

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、永久レジスト、永久レジストの形成方法、及び永久レジスト用硬化膜の検査方法

技術分野

[0001] 本開示は、感光性樹脂組成物、永久レジスト、永久レジストの形成方法、及び永久レジスト用硬化膜の検査方法に関する。

背景技術

[0002] 各種電子機器の高性能化に伴い半導体の高集積化が進行している。それに伴い、プリント配線板、半導体パッケージ基板等に形成される永久レジスト（ソルダーレジスト）には、様々な性能が要求されている。

[0003] 永久レジストの形成に用いる感光性樹脂組成物として、例えば、ノボラック樹脂、エポキシ樹脂、及び光酸発生剤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を含有する感光性樹脂組成物等が知られている（例えば、特許文献1及び2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平09-087366号公報

特許文献2：国際公開第2008/010521号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 永久レジストの外観を検査することで、プリント配線板、半導体パッケージ基板等の製造におけるより早い段階で不良を発見することができる。感光性樹脂組成物には、簡便な方法による外観検査が可能な永久レジストを形成することが求められる。

[0006] 本開示は、簡便な方法による外観検査が可能な永久レジストを形成できる感光性樹脂組成物、簡便な方法による外観検査が可能な永久レジスト、永久レジストの形成方法、及び永久レジスト用硬化膜の検査方法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] 本開示の一側面は、ベースポリマーと、360～500nmに吸収ピークを有し光照射により発光する化合物と、を含有する感光性樹脂組成物を、基板の一部又は全面に塗布及び乾燥し樹脂膜を形成する工程と、樹脂膜の少なくとも一部を露光する工程と、露光後の樹脂膜を現像してパターン樹脂膜を形成する工程と、パターン樹脂膜を加熱する工程と、を備える、永久レジストの形成方法に関する。

[0008] 本開示の別の側面は、ベースポリマーと、360～500nmに吸収ピークを有し光照射により発光する化合物と、を含有する永久レジスト用の感光性樹脂組成物に関する。

[0009] 本開示の別の側面は、ベースポリマーと、360～500nmに吸収ピークを有し光照射により発光する化合物と、を含有する感光性樹脂組成物の硬化物を含む永久レジストであり、永久レジストの励起波長405nm又は480nmにおける蛍光強度が、p-ヒドロキシスチレン／スチレン共重合体を100質量部及び4, 4', 4''-エチリデントリス[2, 6-(メトキシメチル)フェノール]を25質量部含有する樹脂組成物の硬化物を含む厚み10μmの標準膜の励起波長405nm又は480nmでの蛍光強度に対して、10倍以上である、永久レジストに関する。

[0010] 本開示の別の側面は、ガラス基板上に、p-ヒドロキシスチレン／スチレン共重合体を100質量部及び4, 4', 4''-エチリデントリス[2, 6-(メトキシメチル)フェノール]を25質量部含有する樹脂組成物を塗布及び乾燥した後、200℃で加熱処理して樹脂組成物の硬化物を含む厚み10μmの標準膜を形成する工程と、ガラス基板上に、感光性樹脂組成物を塗布及び乾燥した後、加熱処理して感光性樹脂組成物の硬化物を含む硬化

膜を形成する工程と、標準膜及び硬化膜の励起波長405nm及び480nmにおける蛍光強度を測定する工程と、を備え、硬化膜の励起波長405nm又は480nmにおける蛍光強度が、標準膜の励起波長405nm又は480nmにおける蛍光強度に対して、10倍以上である硬化膜を選定する、永久レジスト用硬化膜の検査方法に関する。

発明の効果

- [0011] 本開示によれば、簡便な方法による外観検査が可能な永久レジストを形成できる感光性樹脂組成物、簡便な方法による外観検査が可能な永久レジスト、永久レジストの形成方法、及び永久レジスト用硬化膜の検査方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

- [0012] 以下、本開示について詳細に説明する。本明細書において、「工程」との語は、独立した工程だけではなく、その工程の所期の作用が達成される限り、他の工程と明確に区別できない工程も含む。「層」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。「～」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。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。

- [0013] 本明細書において、「(メタ)アクリル酸」とは、「アクリル酸」及びそれに対応する「メタクリル酸」の少なくとも一方を意味し、(メタ)アクリレート等の他の類似表現についても同様である。本明細書において、「固形分」とは、感光性樹脂組成物に含まれる水、溶剤等の揮発する物質を除いた不揮発分のことであり、該樹脂組成物を乾燥させた際に、揮発せずに残る成分を示し、また25℃付近の室温で液状、水飴状、及びワックス状のものも

含む。

[0014] [感光性樹脂組成物]

一実施形態に係る永久レジスト用の感光性樹脂組成物は、ベースポリマーと、360～500nmに吸収ピークを有し光照射により発光する化合物と、を含有する。本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、ポジ型の感光性樹脂組成物であっても、ネガ型の感光性樹脂組成物であってもよい。

[0015] (360～500nmに吸収ピークを有し光照射により発光する化合物)

感光性樹脂組成物は、(X)成分として360～500nmに吸収ピークを有し光照射により発光する化合物を含有することで、簡便な方法による外観検査が可能な永久レジストを形成することができる。

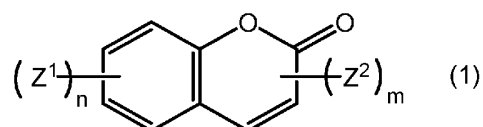
[0016] (X)成分の最大吸収波長(λ_{max})は、360～500nmの範囲にあり、励起波長405nmにおける蛍光強度を高める観点から、 λ_{max} は、370nm以上、385nm以上、又は400nm以上であってもよく、励起波長480nmにおける蛍光強度を高める観点から、495nm以下、490nm以下、又は485nm以下であってもよい。

[0017] (X)成分の融点は、例えば、80～250℃であり、永久レジストの耐熱性を高める観点から、90℃以上、100℃以上、又は150℃であってもよく、ベースポリマーとの相溶性を向上する観点から、245℃以下、240℃以下、又は235℃以下であってもよい。

[0018] (X)成分としては、例えば、クマリン化合物及びベンゾオキサゾール化合物が挙げられる。(X)成分は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0019] クマリン化合物として、例えば、下記式(1)で表される化合物を用いることができる。

[化1]



