

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年4月2日(02.04.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/065860 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/023 (2006.01) *C08L 61/04* (2006.01)
C08L 33/00 (2006.01) *H01L 21/312* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/036063

(22) 国際出願日: 2018年9月27日(27.09.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 日立化成株式会社 (**HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.**) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 木村 美華 (**KIMURA Mika**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日

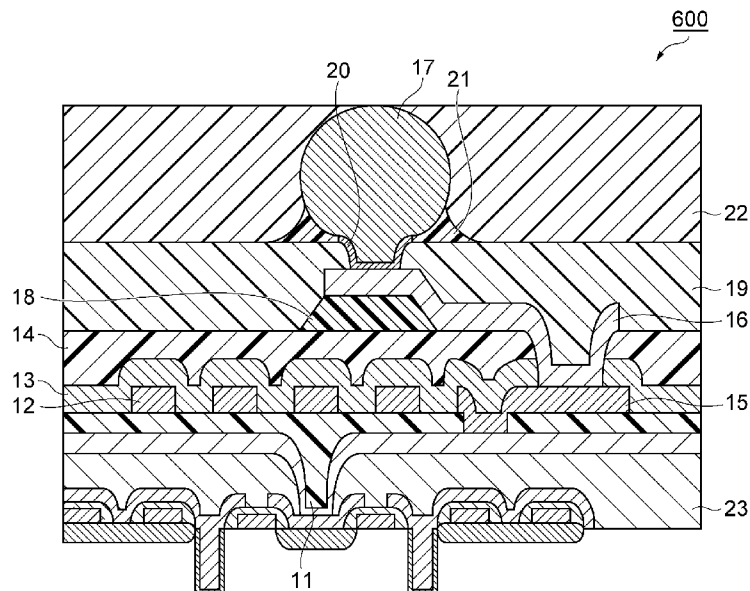
立化成株式会社内 Tokyo (JP). 濱野 芳美 (**HAMANO Yoshimi**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 青木 優 (**AOKI Yu**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (**HASEGAWA Yoshiki et al.**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) **Title:** PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PATTERN CURED FILM AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR, SEMICONDUCTOR ELEMENT, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、パターン硬化膜及びその製造方法、半導体素子、並びに電子デバイス



(57) **Abstract:** Disclosed is a photosensitive resin composition including: an alkali-soluble resin; a compound that generates an acid using light; a thermal crosslinking agent; and an elastomer, wherein the alkali-soluble resin includes a resin that has an alicyclic ring.

(57) 要約: アルカリ可溶性樹脂と、光によって酸を生成する化合物と、熱架橋剤と、エラストマと、を含む、アルカリ可溶性樹脂が、脂環式環を有する樹脂を含む、感光性樹脂組成物が開示される。



WO 2020/065860 A1

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、パターン硬化膜及びその製造方法、半導体素子、並びに電子デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物、パターン硬化膜及びその製造方法、半導体素子、並びに電子デバイスに関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体素子の高集積化、小型化に伴い、半導体素子の層間絶縁層、表面保護層等の絶縁層は、より優れた耐熱性（熱膨張係数等）、機械特性（破断強度、破断伸び等）等を有することが求められている。このような特性を併せ持つ絶縁層を形成するための材料として、アルカリ可溶性樹脂を含有する感光性樹脂組成物が開発されている（例えば、特許文献1、2、及び3参照）。これらの感光性樹脂組成物を基板上に塗布及び乾燥して樹脂膜を形成し、該樹脂膜を露光及び現像することによってパターン樹脂膜（パターン形成された樹脂膜）が得られる。そして、上記パターン樹脂膜を加熱硬化することによってパターン硬化膜（パターン形成された硬化膜）を形成でき、該パターン硬化膜は絶縁層として用いることができる。しかも、これらの感光性樹脂組成物はパターン硬化膜を形成する工程において、低温での加熱硬化が可能であるという利点がある。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開2008-309885号公報
特許文献2：特開2007-057595号公報
特許文献3：国際公開第2010/073948号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、半導体素子の絶縁層に用いられるパターン硬化膜には、高周波領域での使用に際して、伝送損失が問題となっている。そのため、使用する材料においては、伝送損失を低減する観点から、誘電正接の低い材料が望まれている。

[0005] そこで、本発明は、誘電正接を十分に低減可能な感光性樹脂組成物を提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一側面は、アルカリ可溶性樹脂と、光によって酸を生成する化合物と、熱架橋剤と、エラストマと、を含有し、アルカリ可溶性樹脂が、脂環式環を有する樹脂を含む、感光性樹脂組成物を提供する。このような感光性樹脂組成物は、誘電正接を十分に低減することが可能となる。

[0007] 脂環式環を有する樹脂は、フェノール性水酸基を有する樹脂であってよい。

[0008] エラストマは、アクリル系エラストマを含んでいてよい。

[0009] 別の側面において、パターンを有し、パターンが上記の感光性樹脂組成物からなる樹脂膜の硬化物を含む、パターン硬化膜を提供する。

[0010] 別の側面において、上記の感光性樹脂組成物を基板の一部又は全部に塗布して樹脂膜を形成する工程と、樹脂膜の一部又は全部を露光する工程と、露光後の樹脂膜をアルカリ水溶液によって現像してパターン樹脂膜を形成する工程と、パターン樹脂膜を加熱する工程と、を備える、パターン硬化膜の製造方法を提供する。

[0011] 別の側面において、上記のパターン硬化膜を層間絶縁層又は表面保護層として備える、半導体素子を提供する。

[0012] 別の側面において、上記の半導体素子を備える、電子デバイスを提供する。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、誘電正接を十分に低減可能な感光性樹脂組成物が提供さ

れる。いくつかの形態に係る感光性樹脂組成物は、解像性の点においても優れる。また、このような感光性樹脂組成物を用いたパターン硬化膜及びその製造方法、半導体素子、並びに電子デバイスが提供される。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]半導体素子の製造工程の一実施形態を説明する概略図であり、(a)は概略斜視図であり、(b)は(a)における**1b-1b**端面を示す概略端面図である。

[図2]半導体素子の製造工程の一実施形態を説明する概略図であり、(a)は概略斜視図であり、(b)は(a)における**11b-11b**端面を示す概略端面図である。

[図3]半導体素子の製造工程の一実施形態を説明する概略図であり、(a)は概略斜視図であり、(b)は(a)における**111b-111b**端面を示す概略端面図である。

[図4]半導体素子の製造工程の一実施形態を説明する概略図であり、(a)は概略斜視図であり、(b)は(a)における**1Vb-1Vb**端面を示す概略端面図である。

[図5]半導体素子の製造工程の一実施形態を説明する概略図であり、(a)は概略斜視図であり、(b)は(a)における**Vb-Vb**端面を示す概略端面図である。

[図6]半導体素子の一実施形態を示す概略断面図である。

[図7]半導体素子の一実施形態を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0016] 本明細書における「(メタ)アクリル酸」とは、「アクリル酸」又は「メタクリル酸」を意味し、(メタ)アクリレート等の他の類似の表現においても同様である。

[0017] [感光性樹脂組成物]

一実施形態に係る感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂（以下、「（Ａ）成分」という場合がある。）と、光によって酸を生成する化合物（以下、「（Ｂ）成分」という場合がある。）と、熱架橋剤（以下、「（Ｃ）成分」という場合がある。）と、エラストマ（以下、「（Ｄ）成分」という場合がある。）と、を含有する。感光性樹脂組成物は、ポジ型感光性樹脂組成物として好適に用いることができる。以下、ポジ型感光性樹脂組成物の形態について、詳細に説明する。

[0018] ＜（Ａ）成分：アルカリ可溶性樹脂＞

（Ａ）成分は、アルカリ可溶性樹脂である。（Ａ）成分は、脂環式環を有する樹脂（以下、「（Ａ１）成分」という場合がある。）を含む。（Ａ）成分が、（Ａ１）成分を含むことによって、誘電正接を十分に低減することが可能となる。また、いくつかの形態に係る感光性樹脂組成物は、解像性の点においても優れる。

[0019] 本明細書において、アルカリ可溶性樹脂は、アルカリ水溶液（現像液）に対して可溶である樹脂を意味する。なお、アルカリ水溶液とは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）水溶液、金属水酸化物水溶液、有機アミン水溶液等のアルカリ性の溶液である。一般には、濃度が２．３８質量％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液が現像に用いられる。

[0020] アルカリ現像液で可溶であることは、例えば、以下の方法によって確認することができる。

[0021] 樹脂を任意の溶剤に溶解して得られたワニス、シリコンウェハ等の基板上にスピン塗布して形成することによって膜厚５μｍ程度の塗膜とする。これをＴＭＡＨ水溶液、金属水酸化物水溶液、又は有機アミン水溶液のいずれかに２０～２５℃において、浸漬する。この結果、塗膜が均一に溶解し得るとき、その樹脂はアルカリ水溶液（現像液）に対して可溶と見なすことができる。

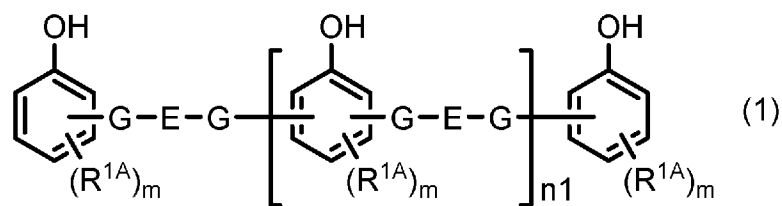
[0022] （Ａ１）成分は、分子内に脂環式環を有する樹脂であれば特に制限されない。（Ａ１）成分を用いることによって、感光性樹脂組成物の誘電正接を充

分に低減することが可能となる。

[0023] (A 1) 成分は、これらの樹脂の主鎖又は側鎖に、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール基、カルボキシル基、又は水酸基が付与されたものであってもよい。これらの中で、(A 1) 成分は、高温接着性、耐熱性、及びフィルム形成性の観点から、フェノール性水酸基を有する樹脂であってよい。

[0024] (A 1) 成分は、例えば、下記一般式 (1) で表されるフェノール性水酸基を有する樹脂であってよい。

[0025] [化1]



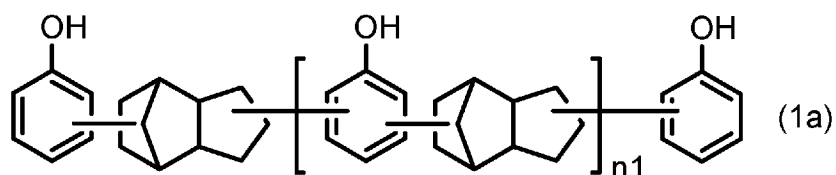
[0026] 一般式 (1) 中、E は脂環式環を示し、G は単結合又はアルキレン基を示し、R^{1A} はそれぞれ独立に水素原子又は 1 価の炭化水素基を示す。n₁ は 1 ～ 10 の整数を示し、m は 1 ～ 3 の整数を示す。

[0027] E の炭素原子数は、4 ～ 14、5 ～ 12、又は 6 ～ 10 であってよい。E は、単環であっても、多環であってもよいが、E は、多環であってよく、ジシクロペンタジエン環であってもよい。G におけるアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基等の炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基などが挙げられる。G は、単結合であってよい。R^{1A} における 1 価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ピリジル基等のヘテロアリール基などが挙げられる。R^{1A} は、水素原子であってよい。

[0028] 一般式 (1) で表されるフェノール性水酸基を有する樹脂は、下記一般式 (1 a) で表されるフェノール性水酸基を有する樹脂であってよい。

[0029]

[化2]



[0030] 一般式（1 a）中、 $n1$ は上記と同義である。

[0031] 一般式（1 a）で表されるフェノール性水酸基を有する樹脂の市販品としては、例えば、「J-DPP-115」、「J-DPP-140」（いずれもJFEケミカル株式会社製）等が挙げられる。

[0032] （A1）成分の重量平均分子量は、100～5000、300～3000、又は500～1500であってよい。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によって測定し、標準ポリスチレン検量線によって換算して得られる値である。

