

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年6月1日 (01.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/057298 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/72 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
H01L 23/29 (2006.01) C08G 65/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/021579
- (22) 国際出願日: 2005年11月24日 (24.11.2005)
- (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2004-341597 2004年11月26日 (26.11.2004) JP
特願2004-357990 2004年12月10日 (10.12.2004) JP
特願2005-177454 2005年6月17日 (17.06.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋インキ製造株式会社 (TOYO INK MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋2丁目3番13号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菅野 真樹 (KANNO, Masaki). 對馬 希 (TSUSHIMA, Nozomi). 上杉 隆彦 (UESUGI, Takahiko). 松本 誠弥 (MATSUMOTO, Seiya).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (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, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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).
- 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: POLYMERIZABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 重合性組成物

(57) Abstract: Disclosed is a polymerizable composition having excellent adhesiveness and transparency which can be cured with a small amount of active energy ray radiation. Such a composition contains an acid generator (A) containing sulfonium cations and borate anions represented by the general formula (1) below, and a cationically polymerizable compound (B). $[BY_nZ_m]$ In this formula, Y represents a fluorine or chlorine atom; Z represents a phenyl group which is substituted at two or more positions by groups selected from a fluorine atom, a cyano group, a nitro group and a trifluoromethyl group; m represents an integer of 0-3; n represents an integer of 1-4; and $m + n = 4$.

[続葉有]

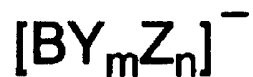
WO 2006/057298 A1



(57) 要約:

本発明によると、少ない活性エネルギー線の照射量で硬化し、密着性、透明性などに優れた重合性組成物を提供する。本組成物はスルホニウムカチオンと下記一般式(1)で表されるボレートアニオンとを含む酸発生剤(A)、およびカチオン重合性化合物(B)を含む。

一般式(1)



ここで、Yはフッ素または塩素原子、Zは、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基の中から選ばれる基で2つ以上置換されたフェニル基、mは0から3の整数、nは1から4の整数を表し、 $m+n=4$ である。

明 細 書

重合性組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、酸発生剤及びカチオン重合性化合物を含む重合性組成物に関する。より詳しくは、本発明は、接着剤組成物、ボンディング用接着剤、及びこれを用いた接着フィルムに関する。また、本発明は、封止用組成物及び封止剤に関する。さらに、本発明は、光導波路形成用材料及び光導波路に関する。

背景技術

- [0002] 従来から重合性組成物は様々な分野で使用されている。例えば、接着剤が挙げられる。接着剤は、従来より、ボールグリッドアレイ(BGA)あるいはチップサイズパッケージ(CSP)のような半導体パッケージの配線基板、またはテープオートメイトドボンディング(TAB)テープとヒートスプレッダ(放熱板)との接合において用いられてきた。この場合には、接着剤は、熱硬化性の液状接着剤または接着シートとして用られる。しかし、硬化させる際に高温で長時間加熱すると、半導体チップに熱ストレスを与えといった問題があった。また、生産面では接着剤の硬化工程に長時間を要するといった問題があった。例えば、特開2001-131499公報には、硬化工程において150℃で2時間加熱して接着剤シートを形成することが記載されている。
- [0003] また、熱硬化性の接着剤は一般に常温での保存安定性が悪かった。そのため輸送や保管を低温で行う必要があった。また、単時間で使用しなければならなかった。このように、設備、コスト、取り扱い面での不具合があった。さらに、接着剤の硬化時間を短縮するために硬化温度を低く設定すると、保存安定性が悪くなるという問題点があった。
- [0004] さらに、従来の熱硬化性のダイボンディングフィルムは、加熱硬化時の硬化収縮が大きかった。そのため、複数個の半導体チップを未硬化のダイボンディングフィルムを介して位置合わせを行いながら積層して積層体を作製した後、積層体を加熱してダイボンディングフィルムを硬化させ、半導体チップを加熱接着すると、積層した半導体チップ同士が傾いたり、半導体チップ自体が反ったりした。これにより、半導体チッ

プの位置ずれが発生することがあった。

[0005] さらに、半導体素子を実装した基板を封止樹脂によりモールドする際、封止樹脂を硬化させるために印加する熱により、ダイボンディングフィルムが更に収縮し、封止樹脂や半導体チップに割れが発生するという問題もあった。

[0006] 特開2004-39992公報には、光硬化性のダイボンディングフィルムが開示されている。しかし、十分な接着特性が得られてはおらず、更なる改良が望まれている。

つまり、従来から、少ない活性エネルギー線の照射量で硬化し、特に密着性など優れた硬化物物性を有し、かつ室温時での保存安定性に優れた接着剤組成物が望まれていた。また、半導体素子を平行な状態で積層接着することができる接着剤もしくは接着フィルムが望まれていた。

[0007] また、別の重合性組成物の例として封止剤が挙げられる。封止剤については、光デバイスや電子デバイス、光電子デバイスにて用いられることが知られている。これらのデバイスは、周囲の温度変化や湿度変化などによって大きく影響を受ける。そのため、液状樹脂等で封入され、外部環境から保護された状態で使用される。また、近年、半導体チップの実装方法として、裸(ベア)の状態のチップを直接プリント回路基板に接続するフリップチップ実装が注目されている。特開2003-238691号公報、特開2003-277712号公報には、ベア・チップの素子形成面の金属バンプ電極をプリント回路基板上に形成されている電極パッドに溶融接続することが開示されている。ここでは、回路基板とチップとの間には応力低減のためにアンダーフィル剤という封止剤が用いられている。

[0008] また、液晶ディスプレイにも封止剤が使用されている。液晶ディスプレイは2枚の平行な液晶基板の間に液晶が封止され、液晶基板上に透明電極が積層されている。この液晶を封止するためのシール材として封止剤が使用されている。従来、シール材には熱硬化型エポキシ樹脂が使用されてきた。しかし、このような熱硬化型エポキシ樹脂では150～180℃という高温で2時間程度加熱する必要があった。そのため、生産性が上がらないという問題があった。

[0009] このような熱硬化方式とは別に、特開平11-199651号公報及び特開2000-191751号公報には、生産性を向上させるためや、熱に弱い基材を封止する目的で、

紫外線硬化型封止材組成物を開示されている。しかし、硬化に必要な照射エネルギーは大きく、更なる生産性の向上が望まれている。

[0010] 一方、ELディスプレイには、素子を構成するガラス基板と気密性容器とを接着(封止)するためのシール材として封止剤が使用されている。ELの素子には、無機EL素子と有機EL素子とがある。有機EL素子は、高輝度、高効率、高速応答性、多色化の点で、無機EL素子より優れている。しかし、有機EL素子の耐熱性は低く、耐熱温度は80～100℃程度である。このため、有機ELディスプレイのシールにおいては、シール材として熱硬化型エポキシ樹脂を用いても十分に加熱硬化できないという問題があった。特開2004-231938号公報は、低温速硬化が可能な光硬化型シール材を開示している。しかし、光照射を行う際に、波長350nm未満の光を照射すると、有機EL素子の有機色素が劣化して、発光強度が不十分となる問題があった。そのうえ、波長350nm以上の光の照射では、硬化性は未だ不十分であった。

[0011] さらに、特開2004-221405号公報には、発光ダイオードを樹脂により封止することが記載されている。なかでも白色LEDは、大幅な省エネルギーを実現し得る照明用光源として注目されている。そのため、発光ダイオード素子(LEDチップ)からの放出光を、いかに効率よく取り出すかが重要である。それゆえ、LEDチップの封止剤には、無着色、高透明性のものが求められている。

[0012] すなわち、従来から、少ない活性エネルギー線の照射量で硬化し、且つ透明性の高い封止用組成物が求められていた。

さらに別の重合性組成物として、光導波路形成用の材料が挙げられる。光導波路については、例えば映画や動画等の大容量の情報伝達や光コンピュータ等を実現するための光デバイス、光電集積回路(OEIC)、並びに光集積回路(光IC)等における基本構成要素として知られている。そして、光導波路は、大量の需要があることから鋭意研究される一方、特に高性能で、低コストの製品が求められている。

[0013] 従来、この種の光導波路としては、石英などの無機ガラスが用いられていた。石英系の光導波路は、耐熱性、低偏波面依存性、低損失、低温度依存性という優れた性質を有する。しかしながら、高温プロセスやRIE(Reactive Ion Etching:反応性イオンエッチング)プロセスを含みコスト高になっていた。

- [0014] 一方、近年、高分子材料を用いた光導波路が提案され、実用化されつつある。高分子材料は、無機材料と比較して加工が容易であり、大面積化やフィルム化を容易に行うことができる。また、フレキシブルであるため用途が広いこと、屈折率の調整が容易であること等の種々の利点を有する。中でも、紫外線硬化型の樹脂は、大量生産を行うことが可能な材料であるために、光導波路用の材料として期待されている。
- [0015] 高分子材料を用いた光導波路の形成方法としては、RIE法、スタンプ法(特開平8-327844号公報)、直接露光法、フォトブリーチング法(特開2000-275456号公報、特開2001-356227号公報)等が検討されている。
- [0016] まず、RIE法では、まず、薄膜作製後、レジストをUV(紫外線)露光し、現像して導波路パターンを形成する。次に、反応性イオンエッチングによりレジストで覆われていない部分を除去する。その後、不要になったレジストを除去する。このRIE法は、反応性イオンエッチングの際の真空プロセスやレジストプロセスを有することから、一般に高コストになってしまう。また、反応性イオンエッチングにより、コア側面に微小な縦傷(厚さ方向の傷)が形成される。これにより、光導波路作製後の散乱損失が大きくなってしまう。
- [0017] スタンプ法ではクラッドに溝を形成した後、その溝に樹脂を流し込んでコアを形成する。そのため、大幅な低コスト化が図れる。しかしながら、スタンプ法では、ボイドの発生や上部クラッド作製時におけるバリ等により十分な導波効率が得られていない。
- [0018] これに対して、直接露光法は、レジストで覆うプロセスが無く、直接光等のエネルギー線を照射した後、現像により未露光部を除去することでパターンを作製する。この方法によると、RIE法よりもプロセスが簡単になり、低コスト化が図れる。
- [0019] さらに、フォトブリーチング法は、光等の活性エネルギー線を照射して屈折率差を設けるだけで光導波路を作製することができる。そのため、フォトレジスト塗布プロセス、反応性イオンエッチングプロセス、現像プロセスをなくすことができる。したがって、低コストで量産性に優れた製造方法であり、RIE法やスタンプ法で見られるような側面形状の揺らぎによる散乱損失も抑えることができる。
- [0020] 直接露光法やフォトブリーチング法で照射される光等の活性エネルギー線は、X線、 α 線、 β 線、 γ 線、紫外線、可視光線、赤外線、電子線など多岐にわたっている。

これらの中でも、一定のエネルギーレベルを有し、照射装置が比較的安価で小型な観点から、紫外線を使用するのが最も好ましい。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などは最も一般的な光源にある。これらの光源を利用する場合300nmから450nmの波長領域に主波長を有する光が照射されることとなる(ラドテック研究会編「UV・EB硬化技術の現状と展望」シーエムシー出版(2002年))。近年、光導波路の分野では、これらの光源に対応し、速やかに所望の重合度まで硬化が進行し、良好な特性を発現する材料が普遍的に求められている。

[0021] すなわち、従来から、少ない活性エネルギー線の照射量で硬化することで、低コストで量産性に優れた製造に適した、光導波路用材料が求められていた。

発明の開示

[0022] 本発明の一実施態様は、スルホニウムカチオンと下記一般式(1)で表されるボレートアニオンとを含む酸発生剤(A)、

ここで、一般式(1)：

[化1]



(ただし、Yはフッ素または塩素原子、Zは、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基の中から選ばれる基で2つ以上置換されたフェニル基、mは0から3の整数、nは1から4の整数を表し、m+n=4である。)及びカチオン重合性化合物(B)を含む重合性組成物に関する。

本発明の重合性組成物(以下、組成物とする。)は、接着剤組成物、封止用組成物および光導波路形成用材料として用いることができる。

本発明の一実施態様は、スルホニウムカチオンと下記一般式(1)で表されるボレートアニオンとを含んでなり、かつ、アセトニトリル中の波長350nmのモル吸光係数が、3000から25000の範囲である酸発生剤(A)、および、カチオン重合性化合物(B)を含んでなる接着剤組成物に関する。

[0023] 一般式(1)

[化2]

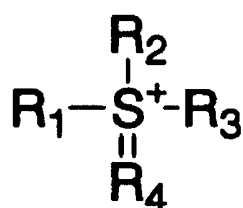


[0024] (ただし、Yはフッ素または塩素原子、Zは、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基の中から選ばれる基で2つ以上置換されたフェニル基、mは0から3の整数、nは1から4の整数を表し、 $m+n=4$ である。)

[0025] 好ましくは、スルホニウムカチオンは一般式(2)で表される。

一般式(2)

[化3]



[0026] (ただし、 R_1 は、置換されたベンジル基、置換されたフェナシル基、置換されたアリル基、置換されたアルコキシル基、置換されたアリーロキシ基及び置換されたヘテロ環オキシ基より選ばれる基を示し、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に、ベンジル基、フェナシル基、アリル基、アルコキシル基、アリーロキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキル基及びアルケニル基、及び置換されたこれらの基より選ばれる基を示し、 R_4 は酸素原子もしくは孤立電子対を示す。また、 R_1 、 R_2 および R_3 はその2個以上の基が結合して環状構造となってもよい。)

[0027] 好ましくは、カチオン重合性化合物は、分子内に少なくとも1個のエポキシ基または分子内に少なくとも1個のオキセタニル基を有する化合物である。

[0028] 本発明の一実施態様は、上記接着剤組成物を含むダイボンディング用接着剤に関する。

[0029] 本発明の一実施態様は、上記接着剤を基材上に塗布して得られるダイボンディング用接着フィルムに関する。

[0030] 本発明の一実施態様は、半導体素子と支持部材との間に上記接着剤を含む層を形成し、波長350nmから450nmの少なくとも一部の光を含む光を照射して、前記接着剤または接着フィルムを硬化させることを特徴とする半導体素子と支持部材とを接着してなる接着物の製造方法に関する。

[0031] 本発明の一実施態様は、半導体素子の支持部材との接着面に上記接着剤を含む層を形成し、波長350nmから450nmの少なくとも一部の光を含む光を照射した後、支持部材上に積層接着させる、半導体素子と支持部材とを接着してなる接着物の製造方法に関する。

[0032] 本発明の接着剤組成物の実施態様によると、少ない活性エネルギー線の照射量で硬化し、エネルギー線による架橋硬化後は、高い耐熱性、耐久性、透明性、密着力を得ることができる。また、本発明の接着剤組成物の一実施態様によると、酸発生剤(A)を使用することにより、少量のエネルギー線の照射においても、効率的に非常に強い酸を発生する。そのため、活性エネルギー線の照射時間の短縮による作業性の向上や、エネルギー線照射による基材の劣化を低減することも可能である。本発明の接着剤組成物は、特にダイボンディング用途の接着剤として用い得る。

[0033] また、本発明の一実施態様は、スルホニウムカチオンと下記一般式(1)で表されるボレートアニオンとを含み、波長350nmのモル吸光係数が、3000から25000の範囲である酸発生剤(A)、および、カチオン重合性化合物(B)を含む封止用組成物に関する。

[0034] 一般式(1)

[化4]

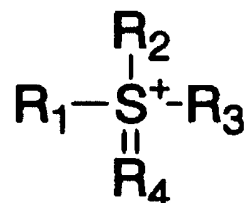


[0035] (ただし、Yはフッ素または塩素原子、Zは、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基の中から選ばれる基で2つ以上置換されたフェニル基、mは0から3の整数、nは1から4の整数を表し、m+n=4である。)

[0036] 好ましくは、スルホニウムカチオンは一般式(2)で表される。

[0037] 一般式(2)

[化5]



[0038] (ただし、 R_1 は、置換されたベンジル基、置換されたフェナシル基、置換されたアリル基、置換されたアルコキシル基、置換されたアリーロキシ基及び置換されたヘテロ環オキシ基より選ばれる基を示し、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に、ベンジル基、フェナシル基、アリル基、アルコキシル基、アリーロキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキル基及びアルケニル基、及び置換されたこれらの基より選ばれる基を示し、 R_4 は酸素原子もしくは孤立電子対を示す。また、 R_1 、 R_2 および R_3 はその2個以上の基が結合して環状構造となってもよい。)

