

(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
2014 年 5 月 30 日(30.05.2014)



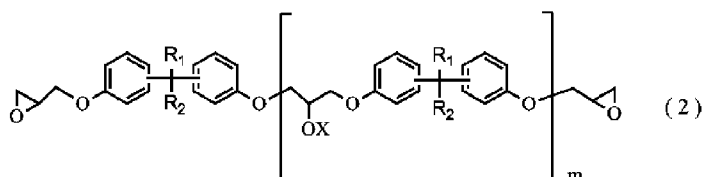
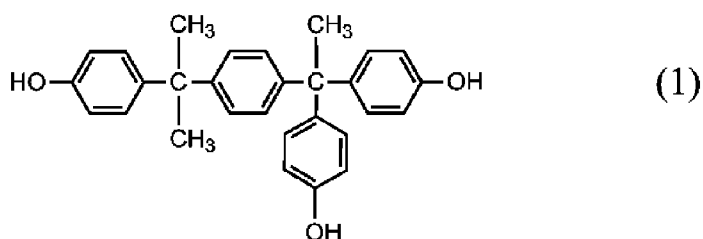
(10) 国際公開番号
WO 2014/080976 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/038 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C08G 59/04 (2006.01) *H05K 3/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/081378
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 21 日(21.11.2013)
- (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 2012-256123 2012 年 11 月 22 日(22.11.2012) JP
特願 2013-089585 2013 年 4 月 22 日(22.04.2013) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KAGAKU KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見一丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 今泉 尚子(IMAIZUMI Naoko); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 稲垣 真也(INAGAKI Shinya); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 本田 那央(HONDA Nao); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人浅村特許事務所(ASAMURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1408776 東京都品川区東品川 2 丁目 2 番 2 4 号 天王洲セントラルタワー 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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.

[続葉有]

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST LAMINATE, AND ARTICLES OBTAINED BY CURING SAME (9)

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、レジスト積層体及びそれらの硬化物 (9)



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide the following: a photosensitive epoxy resin composition that, via photolithography, can form a high-resolution, low-stress image that has vertical side walls and resists moisture and heat, and/or a resist laminate using said photosensitive epoxy resin composition; and an article or articles obtained by curing said photosensitive epoxy resin composition and/or resist laminate. The present invention is a photosensitive resin composition containing the following: an epoxy resin (A), a polyhydric phenol compound (B) having a specific structure, a cationic-polymerization photoinitiator (C), a silane compound (D) containing an epoxy group, and a reactive epoxy monomer (E) having a specific structure. The epoxy resin (A) contains the phenol derivative represented by formula (1), an epoxy resin (a) obtained via a reaction with epihalohydrin, and an epoxy resin (b) that can be represented by formula (2). The reactive epoxy monomer (E) is a polyglycidyl ether of a divalent or trivalent aliphatic alcohol.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/080976 A1



(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, 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))

本発明は、フォトリソグラフィーによって、垂直な側壁形状で微細な解像度、低応力、耐湿熱性を有する画像を形成可能な感光性エポキシ樹脂組成物、及び／またはそのレジスト積層体、並びにそれらの硬化物を提供することを目的とする。本発明は、(A) エポキシ樹脂、(B) 特定構造の多価フェノール化合物、(C) 光カチオン重合開始剤、(D) エポキシ基含有シラン化合物、及び (E) 特定構造の反応性エポキシモノマーを含有する感光性樹脂組成物であって、該 (A) エポキシ樹脂が、下記式 (1) で表されるフェノール誘導体と、エピハロヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂 (a)、及び下記式 (2) で表されるエポキシ樹脂 (b) を含有し、該 (E) 反応性エポキシモノマーが、2 価又は 3 価の脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテルである、感光性樹脂組成物である。

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、レジスト積層体及びそれらの硬化物（９）

技術分野

[0001] 本発明は、良好な側壁形状および解像度に優れた画像を形成可能であり、硬化後の内部応力が小さく、湿熱試験後の基板密着性に優れた感光性樹脂組成物と、その硬化物に関する。本発明による感光性樹脂組成物の硬化物は、MEMS（微小電子機械システム）部品、 μ -TAS（微小全分析システム）部品、マイクロリアクター部品、コンデンサやインダクタ等の電子部品の絶縁層、LIGA部品、微小射出成形及び熱エンボス向け型及びスタンプ、微細印刷用途向けスクリーン又はステンシル、MEMS及び半導体パッケージ部品、BioMEMS及びバイオフィotonicデバイス、並びに、プリント配線板の製作において有用である。

背景技術

[0002] 感光性樹脂組成物の中で、フォトリソグラフィー加工可能なものはフォトレジストと呼ばれ、半導体やMEMS・マイクロマシンアプリケーション等、広範に用いられている。このようなアプリケーションでは、フォトリソグラフィー加工は基板上でパターニング露光し、ついで、現像液で現像することで露光領域もしくは非露光領域を選択的に除去することで達成される。フォトレジストにはポジタイプと、ネガタイプがあり、露光部が現像液に溶解するのがポジタイプであり、逆に不溶となるものがネガタイプである。先端技術のエレクトロパッケージアプリケーションやMEMSアプリケーションでは、均一なスピンコーティング膜の形成能だけではなく、高アスペクト比、厚膜における垂直な側壁形状、基板への高密着性等が要求される。ここで、アスペクト比とは、レジスト膜厚／パターン線幅により算出され、フォトリソグラフィーの性能を示す重要な特性である。

[0003] 特許文献１及び非特許文献１に開示されているビスフェノールＡ型ノボラ

ックエポキシ樹脂を主成分とする組成物によれば、非常に高い解像度を有すると共に、高アスペクト比である感光画像形成及び感光性樹脂硬化物の形成が可能である。しかしながら、得られた樹脂硬化物は、その用途によっては脆過ぎる傾向を示し、往々にして現像時や内部応力発生時に亀裂（クレイジング）を生じる。そのため、この樹脂硬化物によれば、樹脂組成物を用いる基板の種類によっては接着性が低下するのみならず、場合によっては基板と樹脂硬化物との間で剥離が起こることがある。全てのこれらの問題は、組成物が硬化収縮する際に生じ、樹脂硬化物中に蓄積される応力によって引き起こされるものである。硬化収縮が大きいと、基板の屈曲（反り）を引き起こす場合が多い。

[0004] 更に、前記の樹脂硬化物を形成した基板を、耐久加速試験の一つである湿熱試験（80℃、100%、24時間）に処すと、基板から樹脂硬化物が剥離することが分かった。そのため、この樹脂硬化物をMEMSパッケージ、半導体パッケージ、マイクロリアクター形成部品等の用途に用いる場合は、耐久性に劣るという不都合があった。

[0005] 特許文献2には、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、光カチオン重合開始剤、及びフィラーからなる樹脂組成物が開示されている。この樹脂組成物を用いることで塗膜の接着性を増加させ、透湿を低減させることが記載されている。しかし、開示の組成によっては、フォトレジストとしての解像性能は無く、フィラーを含有しなければ高接着力を実現できないことが分かっている。そのため、特許文献2の樹脂組成物は、MEMSパッケージ、半導体パッケージ、マイクロリアクター等には適合できない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：米国特許第4882245号明細書

特許文献2：特開2010-24364号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：N. La Bianca and J. D. Gelorme、厚

膜用途向けの高アスペクト比レジスト (High Aspect Ratio Resist for Thick Film Applications)」、Proc. SPIE, vol. 2438, 846頁 (1995)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであって、半導体やEMS・マイクロマシンアプリケーション分野において、カチオン重合によって硬化するエポキシ樹脂組成物であって、垂直な側壁形状で微細な解像度、低応力、耐湿熱性を有する画像を形成可能である感光性樹脂組成物、及び／またはその積層体、並びにそれらの硬化物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、本発明の感光性樹脂組成物が上記課題を解決できることを見出した。

[0010] 本発明の諸態様は、以下のとおりである。

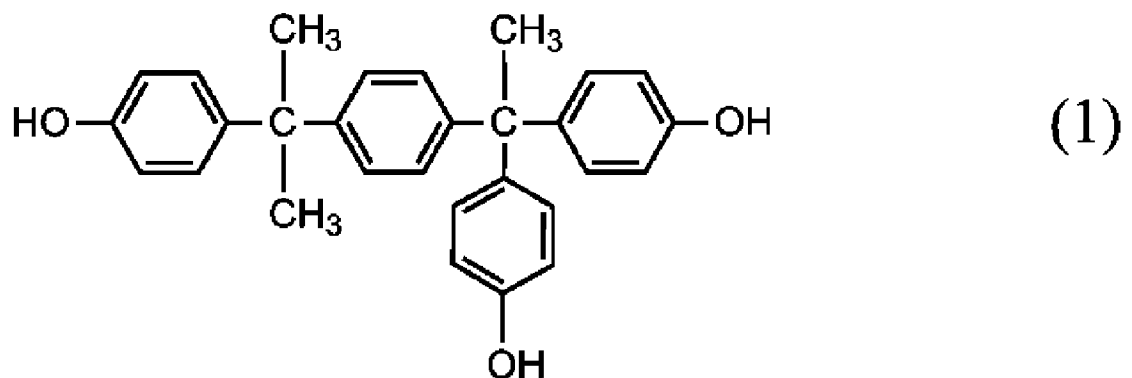
[1].

(A) エポキシ樹脂、(B) 多価フェノール化合物、(C) 光カチオン重合開始剤、(D) エポキシ基含有シラン化合物、及び(E) 反応性エポキシモノマーを含有する感光性樹脂組成物であって、

該(A) エポキシ樹脂が、

下記式(1)

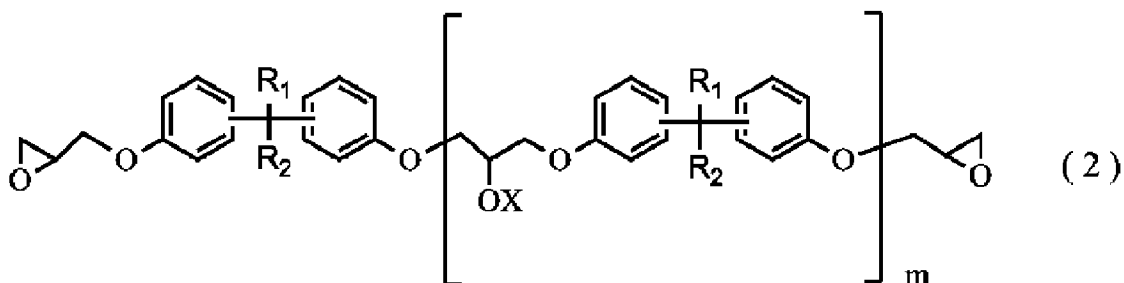
[化1]



で表されるフェノール誘導体と、エピハロヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂（a）、及び

下記式（2）

[化2]

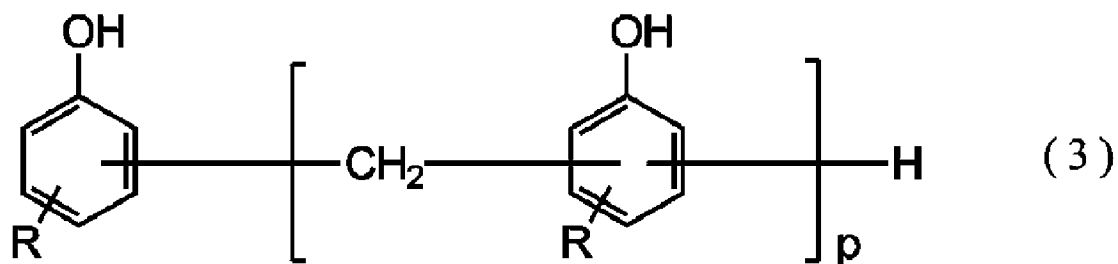


（式中、mは平均値であり、2～30の範囲にある実数を表す。R₁及びR₂は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはトリフルオロメチル基を表す。Xはそれぞれ独立に水素原子またはグリシジル基を表し、複数存在するXの少なくとも1つはグリシジル基である。）で表されるエポキシ樹脂（b）を含有し、かつ