[0033] （A）成分は、（A1）成分以外に、脂環式環を有しないアルカリ可溶性樹脂（以下、「（A2）成分」という場合がある。）を含有していてもよい。（A2）成分としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンイミド樹脂、ポリウレタンアミドイミド樹脂、シロキサンポリイミド樹脂、ポリエステルイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、（メタ）アクリル共重合体、フェノール性水酸基を有する樹脂等であって、脂環式環を有しないものが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、（A2）成分は、これらの樹脂の主鎖又は側鎖に、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール基、カルボキシル基、又は水酸基が付与されたものであってもよい。

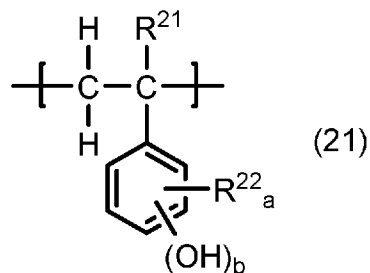
[0034] これらの中で、（A2）成分は、高温接着性、耐熱性、及びフィルム形成性の観点から、フェノール性水酸基を有する樹脂であってよい。

[0035] フェノール性水酸基を有する樹脂としては、例えば、ポリヒドロキシスチレン又はヒドロキシスチレンを単量体単位として含む共重合体等のヒドロキシスチレン系樹脂、フェノール樹脂、ポリ（ヒドロキシアミド）等のポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリ（ヒドロキシフェニレン）エーテル、ポリナフトールなどが挙げられる。（A2）成分は、これらの樹脂の1種のみで構成されていてもよく、また、2種以上を含んで構成されていてもよい。

[0036] これらの中で、（A2）成分は、電気特性（絶縁性）に優れること及び硬化時の体積収縮が小さいことから、（A2-1）ヒドロキシスチレン系樹脂であってもよい。また、低価格であること、コントラストが高いこと、及び硬化時の体積収縮が小さいことから、（A2）成分は、（A2-2）フェノール樹脂であってもよく、ノボラック型フェノール樹脂であってもよい。

[0037] （A2-1）ヒドロキシスチレン系樹脂は、下記一般式（21）で表される構造単位を有する。

[0038] [化3]



[0039] 一般式（21）中、 R^{21} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{22} は炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、又は炭素数1～10のアルコキシ基を示し、 a は0～3の整数を示し、 b は1～3の整数を示す。 a と b の合計は5以下である。

[0040] （A2-1）ヒドロキシスチレン系樹脂は、一般式（21）で表される構造単位を与えるモノマ等を重合させることによって得ることができる。

[0041] 一般式（21）において、 R^{21} で表わされる炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、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、デシル基等が挙げら

れる。これらの基は直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。また、 $R^{2'}$ で表わされる炭素数6～10のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。 $R^{2'}$ で表わされる炭素数1～10のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基、ヘプトキシ基、オクトキシ基、ノノキシ基、デコキシ基等が挙げられる。これらの基は直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。

[0042] 一般式(21)で表される構造単位を与えるモノマとしては、例えば、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノール、m-イソプロペニルフェノール、o-イソプロペニルフェノール等が挙げられる。これらのモノマはそれぞれ1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

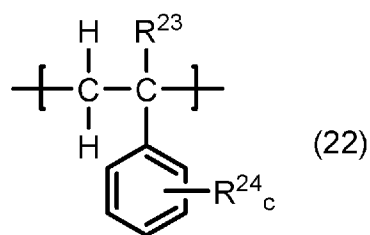
[0043] (A2-1)ヒドロキシスチレン系樹脂は、その製造方法に制限されないが、例えば、一般式(21)で示される構造単位を与えるモノマの水酸基をt-ブチル基、アセチル基等で保護して水酸基が保護されたモノマとし、水酸基が保護されたモノマを重合して重合体を得て、さらに得られた重合体を、公知の方法(酸触媒下で脱保護してヒドロキシスチレン系構造単位に変換すること等)で脱保護することによって得ることができる。

[0044] (A2-1)ヒドロキシスチレン系樹脂は、一般式(21)で表される構造単位を与えるモノマのみからなる重合体又は共重合体であってもよく、一般式(21)で表される構造単位を与えるモノマとそれ以外のモノマとの共重合体であってもよい。(A2-1)ヒドロキシスチレン系樹脂が共重合体である場合、共重合体中の一般式(21)で示される構造単位の割合は、露光部のアルカリ現像液に対する溶解性の観点から、(A2)成分を構成する全成分の総モル量を基準として、10～100モル%、20～97モル%、30～95モル%、又は50～95モル%であってよい。

[0045] (A2-1)ヒドロキシスチレン系樹脂は、未露光部のアルカリ現像液に対する溶解阻害性をより向上する観点から、さらに下記一般式(22)で表

される構造単位を有する樹脂であってもよい。

[0046] [化4]



[0047] 一般式(22)中、 R^{23} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{24} は炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、又は炭素数1～10のアルコキシ基を示し、 c は0～3の整数を示す。

[0048] R^{24} で表わされる炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、又は炭素数1～10のアルコキシ基としては、それぞれ R^{22} と同様のものが例示できる。

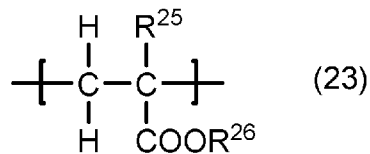
[0049] 一般式(22)で表される構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂は、一般式(22)で表される構造単位を与えるモノマを用いることによって得られる。一般式(22)で表される構造単位を与えるモノマとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 o -メトキシスチレン、 m -メトキシスチレン、 p -メトキシスチレン等の芳香族ビニル化合物などが挙げられる。これらのモノマはそれぞれ1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0050] (A2-1)ヒドロキシスチレン系樹脂が一般式(22)で示される構造単位を有する樹脂である場合、未露光部のアルカリ現像液に対する溶解阻害性及びパターン硬化膜の機械特性の観点から、一般式(22)で示される構造単位の割合は、(A2)成分を構成する全成分の総モル量を基準として、1～90モル%、3～80モル%、5～70モル%、又は5～50モル%であってよい。

[0051] また、(A2-1)ヒドロキシスチレン系樹脂は、弾性率を低くする観点から、さらに下記一般式(23)で表される構造単位を有する樹脂であって

もよい。

[0052] [化5]



[0053] 一般式(23)中、 R^{25} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{26} は炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のヒドロキシアルキル基を示す。

[0054] 一般式(23)で表される構造単位を有する樹脂は、一般式(23)で表される構造単位を与えるモノマを用いることによって得られる。一般式(23)で表される構造単位を与えるモノマとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシペンチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシヘプチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシオクチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシノニル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシデシル等が挙げられる。これらのモノマはそれぞれ1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0055] (A2-1) ヒドロキシスチレン系樹脂が一般式(23)で示される構造単位を有する樹脂である場合、未露光部のアルカリ現像液に対する溶解阻害性及びパターン硬化膜の機械特性の観点から、一般式(23)で示される構造単位の割合は、(A2)成分を構成する全成分の総モル量を基準として、1～90モル%、3～80モル%、5～70モル%、又は5～50モル%であってよい。

[0056] (A2-2) フェノール樹脂は、フェノール又はその誘導体とアルデヒド

類との重縮合生成物である。重縮合は、通常、酸、塩基等の触媒存在下で行われる。酸触媒を用いた場合に得られるフェノール樹脂は、特にノボラック型フェノール樹脂と呼ばれる。ノボラック型フェノール樹脂としては、例えば、フェノール／ホルムアルデヒドノボラック樹脂、クレゾール／ホルムアルデヒドノボラック樹脂、キシレノール／ホルムアルデヒドノボラック樹脂、レゾルシノール／ホルムアルデヒドノボラック樹脂、フェノール－ナフトール／ホルムアルデヒドノボラック樹脂等が挙げられる。

[0057] (A 2-2) フェノール樹脂を構成するフェノール誘導体としては、例えば、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-ブチルフェノール、*m*-ブチルフェノール、*p*-ブチルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール、メトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール等のアルコキシフェノール、ビニルフェノール、アリルフェノール等のアルケニルフェノール、ベンジルフェノール等のアラルキルフェノール、メトキシカルボニルフェノール等のアルコキシカルボニルフェノール、ベンゾイルオキシフェノール等のアリールカルボニルフェノール、クロロフェノール等のハロゲン化フェノール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール等のポリヒドロキシベンゼン、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール、 α -又は β -ナフトール等のナフトール誘導体、*p*-ヒドロキシフェニル-2-エタノール、*p*-ヒドロキシフェニル-3-プロパノール、*p*-ヒドロキシフェニル-4-ブタノール等のヒドロキシアルキルフェノール、ヒドロキシエチルクレゾール等のヒドロキシアルキルクレゾール、ビスフェノールのモノエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールのモノプロピレンオキサイド付加物等のアルコール性水酸基含有フェノール誘導体、*p*-ヒドロキシフェニル酢酸、*p*-ヒドロキシフェニルプロピオン酸、*p*-ヒドロキシフェニルブ

タン酸、p-ヒドロキシ桂皮酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフェニル安息香酸、ヒドロキシフェノキシ安息香酸、ジフェノール酸等のカルボキシル基含有フェノール誘導体などが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0058] (A2-2) フェノール樹脂を構成するアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、メトキシベンズアルデヒド、ヒドロキシフェニルアセトアルデヒド、メトキシフェニルアセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、クロロアセトアルデヒド、クロロフェニルアセトアルデヒド、グリセルアルデヒド、グリオキシル酸、グリオキシル酸メチル、グリオキシル酸フェニル、グリオキシル酸ヒドロキシフェニル、ホルミル酢酸、ホルミル酢酸メチル、2-ホルミルプロピオン酸、2-ホルミルプロピオン酸メチル等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、パラホルムアルデヒド、トリオキサン等のホルムアルデヒドの前駆体、アセトン、ピルビン酸、レブリン酸、4-アセチルブチル酸、アセトンジカルボン酸、3, 3'-4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸等のケトン類を反応に用いてもよい。

[0059] (A2) 成分が(A2-1) ヒドロキスチレン系樹脂又は(A2-2) フェノール樹脂を含有する場合、(A2-1) 成分及び(A2-2) 成分のそれぞれの重量平均分子量は、アルカリ水溶液に対する溶解性、感光特性及びパターン硬化膜の機械特性のバランスを考慮すると、重量平均分子量で1000~500000、2000~200000、又は2000~100000であってよい。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法によって測定し、標準ポリスチレン検量線によって換算して得られる値である。

[0060] (A) 成分((A1) 成分と(A2) 成分との総量) に対する(A1) 成分の質量比((A1) 成分の質量/(A) 成分の質量) は、0.05~0.95であってよい。当該質量比は、0.10以上、0.15以上、又は0.

