

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2010年4月8日(08.04.2010)



PCT



(10) 国際公開番号  
WO 2010/038767 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 59/02 (2006.01) C08L 83/05 (2006.01)  
C08G 65/18 (2006.01) C08L 83/07 (2006.01)  
C08G 77/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/067010
- (22) 国際出願日: 2009年9月30日(30.09.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2008-257771 2008年10月2日(02.10.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2-4 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 井手 正仁 (IDE, Masahito) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 眞鍋 貴雄 (MANABE, Takao) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP).
- (74) 共通の代表者: 株式会社カネカ(KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2-4 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

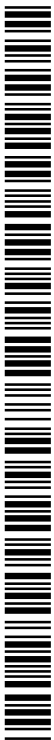
- 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: PHOTOCURABLE COMPOSITION AND CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: 光硬化性組成物および硬化物

(57) Abstract: A curable composition having photocurability and capable of providing a cured product with excellent insulating properties, and a cured product. Specifically disclosed is a photocurable composition containing, as essential components, (A) a modified polyorganosiloxane compound having a photopolymerizable functional group and an SiH group, (B) a compound having a carbon-carbon double bond and (C) a photopolymerization initiator. A thin film formed by using the curable composition has excellent insulating properties. Since a film can be formed from the curable composition by solution coating, the curable composition can be used as a thin film insulating material which enables solution film formation.

(57) 要約: 本発明の目的は、光硬化性を有し、かつ絶縁性に優れた硬化物を与える硬化性組成物及び硬化物を提供すること。必須成分として、(A) 光重合性官能基およびSiH基を有する変性ポリオルガノシロキサン化合物、(B) 炭素-炭素二重結合を有する化合物、および、(C) 光重合開始剤を含有する光硬化性組成物により達成が可能である。本発明の硬化性組成物を用いて作製した薄膜は優れた絶縁性を有する。本発明の硬化性組成物は溶液塗布により成膜できるので、溶液成膜可能な薄膜絶縁材料として適用できる。



WO 2010/038767 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：光硬化性組成物および硬化物

### 技術分野

[0001] 本発明は、光学的透明性、絶縁性に優れた硬化物を与える光硬化性組成物に関するものである。

### 背景技術

[0002] シロキサン化合物にエポキシ基を有するアルケニル化合物を反応させて得られるエポキシシリコン化合物については、光カチオン重合開始剤を配合することでUV硬化性樹脂として機能することが古くより知られている（特許文献1）。ただしこれら化合物に関し、電気素子の絶縁膜などに適用した場合、リーク電流の面でさらなる改良の余地があった（特許文献3）。

[0003] また、Si-H基を有するシロキサン化合物を部分的にエポキシ基に変換した化合物とポリエン化合物とのヒドロシリル化による硬化性組成物に関する技術が既に知られているが、光硬化性樹脂としては機能せず、当然リソグラフィーによる微細パターンニングの形成に用いることはできなかった（特許文献2）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：US 5 0 3 7 8 6 1号公報

特許文献2：特開平6-263989号公報

特許文献3：特開2006-291044号広報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 上記事情から本発明の目的は、光硬化性を有し好ましくはリソグラフィー可能であり、かつ絶縁性に優れた硬化物を与える硬化性組成物及び硬化物を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

[0006] 上記事情に鑑み、本発明者らが鋭意検討した結果、分子内に光重合性官能基およびS i H基を同一分子内に有する変性ポリオルガノシロキサン化合物と炭素-炭素二重結合を有する化合物と光重合開始剤を必須成分とする硬化性組成物を、光硬化させた後に、加熱によって後硬化とすることにより上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。本願発明は以下の構成を有するものである。

[0007] 1) .

(A) 光重合性官能基およびS i H基を有する変性ポリオルガノシロキサン化合物、

(B) 炭素-炭素二重結合を有する化合物、および、

(C) 光重合開始剤、を含有する光硬化性組成物。

[0008] 2) .

成分(A)中の光重合性官能基が、エポキシ基、架橋性ケイ素基、(メタ)アクリロイル基、および、オキセタニル基からなる群から選択される少なくとも一種である、1)に記載の硬化性組成物。

[0009] 3) .

成分(A)中の光重合性官能基の少なくとも1個が脂環式エポキシ基、又はグリシジル基である、1)に記載の硬化性組成物。

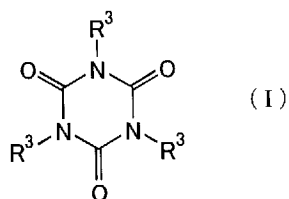
[0010] 4) .

成分(A)中の光重合性官能基の少なくとも1個がアルコキシシリル基である、1)または2)に記載の硬化性組成物。

[0011] 5) .

成分(B)が、下記一般式(I)

[0012] [化1]



[0013] (式中R<sup>3</sup>は炭素数1～50の一価の有機基を表し、それぞれのR<sup>3</sup>は異なっても同一であってもよく、少なくとも1個のR<sup>3</sup>はS i H基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を含む)で表される化合物である、1)～4)のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

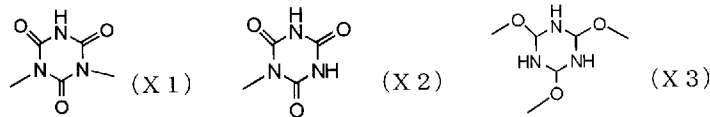
[0014] 6) .

成分(B)が、S i -CH=CH<sub>2</sub>基を有する化合物である1)～5)のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[0015] 7) .

成分(A)が、光重合性官能基およびS i H基かつ、下記式(X1)～(X3)で表される各構造と、フェノール性水酸基と、カルボキシル基とからなる群から選ばれる少なくとも一種を有する変性ポリオルガノシロキサン化合物である1)～6)のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[0016] [化2]



[0017] 8) .

成分(A)が、下記化合物(α)～(γ)のヒドロシリル化反応生成物であることを特徴とする、1)～7)のいずれか一項に記載の硬化性組成物：

(α) 1分子中にS i H基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1個以上有する有機化合物

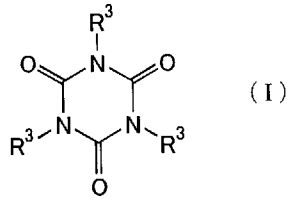
(β) 1分子中に少なくとも2個のS i H基を有するオルガノシロキサン化合物

(γ) 1分子中に、光重合性官能基と、S i H基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を有する化合物。

[0018] 9) .

化合物(α)が、S i H基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を有し、かつ、下記一般式(I)

[0019] [化3]



[0020] (式中R<sup>3</sup>は炭素数1～50の一価の有機基を表し、それぞれのR<sup>3</sup>は異なっても同一であってもよく、少なくとも1個のR<sup>3</sup>はSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を含む)で表される化合物である、8)に記載の硬化性組成物。

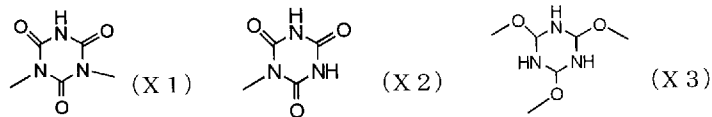
[0021] 10) .

化合物(α)が、Si-CH=CH<sub>2</sub>基を有する化合物である8)または9)に記載の硬化性組成物。

[0022] 11) .

化合物(α)が、1分子中にSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1個以上有し、かつ、下記式(X1)～(X3)で表される各構造と、フェノール性水酸基と、カルボキシル基とからなる群から選ばれる少なくとも一種を同一分子内に有する有機化合物である、8)～10)のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[0023] [化4]

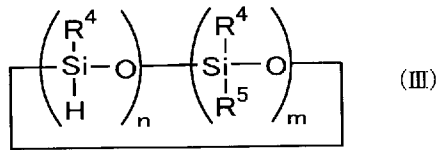


[0024] 12) .

化合物(β)が、下記一般式(III)

[0025]

[化5]

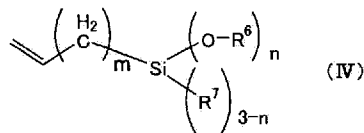


[0026] (式中R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は炭素数1～10の有機基を表し同一であっても異なっても良く、nは1～10、mは0～10の数を表す)で表されるSiH基を有する環状ポリオルガノシロキサン化合物である、8)～11)のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[0027] 13) .

化合物(γ)が、下記一般式(IV)

[0028] [化6]



[0029] (式中R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は炭素数1～6の有機基を表し、nは1～3、mは0～10の数を表す)で表される化合物である、8)～12)のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[0030] 14) .

1)～13)のいずれか一項に記載の硬化性組成物を硬化してなる、硬化物。

## 発明の効果

[0031] 本発明によれば、本硬化性組成物は光硬化性を有し、透明性かつ絶縁性に優れた硬化物を与える硬化物を与え得る。

## 発明を実施するための形態

[0032] (成分A)

本発明の硬化性組成物に使用される変性ポリオルガノシロキサン化合物は、一分子中に光重合性官能基を少なくとも2個かつSiH基を少なくとも1

個以上有するものであれば特に限定されるものではない。

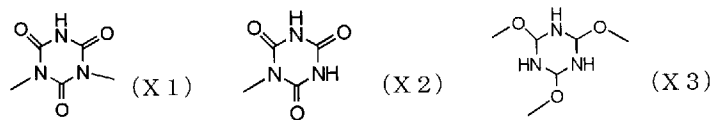
- [0033] ここでの変性ポリオルガノシロキサン化合物とは、シロキサン単位 ( $\text{Si-O-Si}$ ) および、構成元素としてC、H、N、O、Sからなる有機基Xとから構成される化合物、重合体を示し、構造上特に限定されるものではない。これら化合物中のシロキサン単位のうち、構成成分中T単位 ( $\text{XSiO}_{3/2}$ )、またはQ単位 ( $\text{SiO}_{4/2}$ ) の含有率が高いものほど得られる硬化物は硬度が高くより耐熱信頼性に優れ、M単位 ( $\text{X}_3\text{SiO}_{1/2}$ )、またはD単位 ( $\text{X}_2\text{SiO}_{2/2}$ ) の含有率が高いものほど硬化物はより柔軟で低応力なものが得られる。
- [0034] またここでいう光重合性官能基とは、光エネルギーが外部より加わった際に光重合開始剤より発生するラジカルもしくはカチオン種によって重合、架橋する官能基を示し、特に反応・架橋形式は限定されるものではない。
- [0035] 中でも、特に反応性・化合物の安定性の観点より、光重合性官能基の少なくとも1個は、エポキシ基、架橋性ケイ素基、(メタ)アクリロイル基、オキセタニル基、ビニロキシ基が好ましい。
- [0036] エポキシ基の中でも安定性の観点より、脂環式エポキシ基やグリシジル基が好ましく、特に光および熱によるカチオン重合性に優れる点では、脂環式エポキシ基が好ましい。
- [0037] また、架橋性ケイ素基としては、アルコキシシリル基、アセトキシシリル基、フェノキシシリル基、シラノール基、クロロシリル基等の加水分解性を有するケイ素基が挙げることができ、特に入手性、化合物の安定性の点から、特にアルコキシシリル基が好ましい。
- [0038] アルコキシシリル基としては、ケイ素に結合する官能基が、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基のものが挙げられ、硬化後の残留成分が残りにくいという観点から、特にメトキシ基、エトキシ基、中でもメトキシ基が好ましい。変性ポリオルガノシロキサン化合物は、光重合性官能基を少なくとも2個有すればよく、各光重合性官能基は同一であってもよく、2種以上の異なる

る官能基を有しても良い。

[0039] 本発明の硬化性組成物に含有される変性ポリオルガノシロキサン化合物は、上記光重合性官能基を一分子中に少なくとも2個有すればよいが、好ましくは3個以上、より好ましくは5個以上である。3個以上であれば、架橋密度の高い硬化物が得られ耐熱性に優れるという利点がある。

