

明 細 書

発明の名称：

感光性組成物、それから形成された硬化膜および硬化膜を有する素子

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、タッチパネル用保護膜や絶縁膜、半導体素子の層間絶縁膜、固体撮像素子用平坦化膜やマイクロレンズアレイパターン、あるいは光導波路のコアやクラッド材を形成するための感光性組成物、それから形成された硬化膜、およびその硬化膜を有する素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶ディスプレイや有機ＥＬディスプレイなどにおいて、さらなる高精細、高解像度を実現することが求められている。

[0003] また、近年、液晶ディスプレイなどにおいて、タッチパネルの採用が活発となっており、特に静電容量方式のタッチパネルが注目され、タッチパネルの透明性や機能性向上のために、透明電極部材であるＩＴＯの高透明性と高導電保護膜や絶縁膜にも、高温処理に対する耐熱性が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 例えば、特許文献１には、液晶ディスプレイや有機ＥＬディスプレイなどにおいて、さらなる高精細、高解像度を実現する方法として、表示装置の開口率を上げる方法が記載されている。これは、透明な平坦化膜をＴＦＴ基板の上部に保護膜として設けることによって、データラインと画素電極をオーバーラップさせることを可能とし、従来技術に比べて開口率を上げる方法である。

[0005] このようなＴＦＴ基板用平坦化膜の材料としては、高耐熱性、高透明性の特性を有し、かつＴＦＴ基板電極とＩＴＯ電極をつなぐため数 μm ～ $50\mu\text{m}$ 程度のホールパターン形成をする必要があり、一般的にポジ型感光性材料

が用いられる。

[0006] 特許文献2、3、4には、ポジ型感光性材料の代表的なものとして、アクリル樹脂にキノンジアジド化合物を組み合わせた材料が記載されている。

[0007] 一方、高耐熱性、高透明性の特性を有する材料として、ポリシロキサンが知られており、特許文献5、6には、これにポジ型の感光性を付与するためにキノンジアジド化合物を組み合わせた材料が記載されており、これらの材料は耐熱性が高く、高温処理によってもクラックなどの欠点が発生すること無く、高透明の硬化膜を得ることができる。

[0008] 特許文献7には、耐湿熱性を向上させる手法として、ポリシロキサンに金属キレート剤を添加する方法が知られている。これは、チタンやジルコニウムキレート剤がシロキサンの架橋を促進させ、耐湿熱性を向上させるメカニズムと考えられている。

[0009] また、特許文献8には、有機金属キレート化合物を含有するネガ型感光性材料が報告されている。

[0010] さらに、特許文献9には、シロキサンに金属粒子を添加したポジ型感光性材料が報告されている。

[0011] また、特許文献10には、ある特定の溶剤を含有するシロキサン組成物の塗布ムラ改善について報告されている。この中で、ポジ型感光性の例として、ナフトキンジアジドを添加すること、また、キレート化合物を添加することが別個に記載されている。

特許文献1：特開平9-152625号公報（請求項1）

特許文献2：特開2001-281853号公報（請求項1）

特許文献3：特開平5-165214号公報（請求項1）

特許文献4：特開2002-341521号公報（請求項1）

特許文献5：特開2006-178436号公報（請求項1）

特許文献6：特開2009-211033号公報（請求項1）

特許文献7：特開平07-331173号公報（請求項1）

特許文献8：特開2007-308688号公報（請求項1）

特許文献9：特開2007-246877号公報（請求項1～6）

特許文献10：WO2007-049440（段落番号0040～0041および0054）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] しかしながら、特許文献1の透明な平坦化膜は、アクリル樹脂材料を用いたものであるため耐熱性が不十分であった。
- [0013] また、特許文献2、3、4に記載された材料であるアクリル系樹脂は耐熱性や耐薬品性が不十分であり、基板の高温処理や透明電極などの高温製膜、各種エッチング薬液処理により硬化膜が着色して透明性が低下したり、高温製膜中での脱ガスにより電極の導電率が低下したりするという問題があった。また、これらアクリル系材料は一般に感度が低いため生産性が低く、より高感度の材料が求められている。さらに、ディスプレイの進歩に伴いホールパターン等の開口寸法も年々微細化されており、3 μ m以下の微細パターン形成を求められる場合もあるが、上記アクリル系材料の解像度では不十分であった。
- [0014] 特許文献5、6に記載されたポリシロキサン材料は高耐熱性、高透明性を有するが、この材料に於いても、現像時のパターン形成した膜と基板との密着性（以降、現像密着性と呼称する）が十分とは言えず、特に微細なパターンが現像液やリンス液とともに剥離してしまう。したがって、より良好な現像密着性の良好なポジ型感光性材料が強く求められている。
- [0015] 一般的に、現像密着性を良好とするためには、塗布後のプリベーク温度を高くすることが行われている。しかしながら、プリベーク温度を高くすることで、感光剤が失活するために感度が低下してしまう。逆に、プリベーク温度を低く設定すると膜中の残溶剤が多くなり現像密着性が低下してしまうというトレードオフの関係に有り、両立することは非常に困難である。
- [0016] また、耐湿熱性についても、十分とは言えず、より良好な耐湿熱性のポジ型感光性材料が強く求められている。

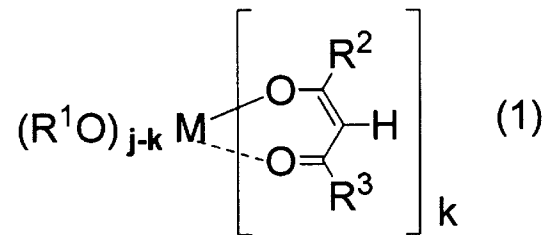
- [0017] 特許文献 7 に記載された感光性組成物について、どの程度のキレート剤を添加すれば良いかについては言及していない。
- [0018] 特許文献 8 では、導電性膜を形成するため焼成を行い、絶縁性の有機膜は残存しない。
- [0019] 特許文献 9 では、耐湿熱性について言及していない。
- [0020] 特許文献 10 では、ナフトキンジアジドとキレート化合物を同時に使用することに関する記載についての記載が全くなく、また、これらを同時に使用することで、ポジ型感光性の特徴を有しつつ、耐湿熱性と現像密着性を両立することについて容易に類推できる記載は全くない。
- [0021] 以上のように、高透明性および高耐湿熱性を有し、かつ、良好な現像密着性を有するポジ型感光性材料が求められているものの、これまでその技術は確立されていなかった。
- [0022] 本発明は、上述のような事情に基づいてなされたものであり、高耐熱性、高透明性であって、さらに現像密着性、耐湿熱性の優れた感光性組成物を提供することを課題とする。また、本発明の別の課題は、上記の感光性組成物から形成された TFT 基板用平坦化膜、層間絶縁膜、タッチパネル用保護膜や絶縁膜、コアやクラッド材、レンズ材としての硬化膜、およびその硬化膜を有する表示素子、半導体素子、固体撮像素子、光導波路などの素子を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0023] 上記課題を解決するため、本発明のポジ型感光性組成物は次の構成を有する。すなわち、(A) アルカリ可溶性ポリシロキサンおよび／またはアルカリ可溶性アクリル系樹脂、(B) ナフトキノンジアジド化合物、(C) 溶剤、および (D) 金属キレート化合物を含有する感光性組成物であって、(D) 金属キレート化合物が下記一般式 (1) で表される構造を有し、(D) 金属キレート化合物の含有量が、(A) アルカリ可溶性ポリシロキサンおよび／またはアルカリ可溶性アクリル系樹脂（以下、「アルカリ可溶性樹脂」ということがある）100重量部に対して0.1～5重量部であるポジ型感光

性組成物である。

[0024] [化1]



[0025] (一般式(1)で表される金属キレート化合物において、Mは金属原子である。R¹は、同一もしくは異なっていてもよく、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、およびそれらの置換体を表す。R²、R³は、同一もしくは異なっていてもよく、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、およびそれらの置換体を表す。jは金属原子Mの原子価、kは0～jの整数を表す。)

また、本発明の硬化膜は次の(1)、(2)のいずれかの構成を有する。すなわち、

(1)上記ポジ感光性組成物から形成された硬化膜であって、波長400nmにおける膜厚3μmあたりの光透過率が85%以上である硬化膜、または、

(2)上記ポジ感光性組成物から形成された硬化膜であって、アルカリ可溶性ポリシロキサンおよび／またはアルカリ可溶性アクリル系樹脂組成物100重量部に対して、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、亜鉛、コバルト、モリブデン、ランタン、バリウム、ストロンチウム、マグネシウム、カルシウム、から選ばれる1種以上の金属含有率が0.005～1重量部である硬化膜である。

[0026] 本発明の素子は次の構成を有する。すなわち、
上記硬化膜を具備する素子である。

発明の効果

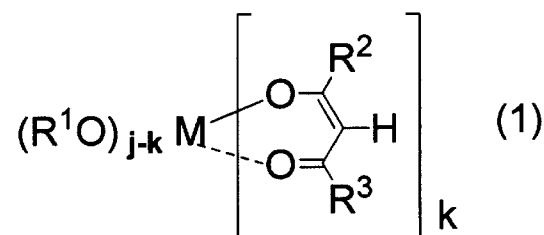
[0027] 本発明のポジ型感光性組成物は高耐熱性、高透明性であって、かつ現像密着性、耐湿熱性に優れる。また、得られた硬化膜は、TFT基板用平坦化膜や層間絶縁膜、タッチパネル用保護膜・絶縁膜、光導波路のコア・クラッド

材として好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0028] 本発明のポジ型感光性組成物は、(A) アルカリ可溶性樹脂、(B) ナフトキノンジアジド化合物、(C) 溶剤、および(D) 金属キレート化合物を含有するポジ型感光性組成物であって、(D) 金属キレート化合物が下記一般式(1)で表される構造を有し、(D) 金属キレート化合物の含有量が、(A) アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して0.1～5重量部である。

[0029] [化2]



[0030] (一般式(1)で表される金属キレート化合物において、Mは金属原子である。R¹は、同一もしくは異なっていてもよく、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、およびそれらの置換体を表す。R²、R³は、同一もしくは異なっていてもよく、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、およびそれらの置換体を表す。jは金属原子Mの原子価、kは0～jの整数を表す。)

本発明において使用する(A) アルカリ可溶性樹脂は、ポリシロキサンおよび／またはアクリル系樹脂であって、pHが8以上のアルカリ水溶液に溶解する樹脂である。樹脂中には、アルカリ可溶性を発現するために、酸性官能基、たとえば、シラノール基、カルボン酸基、フェノール基の少なくとも一つを有している。好ましい樹脂として、前述の酸性官能基を有するアクリル系樹脂、ポリシロキサンが挙げられる。耐熱性の点からポリシロキサンであることが好ましい。

[0031] 本発明で用いられるアルカリ可溶性アクリル系樹脂は、不飽和カルボン酸(a-1)の重合単位、必要に応じて上記不飽和カルボン酸(a-1)と共

重合しうる他のラジカル重合性化合物（以下、「他のラジカル重合性化合物」という）（a-2）の重合単位を共重合成分としてさらに含有することができる。

[0032] 本発明で用いられる上記不飽和カルボン酸（a-1）としては、エチレン性不飽和二重結合を有する不飽和カルボン酸を好ましいものとして挙げられる。

[0033] このような不飽和カルボン酸（a-1）の具体例としては、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、o-ビニル安息香酸、m-ビニル安息香酸、p-ビニル安息香酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、1,4-シクロヘキセンジカルボン酸、3-ビニルフタル酸、4-ビニルフタル酸、メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸、1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸、ジメチルテトラヒドロフタル酸などのジカルボン酸が挙げられる。これらのうち、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸などが好ましく用いられる。

[0034] また、本発明では、不飽和カルボン酸（a-1）として、カルボン酸基の一部が遊離のまま残存している、上記不飽和カルボン酸の部分エステル化物または部分アミド化物、例えば不飽和ジカルボン酸のハーフエステルまたはハーフアミドを用いることもできる。このような不飽和カルボン酸のハーフエステルまたはハーフアミドとしては、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノブチルなどが好ましく用いられる。これらの不飽和カルボン酸は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

[0035] 本発明で用いられる他のラジカル重合性化合物（a-2）の具体例としては、（メタ）アクリル酸グリシジル、 α -エチル（メタ）アクリル酸グリシジル、 α -n-プロピル（メタ）アクリル酸グリシジル、 α -n-ブチル（メタ）アクリル酸グリシジル、3,4-エポキシブチル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシヘプチル（メタ）アクリレート、 α -エチル-6,7-エポキシヘプチル（メタ）アクリレート、アリルグリシジリエーテル、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、3-ビニルシクロヘキセンオキサイドなどのエポキシ基含有ラジカル重合性化合物；(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-*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸-*sec*-ブチル、(メタ)アクリル酸-*tert*-ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸イソボロニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸プロバギル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ナフチル、(メタ)アクリル酸アントラセニル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸フリル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフリル、(メタ)アクリル酸ピラニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェネシル、(メタ)アクリル酸クレシル、(メタ)アクリル酸-1,1,1-トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロ-*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸パーフルオロイソプロピル、(メタ)アクリル酸トリフェニルメチル、(メタ)アクリル酸クミル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-アミド、(メタ)アクリル酸-*N,N*-ジメチルアミド、(メタ)アクリル酸-*N,N*-ジプロピルアミド、(メタ)アクリル酸-アニリド、(メタ)アクリロニトリル、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレートなどの(メタ)アクリロイル基含有ラジカル重合性化合物；アクロレイン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、*N*-ビニルピロリドン、酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-メ

トキシメチルスチレン、*p*-*t*-ブトキシスチレン、クロロメチルスチレン、ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、イソプレン、*o*-ビニルベンジルメチルエーテル、*m*-ビニルベンジルメチルエーテル、*p*-ビニルベンジルメチルエーテル、*o*-ビニルベンジリエチルエーテル、*m*-ビニルベンジリエチルエーテル、*p*-ビニルベンジリエチルエーテルなどのビニル基含有ラジカル重合性化合物；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどの不飽和ジカルボン酸ジエステルなどが挙げられる。

[0036] これらのうち、(メタ)アクリル酸グリシジル、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-*t*-ブトキシスチレン、メタクリル酸ジシクロペンタニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ベンジル、ブタジエン、イソプレン、*o*-ビニルベンジルメチルエーテル、*m*-ビニルベンジルメチルエーテル、*p*-ビニルベンジルメチルエーテル、*o*-ビニルベンジリエチルエーテル、*m*-ビニルベンジリエチルエーテル、*p*-ビニルベンジリエチルエーテルなどが好ましく用いられる。これらの化合物を共重合成分として用いることにより、ポリマーのアルカリ溶解性、ガラス転移温度、誘電率などをコントロールすることができ、その結果、解像度、残膜率などのレジストとしての性能や、透明性、耐熱性などの永久膜としての性能が向上する場合がある。これらの化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて共重合成分として用いることができる。

[0037] 本発明で用いられるアルカリ可溶性アクリル系樹脂は、上記の各化合物を共重合させることにより得られる。アルカリ可溶性アクリル系樹脂は不飽和カルボン酸(a-1)の重合単位を、好ましくは5~50重量%、特に好ましくは10~40重量%の量で含有している。また、アルカリ可溶性アクリル系樹脂は他のラジカル重合性化合物(a-2)の重合単位を、好ましくは90重量%以下、特に好ましくは20~60重量%の量で含有している。

[0038] アルカリ可溶性アクリル系樹脂中、不飽和カルボン酸(a-1)の重合単位の含量が上記好ましい範囲であると、得られる被膜はアルカリ水溶液からなる現像液に対する溶解性が高く現像性に優れ、感度が良好である。一方、

得られる被膜はアルカリ水溶液に対する溶解性が大きくなりすぎず、得られるレジストパターンの残膜率が悪化しない。アルカリ可溶性アクリル系樹脂中、他のラジカル重合性化合物（a-2）の重合単位の含量が上記好ましい範囲であると、ポリマーのアルカリ水溶液からなる現像液に対する溶解性のバランスが良好で、パターニングが容易である。

[0039] 本発明で用いられるアルカリ可溶性アクリル系樹脂は、ポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Mw」という）は、 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ であることが好ましく、 $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ であることがより好ましい。Mwが上記好ましい範囲であると、得られる被膜は、現像性、残膜率などが低下せず、またパターン形状、耐熱性などに優れる。一方、感度が低下したりパターン形状に劣ることもない。また、本発明で用いるアクリル系樹脂は、アルカリ可溶性である。アクリル系樹脂の酸価は好ましくは50～150mgKOH/g、より好ましくは70～130mgKOH/gである。アクリル系樹脂の酸価が上記好ましい範囲であると、現像時に溶け残りが発生しにくい。一方、現像時に未露光部の膜減りが大きくなることはない。

[0040] 上記のような本発明で用いられるアクリル系樹脂は、不飽和カルボン酸（a-1）と他のラジカル重合性化合物（a-2）を、種々の重合方法により共重合させることによって得られるが、溶媒中で、触媒（重合開始剤）の存在下に共重合させる方法が好ましい。