20以上であってもよく、0.90以下、0.85以下、又は0.80以下であってもよい。

[0061] (A)成分((A1)成分と(A2)成分との総量)の含有量は、(A)成分、(B)成分、(C)成分、及び(D)成分の総量を基準として、5～95質量%であってよい。(A)成分の含有量は、10質量%以上、15質量%以上、又は20質量%以上であってもよく、90質量%以下、85質量%以下、又は80質量%以下であってもよい。

[0062] <(B)成分：光によって酸を生成する化合物>

(B)成分である光によって(光を受けることによって)酸を生成する化合物は、感光性樹脂組成物において感光剤として機能する。(B)成分は、光照射を受けて酸を生成させ、光照射を受けた部分のアルカリ水溶液への可溶性をより増大させる機能を有する。(B)成分としては、一般に光酸発生剤と称される化合物を用いることができる。(B)成分の具体例としては、 α -キノンジアジド化合物、アリールジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩等が挙げられる。(B)成分は、これらの化合物の1種のみからなるものであってもよく、2種以上を含んで構成されるものであってもよい。これらの中で、感度が高いことから、(B)成分は、 α -キノンジアジド化合物であってよい。

[0063] α -キノンジアジド化合物としては、例えば、 α -キノンジアジドスルホニルクロリドと、ヒドロキシ化合物又はアミノ化合物等とを脱塩酸剤の存在下で縮合反応させることによって得られるもの等が挙げられる。

[0064] α -キノンジアジド化合物は、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル}フェニル]エタンと1-ナフトキノーン-2-ジアジド-5-スルホニルクロリドとの縮合物、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、又はトリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンと1-ナフトキノーン-2-ジアジド-5-スルホニルクロリドとの縮合物であってよい。

[0065] (B)成分の含有量は、露光部と未露光部との溶解速度差がより大きくな

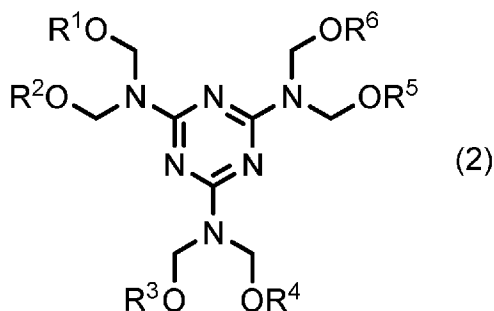
り、感度がより良好となる観点から、（Ａ）成分１００質量部に対して、５～２５質量部、６～２０質量部、又は７～１８質量部であってよい。

[0066] ＜（Ｃ）成分：熱架橋剤＞

（Ｃ）成分は、例えば、２以上のアルコキシメチル基を有する化合物（以下、「（Ｃ１）成分」という場合がある。）と、２以上のエポキシ基を有する化合物（以下、「（Ｃ２）成分」という場合がある。）と、からなる熱架橋剤であってよい。

[0067] （Ｃ１）成分は、パターン形成後の樹脂膜を加熱して硬化する際に、（Ａ）成分と反応して橋架け構造（架橋構造）を形成し得るアルコキシメチル基を有する化合物である。（Ｃ１）成分は、２以上のアルコキシメチル基を有する化合物であれば特に制限されないが、例えば、下記一般式（２）で表される化合物又は下記一般式（３）で表される化合物であってよい。

[0068] [化6]

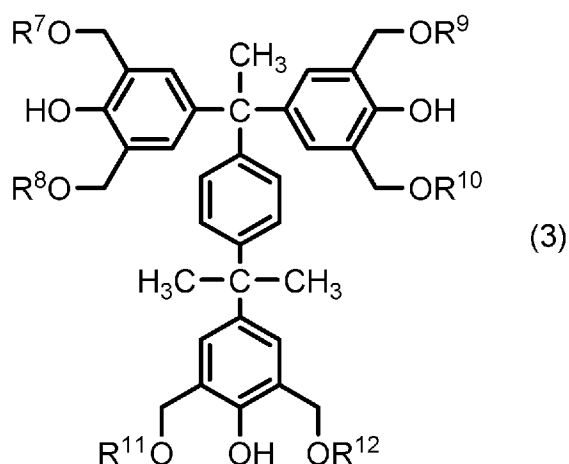


[0069] 一般式（２）中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に炭素数１～１０のアルキル基を示す。

[0070] $R^1 \sim R^6$ で表される炭素数１～１０のアルキル基は、 R^{22} と同様のものが例示できる。アルキル基の炭素数は、１～５、１～３、１若しくは２、又は１であってよい。

[0071]

[化7]



[0072] 一般式(3)中、 $R^7 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基を示す。

[0073] $R^7 \sim R^{12}$ で表される炭素数1～10のアルキル基は、 R^{22} と同様のものが例示できる。アルキル基の炭素数は、1～5、1～3、1若しくは2、又は1であってよい。

[0074] (C2)成分は、2以上のエポキシ基を有し、上述の(C1)成分とともに、パターン形成後の樹脂膜を加熱して硬化する際に、(A)成分と反応して橋架け構造(架橋構造)を形成し得るエポキシ基を有する化合物である。

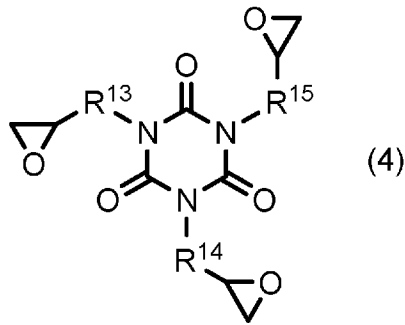
[0075] (C2)成分は、2以上のエポキシ基を有する化合物であれば特に制限されない。(C2)成分としては、例えば、脂肪族エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、複素環式エポキシ化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物、ノボラック型エポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物、ハロゲン化エポキシ化合物等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0076] これらの中でも、(C2)成分は、薬液耐性により優れる観点から、芳香環又は複素環を有するエポキシ化合物であってよい。(C2)成分は、複素環を有するエポキシ化合物であってもよく、含窒素複素環を有するエポキシ化合物であってもよい。

[0077] (C2)成分は、薬液耐性により優れる観点から、下記一般式(4)で表

される化合物であってよい。

[0078] [化8]



[0079] 一般式(4)中、 $R^{13} \sim R^{15}$ は、それぞれ独立に炭素数1～10のアルキレン基を示す。

[0080] 一般式(4)において、 $R^{13} \sim R^{15}$ で表わされる炭素数1～10のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基等が挙げられる。これらの基は直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。アルキレン基の炭素数は、1～8又は1～6であってよい。

[0081] (C1)成分に対する(C2)成分のモル比((C2)成分のモル数/(C1)成分のモル数)は、薬液耐性及び破断強度により優れる観点から、1.0以下、0.9以下、又は0.8以下であってよい。当該モル比の下限は、特に制限されないが、0.1以上、0.2以上、又は0.3以上であってよい。

[0082] (C)成分((C1)成分と(C2)成分との総量)の含有量は、残留応力及び薬液耐性により優れる観点から、(A)成分100質量部に対して、2～35質量部、4～30質量部、又は5～25質量部であってよい。

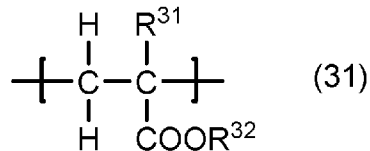
[0083] <(D)成分：エラストマ>

エラストマとしては、例えば、スチレン系エラストマ、オレフィン系エラストマ、ウレタン系エラストマ、ポリエステル系エラストマ、ポリアミド系エラストマ、アクリル系エラストマ、シリコーン系エラストマ等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。これ

らの中でも、(D)成分は、得られるパターン硬化膜の破断強度、破断伸び及び熱膨張性に優れることから、アクリル系エラストマを含んでいてよい。

[0084] アクリル系エラストマは、下記一般式(31)で表される構造単位を有してよい。

[0085] [化9]

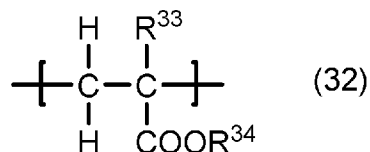


[0086] 一般式(31)中、 R^{31} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{32} は炭素数2～20のヒドロキシアルキル基を示す。

[0087] R^{32} で表わされる炭素数2～20のヒドロキシアルキル基としては、例えば、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ヒドロキシペンチル基、ヒドロキシヘキシル基、ヒドロキシヘプチル基、ヒドロキシオクチル基、ヒドロキシノニル基、ヒドロキシデシル基、ヒドロキシウンデシル基、ヒドロキシドデシル基（ヒドロキシラウリル基という場合もある。）、ヒドロキシトリデシル基、ヒドロキシテトラデシル基、ヒドロキシペンタデシル基、ヒドロキシヘキサデシル基、ヒドロキシヘプタデシル基、ヒドロキシオクタデシル基、ヒドロキシノナデシル基、ヒドロキシエイコシル基等が挙げられる。

[0088] アクリル系エラストマは、さらに下記一般式(32)で表される構造単位、下記一般式(33)で表される構造単位、又は下記一般式(34)で表される構造単位を有していてもよい。

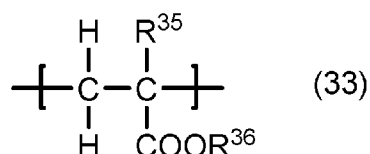
[0089] [化10]



[0090] 一般式(32)中、 R^{33} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{34} は1級、2級、又は3級アミノ基を有する1価の有機基を示す。

[0091] R^{34} で表わされる1級、2級、又は3級アミノ基を有する1価の有機基としては、例えば、アミノエチル基、N-メチルアミノエチル基、N,N-ジメチルアミノエチル基、N-エチルアミノエチル基、N,N-ジエチルアミノエチル基、アミノプロピル基、N-メチルアミノプロピル基、N,N-ジメチルアミノプロピル基、N-エチルアミノプロピル基、N,N-ジエチルアミノプロピル基、ピペリジン-4-イル基、1-メチルピペリジン-4-イル基、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル基、1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン-4-イル基、(ピペリジン-4-イル)メチル基、2-(ピペリジン-4-イル)エチル基等が挙げられる。

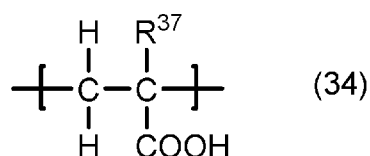
[0092] [化11]



[0093] 一般式(33)中、 R^{35} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{36} は炭素数4～20のアルキル基を示す。

[0094] R^{36} で表わされる炭素数4～20のアルキル基としては、例えば、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、ウンデシル基、ドデシル基(ラウリル基という場合もある。)、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等が挙げられる。これらの基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

[0095] [化12]



[0096] 一般式(34)中、 R^{37} は水素原子又はメチル基を示す。

[0097] アクリル系エラストマは、例えば、上記一般式(31)で表される構造単位を与えるモノマと、必要に応じて添加される一般式(32)、(33)、

又は（３４）で表される構造単位を与えるモノマとを配合し、乳酸エチル、トルエン、イソプロパノール等の溶媒中で攪拌し、必要に応じて加熱することによって得ることができる。

[0098] アクリル系エラストマの重量平均分子量は、２０００～１０００００、３０００～６００００、５０００～５００００、又は１００００～４００００であってよい。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によって測定し、標準ポリスチレン検量線によって換算して得られる値である。

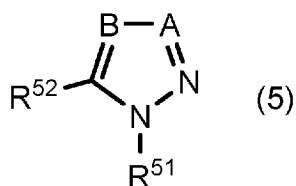
[0099] （Ｄ）成分の含有量は、破断強度及び破断伸びにより優れる観点から、（Ａ）成分１００質量部に対して、１～３５質量部、３～３０質量部、又は５～２５質量部であってよい。

[0100] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、上記（Ａ）～（Ｄ）成分以外に、その他の成分として、接着助剤（以下、「（Ｅ）成分」という場合がある。）、溶解促進剤（以下、「（Ｆ）成分」という場合がある。）、溶剤、加熱によって酸を生成する化合物、溶解阻害剤、界面活性剤、レベリング剤等の成分を含有していてもよい。

[0101] ＜（Ｅ）成分：接着助剤＞

感光性樹脂組成物に（Ｅ）成分を用いることによって、基板への密着性をより向上させることが可能となる。（Ｅ）成分は、下記一般式（５）で表される含窒素芳香族化合物又は下記一般式（６）で表されるシラン化合物を含んでいてよい。

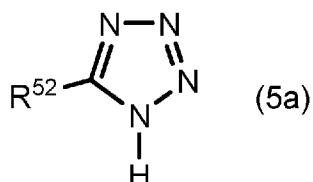
[0102] [化13]



[0103] 一般式（５）中、 R^{51} は水素原子又は炭化水素基を示し、 R^{52} は水素原子、アミノ基、又はフェニル基を示す。Ａ及びＢはそれぞれ独立に窒素原子、又は、炭素原子及びこれに結合した水素原子（すなわち、 $\text{C}-\text{H}$ ）を示す。

