2-フルオレニルトリメトキシシラン、1-ピレニルトリメトキシシラン、2-インデニルトリメトキシシラン、5-アセナフテニルトリメトキシシラン等の3官能性シラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジn-ブチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、（3-グリシドキシプロピル）メチルジメトキシシラン、（3-グリシドキシプロピル）メチルジエトキシシラン、ジ（1-ナフチル）ジメトキシシラン、ジ（1-ナフチル）ジエトキシシラン等の2官能性シラン、トリメチルメトキシシラン、トリn-ブチルエトキシシラン、（3-グリシドキシプロピル）ジメチルメトキシシラン、（3-グリシドキシプロピル）ジメチルエトキシシラン等の1官能性シランが挙げられる。これらのオルガノシランを2種以上用いてもよい。

[0042] これらのオルガノシランの中でも、ポリシロキサン合成時の加水分解性・縮合反応性を向上させ、硬化膜の耐クラック性や硬度をより向上させる観点

から、3官能性シランが好ましく用いられる。さらに、R¹が縮合多環式芳香族炭化水素基である1-ナフチルトリメトキシシラン、1-ナフチルトリエトキシシラン、1-ナフチルトリー-n-プロポキシシラン、2-ナフチルトリメトキシシラン、1-アントラセニルトリメトキシシラン、9-アントラセニルトリメトキシシラン、9-フェナントレニルトリメトキシシラン、9-フルオレニルトリメトキシシラン、2-フルオレニルトリメトキシシラン、2-フルオレノンイルトリメトキシシラン、1-ピレニルトリメトキシシラン、2-インデニルトリメトキシシラン、5-アセナフテニルトリメトキシシラン等が好ましい。

[0043] 本発明のポジ型感光性組成物におけるポリシロキサンは、カルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランを加水分解し、部分縮合させることによって合成される。ポリシロキサン中にカルボキシル基を有することにより、アルカリ溶解性（現像性）を向上させ、現像後の残さを抑制して、室温における長期保管後にも露光における感度、解像度を高く保つことが可能になる。

[0044] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物においては、前記カルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランの含有比が、オルガノシランに由来するポリシロキサン全体のSi原子モル数に対するSi原子モル比で、5モル%以上30モル%以下であることが好ましい。この範囲内であれば、耐溶剤性良好であり、かつ室温における長期保管後にも高感度、高解像度を有する膜を得ることができる。

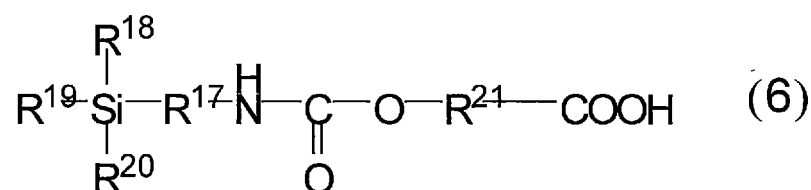
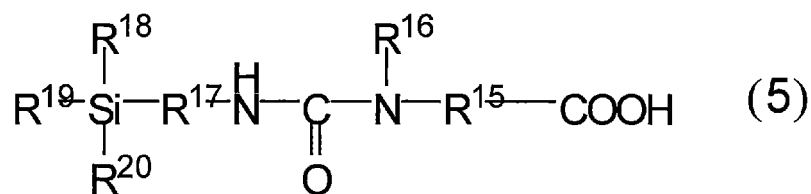
[0045] ポリシロキサン中のカルボキシル基の含有量は、例えば、ポリシロキサンの²⁹Si-核磁気共鳴スペクトルを測定し、カルボキシル基が結合したSiのピーク面積とカルボキシル基が結合していないSiのピーク面積の比から求めることができる。また、Siとカルボキシル基が直接結合していない場合、¹H-核磁気共鳴スペクトルよりカルボキシル基由来のピークと、シラノール基を除くその他のピークとの積分比からポリシロキサン全体のカルボキシル基含有量を算出し、前述の²⁹Si-核磁気共鳴スペクトルの結果

と合わせて間接的に結合しているカルボキシル基の含有量を算出する。その他、 ^1H -核磁気共鳴スペクトルよりカルボキシル基とシラノール基の比率を算出したのち、酸価を測定することによってもカルボキシル基の含有量を算出する事が出来る。

[0046] ポリシロキサンを構成する、カルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシラン化合物について、具体的に説明する。

[0047] カルボキシル基を有するオルガノシラン化合物としては、例えば、下記一般式(5)で表されるウレア基含有オルガノシラン化合物または下記一般式(6)で表されるウレタン基含有オルガノシラン化合物が挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

[0048] [化7]



[0049] 上記式中、 R^{15} 、 R^{17} および R^{21} は、炭素数1～20の2価の有機基を表す。 R^{16} は、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表す。 $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{20}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよく、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、フェノキシ基、炭素数2～6のアルキルカルボニルオキシ基またはそれらの置換体を表す。ただし、 $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{20}$ のうち、少なくとも一つはアルコキシ基、フェノキシ基またはアセトキシ基である。

[0050] 上記一般式(5)、(6)における R^{15} および R^{21} の好ましい例としては、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、 n -ブチレン基、フェニレ

ン基、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ などの炭化水素基が挙げられる。これらの中でも、耐熱性の観点から、フェニレン基、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ などの芳香族環を有する炭化水素基が好ましい。

[0051] 上記一般式(5)における R^{16} は、反応性の観点から、水素またはメチル基が好ましい。

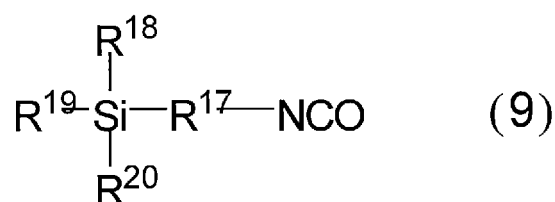
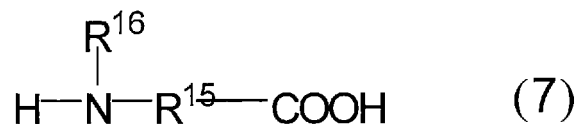
[0052] 上記一般式(5)、(6)における R^{17} の具体例としては、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、 n -ブチレン基、 n -ペンチレン基などの炭化水素基や、オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシ n -プロピレン基、オキシ n -ブチレン基、オキシ n -ペンチレン基などが挙げられる。これらの中でも、合成の容易性の観点から、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、 n -ブチレン基、オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシ n -プロピレン基、オキシ n -ブチレン基が好ましい。

[0053] 上記一般式(5)、(6)における $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{20}$ のうち、アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基などが挙げられる。合成の容易性の観点から、メチル基またはエチル基が好ましい。また、アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基などが挙げられる。合成の容易性の観点から、メトキシ基またはエトキシ基が好ましい。また、置換体の置換基としては、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられる。具体的には、1-メトキシプロピル基、メトキシエトキシ基などが挙げられる。

[0054] 上記一般式(5)で表されるウレア基含有オルガノシラン化合物は、下記一般式(7)で表されるアミノカルボン酸化合物と、下記一般式(9)で表されるイソシアネート基含有オルガノシラン化合物から、公知のウレア化反応により得ることができる。また、上記一般式(6)で表されるウレタン基含有オルガノシラン化合物は、下記一般式(8)で表されるヒドロキシカルボン酸化合物と、下記一般式(9)で表されるイソシアネート基を有するオ

ルガノシラン化合物から、公知のウレタン化反応により得ることができる。

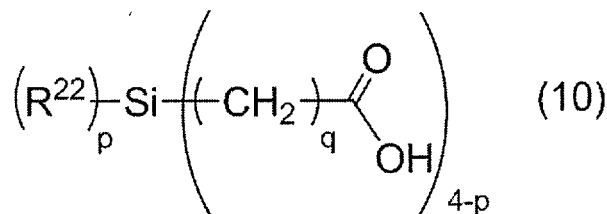
[0055] [化8]



[0056] 上記式中、 R^{15} 、 R^{17} および R^{21} は、炭素数1～20の2価の有機基を表す。 R^{16} は、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表す。 $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{20}$ は、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、フェノキシ基、炭素数2～6のアルキルカルボニルオキシ基またはそれらの置換体を表す。ただし、 $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{20}$ のうち、少なくとも一つはアルコキシ基、フェノキシ基またはアセトキシ基である。 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{21}$ の好ましい例は、一般式(5)～(6)における $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{21}$ について先に説明したとおりである。

[0057] カルボキシ基を有するオルガノシラン化合物のその他の具体例としては、一般式(10)に表される化合物が挙げられる。

[0058] [化9]

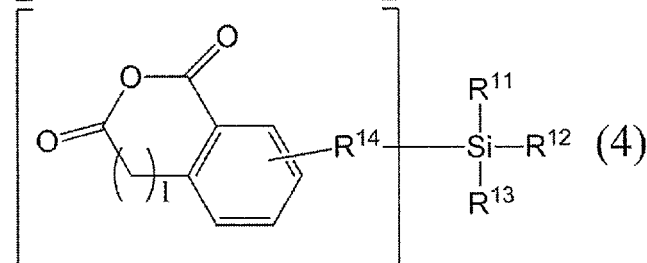
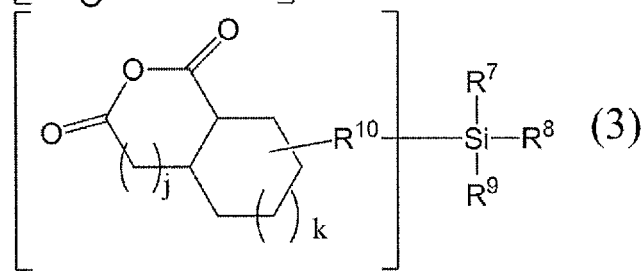
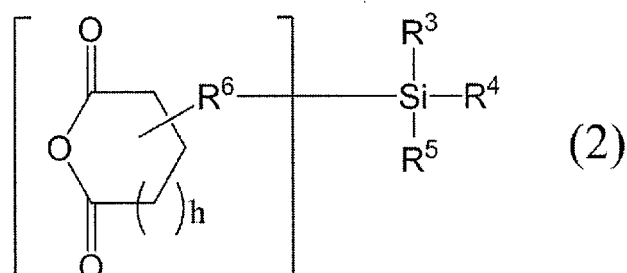