[0040] また、本発明の成分(A)において、下記式(X1)～(X3)で表される各構造と、

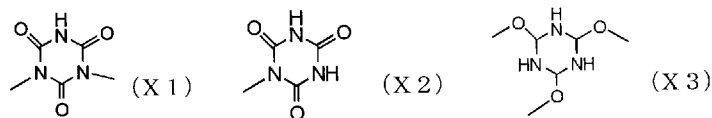
[0041] [化7]



[0042] フェノール性水酸基と、カルボキシル基とからなる群から選ばれる少なくとも1種(以下、「上記式(X1)～(X3)で表される各構造、フェノール性水酸基およびカルボキシル基」を「酸性基」と称することがある。)を同一分子内に有することが好ましく、この構造を有することによりアルカリ水溶液への溶解が可能となり、工業的に有用なリソグラフィ性を有する硬化性組成物となり得る。

[0043] また得られる硬化物が高温時における着色が少ないという観点より、これら有機構造の中において、カルボキシル基および下記式で示される構造、

[0044] [化8]

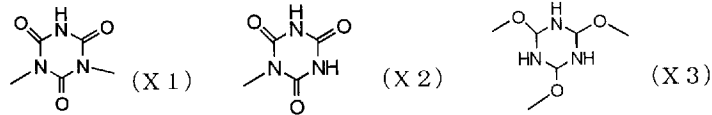


[0045] が好ましく、さらに高温時の熱分解性の低い硬化物が得られる観点より特に下記式で示される各構造を有するものが好ましい。

[0046]



## [化9]



## [0047] (成分B)

本発明の硬化性組成物に使用される一分子中に少なくとも炭素-炭素二重結合を少なくとも1個以上有するものであれば特に限定されるものではなく、ポリシロキサン化合物、有機化合物にかかわらず特に限定なく使用することができる。

[0048] 特に硬化物の透明性および硬化性の観点より、アルケニル基を有するポリシロキサンが好ましく適用できる。またその中でも化合物入手性の観点より、ケイ素基に結合したビニル基 ( $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基) を有するポリシロキサン化合物であることが好ましい。

[0049] 具体例としては、ジメチルビニルシリル基で末端が封鎖されたポリもしくはオリゴシロキサン、側鎖にビニル基を有するポリもしくはオリゴシロキサン、テトラメチルジビニルジシロキサン、ヘキサメチルトリビニルトリシロキサン、 $\text{SiH}$ 基を含有する環状シロキサンの例示で $\text{SiH}$ 基の水素原子をビニル基、アリル基等のアルケニル基に置換したものなどが例示される。

[0050] 具体的には1, 3, 5, 7-ビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1-プロピル-3, 5, 7-トリビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 5-ジビニル-3, 7-ジヘキシル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5-トリビニル-トリメチルシクロシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタビニル-1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサビニル-1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメチルシクロシロキサン等の化合物が挙げられる。

[0051] アルケニル基含有有機化合物の例としては、シロキサン単位 ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ) を含むものではなく、構成元素としてC、H、N、O、Sおよびハロ

ゲンからなる群から選ばれる原子より構成される化合物であって、1分子中にS i H基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1個以上有する有機化合物であれば特に限定されない。またS i H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の結合位置は特に限定されず、分子内のどこに存在してもよい。

[0052] 上記有機化合物は、有機重合体系の化合物と有機単量体系化合物に分類でき、有機重合体系化合物としては例えば、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアリレート系、ポリカーボネート系、飽和炭化水素系、不飽和炭化水素系、ポリアクリル酸エステル系、ポリアミド系、フェノール-ホルムアルデヒド系（フェノール樹脂系）、ポリイミド系の化合物を用いることができる。

[0053] また有機単量体系化合物としては例えば、フェノール系、ビスフェノール系、ベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素系：直鎖系、脂環系等の脂肪族炭化水素系：複素環系の化合物およびこれらの混合物等が挙げられる。

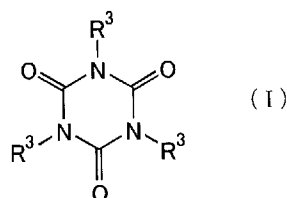
[0054] 有機単量体系化合物の具体的な例としては、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、1, 1, 2, 2-テトラアリロキシエタン、ジアリリデンペンタエリスリット、トリアリルシアヌレート、1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサン、1, 4-ブタンジオールジアリルエーテル、ノナンジオールジアリルエーテル、1, 4-シクロヘキサジメタノールジアリルエーテル、トリエチレングリコールジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ビスフェノールSのジアリルエーテル、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、1, 3-ジイソプロペニルベンゼン、1, 4-ジイソプロペニルベンゼン、1, 3-ビス（アリルオキシ）アダマンタン、1, 3-ビス（ビニルオキシ）アダマンタン、1, 3, 5-トリス（アリルオキシ）アダマンタン、1, 3, 5-トリス（ビニルオキシ）アダマンタン、ジシクロペンタジエン

、ビニルシクロヘキセン、1, 5-ヘキサジエン、1, 9-デカジエン、ジアリルエーテル、ビスフェノールAジアリルエーテル、2, 5-ジアリルフェノールアリルエーテル、およびそれらのオリゴマー、1, 2-ポリブタジエン（1, 2比率10～100%のもの、好ましくは1, 2比率50～100%のもの）、ノボラックフェノールのアリルエーテル、アリル化ポリフェニレンオキサイド、その他、従来公知のエポキシ樹脂のグリシジル基の全部をアリル基に置き換えたもの等が挙げられる。

[0055] また有機化合物としては、骨格部分とアルケニル基（SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合）とに分けて表現しがたい、低分子量化合物も用いることができる。これらの低分子量化合物の具体例としては、ブタジエン、イソプレン、オクタジエン、デカジエン等の脂肪族鎖状ポリエン化合物系、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、ノルボルナジエン等の脂肪族環状ポリエン化合物系、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキセン等の置換脂肪族環状オレフィン化合物系等が挙げられる。

[0056] 特に、透明性および耐熱性、耐光性が高いという観点から下記一般式（I）で表されるトリアリルイソシアヌレート及びその誘導体が特に好ましい。

[0057] [化10]



[0058] （式中R<sup>3</sup>は炭素数1～50の一価の有機基を表し、それぞれのR<sup>3</sup>は異なっても同一であってもよく、少なくとも1個のR<sup>3</sup>はSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を含む）で表される化合物が好ましい。

[0059] 上記一般式（I）のR<sup>3</sup>としては、得られる硬化物の耐熱性がより高くなるという観点からは、炭素数1～20の一価の有機基であることが好ましく、炭素数1～10の一価の有機基であることがより好ましく、炭素数1～

4の一価の有機基であることがさらに好ましい。これらの好ましいR<sup>3</sup>の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基等が挙げられる。

[0060] これら化合物の具体例としては、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、ジアリルモノベンジルイソシアヌレート、ジアリルモノプロピルイソシアヌレートが挙げられ、特に入手性の観点よりトリアリルイソシアヌレートが挙げられる。

[0061] (成分C)

本発明の硬化性組成物において、光重合開始剤を必須成分とする。種類においては、光重合官能基の種類によって適宜選択して添加する必要があり、エポキシ基、アルコキシシリル基等の場合にはカチオン重合開始剤を用い、アリロキシ、メタクリロキシ基などのラジカル重合性基の場合には光ラジカル開始剤を用いる。

[0062] (カチオン重合開始剤)

カチオン重合開始剤としては、活性エネルギー線によりカチオン種又はルイス酸を発生する、活性エネルギー線カチオン重合開始剤、又は熱によりカチオン種又はルイス酸を発生する熱カチオン重合開始剤であれば、特に限定されず使用できる。

[0063] 活性エネルギー線カチオン重合開始剤としては、米国特許第3379653号に記載されたような金属フルオロ硼素錯塩及び三弗化硼素錯化合物；米国特許第3586616号に記載されたようなビス（ペルフルオルアルキルスルホニル）メタン金属塩；米国特許第3708296号に記載されたようなアリアルジアゾニウム化合物；米国特許第4058400号に記載されたようなV I a族元素の芳香族オニウム塩；米国特許第4069055号に記載されたようなV a族元素の芳香族オニウム塩；米国特許第4068091号に記載されたようなI I I a～V a族元素のジカルボニルキレート；米国特許第4139655号に記載されたようなチオピリリウム塩；米国特許第4161478号に記載されたようなMF<sup>6-</sup>陰イオン（ここでMは燐、アンチ

モン及び砒素から選択される)の形のV I a元素；米国特許第4 2 3 1 9 5 1号に記載されたようなアリールスルホニウム錯塩；米国特許第4 2 5 6 8 2 8号に記載されたような芳香族ヨードニウム錯塩及び芳香族スルホニウム錯塩；W. R. W a t tらによって「ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス、ポリマー・ケミストリー版」、第22巻、1789頁（1984年）に記載されたようなビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィド-ビスヘキサフルオロ金属塩（例えば燐酸塩、砒酸塩、アンチモン酸塩等）；陰イオンが $B(C_6F_5)_4^-$ である芳香族ヨードニウム錯塩及び芳香族スルホニウム錯塩の一種以上が包含される。

[0064] 好ましい陽イオン系活性エネルギー線カチオン重合開始剤には、アリールスルホニウム錯塩、ハロゲン含有錯イオンの芳香族スルホニウム又はヨードニウム塩並びにI I族、V族及びV I族元素の芳香族オニウム塩が包含される。これらの塩のいくつかは、FX-512（3M社）、UVR-6990及びUVR-6974（ユニオン・カーバイド社）、UVE-1014及びUVE-1016（ジェネラル・エレクトリック社）、KI-85（デグッサ社）、SP-152及びSP-172（旭電化社）並びにサンエイドSI-60L、SI-80L及びSI-100L（三新化学工業社）、WPI113及びWPI116（和光純薬工業社）、RHODORSIL PI2074（ローディア社）として商品として入手できる。

[0065] カチオン重合開始剤の使用量は、変性ポリオルガノシロキサン化合物100重量部に対して、好ましくは0.01~10重量部、より好ましくは0.1~5重量部の量である。カチオン重合開始剤量が少ないと、硬化に長時間を要したり、十分に硬化した硬化物が得られない。開始剤が多いと、開始剤の色が硬化物に残ったり、急硬化のために着色や隆起したり、硬化物の耐熱耐光性を損なうために好ましくない。

[0066] （ラジカル重合開始剤）

活性エネルギー線によりラジカル種を発生する、活性エネルギー線ラジカル重合開始剤であれば特に限定されず使用できる。

- [0067] 活性エネルギー線ラジカル重合開始剤としては、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、アシルフォスフィンオキサイド系化合物、オキシムエステル系化合物、ベンゾイン系化合物、ビイミダゾール系化合物、 $\alpha$ -ジケトン系化合物、チタノセン系化合物、多核キノン系化合物、キサントン系化合物、チオキサントン系化合物、トリアジン系化合物、ケタール系化合物、アゾ系化合物、過酸化物、2, 3-ジアルキルジオン系化合物、ジスルフィド系化合物、チウラム化合物類、フルオロアミン系化合物等が用いることができる。
- [0068] アセトフェノン系化合物の具体例としては、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4'-i-プロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2'-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2, 2-ジメトキシアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2-メチル-1-(4'-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4'-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]フェニル]-2-メチルプロパン-1-オン等が挙げられる。
- [0069] アシルフォスフィンオキサイド系化合物の具体例としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。
- [0070] オキシムエステル系化合物の具体例としては、1, 2-オクタジオン1-[4-(フェニルチオ)-2-(0-ベンゾイルオキシム)]、エタノン1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イ

ル]－1－（0－アセチルオキシム）等が挙げられる。

ベンゾイン系化合物の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2－ベンゾイル安息香酸メチル等が挙げられる。