[0020] 式(1)中、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、アミノ基、炭素数1～10のアルキルアミノ基、炭素数1～20のジアルキルアミノ基、メルカプト基、炭素数1～10のアルキルメルカプト基、アリル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基、カルボキシ基、アルキル基の炭素数が1～10のカルボキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1～10のアシル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルコキシカルボニル基、又は複素環を含む基、 n は0～4の整数、 m は0～2の整数をそれぞれ示す。なお、 n 個の Z^1 及び m 個の Z^2 のうち少なくとも2つは環を形成していてもよい。

[0021] 式(1)における、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素及びアスタチン等が挙げられる。炭素数1～20のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、及びこれらの構造異性体が挙げられる。炭素数3～10のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、及びシクロオクチル基が挙げられる。炭素数6～14のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、及びフェナントリル基が挙げられ、これらはハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、アリル基、炭素数1～20のアルキル基等で置換されていてもよい。炭素数1～10のアルキルアミノ基としては、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、及びイソプロピルアミノ基が挙げられる。炭素数2～20のジアルキルアミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基

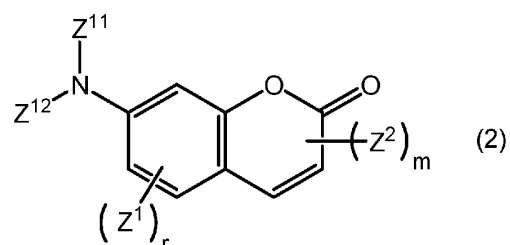
、ジプロピルアミノ基、及びジイソプロピルアミノ基が挙げられる。炭素数 1～10 のアルキルメルカプト基としては、例えば、メチルメルカプト基、エチルメルカプト基、及びプロピルメルカプト基が挙げられる。炭素数 1～20 のヒドロキシアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシイソプロピル基、及びヒドロキシブチル基が挙げられる。アルキル基の炭素数が 1～10 のカルボキシアルキル基としては、例えば、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、及びカルボキシブチル基が挙げられる。アルキル基の炭素数が 1～10 のアシル基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、及びピバロイル基が挙げられる。炭素数 1～20 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、及びブトキシ基が挙げられる。炭素数 1～20 のアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、及びブトキシカルボニル基が挙げられる。複素環を含む基としては、例えば、ベンゾチアゾリル基、フリル基、チエニル基、ピロリル基、チアゾリル基、インドリル基、及びキノリル基が挙げられる。

[0022] 式(1)において、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立に炭素数 1～20 のアルキル基、アミノ基、炭素数 1～10 のアルキルアミノ基、又は炭素数 1～20 のジアルキルアミノ基であることが好ましい。この場合においても n 個の Z^1 及び m 個の Z^2 のうち少なくとも 2 つは環を形成していてもよい。

[0023] 解像度及び光感度の観点から、式(1)で表されるクマリン化合物は、下記式(2)で表される化合物であってもよい。式(2)中、 Z^1 、 Z^2 及び m は上記 Z^1 、 Z^2 及び m と同義であり、 Z^{11} 及び Z^{12} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～20 のアルキル基、 r は 0～3 の整数をそれぞれ示す。 r 個の Z^1 、 m 個の Z^2 、 Z^{11} 及び Z^{12} のうち少なくとも 2 つは環を形成していてもよい。式(2)で表される化合物において、 Z^{11} 及び Z^{12} は、それぞれ独立に炭素数 1～10 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 1～6

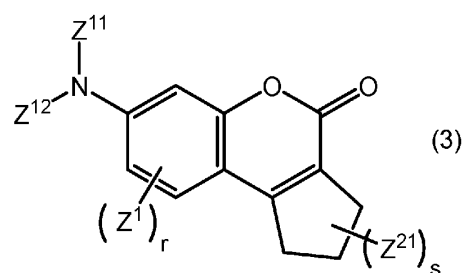
のアルキル基であることがより好ましい。好適な Z^1 及び Z^2 は上記と同様である。

[化2]



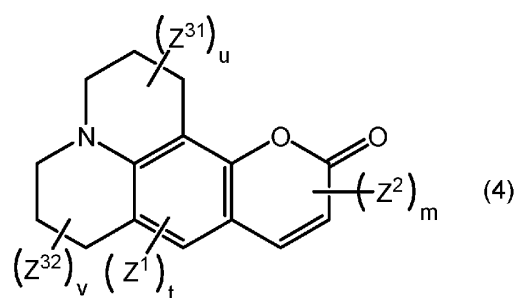
[0024] 式(2)で表される化合物であって、 m 個の Z^2 、 Z^{11} 及び Z^{12} のうち少なくとも2つが環を形成している態様としては、下記式(3)で表される化合物、及び、下記式(4)で表される化合物が挙げられる。

[化3]



式(3)中、 Z^1 、 Z^{11} 、 Z^{12} 及び r は上記 Z^1 、 Z^{11} 、 Z^{12} 及び r と同義であり、 Z^{21} は、上記 Z^1 と同様の原子又は基を示す。 s は0～8の整数を示す。好適な Z^1 、 Z^{11} 及び Z^{12} は上記と同様である。

[0025] [化4]



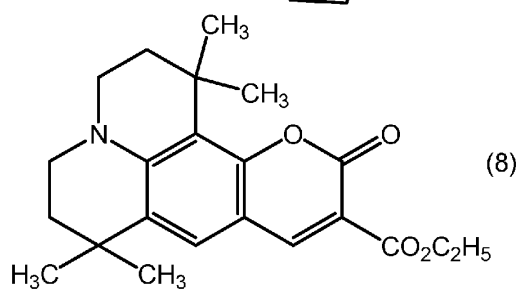
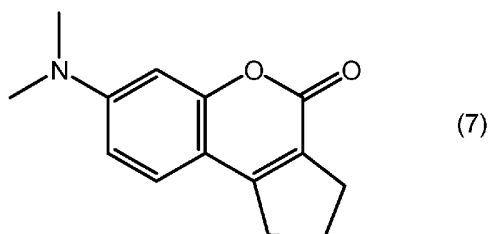
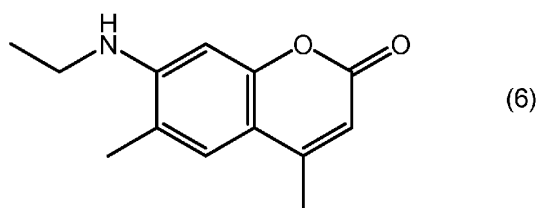
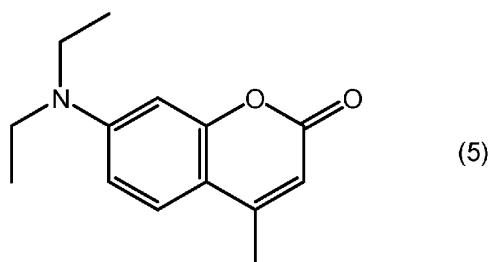
式(4)中、 Z^1 、 Z^2 及び m は上記 Z^1 、 Z^2 及び m と同義であり、 Z^{31} 及

