

(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
2018年9月13日(13.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/164233 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/038 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
B32B 27/04 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *H05K 3/28* (2006.01)
G03F 7/075 (2006.01) *H05K 3/46* (2006.01)

京 都 千 代 田 区 丸 の 内 一 丁 目 9 番
2号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2018/009068

(22) 国際出願日:

2018年3月8日(08.03.2018)

(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 2017-045350 2017年3月9日(09.03.2017) JP

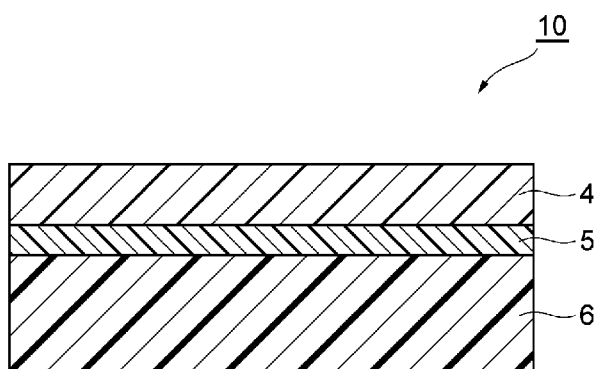
(72) 発明者: 加藤 哲也(KATO Tetsuya); 〒1006606
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日
立化成株式会社内 Tokyo (JP). 岩下 健一
(IWASHITA Kenichi); 〒1006606 東京都千代田
区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会
社内 Tokyo (JP). 鈴木 慶一(SUZUKI Yoshikazu);
〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番
2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMI-
CAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東

(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).

(54) Title: PHOTSENSITIVE ELEMENT, SEMICONDUCTOR DEVICE, AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: 感光性エレメント、半導体装置及びレジストパターンの形成方法



(57) Abstract: Disclosed is a photosensitive element having a photosensitive layer and a protective layer, wherein the photosensitive layer contains: component (A), a resin having a phenolic hydroxyl group; component (B), a photosensitive acid generator; component (C), a compound having at least one selected from the group consisting of an aromatic ring, a heterocyclic ring, and an alicyclic ring, and having at least one among a methylol group and an alkoxyalkyl group; and component (D), an aliphatic compound having two or more of at least one functional group selected from the group consisting of an acryloyloxy group, a methacryloyloxy group, a glycidyoxy group, an oxetanyloxy ether group, a vinyl ether group, and a hydroxyl group, and the contents of component (C) and component (D) in the photosensitive layer are within specific ranges.



(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, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 感光層と保護層とを備え、上記感光層が、(A)成分: フェノール性水酸基を有する樹脂と、(B)成分: 光感応性酸発生剤と、(C)成分: 芳香環、複素環及び脂環からなる群から選ばれる少なくとも1種を有し、かつ、メチロール基及びアルコキシアルキル基の少なくとも一方を有する化合物と、(D)成分: アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基、オキセタニルアルキルエーテル基、ビニルエーテル基及び水酸基からなる群から選択される1種以上の官能基を、2つ以上有する脂肪族化合物と、を含有し、感光層における(C)成分及び(D)成分の含有量が特定の範囲内である、感光性エレメントが開示される。

明 細 書

発明の名称：

感光性エレメント、半導体装置及びレジストパターンの形成方法

技術分野

[0001] 本開示は、感光性エレメント、半導体装置及びレジストパターンの形成方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子、又は、半導体素子が実装されるプリント配線板の製造においては、微細なパターンを形成するために、例えば、ネガ型感光性樹脂組成物が使用されている。この方法では、感光性樹脂組成物の塗布等によって、基材（例えば、半導体素子の場合はチップ、プリント配線板の場合は基板）上に感光層を形成し、所定のパターンを通して活性光線を照射することで露光部を硬化させる。さらに、現像液を用いて未露光部を選択的に除去することで、基材上に感光性樹脂組成物の硬化膜であるレジストパターンを形成する。そのため、感光性樹脂組成物には、活性光線に対する高い感度を有すること、微細なパターンを形成できること（解像性）等に優れることが求められる。そこで、アルカリ水溶液に可溶なノボラック樹脂、エポキシ樹脂、光酸発生剤等を含有する感光性樹脂組成物、カルボキシル基を有するアルカリ可溶性エポキシ化合物及び光カチオン重合開始剤等を含有する感光性樹脂組成物などが提案されている（例えば、特許文献 1～3 参照）。

[0003] さらに、半導体素子に用いられる表面保護膜及び層間絶縁膜としては、耐熱性、電気特性、機械特性等の絶縁信頼性が求められる。そこで、上記感光性樹脂組成物が架橋性モノマーを更に含有してなる感光性樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献 4 参照）。

[0004] 一方、近年、電子機器の高性能化に伴い、半導体素子の高集積化及び高信頼性化が年々進んでいる。半導体素子の高集積化に伴い、更なる微細なパターンの形成が求められる。そのため、感光性樹脂組成物には、解像性を $1\ \mu$

m単位でも向上させる、継続的なニーズがある。

[0005] ところで、プリント配線基板の層間絶縁材には、上下の配線層を電氣的に接続するためのビア（開口）を設ける必要がある。プリント配線基板上に実装されるフリップチップのピン数が増加すれば、そのピン数に対応するビアを設ける必要がある。

[0006] 近年、半導体素子の微細化が進展し、ピン数が数万ピンから数十万ピンに増加するに従って、プリント配線基板の層間絶縁材に形成するビアも半導体素子のピン数に合わせて、ビアの直径を小さくすることが求められている。最近では、熱硬化性樹脂材料を用いて、レーザによりビアを設けるプリント配線基板の開発が進められている（例えば、特許文献5参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平06-059444号公報

特許文献2：特開平09-087366号公報

特許文献3：国際公開第2008/010521号

特許文献4：特開2003-215802号公報

特許文献5：特開2001-217543号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、従来の多層プリント配線基板の製造方法では、レーザ等の新規な設備導入が必要であること、比較的直径の大きなビア又は直径60 μ m以下の微小なビアを設けることが困難であること、ビア開口径に合わせて使用するレーザを使い分ける必要があること、特殊な形状を設けることが困難であること等の問題がある。また、レーザを用いてビアを形成する場合、各ビアを一つずつ形成しなければならないため、多数の微小なビアを設ける必要がある場合に時間が掛かる。さらに、ビア開口部周辺に樹脂の残渣が残るため、残渣を除去しない限り、得られる多層プリント配線基板の信頼性が

低下するといった問題もある。例えば、特許文献5では、層間絶縁膜に炭酸ガスレーザを照射してビアを形成しているが、直径60 μ mの解像性であり、ビアの直径をさらに小さくすることは困難である。

[0009] ところで、開口部を有する絶縁膜上に電極が積層された構造において、開口部内に配置された導体部と上記電極とを電氣的に接続する場合があります。感光性樹脂組成物を用いて得られる樹脂パターンを絶縁膜として用いる場合がある。この場合、絶縁膜上に配置される電極の断線防止（接続信頼性の向上）の観点では、開口部に露出する絶縁膜の壁部の形状がテーパ状である（好ましくは、テーパ角（傾斜角）が小さい）ことが求められる。図1は、開口部を有する絶縁膜の概略図（断面図）であり、基板1上に配置された絶縁膜2における、開口部と、開口部に露出する絶縁膜の壁部との境界部分の拡大図である。テーパ角とは、基板1の表面と、開口部に露出する絶縁膜2の壁部（パターン側面）とのなす角度を指し、図1において θ で示す角をいう。

[0010] さらに、感光性エレメントの感光層は、保護層を剥離し、ラミネータを用いて感光層と基材とを貼り合わせ、支持体を剥離することで、基材に転写される。感光性エレメントを製造するに際して、感光層と保護層とを貼り合わせる工程において、感光層と保護層との間に空気が混入し、保護層にシワが寄ることがある。保護層にシワが寄ると、シワが感光層に転写し、その部分は使用できないため、製造時の生産性を低下させる。そのため、生産性の観点から、感光性エレメントの感光層と保護層とを隙間なく全面貼り合わせる要求がある。

[0011] 本開示の目的は、解像性に優れ、開口部がテーパ状である樹脂パターンを得ることが可能であり、かつ、保護層に対する貼り付き性に優れた感光層を備える感光性エレメントを提供することにある。また、本開示の目的は、上記感光層を用いた半導体装置、及び上記感光層を用いたレジストパターンの形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意研究した結果、優れた特性を有する感光性エレメントを見出すに至った。すなわち、本開示の一実施形態の感光性エレメントは、感光層と保護層とを備え、上記感光層が、（A）成分：フェノール性水酸基を有する樹脂と、（B）成分：光感应性酸発生剤と、（C）成分：芳香環、複素環及び脂環からなる群から選ばれる少なくとも1種を有し、かつ、メチロール基及びアルコキシアルキル基の少なくとも一方を有する化合物と、（D）成分：アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基、オキセタニルアルキルエーテル基、ビニルエーテル基及び水酸基からなる群から選択される1種以上の官能基を、2つ以上有する脂肪族化合物と、を含有し、上記感光層における上記（C）成分の含有量が、上記（A）成分100質量部に対して20質量部以下であり、上記（C）成分及び（D）成分の合計含有量が、上記（A）成分100質量部に対して65～120質量部である。

[0013] 上記感光性エレメントは、支持体を更に備え、上記支持体、上記感光層及び上記保護層をこの順で備えることが好ましい。

[0014] 上記感光層は、（G）成分：Si-O結合を有する化合物を更に含有することが好ましい。

[0015] また、本開示は、上記感光性エレメントにおける感光層の硬化物を備える、半導体装置を提供する。

[0016] さらに、本開示は、上記感光性エレメントの上記感光層を基材上に配置する工程と、上記感光層を所定のパターンに露光する工程と、露光後の感光層を現像して樹脂パターンを得る工程と、上記樹脂パターンを加熱処理する工程と、を含む、レジストパターンの形成方法を提供する。

発明の効果

[0017] 本開示によれば、解像性に優れ、開口部がテーパー状である樹脂パターンを得ることが可能であり、かつ、保護層に対する貼り付き性に優れた感光層を備える感光性エレメントを提供することができる。また、本開示により、感光層を用いた半導体装置、及び、感光層を用いたレジストパターンの形成

方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]開口部を有する絶縁膜の概略図である。

[図2]本実施形態の感光性エレメントの模式断面図である。

[図3]本実施形態の多層プリント配線板の製造方法を示す模式図である。

[図4]実施例1の感光性エレメントを用いて形成されたビア形状の走査型電子顕微鏡写真である。

[図5]実施例2の感光性エレメントを用いて形成されたビア形状の走査型電子顕微鏡写真である。

[図6]実施例3の感光性エレメントを用いて形成されたビア形状の走査型電子顕微鏡写真である。

[図7]比較例1の感光性エレメントを用いて形成されたビア形状の走査型電子顕微鏡写真である。

[図8]比較例2の感光性エレメントを用いて形成されたビア形状の走査型電子顕微鏡写真である。

[図9]比較例2の感光性エレメントを用いて形成されたビア形状の走査型電子顕微鏡写真である。

[図10]比較例4の感光性エレメントを用いて形成されたビア形状の走査型電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本開示の一実施形態について具体的に説明するが、本開示はこれに限定されるものでない。以下の実施の形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は特に明示した場合及び原理的に明らかに必須であると考えられる場合等を除き、必ずしも必須のものではないことは言うまでもない。このことは、数値及び範囲についても同様であり、本開示を不当に制限するものではないと解釈すべきである。

[0020] 本明細書において、「層」及び「膜」との語は、平面図として観察したときに、全面に形成されている形状の構造に加え、一部に形成されている形状

の構造も包含される。「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば本用語に含まれる。「EO変性」とは、(ポリ)オキシエチレン基を有する化合物であることを意味し、「PO変性」とは、(ポリ)オキシプロピレン基を有する化合物であることを意味する。ここで、「(ポリ)オキシエチレン基」とは、オキシエチレン基、及び、2以上のエチレン基がエーテル結合で連結したポリオキシエチレン基の少なくとも1種を意味する。「(ポリ)オキシプロピレン基」とは、オキシプロピレン基、及び、2以上のプロピレン基がエーテル結合で連結したポリオキシプロピレン基の少なくとも1種を意味する。「Si-O結合」との語は、ケイ素原子と酸素原子との結合を示し、シロキサン結合(Si-O-Si結合)の一部であってもよい。

「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。「A又はB」とは、A及びBのどちらか一方を含んでいればよく、両方とも含んでいてもよい。以下で例示する材料は、特に断らない限り、1種単独又は2種以上を混合して使用することができる。組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

[0021] [感光性樹脂組成物]

本実施形態の感光層は、例えば以下に説明する感光性樹脂組成物を用いて形成することができる。本実施形態の感光層の形成に用いられる感光性樹脂組成物は、(A)成分：フェノール性水酸基を有する樹脂と、(B)成分：光感応性酸発生剤と、(C)成分：芳香環、複素環及び脂環からなる群から選ばれる少なくとも1種を有し、かつ、メチロール基及びアルコキシアルキ

