

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5077237号  
(P5077237)

(45) 発行日 平成24年11月21日(2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>GO3F</b>	<b>7/075</b> (2006.01)	GO3F	7/075 511
<b>GO3F</b>	<b>7/004</b> (2006.01)	GO3F	7/004 501
<b>GO3F</b>	<b>7/022</b> (2006.01)	GO3F	7/022 601
<b>GO3F</b>	<b>7/40</b> (2006.01)	GO3F	7/40 501
<b>CO8G</b>	<b>77/14</b> (2006.01)	GO3F	7/40

請求項の数 21 (全 61 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-536340 (P2008-536340)	(73) 特許権者	000004455
(86) (22) 出願日	平成19年9月19日(2007.9.19)		日立化成工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/068143		東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02008/038550	(74) 代理人	100088155
(87) 国際公開日	平成20年4月3日(2008.4.3)		弁理士 長谷川 芳樹
審査請求日	平成22年8月25日(2010.8.25)	(74) 代理人	100128381
(31) 優先権主張番号	特願2006-258670 (P2006-258670)		弁理士 清水 義憲
(32) 優先日	平成18年9月25日(2006.9.25)	(72) 発明者	阿部 浩一
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2006-270569 (P2006-270569)	(72) 発明者	柏谷 圭
(32) 優先日	平成18年10月2日(2006.10.2)		茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2007-166791 (P2007-166791)		
(32) 優先日	平成19年6月25日(2007.6.25)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性組成物、シリカ系被膜の形成方法、シリカ系被膜、シリカ系被膜を備える装置及び部材、並びに絶縁膜用感光剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

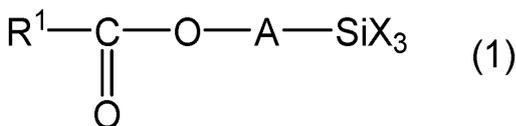
(a) 成分：下記一般式(1)で表される化合物を含むシラン化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂と、

(b) 成分：前記(a)成分が溶解する溶媒と、

(c) 成分：キノンジアジドスルホン酸化合物と1価又は多価アルコールとのエステルと、

を含有する感放射線性組成物。

【化1】



[式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数1~20の直鎖状、分枝状又は環状の脂肪族炭化水素基を示し、Aは2価の有機基を示し、Xは加水分解性基を示し、同一分子内の複数のXは同一でも異なってもよい。]

【請求項2】

前記シラン化合物が、下記一般式(2)で表される化合物をさらに含む、請求項1記載の感放射線性組成物。

【化 2】

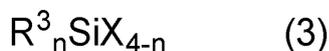


[式(2)中、 $R^2$ は有機基を示し、 $X$ は加水分解性基を示し、同一分子内の複数の $X$ は同一でも異なってもよい。]

【請求項 3】

(d)成分：下記一般式(3)で表される化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂、をさらに含有する、請求項 1 又は 2 記載の感放射線性組成物。

【化 3】



[式(3)中、 $R^3$ はB原子、N原子、Al原子、P原子、Si原子、Ge原子及びTiからなる群より選ばれる、 $X$ が結合しているSi原子に結合している原子を含む基、H原子、F原子、又は炭素数1~20の有機基を示し、 $X$ は加水分解性基を示し、 $n$ は0~2の整数を示し、同一分子内の複数の $X$ は同一でも異なってもよく、 $n$ が2のとき、同一分子内の複数の $R^3$ は同一でも異なってもよい。]

【請求項 4】

前記(b)成分が、エーテルアセテート系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、アルコール系溶媒及びケトン系溶媒からなる群より選択される少なくとも1種の溶媒を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の感放射線性組成物。

【請求項 5】

前記多価アルコールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、及びそれらの重合度2~10の重合体からなる群より選択されるアルコールである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の感放射線性組成物。

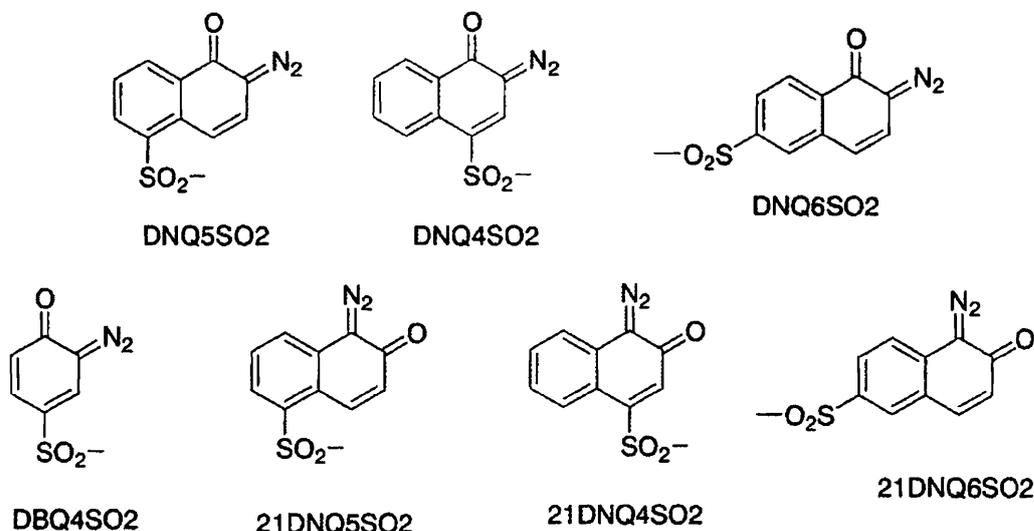
【請求項 6】

前記(c)成分が、1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルである、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の感放射線性組成物。

【請求項 7】

前記(c)成分が、下記一般式(51)で表される感放射線性官能基の中から選ばれた官能基と、炭素数3から20の、1価又は多価アルコールとのスルホン酸エステルである、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の感放射線性組成物。

【化 4】



一般式(51)

【請求項 8】

前記1価又は多価アルコールが、炭素数3から20の、グリコール化合物である、請求

10

20

30

40

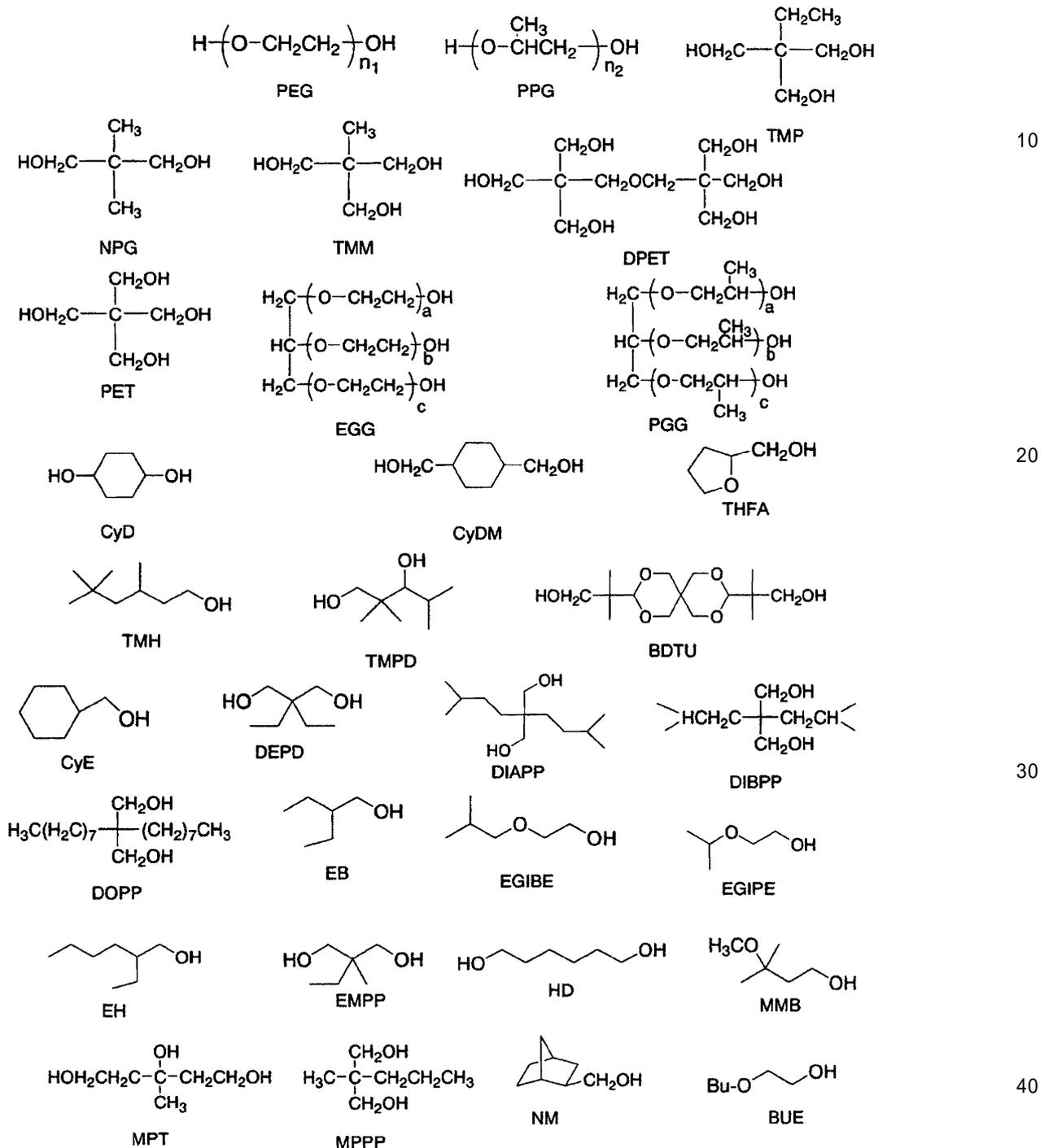
50

項 7 記載の感放射線性組成物。

【請求項 9】

前記 1 価又は多価アルコールが、下記一般式 (52) で表される化合物の中から選ばれた化合物である、請求項 7 記載の感放射線性組成物。

【化 5】



### 一般式(52)

【請求項 10】

前記 1 価又は多価アルコールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、及びそれらの重合度が 2 から 10 の重合体からなる群より選択されるアルコールである、請求項 7 記載の感放射線性組成物。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の感放射線性組成物を基板上に塗布し乾燥して塗

膜を得る塗布工程と、

前記塗膜の所定部分を露光する第1露光工程と、

前記塗膜の露光された前記所定部分を除去する除去工程と、

前記所定部分が除去された塗膜を加熱する加熱工程と、

を有する、シリカ系被膜の形成方法。

【請求項12】

前記所定部分が除去された塗膜を露光する第2露光工程を更に有する、請求項11記載のシリカ系被膜の形成方法。

【請求項13】

請求項11又は12記載の形成方法により得られるシリカ系被膜。

10

【請求項14】

基板と、該基板上に請求項11又は12記載の形成方法により形成されたシリカ系被膜と、を備える半導体装置。

【請求項15】

基板と、該基板上に請求項11又は12記載の形成方法により形成されたシリカ系被膜と、を備える画像表示装置。

【請求項16】

基板と、該基板上に請求項11又は12記載の形成方法により形成されたシリカ系被膜と、を備える電子デバイス用部材。

【請求項17】

前記感放射線性組成物を露光したときに、露光した部分が現像で除去可能な特性を有する、請求項1～10のいずれか一項に記載の感放射線性組成物。

20

【請求項18】

前記感放射線性組成物を露光したときに、露光した部分がアルカリ水溶液に溶解させることができる、請求項1～10のいずれか一項に記載の感放射線性組成物。

【請求項19】

前記感放射線性組成物を露光したときに、露光した部分と露光していない部分との間で、アルカリ水溶液に対する溶解性が異なる、請求項1～10のいずれか一項に記載の感放射線性組成物。

【請求項20】

$R^1$ がメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基又はアダマンチル基である、請求項1～10のいずれか一項に記載の感放射線性組成物。

30

【請求項21】

$R^1$ がメチル基である、請求項1～10のいずれか一項に記載の感放射線性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感放射線性組成物、シリカ系被膜の形成方法、シリカ系被膜、シリカ系被膜を備える半導体装置、画像表示装置、電子デバイス用部材及びメモリキャパシタ、並びに絶縁膜用感光剤に関する。

40

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置等の画像表示装置や半導体装置の製作においては、層間絶縁膜が用いられている。一般に層間絶縁膜は、気相からの堆積又は塗布により形成した膜に対し、フォトリソグラフィを介してエッチングすることによりパターン形成されている。そして、微細なパターンを形成する場合には、通常気相エッチングが用いられている。しかしながら、気相エッチングは装置コストが高く、かつ処理速度が遅いという問題があった。

【0003】

50

そこで、コスト低減を目的として、層間絶縁膜用感光性材料の開発が行われるようになった。特に、液晶表示装置においては、画素電極とゲート/ドレイン配線との間の絶縁及びデバイス平坦化のために用いられる層間絶縁膜に、コンタクトホールを形成する必要があるため、ポジ型の感光特性を有する層間絶縁膜用感光性材料が求められている。さらに、液晶表示装置における層間絶縁膜には、透明性が求められる。また、パタン化された膜を層間絶縁膜として残留させて使用する場合には、誘電率の小さい膜であることが望まれる。

【0004】

これらの要請に応えるために、例えば、特許文献1及び2に開示の方法が提案されている。特許文献1には、ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパタン状に照射する工程と、前記塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んでなる、層間絶縁膜の形成方法が開示されている。また、特許文献2には、シロキサン樹脂と、放射線の照射を受けて酸又は塩基を発生する化合物とを含む組成物から形成された層間絶縁膜が開示されている。

10

【0005】

ここで、「感放射線性」と「感光性」についての定義を行う。「放射線」とは、「非特許文献1」によれば、広義には「すべての電磁波及び粒子線」と記載され、光を含む。従って、本明細中では「感放射線性」と「感光性」の両方の記載があるが、前者のほうが広義であり、線源に光を用いる場合には同義である。

【特許文献1】特開2000-181069号公報

20

【特許文献2】特開2004-107562号公報

【非特許文献1】岩波書店 理化学辞典第三版 p.1262

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

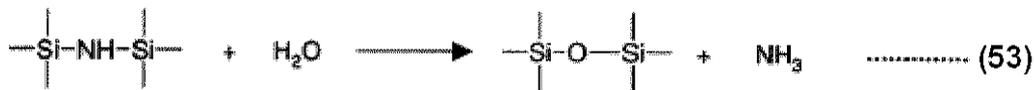
【0006】

しかしながら、特許文献1記載の膜を層間絶縁膜として用いる場合には、ポリシラザンを加水分解(下記反応式(53)で表される加水分解)して、ポリシラザン構造をポリシロキサン構造に転化させる必要がある。この際、膜中の水分が不足すると加水分解が十分に進行しないという問題があった。さらに、下記反応式(53)からも明らかであるように、ポリシラザンの加水分解においては、揮発性が高いアンモニアが発生することから、製造装置の腐食等が問題となっていた。

30

【0007】

【化1】



【0008】

また、特許文献2記載のシロキサン樹脂と、放射線の照射を受けて酸又は塩基を発生する化合物とを含む組成物から形成された層間絶縁膜は、耐熱性及び解像性が十分でないという問題があった。

40

【0009】

そこで本発明は、層間絶縁膜として用いることのできるシリカ系被膜の形成が比較的容易であり、かつ形成されるシリカ系被膜が耐熱性及び解像性に優れた感放射線性組成物及びそれを用いるシリカ系被膜の形成方法を提供することを目的とする。さらに、本発明は、当該方法により形成されるシリカ系被膜、及びそれを備える半導体装置、画像表示装置及び電子デバイス用部材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

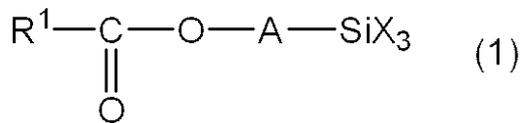
本発明は、(a)成分：下記一般式(1)で表される化合物を含むシラン化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂と、(b)成分：(a)成分が溶解する溶媒と、(

50

c) 成分：キノンジアジドスルホン酸エステルとを含有する感放射線性組成物を提供する。

【0011】

【化2】



【式(1)中、R<sup>1</sup>は有機基を示し、Aは2価の有機基を示し、Xは加水分解性基を示し、同一分子内の複数のXは同一でも異なってもよい。】

10

【0012】

かかる感放射線性組成物によれば、シロキサン樹脂を用いており、特許文献1記載の方法では必須のポリシラザン構造をポリシロキサン構造に転化させる工程を省略することができることから、比較的容易にシリカ系被膜を形成することができる。

【0013】

さらに、かかる感放射線性組成物から形成されるシリカ系被膜は、耐熱性及び解像性に優れる。本発明の感放射線性組成物から形成されるシリカ系被膜によりこのような効果を得ることができる理由は必ずしも明らかでないが、本発明者らは次のように考えている。

【0014】

すなわち、本発明の感放射線性組成物においては、耐熱性に優れるシロキサン樹脂を用いているため、形成されるシリカ系被膜も耐熱性に優れると考えられる。さらに、上記一般式(1)で表される化合物は、アルカリ水溶液への溶解性が高いアシロキシ基を有していることから、それを加水分解することにより得られるシロキサン樹脂もアルカリ水溶液への溶解性が高い。よって、シリカ系被膜を形成する際の露光後の現像時に、露光部をアルカリ水溶液により溶解させることが容易となるため、未露光部と露光部とのアルカリ水溶液に対する溶解性の差が大きくなり解像性が向上すると考えられる。

20

【0015】

本発明の感放射線性組成物においては、上記シラン化合物が、下記一般式(2)で表される化合物をさらに含むことが好ましい。これにより、かかる感放射線性組成物から形成されるシリカ系被膜の耐熱性がさらに向上する。

30

【0016】

【化3】



【式(2)中、R<sup>2</sup>は有機基を示し、Xは加水分解性基を示し、同一分子内の複数のXは同一でも異なってもよい。】

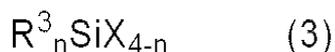
【0017】

本発明の感放射線性組成物は、(d)成分：下記一般式(3)で表される化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂、をさらに含有することが好ましい。これにより、かかる感放射線性組成物から形成されるシリカ系被膜の強度が向上する。

40

【0018】

【化4】



【式(3)中、R<sup>3</sup>はB原子、N原子、Al原子、P原子、Si原子、Ge原子及びTiからなる群より選ばれる、Xが結合しているSi原子に結合している原子を含む基、H原子、F原子、又は炭素数1~20の有機基を示し、Xは加水分解性基を示し、nは0~2の整数を示し、同一分子内の複数のXは同一でも異なってもよく、nが2のとき、同一分子内の複数のR<sup>3</sup>は同一でも異なってもよい。なお、R<sup>3</sup>として選択できる基は、加水分解縮合反応時にSi原子との結合が切れにくいものである。】

50

## 【 0 0 1 9 】

(b)成分は、エーテルアセテート系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、アルコール系溶媒及びケトン系溶媒からなる群より選択される少なくとも1種の溶媒を含むことが好ましい。これにより、かかる感放射線性組成物を基板上に塗布する際の塗布ムラやはじきを抑えることができる。

## 【 0 0 2 0 】

(c)成分は、キノンジアジドスルホン酸と1価又は多価アルコールとのエステルであることが好ましく、多価アルコールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、及びそれらの重合度2～10の重合体からなる群より選択されるアルコールであることが好ましい。これにより、かかる感放射線性組成物から形成されるシリカ系被膜の透明性が向上する。

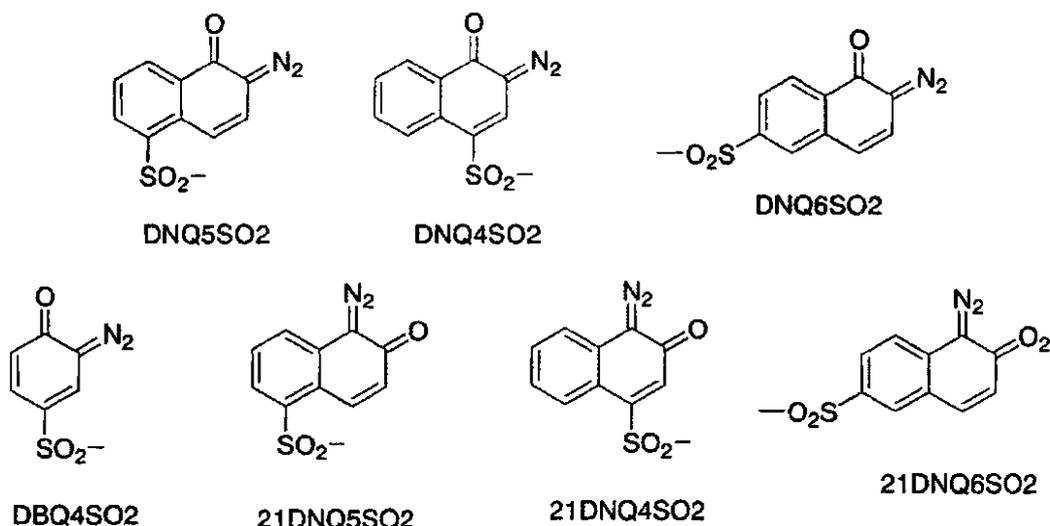
10

## 【 0 0 2 1 】

(c)成分は、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、又は下記一般式(51)で表される感放射線性官能基の中から選ばれた官能基と、炭素数3から20の、1価又は多価アルコールとのスルホン酸エステルであることも好ましい。これにより、かかる感放射線性組成物から形成されるシリカ系被膜の解像性がより向上する。

## 【 0 0 2 2 】

## 【化5】



20

30

## 一般式(51)

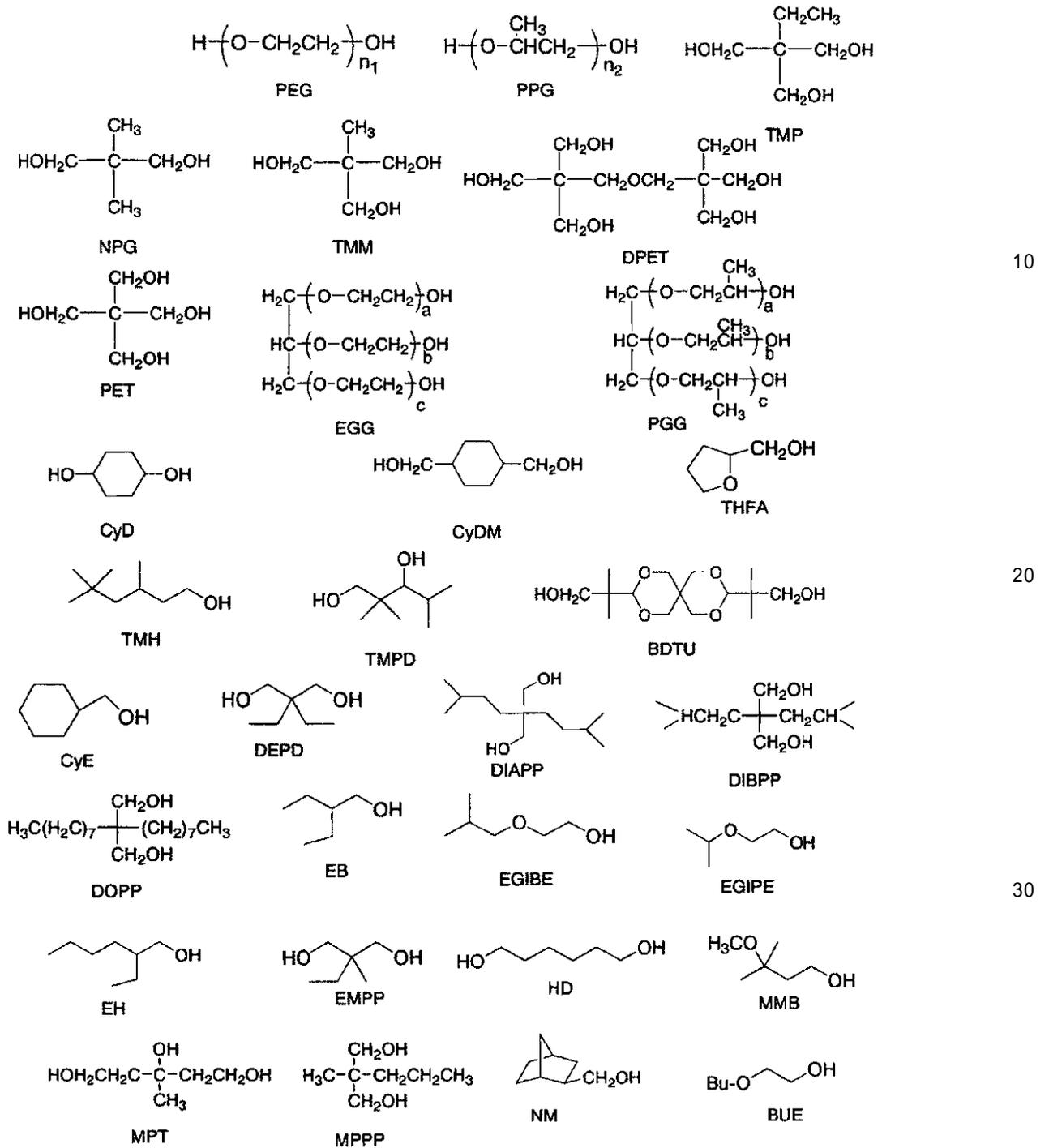
## 【 0 0 2 3 】

1価又は多価アルコールは、炭素数3から20の、グリコール化合物、下記一般式(52)で表される化合物の中から選ばれた化合物であることが好ましい。あるいは、1価又は多価アルコールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、及びそれらの重合度が2から10の重合体からなる群より選択されるアルコールであってもよい。これにより、かかる感放射線性組成物から形成されるシリカ系被膜の解像性がさらに向上する。