[0059] 上記式中、 R^{22} は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、炭素数2～6のアルキルカルボニルオキシ基またはそれらの置換体を表す。ただし、複数の R^{22} は同じでも異なってもよい。

いてもよく、少なくとも一つはアルコキシ基、フェノキシ基またはアセトキシ基である。pは1～3の整数を表す。qは2～20の整数を表す。

[0060] ジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシラン化合物の具体例としては、下記一般式(2)～(4)のいずれかで表されるオルガノシラン化合物が挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

[0061] [化10]

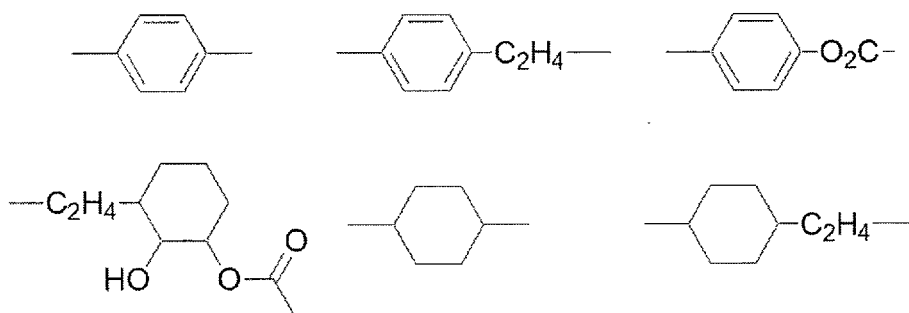


[0062] 上記一般式(2)～(4)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ 、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ および $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基または炭素数2～6のアルキルカルボニルオキシ基を表す。 R^6 、 R^{10} および R^{14} は、単結合、または炭素数1～10の鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数3～16の環状脂肪族炭化水素基、炭素数2～6のアルキルカルボニルオキシ基、カルボニル基、エーテル基、エステル基、アミド基、炭素数6～16の芳香族基、もしくはこれらのいずれかを有する2価の基を表す。これらの基の水素原子が炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数6～16のアリール基、炭素数2～6のアルキルカルボ

ニルオキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシル基またはチオール基で置換されていてもよい。h, j, k および l は 0～3 の整数を表す。

[0063] R^6 、 R^{10} および R^{14} の具体例としては、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ 、 $-O-$ 、 $-C_3H_6OCH_2CH(OH)CH_2O_2C-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CONH-$ 、以下にあげる有機基などが挙げられる。

[0064] [化11]



[0065] 上記一般式(2)で表されるオルガノシラン化合物の具体例としては、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3-トリフェノキシシリルプロピルコハク酸無水物などが挙げられる。上記一般式(3)で表されるオルガノシラン化合物の具体例としては、3-トリメトキシシリルプロピルシクロヘキシルジカルボン酸無水物などが挙げられる。上記一般式(4)で表されるオルガノシラン化合物の具体例としては、3-トリメトキシシリルプロピルフタル酸無水物などが挙げられる。

[0066] 本発明におけるポリシロキサンは、一般式(1)で表されるオルガノシランとカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランなどのモノマーとを加水分解および部分縮合させることにより合成される。ここで、部分縮合とは、加水分解物の $Si-OH$ を全て縮合させるのではなく、得られるポリシロキサンに一部 $Si-OH$ を残存させることを指す。後述する一般的な縮合条件であれば $Si-OH$ が部分的に残存することが一般的であり、本発明において、残存させる $Si-OH$ 量は制限されない。一般式(1)やカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造

を有するオルガノシランに加えて、さらに他のオルガノシランを使用してもよい。加水分解および部分縮合には一般的な方法を用いることができる。例えば、オルガノシラン混合物に溶剤、水、必要に応じて触媒を添加し、50～150℃で0.5～100時間程度加熱撹拌する方法等が挙げられる。撹拌中、必要に応じて、加水分解副生物（メタノール等のアルコール）や縮合副生物（水）を蒸留により留去してもよい。

[0067] 上記の反応溶媒としては特に制限は無いが、通常は後述の（c）溶剤と同様のものが用いられる。溶媒の添加量はオルガノシランなどのモノマー100重量部に対して10～1500重量部が好ましい。また加水分解反応に用いる水の添加量は、加水分解性基1モルに対して0.5～5モルが好ましい。

[0068] 必要に応じて添加される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、トリフルオロ酢酸、ギ酸、多価カルボン酸あるいはその無水物、イオン交換樹脂が挙げられる。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、アミノ基を有するアルコキシシラン、イオン交換樹脂が挙げられる。触媒の添加量はオルガノシランなどのモノマー100重量部に対して0.01～10重量部が好ましい。

[0069] また、組成物の貯蔵安定性の観点から、加水分解、部分縮合後のポリシロキサン溶液には上記触媒が含まれないことが好ましく、必要に応じて触媒の除去を行うことができる。除去方法に特に制限は無いが、操作の簡便さと除去性の点で、水洗浄、および／またはイオン交換樹脂の処理が好ましい。水洗浄とは、ポリシロキサン溶液を適当な疎水性溶剤で希釈した後、水で数回洗浄して得られた有機層をエバポレーター等で濃縮する方法である。イオン交換樹脂での処理とは、ポリシロキサン溶液を適当なイオン交換樹脂に接触

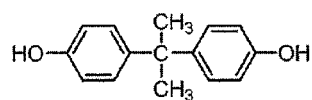
させる方法である。

[0070] 本発明のポジ型感光性組成物は、(b) ナフトキノンジアジド化合物を含有する。ナフトキノンジアジド化合物を含有することにより、露光部が現像液で除去されるポジ型の感光性を示す。ナフトキノンジアジド化合物としては、フェノール性水酸基を有する化合物にナフトキノンジアジドスルホン酸がエステル結合した化合物が好ましい。

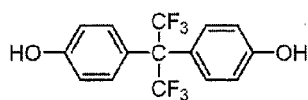
[0071] フェノール性水酸基を有する化合物の具体例としては、以下の化合物（いずれも本州化学工業（株）製を入手可能）が挙げられる。

[0072]

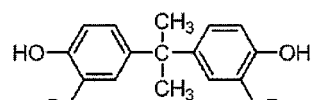
[化12]



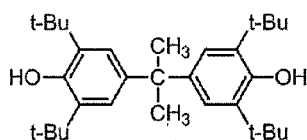
Bisphenol A



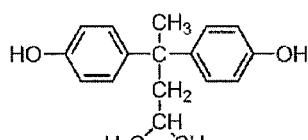
BisP-AF



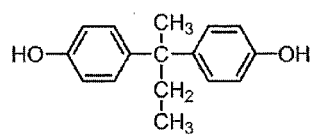
BisOTBP-A



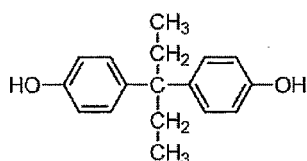
Bis26B-A



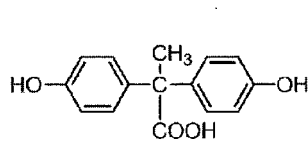
BisP-MIBK



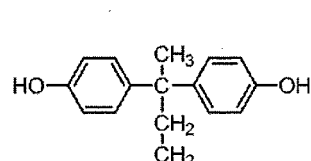
BisP-B



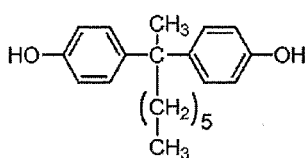
BisP-DEK



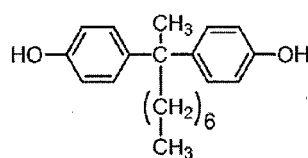
BisP-PR



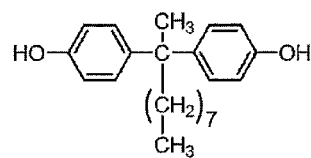
BisP-LV



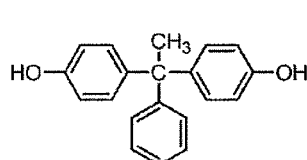
BisP-OT



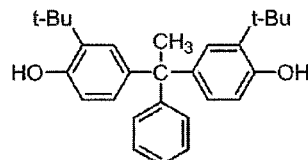
BisP-NO



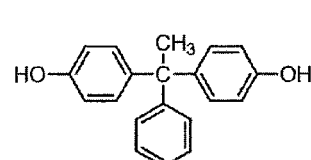
BisP-DE



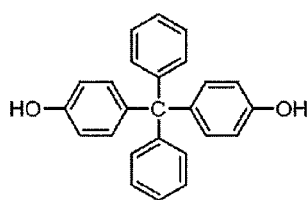
BisP-AP



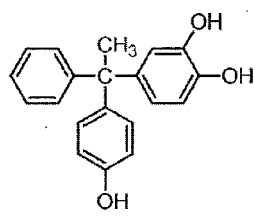
BisOTBP-AP



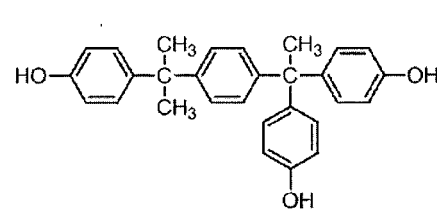
TrisP-HAP



BisP-DP



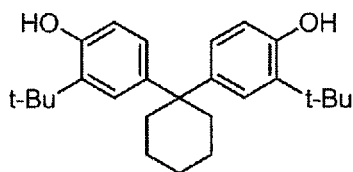
Phcc-AP



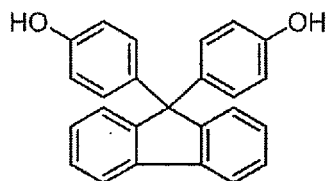
TrisP-PA

[0073]