[0039] 好ましくは、カチオン重合性化合物は、分子内に少なくとも1個のエポキシ基または分子内に少なくとも1個のオキセタニル基を有する化合物である。

[0040] 本発明の一実施態様は、上記封止用組成物を含む封止剤に関する。

[0041] 本発明の一実施態様は、上記封止剤を基材の一部もしくは全面に塗布もしくは充填した後、波長350nmから450nmの少なくとも一部の光を含む光を照射して、前記封止剤を硬化させることを特徴とする封止物の製造方法に関する。

[0042] 本発明の一実施態様は、上記封止剤を基材の一部もしくは全面に塗布もしくは充填した後、波長350nmから450nmの少なくとも一部の光を含む光を照射して、前記封止剤を硬化させることを特徴とする基材の封止方法に関する。

[0043] 本発明の封止用組成物の実施態様によると、少ない活性エネルギー線の照射量で硬化し、エネルギー線による架橋硬化後は、高い耐熱性、耐久性、透明性、密着力を得ることができる。また、本発明の封止用組成物の実施態様によると、酸発生剤(A)を使用していることにより、エネルギー線の照射により速やかに所望の重合度までカチオン重合が進行するため、高い作業性と密着力を有している。また、少量のエネル

ギー線の照射においても、効率的に非常に強い酸を発生するため、活性エネルギー線の照射時間の短縮による作業性の向上や、エネルギー線照射による基材の劣化を低減することも可能である。本発明の封止用組成物は、種々のデバイスの封止用途に用い得る。

さらに、本発明の一実施態様は、スルホニウムカチオンと下記一般式(1)で表されるボレートアニオンとを含み、波長365nmのモル吸光係数が、500から25000の範囲である酸発生剤(A)、および、カチオン重合性化合物(B)を含んでなる光導波路形成用材料に関する。

[0044] 一般式(1)

[化6]

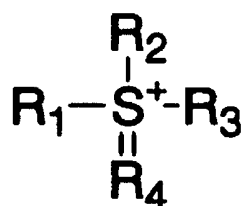


[0045] (ただし、Yはフッ素または塩素原子、Zは、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基の中から選ばれる基で2つ以上置換されたフェニル基、mは0から3の整数、nは1から4の整数を表し、m+n=4である。)

[0046] 好ましくは、スルホニウムカチオンは、一般式(2)で表される。

[0047] 一般式(2)

[化7]



[0048] (ただし、R₁は、置換されたベンジル基、置換されたフェナシル基、置換されたアリル基、置換されたアルコキシル基、置換されたアリーロキシ基及び置換されたヘテロ環オキシ基より選ばれる基を示し、R₂およびR₃はそれぞれ独立に、ベンジル基、フェナシル基、アリル基、アルコキシル基、アリーロキシ基、ヘテロ環オキシ基、アル

キル基及びアルケニル基、及び置換基を有するこれらの基より選ばれる基を示し、 R^4 は酸素原子もしくは孤立電子対を示す。また、 R_1 、 R_2 および R_3 はその2個以上の基が結合して環状構造となってもよい。）

- [0049] 好ましくは、カチオン重合性化合物(B)は、分子内に少なくとも1個のエポキシ基または分子内に少なくとも1個のオキセタニル基を有する化合物、または加水分解性シラン化合物の加水分解物である。
- [0050] 本発明の一実施態様は、上記光導波路用材料を硬化させてなる光導波路に関する。
- [0051] 本発明の一実施態様は、コア部およびクラッド層を有する光導波路の製造方法であって、コア部またはクラッド層の少なくとも一方となるよう基板上に、上記光導波路形成用材料を塗工した後、光照射して硬化させることを特徴とする光導波路の製造方法に関する。
- [0052] 本発明の一実施態様は、上記光導波路の製造方法により製造された光導波路に関する。
- [0053] 本発明の光導波路形成用材料の実施態様によると、特定の酸発生剤(A)を含有しているため、少ない活性エネルギー線の照射量できわめて容易かつ単時間で、硬化することが出来る。また、本発明の光導波路形成用材料の実施態様によると、パターン露光できる、または活性エネルギー線の照射で屈折率を変化させることが出来るため、容易に光導波路を形成することができる。本発明の光導波路形成用材料の実施態様によると、低コストで量産性に優れた光導波路の生産に用い得る。

本明細書に開示された内容は、特願2005-177454(2005年6月17日出願)、特願2004-341597(2004年11月26日出願)及び特願2004-357990(2004年12月10日出願)の主題に関するものであって、これらを全体的に本明細書に組み込むものとする。

図面の簡単な説明

- [0054] [図1]図1は、光導波路の製造方法の一部工程図である。(a)～(f)は、直接露光法による製造の一部工程図である。(g)～(k)は、フォトブリーチング法による製造の一部工程図である。

発明を実施するための最良の形態

[0055] 以下、詳細にわたって本発明の実施形態を説明する。

[0056] [酸発生剤(A)]

まず初めに、本発明で用いられる酸発生剤(A)について説明する。本発明で用いられる酸発生剤(A)はエネルギー線の照射により酸を発生する材料である。酸発生剤から発生した酸により、カチオン重合性化合物(B)のカチオン重合による架橋を開始かつ促進させる。

[0057] 本発明で用いられる酸発生剤(A)は、接着剤組成物及び封止剤組成物として用いる場合には、波長350nmのモル吸光係数を3000から25000の範囲に調整する。これにより、エネルギー線、特に350nmから450nmの波長領域の光照射に対する大幅な高感度化を実現する。そのため本発明の酸発生剤(A)は、増感剤なしで使用することが可能である。また、増感剤を併用するとしても、その使用量を最小限に抑えることが出来る。したがって、本組成物の高透明性を維持することが可能である。

酸発生剤(A)の波長350nmのモル吸光係数を3000から25000の範囲に調整するためには、スルホニウムカチオン部位に、例えば、一般式(2)で示されるような特定の構造を有してもよい。

[0058] また、光導波路形成用材料として用いる場合には、本発明で用いられる酸発生剤(A)の波長365nmのモル吸光係数を500から25000の範囲に調整する。これにより、エネルギー線、特に350nmから450nmの波長領域の光照射に対する大幅な高感度化を実現する。そのため本発明の酸発生剤(A)は、単独で使用することも可能である。また、増感剤を併用するとしても、その使用量を最小限に抑えることが出来る。したがって、本発明の光導波路形成用材料の高透明性を維持することが可能である。

酸発生剤(A)が波長365nmのモル吸光係数を500から25000の範囲に調整するためには、スルホニウムカチオン部位に、例えば、一般式(2)で示されるような特定の構造を有してもよい。

[0059] 接着剤組成物において、本発明の酸発生剤(A)の波長350nmのモル吸光係数が3000未満の場合、該波長領域の光照射において十分な酸を発生することが出来

ないために、本発明の接着剤組成物の硬化が不十分となる場合がある。また、酸発生剤(A)の波長350nmのモル吸光係数が25000を超える場合、酸発生剤(A)の光に対する安定性が低下し、接着剤組成物自体の保存安定性をも低下させる場合がある。

[0060] 封止用組成物において、本発明の酸発生剤(A)の波長350nmのモル吸光係数が3000未満の場合、該波長領域の光照射において十分な酸を発生することが出来ないために、本発明の封止用組成物の硬化が不十分となる場合がある。また、酸発生剤(A)の波長350nmのモル吸光係数が25000を超える場合、酸発生剤(A)由来の着色が原因となり、本発明の封止用組成物の高透明性が維持出来ない場合がある。

[0061] 光導波路形成用材料において、本発明の酸発生剤(A)の波長365nmのモル吸光係数が500未満の場合、該波長領域の光照射において十分な酸を発生することが出来ないために、本発明の光導波路形成用材料の硬化が不十分となる場合がある。また、酸発生剤(A)の波長365nmのモル吸光係数が25000を超える場合、酸発生剤(A)由来の着色の問題や、照射された光が十分に透過しないために、最深部において十分な酸を発生することが出来ず、本発明の光導波路形成用材料の硬化が不十分となる場合がある。

なお、モル吸光係数は、アセトニトリル中に溶解した酸発生剤(A)の25°Cでの測定結果より算出する。

[0062] 本発明で用いられる酸発生剤(A)から酸を発生させるためのエネルギー線源は特に限定されない。しかしながら、特に好適な感度を発現する350nmから450nmの波長領域の光を照射できる光源が好ましい。また、エネルギー線源は、上記波長領域の光と同時に他のエネルギー線を発していても良い。特に好ましい光源としては、350nmから450nmの波長領域に発光の主波長を有する光源である。具体例としては、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、水銀キセノンランプ、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、パルス発光キセノンランプ等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、Nd-YAG3倍波レーザー、He-Cdレーザー、窒素レーザー、Xe-Clエキシマレーザー、Xe-Fエキシマレーザー、半導

体励起固体レーザー等の350nmから450nmの波長領域に発光波長を有するレーザーも好適なエネルギー線源として使用することができる。さらに、電子線も好適なエネルギー線源として使用することが可能である。本発明の酸発生剤はいずれも350nmから450nmの波長領域に好適な吸収を有している。酸発生剤(A)の置換基によって吸収特性はやや異なる。しかしながら、上記した光源を適宜選択することにより、非常に高感度な感エネルギー線酸発生剤として機能することが可能である。また、これらの光源は適宜、フィルター、ミラー、レンズ等の光学機器を介して照射することも可能である。

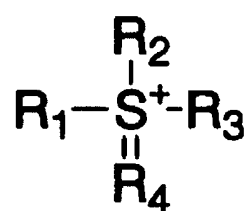
[0063] 次に、本発明で用いられる酸発生剤(A)の構造について詳細に説明する。

[0064] 本発明で用いられる酸発生剤(A)は、スルホニウムカチオンと一般式(1)で表されるボレートアニオンとからなるオニウム塩型の酸発生剤である。スルホニウムカチオンは、その還元電位が高い、すなわち、電子受容性が高い。そのため、エネルギー線、ことに光の照射によって、分解し、容易に酸を発生する。

[0065] 特に好ましいスルホニウムカチオンの構造としては、一般式(2)で表されるスルホニウムカチオンをあげることができる。

[0066] 一般式(2)

[化8]



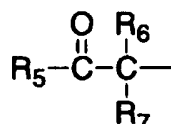
[0067] (ただし、 R_1 は、置換されたベンジル基、置換されたフェナシル基、置換されたアリル基、置換されたアルコキシル基、置換されたアリールオキシ基、置換されたヘテロ環オキシ基より選ばれる基を示し、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に、ベンジル基、フェナシル基、アリル基、アルコキシル基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキル基及びアルケニル基、及び置換基を有するこれらの基より選ばれる基を示し、 R_4 は酸素原子もしくは孤立電子対を示す。また、 R_1 、 R_2 および R_3 はその2個以上の基

が結合して環状構造となってもよい。)

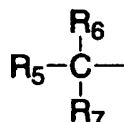
[0068] 置換基 R_1 は、置換されていることを特徴とし、具体的には一般式(3)～一般式(6)から選ばれる構造である。

[0069] [化9]

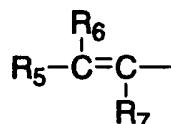
一般式(3)



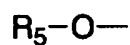
一般式(4)



一般式(5)



一般式(6)



[0070] ただし、 R_5 は、一般式(3)～一般式(6)に共通して、炭素数6～24の単環または縮合多環アリール環、置換された炭素数6～24の単環または縮合多環アリール基、炭素数4～24の単環または縮合多環ヘテロ環基、及び置換された炭素数4～24の単環または縮合多環ヘテロ環基から選択される。一般式(6)の場合は、さらに、アルキル基及び置換されたアルキル基から選択してもよい。ただし、さらに、350nmから450nmの波長領域の光を吸収するための後述の置換基を必要とする。

R_6 および R_7 は一般式(3)～一般式(5)に共通して、それぞれ独立に、水素原子、

アルキル基、置換されたアルキル基、アリール基、置換されたアリール基、ヘテロ環基、置換されたヘテロ環基、アルコキシル基、置換されたアルコキシル基、アリールオキシ基、置換されたアリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、置換されたヘテロ環オキシ基、アルケニル基または置換されたアルケニル基を表す。ただし、 R_5 、 R_6 および R_7 は一体となって、環を形成してもよい。

[0071] 上記の炭素数6~24の単環または縮合多環アリール基としては、具体的には、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アンズリル基、9-アンズリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ピレニル基、5-ナフタセニル基、1-インデニル基、2-アズレニル基、1-アセナフチル基、2-フルオレニル基、9-フルオレニル基、3-ペリレニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,3-キシリル基、2,5-キシリル基、メシチル基、p-クメニル基、p-ドデシルフェニル基、p-シクロヘキシルフェニル基、4-ビフェニル基、o-フルオロフェニル基、m-クロロフェニル基、p-ブロモフェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、m-カルボキシフェニル基、o-メルカプトフェニル基、p-シアノフェニル基、m-ニトロフェニル基、m-アジドフェニル基等が挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、一般式(3)~一般式(6)における置換基 R_5 は、上記以外の置換位置で一般式(3)~一般式(5)の炭素原子、一般式(6)の酸素原子と結合していてもよく、それらも本発明の R_5 で表記される置換基の範疇に含まれる。

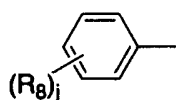
[0072] 上記の炭素数4~24の単環または縮合多環ヘテロ環基としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子を含むものが挙げられる。具体的には2-チエニル基、2-ベンゾチエニル基、ナフト[2,3-b]チエニル基、3-チアントレニル基、2-チアンスレニル基、2-フリル基、2-ベンゾフリル基、ピラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル基、キサントニル基、フェノキサチイニル基、2H-ピロリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、3H-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、1H-イミダゾリル基、プリニル基、4H-キノリジニル基、イソキノリル基、キノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサニル基、キナゾリニル基、シンノリル基、プテリジニル基、4aH-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバ

ゾリル基、 β -カルボリニル基、フェナントリジニル基、2-アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェナルサジニル基、イソチアゾリル基、フェノチアジニル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、3-フェニキサジニル基、イソクロマニル基、クロマニル基、ピロリジニル基、ピロリニル基、イミダゾリジニル基、イミダゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピラゾリニル基、ピペリジル基、ピペラジニル基、インドリニル基、イソインドリニル基、キヌクリジニル基、モルホリニル基、チオキサントリル基、4-キノリニル基、4-イソキノリル基、3-フェノチアジニル基、2-フェノキサチイニル基、3-クマリニル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、一般式(3)～一般式(6)における置換基 R_5 は、上記以外の置換位置で一般式(3)～一般式(5)の炭素原子、一般式(6)の酸素原子と結合していてもよく、それらも本発明の R_5 で表記される置換基の範疇に含まれる。

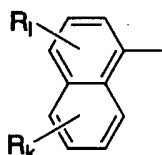
[0073] この内、より好ましい炭素数6～24の単環または縮合多環アリール基、または炭素数4～24の単環または縮合多環ヘテロ環基としては、一般式(7)～一般式(10)から選ばれる構造をあげることができる。

[0074] [化10]

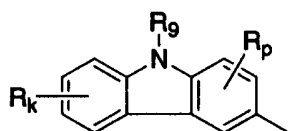
一般式 (7)



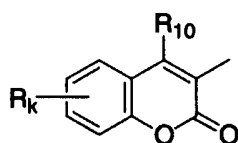
一般式 (8)



一般式 (9)



一般式 (10)



[0075] ただし、 R_8 は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アシル基、アルコキシル基、アリールオキシ基及びヘテロ環オキシ基、置換基を有するこれらの基、及びハロゲン原子より選ばれる基を表す。 R_9 は、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基及びアルケニル基、及び置換基を有するこれらの基より選ばれる基を表す。 $R(R_k, R_l, R_p)$ は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アシル基、アルコキシル基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基及びアシルオキシ基、置換基を有するこれらの基、及びハロゲン原子より選ばれる基を表す。 j, k, l, p は、置換基 R_8 又は R が置換されている個数を表す。 j は1~5の整数を表す。 k は0~4の整数を表す。 l は0~3の整数を表す。 p は0~3の整数を表す。ただし、 $k+l$ は必ず1以上である。さらに、隣接した、 R 同士、 R_8