ル基の少なくとも一方を有する化合物と、（D）成分：アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基、オキセタニルアルキルエーテル基、ビニルエーテル基及び水酸基からなる群から選択される1種以上の官能基を、2つ以上有する脂肪族化合物と、を含有する。なお、本明細書において、これらの成分は、単に（A）成分、（B）成分、（C）成分等と称することがある。

[0022] 本実施形態の感光層が、開口部を有する樹脂パターンを得るに際して、優れた解像性を達成しつつテーパー状の樹脂パターンを得ることができる理由について、本発明者らは以下のとおりと考えている。未露光部では（A）成分の現像液に対する溶解性が（C）成分の添加により向上する。次に、露光部では、（B）成分から発生した酸の触媒効果により、（C）成分中のメチロール基同士若しくはアルコキシアルキル基同士、又は、（C）成分中のメチロール基若しくはアルコキシアルキル基と（A）成分とが脱アルコールを伴って反応することによって、現像液に対する組成物の溶解性が大幅に低下する。これによって、現像したときに、未露光及び露光部の現像液に対する溶解性の顕著な差により、十分な解像性が得られる。（A）成分に対する（C）成分の含有量を特定の範囲とすると、その後の加熱によって露光部の一部が熔融し、テーパー状を有する樹脂パターンが形成できる。さらに、加熱することでテーパー形状を維持したまま、硬化膜が得られる。

[0023] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、必要に応じて、（E）成分：ベンゾフェノン化合物、（F）成分：溶剤、（G）成分：Si-O結合を有する化合物、（H）成分：増感剤等を含有することができる。

[0024] <（A）成分>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、フェノール性水酸基を有する樹脂を含有する。フェノール性水酸基を有する樹脂としては、特に限定されないが、アルカリ水溶液に可溶な樹脂が好ましく、解像性を更に向上させる観点から、ノボラック樹脂がより好ましい。ノボラック樹脂は、例えば、フェノール類とアルデヒド類とを触媒の存在下で縮合させることにより得られる。

- [0025] フェノール類としては、フェノール、*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、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、 α -ナフトール、 β -ナフトール等が挙げられる。フェノール類は、1種単独又は2種以上を混合して使用することができる。
- [0026] アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。アルデヒド類は、1種単独又は2種以上を混合して使用することができる。
- [0027] ノボラック樹脂としては、例えば、クレゾールノボラック樹脂を用いることができる。上記ノボラック樹脂の具体例としては、フェノール／ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂、フェノールークレゾール／ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂、クレゾール／ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂、フェノールーナフトール／ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂等が挙げられる。
- [0028] ノボラック樹脂以外の（A）成分としては、ヒドロキシスチレンの単独重合体又は共重合体、フェノールーキシリレングリコール縮合樹脂、クレゾールーキシリレングリコール縮合樹脂、フェノールージシクロペンタジエン縮合樹脂等が挙げられる。
- [0029] （A）成分は、1種単独又は2種以上を混合して使用することができる。
- [0030] （A）成分の重量平均分子量は、得られる樹脂パターン（硬化膜）の解像性、現像性、熱衝撃性、耐熱性等に更に優れる観点から、100000以下、1000～80000、2000～50000、2000～20000、3000～15000、又は、5000～15000であってもよい。
- [0031] なお、本実施形態において、各成分の重量平均分子量は、例えば、標準ポ

リスチレンの検量線を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC）により下記の条件で測定することができる。

使用機器：日立L-6000型（株式会社日立製作所製）

カラム：ゲルパックGL-R420+ゲルパックGL-R430+ゲルパックGL-R440（日立化成株式会社製、商品名、計3本）

カラム仕様：10.7mmφ×300mm

溶離液：テトラヒドロフラン

測定温度：40℃

流量：1.75ml/分

検出器：L-3300RI（株式会社日立製作所製）

[0032] （A）成分の含有量は、感光性樹脂組成物を用いて形成される感光層のアルカリ水溶液に対する現像性が更に優れる傾向がある観点から、感光性樹脂組成物の全量（ただし、（F）成分を用いる場合は、（F）成分を除く）を基準として、10～90質量%、30～90質量%、30～80質量%、40～80質量%、又は、40～60質量%であってもよい。

[0033] <（B）成分>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、光感応性酸発生剤を含有する。光感応性酸発生剤は、活性光線等の照射によって酸を発生する化合物である。当該光感応性酸発生剤から発生する酸の触媒効果により、（C）成分中のメチロール基同士若しくはアルコキシアルキル基同士、又は、（C）成分中のメチロール基若しくはアルコキシアルキル基と（A）成分とが、脱アルコールを伴って反応することによって現像液に対する組成物の溶解性が大幅に低下し、ネガ型のパターンを形成することができる。

[0034] （B）成分は、活性光線等の照射によって酸を発生する化合物であれば特に限定されない。（B）成分としては、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物等が挙げられる。中でも、入手の容易さに優れる観点から、（B）成分は、オニウム塩化合物及びスルホンイミド化

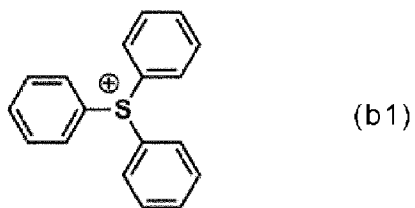
合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。特に、溶剤を用いる場合、溶剤に対する溶解性に優れる観点から、(B)成分は、オニウム塩化合物であることが好ましい。

[0035] オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等が挙げられる。好ましいオニウム塩化合物の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジフェニルヨードニウムトリス〔（トリフルオロメチル）スルホニル〕メタニド等の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などが挙げられる。中でも、感度及び熱的安定性を更に向上させる観点から、スルホニウム塩が好ましく、熱的安定性を更に向上させる観点から、トリアリールスルホニウム塩がより好ましい。オニウム塩化合物は、1種単独又は2種以上を混合して使用することができる。

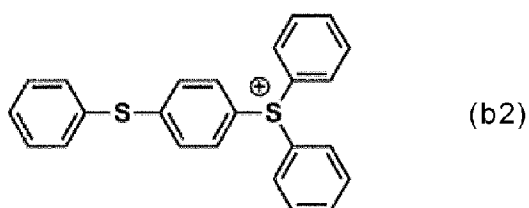
[0036] (B)成分のトリアリールスルホニウム塩としては、例えば、下記一般式(b1)で表される化合物、下記一般式(b2)で表される化合物、下記一般式(b3)で表される化合物、及び、下記一般式(b4)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のカチオンと、テトラフェニルボレート骨格、炭素数1～20のアルキルスルホネート骨格、フェニルスルホネート骨格、10-カンファースルホネート骨格、炭素数1～20のトリスアルキルスルホニルメタニド骨格、テトラフルオロボレート骨格、ヘキサフルオロアンチモネート骨格及びヘキサフルオロホスフェート骨格からなる群より選ばれる少なくとも1種の骨格を有するアニオンと、を有するスルホニ

ウム塩が挙げられる。

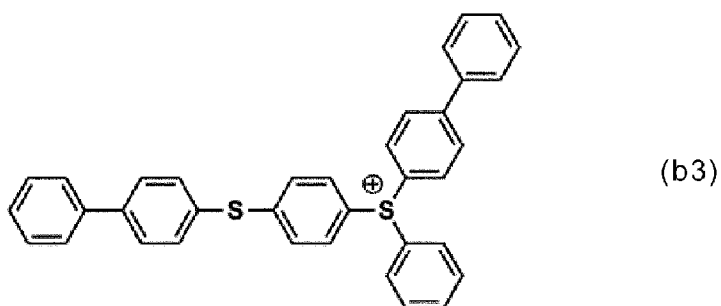
[0037] [化1]



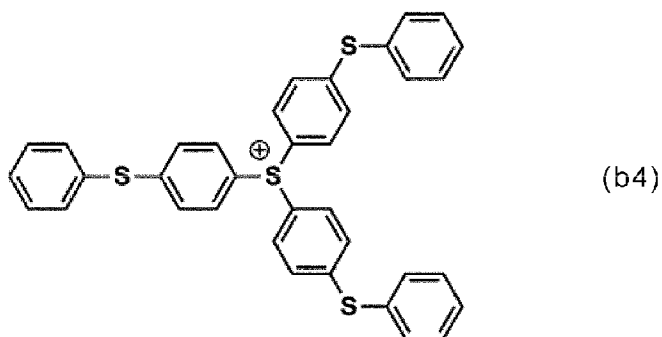
[0038] [化2]



[0039] [化3]



[0040] [化4]



[0041] 一般式 (b 1)、(b 2)、(b 3) 及び (b 4) のフェニル基の水素原子は、水酸基、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ～ 12 のアルキルカルボニル基、及び、炭素数 2 ～ 12 のアル

コキシカルボニル基からなる群より選ばれる少なくとも１種で置換されていてもよく、置換基が複数の場合は、互いに同一であっても異なってもよい。

[0042] テトラフェニルボレート骨格のフェニル基の水素原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数２～１２のアルキルカルボニル基、及び、炭素数２～１２のアルコキシカルボニル基からなる群より選ばれる少なくとも１種で置換されていてもよく、置換基が複数の場合は、互いに同一であっても異なってもよい。

[0043] アルキルスルホネート骨格の水素原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、及び、アルコキシカルボニル基からなる群より選ばれる少なくとも１種で置換されていてもよく、置換基が複数の場合は、互いに同一であっても異なってもよい。

[0044] フェニルスルホネート骨格のフェニル基の水素原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数２～１２のアルキルカルボニル基、及び、炭素数２～１２のアルコキシカルボニル基からなる群より選ばれる少なくとも１種で置換されていてもよく、置換基が複数の場合は、互いに同一であっても異なってもよい。

[0045] トリスアルキルスルホニルメタニド骨格の水素原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、及び、アルコキシカルボニル基からなる群より選ばれる少なくとも１種で置換されていてもよく、置換基が複数の場合は、互いに同一であっても異なってもよい。

[0046] ヘキサフルオロホスフェート骨格のフッ素原子は、水素原子、炭素数１～１２のアルキル基、及び、炭素数１～１２のパーフルオロアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも１種で置換されていてもよく、置換基が複数の

場合は、互いに同一であっても異なってもよい。

- [0047] (B) 成分として用いられるスルホニウム塩は、感度、解像性及び絶縁性に更に優れる観点から、カチオンとして、[4-(4-ビフェニリルチオ)フェニル]-4-ビフェニリルフェニルスルホニウム、(2-メチル)フェニル[4-(4-ビフェニリルチオ)フェニル]4-ビフェニリルスルホニウム、[4-(4-ビフェニリルチオ)-3-メチルフェニル]4-ビフェニリルフェニルスルホニウム、(2-エトキシ)フェニル[4-(4-ビフェニリルチオ)-3-エトキシフェニル]4-ビフェニリルスルホニウム、及び、トリス[4-(4-アセチルフェニルスルファニル)フェニル]スルホニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種を有する化合物であることが好ましい。
- [0048] (B) 成分として用いられるスルホニウム塩は、アニオンとして、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘキサフルオロアンチモネート、トリス[(トリフルオロメチル)スルホニル]メタニド、10-カンファースルホネート、トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート及びテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートからなる群より選ばれる少なくとも1種を有する化合物であることが好ましい。
- [0049] スルホニウム塩の具体例としては、(2-エトキシ)フェニル[4-(4-ビフェニリルチオ)-3-エトキシフェニル]4-ビフェニリルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、[4-(4-ビフェニリルチオ)フェニル]-4-ビフェニリルフェニ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、トリス[4-(4-アセチルフェニルスルファニル)フェニル]スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等が挙げられる。スルホニウム塩は、1種単独又は2種以上を混合して使用することができる。
- [0050] スルホンイミド化合物の具体例としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキ

シ) フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)-1,8-ナフタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)-1,8-ナフタルイミド等が挙げられる。スルホンイミド化合物は、1種単独又は2種以上を混合して使用することができる。

[0051] (B) 成分は、1種単独又は2種以上を混合して使用することができる。

[0052] (B) 成分の含有量は、本実施形態の感光性樹脂組成物の感度、解像性、パターン形状等を更に向上させる観点から、(A) 成分100質量部に対して、0.1~15質量部、0.3~10質量部、1~10質量部、3~10質量部、5~10質量部、又は、6~10質量部であってもよい。なお、本明細書において、(A) 成分100質量部とは、(A) 成分の固形分100質量部であることを意味する。

[0053] <(C) 成分>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、(C) 成分として、芳香環、複素環及び脂環からなる群より選ばれる少なくとも1種、並びに、メチロール基及びアルコキシアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種を有する化合物を含有する(ただし、(D) 成分、(E1) 成分及び(E2) 成分は含まれない)。ここで、芳香環とは、芳香族性を有する炭化水素基(例えば、炭素原子数が6~10の炭化水素基)を意味し、例えば、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。複素環とは、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を少なくとも1つ有する環状基(例えば、炭素原子数が3~10の環状基)を意味し、例えば、ピリジン環、イミダゾール環、ピロリジノン環、オキサゾリジノン環、イミダゾリジノン環及びピリミジノン環が挙げられる。脂環とは、芳香族性を有しない環状炭化水素基(例えば、炭素原子数が3~10の環状炭化水素基)を意味し、例えば、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環及びシクロヘキサン環が挙げられる。アルコ