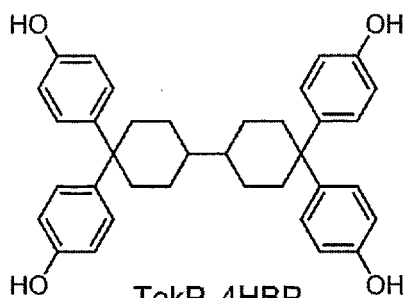
[化13]



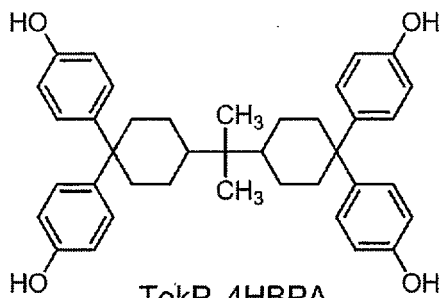
BisOTBP-Z



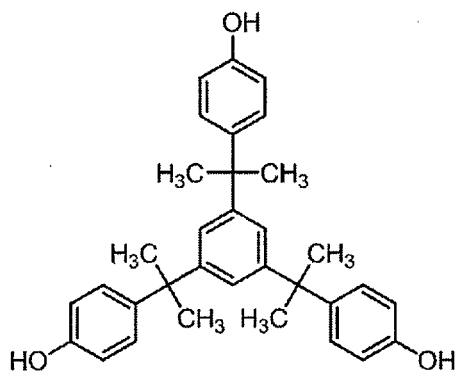
BisP-FL



TekP-4HBP



TekP-4HBPA



TrisP-TC

[0074] ナフトキノンジアジド化合物は、フェノール性水酸基を有する化合物と、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドとの公知のエステル化反応により合成することができる。原料となるナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドとしては、4-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドあるいは5-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドを用いることができる。4-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物はi線（波長365nm）領域に吸収を持つため、i線露光に適している。また、5-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物は広範囲の波長領域に吸収が存在するため、広範囲の波長での露光に適している。露光する波長によって4-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物、5-ナフトキノンジアジドスルホン酸エ

ステル化合物を選択することが好ましい。4-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物と5-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物を組み合わせて用いることもできる。

[0075] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物における（b）ナフトキノンジアジド化合物の含有量は特に制限されないが、（a）ポリシロキサンと金属化合物含有粒子との合計100重量部に対して、または（a'）金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン100重量部に対して1重量部以上が好ましく、3重量部以上がより好ましい。また、ポリシロキサンとの相溶性低下や、熱硬化時の分解による着色を抑制し、ポジ型感光性樹脂組成物や硬化膜の透明性をより向上させる観点から、30重量部以下が好ましく、20重量部以下がより好ましい。

[0076] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、（c）溶剤を含有する。溶剤は特に制限はないが、アルコール性水酸基を有する化合物が好ましい。アルコール性水酸基を有する溶剤を用いると、ポリシロキサンと（b）キノンジアジド化合物との溶解性を向上させ、ポジ型感光性樹脂組成物から得られる塗布膜の透明性をより向上させることができる。

[0077] アルコール性水酸基を有する溶剤は特に制限されないが、大気圧下の沸点が110～250℃である化合物が好ましい。沸点が110℃以上であれば、塗布膜形成時の乾燥が適度に進み、表面外観の良好な塗布膜を容易に得ることができる。一方、沸点が250℃以下であれば、溶剤の除去が容易である。

[0078] アルコール性水酸基を有する溶剤の具体例としては、アセトール（沸点：147℃）、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン（沸点：140℃）、4-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン（沸点：73℃）、5-ヒドロキシ-2-ペンタノン（沸点：144℃）、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン（ジアセトンアルコール）（沸点：166℃）、乳酸エチル（沸点：151℃）、乳酸ブチル（沸点：186℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点：118℃）、プロピレングリコールモノ

エチルエーテル（沸点：132℃）、プロピレングリコールモノn-プロピルエーテル（沸点：約150℃）、プロピレングリコールモノn-ブチルエーテル（沸点：170℃）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点：194℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（沸点：202℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点：約190℃）、3-メトキシ-1-ブタノール（沸点：161℃）、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノール（沸点：174℃）等が挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。

[0079] また、上記溶剤とともに、または上記溶剤にかえて、その他の溶剤を含有してもよい。その他の溶剤としては、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシ-1-ブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシ-1-ブチルアセテート、アセト酢酸エチル等のエステル類、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、アセチルアセトン等のケトン類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジn-ブチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、 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、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン等が挙げられる。

[0080] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物における（c）溶剤の含有量に特に制限はないが、好ましくは（a）ポリシロキサンと金属化合物含有粒子との合計100重量部に対して、または（a'）金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン100重量部に対して100～2,000重量部の範囲である。

[0081] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、塗布時のフロー性向上のために、各種の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、“メガファック（登録商標）” F142D、同F172、同F173、同F183、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）、NBX-15、FTX-218、DFX-18（（株）ネオス製）などのフッ素系界面活性剤、BYK-333、BYK-301、BYK-331、BYK-345、BYK-307（ビッケミージャパン（株）製）などのシリコン系界面活性剤、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。

[0082] さらに、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、必要に応じて、シランカップリング剤、架橋剤、架橋促進剤、増感剤、熱ラジカル発生剤、溶解促進剤、溶解抑止剤、安定剤、消泡剤等の添加剤を含有することもできる。

[0083] 次に、本発明のポジ型感光性樹脂組成物を硬化させて硬化膜を得る方法について例を挙げて説明する。

[0084] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物を、スピン塗布やスリット塗布等の公知の方法によって基板上に塗布し、ホットプレート、オーブン等の加熱装置を用いて加熱（プリベーク）する。プリベークは、50～150℃の温度範囲で30秒～30分間行うことが好ましい。プリベーク後の膜厚は0.1～15μmが好ましい。

[0085] 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）等の紫外可視露光機を用い、所望のマスクを介して10～4000J/m²程度（波長365nm露光量換算）パターン露光する。

[0086] 露光後、現像により露光部を溶解除去し、ポジパターンを得る。パターンの解像度は、

好ましくは8μm以下である。現像方法としては、シャワー、ディップ、パドル等の方法で現像液に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、例えば、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩等の無機アルカリ、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、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）、コリン等の4級アンモニウム塩の水溶液等が挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。また、現像後は水でリンスすることが好ましく、必要であればホットプレート、オーブン等の加熱装置で50～150℃の温度範囲で脱水乾燥ベークを行ってもよい。

[0087] その後、PLA等の紫外可視露光機を用いて、全面に100～20,000 J/m²程度（波長365 nm露光量換算）露光（ブリーチング露光）することが好ましい。ブリーチング露光を行うことによって、現像膜中に残存する未反応のナフトキノンジアジド化合物を光分解して、得られる硬化膜の透明性をより向上させることができる。

[0088] ブリーチング露光した膜を、必要であればホットプレート、オーブン等の加熱装置で50～250℃の温度範囲で30秒～30分間加熱（ソフトベーク）を行った後、ホットプレート、オーブン等の加熱装置で150～450℃の温度範囲で30秒～2時間程度加熱する、すなわちキュアすることで、硬化膜を得る。

[0089] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、パターン形成における生産性の観点から、露光時の感度が1500 J/m²以下であることが好ましく、1000 J/m²以下であることがより好ましい。このような高い感度は、例えばカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランを用いたポリシロキサンを含有するポジ型感光性樹脂組成物により容易に得ることができる。

[0090] 露光時の感度は、以下の方法により求められる。ポジ型感光性樹脂組成物をシリコンウェハー上にスピナーを用いて任意の回転数でスピン塗布し、ホットプレートを用いて120℃で3分間プリベークし、膜厚1 μmのプリベーク膜を作製する。PLA（キャノン（株）製PLA-501F）を用いて、超高圧水銀灯により感度測定用の1～10 μmのライン・アンド・スペースパターンを有するグレースケールマスクを介してプリベーク膜を露光した後、自動現像装置（滝沢産業（株）製AD-2000）を用いて2.