該（B）多価フェノール化合物が、

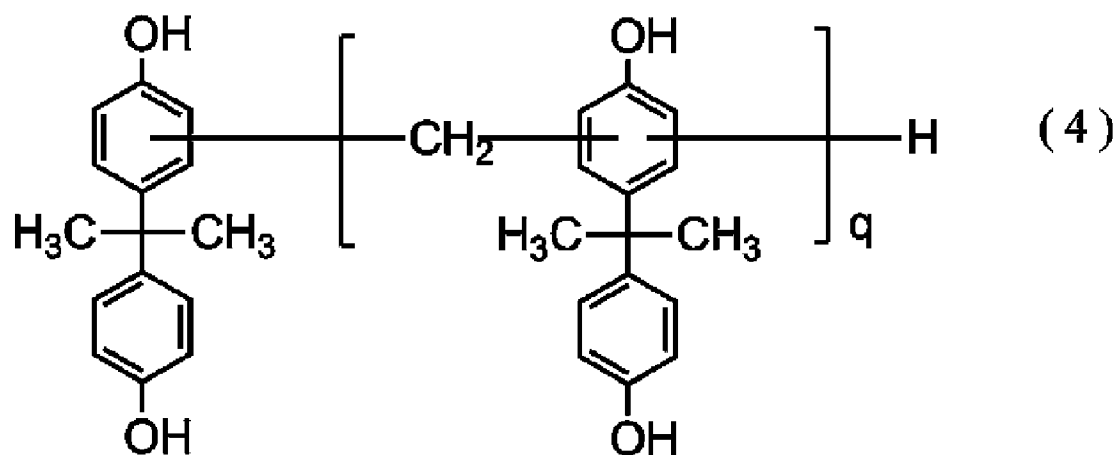
下記式（3）乃至（6）

[化3]



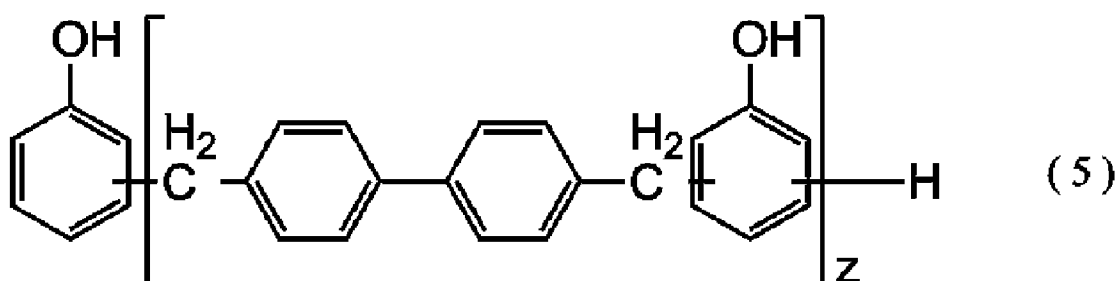
（式中、pは平均値であり、1～10の範囲にある実数を表す。Rはそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。）

[化4]



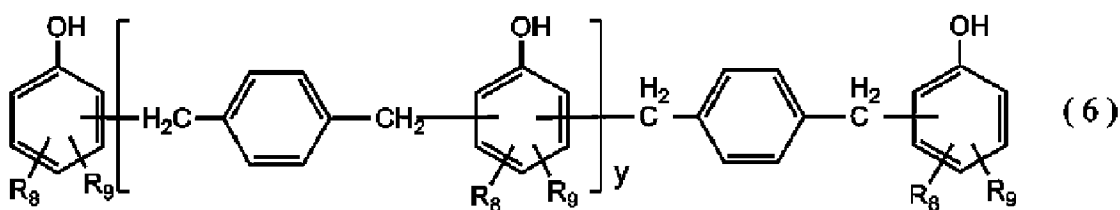
(式中、qは平均値であり、1～10の範囲にある実数を表す。)

[化5]



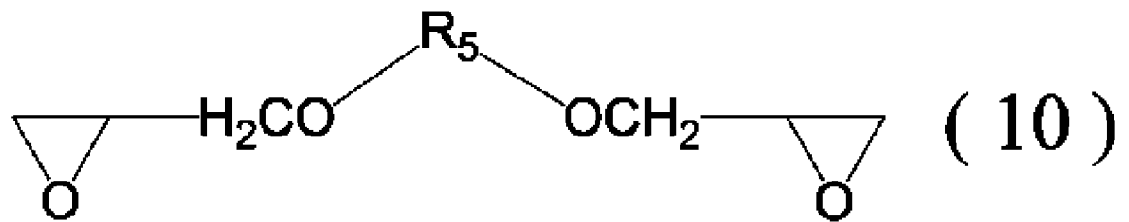
(式中、zは平均値であり、1～10の範囲にある実数を表す。)

[化6]



(式中、yは平均値であり、1～10の範囲にある実数を表す。R₈及びR₉はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。)で表されるフェノール化合物からなる群より選ばれる一種以上を含有し、且つ、
 該(E)反応性エポキシモノマーが、
 下記式(10)

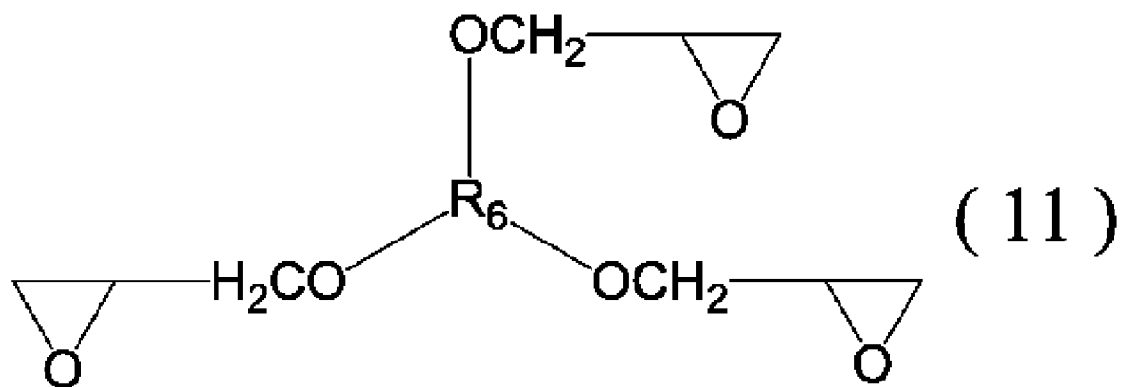
[化7]



(式中、 R_5 は炭素数1～11の2価の脂肪族炭化水素基を表す。)

で表されるエポキシ化合物、及び／または、下記式(11)

[化8]



(式中、 R_6 は炭素数1～11の3価の脂肪族炭化水素基を表す。)

で表されるエポキシ化合物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

[2].

(E) 反応性エポキシモノマーが、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルを含む上記[1]項に記載の感光性樹脂組成物。

[3].

(E) 反応性エポキシモノマーの配合割合が、(A) エポキシ樹脂及び(B) 多価フェノール化合物の合計質量に対して2～12質量%である上記[1]項に記載の感光性樹脂組成物。

[4].

(B) 多価フェノール化合物の配合割合が、(A) エポキシ樹脂の質量に対して1～40質量%である上記[1]項に記載の感光性樹脂組成物。

[5].

(C) 光カチオン重合開始剤の配合割合が、(A) エポキシ樹脂及び (B) 多価フェノール化合物の合計質量に対して 0.1 ~ 15 質量%である上記 [1] 項に記載の感光性樹脂組成物。

[6] .

(D) エポキシ基含有シラン化合物が、エポキシ基含有アルコキシシラン化合物である上記 [1] 項に記載の感光性樹脂組成物。

[7] .

(D) エポキシ基含有シラン化合物の配合割合が、(A) エポキシ樹脂、(B) 多価フェノール化合物、(C) 光カチオン重合開始剤、及び (E) 反応性エポキシモノマーの合計質量に対して 1 ~ 15 質量%である上記 [1] 項に記載の感光性樹脂組成物。

[8] .

更に (G) アクリル樹脂を含有する上記 [1] 項に記載の感光性樹脂組成物。

[9] .

(G) アクリル樹脂が、グリシジル基を有するエチレン性不飽和モノマーを用いて得られる共重合体である上記 [8] 項に記載の感光性樹脂組成物。

[10] .

(G) アクリル樹脂の配合割合が、(A) エポキシ樹脂、(B) 多価フェノール化合物、(C) 光カチオン重合開始剤、(D) エポキシ基含有シラン化合物及び (E) 反応性エポキシモノマーの合計質量に対して 1 ~ 20 質量%である上記 [8] 項に記載の感光性樹脂組成物。

[11] .

更に (F) 溶剤を含有する上記 [1] 項に記載の感光性樹脂組成物。

[12] .

(F) 溶剤の配合割合が、(F) 溶剤を含む感光性樹脂組成物の合計質量に対して 5 ~ 95 質量%である上記 [11] 項に記載の感光性樹脂組成物。

[13] .

上記〔１〕乃至〔１２〕項のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物。

〔１４〕．

上記〔１〕乃至〔１２〕項のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を２つの基材で挟み込んで得られるレジスト積層体。

〔１５〕．

上記〔１４〕項に記載のレジスト積層体から得られる、ドライフィルムレジストの硬化物。

発明の効果

〔0011〕 本発明の感光性樹脂組成物は、フォトリソグラフィーで微細かつ垂直な側壁形状のパターンを形成することが可能であり、その硬化物は、高解像度、低応力、耐湿熱性に優れる特性を有する。よって、本発明の感光性樹脂組成物を用いることにより、半導体やMEMS・マイクロマシンアプリケーション分野、特に、MEMSパッケージ、半導体パッケージ、マイクロリアクター形成部品に必要とされる特性を備えた永久レジスト及び硬化物が得られる。

発明を実施するための形態

〔0012〕 以下に、本発明について説明する。

本発明の感光性樹脂組成物が含有する（Ａ）エポキシ樹脂は、上記式（１）で表されるフェノール誘導体とエピハロヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂（ａ）、及び上記式（２）で表されるエポキシ樹脂（ｂ）の両者を含む。このうち、エポキシ樹脂（ａ）は、本発明の感光性樹脂組成物を用いて、フォトリソグラフィー加工により得られる硬化物（パターン）の、垂直側壁形状並びに微細な解像度に寄与するものである。エポキシ樹脂（ａ）は、式（１）で表されるフェノール誘導体とエピハロヒドリンを用いて、従来公知のエポキシ樹脂の合成方法により得ることができる。

〔0013〕 エポキシ樹脂（ａ）の一般的な合成方法としては、例えば、式（１）で表されるフェノール誘導体及びエピハロヒドリンを溶解し得る溶剤に溶解した

混合溶液に、水酸化ナトリウム等のアルカリ類を添加し、反応温度まで昇温して付加反応及び閉環反応を行った後、反応液の水洗、分離及び水層の除去を繰り返し、最後に油層から溶剤を留去する方法が挙げられる。エピハロヒドリンのハロゲンは、F、Cl、Br及びIから選択されるが、典型的にはCl又はBrである。式(1)で表されるフェノール誘導体とエピハロヒドリンとの反応は、フェノール誘導体1モル(水酸基3モル相当)に対して、エピハロヒドリンを通常0.3~30モル、好ましくは1~20モル、より好ましくは3~15モル用いて行われる。エポキシ樹脂(a)は、上記反応により得られるものであるから、通常は複数種の生成物の混合物として存在する。

[0014] 前記の合成反応に用いる式(1)で表されるフェノール誘導体とエピハロヒドリンとの使用比率によって、エポキシ樹脂(a)中の主成分の異なるエポキシ樹脂(a)が得られることが知られている。例えば、フェノール誘導体のフェノール性水酸基に対して過剰量のエピハロヒドリンを用いた場合、式(1)中の3つのフェノール性水酸基の全てがエポキシ化された3官能のエポキシ樹脂を主成分とするエポキシ樹脂(a)が得られる。フェノール性水酸基に対するエピハロヒドリンの使用量が少なくなるのに伴い、複数のフェノール誘導体のフェノール性水酸基がエピハロヒドリンを介して結合し、残りのフェノール性水酸基がエポキシ化された分子量の大きい多官能エポキシ樹脂の含有率が増加する。

[0015] この様な多量体のエポキシ樹脂を主成分とするエポキシ樹脂(a)を得る方法としては、前記のフェノール誘導体とエピハロヒドリンの使用比率で制御する方法の他に、エポキシ樹脂(a)に更にフェノール誘導体を反応させる方法も挙げられる。該方法で得られたエポキシ樹脂(a)も、本発明の感光性樹脂組成物が含有するエポキシ樹脂(a)の範疇に含まれる。