キシアルキル基とは、アルキル基が酸素原子を介してアルキル基に結合した基（アルキル基の1つの水素がアルコキシ基で置換された基）を意味する。アルコキシアルキル基中のアルキル基及びアルコキシ基の炭素原子数は、例えば1～10であり、互いに異なってもよい。

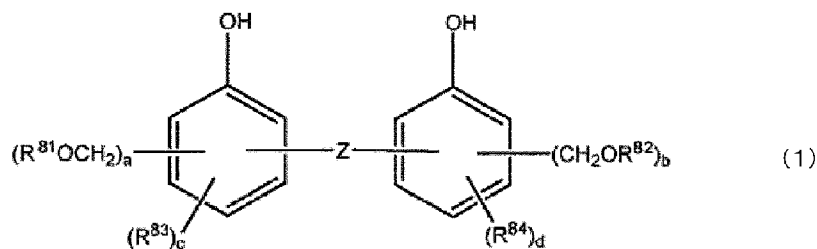
[0054] 感光性樹脂組成物が（C）成分を含有することにより、露光する際（又は、露光及び露光後加熱処理して硬化する際）に、（C）成分中のメチロール基同士若しくはアルコキシアルキル基同士、又は、（C）成分中のメチロール基若しくはアルコキシアルキル基と（A）成分とが、脱アルコールを伴って反応することによって現像液に対する組成物の溶解性が大幅に低下し、ネガ型のパターンを形成することができる。また、樹脂パターン形成後の感光層を加熱して硬化する際に、（C）成分が（A）成分と反応して橋架け構造を形成し、樹脂パターンの脆弱化及び溶融を防ぐことができる。

[0055] （C）成分としては、具体的には、フェノール性水酸基を有する化合物（ただし、（A）成分は包含されない）、ヒドロキシメチルアミノ基を有する化合物、及び、アルコキシメチルアミノ基を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。フェノール性水酸基を有する化合物がメチロール基又はアルコキシアルキル基を有することで、アルカリ水溶液で現像する際の未露光部の溶解速度を更に増加させ、感光層の感度を更に向上させることができる。（C）成分は、1種単独又は2種以上を混合して使用することができる。

[0056] 上記フェノール性水酸基を有する化合物としては、従来公知の化合物を用いることができるが、未露光部の溶解促進効果と、感光層の硬化時の溶融を防止する効果とのバランスに優れる観点から、下記一般式（1）で表される化合物が好ましい。

[0057]

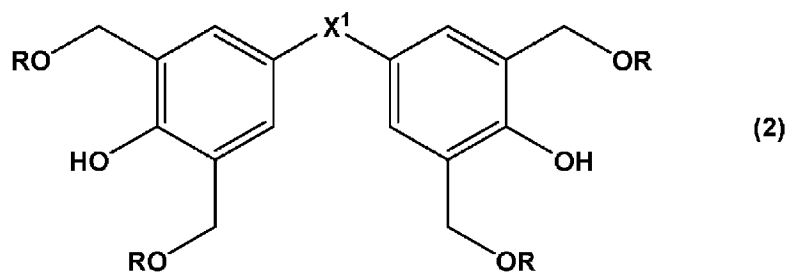
[化5]



[0058] 上記一般式(1)中、Zは、単結合又は2価の有機基を示し、 R^{81} 及び R^{82} は、それぞれ独立に水素原子又は1価の有機基を示し、 R^{83} 及び R^{84} は、それぞれ独立に1価の有機基を示し、 a 及び b は、それぞれ独立に1～3の整数を示し、 c 及び d は、それぞれ独立に0～3の整数を示す。ここで、1価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等の、炭素原子数が1～10であるアルキル基；ビニル基等の、炭素原子数が2～10であるアルケニル基；フェニル基等の、炭素原子数が6～30であるアリール基；これら炭化水素基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子等のハロゲン原子で置換した基が挙げられる。 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 及び R^{84} が複数ある場合には、互いに同一でも異なってもよい。

[0059] 上記一般式(1)で表される化合物は、下記一般式(2)で表される化合物であることが好ましい。

[0060] [化6]

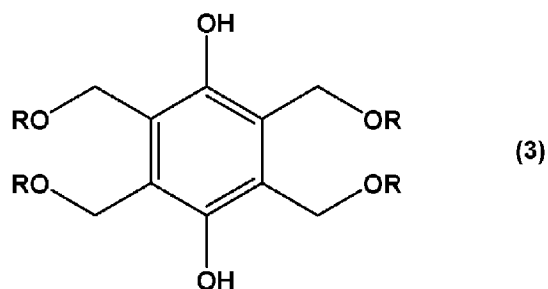


[0061] 上記一般式(2)中、 X^1 は単結合又は2価の有機基を示し、複数のRは、それぞれ独立にアルキル基（例えば、炭素原子数が1～10のアルキル基）を示す。複数のRは、互いに同一であっても異なってもよい。

[0062] また、上記フェノール性水酸基を有する化合物として、下記一般式(3)

で表される化合物を使用してもよい。

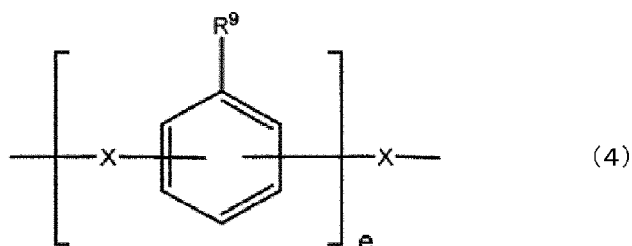
[0063] [化7]



[0064] 上記一般式 (3) 中、複数の R は、それぞれ独立にアルキル基（例えば、炭素原子数が 1 ～ 10 のアルキル基）を示す。複数の R は、互いに同一であっても異なってもよい。

[0065] 上記一般式 (1) において、Z が単結合である化合物は、ビフェノール（ジヒドロキシビフェニル）誘導体である。また、Z で示される 2 価の有機基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等の、炭素原子数が 1 ～ 10 であるアルキレン基；エチリデン基等の、炭素原子数が 2 ～ 10 であるアルキリデン基；フェニレン基等の、炭素原子数が 6 ～ 30 であるアリーレン基；これら炭化水素基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子等のハロゲン原子で置換した基；スルホニル基；カルボニル基；エーテル結合；スルフィド結合；アミド結合などが挙げられる。これらの中で、Z は、下記一般式 (4) で表される 2 価の有機基であることが好ましい。

[0066] [化8]

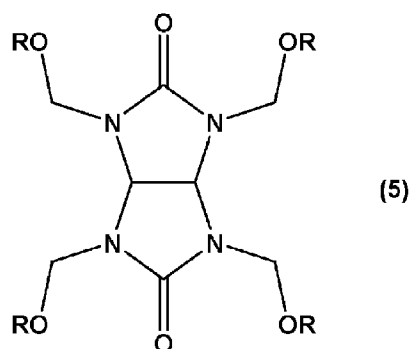


[0067] 上記一般式 (4) 中、X は、単結合、アルキレン基（例えば、炭素原子数が 1 ～ 10 のアルキレン基）、アルキリデン基（例えば、炭素原子数が 2 ～ 10 のアルキリデン基）、それらの水素原子の一部若しくは全部をハロゲン

原子で置換した基、スルホニル基、カルボニル基、エーテル結合、スルフィド結合又はアミド結合を示す。R⁹は、水素原子、水酸基、アルキル基（例えば、炭素原子数が1～10のアルキル基）又はハロアルキル基を示し、eは、1～10の整数を示す。複数のR⁹及びXは、互いに同一であっても異なってもよい。ここで、ハロアルキル基とは、ハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味する。

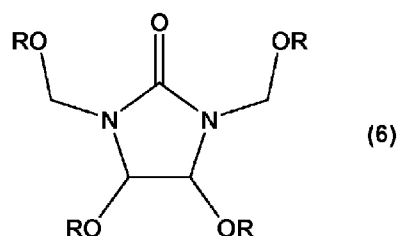
[0068] アルコキシメチルアミノ基を有する化合物としては、具体的には、下記一般式（5）で表される化合物、及び、下記一般式（6）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0069] [化9]



[0070] 上記一般式（5）中、複数のRは、それぞれ独立にアルキル基（例えば、炭素原子数が1～10のアルキル基）を示す。複数のRは、互いに同一であっても異なってもよい。

[0071] [化10]



[0072] 上記一般式（6）中、複数のRは、それぞれ独立にアルキル基（例えば、炭素原子数が1～10のアルキル基）を示す。複数のRは、互いに同一であっても異なってもよい。

[0073] 上記ヒドロキシメチルアミノ基を有する化合物としては、（ポリ）（N－

ヒドロキシメチル)メラミン、(ポリ)(N-ヒドロキシメチル)グリコールウリル、(ポリ)(N-ヒドロキシメチル)ベンゾグアナミン、(ポリ)(N-ヒドロキシメチル)尿素等が挙げられる。上記アルコキシメチルアミノ基を有する化合物としては、上記ヒドロキシメチルアミノ基を有する化合物のメチロール基の全部又は一部をアルキルエーテル化した含窒素化合物等が挙げられる。ここで、アルキルエーテルのアルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基又はこれらを混合したものが挙げられ、一部自己縮合してなるオリゴマー成分を含有していてもよい。アルコキシメチルアミノ基を有する化合物としては、具体的には、ヘキサキス(メトキシメチル)メラミン、ヘキサキス(ブトキシメチル)メラミン、テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル、テトラキス(ブトキシメチル)グリコールウリル、テトラキス(メトキシメチル)尿素等が挙げられる。

[0074] (C)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して、20質量部以下である。(C)成分を含有すると、露光部が十分に反応しやすいため解像性が低下しにくい傾向がある。(C)成分の含有量が20質量部以下であると、テーパー状の樹脂パターンを形成しやすくなる傾向がある。これらの観点から、(C)成分の含有量は、0質量部を超え18質量部以下であることが好ましく、1~15質量部であることがより好ましく、3~11質量部であることが更に好ましい。

[0075] <(D)成分>

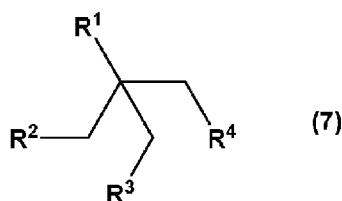
本実施形態の感光性樹脂組成物は、(D)成分として、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基、オキセタニルアルキルエーテル基、ビニルエーテル基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を2つ以上有する脂肪族化合物を含有する。なお、(D)成分は、異なる2種以上の官能基を少なくとも1つずつ有してもよく、1種の官能基を2つ以上有してもよい。当該化合物は、上記官能基を3つ以上有する脂肪族化合物であることが好ましい。上記官能基数の上限は、特に制限はないが、例えば12個である。なお、「脂肪族化合物」とは、主骨格が脂

肪族骨格であり、芳香環又は芳香族複素環を含まないものをいう。

[0076] 基材上に感光性樹脂組成物層（感光層）を形成する場合の作業性に優れる観点から、感光性樹脂組成物には、基材に対する貼り付き性（タック性）に優れることも求められる場合がある。十分なタック性を有していない感光性樹脂組成物を用いる場合、現像処理によって露光部の感光性樹脂組成物が除去されやすく、基材と樹脂パターン（レジストパターン）との密着性が悪化する傾向がある。本実施形態では、感光性樹脂組成物が（D）成分を含有することで、感光性樹脂組成物と基材との粘着性（すなわちタック性）が向上する傾向がある。さらに、感光性樹脂組成物が（D）成分を含有することにより、感光層（塗膜）に柔軟性を付与でき、また、アルカリ水溶液で現像する際の未露光部の溶解速度が増加することにより樹脂パターンの解像性が向上する傾向がある。タック性、及び、アルカリ水溶液に対する溶解性に更に優れる観点から、（D）成分の重量平均分子量は、バランスを考慮して、92～2000、106～1500、又は、134～1300であってもよい。なお、分子量の低い化合物について、上述の重量平均分子量の測定方法で測定困難な場合には、他の方法で分子量を測定し、その平均を算出することもできる。

[0077] （D）成分としては、例えば、下記一般式（7）、（8）、（9）及び（10）で表される化合物が挙げられる。下記一般式（7）、（8）、（9）、（10）、（11）、（12）及び（13）において、オキセタニルアルキルエーテル基中のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられるが、メチル基が好ましい。

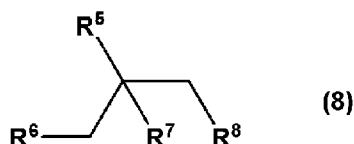
[0078] [化11]



