

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-15101

(P2010-15101A)

(43) 公開日 平成22年1月21日(2010.1.21)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
G03F 7/023	(2006.01)	G03F 7/023		2H025
G03F 7/004	(2006.01)	G03F 7/004	501	2H096
G03F 7/40	(2006.01)	G03F 7/40	501	
H01L 21/027	(2006.01)	H01L 21/30	502R	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2008-177115 (P2008-177115)	(71) 出願人	000004455
(22) 出願日	平成20年7月7日(2008.7.7)		日立化成工業株式会社
			東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
		(74) 代理人	100088155
			弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100140578
			弁理士 沖田 英樹
		(72) 発明者	松谷 寛
			茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内
		(72) 発明者	上野 巧
			茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物、パターンの製造方法及び電子部品

(57) 【要約】

【課題】優れた感光特性を有し、アルカリ水溶液で現像可能であり、硬化に伴う収縮が十分に小さく、且つ、形成されるレジストパターンが優れた密着性及び耐熱衝撃性を有するポジ型感光性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】(A) ゴム状ポリマーによって変性されたフェノール樹脂と、(B) 光により酸を発生する化合物と、(C) 熱架橋剤と、(D) 溶剤と、を含有するポジ型感光性樹脂組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (A) ゴム状ポリマーによって変性されたフェノール樹脂と、
- (B) 光により酸を発生する化合物と、
- (C) 熱架橋剤と、
- (D) 溶剤と、

を含有するポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記 (A) 成分が、炭素－炭素二重結合を有するゴム状ポリマーによって変性されたフェノール樹脂である、請求項 1 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

10

【請求項 3】

前記 (B) 成分が α -キノンジアジド化合物である、請求項 1 又は 2 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記 (A) 成分 100 質量部に対して前記 (B) 成分 3～100 質量部を含有する、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

(E) エラストマーを更に含有する、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

20

請求項 1～5 のいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し、塗布されたポジ型感光性樹脂組成物を乾燥して感光性樹脂膜を形成する工程と、

前記感光性樹脂膜を露光する工程と、

露光後の前記感光性樹脂膜をアルカリ水溶液によって現像して、レジストパターンを形成する工程と、

前記レジストパターンを加熱する工程と、
を備えるレジストパターンの製造方法。

【請求項 7】

前記レジストパターンを 200℃以下に加熱する、請求項 6 記載のレジストパターンの製造方法。

30

【請求項 8】

請求項 6 又は 7 記載のレジストパターンの製造方法により製造されるレジストパターンを層間絶縁膜層又は表面保護膜として有する電子部品。

【請求項 9】

請求項 6 又は 7 記載のレジストパターンの製造方法により製造されるレジストパターンをカバーコート層として有する電子部品。

【請求項 10】

請求項 6 又は 7 記載のレジストパターンの製造方法により製造されるレジストパターンを再配線層用のコアとして有する電子部品。

【請求項 11】

40

請求項 6 又は 7 記載のレジストパターンの製造方法により製造されるレジストパターンを外部接続端子である導電性のボールを保持するためのカラーとして有する電子部品。

【請求項 12】

請求項 6 又は 7 記載のレジストパターンの製造方法により製造されるレジストパターンをアンダーフィルとして有する電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポジ型感光性樹脂組成物、レジストパターンの製造方法及び電子部品に関する。

50

【背景技術】

【0002】

近年、半導体素子の高集積化、大型化が進んでいることから、封止樹脂パッケージの薄型化及び小型化の要求がある。更に、半導体素子の表面保護膜及び層間絶縁膜や、半導体パッケージの再配線層においては、より優れた電気特性、耐熱性、機械特性等を併せ持つ材料が求められている。ポリイミド樹脂はそのような特性を有する材料の一つである。最近、ポリイミド樹脂自身に感光特性を付与した感光性ポリイミドの検討が進んでいる。感光性ポリイミドを用いるとレジストパターン形成工程が簡略化でき、煩雑な製造工程が短縮できる（例えば、特許文献1、2参照）。

【0003】

感光性ポリイミドの膜は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させて得られるポリイミド前駆体（ポリアミド酸）溶液（いわゆるワニス）を、スピニングなどで薄膜化して熱的に脱水閉環（いわゆる硬化）して形成する（例えば、非特許文献1参照）。

【0004】

一方、ポリイミドのように脱水閉環を必要としないポリマーに感光性を付与し、高耐熱性、高機械特性を有するレジストパターンを形成する手法が検討されている。例えば、非特許文献2、特許文献3～6では脂環式ポリマーについて検討されている。また、耐熱性、電気絶縁性、機械特性が比較的優れているフェノール樹脂についても検討されている（例えば、特許文献7）。

【特許文献1】特開昭49-115541号公報

【特許文献2】特開昭59-108031号公報

【特許文献3】国際公開第2004/006020号パンフレット

【特許文献4】特開2006-106214号公報

【特許文献5】特開2004-2753号公報

【特許文献6】特開2003-368530号公報

【特許文献7】特許第3812654号明細書

【非特許文献1】日本ポリイミド研究会編「最新ポリイミド～基礎と応用～」（2002年）

【非特許文献2】J. Photopolym. Sci. Technol. 2005年、18巻、p. 321-325

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、従来の感光性ポリイミドは、形成されるレジストパターンの密着性、耐熱衝撃性は良好であるものの、硬化の際、脱水閉環（イミド化）に起因する体積収縮が起きることから、膜厚の損失及び寸法精度の低下が起きるという問題があった。また、脱水閉環を必要としないポリマーを用いたアルカリ水溶液で現像可能な従来の感光性樹脂組成物は、感度、解像度及び現像後の残渣の発生等の点で感光特性の更なる改良が求められており、更には形成されるレジストパターンの密着性や耐熱衝撃性の点でも必ずしも満足できるレベルになかった。

【0006】

そこで、本発明は、優れた感光特性を有し、アルカリ水溶液で現像可能であり、硬化に伴う収縮が十分に小さく、且つ、形成されるレジストパターンが優れた密着性及び耐熱衝撃性を有するポジ型感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は係るポジ型感光性樹脂組成物を用いたレジストパターンの製造方法、及び係る方法により形成されたレジストパターンを有する電子部品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】

【0007】

上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、以下に示す感光性樹脂組成物は、優れた感光特性を有し、アルカリ水溶液で現像可能であり、硬化に伴う収縮

10

20

30

40

50

が十分に小さく、且つ、形成されるレジストパターンが優れた密着性及び耐熱衝撃性を有することを見出した。

【0008】

すなわち、本発明は、(A) ゴム状ポリマーによって変性されたフェノール樹脂と、(B) 光により酸を発生する化合物と、(C) 熱架橋剤と、(D) 溶剤とを含有するポジ型感光性樹脂組成物に関する。

【0009】

(A) 成分は、炭素－炭素二重結合を有するゴム状ポリマーによって変性されたフェノール樹脂であることが好ましい。これにより韌性や柔軟性、耐熱性の点で特に優れるレジストパターンを形成することができる。

10

【0010】

(B) 成分は、o-キノンジアジド化合物であることが好ましい。これにより、感度及び解像度が更に優れるとともに、感光性樹脂組成物の硬化膜に高い可とう性(柔軟性)を付与することができる。

【0011】

露光部と未露光部の溶解速度差と、感度の許容幅の点でより優れた特性を得るためには、本発明に係るポジ型感光性樹脂組成物は(A)成分100質量部に対して、(B)成分3～100質量部を含有することが好ましい。

【0012】

本発明に係るポジ型感光性樹脂組成物は、(E) エラストマーを更に含有することが好ましい。

20

【0013】

本発明に係るレジストパターンの製造方法は、上記本発明に係るポジ型感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し、塗布されたポジ型感光性樹脂組成物を乾燥して感光性樹脂膜を形成する工程と、感光性樹脂膜を露光する工程と、露光後の前記感光性樹脂膜をアルカリ水溶液によって現像して、レジストパターンを形成する工程と、レジストパターンを加熱する工程とを備える。

【0014】

本発明に係る製造方法によれば、優れた密着性及び耐熱衝撃性を有するレジストパターンを形成することができる。

30

【0015】

本発明に係る製造方法においては、レジストパターンを200℃以下に加熱することが好ましい。このような低温でレジストパターンを加熱することにより、デバイスへのダメージが避けられ、信頼性の高い電子部品が得られる。また、デバイスへのダメージが少ないことから、高い歩留まりが得られる。

【0016】

別の側面において、本発明は電子部品に関する。本発明に係る電子部品は、上記本発明に係る製造方法により製造されるレジストパターンを層間絶縁膜層又は表面保護膜として有していてもよい。本発明に係る電子部品は、上記本発明に係るレジストパターンの製造方法により製造されるレジストパターンをカバーコート層として有していてもよい。本発明に係る電子部品は、上記本発明に係るレジストパターンの製造方法により製造されるレジストパターンを再配線層用のコアとして有していてもよい。本発明に係る電子部品は、上記本発明に係るレジストパターンの製造方法により製造されるレジストパターンを、外部接続端子である導電性のボールを保持するためのカラーとして有していてもよい。本発明に係る電子部品は、上記本発明に係るレジストパターンの製造方法により製造されるレジストパターンをアンダーフィルとして有していてもよい。

40

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、優れた感光特性を有し、アルカリ水溶液で現像可能であり、硬化に伴う収縮が十分に小さく、且つ、形成されるレジストパターンが優れた密着性及び耐熱衝撃

50

性を有するポジ型感光性樹脂組成物が提供される。また、本発明に係る感光性樹脂組成物は、アルカリ水溶液に可溶なため、低コストであり、地球環境に与える負荷が低い。

【0018】

本発明に係るレジストパターンの製造方法によれば、低温硬化プロセスであっても、感度、解像度、接着性に優れるとともに、耐熱性をはじめとした物性に優れた良好な形状を有するレジストパターンが得られる。ポリイミドの場合、低温で硬化するとイミド化が不完全なため、硬化膜は脆く物性は低下する。この点で本発明はポリイミドによる方法と比較して有利である。また、感光性樹脂組成物の硬化時の体積収縮が少ないため、寸法安定性に優れたレジストパターンが得られる。

【0019】

本発明に係る電子部品は、良好な形状と接着性、耐熱性に優れたレジストパターンを有する。また、低温プロセスでの硬化により製造することが可能であり、デバイスへのダメージが避けられることから、本発明に係る電子部品は高い信頼性を有する。更に、デバイスへのダメージが少ないことから、高い歩留まりが得られる。

【0020】

本発明に係るポジ型感光性樹脂組成物は、応力緩和性、接着性等にも優れるため、近年開発された各種構造のパッケージにおける各種の構造材としても使用することができる。さらに、ポジ型感光性樹脂組成物の被膜を硬化した硬化膜のガラス転移温度が高いため、硬化膜を有する電子部品を実装する際に、封止や半田リフローなどの加熱工程に耐えることができるという効果も得ることが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

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

【0022】

ポジ型感光性樹脂組成物

本実施形態に係るポジ型感光性樹脂組成物は、(A) ゴム状ポリマーによって変性されたフェノール樹脂と、(B) 光により酸を発生する化合物と、(C) 熱架橋剤と、(D) 溶剤とを含有する。

【0023】

(A) 成分として用いられる、ゴム状ポリマーによって変性されたフェノール樹脂（以下場合により「ゴム変性フェノール樹脂」という。）は、下記(i)と(ii)との反応生成物である。