同士、もしくは R と R_9 、 R と R_{10} は、互いに共有結合によって環構造を形成していてもよい。なお、一般式(8)～一般式(10)において、上記以外の置換位置で一般式(3)～一般式(5)の炭素原子または、一般式(6)の酸素原子と結合していてもよい。

[0076] また、本発明で用いられる酸発生剤(A)は、350nmから450nmの波長領域の光を吸収するための置換基を有する。このような置換基として好ましいものとしては、アール基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルコキシル基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基及びアシル基が挙げられる。

[0077] 上記の種々の置換基を以下に具体的に説明する。

アルキル基としては、炭素数1から18の直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状アルキル基が挙げられる。これらの具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、sec-ペンチル基、t-ペンチル基、t-オクチル基、ネオペンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、4-デシルシクロヘキシル基などを挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

[0078] アール基としては、置換基 R_5 でアール基として例示したものと同一の置換基を挙げるができるが、これらに限定されるものではない。一般式(3)～一般式(6)における置換基 R_5 、一般式(3)～一般式(6)における置換基 R_6 、一般式(3)～一般式(6)における置換基 R_7 、一般式(7)における置換基 R_8 、一般式(8)～一般式(10)における置換基 R 、および一般式(10)における置換基 R_{10} は、上記以外の置換位置で、一般式(3)～一般式(5)、一般式(7)～(10)の炭素原子又は一般式(6)の酸素原子と結合していてもよい。また、一般式(9)における置換基 R_9 は、上記以外の置換位置で炭素原子と結合していてもよく、それらも本発明の R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R および R_{10} で表記される置換基の範疇に含まれる。

[0079] ヘテロ環基としては、置換基 R_5 でヘテロ環基として例示したものと同一の置換基を挙げるができるが、これらに限定されるものではない。一般式(3)～一般式(6)における置換基 R_5 、一般式(3)～一般式(6)における置換基 R_6 、一般式(3)～一般式

(6)における置換基 R_7 、一般式(7)における置換基 R_8 、一般式(8)～一般式(10)における置換基 R 、および一般式(10)における置換基 R_{10} は、上記以外の置換位置で、一般式(3)～一般式(5)、一般式(7)～(10)の炭素原子及び一般式(6)の酸素原子と結合していてもよい。また、一般式(9)における置換基 R_9 は、上記以外の置換位置で炭素原子と結合していてもよく、それらも本発明の R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R および R_{10} で表記される置換基の範疇に含まれる。

[0080] アルケニル基としては、炭素数1から18の直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状アルケニル基が挙げられ、それらは構造中に複数の炭素-炭素二重結合を有していてもよい。これらの具体例としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプロペニル基、イソブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、1,3-ブタジエニル基、シクロヘキサジエニル基、シクロペンタジエニル基などを挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

[0081] アルコキシル基としては、炭素数1から18の直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状アルコキシル基があげられる。これらの具体例としては、メキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、イソペンチルオキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、sec-ペンチルオキシ基、t-ペンチルオキシ基、t-オクチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、アダマンチルオキシ基、ノルボルニルオキシ基、ボロニルオキシ基、4-デシルシクロヘキシルオキシ基、2-テトラヒドロフラニルオキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基等を挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

[0082] アリールオキシ基としては、炭素数6～18の単環または縮合多環アリールオキシ基が挙げられる。具体例としては、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチル

オキシ基、9-アンスリルオキシ基、9-フェナントリルオキシ基、1-ピレニルオキシ基、5-ナフタセニルオキシ基、1-インデニルオキシ基、2-アズレニルオキシ基、1-アセナフチルオキシ基及び9-フルオレニルオキシ基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、アリール基と酸素原子が上記以外の位置で結合していてもよく、それらも本発明の R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R および R_{10} で表記される置換基の範疇に含まれる。

[0083] ヘテロ環オキシ基としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子及びリン原子から選択される原子を含む、炭素数4~18の単環または縮合多環アリールオキシ基が挙げられる。具体例としては、2-フラニルオキシ基、2-チエニルオキシ基、2-インドリルオキシ基、3-インドリルオキシ基、2-ベンゾフリルオキシ基、2-ベンゾチエニルオキシ基、2-カルバゾリルオキシ基、3-カルバゾリルオキシ基、4-カルバゾリルオキシ基、9-アクリジニルオキシ基等が挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、ヘテロ環基と酸素原子が上記以外の位置で結合していてもよく、それらも本発明の R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R および R_{10} で表記される置換基の範疇に含まれる。

[0084] アシル基としては、水素原子または炭素数1から18の直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状の脂肪族基が結合したカルボニル基、炭素数6から18の単環状あるいは縮合多環状アリール基が結合したカルボニル基、窒素原子、酸素原子、硫黄原子及びリン原子から選択される原子を含む、炭素数4~18の単環または縮合多環ヘテロ環基が結合したカルボニル基が挙げられる。具体例としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、シクロペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、イソクロトノイル基、オレオイル基、シンナモイル基、ベンゾイル基、1-ナフトイル基、2-ナフトイル基、9-アンスリルカルボニル基、3-フロイル基、2-テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、アリール基とカルボニル基、ヘテロ環基とカルボニル基は、それぞれ上記以外の位置で結合していてもよく、それらも本発明の R_8 、 R_9 および、

Rで表記される置換基の範疇に含まれる。

- [0085] アルキルチオ基としては、炭素数1から18の直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状アルキルチオ基が挙げられる。これらの具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基、ドデシルチオ基、オクタデシルチオ基などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。
- [0086] アリールチオ基としては、炭素数4～18の単環または縮合多環アリールチオ基が挙げられる。具体例としては、フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、9-アンスリルチオ基、9-フェナントリルチオ基等が挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、アリール基と硫黄原子は上記以外の位置で結合していてもよく、それらも本発明のR₈およびRで表記される置換基の範疇に含まれる。
- [0087] ヘテロ環チオ基としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子及びリン原子から選択される原子を含む、炭素数4～18の単環または縮合多環ヘテロ環チオ基が挙げられる。具体例としては、2-フリルチオ基、2-チエニルチオ基、2-ピロリルチオ基、6-インドリルチオ基、2-ベンゾフリルチオ基、2-ベンゾチエニルチオ基、2-カルバゾリルチオ基、3-カルバゾリルチオ基、4-カルバゾリルチオ基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、ヘテロ環基と硫黄原子は、上記以外の位置で結合していてもよく、それらも本発明のR₈およびRで表記される置換基の範疇に含まれる。
- [0088] アシルオキシ基としては、水素原子または炭素数1から18の直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状の脂肪族基が結合したカルボニルオキシ基、あるいは、炭素数6から18の単環状あるいは縮合アリール基が結合したカルボニルオキシ基、あるいは、窒素原子、酸素原子、硫黄原子及びリン原子から選択される原子を含む、炭素数4～18の単環または縮合多環ヘテロ環基が結合したカルボニルオキシ基が挙げられる。具体例としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、バレリルオキシ基、イソバレリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ラウロイルオキシ基、ミリストイルオキシ基、パルミトイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、シクロペンチルカルボニルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基、アクリロ

イルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、クロトノイルオキシ基、イソクロトノイルオキシ基、オレオイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、1-ナフトイルオキシ基、2-ナフトイルオキシ基、シナモイルオキシ基、3-フロイルオキシ基、2-テノイルオキシ基、ニコチノイルオキシ基、イソニコチノイルオキシ基、9-アンスロイルオキシ基、5-ナフタセノイルオキシ基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、アリール基とカルボニルオキシ基、ヘテロ環基とカルボニルオキシ基は、それぞれ上記以外の位置で結合していてもよく、それらも本発明のRで表記される置換基の範疇に含まれる。

[0089] ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げることができる。

[0090] 一般式(2)～一般式(10)において、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシル基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルケニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アシル基、アシルオキシ基は、さらに他の置換基で置換されていてもよい。そのような他の置換基としては、ヒドロキシル基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシル基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基等を挙げることができる。

他の置換基としてのアリール基としては、炭素数6～18の単環または縮合多環アリール基が挙げられ、具体例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アンスリル基、9-フェナントリル基、1-ピレニル基、5-ナフタセニル基、1-インデニル基、2-アズレニル基、1-アセナフチル基、9-フルオレニル基等が挙げられる。

他の置換基としてのヘテロ環基としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子及びリン原子から選択される原子を含む、炭素数4～18の単環または縮合多環ヘテロ環基が挙げられる。具体例としては、2-フラニル基、2-チエニル基、2-インドリル基、3-インドリル基、2-ベンゾフリル基、2-ベンゾチエニル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-アクリジニル基等が挙げられる。

他の置換基としてのアシル基としては、水素原子または炭素数1から18の直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状の脂肪族が結合したカルボニル基、あるいは、

炭素数6から18の単環状あるいは縮合多環状アリアル基が結合したカルボニル基、あるいは、窒素原子、酸素原子、硫黄原子及びリン原子から選択される原子を含む、炭素数4～18の単環状あるいは縮合多環状ヘテロ環基が結合したカルボニル基が挙げられ、それらは構造中に不飽和結合を有していてもよい。具体例としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、シクロペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、イソクロトノイル基、オレオイル基、ベンゾイル基、2-メチルベンゾイル基、4-メキシベンゾイル基、1-ナフトイル基、2-ナフトイル基、シンナモイル基、3-フロイル基、2-テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、9-アンスロイル基、5-ナフタセノイル基等が挙げられる。

他の置換基としてのハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基およびヘテロ環チオ基については、本明細書で既に述べた説明と同様である。

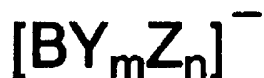
[0091] 置換基 R_2 は2価の有機残基を介して R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、および R のいずれかと互いに結合し、環構造を形成していてもよい。また、置換基 R_6 、 R_7 は2価の有機残基を介して R_8 、 R_9 、 R_{10} 、および R のいずれかと結合し、環構造を形成してもよい。ここでいう2価の有機残基とは、炭素数1～4の置換基を有してもよいアルキレン基、置換を有してもよいアリーレン基、アリアルアルキレン基、もしくは $-C=C-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2-O-$ 及びこれらの結合を一部に有するような置換基を有してもよいアルキレン基を意味する。

[0092] 次に、本発明で用いられる酸発生剤(A)を構成するボレートアニオンについて説明する。

[0093] 本発明で用いられる酸発生剤(A)を構成するボレートアニオンは、以下の一般式(1)で示される。

[0094] 一般式(1)

[化11]



[0095] (ただし、Yはフッ素または塩素原子、Zは、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基の中から選ばれる基で2つ以上置換されたフェニル基、mは0から3の整数、nは1から4の整数を表し、m+n=4である。)

一般式(1)における置換基Zとしては、3, 5-ジフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、2, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、2, 4, 6-トリフルオロ-3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 5-ジニトロフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロ-3, 5-ジニトロフェニル基、2, 4-ジシアノフェニル基、4-シアノ-3, 5-ジニトロフェニル基、4-シアノ-2, 6-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基等があげられるが、これらに限定されるものではない。

[0096] したがって、一般式(1)で表記されるボレートアニオンの構造として、具体的には、ペンタフルオロフェニルトリフルオロボレート、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルトリフルオロボレート、ビス(ペンタフルオロフェニル)ジフルオロボレート、ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ジフルオロボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)フルオロボレート、トリス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]フルオロボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート等があげられる。

[0097] この内、一般式(1)で表記されるアニオンとして特に好ましいものは、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレートである。

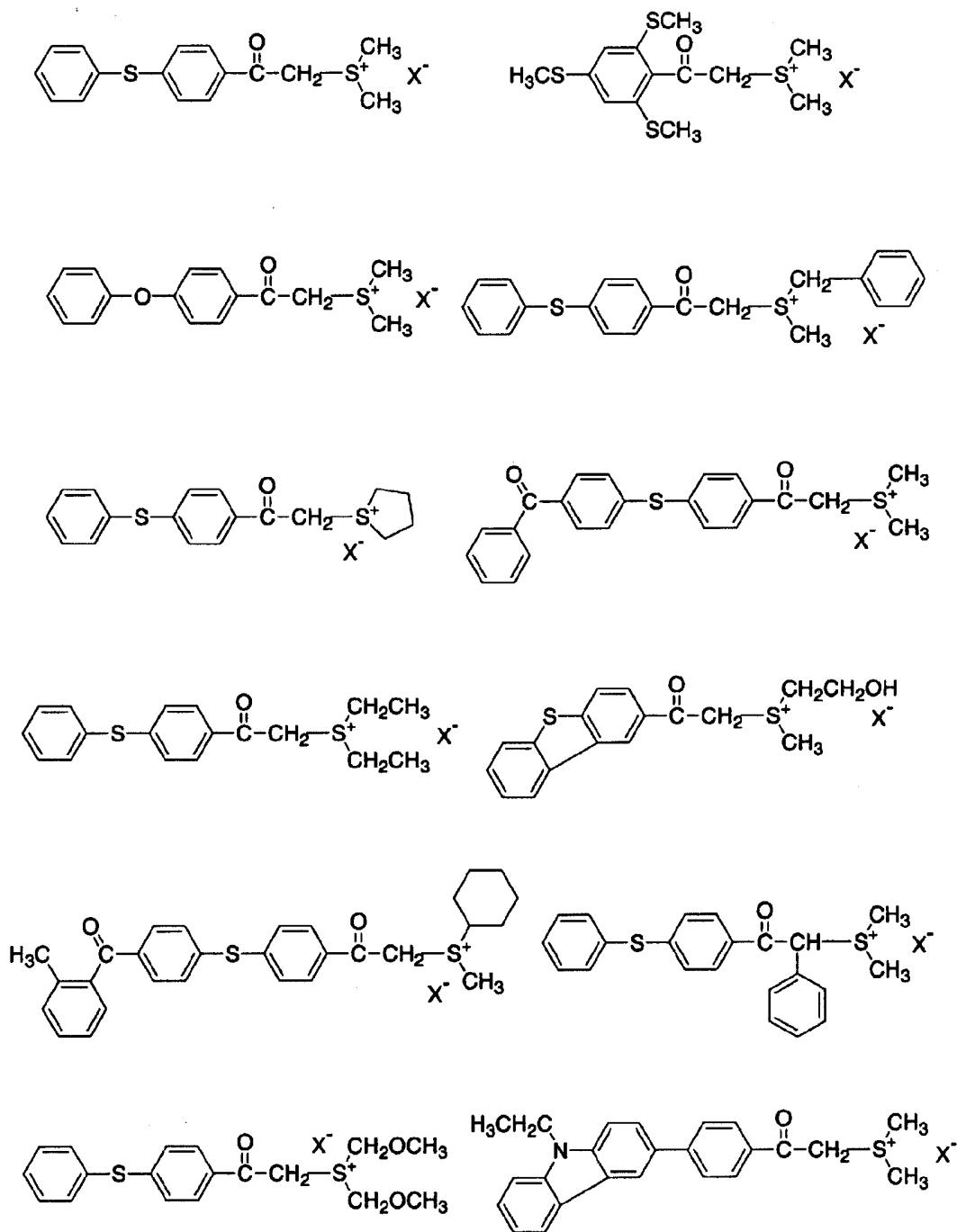
[0098] その理由として、比較的容易に合成でき、発生する酸が非常に強く、高い溶解度と高い安全衛生性を有することが挙げられる。