[0079] 一般式（7）中、R¹は、水素原子、メチル基、エチル基、水酸基、又は、

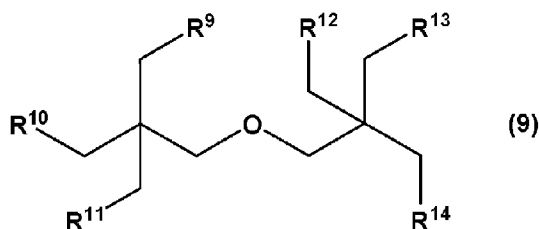
下記一般式（１１）で表される基を示し、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立にアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基、オキセタニルアルキルエーテル基、ビニルエーテル基、水酸基、下記一般式（１２）で表される基、又は、下記一般式（１３）で表される基を示す。

[0080] [化12]



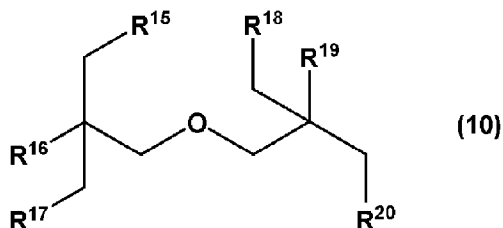
[0081] 一般式（８）中、 R^5 は、水素原子、メチル基、エチル基、水酸基、又は、下記一般式（１１）で表される基を示し、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立にアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基、オキセタニルアルキルエーテル基、ビニルエーテル基、水酸基、下記一般式（１２）で表される基、又は、下記一般式（１３）で表される基を示す。

[0082] [化13]



[0083] 一般式（９）中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立にアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基、オキセタニルアルキルエーテル基、ビニルエーテル基、水酸基、下記一般式（１２）で表される基、又は、下記一般式（１３）で表される基を示す。

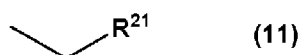
[0084] [化14]



[0085] 一般式（１０）中、 R^{15} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{20} は、それぞれ独立にアクリ

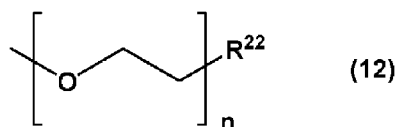
ロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基、オキセタニルアルキルエーテル基、ビニルエーテル基、水酸基、下記一般式（１２）で表される基、又は、下記一般式（１３）で表される基を示し、 R^{16} 及び R^{19} は、それぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基、水酸基、又は、下記一般式（１１）で表される基を示す。

[0086] [化15]



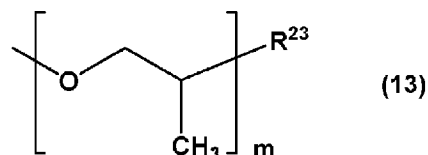
[0087] 一般式（１１）中、 R^{21} は、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基、オキセタニルアルキルエーテル基、ビニルエーテル基又は水酸基を示す。

[0088] [化16]



[0089] 一般式（１２）中、 R^{22} は、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基、オキセタニルアルキルエーテル基、ビニルエーテル基又は水酸基を示し、 n は１～１０の整数である。

[0090] [化17]



[0091] 一般式（１３）中、 R^{23} は、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基、オキセタニルアルキルエーテル基、ビニルエーテル基又は水酸基を示し、 m はそれぞれ１～１０の整数である。

[0092] （Ｄ）成分としては、具体的には、感度及び解像性が更に向上する観点から、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基、オキセタニルアルキルエーテル基及びビニルエーテル基からなる群より選ばれる少なくとも１種を有する化合物が好ましく、２つ以上のグリシジルオ

キシ基又は2つ以上のアクリロイルオキシ基を有する化合物がより好ましく、3つ以上のグリシジルオキシ基又は3つ以上のアクリロイルオキシ基を有する化合物が更に好ましい。(D)成分は、1種単独又は2種以上を混合して使用することができる。

[0093] (D)成分としては、アクリロイルオキシ基を有する化合物、メタクリロイルオキシ基を有する化合物、グリシジルオキシ基を有する化合物、オキセタニルアルキルエーテル基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物、及び、水酸基を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることができる。(D)成分としては、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基及びグリシジルオキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を有する化合物が好ましく、微細な配線における絶縁信頼性を向上させる観点から、アクリロイルオキシ基及びメタクリロイルオキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を有する化合物がより好ましい。また、現像性に更に優れる観点から、(D)成分は、2つ以上のグリシジルオキシ基を有する脂肪族化合物であることが好ましく、3つ以上のグリシジルオキシ基を有する脂肪族化合物であることがより好ましく、重量平均分子量が1000以下の、3つ以上のグリシジルオキシ基を有する脂肪族化合物であることが更に好ましい。

[0094] アクリロイルオキシ基を有する化合物としては、例えば、EO変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、PO変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、EO変性ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、PO変性ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、EO変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、PO変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、EO変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、PO変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパンアクリレート、PO変性トリメチロールプロ

パンアクリレート、トリメチロールプロパンアクリレート、EO変性グリセリントリアクリレート、PO変性グリセリントリアクリレート、グリセリントリアクリレート等が挙げられる。アクリロイルオキシ基を有する化合物は、1種単独又は2種以上を混合して使用することができる。

[0095] メタクリロイルオキシ基を有する化合物としては、例えば、EO変性ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、PO変性ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、EO変性ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、PO変性ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、EO変性ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、PO変性ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、EO変性ペンタエリスリトールトリメタクリレート、PO変性ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、EO変性トリメチロールプロパンメタクリレート、PO変性トリメチロールプロパンメタクリレート、トリメチロールプロパンメタクリレート、EO変性グリセリントリメタクリレート、PO変性グリセリントリメタクリレート、グリセリントリメタクリレート等が挙げられる。メタクリロイルオキシ基を有する化合物は、1種単独又は2種以上を混合して使用することができる。

[0096] グリシジルオキシ基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジ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、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリ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、グリセロールポリグリシジルエーテル、グリ

セリントリグリシジルエーテル、グリセロールプロポキシレートトリグリシジルエーテル、1, 4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、ジグリシジル-1, 2-シクロヘキサンジカルボキシレート等が挙げられる。グリシジルオキシ基を有する化合物は、1種単独又は2種以上を混合して使用することができる。

[0097] グリシジルオキシ基を有する化合物としては、特に、ジペンタエリスリトールヘキサグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリ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、グリセロールポリグリシジルエーテル、及び、グリセリントリグリシジルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0098] グリシジルオキシ基を有する化合物は、例えば、エポライト40E、エポライト100E、エポライト70P、エポライト200P、エポライト1500NP、エポライト1600、エポライト80MF、エポライト100MF（以上、共栄社化学株式会社製、商品名）、アルキル型エポキシ樹脂ZX-1542（新日鉄住金化学株式会社製、商品名）、デナコールEX-212L、デナコールEX-214L、デナコールEX-216L、デナコールEX-321L及びデナコールEX-850L（以上、ナガセケムテック株式会社製、商品名、「デナコール」は登録商標）として商業的に入手可能である。

[0099] オキセタニルアルキルエーテル基を有する化合物としては、例えば、3-アルキル-3-オキセタニルアルキルエーテル基を有する化合物が挙げられ、3-エチル-3-オキセタニルアルキルエーテル基を有する化合物が好ましい。このようなオキセタン化合物としては、ジペンタエリスリトールヘキサキス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ペンタエリスリトールトリス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、トリメチロールエタントリス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エ

ーテル、トリメチロールプロパントリス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、グリセロールポリ（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、グリセリントリス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル等が挙げられる。オキセタニルアルキルエーテルを有する化合物は、１種単独又は２種以上を混合して使用することができる。

[0100] 水酸基を有する化合物としては、ジペンタエリスリトール、ペンタエリスリトール、グリセリン等の多価アルコールなどが挙げられる。水酸基を有する化合物は、１種単独又は２種以上を混合して使用することができる。

[0101] （Ｄ）成分の中でも、感度及び解像性に更に優れる観点から、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル及びトリメチロールプロパントリグリシジルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも１種が好ましい。

[0102] （Ｄ）成分は、アルキル型エポキシ樹脂（新日鉄住金化学株式会社製、商品名ＺＸ－１５４２）、アルキル型アクリル樹脂（日本化薬株式会社製、商品名ＰＥＴ－３０）等として商業的に入手できる。

[0103] （Ｄ）成分の含有量は、（Ａ）成分１００質量部に対して、（Ｃ）成分及び（Ｄ）成分の合計含有量が６５～１２０質量部となる質量部である。（Ｃ）成分及び（Ｄ）成分の合計含有量が６５質量部以上であると、感光性樹脂組成物から形成される感光層と保護層とが貼り付きやすい傾向があり、１２０質量部以下であると、感光性樹脂組成物から形成される感光層を所望の支持体上に形成（例えば成膜）しやすくなり、解像性が低下しにくい傾向がある。これらの観点から、（Ｃ）成分及び（Ｄ）成分の合計含有量は、６５質量部を超え１１０質量部以下であることが好ましく、６８～１００質量部であることがより好ましく、７０～９０質量部であることが更に好ましい。

[0104] ＜（Ｅ）成分＞

本実施形態の感光性樹脂組成物は、（Ｅ）成分として、ベンゾフェノン化合物を含有してもよい。ベンゾフェノン化合物を含有することにより、感光性樹脂組成物の解像性を向上させることができる。また、（Ｅ）成分を含有することで、微細なレジストパターンが形成可能な露光量の裕度を向上する

ことができ、生産性がより向上できる。ベンゾフェノン化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、4, 4' -ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4' -ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4' -ビス(ジブチルアミノ)ベンゾフェノン、4 -エチルアミノベンゾフェノン、2, 4 -ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 4 -ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4 -トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4' -テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' -テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' -テトラメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' -テトラエトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' -テトラブトキシベンゾフェノン、2, 2' -ジヒドロキシ-4, 4' -ジメトキシベンゾフェノン、2, 2' -ジヒドロキシ-4, 4' -ジエトキシベンゾフェノン、2, 2' -ジヒドロキシ-4, 4' -ジブトキシベンゾフェノン、4, 4' -ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4' -ジメトキシベンゾフェノン、4, 4' -ジブトキシベンゾフェノン、4, 4' -ジフェニルベンゾフェノン等が挙げられる。

[0105] (E) 成分の中でも、解像性に更に優れる点で、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基及びフェニル基からなる群から選ばれる基を1つ以上有するベンゾフェノン化合物が好ましく、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基及びフェニル基からなる群から選ばれる基を2つ以上有するベンゾフェノン化合物がより好ましく、ジエチルアミノ基又はヒドロキシ基を2つ以上有するベンゾフェノン化合物が更に好ましく、4, 4' -ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン及び2, 2', 4, 4' -テトラヒドロキシベンゾフェノンが特に好ましい。(E) 成分は、1種単独又は2種以上を混合して使用することができる。

[0106] (E) 成分の含有量は、(A) 成分100質量部に対して、0.001～10質量部が好ましく、0.01～1質量部がより好ましく、0.01～0

、8質量部が更に好ましく、0.05～0.1質量部が特に好ましい。(E)成分の含有量が0.001～10質量部の範囲内では、感光性樹脂組成物の解像性を向上させることができ、また、微細なレジストパターンが形成可能な露光量の裕度を向上することができ、生産性がより向上する。

[0107] (E)成分を含むことにより、解像性がより向上し、例えば、微細なレジストパターン（すなわち、ビア開口径が直径20（単位： μm ）以下の微細なレジストパターンを形成することが容易となる。そして、例えば、ビア開口径が直径20（単位： μm ）以下の微細なレジストパターンを形成する場合、露光量を適切に調整する必要があるが、(E)成分を含むことにより、微細なレジストパターンが形成できる露光量の幅が広くなり、すなわち、露光量の裕度（許容範囲）を向上させることができる。よって、量産品等を製造する場合、微細なレジストパターンを形成するために、露光量を細かく調整する必要がなく、生産性が向上する。

[0108] <(F)成分>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、感光性樹脂組成物の取り扱い性を向上させたり、粘度及び保存安定性を調節したりするために、(F)成分として、溶剤を更に含有することができる。(F)成分は、有機溶剤であることが好ましい。有機溶剤としては、上記性能を発揮できるものであれば特に制限はないが、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキ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エチルエーテル、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等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアアルキルエーテル；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピ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

モノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ；ブチルカルビトール等のカルビトール；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸イソプロピル等の乳酸エステル；酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等のエステル；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メチルエチルケトン（別名2-ブタノン）、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン；N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド；γ-ブチロラクトン等のラクトンなどが挙げられる。（F）成分は、1種単独又は2種以上を混合して使用することができる。

[0109] （F）成分の含有量は、感光性樹脂組成物の全量（ただし、（F）成分を用いる場合は、（F）成分を除く）100質量部に対して、30～200質量部、又は、40～120質量部であってよい。

[0110] <（G）成分>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、（G）成分として、Si-O結合を有する化合物（（A）～（F）成分に該当する化合物を除く）を含有してもよい。Si-O結合を有する化合物は、シロキサン結合を有する化合物であってもよい。（G）成分としては、Si-O結合を有していれば特に限定されないが、例えば、シリカ（シリカフィラー）及びシラン化合物（シランカップリング剤等）が挙げられる。（G）成分は、1種単独又は2種以上を混合して使用することができる。

