

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年11月15日 (15.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/129589 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/033 (2006.01)
G03F 7/029 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
G03F 7/031 (2006.01) H05K 3/00 (2006.01)

(ADACHI, Teruhiko) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2007/059020

(22) 国際出願日:

2007年4月26日 (26.04.2007)

(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2006-130259 2006年5月9日 (09.05.2006) 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成エレクトロニクス株式会社 (ASAHI KASEI EMD CORPORATION) [JP/JP]; 〒1600023 東京都新宿区西新宿一丁目23番7号 Tokyo (JP).

(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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 姫田 優香理 (HIMEDA, Yukari) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP). 富田 宏朗 (TOMITA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP). 足立 輝彦

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物

(57) Abstract: A photosensitive resin composition which is excellent in sensitivity, resolution, and adhesion, has satisfactory hue stability with respect to coloring and color fading during dry film storage, and can be developed with an alkaline aqueous solution; a layered photosensitive-resin product including the photosensitive resin composition; a method of forming a resist pattern on a substrate with the layered photosensitive-resin product; and a use of the resist pattern. The photosensitive resin composition is characterized by comprising: (a) 20-90 mass% thermoplastic copolymer which contains comonomer units derived from an α , β -unsaturated carboxylated monomer and has an acid equivalent of 100-600 and a weight-average molecular weight of 5,000-500,000; (b) 5-75 mass% addition-polymerizable monomer having at least one terminal ethylenically unsaturated group; (c) 0.01-30 mass% photopolymerization initiator; (d) 0.01-5 mass% phosphorous ester compound; and (e) 0.001-0.3 mass% basic dye.

(57) 要約: 感度、解像度、及び密着性に優れ、ドライフィルム保存時の発色及び脱色といった色相安定性が良好で、アルカリ性水溶液によって現像しうる感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いた感光性樹脂積層体、該感光性樹脂積層体を用いて基板上にレジストパターンを形成する方法、及び該レジストパターンの用途を提供することを目的として、以下の組成物を用いる。(a) α , β -不飽和カルボキシル基含有単量体を共重成分として含み、酸当量で100~600、重量平均分子量が5,000~500,000の熱可塑性共重合体: 20~90質量%、(b) 少なくとも一つの末端エチレン性不飽和基を有する付加重合性モノマー: 5~75質量%、(c) 光重合開始剤: 0.01~30質量%、(d) 亜リン酸エステル化合物: 0.01~5質量%、(e) 塩基性染料: 0.001~0.3質量%を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

WO 2007/129589 A1

明 細 書

感光性樹脂組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、アルカリ性水溶液によって現像可能な感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を支持体上に積層した感光性樹脂積層体、該感光性樹脂積層体を用いて基板上にレジストパターンを形成する方法、及び該レジストパターンの用途に関する。さらに詳しくは、プリント配線板の製造、フレキシブルプリント配線板の製造、ICチップ搭載用リードフレーム(以下、リードフレームという)の製造、金属箔精密加工、例えば、メタルマスク製造、半導体パッケージ、例えば、BGA(Ball Grid Array)やCSP(Chip Size Package)の製造、TAB(Tape Automated Bonding)やCOF(Chip On Film:半導体ICをフィルム状の微細配線板上に搭載したもの)に代表されるテープ基板の製造、半導体バンプの製造、フラットパネルディスプレイ分野におけるITO電極、部材、例えばアドレス電極や電磁波シールドの製造に好適なレジストパターンを与える感光性樹脂組成物に関する。

背景技術

- [0002] 従来、プリント配線板はフォトリソグラフィ法によって製造されている。フォトリソグラフィ法とは、感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、パターン露光して該感光性樹脂組成物の露光部を重合硬化させ、未露光部を現像液で除去して基板上にレジストパターンを形成し、エッチング又はめっき処理を施して導体パターンを形成した後、該レジストパターンを該基板上から剥離除去することによって、基板上に導体パターンを形成する方法を言う。
- [0003] 上記のフォトリソグラフィ法においては、感光性樹脂組成物を基板上に塗布するにあたって、感光性樹脂組成物の溶液を基板に塗布して乾燥させる方法、または支持体、感光性樹脂組成物からなる層(以下、「感光性樹脂層」ともいう。)、及び必要によっては保護層、を順次積層した感光性樹脂積層体(以下、「ドライフィルムレジスト」ともいう。)を基板に積層する方法のいずれかが使用される。そして、プリント配線板の製造においては、後者のドライフィルムレジストが使用されることが多い。

[0004] 上記のドライフィルムレジストを用いてプリント配線板を製造する方法について、以下に簡単に述べる。

[0005] まず、ドライフィルムレジストが保護層を有する場合には、感光性樹脂層からこれを剥離する。次いで、ラミネーターを用いて基板、例えば銅張積層板の上に、該基板、感光性樹脂層、支持体の順序になるよう、感光性樹脂層及び支持体を積層する。次いで、配線パターンを有するフォトマスクを介して、該感光性樹脂層を超高圧水銀灯が発する紫外線、例えばi線(365nm)で露光することによって、露光部分を重合硬化させる。次いで支持体を剥離する。次いで、現像液、例えば弱アルカリ性を有する水溶液により感光性樹脂層の未露光部分を溶解又は分散除去して、基板上に硬化したレジストパターン(以下、単に「レジストパターン」と略称する。)を形成させる。次いで、形成されたレジストパターンを保護マスクとして公知のエッチング処理、又はパターンめっき処理を行う。最後に、該レジストパターンを基板から剥離して導体パターンを有する基板、すなわちプリント配線板を製造する。

[0006] 近年のプリント配線板における配線間隔の微細化に伴い、ドライフィルムレジストには高解像性の要求が増してきている。また生産性向上の観点から高感度化も求められている。一方で、露光方式も用途に応じ多様化しており、レーザーによる直接描画、つまりフォトマスクを不要とするマスクレス露光が近年急激な広がりを見せている。マスクレス露光の光源としては波長350～410nmの光、とくにi線またはh線(405nm)が用いられる場合が多い。従って、これらの波長域の光源に対して高感度、かつ高解像度のレジストパターンを形成できることが重要視されている。

[0007] ドライフィルムレジスト用の感光性樹脂組成物において、生産性向上を図るための高感度化や、レーザーによる直接描画に対応するために高感度の開始剤又は増感剤を使用するのが一般的であるが、これらの組成物は感度がよい反面、色相安定性が低く、高温下および、長時間保存した場合発色したり、脱色したりするという問題がある。

[0008] 特許文献1には感光性組成物の色相安定性を向上させるために、フェノール類、例えば、ハイドロキノン、カテコールを添加した感光性樹脂組成物、特許文献2にはo-tert-ブチルフェノール誘導体と複素環チオール化合物とを含む光重合性組成

物、特許文献3にはエポキシ基を有する化合物を含有する光重合可能な混合物、特許文献4にはアルカノールアミンとマラカイトグリーンを含有する感光性樹脂組成物が記載されている。しかしながらこれらの感光性樹脂組成物の色相安定性は十分満足のいくものではなく、更なる色相安定性の向上が要求されている。

[0009] 特許文献5には、高温下においても保存安定性の高い組成物として、高分子結合剤、エチレン性不飽和化合物、ロイコ染料、有機ハロゲン化合物および亜リン酸エステルを特徴とする感光性組成物が記載されている。しかし、ここに示されているのは、無色であるロイコ染料の高温貯蔵時の発色を防止するという効果であって、有色である塩基性染料を用いた場合の高温貯蔵時の脱色防止効果については、何らの記載も示唆もない。しかも、開示されている感光性組成物ではレジストパターンの形成が出来ないと考えられる。

[0010] ロイコ染料は無色であるが、酸化により有色染料に変化するため一般に発色性染料として知られている。ロイコ染料は、感熱や感圧による画像記録の材料として用いられている。特許文献5には、ロイコ染料の開示があり、その具体例としてロイコクリスタルバイオレットが挙げられている。ロイコクリスタルバイオレットはそれ自体は無色であるが、酸化によりクリスタルバイオレット染料に変化して、紫色に発色する。本願発明における塩基性染料は、それ自体が有色であり、また酸化されうる状態で色相が変化することは起こらない。このことから、高温貯蔵時のロイコ染料に関する発色の機構と、塩基性染料に関する脱色の機構は全く異なることが分かる。

[0011] このような理由から、ドライフィルムレジスト用の塩基性染料を含む感光性樹脂組成物であって、高感度、高解像度、密着性に優れ、かつドライフィルムレジスト保存時の脱色の問題のない、色相安定性に優れた感光性樹脂組成物が望まれていた。

特許文献1:米国特許第3042515号明細書

特許文献2:特開昭60-2945公報

特許文献3:特開平1-161001号公報

特許文献4:特開平6-148883号公報

特許文献5:特開2004-219690号公報

発明の開示

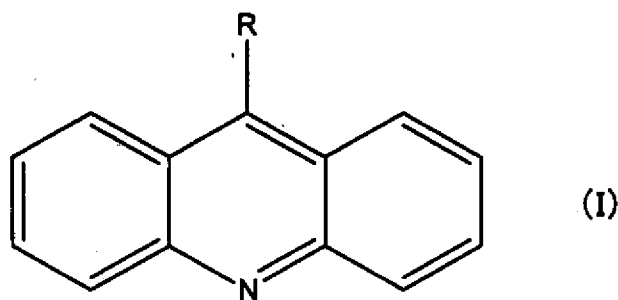
発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明は、感度、解像度、及び密着性に優れ、ドライフィルム保存時の発色及び脱色といった問題のない色相安定性が良好で、アルカリ性水溶液によって現像しうる感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いた感光性樹脂積層体、該感光性樹脂積層体を用いて基板上にレジストパターンを形成する方法、及び該レジストパターンの用途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

- [0013] 上記目的は、本発明の次の構成によって達成することができる。
- (1) (a) α , β - 不飽和カルボキシル基含有単量体を共重成分として含み、酸当量で100~600、重量平均分子量が5,000~500,000の熱可塑性共重合体:20~90質量%、(b) 少なくとも一つの末端エチレン性不飽和基を有する付加重合性モノマー:5~75質量%、(c) 光重合開始剤:0.01~30質量%、(d) 亜リン酸エステル化合物:0.01~5質量%、(e) 塩基性染料:0.001~0.3質量%を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。
- (2) 上記(c) 光重合開始剤として、ヘキサアリールビスイミダゾール誘導体を含有することを特徴とする(1)記載の感光性樹脂組成物。
- (3) 上記(c) 光重合開始剤として、下記一般式(I)で表されるアクリジン化合物を含有し、更に(f) 有機ハロゲン化合物:0.01~3質量%を含有することを特徴とする(1)又は(2)に記載の感光性樹脂組成物。