[0099] 本発明で用いられる酸発生剤(A)は上記で例示したスルホニウムカチオンとボレートアニオンの組み合わせからなる。

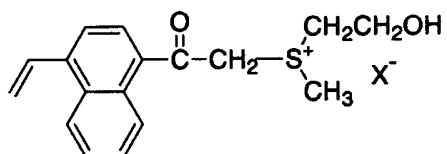
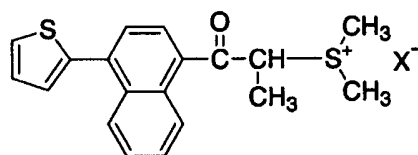
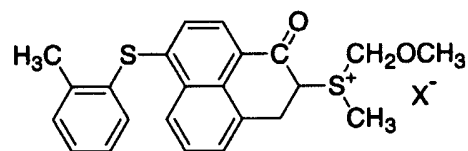
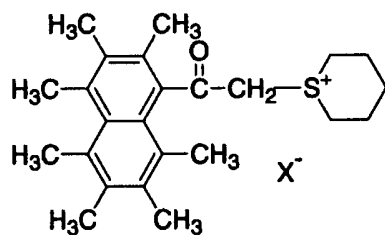
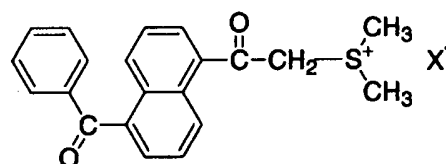
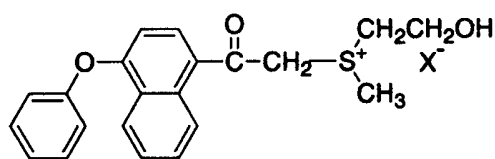
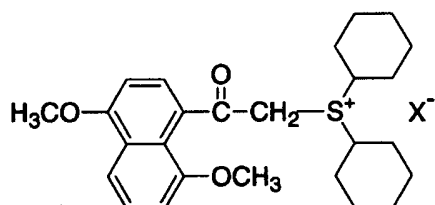
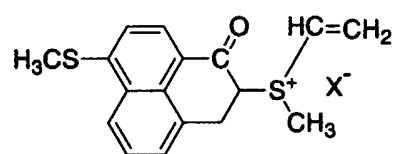
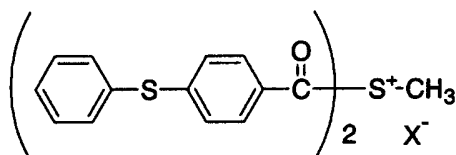
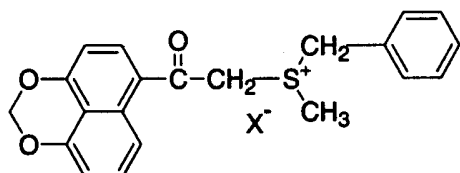
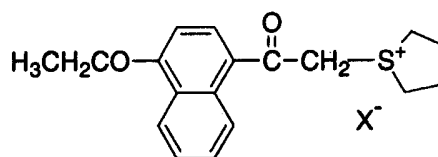
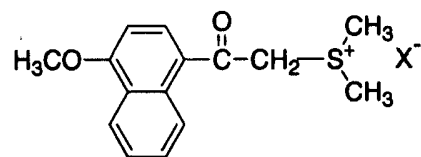
[0100] 以下に具体的な構造を示すが、本発明の酸発生剤の構造はそれらに限定されるも

のではない。

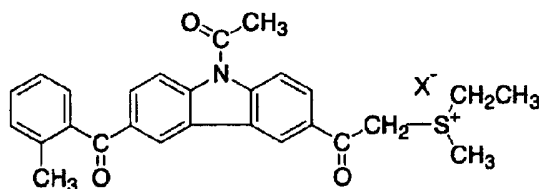
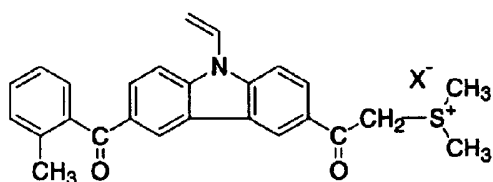
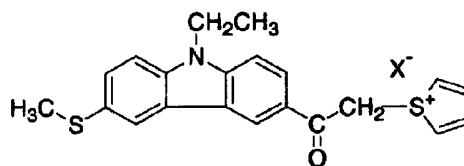
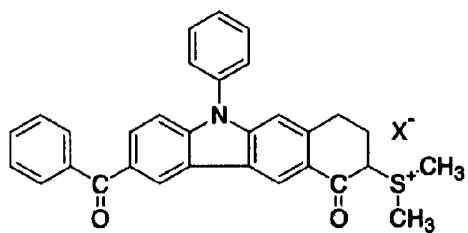
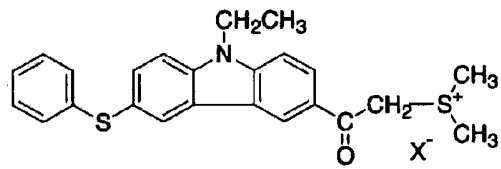
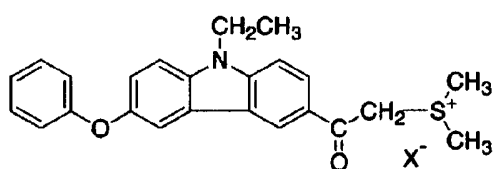
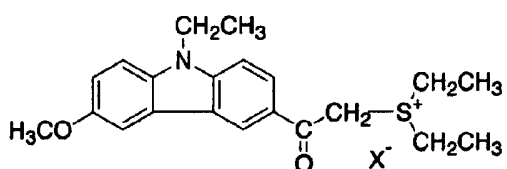
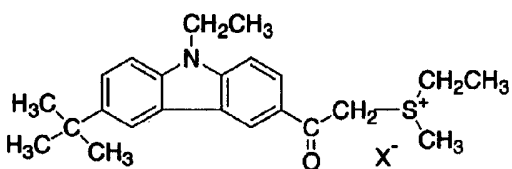
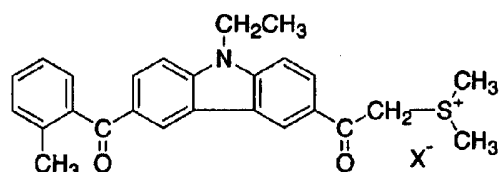
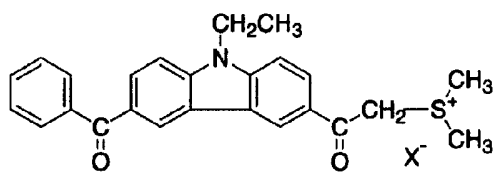
[0101] [化12]



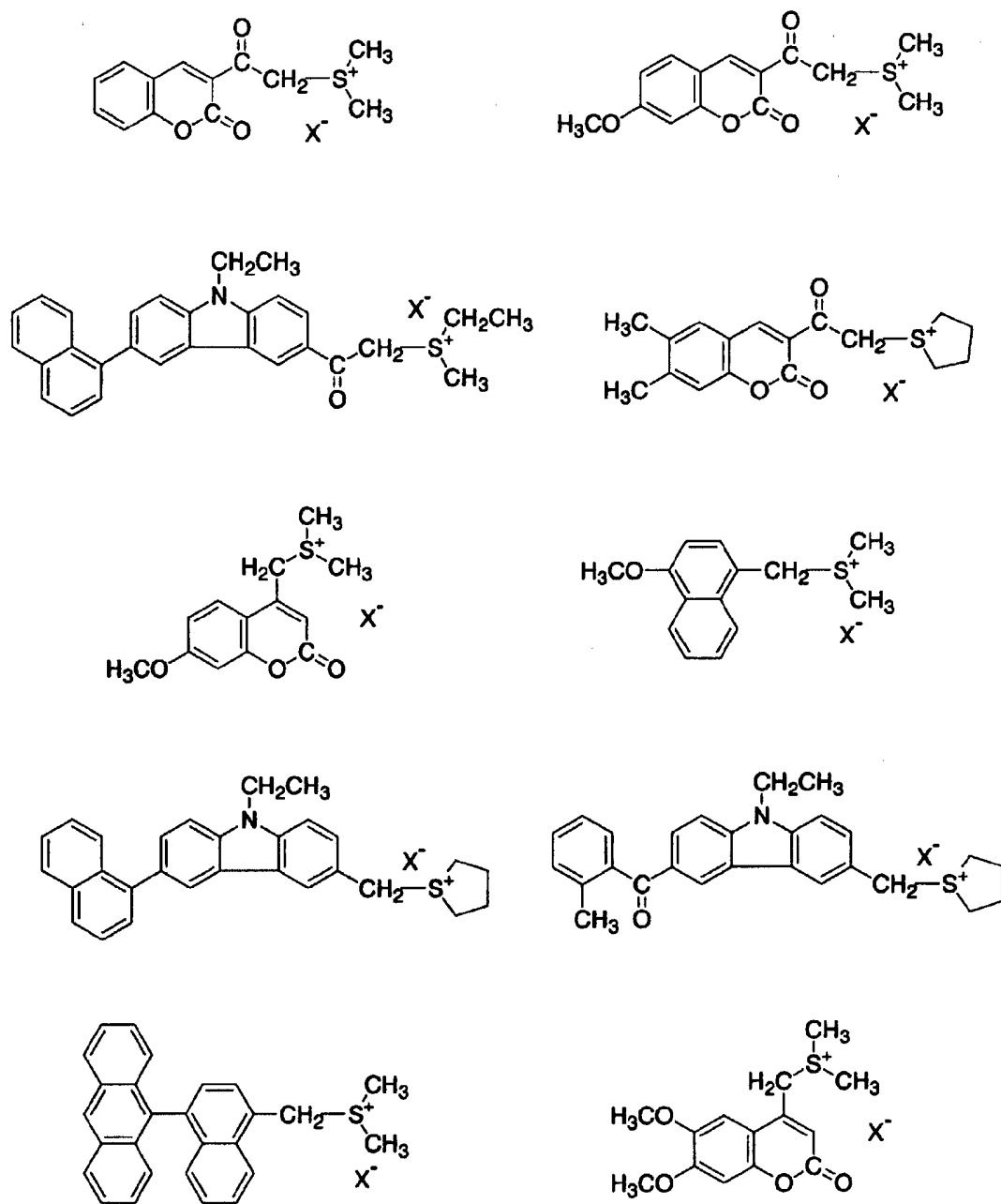
[0102] [化13]



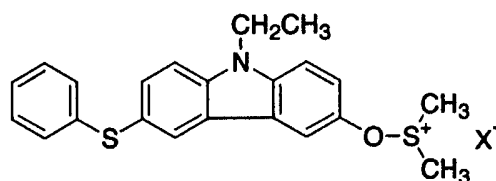
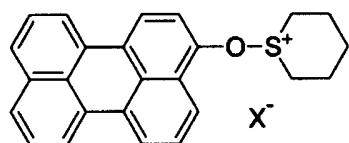
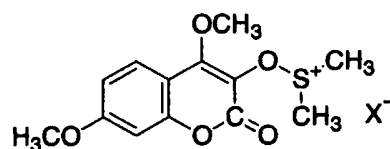
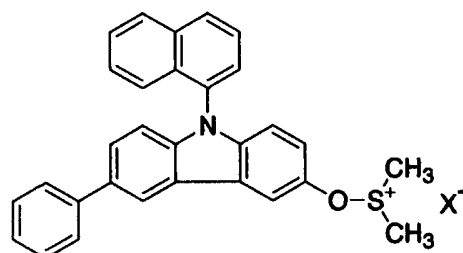
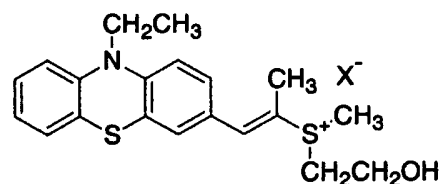
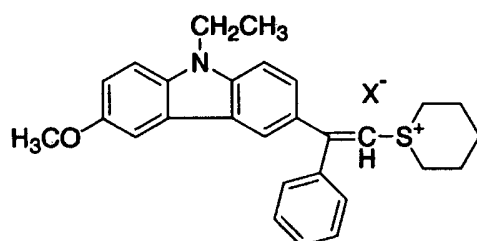
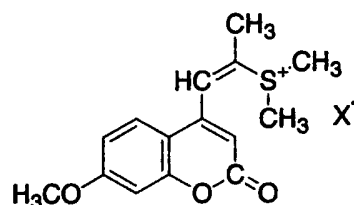
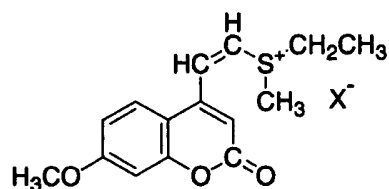
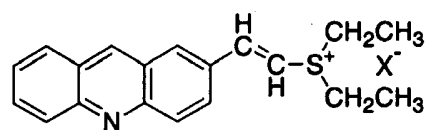
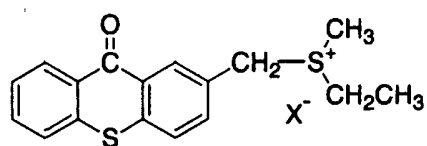
[0103] [化14]



[0104] [化15]

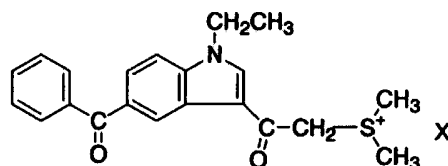
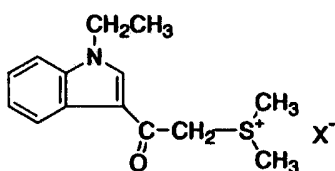
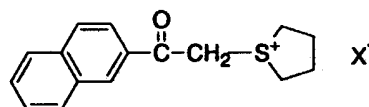
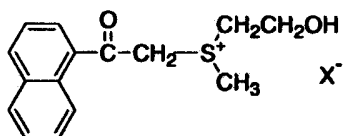
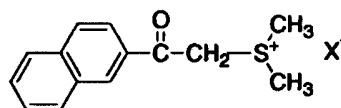
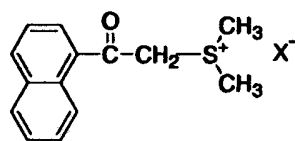


[0105] [化16]



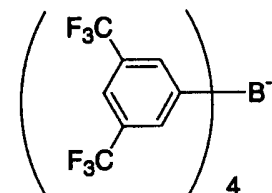
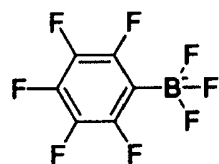
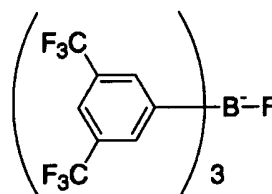
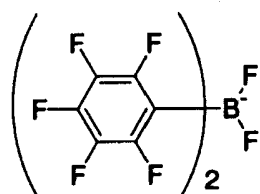
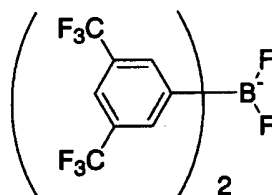
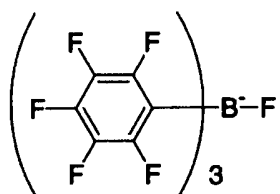
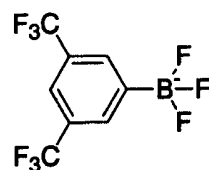
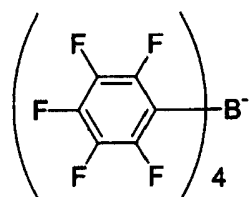
さらに、酸発生剤は以下の構造を有していてもよい。

[化17]



[0106] ただし、上記構造式中のX⁻は、以下に示した構造から選ばれるアニオンのいずれであつてもよい。

[0107] [化18]



[0108] これらの中では、一般式(2)の R_2 、 R_3 が置換基を有してもよいアルキル基であるようなスルホニウムカチオンが、入手のしやすさ、合成のしやすさ、カチオン重合性化合物(B)に対する溶解度の点で好ましい。さらに、好ましくは、 R_2 、 R_3 は置換基を有してもよい炭素数1~6のアルキル基が好ましく、さらに、好ましくは、炭素数1または2のアルキル基である。

[0109] 本発明で用いられる酸発生剤(A)は、1種または2種以上を組み合わせて使用される。

また、熱による酸発生剤を併用することも可能である。被着される半導体素子、支持部材および基材の熱安定性が高い場合には、熱による酸発生剤を併用して、光照射後に加熱してもよい。これにより、さらに速やかにカチオン重合性化合物(B)の架橋

を進行させることが可能である。

- [0110] 本発明で用いられる酸発生剤(A)の使用量は、100重量部のカチオン重合性化合物(B)に対して、0.01重量部～20重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは、0.5重量部～10重量部である。

酸発生剤(A)の添加量が0.01重量部未満の場合、カチオン重合による重合又は架橋が十分に進行しない場合がある。この場合には、接着剤組成物では、良好な密着力が得られない場合がある。封止用組成物では、良好な封止度合が得られない場合がある。光導波路形成材料では、感度不良のため十分に硬化するためには、著しく大きな活性エネルギー線の照射が必要となるか、最終的に十分な硬化が得られない場合がある。