[0104] 一般式（５）で表される含窒素芳香族化合物は、一般式（５ a）で表される含窒素芳香族化合物であってよい。

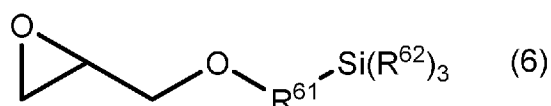
[0105] [化14]



[0106] 一般式（５ a）中、 R^{52} は上記と同義である。

[0107] 一般式（５ a）で表される含窒素芳香族化合物としては、例えば、１Ｈ－テトラゾール、５－アミノテトラゾール、５－フェニルテトラゾール、５－メチルテトラゾール等が挙げられる。これらの中でも、一般式（５ a）で表される含窒素芳香族化合物は、より良好な基板への密着性が得られる観点から、１Ｈ－テトラゾール又は５－アミノテトラゾールであってよい。

[0108] [化15]



[0109] 一般式（６）中、 R^{61} はアルキレン基を示し、 R^{62} はアルコキシ基又はアルコシアルキル基を示す。複数ある R^{62} は同一であっても異なってもよい。

[0110] R^{62} は、安価で入手し易いこと及び基板への接着性に優れることから、 R^{62} は、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基であってよい。

[0111] 一般式（６）で表されるシラン化合物は、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン又は３－グリシドキシプロピルトリエトキシシランであってよい。

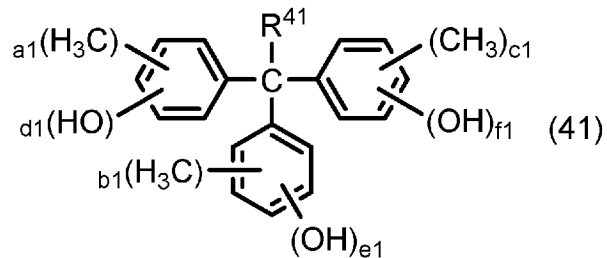
[0112] <（F）成分：溶解促進剤>

感光性樹脂組成物に（F）成分を用いることによって、アルカリ水溶液で現像する際の露光部の溶解速度を増加させ、感度及び解像性を向上させることができる。（F）成分としては従来公知のものを用いることができる。その具体例としては、カルボキシル基、スルホン酸、スルホンアミド基等を有

する化合物などが挙げられる。

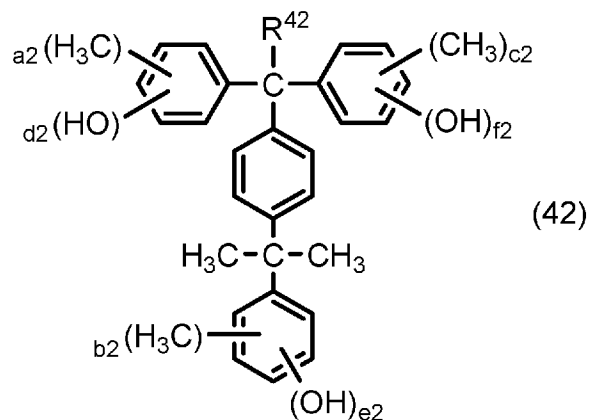
[0113] (F) 成分は、下記一般式 (4 1) ~ (4 3) で表されるフェノール性低分子化合物のいずれかであってよい。

[0114] [化16]



[0115] 一般式 (4 1) 中、 R^{41} は水素原子又はメチル基を示す。 $a1 \sim f1$ は 0 ~ 3 の整数を示し、 $d1 \sim f1$ の合計は 1 以上であり、 $a1$ と $d1$ の合計は 5 以下であり、 $b1$ と $e1$ の合計は 5 以下であり、 $c1$ と $f1$ の合計は 5 以下である。

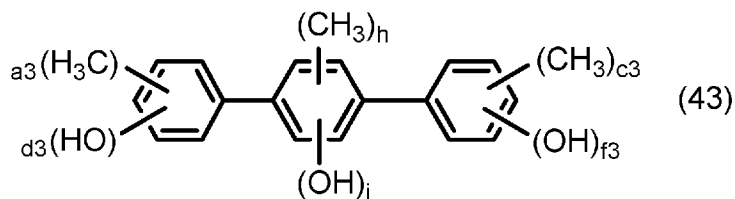
[0116] [化17]



[0117] 一般式 (4 2) 中、 R^{42} は水素原子又はメチル基を示す。 $a2 \sim c2$ は 0 ~ 3 の整数を示し、 $d2 \sim f2$ は 1 ~ 3 の整数を示し、 $a2$ と $d2$ の合計は 5 以下であり、 $b2$ と $e2$ の合計は 5 以下であり、 $c2$ と $f2$ の合計は 5 以下である。

[0118]

[化18]



[0119] 一般式(43)中、 a_3 、 c_3 、 h 、及び i は0～3の整数を示し、 d_3 及び f_3 は1～3の整数を示し、 a_3 と d_3 の合計は5以下であり、 c_3 と f_3 の合計は5以下であり、 h と i の合計は4以下である。

[0120] <溶剤>

感光性樹脂組成物に溶剤を用いることによって、基板上への塗布を容易にし、均一な厚さの塗膜を形成することができる。溶剤としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸ベンジル、 n -ブチルアセテート、エトキシエチルプロピオナート、3-メチルメトキシプロピオネート、1-メトキシ-2-プロパノール、 N -メチル-2-ピロリドン、 N ， N -ジメチルホルムアミド、 N ， N -ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリルアミド、テトラメチレンスルホン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、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プロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、溶剤は、溶解性及び塗布膜の均一性の観点から、乳酸エチル又は1-メトキシ-2-プロパノールであってよい。

[0121] <加熱によって酸を生成する化合物>

感光性樹脂組成物に加熱によって酸を生成する化合物を用いることによって、パターン樹脂膜を加熱する際に酸を発生させることが可能となるため、(A)成分と(C)成分との反応、すなわち熱架橋反応が促進され、パターン硬化膜の耐熱性が向上する。また、加熱によって酸を生成する化合物は光

照射によっても酸を発生するため、露光部のアルカリ水溶液への溶解性が増大する。よって、未露光部と露光部とのアルカリ水溶液に対する溶解性の差がさらに大きくなり解像度がより向上する。

[0122] このような加熱によって酸を生成する化合物は、例えば、50～250℃まで加熱することによって酸を生成するもの等が挙げられる。加熱によって酸を生成する化合物の具体例としては、オニウム塩等の強酸と塩基とから形成される塩、イミドスルホナートなどが挙げられる。

[0123] <溶解阻害剤>

溶解阻害剤は、(A)成分のアルカリ水溶液に対する溶解を阻害する化合物であり、残膜厚、現像時間、及びコントラストを制御するために用いられる。溶解阻害剤としては、例えば、ジフェニルヨードニウムニトラート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムニトラート、ジフェニルヨードニウムブロミド、ジフェニルヨードニウムクロリド、ジフェニルヨードニウムヨージド等が挙げられる。

[0124] <界面活性剤又はレベリング剤>

感光性樹脂組成物に界面活性剤又はレベリング剤を用いることによって、塗布性をより向上することができる。具体的には、例えば、感光性樹脂組成物が界面活性剤又はレベリング剤を含有することによって、ストリエーション（膜厚のムラ）をより十分に防ぐことができ、現像性をより向上させることができる。界面活性剤又はレベリング剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル等が挙げられる。

[0125] 溶剤の含有量は、(A)成分、(B)成分、(C)成分、及び(D)成分の総量を100質量部として、10～90質量部であってよい。

[0126] 溶剤以外のその他の成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して、0.01～20質量部であってよい。

[0127] 本実施形態の感光性樹脂組成物によれば、誘電正接を十分に低減すること

が可能となる。本実施形態の感光性樹脂組成物は、ポジ型感光性樹脂組成物として好適に用いることができる。

[0128] [パターン硬化膜及びその製造方法]

一実施形態のパターン硬化膜は、パターンを有し、パターンが上述の感光性樹脂組成物からなる樹脂膜の硬化物を含む。パターン硬化膜は、上述の感光性樹脂組成物を加熱することによって得られる。以下、パターン硬化膜の製造方法について説明する。

[0129] 本実施形態のパターン硬化膜の製造方法は、上述の感光性樹脂組成物を基板の一部又は全部に塗布及び乾燥し樹脂膜を形成する工程（塗布・乾燥（成膜）工程）と、樹脂膜の一部又は全部を露光する工程（露光工程）と、露光後の樹脂膜をアルカリ水溶液によって現像してパターン樹脂膜を形成する工程（現像工程）と、パターン樹脂膜を加熱する工程（加熱処理工程）とを備える。以下、各工程について説明する。

[0130] <塗布・乾燥（成膜）工程>

まず、本実施形態の感光性樹脂組成物を基板上に塗布し乾燥して樹脂膜を形成する。この工程では、ガラス基板、半導体、金属酸化物絶縁体（例えば、 TiO_2 、 SiO_2 等）、窒化ケイ素等の基板上に、本実施形態の感光性樹脂組成物を、スピナー等を用いて回転塗布し、塗膜を形成する。塗膜の厚さは特に制限されないが、 $0.1 \sim 40 \mu\text{m}$ であってよい。この塗膜が形成された基板をホットプレート、オーブン等を用いて乾燥する。乾燥温度及び乾燥時間は特に制限されないが、 $80 \sim 140^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 7$ 分間であってよい。これによって、支持基板上に樹脂膜が形成される。樹脂膜の厚さは特に制限されないが、 $0.1 \sim 40 \mu\text{m}$ であってよい。

[0131] <露光工程>

次に、露光工程では、基板上に形成した樹脂膜に、マスクを介して紫外線、可視光線、放射線等の活性光線を照射する。本実施形態の感光性樹脂組成物において、（A）成分はi線に対する透明性が高いので、i線の照射を好適に用いることができる。なお、露光後、必要に応じて、溶解速度を向上さ

せる観点から露光後加熱（PEB）を行うこともできる。露光後加熱を行なう場合の温度は70℃～140℃、露光後加熱の時間は1～5分間であってよい。

[0132] ＜現像工程＞

現像工程では、露光工程後の樹脂膜の露光部を現像液で除去することによって、樹脂膜がパターン化され、パターン樹脂膜が得られる。現像液としては、例えば、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）等のアルカリ水溶液が好適に用いられる。これらの水溶液の塩基濃度は、0.1～10質量%であってよい。さらに、上記現像液にアルコール類又は界面活性剤を添加して使用することもできる。これらはそれぞれ、現像液100質量部に対して、0.01～10質量部又は0.1～5質量部の範囲で配合してよい。現像液を用いて現像を行なう場合は、例えば、シャワー現像、スプレー現像、浸漬現像、パドル現像等の方法によって、現像液を樹脂膜上に配し、18～40℃の条件下、30～360秒間放置する。放置後、水洗しスピン乾燥を行うことによってパターン樹脂膜を洗浄する。

[0133] ＜加熱処理工程＞

次いで、加熱処理工程では、パターン樹脂膜を加熱処理することによって、パターン硬化膜を形成することができる。加熱処理工程における加熱温度は、半導体装置に対する熱によるダメージを十分に防止する点から、250℃以下又は230℃以下であってよい。

[0134] 加熱処理は、例えば、石英チューブ炉、ホットプレート、ラピッドサーマルアニール、縦型拡散炉、赤外線硬化炉、電子線硬化炉、マイクロ波硬化炉等のオーブンを用いて行うことができる。また、大気中又は窒素等の不活性雰囲気中いずれを選択することもできるが、窒素下で行う方がパターンの酸化を防ぐことができるので望ましい。上述の加熱温度の範囲は従来の加熱温度よりも低いため、支持基板及び半導体装置へのダメージを小さく抑えるこ

とができる。従って、本実施形態のパターン硬化膜の製造方法を用いることによって、電子デバイスを歩留まり良く製造することができる。また、プロセスの省エネルギー化につながる。さらに、本実施形態の感光性樹脂組成物によれば、感光性ポリイミド等に見られる加熱処理工程における体積収縮（硬化収縮）が小さいため、寸法精度の低下を防ぐことができる。