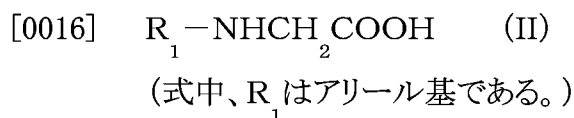
- [0014] [化1]



- [0015] (式中、Rは水素、炭素数1~6のアルキル基、アリール基、ピリジル基、又は炭素数1

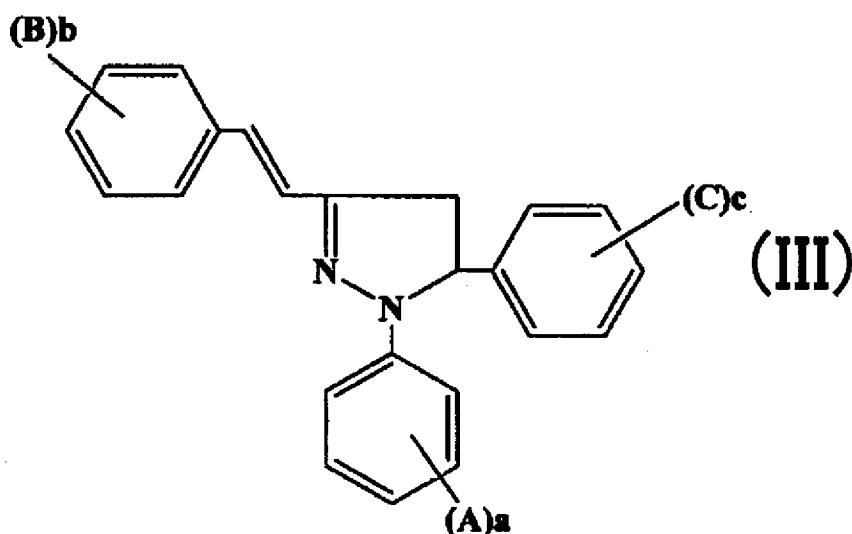
～6のアルコシキル基である。)

(4) 下記一般式(II)で表されるN-アリールアミノ酸:0.001～1.0質量%を含有することを特徴とする(1)～(3)のいずれか一つに記載の感光性樹脂組成物。



(5) (c) 光重合開始剤として、下記一般式(III)で表されるピラゾリン化合物:0.001～10質量%を含有することを特徴とする(1)～(4)のいずれか一つに記載の感光性樹脂組成物。

[0017] [化2]



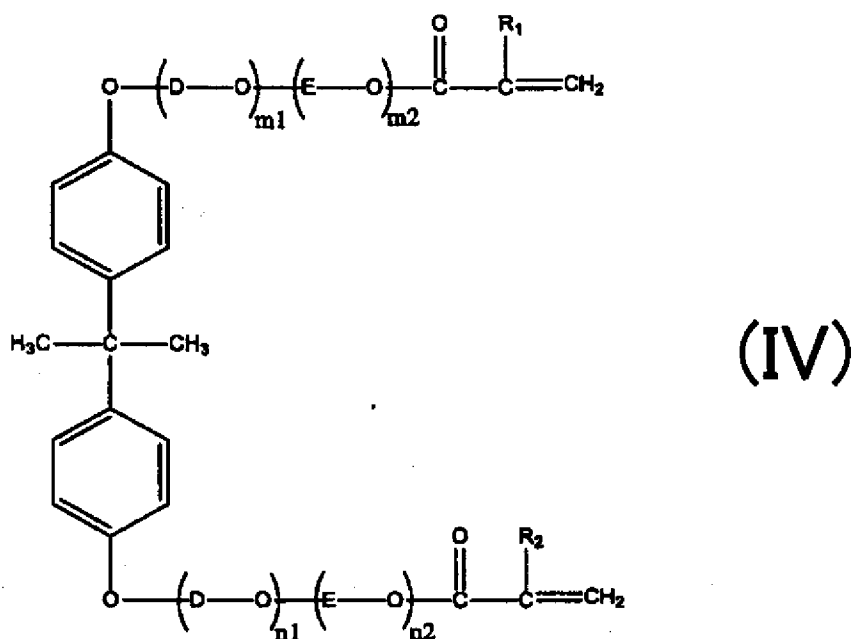
[0018] (式中B及びCは、それぞれ独立に、炭素数3以上の直鎖または分枝鎖のアルキル基、又は NR_2 (R は水素原子、またはアルキル基)であり、Aは、アリール基、複素環基、及び炭素数3以上の直鎖または分枝鎖のアルキル基からなる群から選ばれる置換基を表す。aは0又は1であり、 $b=c=1$ である。)

(6) (d) 亜リン酸エステル化合物が、2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチル-6-[3-(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)プロポキシ]ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェンピン、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)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、4, 4'

ーブチリデンビス(3-メチルー6-tert-ブチルフェニル-ジトリデシルホスファイト、4、4'-イソプロピリデン-ジフェノールアルキルホスファイト、及びトリスイソデシルフォスファイトからなる群より選ばれる少なくとも一つの化合物である(1)～(5)のいずれか一つに記載の感光性樹脂組成物。

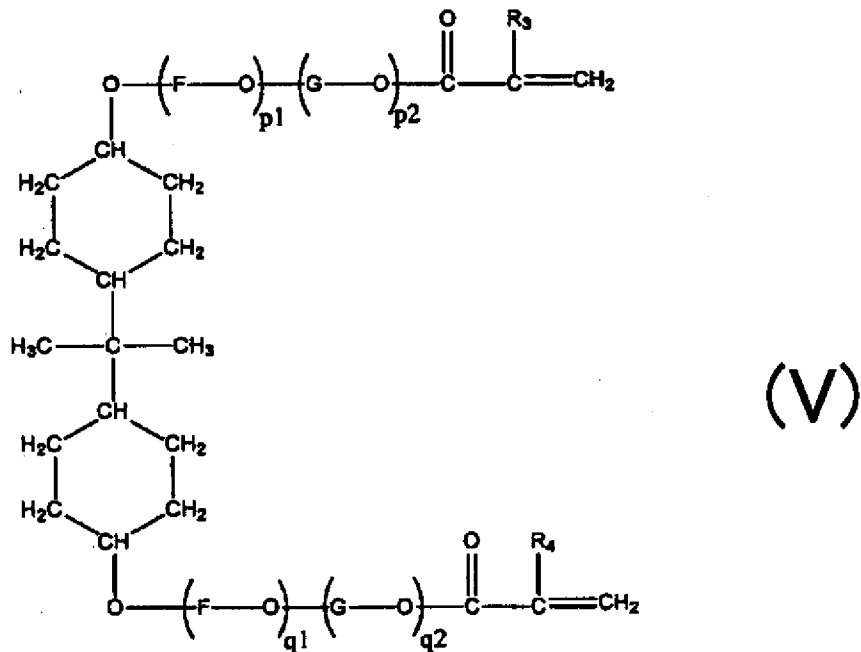
(7) (b) 少なくとも一つの末端エチレン性不飽和基を有する付加重合性モノマーが下記一般式(IV)または(V)の少なくとも1種を含むことを特徴とする(1)～(6)のいずれか一つに記載の感光性樹脂組成物。

[0019] [化3]



[0020] (式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立にHまたは CH_3 であり、DおよびEは、炭素数が2～4個のアルキレン基であり、それぞれ同一であっても異なってもよく、異なっている場合、 $-(D-O)-$ 及び $-(E-O)-$ の繰り返し単位は、ブロック構造であってもなくてもよく、又そのいずれがビスフェニル基側であっても良い。 m_1 、 m_2 、 n_1 、及び n_2 は、それぞれ独立に0又は正の整数であり、これらの合計は、2～30である。)

[0021] [化4]



[0022] (式中、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立にHまたは CH_3 である。また、FおよびGは、炭素数が2～4個のアルキレン基であり、それぞれ同一であっても異なってもよく、異なっている場合、 $-(F-O)-$ 及び $-(G-O)-$ の繰り返し単位は、ブロック構造であってもなくてもよく、そのいずれがシクロヘキシル基側であっても良い。 p_1 、 p_2 、 q_1 、及び q_2 は、それぞれ独立に0又は正の整数であり、これらの合計は、2～30である。)

(8) (1)～(7)のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を支持体上に積層してなる感光性樹脂積層体。

(9) (8)記載の感光性樹脂積層体を用いて、基板上に感光性樹脂層を形成するラミネート工程、露光工程、及び現像工程を含む、レジストパターン形成方法。

(10) 前記露光工程において、直接描画して露光する事を特徴とする(9)に記載のレジストパターン形成方法。

(11) (9) 又は(10)に記載の方法によってレジストパターンを形成した基板を、エッチングするかまたはめっきする工程を含むプリント配線板の製造方法。

(12) (9) 又は(10)に記載の方法によってレジストパターンを形成した基板を、エッチングする工程を含むリードフレームの製造方法。

(13) (9) 又は(10)に記載の方法によってレジストパターンを形成した基板を、エッチングするかまたはめっきする工程を含む半導体パッケージの製造方法。

(14) (9) 又は(10)に記載の方法によってレジストパターンを形成した基板を、サンドブラストによって加工する工程を含む凹凸パターンを有する基材の製造方法。

発明の効果

[0023] 本発明は、感度、解像度、及び密着性に優れ、色相安定性の良好な、アルカリ性水溶液によって現像しうる感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いた感光性樹脂積層体、該感光性樹脂積層体を用いて基板上にレジストパターンを形成する方法、及び該レジストパターンの用途を提供し、プリント配線板の製造、リードフレームの製造、半導体パッケージの製造、平面ディスプレイの製造に好適に使用することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0024] 以下、本発明について具体的に説明する。

[0025] <感光性樹脂組成物>

本発明の感光性樹脂組成物には、(a) α , β -不飽和カルボキシル基含有単量体を共重成分として含み、酸当量で100~600、重量平均分子量が5,000~500,000の熱可塑性共重合体:20~90質量%、(b) 少なくとも一つの末端エチレン性不飽和基を有する付加重合性モノマー:5~75質量%、(c) 光重合開始剤:0.01~30質量%、(d) 亜リン酸エステル化合物:0.01~5質量%、(e) 塩基性染料:0.001~0.3質量%を必須成分として含む。

(a) 熱可塑性共重合体

本発明の感光性樹脂組成物において、(a) 熱可塑性共重合体としては、 α , β -不飽和カルボキシル基含有単量体を共重成分として含む、酸当量で100~600、重量平均分子量が5,000~500,000のものをを用いる。