[0041] 共重合に用いられる溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコール

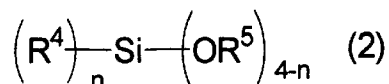
エチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒が挙げられる。これらの溶媒は、重合性化合物〔(a-1)、(a-2)〕の合計100重量部に対して、通常20～1,000重量部の量で用いられる。

[0042] また、触媒としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものを広く用いることができ、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシピバレート、1,1'-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンの有機過酸化物および過酸化水素などを用いることができる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、過酸化物を還元剤とともに用いてレッドックス型重合開始剤としてもよい。さらに、上記共重合において、 α -メチルスチレンダイマーなどの分子量調節剤を添加することもできる。

[0043] 上記アクリル系樹脂は、アルカリ水溶液に対して適度の溶解性を有しており、高感度、高残膜率、現像性などに優れた感放射線性樹脂組成物を与える。さらにこのアクリル系樹脂を用いることによって得られるレジストパターンは、耐熱性、基板との密着性、可視光域での透明性、耐薬品性などの諸特性に優れる。

[0044] 本発明で用いられるアルカリ可溶性ポリシロキサンは、(a-3) 下記一般式(2)で表されるオルガノシランの1種以上および/または(a-4) 下記一般式(3)で表されるオルガノシランの1種以上を加水分解し縮合させることによって合成されるポリシロキサンを含有する。

[0045] [化3]



[0046] 一般式(2)で表されるオルガノシランにおいて、 R^4 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、炭素数6～15のアリール基のいずれかを表し、複数の R^4 はそれぞれ同じでも異なってもよい。また、これらのアルキル基、アルケニル基、アリール基はいずれも無置換体、置換体のいずれでもよく、組成物の特性に応じて選択できる。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、1-カルボキシ-2-カルボキシペンチル基、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、3-アクリロキシプロピル基、3-メタクリロキシプロピル基が挙げられる。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、1-(*p*-ヒドロキシフェニル)エチル基、2-(*p*-ヒドロキシフェニル)エチル基、4-ヒドロキシ-5-(*p*-ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ)ペンチル基、ナフチル基が挙げられる。

[0047] 一般式(2)の R^5 は水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアシル基、炭素数6～15のアリール基のいずれかを表し、複数の R^5 はそれぞれ同じでも異なってもよい。また、これらのアルキル基、アシル基、ア

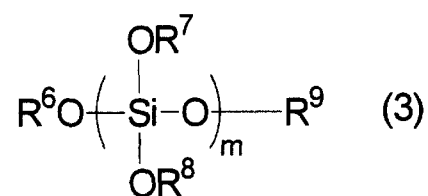
リール基はいずれも無置換体、置換体のどちらでもよく、組成物の特性に応じて選択できる。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基が挙げられる。アシル基の具体例としては、アセチル基が挙げられる。アリール基の具体例としては、フェニル基が挙げられる。

[0048] 一般式(2)の*n*は1から3の整数を表す。*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。

[0049] 一般式(2)で表されるオルガノシランの具体例としては、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-5-(*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-エチルー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-エチルー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、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無水物などの3官能シラン、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などの2官能シラン、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などの1官能シランが挙げられる。なお、これらのオルガノシランは単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらのオルガノシランの中でも、硬化膜の耐クラック性や硬度の点から3官能シランが好ましく用いられる。

[0050] [化4]



[0051] 一般式(3)で表されるオルガノシランにおいて、式中、 R^6 から R^9 はそれぞれ独立に水素、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアシル基、炭素数6~15のアリール基のいずれかを表す。これらのアルキル基、アシル基、アリール基はいずれも無置換体、置換体のどちらでもよく、組成物の特性に応じて選択できる。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、 n -ブチル基が挙げられる。アシル基の具体例としては、アセチル基が挙げられる。アリール基の具体例としては、フェニル基が挙げられる。一般式(3)の m は1から8の整数である。

- [0052] 一般式（３）で表されるオルガノシランを用いることで、高い耐熱性や透明性を維持しつつ、感度と解像度に優れたポジ型感光性組成物が得られる。
- [0053] 本発明で用いるポリシロキサンにおける一般式（３）で表されるオルガノシランの含有比は、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５０％以下であることが好ましい。ポリシロキサンにおける一般式（３）で表されるオルガノシランの含有比がポリシロキサン全体のＳｉ原子モル数に対するＳｉ原子モル比で上記好ましい範囲であると、ポリシロキサンとナフトキノンジアジド化合物との相溶性が良好で、硬化膜の透明性に優れる。一般式（３）で表されるオルガノシランの含有比は、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 、 IR 、 TOF-MS 、元素分析法および灰分測定などを組み合わせて求めることができる。
- [0054] 一般式（３）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－*n*－プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ－*n*－ブトキシシラン、テトラアセトキシシラン、メチルシリケート５１（扶桑化学工業株式会社製）、*M*シリケート５１、シリケート４０、シリケート４５（多摩化学工業株式会社製）、メチルシリケート５１、メチルシリケート５３Ａ、エチルシリケート４０、エチルシリケート４８（コルコート株式会社製）などが挙げられる。
- [0055] 本発明で用いるポリシロキサンの態様として、前述の一般式（２）で表されるオルガノシランの１種以上、および／または一般式（３）で表されるオルガノシランの１種以上、ならびにシリカ粒子を反応させることによって合成されるポリシロキサンを用いても良い。シリカ粒子を反応させることで、パターン解像度が向上する。これは、ポリシロキサン中にシリカ粒子が組み込まれることで、膜のガラス転移温度が高くなり熱硬化時のパターンのリフローが抑えられるためと考えられる。
- [0056] シリカ粒子の数平均粒子径は、好ましくは２ｎｍ～２００ｎｍであり、さらに好ましくは５ｎｍ～７０ｎｍである。シリカ粒子の数平均粒子径が上記好ましい範囲であると、パターン解像度の向上効果が十分で、一方、硬化膜

が光散乱しにくく透明性がに優れる。ここで、シリカ粒子の数平均粒子径は、比表面積法換算値を用いる場合には、シリカ粒子を乾燥後、焼成し、得られた粒子の比表面積を測定した後に、粒子を球と仮定して比表面積から粒子径を求め、数平均として平均粒子径を求める。用いる機器は特に限定されないが、“アサップ” 2020（商品名、Micromeritics社製）などを用いることができる。

[0057] シリカ粒子の具体例としては、イソプロパノールを分散媒とした粒子径12 nmのIPA-ST、メチルイソブチルケトン分散媒とした粒子径12 nmのMIBK-ST、イソプロパノール分散媒とした粒子径45 nmのIPA-ST-L、イソプロパノール分散媒とした粒子径100 nmのIPA-ST-ZL、プロピレングリコールモノメチルエーテル分散媒とした粒子径15 nmのPGM-ST（以上商品名、日産化学工業（株）製）、 γ -ブチロラクトン分散媒とした粒子径12 nmの“オスカル” 101、 γ -ブチロラクトン分散媒とした粒子径60 nmの“オスカル” 105、ジアセトンアルコール分散媒とした粒子径120 nmの“オスカル” 106、分散溶液が水である粒子径5～80 nmの“カタロイド” -S（以上商品名、触媒化成工業（株）製）、プロピレングリコールモノメチルエーテル分散媒とした粒子径16 nmの“クオートロン” PL-2L-PGME、 γ -ブチロラクトン分散媒とした粒子径17 nmの“クオートロン” PL-2L-BL、ジアセトンアルコール分散媒とした粒子径17 nmの“クオートロン” PL-2L-DAA、分散溶液が水である粒子径18～20 nmの“クオートロン” PL-2L、GP-2L（以上商品名、扶桑化学工業（株）製）、粒子径が100 nmであるシリカ（ SiO_2 ）SG-SO100（商品名、共立マテリアル（株）製）、粒子径が5～50 nmである“レオロシール”（商品名、（株）トクヤマ製）などが挙げられる。また、これらのシリカ粒子は単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0058] シリカ粒子を用いる場合の混合比率は特に制限されないが、ポリシロキサ

ン全体のS i 原子モル数に対するS i 原子モル比で70%以下が好ましい。シリカ粒子を用いる場合の混合比率が、ポリシロキサン全体のS i 原子モル数に対するS i 原子モル比で、上記好ましい範囲であると、ポリシロキサンとナフトキノンジアジド化合物との相溶性が良好で、硬化膜の透明性に優れる。

[0059] また、本発明で用いられるポリシロキサンにおいて、後述するナフトキノンジアジド化合物などとの十分な相溶性を確保し、相分離することなく均一な硬化膜を形成させる目的から、ポリシロキサン中にあるフェニル基の含有率がS i 原子に対して5%モル以上が好ましく、20%モル以上がより好ましく、さらに好ましくは30%モル以上、特に好ましくは40%モル以上である。フェニル基の含有率が上記好ましい範囲であると、塗布、乾燥、熱硬化中などにおいて、ポリシロキサンとナフトキノンジアジド化合物が相分離を引き起こしにくいので、膜が白濁することなく、硬化膜の透過率に優れる。また、フェニル基の含有率は70%モル以下であることが好ましく、より好ましくは60%モル以下、さらに好ましくは50%モル以下である。フェニル基の含有率が上記好ましい範囲であると、熱硬化時の架橋が十分に起こって硬化膜の耐薬品性に優れる。フェニル基の含有率は、例えば、ポリシロキサンの²⁹S i -NMRを測定し、そのフェニル基が結合したS i のピーク面積とフェニル基が結合していないS i のピーク面積の比から求めることができる。

[0060] また、本発明で用いられるポリシロキサンにおいて、ポリシロキサン中にあるエポキシ基および／またはビニル基の含有率がS i 原子に対して1%モル以上が好ましく、より好ましくは3%モル以上、さらに好ましくは5%モル以上、特に好ましくは10%モル以上である。エポキシ基および／またはビニル基の含有率が上記好ましい範囲であると、感光性樹脂組成物の耐溶剤性に優れる。また、エポキシ基および／またはビニル基の含有率は70%モル以下、さらに50%モル以下が好ましい。エポキシ基および／またはビニル基の含有率が上記好ましい範囲であると、塗布、乾燥、熱硬化中などにお

いて、ポリシロキサンとナフトキノンジアジド化合物が相分離を引き起こしにくいので、膜が白濁することはなく、硬化膜の透過率に優れる。エポキシ基かつ／またはビニル基の含有率は、例えば、ポリシロキサンの ^{29}Si -NMR、そのエポキシ基かつ／またはビニル基が結合した Si のピーク面積とエポキシ基かつ／またはビニル基が結合していない Si のピーク面積の比から求めたり、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRを測定し、エポキシ基かつ／またはビニル基の含有量を測定し、 ^{29}Si -NMRの測定と組み合わせたりすることでエポキシ基および／またはビニル基の含有率を求めることができる。

[0061] また、本発明で用いるポリシロキサンの重量平均分子量（Mw）は特に制限されないが、好ましくはGPC（ゲルパーミネーションクロマトグラフィ）で測定されるポリスチレン換算で500～100,000、さらに好ましくは1,000～50,000である。ポリシロキサンのMwが上記好ましい範囲であると、塗膜性が良好であり、一方、パターン形成時の現像液に対する溶解性も良好である。

[0062] 本発明におけるポリシロキサンは、一般式（2）および／または（3）で表されるオルガノシランなどのモノマー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。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、混合物に溶媒、水、必要に応じて触媒を添加し、50～150℃、好ましくは、90～130℃で0.5～100時間程度加熱攪拌する。なお、攪拌中、必要に応じて、蒸留によって加水分解副生物（メタノールなどのアルコール）や縮合副生物（水）の留去を行ってもよい。

[0063] 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10～1,000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0.5～2モルが好ましい。

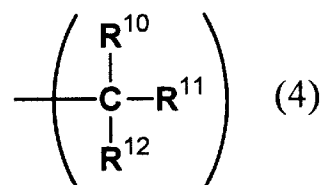
[0064] 必要に応じて添加される触媒に特に制限はないが、酸触媒、塩基触媒が好ましく用いられる。酸触媒の具体例としては塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リ

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。

[0065] 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。触媒の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による処理が好ましい。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。イオン交換樹脂による処理とは、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。

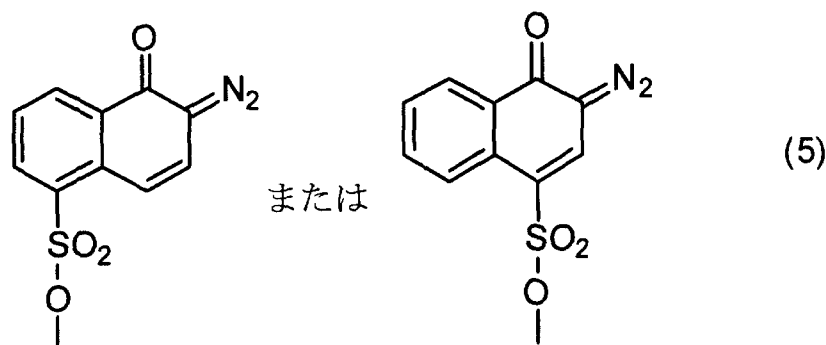
[0066] 本発明のポジ型感光性組成物は、(B) ナフトキノンジアジド化合物を含有する。ナフトキノンジアジド化合物を含有するポジ型感光性組成物は、露光部が現像液で除去されるポジ型を形成する。用いるナフトキノンジアジド化合物に特に制限は無いが、フェノール性水酸基を有する化合物にナフトキノンジアジドスルホン酸がエステル結合した化合物であって、当該化合物のフェノール性水酸基のオルト位、およびパラ位がそれぞれ独立して水素、水酸基もしくは一般式(4)～(5)で表される置換基のいずれかである化合物が好ましく用いられる。

[0067] [化5]



[0068] 式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基、カルボキシ基、フェニル基、置換フェニル基のいずれかを表す。また、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} で環を形成してもよい。アルキル基は無置換体、置換体のいずれでもよく、組成物の特性に応じて選択できる。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、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、トリフルオロメチル基、2-カルボキシエチル基が挙げられる。また、フェニル基上の置換基としては、水酸基、メトキシ基などが挙げられる。また、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} で環を形成する場合の具体例としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、アダマンタン環、フルオレン環が挙げられる。

[0069] [化6]

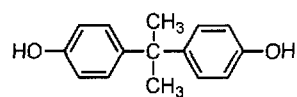


[0070] フェノール性水酸基のオルト位、およびパラ位が上記の好ましい置換基の場合、熱硬化によっても酸化分解が起こりにくく、キノイド構造に代表される共役系化合物が形成されにくいので、硬化膜が着色しにくく無色透明性が保たれる。なお、これらのナフトキノンジアジド化合物は、フェノール性水酸基を有する化合物と、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドとの公知のエステル化反応により合成することができる。

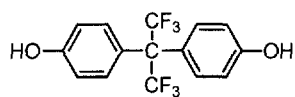
[0071] フェノール性水酸基を有する化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる（いずれも本州化学工業（株）製）。

[0072]

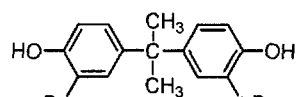
[化7]