び Z^{32} はそれぞれ独立に上記 Z^1 と同様の原子又は基を示す。 t は $0 \sim 1$ の整数、 u は $0 \sim 6$ の整数、 v は $0 \sim 6$ の整数をそれぞれ示す。好適な Z^1 及び Z^2 は上記と同様である。

[0026] 式 (2) で表される化合物 (式 (3) 及び (4) で表される化合物を含む) としては、例えば、7-アミノ-4-メチルクマリン、7-ジメチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン (下記式 (5) で表される化合物)、7-メチルアミノ-4-メチルクマリン、7-エチルアミノ-4-メチルクマリン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン (下記式 (6) で表される化合物)、4, 6-ジエチル-7-エチルアミノクマリン、4, 6-ジメチル-7-ジエチルアミノクマリン、4, 6-ジエチル-7-ジエチルアミノクマリン、4, 6-ジメチル-7-ジメチルアミノクマリン、4, 6-ジエチル-7-ジエチルアミノクマリン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、7-ジメチルアミノシクロペンタ [c] クマリン (下記式 (7) で表される化合物)、7-アミノシクロペンタ [c] クマリン、7-ジエチルアミノシクロペンタ [c] クマリン、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサアンヒドロ-1H, 5H-シクロペンタ [3, 4] [1] ベンゾピラノ [6, 7, 8-i j] キノリジン 12 (9H)-オン、7-ジエチルアミノ-5', 7'-ジメトキシ-3, 3'-カルボニルビスクマリン、3, 3'-カルボニルビス [7-(ジエチルアミノ) クマリン]、7-(ジエチルアミノ)-3-(2-チエニル) クマリン、及び下記式 (8) で表される化合物が挙げられる。

[0027]

[化5]



[0028] 上記以外のクマリン化合物としては、例えば、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-フェニルクマリン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、及び2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-9-メチル-1H, 5H, 11H-[1]ベンゾピラノ[6, 7, 8-ij]キロリジン-11-オンが挙げられる。

[0029] ベンゾオキサゾール化合物として、例えば、2, 5-ビス(5-tert-ブチル-2-ベンゾキゾリル)チオフェンが挙げられる。

[0030] (X) 成分の含有量は、ベースポリマー100質量部に対して、蛍光強度

を高める観点から、0.1質量部以上、0.15質量部以上、又は0.2質量部以上であってもよく、他成分との相溶性の観点から、3.0質量部以下、2.0質量部以下、又は1.5質量部以下であってもよい。

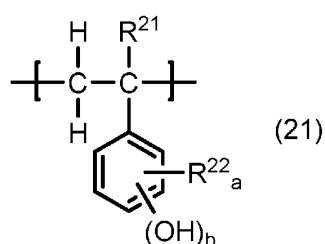
[0031] (ベースポリマー)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、(A)成分としてベースポリマーを含有する。(A)成分は、フェノール性水酸基を有する樹脂又は光重合性のエチレン性不飽和基を有する樹脂を含むことが好ましい。

[0032] フェノール性水酸基を有する樹脂としては、例えば、ヒドロキシスチレン系樹脂、フェノール樹脂、及びポリベンゾオキサゾール前駆体からなる群より選ばれる少なくとも一種が挙げられる。フェノール性水酸基を有する樹脂は、アルカリ可溶性樹脂であってよい。

[0033] ヒドロキスチレン系樹脂は、下記式（２１）で表される構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂である。

[化6]



[0034] 式(21)中、 R^{21} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{22} は炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数1～10のアルコキシ基を示し、 a は0～3の整数を示し、 b は1～3の整数を示す。 a と b の合計は5以下である。

[0035] R^{22} で示される炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基及びデシル基が挙げられる。これらの基は直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。 R^{22} で示される炭素数6～10のアリール基としては、例えば、フェニル基及びナフチル基が挙げられる。 R^{22} で

示される炭素数1～10のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基、ヘプトキシ基、オクトキシ基、ノノキシ基、及びデコキシ基が挙げられる。これらの基は直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。

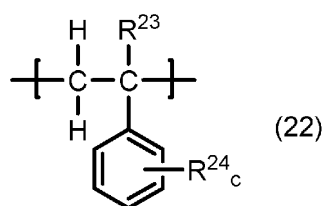
[0036] ヒドロキシスチレン系樹脂は、式(21)で表される構造単位を与える単量体を重合させることで得ることができる。式(21)で表される構造単位を与える単量体としては、例えば、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノール、m-イソプロペニルフェノール、及びo-イソプロペニルフェノールが挙げられる。これらの単量体は1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0037] ヒドロキシスチレン系樹脂は、その製造方法に制限されない。ヒドロキシスチレン系樹脂は、例えば、式(21)で表される構造単位を与える単量体の水酸基をtert-ブチル基、アセチル基等で保護して水酸基が保護された単量体とし、水酸基が保護された単量体を重合して重合体を得た後、該重合体を、公知の方法(酸触媒下で脱保護してヒドロキシスチレン系構造単位に変換すること等)で脱保護することにより作製することができる。

[0038] ヒドロキシスチレン系樹脂は、式(21)で表される構造単位を与える単量体の単独重合体であってもよく、式(21)で表される構造単位を与える単量体とそれ以外の単量体との共重合体であってもよい。ヒドロキシスチレン系樹脂が共重合体である場合、共重合体中の式(21)で表される構造単位の割合は、露光部のアルカリ現像液に対する溶解性の観点から、(A)成分を構成する全成分の総モル量を基準として、10～100モル%、20～95モル%、30～90モル%、又は50～85モル%であってよい。

[0039] ヒドロキシスチレン系樹脂は、未露光部のアルカリ現像液に対する溶解阻害性を向上する観点から、下記式(22)で表される構造単位を更に有してよい。

[化7]



[0040] 式(22)中、 R^{23} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{24} は炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数1～10のアルコキシ基を示し、 c は0～3の整数を示す。

[0041] R^{24} で表される炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数1～10のアルコキシ基としては、それぞれ R^{22} と同様の基が例示できる。