[0026] 熱可塑性共重合体中のカルボキシル基は、感光性樹脂組成物がアルカリ水溶液からなる現像液や剥離液に対して、現像性や剥離性を有するために必要である。酸当量は、100~600が好ましく、より好ましくは250~450である。溶媒または組成物中の他の成分、特に後述する(b) 付加重合性モノマーとの相溶性を確保するという

観点から100以上であり、また、現像性や剥離性を維持するという観点から600以下である。ここで、酸当量とは、その中に1当量のカルボキシル基を有する熱可塑性共重合体の質量(グラム)をいう。なお、酸当量の測定は、平沼レポートイングタイトレーター(COM-555)を用い、0.1mol/LのNaOH水溶液で電位差滴定法により行われる。

- [0027] 本発明の熱可塑性重合体の重量平均分子量は、5,000から500,000であることが好ましい。ドライフィルムレジストの厚みを均一に維持し、現像液に対する耐性を得るという観点から5,000以上であり、また、現像性を維持するという観点から500,000以下である。より好ましくは、重量平均分子量は、20,000から100,000である。この場合の重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により標準ポリスチレン(昭和電工(株)製Shodex STANDARD SM-105)の検量線を用いて測定した重量平均分子量のことである。該重量平均分子量は、日本分光(株)製ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを使用して、以下の条件で測定することができる。

示差屈折率計:RI-1530

ポンプ:PU-1580

デガッサー:DG-980-50

カラムオープン:CO-1560

カラム:順にKF-8025、KF-806M×2、KF-807

溶離液:THF

熱可塑性共重合体は、後述する第一の単量体の少なくとも1種以上と後述する第二の単量体の少なくとも一種以上からなる共重合体であることが好ましい。

- [0028] 第一の単量体は、分子中に α , β -不飽和カルボキシル基を含有する単量体である。例えば、(メタ)アクリル酸、フマル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸無水物、及びマレイン酸半エステルがあげられる。中でも、特に(メタ)アクリル酸が好ましい。

- [0029] 第二の単量体は、非酸性で、分子中に重合性不飽和基を少なくとも一個有する単量体である。例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピ

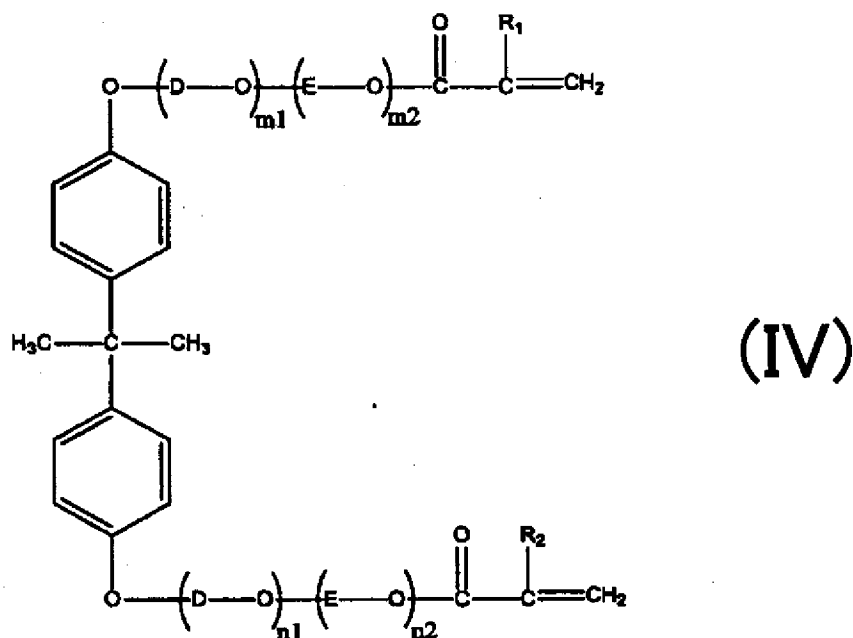
ル(メタ)アクリレート、iso-ブチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、iso-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、及び重合可能なスチレン誘導体が挙げられる。中でも、特にメチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、スチレン、ベンジル(メタ)アクリレート、が好ましい。

[0030] 本発明の感光性樹脂組成物中に含有される熱可塑性重合体の量は、20～90質量%の範囲であり、好ましくは、25～70質量%の範囲である。この量は、アルカリ現像性を維持するという観点から20質量%以上であり、また、露光によって形成されるレジストパターンがレジストとしての性能を十分に発揮するという観点から90質量%以下である。

[0031] (b)付加重合性モノマー

本発明の感光性樹脂組成物に用いる(b)少なくとも一つの末端エチレン性不飽和基を有する付加重合性モノマーとしては、特に限定されないが、解像性および密着性の観点から、下記一般式(IV)で示される化合物を含有することが望ましい。

[0032] [化5]

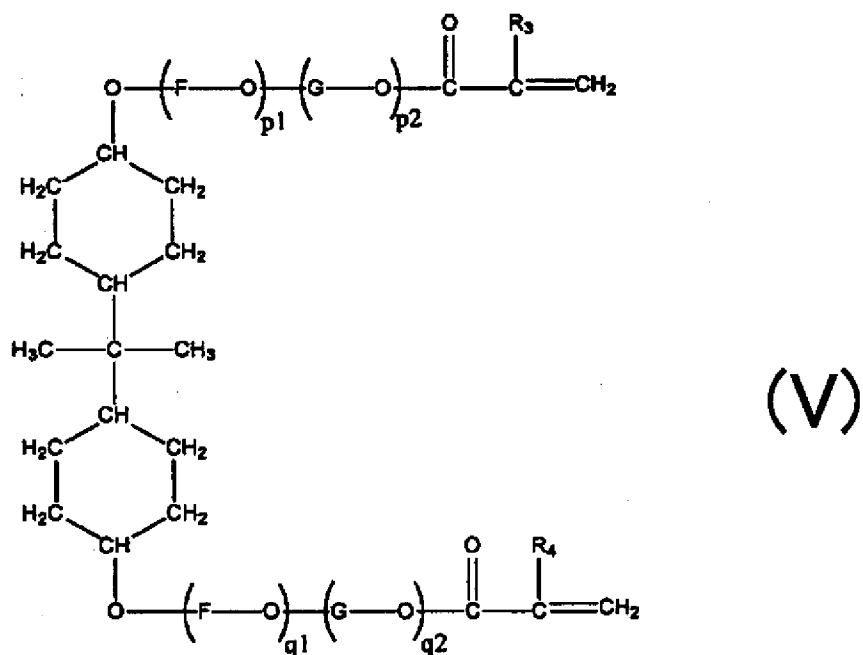


[0033] (式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に H または CH_3 であり、D および E は、炭素数が 2 ～ 4 個のアルキレン基であり、それぞれ同一であっても異なってもよく、異なっている場合、 $-(D-O)-$ 及び $-(E-O)-$ の繰り返し単位は、ブロック構造であってもなくてもよく、又そのいずれがビスフェニル基側であっても良い。 m_1 、 m_2 、 n_1 、及び n_2 は、それぞれ独立に 0 又は正の整数であり、これらの合計は、2 ～ 30 である。)

上記一般式 (IV) で示される化合物としては、例えば、2, 2-ビス{(4-アクリロキシポリエチレンオキシ)フェニル}プロパンまたは 2, 2-ビス{(4-メタクリロキシポリエチレンオキシ)フェニル}プロパンがあげられる。該化合物が有するポリエチレンオキシ基は、モノエチレンオキシ基、ジエチレンオキシ基、トリエチレンオキシ基、テトラエチレンオキシ基、ペンタエチレンオキシ基、ヘキサエチレンオキシ基、ヘプタエチレンオキシ基、オクタエチレンオキシ基、ノナエチレンオキシ基、デカエチレンオキシ基、ウンデカエチレンオキシ基、ドデカエチレンオキシ基、トリデカエチレンオキシ基、テトラデカエチレンオキシ基、及びペンタデカエチレンオキシ基からなる群から選択されるいずれかの基である化合物が好ましい。また、2, 2-ビス{(4-アクリロキシポリアルキレンオキシ)フェニル}プロパンまたは 2, 2-ビス{(4-メタクリロキシポリアルキレンオキシ)フェニル}プロパンがあげられる。該化合物が有するポリアルキレンオキシ基としては、エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基の混合物が挙げられ、オクタエチレンオキシ基とジプロピレンオキシ基のブロック構造の付加物またはランダム構造の付加物、及びテトラエチレンオキシ基とテトラプロピレンオキシ基のブロック構造の付加物またはランダム構造の付加物が好ましい。これらの中でも、2, 2-ビス{(4-メタクリロキシペンタエチレンオキシ)フェニル}プロパンが最も好ましい。

[0034] また、本発明の感光性樹脂組成物において、(b) 付加重合性モノマーとして、下記一般式 (V) で示される化合物を含有することは解像性の観点から望ましい。

[0035] [化6]



[0036] (式中、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立にHまたは CH_3 である。また、FおよびGは、炭素数が2～4個のアルキレン基であり、それぞれ同一であっても異なってもよく、異なっている場合、 $-(F-O)-$ 及び $-(G-O)-$ の繰り返し単位は、ブロック構造であってもなくてもよく、そのいずれがシクロヘキシル基側であっても良い。 p_1 、 p_2 、 q_1 、及び q_2 は、それぞれ独立に0又は正の整数であり、これらの合計は、2～30である。)

上記一般式(V)で示される化合物としては、例えば、2, 2-ビス{(4-アクリロキシポリエチレンオキシ)シクロヘキシル}プロパンまたは2, 2-ビス{(4-メタクリロキシポリエチレンオキシ)シクロヘキシル}プロパンがあげられる。該化合物が有するポリエチレンオキシ基は、モノエチレンオキシ基、ジエチレンオキシ基、トリエチレンオキシ基、テトラエチレンオキシ基、ペンタエチレンオキシ基、ヘキサエチレンオキシ基、ヘプタエチレンオキシ基、オクタエチレンオキシ基、ノナエチレンオキシ基、デカエチレンオキシ基、ウンデカエチレンオキシ基、ドデカエチレンオキシ基、トリデカエチレンオキシ基、テトラデカエチレンオキシ基、及びペンタデカエチレンオキシ基からなる群から選択されるいずれかの基である化合物が好ましい。また、2, 2-ビス{(4-アクリロキシポリアルキレンオキシ)シクロヘキシル}プロパンまたは2, 2-ビス{(4-メタクリロキ