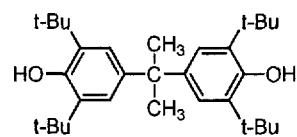
ビスフェノールA



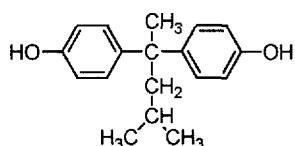
BisP-AF



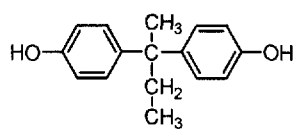
BisOTBP-A



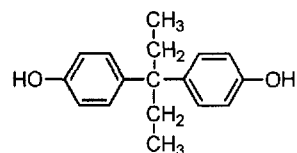
Bis26B-A



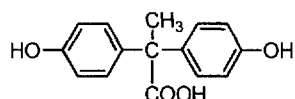
BisP-MIBK



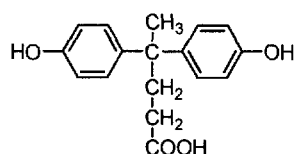
BisP-B



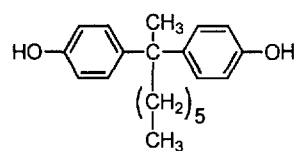
BisP-DEK



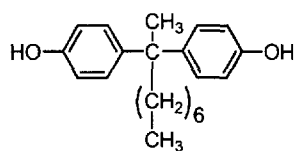
BisP-PR



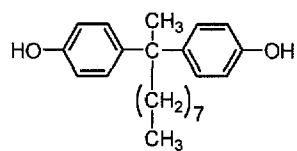
BisP-LV



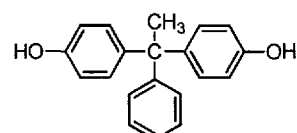
BisP-OT



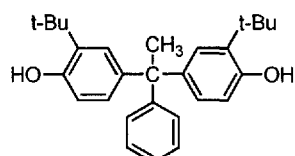
BisP-NO



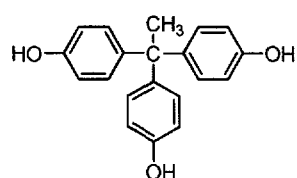
BisP-DE



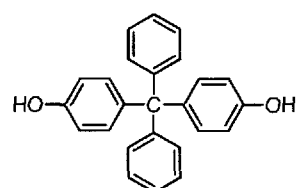
BisP-AP



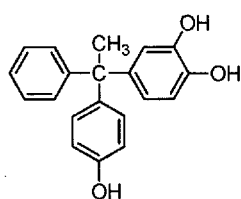
BisOTBP-AP



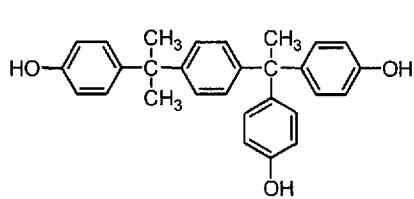
TrisP-HAP



BisP-DP



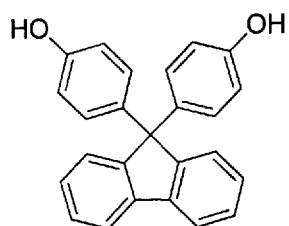
Ph-cc-AP



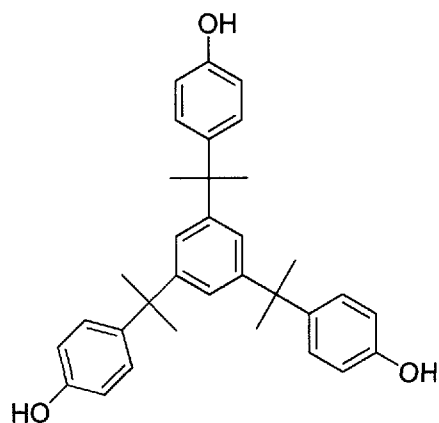
TrisP-PA

[0073]

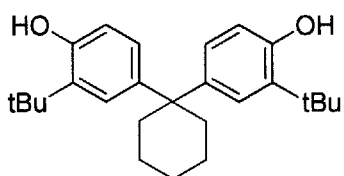
[化8]



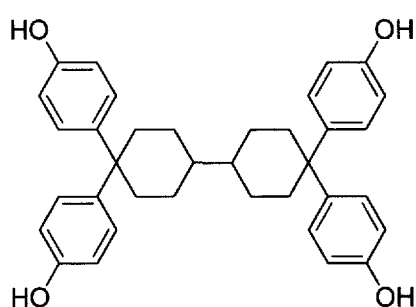
Bis-FL



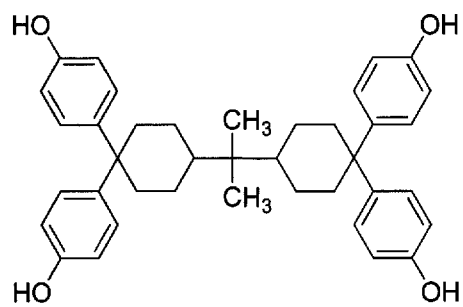
TrisP-TC



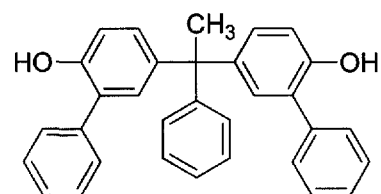
BisOTBP-Z



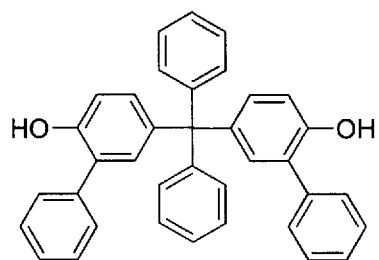
TekP-4HBP



TekP-4HBPA



BisOPP-AP



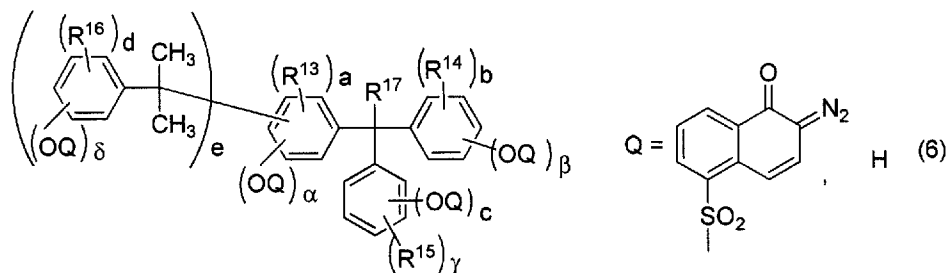
TPM-DP

[0074] 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混合して用いることもできる。

[0075] 本発明で好ましく用いられるナフトキノンジアジド化合物として、下記一般式（6）で表される化合物が挙げられる。

[0076] [化9]



[0077] 式中、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶は水素原子、炭素数1～8から選ばれるアルキル基、アルコキシル基、カルボキシル基、エステル基のいずれかを示す。各R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶は同じであっても異なっても良い。R¹⁷は水素、または炭素数1～8から選ばれるアルキル基またはアリール基を示す。Qは5-ナフトキノンジアジドスルホニル基、水素原子のいずれかを表し、Qの全てが水素原子になることはない。a、b、c、d、e、α、β、γ、δは0～4の整数を表す。ただし、α+β+γ+δ≥2である。一般式（6）で表されるナフトキノンジアジド化合物を用いることで、パターン加工に於ける感度や、解像度が向上する。

[0078] ナフトキノンジアジド化合物の添加量は特に制限されないが、好ましくは

アルカリ可溶性樹脂 100 重量部に対して 2～30 重量部であり、より好ましくは 3～15 重量部である。

[0079] ナフトキノンジアジド化合物の添加量が上記好ましい範囲の場合、露光部と未露光部との溶解コントラストが十分に高く、実用に足る感光性を発現でき、一方、ポリシロキサンとナフトキノンジアジド化合物との相溶性が悪くなりにくいので塗布膜の白化が生じず、熱硬化時にキノンジアジド化合物の分解による着色が生じにくいので、硬化膜の無色透明性が保たれる。また、さらに良好な溶解コントラストを得るためには、5 重量部以上がさらに好ましい。また、さらに高透明性の膜を得るためには 20 重量部以下がさらに好ましく、15 重量部以下が特に好ましく、10 重量部以下が最も好ましい。

[0080] 本発明のポジ型感光性組成物は、(C) 溶剤を含有する。使用する溶剤に特に制限はないが、好ましくはアルコール性水酸基を有する化合物が用いられる。これらの溶剤を用いると、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド化合物とが均一に溶解し、組成物を塗布成膜しても膜は白化することなく、高透明性が達成できる。

[0081] 上記アルコール性水酸基を有する化合物は特に制限されないが、好ましくは大気圧下の沸点が 110～250℃である化合物である。沸点が上記好ましい範囲であると、塗膜時の乾燥が速すぎず膜表面が荒れにくく塗膜性が良好である一方、膜中の残存溶剂量が少ないのでキュア時の膜収縮が小さくなり、良好な平坦性が得られる。

[0082] アルコール性水酸基を有す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-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-3-メチル-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-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、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコー

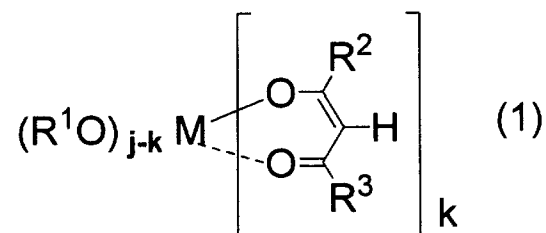
ルモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、３－メトキシ－１－ブタノール、３－メチル－３－メトキシ－１－ブタノールなどが挙げられる。なお、これらのアルコール性水酸基を有する化合物は、単独、あるいは２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0083] また、本発明のポジ型感光性組成物は、本発明の効果を損なわない限り、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、アセト酢酸エチルなどのエステル類、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、アセチルアセトンなどのケトン類、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、などのエーテル類、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、シクロヘプタノンなどが挙げられる。

[0084] 溶剤の添加量に特に制限はないが、好ましくはアルカリ可溶性樹脂１００重量部に対して１００～２，０００重量部の範囲である。

[0085] 本発明の感光性樹脂組成物は、(D) 下記一般式(１)で表される金属キレート化合物を含有する。

[0086] [化10]



[0087] 一般式(１)で表される金属キレート化合物において、Mは、金属原子である。R¹は、同一もしくは異なってもよく、それぞれ水素、アルキル基

、アリール基、アルケニル基、およびそれらの置換体を表す。 R^2 、 R^3 は、同一もしくは異なっているとしてもよく、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、およびそれらの置換体を表す。 j は金属原子Mの原子価、 k は0～ j の整数を表す。

[0088] 本発明で用いられる上記の金属キレート化合物を含有することで、現像密着性や得られる硬化膜の耐湿熱性が向上する。

[0089] 一般式(1)中、Mは金属原子であり、特に制限されることはないが、透明性の観点から、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、亜鉛、コバルト、モリブデン、ランタン、バリウム、ストロンチウム、マグネシウム、カルシウムなどの金属原子が挙げられる。現像密着性と耐湿熱性の観点から、好ましくは、ジルコニウム、または、アルミニウムの金属原子である。

[0090] R^1 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、 sec -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デカニル基、オクタデカニル基、フェニル基、ビニル基、アリル基、オレイル基などが挙げられる。中でも化合物が安定であることから、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -オクタデシル基、フェニル基が好ましい。 R^2 および R^3 は水素、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、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、フェニル基、ビニル基、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、 n -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -オクタデシル基、ベンジルオキシ基などが挙げられる。中でも合成が容易であり、かつ化合物が安定であることからメチル基、 $tert$ -ブチル基、フェニル基、メトキシ基、エトキシ基、 n -オクタデシル基が好ましい。

[0091] 一般式(1)で表される化合物としては、たとえばジルコニウム化合物としては、ジルコニウムテトラ n -プロポキシド、ジルコニウムテトラ n -ブ

トキシド、ジルコニウムテトラ *sec*-ブトキシド、ジルコニウムテトラフェノキシド、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムテトラ(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、ジルコニウムテトラメチルアセトアセテート、ジルコニウムテトラエチルアセトアセテート、ジルコニウムテトラメチルマロネート、ジルコニウムテトラエチルマロネート、ジルコニウムテトラベンゾイルアセトネート、ジルコニウムテトラジベンゾイルメタネート、ジルコニウムモノ *n*-ブトキシアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムモノ *n*-ブトキシエチルアセトアセテートビス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムモノ *n*-ブトキシトリス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムモノ *n*-ブトキシトリス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムジ(*n*-ブトキシ)ビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムジ(*n*-ブトキシ)ビス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムジ(*n*-ブトキシ)ビス(エチルマロネート)、ジルコニウムジ(*n*-ブトキシ)ビス(ベンゾイルアセトネート)、ジルコニウムジ(*n*-ブトキシ)ビス(ジベンゾイルメタネート)などが挙げられる。

[0092] アルミニウム化合物としては、アルミニウムトリスイソプロポキシド、アルミニウムトリス *n*-プロポキサイド、アルミニウムトリス *sec*-ブトキシド、アルミニウムトリス *n*-ブトキシド、アルミニウムトリスフェノキシド、アルミニウムトリスアセチルアセトネート、アルミニウムトリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスメチルアセトアセテート、アルミニウムトリスメチルマロネート、アルミニウムトリスエチルマロネート、アルミニウムエチルアセテートジ(イソプロポキシド)、アルミニウムアセチルアセトネートジ(イソプロポキシド)、アルミニウムメチルアセトアセテートジ(イソプロポキシド)、アルミニウムオクタデシルアセトアセテートジ(イソプロピレート)、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)などが挙げられる。

[0093] チタン化合物としては、チタンテトラ *n*-プロポキシド、チタンテトラ *n*-ブトキシド、チタンテトラ *sec*-ブトキシド、チタンテトラフェノキシド、チタンテトラアセチルアセトネート、チタンテトラ(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、チタンテトラメチルアセトアセテート、チタンテトラエチルアセトアセテート、チタンテトラメチルマロネート、チタンテトラエチルマロネート、チタンテトラベンゾイルアセトネート、チタンテトラジベンゾイルメタネート、チタンモノ *n*-ブトキシアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、チタンモノ *n*-ブトキシエチルアセトアセテートビス(アセチルアセトネート)、チタンモノ *n*-ブトキシトリリス(アセチルアセトネート)、チタンモノ *n*-ブトキシトリリス(アセチルアセトネート)、チタンジ(*n*-ブトキシ)ビス(エチルアセトアセテート)、チタンジ(*n*-ブトキシ)ビス(アセチルアセトネート)、チタンジ(*n*-ブトキシ)ビス(エチルマロネート)、チタンジ(*n*-ブトキシ)ビス(ベンゾイルアセトネート)、チタンジ(*n*-ブトキシ)ビス(ジベンゾイルメタネート)、チタンテトラ-2-エチルヘキシルオキシドなどが挙げられる。

[0094] 中でも各種溶剤への溶解性および／または化合物の安定性の点からジルコニウムテトラ *n*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ *n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラフェノキシド、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムテトラ(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、ジルコニウムテトラメチルマロネート、ジルコニウムテトラエチルマロネート、ジルコニウムテトラエチルアセトアセテート、ジルコニウムジ *n*-ブトキシビス(エチルアセトアセテート)およびジルコニウムモノ *n*-ブトキシアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、チタンテトラ *n*-プロポキシド、チタンテトラ *n*-ブトキシド、チタンテトラフェノキシド、チタンテトラアセチルアセトネート、チタンテトラ(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、チタンテトラメチルマロネート、チタンテトラエチルマロネート、チタンテトラエチルアセトアセ

テート、チタンジ n -ブトキシビス（エチルアセトアセテート）およびチタンモノ n -ブトキシアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリスアセチルアセトネート、アルミニウムトリス（2，2，6，6-テトラメチル-3，5-ヘプタンジオネート）、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスメチルアセトアセテート、アルミニウムトリスメチルマロネート、アルミニウムトリスエチルマロネート、アルミニウムエチルアセテートジ（イソプロポキシド）、アルミニウムアセチルアセトネートジ（イソプロポキシド）、アルミニウムメチルアセトアセテートジ（イソプロポキシド）、アルミニウムオクタデシルアセトアセテートジ（イソプロピレート）、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）が好ましく、さらに好ましくは、金属錯体系であることが好ましい。

[0095] 本発明の感光性樹脂組成物において、（D）金属キレート化合物の含有量は、（A）アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して0.1～5重量部とするものである。（D）金属キレート化合物の含有量が（A）アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して0.1重量部に満たない場合には耐湿熱性と現像密着性に劣る問題点があり、（A）アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して5重量部を越える場合には現像液に溶解すべき未露光部が溶解せず、感光特性が悪化するという問題点がある。

[0096] （D）金属キレート化合物の含有量は、好ましくは、（A）アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して0.3～4重量部である。ただし、触媒活性の高い金属、たとえば、金属原子（M）がアルミニウムの場合、0.1～1.5重量部が好ましく、さらに好ましくは、0.3～1.0重量部である。

[0097] 金属キレート化合物の含有量は、蛍光X線分析、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）や原子吸光法による金属定量分析、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRによる有機分析を行うことで同定、定量することが可能である。また、感光性樹脂組成物や硬化膜から、蛍光X線分析、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS

）や原子吸光法を用いて、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、亜鉛、コバルト、モリブデン、ランタン、バリウム、ストロンチウム、マグネシウム、カルシウムなどの金属の分析が可能である。上記金属は、アルカリ可溶性樹脂組成物 100 重量部に対して、0.005～1 重量部含有される。

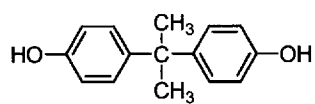
[0098] さらに、本発明のポジ型感光性組成物は必要に応じて、溶解促進剤、シランカップリング剤、架橋剤、架橋促進剤、増感剤、熱ラジカル発生剤、溶解抑止剤、界面活性剤、安定剤、消泡剤などの添加剤を含有することもできる。

[0099] 特に、本発明のポジ型感光性組成物は、アルカリ現像液に対する溶解性を調整するために、溶解促進剤を含有することが好ましい。溶解促進剤としては、上述のフェノール性水酸基を有する化合物の具体例で上記した〔化 7〕のフェノール化合物や N-ヒドロキシイミド化合物が挙げられる。N-ヒドロキシイミド化合物の例として、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ヒドロキシイミドが挙げられる。

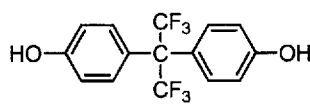
[0100] フェノール性化合物は、特に限定されないが、透明性の観点から、上述したナフトキノンジアジド化合物の原料として用いたフェノール化合物が好ましい。すなわち、分子内にベンゼン環を 2～6 個、フェノール性水酸基を 2～4 個有するフェノール性化合物が好ましい。さらに、耐熱性と耐湿熱性の観点から、2 級炭素 ($-\text{CH}_2-$)、3 級炭素 ($-\text{CH}=\text{}$)、シクロアルカン基を含まないフェノール化合物が好ましい。好ましいフェノール化合物の例を次に示す。