[0042] 式(22)で表される構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂は、式(22)で表される構造単位を与える単量体を用いることによって得られる。式(22)で表される構造単位を与える単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 o -メトキシスチレン、 m -メトキシスチレン、 p -メトキシスチレン等の芳香族ビニル化合物が挙げられる。これらの単量体は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0043] ヒドロキシスチレン系樹脂が式(22)で表される構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂である場合、未露光部のアルカリ現像液に対する溶解阻害性及び硬化膜の吸水性の観点から、式(22)で表される構造単位の割合は(A)成分を構成する全成分の総モル量を基準として、1～90モル%、3～80モル%、5～70モル%、又は10～50モル%であってよい。

[0044] ヒドロキシスチレン系樹脂は、弾性率を低くする観点から、(メタ)アクリル酸エステルに基づく構造単位を有してもよい。(メタ)アクリル酸エステルは、アルキル基又はヒドロキシアルキル基を有する化合物であってよい。

[0045] (メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチ

ル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル；及び（メタ）アクリル酸ヒドロキシメチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシペンチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシヘプチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシオクチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシノニル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシデシル等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルが挙げられる。これらの単量体は１種を単独で又は２種以上を組み合わせ使用することができる。

[0046] ヒドロキシスチレン系樹脂が（メタ）アクリル酸エステルに基づく構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂である場合、パターン硬化膜の機械特性の観点から、（メタ）アクリル酸エステルに基づく構造単位の割合は、（Ａ）成分を構成する全成分の総モル量を基準として、１～９０モル％、３～８０モル％、５～７０モル％、又は５～５０モル％であってよい。

[0047] フェノール樹脂は、フェノール又はその誘導体とアルデヒド類との重縮合生成物であってもよい。重縮合は、通常、酸、塩基等の触媒存在下で行われる。酸触媒を用いた場合に得られるフェノール樹脂は、特にノボラック型フェノール樹脂と呼ばれる。ノボラック型フェノール樹脂としては、例えば、フェノール／ホルムアルデヒドノボラック樹脂、クレゾール／ホルムアルデヒドノボラック樹脂、キシレノール／ホルムアルデヒドノボラック樹脂、レゾルシノール／ホルムアルデヒドノボラック樹脂、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。

[0048] フェノール樹脂を構成するフェノール誘導体としては、例えば、ｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、ｏ－エチルフェノール、ｍ－エチルフェノール、ｐ－エチルフェノール、ｏ－ブチルフェノール、ｍ－ブチ

ルフェノール、p-ブチルフェノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール；メトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール等のアルコキシフェノール；ビニルフェノール、アリルフェノール等のアルケニルフェノール；ベンジルフェノール等のアラルキルフェノール；メトキシカルボニルフェノール等のアルコキシカルボニルフェノール；ベンゾイルオキシフェノール等のアリア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 -ナフトール、 β -ナフトール等のナフトール誘導体；p-ヒドロキシフェニル-2-エタノール、p-ヒドロキシフェニル-3-プロパノール、p-ヒドロキシフェニル-4-ブタノール等のヒドロキシアルキルフェノール；ヒドロキシエチルクレゾール等のヒドロキシアルキルクレゾール；ビスフェノールのモノエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールのモノプロピレンオキサイド付加物等のアルコール性水酸基含有フェノール誘導体；及び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使用することができる。

[0049] フェノール樹脂を構成するアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、メトキシベンズアルデヒド、ヒドロキシフェニルアセトアルデヒド、メトキシフェニルアセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、クロロアセトアルデヒド、クロロフェニルアセトアルデヒド、グリセルアルデヒド、グリオキシル酸、グリオキシル酸メチル、グリオキシル酸フェニル、グ

リオキシル酸ヒドロキシフェニル、ホルミル酢酸、ホルミル酢酸メチル、2-ホルミルプロピオン酸、及び2-ホルミルプロピオン酸メチルが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、パラホルムアルデヒド、トリオキサン等のホルムアルデヒドの前駆体、アセトン、ピルビン酸、レブリン酸、4-アセチルブチル酸、アセトンジカルボン酸、3, 3'-4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸等のケトン化合物を反応に用いてもよい。

[0050] フェノール類としては、例えば、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、及び β -ナフトールが挙げられる。フェノール類は、1種を単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0051] フェノール樹脂は、ビスフェノールイミド骨格を有する樹脂であってもよい。ビスフェノールイミド骨格は、テトラカルボン酸二無水物とアミノフェノール化合物との反応に基づく構造であってもよい。

[0052] ポリベンゾオキサゾール前駆体としては、例えば、ポリヒドロキシアミドが挙げられる。ポリヒドロキシアミドとしては、従来公知のものを用いることができる。

[0053] 光重合性のエチレン性不飽和基を有する樹脂として、例えば、ポリアミド酸におけるカルボキシル基の全部又は一部がエステル化されたポリアミド酸エステル等のポリイミド前駆体が挙げられる。ポリアミド酸エステルは、光重合性のエチレン性不飽和基を有していることが好ましい。ポリアミド酸エステルは、ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物と、光重合性のエチレン性不飽和基を有する化合物との反応物であってよい。

[0054] ジアミンとしては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ポリオキシプロピレンジアミン、及び2, 2'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジアミンが挙げられる。テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物及び4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。光重合性のエチレン性不飽和基を有する化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル(HEMA)が挙げられる。

[0055] (A)成分の重量平均分子量(Mw)は、3500~100000、4000~80000、5000~50000、又は6000~30000であってもよい。

[0056] 本明細書において、Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定し、標準ポリスチレン検量線より換算して得られる値である。測定装置としては、例えば、高速液体クロマトグラフィー(株式会社島津製作所製、商品名「C-R4A」)を用いることができる。

[0057] (熱架橋剤)

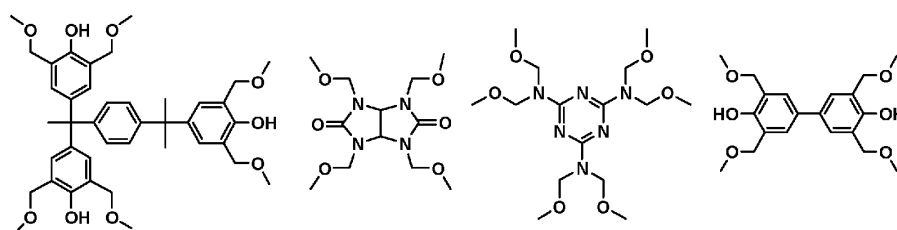
感光性樹脂組成物は、(A)成分としてフェノール性水酸基を有する樹脂を含有する場合、(B1)成分として熱架橋剤を含有してもよい。(B1)成分は、パターン樹脂膜を加熱して硬化する際に、(A)成分と反応して橋架け構造を形成し得る構造を有する化合物である。これにより、膜の脆さ及び膜の熔融を防ぐことができる。(B1)成分としては、例えば、フェノール性水酸基を有する化合物、アルコキシメチル基を有する化合物、及びエポキシ基を有する化合物が挙げられる。(B1)成分は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0058] ここでいう「フェノール性水酸基を有する化合物」には、(A)成分のフェノール性水酸基を有する樹脂は包含されない。熱架橋剤としての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。このようなフェノール性水酸基を有する化合物のMwは、アルカリ水溶液に対する溶解性、感光特性及び機械強度のバランスを考慮して、3000以下、2000以下、又は1500以下であってよい。