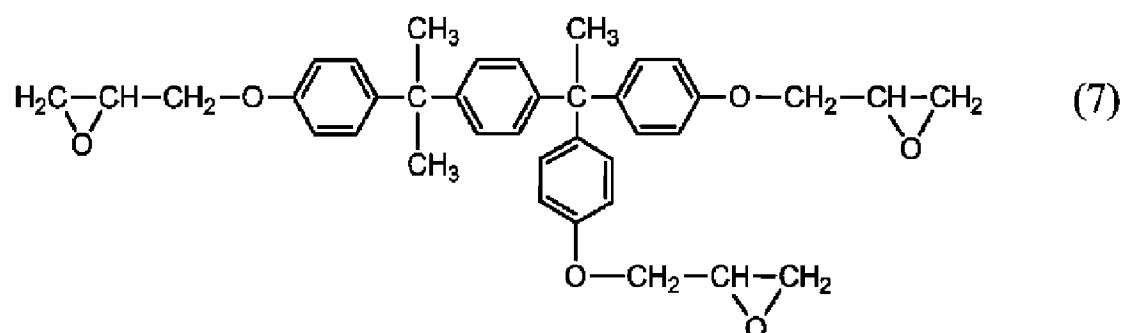
[0016] 本発明の樹脂組成物が含有するエポキシ樹脂(a)としては、式(1)で表されるフェノール誘導体とエピハロヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂であれば、フェノール誘導体の単量体のエポキシ樹脂またはフェ

ノール誘導体の多量体のエポキシ樹脂のいずれを主成分として含有するエポキシ樹脂（a）でも用いることができる。エポキシ樹脂（a）が溶剤溶解性に優れることや、軟化点が低く取扱い易いことから、フェノール誘導体の単量体のエポキシ樹脂、フェノール誘導体の2量体のエポキシ樹脂（式（1）で表されるフェノール誘導体2個がエピハロヒドリンを介して結合した構造を有するエポキシ樹脂）またはフェノール誘導体の3量体のエポキシ樹脂（式（1）で表されるフェノール誘導体3個がエピハロヒドリンを介して結合した構造を有するエポキシ樹脂）のいずれかを主成分とするエポキシ樹脂（a）が好ましい。フェノール誘導体の単量体のエポキシ樹脂またはフェノール誘導体の2量体のエポキシ樹脂を主成分とするエポキシ樹脂（a）がより好ましい。

[0017] なお、本願でいうところの「主成分」とは、エポキシ樹脂（a）が含有する単量体のエポキシ樹脂及び／または多量体のエポキシ樹脂である複数種のエポキシ樹脂のうち、最も含有量の多いエポキシ樹脂成分を意味する。

[0018] 式（1）で表されるフェノール誘導体の単量体のエポキシ樹脂（a）の具体的な構造を下記式（7）に示した。

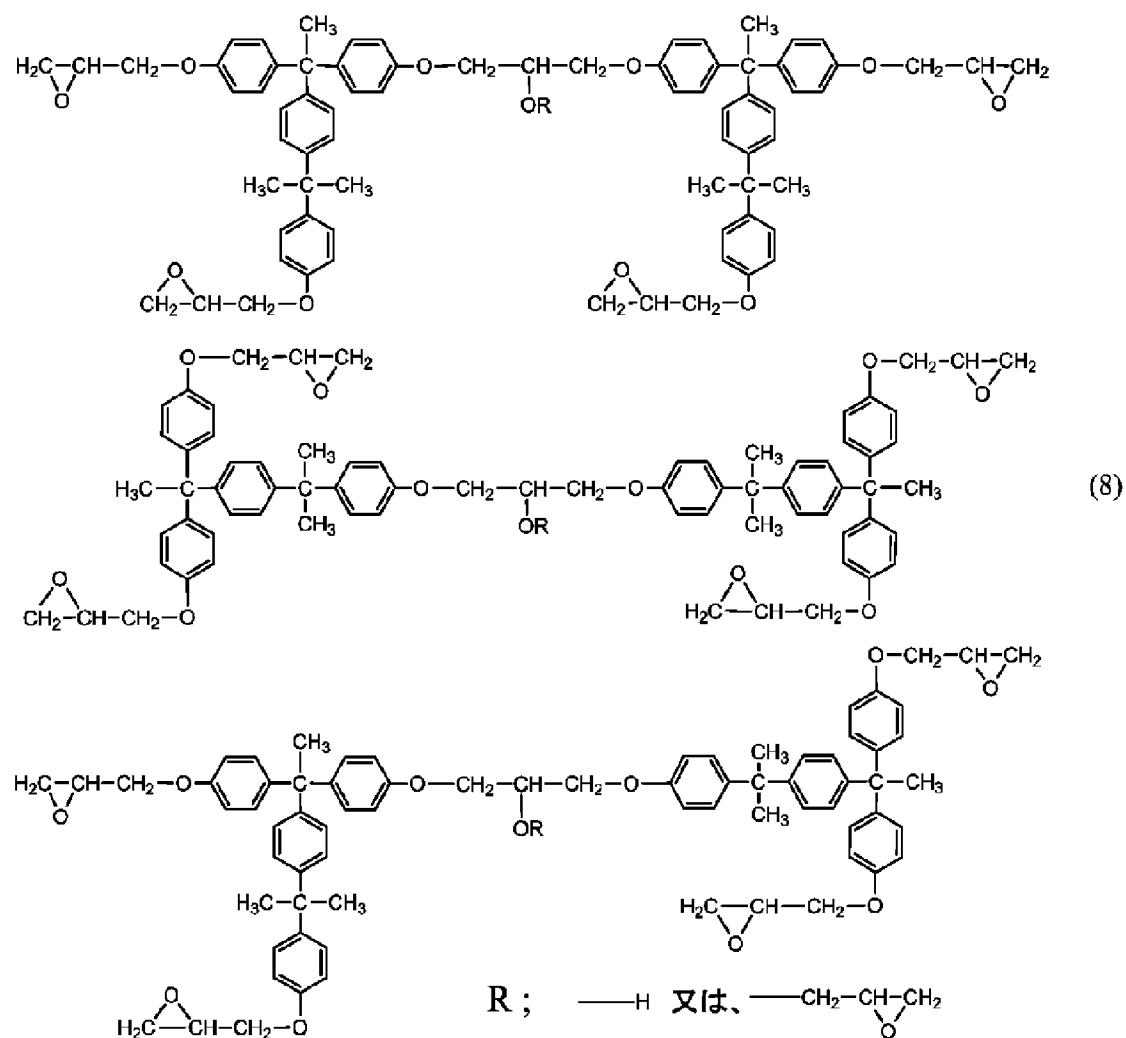
[0019] [化9]



[0020] 式（1）で表されるフェノール誘導体の二量体のエポキシ樹脂（a）の具体的な構造を下記式（8）に示した。

[0021]

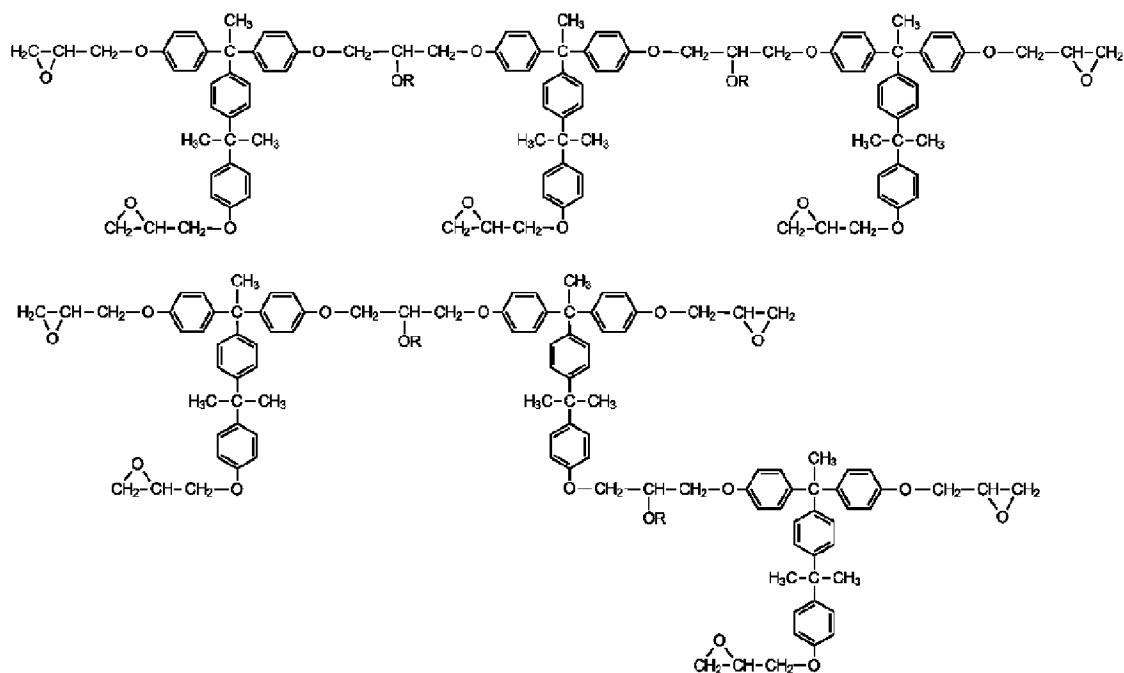
[化10]



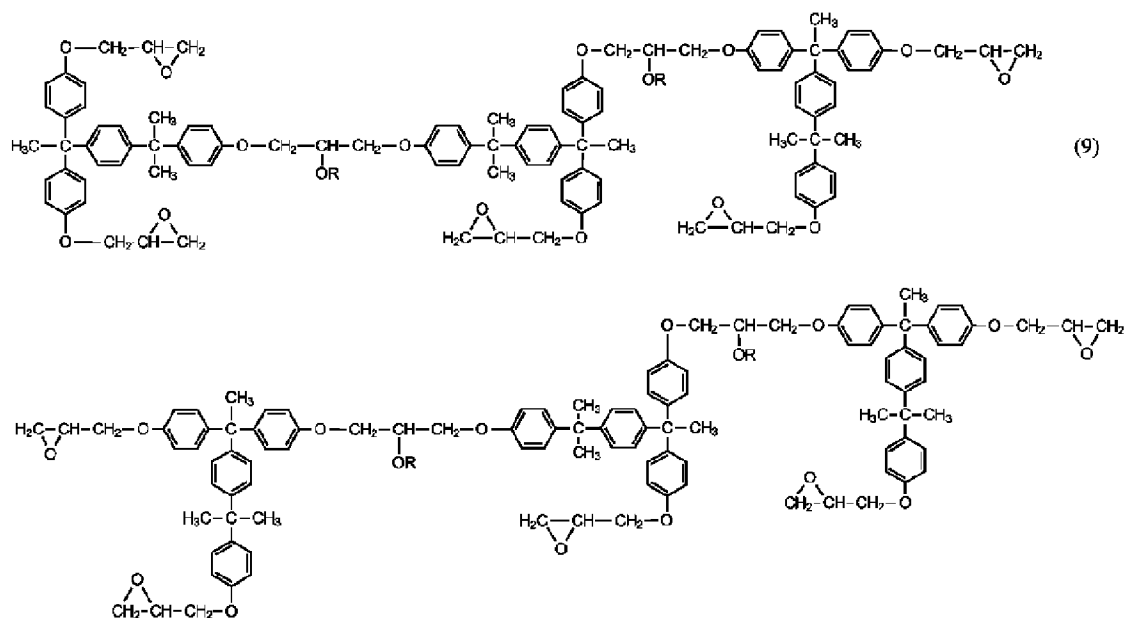
[0022] 式(1)で表されるフェノール誘導体の三量体のエポキシ樹脂(a)の具体的な構造を下記式(9)に示した。

[0023]

[化11]

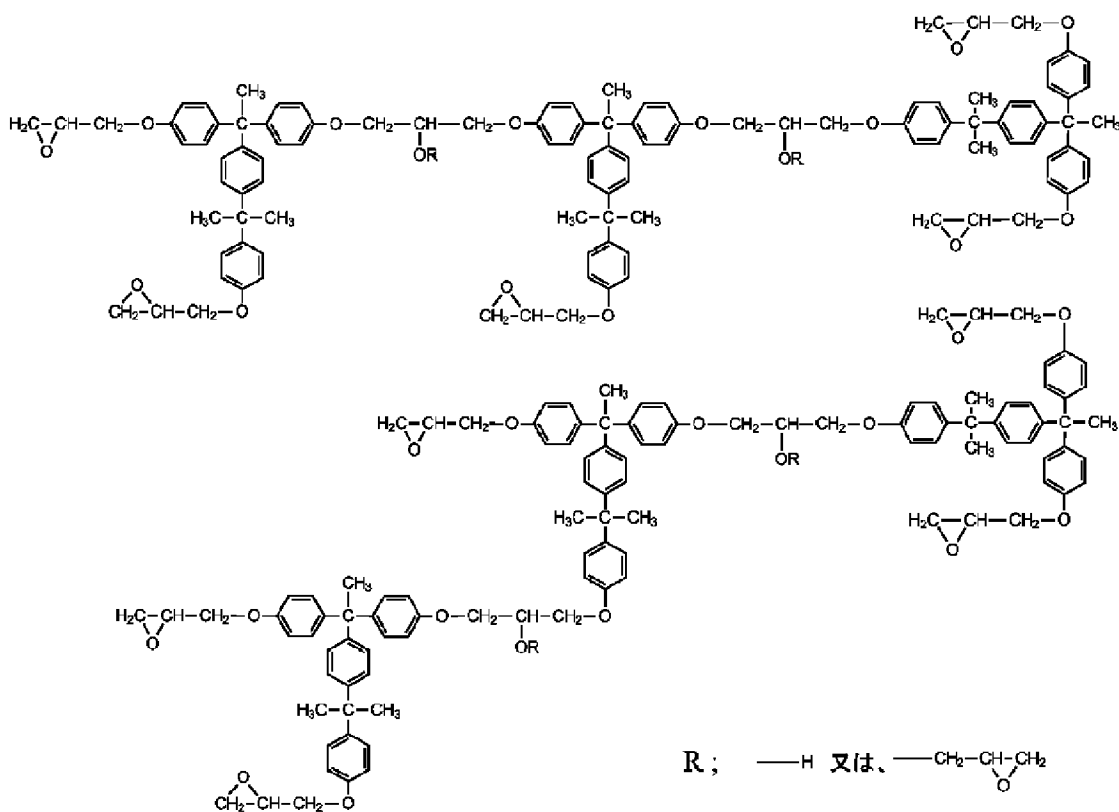


[0024] [化12]