40

## 【 0 0 2 4 】

## 【化6】



## 一般式(52)

## 【0025】

また、本発明は、次の[12]～[16]の感放射線性組成物を提供する。

[12] キノンジアジドスルホン酸エステル化合物と、シロキサン化合物と、溶剤と、を含有しており、キノンジアジドスルホン酸エステル化合物が、上記一般式(51)で表される感放射線性官能基の中から選ばれた官能基と、炭素数3から20の、1価又は多価アルコールとのスルホン酸エステルであり、溶剤以外の成分のうち、シロキサン化合物の含有率が50質量%以上である、感放射線性組成物。

[13] 上記1価又は多価アルコールが、炭素数3から20の、グリコール化合物である、[12]記載の感放射線性組成物。

[14] 上記1価又は多価アルコールが、上記一般式(52)で表される化合物の中か

10

20

30

40

50

ら選ばれた化合物である、[ 1 2 ] 記載の感放射線性組成物。

[ 1 5 ] 上記多価アルコールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、及びそれらの重合度が 2 から 1 0 の重合体からなる群より選ばれるアルコールである、[ 1 2 ] 記載の感放射線性組成物。

[ 1 6 ] 上記シロキサン化合物が、下記一般式 ( 2 1 ) で表されるシラン化合物、及びその加水分解物の縮合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む [ 1 2 ] 記載の感放射線性組成物。



[ 式 ( 2 1 ) 中、 $R^5$  は炭素数が 1 から 1 0 である非加水分解性の有機基、 $Y$  は加水分解性基、 $x$  は 1 から 4 の整数である。 ]

10

【 0 0 2 6 】

本発明は、上述の感放射線性組成物を基板上に塗布し乾燥して塗膜を得る塗布工程と、塗膜の所定部分を露光する第 1 露光工程と、塗膜の露光された所定部分を除去する除去工程と、所定部分が除去された塗膜を加熱する加熱工程とを有するシリカ系被膜の形成方法を提供する。このような形成方法によれば、上述の感放射線性組成物を用いているため、耐熱性及び解像性に優れるシリカ系被膜を得ることができる。

【 0 0 2 7 】

また、本発明は、上述の感放射線性組成物を基板上に塗布し乾燥して塗膜を得る塗布工程と、塗膜の所定部分を露光する第 1 露光工程と、塗膜の露光された所定部分を除去する除去工程と、所定部分が除去された塗膜を露光する第 2 露光工程と、所定部分が除去された塗膜を加熱する加熱工程とを有するシリカ系被膜の形成方法を提供する。このような形成方法によれば、上述の感放射線性組成物を用いているため、耐熱性及び解像性に優れるシリカ系被膜を得ることができる。さらに、可視光領域に光学吸収を有する ( c ) 成分が第 2 露光工程で分解され、可視光領域における光学吸収が十分に小さい化合物が生成する。よって、得られるシリカ系被膜の透明性が向上する。

20

【 0 0 2 8 】

本発明のシリカ系被膜は、上述のシリカ系被膜の形成方法により得られる。このシリカ系被膜は、上述の感放射線性組成物を用いているため、耐熱性及び解像性に優れる。

【 0 0 2 9 】

本発明は、基板と、該基板上に上述の形成方法により形成されたシリカ系被膜とを備える、半導体装置、画像表示装置及び電子デバイス用部材を提供する。これらの半導体装置、画像表示装置及び電子デバイス用部材は、上述の感放射線性組成物から形成されるシリカ系被膜を層間絶縁膜として備えているため、優れた効果を発揮する。

30

【 0 0 3 0 】

また、本発明は、次の [ 2 3 ] ~ [ 3 1 ] の画像表示装置、[ 3 2 ]、[ 3 3 ] の半導体装置、[ 3 4 ] ~ [ 3 6 ] のメモリキャパシタ、及び [ 3 7 ]、[ 3 8 ] の絶縁膜用感光剤を提供する。

[ 2 3 ] ゲート絶縁膜を有する T F T と、層間絶縁膜と、パッシベーション膜とを有する画像表示装置であって、ゲート絶縁膜、層間絶縁膜及びパッシベーション膜のうち少なくとも 1 つが、感放射線性組成物を塗布して被膜を形成し、被膜にパターンマスクを介して露光、現像を行って、露光部分の被膜を除去し、その後、残存被膜を加熱処理して得られるシリカ系被膜 (有機絶縁膜) であり、感放射線性組成物は、キノンジアジドスルホン酸エステル化合物と、シロキサン化合物と、溶剤とを含有しており、キノンジアジドスルホン酸エステル化合物は、上記一般式 ( 5 1 ) で表される感放射線性官能基の中から選ばれた官能基と、炭素数 3 から 2 0 の、1 価又は多価アルコールとのスルホン酸エステルであり、溶剤以外の成分のうち、シロキサン化合物の含有率が 5 0 質量 % 以上である、画像表示装置。

40

[ 2 4 ] 層間絶縁膜が上記シリカ系被膜である、[ 2 3 ] 記載の画像表示装置。

[ 2 5 ] パッシベーション膜が上記有機絶縁膜である、[ 2 3 ] 記載の画像表示装置。

[ 2 6 ] 画像表示装置が液晶表示装置である、[ 2 3 ] 記載の画像表示装置。

50

[ 2 7 ] 画像表示装置が有機 E L 表示装置である、[ 2 3 ] 記載の画像表示装置。

[ 2 8 ] ゲート絶縁膜を有する T F T と、層間絶縁膜と、パッシベーション膜とを有する画像表示装置であって、ゲート絶縁膜、層間絶縁膜及びパッシベーション膜のうち少なくとも 1 つが、重量比で 3 5 % 以上且つモル比で 2 8 % 以上のシリコン元素と、硫黄元素とを含むシリカ系被膜である、画像表示装置。

[ 2 9 ] シリカ系被膜が 1 0 0 p p m 以上の硫黄元素を含む、[ 2 8 ] 記載の画像表示装置。

[ 3 0 ] 画像表示装置が液晶表示装置である、[ 2 9 ] 記載の画像表示装置。

[ 3 1 ] 画像表示装置が有機 E L 表示装置である、[ 2 9 ] 記載の画像表示装置。

[ 3 2 ] シリコン基板及び該シリコン基板上に形成されたシリカ系被膜を備える半導体装置であって、シリカ系被膜が、キノンジアジドスルホン酸エステル化合物と、シロキサン化合物と、溶剤とを含有する感放射線性組成物を塗布して被膜を形成し、被膜にパタンマスクを介して露光、現像を行って、露光部分の被膜を除去し、その後、残存被膜を加熱処理して得られるシリカ系被膜であり、キノンジアジドスルホン酸エステル化合物が、上記一般式(51)で表される感放射線性官能基の中から選ばれた官能基と、炭素数 3 から 2 0 の、1 価又は多価アルコールとのスルホン酸エステルであり、溶剤以外の成分のうち、シロキサン化合物の含有率が 5 0 質量% 以上である、半導体装置。

10

[ 3 3 ] シリコン基板と、該シリコン基板上に形成されたシリカ系被膜を備える半導体装置であって、シリカ系被膜が、重量比で 3 5 % 以上且つモル比で 2 8 % 以上のシリコン元素と、硫黄元素とを含む、半導体装置。

20

[ 3 4 ] メモリキャパシタセルの一部を構成する拡散領域を有するシリコン基板と、該シリコン基板の前記拡散領域側に設けられた対向電極と、該対向電極とシリコン基板との間にシリコン基板側から積層された第 1 の層間絶縁膜及び第 2 の層間絶縁膜と、を備えるメモリキャパシタであって、第 1 の層間絶縁膜又は第 2 の層間絶縁膜が、キノンジアジドスルホン酸エステル化合物と、シロキサン化合物と、溶剤とを含有する感放射線性組成物を塗布して被膜を形成し、被膜にパタンマスクを介して露光、現像を行って、露光部分の被膜を除去し、その後、残存被膜を加熱処理して得られるシリカ系被膜であり、キノンジアジドスルホン酸エステル化合物が、上記一般式(51)で表される感放射線性官能基の中から選ばれた官能基と、炭素数 3 から 2 0 の、1 価又は多価アルコールとのスルホン酸エステルであり、溶剤以外の成分のうち、シロキサン化合物の含有率が 5 0 質量% 以上である、メモリキャパシタ。

30

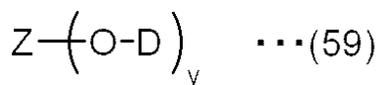
[ 3 5 ] メモリキャパシタセルの一部を構成する拡散領域を有するシリコン基板と、該シリコン基板の前記拡散領域側に設けられた対向電極と、該対向電極とシリコン基板との間にシリコン基板側から積層された第 1 の層間絶縁膜及び第 2 の層間絶縁膜と、を備えるメモリキャパシタであって、第 1 の層間絶縁膜又は第 2 の層間絶縁膜が、重量比で 3 5 % 以上且つモル比で 2 8 % 以上のシリコン元素と、硫黄元素とを含むシリカ系被膜である、メモリキャパシタ。

[ 3 6 ] シリカ系被膜が 1 0 0 p p m 以上の硫黄元素を含む、[ 3 5 ] 記載のメモリキャパシタ。

[ 3 7 ] 下記一般式(59)で表される絶縁膜用感光剤。

40

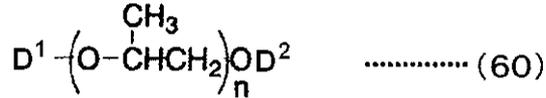
【化 7】



[ 式(59)中、Z は置換基を有していてもよい直鎖又は分岐の炭素数 3 から 2 0 のアルキル基であり、y は 1 から 1 0 の整数であり、D は上記一般式(51)中の官能基のうちのいずれかを表す。]

[ 3 8 ] 下記一般式(60)で表される絶縁膜用感光剤。

【化 8】



〔式(60)中、D<sup>1</sup>は、上記一般式(51)中の官能基のうちのいずれかを表し、D<sup>2</sup>は、上記一般式(51)中の官能基、水素原子、及び置換基を有していてもよい直鎖又は分岐の炭素数1から20のアルキル基、のいずれかを表し、nは1から6の整数である。〕

【発明の効果】

10

【0031】

本発明は、層間絶縁膜として用いることのできるシリカ系被膜の形成が比較的容易であり、かつ形成されるシリカ系被膜が耐熱性、クラック耐性、解像性、絶縁特性、低誘電性及び場合により透明性に優れた感放射線性組成物、並びに、それを用いるシリカ系被膜の形成方法を提供する。さらに、本発明は、当該方法により形成されるシリカ系被膜、及びそれを備える半導体装置、画像表示装置(平面表示装置)及び電子デバイス用部材及びメモリキャパシタ、並びに絶縁膜用感光剤を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】電子部品の一実施形態を示す模式断面図である。

20

【図2】画像表示装置が備えるアクティブマトリクス基板の一実施形態を示す平面図である。

【図3】図2のアクティブマトリクス基板におけるIII-III'断面図である。

【図4】一実施形態に係る液晶表示装置の1画素部分の構成を示す平面図である。

【図5】図4の液晶表示装置におけるV-V'断面図である。

【図6】有機EL表示装置の一実施形態を示す断面図である。

【図7】感放射線性組成物(A1)~(A17)の組成及び評価結果を示す表である。

【図8】感放射線性組成物(A18)~(A40)の組成及び評価結果を示す表である。

【図9】感放射線性組成物(A41)~(A53)の組成及び評価結果を示す表である。

【図10】TEPG-DmのFT-IRスペクトルである。

30

【図11】TPG-DmのFT-IRスペクトルである。

【図12】DPG-DmのFT-IRスペクトルである。

【図13】TEPG-Dmの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。【図14】TPG-Dmの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。【図15】TEPG-Dmの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。【図16】DPGの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

【符号の説明】

【0033】

1...シリコンウェハ、1A, 1B...拡散領域、2A...フィールド酸化膜、2B...ゲート絶縁膜、3...ゲート電極、4A, 4B...側壁酸化膜、5...第1の層間絶縁膜、7...第2の層間絶縁膜、5A、7A...コンタクトホール、6...ビット線、8A...蓄積電極、8B...キャパシタ絶縁膜、8C...対向電極、10...メモリセルキャパシタ、21...画素電極、22...ゲート配線、23...ソース配線、24, 50...TFE、25...接続電極、26...コンタクトホール、31...透明絶縁性基板、32...ゲート電極、36a...ソース電極、36b...ドレイン電極、37a, 37b...透明導電膜、38a、38b...金属層、39...層間絶縁膜。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパー

50

ミエーションクロマトグラフィー（以下、「GPC」という。）により測定され、かつ標準ポリスチレンの検量線を使用して換算されたものである。

【0035】

重量平均分子量（Mw）は、例えば、以下の条件で、GPCを用いて測定することができる。

（条件）

試料： 10 μL

標準ポリスチレン： 東ソー株式会社製標準ポリスチレン（分子量；190000、17900、9100、2980、578、474、370、266）

検出器： 株式会社日立製作所製RI-モニター、商品名「L-3000」

インテグレーター： 株式会社日立製作所製GPCインテグレーター、商品名「D-2200」

ポンプ： 株式会社日立製作所製、商品名「L-6000」

デガス装置： 昭和電工株式会社製、商品名「Shodex DEGAS」

カラム： 日立化成工業株式会社製、商品名「GL-R440」、「GL-R430」、「GL-R420」をこの順番で連結して使用

溶離液： テトラヒドロフラン（THF）

測定温度： 23

流速： 1.75 mL / 分

測定時間： 45分

【0036】

（感放射線性組成物）

本発明の感放射線性組成物は、（a）成分、（b）成分及び（c）成分を含有する。また、かかる感放射線性組成物は、場合により（d）成分を含有してもよい。以下、各成分について説明する。なお、（a）成分及び（c）成分は単独の状態では固体である場合と液体である場合があり得るが、以下の説明ではこれらの成分が単独で液体の場合でも、固形分と称する。

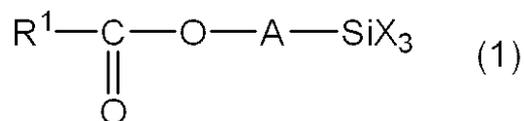
【0037】

<（a）成分>

（a）成分は、下記一般式（1）で表される化合物を含むシラン化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂である。

【0038】

【化9】



[式（1）中、R<sup>1</sup>は有機基を示し、Aは2価の有機基を示し、Xは加水分解性基を示す。なお、各Xは同一でも異なってもよい。]

【0039】

R<sup>1</sup>で示される有機基としては、例えば、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基が挙げられる。これらの中で、炭素数1～20の直鎖状、分枝状又は環状の脂肪族炭化水素基が好ましい。炭素数1～20の直鎖状の脂肪族炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基等の基が挙げられる。分枝状の脂肪族炭化水素基の具体例としては、イソプロピル基、イソブチル基等の基が挙げられる。また、環状の脂肪族炭化水素基の具体例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチレン基、ノルボルニル基、アダマンチル基等の基が挙げられる。これらの中で、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～5の直鎖状の炭化水素基がより好ましく、原料入手容易性の観点からメチル基が特に好ましい。

【0040】

Aで示される2価の有機基としては、例えば、2価の芳香族炭化水素基及び2価の脂肪族炭化水素基が挙げられる。これらの中で、原料入手容易性等の観点から、炭素数1～20の直鎖状、分枝状又は環状の2価の炭化水素基が好ましい。

【0041】

炭素数1～20の直鎖状の2価の炭化水素基の好ましい具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基等の基が挙げられる。炭素数1～20の分枝状の2価の炭化水素基の好ましい具体例としては、イソプロピレン基、イソブチレン基等の基が挙げられる。炭素数1～20の環状の2価の炭化水素基の好ましい具体例としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、ノルボルナン骨格を有する基、アダマンタン骨格を有する基等の基が挙げられる。これらの中で、メチレン基、エチレン基、プロピレン基のような炭素数1～7の直鎖状の2価の炭化水素基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基のような炭素数3～7の環状の2価の炭化水素基、ノルボルナン骨格を有する環状の2価の炭化水素基が特に好ましい。

10

【0042】

Xで示される加水分解性基としては、例えば、アルコキシ基、ハロゲン原子、アセトキシ基、イソシアネート基及びヒドロキシル基が挙げられる。これらの中で、感放射線性組成物自体の液状安定性や塗布特性等の観点からアルコキシ基が好ましい。なお、後述する一般式(2)及び(3)でそれぞれ表される化合物についてもXで示される加水分解性基としては、一般式(1)で表される化合物におけるXと同様な基が具体例として挙げられる。

20

【0043】

また、上記シラン化合物は、下記一般式(2)で表される化合物をさらに含むことが好ましい。これにより、得られるシリカ系被膜の耐熱性がさらに向上する。

【0044】

【化10】



[式(2)中、 $R^2$ は有機基を示し、Xは加水分解性基を示す。なお、各Xは同一でも異なってもよい。]

【0045】

$R^2$ で示される有機基としては、例えば、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基が挙げられる。脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～20の直鎖状、分枝状又は環状の脂肪族炭化水素基が好ましい。炭素数1～20の直鎖状の脂肪族炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基等の基が挙げられる。分枝状の脂肪族炭化水素基の具体例としては、イソプロピル基、イソブチル基等の基が挙げられる。また、環状の脂肪族炭化水素基の具体例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチレン基、ノルボルニル基、アダマンチル基等の基が挙げられる。これらの中で、熱的安定性及び原料入手容易性の観点から、メチル基、エチル基、プロピル基、ノルボルニル基及びアダマンチル基がより好ましい。

30

【0046】

また、芳香族炭化水素基としては、炭素数6～20であるものが好ましい。その具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、ピレニル基等の基が挙げられる。これらの中で、熱的安定性及び原料入手容易性の観点から、フェニル基及びナフチル基がより好ましい。

40

【0047】

なお、上記シラン化合物が上記一般式(2)で表される化合物を含む場合のその含有割合は、上記シラン化合物全体に対して、10～90質量%であることが好ましく、30～80質量%であることがより好ましい。

【0048】

さらに、上記シラン化合物は、上述の一般式(1)及び(2)でそれぞれ表される化合

50

物以外のシラン化合物を含んでいてもよい。このようなシラン化合物としては、例えば後述する一般式(3)で表され、 $n$ が0又は2である化合物が挙げられる。なお、上記シラン化合物が、一般式(1)及び(2)でそれぞれ表される化合物以外のシラン化合物の含有割合は、上記シラン化合物全体に対して、例えば0～50質量%とすることができる。

【0049】

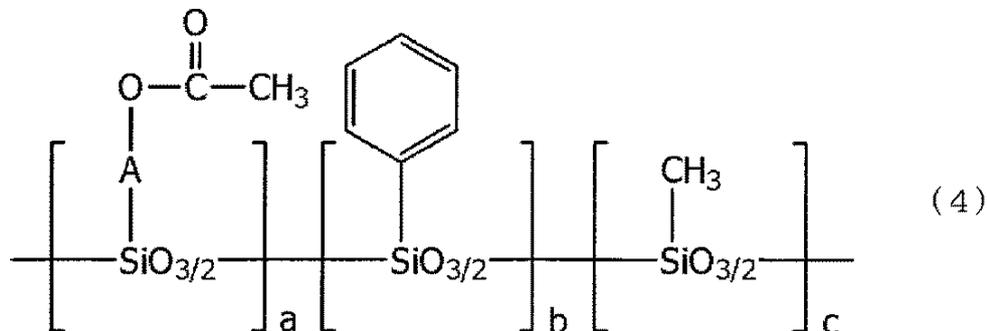
上記シラン化合物を加水分解縮合する際には、一般式(1)で表される化合物について、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。同様に、一般式(2)で表される化合物について、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0050】

上述の一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物とを含むシラン化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂(シルセスキオキサン)の構造の具体例を下記一般式(4)に示す。なお、この具体例は、1種の一般式(1)で表される化合物( $R^1$ はメチル基)と、2種の一般式(2)で表される化合物( $R^2$ はそれぞれフェニル基とメチル基)とを加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂の構造である。また、簡略化のため構造を平面的に示したが、当業者には理解されるように、実際のシロキサン樹脂は3次元網目構造を有する。さらに、添え字の“3/2”は、1個のSi原子に対して3/2個の割合でO原子が結合していることを示す。

【0051】

【化11】



【0052】

ここで、式(4)中、Aは2価の有機基を示し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ は、それぞれ各部位に対応する原料のモル比(モル%)を示し、 $a$ は1～99、 $b$ は1～99、 $c$ は1～99である。ただし、 $a$ 、 $b$ 及び $c$ の合計は100である。

【0053】

上述のシラン化合物の加水分解縮合は、例えば、次のような条件で行うことができる。

【0054】

まず、加水分解縮合の際に用いる水の量は、一般式(1)で表される化合物1モル当たり0.01～1000モルであることが好ましく、0.05～100モルであることがより好ましい。この水の量が0.01モル未満では加水分解縮合反応が十分に進行しない傾向にあり、水の量が1000モルを超えると加水分解中又は縮合中にゲル化物を生じる傾向にある。

【0055】

また、加水分解縮合の際には、触媒を使用してもよい。触媒としては、例えば、酸触媒、アルカリ触媒、金属キレート化合物を用いることができる。これらの中で、一般式(1)で表される化合物におけるアシロキシ基の加水分解を防止する観点から、酸触媒が好ましい。

【0056】

10

20

30

40

50

酸触媒としては、例えば、有機酸及び無機酸が挙げられる。有機酸としては、例えば、蟻酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、マロン酸、コハク酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、クエン酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、酪酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、ベンゼンスルホン酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロエタンスルホン酸等が挙げられる。無機酸としては、例えば、塩酸、磷酸、硝酸、ホウ酸、硫酸、フッ酸等が挙げられる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0057】

このような触媒の使用量は、一般式(1)で表される化合物1モルに対して0.0001~1モルの範囲であることが好ましい。この使用量が0.0001モル未満では実質的に反応が進行しない傾向にあり、1モルを超えると加水分解縮合時にゲル化が促進される傾向にある。