[0059] アルコキシメチル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。アルコキシメチル基を有する化合物は、高い反応性と耐熱性を付与できることから、メトキシメチル基を有してよく、4つ以上のメトキシメチル基を有してよい。アルコキシメチル基を有する化合物は、フェノール性水酸基を更に有する化合物であってもよい。アルコキシメチル基を有する化合物は、露光部の溶解促進効果と硬化膜の機械強度のバランスに優れているため、下記式で表される化合物から選ばれる化合物であってよい。

[0060] [化8]



[0061] 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。エポキシ基を有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物、複素環式エポキシ化合物、ハロゲン化エポキシ化合物、及び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。

[0062] (B1) 成分として、上述した化合物以外に、例えば、ビス〔3, 4-ビス(ヒドロキシメチル)フェニル〕エーテル、1, 3, 5-トリス(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)ベンゼン等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、2, 2-ビス〔4-(4'-マレイミドフェノキシ)フェニル〕プロパン等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、又はブロック化イソシアネート化合物を用いることもできる。

[0063] 感光性樹脂組成物における（B 1）成分の含有量は、樹脂膜の現像性と硬化膜の物性の点から、（A）成分 100 質量部に対して 1～70 質量部、2～50 質量部、又は 3～40 質量部であってもよい。

[0064] （光重合性化合物）

感光性樹脂組成物は、（A）成分としてエチレン性不飽和基を有する樹脂を含有する場合、（B 2）成分として光重合性化合物を含有してもよい。（B 2）成分は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0065] 光重合性化合物としては、光重合性のエチレン性不飽和基を有する化合物を用いることができる。光重合性化合物としては、例えば、多価アルコールの α 、 β -不飽和カルボン酸エステル、ビスフェノール型（メタ）アクリレート、グリシジル基含有化合物の α 、 β -不飽和カルボン酸付加物、ウレタン結合を有する（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレンオキシアクリレート、フタル酸骨格を有する（メタ）アクリレート、及び（メタ）アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。

[0066] 多価アルコールの α 、 β -不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば、エチレン基の数が 2～14 であるポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレン基の数が 2～14 であるポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレン基の数が 2～14 でありプロピレン基の数が 2～14 であるポリエチレン・ポリ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、EO 変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、PO 変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO、PO 変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、及びジペンタエリスリトール又はペンタエリスリトール由来の骨格を有する（メタ）アクリレート化合物が挙げら

れる。「EO変性」とはエチレンオキサイド（EO）基のブロック構造を有するものであることを意味し、「PO変性」とはプロピレンオキサイド（PO）基のブロック構造を有するものであることを意味する。

[0067] 感光性樹脂組成物における（B2）成分の含有量は、樹脂膜の現像性と硬化膜の物性の点から、（A）成分100質量部に対して1～50質量部、2～40質量部、又は3～30質量部であってもよい。

[0068] （感光剤）

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、（C）成分として感光剤を含有することができる。感光性樹脂組成物が（A）成分としてフェノール性水酸基を有する樹脂を含有する場合、（C1）成分として光照射によって酸を生成する光酸発生剤を用いることができる。感光性樹脂組成物が（A）成分としてエチレン性不飽和基を有する樹脂を含有する場合、（C2）成分として光照射によってラジカルを生成する光重合開始剤を用いることができる。

[0069] 光酸発生剤は、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。光酸発生剤としては、例えば、 α -キノンジアジド化合物、アリアルジアゾニウム塩、ジアリアルヨードニウム塩、及びトリアリアルスルホニウム塩が挙げられる。光酸発生剤は、目的、用途等に合わせて、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0070] 感度が高いことから、光酸発生剤として α -キノンジアジド化合物を用いることが好ましい。 α -キノンジアジド化合物としては、例えば、 α -キノンジアジドスルホニルクロリドと、ヒドロキシ化合物、アミノ化合物等とを、脱塩基剤の存在下で縮合反応させることで得られる化合物を用いることができる。反応温度は0～40℃であってよく、反応時間は1～10時間であってよい。

[0071] α -キノンジアジドスルホニルクロリドとしては、例えば、ベンゾキノナー1，2-ジアジド-4-スルホニルクロリド、ナフトキノナー1，2-ジアジド-5-スルホニルクロリド、及びナフトキノナー1，2-ジアジド-

6-スルホニルクロリドが挙げられる。

[0072] 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、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、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、及びトリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンが挙げられる。

[0073] 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、及びビス(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。

[0074] o-キノンジアジド化合物を合成する際の反応性の観点と、樹脂膜を露光

する際に適度な吸収波長範囲である観点から、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル}フェニル]エタンと1-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロリドとを縮合反応して得られたもの、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン又はトリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンと1-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロリドとを縮合反応して得られたものを用いることが好ましい。

[0075] 脱塩酸剤としては、例えば、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、及びピリジンが挙げられる。反応溶剤としては、例えば、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、及びN-メチル-2-ピロリドンが挙げられる。

[0076] 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が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モル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～1/0.95モル当量の範囲である。

[0077] 光重合開始剤としては、例えば、アルキルフェノン系光重合開始剤、アシルホスフィン系光重合開始剤、分子内水素引き抜き型光重合開始剤、及びカチオン系光重合開始剤が挙げられる。これらの光重合開始剤の市販品としては、例えば、IGM Resins社製のOmniRad 651、OmniRad 184、OmniRad 1173、OmniRad 2959、OmniRad 127、OmniRad 907、OmniRad 369、OmniRad 379EG、OmniRad 819、OmniRad MBF、OmniRad TPO、OmniRad 784; BASF社製のIrgacure OXE01、Irgacure OXE02、Irgacure OXE03、Irgacure OXE04が挙げられ