[0025]

[化13]



[0026] エポキシ樹脂（a）としては、500～12000の範囲の重量平均分子量を有するものが好ましく、500～9000の範囲の重量平均分子量を有するものがより好ましい。その好ましい具体例としては、NC-6300H（商品名、日本化薬株式会社製、エポキシ当量220～240 g/eq.、軟化点60～85℃）が挙げられる。なお、本願における重量平均分子量はGPCの測定結果に基づいてポリスチレン換算で算出した値を、エポキシ当量はJIS K-7236に準拠して測定した値を、また、軟化点はJIS K-7234に準拠して測定した値をそれぞれ意味する。

[0027] エポキシ樹脂（b）は、本発明の感光性樹脂組成物を用いて、フォトリソグラフィ加工により得られる硬化物（パターン）に、解像度並びに可撓性を付与するものである。エポキシ樹脂（b）によるこれらの特性向上の結果、該硬化物の湿熱密着性が向上する。エポキシ樹脂（b）は、ビスフェノール類とエピクロロヒドリンとの重縮合物の有するアルコール性ヒドロキシル基の一部に、更にエピクロロヒドリンを反応させることにより得ることがで

きる。その具体例としては、NER-7604、NER-7403及びNER-1302（いずれも商品名、日本化薬株式会社製）等が挙げられる。エポキシ樹脂（b）のエポキシ当量は250～400 g/eq.であることが好ましく、またその軟化点は60～85℃であることが好ましい。

[0028] 本発明の感光性樹脂組成物においては、エポキシ樹脂（a）の質量に対してエポキシ樹脂（b）を通常2～4900質量%、好ましくは5～100質量%、より好ましくは10～70質量%用いる。エポキシ樹脂（a）の質量に対するエポキシ樹脂（b）の使用率が4900質量%以下であることによって、感光画像パターンを垂直な側壁形状とすることが容易になり、パターンが丸みを帯びるのを抑制することが可能になる。また、エポキシ樹脂（a）の質量に対するエポキシ樹脂（b）の使用率が2質量%以上であることによって、感光画像パターン表面に亀裂を生じることを効果的に防止することができる。

[0029] 本発明の感光性樹脂組成物が含有する（A）エポキシ樹脂には、前記のエポキシ樹脂（a）及びエポキシ樹脂（b）以外のエポキシ樹脂を併用してもよい。併用し得るエポキシ樹脂は特に限定されず、その配合割合も、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されない。ただし、（A）エポキシ樹脂の範疇には、成分（D）のエポキシ基含有シラン化合物は包含されず、かつ、成分（E）の反応性エポキシモノマーとして定義されるエポキシ化合物も包含されない。

[0030] 本発明の感光性樹脂組成物が含有する（B）多価フェノール化合物は、上記式（3）乃至（6）で表されるフェノール化合物からなる群より選ばれる一種以上を含む。（B）多価フェノール化合物は、加熱によってエポキシ樹脂を高い架橋密度で硬化させることに役立つ。このため、（B）多価フェノール化合物は、樹脂硬化物に低透湿性、高接着性、強靱性の機能を付与せしめることができる。

[0031] 式（3）で表される多価フェノール化合物としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂が挙げられる。これらのノボラック樹脂

は、1種又は2種以上を選択して使用してもよい。特に、フェノールノボラック樹脂が、塗布性に優れるため好ましい。フェノールノボラック樹脂としては、軟化点が50℃以上150℃以下であるフェノールノボラック樹脂が好ましく、特に70℃以上100℃以下であるフェノールノボラック樹脂が好ましい。軟化点が50℃以上150℃以下であるフェノールノボラック樹脂の具体例としては、PN-152（商品名、明和化成社製、軟化点50℃、水酸基当量105 g / e q. ）、H-1（商品名、明和化成社製、軟化点80℃、水酸基当量104 g / e q. ）、TD-2131（商品名、DIC社製、軟化点80℃、水酸基当量105 g / e q. ）、KA-1160（商品名、DIC社製、軟化点81℃、水酸基当量117 g / e q. ）等が挙げられる。また、ノボラック樹脂の水酸基当量は、（A）成分であるエポキシ樹脂との相溶性、低透湿性の点から、80～130 g / e q. の範囲であることが好ましく、100～120 g / e q. の範囲であることが特に好ましい。

[0032] 式（4）で表される多価フェノール化合物としては、ビスフェノールA型ノボラック樹脂が挙げられ、市販製品を入手可能である。ビスフェノールA型ノボラック樹脂の具体例としては、VH-4150（商品名、DIC社製、軟化点85℃、水酸基当量118 g / e q. ）、VH-4170（商品名、DIC社製、軟化点103℃、水酸基当量118 g / e q. ）、MEP-6309E（商品名、明和化成社製、軟化点81℃、水酸基当量116 g / e q. ）等が挙げられる。これらのノボラック樹脂は、1種又は2種以上を選択して使用してもよい。

[0033] 式（5）で表される多価フェノール化合物としては、ビスフェニルフェノールノボラック樹脂が挙げられ、市販製品を入手可能である。ビスフェニルフェノールノボラック樹脂の具体例としては、KAYAHARD GPH-65（商品名、日本化薬社製、軟化点65℃、水酸基当量200 g / e q. ）等が挙げられる。これらのノボラック樹脂は、1種又は2種以上を選択して使用してもよい。

- [0034] 式（６）で表される多価フェノール化合物としては、フェノールアラルキル樹脂が挙げられ、市販製品を入手可能である。フェノールアラルキル樹脂の具体例としては、ミレックスＸＬＣ－３Ｌ（商品名、三井化学社製、軟化点 77℃、水酸基当量 176 g/e q.）等が挙げられる。これらのフェノールアラルキル樹脂は、１種又は２種以上を選択して使用してもよい。
- [0035] 本発明の感光性樹脂組成物における（Ｂ）多価フェノール化合物の配合割合は、（Ａ）エポキシ樹脂の合計質量に対して通常 1～40 質量％、好ましくは 4～30 質量％であり、更に好ましくは 5～25 質量％である。（Ｂ）多価フェノール化合物の含有量が 40 質量％以下であることによって、感光画像パターンの現像が困難になる事態が抑止される。（Ｂ）多価フェノール化合物の含有量が 1 質量％以上であることによって、十分な接着性や耐湿性が得られ易くなる。
- [0036] なお、式（３）乃至（６）から選ばれる一種以上で表される多価フェノール化合物の複数を併用する場合のそれぞれの多価フェノール化合物の使用割合は、（Ａ）エポキシ樹脂の質量に対する（Ｂ）多価フェノール化合物の配合割合が上記の範囲内であれば特に限定されない。
- [0037] また、本発明の感光性樹脂組成物が含有する（Ｂ）多価フェノール化合物には、前記の式（３）乃至（６）で表される多価フェノール化合物以外の多価フェノール化合物を併用してもよい。併用し得る多価フェノール化合物は、特に限定されない。また、併用し得る多価フェノール化合物の配合割合も、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されない。
- [0038] 本発明の感光性樹脂組成物が含有する（Ｃ）光カチオン重合開始剤は、紫外線、遠紫外線、KrF や ArF などのエキシマレーザー、X 線および電子線などの放射線の照射を受けてカチオンを発生し、そのカチオンが重合開始剤となりうる化合物である。
- [0039] （Ｃ）光カチオン重合開始剤としては、芳香族ヨードニウム錯塩や芳香族スルホニウム錯塩を挙げることができる。この内、芳香族ヨードニウム錯塩の具体例としては、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ヘキサフルオロホスフェート、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(4-ノニルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリルクミ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(ローディア社製、商品名ロードシルP12074)、ジ(4-ターシャリブチル)ヨードニウムトリス(トリフルオロメタンスルホニル)メタニド(BASF社製、商品名CGI BB1-C1)等が挙げられる。

[0040] また、芳香族スルホニウム錯塩の具体例としては、4-チオフェニルジフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート(サンアプロ社製、商品名CP1-101A)、チオフェニルジフェニルスルフォニウムトリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート(サンアプロ社製、商品名CP1-210S)、4-{4-(2-クロロベンゾイル)フェニルチオ}フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート(ADEKA社製、商品名SP-172)、4-チオフェニルジフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネートを含有する芳香族スルフォニウムヘキサフルオロアンチモネートの混合物(ACETO Corporate USA製、商品名CP1-6976)及びトリフェニルスルホニウムトリス(トリフルオロメタンスルホニル)メタニド(BASF社製、商品名CGI TPS-C1)、トリス[4-(4-アセチルフェニル)スルホニルフェニル]スルホニウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド(BASF社製、商品名GSID 26-1)、トリス[4-(4-アセチルフェニル)スルホニルフェニル]スルホニウムテトラキス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)ボレート(BASF社製、商品名イルガキユアPAG290)等が挙げられる。

[0041] これらの光カチオン重合開始剤のうち、感光画像形成工程において、垂直矩形加工性が高く、熱安定性が高い、芳香族スルホニウム錯塩が好ましい。4-{4-(2-クロロベンゾイル)フェニルチオ}フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-チオフ

エニルジフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネートを含む芳香族スルフォニウムヘキサフルオロアンチモネートの混合物、トリス〔4-（4-アセチルフェニル）スルホニルフェニル〕スルホニウムテトラキス（2，3，4，5，6-ペンタフルオロフェニル）ボレートが特に好ましい。

[0042] これらの（C）光カチオン重合開始剤は、単独若しくは2種以上を併用しても差し支えない。（C）光カチオン重合開始剤成分は、光を吸収する作用を持っている。それゆえ、厚膜（例えば50 μm 以上）の場合に、硬化させる際の光を深部へ十分に透過させるためには、過剰に多量ではない量（例えば15質量%以下の量）の（C）成分を使用することが好ましい。その一方で、厚膜の場合に十分な硬化速度を得るためには、ある程度の量（例えば3質量%以上）の（C）成分を使用することが好ましい。薄膜の場合には、（C）成分は、少量（例えば1質量%以上）の添加で十分な重合開始性能を発揮する。薄膜の場合には（C）成分を多量に使用しても深部への光の透過性は大きく低下しないが、経済性（高価な開始剤を不必要に使用することを防止すること）の観点から、過剰に多量ではない量の（C）成分を使用することが好ましい。これらの点から、特に限定されるわけではないが、本発明の感光性樹脂組成物における（C）光カチオン重合開始剤の配合割合は、（A）エポキシ樹脂及び（B）多価フェノール化合物の合計質量に対して、通常0.1～15質量%、好ましくは0.2～8質量%である。但し、（C）光カチオン重合開始剤の、波長300～380 nmにおけるモル吸光係数が高い場合は、感光性樹脂組成物を用いる際の膜厚に応じて適切な配合量に調整する必要がある。

[0043] 本発明の感光性樹脂組成物が含有する（D）エポキシ基含有シラン化合物は、本発明の組成物を使用する工程において、基材との密着性の向上、及び、本発明の組成物により多層構造を形成させた場合の層間接着性の向上をもたらす。且つ、（D）エポキシ基含有シラン化合物は、本発明の感光性樹脂組成物の保存安定性を阻害することがない。