[0135] 加熱処理工程における加熱処理時間は、感光性樹脂組成物が硬化するのに十分な時間であればよいが、作業効率との兼ね合いから、5時間以下であってよい。

[0136] また、加熱処理は、上述のオーブンの他、マイクロ波硬化装置又は周波数可変マイクロ波硬化装置を用いて行うこともできる。これらの装置を用いることによって、基板及び半導体装置の温度を所望の温度（例えば、200℃以下）に保ちつつ、樹脂膜のみを効果的に加熱することが可能である（J. Photopolym. Sci. Technol., 18, 327-332（2005）参照）。

[0137] 上述の本実施形態のパターン硬化膜の製造方法によれば、十分に高い感度及び解像度で、密着性及び熱衝撃性にも優れるパターン硬化膜が得られる。

[0138] [層間絶縁層、表面保護層]

本実施形態のパターン硬化膜は、半導体素子の層間絶縁層又は表面保護層として用いることができる。

[0139] [半導体素子]

一実施形態の半導体素子は、本実施形態の層間絶縁層又は表面保護層を備える。本実施形態の半導体素子は、特に制限されないが、多層配線構造、再配線構造等を有する、メモリ、パッケージ等のことを意味する。

[0140] ここで、半導体素子の製造工程の一例を図面に基づいて説明する。図1～5は、多層配線構造を有する半導体素子の製造工程の一実施形態を示す概略図（概略斜視図及び概略端面図）である。図1～5中、（a）は概略斜視図であり、（b）は、それぞれ（a）における**1b-1b**～**Vb-Vb**端面を示す概略端面図である。

- [0141] まず、図1に示す構造体100を準備する。構造体100は、回路素子を有するSi基板等の半導体基板1と、回路素子が露出する所定のパターンを有し、半導体基板1を被覆するシリコン酸化膜等の保護膜2と、露出した回路素子上に形成された第1導体層3と、保護膜2及び第1導体層3上にスピコート法等によって成膜されたポリイミド樹脂等からなる層間絶縁層4とを備える。
- [0142] 次に、層間絶縁層4上に窓部6Aを有する感光性樹脂層5を形成することによって、図2に示す構造体200を得る。感光性樹脂層5は、例えば、塩化ゴム系、フェノールノボラック系、ポリヒドロキシスチレン系、ポリアクリル酸エステル系等の感光性樹脂を、スピコート法により塗布することによって形成される。窓部6Aは、公知の写真食刻技術によって所定部分の層間絶縁層4が露出するように形成される。
- [0143] 層間絶縁層4をエッチングして窓部6Bを形成した後に、感光性樹脂層5を除去し、図3に示す構造体300を得る。層間絶縁層4のエッチングには、酸素、四フッ化炭素等のガスを用いるドライエッチング手段を用いることができる。このエッチングによって、窓部6Aに対応する部分の層間絶縁層4が選択的に除去され、第1導体層3が露出するように窓部6Bが設けられた層間絶縁層4が得られる。次いで、窓部6Bから露出した第1導体層3を腐食することなく、感光性樹脂層5のみを腐食するようなエッチング溶液を用いて感光性樹脂層5を除去する。
- [0144] さらに、窓部6Bに対応する部分に第2導体層7を形成し、図4に示す構造体400を得る。第2導体層7の形成には、公知の写真食刻技術を用いることができる。これによって、第2導体層7と第1導体層3との電氣的接続が行われる。
- [0145] 最後に、層間絶縁層4及び第2導体層7上に表面保護層8を形成し、図5に示す半導体素子500を得る。本実施形態では、表面保護層8は次のようにして形成する。まず、上述の感光性樹脂組成物をスピコート法によって層間絶縁層4及び第2導体層7上に塗布し、乾燥して樹脂膜を形成する。次

に、所定部分に窓部 6 C に対応するパターンを描いたマスクを介して光照射した後、露光後の樹脂膜をアルカリ水溶液にて現像してパターン樹脂膜を形成する。その後、パターン樹脂膜を加熱によって硬化させることで、表面保護層 8 として用いられるパターン硬化膜が形成される。この表面保護層 8 は、第 1 導体層 3 及び第 2 導体層 7 を外部からの応力、 α 線等から保護するものであり、本実施形態の表面保護層 8 を用いた半導体素子 5 0 0 は信頼性に優れる。

[0146] なお、上述の実施形態では 2 層の配線構造を有する半導体素子の製造方法を示したが、3 層以上の多層配線構造を形成する場合は、上述の工程を繰り返して行い、各層を形成することができる。すなわち、層間絶縁層 4 を形成する各工程、及び表面保護層 8 を形成する各工程を繰り返すことによって、多層のパターンを形成することが可能である。また、上記例において、表面保護層 8 のみでなく、層間絶縁層 4 も本実施形態の感光性樹脂組成物を用いて形成することが可能である。

[0147] 本実施形態の電子デバイスは、上述の感光性樹脂組成物を用いて形成される表面保護層、カバーコート層又は層間絶縁層を有するものに限られず、様々な構造をとることができる。

[0148] 図 6 及び 7 は、半導体素子の一実施形態を示す概略断面図である。より具体的には、再配線構造を有する半導体素子の一実施形態を示す概略断面図である。本実施形態の感光性樹脂組成物は、応力緩和性、接着性等にも優れるため、近年開発された図 6 及び 7 で示す再配線構造を有する半導体素子において使用することができる。

[0149] 図 6 に示す半導体素子 6 0 0 は、シリコン基板 2 3 と、シリコン基板 2 3 の一方向側に設けられた層間絶縁層 1 1 と、層間絶縁層 1 1 上に形成された、パッド部 1 5 を含むパターンを有する A 1 配線層 1 2 と、パッド部 1 5 上に開口を形成しながら層間絶縁層 1 1 及び A 1 配線層 1 2 上に順次積層された絶縁層 1 3（例えば、P-S i N 層等）及び表面保護層 1 4 と、表面保護層 1 4 上で開口近傍に配された島状のコア 1 8 と、絶縁層 1 3 及び表面保護

層 1 4 の開口内でパッド部 1 5 と接するとともにコア 1 8 の表面保護層 1 4 とは反対側の面に接するように表面保護層 1 4 上に延在する再配線層 1 6 とを備える。さらに、半導体素子 6 0 0 は、表面保護層 1 4、コア 1 8、及び再配線層 1 6 を覆って形成され、コア 1 8 上の再配線層 1 6 の部分に開口が形成されているカバーコート層 1 9 と、カバーコート層 1 9 の開口においてバリアメタル 2 0 を間に挟んで再配線層 1 6 と接続された導電性ボール 1 7 と、導電性ボールを保持するカラー 2 1 と、導電性ボール 1 7 周囲のカバーコート層 1 9 上に設けられたアンダーフィル 2 2 とを備える。導電性ボール 1 7 は外部接続端子として用いられ、はんだ、金等から形成される。アンダーフィル 2 2 は、半導体素子 6 0 0 を実装する際に応力を緩和するために設けられている。

[0150] 図 7 の半導体素子 7 0 0 においては、シリコン基板 2 3 上に A 1 配線層（図示せず）及び A 1 配線層のパッド部 1 5 が形成されており、その上部には絶縁層 1 3 が形成され、さらに素子の表面保護層 1 4 が形成されている。パッド部 1 5 上には、再配線層 1 6 が形成され、この再配線層 1 6 は、導電性ボール 1 7 との接続部 2 4 の上部まで伸びている。さらに、表面保護層 1 4 の上には、カバーコート層 1 9 が形成されている。再配線層 1 6 は、バリアメタル 2 0 を介して導電性ボール 1 7 に接続されている。

[0151] 図 6 及び 7 の半導体素子において、感光性樹脂組成物は、層間絶縁層 1 1 及び表面保護層 1 4 ばかりではなく、カバーコート層 1 9、コア 1 8、カラー 2 1、アンダーフィル 2 2 等を形成するための材料として使用することができる。本実施形態の感光性樹脂組成物を用いたパターン硬化膜は、A 1 配線層 1 2、再配線層 1 6 等のメタル層、封止剤などとの接着性に優れ、応力緩和効果も高いため、このパターン硬化膜を層間絶縁層 1 1、表面保護層 1 4、カバーコート層 1 9、コア 1 8、はんだ等のカラー 2 1、フリップチップ等で用いられるアンダーフィル 2 2 等に用いた半導体素子は、極めて信頼性に優れるものとなる。

[0152] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、図 6 及び 7 における再配線層 1 6 を有

する半導体素子の層間絶縁層 1 1、表面保護層 1 4、又はカバーコート層 1 9 に用いることが好適である。

[0153] 層間絶縁層 1 1、表面保護層 1 4 及び上記カバーコート層 1 9 の膜厚は、 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ 又は $5 \sim 15 \mu\text{m}$ であってよい。

[0154] [電子デバイス]

一実施形態の電子デバイスは、本実施形態の半導体素子を有する。電子デバイスとは、上述の半導体素子を含むものであり、例えば、携帯電話、スマートフォン、タブレット型端末、パソコン、ハードディスクサスペンション等が挙げられる。

実施例

[0155] 以下に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0156] 実施例で用いた材料を以下に示す。

[0157] < (A) 成分：アルカリ可溶性樹脂 >

(A 1) 成分：脂環式環を有する樹脂

A 1-1：ジシクロペンタジエン環を有するフェノール樹脂（重量平均分子量：1100～1400、JFEケミカル株式会社製、商品名「J-DPP-140」）

A 1-2：ジシクロペンタジエン環を有するフェノール樹脂（重量平均分子量：700～900、JFEケミカル株式会社製、商品名「J-DPP-115」）

(A 2) 成分：脂環式環を有しない樹脂

A 2-1：4-ヒドロキシスチレン／スチレン（70／30（モル比））の共重合体（重量平均分子量：10000、丸善石油化学株式会社製、商品名「マルカリンカーCST」）

[0158] なお、重量平均分子量は、それぞれゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法を用いて、標準ポリスチレン換算によって求めた。

[0159] 具体的には、以下の装置及び条件にて重量平均分子量を測定した。

測定装置：

検出器：株式会社日立製作所製 L 4 0 0 0 U V

ポンプ：株式会社日立製作所製 L 6 0 0 0

カラム：G e l p a c k G L - S 3 0 0 M D T - 5 × 2 本

測定条件：

溶離液：T H F

L i B r (0 . 0 3 m o l / l) 、 H ₃ P O ₄ (0 . 0 6 m o l / l)

流速：1 . 0 m l / 分、検出器：U V 2 7 0 n m

試料 0 . 5 m g に対して溶媒 [T H F / D M F = 1 / 1 (容積比)] 1 m l の溶液を用いて測定した。

[0160] < (B) 成分：光によって酸を生成する化合物 >

B - 1 : o - キノンジアジド化合物 (ダイソーケミックス株式会社製、商品名「 P A - 2 8 」)

B - 2 : o - キノンジアジド化合物 (ダイソーケミックス株式会社製、商品名「 4 C - P A - 2 8 0 」)

[0161] なお、B 1 及び B 2 は、いずれも 4 , 4' - (1 - { 4 - [1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル] フェニル } エチリデン) ビスフェノールと 1 , 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホニルクロライドとの縮合物であるが、主な吸収波長が異なるものである (脱離骨格が異なるものである) 。

[0162] < (C) 成分：熱架橋剤 >

(C 1) 成分：2 以上のアルコキシメチル基を有する化合物

C 1 - 1 : ヘキサキス (メトキシメチル) メラミン (一般式 (2) の R¹ ~ R⁶ が全てメチル基である化合物、日本サイテックインダストリーズ株式会社製、商品名「 C y m e l - 3 0 0 」)

(C 2) 成分：2 以上のエポキシ基を有する化合物

C 2 - 1 : 1 , 3 , 5 - トリス (4 , 5 - エポキシペンチル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 - トリオン (一般式 (3) の R¹³ ~ R¹⁵ が全て n