(i) フェノール又はその誘導体とゴム状ポリマーとを反応させて得られる化合物

(ii) アルデヒド類

【0024】

上記フェノール誘導体としては、例えば、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-ブチルフェノール、*m*-ブチルフェノール、*p*-ブチルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール、メトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール等のアルコキシフェノール、ビニルフェノール、アリルフェノール等のアルケニルフェノール、ベンジルフェノール等のアラキルフェノール、メトキシカルボニルフェノール等のアルコキシカルボニルフェノール、ベンゾイルオキシフェノール等のアリールカルボニルフェノール、クロロフェノール等のハロゲン化フェノール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール等のポリヒドロキシベンゼン、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール、 α -または β -ナフトール等のナフトール誘導体が挙げられる。また、ビスヒドロキシメチル-*p*-クレゾール等の上記フェノール誘導体のメチロール化物をフェノール誘導体として用いてもよい。

10

20

30

40

50

【0025】

また、フェノール誘導体としては、例えば、p-ヒドロキシフェニル-2-エタノール、p-ヒドロキシフェニル-3-プロパノール、p-ヒドロキシフェニル-4-ブタノール等のヒドロキシアルキルフェノール、ヒドロキシエチルクレゾール等のヒドロキシアルキルクレゾール、ビスフェノールのモノエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールのモノプロピレンオキサイド付加物等のアルコール性水酸基含有フェノール誘導体、p-ヒドロキシフェニル酢酸、p-ヒドロキシフェニルプロピオン酸、p-ヒドロキシフェニルブタン酸、p-ヒドロキシ桂皮酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフェニル安息香酸、ヒドロキシフェノキシ安息香酸、ジフェノール酸等のカルボキシル基含有フェノール誘導体も挙げられる。

10

【0026】

これらフェノール誘導体は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0027】

ゴム状ポリマーは、20℃以下のT_gを有し、フェノール又はその誘導体と反応する官能基を有する高分子化合物である。ゴム状ポリマーには、天然ゴム、合成ゴム及びエラストマーが含まれる。フェノール樹脂をゴム状ポリマーで変性させることにより、フェノール樹脂に靱性及び柔軟性を付与することができる。

【0028】

ゴム状ポリマーは、具体的には、天然ゴム、イソプレングム（ポリイソブレン）、ブタジエングム（ポリブタジエン）、クロロプレングム（ポリクロロブレン）、ブチルゴム（ポリ（ブチレン-co-ブタジエン））等のオレフィン系エラストマー、スチレン-ブタジエングム（ポリ（スチレン-co-ブタジエン））等のスチレン系エラストマー、ニトリルゴム（ポリ（アクリロニトリル-co-ブタジエン））、エチレン-プロピレングム（ポリ（エチレン-co-プロピレン））、アクリルゴム（ポリ（アクリル酸エステル-co-クロロエチルビニルエーテル）やポリ（アクリル酸エステル-co-アクリロニトリル））等のアクリル系エラストマー、エピクロロヒドリンゴム、シリコーンゴム（ポリ（ジメチルシロキサン）やポリ（ジメチルシロキサン-co-メチルビニルシロキサン））等のシリコーン系エラストマー、フッ素ゴム、ウレタン系エラストマー（ウレタンゴム）、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマーなどである。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

20

30

【0029】

スチレン系エラストマーとしては、例えば、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-イソブレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-ブタジエン-メタクリレートブロックポリマーが挙げられる。スチレン系エラストマーを構成する成分としては、スチレンのほかに、 α -メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン等のスチレン誘導体を用いることができる。

【0030】

商業的に入手可能なスチレン系エラストマーとしては、タフブレン、ソルブレンT、アサブレンT、タフテック（以上、旭化成工業社製）、エラストマーAR（アロン化成社製）、クレイトンG、カリフレックス（以上、シェルジャパン社製）、JSR-TR、TSR-SIS、ダイナロン（以上、JSR社製）、デンカSTR（電気化学社製）、クインタック（日本ゼオン社製）、TPE-SBシリーズ（住友化学社製）、ラバロン（三菱化学社製）、セプトン、ハイブラー（以上、クラレ社製）、スミフレックス（住友ベークライト社製）、レオストマー、アクティマー（以上、理研ビニル工業社製）、パラロイドEXLシリーズ（ロームアンドハース社製）がある。

40

【0031】

オレフィン系エラストマーは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-ペンテン等の炭素数2~20の α -オレフィンの共重合体である。例えば、エ

50

チレンープロピレン共重合体（EPR）、エチレンープロピレンージエン共重合体（EPDM）が挙げられる。また、オレフィン系エラストマーとしては、ジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ブタジエン、イソプレン等の炭素数2～20のジエン類と α -オレフィンとの共重合体、及び、エポキシ化ポリブタジエンなどが挙げられる。また、オレフィン系エラストマーとしては、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体にメタクリル酸を共重合したカルボキシ変性NBRが挙げられる。更に、オレフィン系エラストマーとしては、エチレンー α -オレフィン共重合体ゴム、エチレンー α -オレフィンージエン共重合体ゴム、プロピレンー α -オレフィン共重合体ゴム、ブテンー α -オレフィン共重合体ゴムが挙げられる。

10

【0032】

商業的に入手可能なオレフィン系エラストマーとしては、ミラストマ（三井石油化学社製）、EXACT（エクソン化学社製）、ENGAGE（ダウケミカル社製）、Nipolシリーズ（日本ゼオン社製）、水添スチレンーブタジエンラバーDYNABONDHSBR（JSR社製）、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体NBRシリーズ（JSR社製）、架橋点を有する両末端カルボキシル基変性ブタジエンーアクリロニトリル共重合体のXERシリーズ（JSR社製）、ポリブタジエンを部分的にエポキシ化したエポキシ化ポリブタジエンのBF-1000（日本曹達社製）、液状ブタジエンーアクリロニトリル共重合体HYCARシリーズ（宇部興産社製）がある。

20

【0033】

ウレタン系エラストマーは、低分子（短鎖）ジオール及びジイソシアネートからなるハードセグメントと、高分子（長鎖）ジオール及びジイソシアネートからなるソフトセグメントと、から構造される。高分子（長鎖）ジオールとしては、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンオキサイド、ポリ（1, 4-ブチレンアジペート）、ポリ（エチレンー1, 4-ブチレンアジペート）、ポリカプロラクトン、ポリ（1, 6-ヘキシレンカーボネート）、ポリ（1, 6-ヘキシレンーネオペンチレンアジペート）等が挙げられる。高分子（長鎖）ジオールの数平均分子量は、500～10000であることが好ましい。低分子（短鎖）ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ビスフェノールA等が挙げられる。短鎖ジオールの数平均分子量は、48～500であることが好ましい。

30

【0034】

商業的に入手可能なウレタン系エラストマーとしては、PANDEX T-2185、T-2983N（以上、大日本インキ化学工業社製）、シラクトランE790、ヒタロイドシリーズ（日立化成工業製）がある。

【0035】

ポリエステル系エラストマーは、ジカルボン酸又はその誘導体とジオール化合物又はその誘導体とを重縮合して得られるものである。ジカルボン酸の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びこれらの芳香環の水素原子がメチル基、エチル基、フェニル基等で置換された芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸、並びに、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸が挙げられる。これらの化合物は1種又は2種以上を用いることができる。ジオール化合物の具体例として、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 10-デカンジオール、1, 4-シクロヘキサジオール等の脂肪族ジオール及び脂環式ジオール、ビスフェノールA、ビスー（4-ヒドロキシフェニル）ーメタン、ビスー（4-ヒドロキシー3-メチルフェニル）ープロパン、レゾルシンが挙げられる。これらの化合物は1種又は2種以上を用いることができる。また、芳香族ポリエステル（例えば、ポリブチレンテレフタレート）部分をハードセグメント成分に、脂肪族ポリエステル（例えば、ポリテトラメチレングリコール）部分をソフトセグメント成分にしたマルチブロック共重合体を用いることができる。ポリエステル系エラストマーは、ハー

40

50

ドセグメント及びソフトセグメントの種類、比率、並びに分子量の違い等により様々なグレードのものがある。

【0036】

商業的に入手可能なポリエステル系エラストマーとしては、ハイトレル（デュポンー東レ社製）、ペルブレン（東洋紡績社製）、エスペル（日立化成工業社製）がある。

【0037】

ポリアミド系エラストマーは、ポリアミドからなるハードセグメントと、ポリエーテル又はポリエステルからなるソフトセグメントと、から構成される。ポリアミド系エラストマーは、ポリエーテルブロックアミド型とポリエーテルエステルブロックアミド型との2種類に大別される。ポリアミドとしては、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12が挙げられる。ポリエーテルとしては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリテトラメチレングリコールが挙げられる。

【0038】

商業的に入手可能なポリアミド系エラストマーとしては、UBEポリアミドエラストマー（宇部興産社製）、ダイアミド（ダイセルヒュルス社製）、PEBA X（東レ社製）、グリロンELY（エムスジャパン社製）、ノバミッド（三菱化学社製）、グリラックス（大日本インキ化学工業社製）がある。

【0039】

アクリル系エラストマーは、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート等のアクリル酸エステルと、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基を有する単量体及び／又はアクリロニトリルやエチレン等のビニル系単量体とを共重合して得られるものである。アクリル系エラストマーとしては、アクリロニトリル－ブチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル－ブチルアクリレート－エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル－ブチルアクリレート－グリシジルメタクリレート共重合体等が挙げられる。

【0040】

シリコン系エラストマーは、オルガノポリシロキサンを主成分として含むエラストマーであり、ポリジメチルシロキサン系、ポリメチルフェニルシロキサン系、及びポリジフェニルシロキサン系に分けられる。オルガノポリシロキサンの一部がビニル基、アルコキシ基等で変性されていてもよい。シリコン系エラストマーの具体例としては、シリコンゴム（ポリ（ジメチルシロキサン）及びポリ（ジメチルシロキサン－c o－メチルビニルシロキサン））が挙げられる。

【0041】

商業的に入手可能なシリコン系エラストマーとしては、KEシリーズ（信越化学社製）、SEシリーズ、CYシリーズ及びSHシリーズ（以上、東レダウコーニングシリコン社製）がある。

【0042】

また、上記のエラストマー以外に、ゴム変性したエポキシ樹脂を用いることができる。ゴム変性したエポキシ樹脂は、例えば、上述のビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、サリチルアルデヒド型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、又はクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等の一部又は全部のエポキシ基を、両末端カルボン酸変性型ブタジエン－アクリロニトリルゴム、末端アミノ変性シリコンゴム等で変性することによって得られるものである。

【0043】

上記ゴム状ポリマーのうち、天然ゴム、イソプレングム（ポリイソブレン）、ブタジエンゴム（ポリブタジエン）、クロロプレングム（ポリクロロブレン）、ブチルゴム（ポリ（ブチレン－c o－ブタジエン））、スチレン－ブタジエンゴム（ポリ（スチレン－c o－ブタジエン））、ニトリルゴム（ポリ（アクリロニトリル－c o－ブタジエン））、ポリ（ジメチルシロキサン－c o－メチルビニルシロキサン）、スチレン－ブタジエン－スチレンブロックコポリマー、スチレン－イソブレン－スチレンブロックコポリマー、ス

チレンーブタジエンーメタクリレートブロックポリマー、炭素数2～20のジエン類と α -オレフィンとの共重合体、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体にメタクリル酸を共重合したカルボキシ変性NBR、エチレンー α -オレフィンージエン共重合体ゴム、及びゴム変性したエポキシ樹脂から選ばれる、炭素ー炭素二重結合を有するゴム状ポリマーを用いてフェノール樹脂を変性することが好ましい。これにより変性されたフェノール樹脂の靱性や柔軟性、耐熱性が特に優れるものとなる。上記炭素数2～20のジエン類には、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ブタジエン及びイソプレンがある。これらゴム状ポリマーは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0044】