[0071] ベンゾフェノン系化合物の具体例としては、ベンジルジメチルケトン、ベンゾフェノン、4, 4'－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4, 4'－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等が挙げられ、 $\alpha$ －ジケトン系化合物の具体例としては、ジアセチル、ジベンゾイル、メチルベンゾイルホルメート等が挙げられる。

[0072] ビイミダゾール系化合物の具体例としては、2, 2'－ビス（2－クロロフェニル）－4, 4', 5, 5'－テトラキス（4－エトキシカルボニルフェニル）－1, 2'－ビイミダゾール、2, 2'－ビス（2, 4－ジクロロフェニル）－4, 4', 5, 5'－テトラキス（4－エトキシカルボニルフェニル）－1, 2'－ビイミダゾール、2, 2'－ビス（2, 4, 6－トリクロロフェニル）－4, 4', 5, 5'－テトラキス（4－エトキシカルボニルフェニル）－1, 2'－ビイミダゾール、2, 2'－ビス（2－ブロモフェニル）－4, 4', 5, 5'－テトラキス（4－エトキシカルボニルフェニル）－1, 2'－ビイミダゾール、2, 2'－ビス（2, 4－ジブロモフェニル）－4, 4', 5, 5'－テトラキス（4－エトキシカルボニルフェニル）－1, 2'－ビイミダゾール、2, 2'－ビス（2, 4, 6－トリブロモフェニル）－4, 4', 5, 5'－テトラキス（4－エトキシカルボニルフェニル）－1, 2'－ビイミダゾール、2, 2'－ビス（2－クロロフェニル）－4, 4', 5, 5'－テトラフェニル－1, 2'－ビイミダゾール、2, 2'－ビス（2, 4－ジクロロフェニル）－4, 4', 5, 5'－テトラフェニル－1, 2'－ビイミダゾール、2, 2'－ビス（2, 4, 6－トリクロロフェニル）－4, 4', 5, 5'－テトラフェニル－1, 2'－ビイミダゾール、2, 2'－ビス（2－ブロモフェニル）－4, 4', 5, 5'－テトラフェニル－1, 2'－ビイミダゾール

ル、2, 2'-ビス(2, 4-ジブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-バイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-バイミダゾール等が挙げられる。

[0073] 多核キノン系化合物の具体例としては、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、1, 4-ナフトキノン等が挙げられる。

[0074] キサントン系化合物の具体例としては、キサントン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 5-ジエチルジオキサントン等が挙げられる。

[0075] トリアジン系化合物の具体例としては、1, 3, 5-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1, 3-ビス(トリクロロメチル)-5-(2'-クロロフェニル)-s-トリアジン、1, 3-ビス(トリクロロメチル)-5-(4'-クロロフェニル)-s-トリアジン、1, 3-ビス(トリクロロメチル)-5-(2'-メトキシフェニル)-s-トリアジン、1, 3-ビス(トリクロロメチル)-5-(4'-メトキシフェニル)-s-トリアジン、2-(2'-フリルエチリデン)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4'-メトキシステリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3', 4'-ジメトキシステリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4'-メトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2'-ブromo-4'-メチルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2'-チオフェニルエチリデン)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等が挙げられる。

[0076] 特に薄膜硬化性に優れるという観点より、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]フェ



ニル] - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1, 2 - オクタジオン 1 - [4 - (フェニルチオ) - 2 - (0 - ベンゾイルオキシム) ]、エタノン 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - 1 - (0 - アセチルオキシム) が好ましい。

[0077] 特に硬化物が透明性に優れるという観点より、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、1 - (4' - i - プロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、4 - (2' - ヒドロキシエトキシ) フェニル (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル) ケトン、2, 2 - ジメトキシアセトフェノンが好ましい。

[0078] また、これらのラジカル重合開始剤は単独で使用してもよく、2 種以上併用してもよい。ラジカル重合開始剤の使用量は、変性ポリオルガノシロキサン化合物 100 重量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 15 重量部、より好ましくは 0.1 ~ 10 重量部の量である。カチオン重合開始剤量が少ないと、硬化が不十分でアルカリ現像時にコントラストが得られない傾向がある。開始剤量が多いと、硬化膜自体が着色するために好ましくない。

[0079] 本発明の硬化性組成物に使用される変性ポリオルガノシロキサン化合物は、加水分解による縮合反応や付加反応および開環重合など様々な手法によって得られるものであるが、これら特定の有機構造をポリシロキサン化合物構造中に導入する手法としては特に限定される方法は無いが、位置選択的に導入が可能でかつ化学的に安定な結合である Si - C 結合にて導入できるヒドロシリル化を用いるのが好ましい。

[0080] 本発明の硬化性組成物に使用される変性ポリオルガノシロキサン化合物として好適なものとして、次の態様が挙げられる。

[0081] 下記化合物 ( $\alpha$ ) ~ ( $\gamma$ ) のヒドロシリル化反応生成物：

( $\alpha$ ) 1 分子中に Si H 基との反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 個以上有する有機化合物。

( $\beta$ ) 1 分子中に少なくとも 2 個の Si H 基を有するオルガノシロキサン化

合物。

( $\gamma$ ) 1分子中に、光重合性官能基を少なくとも1個と、S i H基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1個以上とを有する化合物。

[0082] 以下、上記変性ポリオルガノシロキサン化合物の好ましい態様につき、説明する。

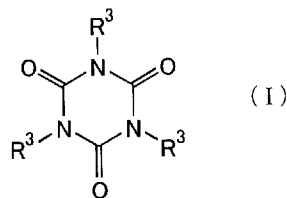
[0083] (化合物 ( $\alpha$ ))

化合物 ( $\alpha$ ) について説明する。

[0084] 化合物 ( $\alpha$ ) は、1分子中にS i H基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1個以上有する有機化合物であれば限定されるものではなく、特に上記成分 (B) と同様の化合物を使用することができる。

[0085] その中でも、特に得られる硬化物の絶縁性に優れるという観点より、下記一般式 (I)

[0086] [化11]



[0087] (式中R<sup>3</sup>は炭素数1~50の一価の有機基を表し、それぞれのR<sup>3</sup>は異なっても同一であってもよく、少なくとも1個のR<sup>3</sup>はS i H基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を含む) で表される化合物であることが好ましい。

[0088] さらに入手性の観点より、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、ジアリルモノベンジルイソシアヌレート、ジアリルモノプロピルイソシアヌレートが挙げられる。

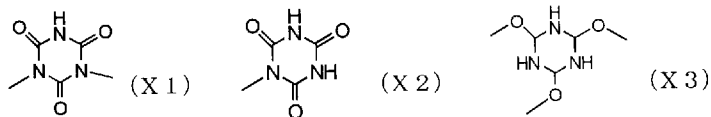
[0089] また得られる硬化物の透明性および硬化性の観点より、アルケニル基を有するポリシロキサンが好ましく適用できる。またその中でも化合物入手性の観点より、ケイ素基に結合したビニル基 (S i -CH=CH<sub>2</sub>基) を有するポリシロキサン化合物であることが好ましい。

[0090] 具体例としては、末端あるいは側鎖にビニル基を有するシロキサン、ビニル基を有する環状シロキサンがあげられる。末端あるいは側鎖にビニル基を有するシロキサンの具体例としては、テトラメチルジビニルジシロキサン、ヘキサメチルトリビニルトリシロキサン等の化合物があげられる。

[0091] 環状シロキサンの具体例としては、1, 3, 5, 7-ビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1-プロピル-3, 5, 7-トリビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 5-ジビニル-3, 7-ジヘキシル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5-トリビニル-トリメチルシクロシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタビニル-1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサビニル-1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメチルシクロシロキサン等の化合物が挙げられる。

[0092] また成分 (α) おいて、下記式 (X1) ~ (X3) で表される各構造と、

[0093] [化12]



[0094] フェノール性水酸基と、カルボキシル基とからなる群から選ばれる少なくとも1種（以下、「上記式 (X1) ~ (X3) で表される各構造、フェノール性水酸基およびカルボキシル基」を「酸性基」と称することがある。）を同一分子内に有することが好ましく、この構造を有することによりアルカリ水溶液への溶解が可能となり、工業的に有用なリソグラフィー性を有する硬化性組成物となり得る。

[0095] これら化合物の中で特に耐熱性に優れる観点より、イソシアヌル酸構造を有するものが好ましく、入手性の観点より、ジアリルイソシアヌル酸、モノアリルイソシアヌル酸などが具体的に挙げられる。

[0096] また酸性基を有さないアルケニル化合物との併用も可能であり、特に耐熱性の観点より、イソシアヌル環構造を有するアルケニル化合物である、トリ

アリルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート等との併用が好ましい。

[0097] また得られる硬化物が透明性に優れる観点より、アルケニル基を有するポリシロキサン化合物との併用が好ましい。特に入手性の観点より、末端あるいは側鎖がビニル基で封鎖されたシロキサンが好ましく、中でも環状シロキサンが好ましい。

[0098] 環状シロキサンとしては具体的に、1, 3, 5, 7-ビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1-プロピル-3, 5, 7-トリビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 5-ジビニル-3, 7-ジヘキシル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5-トリビニル-トリメチルシクロシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタビニル-1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサビニル-1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメチルシクロシロキサンをあげることができる。

[0099] (化合物 ( $\beta$ ))

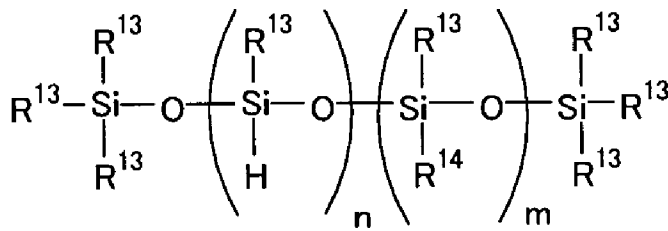
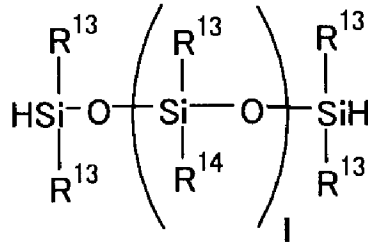
化合物 ( $\beta$ ) について説明する。

[0100] 化合物 ( $\beta$ ) についてはS i H基を有するオルガノポリシロキサン化合物であれば特に限定されず、例えば国際公開WO 96/15194に記載される化合物で、S i H基を有するもの等が使用できる。

[0101] これらのうち、硬化物に柔軟性が付与されるという観点より、

[0102]

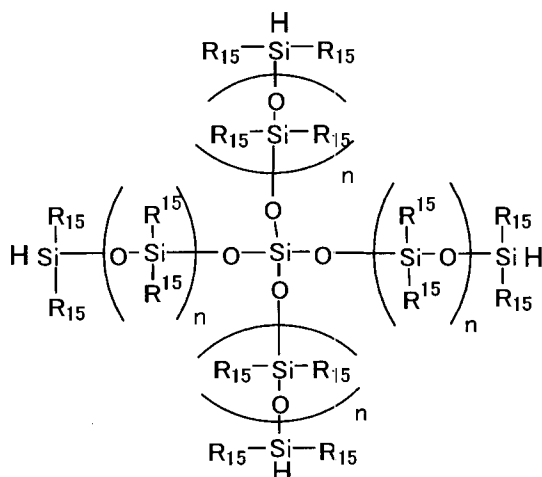
[化13]