酸発生剤(A)の添加量が20重量部より多い場合、接着剤組成物および封止用組成物では、低分子成分が多すぎるために、十分な凝集力や密着力が得られない場合がある。また、硬化物中にイオン物質が多量に残ることによる懸念やコストアップにつながる場合がある。光導波路形成材料では、酸発生剤(A)の添加量が20重量部を超えて添加しても、感度の向上はせず、逆に硬化物中に未硬化成分として残存する量が多くなり、硬化物の物性が低下する場合がある。

- [0111] [カチオン重合性化合物(B)]

次にカチオン重合性化合物(B)について説明する。カチオン重合性化合物(B)は、活性エネルギー線の照射により酸発生剤(A)から発生する酸により架橋する。カチオン重合性化合物(B)は、分子内にカチオン重合性の官能基、例えば、ビニルエーテル基、エポキシ基、脂環式エポキシ基、オキセタニル基、エピスルフィド基、エチレンイミン基、水酸基を有する種々のモノマー、オリゴマーまたはポリマーから形成することができる。また、上記のポリマーについて、以下の例には限定されないが、アクリル系、ウレタン系、ポリエステル系、ポリオレフィン系、ポリエーテル系、天然ゴム、ブロック共重合体ゴム、シリコン系などの各ポリマーを挙げることができる。特に、光導波路形成用材料の場合には、カチオン重合性化合物(B)は、加水分解性シラン化合物の加水分解物であってもよい。

- [0112] 上記カチオン重合性化合物(B)は、単独で用いられてもよく、2種以上併用されて

もよい。上記カチオン重合性化合物(B)としては、好ましくは、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテル基を有する化合物が用いられる。特に好ましくは、エポキシ基、オキセタニル基を有する化合物が用いられる。これらの官能基の重合は比較的反応性が高く、かつ硬化時間が短いため、硬化工程又は封止工程の短縮を図ることができる。

[0113] エポキシ基を有する化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、異節環状型エポキシ樹脂、多官能性エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂などのアルコール型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂などのハロゲン化エポキシ樹脂、ゴム変成エポキシ樹脂、ウレタン変成エポキシ樹脂、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、エポキシ基含有ポリエステル樹脂、エポキシ基含有ポリウレタン樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂等を挙げることができる。これらのエポキシ樹脂は常温で液体であっても良いし、固体であっても良い。また、エポキシ基含有オリゴマーも好適に用いることができ、例えば、ビスフェノールA型エポキシオリゴマー(例えば、油化シェルエポキシ社製、エピコート1001、1002等)を挙げることができる。さらに、上記エポキシ基含有モノマーやオリゴマーの付加重合体を用いてもよく、例えば、グリシジル化ポリエステル、グリシジル化ポリウレタン、グリシジル化アクリルなどを挙げることができる。

[0114] なかでも、光カチオン重合性がより高く、少ない光量でもより効率的に光硬化が進行することから、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等が好適に用いられる。光導波路形成用材料の場合には、エポキシ基含有ポリシランも好適に用いられる。これらのエポキシ基を有する化合物は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

[0115] 光導波路形成用材料の場合には、上記のエポキシ基を有する化合物の例示に加

えて、フッ素化エポキシ樹脂を挙げることができる。フッ素化エポキシ樹脂は、同様な構造を有する炭化水素型エポキシ化合物と比較して小さな屈折率を有する。そのため、本発明の光導波路の屈折率を所望の値に調整するのに、最適な樹脂である。

[0116] 上記脂環式エポキシ樹脂の具体例としては、例えば、1, 2:8, 9-ジエポキシリモネン、4-ビニルシクロヘキセンモノエポキサイド、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、メチル化ビニルシクロヘキセンジオキサイド、(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シルカルボキシレート、ビス-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ノルボルネンモノエポキサイド、リモネンモノエポキサイド、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)シクロヘキサノン-メタジオキサン、ビス-(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチレン)アジペート、ビス-(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル、(2, 3-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、ジシクロペンタジエンジオキサイド、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)シクロヘキサノン-メタジオキサン、2, 2-ビス[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)シクロヘキシル]ヘキサフルオロプロパン、BHPE-3150(ダイセル化学工業(株)製、脂環式エポキシ樹脂(軟化点71℃)等があげられるが、これらに限定されるものではない。

[0117] 脂肪族エポキシ樹脂の具体例としては、例えば1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールモノグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグルコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグルコールモノグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパングリシジルエーテル、トリメチロールプロパンモノグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル等があげられるが、これらに限定されるものではない。

- [0118] オキシタニル基を有する化合物としては、例えば、フェノキシメチルオキシタン、3, 3-ビス(メキシメチル)オキシタン、3, 3-ビス(フェノキシメチル)オキシタン、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキシタン、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキシタン、3-エチル-3-[[3-(トリエトキシシリル)プロポキシ]メチル]オキシタン、ジ[1-エチル(3-オキシタニル)]メチルエーテル、オキシタニルシルセスキオキサン、フェノールノボラックオキシタン、1, 4-ビス{[(3-エチル-3-オキシタニル)メキシ]メチル}ベンゼン等があげられるが、これらに限定されるものではない。
- [0119] 加水分解性シラン化合物としては、通常、無触媒、過剰の水の共存下で25℃～100℃の温度範囲で加熱することにより、加水分解されてシラノールを生成できる置換基、もしくはシロキサン縮合物を形成できる置換基を有する化合物が挙げられる。
- [0120] 本発明の加水分解性シラン化合物の加水分解物とは、一部未加水分解の加水分解性シラン化合物が残っていても良く、さらに加水分解性シラン化合物の加水分解物とは、加水分解反応によりシラノール基が生成したものばかりではなく、一部のシラノール基同士が縮合した部分縮合物をも含む。
- [0121] 加水分解性シラン化合物としては、例えば、メチルトリメキシシラン等のメチルアルコキシシラン、テトラメキシシラン等のテトラアルコキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジアミノシラントリメチルクロロシラン等があげられるが、これらに限定されるものではない。
- [0122] 本発明の組成物には、耐熱性を向上させる目的でポリイミド系樹脂を用いることもできる。特に、光導波路形成用材料に用いると好ましい。
- [0123] 本発明の組成物は、活性エネルギー線の照射前は粘着性を示し、活性エネルギー線を照射し、硬化後には粘着性を示さない必要がある。酸発生剤(A)とカチオン重合性化合物(B)との組成物で十分な粘着性が得られない場合は、粘着性ポリマーを添加しても良い。
- [0124] 上記粘着性ポリマーとしては、常温での粘着性と凝集力とを与えることができるものであれば特に限定されず、例えばアクリル系ポリマー、ポリエステル類、ポリウレタン類、シリコーン類、ポリエーテル類、ポリカーボネート類、ポリビニルエーテル類、ポリ

塩化ビニル類、ポリ酢酸ビニル類、ポリイソブチレン類、有機多価イソシアナート類、有機多価イミン類などが挙げられる。また、上記粘着性ポリマーは、上記ポリマーの主成分としてのモノマーを含む共重合体であっても良い。なかでも、従来から優れた初期粘着力を発揮するため、粘着剤の主成分として慣用されており、かつ、粘着物性の制御が容易であることから、アクリル系ポリマーまたはポリエステル類が好ましい。

- [0125] 粘着性ポリマーは、組成物全量100質量部に対して0~2000質量部が好ましい。
- [0126] 本発明の組成物には、カップリング剤として、シランカップリング剤またはチタネートカップリング剤を用いることもできる。これらを用いることで、本発明の組成物による硬化物と、半導体素子、支持部材、基材との密着性を高めることができる。
- [0127] ここで、シランカップリング剤としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(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等のエポキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニルシラン、さらに、エポキシ系、アミノ系、ビニル系の高分子タイプのシラン等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。特に、エポキシシラン、アミノシラン、メルカプトシランが好ましい。
- [0128] 一方、チタネートカップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル・アミノエチル)チタネート、ジイソプロピルビス(ジオクチルホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

- 。
- [0129] これらのカップリング剤は、単独で使用しても良いし、2種類以上を混合して使用することもできる。このときカップリング剤の使用量は、カチオン重合性化合物(B)全量に対して0.1~1重量部の範囲が好ましい。
- [0130] また、本発明の組成物は、酸発生剤(A)を使用した効果により、増感剤を用いなくともエネルギー線、特に350nmから450nmの波長領域の光照射に対して非常に迅速かつ確実に硬化することが可能であるが、必要に応じて増感剤を併用して用いてもよい。
- [0131] 本発明と併用することができる増感剤の例としては、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、ピレン誘導体、ナフトセン誘導体、ペリレン誘導体、ペンタセン誘導体等の縮合多環芳香族誘導体、アクリジン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、カルコン誘導体やジベンザルアセトン等に代表される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファーキノン等に代表される1,2-ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノ誘導体、アントラキノ誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、メロシアニン誘導体、オキシノール誘導体等のポリメチン色素、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、フェノチアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、アズレニウム誘導体、スクアリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、テトラフェニルポルフィリン誘導体、トリアリールメタン誘導体、テトラベンゾポルフィリン誘導体、テトラピラジノポルフィラジン誘導体、フタロシアニン誘導体、テトラアザポルフィラジン誘導体、テトラキノキサリロポルフィラジン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、ピリリウム誘導体、チオピリリウム誘導体、テトラフィリン誘導体、アヌレン誘導体、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、カルバゾール誘導体、金属アレーン錯体、有機ルテニウム錯体等があげられる。その他さらに具体的には大河原信ら編、「色素ハンドブック」(1986年、講談社)、大河原信ら編、「機能性色素の化学」(1981年、シーエムシー)、池森忠三郎ら編、「特殊機能材料」(1986年、シーエムシー)、フォトポリマー懇話会編、「感光材料リストブック」(1996年、ぶんしん出版)に

記載の色素および増感剤があげられる。しかしながらこれらに限定されるものではなく、これらは必要に応じて任意の比率で二種以上用いてもかまわない。

- [0132] これらの増感剤のうち、好ましいものとしては、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体の縮合多環芳香族誘導体および、フェノチアジン誘導体、カルバゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体があげられる。中でも特に好ましいものとして、アントラセン誘導体があげられる。
- [0133] アントラセン誘導体の具体例としては、アントラセン、1-アントラセンカルボン酸、2-アントラセンカルボン酸、9-アントラセンカルボン酸、9-アントラアルデヒド、9, 10-ビス(クロロメチル)アントラセン、9, 10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、9-ブロモアントラセン、1-クロロ-9, 10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、9-シアノアントラセン、9, 10-ジブロモアントラセン、9, 10-ジシアノアントラセン、9, 10-ジメチルアントラセン、9, 10-ジブチルアントラセン、9, 10-ジフェニルアントラセン、9, 10-ジ-p-トリルアントラセン、9, 10-ビス(p-メキシフェニル)アントラセン、2-ヒドロキシメチルアントラセン、9-ヒドロキシメチルアントラセン、9-メチルアントラセン、9-フェニルアントラセン、9, 10-ジメキシアントラセン、9, 10-ジエトキシアントラセン、9, 10-ジブトキシアントラセン、9, 10-ジフェノキシアントラセン、9, 10-ジメキシアントラセン-2-スルホン酸ナトリウム、1, 4, 9, 10-テトラヒドロキシアントラセン、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(9-アンズリル)エタノール、1, 8, 9-トリヒドロキシアントラセン、1, 8-ジメキシ-9, 10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、9-ビニルアントラセン、9-アントラセンメタノール、9-アントラセンメタノールのトリメチルシロキシエーテルが挙げられる。また、その他の増感剤として、フェノチアジン、N-エチルカルバゾール、N-フェニルカルバゾール、1-メキシナフタレン、2-メキシナフタレン、1, 4-ジメキシナフタレンなどが挙げられる。
- [0134] 上記増感剤を併用する場合の添加量は特に限定されないが、本発明の酸発生剤100重量部に対し、0~100重量部が好ましい。
- [0135] 本発明で用いられる酸発生剤(A)は酸発生剤として十分高い感度を有しているが、他の酸発生剤と併用して用いることも可能である。酸発生剤(A)と併用することが可能な酸発生剤は特に限定されず業界公知の材料を適宜選択して使用することができる。

。公知の材料として、例えば、「PAG」、「酸発生剤」、「光酸発生剤」、「光重合開始剤」、「カチオン重合開始剤」、「重合触媒」が挙げられる。また、他の酸発生剤を使用する場合は、単独または複数組み合わせで使用することも可能である。

[0136] 本発明で用いられる酸発生剤(A)と併用することが可能な他の酸発生剤としては、まず、オニウム塩系化合物が挙げられる。このようなオニウム塩系化合物の例としては、スルホニウム塩系、ヨードニウム塩系、ホスホニウム塩系、ジアゾニウム塩系、ピリジニウム塩系、ベンゾチアゾリウム塩系、スルホキソニウム塩系、フェロセン系の化合物が挙げられる。これらの構造は特に限定されず、ジカチオンなどの多価カチオン構造を有していてもよく、カウンターアニオンも公知のものを適宜、選択して使用することができる。

[0137] また、本発明で用いられる酸発生剤と併用することが可能なオニウム塩以外の感エネルギー線酸発生剤としては、ニトロベンジルスルホナート類、アルキルまたはアリール-N-スルホニルオキシイミド類、ハロゲン化されていてもよいアルキルスルホン酸エステル類、1, 2-ジスルホン類、オキシムスルホナート類、ベンゾイントシラート類、 β -ケトスルホン類、 β -スルホニルスルホン類、ビス(アルキルスルホニル)ジアゾメタン類、イミノスルホナート類、イミドスルホナート類、トリハロメチルトリアジン類などのトリハロアルキル基を有する化合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0138] 本発明で用いられる酸発生剤(A)と併用する他の酸発生剤の比率は特に限定されないが、本発明の酸発生剤(A)100重量部に対して0~99重量部の範囲で使用することが好ましい。

[0139] 本発明の組成物には、耐熱性、密着性、硬度などの特性を向上する目的で充填剤を配合してもよい。好ましくは無機充填剤である。具体的には、充填剤として、溶融シリカ粉末、結晶シリカ粉末、アルミナ、ジルコン、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化珪素、窒化アルミ、窒化ホウ素、ベリリウム、ジルコニア、タルク、クレイ、水酸化アルミニウム、等の粉体、またはこれらを球形化したビーズ、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化ケイ素、アルミナ等の単結晶繊維、ガラス繊維等が挙げられる。これらを1種類以上配合して用いることができる。これら充填剤の中で、線膨張係数低減の観点

からは溶融シリカが好ましい。高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましい。その使用量は、接着剤組成物または封止用組成物の全量100質量部に対して0~2000質量部が好ましい。また、充填剤は予め充分混合しておくことが好ましい。

[0140] さらに必要に応じて、接着性をより向上させるための接着性付与剤、粘度を調整するための粘度調整剤、チキソトロピー性(揺変性)を付与するためのチキソトロピー剤(揺変性付与剤)、引張り特性等を改善されるための物性調整剤、熱安定剤、難燃剤、帯電防止剤、光(活性エネルギー線)硬化性を向上させるための「ラジカル重合性不飽和基を有する化合物と光ラジカル開始剤」等を用いても良い。

[0141] 上記難燃剤としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酸化錫、水酸化錫、酸化モリブデン、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、赤燐、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、アルミン酸カルシウム等の無機難燃剤、テトラブロモ無水フタル酸、ヘキサブロモベンゼン、デカブロモビフェニルエーテル等の臭素系難燃剤、トリス(トリブロモフェニル)ホスフェート等のリン酸系難燃剤等、従来公知のものが挙げられる。その使用量は、接着剤組成物全量100重量部に対して0~100重量部が好ましい。

[0142] 本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして基材上に塗布して用いることができる。ここで使用する溶媒は、本発明の組成物を均一に溶解できるものであれば特に限定されない。具体例としては1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルメトキシプロピオナート、エチルエトキシプロピオナート、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸メチル、乳酸エチル、エトキシプロピオン酸エチル、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどが好ましい。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用する。

[0143] 本発明の組成物の酸発生剤(A)から酸を発生させ、カチオン重合性化合物(B)を重合または架橋させるためにエネルギー線が使用される。エネルギー線は、酸発生