シポリアルキレンオキシシクロヘキシル}プロパンがあげられる。該化合物が有するポリアルキレンオキシ基としては、エトキシ基とプロピルオキシ基の混合物が挙げられ、オクタエチレンオキシ基とジプロピレンオキシ基のブロック構造の付加物またはランダム構造の付加物、及びテトラエチレンオキシ基とテトラプロピレンオキシ基のブロック構造の付加物またはランダム構造の付加物が好ましい。これらの中でも、2, 2-ビス{(4-メタクリロキシペンタエチレンオキシシクロヘキシル}プロパンが最も好ましい。

[0037] 上記一般式(IV)又は(V)で表される化合物が本発明の感光性樹脂組成物に含まれる場合の含有量は、感光性樹脂組成物中に5~40質量%含まれることが好ましく、より好ましくは10~30質量%である。この量は、高解像度、高密着性を発現するという観点から5質量%以上であり、また、コールドフロー、及びレジストパターンの剥離遅延を抑えるという観点から40質量%以下である。

[0038] 本発明の感光性樹脂組成物に用いる(b)付加重合性モノマーとしては、上記の化合物以外にも少なくとも1つの末端エチレン性不飽和基を有する公知の化合物を使用できる。

[0039] 例えば、4-ノニルフェニルヘプタエチレングリコールジプロピレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコールアクリレート、無水フタル酸と2-ヒドロキシプロピルアクリレートとの半エステル化合物とプロピレンオキシドとの反応物(日本触媒化学製、商品名OE-A 200)、4-ノルマルオクチルフェノキシペンタプロピレングリコールアクリレート、1, 6-ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、またポリオキシアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、例えば、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリールペンタ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロキシペンタエトキシフェニル)プロパン、が挙げられる。また、ウレタン基を含有する多官能基(メタ)アクリレート、例えば、ヘ

キサメチレンジイソシアネートとアルコール類、例えば、ノナプロピレングリコールモノメタクリレートとのウレタン化物、及びイソシアヌル酸エステル化合物の多官能(メタ)アクリレートも挙げられる。

これらは、単独で使用しても、2種類以上併用しても構わない。

[0040] 本発明の感光性樹脂組成物中に含有される(b)付加重合性モノマーの量は、感光性樹脂組成物全体に対して5～75質量%の範囲であり、より好ましい範囲は15～70質量%である。この量は、硬化不良、及び現像時間の遅延を抑えるという観点から5質量%以上であり、また、コールドフロー、及びレジストパターンの剥離遅延を抑えるという観点から75質量%以下である。

[0041] (c) 光重合開始剤

本発明の感光性樹脂組成物には、(c) 光重合開始剤が含まれる。本発明の感光性樹脂組成物に含有される(c) 光重合開始剤の量は、0.01～30質量%の範囲であり、より好ましい範囲は0.05～10質量%である。十分な感度を得るという観点から0.01質量%以上が好ましく、また、レジストパターンの基板と接触している面(底面)にまで光を十分に透過させ、良好な高解像性および密着性を得るという観点から30質量%以下が好ましい。

[0042] 光重合開始剤としては、ヘキサアリールビスイミダゾール誘導体(以下、トリアリールイミダゾリル二量体)が好ましく用いられる。トリアリールイミダゾリル二量体としては、例えば、2-(*o*-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体(以下、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,1'-ビスイミダゾール、とも言う)、2,2',5-トリス-(*o*-クロロフェニル)-4-(3,4-ジメトキシフェニル)-4',5'-ジフェニルイミダゾリル二量体、2,4-ビス-(*o*-クロロフェニル)-5-(3,4-ジメトキシフェニル)-ジフェニルイミダゾリル二量体、2,4,5-トリス-(*o*-クロロフェニル)-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(*o*-クロロフェニル)-ビス-4,5-(3,4-ジメトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、2,2'-ビス-(2-フルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、2,2'-ビス-(2,3-ジフルオロメチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、2,2'-ビス-(2,4-ジフル

オロフェニル)－4, 4', 5, 5'－テトラキス－(3－メトキシフェニル)－イミダゾリル二量体、2, 2'－ビス－(2, 5－ジフルオロフェニル)－4, 4', 5, 5'－テトラキス－(3－メトキシフェニル)－イミダゾリル二量体、2, 2'－ビス－(2, 6－ジフルオロフェニル)－4, 4', 5, 5'－テトラキス－(3－メトキシフェニル)－イミダゾリル二量体、2, 2'－ビス－(2, 3, 4－トリフルオロフェニル)－4, 4', 5, 5'－テトラキス－(3－メトキシフェニル)－イミダゾリル二量体、2, 2'－ビス－(2, 3, 5－トリフルオロフェニル)－4, 4', 5, 5'－テトラキス－(3－メトキシフェニル)－イミダゾリル二量体、2, 2'－ビス－(2, 3, 6－トリフルオロフェニル)－4, 4', 5, 5'－テトラキス－(3－メトキシフェニル)－イミダゾリル二量体、2, 2'－ビス－(2, 4, 5－トリフルオロフェニル)－4, 4', 5, 5'－テトラキス－(3－メトキシフェニル)－イミダゾリル二量体、2, 2'－ビス－(2, 4, 6－トリフルオロフェニル)－4, 4', 5, 5'－テトラキス－(3－メトキシフェニル)－イミダゾリル二量体、2, 2'－ビス－(2, 3, 4, 5－テトラフルオロフェニル)－4, 4', 5, 5'－テトラキス－(3－メトキシフェニル)－イミダゾリル二量体、2, 2'－ビス－(2, 3, 4, 6－テトラフルオロフェニル)－4, 4', 5, 5'－テトラキス－(3－メトキシフェニル)－イミダゾリル二量体、及び2, 2'－ビス－(2, 3, 4, 5, 6－ペンタフルオロフェニル)－4, 4', 5, 5'－テトラキス－(3－メトキシフェニル)－イミダゾリル二量体が挙げられる。特に、2－(o－クロロフェニル)－4, 5－ジフェニルイミダゾリル二量体は解像性や硬化膜の強度に対して高い効果を有する光重合開始剤であり、好ましく用いられる。

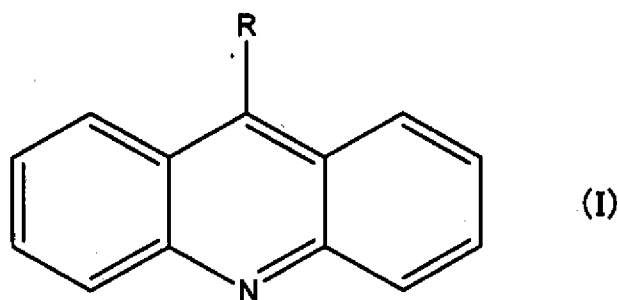
[0043] これらは単独でもよいし又は2種類以上組み合わせて用いてもよい。

[0044] また、ヘキサアリールビスイミダゾール以外の光重合開始剤としては、例えば、キノン類、例えば、2－エチルアントラキノ、オクタエチルアントラキノ、1, 2－ベンズアントラキノ、2, 3－ベンズアントラキノ、2－フェニルアントラキノ、2, 3－ジフェニルアントラキノ、1－クロロアントラキノ、1, 4－ナフトキノ、9, 10－フェナントラキノ、2－メチル－1, 4－ナフトキノ、2, 3－ジメチルアントラキノ、及び3－クロロ－2－メチルアントラキノ、芳香族ケトン類、例えば、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン[4, 4'－ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン]、及び4, 4'－ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾイン、

ベンゾインエーテル類、例えば、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、メチルベンゾイン、及びエチルベンゾイン、
 ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、チオキサントン類とアルキルアミノ安息香酸の組み合わせ、アクリジン類、並びにオキシムエステル類、例えば、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-O-ベンゾインオキシム、及び1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシムが挙げられる。
 なお、上述のチオキサントン類とアルキルアミノ安息香酸の組み合わせとしては、例えばエチルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸エチルとの組み合わせ、2-クロルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸エチルとの組み合わせ、及びイソプロピルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸エチルとの組み合わせがあげられる。

[0045] 中でも、(C) 光重合開始剤として下記一般式(I)で表されるアクリジン化合物は好ましく用いられる。

[0046] [化7]



[0047] (式中、Rは水素、炭素数1～6のアルキル基、アリール基、ピリジル基、又は炭素数1～6のアルコシキル基である。)

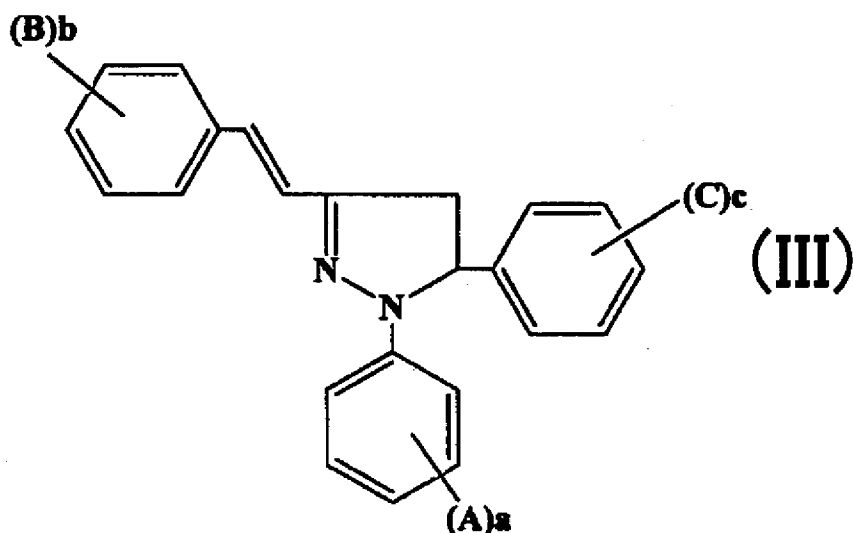
上記一般式(I)の具体的な化合物としては、例えば、9-フェニルアクリジン、9-(4'-トリル)アクリジン、9-(4'-メトキシフェニル)アクリジン、9-(4'-ヒドロキシフェニル)アクリジン、9-アセチルアミノアクリジン、ベンズ[a]フェナジン、9-メチルベンズ[a]フェナジン、2-スチリルキノリン、9-エチルアクリジン、9-クロロエチルアクリジン、9-メトシアクリジン、9-エトシアクリジン、9-(4-メチルフェニル)アクリジン、9-(4-エチルフェニル)アクリジン、9-(4-n-プロピルフェニル)アクリジン、9-(4-n-ブチルフェニル)アクリジン、9-(4-tert-ブチルフェニル)アクリジ