ゴム状ポリマーは、微粒子状エラストマー（以下、「エラストマー微粒子」ともいう。）であってもよい。エラストマー微粒子は、ポジ型感光性樹脂成物中において微粒子状態で分散する。エラストマー微粒子は非相溶系での相分離による海島構造における島を形成するエラストマーや、いわゆるマイクロドメインを形成するエラストマーを含んでいてもよい。

【0045】

エラストマー微粒子は不飽和重合性基を2個以上有する架橋性モノマーと、エラストマー微粒子のT_gが20℃以下となるように選択される1種以上のその他のモノマーを共重合したもの（いわゆる架橋微粒子）が好ましい。その他のモノマーは、重合性基以外の官能基、たとえば、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、イソシアナト基、水酸基等の官能基を有していてもよい。

【0046】

架橋性モノマーの例としては、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、及びポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートが挙げられる。これらの中でもジビニルベンゼンが好ましい。

【0047】

エラストマー微粒子を製造する際、共重合に用いる全モノマーに対して1～20重量%の範囲、より好ましくは2～10重量%の範囲の量の架橋性モノマーが用いられる。

【0048】

その他のモノマーの例としては、ブタジエン、イソプレン、ジメチルブタジエン、クロロプレン及び1,3-ペンタジエンなどのジエン化合物、（メタ）アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -クロロメチルアクリロニトリル、 α -メトキシアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、クロトン酸ニトリル、ケイ皮酸ニトリル、イタコン酸ジニトリル、マレイン酸ジニトリル及びフマル酸ジニトリルなどの不飽和ニトリル化合物類、（メタ）アクリルアミド、N, N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、N, N'-エチレンビス（メタ）アクリルアミド、N, N'-ヘキサメチレンビス（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、クロトン酸アミド及びケイ皮酸アミド等の不飽和アミド類、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート及びポリプロピレングリコール（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル類、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -メトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン及びp-イソプロペニルフェノールなどの芳香族ビニル化合物、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル及びグリコールのジグリシジルエーテルなどと（メタ）アクリル酸及びヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートなどとの反応によって得られるエポキシ（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとポリイソシアナートとの反応によって得られるウレタン（メタ）アクリレート類

10

20

30

40

50

、グリシジル（メタ）アクリレート及び（メタ）アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有不飽和化合物、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、コハク酸-β-（メタ）アクリロキシエチル、マレイン酸-β-（メタ）アクリロキシエチル、フタル酸-β-（メタ）アクリロキシエチル及びヘキサヒドロフタル酸-β-（メタ）アクリロキシエチルなどの不飽和酸化合物、ジメチルアミノ（メタ）アクリレート及びジエチルアミノ（メタ）アクリレート等のアミノ基含有不飽和化合物、（メタ）アクリルアミド及びジメチル（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有不飽和化合物、並びに、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート及びヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有不飽和化合物を例示することができる。

【0049】

これらの中でも、ブタジエン、イソプレン、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸アルキルエステル類、スチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノール、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸及びヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類が特に好ましく用いられる。

【0050】

その他のモノマーとして、少なくとも1種のジエン化合物、具体的にはブタジエンを用いることが好ましい。このようなジエン化合物は、共重合に用いる全モノマーに対して20～80重量%、好ましくは30～70重量%の量で用いられることが望ましい。ジエン化合物が全モノマーに対して上記のような量で共重合されていると、軟らかい微粒子が形成される。これにより、硬化膜にクラック（割れ）が生ずるのを特に有効に防止でき、耐久性に優れた硬化膜を得ることができる。

【0051】

エラストマー微粒子の平均粒子径は、通常30～500nm程度である。エラストマー微粒子の平均粒子径は、好ましくは40～200nm、より好ましくは50～120nmである。

【0052】

エラストマー微粒子の粒径コントロール方法は、特に限定されるものではないが、乳化重合によりエラストマー微粒子を合成する場合、使用する乳化剤の量により、乳化重合中のミセルの数を制御し、粒径をコントロールする方法が例示できる。

【0053】

上記フェノール誘導体と上記ゴム状ポリマーとの反応は、通常50～130℃で行うことが好ましい。また、フェノール誘導体とゴム状ポリマーとの反応比率は、硬化膜の可とう性を向上させる観点から、フェノール誘導体100質量部に対し、ゴム状ポリマーが1～100質量部であることが好ましく、5～50質量部であることがより好ましい。ゴム状ポリマーの反応比率が1質量部を下回ると、硬化膜の可とう性が低下する傾向にある。また、ゴム状ポリマーの反応比率が100質量部を超えると、硬化膜の耐熱性が低下する傾向にある。反応は、必要に応じて、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等を触媒として用いてもよい。

【0054】

（ii）のアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、メトキシベンズアルデヒド、ヒドロキシフェニルアセトアルデヒド、メトキシフェニルアセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、クロロアセトアルデヒド、クロロフェニルアセトアルデヒド、アセトンおよびグリセルアルデヒドが挙げられる。また、アルデヒド類としては、例えば、グリオキシル酸、グリオキシル酸メチル、グリオキシル酸フェニル、グリオキシル酸ヒドロキシフェニル、ホルミル酢酸、ホルミル酢酸メチル、2-ホルミルプロピオン酸、2-ホルミルプロピオン酸メチル、ピルビン酸、レブリン酸、4-アセチルブチル酸、アセトンジカルボン酸、および3, 3'-4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸も挙げられる。また、パラホルムアルデヒド、トリオキサン等のホルムアルデヒドの前駆体を用いてもよい。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

上述の (i) の化合物と (ii) のアルデヒド類との反応は重縮合反応であり、公知のフェノール樹脂の合成条件により行うことができる。反応の際は酸触媒を用いることが望ましい。酸性触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、ぎ酸、酢酸、p-トルエンスルホン酸及びシュウ酸が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いる。

【0055】

上記反応は、一般に100～120℃の温度で行うのが好ましい。また、反応時間は使用する触媒の種類や量により異なるが、通常は1～50時間である。反応終了後、反応生成物を200℃以下の温度で減圧脱水して生成物（可塑化フェノール樹脂）が得られる。なお、反応にはトルエン、キシレン、メタノールなどの溶媒を用いることができる。

【0056】

(i) の化合物とともに、m-キシレンのようなフェノール以外の化合物を (ii) アルデヒド類と重縮合してもよい。この場合、(i) の化合物に対するフェノール以外の化合物のモル比は、0.5未満であると好ましい。

【0057】

(i) の化合物と (ii) アルデヒド類との反応生成物として得られるゴム状変性フェノール樹脂を、さらに以下に示す多塩基酸無水物との反応により変性させたものを (A) 成分として用いてもよい。多塩基酸無水物を反応させることにより、(A) 成分のアルカリ水溶液（現像液）に対する溶解性が向上する。

【0058】

多塩基酸無水物は、複数のカルボキシル基を有する多塩基酸の当該カルボン酸を脱水縮合して酸無水物基を形成させることにより得られる化合物である。多塩基酸無水物としては、例えば無水フタル酸、無水コハク酸、オクテニル無水コハク酸、ペンタドデセニル無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、3,6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸及びテトラブロモ無水フタル酸、無水トリメリット酸等の二塩基酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水ピロメリット酸及びベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族又は芳香族四塩基酸二無水物が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0059】

これらの中でも、二塩基酸無水物が好ましい。具体的には、テトラヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、及びヘキサヒドロ無水フタル酸からなる群より選ばれる1種以上であることが好ましい。この場合、良好な形状のレジストパターンが得られ易いという利点がある。

【0060】

(i) の化合物と (ii) アルデヒド類との反応生成物（ゴム変性フェノール樹脂）と多塩基酸無水物との反応は、50～130℃で行われる。ゴム変性フェノール樹脂が有する水酸基1モルに対して、多塩基酸無水物を0.10～0.80モル反応させることが好ましく、0.15～0.60モル反応させることがより好ましく、0.20～0.40モル反応させることが更に好ましい。多塩基酸無水物の比率が0.10モル未満であると、上記範囲にある場合と比較して、現像性が低下する傾向にあり、多塩基酸無水物の比率が0.80モルを超えると、上記範囲にある場合と比較して、未露光部の耐アルカリ性が低下する傾向にある。

【0061】

上記反応は、必要に応じて、触媒の存在下で行ってもよい。この場合、反応を迅速に行うことができる。かかる触媒としては、トリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルフォスフィン等のリン化合物が挙げられる

10

20

30

40

50

。

【0062】

ゴム状変性フェノール樹脂は、フェノール樹脂とゴム状ポリマーとの反応生成物であってもよい。

【0063】

ゴム状ポリマーと反応させるフェノール樹脂は、フェノール又はその誘導体とアルデヒド類との重縮合反応生成物であり、その代表例はノボラック型フェノール樹脂（ノボラック樹脂）である。ノボラック樹脂としては、具体的には、フェノール／ホルムアルデヒドノボラック樹脂、クレゾール／ホルムアルデヒドノボラック樹脂、キシリレノール／ホルムアルデヒドノボラック樹脂、レゾルシノール／ホルムアルデヒドノボラック樹脂、及びフェノール－ナフトール／ホルムアルデヒドノボラック樹脂が挙げられる。

10

【0064】

フェノール樹脂を得るために用いられるフェノール誘導体としては、例えば、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-ブチルフェノール、*m*-ブチルフェノール、*p*-ブチルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール及び3, 4, 5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール、メトキシフェノール及び2-メトキシ-4-メチルフェノール等のアルコキシフェノール、ビニルフェノール及びアリルフェノール等のアルケニルフェノール、ベンジルフェノール等のアラルキルフェノール、メトキシカルボニルフェノール等のアルコキシカルボニルフェノール、ベンゾイルオキシフェノール等のアリールカルボニルフェノール、クロロフェノール等のハロゲン化フェノール、カテコール、レゾルシノール及びピロガロール等のポリヒドロキシベンゼン、ビスフェノールA及びビスフェノールF等のビスフェノール、並びに、 α -または β -ナフトール等のナフトール誘導体が挙げられる。ビスヒドロキシメチル-*p*-クレゾール等の上記フェノール誘導体のメチロール化物をフェノール誘導体として用いてもよい。

20

【0065】

フェノール誘導体の他の例としては、*p*-ヒドロキシフェニル-2-エタノール、*p*-ヒドロキシフェニル-3-プロパノール及び*p*-ヒドロキシフェニル-4-ブタノール等のヒドロキシアルキルフェノール、ヒドロキシエチルクレゾール等のヒドロキシアルキルクレゾール、ビスフェノールのモノエチレンオキサイド付加物、並びにビスフェノールのモノプロピレンオキサイド付加物のようなアルコール性水酸基含有フェノール誘導体、*p*-ヒドロキシフェニル酢酸、*p*-ヒドロキシフェニルプロピオン酸、*p*-ヒドロキシフェニルブタン酸、*p*-ヒドロキシ桂皮酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフェニル安息香酸、ヒドロキシフェノキシ安息香酸及びジフェノール酸のようなカルボキシル基含有フェノール誘導体も挙げられる。

30

【0066】

以上のフェノール誘導体は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0067】

フェノール樹脂を得るために用いられるアルデヒド類としては、上述の(i i)のアルデヒド類と同様のものが用いられる。

40

【0068】

フェノール又はその誘導体とアルデヒド類との反応（重合）は公知の条件で行うことができる。反応の際は酸触媒を用いることが望ましい。酸性触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、ぎ酸、酢酸、*p*-トルエンスルホン酸及びシュウ酸が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いる。