[0111] 本実施形態の感光性樹脂組成物が無機フィラーを含有することにより、樹

脂パターンの熱膨張係数を低減できる。（G）成分として無機フィラーを用いる場合、無機フィラーは、熔融球状シリカ、熔融粉碎シリカ、煙霧状シリカ、ゾルゲルシリカ等のシリカであることが好ましい。また、無機フィラーをシラン化合物で処理することで無機フィラーがSi-O結合を有しているものを用いてもよい。シラン化合物で処理する無機フィラーの中で、シリカ以外の無機フィラーとしては、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、又は、タルク、マイカ等の鉱産物由来の無機フィラーなどが挙げられる。

[0112] 無機フィラーの平均一次粒子径は、100nm以下であることが好ましく、80nm以下であることがより好ましく、感光層の感光性に更に優れる観点から、50nm以下であることが更に好ましい。平均一次粒子径が100nm以下であると、感光性樹脂組成物が白濁しにくくなり、露光のための光が感光層を透過しやすくなる。その結果、未露光部が除去しやすくなるため、樹脂パターンの解像性が低下しにくくなる傾向がある。なお、上記平均一次粒子径は、BET比表面積から換算して得られる値である。

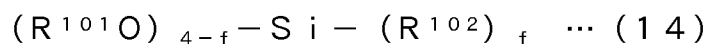
[0113] シリカの熱膨張係数は、 $5.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。シリカとしては、適した粒子径が得られやすい観点から、熔融球状シリカ、煙霧状シリカ、ゾルゲルシリカ等のシリカが好ましく、煙霧状シリカ又はゾルゲルシリカがより好ましい。また、シリカは、平均一次粒子径5～100nmのシリカ（ナノシリカ）であることが好ましい。

[0114] 無機フィラーの粒子径を測定する際には、公知の粒度分布計を用いることができる。粒度分布計としては、粒子群にレーザ光を照射し、粒子群から発せられる回折光及び散乱光の強度分布パターンから計算によって粒度分布を求めるレーザ回折散乱式粒度分布計；動的光散乱法による周波数解析を用いて粒度分布を求めるナノ粒子の粒度分布計等が挙げられる。

[0115] 本実施形態の感光性樹脂組成物がシラン化合物を含有することにより、パターン形成後の感光層と基材との密着強度を向上させることができる。（G

）成分としてシラン化合物を用いる場合、シラン化合物としては、シラン化合物がSi-O結合を有していれば特に制限はない。シラン化合物としては、アルキルシラン、アルコキシシラン、ビニルシラン、エポキシシラン、アミノシラン、アクリルシラン、メタクリルシラン、メルカプトシラン、スルフィドシラン、イソシアネートシラン、サルファーシラン、スチリルシラン、アルキルクロロシラン等が挙げられる。

[0116] (G) 成分であるシラン化合物としては、下記一般式(14)で表される化合物が好ましい。



[0117] 一般式(14)中、 R^{101} は、メチル基、エチル基、プロピル基等の、炭素数が1～10であるアルキル基を示し、 R^{102} は、1価の有機基を示し、 f は、0～3の整数を示す。 f が0、1又は2の場合、複数の R^{101} は、互いに同一であっても異なってもよい。 f が2又は3の場合、複数の R^{102} は、互いに同一であっても異なってもよい。 R^{101} は、解像性に更に優れる観点から、炭素数が1～5のアルキル基が好ましく、炭素数が1～2のアルキル基がより好ましい。無機フィラーの分散性を向上させるためにシラン化合物（一般式(14)で表される化合物等）で処理する場合、無機フィラーの分散性を更に向上させる観点から、 f は、0～2が好ましく、0～1がより好ましい。

[0118] (G) 成分であるシラン化合物の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、 n -ヘキシルトリメトキシシラン、 n -ヘキシルトリエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、 n -オクチルトリエトキシシラン、 n -ドデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、トリフェニルシラノール、テトラ

エトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)ジスルフィド、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)テトラスルフィド、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、アリルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。(G)成分は、グリシジルオキシ基を一つ以上有するエポキシシランであることが好ましく、トリメトキシシリル基及びトリエトキシシリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種を有するエポキシシランであることがより好ましい。

[0119] (G)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して、1.8~420質量部が好ましく、1.8~270質量部がより好ましい。(G)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して、1~20質量部であってもよく、3~10質量部であってもよい。

[0120] <(H)成分>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、(H)成分として増感剤を更に含有していてもよい。感光性樹脂組成物が(H)成分を含有することにより、感光性樹脂組成物の感度を更に向上させることができる。増感剤としては、9,10-ジブトキシアントラセン等が挙げられる。(H)成分は、1種単独又

は2種以上を混合して使用することができる。

[0121] (H) 成分の含有量は、(A) 成分100質量部に対して、0.01～1.5質量部が好ましく、0.05～0.5質量部がより好ましい。

[0122] <その他の成分>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、(A) 成分に加えて、分子量が1000未満であるフェノール性低分子化合物（以下、「フェノール化合物(a)」という）を含有していてもよい。フェノール化合物(a)としては、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,3-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,4-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、4,6-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]-1,3-ジヒドロキシベンゼン、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、1,1,2,2-テトラ(4-ヒドロキシフェニル)エタン等が挙げられる。これらのフェノール化合物(a)の含有量は、(A) 成分100質量部に対して、例えば、0～40質量部（特に0～30質量部）の範囲である。

[0123] また、本実施形態の感光性樹脂組成物は、上述の成分以外のその他の成分を含有していてもよい。その他の成分としては、着色剤、密着助剤、レベリング剤、Si-O結合を有していない無機フィラー等が挙げられる。上記無機フィラーとしては、特に限定されないが、例えば、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等のアルミニウム化合物；アルカリ金属化合物；炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物；鉱山物由来の無機化合物などが挙げられる。これらは、粉碎機で粉碎され、場合によっては分級を行い、最大粒子径2μm以下で分散させることができる。無機フィラーは

、１種単独又は２種以上を混合して使用してもよい。いずれの無機フィラーも、感光性樹脂組成物中に分散させた際に最大粒子径が $2\mu\text{m}$ 以下で分散されていることが好ましい。その際、凝集することなく樹脂中に分散させるために、シランカップリング剤を用いることができる。上記無機フィラーの含有量は、感光性樹脂組成物の全量（ただし、（Ｆ）成分を用いる場合は、（Ｆ）成分を除く）を基準として、１～７０質量％であることが好ましく、３～６５質量％であることがより好ましい。

[0124] [感光性エレメント]

次に、本実施形態の感光性エレメントについて、図２を参照しながら説明する。図２は、本実施形態に係る感光性エレメント１０の模式断面図である。図２に示すように、感光性エレメント１０は、支持体４と、感光層５と、保護層６とをこの順に備える。すなわち、感光性エレメント１０において、感光層５の一方の面には支持体４が設けられており、感光層５の他方の面には保護層６が設けられている。感光層５は上述の感光性樹脂組成物から形成することができる。感光性エレメント１０は、本実施形態の半導体装置、例えば回路基材等の製造方法に用いることができる。感光性エレメント１０は、支持体４を備えていなくてもよい。

[0125] 支持体４としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等の、耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムを用いることができる。上記支持体（重合体フィルム）４の厚さは、 $5\sim 100\mu\text{m}$ であることが好ましい。なお、上記重合体フィルムは、一つを支持体４として、他の一つを保護層６として感光層５の両面に積層して使用してもよい。

[0126] 保護層６としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等の、耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムを用いることができる。保護層６の厚さは、 $5\sim 100\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0127] 感光層５は、上述の感光性樹脂組成物を支持体４又は保護層６上に塗布し

、必要に応じて乾燥することにより形成することができる。塗布方法としては、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、スピコート法等が挙げられる。感光層5の厚さは、用途により異なるが、乾燥した後において1～100 μm であることが好ましく、3～60 μm であることがより好ましく、5～60 μm であることが更に好ましく、5～40 μm であることが特に好ましく、5～25 μm であることが極めて好ましい。また、絶縁信頼性（層の厚さ方向の配線間の絶縁性等）及びチップを実装する場合の生産性に優れる観点から、感光層5の厚さは、20 μm を超えていることが好ましいが、20 μm 以下であってもよい。

[0128] [レジストパターンの形成方法]

本実施形態に係るレジストパターンの形成方法は、上記感光性エレメントの感光層を基材上に配置する工程（感光層準備工程）と、上記感光層を所定のパターンに露光する工程と、露光後の感光層を現像して樹脂パターンを得る工程と、樹脂パターンを加熱処理する工程と、を含む。

[0129] 本実施形態のレジストパターンの形成方法は、露光工程と現像工程との間に、感光層を加熱処理（露光後ベーク）する工程を更に備えていてもよい。この場合、本実施形態のレジストパターンの形成方法は、感光性エレメントの感光層を基材上に配置する工程と、当該感光層を所定のパターンに露光する工程と、露光後の感光層に露光後加熱処理（露光後ベーク）を行う工程と、当該加熱処理（露光後ベーク）後の感光層を現像して樹脂パターンを得る工程と、得られた樹脂パターンを加熱処理する工程と、を含む。

[0130] 本実施形態に係るレジストパターンの形成方法では、例えば、まず、レジストパターンを形成すべき基材上に、上述の感光層を形成する。感光層を形成する工程は、例えば、上記感光性エレメントの感光層を基材上に配置することによって行うことができる。感光層準備工程は、感光層を備える基材（例えば基板）を得る工程ともいうことができる。感光層の形成は、例えば、上記感光性エレメントにおける感光層を基材上に転写（ラミネート）することによって行うことができる。

- [0131] 基材としては、基板等が挙げられる。基材としては、例えば、樹脂付き銅箔、銅張積層板、金属スパッタ膜を付けたシリコンウエハ、銅めっき膜を付けたシリコンウエハ、アルミナ基板等を用いることができる。基材における感光層が形成される面が、感光性樹脂組成物を用いて形成される硬化樹脂層であってもよい。その場合、基材との密着性が向上する傾向がある。
- [0132] なお、感光層準備工程は、上述の感光性樹脂組成物を基材（例えば基板）上に塗布し、感光性樹脂組成物を乾燥して感光層を形成する工程であってもよい。当該感光層の形成方法としては、上記感光性樹脂組成物を基材に塗布（例えば塗工）し、乾燥して溶剤等を揮発させて感光層（塗膜）を形成する方法等が挙げられる。
- [0133] 上記感光性樹脂組成物を基材に塗布する方法としては、例えば、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、スピンコート法等の塗布方法を用いることができる。塗膜の厚さは、塗布手段、感光性樹脂組成物の固形分濃度及び粘度を調節することにより適宜制御することができる。
- [0134] 次に、所定のマスクパターンを介して、上記感光層を所定のパターンに露光する。露光に用いられる活性光線としては、g線ステッパを光源とする光線；低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、i線ステッパ等を光源とする紫外線；電子線；レーザ光線などが挙げられる。露光量は、使用する光源、感光層の厚さ等によって適宜選定される。例えば、露光量は、高圧水銀灯からの紫外線照射の場合、感光層の厚さ5～50 μm では、100～3000 mJ/cm^2 程度であってよい。
- [0135] さらに、露光後現像前に加熱処理（露光後ベーク）を行ってもよい。露光後ベークを行うことにより、光感応性酸発生剤から発生した酸による（A）成分と（C）成分との硬化反応を促進させることができる。露光後ベークの条件は、感光性樹脂組成物の組成、各成分の含有量、感光層の厚さ等によって異なるが、例えば、50～150℃で1～60分間加熱することが好ましく、60～100℃で1～15分間加熱することがより好ましい。また、70～150℃で1～60分間加熱してもよく、80～120℃で1～60分

間加熱してもよい。

- [0136] 次いで、露光及び／又は露光後ベークを行った感光層（塗膜）をアルカリ性現像液により現像して、未露光部の領域（硬化部以外の領域）を溶解及び除去することにより所望のレジストパターンを得る。この場合の現像方法としては、シャワー現像法、スプレー現像法、浸漬現像法、パドル現像法等が挙げられる。現像条件としては、例えば、スプレー現像法では20～40℃で10～300秒間である。
- [0137] 上記アルカリ性現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等のアルカリ性化合物を濃度が1～10質量%になるように水に溶解したアルカリ性水溶液；アンモニア水などが挙げられる。上記アルカリ性現像液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性の有機溶剤、界面活性剤などを適量添加することもできる。なお、当該アルカリ性現像液で現像した後は、水で洗浄し、乾燥する。当該アルカリ性現像液は、解像性に更に優れる観点から、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドが好ましい。
- [0138] さらに、絶縁膜特性を発現させるために加熱処理を行うことにより、感光層の硬化膜（レジストパターン）を得る。上記感光層の硬化条件は、特に制限されるものではないが、硬化物の用途に応じて調整することができる。例えば、50～250℃で30分～10時間加熱し、感光層を硬化させることができる。
- [0139] また、硬化を十分に進行させるため、及び／又は、得られた樹脂パターンの変形を防止するために二段階で加熱することもできる。例えば、第一段階で、50～120℃で5分～2時間加熱し、更に第二段階で、80～200℃で10分～10時間加熱して硬化させることもできる。上述の硬化条件で加熱処理を行う場合、加熱設備としては、特に制限はなく、一般的なオーブン、赤外線炉等を使用することができる。
- [0140] 上記感光層を用いることによって、得られる樹脂パターン及びレジストパターンの開口部をテーパ状とすることができる。テーパ状である開口部