[0101]

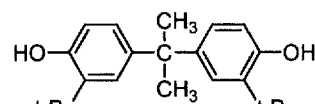
[化11]



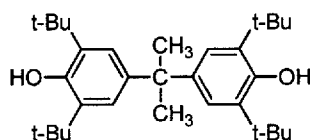
ビスフェノールA



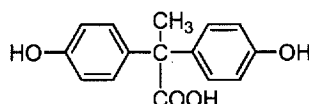
BisP-AF



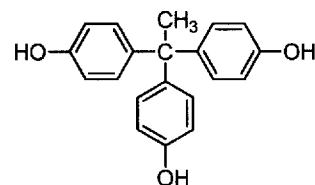
BisOTBP-A



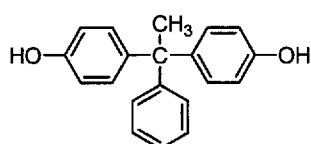
Bis26B-A



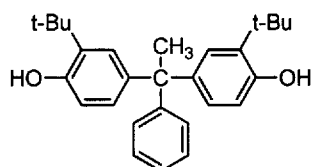
BisP-PR



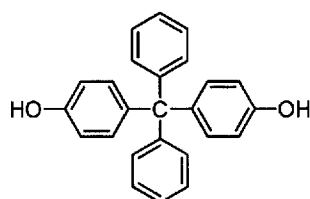
TrisP-HAP



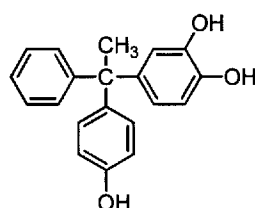
BisP-AP



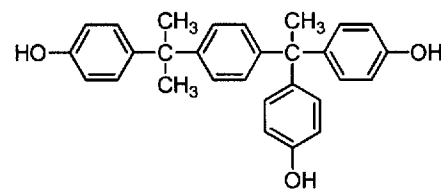
BisOTBP-AP



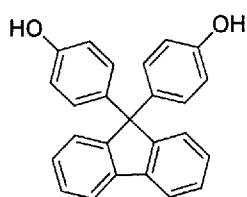
BisP-DP



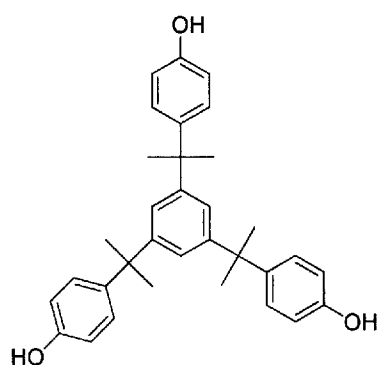
Ph-cc-AP



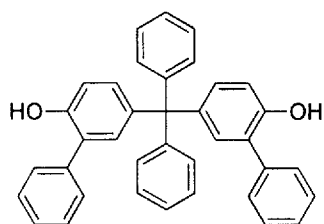
TrisP-PA



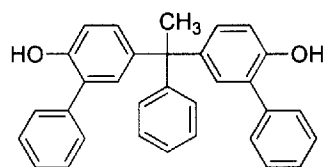
Bis-FL



TrisP-TC



TPM-DP



BisOPP-AP

[0102] 驚いたことに、本発明の感光性樹脂組成物に、フェノール化合物を添加することで、耐湿熱性が飛躍的に向上する。フェノール化合物の芳香環同士の

パッキング性により発現した疎水性バリア効果のために、耐湿熱性が向上したものと推測できる。フェノール化合物の含有量は、アルカリ可溶性樹脂 100 重量部に対して、1～30 重量部が好ましく、より好ましくは、3～15 重量部である。フェノール化合物の含有量が、アルカリ可溶性樹脂 100 重量部に対して、上記好ましい範囲であると、耐湿熱性の効果が十分で、一方、溶解促進効果が大きくなりすぎないのでパターン形成が容易である。

[0103] 本発明のポジ型感光性組成物は、架橋剤を含有することも好ましい。架橋剤は熱硬化時に本発明で用いるアルカリ可溶性樹脂や溶解促進剤などを架橋し、樹脂中に取り込まれる化合物であり、含有することによって硬化膜の架橋度が高くなる。これによって、硬化膜の耐薬品性と耐湿熱性が向上し、かつ熱硬化時のパターンリフローによるパターン解像度の低下が抑制される。

[0104] 架橋剤に特に制限は無いが、好ましくは一般式（7）で表されるメチロール系構造、エポキシ構造、オキセタン構造の群から選択される構造を 2 個以上有する化合物が挙げられる。上記構造の組み合わせは特に限定されないが、選択される構造は同じものであることが好ましい。

[0105] [化12]



[0106] 一般式（7）で表されるメチロール系構造を 2 個以上有するメチロール系化合物において、 R^{18} は水素、炭素数 1～10 のアルキル基のいずれかを表す。なお、化合物中の複数の R^{18} はそれぞれ同じでも異なってもよい。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、*n*－ブチル基、*t*－ブチル基、*n*－ヘキシル基、*n*－デシル基が挙げられる。

[0107] メチロール系構造を 2 個以上有するメチロール系化合物の具体例としては、メチロール系構造を 2 つ有するものとして、DM-BI25X-F、46DMOC、46DMOIPP、46DMOEP（以上、商品名、旭有機材工業（株）製）、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、

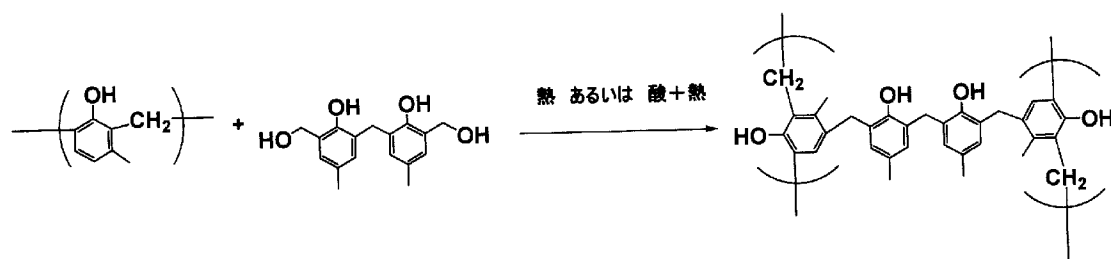
DML-PC、DML-PCHP、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、DML-OC、ジメチロール-Bis-C、ジメチロール-BisOC-P、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MB25、DML-MTrisPC、DML-Bis25X-34XL、DML-Bis25X-PCHP（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、ニカラックMX-290（商品名、（株）三和ケミカル製）、2,6-ジメトキシメチル-4-tert-ブチルフェノール、2,6-ジメトキシメチル-p-クレゾール、2,6-ジアセトキシメチル-p-クレゾールなどが挙げられる。メチロール系構造を3つ有するものとしては、TriML-P、TriML-35XL、TriML-TrisCR-HAP（以上、商品名、本州化学工業（株）製）などが挙げられる。メチロール系構造を4つ有するものとしては、TM-BIP-A（商品名、旭有機材工業（株）製）、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、ニカラックMX-280、ニカラックMX-270（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）などが挙げられる。メチロール系構造を6つ有するものとしては、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、ニカラックMW-390、ニカラックMW-100LM、ニカラック30-HM（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）などが挙げられる。

[0108] これらのうち、本発明では熱架橋性基を少なくとも2つ含有するものが好ましく、特に好ましくは、熱架橋性基を2つ有するものとして46DMOC、46DMOEP、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PC、DML-PCHP、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、ジメチロール-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC、ニカラックMX-290、B-a型ベンゾオキサジン、B-m型ベンゾオキサジン、2,6-

ジメトキシメチル-4-tert-ブチルフェノール、2,6-ジメトキシメチル-p-クレゾール、2,6-ジアセトキシメチル-p-クレゾールなど、熱架橋性基を3つ有するものとしてTriML-P、TriML-35XLなど、熱架橋性基を4つ有するものとしてTM-BIP-A、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、“ニカラック”MX-280、“ニカラック”MX-270など、熱架橋性基を6つ有するものとしてHML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAPなどが挙げられる。また、さらに好ましい例として、“ニカラック”MX-280、“ニカラック”MX-270、“ニカラック”MW-100LM、“ニカラック”MW-390、“ニカラック”30HM（商品名、（株）三和ケミカル製）などが挙げられる。

[0109] これら（e）架橋剤のうち、たとえば、メチロール基またはアルコール性水酸基の水素原子を置換したメチロール基を有する化合物は、以下のように、ベンゼン環に直接付加する反応機構によって架橋する。

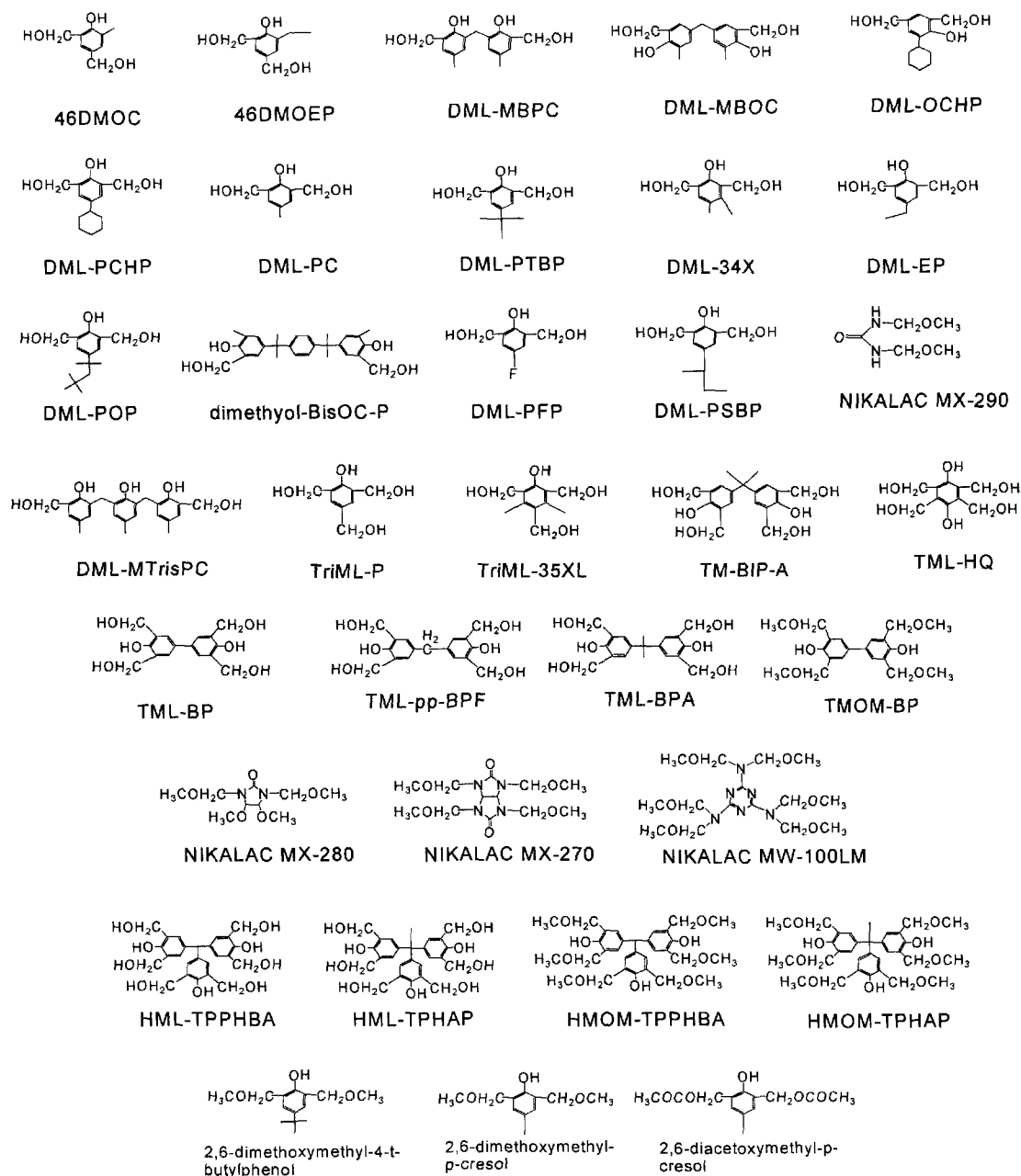
[0110] [化13]



[0111] 本発明の感光性樹脂組成物に特に好ましく用いられる代表的な熱架橋性化合物の構造を次に示す。特に驚いたことには、本発明のポジ型感光性組成物に、メチロール系化合物と上述のフェノール化合物との組合せることにより、その硬化膜の耐湿熱性がさらに飛躍的に向上する。

[0112]

[化14]



[0113] エポキシ構造やオキセタン構造を2個以上有する化合物の具体例としては、“エポライト”40E、同100E、同200E、同400E、同70P、同200P、同400P、同1500NP、同80MF、同4000、同3002（以上商品名、共栄社化学工業（株）製）、“デナコール”EX-212L、同EX-214L、同EX-216L、同EX-850L、同EX-321L（以上商品名、ナガセケムテックス（株）製）、GAN、GO

T、EPPN502H、NC3000、NC6000（以上商品名、日本化薬（株）製）、“エピコート”828、同1002、同1750、同1007、YX8100-BH30、E1256、E4250、E4275（以上商品名、ジャパンエポキシレジン（株）製）、“エピクロン”EXA-9583、同HP4032、同N695、同HP7200（以上商品名、大日本インキ化学工業（株）製）、“テピック”S、同G、同P（以上商品名、日産化学工業（株）製）、“エポトート”YH-434L（商品名、東都化成（株）製）が挙げられる。

[0114] なお、上記の架橋剤は、単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

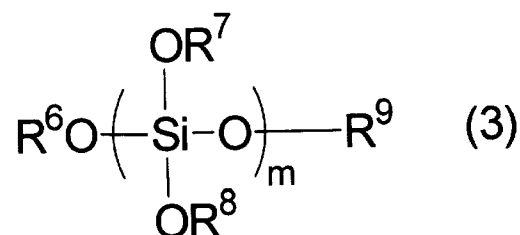
[0115] 架橋剤の添加量は特に制限されないが、好ましくはアルカリ可溶性樹脂100重量部に対して0.1～20重量部の範囲である。架橋剤の添加量が上記好ましい範囲であると、樹脂の架橋効果が十分となる一方、硬化膜の無色透明性が保たれ、組成物の貯蔵安定性にも優れる。

[0116] 本発明のポジ型感光性組成物は、シランカップリング剤を含有しても良い。シランカップリング剤を含有することで、基板との密着性が向上する。

[0117] シランカップリング剤の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、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、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、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、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-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、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-トリエトキシシリ

ルーN－（１，３－ジメチル－ブチリデン）プロピルアミン、N－フェニル－３－アミノ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、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、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－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、３－ウレイドプロピルトリエトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸、N－t－ブチル－３－（３－トリメトキシシリルプロピル）コハク酸イミド、また、一般式（３）で表されるオルガノシランなどが挙げられる。

[0118] [化15]



[0119] （一般式（３）で表されるオルガノシランにおいて、式中、 R^6 から R^9 はそれぞれ独立に水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアシル基、炭素数６～１５のアリール基のいずれかを表す。これらのアルキル基、アシル基、アリール基はいずれも無置換体、置換体のどちらでもよい。）

一般式（３）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－n－プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ－n－ブトキシシラン、テトラアセトキシシラン、メチルシリケート５１（扶桑化学工業株式会社製）、Mシリケート５１、シリケート４０、シリケート４５（多摩化学工業株式会社製）、メチルシリケート５１、メチルシリケート５３A、エチルシリケート４０、エチル

シリケート48（コルコート株式会社製）などが挙げられる。

[0120] 好ましくは、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、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-tert-ブチル-3-（3-トリメトキシシリルプロピル）コハク酸イミド、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、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラアセトキシシラン、メチルシリケート51（扶桑化学工業株式会社製）、Mシリケート51、シリケート40、シリケート45（多摩化学工業株式会社製）、メチルシリケート51、メチルシリケート53A、エチルシリケート40、エチルシリケート48（コルコート株式会社製）である。

[0121] シランカップリング剤の添加量に特に制限は無いが、好ましくはアルカリ可溶性樹脂100重量部に対して0.1～10重量部の範囲である。シランカップリング剤の添加量が上記好ましい範囲であると、密着性向上の効果が十分で、一方、保管中にシランカップリング剤同士が縮合反応しにくいので、現像時の溶け残りが起こらない。

[0122] 本発明のポジ型感光性組成物は、界面活性剤を含有しても良い。界面活性剤を含有することで、塗布ムラが改善し均一な塗布膜が得られる。フッ素系界面活性剤や、シリコン系界面化成剤が好ましく用いられる。