【0069】

上記反応は、一般に100～120℃の温度で実施するのが好ましい。また、反応時間は使用する触媒の種類や量により異なるが、通常は1～50時間である。反応終了後、反

50

応生成物を200℃以下の温度で減圧脱水して生成物が得られる。なお、反応にはトルエン、キシレン、メタノールなどの溶媒を用いることができる。

【0070】

フェノール樹脂と反応させるゴム状ポリマーとしては、上述の(i)の化合物を得るために用いられるゴム状ポリマーと同様のものを用いることができる。

【0071】

フェノール樹脂とゴム状ポリマーとの反応は、50～130℃で行うことが好ましい。また、フェノール樹脂とゴム状ポリマーとの比率は、硬化膜の可とう性を向上させる観点から、フェノール樹脂100質量部に対し、ゴム状ポリマーが1～100質量部であることが好ましく、5～50質量部であることがより好ましい。ゴム状ポリマーの反応比率が1質量部を下回ると、硬化膜の可とう性が低下する傾向にある。また、ゴム状ポリマーの反応比率が100質量部を超えると、硬化膜の耐熱性が低下する傾向にある。このとき、必要に応じて、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等を触媒として用いてもよい。なお、反応にはトルエン、キシレン、メタノール、テトラヒドロフランなどの溶媒を用いることができる。

10

【0072】

フェノール樹脂とゴム状ポリマーとの反応生成物であるゴム変性フェノール樹脂も、(i)の化合物と(ii)のアルデヒド類との反応により得られるゴム変性フェノール樹脂の場合と同様に、さらに多塩基酸無水物を反応させたものを(A)成分として用いることができる。多塩基酸無水物を反応させることにより、(A)成分のアルカリ水溶液(現像液)に対する溶解性が向上する。

20

【0073】

(B)成分の光により酸を発生する化合物は、感光剤として用いられる。(B)成分は、光照射により酸を生成させ、光照射した部分のアルカリ水溶液への可溶性を増大させる機能を有する。(B)成分としては、一般に光酸発生剤と称される化合物を用いることができる。(B)成分の具体例としては、o-キノンジアジド化合物、アリールジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩が挙げられる。これらの中で、感度が高いことから、o-キノンジアジド化合物が好ましい。

【0074】

o-キノンジアジド化合物としては、例えば、o-キノンジアジドスルホニルクロリドと、ヒドロキシ化合物やアミノ化合物等とを脱塩酸剤の存在下で縮合反応させることで得られるものを用いることができる。

30

【0075】

反応に用いられるo-キノンジアジドスルホニルクロリドとしては、例えば、ベンゾキノノン-1,2-ジアジド-4-スルホニルクロリド、ナフトキノノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリド、ナフトキノノン-1,2-ジアジド-4-スルホニルクロリドが挙げられる。

【0076】

反応に用いられるヒドロキシ化合物としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、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、2,3,4,2',3'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)プロパン、4b,5,9b,10-テトラヒドロ-1,3,6,8-テトラヒドロキシ-5,10-ジメチルインデノ[2,1-a]インデン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、及び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]エタンが挙げられる。

40

50

【0077】

反応に用いられるアミノ化合物としては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンが挙げられる。

10

【0078】

o-キノンジアジドスルホニルクロリドと、ヒドロキシ化合物及び／又はアミノ化合物とは、o-キノンジアジドスルホニルクロリド1モルに対して、ヒドロキシ基とアミノ基とのモル数の合計が0.5～1になるように配合されることが好ましい。脱塩酸剤とo-キノンジアジドスルホニルクロリドの好ましい配合割合は、0.95/1モル当量～1/0.95モル当量の範囲である。好ましい反応温度は0～40℃、好ましい反応時間は1～10時間である。

【0079】

反応溶媒としては、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、N-メチルピロリドン等の溶媒が用いられる。脱塩酸剤としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン等が挙げられる。

20

【0080】

(B)成分の配合量は、露光部と未露光部の溶解速度差と、感度の許容幅の点から、(A)成分100質量部に対して3～100質量部が好ましく、5～50質量部がより好ましく、5～30質量部が最も好ましい。

【0081】

(C)成分の熱架橋剤は、パターン形成後の感光性樹脂膜を加熱して硬化する際に、(A)成分と反応して橋架け構造を形成する化合物である。これにより、膜の脆さや膜の溶融を防ぐことができる。(C)成分として、具体的には、フェノール性水酸基を有する化合物、ヒドロキシメチルアミノ基を有する化合物、又はエポキシ基を有する化合物を用いることができる。

30

【0082】

フェノール性水酸基を有する化合物としては、(A)成分とは異なるものが用いられる。フェノール性水酸基を有する化合物は、熱架橋剤としてだけでなく、アルカリ水溶液で現像する際の露光部の溶解速度を増加させ、感度を向上させることができる。フェノール性水酸基を有する化合物の分子量は、好ましくは2000以下である。アルカリ水溶液に対する溶解性、及び感光特性と硬化膜物性とのバランスを考慮して、数平均分子量で94～2000が好ましく、108～2000がより好ましく、108～1500が更に好ましい。

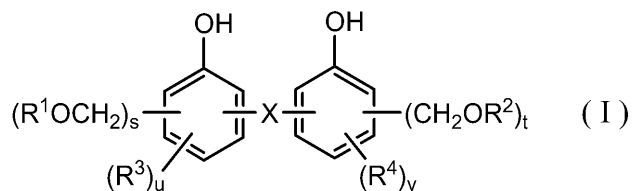
40

【0083】

フェノール性水酸基を有する化合物としては、従来公知のものを用いることができるが、下記一般式(I)で表される化合物が、露光部の溶解促進効果と感光性樹脂膜の硬化時の溶融を防止する効果のバランスに優れ特に好ましい。

【0084】

【化 1】



【0085】

式（I）中、Xは単結合又は2価の有機基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に水素原子又は1価の有機基を示し、同一分子中の複数の R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同一でも異なってもよく、s及びtはそれぞれ独立に1～3の整数を示し、u及びvはそれぞれ独立に0～4の整数を示す。

10

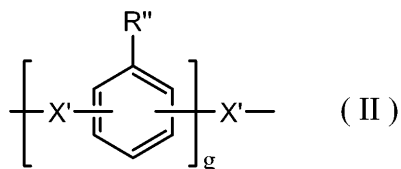
【0086】

一般式（I）において、Xが単結合である化合物は、ビスフェノール（ジヒドロキシビフェニル）誘導体である。また、X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数が1～10のアルキレン基、エチリデン基等の炭素数が2～10のアルキリデン基、フェニレン基等の炭素数が6～30のアリーレン基、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、チオエーテル結合、アミド結合等が挙げられる。これらの中で、Xは下記一般式（II）で表される2価の有機基であることが好ましい。

20

【0087】

【化 2】



【0088】

式（II）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（例えば炭素数が2～10のアルキリデン基）、それらの水素原子の一部又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、チオエーテル結合又はアミド結合を示す。R'は、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基又はハロアルキル基を示し、gは1～10の整数を示す。複数のR'は互いに同一でも異なってもよい。

30

【0089】

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）尿素等の活性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を挙げられ、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。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）尿素が挙げられる。

40

【0090】

エポキシ基を有する化合物としては、従来公知のものを用いることができる。その具体例として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ

50

樹脂、グリシジルアミン、複素環式エポキシ樹脂、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルが挙げられる。

【0091】

また、(C)成分として、上述した以外に、ビス〔3, 4-ビス(ヒドロキシメチル)フェニル〕エーテルや1, 3, 5-トリス(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)ベンゼンなどのヒドロキシメチル基を有する芳香族化合物、ビス(4-マレイミドフェニル)メタンや2, 2-ビス〔4-(4'-マレイミドフェノキシ)フェニル〕プロパンなどのマレイミド基を有する化合物、ノルボルネン骨格を有する化合物、多官能アクリレート化合物、オキセタニル基を有する化合物、ビニル基を有する化合物、ブロック化イソシアナート化合物を用いることができる。

10

【0092】

上述した熱架橋剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。これらの中で、感度と耐熱性の向上という観点から、フェノール性水酸基を有する化合物及び／又はヒドロキシメチルアミノ基を有する化合物が好ましい。

【0093】

(C)成分の配合量は、現像時間と、未露光部残膜率の許容幅、及び、硬化膜の特性の点から、(A)成分100質量部に対して1～50質量部が好ましく、2～30質量部がより好ましく、3～25質量部が最も好ましい。

【0094】

(D)成分は溶剤である。ポジ型感光性樹脂組成物は、溶剤を含有することにより、基板上への塗布を容易にし、均一な厚さの塗膜を形成できるという効果を奏する。溶剤の具体例としては、γ-ブチロラクトン、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸ベンジル、n-ブチルアセテート、エトキシエチルプロピオナート、3-メチルメトキシプロピオナート、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリルアミド、テトラメチレンスルホン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル及びジプロピレングリコールモノメチルエーテルが挙げられる。

20

【0095】

これらの溶剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。また、(D)成分の配合量は、特に限定されないが、ポジ型感光性樹脂組成物中の溶剤の割合が20～90質量%となるように調整されることが好ましい。

30

【0096】

本実施形態に係るポジ型感光性樹脂組成物は、(A)～(D)成分に加えて、(E)成分としてエラストマーを含有することが好ましい。エラストマーを用いることにより、樹脂硬化物に柔軟性を付与することができる。エラストマーを構成する重合体のガラス転移温度(T_g)は20℃以下であることが好ましい。

【0097】

エラストマーとしては、例えば、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、アクリル系エラストマー及びシリコン系エラストマーが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

40

【0098】

スチレン系エラストマーとしては、例えば、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-ブタジエン-メタクリレートブロックポリマー等が挙げられる。スチレン系エラストマーを構成する成分としては、スチレンのほかに、α-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン

50

等のスチレン誘導体を用いることができる。

【0099】

商業的に入手可能なスチレン系エラストマーとしては、タフブレン、ソルブレンT、アサブレンT、タフテック（以上、旭化成工業社製）、エラストマーAR（アロン化成社製）、クレイトンG、カリフレックス（以上、シェルジャパン社製）、JSR-TR、TSR-SIS、ダイナロン（以上、JSR社製）、デンカSTR（電気化学社製）、クインタック（日本ゼオン社製）、TPE-SBシリーズ（住友化学社製）、ラバロン（三菱化学社製）、セプトン、ハイブラー（以上、クラレ社製）、スミフレックス（住友ベークライト社製）、レオストマー、アクティマー（以上、理研ビニル工業社製）、パラロイドEXLシリーズ（ロームアンドハース社製）がある。

10

【0100】

オレフィン系エラストマーとしては、例えば、炭素数2～20の α -オレフィンの共重合体（例えば、エチレン-プロピレン共重合体（EPR）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM））、炭素数2～20のジエン類と α -オレフィンとの共重合体、エポキシ化ポリブタジエン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体にメタクリル酸を共重合したカルボキシ変性NBR、エチレン- α -オレフィン共重合体ゴム、エチレン- α -オレフィン-ジエン共重合体ゴム、プロピレン- α -オレフィン共重合体ゴム及びブテン- α -オレフィン共重合体ゴム等が挙げられる。炭素数2～20の α -オレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンが挙げられる。炭素数2～20のジエン類の具体例としては、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ブタジエン、イソブレンが挙げられる。

20

【0101】

商業的に入手可能なオレフィン系エラストマーとしては、ミラストマ（三井石油化学社製）、EXACT（エクソン化学社製）、ENGAGE（ダウケミカル社製）、Nipolシリーズ（日本ゼオン社製）、水添スチレン-ブタジエンラバーDYNABONDHSBR（JSR社製）、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体NBRシリーズ（JSR社製）、架橋点を有する両末端カルボキシル基変性ブタジエン-アクリロニトリル共重合体のXERシリーズ（JSR社製）、ポリブタジエンを部分的にエポキシ化したエポキシ化ポリブタジエンのBF-1000（日本曹達社製）、液状ブタジエン-アクリロニトリル共重合体HYCARシリーズ（宇部興産社製）がある。