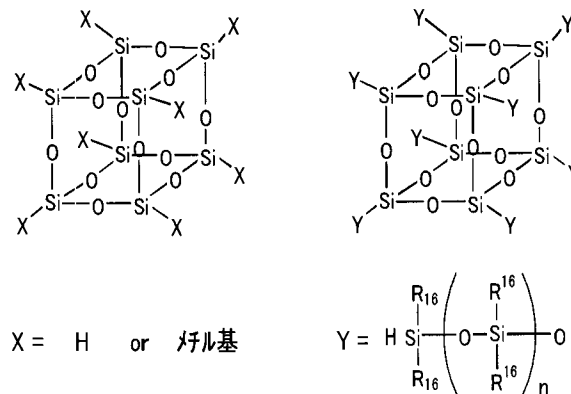
[0103] (式中、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ は炭素数1～6の有機基を表し同一であっても異なっても良く、 $l$ は、0～50、 $n$ は1～50、 $m$ は0～10の数を表す。)で表される、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する鎖状オルガノポリシロキサンが好ましい。また $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ は入手性、耐熱性の観点より特にメチル基であるものが好ましく、硬化物の強度が高くなるという観点より、特にフェニル基であるものが好ましい。

[0104] これらのうち、硬化物の耐熱性が高いという観点より、

[0105] [化14]



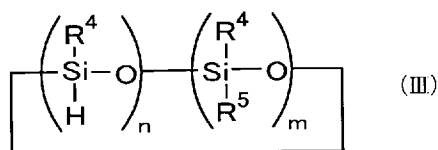
[0106] [化15]



[0107] (式中、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ は炭素数1～6の有機基を表し、 $n$ は0～50の数を表す。) で表される、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有し、分子中にTまたはQ構造を有するオルガノポリシロキサンが好ましく、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ は入手性、耐熱性の観点より特にメチル基であるものが好ましい。

[0108] これらのうち、入手性および化合物( $\alpha$ )、( $\alpha 2$ )、( $\gamma$ )との反応性が良いという観点からは、さらに、下記一般式(III)

[0109] [化16]



[0110] (式中 $R^4$ 、 $R^5$ は炭素数1～6の有機基を表し同一であっても異なっても良く、 $n$ は1～10、 $m$ は0～10、 $n+m$ は3以上の数を表す) で表されるオルガノシロキサンが好ましい。中でも1分子中に少なくとも3個のSiH基を有する環状オルガノポリシロキサンが好ましい。

[0111] 一般式(III)で表される化合物中の置換基 $R^4$ 、 $R^5$ は、C、H、Oからなる群から選択して構成されるものであることが好ましく、炭化水素基であることがより好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。

[0112] 一般式(III)で表される化合物としては、入手容易性及び反応性の観点からは、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンであるこ

とが好ましい。

[0113] 上記した各種化合物（ $\beta$ ）は単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

[0114] （化合物（ $\gamma$ ））

化合物（ $\gamma$ ）について説明する。

[0115] 化合物（ $\gamma$ ）は、1分子中に光重合性官能基を少なくとも1個と、SiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を1個以上とを有する化合物であれば特に限定されない。なお、ここでいう光重合性官能基は、前述の変性ポリオルガノシロキサン化合物が有する光重合性官能基と同一であって、好ましい態様も同様の態様が好ましい。

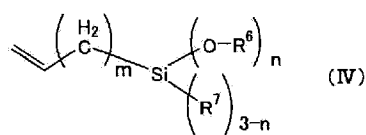
[0116] 特に光重合性官能基として、反応性と化合物の安定性の観点より、光重合性官能基の少なくとも1個は、エポキシ基、架橋性ケイ素基、（メタ）アクリロイル基、オキセタニル基、ビロキシ基から選ばれることが好ましい。

[0117] 光重合性官能基としてエポキシ基を有する化合物（ $\gamma$ ）の具体例としては、ビニルシクロヘキセンオキシド、アリルグリシジルエーテル、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート等が挙げられ、光重合反応性に優れている観点より、脂環式エポキシ基を有する化合物であるビニルシクロヘキセンオキシドが特に好ましい。

[0118] 光重合性官能基としてオキセタニル基を有する化合物（ $\gamma$ ）の具体例としては、アリルオキセタニルエーテル、ビニルオキセタニルエーテルなどが挙げられる。オキセタニル基を有する化合物を用いる場合、硬化物の靱性が向上するという観点より好ましい。

[0119] 光重合性官能基として架橋性ケイ素基を有する化合物（ $\gamma$ ）の具体例としては、入手性容易性及び耐熱性の観点からは、下記一般式（IV）

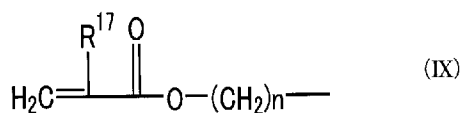
[0120] [化17]



[0121] (式中 $R^6$ 、 $R^7$ は炭素数1～6の有機基を表し、 $n$ は1～3、 $m$ は0～10の数を表す)で表される架橋性ケイ素基を有する化合物であることが好ましく、反応後の副生成物が除去されやすい等という観点より、特にトリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、ジメトキシメチルビニルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、メトキシジメチルビニルシラン、エトキシジメチルビニルシランが好ましい。

[0122] 光重合性官能基として(メタ)アクリロイル基を有する化合物( $\gamma$ )としては、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸ビニル、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸変性アリルグリシジルエーテル(ナガセケムテックス製、商品名:デナコールアクリレートDA111)、およびビニル基またはアリル基と下記一般式(IX)

[0123] [化18]



(式中 $n$ は0～16の数)

[0124] (式中の $R^{17}$ は水素原子あるいはメチル基を表す。)で示される有機基とを同一分子内中に1個以上ずつ有する化合物、例えば、上述の一般式(I)において、式中の $R^3$ の少なくとも1個が上記一般式(IX)で示される基であり、かつ、 $R^3$ の少なくとも1個がビニル基またはアリル基などのSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を有する基である化合物が挙げられる。さらにヒドロシリル化の選択性が高いという観点より、メタクリロイル基が同一分子内にアリルまたはビニル基と共存する化合物であることが好ましく、特に入手性の面よりメタクリル酸アリル、メタクリル酸ビニルなどが好ましい。

[0125] またヒドロシリル化反応の際、光重合性官能基の種類を問わず、2種以上の化合物( $\gamma$ )を併用することもできる。



## [0126] (ヒドロシリル化触媒)

化合物 ( $\alpha$ )、化合物 ( $\beta$ ) および化合物 ( $\gamma$ )、態様によってはさらに化合物 ( $\alpha 2$ ) をヒドロシリル化反応させる場合の触媒としては、例えば次のようなものを用いることができる。白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体 (例えば、 $Pt(CH_2=CH_2)_2(PPh_3)_2$ 、 $Pt(CH_2=CH_2)_2Cl_2$ )、白金-ビニルシロキサン錯体 (例えば、 $Pt(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$ 、 $Pt[(MeViSiO)_4]_m$ )、白金-ホスフィン錯体 (例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$ )、白金-ホスファイト錯体 (例えば、 $Pt[P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_4$ ) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは、整数を示す。)、ジカルボニルジクロロ白金、カールシュテット (Karstedt) 触媒、また、アシュビー (Ashby) の米国特許第3159601号及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、ならびにラモロー (Lamoreaux) の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒が挙げられる。更に、モディック (Modic) の米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

[0127] また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $RhAl_2O_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、等が挙げられる。

[0128] これらの中では、触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等が好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

[0129] 触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ硬化性組成物のコストを比較的安く抑えるため好ましい添加量の下限は、化合物 ( $\alpha$ ) および化合物 ( $\gamma$ ) のSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合 (

以下、単に「アルケニル基」と称することがある。) 1モル、または、化合物 ( $\alpha$ ) および化合物 ( $\gamma$ ) のアルケニル基 1モルに対して  $10^{-8}$ モル、より好ましくは  $10^{-6}$ モルであり、好ましい添加量の上限は上記化合物のアルケニル基 1モルに対して  $10^{-1}$ モル、より好ましくは  $10^{-2}$ モルである。

[0130] また、上記触媒には助触媒を併用することが可能であり、例としてトリフェニルホスフィン等のリン系化合物、ジメチルマレート等の1、2-ジエステル系化合物、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブチン、1-エチニル-1-シクロヘキサノール等のアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄等の硫黄系化合物等が挙げられる。助触媒の添加量は特に限定されないが、ヒドロシリル化触媒 1モルに対しての好ましい添加量の下限は、 $10^{-2}$ モル、より好ましくは  $10^{-1}$ モルであり、好ましい添加量の上限は  $10^2$ モル、より好ましくは  $10$ モルである。

[0131] (化合物 ( $\alpha$ )、化合物 ( $\beta$ ) および化合物 ( $\gamma$ ) の反応)

本発明の硬化性組成物に使用できる変性ポリオルガノシロキサン化合物としては、上述したとおり、化合物 ( $\alpha$ )、化合物 ( $\beta$ ) および化合物 ( $\gamma$ ) の反応をヒドロシリル化触媒の存在下で反応させることにより得られる化合物が挙げられる。

[0132] 反応の順序、方法としては種々挙げられるが、合成工程が簡便であると言う観点からは、化合物 ( $\alpha$ )、化合物 ( $\beta$ ) および化合物 ( $\gamma$ ) を1ポットでヒドロシリル化反応させ、最後に未反応の化合物を除去する方法が好ましい。

[0133] 低分子量体を含有しにくいと言う観点から、過剰の化合物 ( $\alpha$ ) と化合物 ( $\beta$ ) とを、もしくは、過剰の化合物 ( $\beta$ ) と化合物 ( $\alpha$ ) とをヒドロシリル化反応させた後、一旦、未反応の化合物 ( $\alpha$ ) もしくは化合物 ( $\beta$ ) を除き、得られた反応物と化合物 ( $\gamma$ ) をヒドロシリル化反応させる方法がより好ましい。

[0134] 各化合物の変性させる割合は特に限定されないが、化合物 ( $\alpha$ ) および ( $\gamma$ ) の総アルケニル基量をA、化合物 ( $\beta$ ) の総SiH基量をBとした場合

、 $1 \leq B/A \leq 30$ であることが好ましく、更に $1 \leq B/A \leq 10$ であることが好ましい。 $1 > B/A$ の場合は、組成物中に未反応アルケニル基が残るため着色の原因となり、また $30 < B/A$ の場合には、大量の( $\beta$ )成分を使用するため、製造コストが高くなる観点より好ましくない。

[0135] また、化合物( $\alpha$ )および化合物( $\gamma$ )の変性割合については、化合物( $\alpha$ )のアルケニル基を $A_1$ 、化合物( $\gamma$ )のアルケニル基を $A_2$ とした場合、 $A_1 + A_2 = 1$ として、 $0.01 \leq A_1 \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq A_2 < 0.99$ の範囲で適宜選択して変性させることができる。

[0136] 反応温度としては種々設定できるが、この場合好ましい温度範囲の下限は $30^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $50^\circ\text{C}$ であり、好ましい温度範囲の上限は $200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $150^\circ\text{C}$ である。反応温度が低いと十分に反応させるための反応時間が長くなり、反応温度が高いと実用的でない。反応は一定の温度で行ってもよいが、必要に応じて多段階あるいは連続的に温度を変化させてもよい。

[0137] 反応時間、反応時の圧力も必要に応じ種々設定できる。

[0138] ヒドロシリル化反応の際に酸素を使用できる。反応容器の気相部に酸素を添加することで、ヒドロシリル化反応を促進できる。酸素の添加量を爆発限界下限以下とする点から、気相部の酸素体積濃度は $3\%$ 以下に管理する必要がある。酸素添加によるヒドロシリル化反応の促進効果が見られるという点からは、気相部の酸素体積濃度は $0.1\%$ 以上が好ましく、 $1\%$ 以上がより好ましい。

[0139] ヒドロシリル化反応の際に溶媒を使用してもよい。使用できる溶剤はヒドロシリル化反応を阻害しない限り特に限定されるものではなく、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、ハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。溶媒は2種類以上の混合溶媒として用い、また、その使用量も適宜設定できる。

[0140] 具体的には、炭化水素系溶媒として、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等が、エーテル系溶媒としては、テトラヒドロフラン、1,4-ジオ