[0044] （D）エポキシ基含有シラン化合物の好ましい具体例としては、エポキシ

基含有アルコキシシラン化合物が挙げられる。エポキシ基含有アルコキシシラン化合物としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピル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、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0045] 本発明の感光性樹脂組成物における(D)エポキシ基含有シラン化合物の配合割合は、(A)エポキシ樹脂、(B)多価フェノール化合物、(C)光カチオン重合開始剤、及び(E)反応性エポキシモノマーの合計質量に対して、通常1~15質量%、好ましくは3~10質量%である。

[0046] 本発明の感光性樹脂組成物が含有する(E)反応性エポキシモノマーは、本発明の感光性樹脂組成物による未硬化膜及び硬化膜の柔軟性、可撓性の向上に寄与し、且つ、硬化膜の接着性向上に寄与する。(E)反応性エポキシモノマーは、前記式(10)及び/または前記式(11)で表されるエポキシ化合物を含有する。

[0047] 式(10)中、 R_5 が表す2価の脂肪族炭化水素基とは、直鎖又は分岐鎖の炭化水素から水素原子2個を除いた残りの原子団(残基)を意味する。その炭素数は1~11、好ましくは1~8である。 R_5 が表す2価の脂肪族炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基等の直鎖の脂肪族炭化水素基や、前記の直鎖脂肪族炭化水素基に、側鎖としてアルキル基が結合した分岐鎖の脂肪族炭化水素基が挙げられる。

[0048] 式(10)で表されるエポキシ化合物は、一般には2価の脂肪族アルコールのジグリシジルエーテルである。その具体例としては、ネオペンチル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、ブチルエチルプロパンジグリシジルエーテル、メチルプロパンジグリシジルエーテル、トリメチルペンタン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、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル及び1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル等が挙げられる。これら

の中でも、ネオペンチルグリコ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及び1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルであることが好ましい。

[0049] 式(11)中、 R_6 が表す3価の脂肪族炭化水素残基とは、直鎖又は分岐鎖の炭化水素から水素原子3個を除いた残りの原子団(残基)を意味し、その炭素数は1~11、好ましくは1~8である。 R_6 が表す3価の脂肪族炭化水素残基には、側鎖としてアルキル基が結合したものも含まれる。

[0050] 式(11)で表されるエポキシ化合物は、一般には3価の脂肪族アルコールのトリグリシジルエーテルである。その具体例としては、トリメチロールプロパント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等が挙げられる。これらの中でも、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルであることが好ましい。

[0051] 式(10)及び(11)について、 R_5 及び R_6 が表す脂肪族炭化水素基の炭素数が11以下であることによって、他成分との相溶性ひいては樹脂組成物の塗膜品質が適正に保たれ、良好な現像性が得られるため、高精細な感光画像の形成に好都合である。

[0052] 本発明の感光性樹脂組成物における(E)反応性エポキシモノマーの配合割合は、(A)エポキシ樹脂及び(B)多価フェノール化合物の合計質量に対して、通常2~12質量%、好ましくは3~10質量%である。

[0053] 本発明の感光性樹脂組成物が含有する(E)反応性エポキシモノマーには、前記式(10)及び/または前記式(11)で表されるエポキシ化合物以外の反応性エポキシモノマーを併用してもよい。併用し得る反応性エポキシモノマーは特に限定されず、また併用し得る反応性エポキシモノマーの配合割合も、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されない。

[0054] 本発明の感光性樹脂組成物は、更に(G)アクリル樹脂を含んでいてよい。ここでの(G)アクリル樹脂には、アクリル基を有する化合物及び/又はメタクリル基を有する化合物から形成された樹脂が包含される。(G)アクリル樹脂としては、特に限定されるわけではないが、グリシジル基を有する

エチレン性不飽和モノマーを用いて得られる共重合体であることが好ましく、その中でもメタクリル酸グリシジル共重合体が特に好ましい。メタクリル酸グリシジル共重合体は、メタクリル酸グリシジルと他のエチレン性不飽和モノマーとを共重合させたポリマーであり、ポリマー主鎖に対して枝状にエポキシ基を有している。そのため、メタクリル酸グリシジル共重合体は、エポキシ樹脂との相溶性が高くなり、相分離が起こりにくくなるのでエポキシ樹脂との混合が容易である。さらに、メタクリル酸グリシジル共重合体は、柔軟な成分であるため、硬化膜に可撓性を付与でき、接着力を向上できる。また、良好な微細パターンを形成するという目的からも、(G) アクリル樹脂として、(A) エポキシ樹脂、(B) 多価フェノール化合物及び(E) 反応性エポキシモノマー等との相溶性及び硬化特性に優れるメタクリル酸グリシジル共重合体が好ましい。

[0055] メタクリル酸グリシジル共重合体のエポキシ当量は、1000以下であることが好ましい。メタクリル酸グリシジル共重合体の分子鎖中のエポキシ基は、硬化時にエポキシ樹脂と反応して網目構造を形成し、その結果、高温高湿条件下での熱膨張を抑制することが可能となり、長期接着信頼性の向上に寄与する。メタクリル酸グリシジル共重合体のエポキシ当量が1000以下であることによって、十分な数のエポキシ樹脂との反応点が確保され、網目構造が効果的に形成されて、耐湿熱性の劣化が防止される。

[0056] メタクリル酸グリシジル共重合体を構成する他のエチレン性不飽和モノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸メチル及びアクリル酸エステル等のアクリル酸誘導体、フマル酸ジメチル及びフマル酸ジエチル等のフマル酸誘導体、並びに、スチレン及び α -メチルスチレン等のスチレン誘導体等が例示できる。他のエチレン性不飽和モノマーとしてアクリル酸誘導体を用いることにより、メタクリル酸グリシジル共重合体と(A) エポキシ樹脂及び(E) 反応性エポキシモノマーとの相溶性を高めることができるため好ましい。これらの他のエチレン性不飽和モノマーは、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。メタクリル酸グリシジル共重合体の分子量は、特に

制限されないが、エポキシ樹脂との相溶性を考慮すると、重量平均分子量が25万以下のものが好ましく、より好ましくは10万以下、更に好ましくは3万以下である。

[0057] グリシジル基を有する共重合体の市販品の具体例としては、マーブルーフG-0150M（商品名、日油株式会社製、メタクリル酸グリシジルとメタクリル酸メチルとの共重合体、エポキシ当量310g/eq.、重量平均分子量約1万）、マーブルーフG-0250S（商品名、日油株式会社製、メタクリル酸グリシジルとスチレンとメタクリル酸メチルとの共重合体、エポキシ当量310g/eq.、重量平均分子量約2万）、マーブルーフG-2050M（商品名、日油株式会社製、メタクリル酸グリシジルとメタクリル酸メチルとの共重合体、エポキシ当量340g/eq.、重量平均分子量約20万）等が挙げられる。

[0058] (G) アクリル樹脂は、本発明の感光性樹脂組成物に単独で又は2種以上を混合して使用することができる。本発明の感光性樹脂組成物における(G) アクリル樹脂の配合割合は、(A) エポキシ樹脂、(B) 多価フェノール化合物、(C) 光カチオン重合開始剤、(D) エポキシ基含有シラン化合物及び(E) 反応性エポキシモノマーの合計質量に対して、通常1～20質量%、好ましくは3～15質量%である。

[0059] 本発明の感光性樹脂組成物には、樹脂組成物の粘度を下げ、塗布性を向上させるために(F) 溶剤を用いることができる。溶剤としては、インキや塗料等に通常用いられる有機溶剤であって、感光性樹脂組成物の各構成成分を溶解可能なもので、且つ、構成成分との化学反応を起こさないものであれば特に制限なく用いることができる。(F) 溶剤の具体例としては、アセトン、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン等のケトン類、トルエン、キシレン、メトキシベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジプロピレングリコールジメチルエーテル及びジ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モノメチルエーテル等のグリコールエーテル類、乳酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルー3-メトキシプロ

ピオネート、カルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びγ-ブチロラクトン等のエステル類、メタノール、エタノール等のアルコール類、オクタン及びデカン等の脂肪族炭化水素、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ及びソルベントナフサ等の石油系溶剤等が挙げられる。

[0060] これら溶剤は、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。(F)溶剤は、基材へ塗布する際の膜厚や塗布性を調整する目的で加えるものである。樹脂組成物の主成分の溶解性や各成分の揮発性、組成物の液粘度等を適正に保持する為の(F)溶剤の使用量は、溶剤を含む感光性樹脂組成物中において、通常95質量%以下であってよい。その使用量は、5～95質量%であることが好ましく、10～90質量%であることがより好ましい。

[0061] 本発明の感光性樹脂組成物には、更に、紫外線を吸収し、吸収した光エネルギーを光カチオン重合開始剤、特に、芳香族ヨードニウム錯塩に対して供与するために、増感剤を使用してもよい。増感剤としては、例えばチオキサントン類、9位と10位にアルコキシ基を有するアントラセン化合物(9,10-ジアルコキシアントラセン誘導体)が好ましい。前記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基及びブトキシ基等のC1～C4のアルコキシ基が挙げられる。9,10-ジアルコキシアントラセン誘導体は、更に置換基を有していても良い。置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、C1～C4のアルキル基や、スルホン酸アルキルエステル基、カルボン酸アルキルエステル基等が挙げられる。スルホン酸アルキルエステル基やカルボン酸アルキルエステル基におけるアルキルとしては、C1～C4のアルキルが挙げられる。これら置換基の置換位置は2位が好ましい。

[0062] チオキサントン類の具体例としては、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等が挙げられる。2,4-ジエチルチオキサントン(日本化薬社製、商品名カヤキュア

ーDET X-S)、2-イソプロピルチオキサントンが好ましい。

[0063] 9, 10-ジオルコキシアントラセン誘導体としては、例えば9, 10-ジメトキシアントラセン、9, 10-ジエトキシアントラセン、9, 10-ジプロポキシアントラセン、9, 10-ジブトキシアントラセン、9, 10-ジメトキシ-2-エチルアントラセン、9, 10-ジエトキシ-2-エチルアントラセン、9, 10-ジプロポキシ-2-エチルアントラセン、9, 10-ジメトキシ-2-クロロアントラセン、9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸メチルエステル、9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホン酸メチルエステル、9, 10-ジメトキシアントラセン-2-カルボン酸メチルエステル等を挙げることができる。

[0064] これらの増感剤は、単独であるいは2種以上混合して用いることができるが、2, 4-ジエチルチオキサントン及び9, 10-ジメトキシ-2-エチルアントラセンの使用が最も好ましい。増感剤は、少量で効果を発揮する為、その使用割合は、(C)光カチオン重合開始剤成分の質量に対し通常30質量%以下、好ましくは20質量%以下である。

[0065] 本発明の樹脂組成物には、(C)光カチオン重合開始剤由来のイオンによる悪影響を低減するため、必要に応じて、イオンキャッチャーを添加してもよい。イオンキャッチャーの具体例としては、トリスメトキシアルミニウム、トリスエトキシアルミニウム、トリスイソプロポキシアルミニウム、イソプロポキシジエトキシアルミニウム及びトリスブトキシアルミニウム等のアルコキシアルミニウム、トリスフェノキシアルミニウム及びトリスパラメチルフェノキシアルミニウム等のフェノキシアルミニウム、トリスアセトキシアルミニウム、トリスステアレートアルミニウム、トリスブチレートアルミニウム、トリスプロピオナートアルミニウム、トリスアセチルアセトナートアルミニウム、トリストリフルオロアセチルアセトナートアルミニウム、トリスエチルアセトアセタートアルミニウム、ジアセチルアセトナートジピバロイルメタナートアルミニウム及びジイソプロポキシ(エチルアセトアセタート)アルミニウム等の有機アルミニウム化合物等が挙げられる。これら成分は、単独で又は2

種以上を組み合わせ用いることができる。また、その配合量は、通常、（A）エポキシ樹脂、（B）多価フェノール化合物、（C）光カチオン重合開始剤、（D）エポキシ基含有シラン化合物及び（E）反応性エポキシモノマーの合計質量に対して10質量%以下であってよい。

[0066] 本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、熱可塑性樹脂、着色剤、増粘剤、消泡剤、レベリング剤等の各種添加剤を用いることが出来る。熱可塑性樹脂としては、例えばポリエーテルスルホン、ポリスチレン、ポリカーボネート等が挙げられる。着色剤としては、例えばフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、アイオジン・グリーン、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラック、アンスラキノレッド、キナクリドンレッド、ジケトピロロピロールレッド等が挙げられる。これらの添加剤の使用量は、溶剤を除く本発明の感光性樹脂組成物中、例えば、それぞれ0質量%以上30質量%以下が一応の目安である。しかし、これらの使用量は、その使用目的及び硬化膜の要求機能に応じ適宜増減し得る。