30

【0102】

ウレタン系エラストマーは、低分子（短鎖）ジオール及びジイソシアネートから生成するハードセグメントと、高分子（長鎖）ジオール及びジイソシアネートから生成するソフトセグメントとを有する。高分子（長鎖）ジオールとしては、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンオキサイド、ポリ（1,4-ブチレンアジペート）、ポリ（エチレン-1,4-ブチレンアジペート）、ポリカプロラクトン、ポリ（1,6-ヘキシレンカーボネート）及びポリ（1,6-ヘキシレン-ネオペンチレンアジペート）が挙げられる。高分子（長鎖）ジオールの数平均分子量は、500～10000であることが好ましい。低分子（短鎖）ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール及びビスフェノールAが挙げられる。短鎖ジオールの数平均分子量は、48～500であることが好ましい。

40

【0103】

商業的に入手可能なウレタン系エラストマーとしては、PANDEX T-2185、T-2983N（以上、大日本インキ化学工業社製）、シラクトランE790、及びヒタロイドシリーズ（日立化成工業製）がある。

【0104】

ポリエステル系エラストマーは、ジカルボン酸又はその誘導体とジオール化合物又はその誘導体とを重縮合して得られるものである。ジカルボン酸の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びこれらの芳香

50

環の水素原子がメチル基、エチル基、フェニル基等で置換された芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸、並びに、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸が挙げられる。これらの化合物は1種又は2種以上を用いることができる。ジオール化合物の具体例として、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサレンジオール、1,10-デカンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール等の脂肪族ジオール及び脂環式ジオール、ビスフェノールA、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、ビス-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-プロパン、レゾルシン等が挙げられる。これらの化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

10

【0105】

芳香族ポリエステル（例えば、ポリブチレンテレフタレート）部分をハードセグメント成分に、脂肪族ポリエステル（例えば、ポリテトラメチレングリコール）部分をソフトセグメント成分にしたマルチブロック共重合体を、ポリエステル系エラストマーとして用いることもできる。ポリエステル系エラストマーは、ハードセグメント及びソフトセグメントの種類、比率、並びに分子量の違い等により様々なグレードのものがある。

【0106】

商業的に入手可能なポリエステル系エラストマーとしては、ハイトレル（デュポンー東レ社製）、ペルブレン（東洋紡績社製）、及びエスベル（日立化成工業社製）がある。

【0107】

ポリアミド系エラストマーは、ポリアミドからなるハードセグメントと、ポリエーテル又はポリエステルからなるソフトセグメントと、から構成されるものであり、ポリエーテルブロックアミド型とポリエーテルエステルブロックアミド型との2種類に大別される。ポリアミドとしては、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12等が挙げられる。ポリエーテルとしては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

20

【0108】

商業的に入手可能なポリアミド系エラストマーとしては、UBEポリアミドエラストマー（宇部興産社製）、ダイアミド（ダイセルヒュルス社製）、PEBAX（東レ社製）、グリロンELY（エムスジャパン社製）、ノバミッド（三菱化学社製）、及びグリラックス（大日本インキ化学工業社製）がある。

30

【0109】

アクリル系エラストマーは、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート等のアクリル酸エステルと、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基を有する単量体及び／又はアクリロニトリルやエチレン等のビニル系単量体とを共重合して得られるものである。アクリル系エラストマーとしては、アクリロニトリル-ブチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-ブチルアクリレート-エチルアクリレート共重合体、及びアクリロニトリル-ブチルアクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体が挙げられる。

【0110】

シリコン系エラストマーは、オルガノポリシロキサンを主成分としたものであり、ポリジメチルシロキサン系、ポリメチルフェニルシロキサン系、ポリジフェニルシロキサン系に分類される。また、オルガノポリシロキサンの一部をビニル基、アルコキシ基等で変性したものを用いてもよい。

40

【0111】

商業的に入手可能なシリコン系エラストマーの具体例としては、KEシリーズ（信越化学社製）、SEシリーズ、CYシリーズ、及びSHシリーズ（以上、東レダウコーニングシリコン社製）がある。

【0112】

上述したエラストマー以外に、ゴム変性したエポキシ樹脂を用いることもできる。ゴム

50

変性したエポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、サリチルアルデヒド型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、又はクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等の一部又は全部のエポキシ基を、両末端カルボン酸変性型ブタジエン-アクリルニトリルゴム、末端アミノ変性シリコーンゴム等で変性することによって得られるものである。

【0113】

(E)成分のエラストマーは、エラストマー微粒子であってもよい。可塑化フェノール樹脂を得るために用いられるゴム状ポリマーとして上述したエラストマー微粒子を(E)成分として用いることができる。

【0114】

(E)成分のエラストマーの配合量は、(A)成分100質量部に対して、好ましくは1～50質量部、より好ましくは5～30質量部である。エラストマーの配合量が1質量部未満では、得られる硬化膜の熱衝撃性が低下する傾向にあり、50質量部を越えると解像性及び硬化膜の耐熱性が低下する傾向や、他成分との相溶性及び分散性が低下する傾向がある。

【0115】

本実施形態に係るポジ型感光性樹脂組成物は、上記(A)～(D)成分に加えて、加熱により酸を生成する化合物、溶解促進剤、溶解阻害剤、カップリング剤、界面活性剤又はレベリング剤、及びフェノール樹脂等の他の成分を更に含有してもよい。

【0116】

加熱により酸を生成する化合物を用いることにより、感光性樹脂膜を加熱する際に酸を発生させることが可能となり、(A)成分と(C)成分との反応、すなわち熱架橋反応が促進され、硬化膜の耐熱性が向上する。また、加熱により酸を生成する化合物には、照射によっても酸を発生するものがあり、その場合、露光部のアルカリ水溶液への溶解性が増大する。よって、未露光部と露光部とのアルカリ水溶液に対する溶解性の差が更により大きくなり解像性が向上する。

【0117】

加熱により酸を生成する化合物は、50～250℃まで加熱することにより酸を生成するものであることが好ましい。具体的には、オニウム塩等の強酸と塩基とから形成される塩や、イミドスルホナートなどである。

【0118】

オニウム塩としては、例えば、アリールジアゾニウム塩、ジフェニルヨードニウム塩のようなジアリールヨードニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、ジ(テブチルフェニル)ヨードニウム塩のようなジ(アルキルアリール)ヨードニウム塩、トリメチルスルホニウム塩のようなトリアルキルスルホニウム塩、ジメチルフェニルスルホニウム塩のようなジアルキルモノアリールスルホニウム塩、ジフェニルメチルスルホニウム塩のようなジアリールモノアルキルヨードニウム塩、及びトリアリールスルホニウム塩がある。

【0119】

これらの中でも、パラトルエンスルホン酸のジ(テブチルフェニル)ヨードニウム塩、トリフルオロメタンスルホン酸のジ(テブチルフェニル)ヨードニウム塩、トリフルオロメタンスルホン酸のトリメチルスルホニウム塩、トリフルオロメタンスルホン酸のジメチルフェニルスルホニウム塩、トリフルオロメタンスルホン酸のジフェニルメチルスルホニウム塩、ノナフルオロブタンスルホン酸のジ(テブチルフェニル)ヨードニウム塩、カンファースルホン酸のジフェニルヨードニウム塩、エタンスルホン酸のジフェニルヨードニウム塩、ベンゼンスルホン酸のジメチルフェニルスルホニウム塩、及びトルエンスルホン酸のジフェニルメチルスルホニウム塩が特に好ましい。

【0120】

強酸と塩基とから形成される塩としては、上述のオニウム塩の他、次のような強酸と塩基とから形成される塩、例えば、ピリジニウム塩を用いることもできる。強酸としては、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸のようなアリールスルホン酸、カンファー

10

20

30

40

50

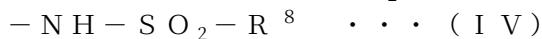
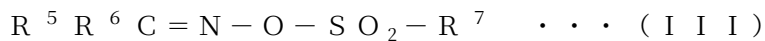
スルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸のようなパーフルオロアルキルスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ブタンスルホン酸のようなアルキルスルホン酸が挙げられる。塩基としては、ピリジン、2, 4, 6-トリメチルピリジンのようなアルキルピリジン、2-クロロ-N-メチルピリジンのようなN-アルキルピリジン、ハロゲン化-N-アルキルピリジン等が挙げられる。

【0121】

イミドスルホナートとしては、例えば、ナフトイルイミドスルホナート又はフタルイミドスルホナートを用いることができる。

【0122】

加熱により酸を生成する化合物としては、上述のもの他、下記一般式 (I I I) で表される構造を有する化合物や下記一般式 (I V) で表されるスルホンアミド構造を有する化合物を用いることもできる。



【0123】

式 (I I I) 中、 R^5 は、例えばシアノ基であり、 R^6 は、例えばメトキシフェニル基又はフェニル基である。 R^7 は、例えば、p-メチルフェニル基及びフェニル基等のアリール基、メチル基、エチル基及びイソプロピル基等のアルキル基、又は、トリフルオロメチル基及びノナフルオロブチル基等のパーフルオロアルキル基である。

【0124】

式 (I V) 中、 R^8 は、例えば、メチル基、エチル基及びプロピル基等のアルキル基、メチルフェニル基及びフェニル基等のアリール基、又は、トリフルオロメチル基及びノナフルオロブチル等のパーフルオロアルキル基である。一般式 (V) で表されるスルホンアミド構造のN原子に結合する基としては、例えば、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、及びジ(4-ヒドロキシフェニル)エーテルが挙げられる。

【0125】

加熱により酸を生成する化合物の配合量は、(A)成分100質量部に対して0.1～30質量部が好ましく、0.2～20質量部がより好ましく、0.5～10質量部がさらに好ましい。

【0126】

溶解促進剤を上述のポジ型感光性樹脂組成物に配合することによって、アルカリ水溶液中で現像する際の露光部の溶解速度を増加させ、感度及び解像性を向上させることができる。溶解促進剤としては従来公知のものを用いることができる。その具体例としては、カルボキシル基、スルホン酸、スルホンアミド基を有する化合物が挙げられる。

【0127】

溶解促進剤の配合量は、アルカリ水溶液に対する溶解速度によって決めることができ、例えば、(A)成分100質量部に対して0.01～30質量部である。

【0128】

溶解阻害剤は(A)成分のアルカリ水溶液に対する溶解性を阻害する化合物であり、残膜厚、現像時間やコントラストをコントロールするために用いられる。その具体例としては、ジフェニルヨードニウムニトレート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムニトレート、ジフェニルヨードニウムブロミド、ジフェニルヨードニウムクロリド、ジフェニルヨードニウムヨーゾド等である。溶解阻害剤を配合する場合の、その配合量は、感度と現像時間の許容幅の点から、(A)成分100質量部に対して0.01～20質量部が好ましく、0.01～15質量部がより好ましく、0.05～10質量部がさらに好ましい。

【0129】

カップリング剤を上記ポジ型感光性樹脂組成物に配合することによって、形成される硬化膜の基板との接着性を高めることができる。カップリング剤としては、例えば、有機シ

10

20

30

40

50

ラン化合物及びアルミキレート化合物が挙げられる。

【0130】

有機シラン化合物としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、尿素プロピルトリエトキシシラン、メチルフェニルシランジオール、エチルフェニルシランジオール、*n*-プロピルフェニルシランジオール、イソプロピルフェニルシランジオール、*n*-ブチルシフェニルシランジオール、イソブチルフェニルシランジオール、*tert*-ブチルフェニルシランジオール、ジフェニルシランジオール、エチルメチルフェニルシラノール、*n*-プロピルメチルフェニルシラノール、イソプロピルメチルフェニルシラノール、*n*-ブチルメチルフェニルシラノール、イソブチルメチルフェニルシラノール、*tert*-ブチルメチルフェニルシラノール、エチル*n*-プロピルフェニルシラノール、エチルイソプロピルフェニルシラノール、*n*-ブチルエチルフェニルシラノール、イソブチルエチルフェニルシラノール、*tert*-ブチルエチルフェニルシラノール、メチルジフェニルシラノール、エチルジフェニルシラノール、*n*-プロピルジフェニルシラノール、イソプロピルジフェニルシラノール、*n*-ブチルジフェニルシラノール、イソブチルジフェニルシラノール、*tert*-ブチルジフェニルシラノール、フェニルシラントリオール、1, 4-ビス(トリヒドロキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(メチルジヒドロキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(エチルジヒドロキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(プロピルジヒドロキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(ブチルジヒドロキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(ジメチルヒドロキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(ジエチルヒドロキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(ジプロピルヒドロキシシリル)ベンゼン、及び1, 4-ビス(ジブチルヒドロキシシリル)ベンゼンが挙げられる。