【0058】

なお、加水分解縮合において上述の触媒を用いたときには、得られる感放射線性組成物の安定性が悪化する可能性や、触媒を含むことにより他の材料への腐食等の影響が懸念される可能性がある。これらのような悪影響は、例えば、加水分解縮合後に、触媒を感放射線性組成物から取り除いたり、触媒を他の化合物と反応させて触媒としての機能を失活させたりすることにより解消することができる。これらの操作を実施するための方法としては、従来公知の方法を用いることができる。触媒を取り除く方法としては、例えば、蒸留法やイオンクロマトグラム法等が挙げられる。また、触媒を他の化合物と反応させて触媒としての機能を失活させる方法としては、例えば、触媒が酸触媒の場合、塩基を添加して酸塩基反応により中和する方法が挙げられる。

【0059】

また、かかる加水分解縮合の際にはアルコールが副生する。このアルコールは、プロトン性溶媒であり、感放射線性組成物の物性に悪影響を与えるおそれがあることから、エバポレータ等を用いて除去することが好ましい。

【0060】

このようにして得られるシロキサン樹脂は、溶媒への溶解、成形性等の観点から、重量平均分子量が、500~1000000であることが好ましく、500~500000であるとより好ましく、500~100000であることが更に好ましく、500~50000であることが特に好ましい。この重量平均分子量が500未満ではシリカ系被膜の成膜性が劣る傾向にあり、この重量平均分子量が100000を超えると、溶媒との相溶性が低下する傾向にある。

【0061】

上述の(a)成分の配合割合は、溶媒への溶解性、膜厚、成形性、溶液の安定性等の観点から、感放射線性組成物の固形分全体に対して、5~50質量%であることが好ましく、7~40質量%であるとより好ましく、10~40質量%であることが更に好ましく、15~35質量%であることが特に好ましい。この配合割合が5質量%未満ではシリカ系被膜の成膜性が劣る傾向にあり、50質量%を超えると、溶液の安定性が低下する傾向にある。

【0062】

本発明の感放射線性組成物は、上述の(a)成分を含有するため、形成されるシリカ系被膜が耐熱性及び解像性に優れる。さらに、かかる感放射線性組成物において、上述の(a)成分が柔軟性に優れるため、形成されるシリカ系被膜を加熱処理する際のクラックの発生が防止されることから、クラック耐性に優れる。さらにまた、形成されるシリカ系被膜がクラック耐性に優れることから、本発明の感放射線性組成物を用いることにより、シリカ系被膜の厚膜化が可能となる。

【0063】

10

20

30

40

50

## &lt; ( b ) 成分 &gt;

( b ) 成分は、( a ) 成分が溶解する溶媒であり、好ましくは( a ) 成分及び( b ) 成分を共に良好に溶解し、均一平坦な塗布膜を形成することが可能な溶媒である。また、保存中に、感放射線性組成物の感光特性や物性が経時的に変化せず、固形分析出が起こらず、保存安定性に優れる溶剤が望ましい。その具体例としては、非プロトン性溶媒及びプロトン性溶媒が挙げられる。これらは1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【 0 0 6 4 】

非プロトン性溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル - n - プロピルケトン、メチル - i s o - プロピルケトン、メチル - n - ブチルケトン、メチル - i s o - ブチルケトン、メチル - n - ペンチルケトン、メチル - n - ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジ - i s o - ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルシクロヘキサノン、2 , 4 - ペンタンジオン、アセトニルアセトン、 $\gamma$  - ブチロラクトン、 $\gamma$  - バレロラクトン等のケトン系溶媒；ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルジ - n - プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジ - n - プロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルモノ - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールメチルモノ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルモノ - n - ヘキシルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールメチルモノ - n - ブチルエーテル、トリエチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、トリエチレングリコールメチルモノ - n - ヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラエチレングリコールメチルモノ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、テトラエチレングリコールメチルモノ - n - ヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ - n - プロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルモノ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルモノ - n - ヘキシルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルモノ - n - ブチルエーテル、トリプロピレングリコールジ - n - ブチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルモノ - n - ヘキシルエーテル、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールジエチルエーテル、テトラジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、テトラプロピレングリコールメチルモノ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ - n - ブチルエーテル、テトラプロピレングリコールメチルモノ - n - ヘキシルエーテル、テトラプロピレングリコールジ - n - ブチルエーテル等のエーテル系溶媒；酢酸メチル、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、酢酸 s e c - ブチル、酢酸 n - ペンチル、酢酸 s e c - ペンチル、酢酸 3 - メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸 2 - エチルブチル、酢酸 2 - エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモ

10

20

30

40

50

ノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 n - ブチル、プロピオン酸イソアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ - n - ブチル等のエステル系溶媒；エチレングリコールメチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール - n - ブチルエーテルアセテート、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、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールエチルエーテルアセテート等のエーテルアセテート系溶媒；アセトニトリル、N - メチルピロリジノン、N - エチルピロリジノン、N - プロピルピロリジノン、N - ブチルピロリジノン、N - ヘキシルピロリジノン、N - シクロヘキシルピロリジノン、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルスルホキシド、トルエン、キシレンが挙げられる。これらの中で、形成されるシリカ系被膜の厚膜化が可能となり、かつ感放射線性組成物の溶液安定性が向上する観点から、エーテル系溶媒、エーテルアセテート系溶媒及びケトン系溶媒が好ましい。これらの中でも塗布ムラやはじきを抑える観点から、エーテルアセテート系溶媒が最も好ましく、エーテル系溶媒が次に好ましく、ケトン系溶媒がその次に好ましい。これらは1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

10

20

## 【0065】

プロトン性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、イソブタノール、sec - ブタノール、tert - ブタノール、n - ペンタノール、イソペンタノール、2 - メチルブタノール、sec - ペンタノール、tert - ペンタノール、3 - メトキシブタノール、n - ヘキサノール、2 - メチルペンタノール、sec - ヘキサノール、2 - エチルブタノール、sec - ヘプタノール、n - オクタノール、2 - エチルヘキサノール、sec - オクタノール、n - ノニルアルコール、n - デカノール、sec - ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec - テトラデシルアルコール、sec - ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等のアルコール系溶媒；エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、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モノ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチ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メチルエーテル、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、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶媒；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 n - ブチル、乳酸 n - アミル等のエステル系溶媒が挙げられる。これらの中で、保管安定性の観点から、アルコール系溶媒が好ましい。さらに、塗布ムラやはじきを抑える観点からは、エタノール、イソプロピルアルコール、プロピレングリコールプロピルエーテルが好ましい。これらは1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

30

40

## 【0066】

また、上述の非プロトン性溶媒及びプロトン性溶媒に加えて、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、tert - ブタノール、1 - ブタノール、1 - ペンタノール、1 - ヘキサノール、1 - オクタノール、1 - ノナノール、

50

ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート等の高沸点溶剤を添加した有機溶剤を使用することもできる。

【0067】

上述の(b)成分の種類は、(a)成分及び(c)成分の種類等に応じて適宜選択することができる。例えば、後述する(c)成分がキノンジアジドスルホン酸とフェノール類とのエステルであり、脂肪族炭化水素系溶媒への溶解性が低い場合には、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒等を適宜選択することができる。

【0068】

このような(b)成分の配合量は、(a)成分及び(c)成分の種類等に応じて適宜調節することができるが、例えば、感放射線性組成物の固形分全体に対して、0.1~90質量%用いることができる。

【0069】

(b)成分を感放射線性組成物中に加える方法としては、従来公知の方法を用いることができる。その具体例としては、(a)成分を調製する際の溶媒として用いる方法、(a)成分を調製後、添加する方法、溶媒交換を行う方法、(a)成分を溶媒留去等に取り出した後に(b)成分を加える方法が挙げられる。

【0070】

<(c)成分>

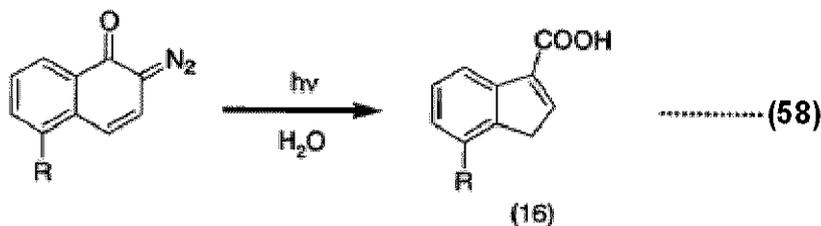
(c)成分は、キノンジアジドスルホン酸エステルである。この成分は、感放射線性組成物にポジ型感光性を付与するためのものである。ポジ型感光性は、例えば次のようにして発現する。

【0071】

すなわち、キノンジアジドスルホン酸エステル、例えば1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルに含まれるナフトキノンジアジド基は、本来アルカリ現像液に対する溶解性を示さず、さらにシロキサン樹脂のアルカリ現像液への溶解を阻害する。しかし、紫外線又は可視光を照射することにより、下記反応式(58)に示すように、ナフトキノンジアジドは、インデンカルボン酸構造へと変化してアルカリ現像液に高い溶解性を示すようになる。よって、(c)成分を配合することにより、露光部がアルカリ現像液により除去されるポジ型感光性が発現する。

【0072】

【化12】



【0073】

キノンジアジドスルホン酸エステルとしては、例えば、キノンジアジドスルホン酸とフェノール類又はアルコール類とのエステルが挙げられる。この中で、上記(a)成分との相溶性、形成されるシリカ系被膜の透明性の観点から、キノンジアジドスルホン酸と1価又は多価アルコール類とのエステルが好ましい。キノンジアジドスルホン酸としては、例えば、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸、特に1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸、1,2-ナフトキノ-4-スルホン酸及びそれらの誘導体等が挙げられる。

【0074】

1価又は多価アルコール類としては、炭素数3~20のものが好ましい。1価又は多価

10

20

30

40

50

アルコール類の炭素数が1又は2である場合には、得られるキノンジアジドスルホン酸エステルが感放射線性組成物中で析出したり、(a)成分との相溶性が低かったりする傾向がある。また、1価又は多価アルコール類の炭素数が20を超える場合には、キノンジアジドスルホン酸エステル分子中のキノンジアジド部位の占める割合が小さいため、感光特性が低下する傾向にある。

【0075】

炭素数3～20の1価アルコール類の具体例としては、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール、ベンジルアルコール、シクロヘキシルアルコール、シクロヘキサノール、シクロヘキサノール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、1-アダマンタノール、2-アダマンタノール、アダマンタンメタノール、ノルボルナン-2-メタノール、テトラフルフリルアルコール、2-メトキシエタノール、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、エチ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、重合度2～10のポリエチレングリコールモノメチルエーテル、重合度2～10のポリエチレングリコールモノエチルエーテル、重合度1～10のポリプロレングリコールモノメチルエーテル、重合度1～10のポリプロレングリコールモノエチルエーテル、さらにアルキル基がプロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、イソアミル、ヘキシル又はシクロヘキシル等である重合度1～10のポリプロレングリコールモノアルキルエーテルが挙げられる。

【0076】

炭素数3～20の2価アルコール類の具体例としては、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、p-キシリレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、2,2-ジイソアミル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジイソブチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジ-n-オクチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオールが挙げられる。

【0077】

炭素数3～20の価数が3以上のアルコール類の具体例としては、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、3-メチルペンタン-1,3,5-トリオール、糖類、これらの多価アルコールのエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール付加体が挙げられる。

【0078】

上述のキノンジアジドスルホン酸エステルは従来公知の方法により得ることが可能であり、例えば、キノンジアジドスルホン酸塩化物とアルコールとを塩基存在下で反応させることにより得ることができる。

【0079】

この反応に用いる塩基としては、例えば、トリメチルアミン、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、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン等の第三級アルキルアミン、ピリジン、2,6-ルチジン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、カリウム-tert-ブトキシド、ナトリウムメトキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムが挙げられる。

【0080】

10

20

30

40

50

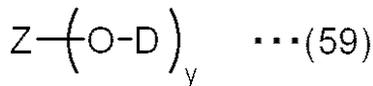
また反応溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒、THF、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート等のエーテルアセート系溶媒、アセトン、イソブチルケトン等のケトン系溶媒、ヘキサン、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【0081】

(c)成分は、下記一般式(51)で表される感放射線性官能基の中から選ばれた官能基と、炭素数3から20の、1価又は多価アルコールとのスルホン酸エステルであってもよい。すなわち、(c)成分は下記一般式(59)で表される化合物であってもよい。この(c)成分は、絶縁膜用感光剤として特に好適に使用することができる。

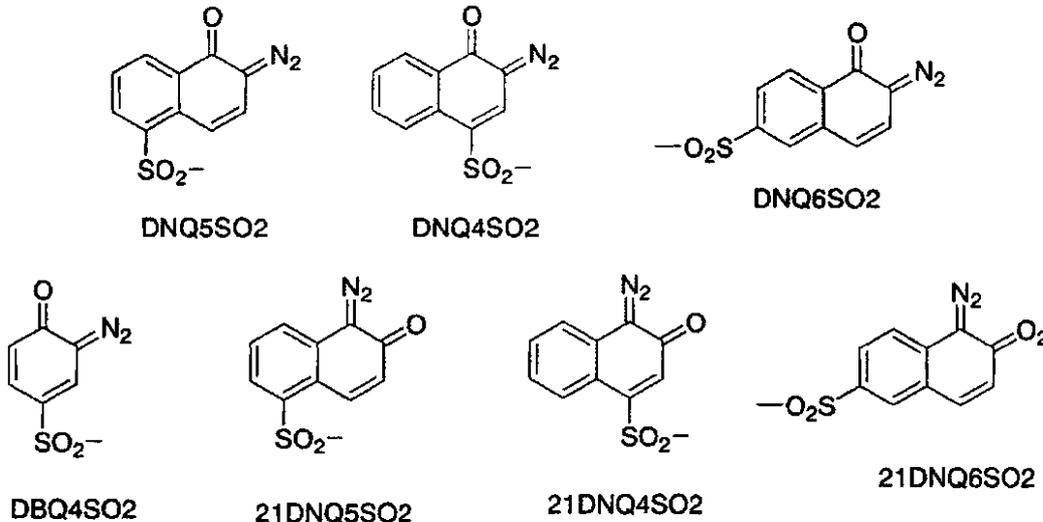
【0082】

【化13】



【0083】

【化14】



一般式(51)

【0084】

式(59)中、Dは一般式(51)で表される感放射線性官能基の中から選ばれた官能基であり、Zは、置換基を有していてもよい直鎖又は分岐の炭素数3から20のアルキル基である。yは、1から10の整数であり、1から4の整数が好適である。

【0085】

一般式(51)に示した感放射線性官能基のうち、ナフトキノン骨格を有するものは、ジアゾナフトキノン(diazonaphthoquinone)、略号でDNQと呼ばれる。また、これらは、ナフトキノンジアジド(naphthoquinonediazido、略号でNQD)と呼ばれることもある。

【0086】

DNQについては、その構造異性及びスルホンアミド基の結合位置が異なる構造異性(4-、5-、及び6-)の存在により、数種の構造異性体が知られ、代表的なものとして、一般式(51)中の官能基の中から選ばれたものを使用する。これらの化合物の中では、化学的に安定で、感光特性に優れた、DNQ5SO2、DNQ4SO2がよく用いられる。

【0087】

ナフトキノンジアジドスルホン酸(以下、「DNQスルホン酸」ともいう。)とのスル

10

20

30

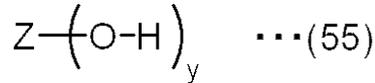
40

50

ホン酸エステルを形成するアルコールには、炭素数3から20の1価又は多価アルコールを用いる。ここで用いるアルコールは、下記一般式(55)で表されるものである。式(55)中、Zは、置換基を有していてもよい直鎖又は分岐の炭素数3から20のアルキル基である。yは、1から10の整数であり、1から4の整数が好適である。

【0088】

【化15】



【0089】

スルホン酸エステルを形成するための1価又は多価アルコールとしては、例えば以下に挙げるものを用いるが、それらに限定されない。また、置換基を有するアルコールも用いることができる。

【0090】

(1価アルコール)

1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール、ベンジルアルコール、シクロヘキシルアルコール、シクロヘキサンメタノール、シクロヘキサンエタノール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノールなどを用いることができる。1-アダマンタノール、2-アダマンタノール、アダマンタンメタノール、ノルボルナン-2-メタノール、テトラフルフリルアルコール、などの脂環族アルコールも用いることができる。

【0091】

後述する多価アルコールの部分保護体(エーテル化体、エステル化体)で残存水酸基が1個の化合物はここでは1価アルコールに分類する。例えば、2-メトキシエタノール(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、エチ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、重合度2から10のポリエチレングリコールモノメチルエーテル、重合度2から10のポリエチレングリコールモノエチルエーテル、重合度1から10のポリプロピレングリコールモノメチルエーテル、重合度1から10のポリプロピレングリコールモノエチルエーテルを用いることができる。メチル、エチル以外の、たとえば、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、t-ブチル、イソアミル、ヘキシル、シクロヘキシルなどのエーテルも用いることができる。

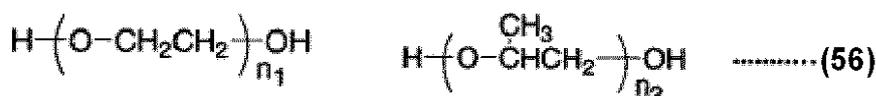
【0092】

(2価アルコール)

2価のアルコールは、ジオール(diol)又はグリコール(glycol)とも呼ばれる。その具体例としては、一般式(56)で表される化合物を挙げるすることができる。式(56)中、 $n_1$ は2から10の整数、 $n_2$ は1から10の整数である。

【0093】

【化16】



PEG

PPG

【0094】

その他、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、p-キシリレングリコー

10

20

30

40

50

ル、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、2,2-ジイソアミル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジイソブチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジ-n-オクチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール等を用いることもできる。

【0095】

(3価以上の多価アルコール)

グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、3-メチルペンタン-1,3,5-トリオール、糖類等が挙げられる。また、それらの多価アルコールのエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール付加体も用いることができる。

10

【0096】

ここで用いるアルコールには、(i)本発明の感放射線性組成物で共に用いるシロキサン化合物、及び溶剤との親和性、相溶性、(ii)本発明の感放射線性組成物の感光特性、の2つの機能に優れたものが好適に用いられる。

【0097】

(i)の機能に関して、炭素数が1又は2の場合、対応するスルホン酸エステルにはDNQスルホン酸メチルエステル、DNQスルホン酸エチルエステルを挙げることができるが、これらの化合物は、アルキル基部分が小さく、結晶性が高いため、組成物溶液中で析出しやすく、また、シロキサン化合物との親和性、相溶性が劣り、十分な濃度で混合できないため、通常用いない。炭素数が3から20のアルコールの場合には、アルコール主鎖炭素数、直鎖・分岐構造、置換基の組み合わせにより、シロキサン化合物との親和性・相溶性、溶剤への溶解性が適度に得られる。より好ましくは、炭素数3から10のアルコールが用いられる。

20

【0098】

(ii)の機能に関して、1価よりも、2価以上の多価アルコールを用いると、1モルあたりの感光剤DNQの割合が増えるために、感光特性への寄与が大きくなるので望ましい。アルコールの炭素数が20以上の場合には、分子の大きさに関し、DNQスルホン酸エステル化合物の分子全体に対するDNQの割合が低下するので、感光特性が劣化する。

30

【0099】

DNQスルホン酸エステルは、通常、DNQスルホン酸塩化物とアルコールとを塩基存在下で反応させることによって得られる。反応に用いる塩基としては、トリメチルアミン、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、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミンなどの第三級アルキルアミン、ピリジン、2,6-ルチジン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、カリウム-tert-ブトキシド、ナトリウムメトキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムが挙げられる。反応時の溶剤としては、1-プロパノールのように、アルコールが室温付近で液体の場合には、アルコールを溶剤として用いることが可能であり、その他の場合、非反応性の溶剤(トルエン、クロロホルム、THF、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル、酢酸エチル、ヘキサン、ジメチルスルホキシド、アセトンなど)を用いる。

40

【0100】

(c)成分の配合割合は、感光特性等の観点から、感放射線性組成物の固形分(溶媒以外の成分)全体に対して、3~30質量%であることが好ましく、5~25質量%であることより好ましく、5~20質量%であることが更に好ましい。(c)成分の配合割合が5質量%未満の場合には、アルカリ現像液への溶解阻害作用が低下し、感光性が低下する傾向がある。また、(c)成分の配合割合が30質量%を超える場合には、塗膜を形成する際に(c)成分が析出し、塗膜が不均一となる傾向にある。さらに、このような場合には、感光剤としての(c)成分の濃度が高く、形成される塗膜の表面近傍でのみ光の吸収が

50

起こり、塗膜の下部まで露光時の光が到達せずに感光特性が低下する傾向にある。

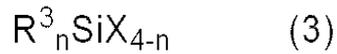
【0101】

<(d)成分>

(d)成分は、下記一般式(3)で表される化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂である。この(d)成分は、上述の(a)成分と組み合わせて用いることが好ましい。これにより、かかる感放射線性組成物から形成されるシリカ系被膜の強度を向上させることができる。

【0102】

【化17】



10

[式(3)中、 $R^3$ はB原子、N原子、Al原子、P原子、Si原子、Ge原子若しくはTiからなる群より選ばれる、Xが結合しているSi原子に結合している原子を含む基、H原子、F原子、又は炭素数1~20の有機基を示し、Xは加水分解性基を示し、nは0~2の整数を示す。なお、各Xは同一でも異なってもよく、nが2のとき、各 $R^3$ は同一でも異なってもよい。]

【0103】

$R^3$ で表される炭素数1~20の有機基としては、例えば、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基、及び、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基が挙げられる。これらの中で、炭素数1~6の直鎖状、分岐状の脂肪族炭化水素基及びその一部がF原子により置換された基、並びにフェニル基が好ましい。

20

【0104】

Xがアルコキシ基である上記一般式(3)で表される化合物(アルコキシシラン)としては、例えば、テトラアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、ジオルガノジアルコキシシラン等が挙げられる。

【0105】

テトラアルコキシシランとしては、例えば、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-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラフェノキシシラン等が挙げられる。

30

【0106】

トリアルコキシシランとしては、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、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、メチルトリイソブトキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、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-n-プロポキシシラン、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、エチルトリイソブトキシシラン、エチルトリ-tert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、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-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、n-プロピルトリイソブトキシシラン、n-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリ-n-プロポキシシラン、イソプロピルトリイソプロポキシシラン、イソプロピルトリ-n-ブトキシシラン、イソプロピルトリイソブトキシシラン、イソプロピルトリ-tert-ブトキシシラン、イソプロピルトリフェノキシシラン、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-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、n-ブチルトリイソプロポキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリイソブトキシシラン、n-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、se

40

50

c - ブチルトリメトキシシラン、sec - ブチルトリエトキシシラン、sec - ブチルトリ - n - プロポキシシラン、sec - ブチルトリイソプロポキシシラン、sec - ブチルトリ - n - ブトキシシラン、sec - ブチルトリイソブトキシシラン、sec - ブチルトリ - tert - ブトキシシラン、sec - ブチルトリフェノキシシラン、tert - ブチルトリメトキシシラン、tert - ブチルトリエトキシシラン、tert - ブチルトリ - n - プロポキシシラン、tert - ブチルトリイソプロポキシシラン、tert - ブチルトリ - n - ブトキシシラン、tert - ブチルトリイソブトキシシラン、tert - ブチルトリ - tert - ブトキシシラン、tert - ブチルトリフェノキシシラン、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、フェニルトリ - n - プロポキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリ - n - ブトキシシラン、フェニルトリイソブトキシシラン、フェニルトリ - tert - ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、ペンタフルオロエチルトリメトキシシラン、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