ープロピレン基である化合物、日産化学工業株式会社製、商品名「TEPIC-VL」)

[0163] <(D) 成分：エラストマ>

D1：攪拌機、窒素導入管、及び温度計を備えた100mlの三口フラスコに、乳酸エチル55gを秤取し、別途に秤取した重合性単量体（アクリル酸n-ブチル（BA）34.7g、アクリル酸ドデシル（DDA）2.2g、アクリル酸（AA）3.9g、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジーン-4-イルメタクリレート（商品名：LA82、日立化成株式会社製）1.7g、及びアクリル酸ヒドロキシブチル（HBA）2.6g、並びにアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.29gを加えた。室温にて約160rpmの攪拌回転数で攪拌しながら、窒素ガスを400ml/分の流量で30分間流し、溶存酸素を除去した。その後、窒素ガスの流入を止め、フラスコを密閉し、恒温水槽にて約25分で65℃まで昇温した。同温度を10時間保持して重合反応を行い、アクリル系エラストマを得た。この際の重合率は99%であった。また、アクリル系エラストマの重量平均分子量は、約22000であった。なお、アクリル系エラストマにおける重合性単量体のモル比は以下のとおりである。

BA/DDA/AA/LA82/HBA=75.5/2.5/15/2/5
(mol%)

[0164] <(E) 成分：接着助剤>

E-1：5-アミノテトラゾール（東洋紡績株式会社製、商品名「HAT」）

E-2：3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製、商品名「KBM-403」）

[0165] <(F) 成分：溶解促進剤>

F-1：4, 4'-(1-(4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)-フェニル)-エチリデン)-ビスフェノール（本州化学工業株式会社製、商品名「TrisP-PA-MF」）

[0166] (実施例 1 ～ 4 及び比較例 1)

表 1 に示す配合量 (質量部) の (A) ～ (F) 成分に、さらに乳酸エチル 160 質量部及び 1-メトキシ-2-プロパノール 5 質量部を配合した。得られた混合液を 3 μ m 孔のテフロン (登録商標) フィルターを用いて加圧ろ過して、実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 の感光性樹脂組成物を調製した。

[0167] <感光性樹脂組成物の評価>

(成膜性及び現像性の評価)

実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 の感光性樹脂組成物を 6 インチシリコン基板上にスピコートして、120℃で3分間加熱したところ、膜厚約 12 ～ 14 μ m の樹脂膜が形成可能であることを確認した。その後、作製した樹脂膜を i 線ステッパー (キャノン株式会社製、商品名「FPA-3000i」) を用いて、マスクを介して i 線 (365 nm) での縮小投影露光を行った。露光後、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) の 2.38 質量%水溶液を用いて現像を行い、残膜厚が初期膜厚の 80 ～ 95 % 程度となるように現像を行った。その後、現像後の樹脂膜を水でリンスしたところ、実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 の感光性樹脂組成物のいずれを用いた場合であっても、正方形のホールパターンが形成されていることを確認した。

[0168] (解像性の評価)

上記成膜性及び現像性の評価において、実施例 1、4 及び比較例 1 の感光性樹脂組成物を用いて形成した正方形のホールパターンの一辺の長さを測定し、これを現像後の樹脂膜のホールパターンの大きさ (X1) とした。その後、現像後の樹脂膜を以下の (i) の方法で加熱処理して硬化させ、正方形のホールパターンの一辺の長さを測定し、これを硬化後の樹脂膜のホールパターンの大きさ (X2) とした。現像後の樹脂膜のホールパターンの大きさ (X1) に対する硬化後の樹脂膜のホールパターンの大きさ (X2) の割合 ((X2) / (X1)) を求め、これを樹脂膜の硬化前後の変化率とした。変化率の数値が 1 に近いほど、ホールパターンの大きさの変化が小さいことを意味する。

(i) 縦型拡散炉（光洋サーモシステム株式会社製、商品名「 μ -TF」）を用い、窒素中、温度 230℃（昇温時間 1.5 時間）で 2 時間、樹脂膜を加熱処理した。

[0169] （誘電正接の測定）

実施例 1～4 及び比較例 1 の感光性樹脂組成物を 6 インチシリコン基板上にスピンコートして、120℃で 3 分間加熱し、膜厚約 12～14 μ m の樹脂膜を作製した。その後、樹脂膜を以下の (i) の方法で加熱処理して硬化させ、膜厚約 10 μ m の硬化膜を得た。

(i) 縦型拡散炉（光洋サーモシステム株式会社製、商品名「 μ -TF」）を用い、窒素中、温度 230℃（昇温時間 1.5 時間）で 2 時間、樹脂膜を加熱処理した。

[0170] 得られた硬化膜について、SPDR 誘電体共振器（キーサイト・テクノロジー合同会社製）を用いて、誘電正接を周波数 3 GHz で測定した。結果を表 1 に示す。

[0171] [表1]

成分	材料	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
(A)	A1-1	—	16.8	33.5	50.3	—
	A1-2	—	—	—	—	33.5
	A2-1	67.0	50.3	33.5	16.8	33.5
(A1)/[(A1)+(A2)]		0	0.25	0.50	0.75	0.50
(B)	B-1	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	B-1	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
(C)	C1-1	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	C2-1	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
(D)	D-1	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
(E)	E-1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	E-2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(F)	F-1	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
誘電正接(周波数 3GHz)		0.024	0.020	0.019	0.018	0.019
解像度	現像後(X1) (μ m)	2	6	—	—	8
	硬化後(X2) (μ m)	15	6	—	—	10
	(X2)/(X1)	7.5	1.0	—	—	1.3

[0172] 表 1 に示すように、脂環式環を有する樹脂を含む実施例 1～4 の感光性樹脂組成物の硬化物は、脂環式環を有する樹脂を含まない比較例 1 の感光性樹脂組成物の硬化物よりも低い誘電正接を示すことが判明した。また、いくつ

かの形態に係る感光性樹脂組成物は、解像性の点においても優れることが判明した。これらの結果から、本発明の感光性樹脂組成物が、誘電正接を十分に低減可能であることが確認された。

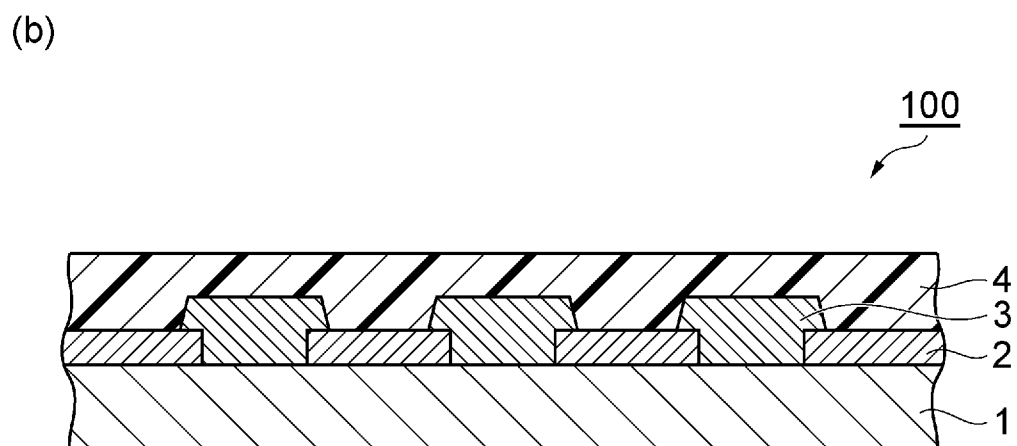
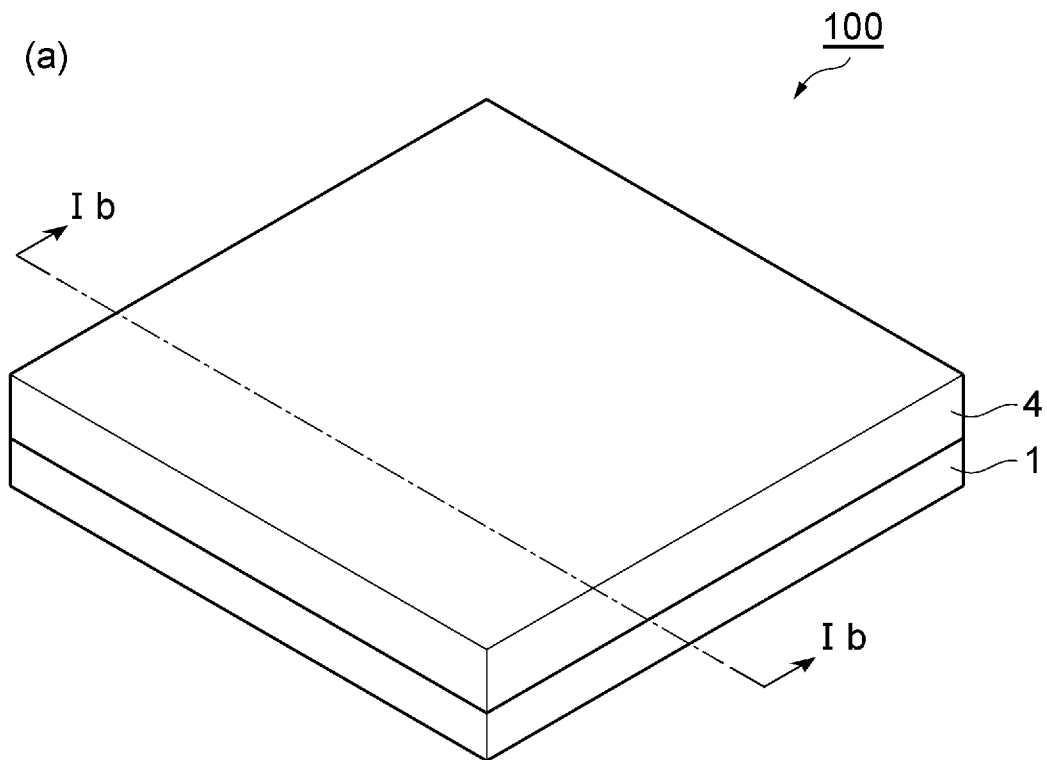
符号の説明

[0173] 1…半導体基板、2…保護膜、3…第1導体層、4…層間絶縁層、5…感光性樹脂層、6A, 6B, 6C…窓部、7…第2導体層、8…表面保護層、11…層間絶縁層、12…A1配線層、13…絶縁層、14…表面保護層、15…パッド部、16…再配線層、17…導電性ボール、18…コア、19…カバーコート層、20…バリアメタル、21…カラー、22…アンダーフィル、23…シリコン基板、24…接続部、100, 200, 300, 400…構造体、500, 600, 700…半導体素子。