【0131】

カップリング剤を用いる場合は、その配合量は、(A)成分100質量部に対して、0.1~20質量部が好ましく、0.5~10質量部がより好ましい。

【0132】

界面活性剤又はレベリング剤はポジ型感光性樹脂組成物に配合することによって、塗布性、例えばストリエーション(膜厚のムラ)を防いだり、現像性を向上させたりすることができる。界面活性剤又はレベリング剤としては、例えば、ポリオキシエチレンウラリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、及びポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテルがある。市販品としては、メガファックスF171、F173、R-08(大日本インキ化学工業株式会社製商品名)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム株式会社商品名)、オルガノシロキサンポリマーKP341、KBM303、KBM403、KBM803(信越化学工業社製商品名)がある。

【0133】

界面活性剤又はレベリング剤を用いる場合、その配合量は(A)成分100質量部に対して、0.001~5質量部が好ましく、0.01~3質量部がより好ましい。

【0134】

フェノール樹脂をポジ型感光性樹脂組成物に配合することによって、解像性、溶解コントラストを更に向上させたり、硬化膜の耐熱性を向上させたりすることができる。フェノール樹脂としては、具体的には、フェノール/ホルムアルデヒドノブラック樹脂、クレゾール/ホルムアルデヒドノブラック樹脂、キシリレノール/ホルムアルデヒドノブラック樹脂、レゾルシノール/ホルムアルデヒドノブラック樹脂、フェノール-ナフトール/ホルムアルデヒドノブラック樹脂などが挙げられる。

【0135】

フェノール樹脂を用いる場合は、硬化膜の靱性を損なわない範囲の配合量で用いられる。具体的には、フェノール樹脂の配合量は(A)成分100質量部に対して、0.1~50質量部が好ましく、1~30質量部がより好ましい。

【0136】

本実施形態に係るポジ型感光性樹脂組成物は、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）等のアルカリ水溶液を用いて現像することが可能である。本実施形態に係るポジ型感光性樹脂組成物を用いることにより、十分に高い感度及び解像度で、良好な密着性及び耐熱性を有する、良好な形状のレジストパターンを形成することが可能である。

【0137】

レジストパターンの製造方法

本実施形態に係るレジストパターンの製造方法は、ポジ型感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し、塗布されたポジ型感光性樹脂組成物を乾燥して感光性樹脂膜を形成する工程（成膜工程）と、感光性樹脂膜を露光する工程（露光工程）と、露光後の感光性樹脂膜をアルカリ水溶液によって用いて現像して、レジストパターンを形成する工程（現像工程）と、レジストパターンを加熱する工程（加熱工程）とを備える。

10

【0138】

成膜工程

成膜工程では、ガラス基板、半導体、金属酸化物絶縁体（例えば TiO_2 、 SiO_2 等）、窒化ケイ素などの支持基板上に、上述したポジ型感光性樹脂組成物を、スピンナーなどを用いて回転塗布する。塗布されたポジ型感光性樹脂組成物をホットプレート、オープンなどを用いた加熱により乾燥する。これにより、支持基板上にポジ型感光性樹脂組成物の被膜（感光性樹脂膜）が形成される。

【0139】

露光工程

露光工程では、感光性樹脂膜に対して、マスクを介して紫外線、可視光線、放射線などの活性光線を照射する。多塩基酸無水物変性フェノール樹脂はi線に対する透明性が高いので、i線の照射を好適に用いることができる。露光後、必要に応じて露光後加熱（PEB）を行ってから、現像工程に進むこともできる。露光後加熱の温度は $70^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ 、露光後加熱の時間は1分～5分が好ましい。

20

【0140】

現像工程

現像工程では、感光性樹脂膜の活性光線が照射された部分（露光部）を、現像液で除去することによりレジストパターンが形成される。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、及び水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）などのアルカリ水溶液が好ましい。これらの水溶液の塩基濃度は、0.1～10重量%であることが好ましい。さらに、上記現像液にアルコール類や界面活性剤を添加してもよい。これらはそれぞれ、現像液100質量部に対して、好ましくは0.01～10質量部、より好ましくは0.1～5質量部の範囲で配合することができる。

30

【0141】

加熱工程

加熱工程では、現像により形成されたレジストパターンを加熱することにより、感光性樹脂組成物を硬化する。加熱温度は、 250°C 以下、望ましくは、 225°C 以下であり、より望ましくは、 $140 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲である。

40

【0142】

加熱は、石英チューブ炉、ホットプレート、ラピッドサーマルアニール、縦型拡散炉、赤外線硬化炉、電子線硬化炉、及びマイクロ波硬化炉から選ばれる加熱手段を用いて行なうことができる。また、大気中、又は窒素等の不活性雰囲気中いずれを選択することもできるが、窒素下で行なう方が感光性樹脂膜の酸化を防ぐことができるので望ましい。上記加熱温度範囲は従来の加熱温度よりも低いために、支持基板やデバイスへのダメージを小さく抑えることができる。従って、本実施形態に係るレジストパターンの製造方法を用いることによって、デバイスが歩留り良く製造できる。また、プロセスの省エネルギー化につながる。さらに、本実施形態に係るポジ型感光性樹脂組成物は、感光性ポリイミド等に見られた加熱工程における体積収縮（硬化収縮）が小さいため、寸法精度の低下を防ぐこと

50

ができる。

【0143】

加熱工程における加熱時間は、ポジ型感光性樹脂組成物が十分に硬化するように適宜調整される。具体的には、作業効率との兼ね合いから概ね5時間以下が好ましい。

【0144】

加熱手段としてマイクロ波硬化炉を用いることもできる。マイクロ波硬化炉は周波数可変マイクロ波硬化装置であってもよい。マイクロ波硬化炉を用いることにより、基板やデバイスの温度を例えば200℃以下に保ったままで、感光性樹脂膜のみを効果的に加熱することが可能である。

【0145】

周波数可変マイクロ波硬化装置は、マイクロ波がその周波数を変化させながらパルス状に照射されるので、定在波を防ぐことができ、基板面を均一に加熱することができる点で好ましい。また、基板として後述する電子部品のように金属配線を含む場合、マイクロ波を周波数を変化させながらパルス状に照射すると、金属からの放電等の発生を防ぐことができ、電子部品を破壊から守ることができる点で好ましい。さらに、周波数可変マイクロ波を用いて加熱すると、オープンに比べて硬化温度を下げてでも硬化膜物性が低下しないので好ましい。

【0146】

周波数可変マイクロ波の周波数は0.5～20GHzの範囲であるが、実用的には1～10GHzの範囲が好ましく、さらに2～9GHzの範囲がより好ましい。また、照射するマイクロ波の周波数は連続的に変化させてもよいし、周波数を階段状に変化させて照射してもよい。その際、単一周波数のマイクロ波を照射する時間はできるだけ短い方が定在波や金属からの放電等が生じにくく、その時間は1ミリ秒以下が好ましく、100マイクロ秒以下が特に好ましい。

【0147】

照射するマイクロ波の出力は、装置の大きさや被加熱体の量によっても異なるが、概ね10～2000Wの範囲であり、実用上は100～1000Wがより好ましく、100～700Wがさらに好ましく、100～500Wが最も好ましい。出力が10W以下では被加熱体を短時間で加熱することが難しく、2000W以上では急激な温度上昇が起こりやすい。

【0148】

マイクロ波は、パルス状に入／切させて照射することが好ましい。マイクロ波をパルス状に照射することにより、設定した加熱温度を保持することができ、また、硬化膜や基材へのダメージを避けることができる点で好ましい。パルス状のマイクロ波を1回に照射する時間は条件によって異なるが、概ね10秒以下が好ましい。

【0149】

電子部品

レジストパターンの製造方法の応用例として、電子部品である半導体装置の製造工程の実施形態を図面に基づいて説明する。図1～5は、多層配線構造を有する半導体装置の製造工程の一実施形態を示す概略断面図である。

【0150】

本実施形態に係る製造方法では、まず、図1に示す構造体100を準備する。構造体100は、回路素子を有するSi基板等の半導体基板1と、回路素子が露出する所定のパターンを有し半導体基板1を被覆するシリコン酸化膜等の保護膜2と、露出した回路素子上に形成された第1導体層3と、保護膜2及び第1導体層3上にスピコート法等により成膜されたポリイミド樹脂等からなる層間絶縁膜4とを備える。

次に、層間絶縁膜4上に窓部6Aを有する感光性樹脂層5を形成することにより、図2に示す構造体200を得る。感光性樹脂層5は、例えば、塩化ゴム系、フェノールノボラック系、ポリヒドロキシスチレン系、ポリアクリル酸エステル系等の感光性樹脂を、スピコート法により塗布することにより形成される。窓部6Aは、公知の写真食刻技術によ

10

20

30

40

50

て所定部分の層間絶縁膜 4 が露出するように形成される。

【0151】

層間絶縁膜 4 をエッチングして窓部 6 B を形成した後に、感光性樹脂層 5 を除去し、図 3 に示す構造体 300 を得る。層間絶縁膜 4 のエッチングには、酸素、四フッ化炭素等のガスを用いるドライエッチング手段を用いることができる。このエッチングにより、窓部 6 A に対応する部分の層間絶縁膜 4 が選択的に除去され、第 1 導体層 3 が露出するように窓部 6 B が設けられた層間絶縁膜 4 が得られる。次いで、窓部 6 B から露出した第 1 導体層 3 を腐食することなく、感光性樹脂層 5 のみを腐食するようなエッチング溶液を用いて感光性樹脂層 5 を除去する。

【0152】

さらに、窓部 6 B に対応する部分に第 2 導体層 7 を形成し、図 4 に示す構造体 400 を得る。第 2 導体層 7 の形成には、公知の写真食刻技術を用いることができる。これにより、第 2 導体層 7 と第 1 導体層 3 との電氣的接続が行われる。

【0153】

最後に、層間絶縁膜 4 及び第 2 導体層 7 上に表面保護層 8 を形成し、図 5 に示す半導体装置 500 を得る。本実施形態では、表面保護層 8 は次のようにして形成する。まず、上述の実施形態に係るポジ型感光性樹脂組成物をスピンコート法により層間絶縁膜 4 及び第 2 導体層 7 上に塗布し、乾燥して感光性樹脂膜を形成する。次に、所定部分に窓部 6 C に対応するパターンを描いたマスクを介して光照射した後、アルカリ水溶液にて現像して感光性樹脂膜をパターン化する。その後、感光性樹脂膜を加熱により硬化して、表面保護層 8 としての膜を形成する。この表面保護層 8 は、第 1 導体層 3 及び第 2 導体層 7 を外部からの応力、α 線等から保護するものであり、得られる半導体装置 500 は信頼性に優れる。