10

## 【0107】

ジオルガノジアルコキシシランとしては、例えば、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 - n - プロポキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジメチルジ - n - ブトキシシラン、ジメチルジ - sec - ブトキシシラン、ジメチルジ - tert - ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジ - n - プロポキシシラン、ジエチルジイソプロポキシシラン、ジエチルジ - n - ブトキシシラン、ジエチルジ - sec - ブトキシシラン、ジエチルジ - tert - ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ - n - プロピルジメトキシシラン、ジ - n - プロピルジエトキシシラン、ジ - n - プロピルジ - n - プロポキシシラン、ジ - n - プロピルジイソプロポキシシラン、ジ - n - プロピルジ - n - ブトキシシラン、ジ - n - プロピルジ - sec - ブトキシシラン、ジ - n - プロピルジ - tert - ブトキシシラン、ジ - n - プロピルジフェノキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジイソプロピルジ - n - プロポキシシラン、ジイソプロピルジイソプロポキシシラン、ジイソプロピルジ - n - ブトキシシラン、ジイソプロピルジ - sec - ブトキシシラン、ジイソプロピルジ - tert - ブトキシシラン、ジイソプロピルジフェノキシシラン、ジ - n - ブチルジメトキシシラン、ジ - n - ブチルジエトキシシラン、ジ - n - ブチルジ - n - プロポキシシラン、ジ - n - ブチルジイソプロポキシシラン、ジ - n - ブチルジ - n - ブトキシシラン、ジ - n - ブチルジ - sec - ブトキシシラン、ジ - n - ブチルジ - tert - ブトキシシラン、ジ - n - ブチルジフェノキシシラン、ジ - sec - ブチルジメトキシシラン、ジ - sec - ブチルジエトキシシラン、ジ - sec - ブチルジ - n - プロポキシシラン、ジ - sec - ブチルジイソプロポキシシラン、ジ - sec - ブチルジ - n - ブトキシシラン、ジ - sec - ブチルジ - sec - ブトキシシラン、ジ - sec - ブチルジ - tert - ブトキシシラン、ジ - sec - ブチルジフェノキシシラン、ジ - tert - ブチルジメトキシシラン、ジ - tert - ブチルジエトキシシラン、ジ - tert - ブチルジ - n - プロポキシシラン、ジ - tert - ブチルジイソプロポキシシラン、ジ - tert - ブチルジ - n - ブトキシシラン、ジ - tert - ブチルジ - sec - ブトキシシラン、ジ - tert - ブチルジ - tert - ブトキシシラン、ジ - tert - ブチルジフェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ - n - プロポキシシラン、ジフェニルジイソプロポキシシラン、ジフェニルジ - n - ブトキシシラン、ジフェニルジ - sec - ブトキシシラン、ジフェニルジ - tert - ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ビス(3, 3, 3 - トリフルオロプロピル)ジメトキシシラン、メチル(3, 3, 3 - トリフルオロプロピル)ジメトキシシラン等が挙げられる。

20

30

40

## 【0108】

また、Xがアルコキシ基であり、R<sup>3</sup>が炭素数1~20の有機基である上記一般式(3)で表される化合物としては、例えば、上記のもの他、ビス(トリメトキシシリル)メ

50

タン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリイソプロポキシシリル)メタン、ビス(トリメトキシシリル)エタン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、ビス(トリイソプロポキシシリル)エタン、ビス(トリメトキシシリル)プロパン、ビス(トリエトキシシリル)プロパン、ビス(トリ-n-プロポキシシリル)プロパン、ビス(トリイソプロポキシシリル)プロパン、ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、ビス(トリイソプロポキシシリル)ベンゼン等のビスシリルアルカン、ビスシリルベンゼンが挙げられる。

【0109】

また、Xがアルコキシ基であり、 $R^3$ が、Xが結合しているSi原子に結合しているSi原子を含む基である上記一般式(3)で表される化合物としては、例えば、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサ-n-プロポキシジシラン、ヘキサイソプロポキシジシラン等のヘキサアルコキシジシラン類、1,2-ジメチルテトラメトキシジシラン、1,2-ジメチルテトラエトキシジシラン、1,2-ジメチルテトラプロポキシジシラン等のジアルキルテトラアルコキシジシラン類が挙げられる。

【0110】

上述のような一般式(3)で表される化合物を加水分解縮合する際は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0111】

上述の一般式(3)で表される化合物の加水分解縮合は、例えば、次のような条件で行うことができる。

【0112】

まず、加水分解縮合の際に用いる水の量は、一般式(3)で表される化合物1モル当たり0.1~1000モルであることが好ましく、さらに好ましくは0.5~100モルである。この水の量が0.1モル未満では加水分解縮合反応が十分に進行しない傾向にあり、水の量が1000モルを超えると加水分解中又は縮合中にゲル化物を生じる傾向にある。

【0113】

また、加水分解縮合の際には、触媒を使用してもよい。触媒としては、上述のシラン化合物の加水分解縮合の際に使用されるものと同様なものを用いることができる。さらに、加水分解縮合後の触媒は、上述の場合と同様に取り除いたり失活させたりしてもよい。

【0114】

このようにして得られるシロキサン樹脂は、溶媒への溶解性、機械特性、成形性等の観点から、重量平均分子量が、500~1000000であることが好ましく、500~500000であるとより好ましく、500~100000であることが更に好ましく、500~10000であることが特に好ましく、500~5000であることが極めて好ましい。この重量平均分子量が500未満ではシリカ系被膜の成膜性が劣る傾向にあり、この重量平均分子量が1000000を超えると、溶媒との相溶性が低下する傾向にある。

【0115】

上述の(d)成分を感放射線性組成物に配合する際のその配合割合は、溶媒への溶解性、膜厚、成形性、溶液の安定性等の観点から、感放射線性組成物の固形分全体に対して、20~80質量%であることが好ましく、10~90質量%であるとより好ましい。この配合割合が10質量%未満ではシリカ系被膜の強度向上効果が十分でない傾向にあり、この配合割合が90質量%を超えると、溶液の安定性が低下する傾向にある。

【0116】

上述の(a)成分及び場合により(d)成分から構成されるシロキサン樹脂を用いるのに代えて、下記一般式(21)で表されるシラン化合物、及びその加水分解物の縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するシロキサン化合物(シロキサン樹脂)を用いることもできる。特に、(b)成分として、上述の一般式(51)で表される感放射

10

20

30

40

50

性官能基を有するスルホン酸エステルを用いる場合に、係るシロキサン化合物が好適に用いられる。



【式(21)中、 $R^5$ は炭素数が1から10である非加水分解性の有機基、 $Y$ は加水分解性基、 $x$ は1から4の整数である。】

【0117】

上記 $Y$ で表される加水分解性基は、通常、過剰の水の共存下、無触媒で、室温(25) ~ 100 の温度範囲内で加熱することにより、加水分解されてシラノール基を生成することができる基、又はさらに縮合してシロキサン結合を形成することができる基である。具体的には、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルコキシ基、アミノ基、炭素数2~12のアシルオキシ基等が挙げられる。

10

【0118】

上記 $R^5$ で表される炭素数が1~12である非加水分解性の有機基としては、炭素数1~12のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数7~12のアラルキル基等が挙げられる。これらは、直鎖状、分岐状、又は環状であることができ、同一分子内に複数の $R^5$ が存在するときはこれらの組み合わせであってもよい。 $R^5$ は、ヘテロ原子を有する構造単位を含んでいてもよい。そのような構造単位としては、例えばエーテル、エステル、スルフィド等が挙げられる。なお、 $R^5$ に要求される非加水分解性とは、加水分解性基 $Y$ が加水分解される条件において、そのまま安定に存在する性質であることを意味する。上記 $x$ は1~4の整数である。

20

【0119】

上記式(21)で表されるシラン化合物の具体例としては、例えば、テトラクロロシラン、テトラアミノシラン、テトラアセトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラベンジロキシシラン、テトラプロポキシシラン等の4個の加水分解性基で置換されたシラン化合物；メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、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、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニ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、 $d_3$ -メチルトリメトキシシラン、ノナフルオロブチルエ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等の1個の非加水分解性基と3個の加水分解性基で置換されたシラン化合物；ジメチルジクロロシラン、ジメチルジアミノシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン等の2個の非加水分解性基と2個の加水分解性基で置換されたシラン化合物；トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリブチルシラン、トリメチルメトキシシラン、トリブチルエトキシシラン等の3個の非加水分解性基と1個の加水分解性基で置換されたシラン化合物を挙げることができる。

30

【0120】

これらのうち、1個の非加水分解性基と3個の加水分解性基で置換されたシラン化合物が好ましく使用でき、特に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、メチルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、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、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシランが好ましい。このようなシラン化合物は、一種単独で使用しても、又は2種以上を組み合わせで使用してもよい。

40

【0121】

上記シラン化合物を加水分解縮合させる条件は、特に制限されるものではないが、一例として、以下に示す工程によって実施することができる。上記シラン化合物と、所定量の水及び適当な溶媒を、攪拌機付の容器内に収容し、空気雰囲気中、0 ~ 溶媒又はシラン化合物の沸点以下の温度で1~24時間程度攪拌する。なお、攪拌中、必要に応じて蒸留

50

によって反応混合物を濃縮したり、あるいは溶媒を追加することも可能である。

【0122】

ここで使用することができる溶媒としては特に制限はないが、通常、後述する感放射線性組成物の調製に用いられる溶媒と同様のものを使用することができる。溶媒を使用する場合、その使用量としてはシラン化合物100重量部あたり通常1000重量部以下の量が使用される。

【0123】

上記シラン化合物を加水分解縮合する際に、触媒を使用することもできる。このような触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基等を挙げることができる。

10

【0124】

上記一般式(21)で表されるシラン化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン化合物(シロキサン樹脂)の重量平均分子量は、10000以下であることが好ましく、500~10000であることがさらに好ましく、1000~5000であることがより好ましい。この範囲の重量平均分子量とすることにより、成膜性と感放射線性のバランスに優れた感放射線性組成物を得ることができる。

【0125】

上述の一般式(21)で表されるシラン化合物、及びこれを加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するシロキサン化合物を用いる場合のその配合割合は、感放射線性組成物の固形分全体に対して、50%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましい。このシロキサン化合物の配合割合を上記のものとするにより、かかる感光放射線性組成物から形成されるシリカ系被膜の誘電率を下げる可以降低。また、シロキサン化合物の特徴である透明性を利用して、液晶の層間絶縁膜等に用いる場合には、シロキサン化合物の含有量を多くすることが望ましい。

20

【0126】

<その他の成分>

本発明の感放射線性組成物は、例えばストリーション発生性の低下などの塗布性の改良、乾燥塗膜形成後の放射線照射部の現像性すなわちアルカリ可溶性の改良のために、界面活性剤を含有することができる。界面活性剤としては例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアリールエーテル類、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジアルキルエステル類、その他のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、303、352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171、172、173(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、アクリル酸系又はメタクリル酸系(共)重合体ポリフローNo.57、95(共栄社化学(株)製)等が挙げられる。これらの界面活性剤の使用割合は、通常、組成物の固形分100重量部あたり、0.4重量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.2重量部以下である。

30

40

【0127】

本発明の感放射線性組成物は、基板との密着性(接着性)を向上させるために、添加剤として接着助剤を含有することができる。さらに、本発明の感放射線性組成物は、必要に応じて、帯電防止剤、保存安定剤、消泡剤等を含有することができる。

【0128】

なお、上述の感放射線性組成物を電子部品等に使用する場合は、アルカリ金属やアルカリ土類金属を含有しないことが望ましく、含まれる場合でも組成物中のそれらの金属イオ

50

ン濃度が1000ppm以下であることが好ましく、1ppm以下であることがより好ましい。これらの金属イオン濃度が1000ppmを超えると、組成物から得られるシリカ系被膜を有する電子部品に金属イオンが流入し易くなって、電気性能そのものに悪影響を与えるおそれがある。したがって、必要に応じて、例えば、イオン交換フィルター等を使用してアルカリ金属やアルカリ土類金属を組成物中から除去することが有効である。しかし、光導波路や他の用途等に用いる際は、その目的を損なわないのであれば、この限りではない。

#### 【0129】

また、上述の感放射線性組成物は、必要に応じて水を含んでいてもよいが、目的とする特性を損なわない範囲であることが好ましい。

#### 【0130】

(シリカ系被膜の形成方法)

本発明のシリカ系被膜の形成方法は、上述の感放射線性組成物を基板上に塗布し乾燥して塗膜を得る塗布工程と、塗膜の所定部分を露光する第1露光工程と、塗膜の露光された所定部分を除去する除去工程と、所定部分が除去された塗膜を加熱する加熱工程とを有する。また、本発明のシリカ系被膜の形成方法は、上述の感放射線性組成物を基板上に塗布し乾燥して塗膜を得る塗布工程と、塗膜の所定部分を露光する第1露光工程と、塗膜の露光された所定部分を除去する除去工程と、所定部分が除去された塗膜を露光する第2露光工程と、所定部分が除去された塗膜を加熱する加熱工程とを有していてもよい。以下、各工程について説明する。

#### 【0131】

<塗布工程>

まず、感放射線性組成物を塗布するための基板を用意する。基板としては、表面が平坦なものであっても、電極等が形成され凹凸を有しているものであってもよい。これらの基板の材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアクリル、ナイロン、ポリエーテルサルホン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、トリアセチルセルロース等の有機高分子等が挙げられる。また、この有機高分子等がフィルム状になっているものを基板として用いることもできる。

#### 【0132】

上述の感放射線性組成物は、このような基板上に従来公知の方法によって塗布することが可能である。塗布方法の具体例としては、スピンコート法、スプレー法、ロールコート法、回転法、スリット塗布法等が挙げられる。これらの中で、一般に成膜性及び膜均一性に優れるスピンコート法により感放射線性組成物を塗布することが好ましい。

#### 【0133】

スピンコート法を用いる場合には、好ましくは300~3000回転/分、より好ましくは400~2000回転/分で、基板上に上述の感放射線性組成物をスピンコートして塗膜を形成する。この回転数が300回転/分未満では膜均一性が悪化する傾向があり、3000回転/分を超えると成膜性が低下するおそれがある。

#### 【0134】

このようにして形成される塗膜の膜厚は、例えば次のようにして調整することができる。まず、スピンコートの際に、回転数と塗布回数を調整することにより塗膜の膜厚を調整することができる。すなわち、スピンコートの回転数を下げたり塗布回数を減らしたりすることにより、塗膜の膜厚を厚くすることができる。また、スピンコートの回転数を上げたり塗布回数を減らしたりすることにより、塗膜の膜厚を薄くすることができる。

#### 【0135】

さらに、上述の感放射線性組成物において、(a)成分の濃度を調整することにより、塗膜の膜厚を調整することもできる。例えば、(a)成分の濃度を高くすることにより、塗膜の膜厚を厚くすることができる。また、(a)成分の濃度を低くすることにより、塗膜の膜厚を薄くすることができる。

10

20

30

40

50

## 【0136】

以上のようにして塗膜の膜厚を調整することにより、最終生成物であるシリカ系被膜の膜厚を調整することができる。シリカ系被膜の好適な膜厚は使用用途により異なる。例えば、シリカ系被膜の膜厚は、LSI等の層間絶縁膜に使用する際には $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ ；パッシベーション層に使用する際には $2 \sim 40 \mu\text{m}$ ；液晶用途に使用する際には $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ ；フォトレジストに使用する際には $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ ；光導波路に使用する際の膜厚は $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、であることが好ましい。一般的に、このシリカ系被膜の膜厚は、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ であることが特に好ましく、 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ であることが極めて好ましい。本発明の感放射線性組成物は、 $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の膜厚のシリカ系被膜に好適に用いることができ、 $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の膜厚のシリカ系被膜により好適に用いることができ、 $1.0 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の膜厚のシリカ系被膜に特に好適に用いることができる。

10

## 【0137】

上述のようにして基板上に塗膜を形成した後に、塗膜を乾燥（ブリーク）して、塗膜中の有機溶媒を除去する。乾燥には従来公知の方法を用いることができ、例えばホットプレートを用いて乾燥することができる。乾燥温度は、 $50 \sim 200$  であることが好ましく、 $80 \sim 180$  がより好ましい。この乾燥温度が $50$  未満では、有機溶媒の除去が十分に行われない傾向がある。また、乾燥温度が $200$  を越えると塗膜の硬化が進行し、現像液に対する溶解性が低下するため、露光感度低下、解像度低下を伴う傾向がある。實際上、この乾燥は、各成分の種類及び配合割合等に応じて、例えば $70 \sim 130$  の温度で $1 \sim 10$  分間程度行われることが好ましい。

20

## 【0138】

## &lt; 第1露光工程 &gt;

次に、得られた塗膜の所定部分を露光する。塗膜の所定部分を露光する方法としては、従来公知の方法を用いることができ、例えば、所定のパタンのマスクを介して塗膜に放射線を照射することにより、所定部分を露光することができる。ここで用いられる放射線としては、例えばg線（波長 $436 \text{ nm}$ ）、i線（波長 $365 \text{ nm}$ ）等の紫外線、KrFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線が挙げられる。これらのうち、g線及びi線が好ましい。露光量としては、通常 $10 \sim 2000 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $20 \sim 200 \text{ mJ/cm}^2$ である。

30

## 【0139】

## &lt; 除去工程 &gt;

続いて、塗膜の露光された所定部分（以下、「露光部」ともいう。）を除去して、所定のパターンを有する塗膜を得る。塗膜の露光部を除去する方法としては、従来公知の方法を用いることができ、例えば、現像液を用いて現像処理して露光部を除去することにより、所定のパターンを有する塗膜を得ることができる。ここで用いられる現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一級アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第二級アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三級アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩又はピロ-ル、ペペリジン、1,8-ジアザビシクロ-(5.4.0)-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-(4.3.0)-5-ノナン等の環状アミン類を水に溶解したアルカリ水溶液が好ましく使用される。また現像液には、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加して使用することもできる。さらに本発明の組成物を溶解する各種有機溶媒も現像液として使用することができる。

40

## 【0140】

現像方法としては、液盛り（パドル）法、ディッピング法、揺動浸漬法、シャワー法等

50

の適宜の方法を利用することができる。現像時間は、通常30～180秒間である。現像処理後に、パタニングされた膜に対し、例えば流水洗浄によるリンス処理を行ってもよい。

#### 【0141】

##### <第2露光工程>

さらに、必要な場合には、除去工程後に残った塗膜の全面を露光する。これにより、上述の可視光領域に光学吸収を有する(c)成分が分解して、可視光領域における光学吸収が十分に小さい化合物が生成する。よって、最終生成物であるシリカ系被膜の透明性が向上する。よって、第2露光工程を備える製造方法によって製造されたシリカ系被膜は、透明性が必要とされる液晶表示装置の層間絶縁膜等に好適に用いることができる。露光には、第1露光工程と同様の放射線を用いることができる。露光量としては、(c)成分を完全に分解する必要があるため、通常100～3000mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは200～2000mJ/cm<sup>2</sup>である。

10

#### 【0142】

##### <加熱工程>

最後に、除去工程後に残った塗膜を加熱(ポストバーク)して最終硬化を行う。この加熱工程により、最終生成物であるシリカ系被膜が得られる。加熱温度は、例えば、250～500であることが好ましく、250～400であることがより好ましい。この加熱温度が250未満では、十分に塗膜が硬化されない傾向にあり、500を超えると、金属配線層がある場合に、入熱量が増大して配線金属の劣化が生じるおそれがある。

20

#### 【0143】

なお、加熱工程は、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性雰囲気下で行うのが好ましく、この場合、酸素濃度が1000ppm以下であると好ましい。また、加熱時間は2～60分が好ましく、2～30分であるとより好ましい。この加熱時間が2分未満では、十分に塗膜が硬化されない傾向にあり、60分を超えると、入熱量が過度に増大して配線金属の劣化が生じるおそれがある。

#### 【0144】

さらに、加熱のための装置としては、石英チューブ炉その他の炉、ホットプレート、ラピッドサーマルアニール(RTA)等の加熱処理装置又はEB、UVを併用した加熱処理装置を用いることが好ましい。

30

#### 【0145】

上述の工程を経て形成されたシリカ系被膜は、例えば350の加熱処理を行っても十分な高い耐熱性、高い透明性を有するとともに、耐溶剤性に優れる。なお、従来知られているノボラック樹脂等のフェノール系樹脂及びキノンジアジド系感光剤を含有する組成物、あるいはアクリル系樹脂及びキノンジアジド系感光剤材料を含有する組成物から形成される被膜は、一般的に230程度が耐熱温度の上限であり、この温度を超えて加熱処理を行うと黄色や褐色に着色し、透明性が著しく低下する。

#### 【0146】

上述の工程を経て形成されたシリカ系被膜は、液晶表示素子、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ等の画像表示装置の層間絶縁膜として好適に使用できる。

40

#### 【0147】

また、かかるシリカ系被膜は、半導体素子、多層配線版等の層間絶縁膜としても好適に使用できる。半導体としては、ダイオード、トランジスタ、化合物半導体、サーミスタ、バリスタ、サイリスタ等の個別半導体素子、DRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)、SRAM(スタティック・ランダム・アクセス・メモリー)、EPROM(イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリー)、マスクROM(マスク・リード・オンリー・メモリー)、EEPROM(エレクトリカル・イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリー)、フラッシュメモリー等の記憶素子、マイクロプロセッサ、DSP、ASIC等の理論回路素子、MMIC(モノリシック・マ

50

イクロウエーブ集積回路)に代表される化合物半導体等の集積回路素子、混成集積回路(ハイブリッドIC)、発光ダイオード、電荷結合素子等の光電変換素子等が挙げられる。また、多層配線板としては、MCM等の高密度配線板等が挙げられる。

【0148】

具体的には、半導体素子において、表面保護膜、バッファコート膜、層間絶縁膜等として、上述のシリカ系被膜を使用することができる。一方、多層配線板においては、層間絶縁膜として、上述のシリカ系被膜を使用することができる。半導体や電子デバイスにおける絶縁材にはポリイミドが一般的によく用いられるが、本発明のシリカ系被膜は、ポリイミドと比較して低温焼成が可能であり、透明性を要求される用途にも使用できることが特徴である。

10

【0149】

さらに、かかるシリカ系被膜は、半導体素子のウエハコート材料(表面保護膜、パンプ保護膜、MCM(multi-chip module)層間保護膜、ジャンクションコート)、パッケージ材(封止材、ダイボンディング材)等の電子デバイス用部材としても好適に使用することができる。

【0150】

本発明の感放射線性組成物は上述のキノンジアジドスルホン酸エステルを用いているため、その感放射線性組成物から得られるシリカ系被膜からは、スルホン酸エステル由来の硫黄元素が検出されるという特徴がある。例えば、従来のポリシラザンを用いた方法では、硫黄元素を含む成分を用いないため、ポリシラザンから得られた膜からは、硫黄元素が

20

【0151】

上述のシリカ系被膜を備える本発明の電子部品の具体例としては、図1に示すメモリセルキャパシタが挙げられ、上述のシリカ系被膜を備える本発明の画像表示装置(平面表示装置)の具体例としては、図2及び3に示すアクティブマトリクス基板を備える画像表示装置、図4及び5に示す液晶表示装置、並びに図6に示す有機EL表示装置が挙げられる。

30

【0152】

図1は、本発明の電子部品の一実施形態としてのメモリキャパシタを示す模式断面図である。図1に示すメモリキャパシタ10は、その表面に拡散領域1A及び1Bが形成されたシリコンウェハ(シリコン基板)1と、シリコンウェハ1上の拡散領域1A及び1Bの間の位置に設けられたゲート絶縁膜2Bと、ゲート絶縁膜2B上に設けられたゲート電極3と、ゲート電極3の上方に設けられた対向電極8Cと、ゲート電極3と対向電極8Cとの間にシリコンウェハ1側から順に積層された第1の層間絶縁膜5及び第2の層間絶縁膜7(絶縁被膜)とを有する。