[0067] 増粘剤としては、例えばオルベン、ベントン、モンモリロナイト等が挙げられる。消泡剤としては、例えばシリコーン系、フルオロアルキル系および高分子系等の消泡剤が挙げられる。これらの添加剤の使用量は、溶剤を除く本発明の感光性樹脂組成物中、例えば、それぞれ0質量%以上10質量%以下が一応の目安である。しかし、これらの使用量は、その使用目的及び塗工品質に応じ、適宜増減し得る。

[0068] 更に、本発明の感光性樹脂組成物には、例えば硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素、無定形シリカ、タルク、クレイ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、モンモリロナイト、雲母粉末等の任意の無機充填剤を使用することができる。無機充填剤の使用量は、通常、溶剤を除く本発明の感光性樹脂組成物の質量に対し0質量%以上60質量%以下であってよい。しかし、その使用量は、使用目的及び硬化膜の要求機能に応じ、適宜増減し得る。同様に、ポリメチルメタクリレー

ト、ゴム、フルオロポリマー、ポリウレタン粉末などの有機充填剤を、本発明の感光性樹脂組成物に組み込むこともできる。

[0069] 本発明の感光性樹脂組成物は、(A) エポキシ樹脂、(B) 多価フェノール化合物、(C) 光カチオン重合開始剤、(D) エポキシ基含有シラン化合物及び(E) 反応性エポキシモノマーの必須成分と、必要により、任意成分である(G) アクリル樹脂、(F) 溶剤、増感剤、イオンキャッチャー、熱可塑性樹脂、着色剤、増粘剤、消泡剤、レベリング剤および無機充填剤等を、通常の方法で混合、攪拌することにより調製することができる。混合、攪拌の際には、必要に応じ、ディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用いても良い。また、混合した後で、更にメッシュ、メンブランフィルターなどを用いて濾過を施しても良い。

[0070] 本発明の感光性樹脂組成物からレジスト硬化膜を形成する方法について以下説明する。

本発明の感光性樹脂組成物は、基板への塗工の為、好ましくは溶剤を添加した液状の形態で使用されてよい。溶剤で所望粘度に希釈した本発明の感光性樹脂組成物を基板上へ計量分配し、この基板を一定の回転速度まで加速し、且つ回転速度を一定に保持して所望の膜厚を得る工程からなるスピコート法により、塗布を行うことができる。スピコートは、膜厚を制御するために種々の回転速度で実施できる。別法として、感光性樹脂組成物は、ローラー塗工、ドクターナイフ塗工、スロット塗工、浸漬塗工、グラビア塗工、吹付け塗工などの他の塗工方法を使用して基板に塗布できる。

[0071] 塗工後、乾燥ベーク（プレベーク）を行い、溶媒を蒸発させることができる。乾燥ベーク条件は、フォトレジストの半硬化乾燥塗膜を形成するように選択されうる。典型的な条件としては、表面の平滑なホットプレートを使用し、塗膜をその表面に接触させるか又は接触に近い状態として、塗膜の厚さや溶剤の揮発性、並びに基板の熱伝導性や基板の厚さに応じて、65℃で1～15分間、続いて90～125℃で5～120分間乾燥を行うことができる。別法として、乾燥ベークは対流式オーブン内で実施できる。次いで、乾

燥した感光性樹脂組成物の塗膜に、所望のマスクパターンの描かれたフォトマスクを通して、中圧若しくは超高压水銀灯からの近紫外の波長300～500nmの輝線による露光、シンクロトロン線源からのX線放射線によるエネルギー線の照射、又は、直接若しくはパターンニングした露光を介した電子ビーム放射線の照射を行うことによって、感光画像を形成することができる。密着、近接、又は投影プリントを使用できる。露光に続いて、塗膜における露光した領域の酸触媒作用による重合反応を促進するために、露光後ベークを行ってよい。典型的な条件は、ホットプレート上において塗膜の厚さ並びに基板の熱伝導性や基板厚さに応じて、65℃で1～5分間、次いで、95℃で1～60分間である。

[0072] 次いで、未露光部を溶解除去するために、塗膜の厚さ、及び現像液溶媒の溶媒力価に応じて、典型的には2～30分間有機溶媒現像液中に浸漬することができる。更に、濯ぎ溶媒を塗布することにより現像した画像を濯いで、硬化膜に付着した現像液を除去することができる。付着した現像液は溶解したフォトレジスト成分を含有しており、乾燥させると感光画像上に残渣となり汚染を起こし易いため、付着した現像液を除去することが望ましい。浸漬法の場合は、清浄な現像液槽を準備し、多段階にわたり現像を行うことで残渣の付着を防止可能である。

[0073] 別法として、防爆型霧化用噴霧ノズル、又は防爆型微小シャワーヘッド噴霧ノズルのいずれかを使用し、吹付けにより現像液溶媒を塗布できる。更に、他の現像方法としては、パドル法を使用して現像液を塗布する方法が挙げられる。一般的に、パドル法は、回転するツールヘッド上に現像対象の基板を置き、次いで、基板面積全体の上に澱んでいる層又はパドルを形成するに足る量の現像液を、低速回転する基板上に計量分配し、基板の回転を停止し、形成された現像液パドルを一定時間基板上で静置させた後、基板の回転を加速して使用済みの現像液をスピン除去し、回転が止まるまで減速することを含む。明瞭な感光画像が得られるまで、必要に応じシーケンスを数回繰り返す方法を用いるのが通常である。

- [0074] 適切な現像液としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、γ-ブチロラクトン、アセトン、シクロペンタノン、ジアセトンアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、N-メチルピロリドン、アニソール、及び乳酸エチルが挙げられるが、それらに限定されない。未露光部を良好に溶解し、且つ比較的低コストであるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが、特に好ましい。
- [0075] 適切な濯ぎ液としては、任意の上述の現像液溶媒、並びにメタノール、エタノール、イソプロパノール及び酢酸n-ブチルが挙げられる。この内、速やかに洗浄ができ、急速に乾燥させることができるアセトン、エタノール及びイソプロパノールが特に好ましい。
- [0076] 濯ぎ工程の後、硬化膜製造の最後の工程として、基板の耐熱性に応じて、130～200℃の温度条件で加熱処理（ハードベーク）を施すことができる。膜を熱硬化させることにより、諸特性を満足する永久的な硬化膜（レジスト）が得られる。
- [0077] 使用することができる基板材料には、シリコン、二酸化ケイ素、タンタル、リチウムタングステート、窒化ケイ素、アルミナ、ガラス、ガラスセラミックス、砒化ガリウム、燐化インジウム、銅、アルミニウム、ニッケル、鉄、鋼、銅-シリコン合金、インジウムスズ酸化物被覆ガラス、ポリイミド及びポリエステルなどの有機フィルム、金属、半導体、及び絶縁材料のパターニング領域を含有する任意の基板などが含まれるが、それらに限定されない。
- [0078] 本発明の感光性樹脂組成物は、2つの基材で挟み込んでレジスト積層体として用いることもできる。例えば、ベースフィルム（基材）上に、ロールコーター、ダイコーター、ナイフコーター、バーコーター、グラビアコーター等を用いて溶剤で希釈した感光性樹脂組成物を塗工した後、45～100℃に設定した乾燥炉で溶剤を除去し、次いでカバーフィルム（基材）等をラミネートすることによってレジスト積層体を得ることができる。この際、ベースフィルム上のレジストの厚さは、2～100μmに調整されてよい。基材

であるベースフィルム及びカバーフィルムとしては、例えばポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、TAC、ポリイミド等のフィルムが使用されてよい。これらフィルムには、必要に応じて、シリコン系離型処理剤や非シリコン系離型処理剤等により離型処理されたフィルムを用いてもよい。この様なレジスト積層体を使用するには、例えばカバーフィルムを剥がして、ハンドロール、ラミネーター等により、温度40～100℃、圧力0.05～2MPaで基板に転写し、前記液状の感光性樹脂組成物と同様に露光、露光後ベーク、現像、加熱処理をすればよい。

[0079] 本発明のレジスト積層体によって、感光性樹脂組成物をドライフィルムレジストの形態で使用すれば、支持体又は基板上への塗布、および乾燥の工程を省略することが可能である。これによって、より簡便に本発明の感光性樹脂組成物を用いた微細パターンの形成が可能となる。

[0080] 硬化膜をMEMSパッケージ、半導体パッケージ、及び／又は、マイクロリアクター形成部品のために用いる場合は、本発明の感光性樹脂組成物を基板に塗布、乾燥し、第一層の感光性樹脂塗膜を形成し、該第一層を露光し、そして露光後ベークし、さらに感光性樹脂組成物を塗布、乾燥し、第二層の感光性樹脂塗膜を形成した後、該第二層を露光し、そして露光後ベークすることができる。この工程を繰り返し、最後に一括して現像、ハードベーク処理を行うことにより複雑な多層構造パターンを形成することが可能である。或いは、第一層を現像し、ハードベーク後、第二層を塗布、乾燥し、フォトリソマスクを介しアライメント露光を行い、現像、ハードベークを行うことを繰り返すことによって多層構造パターンを形成してもよい。また、各感光性樹脂層の形成は、ドライフィルムレジストをラミネートして形成してもよい。

[0081] なお、「パッケージ」とは、基板、配線、素子等の安定性を保つため、外気の気体、液体の浸入を遮断するために用いられる封止方法又は封止されたものである。本明細書で記載するパッケージとは、MEMSのような駆動部があるものやSAWデバイス等の振動子をパッケージするための中空パッケージ、または、半導体基板、プリント配線版、配線等の劣化を防ぐために行

う表面保護、または、マイクロリアクター形成部品を天板で密閉する為の樹脂封止等をいう。「ウエハレベルパッケージ」とは、ウエハの状態で保護膜形成、端子及び配線加工、パッケージまで行い、その後チップへ切り出して個片化するもの、また、微細なミクロ乃至ナノ流路やオリフィスプレートを用意したウエハ内で一括して三次元加工する工法のことを表す。

[0082] 本発明の感光性樹脂組成物を用いることにより、フォトリソグラフィーで微細かつ垂直な側壁形状パターンを形成することが可能である。その硬化物は、低応力、耐湿熱性に優れる特性を有する。本発明によれば、半導体やMEMS・マイクロマシンアプリケーション分野、特に、MEMSパッケージ、半導体パッケージ、マイクロリアクター形成部品に必要とされる特性を満足する永久レジスト及び硬化物が得られ、これらの分野において大いに有用である。

実施例

[0083] 以下、本発明を実施例により詳細に説明する。これらの実施例は、本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、何ら本発明を限定するものではない。

[0084] 実施例 9 ～ 16 及び比較例 6 ～ 10

(感光性樹脂組成物溶液 (液状レジスト) の調製)

表 2 に記載の配合量 (単位は質量部 (溶液品については当該成分の固形分換算) とした) に従って、(A) エポキシ樹脂、(B) 多価フェノール化合物、(C) 光カチオン重合開始剤、(D) エポキシ基含有シラン化合物、(E) 反応性エポキシモノマー及び (G) アクリル樹脂を、シクロペンタノンによって濃度が 65 質量%となるように希釈し、攪拌機付きフラスコで 60℃、1 時間攪拌することで混合溶解し、放冷後、孔径 1.0 μm のメンブランフィルターによって濾過を施し、本発明及び比較用の感光性樹脂組成物溶液 (液状レジスト) を得た。

[0085] (感光性樹脂組成物のパターンニング)

実施例 9 ～ 16 及び比較例 6 ～ 10 で得られた各液状レジストを、シリコ

ンウエハ上にスピコートで塗工後、95℃のホットプレートにより10分間のプレベークを行い、塗工後の乾燥膜厚が25 μm である感光性樹脂組成物層を得た。その後、ウエハ端面の塗膜盛り上がり部分を溶解除去、乾燥後、i線露光装置（マスクアライナー：ウシオ電機社製）を用いて解像度評価用グレースケール付きフォトマスクを介して、露光量500 mJ/cm^2 （ソフトコンタクト、i線）を照射した。続いて、95℃のホットプレートにより5分間の露光後ベーク（以下「PEB」と記載する）を行った。次にSU-8 Developer（商品名、マイクロケム社製、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート主成分）によって23℃で3分間浸漬現像し、イソプロパノールでリンス洗浄、乾燥を経て、シリコンウエハ上に硬化した樹脂パターンを得た。

[0086]（感光性樹脂組成物の感度、解像度、クラック評価）

・感度

前記のパターニングにおいて、マスク転写精度が最良となる露光量を最適露光量とし、それぞれの感光性樹脂組成物の感度の評価を行った。最適露光量の値が小さいほど感度が高いことを表す。結果を下記表2に示した。