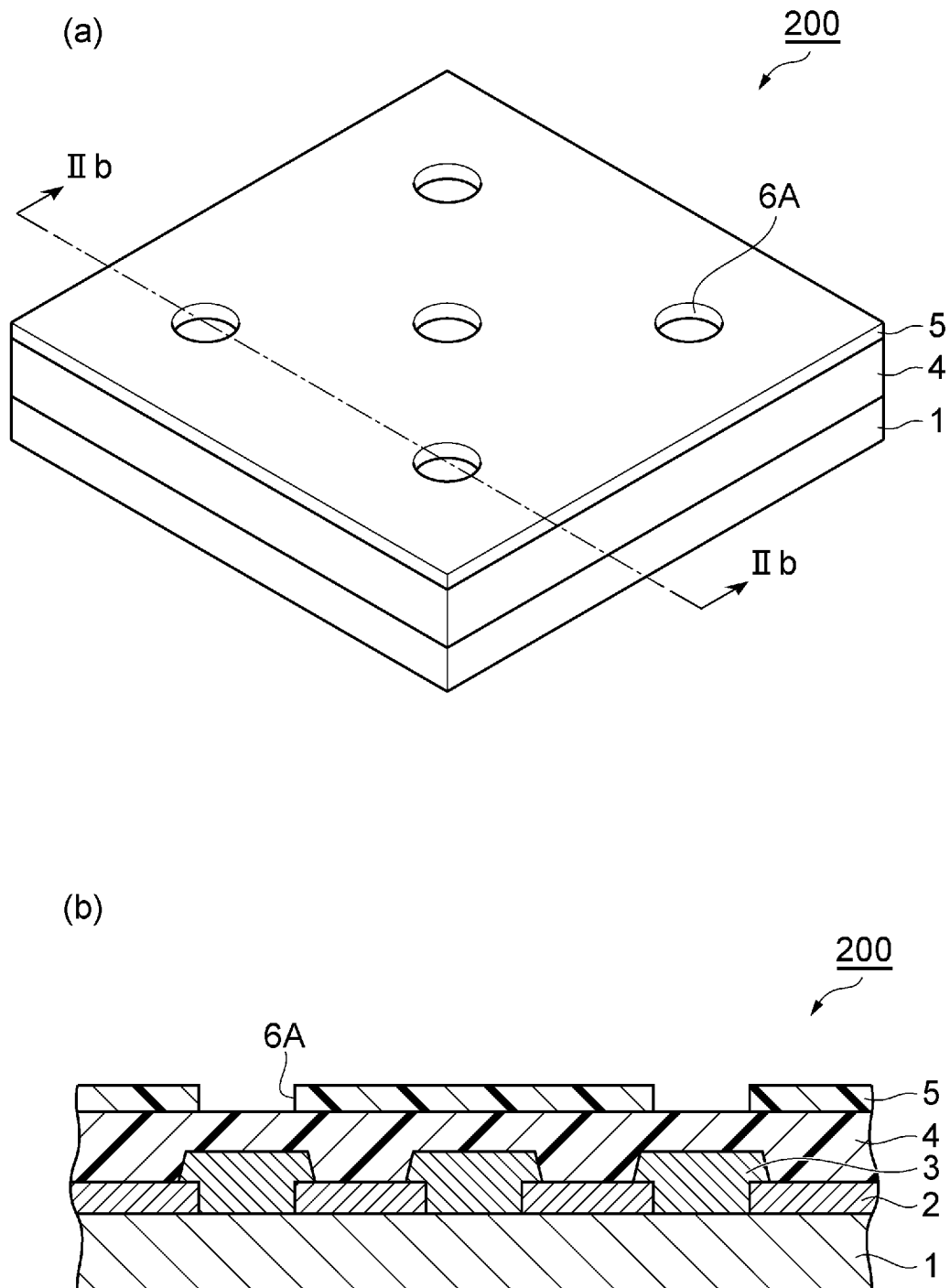
請求の範囲

- [請求項1] アルカリ可溶性樹脂と、
光によって酸を生成する化合物と、
熱架橋剤と、
エラストマと、
を含有し、
前記アルカリ可溶性樹脂が、脂環式環を有する樹脂を含む、感光性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記脂環式環を有する樹脂が、フェノール性水酸基を有する樹脂である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記エラストマが、アクリル系エラストマを含む、請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項4] パターンを有し、前記パターンが請求項1～3のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物からなる樹脂膜の硬化物を含む、パターン硬化膜。
- [請求項5] 請求項1～3のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を基板の一部又は全部に塗布して樹脂膜を形成する工程と、
前記樹脂膜の一部又は全部を露光する工程と、
露光後の前記樹脂膜をアルカリ水溶液によって現像してパターン樹脂膜を形成する工程と、
前記パターン樹脂膜を加熱する工程と、
を備える、パターン硬化膜の製造方法。
- [請求項6] 請求項4に記載のパターン硬化膜を層間絶縁層又は表面保護層として備える、半導体素子。
- [請求項7] 請求項6に記載の半導体素子を備える、電子デバイス。

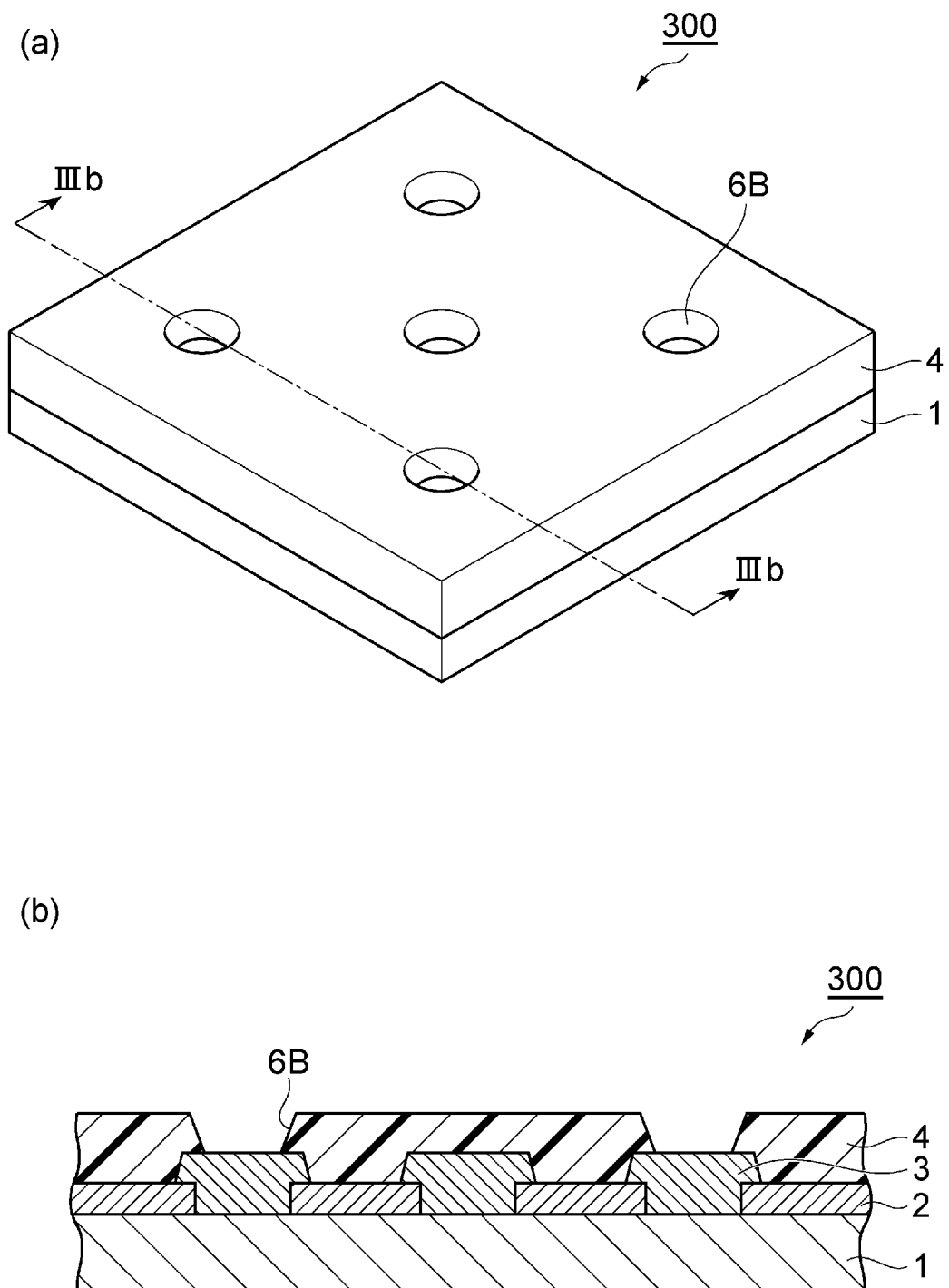
[図1]



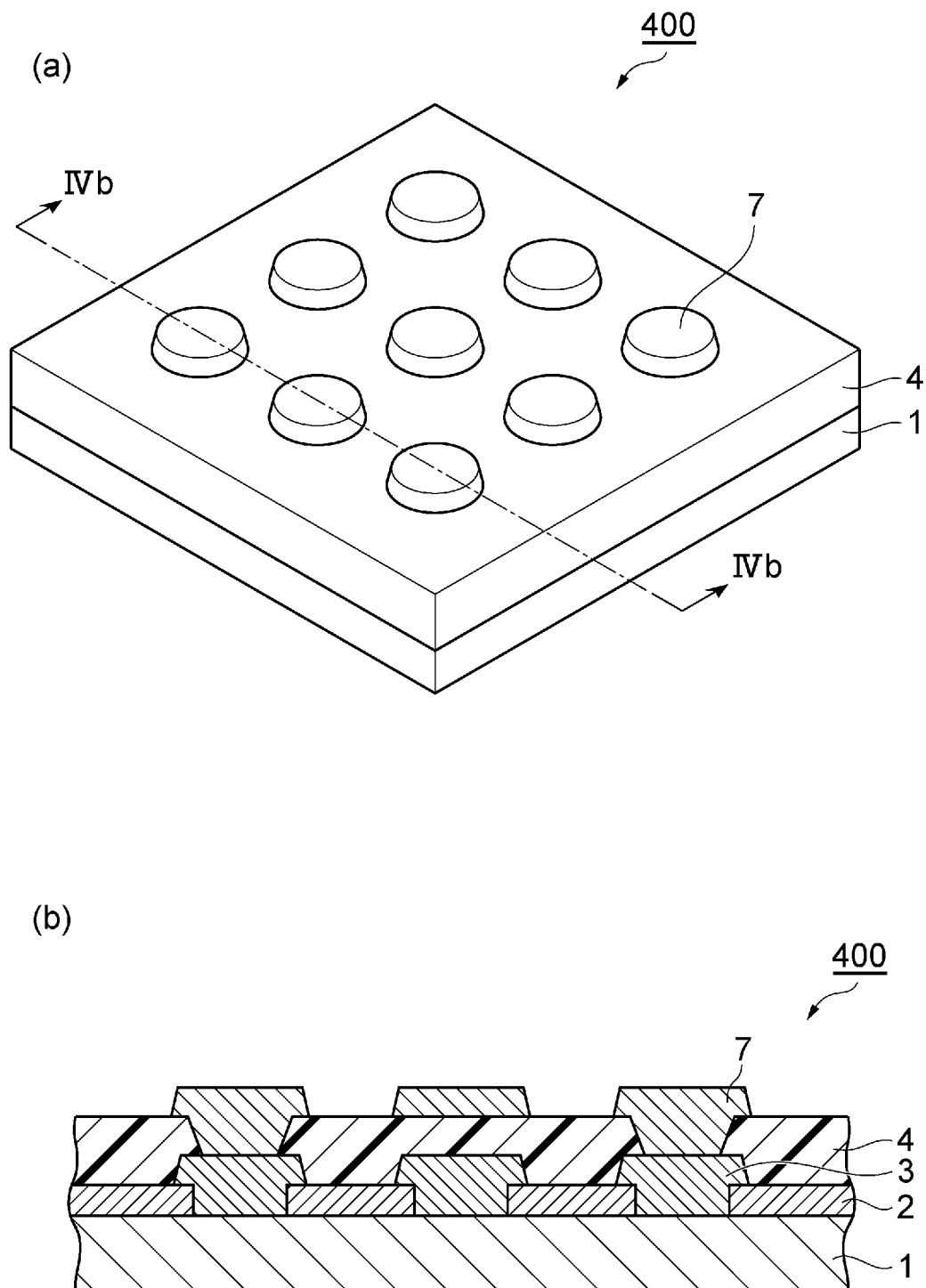
[図2]