ン、9-(4-メトキシフェニル)アクリジン、9-(4-エトキシフェニル)アクリジン、9-(4-アセチルフェニル)アクリジン、9-(4-ジメチルアミノフェニル)アクリジン、9-(4-クロロフェニル)アクリジン、9-(4-ブロモフェニル)アクリジン、9-(3-メチルフェニル)アクリジン、9-(3-tert-ブチルフェニル)アクリジン、9-(3-アセチルフェニル)アクリジン、9-(3-ジメチルアミノフェニル)アクリジン、9-(3-ジエチルアミノフェニル)アクリジン、9-(3-クロロフェニル)アクリジン、9-(3-ブロモフェニル)アクリジン、9-(2-ピリジル)アクリジン、9-(3-ピリジル)アクリジン、9-(4-ピリジル)アクリジンが挙げられる。

[0048] 更にアクリジン化合物の2量体も使用できる。例えば1, 6-ビス(9-アクリジニル)ヘキサン、1, 7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタン、1, 8-ビス(9-アクリジニル)オクタン、1, 9-ビス(9-アクリジニル)ノナン-9-メチルアクリジンが挙げられる。

[0049] 本発明において、(c) 光重合開始剤として、下記一般式(III)で表されるピラゾリン化合物を含有することは、本発明の好ましい実施形態である。ピラゾリン化合物を含有する場合の含有量は、感度および解像度が向上するという観点より、感光性樹脂組成物全体に対して0.001質量%以上、感光性樹脂組成物の相溶性および現像液に対する分散性の観点より、感光性樹脂組成物全体に対して10質量%以下が好ましい。より好ましくは、0.005~5質量%、更に好ましくは0.05~2質量%である。

[0050] [化8]



[0051] (式中B及びCは、それぞれ独立に炭素数3以上の直鎖または分枝鎖のアルキル基

、又は NR_2 (Rは水素原子、またはアルキル基)であり、Aは、アリール基、複素環基、及び炭素数3以上の直鎖または分枝鎖のアルキル基からなる群から選ばれる置換基を表す。aは0又は1であり、 $b=c=1$ である。)

式中B及びCは、それぞれ独立に炭素数3以上12以下の直鎖または分枝鎖のアルキル基が好ましい。

[0052] 上記一般式(III)で表されるピラゾリン化合物としては、1-フェニル-3-(4-tert-ブチル-スチリル)-5-(4-tert-ブチル-フェニル)-ピラゾリン、1, 5-ビス-(4-tert-ブチル-フェニル)-3-(4-tert-ブチル-スチリル)-ピラゾリン、1-フェニル-3-(4-tert-オクチル-スチリル)-5-(4-tert-オクチル-フェニル)-ピラゾリン、1, 5-ビス-(4-tert-オクチル-フェニル)-3-(4-tert-オクチル-スチリル)-ピラゾリン、1-フェニル-3-(4-ドデシル-スチリル)-5-(4-ドデシル-フェニル)-ピラゾリン、1-(4-ドデシル-フェニル)-3-(4-ドデシル-スチニル)-5-(4-ドデシル-フェニル)-ピラゾリン、1-(4-tert-オクチル-フェニル)-3-(4-tert-ブチル-スチリル)-5-(4-tert-ブチル-フェニル)-ピラゾリン、1-(4-tert-ブチル-フェニル)-3-(4-tert-オクチル-スチリル)-5-(4-tert-オクチル-フェニル)-ピラゾリン、1-(4-ドデシル-フェニル)-3-(4-tert-ブチル-スチリル)-5-(4-tert-ブチル-フェニル)-ピラゾリン、1-(4-tert-ブチル-フェニル)-3-(4-ドデシル-スチリル)-5-(4-ドデシル-フェニル)-ピラゾリン、1-(2, 4-ジブチル-フェニル)-3-(4-ドデシル-スチリル)-5-(4-ドデシル-フェニル)-ピラゾリン、1-フェニル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-スチリル)-5-(3, 5-ジ-tert-ブチル-フェニル)-ピラゾリン、1-フェニル-3-(2, 6-ジ-tert-ブチル-スチリル)-5-(2, 6-ジ-tert-ブチル-フェニル)-ピラゾリン、1-フェニル-3-(2, 5-ジ-tert-ブチル-スチリル)-5-(2, 5-ジ-tert-ブチル-フェニル)-ピラゾリン、1-フェニル-3-(2, 6-ジ-n-ブチル-スチリル)-5-(2, 6-ジ-n-ブチル-

フェニル)－ピラゾリン、1－(4－tert－ブチル－フェニル)－3－(3, 5－ジ－tert－ブチル－フェニル)－ピラゾリン、1－(3, 5－ジ－tert－ブチル－フェニル)－3－(3, 5－ジ－tert－ブチル－スチリル)－5－(3, 5－ジ－tert－ブチル－フェニル)－ピラゾリン、が挙げられる。

[0053] (d) 亜リン酸エステル化合物

本発明の感光性樹脂組成物に含まれる(d) 亜リン酸エステル化合物の量は、感光性樹脂組成物全体に対して0.01～5質量%の範囲であり、好ましくは0.1～3質量%の範囲である。0.01質量%以上で感光性組成物の色相安定性が良好で、5質量%以下で硬化性が良好である。亜リン酸エステル化合物としては、例えば、2, 4, 8, 10－テトラ－tert－ブチル－6－[3－(3－メチル－4－ヒドロキシ－5－tert－ブチルフェニル)プロポキシ]ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェンピン、2, 2－メチレンビス(4, 6－ジ－tert－ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(2, 4－ジ－tert－ブチルフェニル)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、4, 4’－ブチリデンビス(3－メチル－6－tert－ブチルフェニル)ジトリデシルホスファイト、4, 4’－イソプロピリデンジフェノールアルキルホスファイト、トリスイソデシルホスファイト、が挙げられる。4, 4’－イソプロピリデンジフェノールアルキルホスファイトにおいて、アルキル基の好ましい炭素数は、12～15である。

[0054] (e) 塩基性染料

本発明の感光性樹脂組成物に含まれる(e) 塩基性染料の量は、感光性樹脂組成物全体に対して、0.001～0.3質量%の範囲であり、好ましくは0.01～0.12質量%の範囲である。十分な着色性が認識できる点から0.001質量%以上、色相安定性維持の観点から0.3質量%以下が好ましい。

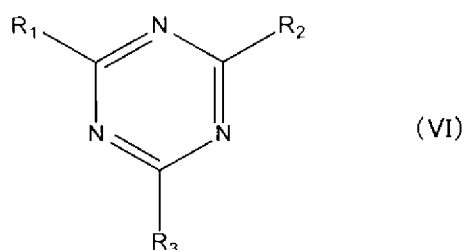
[0055] (e) 塩基性染料としては、例えば、ベシックグリーン1[633－03－4](例えばAizen(登録商標) Diamond Green GH、商品名、保土谷化学工業製)、マラカイトグリーンしゅう酸塩[2437－29－8](例えばAizen(登録商標) Malachite Green、商品名、保土谷化学工業製)、ブリリアントグリーン[633－03－4]、フクシン[632－99－5]、メチルバイオレット[603－47－4]、メチルバイオレット2B[8004－8

7-3]、クリスタルバイオレット[548-62-9]、メチルグリーン[82-94-0]、ビクトリアブルーB[2580-56-5]、ベイシックブルー7[2390-60-5] (例えばAizen Victoria Pure Blue BOH、商品名、保土谷化学工業製)、ローダミンB[81-88-9]、ローダミン6G[989-38-8]、ベイシックイエロー2[2465-27-2]が挙げられ、中でもベイシックグリーン1、マラカイトグリーンしゅう酸塩、ベイシックブルー7が好ましい。

[0056] 本発明の感光性樹脂組成物には、上記以外にも種々の化合物を添加することができる。

[0057] (c) 光重合開始剤として前述のアクリジン化合物を用いる場合には、感度の観点から(f)有機ハロゲン化合物を併用することが好ましい。(f)有機ハロゲン化合物としては、例えば、トリブロモメチルフェニルスルホン、2-トリブロモメチルスルホニルピリジン、または下記一般式(VI)で示されるs-トリアジン化合物が挙げられる。

[化9]



[0058] (式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は置換基を示し、その少なくとも1つはトリハロメチル基であり、トリハロメチル基でない場合は、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、アリール基、又は複素環基である。 R_1 、 R_2 および R_3 は同一でも相違しても良い。)

下記一般式(VI)の具体例としては、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-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[69432-40-2] ([]内はCAS No.)、2-(2H-1, 3-ベンゾジオキソール-5-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-

s-トリアジン[71255-78-2]、2-(3,4-ジメトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メトキシチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3,4-ジメトキシチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2,4-ジメトキシチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-ペントキシチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-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-[2-(5-メチルフリル)エチリデン]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンが挙げられる。

(f)有機ハロゲン化合物の量は、感光性樹脂組成物に対して0.01～3質量%が好ましい。0.01質量%以上で露光部と、未露光部の良好なコントラストを発現し、3質量%以下で色相安定性が良好である。

[0059] また、下記一般式(II)で表されるN-アリールアミノ酸を含有することは、本発明の好ましい実施形態である。

[0060]
$$R_1-NHCH_2COOH \quad (II)$$

(式中、 R_1 はアリール基である。)

N-アリールアミノ酸の含有量は、感光性樹脂組成物全体に対して0.001～1.0質量%が好ましく、より好ましくは0.01～0.5質量%、更に好ましくは0.04～0.3質量%である。感度の観点から0.001質量%以上、色相の安定性の観点から1.0質量%以下が好ましい。

[0061] N-アリールアミノ酸の具体例としては、N-フェニルグリシン、N-(p-クロロフェニル)グリシン、N-(p-ブロモフェニル)グリシン、N-(p-シアノフェニル)グリシン、N-(p-メチルフェニル)グリシン、N-ブチル-N-フェニルグリシン、N-エチル-N-フェニルグリシン、N-プロピル-N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-(p-ブロモフェニル)-N-メチルグリシン、N-(p-クロロフェニル)-N-エチルグリシンが挙げられる。

[0062] 本発明の感光性樹脂組成物には、感光の有無を目視で判断できるようにするため、ロイコ染料を含有することができる。ロイコ染料としては、例えばロイコクリスタルバイオレット、ロイコマラカイトグリーンがあげられる。十分な着色性(発色性)が認識できる

点から、感光性樹脂組成物全体に対して、0.01質量%以上、色相安定性の観点、良好な画像特性が得られる点から5質量%以下が好ましい。

[0063] さらに、本発明の感光性樹脂組成物の熱安定性、色相安定性を向上させるために、感光性樹脂組成物にカルボキシベンゾトリアゾール化合物を含有させることは好ましいことである。