[0087] ・解像度

それぞれの液状レジストについて上記のプレベーク、ウエハ端面の塗膜盛り上がり部分の溶解除去及び乾燥の諸工程の後、1～100 μm のラインアンドスペース及び真円形のホールパターンの配置されたフォトマスクを使用し、各組成物の最適露光量（ソフトコンタクト、i線、表2の露光量参照）の照射をし、95℃のホットプレートにより5分間のPEBを行った。SU-8 Developer（商品名、マイクロケム社製、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート主成分）によって23℃で3分間浸漬現像し、イソプロパノールでリンス洗浄後、乾燥を行った。残渣及び曲がりがなく垂直な側壁形状に解像されたレジストパターン中、基板へ密着している最も細かいパターン幅を測定して解像度の評価を行った。結果を下記表2に示した。

[0088] ・クラック評価

また、それぞれの液状レジストから上記のプレベーク、ウエハ端面の塗膜盛り上がり部分の溶解除去、乾燥、露光等の諸工程を経て得られた樹脂パターンのクラック発生について評価を行った。膜全面にクレイジング（亀裂と同様の意味であり、膜底部まで不連続な断裂を生じている状態を指す。）がある状態を「××」、矩形ホールパターンの角にのみひび（膜の極表面部に生じる断裂状態を指す）を生じている状態を「×」、ひびの発生が全く無い状態を「○」とした。結果を下記表2に示した。

[0089] （感光性樹脂組成物の硬化物の湿熱密着性評価）

実施例9～16及び比較例6～10で得られた各液状レジストを、シリコンウエハ上にスピンコーターで塗工後、95℃のホットプレートにより10分間のプレベークを行い、塗工後の乾燥膜厚が25μmである感光性樹脂組成物層を得た。その後、ウエハ端面の塗膜盛り上がり部分を溶解除去、乾燥後、i線露光装置（マスクアライナー：ウシオ電機社製）を用いて湿熱密着性評価用パターンフォトリソマスクを介して、各組成物の最適露光量（ソフトコンタクト、i線、表2の露光量参照）の照射をし、95℃のホットプレートにより5分間のPEBを行った。SU-8 Developer（商品名、マイクロケム社製、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート主成分）によって23℃で3分間浸漬現像し、イソプロパノールでリンス洗浄、乾燥、200℃のオーブンで60分間ハードベーク処理を経て、シリコンウエハ上に硬化した樹脂パターンを得た。この樹脂パターン付きウエハを切断し、PTFE製内筒型密閉容器中で、水溶性有機溶剤入り水溶液-A（組成：2-イミダゾリジノン10質量%、2,2'-スルホニルジエタノール7.5質量%、グリセリトール5質量%、ペンチレングリコール5質量%、エチレンオキシド変性アセチレノール0.4質量%）、同一-B（組成：ガンマブチロラクタム30質量%、2,2'-オキシジエタノール10質量%、ヘキサメチレングリコール5質量%、エチレンオキシド変性アセチレノール0.2質量%）、同一-C（組成：グリセリトール15質量%、ポリエチレン

グリコール # 4 0 0 5 質量%、ポリオキシエチレンラウリルエーテル 3 質量%) の各溶液に、各切断片を個別に浸して、8 0℃、2 4 時間の湿熱試験に処した。試験前後の樹脂パターンの接着力を、シェア強度試験機にて測定し、接着力劣化が無かった場合を「○」、接着力劣化が有った場合を「×」、試験後にパターンの浮きや剥離があった場合を「××」とした。結果を下記表 2 に示した。

[0090]

[表1]

表 2 感光性樹脂組成物の評価組成と評価結果

		実施例								比較例				
		9	10	11	12	13	14	15	16	6	7	8	9	10
エポキシ樹脂(A)	(A-1)	65	60	62.5	65	65	65	61.5	58				62.5	65
	(A-2)	22	20	20		25	22	20.5	19				20	
	(A-3)				22									22
エポキシ樹脂(A')	(A'-1)										100	90		
	(A'-2)													
	(A'-3)									45				
	(A'-4)									45				
多価フェノール化合物(B)	(B-1)	10					10	10	10					
	(B-2)		15							10				
	(B-3)			10								10	10	
	(B-4)				10									10
	(B-5)					5								
光カチオン重合開始剤(C)	(C-1)	4	4	4		4		4	4				4	
	(C-2)				5					1	4	4		5
	(C-3)						1							
エポキシ基含有シラン化合物(D)	(D-1)	5	5	5	5	5	5	5	5	3			5	5
	(D-2)										5	5		
反応性エポキシモノマー(E)	(Eii-1)	3		7.5		5		3	3					
	(Eii-2)		5		7		5				5	5		
エポキシモノマー(E')	(Eii'-1)												7.5	
アクリル樹脂(G)	(G-1)							5						
	(G-2)								10					
最適露光量 [mJ/cm ²]		150	200	175	250	125	125	350	400	1000	200	200	※3	175
解像度 [μ m]		5	5	6	6	5	5	6	6	100<	6	10		4
パターンのクラック ※1		○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×		×
湿熱密着性 ※2 (A液)		○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○		○
(B液)		○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×		○
(C液)		○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×		○

※1 ○: ひび発生無し、×: ホール角にひび発生、××: 膜全面に亀裂有り
「亀裂」とは膜底部まで不連続な断裂がある状態を指す。
「ひび」とは膜表面部に生じる断裂状態を指す。

※2 ○: 接着力劣化無し、×: 接着力劣化有り、××: 浮き・剥離有り

※3 相溶せずレジストとして不適合につき評価不能。

[0091] 尚、表2における(A-1)～(G-2)はそれぞれ以下のものを示す。

(A-1): NC-6300H (商品名、日本化薬社製、エポキシ樹脂(a)、エポキシ当量225g/eq.)

(A-2): NER-7604 (商品名、日本化薬社製、式(2)における

R_1 及び R_2 が水素原子であって、 $m \div 6$ であるエポキシ樹脂 (b)、エポキシ当量 330 g/eq.)

(A-3) : NER-7403 (商品名、日本化薬社製、式 (2) における R_1 及び R_2 が水素原子であって、 $m \div 4$ であるエポキシ樹脂 (b)、エポキシ当量 250 g/eq.)

(A'-1) : EPON SU-8 (商品名、モーメントィブ社製、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量 213 g/eq.)

(A'-2) : EOCN-1020 (商品名、日本化薬社製、オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量 197 g/eq.)

(A'-3) : セロキサイド 2021P (商品名、ダイセル社製、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 (脂環式エポキシ化合物)、エポキシ当量 126 g/eq.)

(A'-4) : JER YL-983U (商品名、三菱化学社製、式 (2) における R_1 及び R_2 が水素原子であって、X が全て水素原子であるエポキシ樹脂 (ビスフェノール F 型エポキシ樹脂)、エポキシ当量 170 g/eq.)

(B-1) : PN-152 (商品名、明和化成社製、式 (3) における R が水素原子であって、 $p \div 4$ である多価フェノール化合物、軟化点 50°C 、水酸基当量 105 g/eq.)

(B-2) : H-1 (商品名、明和化成社製、式 (3) における R が水素原子であって、 $p \div 5$ である多価フェノール化合物、軟化点 80°C 、水酸基当量 104 g/eq.)

(B-3) : ミレックス XLC (商品名、三井化学社製、式 (6) における R_8 及び R_9 が水素原子であって、 $y \div 3.2$ である多価フェノール化合物、軟化点 77°C 、水酸基当量 176 g/eq.)

(B-4) : KAYAHARD GPH-65 (商品名、日本化薬社製、式 (5) における $Z \div 1.5$ である多価フェノール化合物、軟化点 65°C 、水酸基当量 200 g/eq.)

(B-5) : MEP-6309E (商品名、明和化成社製、式(4)における $q \div 5$ である多価フェノール化合物、軟化点 81°C 、水酸基当量 $116\text{ g} / \text{eq.}$)

(C-1) : SP-172 (商品名、ADEKA社製、 $50\text{ wt} \%$ 炭酸プロピレン溶液、但し表中記載配合量は固形分値を表記した)

(C-2) : CPI-6976 (商品名、ACETO社製、 $50\text{ wt} \%$ 炭酸プロピレン溶液、但し表中記載配合量は固形分値を表記した)

(C-3) : イルガキュアPAG290 (商品名、BASF社製)

(D-1) : 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

(D-2) : 3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン

(Eii-1) : デナコールEX-321L (商品名、ナガセケムテックス社製、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、エポキシ当量 $160\text{ g} / \text{eq.}$ 、式(11)における R_6 が炭素数6であるエポキシ化合物)

(Eii-2) : SR-NPG (商品名、阪本薬品工業社製、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エポキシ当量 $146\text{ g} / \text{eq.}$ 、式(10)における R_5 が炭素数5であるエポキシ化合物)

(Eii'-1) : オクタデカンジオールジグリシジルエーテル (エポキシ当量 $199\text{ g} / \text{eq.}$ 、式(10)における R_5 が炭素数18であるエポキシ化合物)

(G-1) : マープルーフG-0150M (商品名、日油社製、メタクリル酸グリシジルとメタクリル酸メチルとの共重合体、エポキシ当量 $310\text{ g} / \text{eq.}$ 、重量平均分子量約1万)

(G-2) : マープルーフG-0250S (商品名、日油社製、メタクリル酸グリシジルとスチレンとメタクリル酸メチルとの共重合体、エポキシ当量 $310\text{ g} / \text{eq.}$ 、重量平均分子量約2万)

[0092] 表2の結果の通り、各実施例から得られた組成物の特性は、比較例に対して、感光パターンの解像寸法が高解像であり、且つ、現像後の膜には亀裂発生がなくまたホールパターンにクラックが発生せず、且つ、湿熱後の密着性

も保持されていることが分かった。

[0093] 実施例 35～36（本発明の感光性樹脂組成物からなるレジスト積層体）

表 2 の実施例 9 及び実施例 15 の配合組成比に、更にエチレングリコールジメチルエーテルを追加配合し、攪拌機付きフラスコで 60℃、1 時間攪拌することで混合溶解して、25℃における溶液粘度が 3 Pa・s になるよう希釈し、放冷後、孔径 1.0 μm のメンブラン濾過を施し、本発明の感光性樹脂組成物ドライフィルム用ラッカーをそれぞれ得た。これらのラッカーを、ベースフィルム（ポリプロピレン製、三菱樹脂社製、膜厚 38 μm）上に均一に塗布し、温風対流乾燥機により 65℃で 5 分間および 80℃で 15 分間乾燥した後、露出面上にカバーフィルム（ポリプロピレン製、三菱樹脂社製、膜厚 38 μm）をラミネートして、膜厚 25 μm のドライフィルムレジストを挟んでなるレジスト積層体（感光性樹脂組成物積層体）をそれぞれ得た。

[0094]（ドライフィルムレジストのパターニング）

前記で得られたそれぞれの感光性樹脂組成物のレジスト積層体からカバーフィルムを剥離し、ロール温度 70℃、エアー圧力 0.2 MPa、速度 0.5 m/分でシリコンウエハ上にラミネートした後に、ベースフィルムを剥離し、25 μm の感光性樹脂組成物層（ドライフィルムレジスト）を得た。この感光性樹脂組成物層に、i 線露光装置（マスクアライナー：ウシオ電機社製）を用いてコンタクト露光を行った。その後、95℃のホットプレートで 5 分間の PEB を行い、SU-8 Developer（商品名、マイクロケム社製、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート主成分）によって 23℃で 3 分間浸漬現像し、イソプロパノールでリンス洗浄、乾燥させ、基板上に硬化した樹脂パターンをそれぞれ得た。

[0095] 実施例 9 及び 15 の感光性樹脂組成物からなるレジスト積層体を用いた場合、残渣及び亀裂がなく、細線密着パターン幅が 5 μm の垂直な側壁を有する硬化物が得られた。

産業上の利用可能性

[0096] 本発明の感光性樹脂組成物は、フォトリソグラフィー手法により微細かつ垂直な側壁形状パターンを形成することが可能である。その硬化物は、低応力、耐湿熱性に優れる特性を有する。半導体やMEMS・マイクロマシンアプリケーション分野、特に、MEMSパッケージ、半導体パッケージ、マイクロリアクター形成部品に必要とされる特性を備えた永久レジスト及び硬化物を得られる。