のテーパー角は、例えば $20 \sim 90^\circ$ であってよく、 $30 \sim 85^\circ$ であることが好ましく、 $45 \sim 75^\circ$ であることがより好ましい。

[0141] <硬化物及び半導体装置>

本実施形態の硬化物は、本実施形態の感光層の硬化物である。本実施形態の半導体装置は、本実施形態の感光層の硬化物を備える。本実施形態の感光層の硬化物は、例えば、半導体素子の表面保護膜及び／又は層間絶縁膜、あるいは、多層プリント配線板におけるソルダーレジスト及び／又は層間絶縁膜として好適に用いることができる。本実施形態の半導体装置は、本実施形態の感光層の硬化物を有する回路基材（例えば回路基板）を備えている。

[0142] 図3は、本実施形態の感光層の硬化物をソルダーレジスト及び／又は層間絶縁膜として含む多層プリント配線板の製造方法を示す図である。図3（f）に示す多層プリント配線板100Aは表面及び内部に配線パターンを有する。多層プリント配線板100Aは、銅張積層体、層間絶縁膜、金属箔等を積層すると共にエッチング法又はセミアディティブ法によって配線パターンを適宜形成することによって得られる。以下、本開示の一実施形態の、多層プリント配線板100Aの製造方法を図3に基づいて簡単に説明する。

[0143] まず、表面に配線パターン102を有する基材（銅張積層体等）101の両面に層間絶縁膜103を形成する（図3（a）参照）。層間絶縁膜103は、スクリーン印刷機又はロールコータを用いて感光性樹脂組成物を印刷することにより形成してもよく、上述の感光性エレメントを予め準備し、ラミネータを用いて、当該感光性エレメントにおける感光層をプリント配線板の表面に貼り付けて形成することもできる。

[0144] 次いで、外部と電氣的に接続することが必要な箇所に、YAGレーザ又は炭酸ガスレーザを用いて開口部104を形成する（図3（b）参照）。開口部104周辺のスミア（残渣）はデスミア処理により除去する。

[0145] 次いで、無電解めっき法によりシード層105を形成する（図3（c）参照）。上記シード層105上に、感光性樹脂組成物（セミアディティブ用感光性樹脂組成物）を含む感光層を形成し、所定の箇所を露光及び現像処理し

て樹脂パターン 106 を形成する（図 3（d）参照）。

[0146] 次いで、電解めっき法により、シード層 105 の樹脂パターン 106 が形成されていない部分に配線パターン 107 を形成し、はく離液により樹脂パターン 106 を除去した後、上記シード層 105 の配線パターン 107 が形成されていない部分をエッチングにより除去する（図 3（e）参照）。

[0147] 以上の操作を繰り返し行い、上述の感光性樹脂組成物の硬化物を含むソルダーレジスト 108 を最表面に形成することで多層プリント配線板 100A を作製することができる（図 3（f）参照）。なお、層間絶縁膜 103 及び／又はソルダーレジスト 108 は、上述したレジストパターンの形成方法を用いて形成することができる。また、感光層を形成する工程と、加熱処理する工程と、を備える方法を用いて形成することができる。このようにして得られた多層プリント配線板 100A は、対応する箇所に半導体素子が実装され、電気的な接続を確保することができる。

実施例

[0148] 以下、実施例により本開示の目的及び利点を詳細に説明するが、本開示はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

[0149] [実施例 1～3 及び比較例 1～4]

<感光性樹脂組成物の調製>

樹脂成分（A-1 及び A-2）100 質量部に対し、光感応性酸発生剤（B-1）と、アルコキシアルキル化合物（C-1）と、アクリロイルオキシ基を有する化合物（D-1）と、ベンゾフェノン化合物（E-1）と、溶剤（F-1）と、Si-O 結合を有する化合物（G-1）とを、表 1 に示した配合量（単位：質量部）にて配合し、感光性樹脂組成物を得た。

[0150] なお、表 1 の略称は下記のとおりである。

A-1：ノボラック樹脂（旭有機材株式会社製、商品名：TR4020G、重量平均分子量：13000）

A-2：ノボラック樹脂（旭有機材株式会社製、商品名：TR4080G、重量平均分子量：5000）

B-1 : トリアリールスルホニウム塩 (サンアプロ株式会社製、商品名 : C P I - 3 1 0 B、アニオン : テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート)

C-1 : 1, 3, 4, 6-テトラキス (メトキシメチル) グリコールウリル (株式会社三和ケミカル製、商品名 : ニカラック M X - 2 7 0)

D-1 : ペンタエリスリトールトリアクリレート (日本化薬株式会社製、商品名 : P E T - 3 0)

E-1 : 4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン (保土谷化学工業株式会社製、商品名 : E A B)

F-1 : メチルエチルケトン (和光純薬工業株式会社製、商品名 : 2-ブタノン)

G-1 : 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 : K B M - 4 0 3)

[0151] <感光性エレメントの作製>

感光性樹脂組成物の厚さが均一になるように感光性樹脂組成物をポリエチレンテレフタレートフィルム (帝人デュポンフィルム株式会社製、商品名 : ピューレックス A 5 3) 上に塗布した後、90℃の熱風対流式乾燥機で10分間乾燥することにより、乾燥後の感光層の厚さが10μmである感光層を形成した。この感光層上に、保護層としてポリエチレンフィルム (タマポリ株式会社製、商品名 : N F - 1 5) を貼り合わせ、ポリエチレンテレフタレートフィルム (支持体) と、感光層と、保護層とが順に積層された感光性エレメントをそれぞれ得た。

[0152] <保護層の貼り付き性の評価>

上記感光性エレメントの外観を観察し、感光層と保護層とが隙間なく全面貼り合わされているものを「A」、感光層と保護層との間に空気が入り、一部又は全面が貼り合わされていないものを「B」として、保護層の貼り付き性を評価した。評価結果を表1に示す。

[0153] <解像性及びテーパー形状の評価>

銅張積層板上に、上記感光性エレメントの保護層を剥がしながら、感光層が銅張積層板の表面に接するように、該感光性エレメントをラミネートし、積層体を得た。ラミネートは、真空加圧式ラミネータ（株式会社名機製作所製、商品名：MVL P-500）を用いて、60℃のヒータ（上）、60℃のヒータ（下）、20秒の真空引き時間、20秒の加圧時間、0.4 MPaの圧着圧力で行った。次いで、上記積層体の支持体を剥がし、投影露光機（ウシオ電機株式会社製、商品名：UX-2240SM-XJ-0）を用いてi線（365 nm）で、マスクを介して、感光層に対して等倍投影露光を行った。マスクとしては、ビア直径5～100 μmまで5 μm刻みでビア開口部（未露光部）を有するネガパターンを用いた。また、露光量は、400 mJ/cm²で行った。

- [0154] 露光された感光層（塗膜）を95℃で8分間加熱した（露光後ベーク）。次いで、現像液として2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（多摩化学工業株式会社製、商品名：TMAH 2.38%）を用いるとともに、現像機（滝沢産業株式会社製、商品名：AD-1200）を用いて、最短現像時間（未露光部が除去される最短時間）の4倍に相当する時間で感光層に23℃の現像液をスプレー（ポンプ吐出圧〔現像液〕：0.16 MPa）して未露光部を除去した。次いで、リンス液として23℃の精製水（和光純薬工業株式会社製、商品名：精製水）を60秒間スプレー（ポンプ吐出圧〔リンス液〕：0.12～0.14 MPa）して現像液を洗い流した。そして、乾燥させることで、樹脂パターンを形成した。次いで、イナーートオープン（光洋サーモシステム株式会社製、商品名：INH-21CD）を用いて、窒素気流下（酸素濃度20 ppm以下）、30℃から5℃/minで昇温し、200℃に達してから1時間熱処理し、硬化膜を作製した。金属顕微鏡を用いて倍率1000倍に拡大して、形成された樹脂パターンを観察した。ビア開口部（未露光部）がきれいに除去され、かつ絶縁樹脂部（露光部）に、膜減り、膜荒れを生じることなく形成されたパターンのうち、最も小さいビア開口部の直径を解像度として評価した。また、得られた硬化

膜のビア開口部の断面を走査型電子顕微鏡（株式会社キーエンス製、商品名：VE-8800）を用いて加速電圧5 kV、傾き80°で観察し、テーパ角を測定した。評価結果を表1に示す。

[0155] [表1]

項目	実施例			比較例			
	1	2	3	1	2	3	4
A-1	50	50	50	50	50	50	50
A-2	50	50	50	50	50	50	50
B-1	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
C-1	14.3	10.0	7.1	28.6	14.3	10.0	7.1
D-1	64.3	68.6	71.4	50.0	50.0	50.0	50.0
E-1	0.086	0.086	0.086	0.086	0.086	0.086	0.086
F-1	123	123	123	123	123	123	123
G-1	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
保護層の貼り付き性	A	A	A	A	B	B	B
テーパ角[°]	69	66	52	94	75	52	32
解像度[μm]	20	20	20	20	20	20	20

[0156] 表1から明らかなように、(C)成分の含有量が(A)成分100質量部に対して、20質量部以下である実施例1～3は、テーパ角が70°以下であり、(C)成分の含有量が20質量部以上である比較例1と比較して、ビア開口部がテーパ状へ改善した。(A)成分100質量部に対して、(C)成分及び(D)成分の合計含有量が65～120質量部である実施例1～3は、(C)成分及び(D)成分の合計含有量が65質量部未満の比較例2～4と比較して、保護層の貼り付き性がBからAに向上した。また、実施例1～3は、解像度が20μmであり、極めて解像性が良好であることが分かった。

[0157] 図4、5、6、7、8、9及び10は、それぞれ順に、実施例1、2、3、比較例1、2、3及び4の感光性エレメントを用いて上記テーパ形状の評価と同様にビア開口部を形成した際の走査型電子顕微鏡写真である。これらの写真から、実施例1～3の感光性エレメントを用いると、テーパ状の壁部を有する開口部が形成されることが示された。

産業上の利用可能性

[0158] 本開示の感光性エレメントにおける感光層は、例えば、半導体素子の表面保護膜又は層間絶縁膜に用いられる材料として適用することができる。また、上記感光層は、配線板材料のソルダーレジスト又は層間絶縁膜に用いられる材料としても適用することができる。特に、本開示の感光性エレメントにおける感光層は、解像性、ビア開口部の形状（テーパ形状）、及び感光層と保護層との貼り付き性がいずれも良好であるため、細線化及び高密度化された高集積化パッケージ基板等に好適に用いられる。

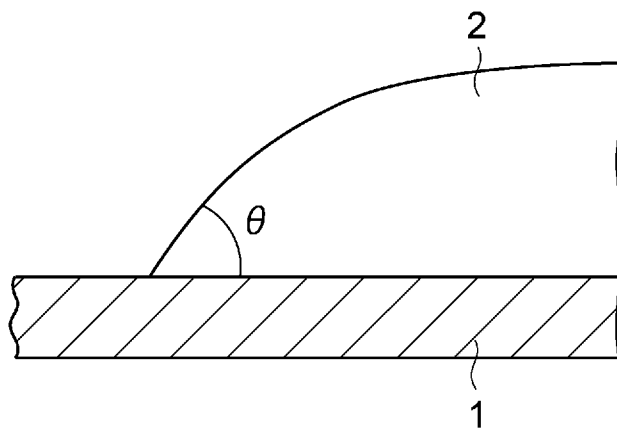
符号の説明

[0159] 1…基板、2…絶縁膜、4…支持体、5…感光層、6…保護層、100A…多層プリント配線板、101…基材、102、107…配線パターン、103…層間絶縁膜、104…開口部、105…シード層、106…樹脂パターン、108…ソルダーレジスト。