[0064] カルボキシベンゾトリアゾール化合物としては、例えば、4-カルボキシ-1,2,3-ベンゾトリアゾール、5-カルボキシ-1,2,3-ベンゾトリアゾール、N-(N,N-ジ-2-エチルヘキシル)アミノメチレンカルボキシベンゾトリアゾール、N-(N,N-ジ-2-ヒドロキシエチル)アミノメチレンカルボキシベンゾトリアゾール、及びN-(N,N-ジ-2-エチルヘキシル)アミノエチレンカルボキシベンゾトリアゾールが挙げられる。

[0065] さらに、本発明の感光性樹脂組成物の熱安定性、色相安定性を向上させるために、感光性樹脂組成物にベンゾトリアゾール類及び/またはラジカル重合禁止剤を含有させることは、好ましいことである。このようなラジカル重合禁止剤としては、例えば、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ナフチルアミン、tert-ブチルカテコール、塩化第一銅、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、及びジフェニルニトロソアミンが挙げられる。

[0066] ベンゾトリアゾール類としては、例えば、1,2,3-ベンゾトリアゾール、1-クロロ-1,2,3-ベンゾトリアゾール、ビス(N-2-エチルヘキシル)アミノメチレン-1,2,3-ベンゾトリアゾール、ビス(N-2-エチルヘキシル)アミノメチレン-1,2,3-トリトリアゾール、及びビス(N-2-ヒドロキシエチル)アミノメチレン-1,2,3-ベンゾトリアゾールが挙げられる。

[0067] また、ラジカル重合禁止剤、ベンゾトリアゾール化合物、及びカルボキシベンゾトリアゾール化合物を含有する場合の添加量は、それぞれ、感光性樹脂化合物に対して、好ましくは0.01~3質量%であり、より好ましくは0.05~1質量%である。この量は、感光性樹脂組成物に色相安定性を付与するという観点から0.01質量%以上が好ま

しく、また、感度を維持するという観点から3質量%以下がより好ましい。

[0068] 本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、可塑剤を含有させても良い。このような可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリコールエステル類、例えば、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシエチレンモノメチルエーテル、ポリオキシプロピレンモノメチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノメチルエーテル、ポリオキシエチレンモノエチルエーテル、ポリオキシプロピレンモノエチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノエチルエーテル、フタル酸エステル類、例えば、ジエチルフタレート、*o*-トルエンスルホン酸アミド、*p*-トルエンスルホン酸アミド、クエン酸トリブチル、クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリ-*n*-プロピル、アセチルクエン酸トリ-*n*-ブチルが挙げられる。

[0069] 可塑剤を添加する場合の添加量としては、感光性樹脂組成物中に、5～50質量%含むことが好ましく、より好ましくは、5～30質量%である。現像時間の遅延を抑えたり、硬化膜に柔軟性を付与するという観点から5質量%以上が好ましく、また、硬化不足やコールドフローを抑えるという観点から50質量%以下が好ましい。

[0070] <感光性樹脂組成物調合液>

本発明の感光性樹脂組成物は、溶媒を添加した感光性樹脂組成物調合液としてもよい。好適な溶媒としては、メチルエチルケトン (MEK) に代表されるケトン類、並びにアルコール類、例えば、メタノール、エタノール、及びイソプロピルアルコールが挙げられる。感光性樹脂組成物調合液の粘度が25℃で500～4000mPa・secとなるように、溶媒を感光性樹脂組成物に添加することが好ましい。

[0071] <感光性樹脂積層体>

本発明の感光性樹脂積層体は、感光性樹脂層とその層を支持する支持体からなるが、必要により、感光性樹脂層の支持体と反対側の表面に保護層を有していても良い。

[0072] ここで用いられる支持体としては、露光光源から放射される光を透過する透明なものが望ましい。このような支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フ

フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、塩化ビニリデン共重合フィルム、ポリメタクリル酸メチル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、スチレン共重合体フィルム、ポリアミドフィルム、及びセルロース誘導体フィルムが挙げられる。これらのフィルムは、必要に応じ延伸されたものも使用可能である。ヘーズは5以下のものが好ましい。フィルムの厚みは、薄い方が画像形成性及び経済性の面で有利であるが、強度を維持する必要から、10～30 μm のものが好ましく用いられる。

[0073] また、感光性樹脂積層体に用いられる保護層の重要な特性は、感光性樹脂層との密着力について、支持体よりも保護層の方が充分小さく容易に剥離できることである。例えば、ポリエチレンフィルム、及びポリプロピレンフィルムが保護層として好ましく使用できる。また、特開昭59-202457号公報に示された剥離性の優れたフィルムを用いることができる。保護層の膜厚は10～100 μm が好ましく、10～50 μm がより好ましい。

[0074] 本発明の感光性樹脂積層体における感光性樹脂層の厚みは、好ましくは、5～100 μm 、より好ましくは、7～60 μm である。厚みが薄いほど解像度は向上し、また、厚いほど膜強度が向上するので、用途に応じて適宜選択することができる。支持体、感光性樹脂層、及び必要により、保護層を順次積層して、本発明の感光性樹脂積層体を作成する方法は、従来知られている方法を採用することができる。

[0075] 例えば、感光性樹脂層に用いる感光性樹脂組成物を、前述の感光性樹脂組成物調合液にしておき、まず支持体上にバーコーターやロールコーターを用いて塗布して乾燥させ、支持体上に該感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を積層する。

[0076] 次に、必要により、該感光性樹脂層上に保護層を積層することにより感光性樹脂積層体を作成することができる。

[0077] <レジストパターン形成方法>

本発明の感光性樹脂積層体を用いたレジストパターンは、ラミネート工程、露光工程、及び現像工程を含む工程によって形成することができる。具体的な方法の一例を示す。

[0078] まず、ラミネーターを用いてラミネート工程を行う。感光性樹脂積層体が保護層を有する場合には保護層を剥離した後、ラミネーターで感光性樹脂層を基板表面に加熱

圧着しラミネートする。この場合、感光性樹脂層は基板表面の片面だけにラミネートしても良いし、必要に応じて両面にラミネートしても良い。この時の加熱温度は一般的に40～160℃である。また、該加熱圧着を二回以上行うことにより、得られるレジストパターンの基板に対する密着性が向上する。この時、圧着は二連のロールを備えた二段式ラミネーターを使用しても良いし、何回か繰り返してロールに通し圧着しても良い。

[0079] 次に、露光機を用いて露光工程を行う。必要ならば支持体を剥離しフォトマスクを通して活性光により露光する。露光量は、光源照度及び露光時間より決定される。光量計を用いて測定しても良い。

[0080] 露光工程においては、マスクレス露光方法を用いてもよい。マスクレス露光はフォトマスクを使用せず基板上に直接描画装置によって露光する。光源としては波長350～410nmの半導体レーザーや超高压水銀灯が用いられる。描画パターンはコンピューターによって制御され、この場合の露光量は、露光光源の照度および基板の移動速度によって決定される。

[0081] 次に、現像装置を用いて現像工程を行う。露光後、感光性樹脂層上に支持体がある場合にはこれを除く。続いてアルカリ水溶液からなる現像液を用いて未露光部を現像除去し、レジストパターンを得る。アルカリ水溶液としては、 Na_2CO_3 、または K_2CO_3 の水溶液が好ましい。これらは感光性樹脂層の特性に合わせて選択されるが、0.2～2質量%の濃度の Na_2CO_3 水溶液が一般的である。該アルカリ水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶剤を混入させてもよい。なお、現像工程における該現像液の温度は、20～40℃の範囲で一定温度に保つことが好ましい。

[0082] 上述の工程によってレジストパターンが得られるが、場合によっては、さらに100～300℃の加熱工程を行うこともできる。この加熱工程を実施することにより、更なる耐薬品性向上が可能となる。加熱には、熱風、赤外線、または遠赤外線の各方式の加熱炉を用いることができる。

[0083] <プリント配線板の製造方法>

本発明のプリント配線板の製造方法は、基板として銅張積層板またはフレキシブル

基板に上述のレジストパターン形成方法によってレジストパターンを形成した後に、以下の工程を経ることで行われる。

[0084] まず、現像により露出した基板の銅面に既知の方法、例えば、エッチング法、またはめっき法をもちいて導体パターンを形成する工程を行う。

その後、レジストパターンを、現像液よりも強いアルカリ性を有する水溶液により基板から剥離する剥離工程を行って所望のプリント配線板を得る。剥離用のアルカリ水溶液(以下、「剥離液」ともいう。)についても特に制限はないが、2～5質量%の濃度のNaOH、またはKOHの水溶液が一般的に用いられる。剥離液にも、少量の水溶性溶媒を加える事は可能である。なお、剥離工程における該剥離液の温度は、40～70℃の範囲であることが好ましい。

[0085] <リードフレームの製造方法>

本発明のリードフレームの製造方法は、基板として銅、銅合金、または鉄系合金の金属板に前述のレジストパターン形成方法によってレジストパターンを形成した後に、以下の工程を経ることで行われる。

まず、現像により露出した基板をエッチングして導体パターンを形成する工程を行う。その後、レジストパターンを上述のプリント配線板の製造方法と同様の方法で剥離する剥離工程を行って、所望のリードフレームを得る。

[0086] <半導体パッケージの製造方法>

本発明の半導体パッケージの製造方法は、基板としてLSIとしての回路形成が終了したウェハに前述のレジストパターン形成方法によってレジストパターンを形成した後に、以下の工程を経ることで行われる。

まず、現像により露出した開口部に銅やはんだによる柱状のめっきを施して、導体パターンを形成する工程を行う。その後、レジストパターンを上述のプリント配線板の製造方法と同様の方法で剥離する剥離工程を行って、更に、柱状めっき以外の部分の薄い金属層をエッチングにより除去する工程を行うことにより、所望の半導体パッケージを得る。

[0087] <凹凸パターンを有する基材の製造方法>

前述のレジストパターン形成方法によってレジストパターンをサンドブラスト工法によ

り基板に加工を施す時の保護マスク部材として使用することができる。

基板としては、例えば、ガラス、シリコンウエハー、アモルファスシリコン、多結晶シリコン、セラミック、サファイア、金属材料が挙げられる。これら基板上に、前述のレジストパターン形成方法と同様の方法によって、レジストパターンを形成する。その後、形成されたレジストパターン上からブラスト材を吹き付け目的の深さに切削するサンドブラスト処理工程、基板上に残存したレジストパターン部分を剥離液で基板から除去する剥離工程を経て、基板上に微細な凹凸パターンを有する基材とすることができる。上前記サンドブラスト処理工程に用いるブラスト材は公知のものが用いられ、例えば、 SiC 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaCO_3 、 ZrO 、ガラス、ステンレスを材質とする $2\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 程度の微粒子が用いられる。