る。光重合開始剤は、目的、用途等に合わせて、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0078] (C)成分の含有量は、露光部と未露光部の溶解速度差が大きくなり、感度がより良好になる点から、(A)成分100質量部に対して、1～30質量部、2～25質量部、又は3～20質量部であってもよい。

[0079] (加熱により酸を生成する化合物)

実施形態に係る感光性樹脂組成物は、加熱により酸を生成する化合物を含有してもよい。加熱により酸を生成する化合物を用いることにより、パターン樹脂膜を加熱する際に酸を発生させることが可能となり、(A)成分と、グリシジル基を有する化合物と、フェノール性水酸基を有する低分子化合物との反応、すなわち熱架橋反応が促進され、パターン硬化膜の耐熱性が向上する。また、加熱により酸を生成する化合物は光照射によっても酸を発生するため、露光部のアルカリ水溶液への溶解性が増大する。よって、未露光部と露光部とのアルカリ水溶液に対する溶解性の差が更に大きくなり解像性がより向上する。

[0080] 加熱により酸を生成する化合物は、例えば、50～250℃まで加熱することにより酸を生成する化合物であることが好ましい。加熱により酸を生成する化合物としては、例えば、オニウム塩等の強酸と塩基とから形成される塩、及びイミドスルホナートが挙げられる。

[0081] 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、0.2～20質量部、又は0.5～10質量部であってもよい。

[0082] (エラストマー)

実施形態に係る感光性樹脂組成物は、エラストマー成分を含有してもよい。エラストマーは、感光性樹脂組成物の硬化体に柔軟性を付与するために用いられる。エラストマーとしては、従来公知のものをを用いることができるが、エラストマーを構成する重合体のT_gが20℃以下であることが好ましい。

[0083] 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。

[0084] エラストマーの配合量は、(A)成分100質量部に対して、1～50質量部又は5～30質量部であってもよい。エラストマーの配合量が1質量部以上であると、硬化膜の耐熱衝撃性が向上する傾向にあり、50質量部以下であると、解像性及び得られる硬化膜の耐熱性が低下し難く、他成分との相溶性及び分散性が低下し難くなる傾向にある。

[0085] (溶解促進剤)

実施形態に係る感光性樹脂組成物は、溶解促進剤を含有してもよい。溶解促進剤を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。溶解促進剤としては、例えば、カルボキシ基、スルホ基、又はスルホンアミド基を有する化合物が挙げられる。溶解促進剤を用いる場合の配合量は、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質量部とすることができる。

[0086] (溶解阻害剤)

実施形態に係る感光性樹脂組成物は、溶解阻害剤を含有してもよい。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、及びコントラストをコントロールするために用いられる。溶解阻害剤としては、例えば、ジフェニルヨードニウムニトラート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムニトラート、ジフェニルヨードニウムブロミド、ジフェニルヨードニウムクロリド、及びジフェニルヨードニウムヨージドが挙げられる。溶解阻害剤を用いる場合の配合量は、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

、0.1～20質量部、0.01～15質量部、又は0.05～10質量部であってよい。

[0087] (カップリング剤)

実施形態に係る感光性樹脂組成物は、カップリング剤を含有してもよい。カップリング剤を感光性樹脂組成物に配合することによって、形成されるパターン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、有機シラン化合物及びアルミキレート化合物が挙げられる。

[0088] 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エトキシシラン、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。

[0089] カップリング剤を用いる場合の配合量は、(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。

[0090] (界面活性剤又はレベリング剤)

実施形態に係る感光性樹脂組成物は、界面活性剤又はレベリング剤を含有してもよい。界面活性剤又はレベリング剤を感光性樹脂組成物に配合することによって、塗布性をより向上することができる。具体的には、例えば、界面活性剤又はレベリング剤を含有することで、ストリーション(膜厚のムラ)をより防いだり、現像性をより向上させたりすることができる。

[0091] 界面活性剤又はレベリング剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、及びポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテルが挙げられる。界面活性剤又はレベリング剤の市販品としては、例えば、メガファックF171、F173、R-08(DIC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製、商品名)、オルガノシロキサンポリマーKP341、KBM303、KBM403、KBM803(信越化学工業株式会社製、商品名)が挙げられる。

[0092] 界面活性剤又はレベリング剤を用いる場合の配合量は、(A)成分100質量部に対して、0.001~5質量部又は0.01~3質量部であってよい。

[0093] (溶剤)

実施形態に係る感光性樹脂組成物は、各成分を溶解・分散させるため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。

[0094] 溶剤としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸ベンジル、 n -ブチルアセテ

ート、エトキシエチルプロピオナート、3-メチルメトキシプロピオナート、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。溶剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0095] 溶剤の配合量は、特に限定されないが、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。

[0096] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、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、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た現像、又はシクロペンタノン、酢酸2-メトキシ-1-メチルエチル等の有機溶剤を用いた現像が可能である。本実施形態に係る感光性樹脂組成物を用いることにより、簡便な方法による外観検査が可能なパターン硬化膜（永久レジスト）を形成することが可能となる。

[0097] [永久レジスト用硬化膜の検査方法]

本実施形態に係る永久レジスト用硬化膜の検査方法は、ガラス基板上に、p-ヒドロキシスチレン／スチレン共重合体を100質量部及び4, 4', 4''-エチリデントリス〔2, 6-(メトキシメチル)フェノール〕を25質量部含有する樹脂組成物を塗布及び乾燥した後、200℃で加熱処理して前記樹脂組成物の硬化物を含む厚み10μmの標準膜を形成する工程と、ガラス基板上に、感光性樹脂組成物を塗布及び乾燥した後、加熱処理して感光性樹脂組成物の硬化物を含む硬化膜を形成する工程と、標準膜及び硬化膜の励起波長405nm及び480nmにおける蛍光強度を測定する工程と、

を備える。硬化膜の励起波長405nm又は480nmにおける蛍光強度が、標準膜の励起波長405nm又は480nmにおける蛍光強度に対して、10倍以上である硬化膜を選定することで、簡便な方法による永久レジストの外観検査が可能となる。

[0098] 硬化膜の励起波長405nm又は480nmにおける蛍光強度は、簡便な方法による永久レジストの外観検査がより可能となることから、標準膜の励起波長405nm又は480nmでの蛍光強度に対して、好ましくは12倍以上、より好ましくは15倍以上、更に好ましくは18倍以上である。

[0099] 標準膜の形成に用いるp-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体としては、例えば、p-ヒドロキシスチレン/スチレンのモル比が80/20であり、Mwが10000であるp-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体を用いることができる。200℃での加熱処理の時間は、1.0～2.5時間、1.5～2.5時間、又は1.8～2.2時間であってよい。