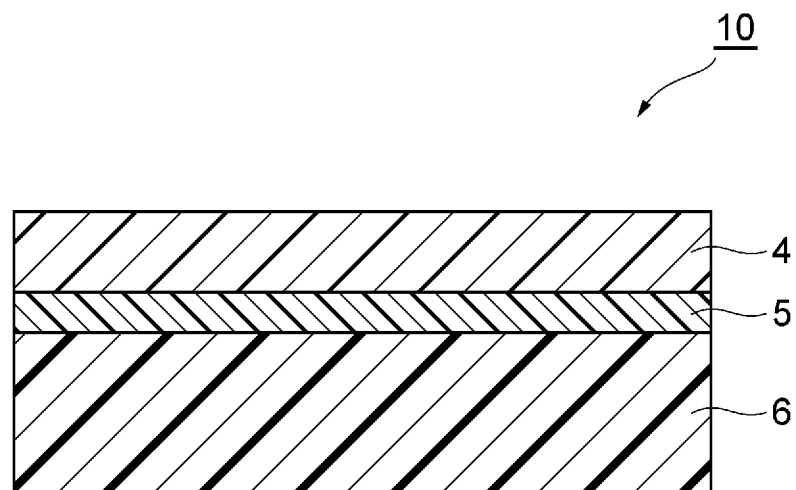
請求の範囲

- [請求項1] 感光層と保護層とを備え、
前記感光層が、
(A) 成分：フェノール性水酸基を有する樹脂と、
(B) 成分：光感応性酸発生剤と、
(C) 成分：芳香環、複素環及び脂環からなる群から選ばれる少なくとも1種を有し、かつ、メチロール基及びアルコキシアルキル基の少なくとも一方を有する化合物と、
(D) 成分：アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基、オキセタニルアルキルエーテル基、ビニルエーテル基及び水酸基からなる群から選択される1種以上の官能基を、2つ以上有する脂肪族化合物と、
を含有し、
前記感光層における前記(C)成分の含有量が、前記(A)成分100質量部に対して20質量部以下であり、前記(C)成分及び(D)成分の合計含有量が、前記(A)成分100質量部に対して65～120質量部である、感光性エレメント。
- [請求項2] 支持体を更に備え、前記支持体、前記感光層及び前記保護層をこの順で備える、請求項1に記載の感光性エレメント。
- [請求項3] 前記感光層が、(G)成分：Si-O結合を有する化合物を更に含有する、請求項1又は2に記載の感光性エレメント。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載の感光性エレメントにおける感光層の硬化物を備える、半導体装置。
- [請求項5] 請求項1～3のいずれか一項に記載の感光性エレメントの前記感光層を基材上に配置する工程と、前記感光層を所定のパターンに露光する工程と、露光後の感光層を現像して樹脂パターンを得る工程と、前記樹脂パターンを加熱処理する工程と、を含む、レジストパターンの形成方法。

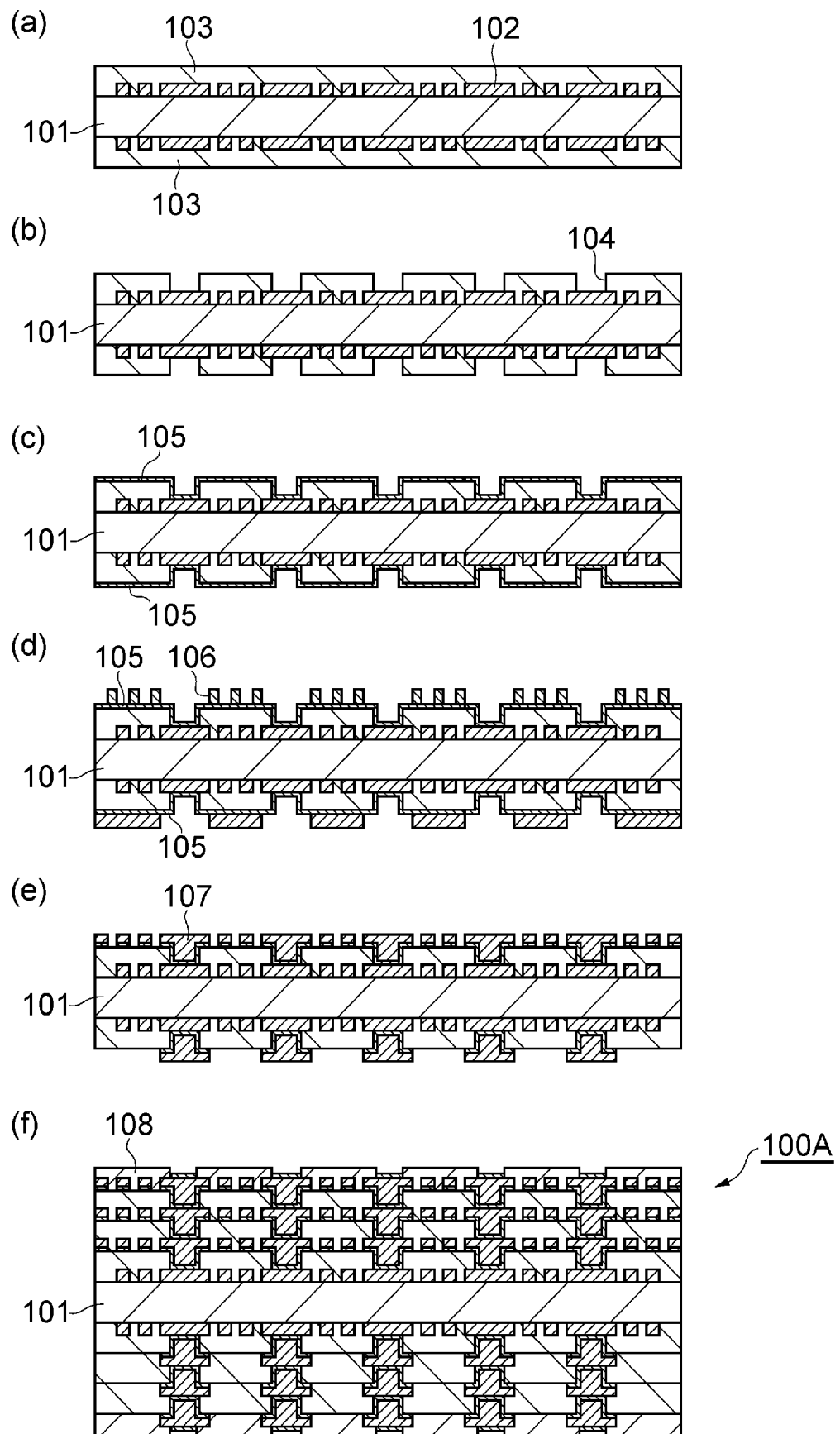
[図1]



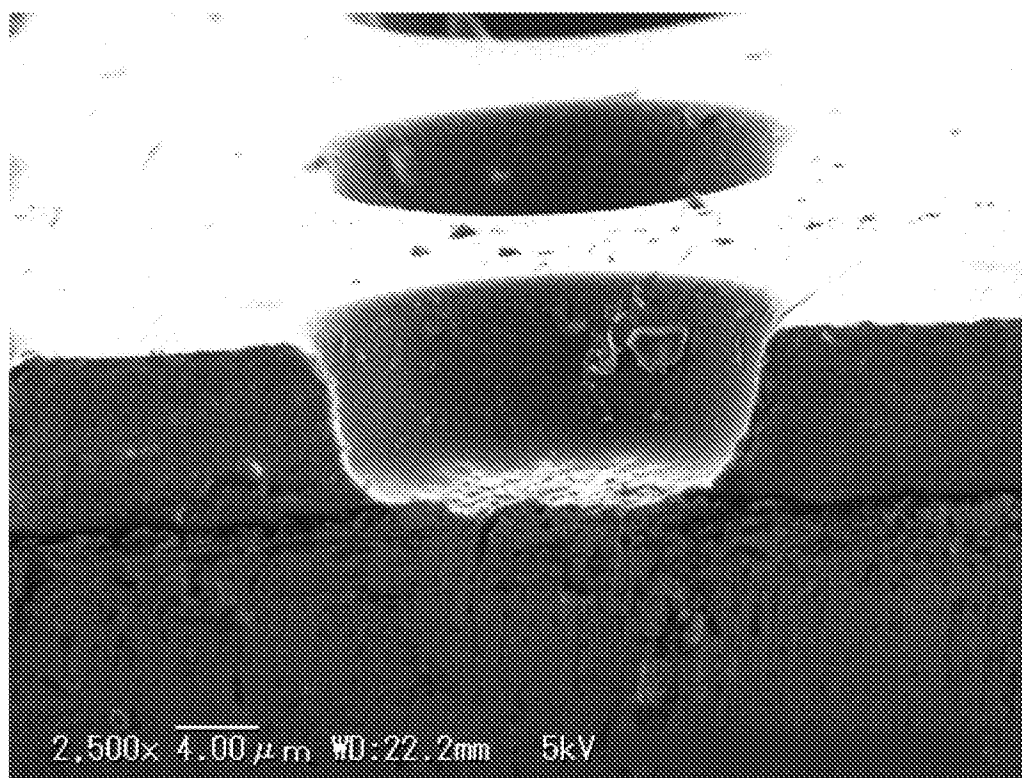
[図2]



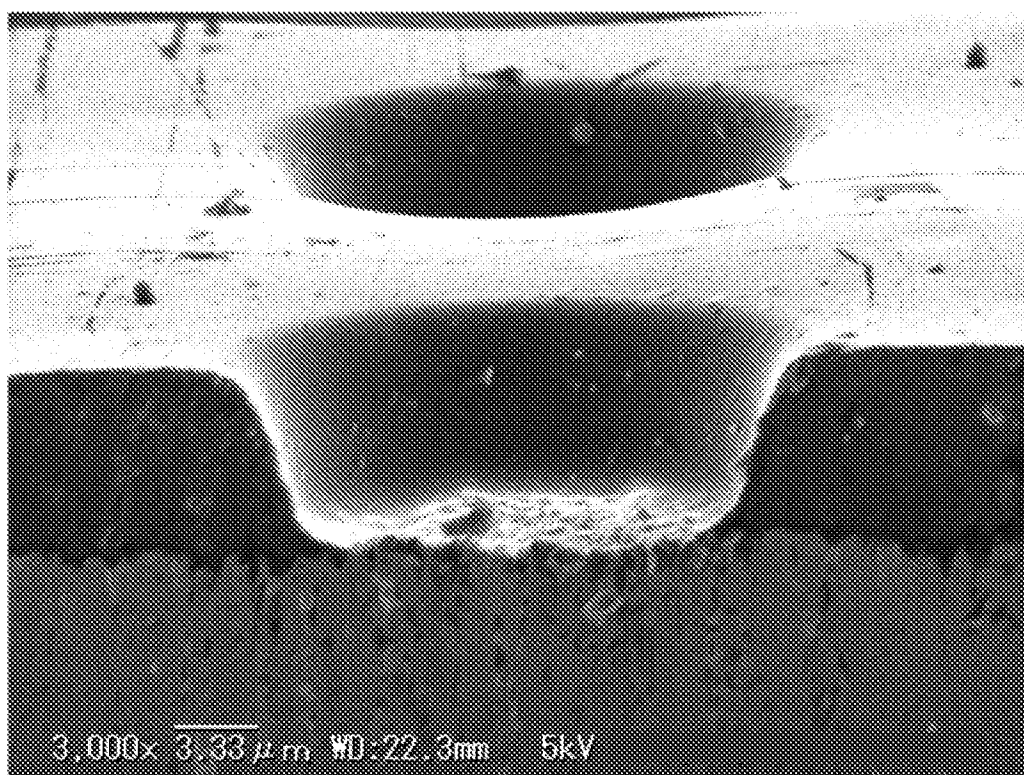
[図3]



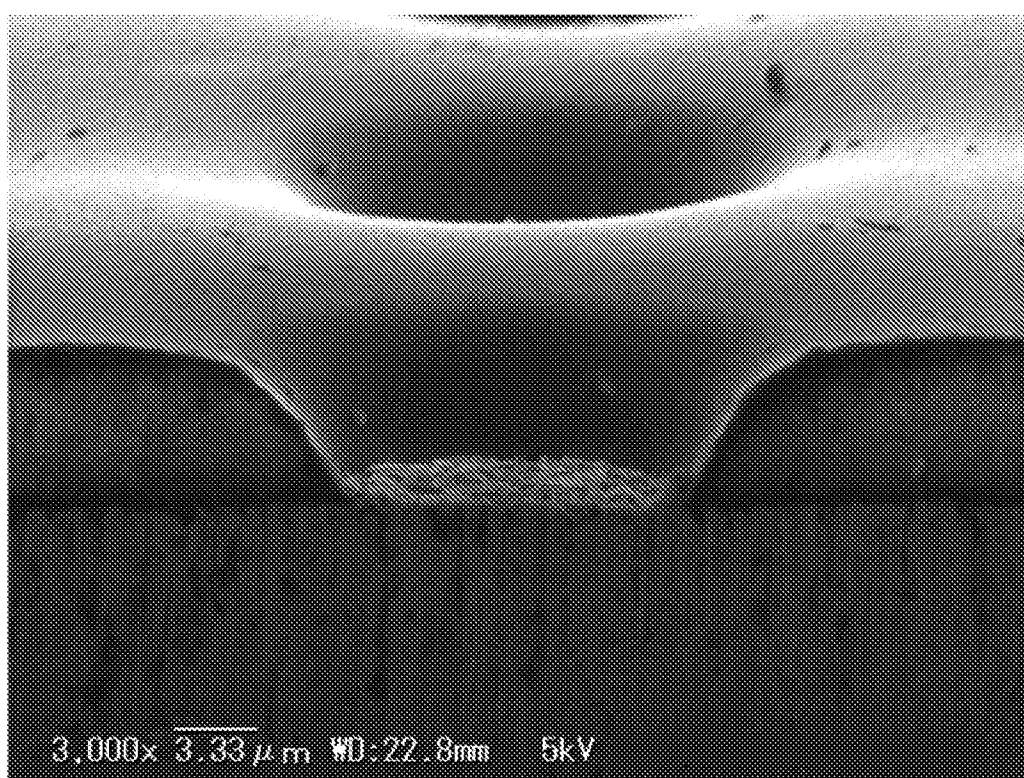
[図4]