【0154】

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

【0155】

本実施形態に係る電子部品は、上述の製造方法によって形成されるレジストパターンを有する。電子部品は、半導体装置、多層配線板及び各種電子デバイスを含む。具体的には、本実施形態に係る電子部品は、層間絶縁膜層、表面保護膜、カバーコート層、再配線層用のコア、外部接続端子である導電性のボールを保持するためのカラー及びアンダーフィルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構造材として当該レジストパターンを有する。電子部品のその他の構造は特に制限されない。

【0156】

図 6 及び図 7 は、半導体装置の一実施形態を示す概略断面図である。図 6 に示す半導体装置 600 は、シリコンチップ 23 と、シリコンチップ 23 の一側面に設けられた層間絶縁膜 11 と、層間絶縁膜 11 上に形成された、パッド部 15 を含むパターンを有する A1 配線層 12 と、パッド部 15 上に開口を形成しながら層間絶縁膜 11 及び A1 配線層 12 上に順次積層された絶縁層 13（例えば P-SiN 層）及び表面保護層 14 と、表面保護層 14 上で開口近傍に配された島状のコア 18 と、絶縁層 13 及び表面保護層 14 の開口内でパッド部 15 と接するとともに再配線層用のコア 18 の表面保護層 14 とは反対側の面に接するように表面保護層 14 上に延在する再配線層 16 とを備える。更に、半導体装置 600 は、表面保護層 14、コア 18 及び再配線層 16 を覆って形成され、コア 18 上の再配線層 16 の部分に開口が形成されているカバーコート層 19 と、カバーコート層 19 の開口においてバリアメタル 20 を間に挟んで再配線層 16 と接続された導電性ボール 17 と、導電性ボールを保持するカラー 21 と、導電性ボール 17 周囲のカバーコート

層 19 上に設けられたアンダーフィル 22 とを備える。導電性ボール 17 は外部接続端子として用いられ、ハンダ、金等から形成される。アンダーフィル 22 は、半導体装置 600 を実装する際に応力を緩和するために設けられている。

【0157】

図 7 の半導体装置 700 においては、シリコンチップ 23 上に A1 配線層（図示せず）及び A1 配線層のパッド部 15 が形成されており、その上部には絶縁層 13 が形成され、さらに素子の表面保護層 14 が形成されている。パッド部 15 上には、再配線層 16 が形成され、この再配線層 16 は、導電性ボール 17 との接続部 24 の上部まで伸びている。さらに、表面保護層 14 の上には、カバーコート層 19 が形成されている。再配線層 16 は、バリアメタル 20 を介して導電性ボール 17 に接続されている。

10

【0158】

図 6、7 の半導体装置において、層間絶縁層 11、表面保護膜層 14、カバーコート層 19、コア 18、カラー 21 及びアンダーフィル 22 から選ばれる構成材が、本実施形態に係るポジ型感光性樹脂組成物によって形成されるレジストパターンである。本実施形態に係るポジ型感光性樹脂組成物から形成される硬化膜であるレジストパターンは、A1 配線層 12 や再配線層 16 などのメタル層や封止剤等との接着性に優れ、応力緩和効果も高い。そのため、この硬化膜をカバーコート層 19、再配線用のコア 18、半田等のボール用カラー 21、又はフリップチップで用いられるアンダーフィル 12 に用いた半導体装置は、極めて信頼性に優れるものとなる。

【0159】

本実施形態に係るポジ型感光性樹脂組成物を使用することにより、従来は 300℃ 以上を必要としていた上記の加熱工程において、200℃ 以下の低温でも硬化が可能である。さらに、本実施形態に係るポジ型感光性樹脂組成物は、感光性ポリイミド等に見られた加熱工程における体積収縮（硬化収縮）が小さいため、寸法精度の低下を防ぐことができる。ポジ型感光性樹脂組成物から形成される硬化膜は、高いガラス転移温度を有する。従って、耐熱性に優れた表面保護膜となる。この結果、信頼性に優れた半導体装置等の電子部品を歩留まり良く高収率で得ることができる。

20

【実施例】

【0160】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明についてさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

30

【0161】

ゴム状ポリマーによって変性されたフェノール樹脂の合成
合成例 1

（1）フェノール誘導体とゴム状ポリマーとの反応

m-クレゾールと p-クレゾールとを質量比 60：40 の割合で混合して、フェノール誘導体混合物を得た。得られたフェノール誘導体混合物 100 質量部に対して、炭素-炭素二重結合を有するゴム状ポリマーである液状ブタジエン-アクリロニトリル共重合体（宇部興産社商品名 HYCAR CTBNX-1300）11 質量部と、酸性触媒であるトリフロオロメタンスルホン酸 0.1 質量部とを混合し、120℃ で 2 時間反応させた。

40

【0162】

（2）フェノール誘導体とゴム状ポリマーとを反応させて得られる化合物とアルデヒド類との反応

上記（1）の反応の生成物 117 g、パラホルムアルデヒド 16.3 g（アルデヒド類）、及びシュウ酸 1.1 g を混合し、90℃ で 3 時間かく拌した。その後、反応液を 120℃ に昇温して減圧下で 3 時間かく拌した。反応液を大気圧下で室温まで冷却し、反応生成物 A1（ゴム変性フェノール樹脂）を得た。

【0163】

合成例 2

（1）フェノールとゴム状ポリマーとの反応

50

フェノール 100 質量部に対して、炭素－炭素二重結合を有するゴム状ポリマーである変性ブタジエン－アクリロニトリル共重合体（日本ゼオン社商品名 N i p o l S X 1 0 5 3 A）11 質量部（固形分換算）と、酸性触媒であるトリフロオロメタンスルホン酸 0.1 質量部とを混合し、120℃で2時間反応させた。

【0164】

（2）フェノールとゴム状ポリマーとを反応させて得られる化合物とアルデヒド類との反応

上記（1）の反応の生成物 101 g、パラホルムアルデヒド 16.3 g（アルデヒド類）、及びシュウ酸 1.0 g を混合し、90℃で3時間かく拌した。その後、反応液を 120℃に昇温して減圧下で3時間かく拌した。反応液を大気圧下で室温まで冷却し、反応生成物 A 2（ゴム状変性フェノール樹脂）を得た。

10

【0165】

合成例 3

フェノール樹脂とゴム状ポリマーとの反応

m－クレゾール／p－クレゾール＝60／40（モル比）であるクレゾールノボラック樹脂（ポリスチレン換算重量平均分子量＝7000、旭有機材工業社製、商品名 E P 4 0 5 0 G）100 g と、ゴム状ポリマーであるウレタン系エラストマー（日立化成社商品名 ヒタロイド 4 8 6 1）30 g と、酸性触媒であるトリフロオロメタンスルホン酸 0.1 g とを混合し、120℃で2時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、反応生成物 A 3（ゴム変性フェノール樹脂）を得た。

20

【0166】

合成例 4

ゴム変性フェノール樹脂の酸変性

合成例 1 の（1）の反応の生成物 130 g、パラホルムアルデヒド 16.3 g（アルデヒド類）、シュウ酸 1.0 g を混合し、90℃で3時間かく拌した。その後、反応液を 120℃に昇温して減圧下で3時間かく拌した。次に、無水コハク酸 29 g（多塩基性酸無水物）、及びトリエチルアミン 0.3 g を加え、常圧、100℃で1時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、反応生成物 A 4（酸変性されたゴム変性フェノール樹脂）を得た。

【0167】

ポジ型感光性樹脂組成物の調製と特性評価

30

実施例 1～8

上記合成例で得られた（A）成分（A 1～A 4）100 質量部に対し、（B）光により酸を発生する化合物、（C）熱架橋剤、（D）溶剤、および、（E）エラストマーを表 1 に示した比率（質量部）にて配合し、さらにカップリング剤として尿素プロピルトリエトキシシランの 50%メタノール溶液 2 質量部を加えた。この溶液を 3 μm 孔のテフロン（登録商標）フィルターを用いて加圧ろ過して、ポジ型感光性樹脂組成物の溶液（M 1～M 8）を得た。

【0168】

表 1 に上記（B）～（E）成分として示される材料の具体的内容を以下に示す。

（B）成分

40

B 1：1，1－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]エタンの 1－ナフトキノン－2－ジアジド－5－スルホン酸エステル（エステル化率約 90%、A Z エレクトロニックマテリアルズ社製商品名 T P P A 5 2 8）

B 2：トリス（4－ヒドロキシフェニル）メタンの 1－ナフトキノン－2－ジアジド－5－スルホン酸エステル（エステル化率約 95%）

（C）成分

C 1：1，1－ビス[3，5－ビス（メトキシメチル）－4－ヒドロキシフェニル]メタン（本州化学工業社製商品名 T M O M－p p－B P F）

C 2：ヘキサキス（メトキシメチル）メラミン（三和ケミカル社商品名 ニカラック M W－

50

30HM)

(D) 成分

D1: γ -ブチロラクトン/プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート=90/10 (質量比)

D2: 乳酸エチル

(E) 成分

E1: ブタジエンスチレン-メタクリレート共重合体 (ロームアンドハース社製品名パラロイドEXL2655)

【0169】

比較例1

(A) 成分として、A1~A5に代えて、ゴム状ポリマーで変性していないフェノール樹脂 α (旭有機材工業社製商品名EP4050G)を用いた。フェノール樹脂 α 100重量部に対し、(B)成分としてAZエレクトロニックマテリアルズ社製商品名TPPA528 (B1)、(C)成分として本州化学工業社製商品名TMOM-pp-BPF (C1)、(D)成分として γ -ブチロラクトン/プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート=90/10 (質量比) (D1)を表1に示す比率で配合した。さらにカップリング剤として尿素プロピルトリエトキシシランの50%メタノール溶液2重量部を加えた。この溶液を3 μ m孔のテフロン (登録商標) フィルタを用いて加圧ろ過して、ポジ型感光性樹脂組成物の溶液 (M9)を得た。

【0170】

【表1】

	感光性樹脂組成物	(A)成分	(B)成分	(C)成分	(D)成分	(E)成分
実施例1	M1	A1	B1 (15)	C1 (15)	D1 (180)	なし
実施例2	M2	A1	B1 (15)	C2 (15)	D2 (180)	なし
実施例3	M3	A2	B2 (15)	C1 (15)	D2 (180)	なし
実施例4	M4	A2	B1 (15)	C2 (15)	D1 (180)	なし
実施例5	M5	A3	B2 (15)	C1 (15)	D2 (180)	E1 (10)
実施例6	M6	A3	B1 (15)	C2 (15)	D2 (180)	E1 (10)
実施例7	M7	A4	B2 (15)	C1 (15)	D1 (180)	なし
実施例8	M8	A4	B1 (15)	C2 (15)	D2 (180)	なし
比較例1	M9	α	B2 (15)	C1 (15)	D1 (180)	なし

表中、()内はA成分100質量部に対する比率を質量部で示した。

【0171】

感光特性

ポジ型感光性樹脂組成物の溶液 (M1~M9)をシリコン基板上にスピンコートし、100℃で5分間加熱して、膜厚11~13 μ mの塗膜を形成した。その後、i線ステッパー (キャノン製FPA-3000iW)を用いて、マスクを介してi線 (365nm)での縮小投影露光を行った。露光後、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH)の2.