剤(A)が吸収して分解し、酸を発生できるものであり、被着体にダメージを与えないものであれば特に限定されない。このようなエネルギー線の例としては光酸発生剤(A)の説明で述べたエネルギー線と同様である。また、半導体素子、支持部材、基材を劣化させない範囲で必要に応じて、例えば加熱硬化等の他の硬化手段を併用しても良い。上記加熱硬化を併用する場合の加熱温度は特に限定されるものではないが、接着剤組成物の場合は50～200℃、封止用組成物の場合は50～100℃、光導波路形成用材料の場合は50～300℃であることが好ましい。

[0144] [接着物の製造方法]

本発明の接着剤組成物を用いて接着剤層を形成するには、接着剤組成物を塗布面上に塗布して接着剤層としてもよく、あるいは、一旦、基材上に塗布して接着フィルムとし、塗布面上に接着フィルムを貼付積層後に基材を剥離して接着剤層としてもよい。本発明の接着剤組成物を接着フィルムとして使用すると、半導体素子への接着剤の塗布工程において、半導体素子から接着剤がはみ出すこともなく、簡略化することができる。

[0145] 本発明の接着剤組成物を塗布するために使用する基材は特に限定されず、公知の材料はいかなるものも使用可能である。例えばポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン酢酸ビニルフィルム、アイオイマー樹脂フィルム、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合フィルム、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、セロファン、ポリイミド等の透明フィルムが用いられる。またこれらの架橋フィルムも用いられる。さらにこれらの積層フィルムであってもよい。他にもこれらを着色した不透明フィルム、フッ素樹脂フィルム等も用いることができる。

[0146] 本発明の接着剤組成物を基材または塗布面へ塗布する場合には公知のいかなる方法も使用することができる。例えば、バーコーター、アプリケーター、カレンダー法、押し出し塗工、コンマコーター、ダイコーター、リップコーター等による塗工、ディスプレイ

ンス法、スタンピング法、スクリーン印刷法などの塗布方法が挙げられる。また、本発明の接着剤組成物は溶剤を含んでいてもよい。この場合には、塗布した後に適当な乾燥器をへて、溶媒を除去した状態でフィルム状にしてもよい。

- [0147] 本発明の接着剤層の厚さは半導体素子の規格により適宜選択でき、特に限定されるものではないが、通常は1~1000 μm 、好ましくは3~100 μm 、さらに好ましくは10 μm ~75 μm である。接着剤層の厚さが1 μm 未満であると、半導体素子または支持部材の表面凹凸によって、接着剤の接着性が影響を受けることがある。逆に接着剤層の厚さが1000 μm を超えると硬化時間が過度に長くなることがある。
- [0148] 本発明の接着剤組成物は半導体素子と支持部材とを接着させるための、接着剤として好適に用いられる。
- [0149] 本発明の半導体素子は特に限定されず、例えば、公知のシリコンなどの半導体材料上に集積回路が形成されたものがあげられる。
- [0150] 本発明の支持部材は特に限定されず、リードフレーム、ポリイミド基板、エポキシ基板等の回路基板材料、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、熱可塑性エラストマー、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂からなる絶縁層等があげられる。さらに、半導体素子を積層する場合、上記半導体素子も支持部材となる。
- [0151] 半導体素子と支持部材とを接着する場合、本発明の接着剤組成物を用いた最も一般的な接着方法としては、まず、半導体素子の支持部材との接着面に本発明の接着剤組成物を塗布し、接着剤層を形成する。次に、支持部材上に半導体素子を置き、その後、350nmから450nmの少なくとも一部の光を含む光を照射して半導体素子と支持部材とを接着させる。さらに、必要に応じて半導体素子、支持部材を劣化させない範囲で加熱してもよい。
- [0152] もう一つの方法として、まず、半導体素子の支持部材との接着面に本発明の接着剤組成物を塗布し、接着剤層を形成する。その後、350nmから450nmの少なくとも一部の光を含む光を照射した後に、支持部材上に半導体素子を置き、半導体素子と支持部材とを接着させる。さらに、必要に応じて半導体素子、支持部材を劣化させない範囲で加熱してもよいし、再度の光照射を行ってもよい。
- [0153] この際、接着剤組成物を直接塗布する代わりに、本発明の接着フィルムを用いて半

導体素子と支持部材とを接着させてもよい。さらに、本発明の接着剤組成物を塗布または接着フィルムを張り合わせる面は、支持部材の半導体素子との接着面でも構わない。光照射した後、半導体素子と支持部材とを接着させる場合は、基材剥離の後に照射してもよいし、基材剥離の前に照射してもよい。

[0154] 上記の接着を行う際、光の照射は被着体が350nmから450nmの少なくとも一部の光を含む光を透過する場合にはどんな方向から光照射してもよい。被着体が350nmから450nmの少なくとも一部の光を含む光を透過しない場合は、被着体同士の間隙から接着剤組成物または接着フィルムに光照射をすることができる。他にも、半導体素子または支持部材に塗布した接着剤組成物または張り合わせた接着フィルムに光照射を行った後に、各々支持部材または半導体素子と接着させてもよい。

以上の方法により半導体素子と支持部材とを接着した接着物が得られる。

[0155] さらに、本発明の接着フィルムは初期粘着力を有しているため、半導体素子をダイシングする前に半導体素子の支持部材との接着面に貼り付けておくことで、ダイシングテープとしての機能を発現することも可能である。

[0156] [封止方法]

本発明の封止用組成物は、基本的に基材上で硬化することで、基材を外部環境から保護するための封止剤として用いられる。本発明の封止用組成物を塗布もしくは充填する対象物は特に限定されず、平面状のもの、立体状のもの、凹凸のあるものなどあらゆるものに塗布して使用することが可能である。

[0157] 本発明の封止用組成物を塗布もしくは充填するために使用する基材は特に限定されず、公知の材料はいかなるものも使用可能である。例えば、PETフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロファン、ポリイミドに代表される合成樹脂フィルム、各種紙類、布、不織布、アルミ箔に代表される金属箔、アクリル版等の樹脂板、金属板、木材、発泡体、ガラス、ガラスエポキシ基板などの回路基板材料などが挙げられる。

[0158] さらに、光源、検出、受動などのオプトデバイスや、発光ダイオード素子、トランジスタ、集積回路、大規模集積回路、サイリスタなどの半導体素子も本発明の基材に含まれる。

また、有機EL素子基板のように、上記記載の基材上に積載または形成された素子

、回路も本発明の基材に含まれる。

[0159] 半導体素子等を封止する場合、本発明の封止用組成物を用いた最も一般的な封止方法としては、低圧トランスファー方式があるが、射出成形、圧縮成形、注型等による封止も可能である。封止用組成物で封止後、活性エネルギー線の照射によって硬化させることで、半導体素子の封止を行う。

[0160] より詳しく説明すると、型に、本発明の封止用組成物を入れ、半導体素子を浸漬しそのまま活性エネルギー線を照射して硬化させた後、脱型する方法である。型は、例えばガラス、セラミック、プラスチック、シリコンゴム等の活性エネルギー線の通過しやすい材質からなる。

[0161] また、液晶パネルや有機ELパネルの場合は、基本的に2つの基材を接着させる方法で封止を行う。本発明の封止用組成物が2つの基材に接触する順番は、特に限定はない。基材の上に塗布する場合には、剥離加工された基材上に塗布した後に、ロールやラミネーターを使用して別の基材に転写した後に剥離加工された基材を剥離し、実質的に本発明の封止用組成物1層のみからなる接着シートとして存在することが可能である。

[0162] 液晶パネルの封止方法について、より詳しく説明する。まず、ディスペンサー等を用いて本発明の封止用組成物を、ガラス基板の平面外周に開口部1つを残して塗布する。次に、塗布したガラス基板と同じ大きさのガラス基板を、封止剤層がガラス基板間になるように重ね合わせる。さらに、活性エネルギー線を照射して硬化させ、開口部から液晶を注入し、開口部を封口する。

[0163] [光導波路の形成方法]

本発明の光導波路形成用材料を用いた光導波路の形成方法について説明する。本発明の光導波路形成用材料を用いた光導波路の形成方法は、下部クラッド層形成工程と、コア部形成工程と、および上部クラッド層形成工程とから主として構成されている。本発明の光導波路形成用材料は、下部クラッド層、コア部、上部クラッド層のいずれの形成用材料にも用いることができる。

[0164] 図1(a)～図1(f)は、直接露光法による本発明の光導波路の形成方法の一実施の形態を示す工程図である。

- [0165] まず、基板1を準備する(図1(a))。なお、基板1は平坦な表面を有するものであれば、特に制限されるものではないが、例えばシリコン基板やガラス基板等を用いることが出来る。
- [0166] 基板1の表面に、下部クラッド層形成用材料を塗布し、乾燥またはプリバークさせて、下層用薄膜を形成する。そして、この下層用薄膜に、感エネルギー線を照射することにより硬化させて、下部クラッド層2を形成する(図1(b))。なお、下部クラッド層2の形成工程では、薄膜の全面に感エネルギー線を照射し、その全体を硬化させることが好ましい。
- [0167] ここで、下部クラッド層形成用材料を塗布する手段としては、スピコート法、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、シルクスクリーン法、またはインクジェット法等の方法を用いることができる。このうち、均一な厚さを有する塗膜が得られることから、特にスピコート法を用いることが好ましい。
- [0168] この場合、下部クラッド層形成用材料は、有機溶剤で希釈して用いることが好ましい。
- [0169] 有機溶剤としては、下部クラッド層形成用材料を均一に溶解できるものであれば特に限定されない。具体例としては1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルメトキシプロピオナート、エチルエトキシプロピオナート、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸メチル、乳酸エチル、エトキシプロピオン酸エチル、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどが好ましい。これらの溶剤は単独あるいは混合して使用する。
- [0170] また、下部クラッド層形成用材料から形成された塗布膜は、50~90℃の温度で乾燥させて薄膜としてもよい。あるいは必要に応じてさらに60~200℃に加熱してプレ

ベークすることにより、薄膜としてもよい。このようなプレベーク条件は、下部クラッド層形成用材料の各成分の種類、配合割合などによっても異なるが、通常60～120℃で、10～600秒のプレベーク条件とすることが好ましい。なお、下部クラッド層の形成工程における塗布方法は、後述するコア部の形成工程や、上部クラッド層の形成工程においてもあてはまる内容である。

[0171] また、下部クラッド層を形成する際のエネルギー線は、本発明で用いている酸発生剤(A)が吸収して分解し、酸を発生できるものであり、被着体にダメージを与えないものであれば特に限定されない。このようなエネルギー線の例としては光酸発生剤(A)の説明で述べたエネルギー線と同様である。

[0172] さらに、活性エネルギーを照射後に、塗膜全面が十分硬化するように、必要に応じて加熱処理を行っても良い。この加熱条件は下部クラッド層形成用材料の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30～400℃、好ましくは50～300℃で、例えば5分間～72時間である。なお、下部クラッド層の形成工程におけるエネルギー線および加熱処理については、後述するコア部の形成工程や、上部クラッド層の形成工程においてもあてはまる内容である。

[0173] 次に、この下部クラッド層2上に、コア形成用材料を塗布し、乾燥またはさらにプリベークさせてコア用薄膜3を形成する。その後、コア用薄膜3の上面に対して、所定のパターンに従って、例えば所定のラインパターンを有するフォトマスク4を介して活性エネルギー線5の照射を行う(図1(c))。これにより、放射線が照射された箇所のみが硬化する。したがって、それ以外の未硬化部分を現像除去することにより、下部クラッド層2上に、パターンニングされた硬化膜よりなるコア部6を形成することができる。(図1(d))

[0174] このようにして所定のパターンに従ってパターン露光し、選択的に硬化させた薄膜に対しては、硬化部分と未硬化部分との溶解性の差異を利用して、現像処理することができる。したがって、パターン露光後、未硬化部分を除去するとともに、硬化部分を残存させることにより、結果として、コア部6を形成することができる(図1(e))。

[0175] ここで、現像液としては、有機溶剤、あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-ブ

ロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、*N*-メチルピロリドン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノナンなどのアルカリ類からなるアルカリ水溶液等を用いることができる。また、アルカリ水溶性を使用する場合、その濃度を、通常0. 05~25重量%、好ましくは0. 1~3. 0重量%の範囲内の値とすることが好ましい。なお、このようなアルカリ水溶液に、メタノール、エタノールなどの水溶性有機溶剤や界面活性剤などを適量添加して、現像液として使用することも好ましい。

[0176] また、現像方法は液盛り法、ディッピング法、シャワー現像法などの公知の方法を採用することができる。

[0177] 次に、コア部6が形成された下部クラッド層2の表面に、上部クラッド層形成用材料を塗布し、乾燥またはプリベークさせて上部クラッド層用薄膜を形成する。この上部クラッド層用薄膜に対し、活性エネルギー線を照射して硬化させることにより、図1に示したように上部クラッド層7を形成することができる(図1(f))。

[0178] また、活性エネルギー線の照射によって得られる上部クラッド層7は、必要に応じて、さらに上述したポストベークすることが好ましい。ポストベークすることにより、硬度および耐熱性に優れた上部クラッド層を得ることができる。

[0179] 図1(g)~図1(k)は、フォトブリーチング法による本発明の光導波路の形成方法の、他の実施の形態を示す工程図である。なお、図1(a)~図1(f)に示した部材と同様の部材には共通の符号を用いた。

[0180] まず、基板1を準備する(図1(g))。

[0181] 基板1上に上述した方法で下部クラッド層2を形成する(図1(h))。

[0182] 下部クラッド層2上に、コア部形成用材料を塗布し、乾燥またはさらにプリベークさせてコア部用薄膜3を形成する。その後、コア部用薄膜3の上面に対して、所定のパターンに従って、例えば所定のラインパターンを有するフォトマスク4を介して活性エネルギー線5の照射を行う(図1(i))。

[0183] この際、コア部形成用材料に、活性エネルギー線の照射により屈折率が増加するよ

うな本発明の光導波路形成用材料を用いた場合、図1 (i) のように、コア部となる部分に活性エネルギー線を照射する。

[0184] 逆に、コア部形成用材料に、活性エネルギー線の照射により屈折率が減少するような本発明の光導波路形成用材料を用いた場合、図1 (i) とは逆に、コア部ではない側面クラッド層のみに活性エネルギーが照射されるようなフォトマスクを使用する。

[0185] 次に、コア部6が形成された下部クラッド層2の表面(図1 (j))に、上部クラッド層形成用材料を塗布し、乾燥またはプリベークさせて上部クラッド層用薄膜を形成する。この上部クラッド層用薄膜に対し、活性エネルギー線を照射して硬化させることにより、図1に示したように上部クラッド層7を形成することができる(図1 (k))。

実施例

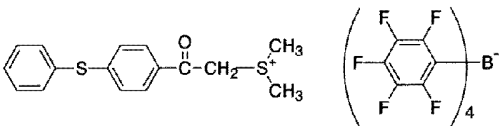
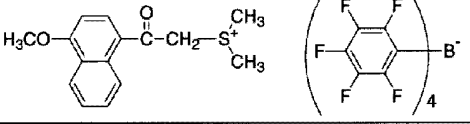
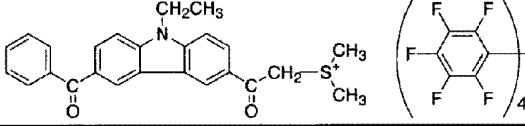
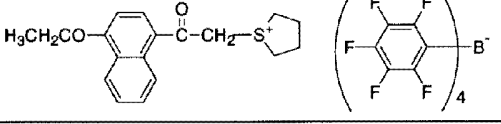
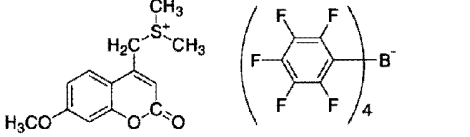
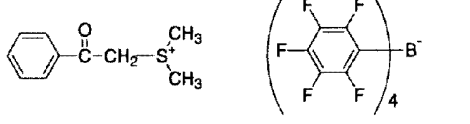
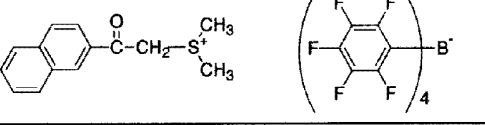
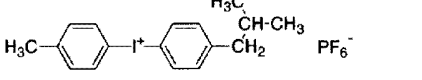
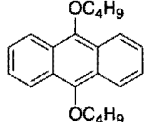
[0186] 以下、実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例のみになんら限定されるものではない。