38重量% TMAH水溶液で60秒間シャワー現像し、次いで水で30秒間リンスする。形成されたパターンにおいて、 $10\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターンを1対1の幅で解像する露光量を感度として求める。

[0091] また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、微細ホールパターン形成するために、キュア後の解像度が $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。このような解像度は、例えばカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランを用いたポリシロキサンを含有するポジ型感光性樹脂組成物により容易に得ることができる。

[0092] キュア後の解像度は、以下の方法により求められる。上述の露光時の感度を求める方法と同様にして、 $10\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターンを1対1の幅で解像する露光量を感度として求める。その後、ホットプレートを用いて 220°C で5分間キュアして硬化膜を作製し、感度における最小パターン寸法をキュア後解像度として求める。

[0093] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物を硬化させてなる硬化膜は、波長 400nm における膜厚 $1\mu\text{m}$ あたりの光透過率が90%以上であることが好ましく、さらに好ましくは92%以上である。このような高い透過率は、例えば透明性の高いポリシロキサンを樹脂成分として用いたポジ型感光性樹脂組成物により容易に得ることができる。

[0094] 硬化膜の波長 400nm における膜厚 $1\mu\text{m}$ あたりの透過率は、以下の方法により求められる。ポジ型感光性樹脂組成物をテンパックスガラス板にスピコートを用いて任意の回転数でスピコートし、ホットプレートを用いて 100°C で3分間プリベークする。その後、ブリーチング露光として、PLAを用いて、膜全面に超高压水銀灯を $5000\text{J}/\text{m}^2$ （波長 365nm 露光量換算）露光し、ホットプレートを用いて大気中 220°C で5分間熱硬化して膜厚 $1\mu\text{m}$ の硬化膜を作製する。得られた硬化膜の紫外可視吸収スペクトルを（株）島津製作所製MultiSpec-1500を用いて測定し、波長 400nm での透過率を求める。別の方法としては、対象硬化膜の各

波長による消衰係数、膜厚を大塚電子（株）製分光エリプソメータ F E 5 0 0 0 により測定し、下記式により求めることができる。

$$\text{透過率} = e \times p \left(-4 \pi k t / \lambda \right)$$

ただし、 k は消衰係数、 t は膜厚、 λ は測定膜厚を表す。

[0095] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物および硬化膜は、固体撮像素子、光学フィルター、ディスプレイ等の光学デバイスに好適に用いられる。より具体的には、固体撮像素子等に形成される集光用マイクロレンズ、白色（透明）カラーフィルターや光導波路、光学フィルターとして設置される反射防止膜、ディスプレイ用 T F T 基板の平坦化材、液晶ディスプレイ等のカラーフィルターおよびその保護膜、位相シフター等が挙げられる。これらの中でも、高い透明性と高い屈折率を両立できることから、固体撮像素子上に形成される集光用マイクロレンズ、白色（透明）カラーフィルターや集光用マイクロレンズと光センサー部を繋ぐ光導波路として特に好適に用いられる。また、半導体装置のバッファコート、層間絶縁膜や、各種保護膜として用いることもできる。本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、エッチング法によるパターン形成が不要であるため作業の簡略化が可能であり、エッチング薬液やプラズマによる配線部の劣化を回避することができる。

実施例

[0096] 以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、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。

P G M E A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

D A A : ジアセトンアルコール

ポリシロキサン溶液の固形分濃度は、以下の方法により求めた。アルミカップにポリシロキサン溶液を 1 . 5 g 秤取し、ホットプレートを用いて 2 5 0 ° C で 3 0 分間加熱して液分を蒸発させた。加熱後のアルミカップに残った固形分を秤量して、ポリシロキサン溶液の固形分濃度を求めた。

[0097] 合成例 1 カルボキシル基含有シラン化合物（A）の合成

300 ml のナスフラスコに p-アミノ安息香酸を 23.23 g、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) を 209.05 g 仕込み、室温にて 30 分間攪拌して p-アミノ安息香酸を溶解させた。得られた溶液に、イソシアネートプロピルトリエトキシシランを 46.53 g、ジラウリン酸ジブチルスズを 1.19 g 仕込み、70℃のオイルバスで 1 時間攪拌した。その後室温まで放冷し、析出した固体をガラスフィルターにて濾取、乾燥させ、カルボキシル基含有シラン化合物 (A) を得た。収量は 46.7 g だった。

[0098] 合成例 2 カルボキシル基含有シラン化合物 (B) の合成

300 ml のナスフラスコに p-ヒドロキシ安息香酸を 23.39 g、PGMEA を 210.5 g 仕込み、室温にて 30 分間攪拌して p-ヒドロキシ安息香酸を溶解させた。得られた溶液に、イソシアネートプロピルトリエトキシシランを 46.53 g、ジラウリン酸ジブチルスズを 1.19 g 仕込み、40℃のオイルバスで 3 時間攪拌した。その後室温まで放冷し、析出した固体をガラスフィルターにて濾取、乾燥させ、カルボキシル基含有シラン化合物 (B) を得た。収量は 42.4 g だった。

[0099] 合成例 3 金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-1) の合成

500 ml の三口フラスコにメチルトリメトキシシランを 8.17 g (0.06 mol)、フェニルトリメトキシシランを 19.83 g (0.10 mol)、カルボキシル基含有シラン化合物 (A) を 15.37 g (0.04 mol)、20.6 重量%の酸化チタン-酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”TR-550 (商品名、日揮触媒化成 (株) 製、数平均粒子径は 15 nm) を 147.03 g (オルガノシランが完全縮合した場合の重量 (30.29 g) 100 重量部に対して、粒子含有量 100 重量部)、DAA を 112.50 g 仕込み、室温で攪拌しながら水 11.52 g にリン酸 0.217 g (仕込みモノマーに対して 0.50 重量%) を溶かしたリン酸水溶液を 10 分間かけて添加した。なお数平均粒子径はダイナ

ミック光散乱高度計DLS-8000（大塚電子（株）製）などを用いて、動的光散乱法により測定した。その後、フラスコを40℃のオイルバスに浸けて60分間攪拌した後、オイルバスを30分間かけて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、そこから2時間加熱攪拌し（内温は100～110℃）、ポリシロキサン溶液（PS-1）を得た。なお、昇温および加熱攪拌中、窒素を0.05 l（リットル）／分流通した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計127.21 g 留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-1）の固形分濃度は33重量％であった。

[0100] 合成例4 金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-2）の合成

500 ml の三口フラスコにメチルトリメトキシシランを8.17 g（0.06 mol）、フェニルトリメトキシシランを19.83 g（0.10 mol）、カルボキシル基含有シラン化合物（B）を15.41 g（0.04 mol）、20.6重量％の酸化チタン-酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”TR-550（商品名、日揮触媒化成（株）製）を147.23 g（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（30.33 g）100重量部に対して、粒子含有量100重量部）、DAAを112.65 g 仕込み、室温で攪拌しながら水11.52 g にリン酸0.217 g（仕込みモノマーに対して0.50重量％）を溶かしたリン酸水溶液を10分間かけて添加した。その後、合成例3と同様に加熱攪拌してポリシロキサン溶液（PS-2）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計127.35 g 留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-2）の固形分濃度は34重量％であった。

[0101] 合成例5 金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-3）の合成

500 ml の三口フラスコにメチルトリメトキシシランを8.17 g（0.06 mol）、フェニルトリメトキシシランを19.83 g（0.10 m

o l)、4-トリメトキシシリルブタン酸を8.32 g (0.04 mol)、20.6重量%の酸化チタン-酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”TR-550 (商品名、日揮触媒化成(株)製)を112.84 g (オルガノシランが完全縮合した場合の重量(23.25 g)100重量部に対して、粒子含有量100重量部)、DAAを86.34 g 仕込み、室温で攪拌しながら水11.52 g にリン酸0.182 g (仕込みモノマーに対して0.50重量%)を溶かしたリン酸水溶液を10分間かけて添加した。その後、合成例3と同様に加熱攪拌してポリシロキサン溶液(PS-3)を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計102.78 g 留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液(PS-3)の固形分濃度は35重量%であった。

[0102] 合成例6 金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液(PS-4)の合成

500 ml の三口フラスコにメチルトリメトキシシランを8.17 g (0.06 mol)、フェニルトリメトキシシランを19.83 g (0.10 mol)、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸を10.49 g (0.04 mol)、20.6重量%の酸化チタン-酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”TR-550 (商品名、日揮触媒化成(株)製)を123.37 g (オルガノシランが完全縮合した場合の重量(25.42 g)100重量部に対して、粒子含有量100重量部)、DAAを94.40 g 仕込み、室温で攪拌しながら水11.52 g にリン酸0.192 g (仕込みモノマーに対して0.50重量%)を溶かしたリン酸水溶液を10分間かけて添加した。その後、合成例3と同様に加熱攪拌してポリシロキサン溶液(PS-4)を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計110.30 g 留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液(PS-4)の固形分濃度は33重量%であった。

[0103] 合成例7 金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液(PS-5)の合成

500 ml の三口フラスコにメチルトリメトキシシランを12.26 g (0.09 mol)、フェニルトリメトキシシランを19.83 g (0.10 mol)、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸を2.62 g (0.01 mol)、20.6重量%の酸化チタン-酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”TR-550 (商品名、日揮触媒化成(株)製)を102.38 g (オルガノシランが完全縮合した場合の重量(21.09 g) 100重量部に対して、粒子含有量100重量部)、DAAを78.34 g 仕込み、室温で攪拌しながら水10.98 g にリン酸0.174 g (仕込みモノマーに対して0.50重量%)を溶かしたリン酸水溶液を10分間かけて添加した。その後、合成例3と同様に加熱攪拌してポリシロキサン溶液(PS-5)を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計95.30 g 留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液(PS-5)の固形分濃度は33重量%であった。

[0104] 合成例8 金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液(PS-6)の合成

500 ml の三口フラスコにメチルトリメトキシシランを10.90 g (0.08 mol)、フェニルトリメトキシシランを19.83 g (0.10 mol)、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸を5.25 g (0.02 mol)、20.6重量%の酸化チタン-酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”TR-550 (商品名、日揮触媒化成(株)製)を109.38 g (オルガノシランが完全縮合した場合の重量(22.53 g) 100重量部に対して、粒子含有量100重量部)、DAAを83.69 g 仕込み、室温で攪拌しながら水11.16 g にリン酸0.180 g (仕込みモノマーに対して0.50重量%)を溶かしたリン酸水溶液を10分間かけて添加した。その後、合成例3と同様に加熱攪拌してポリシロキサン溶液(PS-6)を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計100.30 g 留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液(PS-6)の固形分濃度は33重量%であった。