[0100] [永久レジストの形成方法]

本実施形態に係る永久レジストの形成方法は、上述の感光性樹脂組成物を、基板の一部又は全面に塗布及び乾燥し樹脂膜を形成する工程（塗布・乾燥工程）と、樹脂膜の少なくとも一部を露光する工程（露光工程）と、露光後の樹脂膜を現像してパターン樹脂膜を形成する工程（現像工程）と、パターン化されたパターン樹脂膜を加熱する工程（加熱処理工程）とを備える。以下、各工程の一例について説明する。

[0101] （塗布・乾燥工程）

まず、感光性樹脂組成物を基板上に塗布し乾燥して樹脂膜を形成する。この工程では、ガラス基板、半導体、金属酸化物絶縁体（例えば、TiO₂、SiO₂等）、窒化ケイ素等の基板上に、感光性樹脂組成物を、スピンナー等を用いて回転塗布し、塗膜を形成する。この塗膜が形成された基板をホットプレート、オープン等を用いて乾燥する。乾燥温度は、80～140℃、90～135℃、又は100～130℃であってよく、乾燥時間は、1～7分間、1～6分間、2～5分間であってよい。これにより、基板上に樹脂膜が形

成される。

[0102] (露光工程)

次に、露光工程では、基板上に形成された樹脂膜に、マスクを介して紫外線、可視光線、放射線等の活性光線を照射する。上述の感光性樹脂組成物において、(A)成分はi線に対する透明性が高いので、i線の照射を好適に用いることができる。露光後、必要に応じて露光後加熱(PEB)を行うこともできる。露光後加熱の温度は70℃～140℃、露光後加熱の時間は1～5分間が好ましい。

[0103] (現像工程)

現像工程では、露光工程後の樹脂膜の露光部又は未露光部を現像液で除去することにより、樹脂膜がパターン化され、パターン樹脂膜が得られる。感光性樹脂組成物がポジ型であれば、露光部が現像液で除去される。感光性樹脂組成物がネガ型であれば、未露光部が現像液で除去される。

[0104] アルカリ水溶液を用いて現像する場合の現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)等のアルカリ水溶液が好適に用いられる。これらの水溶液の塩基濃度は、0.1～10質量%とすることが好ましい。上記現像液にアルコール類又は界面活性剤を添加して使用することもできる。これらはそれぞれ、現像液100質量部に対して、0.01～10質量部又は0.1～5質量部の範囲で配合してよい。

[0105] 有機溶剤を用いて現像する場合の現像液としては、例えば、シクロペンタノン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、酢酸エステル類等の良溶媒、これら良溶媒と低級アルコール、水、芳香族炭化水素等の貧溶媒との混合溶媒が用いられる。

[0106] (加熱処理工程)

加熱処理工程では、パターン樹脂膜を加熱処理することによって、パター

ン硬化膜（永久レジスト）を形成することができる。加熱処理工程における加熱温度は、電子デバイスに対する熱によるダメージを十分に防止する点から、160℃以上が好ましく、170～260℃、180～250℃、又は190～240℃であってよい。

[0107] 加熱処理は、例えば、石英チューブ炉、ホットプレート、ラピッドサーマルアニール、縦型拡散炉、赤外線硬化炉、電子線硬化炉、マイクロ波硬化炉等のオーブンをを用いて行うことができる。また、大気中、又は窒素等の不活性雰囲気中いずれを選択することもできるが、窒素下はパターンの酸化を防ぐことができるので望ましい。上述の加熱温度の範囲は従来の加熱温度よりも低いため、基板及び電子デバイスへのダメージを小さく抑えることができる。したがって、本実施形態に係るパターン硬化膜の製造方法を用いることによって、電子デバイスを歩留まりよく製造することができる。

[0108] 加熱処理工程における加熱処理時間は、感光性樹脂組成物が硬化するのに十分な時間であればよいが、作業効率との兼ね合いから概ね5時間以下が好ましい。

[0109] 加熱処理は、上述のオーブンの他、マイクロ波硬化装置又は周波数可変マイクロ波硬化装置を用いて行うこともできる。これらの装置を用いることにより、基板及び電子デバイスの温度を所望の温度（例えば、200℃以下）に保ったままで、樹脂膜のみを効果的に加熱することが可能である（J. Photopolym. Sci. Technol., 18, 327-332（2005）参照）。

[0110] [永久レジスト]

本実施形態に係る永久レジストは、ベースポリマーと、400～500 nmに吸収を有し光照射により発光する化合物と、を含有する感光性樹脂組成物の硬化物を含み、永久レジストの励起波長405 nm又は480 nmにおける蛍光強度が、p-ヒドロキシスチレン／スチレン共重合体を100質量部及び4, 4', 4''-エチリデントリス[2, 6-(メトキシメチル)フェノール]を25質量部含有する樹脂組成物の硬化物を含む、厚み10 μ

mの標準膜の励起波長405nm又は480nmでの蛍光強度に対して、10倍以上である。

[0111] 本実施形態に係る永久レジストは、光照射により発光機能を発現するため、レジストパターンが形成された基板からの反射光に基づいてレジストパターンを外観検査することで、短時間でレジストパターンの欠陥を検出することができる。

[0112] 永久レジストの励起波長405nm又は480nmにおける蛍光強度は、簡便な方法による永久レジストの外観検査がより可能となることから、標準膜の励起波長405nm又は480nmでの蛍光強度に対して、好ましくは12倍以上、より好ましくは15倍以上、更に好ましくは18倍以上である。

[0113] 永久レジストの厚みは、2～30 μ m、3～20 μ m、又は5～15 μ mであってもよい。

[0114] 本実施形態に係る永久レジストは、半導体素子の層間絶縁層又は表面保護層として用いることができる。上述の感光性樹脂組成物の硬化膜から形成された層間絶縁層又は表面保護層を備える半導体素子、該半導体素子を含む電子デバイスを作製することができる。半導体素子は、例えば、多層配線構造、再配線構造等を有する、メモリ、パッケージ等であってよい。電子デバイスとしては、例えば、携帯電話、スマートフォン、タブレット型端末、パソコン、及びハードディスクサスペンションが挙げられる。本実施形態の感光性樹脂組成物により形成されるパターン硬化膜を備えることで、信頼性に優れた半導体素子及び電子デバイスを提供することができる。

実施例

[0115] 以下に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例及び比較例で用いた材料について以下に示す。