[0187] [接着剤組成物]

本発明の実施例および比較例に使用した酸発生剤の構造を以下に示した。なお、モル吸光係数は、アセトニトリル中に溶解したものの25℃で測定結果より算出した。

[0188] [表1]

表1

番号	構造	波長350nmのε
化合物(1)		3700
化合物(2)		11800
化合物(3)		23200
化合物(4)		12000
化合物(5)		8490
化合物(6)		0
化合物(7)		2500
化合物(8)		0
化合物(9)		-

[0189] (実施例I-1)

酸発生剤(A)として、化合物(1)を2重量部と、カチオン重合性化合物(B)としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名「エピコート828」、ジャパンエポキシレジン社製)を100重量部とを混合し、接着剤組成物を作製した。この接着剤組成物0.5gを銅リードフレーム上に均一な膜厚となるように塗布した後、超高圧水銀灯を用いて、波長365nmの紫外線を照射量が3000mJ/cm²となるように照射した。その後シリコ

ンチップを上記接着剤組成物面に貼り付け、接着体を得た。得られた接着体について、各項目の評価を行った。結果を表2に示した。

[0190] 実施例および比較例の評価は、以下の評価方法を用いた。

[0191] (1)初期密着力

実施例または比較例で得られた接着体を未処理の状態のまま、シリコンチップと銅リードフレームとの剪断強度を測定した。

G:剪断強度が1MPa以上

F:剪断強度が0.5MPa以上～1MPa未満

N:剪断強度が0.5MPa未満

[0192] (2)高温処理後の密着性

実施例または比較例で得られた接着体をIRリフロー炉で240°Cで処理した後、シリコンチップと銅リードフレームとの剪断強度を測定した。

G:剪断強度が1MPa以上

F:剪断強度が0.5MPa以上～1MPa未満

N:剪断強度が0.5MPa未満

[0193] (実施例I-2～I-5および比較例I-1～I-6)

実施例I-1の酸発生剤(A)2重量部を、表1に示した酸発生剤それぞれ2重量部、増感剤を表2に記載の化合物および添加量に置き換えた。これ以外は実施例I-1と全く同一の所作にて接着剤組成物を調整し、シリコンチップと銅リードフレームとからなる接着体を得た。得られた接着体の初期密着性、高温処理後の密着性の評価結果を表2に示した。

[0194] (比較例I-7)

実施例I-1の酸発生剤(A)2重量部を、芳香族スルホニウム6フッ化アンチモン塩(旭電化工業社製 アデカオプトマーSP170)2重量部に置き換えた。これ以外は、実施例I-1と全く同一の所作にて接着剤組成物を調整し、シリコンチップと銅リードフレームとからなる接着体を得た。得られた接着体の初期密着性、高温処理後の密着性の評価結果を表2に示した。

[0195] [表2]

表2 接着剤組成物の評価結果

	酸発生剤(A)	増感剤		初期密着性	高温処理後の密着性
		化合物	添加量		
実施例 I-1	化合物(1)	なし	0重量部	○	○
実施例 I-2	化合物(2)	なし	0重量部	○	○
実施例 I-3	化合物(3)	なし	0重量部	○	○
実施例 I-4	化合物(4)	なし	0重量部	○	○
実施例 I-5	化合物(5)	なし	0重量部	○	○
比較例 I-1	化合物(6)	なし	0重量部	×	×
比較例 I-2	化合物(7)	なし	0重量部	×	×
比較例 I-3	化合物(8)	なし	0重量部	×	×
比較例 I-4	化合物(6)	化合物(9)	1重量部	×	×
比較例 I-5	化合物(7)	化合物(9)	1重量部	×	×
比較例 I-6	化合物(8)	化合物(9)	1重量部	×	×
比較例 I-7	アデカオプト マーSP170	なし	0重量部	△	△

[0196] 実施例I-1～I-5のように、波長350nmのモル吸光係数が3000から25000の範囲である酸発生剤を使用した接着剤組成物を使用した場合、初期密着性、高温処理後の密着性の両面において優れていることがわかる。一方、比較例で用いた酸発生剤を使用した場合は、全く密着しない(比較例I-1～I-3)か、十分な密着力が得られない(比較例I-7)。さらに増感剤を併用した場合も、十分な密着力は得られない(比較例I-4～I-6)。

[0197] (実施例I-6)

酸発生剤(A)として、化合物(1)を1重量部と、カチオン重合性化合物(B)としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名「エピコート828」、ジャパンエポキシレジン社製)を20重量部と、粘着性ポリマーとして重量平均分子量約52万のアクリル共重合体80重量部と、溶剤としてメチルエチルケトン150重量部とを混合し、接着剤組成物を作製した。この接着剤組成物を厚さ200 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルム)にバーコーターを用いて塗工後の厚みが100 μ mとなるように、上記接着剤組成物を上記PETフィルム上に塗工した後、乾燥させて、接着フィルムを作

製した。上記接着フィルム上にシリコンチップを貼り付け、その後PETフィルム面から超高圧水銀灯を用いて、波長365nmの紫外線を照射量が $2400\text{mJ} / \text{cm}^2$ となるように照射した。その後PETフィルムを剥離して、速やかに銅リードフレーム上に上記接着フィルムを張り合わせたシリコンチップを貼り付け、接着体を得た。得られた接着体について、各項目の評価を行った。結果を表3に示した。

[0198] (実施例I-7~I-10および比較例I-8~I-14)

実施例I-6の酸発生剤(A)1重量部を、表3に示した酸発生剤それぞれ1重量部、増感剤を表3に記載の化合物および添加量に置き換えた。これ以外は、実施例I-6と全く同一の所作にて接着剤組成物を調整し、シリコンチップと銅リードフレームとからなる接着体を得た。得られた接着体の初期密着性、高温処理後の密着性の評価結果を表3に示した。

[0199] [表3]

表3 接着剤組成物の評価結果

	酸発生剤(A)	増感剤		初期密着性	高温処理後の密着性
		化合物	添加量		
実施例 I-6	化合物(1)	なし	0重量部	○	○
実施例 I-7	化合物(2)	なし	0重量部	○	○
実施例 I-8	化合物(3)	なし	0重量部	○	○
実施例 I-9	化合物(4)	なし	0重量部	○	○
実施例 I-10	化合物(5)	なし	0重量部	○	○
比較例 I-8	化合物(6)	なし	0重量部	×	×
比較例 I-9	化合物(7)	なし	0重量部	×	×
比較例 I-10	化合物(8)	なし	0重量部	×	×
比較例 I-11	化合物(6)	化合物(9)	1重量部	×	×
比較例 I-12	化合物(7)	化合物(9)	1重量部	×	×
比較例 I-13	化合物(8)	化合物(9)	1重量部	×	×
比較例 I-14	アデカオプトマ-SP170	なし	0重量部	△	△

[0200] 実施例I-6~I-10のように、波長350nmのモル吸光係数が3000から25000の範囲である酸発生剤を使用した接着剤フィルムを使用した場合、初期密着性、高温

処理後の密着性の両面において優れていることがわかる。一方、比較例で用いた酸発生剤を使用した場合は、全く密着しない(比較例I-8~I-10)か、十分な密着力が得られない(比較例I-14)。さらに増感剤を併用した場合も、十分な密着力は得られない(比較例I-11~I-13)。

[0201] [封止用組成物]

本発明の実施例および比較例に使用した酸発生剤および増感剤の構造を表1に示した。なお酸発生剤については、波長350nmのモル吸光係数 ϵ も示した。

[0202] (実施例II-1)

酸発生剤(A)として、化合物(1)を2重量部と、カチオン重合性化合物(B)としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名「エピコート828」、ジャパンエポキシレジン社製)を70重量部とナフタレン型エポキシ樹脂30重量部とを混合し、封止用組成物を作製した。縦30mm×横15mm×深さ5mmの金型に、調整した封止用組成物を注入し、十分に脱泡した後、10mm角のアルミニウム配線を有する評価用シリコン素子を浸漬した。その後、波長350nm以下の光をカットする光カットフィルターを装着した、ウシオ電気株式会社製の水銀-キセノンランプUXM-200YAの光を3000mJ/cm²照射した。光照射後、硬化物は十分硬化しており、シリコン素子が封止された硬化物が得られた。

[0203] (実施例II-2~II-5および比較例II-1~II-6)

実施例II-1の酸発生剤(A)2重量部を、表4に示した酸発生剤2重量部、表4に示した量の増感剤に置き換えた。これ以外は、実施例II-1と全く同一の所作にて封止用組成物を調整し、シリコン素子を封止した試験片を得た。得られた試験片の硬化性、耐ヒートサイクル性、PCT耐性の結果を表4に示した。なお、各評価方法は以下の通りに行った。

[0204] 1)硬化性

5・・・内部まで十分硬化している。

4・・・ほとんど内部まで硬化している。

3・・・外部は硬化しているが内部は硬化していない。

2・・・外部が一部硬化していない。

1・・・ほとんど硬化していない。

0・・・全く硬化していない。

2)耐ヒートサイクル性

得られた試験片を−40℃で1分間、次に100℃で10分間放置を1サイクルとして10回繰り返す、試験片の状態を観察した。

G・・・全く異常がない。

F・・・ややクラックの発生が見られる。

N・・・クラックが全面的に発生している。

3)プレッシャークッカー(PCT)耐性

試験片をオートクレーブに入れ、121℃、2気圧、相対湿度100%の飽和条件にて300時間放置した後取り出して、試験片の状態を確認した。

G・・・全く異常がない。

F・・・素子の部分にやや変色がある。

N・・・全面に発色が発生し、素子に腐食が発生している。

[0205] [表4]

表4 封止用樹脂組成物の評価

	酸発生剤(A)	増感剤		硬化性	耐ヒートサイクル性	PCT耐性
		化合物	添加量			
実施例 II-1	化合物(1)	なし	0重量部	4	G	G
実施例 II-2	化合物(2)	なし	0重量部	5	G	G
実施例 II-3	化合物(3)	なし	0重量部	4	G	G
実施例 II-4	化合物(4)	なし	0重量部	5	G	G
実施例 II-5	化合物(5)	なし	0重量部	5	G	G
比較例 II-1	化合物(6)	なし	0重量部	0	-	-
比較例 II-2	化合物(7)	なし	0重量部	0	-	-
比較例 II-3	化合物(8)	なし	0重量部	0	-	-
比較例 II-4	化合物(6)	化合物(9)	1重量部	2	F	N
比較例 II-5	化合物(7)	化合物(9)	1重量部	2	F	F
比較例 II-6	化合物(8)	化合物(9)	1重量部	4	G	F

[0206] 実施例II-1~II-5のように、波長350nmのモル吸光係数が3000から25000の範囲である酸発生剤を使用した封止用組成物を使用した場合、硬化性、耐ヒートサイクル性、PCT耐性の全ての面において優れていることがわかる。一方、比較例で用いた酸発生剤を使用した場合は、増感剤を併用しないと全く硬化しない(比較例II-1~II-3)か、十分な封止特性が得られないことがわかる(比較例II-4, II-5)。

[0207] (実施例II-6)

酸発生剤(A)として、化合物(1)を2重量部と、カチオン重合性化合物(B)としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名「エピコート828」、ジャパンエポキシレジン社製)を70重量部とナフタレン型エポキシ樹脂30重量部とを混合し、封止用組成物を作製した。この封止用組成物を、バーコーターを用いてガラス板上に膜厚100 μ mとなるように塗布し、その後、波長350nm以下の光をカットする光カットフィルターを装着した、ウシオ電気株式会社製の水銀-キセノンランプUXM-200YAの光を3000 mJ/cm²照射した。光照射後、硬化物は十分硬化しており、その硬化物は無色透明であった。

[0208] (実施例II-7~II-10および比較例II-7~II-12)

実施例II-6の酸発生剤(A)2重量部を、表5に示した酸発生剤2重量部、表5に示した量の増感剤に置き換えた他は、実施例II-6と全く同一の所作にて封止用組成物を調整し、ガラス板上に硬化物を得た。得られた硬化物の透明性の結果を表5に示した。

[0209] [表5]

表5 封止用樹脂組成物の評価

	酸発生剤(A)	増感剤		透明性
		化合物	添加量	
実施例 II-6	化合物(1)	なし	0重量部	無色透明
実施例 II-7	化合物(2)	なし	0重量部	無色透明
実施例 II-8	化合物(3)	なし	0重量部	無色透明
実施例 II-9	化合物(4)	なし	0重量部	無色透明
実施例 II-10	化合物(5)	なし	0重量部	無色透明
比較例 II-7	化合物(6)	なし	0重量部	未硬化
比較例 II-8	化合物(7)	なし	0重量部	未硬化
比較例 II-9	化合物(8)	なし	0重量部	未硬化
比較例 II-10	化合物(6)	化合物(9)	1重量部	黄色
比較例 II-11	化合物(7)	化合物(9)	1重量部	黄色
比較例 II-12	化合物(8)	化合物(9)	1重量部	赤茶色

[0210] 実施例II-6～II-10のように、波長350nmのモル吸光係数が3000から25000の範囲である酸発生剤を使用した封止用組成物を使用した場合、その硬化物は無色透明である。一方、比較例のように、本発明で定義した酸発生剤以外を用いた場合、増感剤が未添加では硬化せず(比較例II-7～II-9)、増感剤を併用すると着色があり、透明性が低下する。さらに、カチオンとしてヨードニウム塩を用いた場合、硬化性、耐ヒートサイクル性、PCT耐性はまずまずの結果が得られるものの(表4 比較例II-6)、透明性に関しては、増感剤の影響だけではなく、酸発生剤の分解物が大きく影響し、著しく劣る結果となった。

[0211] [光導波路形成用材料の調整]

(1) 光導波路形成用材料A (コア部形成用材料)

フェニルトリメトキシシランとメチルトリメトキシシランとの重量比が1:1.35となるように混合し、これらの加水分解から得られた加水分解物40重量部と、溶剤としてのメチルイソブチルケトン60重量部とからなるカチオン重合性化合物(B)100重量部に対し、酸発生剤(A)として、[2-(4-メトキシ-ナフタレン-1-イル)-2-オキソ-エ

チル]—ジメチル—スルホニウム・テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート)を2重量部添加した。これを均一に混合することにより、コア部形成用材料として、光導波路形成用材料Aを得た。

[0212] (2) 光導波路形成用材料B(下部クラッド層形成用材料または上部クラッド層形成用材料)

メチルトリメトキシシランからの加水分解から得られた加水分解物40重量部とメチルイソブチルケトン60重量部とからなるカチオン重合性化合物(B)100重量部に対し、酸発生剤(A)として、[2-(4-メキシ-ナフタレン-1-イル)-2-オキソ-エチル]—ジメチル—スルホニウム・テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート)を2重量部添加した。これを均一に混合することにより、下部クラッド層形成用材料または上部クラッド層形成用材料として、光導波路形成用材料Bを得た。

[0213] (3) 光導波路形成用材料C(コア部形成用材料)

メチルトリメトキシシランと3-エチル-3-{[3-(トリエトキシシリル)プロポキシ]メチル}オキセタンと重量比が3.55:1となるように混合し、これらの加水分解から得られた加水分解物50重量部と、プロピレングリコールモノメチルエーテル50重量部とからなるカチオン重合性化合物(B)100重量部に対し、酸発生剤(A)として、[2-(4-メキシ-ナフタレン-1-イル)-2-オキソ-エチル]—ジメチル—スルホニウム・テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート)を2重量部添加した。これを均一に混合することにより、コア部形成用材料として、光導波路形成用材料Cを得た。

[0214] (実施例III-1)

光導波路形成用材料Bをシリコン基板の表面上にスピコートで塗布し、70°Cで10分間乾燥させた。その後、波長365nmの光のみを選択的に透過するバンドパスフィルターを介して1000mJ/cm²にて光を照射することにより、厚み10μmの下部クラッド層を形成した。この下部クラッド層における波長1550nmの光の屈折率は1.423であった。次いで、光導波路形成用材料Aを下部クラッド層の上にスピコートで塗布し、70°Cで10分間乾燥させた。その後、幅4~20μmの光導波路パターンを刻んだフォトマスクを用いて、波長365nmの光のみを選択的に透過するバンドパスフィルターを介して1000mJ/cm²にて光を照射することにより、露光を行った。その後、こ