[0105] 合成例9 金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-7）の合成

500mlの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを5.45g（0.04mol）、フェニルトリメトキシシランを19.83g（0.10mol）、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸を15.74g（0.06mol）、20.6重量%の酸化チタン-酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”TR-550（商品名、日揮触媒化成（株）製）を137.37g（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（28.30g）100重量部に対して、粒子含有量100重量部）、DAAを105.11g仕込み、室温で攪拌しながら水11.88gにリン酸0.205g（仕込みモノマーに対して0.50重量%）を溶かしたリン酸水溶液を10分間かけて添加した。その後、合成例3と同様に加熱攪拌してポリシロキサン溶液（PS-7）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計120.30g留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-7）の固形分濃度は33重量%であった。

[0106] 合成例10 金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-8）の合成

500mlの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを17.71g（0.13mol）、フェニルトリメトキシシランを9.92g（0.05mol）、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸を5.25g（0.02mol）、20.6重量%の酸化チタン-酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”TR-550（商品名、日揮触媒化成（株）製）を94.31g（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（19.43g）100重量部に対して、粒子含有量100重量部）、DAAを72.16g仕込み、室温で攪拌しながら水11.16gにリン酸0.164g（仕込みモノマーに対して0.50重量%）を溶かしたリン酸水溶液を10分間かけて添加した。その後、合成例3と同様に加熱攪拌してポリシロキサン溶液（PS-8）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計89

、53 g 留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-8）の固形分濃度は33重量%であった。

[0107] 合成例11 金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-9）の合成

500 ml の三口フラスコにメチルトリメトキシシランを13.62 g（0.10 mol）、フェニルトリメトキシシランを15.86 g（0.08 mol）、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸を5.25 g（0.02 mol）、20.6重量%の酸化チタン-酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”TR-550（商品名、日揮触媒化成（株）製）を103.35 g（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（21.29 g）100重量部に対して、粒子含有量100重量部）、DAAを79.08 g 仕込み、室温で攪拌しながら水11.16 g にリン酸0.174 g（仕込みモノマーに対して0.50重量%）を溶かしたリン酸水溶液を10分間かけて添加した。その後、合成例3と同様に加熱攪拌してポリシロキサン溶液（PS-9）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計96.00 g 留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-9）の固形分濃度は33重量%であった。

[0108] 合成例12 金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-10）の合成

500 ml の三口フラスコにフェニルトリメトキシシランを27.76 g（0.14 mol）、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸を15.74 g（0.06 mol）、20.6重量%の酸化チタン-酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”TR-550（商品名、日揮触媒化成（株）製）を149.43 g（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（30.78 g）100重量部に対して、粒子含有量100重量部）、DAAを114.33 g 仕込み、室温で攪拌しながら水11.88 g にリン酸0.218 g（仕込みモノマーに対して0.50重量%）を溶かしたリン酸水溶液を10分間かけて添加した。その後、合成例3と同様に加熱攪拌し

てポリシロキサン溶液（PS-10）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計128.92g留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-10）の固形分濃度は33重量%であった。

[0109] 合成例13 金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-11）の合成

500mlの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを21.79g（0.16mol）、フェニルトリメトキシシランを39.66g（0.20mol）、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸を10.49g（0.04mol）、20.6重量%の酸化チタン-酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”TR-550（商品名、日揮触媒化成（株）製）を109.38g（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（45.07g）100重量部に対して、粒子含有量50重量部）、DAAを125.54g仕込み、室温で攪拌しながら水22.32gにリン酸0.360g（仕込みモノマーに対して0.50重量%）を溶かしたリン酸水溶液を10分間かけて添加した。その後、合成例3と同様に加熱攪拌してポリシロキサン溶液（PS-11）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計122.44g留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-11）の固形分濃度は34重量%であった。

[0110] 合成例14 金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-12）の合成

500mlの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを10.90g（0.08mol）、フェニルトリメトキシシランを19.83g（0.10mol）、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸を5.25g（0.02mol）、20.6重量%の酸化チタン-酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”TR-550（商品名、日揮触媒化成（株）製）を218.76g（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（22.53g）100重量部に対して、粒子含有量200重量部）、DAAを125.54g仕込み、室温で攪拌しながら水11.16gにリン酸0.180

g（仕込みモノマーに対して0.50重量%）を溶かしたリン酸水溶液を10分間かけて添加した。その後、合成例3と同様に加熱攪拌してポリシロキサン溶液（PS-12）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計178.47g留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-12）の固形分濃度は33重量%であった。

[0111] 合成例15 金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-13）の合成

500mlの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを5.45g（0.04mol）、フェニルトリメトキシシランを9.92g（0.05mol）、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸を2.62g（0.01mol）、20.6重量%の酸化チタン-酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”TR-550（商品名、日揮触媒化成（株）製）を218.76g（オルガノシランが完全縮合した場合の重量（22.53g）100重量部に対して、粒子含有量100重量部）、DAAを104.62g仕込み、室温で攪拌しながら水5.58gにリン酸0.090g（仕込みモノマーに対して0.50重量%）を溶かしたリン酸水溶液を10分間かけて添加した。その後、合成例3と同様に加熱攪拌してポリシロキサン溶液（PS-13）を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計167.40g留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-13）の固形分濃度は33重量%であった。

[0112] 合成例16 金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液（PS-14）の合成

500mlの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを10.90g（0.08mol）、フェニルトリメトキシシランを15.86（0.08mol）、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸を5.25g（0.02mol）、1-ナフチルトリメトキシシランを4.97g（0.02mol）、20.6重量%の酸化チタン-酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”TR-550（商品名、日揮触媒化成（株）製）を1

14. 24 g (オルガノシランが完全縮合した場合の重量 (22. 53 g) 100重量部に対して、粒子含有量400重量部)、DAAを87. 41 g 仕込み、室温で攪拌しながら水11. 16 gにリン酸0. 185 g (仕込みモノマーに対して0. 50重量%) を溶かしたリン酸水溶液を10分間かけて添加した。その後、合成例3と同様に加熱攪拌してポリシロキサン溶液 (PS-14) を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計103. 78 g 留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-14) の固形分濃度は33重量%であった。

[0113] 合成例17 金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-15) の合成

500 ml の三口フラスコにメチルトリメトキシシランを10. 90 g (0. 08 mol)、フェニルトリメトキシシランを9. 92 g (0. 05 mol)、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸を5. 25 g (0. 02 mol)、1-ナフチルトリメトキシシランを12. 42 g (0. 05 mol)、20. 6重量%の酸化チタン-酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”TR-550 (商品名、日揮触媒化成 (株) 製) を121. 53 g (オルガノシランが完全縮合した場合の重量 (25. 04 g) 100重量部に対して、粒子含有量100重量部)、DAAを92. 99 g 仕込み、室温で攪拌しながら水11. 16 gにリン酸0. 192 g (仕込みモノマーに対して0. 50重量%) を溶かしたリン酸水溶液を10分間かけて添加した。その後、合成例3と同様に加熱攪拌してポリシロキサン溶液 (PS-15) を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計108. 99 g 留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-15) の固形分濃度は33重量%であった。

[0114] 合成例18 金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-16) の合成

500 ml の三口フラスコにメチルトリメトキシシランを10. 90 g (0. 08 mol)、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸を5. 25 g

(0.02 mol)、1-ナフチルトリメトキシシランを24.84 g (0.10 mol)、20.6重量%の酸化チタン-酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”TR-550 (商品名、日揮触媒化成 (株) 製) を121.53 g (オルガノシランが完全縮合した場合の重量 (25.04 g) 100重量部に対して、粒子含有量100重量部)、DAAを102.28 g 仕込み、室温で攪拌しながら水11.16 g にリン酸0.205 g (仕込みモノマーに対して0.50重量%) を溶かしたリン酸水溶液を10分間かけて添加した。その後、合成例3と同様に加熱攪拌してポリシロキサン溶液 (PS-16) を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計117.67 g 留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-16) の固形分濃度は33重量%であった。

[0115] 合成例19 金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-17) の合成

500 ml の三口フラスコにメチルトリメトキシシランを5.45 g (0.04 mol)、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸を5.25 g (0.02 mol)、1-ナフチルトリメトキシシランを34.77 g (0.14 mol)、20.6重量%の酸化チタン-酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”TR-550 (商品名、日揮触媒化成 (株) 製) を155.45 g (オルガノシランが完全縮合した場合の重量 (32.02 g) 100重量部に対して、粒子含有量100重量部)、DAAを118.94 g 仕込み、室温で攪拌しながら水11.16 g にリン酸0.227 g (仕込みモノマーに対して0.50重量%) を溶かしたリン酸水溶液を10分間かけて添加した。その後、合成例3と同様に加熱攪拌してポリシロキサン溶液 (PS-17) を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計133.23 g 留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-17) の固形分濃度は33重量%であった。

[0116] 合成例20 金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-18) の合成

500 ml の三口フラスコにメチルトリメトキシシランを19.07 g (0.14 mol)、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸を5.25 g (0.02 mol)、1-ナフチルトリメトキシシランを9.93 g (0.04 mol)、20.6重量%の酸化チタン-酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”TR-550 (商品名、日揮触媒化成 (株) 製) を101.01 g (オルガノシランが完全縮合した場合の重量 (20.81 g) 100重量部に対して、粒子含有量100重量部)、DAAを77.29 g 仕込み、室温で攪拌しながら水11.16 g にリン酸0.171 g (仕込みモノマーに対して0.50重量%) を溶かしたリン酸水溶液を10分間かけて添加した。その後、合成例3と同様に加熱攪拌してポリシロキサン溶液 (PS-18) を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計94.32 g 留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-18) の固形分濃度は33重量%であった。