実施例

[0088] 以下、実施例により本発明の実施形態の例をさらに詳しく説明する。

最初に実施例及び比較例の評価用サンプルの作製方法を説明し、次いで、得られたサンプルについての評価方法およびその評価結果を示す。

[0089] 1. 評価用サンプルの作製

実施例及び比較例における感光性樹脂積層体は次の様にして作製した。

<感光性樹脂積層体の作製>

表1に示す組成の感光性樹脂組成物をよく攪拌、混合し、支持体として $16\text{ }\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンテレフタレートフィルム(三菱ポリエステル製 R310-16)の表面にバーコーターを用いて均一に塗布し、 95°C の乾燥機中で4分間乾燥して感光性樹脂層を形成した。感光性樹脂層の厚みは $40\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0090] 次いで、感光性樹脂層のポリエチレンテレフタレートフィルムを積層していない表面上に、保護層として $22\text{ }\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンフィルム(タマポリ製 GF-18)を張り合わせて感光性樹脂積層体を得た。

[0091] [表1]

[illegible]

[0092] 表1に示す記号の説明を表2に示す。

[0093] [表2]

P-1	メタクリル酸メチル/メタクリル酸/アクリル酸n-ブチル (重量比が6.5/2.5/1.0) の組成を有し、 酸当量が3.44であり、重量平均分子量が120,000である共重合体の3.0質量%MEK溶液
P-2	メチルメタクリレート/メタクリル酸/スチレン (重量比が5.0/2.5/2.5) の組成を有し、 酸当量が3.44であり、重量平均分子量が50,000である共重合体の3.5質量%MEK溶液
M-1	(2, 2-ビス (4- (メタクリロキシベンゼンタエトキシ) フェニル) プロパン (新中村化学社製BPE-500、製品名)
M-2	ビスフェノールAの両側にそれぞれ平均2モルのプロピレンオキシサイドと平均1.5モルのエチレンオキシサイドを付加したポリアルキレングリコールの ジメタクリレート
M-3	トリメチロールプロパンに平均3モルのエチレンオキシサイドを付加したトリアクリレート (新中村化学製、A T M P T -- 3 E O)
M-4	(2, 2-ビス (4- (メタクリロキシポリエトキシ) シクロヘキシル) プロパンであって、エチレングリコール反復単位数が片側5である付加重合性モノマー
M-5	ノナエチレングリコールジアクリレート
M-6	デカエチレングリコールジメタクリレート
I-1	4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン
I-2	2- (o-クロロフェニル) -4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体
I-3	1-フェニル-3- (4-tert-ブチル-スチリル) -5- (4-tert-ブチル-フェニル) -ピラゾリン
I-4	9-フェニルアクリジン
I-5	N-フェニルダリジン
D-1	ダイヤモンドグリーン
D-2	ロイコクリスタルバイオレット
D-3	トリプロセチルフェニルスルフォン
D-4	マラカイトグリーン
K-1	トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) フォスファイト (旭電化工業社製アデカスタブ2112)
K-2	2, 2-メチレンビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) オクタフルオスファイト (旭電化工業社製アデカスタブHP-10)
K-3	p-トルエンスルホンアミド
K-4	1- (2-ジ-n-ブチルアミノメチル) -5-カルボキシルベンゾトリアゾールと1- (2-ジ-n-ブチルアミノメチル) -6-カルボキシルベンゾトリアゾールの1:1混合物
K-5	ニトロソフェニルヒドロキシルアミンが3モル付加したアルミニウム塩

[0094] <基板整面>

エッチング液耐性、解像度、密着性、テンテイング性評価用基板は、 $35\mu\text{m}$ 圧延銅箔を積層した1.6mm厚の銅張積層板を用い、表面を湿式バフロール研磨(スリーエム(株)製、スコッチブライト(登録商標)HD # 600、2回通し)した。

<ラミネート>

感光性樹脂積層体のポリエチレンフィルムを剥がしながら、整面して60℃に予熱した銅張積層板にホットロールラミネーター(旭化成(株)社製、AL-70)により、ロール温度105℃でラミネートした。エア圧力は0.35MPaとし、ラミネート速度は1.5 m/minとした。

[0095] <露光>

感光性樹脂層に評価に必要なマスクフィルムを支持体であるポリエチレンテレフタレートフィルム上におき、超高圧水銀ランプ(オーク製作所製、HMW-201KB)により、ストーファー製21段ステップタブレットが8段となる露光量で露光した(この露光方法を一括露光方法とする)。

同様に、直接描画式露光装置(日立ビアメカニクス(株)製、DI露光機DE-1AH、光源:GaN青紫ダイオード、主波長 $407\pm 3\text{nm}$)により下記の感度評価によってステップタブレット段数が8となる露光量で露光した(この露光方法を直接描画式露光方法とする)。

[0096] <現像>

ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、アルカリ現像機(フジ機工製、ドライフィルム用現像機)を用いて30℃の1質量% Na_2CO_3 水溶液を所定時間スプレーし、感光性樹脂層の未露光部分を最小現像時間の2倍の時間で溶解除去した。この際、未露光部分の感光性樹脂層が完全に溶解するのに要する最も少ない時間を最小現像時間とした。

[0097] 2. 評価方法

(1) 感度評価

ラミネート後15分経過した感度、解像度評価用基板を、透明から黒色に21段階に明度に変化しているストーファー製21段ステップタブレットを用いて露光した。露光後、

最小現像時間の2倍の現像時間で現像し、硬化レジストの膜が完全に残存しているステップタブレット段数を感度の値とした。

[0098] (2) 解像性評価

ラミネート後15分経過した感度、解像度評価用基板を、露光部と未露光部の幅が1:1の比率のラインパターンマスクを通して露光した。最小現像時間の2倍の現像時間で現像し、レジストパターンのラインが正常に形成されている最小マスク幅を解像度の値とし、解像性を下記のようにランク分けした。

◎(優): 解像度の値が $40\mu\text{m}$ 以下。

○(良): 解像度の値が $40\mu\text{m}$ を超え、 $50\mu\text{m}$ 以下。

×(不可): 解像度の値が $50\mu\text{m}$ を超える。

[0099] (3) 密着性評価

ラミネート後15分経過した感度、解像度評価用基板を、露光部と未露光部の幅が1:1の比率のラインパターンマスクを通して露光した。最小現像時間の2倍の現像時間で現像し、レジストパターンのラインが正常に形成されている最小マスクライン幅を密着性の値とし、密着性を下記のようにランク分けした。

◎(優): 密着性の値が $40\mu\text{m}$ 以下。

○(良): 密着性の値が $40\mu\text{m}$ を超え、 $50\mu\text{m}$ 以下。

×(不可): 密着性の値が $50\mu\text{m}$ を超える。

[0100] (4) 色相安定性評価 感光性樹脂積層体からポリエチレンフィルムを剥がし、UV-vis分光ロメーター(島津製作所(株)製、UV-240)を用いて、波長600nmの光の透過率を測定した。この際、分光ロメーターのリファレンス側に該感光性樹脂積層体に用いたのと同じポリエチレンテレフタレートフィルムを入れて、ポリエチレンテレフタレートフィルム由来の透過率をキャンセルした。温度50℃、湿度60%で3日間保存した感光性樹脂積層体の透過率と、温度23℃、湿度50%で3日間保存した同じ感光性樹脂積層体の透過率を比較し、その差により下記の様にランク分けした。

[0101] ◎(優): 600nmにおける透過率の差が±5%未満

○(良): 600nmにおける透過率の差が±5%以上、±10%未満

×(不可): 600nmにおける透過率の差が±10%以上

3. 評価結果

実施例及び比較例の評価結果は表1に示した。

なお、表1におけるP-1～P-2の値は、固形分である。

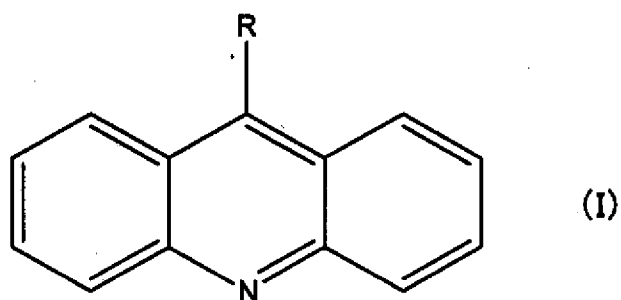
産業上の利用可能性

[0102] 本発明は、プリント配線板の製造、ICチップ搭載用リードフレーム製造、メタルマスク製造、パッケージ、例えばBGAやCSPの製造、テープ基板、例えばCOFやTABの製造、半導体バンプの製造、ITO電極やアドレス電極、電磁波シールド、例えば、フラットパネルディスプレイの隔壁を製造する方法に利用することができる。

請求の範囲

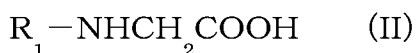
- [1] (a) α , β -不飽和カルボキシル基含有単量体を共重合成分として含み、酸当量で100～600、重量平均分子量が5,000～500,000の熱可塑性共重合体:20～90質量%、(b)少なくとも一つの末端エチレン性不飽和基を有する付加重合性モノマー:5～75質量%、(c)光重合開始剤:0.01～30質量%、(d)亜リン酸エステル化合物:0.01～5質量%、(e)塩基性染料:0.001～0.3質量%を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。
- [2] 上記(c)光重合開始剤として、ヘキサアリアルビスイミダゾール誘導体を含有することを特徴とする請求項1記載の感光性樹脂組成物。
- [3] 上記(c)光重合開始剤として、下記一般式(I)で表されるアクリジン化合物を含有し、更に(f)有機ハロゲン化合物:0.01～3質量%を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。

[化1]



(式中、Rは水素、炭素数1～6のアルキル基、アリアル基、ピリジル基、又は炭素数1～6のアルコシキル基である。)