キサンの、1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル等が、ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン等が、ハロゲン系溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン等が好適に用いることができる。中でも、トルエン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、クロロホルムが好ましい。

[0141] 化合物 ( $\alpha$ )、化合物 ( $\beta$ ) および化合物 ( $\gamma$ ) をヒドロシリル化反応させた後に、溶媒及び／又は未反応の化合物を除去することもできる。これらの揮発分を除去することにより、得られる反応物が揮発分を有さないため、該反応物を用いて硬化物を作成する場合に、揮発分の揮発によるポイド、クラックの問題が生じにくい。除去する方法としては、例えば、減圧脱揮が挙げられる。減圧脱揮する場合、低温で処理することが好ましい。この場合の好ましい温度の上限は100℃であり、より好ましくは80℃である。高温で処理すると増粘等の変質を伴いやすい。

[0142] 本発明の硬化性組成物に使用できる変性オルガノポリシロキサン化合物の上記製造方法では、目的によって種々の添加剤を使用できる。

[0143] (硬化性組成物の調整方法および硬化方法)

硬化性組成物の調製方法は特に限定されず、種々の方法で調製可能である。各種成分を硬化直前に混合調製しても良く、全成分を予め混合調製した一液の状態低温貯蔵しておいても良い。

[0144] 本発明の硬化性組成物の使用方法は、特に限定されるものではなくスピンコートやスリットコートによるコーティング、ディスペンスによるポッティング等を用いて使用することができる。また基材の状態に合わせ適宜、溶剤による粘度調整、界面活性剤による表面張力調整を行っても良い。

[0145] また本発明の樹脂組成物は、光照射により架橋反応を進行させて硬化物とする。光硬化させるための光源としては、使用する重合開始剤や増感剤の吸収波長を発生する光源を使用すればよく、通常200~450nmの範囲の波長を含む光源、例えば、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ハイパワーメタルハライドランプ、キセノンランプ、カーボン

アークランプ、発光ダイオードなどを使用できる。

[0146] 露光量は特に制限されないが、好ましい露光量の範囲は $1 \sim 5000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、より好ましくは $1 \sim 1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ である。露光量が少ないと硬化しない。露光量が多いと急硬化のために変色することがある。好ましい硬化時間の範囲は $30 \sim 120$ 秒、より好ましくは $1 \sim 60$ 秒である。硬化時間が長いと、光硬化の速硬化の特徴が生かされない。

[0147] 成膜後の加熱温度は特に特に限定されるものではないが、周辺の耐熱性の低い部材への影響が小さいという観点より $250^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましく、樹脂材料の $200^\circ\text{C}$ 以上が好ましい。樹脂基板などを用いる場合には、寸法安定性等を考慮すると $150^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $100^\circ\text{C}$ 下の加熱により硬化させることが好ましい。

[0148] (フォトリソグラフィについて)

また本発明の硬化性組成物について、アルカリ現像により微細パターンニングすることも可能である。そのパターンニング形成について特に限定される方法はなく、一般的に行われる浸漬法やスプレー法等の現像方法により未露光部を溶解・除去し所望のパターン形成させることができる。

[0149] またこの時の現像液については、一般に使用するものであれば特に限定なく使用することができ、具体例としては、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液やコリン水溶液等の有機アルカリ水溶液や、水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液、炭酸リチウム水溶液などの無機アルカリ水溶液やこれら水溶液に溶解速度等の調整のためにアルコールや界面活性剤などを添加したもの等を挙げることができる。

[0150] また水溶液濃度に関しては、露光部と未露光部のコントラストがつきやすい点から、 $25$ 重量%以下であることが好ましく、より好ましくは $10$ 重量%以下、更に好ましくは $5$ 重量%以下であることが好ましい。

[0151] (絶縁性について)

本発明の組成物で得られる硬化物は、高い絶縁性が要求される電子部品に

適用できる。

- [0152] 本発明の薄膜も上記いずれの半導体層についても絶縁膜として特に限定なく適用することができる。例えば、薄膜で高い絶縁性が求められるTFT用絶縁膜などのゲート絶縁膜、パッシベーション膜などに適用することができる。
- [0153] 薄膜トランジスタ等の電気デバイスを形成させた際、絶縁層にリーク電流等があると信号の応答遅延、誤作動、デバイス不良につながるためその絶縁膜には高い絶縁性を有することが求められる。ただし溶液塗布により形成できるような樹脂組成物から形成される絶縁膜については、その薄膜に電圧を印加した場合のリーク電流量が大きすぎるため適用することができず、その絶縁性は電極間に形成された $0.5\mu\text{m}$ 以下の薄膜において $30\text{V}$ 電圧印加時における電極間リーク量が $20\text{nA}/\text{cm}^2$ 以下であることが必須となる。
- [0154] さらに電子部品への信頼性を考慮すると $15\text{A}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、さらには $10\text{nA}/\text{cm}^2$ 以下が好ましく、より好ましくは $7\text{nA}/\text{cm}^2$ 以下である。特には $5\text{nA}/\text{cm}^2$ 以下が好ましい。
- [0155] また絶縁膜の膜厚について、厚膜であればあるほど絶縁信頼性が高くなり、電極間のリーク電流量も小さくなる傾向にあるが、LSI素子、TFT等の絶縁膜へ適用する際に、素子の微細化、薄膜化のためにはさらに薄い膜厚で高絶縁性を有することが好ましく、その絶縁膜の膜厚についても $1.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $0.7\mu\text{m}$ 以下、特には $0.5\mu\text{m}$ 以下の膜厚において上記で示すような電極間リーク電流量であることが好ましい。でき得るなら、 $0.3\mu\text{m}$ 以下の膜厚であることが好ましい。
- [0156] さらにトランジスタ形成において多層構造体とするためにはより薄い膜厚でかつ絶縁性が保持されることが好ましく、 $0.7\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下の薄膜において上記で示すような電極間リーク電流量であることが好ましい。
- [0157] さらにこの絶縁膜は耐環境性にも優れていることが望ましく、 $-60^\circ\text{C}\sim$

0°Cの低温条件下、20°C~100°Cの高温条件下、さらには20°C~90°Cで20~100%RHの高温高湿条件下に長時間保管した場合においてもその絶縁性が保持されていることが望ましい。

[0158] また印加電圧としては、通常のTFTの駆動電圧として印加するレベルの電圧でのリーク電流が小さければ問題はないが、長期信頼性および印加時直後の瞬間的な過電圧などを加味すると、好ましくは0~50V間でのどの電圧値において上記レベルの低リーク電流量であることが好ましく、より好ましくは0~100Vであり、さらに好ましくは0~200V間においてAC電圧、DC電圧問わず上記に示すレベルでの絶縁性が保持されていることが好ましい。

[0159] (添加剤について)  
(増感剤)

本発明の硬化性組成物には、光エネルギーで硬化させる場合には、光の感度向上のおよびg線(436nm)、h線(405nm)、i線(365nm)等の高波長の光に感度を持たせるために、適宜、増感剤を添加することができる。これら増感剤は、上記カチオン重合開始剤及び/またはラジカル重合開始剤等と併用して使用し、硬化性の調整を行うことができる。

[0160] 増感剤としてとして用いることができる具体的化合物としては、アントラセン系化合物、チオキサントン系化合物などが挙げることができる。

[0161] アントラセン系化合物の具体例としては、アントラセン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジメチルアントラセン、9,10-ジブトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、1,4-ジメトキシアントラセン、9-メチルアントラセン、2-エチルアントラセン、2-tert-ブチルアントラセン、2,6-ジ-tert-ブチルアントラセン、9,10-ジフェニル-2,6-ジ-tert-ブチルアントラセン等が挙げられ、特に入手しやすい観点より、アントラセン、9,10-ジメチルアントラセン、9,10-ジブトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、9

、 10-ジオトキシアントラセン等が好ましい。

[0162] チオキサントン系の具体例としては、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,5-ジエチルジオキサントン等が挙げられる。

[0163] 硬化物の透明性に優れる観点からはアントラセン系化合物が好ましく、中でも硬化性組成物との相溶性が良く、硬化物の透明性に優れる観点から具体的には9,10-ジブトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、9,10-ジオトキシアントラセン等が好ましい。

[0164] またこれらの増感剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

[0165] (反応性希釈剤)

本発明の硬化性組成物には、作業性、反応性、接着性、硬化物強度の調整のために適宜、反応性希釈剤を添加することができる。添加する化合物には、硬化反応形式によって選択して特に限定無く使用することが可能であり、エポキシ化合物、オキセタン化合物、アルコキシシラン化合物、(メタ)アクリレート化合物など重合基を有する化合物を使用する。

[0166] エポキシ化合物およびオキセタン化合物の具体例としては、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、シクロヘキシルエポキシ基含有ポリオルガノシロキサン(環状、鎖状)、グリシジル基含有ポリオルガノシロキサン(環状、鎖状)、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、2,2'-ビス(4-グリシジルオキシシクロヘキシル)プロパン、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノールエーテル、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-5,5-スピロ-(3,4-エポキシシクロヘキサン)-1,3-ジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、1,2-シクロプロパンジカルボン酸ビスグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]メチルベンゼン、ビス[1-エチ



ル（３－オキセタニル）}メチルエーテル、３－エチルー３－（フェノキシメチル）オキセタン、３－エチルー３－（２－エチルヘキシロキシメチル）オキセタン等を挙げることができる。

[0167] アルコキシシラン化合物の具体例としては、テトラメトキシ（エトキシ）シランおよびその縮合物、メチルトリメトキシ（エトキシ）シランおよびその縮合物、ジメチルジメトキシ（エトキシ）シランおよびその縮合物等が挙げることができる。

[0168] （メタ）アクリレート化合物の具体的な例としては、（メタ）アクリル酸アリル、（メタ）アクリル酸ビニル、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸変性アリルグリシジルエーテル（ナガセケムテックス製、商品名：デナコールアクリレートDA111）、ウレタン（メタ）アクリレート類、エポキシ（メタ）アクリレート類、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパン（メタ）テトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ノンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール系（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、トリス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、（メタ）アクリレート基含有ポリオルガノシロキサン等が挙げられる。

[0169] 反応性希釈剤の添加量としては種々設定できるが、変性ポリオルガノシロキサン化合物１００重量部に対して、好ましい添加量は１～５０重量部、より好ましくは３～２５重量部である。添加量が少ないと添加効果が表れず、添加量が多いと硬化物の物性に悪影響を及ぼす場合がある。

[0170] （接着性改良剤）

本発明の硬化性組成物には、接着性改良剤を添加することもできる。接着性改良剤としては一般に用いられている接着剤の他、例えば種々のカップリング剤、エポキシ化合物、オキセタン化合物、フェノール樹脂、クマロンー

インデン樹脂、ロジンエステル樹脂、テルペンフェノール樹脂、 $\alpha$ -メチルスチレン-ビニルトルエン共重合体、ポリエチルメチルスチレン、芳香族ポリイソシアネート等を挙げることができる。

[0171] カップリング剤としては例えばシランカップリング剤が挙げられる。シランカップリング剤としては、分子中に有機基と反応性のある官能基と加水分解性のケイ素基を各々少なくとも1個有する化合物であれば特に限定されない。有機基と反応性のある基としては、取扱い性の点からエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基から選ばれる少なくとも1個の官能基が好ましく、硬化性及び接着性の点から、エポキシ基、メタクリル基、アクリル基が特に好ましい。加水分解性のケイ素基としては取扱い性の点からアルコキシシリル基が好ましく、反応性の点からメトキシシリル基、エトキシシリル基が特に好ましい。

[0172] 好ましいシランカップリング剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ官能基を有するアルコキシシラン類：3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等のメタクリル基あるいはアクリル基を有するアルコキシシラン類が例示できる。