請求の範囲

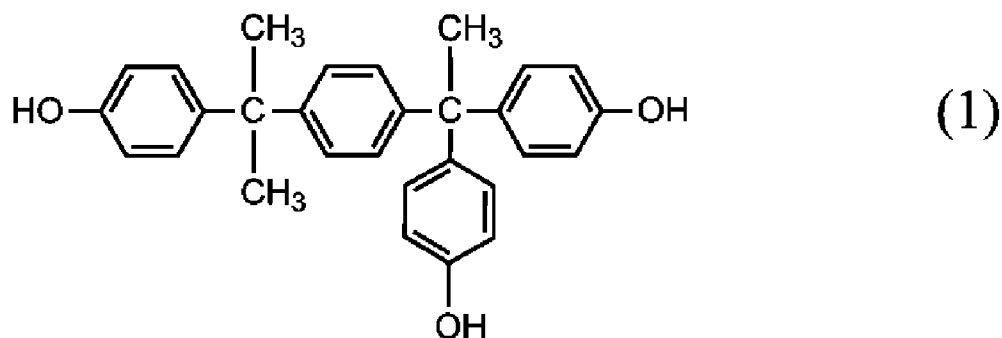
[請求項1]

(A) エポキシ樹脂、(B) 多価フェノール化合物、(C) 光カチオン重合開始剤、(D) エポキシ基含有シラン化合物、及び(E) 反応性エポキシモノマーを含有する感光性樹脂組成物であって、

該(A) エポキシ樹脂が、

下記式(1)

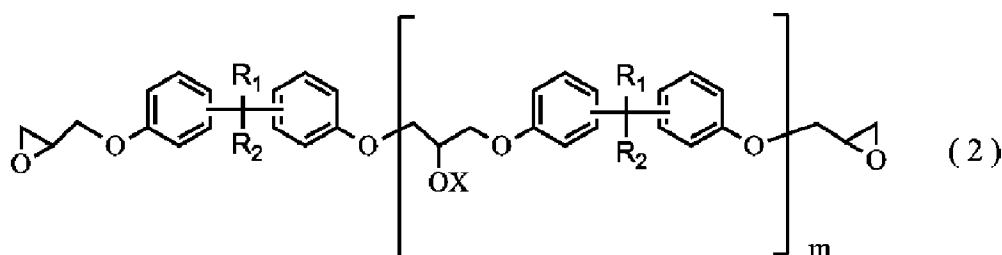
[化1]



で表されるフェノール誘導体と、エピハロヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂(a)、及び

下記式(2)

[化2]

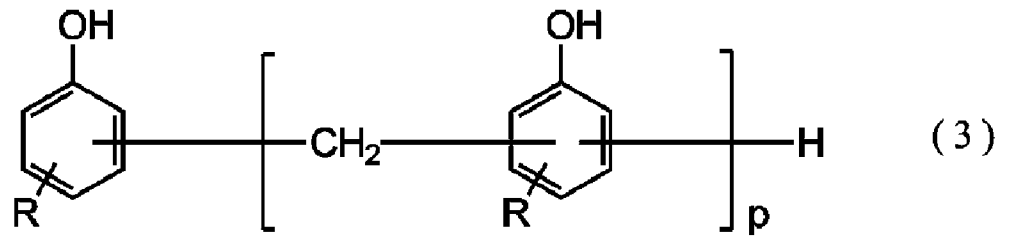


(式中、mは平均値であり、2～30の範囲にある実数を表す。R₁及びR₂は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはトリフルオロメチル基を表す。Xはそれぞれ独立に水素原子またはグリシジル基を表し、複数存在するXの少なくとも1つはグリシジル基である。)で表されるエポキシ樹脂(b)を含有し、かつ

該(B) 多価フェノール化合物が、

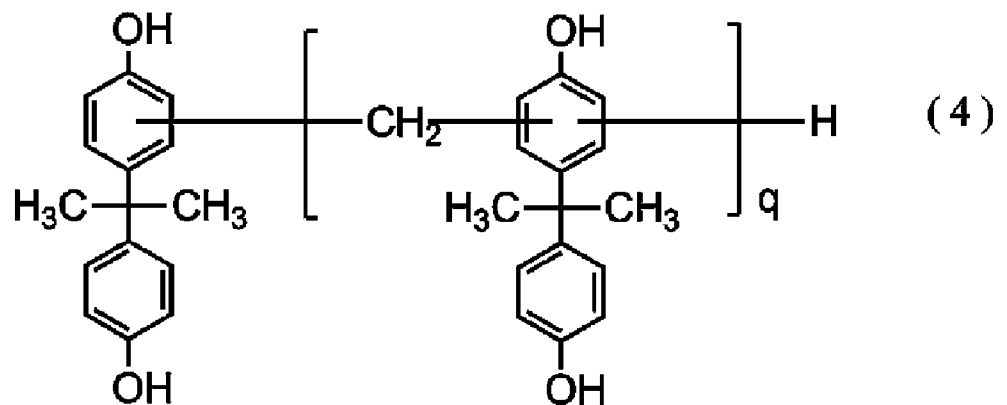
下記式(3)乃至(6)

[化3]



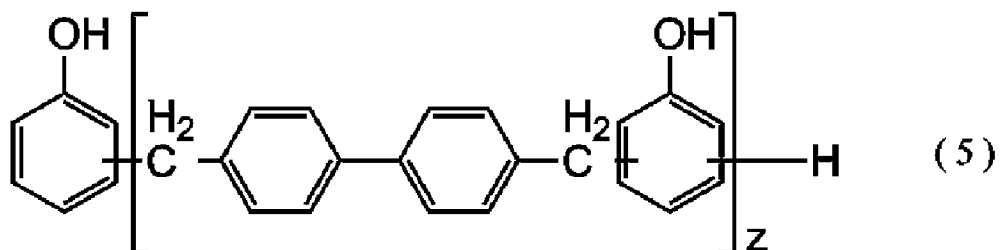
(式中、 p は平均値であり、1～10の範囲にある実数を表す。 R はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。)

[化4]



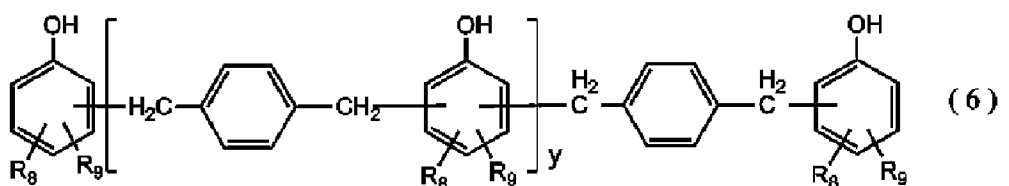
(式中、 q は平均値であり、1～10の範囲にある実数を表す。)

[化5]



(式中、 z は平均値であり、1～10の範囲にある実数を表す。)

[化6]



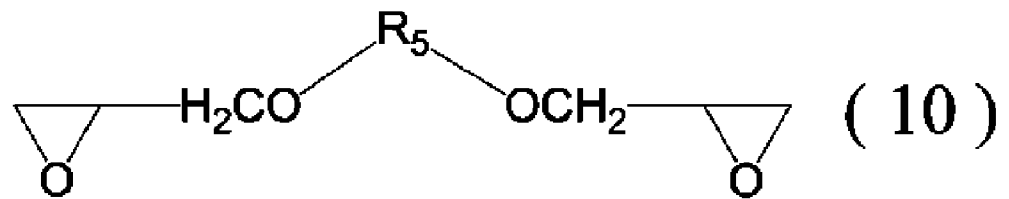
(式中、 y は平均値であり、1～10の範囲にある実数を表す。 R_8

及び R_9 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。)で表されるフェノール化合物からなる群より選ばれる一種以上を含有し、且つ、

該(E)反応性エポキシモノマーが、

下記式(10)

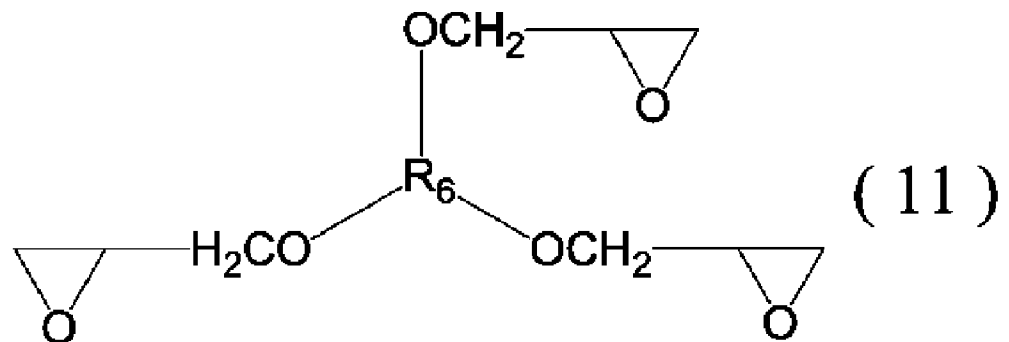
[化7]



(式中、 R_5 は炭素数1～11の2価の脂肪族炭化水素基を表す。)

で表されるエポキシ化合物、及び／または、下記式(11)

[化8]



(式中、 R_6 は炭素数1～11の3価の脂肪族炭化水素基を表す。)

で表されるエポキシ化合物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

[請求項2] (E)反応性エポキシモノマーが、トリメチロールプロパントリグリシルエーテルを含む請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項3] (E)反応性エポキシモノマーの配合割合が、(A)エポキシ樹脂及び(B)多価フェノール化合物の合計質量に対して2～12質量%である請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項4] (B)多価フェノール化合物の配合割合が、(A)エポキシ樹脂の質量に対して1～40質量%である請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

物。

- [請求項5] (C) 光カチオン重合開始剤の配合割合が、(A) エポキシ樹脂及び(B) 多価フェノール化合物の合計質量に対して0.1～15質量%である請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項6] (D) エポキシ基含有シラン化合物が、エポキシ基含有アルコキシシラン化合物である請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項7] (D) エポキシ基含有シラン化合物の配合割合が、(A) エポキシ樹脂、(B) 多価フェノール化合物、(C) 光カチオン重合開始剤、及び(E) 反応性エポキシモノマーの合計質量に対して1～15質量%である請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項8] 更に(G) アクリル樹脂を含有する請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項9] (G) アクリル樹脂が、グリシジル基を有するエチレン性不飽和モノマーを用いて得られる共重合体である請求項8に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項10] (G) アクリル樹脂の配合割合が、(A) エポキシ樹脂、(B) 多価フェノール化合物、(C) 光カチオン重合開始剤、(D) エポキシ基含有シラン化合物及び(E) 反応性エポキシモノマーの合計質量に対して1～20質量%である請求項8に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項11] 更に(F) 溶剤を含有する請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項12] (F) 溶剤の配合割合が、(F) 溶剤を含む感光性樹脂組成物の合計質量に対して5～95質量%である請求項11に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項13] 請求項1乃至12のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物。
- [請求項14] 請求項1乃至12のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を2つの基材で挟み込んで得られるレジスト積層体。
- [請求項15] 請求項14に記載のレジスト積層体から得られるドライフィルムレ

ジストの硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/038(2006.01)i, C08G59/04(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, H05K3/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/038, C08G59/04, G03F7/004, H05K3/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-263544 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 12 November 2009 (12.11.2009), claims; paragraph [0079]; example 1; paragraph [0080] (Family: none)	1-15
Y	JP 2008-026667 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 07 February 2008 (07.02.2008), paragraphs [0026], [0047]; table 1; examples (Family: none)	1-15
Y A	JP 2000-122287 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 28 April 2000 (28.04.2000), paragraph [0010] (Family: none)	8-10 1-7, 11-15

☒ 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
26 December, 2013 (26.12.13)

Date of mailing of the international search report
14 January, 2014 (14.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081378

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/008472 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 19 January 2012 (19.01.2012), entire text & US 2013/0108961 A1 & TW 201223991 A	1-15
A	JP 2009-265449 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 12 November 2009 (12.11.2009), entire text & JP 2009-265449 A	1-15
A	WO 2009/151050 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 17 December 2009 (17.12.2009), entire text & KR 10-2011-0042027 A & TW 201013311 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/038(2006.01)i, C08G59/04(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, H05K3/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/038, C08G59/04, G03F7/004, H05K3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
Y	JP 2009-263544 A（日本化薬株式会社）2009.11.12, 特許請求の範囲、【0079】、実施例1、【0080】 （ファミリーなし）	1-15
Y	JP 2008-026667 A（日本化薬株式会社）2008.02.07, 【0026】、【0047】、表1、実施例（ファミリーなし）	1-15
Y A	JP 2000-122287 A（日本化薬株式会社）2000.04.28, 【0010】 （ファミリーなし）	8-10 1-7, 11-15

☒ 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

2 6 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号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）

倉本 勝利

2 H

4 4 6 3

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	WO 2012/008472 A1 (日本化薬株式会社) 2012.01.19, 全文 & US 2013/0108961 A1 & TW 201223991 A	1-15
A	JP 2009-265449 A (日本化薬株式会社) 2009.11.12, 全文 & JP 2009-265449 A	1-15
A	WO 2009/151050 A1 (日本化薬株式会社) 2009.12.17, 全文 & KR 10-2011-0042027 A & TW 201013311 A	1-15