38%水溶液にて現像を行い、残膜厚が初期膜厚の85～95%程度となるように現像を行った。その後、水でリンスして、パターン形成に必要な最小露光量（感度）と解像度を求めた。結果を表2に記す。表中、解像度は、開口している最小の正方形ホールパターンの幅である。

【0172】

【表2】

	感光性樹脂組成物	残膜率(%)	感度(mJ/cm ²)	解像度(μm)
実施例1	M1	92	300	5
実施例2	M2	93	320	8
実施例3	M3	95	400	10
実施例4	M4	95	350	10
実施例5	M5	90	450	8
実施例6	M6	92	350	8
実施例7	M7	85	400	5
実施例8	M8	87	320	5
比較例1	M9	94	400	5

10

20

【0173】

硬化膜物性測定試料のパターニング

ポジ型感光性樹脂組成物の溶液（M1～M9）をシリコン基板上にスピコートして、100℃で5分間加熱し、膜厚約12～14μmの塗膜を形成した。その後、樹脂M1～M8の塗膜をプロキシミティ露光機（キャノン製PLA-600FA）を用いて、マスクを介して全波長で露光を行った。露光後、TMAHの2.38%水溶液にて現像を行い、10mm幅の矩形パターンを得た。その後、矩形パターンを以下の(i)又は(ii)の方法で加熱して、膜厚約10μmの硬化膜を得た。硬化前後の膜厚の収縮率（ $[1 - (\text{硬化後の膜厚} / \text{硬化前の膜厚})] \times 100$ ）[%]を表3に示す。

30

(i) 縦型拡散炉（光洋サーモシステム製μ-TF）を用い、窒素中、温度175℃（昇温時間1.5時間）で2時間、塗膜を加熱処理した

(ii) 周波数可変型マイクロ波硬化炉（ラムダテクノロジー社製Microcure 2100）を用い、マイクロ波出力450W、マイクロ波周波数5.9～7.0GHz、温度165℃（昇温時間5分間）、2時間加熱処理した。

40

【0174】

硬化膜物性

上記硬化膜をシリコン基板から剥離し、そのガラス転移温度（Tg）をセイコーインスツルメンツ社製TMA/SS600で測定した。なお、試料の幅は2mm、膜厚は9～11μmであり、チャック間は10mmとする。また、荷重は10gで、昇温速度は5℃/分である。また、剥離した硬化膜の平均破断伸度（EL）を島津製作所製オートグラフAGS-H100Nによって測定した。なお、試料の幅は10mm、膜厚は9～11μmであり、チャック間は20mmとする。引っ張り速度は5mm/分で、測定温度は室温（20℃～25℃）程度とする。ここでは、同一条件で得た硬化膜について5本以上の測定値の平均を「平均破断伸度（EL）」とする。硬化条件、Tg、及び、ELを表3に示す。

50

【0175】

【表3】

	感光性樹脂組成物	硬化条件	収縮率 (%)	T _g (°C)	EL (%)
実施例1	M1	i	10	197	19
		ii	10	199	18
実施例2	M2	i	8	196	20
実施例3	M3	i	11	192	17
実施例4	M4	i	12	190	15
実施例5	M5	i	9	190	10
実施例6	M6	i	11	188	12
実施例7	M7	i	15	196	18
実施例8	M8	i	13	195	15
比較例1	M9	i	10	測定不可	

10

20

【0176】

スタッドプル試験

ポジ型感光性樹脂組成物の溶液（M1～M9）を基板（シリコン基板上にTiNをスパッタ形成後、さらに銅をスパッタしたもの）上にスピコートして、100℃で5分間加熱し、膜厚約12～14μmの塗膜を形成した。この塗膜を上記の硬化方法（i）または（ii）で硬化し、膜厚約10μmの硬化膜を得た。

この硬化膜を基板ごと小片に切断し、アルミニウム製スタッドと硬化膜をエポキシ樹脂層を介して接合する。次に、スタッドを引っ張り、剥離時の荷重を測定した。その結果を表4に示す。

30

【0177】

温度サイクル試験

ポジ型感光性樹脂組成物の溶液（M1～M9）を再配線が形成された基板上にスピコートして、100℃で5分間加熱し、膜厚約20μmの塗膜を形成した。この塗膜をプロキシミティ露光機（キャノン製PLA-600FA）を用いて、マスクを介して全波長で露光（500mJ/cm²）を行った。露光後、TMAHの2.38%水溶液にて現像を行い、直径100μmのビアホールを形成した。この塗膜を上記の硬化方法（i）または（ii）で硬化し、カバーコート膜としての硬化膜を形成させた。開口部分にアンダーバリアメタルを形成後、半田ボールをバンピングし、図7と同様の構成を有するテスト部品を作成した。さらに、テスト部品を実装および封止し、テストサンプルとした。テストサンプルを温度サイクル試験（-55℃～125℃、1000サイクル）の処理を施した後、クラック、剥がれ等の不良の有無を観察した。その結果を表4に示す。

40

【0178】

【表 4】

	感光性樹脂組成物	硬化条件	スタッドプル試験	温度サイクル試験
			荷重 (kgf/cm ²)	不良の有無
実施例 1	M1	i	380	なし
		ii	390	なし
実施例 2	M2	i	350	なし
実施例 3	M3	i	420	なし
実施例 4	M4	i	400	なし
実施例 5	M5	i	410	なし
実施例 6	M6	i	410	なし
実施例 7	M7	i	320	なし
実施例 8	M8	i	350	なし
比較例 1	M9	i	250	あり

(1kgf/cm²=0.1MPa)

【0179】

結果の検討

表 2 に示す感光特性の結果から明らかなように、本発明のポジ型感光性樹脂組成物 M1～M8（実施例 1～8）の感度及び解像度は高く、ゴム状ポリマーで変性していないフェノール樹脂を用いた感光性樹脂組成物 M9（比較例 1）と同等のレベルを維持していた。

【0180】

表 3 に示すように、ポジ型感光性樹脂組成物 M1～M8（実施例 1～8）はいずれも 15% 以下の低い収縮率を示した。また、表 3 に示されるように、本発明のポジ型感光性樹脂組成物 M1～M8 は 175℃ で硬化しても良好な Tg（188℃ 以上）、EL（10% 以上）を示した（実施例 1～8）。さらに、実施例 1 では、165℃ のマイクロ波硬化（硬化条件 ii）で、175℃ の熱硬化（硬化条件 i）膜と同等の Tg 及び EL を示した。

【0181】

表 4 に示すスタッドプル試験と温度サイクル試験の結果にあるように、本発明のポジ型感光性樹脂組成物 M1～M8 の硬化膜は銅に対する接着性（密着性）が高い。さらに耐熱衝撃性も高いため、温度サイクル試験後のテストサンプルにクラックや剥がれ等の不良は生じなかった。

【0182】

一方、ゴム状ポリマーで変性していないフェノール樹脂を用いた樹脂組成物 M9（比較例 1）の硬化膜は脆く、Tg や EL を測定することができなかった。さらに、銅に対する接着性は低く、耐熱衝撃性も低かった。

【図面の簡単な説明】

【0183】

【図 1】半導体装置の製造工程の一実施形態を説明する概略断面図である。

【図 2】半導体装置の製造工程の一実施形態を説明する概略断面図である。

【図 3】半導体装置の製造工程の一実施形態を説明する概略断面図である。

【図 4】半導体装置の製造工程の一実施形態を説明する概略断面図である。

【図 5】半導体装置の製造工程の一実施形態を説明する概略断面図である。

【図 6】電子部品（半導体装置）の一実施形態を示す概略断面図である。

【図 7】電子部品（半導体装置）の一実施形態を示す概略断面図である。

【符号の説明】

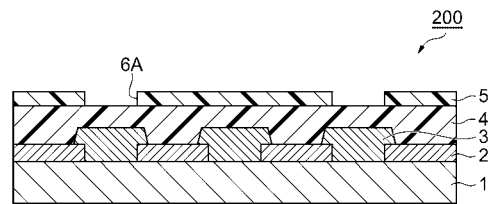
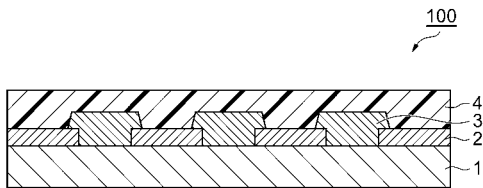
【 0 1 8 4 】

1…半導体基板、2…保護膜、3…第 1 導体層、4…層間絶縁膜、5…感光性樹脂層、6 A, 6 B, 6 C…窓部、7…第 2 導体層、8…表面保護層、1 1…層間絶縁膜、1 2…配線層、1 2…アンダーフィル、1 3…絶縁層、1 4…表面保護層、1 5…パッド部、1 6…再配線層、1 7…導電性ボール、1 8…コア、1 9…カバーコート層、2 0…バリアメタル、2 1…カラー、2 2…アンダーフィル、2 3…シリコンチップ、2 4…接続部、1 0 0, 2 0 0, 3 0 0, 4 0 0…構造体、5 0 0…半導体装置、6 0 0…半導体装置、7 0 0…半導体装置。

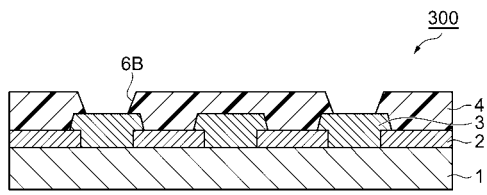
10

【図 1】

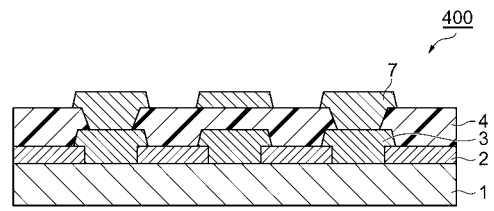
【図 2】



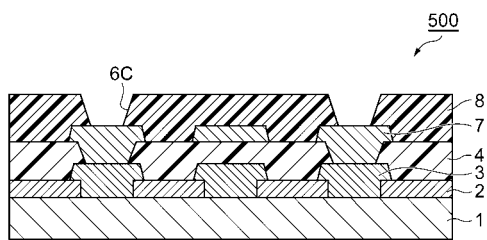
【図 3】



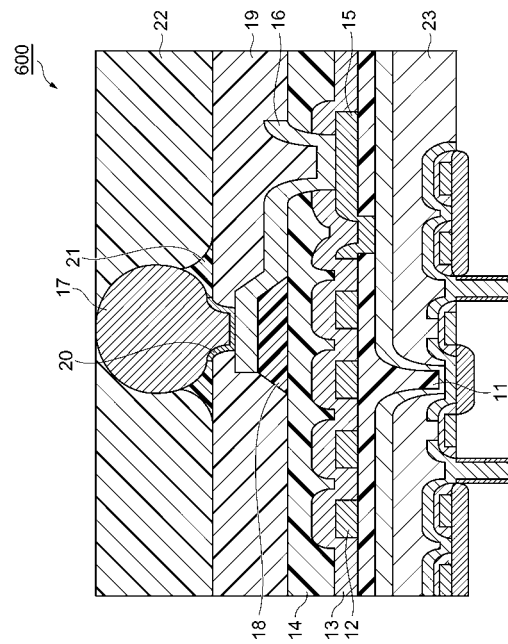
【図 4】



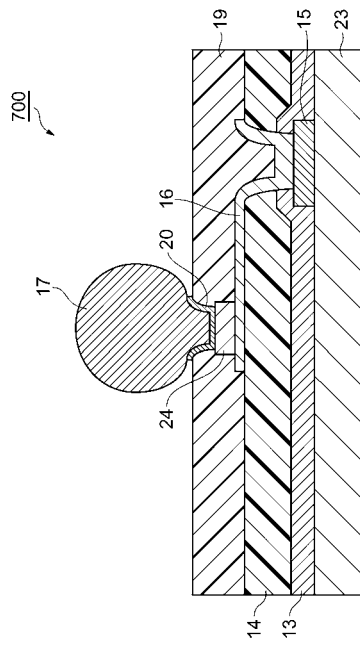
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 ニコラ アレクサンドル

茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社内

(72)発明者 七海 憲

茨城県筑西市小川 1 4 2 5 番地 日立化成コーテッドサンド株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA04 AA10 AA14 AB16 AB17 AC01 AD03 BE01 CB11 CB14

CB16 CB29 CC17 FA17 FA29

2H096 AA25 AA27 BA10 EA02 GA09 HA01