【0153】

拡散領域1A上にはゲート絶縁膜2B及びゲート電極3の側壁と接する側壁酸化膜4Aが形成されている。拡散領域1B上にはゲート絶縁膜2B及びゲート電極3の側壁と接する側壁酸化膜4Bが形成されている。拡散領域1Bのゲート絶縁膜2Bとは反対側において、素子分離のためのフィールド酸化膜2Aがシリコンウェハ1と第1の層間絶縁膜5との間に形成されている。

40

【0154】

第1の層間絶縁膜5は、ゲート電極3、シリコンウェハ1及びフィールド酸化膜2Aを覆って形成されている。第1の層間絶縁膜5のシリコンウェハ1とは反対側の面は平坦化されている。第1の層間絶縁膜5は拡散領域1A上に位置する側壁を有しており、この側壁と拡散領域1Aを覆うとともに、第1の層間絶縁膜5のシリコンウェハ1とは反対側の面の一部を覆うように延在するビット線6が形成されている。第1の層間絶縁膜5上に設

50

けられた第2の層間絶縁膜7はビット線6を覆うように延びて形成されている。第1の層間絶縁膜5及び第2の層間絶縁膜7によって、ビット線6が埋め込まれたコンタクトホール5Aが形成されている。

【0155】

第2の層間絶縁膜7のシリコンウエハ1とは反対側の面も平坦化されている。拡散領域1B上の位置において第1の層間絶縁膜5及び第2の層間絶縁膜7を貫通するコンタクトホール7Aが形成されている。コンタクトホール7A内には蓄積電極7Aが埋め込まれ、蓄積電極7Aはさらに、第2の層間絶縁膜7のシリコンウエハ1とは反対側の面のうちコンタクトホール7A周囲の部分を覆うように延在している。対向電極8Cは蓄積電極8A及び層間絶縁膜7を覆って形成されており、対向電極8Cと蓄積電極8Aの間にはキャパシタ絶縁膜8Bが介在している。

10

【0156】

第1の層間絶縁膜5及び第2の層間絶縁膜7は、上述の感放射線性組成物から形成されたシリカ系被膜である。第1の層間絶縁膜5及び第2の層間絶縁膜7は、例えば、感放射線性組成物をスピンコート法により塗布する工程を経て形成される。第1の層間絶縁膜5及び第2の層間絶縁膜7は同一の組成を有していても異なる組成を有していてもよい。

【0157】

図2は、本発明の画像表示装置（平面表示装置）が備えるアクティブマトリクス基板の一実施形態を示す平面図である。図2には、アクティブマトリクス基板の1画素部分の構成が示される。図2に示すアクティブマトリクス基板20において、複数の画素電極21がマトリクス状に設けられており、これらの画素電極21の周囲を通り、互いに直交するように、走査信号を供給するための各ゲート配線22と表示信号を供給するためのソース配線23が設けられている。これらのゲート配線22とソース配線23はその一部が画素電極21の外周部分とオーバーラップしている。また、これらのゲート配線22とソース配線23の交差部分において、画素電極21に接続されるスイッチング素子としてのTF T 24が設けられている。このTF T 24のゲート電極32にはゲート配線22が接続され、ゲート電極32に入力される信号によってTF T 24が駆動制御される。また、TF T 24のソース電極にはソース配線23が接続され、TF T 24のソース電極にデータ信号が入力される。さらに、TF T 24のドレイン電極は、接続電極25さらにコンタクトホール26を介して画素電極21と接続されるとともに、接続電極25を介して付加容量の一方の電極である付加容量電極（図示せず）と接続されている。この付加容量の他方の電極である付加容量対向電極27は共通配線に接続されている。

20

30

【0158】

図3は、図2のアクティブマトリクス基板におけるIII-III'断面図である。図3に示されるように、ゲート配線22に接続されたゲート電極32が透明絶縁性基板31上に設けられ、その上を覆ってゲート絶縁膜33が設けられている。その上にはゲート電極32と重畳するように半導体層34が設けられ、その中央部上にチャネル保護層35が設けられている。このチャネル保護層35の両端部及び半導体層34の一部を覆い、チャネル保護層35上で分断された状態で、ソース電極36a及びドレイン電極36bを構成するn+S i層が設けられている。一方のn+S i層であるソース電極36aの端部上には、透明導電膜37aと金属層38aとにより2層構造のソース配線23が形成されている。また、他方のn+S i層であるドレイン電極36bの端部上には、透明導電膜37bと金属層38bとが設けられ、透明導電膜37bは延長されて、ドレイン電極36bと画素電極21とを接続するとともに付加容量の一方の電極である付加容量電極（図示せず）に接続される接続電極25となっている。TF T 24は、主として、ゲート電極32と、半導体層34と、ソース電極36a及びドレイン電極36bと、ゲート電極32及び半導体34の間に介在するゲート絶縁膜33とから構成される。さらに、TF T 24、ゲート配線22及びソース配線23、接続電極25の上部を覆うように層間絶縁膜39が設けられている。この層間絶縁膜39上には、画素電極21となる透明導電膜が設けられ、層間絶縁膜39を貫くコンタクトホール26を介して、接続電極25によりTF T 24のドレイ

40

50

ン電極 36b と接続されている。

【0159】

本実施形態のアクティブマトリクス基板は以上のように構成され、このアクティブマトリクス基板は、例えば以下のようにして製造することができる。

【0160】

まず、ガラス基板などの透明絶縁性基板 31 上に、ゲート電極 32、ゲート絶縁膜 33、半導体層 34、チャネル保護層 35、ソース電極 36a 及びドレイン電極 36b となる n+S i 層を順次成膜して形成する。ここまでの作製プロセスは、従来のアクティブマトリクス基板の製造方法と同様にして行うことができる。

【0161】

次に、ソース配線 23 及び接続電極 25 を構成する透明導電膜 37a、37b 及び金属層 38a、38b を、スパッタ法により順次成膜して所定形状にパタニングする。

【0162】

さらに、その上に、層間絶縁膜 39 を形成するための上述の感放射線性組成物をスピコート法により例えば 2 μm の膜厚で塗布して塗膜を形成する。形成された塗膜に対して、マスクを介して露光し、アルカリ性の溶液によって現像処理することにより、層間絶縁膜 39 が形成される。この際、露光された部分のみがアルカリ性の溶液によってエッチングされ、層間絶縁膜 39 を貫通するコンタクトホール 26 が形成される。

【0163】

その後、画素電極 21 を構成する透明導電膜をスパッタ法により形成し、パタニングする。これにより画素電極 21 は、層間絶縁膜 39 を貫くコンタクトホール 26 を介して、TFT 24 のドレイン電極 36b と接続されている透明導電膜 37b と接続される。このようにして、上述のアクティブマトリクス基板を製造することができる。

【0164】

このようにして得られたアクティブマトリクス基板は、ゲート配線 22、ソース配線 23 及び TFT 24 と、画素電極 21 との間に厚い膜厚の層間絶縁膜 39 が形成されているので、各配線 22、23 及び TFT 24 に対して画素電極 21 をオーバーラップさせることができるとともにその表面を平坦化させることができる。このため、例えばアクティブマトリクス基板と、これと対向配置された対向基板と、アクティブマトリクス基板及び対向基板の間に介在する液晶層とを備える液晶表示装置において、開口率を向上させることができると共に、各配線 22、23 に起因する電界を画素電極 21 でシールドしてディスクリネーションを抑制することができる。

【0165】

上述の感放射線性組成物によって形成された層間絶縁膜 39 の比誘電率の値が 3.0 から 3.8 であり、これは無機膜（窒化シリコンの比誘電率 8）の比誘電率に比べて低い。また、層間絶縁膜 39 の透明度も高くスピコート法により容易に厚い膜厚にすることができる。このため、ゲート配線 22 と画素電極 21 との間の容量、及びソース配線 23 と画素電極 21 との間の容量を低くすることができて、時定数が低くなる。これにより、各配線 22、23 と画素電極 21 との間の容量成分が表示に与えるクロストークなどの影響をより低減することができて、良好で明るい表示を得ることができる。また、露光及びアルカリ現像によってパタニングを行うことにより、コンタクトホール 26 のテーパ形状を良好にすることができるため、画素電極 21 と接続電極 37b との接続を良好にすることができる。さらに、上述の感放射線性組成物を用いることにより、スピコート法を用いて薄膜が形成できるので、数 μm という膜厚の薄膜を容易に形成でき、さらに、パタニングにフォトリソ工程も不要であるので、生産性の点で有利である。ここで、層間絶縁膜 39 を形成するために用いる上述の感放射線性組成物は、一般に塗布前には着色しているが、パタニング後に全面露光処理を施してこれをより透明化することができる。このように、樹脂の透明化処理は、光学的に行うことができるだけでなく、化学的にも行うことも可能である。

【0166】

10

20

30

40

50

感放射線性組成物の露光には、i線（波長365nm）、h線（波長405nm）及びg線（波長436nm）の輝線を含む水銀灯の光線を用いるのが一般的である。感放射線性組成物としては、これらの輝線の中で最もエネルギーの高い（波長の最も短い）i線に感放射線性（吸収ピーク）を有する感放射線性組成物を用いることが好ましい。コンタクトホール加工精度を高くするとともに、感光剤に起因する着色を最小限に抑制することができる。また、エキシマレーザーからの短波長の紫外線を用いてもよい。

【0167】

このようにして、上述の感放射線性組成物から形成される層間絶縁膜を用いることによって、液晶表示装置の透過率を高めることができる。したがって、液晶表示装置の高輝度化や、バックライトからの光量を抑えることによる低消費電力化を図ることができる。

10

【0168】

また、層間絶縁膜39を、従来の層間絶縁膜と比べて厚く、数 $\mu\text{m}$ の厚さに形成する場合には、層間絶縁膜の透過率はできるだけ高い方が好ましい。層間絶縁膜39の膜厚は例えば3 $\mu\text{m}$ であるがこれに限られる訳でなく、光透過率や誘電率を考慮し適宜設定することができる。なお、容量を十分に小さくするためには、層間絶縁膜39の膜厚は約1 $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、約1.5 $\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。

【0169】

さらに、TFT24のドレイン電極36bと画素電極21とを接続する接続電極25として透明導電膜37bを形成することにより、以下のような利点が得られる。即ち、従来のアクティブマトリクス基板においては、この接続電極を金属層によって形成していたため、接続電極が開口部に存在すると開口率の低下の原因となっていた。これを防ぐため、従来は、TFTのドレイン電極上に接続電極を形成し、その上に層間絶縁膜のコンタクトホールを形成してTFTのドレイン電極と画素電極とを接続するという方法が用いられてきた。しかし、この従来では、特に、開口率を向上させるためにTFTを小型化した場合に、コンタクトホールを完全にTFTの上に設けることができず、開口率の低下を招いていた。また、層間絶縁膜を数 $\mu\text{m}$ という厚い膜厚に形成した場合、画素電極が下層の接続電極とコンタクトするためには、コンタクトホールをテーパ形状にする必要があり、さらにTFT上の接続電極領域を大きく取ることが必要であった。例えば、そのコンタクトホールの径を5 $\mu\text{m}$ とした場合、コンタクトホールのテーパ領域およびアラインメント精度を考慮すると、接続電極の大きさとしては14 $\mu\text{m}$ 程度が必要であり、従来のアクティブマトリクス基板では、これよりも小さいサイズのTFTを形成すると接続電極に起因する開口率の低下を招いていた。これに対して、本実施形態のアクティブマトリクス基板では、接続電極25が透明導電膜37bにより形成されているので、開口率の低下が生じない。また、この接続電極25は延長されて、TFTのドレイン電極36bと、透明導電膜37bにより形成された付加容量の一方の電極である付加容量電極とを接続する役割も担っており、この延長部分も透明導電膜37bにより形成されているので、この配線による開口率の低下も生じない。

20

30

【0170】

また、本実施形態と同様のプロセスを用いることにより、上述の感放射線性組成物を用いて、低温ポリシリコン型液晶表示素子やプラズマディスプレイ、有機EL表示装置、フィールドエミッションディスプレイも製造することが可能である。

40

【0171】

さらに、上述の感放射線性組成物は、マイクロマシン、MEMS、センサ等の電子デバイス用部材としての絶縁材にも適用可能である。

【0172】

図4は、本発明の一実施形態に係る液晶表示装置の1画素部分の構成を示す平面図である。図4に示す液晶表示装置40には、縦方向に配置された2本のゲート配線22と、横方向に配置された2本のソース配線23とが設けられており、これらの配線に囲まれた画素領域がマトリクス状に配置されている。画素領域内にITOからなる画素電極21が形成されており、画素領域の大部分は画素電極21によって占められている。画素領域の左

50

下には画素電極への信号を制御するTFT50が形成されている。ゲート配線22は画素電極21側に張り出した張り出し部221を有しており、張り出し部221と画素電極21との間で付加容量を形成している。

【0173】

図5は、図4の液晶表示装置におけるV-V'断面図である。ガラス基板31上に設けられたTFT50は、半導体層34と、ゲート電極32と、これらの間に介在するゲート絶縁膜104と、ソース/ドレイン電極107とから主として構成される、いわゆるトップゲートタイプのTFTである。ガラス基板31上には下地膜としてSiN膜101とSiO<sub>2</sub>膜102の2層の膜が形成されている。いずれの膜もガラス基板31からの不純物が半導体層を汚染することを防止するために形成されている。下地膜上に半導体層34としてa-Si膜が形成されている。a-Si膜は例えば、エキシマレーザーを用いてポリシリコン膜に変換する場合もある。半導体層34及びSiO<sub>2</sub>膜102の上部を覆って、ゲート絶縁膜104がSiO<sub>2</sub>又はSiN等によって形成されている。ゲート絶縁膜104上において、半導体層34に対応する部分には、半導体層34よりも小さい表面積を有するゲート電極32が、MoW等によって、形成されている。

10

【0174】

層間絶縁膜106は、SiO<sub>2</sub>又はSiN等によって、ゲート電極32及びゲート絶縁膜104の上部を覆って形成されている。ソース/ドレイン電極107は、2つの部位を有する。一方の部位のソース/ドレイン電極107は、ゲート電極32の左側の層間絶縁膜106の一部を覆って形成されている。一方の部位のソース/ドレイン電極107の一部は層間絶縁膜106及びゲート絶縁膜104を貫いて、半導体層34と接している。他方のソース/ドレイン電極107は、ゲート電極32の右側の層間絶縁膜106の一部を覆って形成されている。他方のソース/ドレイン電極107の一部は層間絶縁膜106及びゲート絶縁膜104を貫いて、半導体層34と接している。

20

【0175】

無機パッシベーション膜108は、ソース/ドレイン電極107及び層間絶縁膜106の上部を覆って形成されている。ゲート電極32の左側における無機パッシベーション膜108の端部と、他方のソース/ドレイン電極107の端部は同じ位置にある。さらに、層間絶縁膜106及び無機パッシベーション膜108の上部を覆って、表面を平坦化するための有機パッシベーション膜109が形成されている。有機パッシベーション膜109及び無機パッシベーション膜108を貫くコンタクトホール26が形成されている。コンタクトホール26の壁面及びソース/ドレイン電極107を覆うとともに、コンタクトホール26周囲の有機パッシベーション膜109表面の一部を覆うように画素電極21が形成されている。画素電極21は透明導電膜である。コンタクトホール26の壁面を覆う部分の画素電極21を介して信号電圧が印加される。さらにまた、この画素電極21を覆って図示しない配向膜が形成される。

30

【0176】

本実施形態の液晶表示装置が備えるTFTは以上のような構成を有しており、例えば以下のようにして製造することができる。

【0177】

まず、ガラス基板31上に、SiN膜101、SiO<sub>2</sub>膜102、半導体層34、及びゲート絶縁膜104を順次成膜する。これらの成膜には、従来公知の方法を用いることができる。

40

【0178】

次に、ゲート絶縁膜104上にスパッタリングによりMoW等の層を形成した後に、フォトリソグラフィすることにより、ゲート電極32を形成する。このゲート電極32をマスクとしてイオンインプランテーションによって半導体層にN<sup>+</sup>領域を形成し、ソース及びドレイン領域を形成する。

【0179】

ゲート電極32を含むゲート配線(図示せず)上に、層間絶縁膜106を形成する。層

50

間絶縁膜 106 に電気的コンタクトを確保するためのスルーホール 26 を形成した後、Al-Si 及び MoW 等の積層膜をスパッタリングによって被着し、フォトリソグラフィにより、ソース/ドレイン電極 107、ソース配線 23 等を形成する。その後、TFT を保護するため SiN により無機パッシベーション膜 108 を形成する。

#### 【0180】

無機パッシベーション膜 108 を覆って表面を平坦化するために本発明による感放射線性組成物を用いて有機パッシベーション膜 109 を形成する。本発明の感放射線性組成物は、それ自身が感光性を有するため、他のレジストを用いず直接コンタクトホール 26 を形成することができる。その後、ITO をスパッタリングによって形成し、画素電極 21 を形成する。

10

#### 【0181】

有機パッシベーション膜 109 の目的の一つは液晶層側を平坦化することであるが、本発明の感放射線性組成物を用いて形成されるシリカ系被膜（有機絶縁膜）は容易に 1 μm 以上の膜厚にできるとともに、優れた平坦化の特性を有する。また、本実施形態での有機パッシベーション膜 109 は画素電極 21 の下にも形成されるため、高い透明性が必要であるが、上記シリカ系被膜は紫外線を照射する等によって容易に優れた透明性を確保することができるので、本実施形態のような有機パッシベーション膜用の材料としては格好なものである。

#### 【0182】

なお、以上の説明では、有機パッシベーション膜 109 として上述の感放射線性組成物から形成されたシリカ系被膜を用いた場合について説明したが、ゲート絶縁膜 104、または層間絶縁膜 106 として、上述の感放射線性組成物から形成されたシリカ系被膜を用いることも可能である。

20

#### 【0183】

図 6 は有機 EL 表示装置の一実施形態を示す断面図である。図 6 に示す有機 EL 表示装置 60 においては、ガラス基板 131 上に下地膜 132 が形成され、下地膜 132 の上に TFT を構成する半導体層 133 が形成される。半導体層 133 を覆ってゲート絶縁膜 134 が形成され、ゲート絶縁膜 134 上にゲート電極 135 が形成される。ゲート電極 135 を覆って層間絶縁膜 136 が形成される。層間絶縁膜 136 上にはソース配線と同層のソース/ドレイン (SD) 配線 137 が形成される。SD 配線層 137 は層間絶縁膜 136 及びゲート絶縁膜 134 に形成されたコンタクトホール 150 を通して半導体層 133 のドレイン部と接続される。SD 配線 136 を覆って、TFT を保護するための無機パッシベーション膜 137 が SiN によって形成される。なお、この無機パッシベーション膜 137 は次に述べる有機パッシベーション膜 138 が形成される場合は省略されることもある。

30

#### 【0184】

無機パッシベーション膜 137 上には平坦化のための有機パッシベーション膜 138 として本発明の感放射線組成物によってシリカ系被膜（絶縁膜）が形成される。有機パッシベーション膜 138 は 1 μm から 2 μm の厚さで形成される。有機パッシベーション膜 138 にはコンタクトホールを形成する必要があるが、本発明の感放射線組成物自身が感光性を有するので、レジストを用いずに直接コンタクトホールを形成することができる。無機パッシベーション膜 137 も形成されている場合は有機パッシベーション膜 138 をマスクとして無機パッシベーション膜 137 にコンタクトホール 151 を形成することができる。また、本発明の感放射線性組成物を使用すれば、TFT 上にコンタクトホール 151 を形成することができるので、有機 EL 膜の発光面積を増すことができる。

40

#### 【0185】

有機パッシベーション膜 138 上には有機 EL 層 141 の下部電極 139 としての ITO 膜が形成される。この場合の ITO 膜 139 は有機 EL 層 141 の陽極となる。下部電極 139 を形成後、各画素を区別するためのバンク 140 が有機膜により形成される。バンクの 140 材料として従来はポリイミド、アクリル樹脂等が使用されていたが、本発明

50

の感放射線性組成物により形成されるシリカ系被膜（有機膜）はバンク140としても好適な材料である。バンク140としてのシリカ系被膜は画面全面に形成され、バンク140を残してエッチングにより除去する。本発明の感放射線性組成物自身が感光性を有するため、レジストを用いずにエッチングすることができる。

#### 【0186】

エッチングによって除去した部分が画素を構成する部分であり、この部分に有機EL層141が蒸着によって形成される。有機EL層141は下部電極139側から、ホール注入層、ホール輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層等を含む複数層で形成される。有機EL層141の上部には上部電極142が金属、例えば、Al又はAl合金等で形成される。この場合、上部電極142は陰極となる。有機EL層141で発光した光は矢印Lの方向（ボトム）に向かうが、画面上部に向かう光も上部電極142で反射されて矢印Lの方向（ボトム）に向かう。

10

#### 【0187】

有機パッシベーション膜138は平坦化のために用いるが、このためには1 $\mu$ m以上の厚さに形成する必要がある。一方、ボトムエミッションタイプでは、有機EL層141で発光した光は有機パッシベーション膜138を通過して画像を形成することになる。したがって、有機パッシベーション膜138は高い透過率を有する必要がある。本発明の感放射線性組成物によって形成されるシリカ系被膜は紫外線照射等によって高い透過率を容易に得ることができるので、有機EL表示装置に好適である。有機EL層141に紫外線を照射することはできないが、有機パッシベーション膜、あるいはバンクは有機EL層の蒸着前に形成するので問題は無い。本実施形態においては、本発明の感放射線性組成物によって形成されるシリカ系被膜を有機パッシベーション膜、及びバンクの両方に用いているが、いずれか一方のみに用いてもよいことはいうまでもない。

20

#### 【0188】

なお、以上の説明では、有機パッシベーション膜138又はバンク140として上述の感放射線性組成物から形成されたシリカ系被膜を用いた場合について説明したが、ゲート絶縁膜134、層間絶縁膜136として、上述の感放射線性組成物から形成されたシリカ系被膜を用いることも可能である。

#### 【実施例】

#### 【0189】

以下、本発明に係る具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

#### 【0190】

（3-アセトキシプロピルトリメトキシシランの合成）

攪拌機、環流冷却器、滴下ろう斗及び温度計を備えた1L4つ口フラスコに、トルエン500g、3-クロロプロピルトリメトキシシラン250.0g（1.258モル）と酢酸カリウム129.6g（1.321モル）を加えて攪拌し、テトラn-ブチルアンモニウムブロミド5.84g（0.0181モル）を加えて90～100℃で2時間反応させた。次に、冷却後生成した塩を吸引ろ過し黄色溶液を得た。得られた溶液中のトルエンをエバポレーターで減圧留去し、さらに減圧蒸留を行い0.4kPaの減圧度で留出温度80～81℃の無色透明の留分を162.8g（0.732モル）得た。得られた留分のGC分析の結果、GC純度99.0%であり、NMRとIR分析の結果、3-アセトキシプロピルトリメトキシシランであった。

40

得られた化合物のスペクトルデータを下記に示す。

赤外線吸収スペクトル（IR）データ：

2841,2945 $\text{cm}^{-1}$ （-CH<sub>3</sub>）、1740 $\text{cm}^{-1}$ （-COO-）、1086 $\text{cm}^{-1}$ （Si-O）

核磁気共鳴スペクトル（NMR）データ（<sup>1</sup>H-NMR溶媒：CDCl<sub>3</sub>）：

0.644-0.686ppm（dd, 2H, -CH<sub>2</sub>-）、1.703-1.779ppm（m, 2H, -CH<sub>2</sub>-）、2.045ppm（s, 3H, CH<sub>3</sub>CO-）、3.575ppm（s, 9H, CH<sub>3</sub>O-）、4.019-4.052ppm（t, 2H, -COO-CH<sub>2</sub>-）。