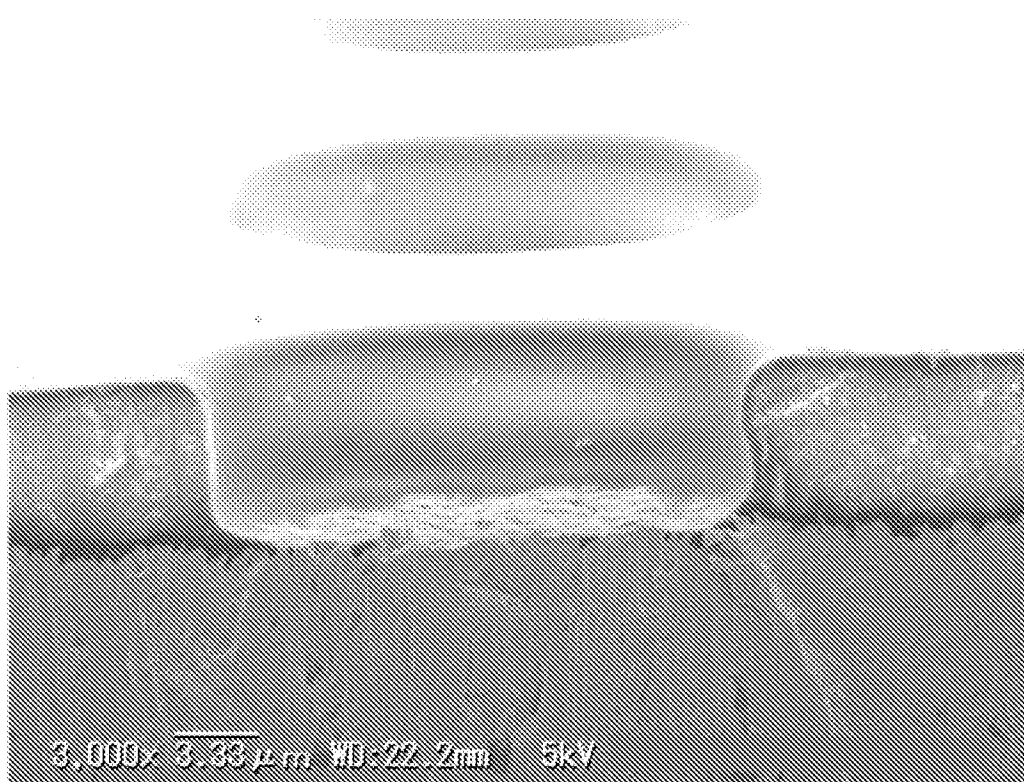
[図5]



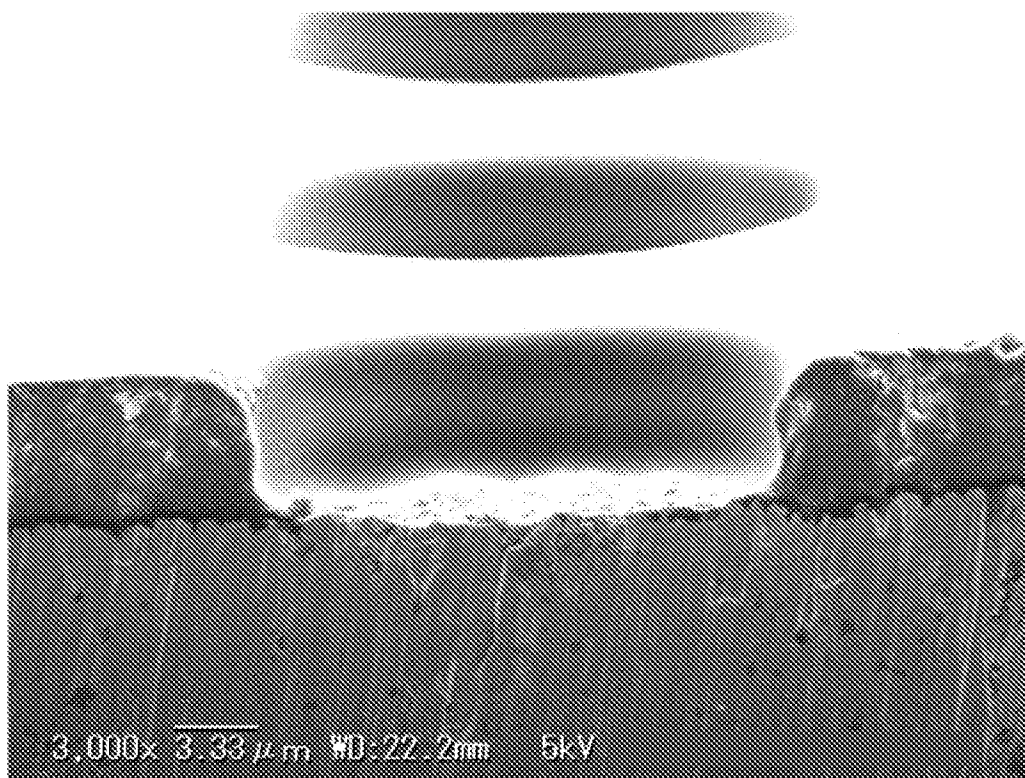
[図6]



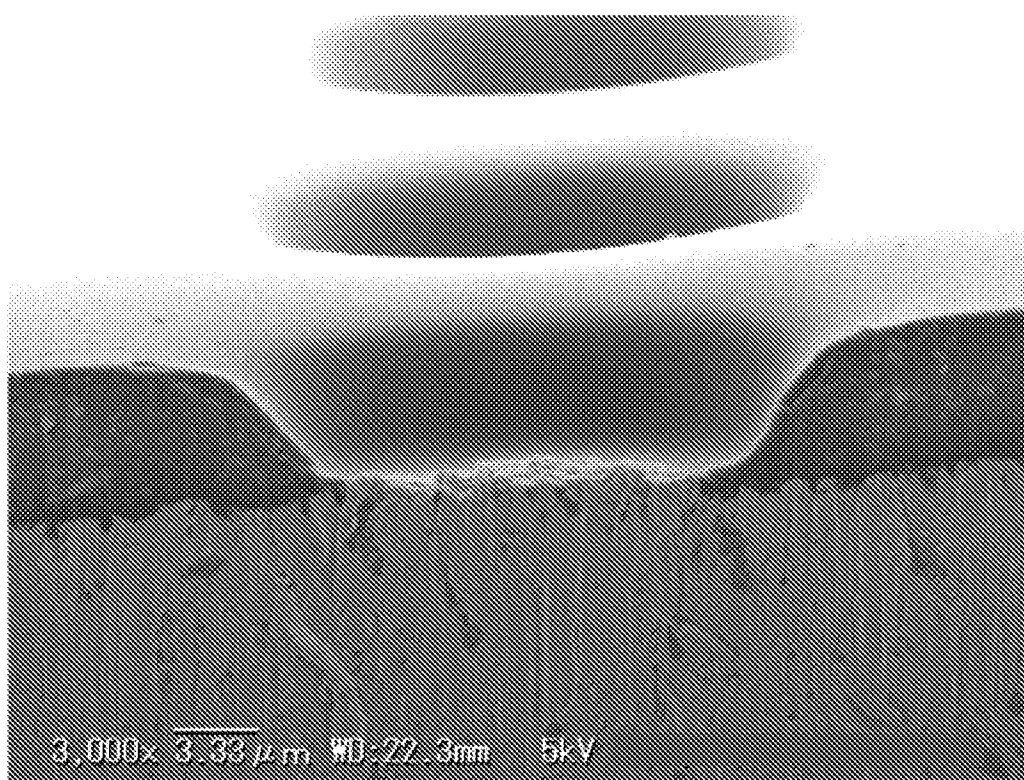
[図7]



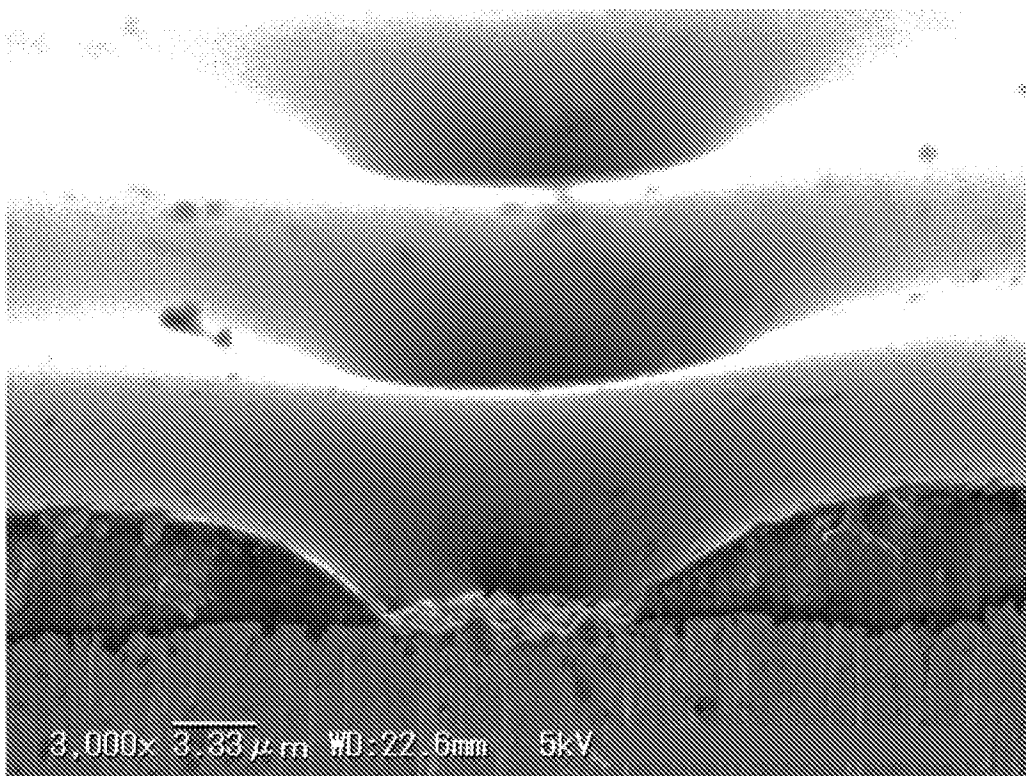
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/009068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G03F7/038 (2006.01) i, B32B27/04 (2006.01) i, G03F7/004 (2006.01) i,
G03F7/075 (2006.01) i, G03F7/20 (2006.01) i, H05K1/03 (2006.01) i,
H05K3/28 (2006.01) i, H05K3/46 (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. G03F7/038, B32B27/04, G03F7/004, G03F7/075, G03F7/20, H05K1/03,
H05K3/28, H05K3/46

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 2016-188924 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 04 November 2016, claims 1, 7, paragraphs [0102]- [0113] (Family: none)	1-5
A	JP 2016-188985 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 04 November 2016, claims 1, 2, 5, 9, paragraphs [0101]-[0112] (Family: none)	1-5
A	JP 2016-188987 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 04 November 2016, claims 1, 3, 4, 5, 8, paragraphs [0104]-[0112] (Family: none)	1-5
A	JP 2016-188922 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 04 November 2016, claims 1, 3, 5, paragraphs [0112]- [0119] (Family: none)	1-5

☐ 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

"I" 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 May 2018 (23.05.2018)

Date of mailing of the international search report
05 June 2018 (05.06.2018)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/038(2006.01)i, B32B27/04(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i,
G03F7/20(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K3/28(2006.01)i, H05K3/46(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. G03F7/038, B32B27/04, G03F7/004, G03F7/075, G03F7/20, H05K1/03, H05K3/28, H05K3/46

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 2016-188924 A (日立化成株式会社) 2016. 11. 04, [請求項1][請求項7][0102]~[0113] (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2016-188985 A (日立化成株式会社) 2016. 11. 04, [請求項1][請求項2][請求項5][請求項9][0101]~[0112] (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2016-188987 A (日立化成株式会社) 2016. 11. 04, [請求項1][請求項3][請求項4][請求項5][請求項8][0104]~[0112] (ファミリーなし)	1-5

☑ 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. 05. 2018

国際調査報告の発送日

05. 06. 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)

川口 真隆

2H

3809

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
A	JP 2016-188922 A (日立化成株式会社) 2016. 11. 04, [請求項 1][請求項 3][請求項 5][0112]～[0119] (ファミリーなし)	1-5