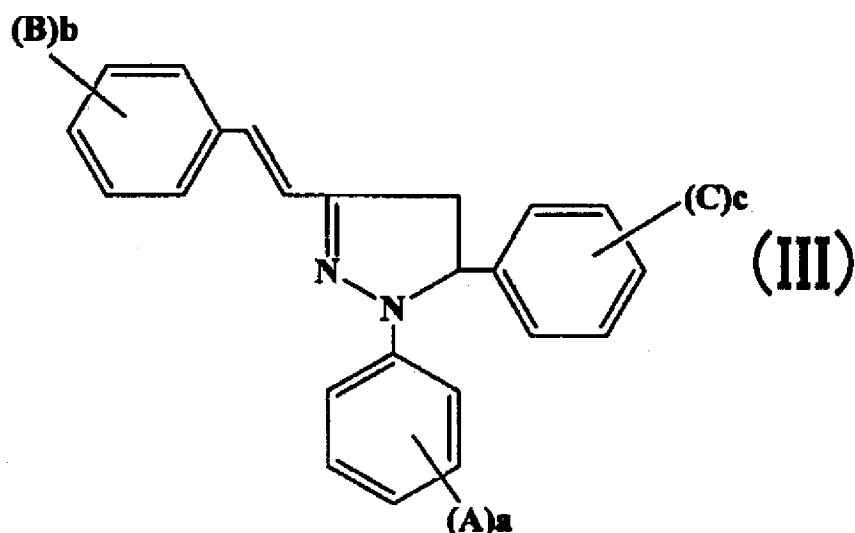
- [4] 下記一般式(II)で表されるN-アリアルアミノ酸:0.001～1.0質量%を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。



(式中、 R_1 はアリアル基である。)

- [5] (c)光重合開始剤として、下記一般式(III)で表されるピラゾリン化合物:0.001～10質量%を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

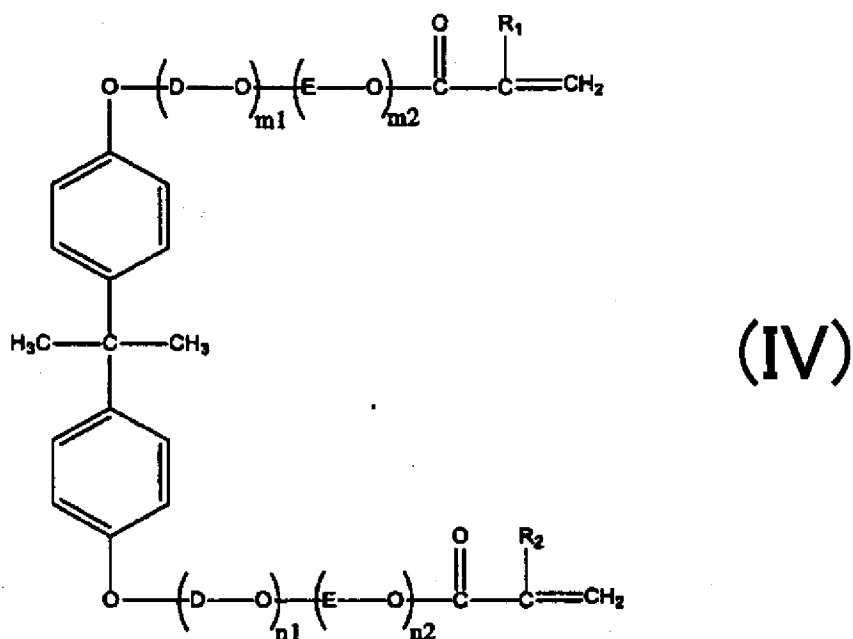
[化2]



(式中B及びCは、それぞれ独立に、炭素数3以上の直鎖または分枝鎖のアルキル基、又は NR_2 (Rは水素原子、またはアルキル基)であり、Aは、アリール基、複素環基、及び炭素数3以上の直鎖または分枝鎖のアルキル基からなる群から選ばれる置換基を表す。aは0又は1であり、b=c=1である。)

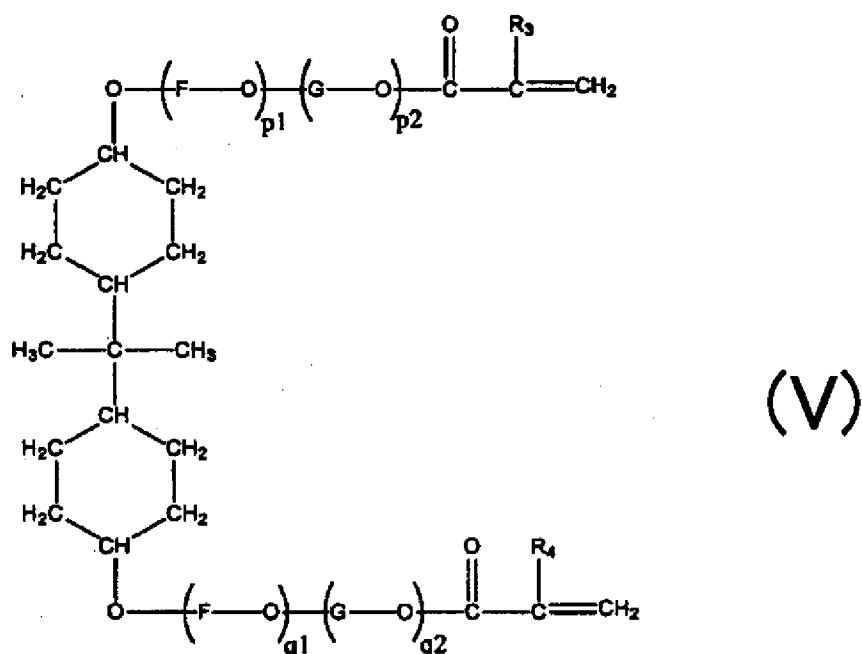
- [6] (d) 亜リン酸エステル化合物が、2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチル-6-[3-(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)プロポキシ]ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェンピン、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル-ジトリデシルホスファイト、4, 4'-イソプロピリデン-ジフェノールアルキルホスファイト、及びトリスイソデシルフォスファイトからなる群より選ばれる少なくとも一つの化合物である請求項1~5のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [7] (b) 少なくとも一つの末端エチレン性不飽和基を有する付加重合性モノマーが下記一般式(IV)または(V)の少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1~6のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[化3]



(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に H または CH_3 であり、D および E は、炭素数が 2 ～ 4 個のアルキレン基であり、それぞれ同一であっても異なってもよく、異なっている場合、 $-(D-O)-$ 及び $-(E-O)-$ の繰り返し単位は、ブロック構造であってもなくてもよく、又そのいずれがビスフェニル基側であっても良い。 m_1 、 m_2 、 n_1 、及び n_2 は、それぞれ独立に 0 又は正の整数であり、これらの合計は、2 ～ 30 である。)

[化4]



(式中、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立にHまたは CH_3 である。また、FおよびGは、炭素数が2～4個のアルキレン基であり、それぞれ同一であっても異なってもよく、異なっている場合、 $-(F-O)-$ 及び $-(G-O)-$ の繰り返し単位は、ブロック構造であってもなくてもよく、そのいずれがシクロヘキシル基側であっても良い。 p_1 、 p_2 、 q_1 、及び q_2 は、それぞれ独立に0又は正の整数であり、これらの合計は、2～30である。)

- [8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を支持体上に積層してなる感光性樹脂積層体。
- [9] 請求項8記載の感光性樹脂積層体を用いて、基板上に感光性樹脂層を形成するラミネート工程、露光工程、及び現像工程を含む、レジストパターン形成方法。
- [10] 前記露光工程において、直接描画して露光する事を特徴とする請求項9に記載のレジストパターン形成方法。
- [11] 請求項9又は10に記載の方法によってレジストパターンを形成した基板を、エッチングするかまたはめっきする工程を含むプリント配線板の製造方法。
- [12] 請求項9又は10に記載の方法によってレジストパターンを形成した基板を、エッチングする工程を含むリードフレームの製造方法。
- [13] 請求項9又は10に記載の方法によってレジストパターンを形成した基板を、エッチングするかまたはめっきする工程を含む半導体パッケージの製造方法。
- [14] 請求項9又は10に記載の方法によってレジストパターンを形成した基板を、サンドブラストによって加工する工程を含む凹凸パターンを有する基材の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/059020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i, G03F7/029(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i, G03F7/033(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, H05K3/00(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)

G03F7/004, G03F7/029, G03F7/031, G03F7/033, H01L21/027, H05K3/00

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-162052 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 06 June, 2003 (06.06.03), Full text (Family: none)	1-14
Y	JP 2003-57840 A (Asahi Kasei Corp.), 28 February, 2003 (28.02.03), Full text (Family: none)	1-14
Y	JP 2005-292289 A (Nichigo-Morton Co., Ltd.), 20 October, 2005 (20.10.05), Full text (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
18 May, 2007 (18.05.07)

Date of mailing of the international search report
29 May, 2007 (29.05.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/059020

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-186186 A (Asahi Kasei Corp.), 03 July, 2003 (03.07.03), Full text (Family: none)	1-14
Y	JP 2005-215142 A (Asahi Kasei Electronics Kabushiki Kaisha), 11 August, 2005 (11.08.05), Full text (Family: none)	1-14
Y	JP 2004-184878 A (Asahi Kasei Electronics Kabushiki Kaisha), 02 July, 2004 (02.07.04), Full text (Family: none)	1-14
Y	JP 2004-219690 A (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 05 August, 2004 (05.08.04), Full text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, G03F7/029(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i, G03F7/033(2006.01)i,
H01L21/027(2006.01)i, H05K3/00(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 (I P C))

Int.Cl. G03F7/004, G03F7/029, G03F7/031, G03F7/033, H01L21/027, H05K3/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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)

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 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 3 - 1 6 2 0 5 2 A (日立化成工業株式会社) 2 0 0 3 . 0 6 . 0 6 , 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 4
Y	J P 2 0 0 3 - 5 7 8 4 0 A (旭化成株式会社) 2 0 0 3 . 0 2 . 2 8 , 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 4
Y	J P 2 0 0 5 - 2 9 2 2 8 9 A (ニチゴー・モートン株式会社) 2 0 0 5 . 1 0 . 2 0 , 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 4

☒ 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

1 8 . 0 5 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 5 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

前田 佳与子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

2 H

9 0 1 9

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 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 3 - 1 8 6 1 8 6 A (旭化成株式会社) 2 0 0 3 . 0 7 . 0 3 , 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 4
Y	J P 2 0 0 5 - 2 1 5 1 4 2 A (旭化成エレクトロニクス株式 会社) 2 0 0 5 . 0 8 . 1 1 , 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 4
Y	J P 2 0 0 4 - 1 8 4 8 7 8 A (旭化成エレクトロニクス株式 会社) 2 0 0 4 . 0 7 . 0 2 , 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 4
Y	J P 2 0 0 4 - 2 1 9 6 9 0 A (住友精化株式会社) 2 0 0 4 . 0 8 . 0 5 , 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 4