[0117] 合成例21 金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-19) の合成

500 ml の三口フラスコにメチルトリメトキシシランを13.62 g (0.10 mol)、フェニルトリメトキシシランを19.83 g (0.10 mol)、20.6重量%の酸化チタン-酸化ケイ素複合粒子メタノール分散液である“オプトレイク”TR-550 (商品名、日揮触媒化成 (株) 製) を95.39 g (オルガノシランが完全縮合した場合の重量 (19.65 g) 100重量部に対して、粒子含有量100重量部)、DAAを72.99 g 仕込み、室温で攪拌しながら水10.80 g にリン酸0.167 g (仕込みモノマーに対して0.50重量%) を溶かしたリン酸水溶液を10分間かけて添加した。その後、合成例3と同様に加熱攪拌してポリシロキサン溶液 (PS-19) を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計90.30 g 留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-19) の固形分濃度は34重量%であった。

[0118] 合成例22 ポリシロキサン溶液 (PS-20) の合成

500 ml の三口フラスコにメチルトリメトキシシランを 27.24 g (0.20 mol)、フェニルトリメトキシシランを 49.58 g (0.25 mol)、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸を 13.12 g (0.05 mol)、DAA を 104.62 g 仕込み、室温で攪拌しながら水 27.90 g にリン酸 0.450 g (仕込みモノマーに対して 0.50 重量%) を溶かしたリン酸水溶液を 10 分間かけて添加した。その後、合成例 3 と同様に加熱攪拌してポリシロキサン溶液 (PS-20) を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計 55.35 g 留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-20) の固形分濃度は 34 重量%であった。

[0119] 合成例 23 ポリシロキサン溶液 (PS-21) の合成

500 ml の三口フラスコにメチルトリメトキシシランを 27.24 g (0.20 mol)、フェニルトリメトキシシランを 49.58 g (0.25 mol)、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を 12.32 g (0.05 mol)、DAA を 101.47 g 仕込み、室温で攪拌しながら水 27.00 g にリン酸 0.446 g (仕込みモノマーに対して 0.50 重量%) を溶かしたリン酸水溶液を 10 分間かけて添加した。その後、合成例 3 と同様に加熱攪拌してポリシロキサン溶液 (PS-21) を得た。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計 55.35 g 留出した。得られた金属化合物含有粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-21) の固形分濃度は 33 重量%であった。

[0120] 合成例 3 ~ 23 の組成をまとめて表 1、表 2 に示す。

[0121]

[表1]

【表1】	金属化合物粒子含有量 (ポリシロキサン100に対する固形分重量部)	カルボキシシル基および/またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシラン	ポリシロキサン成分中のオルガノシラン化合物構成比	
			カルボキシシル基含有シラン化合物(A) (20)	その他 (モル比)
合成例 3	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-1)	カルボキシシル基含有シラン化合物(A) (20)	メチルトリメトキシシラン (30)	フェニルトリメトキシシラン (50)
合成例 4	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-2)	カルボキシシル基含有シラン化合物(B) (20)	メチルトリメトキシシラン (30)	フェニルトリメトキシシラン (50)
合成例 5	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-3)	4-トリメトキシシリルブタン酸 (20)	メチルトリメトキシシラン (30)	フェニルトリメトキシシラン (50)
合成例 6	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-4)	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸 (20)	メチルトリメトキシシラン (30)	フェニルトリメトキシシラン (50)
合成例 7	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-5)	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸 (5)	メチルトリメトキシシラン (45)	フェニルトリメトキシシラン (50)
合成例 8	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-6)	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸 (10)	メチルトリメトキシシラン (40)	フェニルトリメトキシシラン (50)
合成例 9	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-7)	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸 (30)	メチルトリメトキシシラン (20)	フェニルトリメトキシシラン (50)
合成例 10	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-8)	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸 (10)	メチルトリメトキシシラン (65)	フェニルトリメトキシシラン (25)
合成例 11	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-9)	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸 (10)	メチルトリメトキシシラン (50)	フェニルトリメトキシシラン (40)
合成例 12	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-10)	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸 (30)	-	フェニルトリメトキシシラン (70)
合成例 13	金属化合物粒子含有ポリシロキサン溶液 (PS-11)	3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸 (10)	メチルトリメトキシシラン (40)	フェニルトリメトキシシラン (50)

[0122]

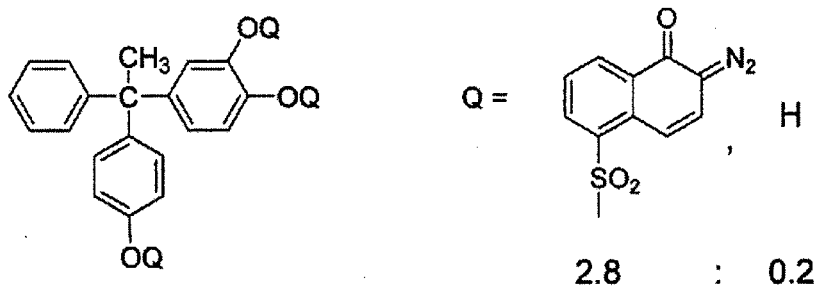
[表2]

【表2】		金属化合物 粒子含有量 (ポリシロキサン 100に対する 固形分重量部)	ポリシロキサン成分中のオルガノシラン化合物構成比	
			カルボキシ基および/または ジカルボン酸無水物構造を 有するオルガノシラン (モル比)	その他 (モル比)
合成例 14	金属化合物粒子含有 ポリシロキサン溶液 (PS-12)	TR-550 (200重量部)	3-トリメトキシシリル プロピルコハク酸 (10)	メチルトリメトキシ シラン (40)
合成例 15	金属化合物粒子含有 ポリシロキサン溶液 (PS-13)	TR-550 (400重量部)	3-トリメトキシシリル プロピルコハク酸 (10)	メチルトリメトキシ シラン (40)
合成例 16	金属化合物粒子含有 ポリシロキサン溶液 (PS-14)	TR-550 (100重量部)	3-トリメトキシシリル プロピルコハク酸 (10)	メチルトリメトキシ シラン (40)
合成例 17	金属化合物粒子含有 ポリシロキサン溶液 (PS-15)	TR-550 (100重量部)	3-トリメトキシシリル プロピルコハク酸 (10)	メチルトリメトキシ シラン (40)
合成例 18	金属化合物粒子含有 ポリシロキサン溶液 (PS-16)	TR-550 (100重量部)	3-トリメトキシシリル プロピルコハク酸 (10)	メチルトリメトキシ シラン (40)
合成例 19	金属化合物粒子含有 ポリシロキサン溶液 (PS-17)	TR-550 (100重量部)	3-トリメトキシシリル プロピルコハク酸 (10)	メチルトリメトキシ シラン (40)
合成例 20	金属化合物粒子含有 ポリシロキサン溶液 (PS-18)	TR-550 (100重量部)	3-トリメトキシシリル プロピルコハク酸 (10)	メチルトリメトキシ シラン (40)
合成例 21	金属化合物粒子含有 ポリシロキサン溶液 (PS-19)	TR-550 (100重量部)	3-トリメトキシシリル プロピルコハク酸 (10)	メチルトリメトキシ シラン (40)
合成例 22	ポリシロキサン溶液 (PS-20)	-	-	フェニルトリメトキシ シラン (50)
合成例 23	ポリシロキサン溶液 (PS-21)	-	-	フェニルトリメトキシ シラン (50)
				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 (10)

[0123] 合成例 24 ナフトキノンジアジド化合物 (QD-1) の合成

乾燥窒素気流下、Ph-c c-A P-MF (商品名、本州化学工業 (株) 製) 15.32 g (0.05 mol) と 5-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド 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。ここに、1,4-ジオキサン 50 g と混合させ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、下記構造のキノンジアジド化合物 (QD-1) を得た。

[0124] [化14]

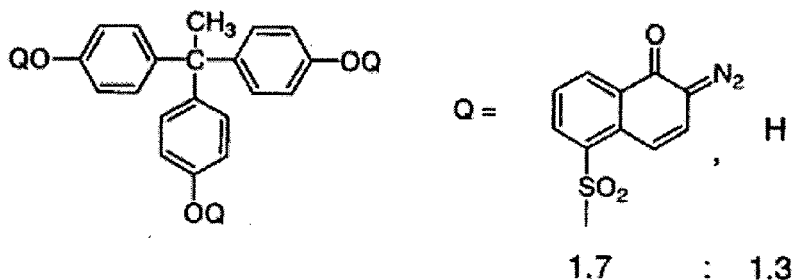


[0125] 合成例 25 ナフトキノンジアジド化合物 (QD-2) の合成

乾燥窒素気流下、Tris P-HAP (商品名、本州化学工業 (株) 製) 15.32 g (0.05 mol) と 5-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド 22.84 g (0.085 mol) を 1,4-ジオキサン 450 g に溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン 50 g と混合させたトリエチルアミン 9.46 g (0.0935 mol) を系内が 35℃ 以上にならないように滴下した。滴下後 30℃ で 2 時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、濾液を水に投入させた。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、下記構造のキノンジアジド化合物 (QD-2) を得た。

[0126]

[化15]



[0127] 各実施例、比較例における組成物の感光特性と硬化膜特性の評価は、以下の方法により行った。なお、下記の（１）～（５）、（７）の評価にはシリコンウェハー基板を、（６）の評価にはテンパックスガラス基板を用いた。