の基板をエタノールよりなる現像液中に浸漬して未露光部を溶解し、厚さ7 μ mのコア部を形成した。得られたコア部における波長1550nmの光の屈折率は、1.452であった。さらに、このコア部を有する下部クラッド層の上面に、光導波路形成用材料Bをスピスコータで塗布し、70°Cで10分間乾燥させた。後に、波長365nmの光のみを選択的に透過するバンドパスフィルターを介して1000mJ/cm²にて光を照射することにより、厚み15 μ mの上部クラッド層を形成し、これにより、光導波路を形成した。形成された上部クラッド層における波長1550nmの光の屈折率は1.423であった。

[0215] (実施例III-2)

実施例III-1における光導波路形成用材料Aの代わりに、光導波路形成用材料Cを用いたほかは、実施例III-1と同様に光導波路を形成し、屈折率を測定した。その結果、形成された下部クラッド層における波長1550nmの光の屈折率は1.423であり、コア部における屈折率は、1.436であり、上部クラッド層における屈折率は1.423であった。

産業上の利用可能性

[0216] 本発明の実施例によると接着剤組成物は少ない活性エネルギー線の照射量で硬化し、エネルギー線による架橋硬化後は、高い耐熱性、耐久性、透明性、密着力を得ることができる。また、本発明の実施例によると接着剤組成物は酸発生剤(A)を使用していることにより、少量のエネルギー線の照射においても、効率的に非常に強い酸を発生するため、活性エネルギー線の照射時間の短縮による作業性の向上や、エネルギー線照射による基材の劣化を低減することも可能である。また、本発明の実施例によると、接着フィルムは初期粘着力を有しているため、半導体素子をダイシングする前に半導体素子の支持部材との接着面に貼り付けておくことで、ダイシングテープとしての機能を発現することも可能である。本発明の接着剤組成物は、特にダイボンディング用途の接着剤として用い得る。

[0217] 本発明の実施例によると、封止用組成物は少ない活性エネルギー線の照射量で硬化し、エネルギー線による架橋硬化後は、高い耐熱性、耐久性、透明性、密着力を得ることができる。また、本発明の実施例によると、封止用組成物は酸発生剤(A)を使用していることにより、エネルギー線の照射により速やかに所望の重合度までカ

チオン重合が進行するため、高い作業性と密着力を有している。また、本発明の実施例によると、少量のエネルギー線の照射においても、効率的に非常に強い酸を発生するため、活性エネルギー線の照射時間の短縮による作業性の向上や、エネルギー線照射による基材の劣化を低減することも可能である。本発明の封止用組成物は、ダイオード、トランジスタ、IC等の半導体の電子部品や、液晶パネル、プラズマディスプレイパネル、エレクトロルミネッセンス(以下、EL)素子等の表示素子、光磁気ディスク等の高密度記録媒体、太陽電池、光導波路等の封止用途に用い得る。

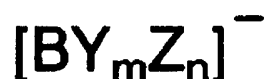
[0218] 本発明の実施例によると、光導波路形成用材料は、少ない活性エネルギー線の照射量できわめて容易かつ単時間で、硬化することが出来る。また、本発明の実施例によると、光導波路形成用材料は、パターン露光できる、または活性エネルギー線の照射で屈折率を変化させることが出来るため、容易に光導波路を形成することができる。本発明の光導波路形成用材料は、低コストで量産性に優れた、光導波路の生産に用い得る。

請求の範囲

- [1] スルホニウムカチオンと下記一般式(1)で表されるボレートアニオンとを含む酸発生剤(A)、

ここで、： 一般式(1)

[化1]

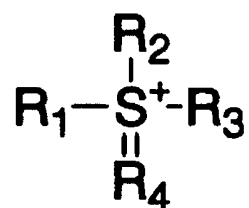


ただし、Yはフッ素または塩素原子、Zは、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基の中から選ばれる基で2つ以上置換されたフェニル基、mは0から3の整数、nは1から4の整数を表し、 $m+n=4$ であり、及びカチオン重合性化合物(B)を含む重合性組成物。

- [2] 請求項1の組成物を含み、前記酸発生剤(A)のアセトニトリル中の波長350nmのモル吸光係数が、3000から25000の範囲である接着剤組成物。

- [3] 前記スルホニウムカチオンが、一般式(2)：

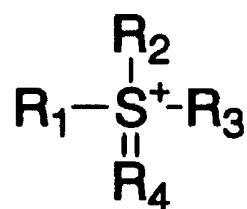
[化2]



ここで、 R_1 は、置換されたベンジル基、置換されたフェニル基、置換されたアリル基、置換されたアルコキシ基、置換されたアリーロキシ基、置換されたヘテロ環オキシ基より選ばれる基を示し、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に、ベンジル基、フェニル基、アリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキル基及びアルケニル基、及び置換基を有するこれらの基より選ばれる基を示し、 R_4 は酸素原子もしくは孤立電子対を示し、 R_1 、 R_2 および R_3 はその2個以上の基が結合して環状構造となってもよい、で表される請求項2記載の接着剤組成物。

- [4] 前記カチオン重合性化合物が、分子内に少なくとも1個のエポキシ基または分子内に少なくとも1個のオキセタニル基を有する化合物であることを特徴とする請求項2記載の接着剤組成物。
- [5] 請求項4記載の接着剤組成物を含んでなるダイボンディング用接着剤。
- [6] 請求項5記載の接着剤を基材上に塗布して得られるダイボンディング用接着フィルム。
- [7] 半導体素子と支持部材との間に請求項5記載の接着剤を含む層を形成し、波長350nmから450nmの少なくとも一部の光を含む光を照射して、前記接着剤または接着フィルムを硬化させることを特徴とする半導体素子と支持部材とを接着してなる接着物の製造方法。
- [8] 半導体素子の支持部材との接着面に請求項5記載の接着剤を含む層を形成した後、波長350nmから450nmの少なくとも一部の光を含む光を照射した後に、支持部材上に積層接着させる半導体素子と支持部材とを接着してなる接着物の製造方法。
- [9] 請求項1の組成物を含み、前記酸発生剤(A)の波長350nmのモル吸光係数が、3000から25000の範囲である封止用組成物。
- [10] 前記スルホニウムカチオンが、一般式(2)：

[化3]

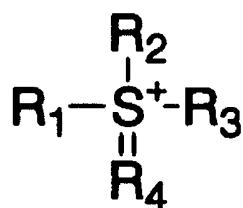


ここで、 R_1 は、置換されたベンジル基、置換されたフェナシル基、置換されたアリル基、置換されたアルコキシル基、置換されたアリールオキシ基、置換されたヘテロ環オキシ基より選ばれる基を示し、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に、ベンジル基、フェナシル基、アリル基、アルコキシル基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキル基及びアルケニル基、及び置換基を有するこれらの基より選ばれる基を示し、 R_4 は酸

素原子もしくは孤立電子対を示し、 R_1 、 R_2 、および R_3 はその2個以上の基が結合して環状構造となってもよい、で表される請求項9記載の封止用組成物。

- [11] 前記カチオン重合性化合物が、分子内に少なくとも1個のエポキシ基または分子内に少なくとも1個のオキセタニル基を有する化合物であることを特徴とする請求項9記載の封止用組成物。
- [12] 請求項11記載の封止用組成物を含んでなる封止剤。
- [13] 請求項12記載の封止剤を基材の一部もしくは全面に塗布もしくは充填した後、波長350nmから450nmの少なくとも一部の光を含む光を照射して、前記封止剤を硬化させることを特徴とする封止物の製造方法。
- [14] 請求項12記載の封止剤を基材の一部もしくは全面に塗布もしくは充填した後、波長350nmから450nmの少なくとも一部の光を含む光を照射して、前記封止剤を硬化させることを特徴とする基材の封止方法。
- [15] 請求項1の組成物を含み、前記酸発生剤(A)の波長365nmのモル吸光係数が、500から25000の範囲である酸発生剤(A)である光導波路形成用材料。
- [16] 前記スルホニウムカチオンが、一般式(2)：

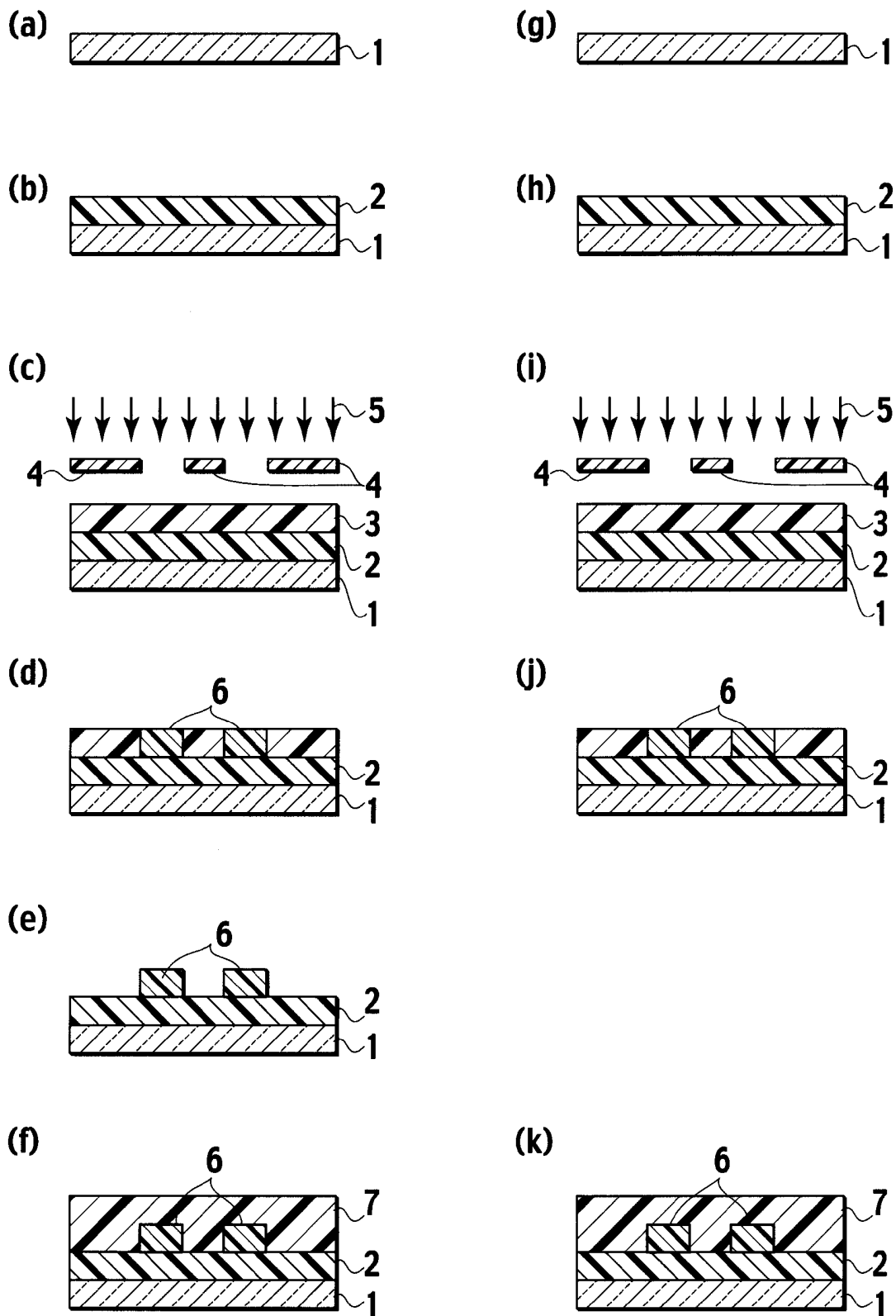
[化4]



ここで、 R_1 は、置換されたベンジル基、置換されたフェナシル基、置換されたアリル基、置換されたアルコキシル基、置換されたアリーロキシ基、置換されたヘテロ環オキシ基より選ばれる基を示し、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に、ベンジル基、フェナシル基、アリル基、アルコキシル基、アリーロキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキル基及びアルケニル基、及び置換基を有するこれらの基より選ばれる基を示し、 R_4 は酸素原子もしくは孤立電子対を示し、 R_1 、 R_2 、および R_3 はその2個以上の基が結合して環状構造となってもよい、で表される請求項15記載の光導波路形成用材料。

- [17] 前記カチオン重合性化合物(B)が、分子内に少なくとも1個のエポキシ基または分子内に少なくとも1個のオキセタニル基を有する化合物、または加水分解性シラン化合物の加水分解物である請求項15記載の光導波路形成用材料。
- [18] 請求項15～17のいずれか一つに記載の光導波路用材料を硬化させてなる光導波路。
- [19] コア部およびクラッド層を有する光導波路の製造方法であって、コア部またはクラッド層の少なくとも一方となるよう基板上に、請求項15～17のいずれか一つに記載の光導波路形成用材料を塗工した後、光照射して硬化させることを特徴とする光導波路の製造方法。
- [20] 請求項19記載の光導波路の製造方法により製造された光導波路。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021579

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/72 (2006.01), **C08G65/18** (2006.01), **H01L23/29** (2006.01), **H01L23/31** (2006.01)

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)
C08G59/00-59/72, C08G65/18, H01L23/29, H01L23/31

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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.
X A	JP 2000-191751 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 11 July, 2000 (11.07.00), Full descriptions (Family: none)	1, 2, 4-9, 15, 17-20 3, 10-14, 16
X A	JP 10-7709 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 13 January, 1998 (13.01.98), Full descriptions (Family: none)	1, 2, 4-9, 15, 17-20 3, 10-14, 16
X A	JP 10-1508 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 06 January, 1998 (06.01.98), Full descriptions (Family: none)	1, 2, 4-9, 15, 17-20 3, 10-14, 16

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
23 January, 2006 (23.01.06)

Date of mailing of the international search report
21 February, 2006 (21.02.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021579

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 9-194819 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 29 July, 1997 (29.07.97), Full descriptions (Family: none)	1, 2, 4-9, 15, 17-20 3, 10-14, 16
X A	JP 9-176112 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 08 July, 1997 (08.07.97), Full descriptions (Family: none)	1, 2, 4-9, 15, 17-20 3, 10-14, 16
X A	JP 2004-231938 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 19 August, 2004 (19.08.04), Full descriptions	1, 2, 4-9, 15, 17-20 3, 10-14, 16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2005/021579

JP 2004-231938 A	2004.08.19	WO 2003/106582 A1	2003.12.24
		JP 2004-231957 A	2004.08.19
		EP 1518912 A1	2005.03.30
		KR 2005014007 A	2005.02.05
		US 2005/227082 A1	2005.10.13
		TW 200402456 A	2004.02.16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G59/72 (2006.01), C08G65/18 (2006.01), H01L23/29 (2006.01), H01L23/31 (2006.01)

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. C08G59/00-59/72, C08G65/18, H01L23/29, H01L23/31

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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
X	JP 2000-191751 A(住友ベークライト株式会社)2000.07.11, 全明細書 (ファミリーなし)	1, 2, 4-9, 15, 17-20
A		3, 10-14, 16

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
23.01.2006

国際調査報告の発送日
21.02.2006

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 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)
 三谷 祥子
 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
X	JP 10-7709 A(東洋インキ製造株式会社)1998.01.13, 全明細書 (ファミリーなし)	1, 2, 4-9, 15, 17-20
A		3, 10-14, 16
X	JP 10-1508 A(東洋インキ製造株式会社)1998.01.06, 全明細書 (ファミリーなし)	1, 2, 4-9, 15, 17-20
A		3, 10-14, 16
X	JP 9-194819 A(東洋インキ製造株式会社)1997.07.29, 全明細書 (ファミリーなし)	1, 2, 4-9, 15, 17-20
A		3, 10-14, 16
X	JP 9-176112 A(東洋インキ製造株式会社)1997.07.08, 全明細書 (ファミリーなし)	1, 2, 4-9, 15, 17-20
A		3, 10-14, 16
X	JP 2004-231938 A(積水化学工業株式会社)2004.08.19, 全明細書	1, 2, 4-9, 15, 17-20
A		3, 10-14, 16

JP 2004-231938 A	2004.08.19	WO 2003/106582 A1	2003.12.24
		JP 2004-231957 A	2004.08.19
		EP 1518912 A1	2005.03.30
		KR 2005014007 A	2005.02.05
		US 2005/227082 A1	2005.10.13
		TW 200402456 A	2004.02.16