[0123] フッ素系界面活性剤の具体的な例としては、1，1，2，2-テトラフロロオクチル（1，1，2，2-テトラフロロプロピル）エーテル、1，1，2，2-テトラフロロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ（1，1，2，2-テトラフロロブチル）エーテル、ヘキサエチレングリコール（1，1，2，2，3，3-ヘキサフロロペンチル）エーテル、オクタプロピレングリコールジ（1，1，2，2-テトラフロロブチル）エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ（1，1，2，2，3，3-ヘキサフロロペンチル）エーテル、パーフロロドデシルスルホン酸ナトリウム、1，1，2，2，8，8，9，9，10，10-デカフロロドデカン、1，1，2，2，3，3-ヘキサフロロデカン、N-〔3-（パーフルオロオクタン

スルホンアミド) プロピル] -N, N' -ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、パーフルオロアルキルスルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル-N-エチルスルホニルグリシン塩、リン酸ビス(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノパーフルオロアルキルエチルリン酸エステルなどの末端、主鎖および側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基を有する化合物からなるフッ素系界面活性剤を挙げることができる。また、市販品としては、“メガファック” F 1 4 2 D、同 F 1 7 2、同 F 1 7 3、同 F 1 8 3、同 F 4 4 4、同 4 4 5、同 F 4 7 5、同 4 7 7 (以上、大日本インキ化学工業(株)製)、“エフトップ” E F 3 0 1、同 3 0 3、同 3 5 2 (新秋田化成(株)製)、“フロラード” F C - 4 3 0、同 F C - 4 3 1 (住友スリーエム(株)製)、“アサヒガード” A G 7 1 0、“サーフロン” S - 3 8 2、同 S C - 1 0 1、同 S C - 1 0 2、同 S C - 1 0 3、同 S C - 1 0 4、同 S C - 1 0 5、同 S C - 1 0 6 (旭硝子(株)製)、B M - 1 0 0 0、B M - 1 1 0 0 (裕商(株)製)、N B X - 1 5、F T X - 2 1 8、D F X - 2 1 8 ((株)ネオス製)などのフッ素系界面活性剤がある。

[0124] シリコーン系界面活性剤の市販品としては、S H 2 8 P A、S H 7 P A、S H 2 1 P A、S H 3 0 P A、S T 9 4 P A (いずれも東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製)、B Y K - 3 3 3 (ビックケミー・ジャパン(株)製)などが挙げられる。

[0125] 界面活性剤の含有量は、感光性組成物中、0.0001~1重量%とするのが一般的であり好ましい。

[0126] 本発明のポジ型感光性組成物は、架橋促進剤を含有しても良い。架橋促進剤とは、熱硬化時のアルカリ可溶性樹脂の架橋を促進する化合物であり、熱硬化時に酸を発生する熱酸発生剤や、熱硬化前のブリーチング露光時に酸を発生する光酸発生剤が用いられる。熱硬化時に膜中に酸が存在することによって、アルカリ可溶性樹脂中の未反応シラノール基やエポキシ基の縮合反応

が促進され、硬化膜の架橋度が高くなる。これによって、硬化膜の耐薬品性が向上し、かつ熱硬化時のパターンリフローによるパターン解像度の低下が抑制されたり、耐薬品性が向上したりする。

[0127] 本発明で好ましく用いられる熱酸発生剤は、熱硬化時に酸を発生する化合物であり、組成物塗布後のプリベーク時には酸を発生しない、もしくは少量しか発生しないことが好ましい。故に、プリベーク温度以上、例えば100℃以上で酸を発生する化合物であることが好ましい。プリベーク温度以上で酸が発生する化合物であると、プリベーク時にアルカリ可溶性樹脂の架橋が起こることはないので、感度が低下することはなく、現像時に溶け残りが発生することもない。

[0128] 好ましく用いられる熱酸発生剤の具体例としては、“サンエイド” S I - 60、S I - 80、S I - 100、S I - 200、S I - 110、S I - 145、S I - 150、S I - 60L、S I - 80L、S I - 100L、S I - 110L、S I - 145L、S I - 150L、S I - 160L、S I - 180L（以上商品名、三新化学工業（株）製）、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、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トリフルオロメタンスルホナート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシカルボニルオキシフェニルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ベンジル-4-メトキシカルボニルオキシフェニルメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート（以上、三新化学工業（株）製）などが挙げられる。なお、これらの化合物は単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0129] 本発明で好ましく用いられる光酸発生剤は、ブリーチング露光時に酸を発生する化合物であり、露光波長365nm（i線）、405nm（h線）、

436 nm (g 線)、もしくはこれらの混合線の照射によって酸を発生する化合物である。したがって、同様の光源を用いるパターン露光においても酸が発生する可能性はあるが、パターン露光はブリーチング露光と比べて露光量が小さいために、少量の酸しか発生せずに問題とはならない。また、発生する酸としてはパーフルオロアルキルスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などの強酸であることが好ましく、カルボン酸が発生するキノンジアジド化合物はここでいう光酸発生剤の機能は有しておらず、本発明において架橋促進剤として機能しない。

[0130] 好ましく用いられる光酸発生剤の具体例としては、SI-100、SI-101、SI-105、SI-106、SI-109、PI-105、PI-106、PI-109、NAI-100、NAI-1002、NAI-1003、NAI-1004、NAI-101、NAI-105、NAI-106、NAI-109、NDI-101、NDI-105、NDI-106、NDI-109、PAI-01、PAI-101、PAI-106、PAI-1001 (以上商品名、みどり化学 (株) 製)、SP-077、SP-082 (以上商品名、(株) ADEKA 製)、TPS-PFBS (以上商品名、東洋合成工業 (株) 製)、CGI-MDT、CGI-NIT (以上商品名、チバジャパン (株) 製)、WPAG-281、WPAG-336、WPAG-339、WPAG-342、WPAG-344、WPAG-350、WPAG-370、WPAG-372、WPAG-449、WPAG-469、WPAG-505、WPAG-506 (以上商品名、和光純薬工業 (株) 製) などが挙げられる。なお、これらの化合物は単独で使用しても、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0131] また、架橋促進剤として、上述した熱酸発生剤と光酸発生剤とを併用して用いることも可能である。架橋促進剤の添加量は、特に制限は無いが、好ましくはアルカリ可溶性樹脂 100 重量部に対して 0.01~5 重量部の範囲である。添加量が上記好ましい範囲であると、架橋促進効果が十分で、一方、プリベーク時やパターン露光時にポリシロキサンが架橋が起こりにくい。

[0132] 本発明のポジ型感光性組成物は、増感剤を含有しても良い。増感剤を含有することによって、感光剤であるナフトキノンジアジド化合物の反応が促進されて感度が向上するとともに、架橋促進剤として光酸発生剤が含有されている場合は、ブリーチング露光時の反応が促進されて硬化膜の耐溶剤性とパターン解像度が向上する。

[0133] 本発明で用いられる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および／または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、パターン露光やブリーチング露光における光源の波長である365nm（i線）、405nm（h線）、436nm（g線）に対して吸収をもつことが必要であるが、これら吸収がそのまま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無色透明性が低下してしまう場合がある。そこで、増感剤による無色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（増感剤）および／または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（増感剤）が好ましい。

[0134] 上記の熱処理により気化する増感剤および／または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-アントラキノンのアントラキノ、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-tert-ブチル-9, 10-ジブトキシアントラセン、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

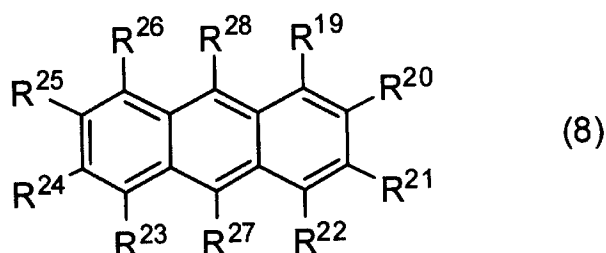
挙げられる。

[0135] これらの増感剤の中で、熱処理により気化する増感剤は、好ましくは熱処理により昇華、蒸発、熱分解による熱分解物が昇華または蒸発する増感剤である。また、増感剤の気化温度としては、好ましくは130℃～400℃である。増感剤の気化温度が上記好ましい範囲であると、増感剤がプリベーク中に気化することはなく露光プロセス中に存在するので感度を高く保つことができる一方、増感剤が熱硬化時に気化して硬化膜中に残存しないので、無色透明性を保つことができる。プリベーク中の気化を極力抑えるためには、増感剤の気化温度は150℃以上がより好ましい。また、熱硬化時に十分に気化させるためには、増感剤の気化温度は250℃以下がより好ましい。

[0136] 一方、光照射によって退色する増感剤は、透明性の観点から可視光領域における吸収が光照射によって退色する増感剤が好ましい。また、さらに好ましい光照射によって退色する化合物は、光照射によって二量化する化合物である。光照射によって二量化することによって、分子量が増大して不溶化するので、耐薬品性向上、耐熱性向上、透明硬化膜からの抽出物の低減という効果が得られる。

[0137] また、増感剤は高感度を達成できるという点に加えて、光照射によって二量化して退色するという点から、アントラセン系化合物が好ましく、また、9, 10-二置換アントラセン系化合物が熱に安定であるので、より好ましい。さらに、増感剤の溶解性の向上と光二量化反応の反応性の観点から、一般式(8)で表される9, 10-ジアルコキシアントラセン系化合物がさらに好ましい。

[0138] [化16]



[0139] 一般式(8)のR¹⁹～R²⁶は、それぞれ独立して水素、炭素数1～20の

アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アシル基、およびそれらが置換された有機基を表す。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基が挙げられる。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基が挙げられる。アルケニル基の具体例としては、ビニル基、アクリロキシプロピル基、メタクリロキシプロピル基が挙げられる。アリール基の具体例としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基が挙げられる。アシル基の具体例としては、アセチル基が挙げられる。化合物の気化性、光二量化の反応性の点から、 $R^{19} \sim R^{26}$ は水素、または炭素数は1～6までの有機基であることが好ましい。さらに好ましくは、 R^{19} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{26} は水素であることが好ましい。

[0140] 一般式(8)の R^{27} 、 R^{28} は炭素数1～20のアルコキシ基、およびそれらが置換された有機基を表す。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基が挙げられるが、化合物の溶解性と光二量化による退色反応の点から、プロポキシ基、ブトキシ基が好ましい。

[0141] 増感剤の添加量は、特に制限は無いが、好ましくはアルカリ可溶性樹脂100重量部に対して0.01～5重量部の範囲で添加するのが好ましい。増感剤の添加量が上記好ましい範囲であると、透明性が低下したり、感度が低下したりすることはない。

[0142] 本発明のポジ型感光性組成物を用いた硬化膜の形成方法について説明する。本発明のポジ型感光性組成物をスピナー、スリットなどの公知の方法によって下地基板の上に塗布し、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、0.1～15 μ mとするのが好ましい。

[0143] 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)などの紫外可視露光機を用い、10～4,000 J/m²程度(波長365 nm露光量換算)を所

望のマスクを介してパターン露光する。

- [0144] 露光後、現像により露光部が溶解し、ポジ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、ディップ、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。具体的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、水酸化テトラメチルアンモニウム、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。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、オーブンなどの加熱装置で50～150℃の範囲で脱水乾燥ベークを行うこともできる。
- [0145] その後、ブリーチング露光を行うことが好ましい。ブリーチング露光を行うことによって、膜中に残存する未反応のナフトキノンジアジド化合物が光分解して、膜の光透明性がさらに向上する。ブリーチング露光の方法としては、PLAなどの紫外可視露光機を用い、100～20,000 J/m²程度（波長365 nm露光量換算）を全面に露光する。
- [0146] 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、オーブンなどの加熱装置で50～150℃の範囲で30秒～30分間ソフトベークを行った後、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1時間程度キュアすることで、表示素子におけるTF T用平坦化膜、半導体素子における層間絶縁膜、あるいは光導波路におけるコアやクラッド材といった硬化膜が形成される。
- [0147] 本発明のポジ型感光性組成物を用いて作製した硬化膜は、波長400 nmにおける膜厚3 μmあたりの光透過率が85%以上であり、さらに好ましくは90%以上である。光透過率が85%より低いと、液晶表示素子のTF T基板用平坦化膜として用いた場合、バックライトが通過する際に色変化が起こり、白色表示が黄色味を帯びる。
- [0148] 前記の波長400 nmにおける膜厚3 μmあたりの透過率は、以下の方法

により求められる。組成物をテンパックスガラス板にスピンコーターを用いて任意の回転数でスピンコートし、ホットプレートを用いて100℃で2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、膜全面に超高圧水銀灯を3,000 J/m²（波長365 nm露光量換算）露光し、オーブンを用いて空气中220℃で1時間熱硬化して膜厚3 μm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400 nmでの透過率を求める。

[0149] この硬化膜は表示素子におけるTF T用平坦化膜、半導体素子における層間絶縁膜、タッチパネル用絶縁膜・保護膜あるいは光導波路におけるコアやクラッド材等に好適に使用される。

[0150] 本発明における素子は、上述のような高耐熱性、高透明性の硬化膜を有する表示素子、半導体素子、あるいは光導波路材を指し、特に、TF T用平坦化膜として有する液晶、ならびに有機EL表示素子、タッチパネル機能つき表示素子に好適である。

実施例

[0151] 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。なお、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。

[0152] DAA：ダイアセトンアルコール
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
GBL：γ-ブチロラクトン
EDM：ジエチレングリコールメチルエチルエーテル
DPM：ジプロピレングリコールモノエーテルメチル。

[0153] また、ポリシロキサン溶液、アクリル系樹脂溶液の固形分濃度、およびポリシロキサン、アクリル系樹脂の重量平均分子量（M_w）は、次の通り求めた。

(1) 固形分濃度

アルミカップにポリシロキサン溶液またはアクリル系樹脂溶液を1 g 秤取

し、ホットプレートを用いて250℃で30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またはアクリル系樹脂の固形分濃度を求めた。

(2) 重量平均分子量

重量平均分子量はGPC（Waters社製410型RI検出器、流動層：テトラヒドロフラン）にてポリスチレン換算により求めた。

(3) ポリシロキサン中の一般式（2）と一般式（3）で表されるオルガノシラン構造の比率

^{29}Si -NMRの測定を行い、全体の積分値から、それぞれのオルガノシランに対する積分値の割合を算出して、比率を計算した。

[0154] 試料（液体）は直径10mmのテフロン（登録商標）製NMRサンプル管に注入し測定に用いた。 ^{29}Si -NMR測定条件を以下に示す。

装置：日本電子社製JNM-GX-270、測定法：ゲートッドデカップリング法

測定核周波数：53.6693 MHz（ ^{29}Si 核）、スペクトル幅：20000 Hz

パルス幅：12 μsec （45°パルス）、パルス繰り返し時間：30.0 sec

溶媒：アセトン-D6、基準物質：テトラメチルシラン

測定温度：室温、試料回転数：0.0Hz。

合成例1：ポリシロキサン溶液(A1-a)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81.72 g（0.60 mol）、フェニルトリメトキシシランを59.49 g（0.30 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24.64 g（0.10 mol）、DAAを163.1 g仕込み、室温で攪拌しながら水55.8 gにリン酸0.54 g（仕込みモノマーに対して0.3重量%）を溶かしたリン酸水溶液を10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、そこから1.5時間加熱攪拌し（内温は100～110℃）、ポリシロキサン溶液(A1-a)を得た。なお、加熱攪拌中、窒素を0.05 L（リットル）

/min流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計131g留出した。

- [0155] 得られたポリシロキサン溶液(A1-a)の固形分濃度は43重量%、ポリシロキサンの重量平均分子量は4,200であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基置換シランの含有比はSi原子モル比で30%であった。

合成例2：ポリシロキサン溶液(A1-b)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54.48g (0.40mol)、フェニルトリメトキシシランを99.15g (0.50mol)、(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24.64g (0.1mol)、DAAを179.5g仕込み、室温で攪拌しながら水55.8gにリン酸0.54g(仕込みモノマーに対して0.3重量%)を溶かしたリン酸水溶液を10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、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(A1-b)を得た。なお、加熱攪拌中、窒素を0.05L(リットル)/min流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計121g留出した。

- [0156] 得られたポリシロキサン溶液(A1-b)の固形分濃度は42重量%、ポリシロキサンの重量平均分子量は3,200であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基置換シランの含有比はSi原子モル比で50%であった。

合成例3：ポリシロキサン溶液(A1-c)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27.24g (0.20mol)、フェニルトリメトキシシランを138.81g (0.70mol)、(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24.64g (0.1mol)、DAAを195.89g仕込み、室温で攪拌しながら水55.8gにリン酸0.54g(仕込みモノマーに対して0.3重量%)を溶かしたリン酸水溶液を10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、そこから 3 時間加熱攪拌し（内温は 100～110℃）、ポリシロキサン溶液(A1-c)を得た。なお、加熱攪拌中、窒素を 0.05L（リットル）/min 流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計 125 g 留出した。