[0128] （１）膜厚測定

ラムダエースSTM-602（商品名、大日本スクリーン製）を用いて、屈折率1.70でプリベーク膜および硬化膜の厚さを測定した。

[0129] （２）残膜率の算出

残膜率は以下の式に従って算出した。

残膜率（％）＝現像後の未露光部膜厚÷プリベーク膜の膜厚×100。

[0130] （３）感光感度の算出

現像後、10μmのライン・アンド・スペースパターンを1対1の幅に形成する露光量（以下、これを最適露光量という）を感光感度とし、組成物を調製した直後に作製した硬化膜（6インチシリコンウェハー上）および組成物を室温下で1ヶ月保管した後に作製した硬化膜（6インチシリコンウェハー上）それぞれについて測定した。

[0131] （４）解像度の算出

最適露光量における現像後の最小パターン寸法を現像後解像度、キュア後の最小パターン寸法をキュア後解像度とし、組成物を調製した直後に作製した硬化膜（6インチシリコンウェハー上）および組成物を室温下で1ヶ月保管した後に作製した硬化膜（6インチシリコンウェハー上）それぞれについて測定した。

[0132] （５）屈折率の算出

6インチシリコンウェハーに作製した硬化膜について、大塚電子（株）製分光エリプソメータFE5000を用いて、22℃での550nmにおける屈折率および膜厚を測定した。

[0133] (6) 光透過率の測定

Multispec-1500（商品名、（株）島津製作所製）を用いて、まずテンパックスガラス基板のみを測定し、その紫外可視吸収スペクトルをリファレンスとした。次にテンパックスガラス基板上に組成物の硬化膜を膜厚約1μmとなるように形成（パターン露光は行わない）し、このサンプルをシングルビームで測定し、波長400nmでの光透過率をランベルトの法則により膜厚1μmあたりに換算したものを求め、リファレンスとの差異を硬化膜の光透過率とした。

[0134] (7) 耐溶剤性評価

6インチシリコンウェハーに作製した硬化膜について、PGMEA溶剤に25℃2分間浸漬し、その前後での残膜率が99%以上のとき良好であると判定した。なお残膜率は以下の式に従って算出した。

残膜率(%) = PGMEA溶剤浸漬後膜厚 ÷ PGMEA溶剤浸漬前膜厚 × 100。

[0135] 実施例1

合成例3で得られたポリシロキサン溶液（PS-1）69.49g、合成例24で得られたキノンジアジド化合物（QD-1）2.06g、DFX-18（フッ素系界面活性剤、（株）ネオス製）を100ppm、DAA13.44g、PGMEA14.70gを黄色灯下で混合、攪拌して均一溶液とした後、0.20μmのフィルターで濾過して組成物1を調製した。

[0136] 組成物1を調製直後に6インチシリコンウェハーにスピンコーター（ミカサ（株）製1H-360S）を用いてスピン塗布した後、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100℃で3分間加熱し、膜厚1.0μmのプリベーク膜を作製した。PLA（キャノン（株）製PLA-501F）を用いて、超高圧水銀灯により感度測定用のグレー

スケールマスクを介してプリベーク膜をパターン露光した後、自動現像装置（滝沢産業（株）製AD-2000）を用いて2.38重量% TMAH水溶液で90秒間シャワー現像し、次いで水で30秒間リンスした。その後、ブリーチング露光として、PLA（キャノン（株）製PLA-501F）を用いて、膜全面に超高圧水銀灯を5000 J/m²（波長365 nm露光量換算）露光した。その後、ホットプレートを用いて220℃で5分間キュアして硬化膜（6インチシリコンウェハー上）を作製した。

[0137] また組成物1を室温下で1ヶ月保管した後のものを用いた以外は上記と同様にして、硬化膜（6インチシリコンウェハー上）を作製した。

[0138] また組成物1を6インチシリコンウェハーにスピン塗布する代わりに、テンパックスガラス基板にスピン塗布した以外は上記と同様にして、硬化膜（テンパックスガラス基板上）を作製した。

[0139] 組成物の組成を表3に、感光特性および硬化膜特性の評価結果を表5に示す。

[0140] 実施例2～25、比較例1～3

組成物1と同様にして、表3、4に示す組成の組成物2～28を調製した。得られた各組成物を用いて、実施例1と同様にして硬化膜を作製した。評価結果を表5、6に示す。

[0141]

[表3]

【表3】

		金属化合物粒子含有 ポリシロキサン 溶液添加量	ナフトキノンジアジド化合物添加量 (金属化合物粒子含有ポリシロキサン100に対する固形分重量部)	その他添加剤	溶剤添加量
実施例 1	組成物 1	PS-1:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1):2.06g (9重量部)	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例 2	組成物 2	PS-2:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1):2.06g (9重量部)	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例 3	組成物 3	PS-3:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1):2.06g (9重量部)	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例 4	組成物 4	PS-4:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1):2.06g (9重量部)	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例 5	組成物 5	PS-5:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1):2.06g (9重量部)	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例 6	組成物 6	PS-6:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1):2.06g (9重量部)	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例 7	組成物 7	PS-7:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1):2.06g (9重量部)	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例 8	組成物 8	PS-8:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1):2.06g (9重量部)	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例 9	組成物 9	PS-9:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1):2.06g (9重量部)	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例 10	組成物 10	PS-10:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1):2.06g (9重量部)	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例 11	組成物 11	PS-11:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1):2.06g (9重量部)	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例 12	組成物 12	PS-12:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1):2.06g (9重量部)	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例 13	組成物 13	PS-13:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1):2.06g (9重量部)	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g
実施例 14	組成物 14	PS-14:69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1):2.06g (9重量部)	DFX-18:30ppm	DAA:13.44g PGMEA:14.70g

[0142] [表4]

【表4】

		金属化合物粒子含有 ポリシロキサン 溶液添加量	ナフトキノンジアジド化合物添加量 (金属化合物粒子含有ポリシロキサン100に対する固形分重量部)	その他添加剤	溶剤添加量
実施例 15	組成物 15	PS-15: 69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1): 2.06g (9重量部)	DFX-18: 30ppm	DAA: 13.44g PGMEA: 14.70g
実施例 16	組成物 16	PS-16: 69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1): 2.06g (9重量部)	DFX-18: 30ppm	DAA: 13.44g PGMEA: 14.70g
実施例 17	組成物 17	PS-17: 69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1): 2.06g (9重量部)	DFX-18: 30ppm	DAA: 13.44g PGMEA: 14.70g
実施例 18	組成物 18	PS-18: 69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1): 2.06g (9重量部)	DFX-18: 30ppm	DAA: 13.44g PGMEA: 14.70g
実施例 19	組成物 19	PS-6: 72.84g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1): 0.96g (4重量部)	DFX-18: 30ppm	DAA: 11.28g PGMEA: 14.72g
実施例 20	組成物 20	PS-6: 65.87g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1): 3.26g (15重量部)	DFX-18: 30ppm	DAA: 15.79g PGMEA: 14.68g
実施例 21	組成物 21	PS-6: 60.60g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1): 5.00g (25重量部)	DFX-18: 30ppm	DAA: 19.20g PGMEA: 14.65g
実施例 22	組成物 22	PS-6: 69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1): 0.92g (4重量部) ナフトキノンジアジド化合物(QD-2): 1.15g (5重量部)	DFX-18: 30ppm	DAA: 13.44g PGMEA: 14.70g
実施例 23	組成物 23	PS-16: 69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1): 0.92g (4重量部) ナフトキノンジアジド化合物(QD-2): 1.15g (5重量部)	DFX-18: 30ppm	DAA: 13.44g PGMEA: 14.70g
実施例 24	組成物 24	PS-6: 69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-2): 2.06g (9重量部)	DFX-18: 30ppm	DAA: 13.44g PGMEA: 14.70g
実施例 25	組成物 25	PS-16: 69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-2): 2.06g (9重量部)	DFX-18: 30ppm	DAA: 13.44g PGMEA: 14.70g
比較例 1	組成物 26	PS-19: 69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1): 2.06g (9重量部)	DFX-18: 30ppm	DAA: 13.44g PGMEA: 14.70g
比較例 2	組成物 27	PS-20: 69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1): 2.06g (9重量部)	DFX-18: 30ppm	DAA: 13.44g PGMEA: 14.70g
比較例 3	組成物 28	PS-21: 69.49g	ナフトキノンジアジド化合物(QD-1): 2.06g (9重量部)	DFX-18: 30ppm	DAA: 13.44g PGMEA: 14.70g

[0143]

[表5]

【表5】

		感光特性						硬化膜特性					
		組成物	プリベーク膜 の膜厚 (μm)	残膜率 (%)	組成物調製直後		組成物調整後 1ヶ月保管		硬化膜の 膜厚 (μm)	キュア後 解像度 (μm)	屈折率 (550nm)	光透過率 (%) [1 μm 換算]	耐溶剤性
					感光感度 (J/m^2)	現像後 解像度 (μm)	感光感度 (J/m^2)	現像後 解像度 (μm)					
実施例1	組成物1	1.0	97	900	3	900	3	0.96	3	1.75	96	良好	
実施例2	組成物2	1.0	97	900	3	900	3	0.96	3	1.75	96	良好	
実施例3	組成物3	1.0	98	850	3	850	3	0.97	3	1.75	96	良好	
実施例4	組成物4	1.0	98	800	3	800	3	0.97	3	1.75	96	良好	
実施例5	組成物5	1.0	99	900	3	900	3	0.98	3	1.75	96	良好	
実施例6	組成物6	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.75	96	良好	
実施例7	組成物7	1.0	98	600	3	600	3	0.97	3	1.75	95	良好	
実施例8	組成物8	1.0	98	750	2	750	2	0.97	2	1.73	96	良好	
実施例9	組成物9	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.75	96	良好	
実施例10	組成物10	1.0	98	500	5	500	5	0.97	5	1.76	95	良好	
実施例11	組成物11	1.0	98	650	3	650	3	0.97	3	1.70	95	良好	
実施例12	組成物12	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.86	96	良好	
実施例13	組成物13	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.95	95	良好	
実施例14	組成物14	1.0	98	700	3	700	3	0.97	3	1.76	96	良好	