#### 【0191】

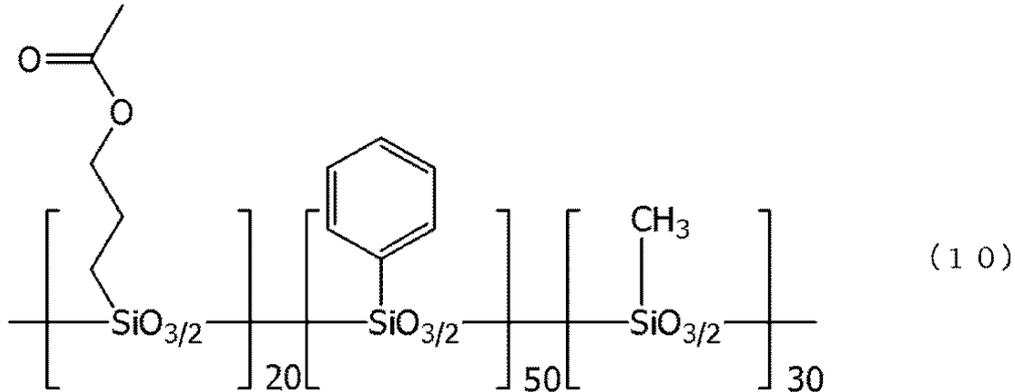
50

(シロキサン樹脂の合成)

シロキサン樹脂 A : 3 - アセトキシプロピルシルセスキオキサン・フェニルシルセスキオキサン・メチルシルセスキオキサン共重合体(下記式(10)で表される化合物; 上記(a)成分に相当)の合成;

【0192】

【化18】



10

(式(10)中、20, 50, 30は、それぞれ各部位に対応する原料のモル比を示す。)

20

【0193】

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた500mL 4つ口フラスコに、トルエン55.8g及び水35.7gを仕込み、3.5%塩酸3.12g(0.03モル)を加えた。次に、上記の方法で得られた3-アセトキシプロピルトリメトキシシラン13.5g(0.0605モル)、フェニルトリメトキシシラン30.0g(0.151モル)及びメチルトリメトキシシラン12.4g(0.0908モル)のトルエン27.9g溶液を20~30℃で滴下した。滴下終了後、同温度で2時間熟成させた。このときの反応溶液をGCで分析した結果、原料は残っていないことが分かった。次に、反応溶液にトルエンと水を加えて抽出し、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後に、水で溶液が中性になるまで洗浄した。有機層を回収し、トルエンを除去して、粘性液体状の目的のシロキサン樹脂A 34.6gを得た。さらに、得られたシロキサン樹脂Aをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、固形分濃度が50質量%になるように調整されたシロキサン樹脂Aの溶液を得た。また、GPC法によりシロキサン樹脂Aの重量平均分子量を測定すると1050であった。

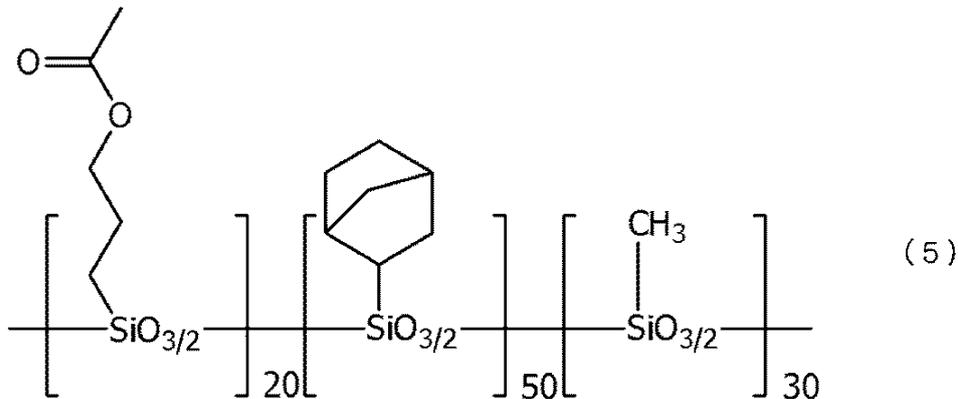
30

【0194】

シロキサン樹脂 B : 3 - アセトキシプロピルシルセスキオキサン・2 - ノルボルニルシルセスキオキサン・メチルシルセスキオキサン共重合体(下記式(5)で表される化合物; 上記(a)成分に相当)の合成;

【0195】

## 【化 1 9】



10

(式(5)中、20、50、30は、それぞれ各部位に対応する原料のモル比を示す。)

## 【0196】

フェニルトリメトキシシラン30.0g(0.151モル)を2-ノルボルニルトリエトキシシラン39.0g(0.151モル)に変更した以外は、上記シロキサン樹脂Aの合成方法と同様の操作で目的のシロキサン樹脂B38.7gを得た。さらに、得られたシロキサン樹脂Bをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、固形分濃度が50質量%になるように調整されたシロキサン樹脂Bの溶液を得た。また、GPC法により得られたシロキサン樹脂Bの重量平均分子量を測定すると1020であった。

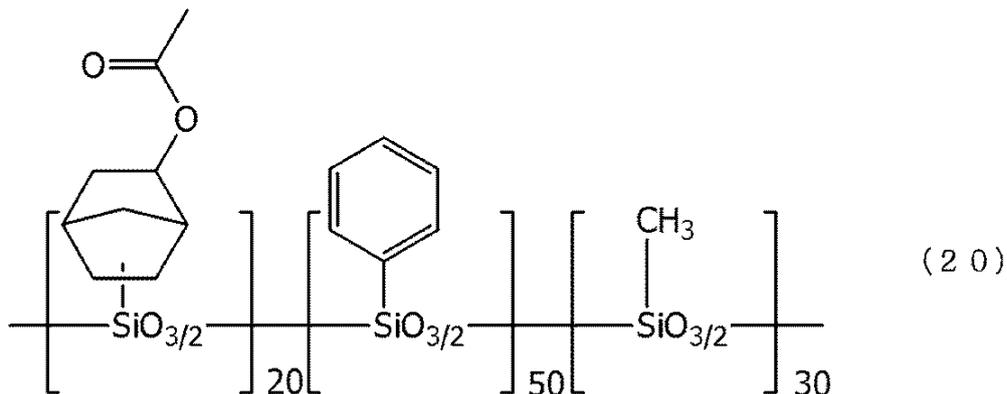
20

## 【0197】

シロキサン樹脂C：5-アセトキシノルボルナ-2(又は3)-イル)シルセスキオキサン・フェニルシルセスキオキサン・メチルシルセスキオキサン共重合体(下記式(20))で表される化合物；上記(a)成分に相当)の合成；

## 【0198】

## 【化 2 0】



30

(式(20)中、20、50、30は、それぞれ各部位に対応する原料のモル比を示す。)

40

## 【0199】

3-アセトキシプロピルトリメトキシシラン13.5g(0.0605モル)を(5-アセトキシノルボルナ-2(又は3)-イル)トリエトキシシラン39.0g(0.151モル)に変更した以外は、上記シロキサン樹脂Aの合成方法と同様の操作で目的のシロキサン樹脂C38.7gを得た。さらに、得られたシロキサン樹脂Cをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、固形分濃度が50質量%になるように調整されたシロキサン樹脂Cの溶液を得た。また、GPC法によりシロキサン樹脂Cの重量平均分子量を測定すると1050であった。

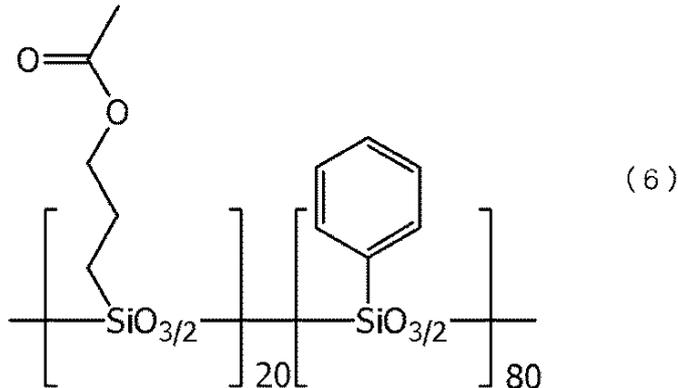
## 【0200】

50

シロキサン樹脂 D : 3 - アセトキシプロピルシルセスキオキサン・フェニルシルセスキオキサン共重合体 (下記式 (6) で表される化合物 ; 上記 (a) 成分に相当) の合成 ;

【0201】

【化21】



10

(式 (6) 中、20、80 は、それぞれ各部位に対応する原料のモル比を示す。)

【0202】

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた 500 mL 4 つ口フラスコに、メタノール 38.4 g と水 21.0 g を仕込み、酢酸 1.13 g (0.0189 モル) を加えた。次に、上記の方法で得られた 3 - アセトキシプロピルトリメトキシシラン 8.41 g (0.0378 モル) 及びフェニルトリメトキシシラン 30.0 g (0.151 モル) のメタノール 19.2 g 溶液を 20 ~ 30 で滴下した。滴下終了後、同温度で 2 時間熟成させた。このときの反応溶液を GC で分析した結果、原料は残っていないことが分かった。次に、トルエンを加えて抽出し、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後に、水で溶液が中性になるまで洗浄した。有機層を回収し、トルエンを除去して、粘性液体状の目的の化合物 24.6 g を得た。さらに得られた化合物をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、固形分濃度が 50 質量% になるように調整された溶液を得た。GPC 法により重量平均分子量を測定すると 1100 であった。

20

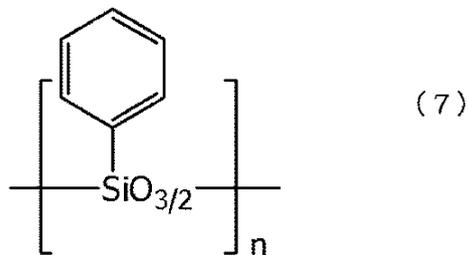
【0203】

比較シロキサン樹脂 A : フェニルシルセスキオキサン (下記式 (7) で表される化合物) の合成 ;

30

【0204】

【化22】



40

(n は整数を示す。)

【0205】

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた 500 mL 4 つ口フラスコに、トルエン 55.8 g 及び水 35.7 g を仕込み、35% 塩酸 3.12 g (0.03 モル) を加えた。次にフェニルトリメトキシシラン 48.0 g (0.242 モル) のトルエン 27.9 g 溶液を 20 ~ 30 で滴下した。滴下終了後、同温度で 2 時間熟成させた。このときの反応溶液を GC で分析した結果、原料は残っていないことが分かった。次に、トルエンと水とを加えて抽出し、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後に、水で溶液が中性になるまで洗浄した。有機層を回収し、トルエンを除去して、粘性液体状の目的の比較シロキサ

50

ン樹脂 A 34.6 g を得た。さらに、得られた比較シロキサン樹脂 A をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、固形分濃度が 50 質量% になるように調整した比較シロキサン樹脂 A の溶液を得た。また、GPC 法により得られた比較シロキサン樹脂 A の重量平均分子量を測定すると 1000 であった。

**【0206】**

シロキサン樹脂 E ( ( d ) 成分に相当 ) の合成 ;

攪拌機、環流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた 2000 mL 4 つ口フラスコに、テトラエトキシシラン 317.9 g とメチルトリエトキシシラン 247.9 g とをジエチレングリコールジメチルエーテル 1116.7 g に溶解させた溶液を仕込み、0.644 質量% に調整した硝酸 167.5 g を攪拌下で 30 分間かけて滴下した。滴下終了後 3 時間反応させた後、減圧下、温浴中で生成エタノール及びジエチレングリコールジメチルエーテルの一部を留去して、固形分濃度 25 % のシロキサン樹脂 E の溶液 740.0 g を得た。GPC 法によりシロキサン樹脂 E の重量平均分子量を測定すると 870 であった。

10

**【0207】**

( ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルの合成 )

ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル A ( 上記 ( c ) 成分に相当 ) の合成 ;

攪拌機、環流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた 200 mL 4 つ口フラスコにメタノール 100.7 g を仕込み、さらに室温 ( 25 ) 条件で、1, 2 - ジアゾナフトキノン 5 - スルホニルクロリド 10.75 g、トリエチルアミン 4.05 g 及びジメチルアミノピリジン 0.5 g を加え、室温 ( 25 ) 条件で 4 時間反応を行った。反応終了後、析出した固形分をろ別した。ろ別した固形分にメチルイソブチルケトン 300 g を添加して溶解させた後、イオン交換水 50 g で 3 回水洗を行い、減圧下、温浴中で有機層の溶媒を除去して粉末状のナフトキノンジアジドスルホン酸エステル A 8.2 g を得た。この化合物をテトラヒドロフランに溶解させ、固形分濃度が 48 質量% になるように調整されたナフトキノンジアジドスルホン酸エステル A エステルの溶液 17.1 g を得た。

20

**【0208】**

ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル B ( 上記 ( c ) 成分に相当 ) の合成 ;

攪拌機、環流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた 200 mL 4 つ口フラスコに、ジプロピレングリコール 2.68 g 及びテトラヒドロフラン 50 g を仕込み、さらに室温 ( 25 ) 条件で 1, 2 - ジアゾナフトキノン 5 - スルホニルクロリド 10.75 g、トリエチルアミン 4.45 g 及びジメチルアミノピリジン 0.5 g を加え、50 で 4 時間反応を行った。反応終了後、析出した固形分をろ別し、減圧下、温浴中で溶媒を除去した。その後、メチルイソブチルケトン 50 g を添加して溶解した後、イオン交換水 50 g で 2 回水洗を行い、減圧下、温浴中で溶媒を除去してオイル状のナフトキノンジアジドスルホン酸エステル B 10.2 g を得た。このうち 7.3 g を攪拌機付の容器内に仕込み、さらに 3, 4 - ジヒドロ - 2 H - ピラン 7.7 g、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート 50 g 及び 5 % HNO<sub>3</sub> 水溶液 2.9 g を加え、室温 ( 25 ) で 72 時間反応を行った。反応終了後、メチルイソブチルケトン 70 g を添加し、さらに 0.5 % のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド ( TMAH ) 水溶液 70 g で洗浄し、次いで、イオン交換水 70 g で 2 回水洗した後に有機層を分取した。この溶液を減圧下、温浴中で濃縮し、固形分濃度 48 % のナフトキノンジアジドスルホン酸エステル B の溶液 9.6 g を得た。

30

40

**【0209】**

( 感光性樹脂組成物の調製 )

[ 実施例 1 A ]

シロキサン樹脂 A の溶液 4.2 g に、シロキサン樹脂 E の溶液 3.6 g 及びナフトキノンジアジドスルホン酸エステル A の溶液 0.44 g をそれぞれ添加して、室温 ( 25 ) で 30 分間攪拌溶解し、実施例 1 A の感光性樹脂組成物を調製した。

**【0210】**

[ 実施例 2 A ]

50

シロキサン樹脂 B の溶液 4 . 2 g に、シロキサン樹脂 E の溶液 3 . 6 g 及びナフトキノンジアジドスルホン酸エステル A の溶液 0 . 4 4 g をそれぞれ添加して、室温で 3 0 分間攪拌溶解し、実施例 2 A の感光性樹脂組成物を調製した。

【 0 2 1 1 】

[ 実施例 3 A ]

シロキサン樹脂 C の溶液 4 . 2 g に、シロキサン樹脂 E の溶液 3 . 6 g 及びナフトキノンジアジドスルホン酸エステル A の溶液 0 . 4 4 g をそれぞれ添加して室温で 3 0 分間攪拌溶解し、実施例 3 A の感光性樹脂組成物を調製した。

【 0 2 1 2 】

[ 実施例 4 A ]

シロキサン樹脂 D の溶液 4 . 2 g に、シロキサン樹脂 E の溶液 3 . 6 g 及びナフトキノンジアジドスルホン酸エステル A の溶液 0 . 4 4 g をそれぞれ添加して、室温で 3 0 分間攪拌溶解し、実施例 4 A の感光性樹脂組成物を調製した。

【 0 2 1 3 】

[ 実施例 5 A ]

シロキサン樹脂 A の溶液 4 . 2 g に、シロキサン樹脂 E の溶液 3 . 6 g 及びナフトキノンジアジドスルホン酸エステル B の溶液 0 . 4 4 g をそれぞれ添加して、室温で 3 0 分間攪拌溶解し、実施例 5 A の感光性樹脂組成物を調製した。

【 0 2 1 4 】

[ 実施例 6 A ]

シロキサン樹脂 B の溶液 4 . 2 g に、シロキサン樹脂 E の溶液 3 . 6 g 及びナフトキノンジアジドスルホン酸エステル B の溶液 0 . 4 4 g をそれぞれ添加して、室温で 3 0 分間攪拌溶解し、実施例 6 A の感光性樹脂組成物を調製した。

【 0 2 1 5 】

[ 実施例 7 A ]

シロキサン樹脂 C の溶液 4 . 2 g に、シロキサン樹脂 E の溶液 3 . 6 g 及びナフトキノンジアジドスルホン酸エステル B の溶液 0 . 4 4 g をそれぞれ添加して、室温で 3 0 分間攪拌溶解し、実施例 7 A の感光性樹脂組成物を調製した。

【 0 2 1 6 】

[ 実施例 8 A ]

シロキサン樹脂 D の溶液 4 . 2 g に、シロキサン樹脂 E の溶液 3 . 6 g 及びナフトキノンジアジドスルホン酸エステル B の溶液 0 . 4 4 g をそれぞれ添加して、室温で 3 0 分間攪拌溶解し、実施例 8 A の感光性樹脂組成物を調製した。

【 0 2 1 7 】

[ 比較例 1 A ]

比較シロキサン樹脂 A の溶液 4 . 2 g に、シロキサン樹脂 E の溶液 3 . 6 g 及びナフトキノンジアジドスルホン酸エステル A の溶液 0 . 4 4 g をそれぞれ添加して、室温で 3 0 分間攪拌溶解し、比較例 1 A の感光性樹脂組成物を調製した。

【 0 2 1 8 】

< シリカ系被膜の製造 >

実施例 1 A ~ 8 A 及び比較例 1 A で得られた感光性樹脂組成物を P T F E 製のフィルタでろ過した。これをシリコンウエハ又はガラス基板上に、溶媒除去した後の膜厚が 3 . 0  $\mu$  m になるような回転数で 3 0 秒スピコートした。その後、1 5 0 で 2 分間乾燥させ、溶媒を除去した。得られた塗膜に対し、所定のパタンマスクを介して Canon 製 P L A - 6 0 0 F 投影露光機を用い、露光量 3 0 m J / c m <sup>2</sup> にて露光を行った。続いて、2 . 3 8 質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、2 5 で、2 分間揺動浸漬法で現像処理を行った。これを純水で流水洗浄し、乾燥してパタンを形成した。次いで、パタン部分を Canon 製 P L A - 6 0 0 F 投影露光機を用い、露光量 1 0 0 0 m J / c m <sup>2</sup> で全面露光した。次いで、O<sub>2</sub> 濃度が 1 0 0 0 p p m 未満にコントロールされている石英チューブ炉で 3 5 0 / 3 0 分間かけてパタンを最終硬化し、シリカ系被

10

20

30

40

50

膜を得た。

【0219】

<被膜評価>

上述の方法により、実施例1A～8A及び比較例1Aの感光性樹脂組成物から形成されたシリカ系被膜に対して、以下の方法で膜評価を行った。

【0220】

[解像性の評価]

解像性の評価は、シリコンウェハ上に形成されたシリカ系被膜について、5 $\mu$ m角のスルーホールパターンが抜けているかどうかで評価した。すなわち、電子顕微鏡S-4200（（株）日立計測器サービス社製）を用いて観察し、5 $\mu$ m角のスルーホールパターンが抜けている場合はA、抜けていない場合をBと評価した。

10

【0221】

[透過率の測定]

可視光領域に吸収がないガラス基板上に塗布されたシリカ系被膜について、日立製UV3310装置によって300nm～800nmの透過率を測定し、400nmの値を透過率とした。

【0222】

[耐熱性の評価]

シリコンウェハ上に形成されたシリカ系被膜について、溶媒除去した後の膜厚に対する最終硬化後の膜厚の減少率が10%未満の場合にA、10%以上の場合にBとして評価した。なお、膜厚は、ガートナー製のエリプソメータL116Bで測定された膜厚であり、具体的には被膜上にHe-Neレーザーを照射し、照射により生じた位相差から求められる膜厚である。

20

【0223】

[クラック耐性の評価]

シリコンウェハ上に形成されたシリカ系被膜について、金属顕微鏡により10倍～100倍の倍率による面内のクラックの有無を確認した。クラックの発生がない場合はA、クラックが見られた場合をBとして評価した。

【0224】

<評価結果>

30

実施例1A～8A及び比較例1Aの感光性樹脂組成物から形成されたシリカ系被膜の評価結果を下記の表1に示した。

【0225】

【表1】

感光性樹脂組成物	解像性	透過率	耐熱性	クラック耐性
実施例1A	A	98%以上	A	A
実施例2A	A	98%以上	A	A
実施例3A	A	98%以上	A	A
実施例4A	A	98%以上	A	A
実施例5A	A	98%以上	A	A
実施例6A	A	98%以上	A	A
実施例7A	A	98%以上	A	A
実施例8A	A	98%以上	A	A
比較例1A	B(露光部が解像されない)	98%以上	B	A

40

50

## 【0226】

表1より、実施例1A～8Aの感光性樹脂組成物によれば、解像性、耐熱性、クラック耐性及び透明性に優れたシリカ系被膜を得ることができることが明らかである。なお、これらの実施例では、透過率の高いシリカ系被膜が得られる感光性樹脂組成物のみを示したが、用途に合わせて透過率の低いものを提供することも可能である。

## 【0227】

(実施例1B)

## DNQスルホン酸エステル合成例1

本実施例の合成は、感光剤の合成に関するもので、操作はすべて遮光条件又は紫外光を除去した環境で行わねばならない。以下、少なくとも絶縁膜の形成工程までは同様の環境で行う。

## 【0228】

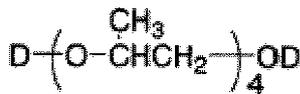
攪拌機付の容器内に、テトラプロピレングリコール(TEPG)300gとテトラヒドロフラン300gを入れた。そこへ室温条件で1,2-ジアゾナフトキノン5-スルホンクロリド1000g、トリブチルアミン100gを加えた。その後、50℃で4時間攪拌を行い、アルコール性水酸基とスルホンクロリド基からスルホン酸エステルが生成する反応を行った。反応後、析出した固形分をろ別し、ロータリーエバポレータを用いて溶剤を除去、酢酸エチルに置換した後、水洗して、下記一般式(57)に示す化合物(TEPGD)を得た。赤外吸収スペクトルの測定を行い、アルコールの水酸基の吸収ピークが見られないこと、波数 $2117\text{ cm}^{-1}$ にジアゾ基、 $1365\text{ cm}^{-1}$ 、 $1176\text{ cm}^{-1}$ にスルホン酸エステル基にそれぞれ特有な吸収ピークが存在することを確認した。

## 【0229】

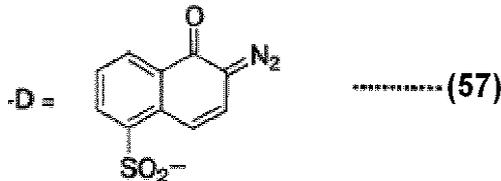
トリブチルアミンの代わりに、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ピリジン、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水素化ナトリウム、又はナトリウムメトキシドを用いた場合にも目的のスルホン酸エステル化合物が得られた。