[0157] 得られたポリシロキサン溶液(A1-c)の固形分濃度は 41 重量%、ポリシロキサンの重量平均分子量は 3,000 であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基置換シランの含有比は Si 原子モル比で 70% であった。

合成例 4：ポリシロキサン溶液(A1-d)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 40.86 g（0.30 mol）、フェニルトリメトキシシランを 99.15 g（0.5 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）、Mシリケート 51（多摩化学工業株式会社製）を 17.63 g（0.15 mol）、PGMEA を 170.77 g 仕込み、室温で攪拌しながら水 53.55 g にリン酸 0.51 g（仕込みモノマーに対して 0.3 重量%）を溶かしたリン酸水溶液を 10 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、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(A1-d)を得た。なお、加熱攪拌中、窒素を 0.05L（リットル）/min 流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計 125 g 留出した。

[0158] 得られたポリシロキサン溶液(A1-d)の固形分濃度は 43 重量%、ポリシロキサンの重量平均分子量は 8,500 であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基置換シランの含有比は Si 原子モル比で 50% であった。

合成例 5：ポリシロキサン溶液(A1-e)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 24.52 g（0.18 mol）、フェニルトリメトキシシランを 118.98 g（0.60 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 14.78 g (0.06 mol)、Mシリケート 51（多摩化学工業株式会社製）を 42.30 g (0.36 mol)、PGMEA を 181.89 g 仕込み、室温で攪拌しながら水 62.64 g にリン酸 0.60 g（仕込みモノマーに対して 0.3 重量％）を溶かしたリン酸水溶液を 10 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、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(A1-e)を得た。なお、加熱攪拌中、窒素を 0.05 L（リットル）/min 流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計 150 g 留出した。

[0159] 得られたポリシロキサン溶液(A1-e)の固形分濃度は 44 重量％、ポリシロキサンの重量平均分子量は 11,400 であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基置換シランの含有比は Si 原子モル比で 50％であった。

合成例 6：ポリシロキサン溶液(A1-f)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 40.86 g (0.30 mol)、フェニルトリメトキシシランを 99.15 g (0.50 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 49.28 g (0.20 mol)、PGMEA を 173.02 g 仕込み、室温で攪拌しながら水 57.60 g にリン酸 0.57 g（仕込みモノマーに対して 0.3 重量％）を溶かしたリン酸水溶液を 10 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、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(A1-f)を得た。なお、加熱攪拌中、窒素を 0.05 L（リットル）/min 流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計 139 g 留出した。

[0160] 得られたポリシロキサン溶液(A1-f)の固形分濃度は 43 重量％、ポリシロ

キサンの重量平均分子量は8,000であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基置換シランの含有比はSi原子モル比で50%であった。

合成例7：ポリシロキサン溶液(A1-g)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20.43g(0.15mol)、フェニルトリメトキシシランを99.15g(0.50mol)、(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49.28g(0.20mol)、Mシリケート51(多摩化学工業株式会社製)を17.63g(0.15mol)、PGMEAを170.90g仕込み、室温で攪拌しながら水56.25gにリン酸0.56g(仕込みモノマーに対して0.3重量%)を溶かしたリン酸水溶液を10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、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(A1-g)を得た。なお、加熱攪拌中、窒素を0.05L(リットル)/min流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計139g留出した。

[0161] 得られたポリシロキサン溶液(A1-g)の固形分濃度は43重量%、ポリシロキサンの重量平均分子量は9,500であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基置換シランの含有比はSi原子モル比で50%であった。

合成例8：ポリシロキサン溶液(A1-h)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27.24g(0.20mol)、フェニルトリメトキシシランを99.15g(0.50mol)、(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73.92g(0.30mol)、PGMEAを173.02g仕込み、室温で攪拌しながら水59.40gにリン酸0.60g(仕込みモノマーに対して0.3重量%)を溶かしたリン酸水溶液を10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、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(A1-h)を得た。なお、加熱攪拌中、窒素を0.05L（リットル）/min流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計139g留出した。

- [0162] 得られたポリシロキサン溶液(A1-h)の固形分濃度は43重量%、ポリシロキサンの重量平均分子量は9,500であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基置換シランの含有比はSi原子モル比で50%であった。

合成例9：ポリシロキサン溶液(A1-i)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27.24g（0.20mol）、フェニルトリメトキシシランを99.15g（0.50mol）、（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26.64g（0.10mol）、ビニルトリメトキシシランを29.65g（0.20mol）、PGMEAを164.40g仕込み、室温で攪拌しながら水55.80gにリン酸0.54g（仕込みモノマーに対して0.3重量%）を溶かしたリン酸水溶液を10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、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(A1-i)を得た。なお、加熱攪拌中、窒素を0.05L（リットル）/min流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計139g留出した。

- [0163] 得られたポリシロキサン溶液(A1-i)の固形分濃度は43重量%、ポリシロキサンの重量平均分子量は8,800であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基置換シランの含有比はSi原子モル比で50%であった。

合成例10：ポリシロキサン溶液(A1-j)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68.10g（0.50mol）、フェニルトリメトキシシランを99.15g（0.50mol）、PGMEAを150.40g仕込み、室温で攪拌しながら水54.00gにリン酸0.50g（仕込みモノマーに対して0.3重量%）を溶かしたり

ン酸水溶液を10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、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(A1-j)を得た。なお、加熱攪拌中、窒素を0.05L(リットル)/min流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計137g留出した。

[0164] 得られたポリシロキサン溶液(A1-j)の固形分濃度は43重量%、ポリシロキサンの重量平均分子量は7,000であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基置換シランの含有比はS：原子モル比で50%であった。

合成例11：アクリル系樹脂脂溶液(A2-a)の合成

500mLのフラスコに2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)を5g、トードゾカソチオールを5g、PGMEAを180g仕込んだ。その後、メタクリル酸を40g、ベンジルメタクリレート35g、トリシクロ[5,2,1,0^{2,6}]デカソ-8-イルメタクリレート35g仕込み、室温で攪拌して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15g、ジメチルベンジルアミンを1g、p-メトキシフェノールを0.2g添加し、90℃で4時間加熱攪拌し、アクリル系樹脂脂溶液(A2-a)を得た。

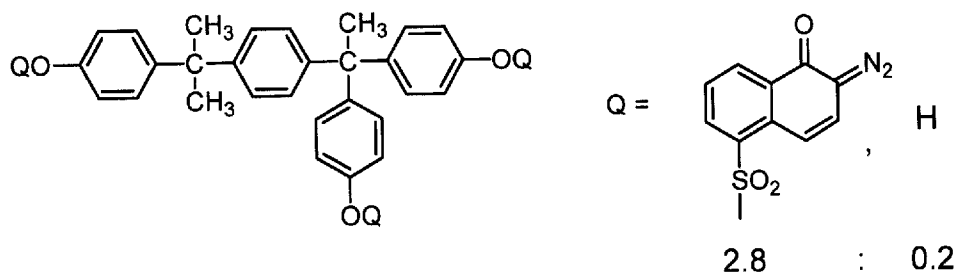
[0165] 得られたアクリル系樹脂脂溶液(A2-a)の固形分濃度は40重量%、アクリル系樹脂の重量平均分子量は12,000、酸価は91mgKOH/gであった。

合成例12：ナフトキノンジアジド化合物(B-a)の合成

乾燥窒素気流下、TPSPA(商品名、本州化学工業(株)製)21.23g(0.05mol)と5-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド37.62g(0.14mol)を1,4-ジオキサソ50gと混合させたトリエチルアミン15.58g(0.154mol)を系内が35℃以上に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、下記構造のナフトキノンジアジド化合物(B-a)を得た。

[0166] [化17]

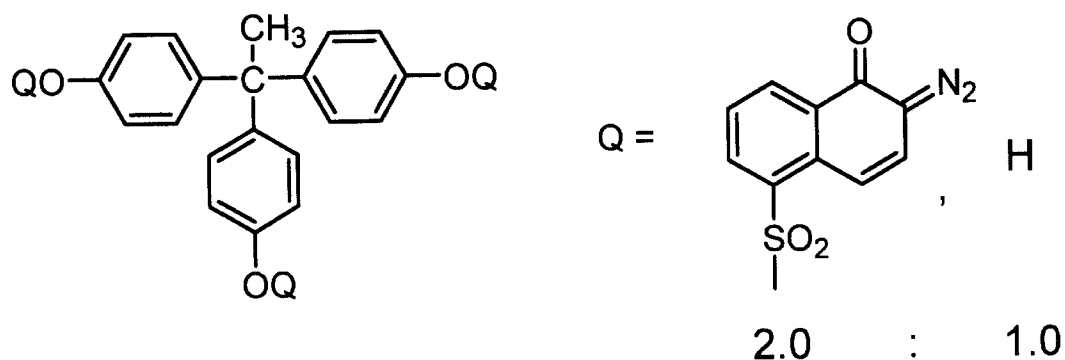


キノンジアジド化合物(a)

[0167] 合成例 1 3 : ナフトキノンジアジド化合物(B-b)の合成

乾燥窒素気流下、T r i s P-H A P (商品名、本州化学工業 (株) 製) 1 5 . 3 2 g (0 . 0 5 mol) と 5-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド 2 6 . 8 7 g (0 . 1 mol) を 1 , 4-ジオキサン 4 5 0 g に溶解させ、室温にした。ここに、1 , 4-ジオキサン 5 0 g と混合させたトリエチルアミン 1 1 . 1 3 g (0 . 1 1 mol) を系内が 3 5 ℃ 以上にならないように滴下した。滴下後 3 0 ℃ 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、下記構造のナフトキノンジアジド化合物(B-b)を得た。

[0168] [化18]



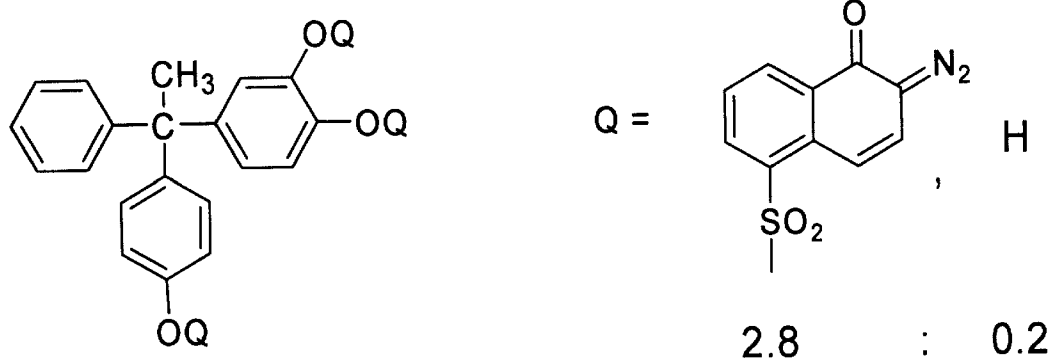
キノンジアジド化合物(b)

[0169] 合成例 1 4 : ナフトキノンジアジド化合物(B-c)の合成

乾燥窒素気流下、P h - c c - A P (商品名、本州化学工業 (株) 製) 1 5 . 3 2 g (0 . 0 5 mol) と 5-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリ

ド37.62g (0.14mol) を1,4-ジオキサン450g に溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン50g と混合させたトリエチルアミン15.58g (0.154mol) 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、下記構造のナフトキノンジアジド化合物(B-c)を得た。

[0170] [化19]

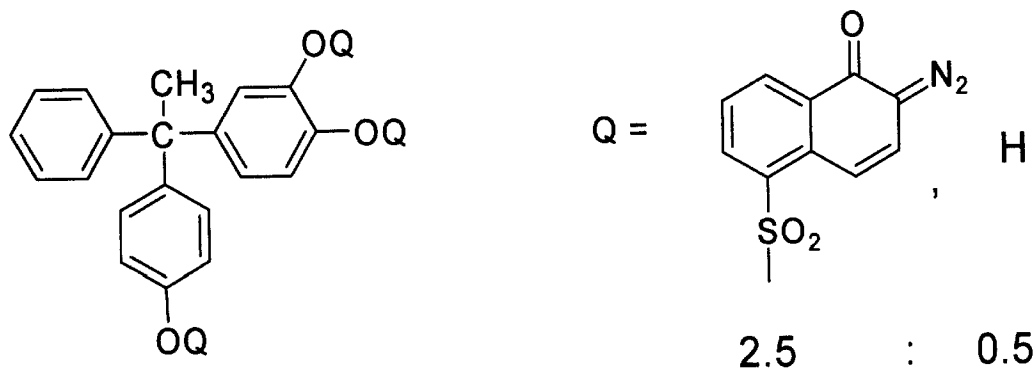


キノンジアジド化合物(c)

[0171] 合成例15：ナフトキノンジアジド化合物(B-d)の合成

5-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリドの添加量を33.59g (0.125mol) に変更する以外は合成例10と同様に、下記構造のナフトキノンジアジド化合物(B-d)を得た。

[0172] [化20]



キノンジアジド化合物(d)

[0173] (実施例 1)

合成例 1 で得られたポリシロキサン溶液(A1-a) 15.43 g、合成例 7 で得られたナフトキノンジアジド化合物(B-a) 0.59 g、溶剤として DAA 3.73 g、PGMEA 9.84 g を黄色灯下で混合、攪拌して均一溶液とした後、0.45 μm のフィルターで濾過して組成物 1 を調製した。

[0174] 組成物 1 をシリコンウェハおよび OA-10 ガラス板（日本電気硝子（株）製）、モリブデンスパッタ膜を具備するガラス基板にスピンコーター（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 90℃ で 2 分間プリベークし、膜厚 3 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（以下、PLA と略する）（キャノン（株）製 PLA-501F）を用いて、超高圧水銀灯を感度測定用のグレースケールマスクを介して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% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液である ELM-D（商品名、三菱ガス化学（株）製）で 60 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 3,000 J/m²（波長 365 nm 露光量換算）露光した。

[0175] その後、ホットプレートを用いて 110℃ で 2 分間ソフトベークし、次いでオーブン（タバイエスペック（株）製 IHP S-222）を用いて空气中 230℃ で 1 時間キュアして硬化膜を作製した。

[0176] 感光特性および硬化膜特性の評価結果を表 5 に示す。なお、感光特性および硬化膜特性の評価は以下の方法で行った。なお、下記の (4)～(8) の評価はシリコンウェハ基板を、(9) の評価は OA-10 ガラス板を、(10)～(11) の評価はモリブデンスパッタ膜付ガラス基板用いて行った。

(4) 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 1.50 で測定を行った。

(5) 現像時の未露光部の膜厚減少

現像時の未露光部の膜厚減少は以下の式に従って算出した。

[0177] 未露光部の膜厚減少＝現像前の膜厚－未露後部の現像後の膜厚

(6) 感度の算出

露光、現像後、 $10\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターンを1対1の幅に形成する露光量（以下、これを最適露光量という）を感度とした。

(7) 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た。

(8) 耐熱性

実施例1記載の方法で作製した硬化膜を基板から削りとり、アルミセルに約 10mg 入れ、熱重量測定装置（TGA-50、（株）島津製作所製）を用い、窒素雰囲気中、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 150°C まで加熱し 150°C で1時間温度保持した後、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 400°C まで昇温した。この際に重量減少が1%となる温度Td1%を測定し、比較した。Td1%が高いほど、耐熱性は良好である。

(9) 光透過率の測定

MultiSpec-1500（商品名、（株）島津製作所）を用いて、まずOA-10ガラス板のみを測定し、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OA-10ガラス板上に組成物の硬化膜を形成（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、 $3\mu\text{m}$ あたりの波長 400nm での光透過率を求め、リファレンスとの差異を硬化膜の光透過率とした。

(10) 現像密着性

モリブデンスパッタ膜付ガラス基板に、前記(1)記載の方法で作製した現像後の膜の残しパターンの基板上に残存している最小パターン寸法を現像密着性とした。微細なパターンほど、現像時に剥がれやすいため、値が小さいほど、現像密着性が良いこととなる。

(11)耐湿熱性

モリブデンスパッタ膜付ガラス基板に、前記(1)記載の方法で硬化膜を作製した後、121℃、湿度100%、気圧2.1atmのチャンバー（エスベック株式会社製、「HAST CHAMBER EHS-221MD（商品名）」）内に10時間または24時間放置する試験を行った後、モリブデンの変色度合いを評価した。また、モリブデンスパッタ膜のみのガラス基板も同時に試験を行い、試験前後の変色度合いの指標とし、以下のように判定した。