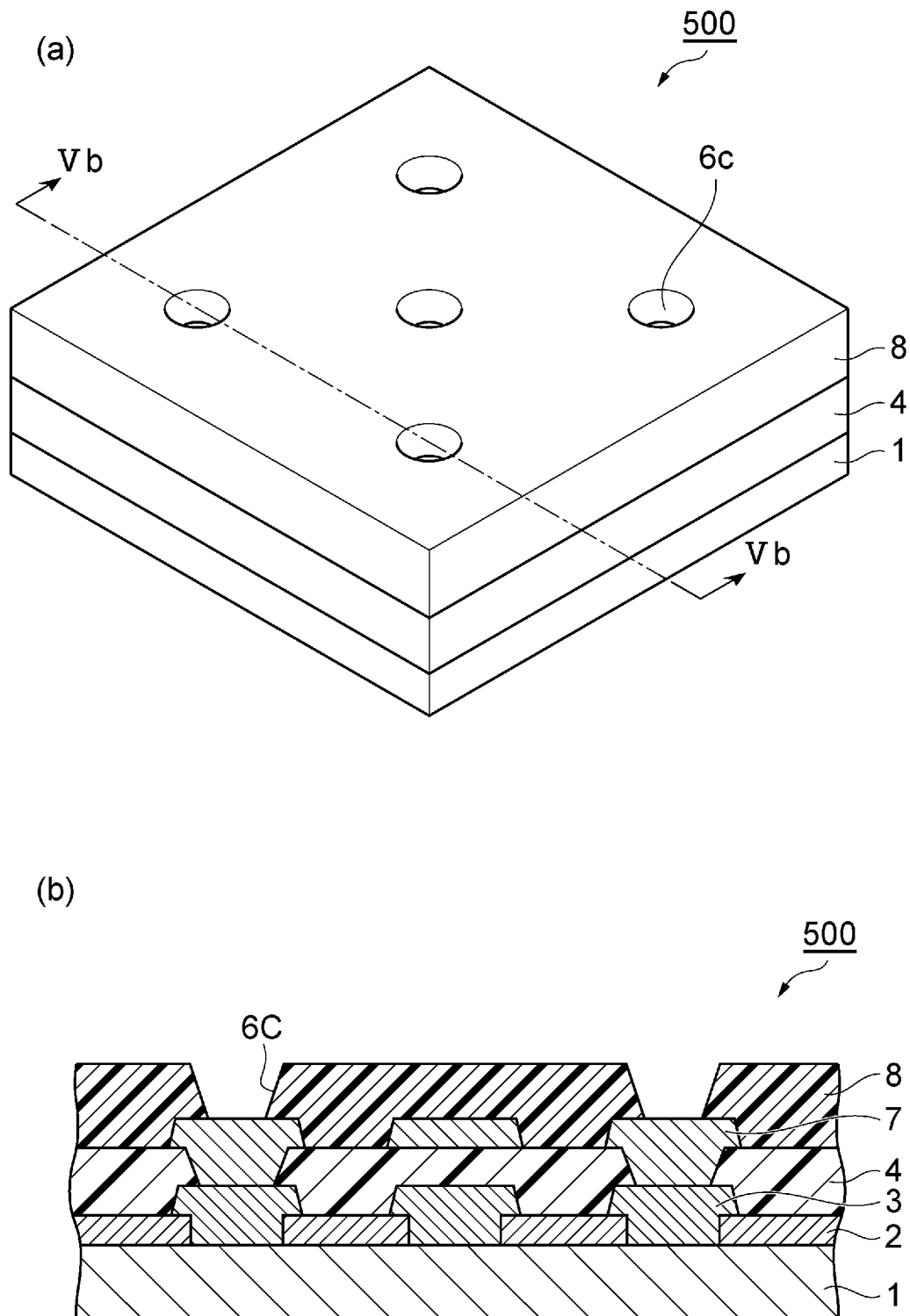
[図3]



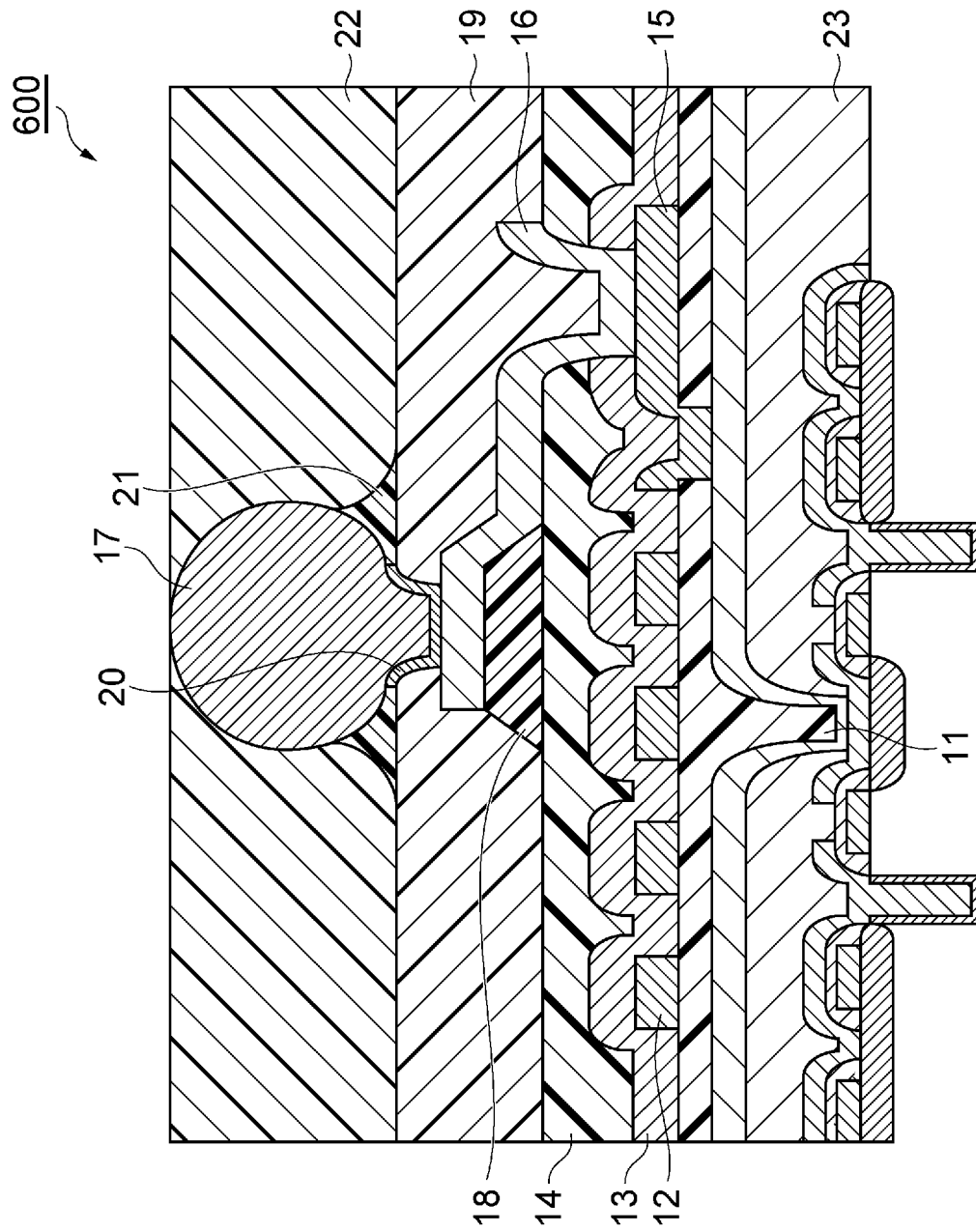
[図4]



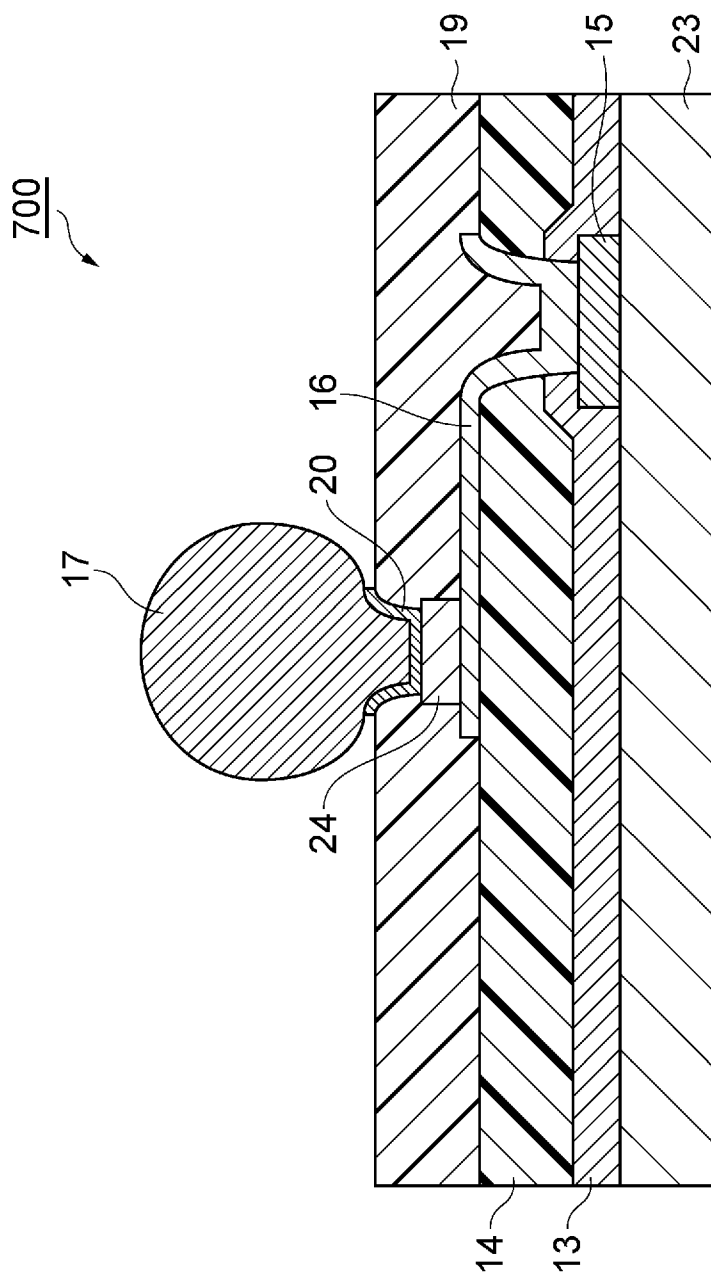
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/036063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G03F7/023 (2006.01) i, C08L33/00 (2006.01) i, C08L61/04 (2006.01) i, H01L21/312 (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)

Int. Cl. G03F7/023, C08L33/00, C08L61/04, H01L21/312

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
A	JP 2006-243564 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 14 September 2006 (Family: none)	1-7
A	JP 2002-012779 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 15 January 2002 (Family: none)	1-7
A	JP 2016-194669 A (TAIYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 17 November 2016, & KR 10-2016-0117238 A	1-7
A	JP 11-338153 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO., LTD.) 10 December 1999 (Family: none)	1-7
A	JP 2009-244663 A (JSR CORP.) 22 October 2009 (Family: none)	1-7



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
30.11.2018

Date of mailing of the international search report
11.12.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/036063

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6462107 B1 (THE TEXAS A & M UNIVERSITY SYSTEM) 08 October 2002, & WO 1999/032936 A1 & AU 1943399 A & TW 482944 B	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/023(2006.01)i, C08L33/00(2006.01)i, C08L61/04(2006.01)i, H01L21/312(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/023, C08L33/00, C08L61/04, H01L21/312

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 請求項の番号
A	JP 2006-243564 A（富士写真フイルム株式会社） 2006.09.14, （ファミリーなし）	1-7
A	JP 2002-012779 A（日立化成工業株式会社） 2002.01.15, （ファミリーなし）	1-7
A	JP 2016-194669 A（太陽インキ製造株式会社）	1-7

☒ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

30.11.2018

国際調査報告の発送日

11.12.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

外川 敬之

2H

3718

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	2016. 11. 17, & KR 10-2016-0117238 A	
A	JP 11-338153 A (日本石油化学株式会社) 1999. 12. 10, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2009-244663 A (J S R株式会社) 2009. 10. 22, (ファミリーなし)	1-7
A	US 6462107 B1 (THE TEXAS A&M UNIVERSITY SYSTEM) 2002. 10. 08, & WO 1999/032936 A1 & AU 1943399 A & TW 482944 B	1-7