## 【0230】

## 【化23】



TEPGD



## 【0231】

## 感放射線性組成物の調製

遮光性の瓶に、化合物TEPGD 100gと、数平均分子量2500のメチルシロキサン樹脂500gと、プロピレングリコールジメチルエーテル5000gを混合し、固形分が完全に溶解するまで攪拌した。その後、0.2ミクロンのメンブレンフィルターを用いて溶液を濾過して、図7の表に示す感放射線性組成物(A1)を得た。

## 【0232】

## パタン(層間絶縁膜)の形成

上記で調製した感放射線性組成物(A1)を、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚になるようにガラス基板上にスピコートし、 $120^\circ\text{C}$ で5.0分間ホットプレート上でプリバークし、塗膜を形成した。この塗膜に対し、所定のパタンマスクを介してニコン製NSR1755i7A縮小投影露光機( $\text{NA} = 0.50$ 、 $\lambda = 365\text{ nm}$ )を用い、露光量 $30\text{ mJ/cm}^2$ にて露光を行った。続いて2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて25℃、2分間揺動浸漬法にて現像処理を行い、純水で流水洗浄し、乾燥して上にパタンを形成した。次いで、オープンにて $350^\circ\text{C}$ 、60分間加熱処理(ポストバーク)を行い、膜厚 $1.45\text{ }\mu\text{m}$ のパタン(層間絶縁膜としてのシリカ系被膜)を得た。

## 【0233】

10

20

30

40

50

スカム発生の有無（電子顕微鏡による観察）

上記で得られたパタンについて、電子顕微鏡 S - 4 2 0 0（（株）日立計測器サービス社製）を用いて観察したところ、スカムは全く見られなかった。

【 0 2 3 4 】

耐溶剤性の評価

上記と同様にしてパタンを形成したガラス基板を 2 5 0 に温度制御されたジメチルスルホキシド / N - メチルピロリドン混合溶液（重量比 7 0 / 3 0）に 2 0 分間浸漬した。このときの浸漬前の膜厚を T 2、浸漬後の膜厚を t 2 とし、浸漬前後の膜厚の比（ $t 2 / T 2$ ） $\times 1 0 0$ （%）を算出した。この値によって「耐溶剤性」を評価することが可能であり、この値が 9 5 ~ 1 0 5 % のとき、耐溶剤性は良好といえる。結果は 1 0 1 % であった。

10

【 0 2 3 5 】

耐熱性の評価

上記と同様にしてパタンを形成したガラス基板につき、基板上的パタン状薄膜をスパチエラで削り取った。次いでこの薄膜片 0 . 5 g を取り、TGA - 2 9 5 0 型 Thermogravimetric Analyzer（TA Instruments 社製）を用いて、室温から 3 5 0 ℃ まで 1 0 ℃ / min の昇温速度で昇温した後、3 5 0 ℃ で 3 0 分間保持し、昇温前の重量に対する昇温後の重量の減少率を測定した。この重量減少率によって「耐熱性」を評価することが可能であり、その値が昇温前の重量の 3 % 以下のとき、耐熱性は良好であるといえる。結果は 0 . 5 % であった。

20

【 0 2 3 6 】

透明性の評価

ガラス基板として「コーニング 1 7 3 7（コーニング社製）」を用い、前記層間絶縁膜形成と同様の方法で製膜した。この層間絶縁膜が形成されたガラス基板の光線透過率を分光光度計「V - 5 5 0 日本分光製」を用いて 3 8 0 ~ 8 0 0 nm の範囲の波長で測定した。3 5 0 ℃、3 0 分間のポストベーク後の厚さ 1 μm あたりの透過率が 9 5 % 以上の場合に透明性は優良、8 0 % 以上で 9 5 % 未満の場合透明性良好、8 0 % 未満である場合透明性は不良といえる。3 5 0 ℃、3 0 分間のポストベーク後の結果は 9 7 % であった。

【 0 2 3 7 】

平坦化性能の評価

2 0 μm ライン / 8 0 μm スペースのアルミのパタンを厚さ 1 μm でパターニングしたシリコンウェハ基板上に、上記組成物を 1 . 2 μm の膜厚になるようにスピコートにより塗布した。次いで 1 2 0 ℃ にて 3 分間のプレベークを実施し、さらに 3 5 0 ℃ にて 6 0 分加熱して、平坦化性能の評価用の薄膜（膜厚はシリコンウェハ基板面を基準として 1 . 0 μm である。）付き基板を形成した。

この薄膜付き基板について、ステップ（KLA テンコール社製）を用いて表面の凸凹形状を測定した。そのときの最大高低差によって「平坦化性」を評価することが可能であり、その値が 0 . 2 μm 以下のとき、平坦化性は良好といえる。測定の結果は 0 . 1 μm であった。

【 0 2 3 8 】

解像度の評価

露光工程に使用するパタンマスクとして、2 μm 角のスルーホールパタンを有するパタンマスクを使用した他は、上記「パタン（層間絶縁膜）の形成」と同様にして、解像度の評価用の薄膜を形成した。この薄膜について、2 μm 角のスルーホールパタンが抜けているかどうかを、電子顕微鏡 S - 4 2 0 0（（株）日立計測器サービス社製）を用いて観察した。2 μm 角のスルーホールパタンが抜けていれば、解像度は良好であるといえる。観察の結果は、2 μm 角のスルーホールパタンが抜けていた。図 7 の表において、「ホール形成」の列に示される「開口」は、2 μm 角のスルーホールパタンが抜けていたことを意味する。

40

【 0 2 3 9 】

50

比誘電率測定

各層間絶縁膜上にアルミニウム被膜を0.1 μmの厚さで真空蒸着法により形成し、この試料の比誘電率をL Fインピーダンスメータにて周波数10 kHzで測定した。この比誘電率が4以下であれば良好な絶縁膜であるといえる。測定の結果は、3.2であった。図7の表に諸評価の結果を示す。

【0240】

層間絶縁膜の元素分析

得られた層間絶縁膜の元素分析を行った。重量比でシリコンが35%以上、モル比では28%以上含まれることが判った。硫黄は、100 ppm含まれることが判った。

【0241】

シロキサン化合物に関する検討

本実施例で合成したTEPGDを用い、数平均分子量2500の上記メチルシロキサン樹脂の代わりに、数平均分子量1500、5000若しくは10000のメチルシロキサン樹脂、日立化成HSG-R7、数平均分子量500、1000、1500、2500若しくは5000のフェニルメチルシロキサン樹脂、又は、数平均分子量500、1000、1500、2500若しくは5000のフェニルシロキサン樹脂をそれぞれ用いた場合にも、上記諸評価において、良好な特性が得られた。

【0242】

(実施例2B)

DNQスルホン酸エステル合成例2

本実施例では、実施例1Bの合成方法と同様の方法によって、TEPG以外の35種類のアルコールと、1,2-ジアゾナフトキノン5-スルホニルクロリド(1DNQ5)とのDNQスルホン酸エステル化合物の合成を行った。

【0243】

アルコールとして、2-エトキシプロパノール(2EP)、1-ブタノール、ジエチレングリコール(DEG)、トリエチレングリコール(TREG)、テトラエチレングリコール(TEEG)、ペンタエチレングリコール(PEEG)、平均分子量400のポリエチレングリコール(PEG400)、ジプロピレングリコール(DPG)、トリプロピレングリコール(TRPG)、テトラプロピレングリコール(TEPG)、ペンタプロピレングリコール(PEPG)、平均分子量425のポリプロピレングリコール(PPG425)、平均分子量725のポリプロピレングリコール(PPG725)、平均分子量1000のポリプロピレングリコール(PPG1000)、1,4-シクロヘキサンジオール(CyD)、1,5-ペンタンジオール(PD)、ネオペンチルグリコール(NPG)、トリメチロールエタン(TMM)、トリメチロールプロパン(TMP)、ペンタエリスリトール(PET)、ジペンタエリスリトール(DPET)、エチレングリコール化グリセリン(EGG)、プロピレングリコール化グリセリン(PGG)、1,4-シクロヘキサンジメタノール(CyDM)、テトラヒドロフルフリルアルコール(THFA)、1,6-ヘキサンジオール(HD)、1,7-ヘプタンジオール(HpD)、1,8-オクタンジオール(OD)、1,9-ノナンジオール(ND)、p-キシリレングリコール(XyD)、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール(DMPD)、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール(TMPD)、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン(BDTU)、2,2-ジイソアミル-1,3-プロパンジオール(DIAPP)、2,2-ジイソブチル-1,3-プロパンジオール(DIBPP)、2,2-ジ-n-オクチル-1,3-プロパンジオール(DOPP)、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール(EMPP)、又は2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール(MPPD)をそれぞれ用いた。

【0244】

各アルコールについて、DNQスルホン酸エステル化された化合物が収率50~93%で得られた。多価アルコールを出発原料とした場合には、生成物である、DNQスルホン

10

20

30

40

50

酸エステルは、全部のアルコール性水酸基がスルホン酸エステル化された化合物（主生成物）と、一部の水酸基が未反応であった化合物（副生成物）との混合物であった。

【0245】

合成した全ての化合物について赤外吸収スペクトルの測定を行い、波数  $2112 \sim 9 \text{ cm}^{-1}$  にジアゾ基、 $1365 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1174 \text{ cm}^{-1}$  にスルホン酸エステル基にそれぞれ特有な吸収ピークの存在を確認した。

【0246】

感放射線性組成物の調整と層間絶縁膜形成

本実施例で合成したDNQスルホン酸エステル化合物10gと、シロキサン樹脂（HSG-R7、日立化成製）1000gを混合攪拌し、感放射線性組成物（A2～A22）を得た。層間絶縁膜形成及び諸特性評価を実施例1Bと同様な方法で行い、液晶表示素子に適用可能な、良好な結果が得られた。結果は実施例1Bの結果と共に図7及び図8の表に示す。

10

【0247】

層間絶縁膜の元素分析

得られた層間絶縁膜の元素分析を行った。重量比でシリコンが35%以上、モル比では28%以上含まれることが判った。硫黄は、100ppm含まれることが判った。

【0248】

シロキサン化合物に関する検討

本実施例で合成した35種のDNQスルホン酸エステル化合物を用い、日立化成HSG-R7の代わりに、数平均分子量1000、1500、5000若しくは10000のメチルシロキサン樹脂、数平均分子量500、1000、1500、2500若しくは5000のフェニルメチルシロキサン樹脂、又は、数平均分子量500、1000、1500、2500若しくは5000のフェニルシロキサン樹脂をそれぞれ用いた場合にも、上記諸評価において、良好な特性が得られた。

20

【0249】

[比較例1B]

本実施例との比較のための感放射線性組成物に用いる化合物の合成を以下のように行った。

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)5重量部、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル200重量部を仕込んだ。引き続きスチレン25重量部、メタクリル酸20重量部、メタクリル酸グリシジル45重量部及びメタクリル酸[5.2.1.02,6]デカン-8-イル(当該技術分野で慣用名として「ジシクロペンタニルメタクリレート」といわれている)10重量部を仕込み、窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70に上昇させ、この温度を5時間保持し、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は、30.6重量%であった。これを「溶液(A25)」とする。ここで調製した重合体の重量平均分子量は6000であった。

30

【0250】

本比較例の合成で得られた「溶液(A25)」(重合体100重量部に相当)、4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール(1モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル(2モル)との縮合物30重量部とを混合し、固形分濃度が30重量%になるようにジエチレングリコールメチルエチルエーテルに溶解させた後、孔径0.2μmのメンブランフィルターで濾過し、図8の表に示す組成物(A25)を得た。

40

【0251】

ガラス基板上に上記で調製した組成物溶液を、1.2μmの膜厚になるようにスピコートし、90で2.0分間、ホットプレート上でプリベークし、塗膜を形成した。この塗膜に対し、所定のパタンマスクを介してニコン製NSR1755i7A縮小投影露光機(NA=0.50、 $\lambda = 365 \text{ nm}$ )を用いて露光を行った後、0.4重量%のテトラメ

50

チルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて25、1分間揺動浸漬法にて現像処理を行い、純水で流水洗浄し、乾燥してパタンを形成した。次いで、キャノン製ライナーPLA501Fを用いてghi混合線で3000J/m<sup>2</sup>の紫外線を照射し、オープンにて220、60分間加熱処理(ポストバーク)を行い、厚さ1.0μmのパタン(層間絶縁膜)を形成した。

**【0252】**

上記組成物から形成されたパタン状膜(層間絶縁膜)について、前述した実施例と同様に、スカム発生の有無、耐溶剤性、耐熱性、透明性、平坦化性能、解像度、比誘電率の評価を行った。結果を図8の表に実施例と併せて記す。

**【0253】**

(実施例3B)

本実施例では、実施例1B及び2Bで用いたアルコールと、1,2-ジアゾナフトキノン-4-スルホニルクロリド(1DNQ4)とのスルホン酸エステル化合物を合成した。スルホニルクロリド化合物が実施例1Bとは異なること以外は同じ方法で反応を行い、目的のスルホン酸エステルを得た。それぞれの化合物について、実施例1Bと同様に赤外吸収スペクトル測定によって構造を確認した。

**【0254】**

得られたスルホン酸エステル、すなわち、図8及び図9の表に示す(A31~A53)を用いて、実施例2Bと同様に感放射線性組成物を調整し、組成物から形成されたパタン状膜(層間絶縁膜)について、前述した実施例と同様に、スカム発生の有無、耐溶剤性、耐熱性、透明性、平坦化性能、解像度、比誘電率の評価を行った。結果を図8及び図9の表に実施例と併せて記す。

**【0255】**

(実施例8B)

本実施例はテトラプロピレングリコールのDNQモノ及びジエステルの合成に関するものである。実験操作は紫外線を除去した環境で行った。

**【0256】**

攪拌機付の容器内に、テトラプロピレングリコール(TEPG)250gとアセトン3000gを入れた。そこへ室温条件で1,2-ジアゾナフトキノン5-スルホニルクロリド300g、トリブチルアミン100gを加えた。その後、室温で4時間攪拌を行い、アルコール性水酸基とスルホニルクロリド基からスルホン酸エステルが生成する反応を行った。反応後、溶液を半分に濃縮し、10Lの水中へ入れると、濃赤色の油状沈殿が生成した。油状沈殿を回収し、水洗後、真空乾燥し、テトラプロピレングリコールのDNQモノエステルTEPG-D1(一般式(11))とジエステルTEPG-D2(一般式(12))の1:1(モル比)の混合物(TEPG-Dmと称する)を得た。混合比率は、逆相液体クロマトグラフィ(溶離液:メタノール)の、屈折率検出による溶出ピーク面積比によって求めた。一般式(11)及び一般式(12)は代表的な構造であり、テトラプロピレングリコールは数種類の異性体の混合物であることから、実際には、一般式(17)及び(18)に示す異性体由来の生成物との混合物として得られた。ここで、一般式(17)及び(18)に示す化合物は不斉炭素原子を有するが、それぞれ光学異性体の混合物として得られた。

**【0257】**

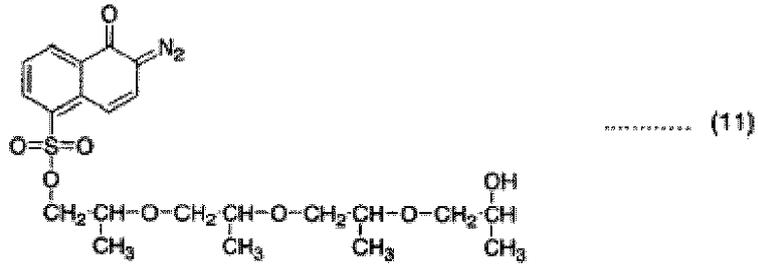
10

20

30

40

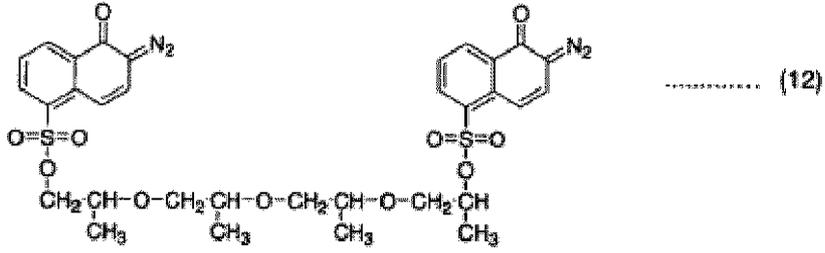
【化 2 4】



【 0 2 5 8】

10

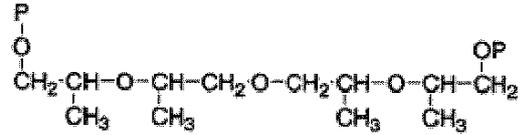
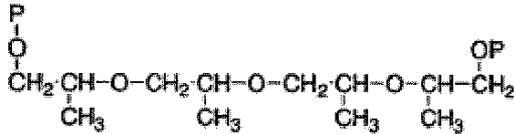
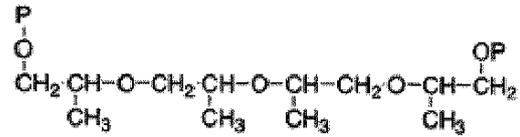
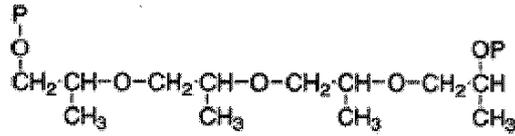
【化 2 5】



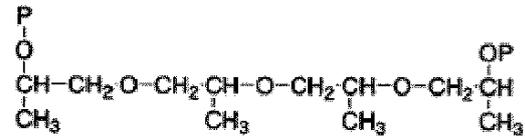
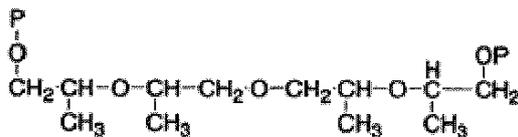
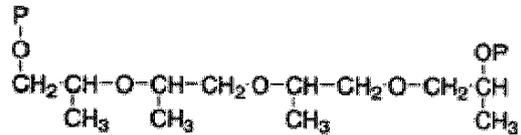
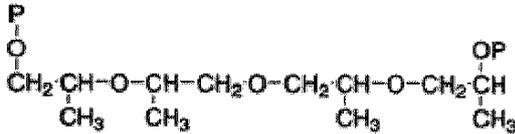
【 0 2 5 9】



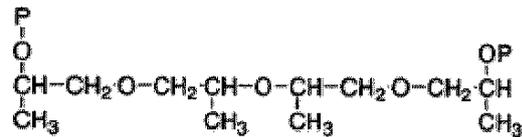
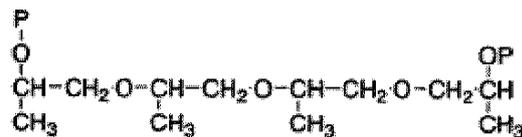
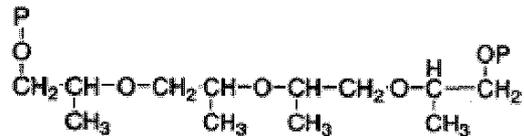
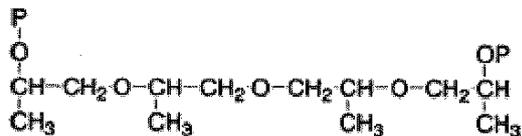
## 【化 2 7】



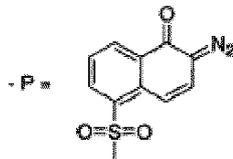
10



20



30



## 一般式(18)

## 【 0 2 6 1】

図 10 は T E P G - D m の赤外吸収スペクトルであり、波数  $2163 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2117 \text{ cm}^{-1}$  にジアゾ基、 $1365 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1176 \text{ cm}^{-1}$  にスルホン酸エステル基にそれぞれ特有な吸収ピークの存在を確認した。

40

## 【 0 2 6 2】

図 13 は、T E P G - D m の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルであり、 $1.1 \sim 1.2 \text{ ppm}$  にメチル基水素原子 ( $12 \text{ H}$ )、 $3 \sim 4 \text{ ppm}$  にプロピレングリコールの酸素隣接炭素原子に結合した水素原子 ( $12 \text{ H}$ ) のピーク、 $7 \sim 9 \text{ ppm}$  に D N Q の芳香環炭素原子に結合した水素原子 ( $7.5 \text{ H}$ ) のピークがそれぞれ検出された。

## 【 0 2 6 3】

T E P G - D m の元素分析の結果は、質量比で炭素  $54.10\%$ 、水素  $5.33\%$ 、窒素  $7.15\%$ 、硫黄元素  $8.10\%$  であった。

## 【 0 2 6 4】

50

トリブチルアミンの代わりに、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ピリジン、2,6-ルチジン、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水素化ナトリウム、ナトリウムメトキシドを用いた場合にも目的のスルホン酸エステル化合物が得られた。

【0265】

アセトンの代わりに、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、などのケトン系溶剤、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶剤、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、クロロホルム、トルエン、キシレン、を用いた場合にも目的のスルホン酸エステル化合物が得られた。

【0266】

反応時に添加する1,2-ジアゾナフトキノン 5-スルホニルクロリド、アミンの量比と反応時間を適宜かえることにより、TEPG-D1とTEPG-D2の量比が任意に異なる生成物を得ることができた。

【0267】

(実施例9B)

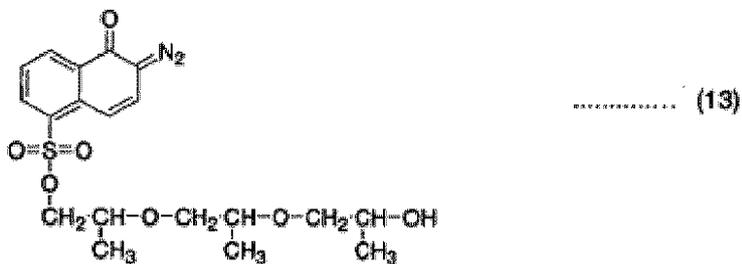
本実施例はトリプロピレングリコールのDNQモノ及びジエステルの合成に関するものである。実験操作は紫外線を除去した環境で行った。

【0268】

攪拌機付の容器内に、トリプロピレングリコール(TPG)200gとアセトン250gを入れた。そこへ室温条件で1,2-ジアゾナフトキノン 5-スルホニルクロリド300g、トリブチルアミン80gを加えた。その後、室温で2時間攪拌を行い、アルコール性水酸基とスルホニルクロリド基からスルホン酸エステルが生成する反応を行った。反応後、溶液を半分に濃縮し、5Lの水中へ入れると、濃赤色の油状沈殿が生成した。油状沈殿を回収し、水洗後、真空乾燥し、トリプロピレングリコールのDNQモノエステルTPG-D1(一般式(13))とジエステルTPG-D2(一般式(14))の1:1(モル比)の混合物(TPG-Dmと称する)を得た。混合比率は、逆相液体クロマトグラフィ(溶離液:メタノール)の、屈折率検出による溶出ピーク面積比によって求めた。一般式(13)及び一般式(14)は代表的な構造であり、トリプロピレングリコールは数種類の異性体の混合物であることから、実際には、一般式(19)に示す異性体由来の生成物との混合物として得られた。ここで、一般式(19)に示す化合物は不斉炭素原子を有するが、それぞれ光学異性体の混合物として得られた。