[0173] シランカップリング剤の添加量としては種々設定できるが、変性ポリオルガノシロキサン化合物100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部、より好ましくは0.3~10重量部、さらに好ましくは0.5~5重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと硬化性や

硬化物の物性に悪影響を及ぼす場合がある。

[0174] また、これらのカップリング剤、シランカップリング剤、エポキシ化合物等は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

[0175] 本発明においてはカップリング剤やエポキシ化合物の効果を高めるために、カルボン酸類及び／または酸無水物類を用いて接着性の向上及び／又は安定化が可能である。このようなカルボン酸類、酸無水物類としては特に限定されないが、2-エチルヘキサン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、メチルシクロヘキサンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルハイミック酸、ノルボルネンジカルボン酸、水素化メチルナジック酸、マレイン酸、アセチレンジカルボン酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、桂皮酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、およびそれらの単独あるいは複合酸無水物が挙げられる。

[0176] これらのカルボン酸類および／または酸無水物類のうち、得られる硬化物の物性を損ない難いという点においては、好ましいカルボン酸類および／または酸無水物類としては、例えば、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸およびそれらの単独あるいは複合酸無水物等が挙げられる。

[0177] カルボン酸類および／または酸無水物類を用いる場合の使用量は種々設定できるが、カップリング剤および／またはエポキシ化合物100重量部に対しての好ましい添加量の範囲は0.1~50重量部、より好ましくは1~10重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと硬化物の物性に悪影響を及ぼす場合がある。

[0178] また、これらのカルボン酸類および／または酸無水物類は単独でも2種以上併用してもよい。

[0179] (リン化合物)

本発明の硬化性組成物を光又は熱により硬化させ、特に透明性を要求される用途で使用する場合は、光又は熱による硬化後の色相を改善するために、

リン化合物を使用するのが好ましく、リン化合物としては、リンを含有する酸化防止剤または、着色防止剤が好ましい。

[0180] リンを含有する酸化防止剤の具体例としては、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（オクタデシルホスファイト）、サイクリックネオペンタンテトライルビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、ビス[2-tert-ブチル-6-メチル-4-〔2-（オクタデシルオキシカルボニル）エチル〕フェニル]ヒドロゲンホスファイト等のホスファイト類をあげることができる。

[0181] リンを含有する着色防止剤の具体例としては、9，10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-9，10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9，10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のオキサホスファフェナントレンオキサイド類をあげることができる。

[0182] リン化合物の使用量は、変性ポリオルガノシロキサン化合物100重量部に対して、好ましくは0.01～10重量部、より好ましくは0.1～5重量部である。リン化合物の使用量が少ないと、色相の改善効果が少なくなる。使用量が多くなると、硬化性や硬化物の物性に悪影響を及ぼす場合がある。

[0183] （熱可塑性樹脂）

硬化性組成物には特性を改質する等の目的で、種々の熱可塑性樹脂を添加することも可能である。熱可塑性樹脂としては具体的には、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ノルボルネン誘導体を単独あるいはビニルモノマーと共に重合した樹脂、シクロオレフィン系樹脂、オレフィン-マレイミ

ド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ゴム状樹脂をあげることができる。

[0184] アクリル系樹脂としては、メチルメタクリレートの単独重合体あるいはメチルメタクリレートと他モノマーとのランダム、ブロック、あるいはグラフト重合体等のポリメチルメタクリレート系樹脂（例えば日立化成社製オプトレッツ等）、ブチルアクリレートの単独重合体あるいはブチルアクリレートと他モノマーとのランダム、ブロック、あるいはグラフト重合体等のポリブチルアクリレート系樹脂等をあげることができる。

[0185] ポリカーボネート系樹脂としては、ビスフェノールA、3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデンビスフェノール等をモノマー構造として含有するポリカーボネート樹脂等のポリカーボネート系樹脂（例えば帝人社製APEC等）をあげることができる。

[0186] シクロオレフィン樹脂としては、ノルボルネン誘導体を開環メタセシス重合させた樹脂の水素添加物（例えば、三井化学社製APEL、日本ゼオン社製ZEONOR、ZEONEX、JSR社製ARTON等）をあげることができる。

[0187] オレフィン-マレイミド系樹脂としては、エチレンとマレイミドの共重合体（例えば東ソー社製TI-PAS等）をあげることができる。

[0188] ポリエステル系樹脂としては、ビスフェノールA、ビス（4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル）フルオレン等のビスフェノール類やジエチレングリコール等のジオール類とテレフタル酸、イソフタル酸、等のフタル酸類や脂肪族ジカルボン酸類等の酸類を重縮合させたポリエステル等のポリエステル系樹脂（例えば鐘紡社製O-PET等）をあげることができる。  
ゴム状樹脂としては、天然ゴム、EPDMといったゴム状樹脂をあげることができる。

[0189] 熱可塑性樹脂としては、分子中にSiH基と反応性を有する炭素-炭素二

重結合及び／またはS i H基を有していてもよい。得られる硬化物がより強靱となりやすいという点においては、分子中にS i H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合及び／またはS i H基を有していることが好ましい。

[0190] 熱可塑性樹脂としては架橋性基を有していてもよい。この場合の架橋性基としては、エポキシ基、アミノ基、ラジカル重合性不飽和基、カルボキシル基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、アルコキシシリル基等が挙げられる。得られる硬化物の耐熱性が高くなりやすいという点においては、用いる熱可塑性樹脂中に架橋性基を平均して1分子中に1個以上有していることが好ましい。

[0191] 熱可塑性樹脂の分子量としては、特に限定はないが、変性オルガノシロキサン化合物との相溶性が良好となりやすいという点においては、数平均分子量が10000以下であることが好ましく、5000以下であることがより好ましい。逆に、得られる硬化物が強靱となりやすいという点においては、数平均分子量が10000以上であることが好ましく、100000以上であることがより好ましい。分子量分布についても特に限定はないが、混合物の粘度が低くなり成形性が良好となりやすいという点においては、分子量分布が3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましく、1.5以下であることがさらに好ましい。

[0192] 熱可塑性樹脂の配合量としては特に限定はないが、好ましい使用量の範囲は硬化性組成物全体の5～50重量%、より好ましくは10～30重量%である。添加量が少ないと得られる硬化物が脆くなり易い。添加量が多いと耐熱性（高温での弾性率）が低くなり易い。

[0193] 熱可塑性樹脂としては単一のものを用いてもよいし、複数のものを組み合わせて用いてもよい。

[0194] 熱可塑性樹脂は変性ポリオルガノシロキサン化合物に溶解して混合してもよいし、粉碎して粒子状態で混合してもよいし、溶媒に溶かして混合する等して分散状態としてもよい。得られる硬化物がより透明になりやすいという点においては、変性ポリオルガノシロキサン化合物に溶かして均一な状態と

して混合することが好ましい。この場合も、熱可塑性樹脂を変性ポリオルガノシロキサン化合物に直接溶解させてもよいし、溶媒等を用いて均一に混合してもかまわない。溶媒を用いた場合、溶媒を除いて均一な分散状態或いは／お及び混合状態としてもよい。

[0195] 熱可塑性樹脂を分散させて用いる場合は、平均粒子径は種々設定できるが、好ましい平均粒子径の下限は10nmであり、好ましい平均粒子径の上限は0.5μmである。粒子系の分布はあってもよく、単一分散であっても複数のピーク粒径を持っていてもよいが、硬化性組成物の粘度が低く成形性が良好となり易いという観点からは、粒子径の変動係数が10%以下であることが好ましい。

[0196] (充填材)

硬化性組成物には必要に応じて充填材を添加してもよい。

[0197] 充填材としては各種のものが用いられるが、例えば、石英、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、熔融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカ等のシリカ系充填材、窒化ケイ素、銀粉、アルミナ、水酸化アルミニウム、酸化チタン、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、カーボンブラック、グラファイト、ケイソウ土、白土、クレイ、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、無機バルーン等の無機充填材をはじめとして、エポキシ系等の従来の封止材の充填材として一般に使用或いは／及び提案されている充填材等を挙げることができる。

[0198] (老化防止剤)

本発明の硬化性組成物には老化防止剤を添加してもよい。老化防止剤としては、ヒンダートフェノール系等一般に用いられている老化防止剤の他、クエン酸やリン酸、硫黄系老化防止剤等が挙げられる。

[0199] ヒンダートフェノール系老化防止剤としては、チバスペシャリティーケミカルズ社から入手できるイルガノックス1010をはじめとして、各種のものが用いられる。

[0200] 硫黄系老化防止剤としては、メルカプタン類、メルカプタンの塩類、スル

フィドカルボン酸エステル類や、ヒンダードフェノール系スルフィド類を含むスルフィド類、ポリスルフィド類、ジチオカルボン酸塩類、チオウレア類、チオホスフェイト類、スルホニウム化合物、チオアルデヒド類、チオケトン類、メルカプターール類、メルカプトール類、モノチオ酸類、ポリチオ酸類、チオアミド類、スルホキシド類等が挙げられる。

[0201] また、これらの老化防止剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

[0202] (ラジカル禁止剤)

本発明の硬化性組成物にはラジカル禁止剤を添加してもよい。ラジカル禁止剤としては、フェノール系ラジカル禁止剤や、アミン系ラジカル禁止剤等を用いることができる。

[0203] フェノール系ラジカル禁止剤としては、2, 6-ジ-*t*-ブチル-3-メチルフェノール (BHT)、2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、テトラキス(メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン等をあげることができる。アミン系ラジカル禁止剤としては、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、 $\alpha$ -ナフチルアミン、N, N'-第二ブチル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等のアミン系ラジカル禁止剤等をあげることができる。

[0204] また、これらのラジカル禁止剤は単独でも2種以上併用してもよい。

[0205] (紫外線吸収剤)

本発明の硬化性組成物には紫外線吸収剤を添加してもよい。紫外線吸収剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート等が挙げられる。これらの紫外線吸収剤は単独でも2種以上併用してもよい。

[0206] (溶剤)

本発明の硬化性組成物に使用される、変性ポリオルガノシロキサン化合物



が高粘度である場合、溶剤に溶解して用いることも可能である。使用できる溶剤は特に限定されるものではなく、例えば、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、グリコール系溶剤、ハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。

- [0207] 炭化水素系溶媒としては、具体的に例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等をあげることができる。エーテル系溶媒としては、具体的に例示すれば、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル等をあげることができる。
- [0208] ケトン系溶媒としては、具体的に例示すれば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等をあげることができる。グリコール系溶剤としては、具体的に例示すれば、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート（PGMEA）、エチレングリコールジエチルエーテル等をあげることができる。ハロゲン系溶媒としては、具体的に例示すれば、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等をあげることができる。
- [0209] 溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、クロロホルムが好ましい。
- [0210] 使用する溶媒量は適宜設定できるが、用いる硬化性組成物1gに対しての好ましい使用量の下限は0.1mLであり、好ましい使用量の上限は10mLである。使用量が少ないと、低粘度化等の溶媒を用いることの効果が得られにくく、また、使用量が多いと、材料に溶剤が残留して熱クラック等の問題となり易く、またコスト的にも不利になり工業的利用価値が低下する。
- [0211] これらの、溶媒は単独で使用してもよく、2種類以上の混合溶媒として用いることもできる。
- [0212] （その他添加剤）
- 本発明の硬化性組成物には、その他、着色剤、離型剤、難燃剤、難燃助剤、界面活性剤、消泡剤、乳化剤、レベリング剤、はじき防止剤、アンチモン

ービスマス等のイオントラップ剤、チクソ性付与剤、粘着性付与剤、保存安定改良剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、増粘剤、可塑剤、反応性希釈剤、酸化防止剤、熱安定化剤、導電性付与剤、帯電防止剤、放射線遮断剤、核剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、金属不活性化剤、熱伝導性付与剤、物性調整剤等を本発明の目的および効果を損なわない範囲で添加することができる。

[0213] (用途)