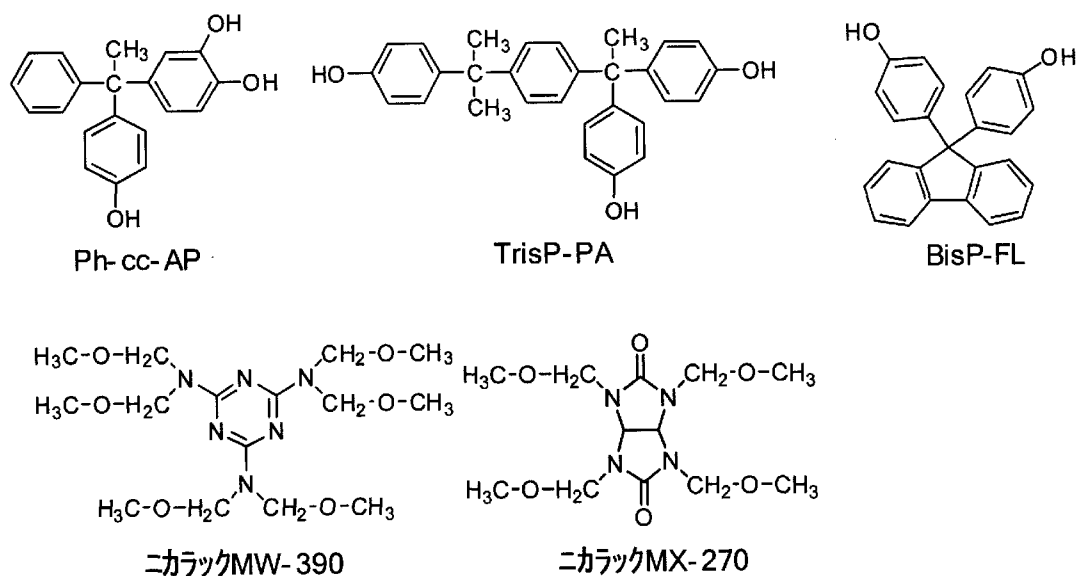
- [0178] 5：試験前後で、硬化膜下のモリブデンに変色が見られない。
- [0179] 4：試験前後で、硬化膜下のモリブデンが硬化膜に覆われていないものと比較し、1割程度の面積が変色した。
- [0180] 3：試験前後で、硬化膜下のモリブデンが硬化膜に覆われていないものと比較し、2割程度の面積が変色した。
- [0181] 2：試験前後で、硬化膜下のモリブデンが硬化膜に覆われていないものと比較し、4割程度の面積が変色した。
- [0182] 1：試験前後で、硬化膜下のモリブデンが硬化膜に覆われていないものと比較し、6割程度以上の面積が変色した。

（実施例2～40、比較例1～4）

組成物1と同様に、組成物2～35を表1～表4に記載の組成にて調製した。なお、シランカップリング剤として用いたKBM303は、信越化学工業（株）製の（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である。溶解促進剤として用いたフェノール化合物Phcc-AP、TrisP-PA、BisP-FL（いずれも本州化学工業（株）製）および、架橋剤として用いたニカラックMW-390、ニカラック-MX270（商品名、三和ケミカル（株）製）は下記に示した構造の化合物である。

[0183]

[化21]



[0184] また、架橋促進剤として用いた、CGI-MDT（商品名、チバジャパン（株）製）、WPAG-469（商品名、和光純薬工業（株）製）は4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロブタンスルホナート20%PGMEA溶液、増感剤として用いたDPA（商品名、川崎化成工業（株）製）は9,10-ジプロポキシアントラセンである。

[0185]

[表1]

【表 1】

組成	(D) ジルコニウム化合物の種類	(1)					(A) アルカリ可溶性樹脂	(C) 溶剤	(B) ナフトキノンジアド化合物	シランカップリング剤	溶解促進剤	架橋剤	架橋促進剤	増感剤
		R 1	R 2	R 3	j	k								
組成物 1	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.10g	1.51	ポリシロキサン溶液 (A1-a) 15.43g	DAA : 3.73g PGMEA : 9.84g	ナフトキノンジアド化合物 (B-a) 0.59g		CGI-MDT : 0.05g	DPA : 0.03g
組成物 2	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.10g	1.57	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 15.19g	DAA : 3.54g PGMEA : 9.84g	ナフトキノンジアド化合物 (B-c) 0.64g		CGI-MDT : 0.05g	DPA : 0.03g
組成物 3	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.09g	1.44	ポリシロキサン溶液 (A1-c) 15.29g	DAA : 3.33g PGMEA : 9.84g	ナフトキノンジアド化合物 (B-d) 0.75g		CGI-MDT : 0.05g	DPA : 0.03g
組成物 4	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.09g	1.47	ポリシロキサン溶液 (A1-d) 14.21g	DAA : 10.13g PGMEA : 3.77g	ナフトキノンジアド化合物 (B-a) 0.51g	KBM303 : 0.18g		
組成物 5	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.10g	1.51	ポリシロキサン溶液 (A1-e) 15.01g	PGMEA : 7.11g EDM : 2.28g DPM : 4.43g	ナフトキノンジアド化合物 (B-b) 0.45g	KBM303 : 0.18g		
組成物 6	ジルコニウムジブトキシベンズ (エチルアセトアセトネート)	n-ブチル基	メチル基	エトキシ基	4	2	0.06g	0.94	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 15.26g	DAA : 3.51g PGMEA : 9.84g	ナフトキノンジアド化合物 (B-c) 0.64g		CGI-MDT : 0.05g	DPA : 0.03g
組成物 7	ジルコニウムテトラプロポキシド	n-プロピル基	-	-	4	0	0.03g	0.46	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 15.50g	DAA : 3.47g PGMEA : 9.84g	ナフトキノンジアド化合物 (B-c) 0.65g			
組成物 8	ジルコニウムテトラブフェノキシド	フェニル基	-	-	4	0	0.06g	0.93	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 15.43g	DAA : 3.50g PGMEA : 9.84g	ナフトキノンジアド化合物 (B-c) 0.65g			
組成物 9	ジルコニウムテトラ(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)	-	t-ブチル基	t-ブチル基	4	4	0.10g	1.54	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 15.50g	DAA : 3.50g PGMEA : 9.84g	ナフトキノンジアド化合物 (B-c) 0.65g		CGI-MDT : 0.05g	DPA : 0.03g

[0186] [表2]

【表2】

組成	(D) ジルコニウム化合物							(1)				(A) アルカリ 可溶性樹脂	(C) 溶剤	(B) ナフトキノ ジアジド化合物	シラン カップリ ング剤	溶解促 進剤	架橋剤	架橋促進剤	増感剤
	(D) ジルコニウム化合物の 種類	R1	R2	R3	j	k	添加量	アルカリ 可溶性樹 脂100重 量部に対 する添加 量(重量 部)											
組成物10	ジルコニウムテトラメチル マロネート	-	メトキ シ基	メトキ シ基	4	4	0.10g	1.55	ポリシロキサ ン溶液 (A1-b) 15.35g	DAA : 3.50g PGMEA : 9.84g	ナフトキノンジアジ ド化合物 (B-c) 0.65g						CGI-MDT : 0.05g	DPA : 0.03g	
組成物11	ジルコニウムテトラベンゾ イルアセトネート	-	フェニ ル基	メチル 基	4	4	0.10g	1.55	ポリシロキサ ン溶液 (A1-b) 15.35g	DAA : 3.50g PGMEA : 9.84g	ナフトキノンジアジ ド化合物 (B-c) 0.65g						CGI-MDT : 0.05g	DPA : 0.03g	
組成物12	ジルコニウムモノn-ブチ ルアセトネートビス (エチルアセトアセテ ート)	n-ブチ ル基	メチル 基	エトキ シ基	4	3	0.06g	0.93	ポリシロキサ ン溶液 (A1-b) 15.35g	DAA : 3.50g PGMEA : 9.84g	ナフトキノンジアジ ド化合物 (B-c) 0.65g								
			メチル 基	メチル 基	4	3													
組成物13	アルミニウムトリシアセチ ルアセトネート	-	メチル 基	メチル 基	3	3	0.06g	0.93	ポリシロキサ ン溶液 (A1-b) 15.35g	DAA : 3.50g PGMEA : 9.84g	ナフトキノンジアジ ド化合物 (B-c) 0.65g						CGI-MDT : 0.05g	DPA : 0.03g	
組成物14	アルミニウムトリプロボキ シド	n-プロ ピル基	-	-	3	0	0.02g	0.31	ポリシロキサ ン溶液 (A1-b) 15.35g	DAA : 3.50g PGMEA : 9.84g	ナフトキノンジアジ ド化合物 (B-c) 0.65g								
組成物15	アルミニウムトリス (エチ ルアセトアセテート)	-	メチル 基	エトキ シ基	3	3	0.06g	0.93	ポリシロキサ ン溶液 (A1-b) 15.35g	DAA : 3.50g PGMEA : 9.84g	ナフトキノンジアジ ド化合物 (B-c) 0.65g								
組成物16	アルミニウムエチルアセト アセトネートジ (イソプロ ボキシド)	イソプ ロピル 基	メチル 基	エトキ シ基	3	2	0.02g	0.31	ポリシロキサ ン溶液 (A1-b) 15.35g	DAA : 3.50g PGMEA : 9.84g	ナフトキノンジアジ ド化合物 (B-c) 0.65g						CGI-MDT : 0.05g	DPA : 0.03g	
組成物17	アルミニウムオクタデシル アセトアセテートジ (イソ プロボキシド)	イソプ ロピル 基	メチル 基	オクタ デシル 基	3	1	0.06g	0.93	ポリシロキサ ン溶液 (A1-b) 15.35g	DAA : 3.50g PGMEA : 9.84g	ナフトキノンジアジ ド化合物 (B-c) 0.65g								
組成物18	アルミニウムモノアセチル アセトネートビス (エチル アセトアセテート)	-	メチル 基	メチル 基	3	3	0.06g	0.93	ポリシロキサ ン溶液 (A1-b) 15.35g	DAA : 3.50g PGMEA : 9.84g	ナフトキノンジアジ ド化合物 (B-c) 0.65g								
			メチル 基	エチル 基	3	3													

[0187]

【表3】

【表3】

組成	(D) ジルコニウム化合物	(R ¹ O) ₄ M ⁽¹⁾										(A) アルカリ可溶性樹脂	(C) 溶剤	(B) ナフトキノジニアジド化合物	シランカップリング剤	溶解促進剤	架橋剤	架橋促進剤	増感剤
		R ¹	R ²	R ³	j	k	添加量	アルカリ可溶性樹脂100重量部に対する添加量(重量部)	k	j	k								
組成物 1 9	チタンテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.03g	0.47	4	4	0.03g	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 15.35g	DAA : 4.97g PGMEA : 8.85g	ナフトキノジニアジド化合物 (B-c) 0.65g					
組成物 2 0	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.17g	1.94	4	4	0.17g	アクリル樹脂溶液 (A2-a) 21.91g (Mw=12000)	DAA : 5.94g PGMEA : 0.71g	ナフトキノジニアジド化合物 (B-a) 1.17g	KEMS03 : 0.18g		ニカラック MX-270 : 0.18g	WPAC-469 : 0.09g	DPA : 0.04g
組成物 2 1	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.13g	1.98	4	4	0.13g	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 15.60g	DAA : 1.86g PGMEA : 10.98g	ナフトキノジニアジド化合物 (B-c) 0.62g		Ph-ec-AP 0.06			
組成物 2 2	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.12g	1.83	4	4	0.12g	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 15.60g	DAA : 1.86g PGMEA : 10.98g	ナフトキノジニアジド化合物 (B-c) 0.62g		Ph-ec-AP 0.18g			
組成物 2 3	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.18g	2.84	4	4	0.18g	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 15.10g	DAA : 2.17g PGMEA : 10.98g	ナフトキノジニアジド化合物 (B-c) 0.60g		Ph-ec-AP 0.30g			
組成物 2 4	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.18g	2.93	4	4	0.18g	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 14.62g	DAA : 2.44g PGMEA : 10.98g	ナフトキノジニアジド化合物 (B-c) 0.59g		Ph-ec-AP 0.58g			
組成物 2 5	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.18g	2.84	4	4	0.18g	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 15.10g	DAA : 2.17g PGMEA : 10.98g	ナフトキノジニアジド化合物 (B-c) 0.60g		TrisP-PA 0.30g			
組成物 2 6	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.18g	2.93	4	4	0.18g	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 14.62g	DAA : 2.44g PGMEA : 10.98g	ナフトキノジニアジド化合物 (B-c) 0.59g		TrisP-PA 0.58g			
組成物 2 7	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.18g	2.93	4	4	0.18g	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 14.62g	DAA : 2.44g PGMEA : 10.98g	ナフトキノジニアジド化合物 (B-c) 0.59g		BisP-FL 0.58g		ニカラック MX-270 : 0.28g	
組成物 2 8	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.17g	2.88	4	4	0.17g	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 14.05g	DAA : 2.78g PGMEA : 10.98g	ナフトキノジニアジド化合物 (B-c) 0.56g		Ph-ec-AP 0.56g	ニカラック MW-390 : 0.28g		
組成物 2 9	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.17g	2.88	4	4	0.17g	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 14.05g	DAA : 2.78g PGMEA : 10.98g	ナフトキノジニアジド化合物 (B-c) 0.56g		Ph-ec-AP 0.56g	ニカラック MW-390 : 0.28g		
組成物 3 0	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.17g	2.61	4	4	0.17g	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 14.51g	DAA : 2.51g PGMEA : 10.98g	ナフトキノジニアジド化合物 (B-c) 0.58g		TrisP-PA 0.56g	ニカラック MW-390 : 0.06g		
組成物 3 1	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.17g	2.88	4	4	0.17g	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 14.05g	DAA : 2.78g PGMEA : 10.98g	ナフトキノジニアジド化合物 (B-c) 0.56g		TrisP-PA 0.56g	ニカラック MW-390 : 0.28g		
組成物 3 2	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.16g	2.82	4	4	0.16g	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 13.52g	DAA : 3.31g PGMEA : 10.98g	ナフトキノジニアジド化合物 (B-c) 0.54g		TrisP-PA 0.56g	ニカラック MW-390 : 0.54g		

[表4]

[表4]

組成	(D) ジルコニウム化合物の種類	(E) ジルコニウム化合物 (R ¹ O) ₄ M ⁽¹⁾						(A) アルカリ可溶性樹脂	(C) 溶剤	(B) ナフトキノンジアジド化合物	シランカップリング剤	溶解促進剤	架橋促進剤	増感剤
		R1	R2	R3	j	k	添加量							
組成物 3 3	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.20g	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 12.50g	DAA : 3.72g PGMEA : 10.98g	ナフトキノンジアジド化合物 (B-c) 0.50g		TrisP-PA 0.50g	ニカラック MW-390 : 1.06g	
組成物 3 4	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.1g	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 15.19g	DAA : 3.54g PGMEA : 9.84g	ナフトキノンジアジド化合物 (B-c) 0.64g	テトラメトキシシラン : 0.30g			DPA : 0.03g
組成物 3 5	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.09g	ポリシロキサン溶液 (A1-f) 14.21g	DAA : 10.13g PGMEA : 3.77g	ナフトキノンジアジド化合物 (B-a) 0.51g	KBM303 : 0.18g テトラメトキシシラン : 0.30g			
組成物 3 6	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.09g	ポリシロキサン溶液 (A1-e) 14.21g	DAA : 10.13g PGMEA : 3.77g	ナフトキノンジアジド化合物 (B-a) 0.51g	テトラメトキシシラン : 0.40g			
組成物 3 7	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.09g	ポリシロキサン溶液 (A1-h) 14.21g	DAA : 10.13g PGMEA : 3.77g	ナフトキノンジアジド化合物 (B-a) 0.51g	テトラメトキシシラン : 0.30g			
組成物 3 8	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.09g	ポリシロキサン溶液 (A1-h) 14.21g	DAA : 10.13g PGMEA : 3.77g	ナフトキノンジアジド化合物 (B-a) 0.51g	メチルシラン ケート 51 : 0.30g			
組成物 3 9	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.09g	ポリシロキサン溶液 (A1-i) 14.21g	DAA : 10.13g PGMEA : 3.77g	ナフトキノンジアジド化合物 (B-a) 0.51g	テトラメトキシシラン : 0.30g		CGI-MDT : 0.05g	DPA : 0.03g
組成物 4 0	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.09g	ポリシロキサン溶液 (A1-j) 14.21g	DAA : 10.13g PGMEA : 3.77g	ナフトキノンジアジド化合物 (B-a) 0.51g			CGI-MDT : 0.05g	DPA : 0.03g
組成物 4 1	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.09g	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 16.35g	DAA : 1.40g PGMEA : 10.98g	ナフトキノンジアジド化合物 (B-c) 0.65g			CGI-MDT : 0.15g	DPA : 0.08g
組成物 4 2							0g	樹脂溶液 (A2-a) 21.91g (Mw=12000)	DAA : 5.94g PGMEA : 0.71g	ナフトキノンジアジド化合物 (B-a) 1.17g			ニカラック MX-270 : 0.18g	DPA : 0.04g
組成物 4 3	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.005g	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 16.35g	DAA : 1.40g PGMEA : 10.98g	ナフトキノンジアジド化合物 (B-c) 0.65g			CGI-MDT : 0.15g	DPA : 0.08g
組成物 4 4	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	-	メチル基	メチル基	4	4	0.5g	ポリシロキサン溶液 (A1-b) 16.35g	DAA : 1.40g PGMEA : 10.98g	ナフトキノンジアジド化合物 (B-c) 0.65g			CGI-MDT : 0.15g	DPA : 0.08g