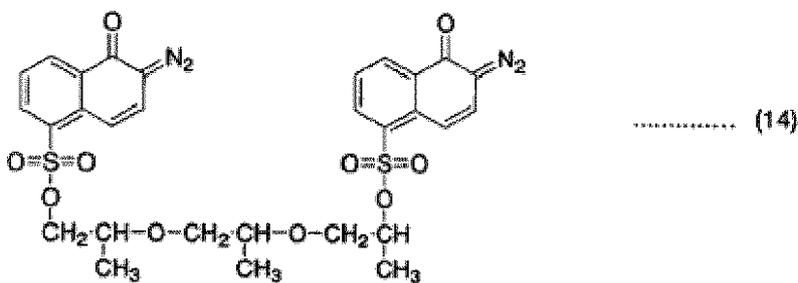
【0269】

【化28】



【0270】

【化29】



10

20

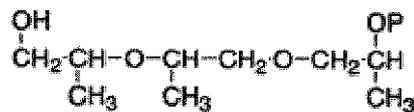
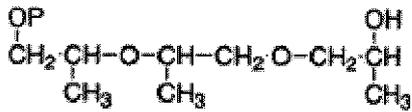
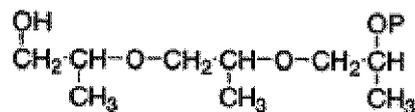
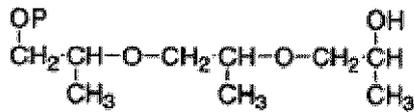
30

40

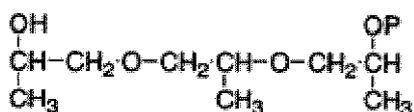
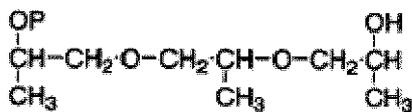
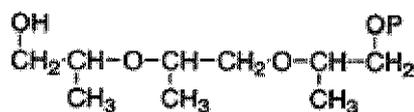
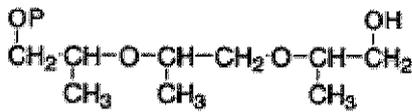
50

【 0 2 7 1 】

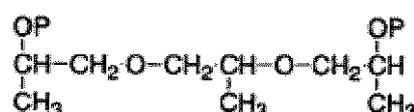
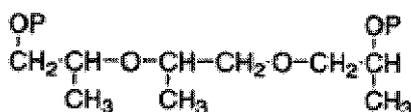
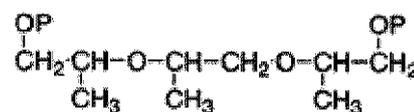
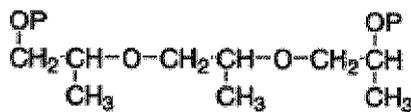
【 化 3 0 】



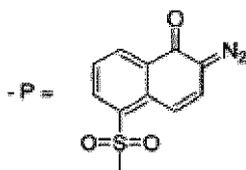
10



20



30



## 一般式(19)

40

【 0 2 7 2 】

図 1 1 は T P G - D m の赤外吸収スペクトルであり、波数  $2163 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2116 \text{ cm}^{-1}$  にジアゾ基、 $1364 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1175 \text{ cm}^{-1}$  にスルホン酸エステル基にそれぞれ特有な吸収ピークの存在を確認した。

【 0 2 7 3 】

図 1 4 は、T P G - D m の  $^1\text{H}$  - NMR スペクトルであり、 $1.1 \sim 1.2 \text{ ppm}$  にメチル基水素原子 (9 H)、 $3 \sim 4 \text{ ppm}$  にプロピレングリコールの酸素隣接炭素原子に結合した水素原子 (9 H) のピーク、 $7 \sim 9 \text{ ppm}$  に DNQ の芳香環炭素原子に結合した水素原子 (7.5 H) のピークがそれぞれ検出された。

【 0 2 7 4 】

50

図15は、トリプロピレングリコールの1H-NMRスペクトルであり、1.1~1.2 ppmにメチル基水素原子(9H)、3~4 ppmにプロピレングリコールの酸素隣接炭素原子に結合した水素原子(9H)のピークがそれぞれ検出された。

【0275】

TPG-Dmの元素分析の結果は、質量比で炭素53.61%、水素4.75%、窒素7.64%、硫黄元素8.93%であった。

【0276】

トリブチルアミンの代わりに、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ピリジン、2,6-ルチジン、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水素化ナトリウム、ナトリウムメトキシドを用いた場合にも目的のスルホン酸エステル化合物が得られた。

10

【0277】

アセトンの代わりに、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、などのケトン系溶剤、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶剤、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、クロロホルム、トルエン、キシレン、を用いた場合にも目的のスルホン酸エステル化合物が得られた。

【0278】

反応時に添加する1,2-ジアゾナフトキノン 5-スルホニルクロリド、アミンの量比と反応時間を適宜変えることにより、TPG-D1とTPG-D2の量比が任意に異なる生成物を得ることができた。

【0279】

20

(実施例10B)

本実施例はジプロピレングリコールのDNQモノ及びジエステルの合成に関するものである。実験操作は紫外線を除去した環境で行った。

【0280】

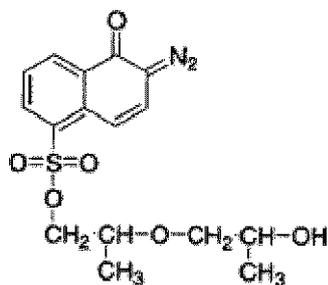
攪拌機付の容器内に、ジプロピレングリコール(DPG)200gとアセトン2500gを入れた。そこへ室温条件で1,2-ジアゾナフトキノン 5-スルホニルクロリド250g、トリブチルアミン75gを加えた。その後、室温で3時間攪拌を行い、アルコール性水酸基とスルホニルクロリド基からスルホン酸エステルが生成する反応を行った。反応後、溶液を半分濃縮し、6Lの水の中へ入れると、濃赤色の油状沈殿が生成した。油状沈殿を回収し、水洗後、真空乾燥し、ジプロピレングリコールのDNQモノエステルDPG-D1(一般式(15))とジエステルDPG-D2(一般式(16))の1:1(モル比)の混合物(DPG-Dmと称する)を得た。混合比率は、逆相液体クロマトグラフィ(溶離液:メタノール)の、屈折率検出による溶出ピーク面積比によって求めた。一般式(15)及び一般式(16)は代表的な構造であり、ジプロピレングリコールは数種類の異性体の混合物であることから、実際には、一般式(70)に示す異性体由来の生成物との混合物として得られた。ここで、一般式(70)に示す化合物は不斉炭素原子を有するが、それぞれ光学異性体の混合物として得られた。

30

【0281】

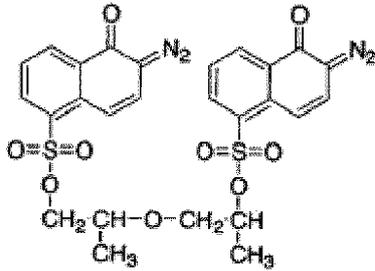
【化31】

40



【0282】

【化 3 2】

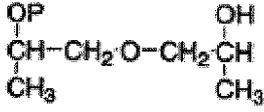
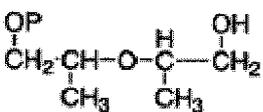
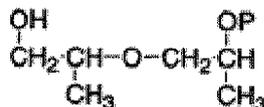
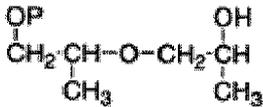


..... (16)

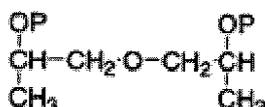
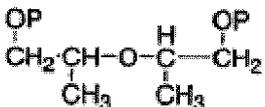
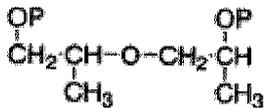
【 0 2 8 3】

10

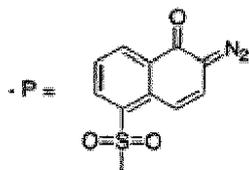
【化 3 3】



20



30



40

一般式(70)

【 0 2 8 4】

図 1 2 は D P G - D m の赤外吸収スペクトルであり、波数  $2164\text{ cm}^{-1}$ 、 $2117\text{ cm}^{-1}$  にジアゾ基、 $1365\text{ cm}^{-1}$ 、 $1175\text{ cm}^{-1}$  にスルホン酸エステル基にそれぞれ特有な吸収ピークの存在を確認した。

【 0 2 8 5】

図 1 6 は、D P G - D m の  $^1\text{H}$  - NMR スペクトルであり、 $1.1 \sim 1.2\text{ ppm}$  にメチル基水素原子 ( $6\text{ H}$ )、 $3 \sim 4\text{ ppm}$  にプロピレングリコールの酸素隣接炭素原子に結

50

合した水素原子（6H）のピーク、7～9ppmにDNQの芳香環炭素原子に結合した水素原子（7.5H）のピークがそれぞれ検出された。

【0286】

DPG-Dmの元素分析の結果は、質量比で炭素52.01%、水素4.22%、窒素8.98%、硫黄元素9.83%であった。

【0287】

トリブチルアミンの代わりに、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ピリジン、2,6-ルチジン、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水素化ナトリウム、ナトリウムメトキドを用いた場合にも目的のスルホン酸エステル化合物が得られた。

【0288】

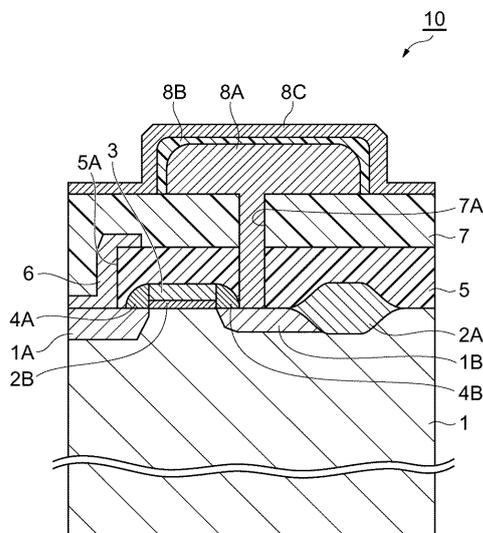
アセトンの代わりに、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、などのケトン系溶剤、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶剤、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、クロロホルム、トルエン、キシレン、を用いた場合にも目的のスルホン酸エステル化合物が得られた。

【0289】

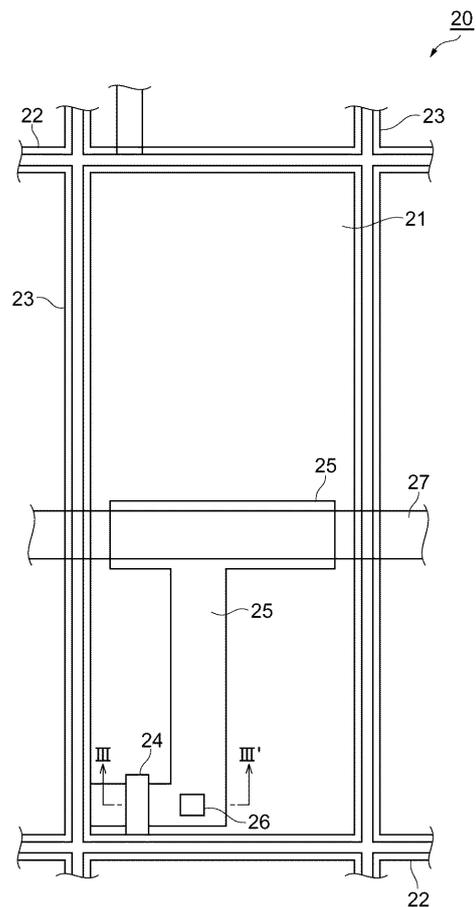
反応時に添加する1,2-ジアゾナフトキノ 5-スルホニルクロリド、アミンの量比と反応時間を適宜変えることにより、DPG-D1とDPG-D2の量比が任意に異なる生成物を得ることができた。

10

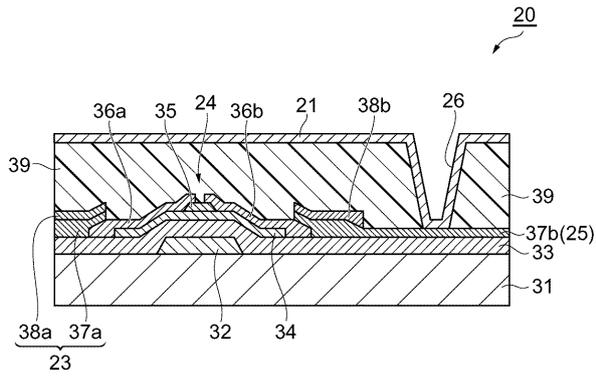
【図1】



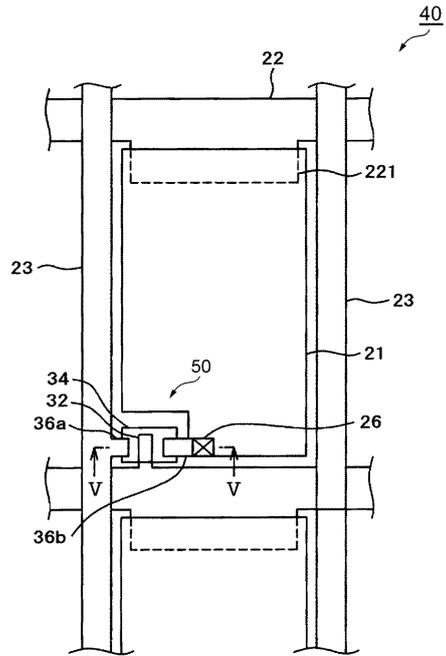
【図2】



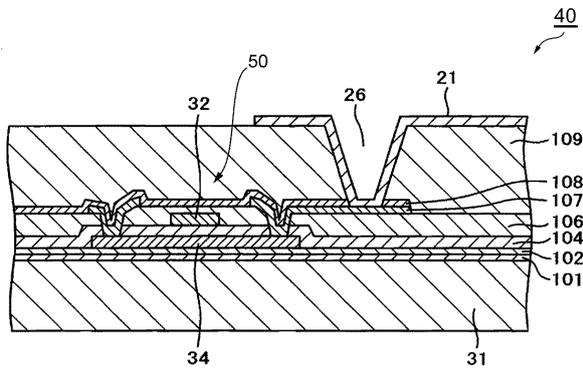
【図3】



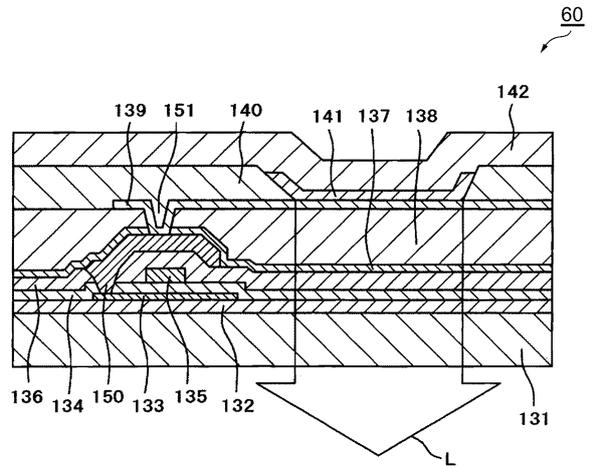
【図4】



【図5】



【図6】



【 図 7 】

	原料 アルコール	原料 DNG	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	スクラム	耐溶剤性 (%)	耐熱性 (%)	最低透過率 (%)	平坦性	ホール形成	比誘電率
(A1)	TEPG	1DNG5	30	無	101	0.5	97	0.1	開口	3.2
(A2)	2EP	1DNG5	100	無	102	0.6	98	0.2	開口	3.3
(A3)	DEG	1DNG5	70	無	101	0.8	97	0.1	開口	3.2
(A4)	TREG	1DNG5	60	無	101	0.7	96	0.1	開口	3.2
(A5)	TEEG	1DNG5	60	無	101	0.7	96	0.1	開口	3.2
(A6)	PEEG	1DNG5	60	無	101	0.8	96	0.1	開口	3.2
(A7)	PEG400	1DNG5	120	無	102	0.9	95	0.1	開口	3.3
(A8)	DPG	1DNG5	30	無	101	0.5	98	0.1	開口	3.2
(A8)	TRPG	1DNG5	30	無	101	0.4	98	0.1	開口	3.2
(A9)	TEPG	1DNG5	30	無	101	0.4	98	0.1	開口	3.2
(A10)	PPG425	1DNG5	70	無	102	0.6	96	0.1	開口	3.2
(A11)	PPG725	1DNG5	100	無	103	0.7	96	0.2	開口	3.2
(A12)	PPG1000	1DNG5	100	無	102	0.8	95	0.2	開口	3.2
(A13)	CyD	1DNG5	120	無	104	0.8	97	0.3	開口	3.3
(A14)	PD	1DNG5	120	無	103	0.8	96	0.3	開口	3.3
(A15)	NPG	1DNG5	50	無	101	0.5	98	0.1	開口	3.3
(A16)	TMM	1DNG5	60	無	102	0.8	97	0.2	開口	3.3
(A17)	TMP	1DNG5	60	無	102	0.8	97	0.2	開口	3.3

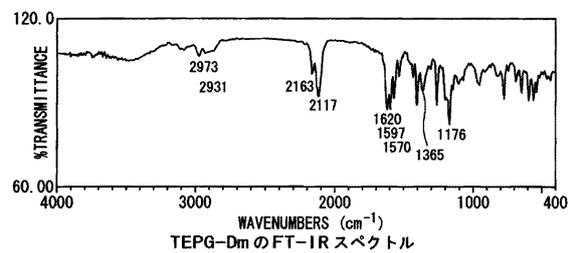
【 図 8 】

	原料 アルコール	原料 DNG	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	スクラム	耐溶剤性 (%)	耐熱性 (%)	最低透過率 (%)	平坦性	ホール形成	比誘電率
(A18)	PET	1DNG5	30	無	101	0.5	97	0.1	開口	3.2
(A19)	DPET	1DNG5	100	無	102	0.6	96	0.2	開口	3.3
(A20)	EGG	1DNG5	70	無	101	0.8	97	0.1	開口	3.2
(A21)	PGG	1DNG5	60	無	101	0.7	96	0.1	開口	3.2
(A22)	CyDM	1DNG5	50	無	101	0.6	97	0.1	開口	3.2
比較例 (A25)	—	—	170	無	104	12	80	0.1	開口	3.9
(A31)	TEPG	1DNG4	150	無	102	0.8	95	0.1	開口	3.4
(A32)	2EP	1DNG4	130	無	102	0.8	95	0.1	開口	3.4
(A33)	DEG	1DNG4	150	無	103	0.7	94	0.1	開口	3.5
(A34)	TREG	1DNG4	160	無	104	0.7	93	0.2	開口	3.5
(A35)	TEEG	1DNG4	150	無	103	0.8	95	0.2	開口	3.4
(A36)	PEEG	1DNG4	150	無	108	0.8	95	0.3	開口	3.5
(A37)	PEG400	1DNG4	150	無	106	0.8	96	0.3	開口	3.5
(A38)	DPG	1DNG4	100	無	103	0.5	96	0.1	開口	3.5
(A39)	TRPG	1DNG4	100	無	103	0.8	96	0.2	開口	3.5
(A40)	TEPG	1DNG4	100	無	103	0.8	96	0.2	開口	3.6

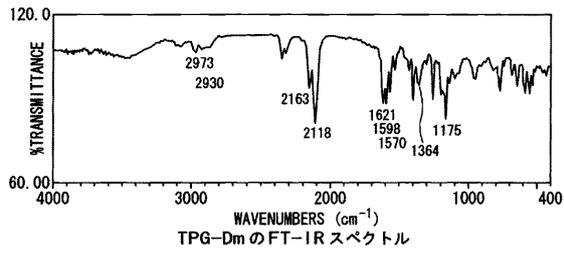
【 図 9 】

	原料 アルコール	原料 DNG	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	スクラム	耐溶剤性 (%)	耐熱性 (%)	最低透過率 (%)	平坦性	ホール形成	比誘電率
(A41)	THFA	1DNG5	90	無	102	0.7	97	0.1	開口	3.3
(A42)	HD	1DNG5	110	無	102	0.7	96	0.2	開口	3.3
(A43)	HpD	1DNG5	110	無	102	0.8	96	0.1	開口	3.2
(A44)	OD	1DNG5	120	無	101	0.7	96	0.1	開口	3.2
(A45)	ND	1DNG5	120	無	101	0.7	96	0.1	開口	3.2
(A46)	XyD	1DNG5	100	無	102	0.8	96	0.1	開口	3.2
(A47)	DMPD	1DNG5	120	無	102	0.9	95	0.1	開口	3.3
(A48)	TMPO	1DNG5	110	無	101	0.5	96	0.1	開口	3.2
(A43)	BOTU	1DNG5	90	無	101	0.5	97	0.1	開口	3.2
(A49)	DIAPP	1DNG5	100	無	102	0.8	96	0.1	開口	3.2
(A50)	DIBPP	1DNG5	100	無	102	0.6	96	0.1	開口	3.2
(A51)	DOPP	1DNG5	100	無	103	0.7	96	0.2	開口	3.2
(A52)	EMPP	1DNG5	110	無	103	0.8	96	0.2	開口	3.2
(A53)	MPPD	1DNG5	120	無	103	0.8	96	0.3	開口	3.3

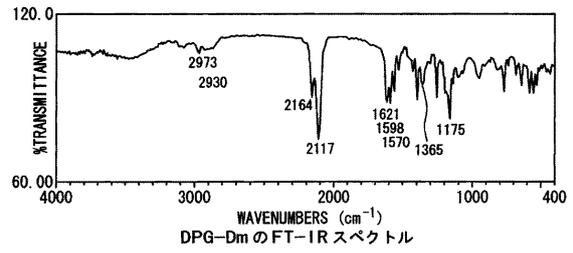
【 図 10 】



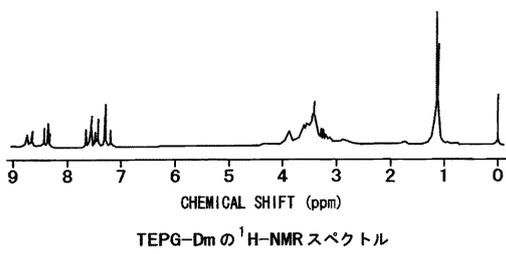
【 1 1 】



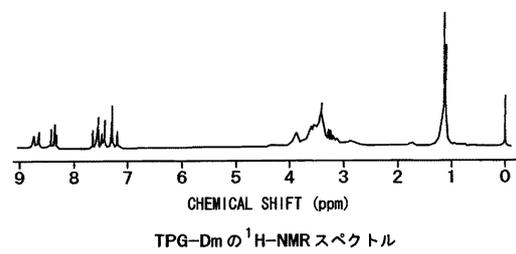
【 1 2 】



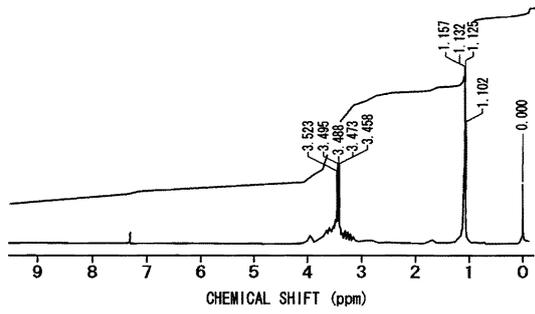
【 1 3 】



【 1 4 】

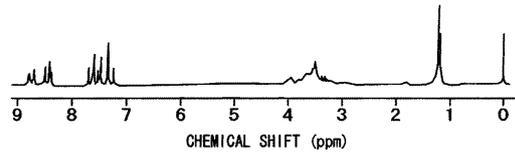


【 15 】



TPGの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

【 16 】



DPG-Dの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 L 21/027 (2006.01) C 0 8 G 77/14  
H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

- (72)発明者 丸山 鋼志  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内
- (72)発明者 青木 陽介  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内
- (72)発明者 小島 恭子  
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内
- (72)発明者 龍崎 大介  
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内

審査官 伊藤 裕美

- (56)参考文献 特開2006-178436(JP,A)  
特開2001-166485(JP,A)  
特開2002-278073(JP,A)  
特開2003-020335(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18  
C08G 77/14  
H01L 21/027