本発明の硬化性組成物或いは硬化物は、種々の用途に用いることができる。従来のアクリル樹脂およびエポキシ樹脂接着剤が使用される各種用途に応用することが可能である。

[0214] 例えば、透明材料、光学材料、光学レンズ、光学フィルム、光学シート、光学部品用接着剤、光導波路結合用光学接着剤、光導波路周辺部材固定用接着剤、DVD貼り合せ用接着剤、粘着剤、ダイシングテープ、電子材料、絶縁材料（プリント基板、電線被覆等を含む）、高電圧絶縁材料、層間絶縁膜、TFT用パッシベーション膜、TFT用ゲート絶縁膜、TFT用層間絶縁膜、TFT用透明平坦化膜、絶縁用パッキング、絶縁被覆材、接着剤、高耐熱性接着剤、高放熱性接着剤、光学接着剤、LED素子の接着剤、各種基板の接着剤、ヒートシンクの接着剤、塗料、UV粉体塗料、インク、着色インク、UVインクジェット用インク、コーティング材料（ハードコート、シート、フィルム、剥離紙用コート、光ディスク用コート、光ファイバ用コート等を含む）、成形材料（シート、フィルム、FRP等を含む）、シーリング材料、ポッティング材料、封止材料、発光ダイオード用封止材料、光半導体封止材料、液晶シール剤、表示デバイス用シール剤、電気材料用封止材料、各種太陽電池の封止材料、高耐熱シール材、レジスト材料、液状レジスト材料、着色レジスト、ドライフィルムレジスト材料、ソルダーレジスト材料、カラーフィルター用バインダー樹脂、カラーフィルター用透明平坦化材料、ブラックマトリクス用バインダー樹脂、液晶セル用フォトスペーサー材料、OLED素子用透明封止材料、光造形、太陽電池用材料、燃料電池用材料、

表示材料、記録材料、防振材料、防水材料、防湿材料、熱収縮ゴムチューブ、オーリング、複写機用感光ドラム、電池用固体電解質、ガス分離膜に応用できる。また、コンクリート保護材、ライニング、土壌注入剤、蓄冷熱材、滅菌処理装置用シール材、コンタクトレンズ、酸素透過膜の他、他樹脂等への添加剤等が挙げられる。

[0215] 中でも、本発明の硬化性組成物はアルカリ現像性透明レジストとして好適に使用できる材料であり、特にFPD用材料として好適な材料である。より具体的には、TFT用パッシベーション膜、TFT用ゲート絶縁膜、TFT用層間絶縁膜、TFT用透明平坦化膜、カラーフィルター用バインダー樹脂、カラーフィルター用透明平坦化材料、ブラックマトリクス用バインダー樹脂、液晶セル用フォトスペーサー材料、OLED素子用透明封止材料などが挙げられる。

### 実施例

[0216] 以下に、本発明の実施例および比較例を示すが、本発明は以下によって限定されるものではない。

[0217] (実施例1～6、比較例1、2)

実施例1～6および比較例1、2で得た硬化性組成物に対し、下記方法を用いて評価を行った。その結果を表1に示す。

[0218]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
リーク電流量 (nA/cm <sup>2</sup> )	3.5	3.0	5	10	5	6.5	50	>100
膜厚(μm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
アルカリ現像性	○	○	×	×	×	○	×	×

[0219] 本発明の硬化性組成物を硬化することによって得られる硬化物は、比較例

の組成物と比較して優れた絶縁性を有する光硬化性材料として機能する。

[0220] (絶縁性評価)

上記実施例、比較例で得られた樹脂組成物を用いて下記のような絶縁性評価サンプルを作成した。表面を#400研磨したSUS板に樹脂組成物をスピコーティング(回転数2000rpm、30秒)したものを、コンベア型露光装置(高圧水銀ランプ、フュージョン製LH6)を用いて、積算光量200mJ/cm<sup>2</sup>露光した。その後、150℃加熱したホットプレート上にて1時間加熱して薄膜を形成した。さらにその薄膜上にスパッタでAl電極(6mmφ)を形成した。

[0221] また絶縁性については、半導体パラメータ測定装置(Agilent製4156C)を用いて、絶縁膜を挟んだ電極間(SUS-Al)に0~50Vの電圧を0.5Vずつステップで印加し、30V印加時の電極単位面積当たりのリーク電流量を測定し評価を行った。

[0222] (膜厚測定)

SUS板上に形成した薄膜についてUV-visスペクトルを測定して算出した。本発明の樹脂組成物を用いて作成した薄膜は優れた絶縁性を有し、溶液塗布により成膜できる薄膜絶縁材料として適用できる。

[0223] (アルカリ現像性)

実施例1~6および比較例1、2で得られた硬化性組成物をガラス板に厚み約50μmとなるようコートし、溶剤を風乾したものをアルカリ性現像液(TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)2.38%水溶液)に60秒浸漬後水洗し、現像液浸漬部分の樹脂の残存していないものを○、残存しているものを×としてアルカリ現像性の評価とした。

[0224] (実施例1)

500mL四つ口フラスコにトルエン100g、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン57.49gを入れ、気相部を窒素置換した後、内温105℃で加熱、攪拌した。ジアリルイソシアヌル酸10.0g、1,4-ジオキサン70.0g及び白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(

白金として3wt%含有) 0.0186gの混合液を30分かけて滴下した。滴下終了から6時間後に<sup>1</sup>H-NMRでアリル基の反応率が95%以上であることを確認し、冷却により反応を終了した。未反応の1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン及びトルエンを減圧留去し、無色透明の液体「反応物A」を得た。

[0225] 100mL四つ口フラスコにトルエン20g、「反応物A」10gを入れ、気相部を窒素置換した後内温105°Cで加熱し、ここにビニルシクロヘキセンオキシド3.0gおよびトルエン3.0gの混合液を加え、添加3時間後に<sup>1</sup>H-NMRでビニル基の反応率が95%以上であることを確認した。反応液を冷却し「反応物1」を得た。また<sup>1</sup>H-NMR測定により、「反応物1」にはSiH基および光重合官能基であるエポキシ基を有することを確認した。

[0226] 得られた「反応物1」0.5g、トリアリルイソシアヌレート0.19g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)0.7mg、PI2074(ローディア製、光カチオン重合開始剤)0.01g添加したものの20%PGMEA溶液を調整した。

[0227] (実施例2)

500mL四つ口フラスコにトルエン100g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン57.49gを入れ、気相部を窒素置換した後、内温105°Cで加熱、攪拌した。トリアリルイソシアヌレート3.8g、ジアリルイソシアヌル酸5.0g、1, 4-ジオキサン70.0g及び白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)0.0186gの混合液を30分かけて滴下した。滴下終了から6時間後に<sup>1</sup>H-NMRでアリル基の反応率が95%以上であることを確認し、冷却により反応を終了した。未反応の1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン及びトルエンを減圧留去し、無色透明の液体「反応物B」を得た。

[0228] 100mL四つ口フラスコにトルエン20g、「反応物B」10gを入れ、気相部を窒素置換した後内温105°Cで加熱し、ここにビニルシクロヘキ

センオキシド3.0gおよびトルエン3.0gの混合液を加え、添加3時間後に<sup>1</sup>H-NMRでビニル基の反応率が95%以上であることを確認した。反応液を冷却し「反応物2」を得た。また<sup>1</sup>H-NMR測定により、「反応物2」にはSi-H基および光重合官能基であるエポキシ基を有することを確認した。

[0229] 得られた「反応物2」0.5g、トリアリルイソシアヌレート0.19g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）0.7mg、PI2074（ローディア製、光カチオン重合開始剤）0.01g添加したものの20%PGMEA溶液を調整した。

[0230] （実施例3）

500mL四つ口フラスコにトルエン100g、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン57.49gを入れ、気相部を窒素置換した後、内温105°Cで加熱、攪拌した。ビニルノルボルネン10.0g、トルエン70.0g及び白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）0.0186gの混合液を30分かけて滴下した。滴下終了から6時間後に<sup>1</sup>H-NMRでアリル基の反応率が95%以上であることを確認し、冷却により反応を終了した。未反応の1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン及びトルエンを減圧留去し、無色透明の液体「反応物C」を得た。

[0231] 100mL四つ口フラスコにトルエン20g、「反応物C」10gを入れ、気相部を窒素置換した後内温105°Cで加熱し、ここにビニルシクロヘキセンオキシド3.0gおよびトルエン3.0gの混合液を加え、添加3時間後に<sup>1</sup>H-NMRでビニル基の反応率が95%以上であることを確認した。反応液を冷却し「反応物3」を得た。また<sup>1</sup>H-NMR測定により、「反応物3」にはSi-H基および光重合官能基であるエポキシ基を有することを確認した。

[0232] 得られた「反応物3」0.5g、ビニルノルボルネン0.14g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）0.7mg

、P

PI2074（ローディア製、光カチオン重合開始剤）0.01g添加したものの20%MIBK溶液を調整した。

[0233] （実施例4）

500mL四つ口フラスコにトルエン100g、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン57.49gを入れ、気相部を窒素置換した後、内温105℃で加熱、攪拌した。トリアリルイソシアヌレート5.6g、トルエン10.0g及び白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）62mgの混合液を滴下した。滴下終了後、<sup>1</sup>H-NMRでアリル基起因のピークが消失したことを確認し、反応液を冷却し脱揮することにより無色透明の液体「反応物D」を得た。

[0234] 100mL四つ口フラスコにトルエン20g、「反応物D」10gを入れ、気相部を窒素置換した後内温105℃で加熱し、ここにビニルシクロヘキセンオキシド3.6gおよびトルエン3.6gの混合液を加え、添加3時間後に<sup>1</sup>H-NMRでビニル基の反応率が95%以上であることを確認した。反応液を冷却し「反応物4」を得た。また<sup>1</sup>H-NMR測定により、「反応物4」にはSiH基および光重合官能基であるエポキシ基を有することを確認した。

[0235] 得られた「反応物4」0.5g、トリアリルイソシアヌレート0.20g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）0.7mg、PI2074（ローディア製、光カチオン重合開始剤）0.01g添加したものの20%MIBK溶液を調整した。

[0236] （実施例5）

500mL四つ口フラスコにトルエン100g、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン57.49gを入れ、気相部を窒素置換した後、内温105℃で加熱、攪拌した。1,3,5,7-ビニルー1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン7.5g、トルエン70.0g及び白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）0.