[0189] 得られた各組成物を用いて、実施例1と同様にして各組成物の評価を行う

ただし、アクリル系樹脂の評価において、現像は0.4重量%水酸化ナトリウムモノウム水溶液で60秒間シャワー現像して行った。結果を表5および表6に示す。比較例4において、キレート化合物の添加量が多すぎたため、3,000 J/m²の露光量を照射しても、解像することがなかった。

[0190] [表5]

感光特性		硬化膜特性									
組成物	露光後の膜厚減少率 (%)	0.1	3.0	340	2	2.7	2	350	98	2	耐熱性 24時間
実施例 1	組成物 1	0.1 <td>3.0<td>340<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2<td>耐熱性 10時間</td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>340<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2<td>耐熱性 10時間</td></td></td></td></td></td></td></td>	340 <td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2<td>耐熱性 10時間</td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2<td>耐熱性 10時間</td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>350<td>98<td>2<td>耐熱性 10時間</td></td></td></td></td>	2 <td>350<td>98<td>2<td>耐熱性 10時間</td></td></td></td>	350 <td>98<td>2<td>耐熱性 10時間</td></td></td>	98 <td>2<td>耐熱性 10時間</td></td>	2 <td>耐熱性 10時間</td>	耐熱性 10時間
組成物 2	組成物 2	0.08 <td>3.0<td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>348<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>348<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	320 <td>2<td>2.7<td>2<td>348<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>348<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>348<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>348<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	348 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
実施例 2	組成物 2	0.08 <td>3.0<td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	320 <td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	350 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
組成物 3	組成物 3	0.05 <td>3.0<td>300<td>2<td>2.8<td>2<td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>300<td>2<td>2.8<td>2<td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	300 <td>2<td>2.8<td>2<td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.8<td>2<td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.8 <td>2<td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	340 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
実施例 3	組成物 3	0.05 <td>3.0<td>300<td>2<td>2.8<td>2<td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>300<td>2<td>2.8<td>2<td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	300 <td>2<td>2.8<td>2<td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.8<td>2<td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.8 <td>2<td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	340 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
組成物 4	組成物 4	0.15 <td>3.0<td>280<td>2<td>2.7<td>2<td>353<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>280<td>2<td>2.7<td>2<td>353<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	280 <td>2<td>2.7<td>2<td>353<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>353<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>353<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>353<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	353 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
実施例 4	組成物 4	0.15 <td>3.0<td>280<td>2<td>2.7<td>2<td>353<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>280<td>2<td>2.7<td>2<td>353<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	280 <td>2<td>2.7<td>2<td>353<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>353<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>353<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>353<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	353 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
組成物 5	組成物 5	0.2 <td>3.0<td>240<td>2<td>2.7<td>2<td>355<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>240<td>2<td>2.7<td>2<td>355<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	240 <td>2<td>2.7<td>2<td>355<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>355<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>355<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>355<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	355 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
実施例 5	組成物 5	0.2 <td>3.0<td>240<td>2<td>2.7<td>2<td>355<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>240<td>2<td>2.7<td>2<td>355<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	240 <td>2<td>2.7<td>2<td>355<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>355<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>355<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>355<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	355 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
組成物 6	組成物 6	0.09 <td>3.0<td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	320 <td>2<td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	351 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
実施例 6	組成物 6	0.09 <td>3.0<td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	320 <td>2<td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	351 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
組成物 7	組成物 7	0.07 <td>3.0<td>340<td>2<td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>340<td>2<td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	340 <td>2<td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	351 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
実施例 7	組成物 7	0.07 <td>3.0<td>340<td>2<td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>340<td>2<td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	340 <td>2<td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	351 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
組成物 8	組成物 8	0.08 <td>3.0<td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	320 <td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	350 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
実施例 8	組成物 8	0.08 <td>3.0<td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	320 <td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	350 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
組成物 9	組成物 9	0.08 <td>3.0<td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	320 <td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	350 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
実施例 9	組成物 9	0.08 <td>3.0<td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	320 <td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	350 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
組成物 10	組成物 10	0.09 <td>3.0<td>300<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>300<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	300 <td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	350 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
実施例 10	組成物 10	0.09 <td>3.0<td>300<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>300<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	300 <td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	350 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
組成物 11	組成物 11	0.08 <td>3.0<td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	320 <td>2<td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	351 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
実施例 11	組成物 11	0.08 <td>3.0<td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	320 <td>2<td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>351<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	351 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
組成物 12	組成物 12	0.08 <td>3.0<td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>348<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>348<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	320 <td>2<td>2.7<td>2<td>348<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>348<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>348<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>348<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	348 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
実施例 12	組成物 12	0.08 <td>3.0<td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>348<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>348<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	320 <td>2<td>2.7<td>2<td>348<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>348<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>348<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>348<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	348 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
組成物 13	組成物 13	0.10 <td>3.0<td>300<td>2<td>2.7<td>2<td>349<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>300<td>2<td>2.7<td>2<td>349<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	300 <td>2<td>2.7<td>2<td>349<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>349<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>349<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>349<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	349 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
実施例 13	組成物 13	0.10 <td>3.0<td>300<td>2<td>2.7<td>2<td>349<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>300<td>2<td>2.7<td>2<td>349<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	300 <td>2<td>2.7<td>2<td>349<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>349<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>349<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>349<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	349 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
組成物 14	組成物 14	0.08 <td>3.0<td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	320 <td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	350 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
実施例 14	組成物 14	0.08 <td>3.0<td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	320 <td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	350 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
組成物 15	組成物 15	0.08 <td>3.0<td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>347<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>347<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	320 <td>2<td>2.7<td>2<td>347<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>347<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>347<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>347<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	347 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
実施例 15	組成物 15	0.08 <td>3.0<td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>347<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>347<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	320 <td>2<td>2.7<td>2<td>347<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>347<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>347<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>347<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	347 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
組成物 16	組成物 16	0.09 <td>3.0<td>300<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>300<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	300 <td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	350 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
実施例 16	組成物 16	0.09 <td>3.0<td>300<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>300<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	300 <td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	350 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
組成物 17	組成物 17	0.08 <td>3.0<td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	320 <td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	350 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
実施例 17	組成物 17	0.08 <td>3.0<td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	320 <td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	350 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
組成物 18	組成物 18	0.08 <td>3.0<td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	320 <td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	350 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
実施例 18	組成物 18	0.08 <td>3.0<td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>320<td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	320 <td>2<td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>350<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	350 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
組成物 19	組成物 19	0.07 <td>3.0<td>360<td>2<td>2.7<td>2<td>349<td>96<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>360<td>2<td>2.7<td>2<td>349<td>96<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	360 <td>2<td>2.7<td>2<td>349<td>96<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>349<td>96<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>349<td>96<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>349<td>96<td>2</td><td></td></td></td>	349 <td>96<td>2</td><td></td></td>	96 <td>2</td> <td></td>	2	
実施例 19	組成物 19	0.07 <td>3.0<td>360<td>2<td>2.7<td>2<td>349<td>96<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>360<td>2<td>2.7<td>2<td>349<td>96<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	360 <td>2<td>2.7<td>2<td>349<td>96<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>349<td>96<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>349<td>96<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>349<td>96<td>2</td><td></td></td></td>	349 <td>96<td>2</td><td></td></td>	96 <td>2</td> <td></td>	2	
組成物 20	組成物 20	0.20 <td>3.0<td>440<td>6<td>2.4<td>2<td>285<td>90<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>440<td>6<td>2.4<td>2<td>285<td>90<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	440 <td>6<td>2.4<td>2<td>285<td>90<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	6 <td>2.4<td>2<td>285<td>90<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.4 <td>2<td>285<td>90<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>285<td>90<td>2</td><td></td></td></td>	285 <td>90<td>2</td><td></td></td>	90 <td>2</td> <td></td>	2	
実施例 20	組成物 20	0.20 <td>3.0<td>440<td>6<td>2.4<td>2<td>285<td>90<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>440<td>6<td>2.4<td>2<td>285<td>90<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	440 <td>6<td>2.4<td>2<td>285<td>90<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	6 <td>2.4<td>2<td>285<td>90<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.4 <td>2<td>285<td>90<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>285<td>90<td>2</td><td></td></td></td>	285 <td>90<td>2</td><td></td></td>	90 <td>2</td> <td></td>	2	
組成物 21	組成物 21	0.10 <td>3.0<td>300<td>2<td>2.7<td>2<td>342<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>300<td>2<td>2.7<td>2<td>342<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	300 <td>2<td>2.7<td>2<td>342<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>342<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>342<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>342<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	342 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
実施例 21	組成物 21	0.10 <td>3.0<td>300<td>2<td>2.7<td>2<td>342<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>300<td>2<td>2.7<td>2<td>342<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	300 <td>2<td>2.7<td>2<td>342<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>342<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>342<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>342<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	342 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
組成物 22	組成物 22	0.12 <td>3.0<td>280<td>2<td>2.7<td>2<td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>280<td>2<td>2.7<td>2<td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	280 <td>2<td>2.7<td>2<td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	340 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	
実施例 22	組成物 22	0.12 <td>3.0<td>280<td>2<td>2.7<td>2<td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td></td>	3.0 <td>280<td>2<td>2.7<td>2<td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td></td>	280 <td>2<td>2.7<td>2<td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td></td>	2 <td>2.7<td>2<td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td></td>	2.7 <td>2<td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td></td>	2 <td>340<td>98<td>2</td><td></td></td></td>	340 <td>98<td>2</td><td></td></td>	98 <td>2</td> <td></td>	2	

【5卒】

[0191]

[表6]

【表6】

		感光特性				硬化膜特性						
		プリベーク後膜厚(μm)	現像時の未露光部の膜厚減少(μm)	感度(J/m ²)	現像後解像度(μm)	キュア後膜厚(μm)	キュア後解像度(μm)	Td1%(°C)	光透過率(%)	現像密着性(μm)	耐湿熱性10時間	耐湿熱性24時間
実施例2-3	組成物2-3	3.0	0.08	320	2	2.7	2	335	97	2	4	2
実施例2-4	組成物2-4	3.0	0.15	280	2	2.7	2	333	96	2	5	2
実施例2-5	組成物2-5	3.0	0.08	320	2	2.7	2	335	97	2	4	2
実施例2-6	組成物2-6	3.0	0.15	280	2	2.7	3	336	96	2	5	2
実施例2-7	組成物2-7	3.0	0.15	280	2	2.7	3	344	96	2	5	2
実施例2-8	組成物2-8	3.0	0.16	260	2	2.7	3	330	95	2	5	3
実施例2-9	組成物2-9	3.0	0.16	260	2	2.7	3	325	95	2	5	4
実施例3-0	組成物3-0	3.0	0.15	280	2	2.7	3	335	96	2	5	3
実施例3-1	組成物3-1	3.0	0.17	240	2	2.7	3	322	95	2	5	4
実施例3-2	組成物3-2	3.0	0.19	220	2	2.7	3	320	94	2	5	5
実施例3-3	組成物3-3	3.0	0.22	200	2	2.6	4	315	93	2	5	5
実施例3-4	組成物3-4	3.0	0.08	320	2	2.7	2	355	99	2	4	1
実施例3-5	組成物3-5	3.0	0.12	270	2	2.7	2	354	98	2	4	2
実施例3-6	組成物3-6	3.0	0.12	240	1	2.7	1	360	99	1	4	2
実施例3-7	組成物3-7	3.0	0.2	200	2	2.6	2	352	99	1	5	2
実施例3-8	組成物3-8	3.0	0.2	200	2	2.6	2	351	98	1	5	3
実施例3-9	組成物3-9	3.0	0.12	240	2	2.7	2	350	98	2	5	3
実施例4-0	組成物4-0	3.0	0.08	320	2	2.7	2	348	98	5	3	1
比較例1	組成物4-1	3.0	0.08	320	2	2.8	4	350	99	40	1	1
比較例2	組成物4-2	3.0	0.2	440	6	2.4	8	280	90	10	3	2
比較例3	組成物4-3	3.0	0.08	320	2	2.8	4	351	99	40	1	1
比較例4	組成物4-4	3.0	0	>3000	測定不能	2.8	測定不能	359	98	測定不能	5	5

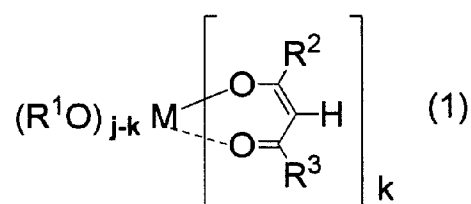
産業上の利用可能性

[0192] 本発明のポジ型感光性組成物は、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、タッチパネル用保護膜や絶縁膜、半導体素子の層間絶縁膜、固体撮像素子用平坦化膜やマイクロレンズアレイパターン、あるいは光導波路のコアやクラッド材を形成するために用いられる。

請求の範囲

[請求項1] (A) アルカリ可溶性ポリシロキサンおよび／またはアルカリ可溶性アクリル系樹脂、(B) ナフトキノンジアジド化合物、(C) 溶剤、および(D) 金属キレート化合物を含有するポジ型感光性組成物であって、(D) 金属キレート化合物が下記一般式(1)で表される構造を有し、(D) 金属キレート化合物の含有量が、(A) アルカリ可溶性ポリシロキサンおよび／またはアルカリ可溶性アクリル系樹脂100重量部に対して0.1～5重量部であるポジ型感光性組成物。

[化1]



(一般式(1)で表される金属キレート化合物において、Mは金属原子である。R¹は、同一もしくは異なってもよく、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、およびそれらの置換体を表す。R²、R³は、同一もしくは異なってもよく、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、およびそれらの置換体を表す。jは金属原子Mの原子価、kは0～jの整数を表す。)

[請求項2] 一般式(1)における金属原子Mが、チタン、ジルコニウムまたはアルミニウム金属原子のいずれか1種である請求項1に記載のポジ型感光性組成物。

[請求項3] 一般式(1)における金属原子Mがアルミニウム金属原子である請求項1または2に記載のポジ型感光性組成物。

[請求項4] 金属キレート化合物の含有量が(A) アルカリ可溶性ポリシロキサンおよび／またはアルカリ可溶性アクリル系樹脂100重量部に対して、0.1～1.5重量部である請求項3に記載のポジ型感光性組成物

。

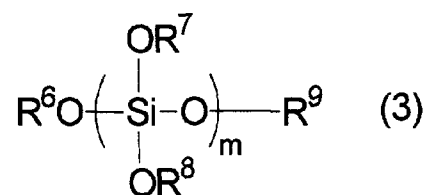
[請求項5] 一般式（１）のMがジルコニウム金属原子であって、（D）金属キレート化合物の含有量がアルカリ可溶性ポリシロキサンおよび／またはアルカリ可溶性アクリル系樹脂１００重量部に対して０．３～４重量部である請求項１または２に記載のポジ感光性組成物。

[請求項6] （A）アルカリ可溶性ポリシロキサン中にあるフェニル基の含有率がSi原子に対して５％モル以上、７０モル％以下である請求項１～５いずれかに記載のポジ感光性組成物。

[請求項7] （A）アルカリ可溶性ポリシロキサン中にあるエポキシ基かつ／またはビニル基の含有率がSi原子に対して１％モル以上、５０モル％以下であることを特徴とする請求項１～５いずれかに記載のポジ感光性組成物。

[請求項8] さらに、シランカップリング剤として、一般式（３）で表されるオルガノシランを含有する請求項１～７いずれかに記載のポジ感光性組成物。

[化2]



（一般式（３）で表されるオルガノシランにおいて、式中、 R^6 から R^9 はそれぞれ独立に水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアシル基、炭素数６～１５のアリール基のいずれかを表す。これらのアルキル基、アシル基、アリール基はいずれも無置換体、置換体のどちらでもよい。）

[請求項9] さらに、溶解促進剤を含むことを特徴とする請求項１～８いずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[請求項10] 溶解促進剤がフェノール化合物である請求項９に記載のポジ感光性組

成物。

- [請求項11] さらに、架橋剤を含む請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載のポジ感光性組成物。
- [請求項12] 架橋剤がメチロール系化合物を含む請求項 1 1 に記載のポジ感光性組成物。
- [請求項13] 請求項 1 ～ 1 2 いずれかに記載のポジ感光性組成物から形成された硬化膜であって、波長 4 0 0 n m における膜厚 3 μ m あたりの光透過率が 8 5 % 以上である硬化膜。
- [請求項14] 請求項 1 ～ 1 2 いずれかに記載のポジ感光性組成物から形成された硬化膜であって、アルカリ可溶性ポリシロキサンおよび／またはアルカリ可溶性アクリル系樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、亜鉛、コバルト、モリブデン、ランタン、バリウム、ストロンチウム、マグネシウム、カルシウム、から選ばれる 1 種以上の金属含有率が 0 . 0 0 5 ～ 1 重量部である硬化膜。
- [請求項15] 請求項 1 3 または 1 4 に記載の硬化膜を具備する素子。