[0144]

[表6]

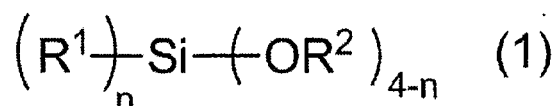
【表6】

		感光特性					硬化膜特性				
	組成物	プリベーク膜の膜厚 (μm)	残膜率 (%)	組成物調製直後			硬化膜の膜厚 (μm)	キュア後解像度 (μm)	屈折率 (550nm)	光透過率 (%) [1 μm 換算]	耐溶剤性
				感光感度 (J/m^2)	現像後解像度 (μm)	組成物調整後1ヶ月保管 感光感度 (J/m^2)					
実施例15	組成物15	1.0	98	700	3	700	0.97	3	1.77	96	良好
実施例16	組成物16	1.0	98	700	3	700	0.97	3	1.79	96	良好
実施例17	組成物17	1.0	98	700	3	700	0.97	3	1.81	96	良好
実施例18	組成物18	1.0	98	650	3	650	0.97	3	1.76	96	良好
実施例19	組成物19	1.0	96	950	3	950	0.96	3	1.76	96	良好
実施例20	組成物20	1.0	98	600	3	600	0.96	3	1.75	96	良好
実施例21	組成物21	1.0	98	500	3	500	0.96	3	1.74	96	良好
実施例22	組成物22	1.0	98	700	3	700	0.97	3	1.76	97	良好
実施例23	組成物23	1.0	98	700	3	700	0.97	3	1.79	97	良好
実施例24	組成物24	1.0	98	800	3	800	0.97	3	1.76	97	良好
実施例25	組成物25	1.0	98	850	3	850	0.97	3	1.79	97	良好
比較例1	組成物26	1	95	2000	10	>4000	0.855	10	1.75	97	不良
比較例2	組成物27	1	96	800	5	>3000	0.864	5	1.53	97	良好
比較例3	組成物28	1	92	700	4	>3000	0.874	4	1.53	97	良好

請求の範囲

- [請求項1] (a) 下記一般式(1)で表されるオルガノシランとカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランとを加水分解し、部分縮合させることによって合成されるポリシロキサン、(d) アルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる1以上の金属化合物の粒子、またはアルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる1以上の金属化合物とケイ素化合物との複合粒子、(b) ナフトキノンジアジド化合物ならびに(c) 溶剤を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

[化1]

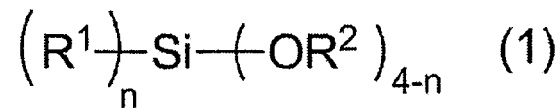


(上記一般式(1)中、 R^1 は水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基または炭素数6～16のアリール基を表す。 R^2 は水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアシル基または炭素数6～16のアリール基を表す。 n は0～3の整数を表す。 n が2以上の場合、複数の R^1 はそれぞれ同じでも異なってもよい。また、 n が2以下の場合、複数の R^2 はそれぞれ同じでも異なってもよい。)

- [請求項2] (a') アルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる1以上の金属化合物の粒子の存在下、またはアルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる1以上の金属化合物とケイ素化合物との複合粒子の存在下、下記一般式(1)で表されるオルガノシランとカルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランとを加水分解し、部分縮合させることによって合成される金属化

合物含有粒子含有ポリシロキサン、(b)ナフトキノンジアジド化合物ならびに(c)溶剤を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

[化2]

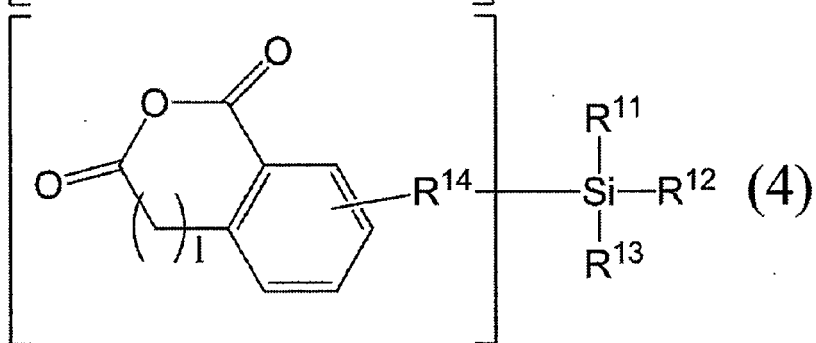
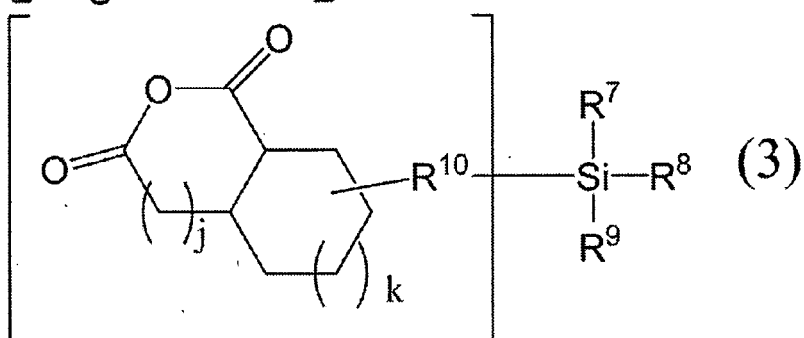
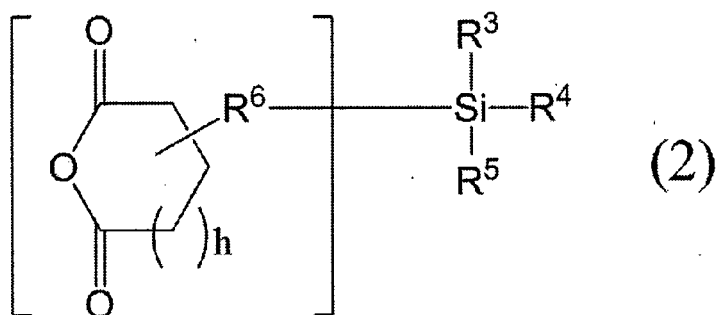


(上記一般式(1)中、R¹は水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基または炭素数6～16のアリール基を表す。R²は水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアシル基または炭素数6～16のアリール基を表す。nは0～3の整数を表す。nが2以上の場合、複数のR¹はそれぞれ同じでも異なってもよい。また、nが2以下の場合、複数のR²はそれぞれ同じでも異なってもよい。)

[請求項3] 前記一般式(1)で表されるオルガノシランのR¹が、縮合多環式芳香族炭化水素基を含有することを特徴とする請求項1または2に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[請求項4] 前記カルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランが、下記一般式(2)～(4)のいずれかで表されるジカルボン酸無水物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[化3]



(上記一般式(2)～(4)中、 $R^3 \sim R^5$ 、 $R^7 \sim R^9$ および $R^{11} \sim R^{13}$ は、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、フェノキシ基または炭素数2～6のアルキルカルボニルオキシ基を表す。 R^6 、 R^{10} および R^{14} は、単結合、または炭素数1～10の鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数3～16の環状脂肪族炭化水素基、炭素数2～6のアルキルカルボニルオキシ基、カルボニル基、エーテル基、エステル基、アミド基、炭素数6～16の芳香族基、もしくはこれらのいずれかを有する2価の基を表す。これらの基の水素原子が炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数6～16のアリール基、炭素数2～6のアルキルカルボニ

ルオキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシル基またはチオール基で置換されていてもよい。h, j, k および l は 0～3 の整数を表す。)

- [請求項5] 前記カルボキシル基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランの含有比が、オルガノシランに由来するポリシロキサン全体の Si 原子モル数に対する Si 原子モル比で、5 モル%以上 30 モル%以下であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記一般式 (1) で表されるオルガノシランのうち、R¹が縮合多環式芳香族炭化水素基を含有するオルガノシランが、オルガノシランに由来するポリシロキサン全体の Si 原子モル数に対する Si 原子モル比で、10 モル%以上であることを特徴とする請求項 3～5 のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記アルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる 1 以上の金属化合物の粒子またはアルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる 1 以上の金属化合物とケイ素化合物との複合粒子の数平均粒子径が、1 nm～200 nmであることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。
- [請求項8] 前記アルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる 1 以上の金属化合物の粒子またはアルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる 1 以上の金属化合物とケイ素化合物との複合粒子が、チタン化合物の粒子、ジルコニウム化合物の粒子またはチタン化合物もしくはジルコニウム化合物とケイ素化合物との複合粒子であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。
- [請求項9] 前記アルミニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる 1 以上の金属化合物の粒子またはアルミニウ

ム化合物、スズ化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物から選ばれる 1 以上の金属化合物とケイ素化合物との複合粒子が、前記一般式 (1) で表されるオルガノシランとカルボキシ基および／またはジカルボン酸無水物構造を有するオルガノシランの合計量 100 重量部に対して、10 重量部以上 500 重量部以下であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[請求項10] 請求項 1～9 のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物を硬化させてなる硬化膜。

[請求項11] 請求項 10 に記載の硬化膜を具備する光学デバイス。