0.186 gの混合液を滴下した。滴下終了後、<sup>1</sup>H-NMRでアリル基起因のピークが消失したことを確認し、反応液を冷却し脱揮することにより無色透明の液体「反応物E」を得た。

[0237] 100 mL四つ口フラスコにトルエン20 g、「反応物E」10 gを入れ、気相部を窒素置換した後内温105°Cで加熱し、ここにビニルシクロヘキセンオキシド3.0 gおよびトルエン3.0 gの混合液を加え、添加3時間後に<sup>1</sup>H-NMRでビニル基の反応率が95%以上であることを確認した。反応液を冷却し「反応物5」を得た。また<sup>1</sup>H-NMR測定により、「反応物5」にはSi-H基および光重合官能基であるエポキシ基を有することを確認した。

[0238] 得られた「反応物5」0.5 g、MQV7（クラリアントジャパン製、Si-CH=CH<sub>2</sub>基を有するシロキサン化合物）0.65 g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3 wt%含有）0.7 mg、PI2074（ローディア製、光カチオン重合開始剤）0.01 g添加したものの20%MIBK溶液を調整した。

[0239] （実施例6）

500 mL四つ口フラスコにトルエン100 g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン57.49 gを入れ、気相部を窒素置換した後、内温105°Cで加熱、攪拌した。ジアリルイソシアヌル酸10.0 g、1, 4-ジオキサン70.0 g及び白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3 wt%含有）0.0186 gの混合液を30分かけて滴下した。滴下終了から6時間後に<sup>1</sup>H-NMRでアリル基の反応率が95%以上であることを確認し、冷却により反応を終了した。未反応の1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン及びトルエンを減圧留去し、無色透明の液体「反応物A」を得た。

[0240] 100 mL四つ口フラスコにトルエン20 g、「反応物A」10 gを入れ、気相部を窒素置換した後内温105°Cで加熱し、ここにビニルトリメトキシシラン4.5 gおよびトルエン4.5 gの混合液を加え、添加3時間後に<sup>1</sup>

$^1\text{H-NMR}$ でビニル基の反応率が95%以上であることを確認した。反応液を冷却し「反応物6」を得た。また $^1\text{H-NMR}$ 測定により、「反応物6」にはSi-H基および光重合官能基であるアルコキシシリル基を有することを確認した。

[0241] 得られた「反応物6」0.5g、トリアリルイソシアヌレート0.19g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）0.7mg、PI2074（ローディア製、光カチオン重合開始剤）0.01g添加したものの20%PGMEA溶液を調整した。

[0242] （比較例1）

100mL四つ口フラスコにトルエン15g、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン7.5gを入れ、気相部を窒素置換した後内温105°Cで加熱し、ここにビニルシクロヘキセンオキシド5.0gを加え2時間攪拌した。添加から2時間後に $^1\text{H-NMR}$ でビニル基の反応率が95%以上であることを確認した。反応液を冷却し「比較反応物1」を得た。

[0243] 得られた「比較反応物1」0.5g、PI2074（ローディア製、光カチオン重合開始剤）0.01g添加したものの20%PGMEA溶液を調整した。

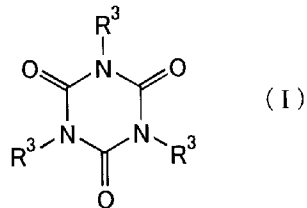
[0244] （比較例2）

ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート（新中村化学工業製、DA-TMP）0.5gにIrgacure184（チバスペシャルティケミカルズ製、光ラジカル開始剤）を0.015g添加したものの20%PGMEA溶液を調整した。

## 請求の範囲

- [請求項1] (A) 光重合性官能基およびSiH基を有する変性ポリオルガノシロキサン化合物、
- (B) 炭素-炭素二重結合を有する化合物、および、
- (C) 光重合開始剤、を含有する光硬化性組成物。
- [請求項2] 成分(A)中の光重合性官能基が、エポキシ基、架橋性ケイ素基、(メタ)アクリロイル基、および、オキセタニル基からなる群から選択される少なくとも一種である、請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項3] 成分(A)中の光重合性官能基の少なくとも1個が脂環式エポキシ基、又はグリシジル基である、請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項4] 成分(A)中の光重合性官能基の少なくとも1個がアルコキシシリル基である、請求項1または2に記載の硬化性組成物。
- [請求項5] 成分(B)が、下記一般式(I)

[化1]

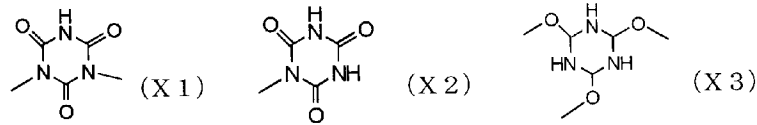


(式中R<sup>3</sup>は炭素数1～50の一価の有機基を表し、それぞれのR<sup>3</sup>は異なっても同一であってもよく、少なくとも1個のR<sup>3</sup>はSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を含む)で表される化合物である、請求項1～4のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

- [請求項6] 成分(B)が、Si-CH=CH<sub>2</sub>基を有する化合物である請求項1～5のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [請求項7] 成分(A)が、光重合性官能基およびSiH基かつ、下記式(X1)～(X3)で表される各構造と、フェノール性水酸基と、カルボキシ基とからなる群から選ばれる少なくとも一種を有する変性ポリオ

ルガノシロキサン化合物である請求項 1～6 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[化2]



[請求項8]      成分 (A) が、下記化合物 ( $\alpha$ ) ~ ( $\gamma$ ) のヒドロシリル化反応生成物であることを特徴とする、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

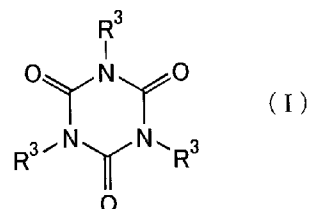
( $\alpha$ ) 1 分子中に S i H 基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を 1 個以上有する有機化合物

( $\beta$ ) 1 分子中に少なくとも 2 個の S i H 基を有するオルガノシロキサン化合物

( $\gamma$ ) 1 分子中に、光重合性官能基と、S i H 基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を有する化合物

[請求項9]      化合物 ( $\alpha$ ) が、S i H 基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を有し、かつ、下記一般式 (I)

[化3]



(式中 R<sup>3</sup> は炭素数 1～50 の一価の有機基を表し、それぞれの R<sup>3</sup> は異なっても同一であってもよく、少なくとも 1 個の R<sup>3</sup> は S i H 基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を含む) で表される化合物である、請求項 8 に記載の硬化性組成物。

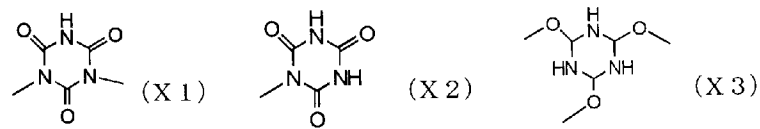
[請求項10]      化合物 ( $\alpha$ ) が、S i - C H = C H<sub>2</sub> 基を有する化合物である請求

項 8 または 9 に記載の硬化性組成物。

[請求項11]

化合物 (α) が、1 分子中に Si H 基との反応性を有する炭素-炭素二重結合を 1 個以上有し、かつ、下記式 (X 1) ~ (X 3) で表される各構造と、フェノール性水酸基と、カルボキシル基とからなる群から選ばれる少なくとも一種を同一分子内に有する有機化合物である、請求項 8 ~ 10 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

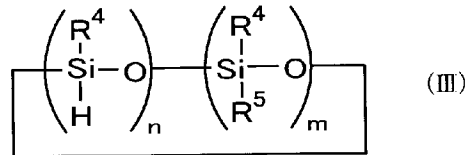
[化4]



[請求項12]

化合物 (β) が、下記一般式 (I I I)

[化5]

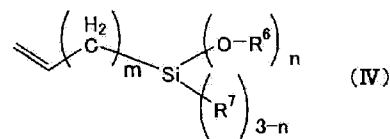


(式中 R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は炭素数 1 ~ 10 の有機基を表し同一であっても異なっても良く、n は 1 ~ 10、m は 0 ~ 10 の数を表す) で表される Si H 基を有する環状ポリオルガノシロキサン化合物である、請求項 8 ~ 11 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項13]

化合物 (γ) が、下記一般式 (I V)

[化6]



(式中 R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は炭素数 1 ~ 6 の有機基を表し、n は 1 ~ 3、m は 0 ~ 10 の数を表す) で表される化合物である、請求項 8 ~ 12 のい

れか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項14] 請求項1～13のいずれか一項に記載の硬化性組成物を硬化してなる、硬化物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/067010

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/02(2006.01)i, C08G65/18(2006.01)i, C08G77/38(2006.01)i, C08L83/05  
(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C08G59/00-C08G59/72, C08G65/00-57/04,  
C08G77/00-77/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/074813 A1 (Kaneka Corp.), 05 July 2007 (05.07.2007), claims; paragraphs [0062], [0146] to [0203]; examples & EP 1967540 A1 & KR 10-2008-0072758 A & CN 101346415 A	1-14
P, X	WO 2009/075233 A1 (Kaneka Corp.), 18 June 2009 (18.06.2009), claims; paragraphs [0169] to [0283]; examples (Family: none)	1-14
P, X	WO 2008/133138 A1 (Kaneka Corp.), 06 November 2008 (06.11.2008), claims; paragraphs [0070] to [0310]; examples (Family: none)	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 December, 2009 (02.12.09)

Date of mailing of the international search report  
15 December, 2009 (15.12.09)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/067010

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2009-62490 A (Kaneka Corp.), 26 March 2009 (26.03.2009), claims; paragraphs [0025] to [0163]; examples (Family: none)	1-14
P,X	JP 2008-291137 A (Kaneka Corp.), 04 December 2008 (04.12.2008), claims; paragraphs [0031] to [0193]; examples (Family: none)	1-14
P,X	JP 2008-274004 A (Kaneka Corp.), 13 November 2008 (13.11.2008), claims; paragraphs [0017] to [0113]; examples (Family: none)	1-14
A	JP 2004-2783 A (Kaneka Corp., Nichia Chemical Industries, Ltd.), 08 January 2004 (08.01.2004), claims; examples (Family: none)	1-14
A	WO 2008/010545 A1 (Kaneka Corp.), 24 January 2008 (24.01.2008), claims; examples (Family: none)	1-4
A	JP 2004-196958 A (Asahi Kasei Corp.), 15 July 2004 (15.07.2004), claims; examples (Family: none)	1-14
A	JP 6-263989 A (Hercules Inc.), 20 September 1994 (20.09.1994), claims; examples & US 5523374 A                      & US 5391678 A & EP 600512 A2                      & DE 69327836 T & DE 69327836 D                      & AU 5215993 A & BR 9304944 A                      & CA 2110610 A & MX 9307656 A                      & ES 2144437 T & HK 1012657 A                      & KR 10-0287636 B1 & CA 2110610 A1	1-14
A	JP 2006-291044 A (Kaneka Corp.), 26 October 2006 (26.10.2006), claims; examples (Family: none)	1-14



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G59/02(2006.01)i, C08G65/18(2006.01)i, C08G77/38(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C08G59/00-C08G59/72, C08G65/00-57/04, C08G77/00-77/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2007/074813 A1 (株式会社カネカ) 2007.07.05, 特許請求の範囲、 [0062]、[0146]~[0203]、実施例 & EP 1967540 A1 & KR 10-2008-0072758 A & CN 101346415 A	1-14
P, X	WO 2009/075233 A1 (株式会社カネカ) 2009.06.18, 特許請求の範囲、 [0169]~[0283]、実施例 (ファミリーなし)	1-14

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.12.2009

国際調査報告の発送日

15.12.2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉備永 秀彦

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3972

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	WO 2008/133138 A1 (株式会社カネカ) 2008. 11. 06, 特許請求の範囲、 [0070]~[0310]、実施例 (ファミリーなし)	1-14
P, X	JP 2009-62490 A (株式会社カネカ) 2009. 03. 26, 特許請求の範囲、 【0025】~【0163】、実施例 (ファミリーなし)	1-14
P, X	JP 2008-291137 A (株式会社カネカ) 2008. 12. 04, 特許請求の範囲、 【0031】~【0193】、実施例 (ファミリーなし)	1-14
P, X	JP 2008-274004 A (株式会社カネカ) 2008. 11. 13, 特許請求の範囲、 【0017】~【0113】、実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2004-2783 A (鐘淵化学工業株式会社、日亜化学工業株式会社) 2004. 01. 08, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2008/010545 A1 (株式会社カネカ) 2008. 01. 24, 特許請求の範囲、 実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2004-196958 A (旭化成株式会社) 2004. 07. 15, 特許請求の範囲、 実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 6-263989 A (ハーキュリーズ・インコーポレーテッド) 1994. 09. 20, 特許請求の範囲、実施例 & US 5523374 A & US 5391678 A & EP 600512 A2 & DE 69327836 T & DE 69327836 D & AU 5215993 A & BR 9304944 A & CA 2110610 A & MX 9307656 A & ES 2144437 T & HK 1012657 A & KR 10-0287636 B1 & CA 2110610 A1	1-14
A	JP 2006-291044 A (株式会社カネカ) 2006. 10. 26, 特許請求の範囲、 実施例 (ファミリーなし)	1-14