[0116] (ベースポリマー)

(A) 成分として、以下のベースポリマーを準備した。

流速：2.05 mL／分

濃度：5 mg／mL

[0118] B1（熱架橋剤）：4,4',4''-エチリデントリス[2,6-(メトキシメチル)フェノール]（本州化学工業株式会社製、商品名「HMOM-TPPA」）

B2（光重合性化合物）：ポリエチレングリコール#200ジメタクリレート（新中村化学工業株式会社製）

株式会社製）

[0119] C1（光酸発生剤）：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%、ダイトーケミックス株式会社製、商品名「PA28」）

C2（光重合開始剤）：エタノン，1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9-H-カルバゾール-3-イル]-，1-(o-アセチルオキシム)（BASF株式会社製、商品名「IRGACURE OXE02」）

[0120]（360～500 nmに吸収ピークを有し光照射により発光する化合物）

（X）成分として、表1に示すX1～X6を準備した。

[0121] [表1]

		$\lambda_{\max}$ (nm)	融点 (°C)
X1	3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)	456	217
X2	3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン	425	151
X3	7-ジエチルアミノ-3-フェニルクマリン	397	153
X4	クマリン102	390	151
X5	7-ジエチルアミノクマリン	360	89
X6	2,5-ビス(5-tert-ブチル-2-ベンゾキゾリル)チオフェン	373	199-203

[0122]（360～500 nmに吸収ピークを有するが蛍光を発しない材料）

Y1：ジヒドロキシベンゾフェノン系紫外線吸収剤（BASF株式会社、商品名「Uvinul 3050」）

Y 2 : F a 型オキサジン（四国化成工業株式会社）

[0123]（実施例 1 ～ 8）

表 2 に示す配合量（質量部）の各成分を、乳酸エチルと固形分が 3 0 質量 % となるように混合して、これを 0. 2 μ m 孔の P T F E フィルターを用いて加圧ろ過して、感光性樹脂組成物を調製した。

[0124]（実施例 9 ～ 1 0）

表 2 に示す配合量（質量部）の各成分を、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）と固形分が 3 0 質量 % となるように混合して、これを 0. 2 μ m 孔の P T F E フィルターを用いて加圧ろ過して、感光性樹脂組成物を調製した。

[0125]（比較例 1）

表 3 に示す配合量（質量部）の各成分を、乳酸エチルと固形分が 3 5 質量 % となるように混合して、これを 0. 2 μ m 孔の P T F E フィルターを用いて加圧ろ過して、標準膜用の樹脂組成物を調製した。

[0126]（比較例 2 ～ 5）

表 3 に示す配合量（質量部）の各成分を、乳酸エチルと固形分が 3 0 質量 % となるように混合して、これを 0. 2 μ m 孔の P T F E フィルターを用いて加圧ろ過して、感光性樹脂組成物を調製した。

[0127]（比較例 6 ～ 7）

表 3 に示す配合量（質量部）の各成分を、NMP と固形分が 3 0 質量 % となるように混合して、これを 0. 2 μ m 孔の P T F E フィルターを用いて加圧ろ過して、感光性樹脂組成物を調製した。

[0128] [評価]

（硬化膜）

比較例 1 の樹脂組成物をガラス基板上にスピンコートして、1 2 0 °C で 3 分間加熱、乾燥した後、イナートガスオーブン（光洋サーモシステム社製、商品名「I N H - 9 C D - S」）を用い、窒素中、温度 2 0 0 °C（昇温 1 時間）で 2 時間加熱処理をして、ガラス基板上に 1 0 μ m の厚みを有する樹脂

組成物の硬化膜を形成した。該樹脂組成物の硬化膜を標準膜として用いた。
実施例及び比較例の感光性樹脂組成物についても同様の操作を行い、ガラス
基板上に感光性樹脂組成物の硬化膜を形成した。

[0129] (吸光度)

分光光度計（株式会社日立製作所製、商品名「U-4100」）を用いて、
ガラス基板上に形成した硬化膜の300～600 nmにおける吸光スペク
トルを測定した。405 nm及び480 nmにおける吸光度を10 μmの厚
みに換算した数値を表2及び3に示す。

[0130] (蛍光強度)

蛍光分光測定装置（株式会社堀場製作所製、商品名「モジュール型蛍光分
光光度計 Fluorolog-3」）を用いて、ガラス基板上に形成した
硬化膜の230～800 nmの波長における蛍光スペクトルを下記の条件で
測定した、各波長の励起光強度で発光強度を規格化し、励起光に対して22
．5° 方向の発光を観測した。励起波長405 nm及び480 nmにおける
蛍光強度を表2及び3に示す。

光源：キセノンランプ

検出器：PMT（光電子増倍管）

S l i t 幅：励起側3 mm、観測側3 mm

時定数：0.2 秒

測定モード：S c / R c

[0131]

[表2]

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A1	100	100	100	100	100	100	100	-	-	-
A2	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
A3	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
A4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
B1	25	25	25	25	25	25	25	25	25	-
B2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15
C1	15	15	15	15	15	15	15	10	10	-
C2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
X1	0.25	0.50		-	-	-	-	0.50	0.50	0.50
X2	-	-	0.50	-	-	-	-	-	-	-
X3	-	-	-	0.50	-	-	-	-	-	-
X4	-	-	-	-	0.50	-	-	-	-	-
X5	-	-	-	-	-	0.50	-	-	-	-
X6	-	-	-	-	-	-	0.50	-	-	-
吸光度 [a.u./10 μ m]	405nm	0.31	0.39	0.44	0.50	0.46	0.42	0.33	0.54	0.98
	480nm	0.34	0.66	0.14	0.07	0.07	0.07	0.63	0.75	0.64
蛍光強度 [a.u.]	405nm	4.5×10 ⁵	4.7×10 ⁵	1.6×10 ⁶	6.2×10 ⁶	1.5×10 ⁶	1.2×10 ⁶	4.3×10 ⁵	3.7×10 ⁵	3.6×10 ⁵
	480nm	9.2×10 ⁵	1.3×10 ⁶	2.6×10 ⁵	7.6×10 ⁵	1.0×10 ⁵	2.3×10 ⁵	8.8×10 ⁵	8.9×10 ⁵	1.1×10 ⁶

[0132]

[表3]

比較例		1	2	3	4	5	6	7
A1		100	100	100	100	—	—	—
A2		—	—	—	—	100	—	—
A3		—	—	—	—	—	100	—
A4		—	—	—	—	—	—	100
B1		25	25	25	25	25	25	—
B2		—	—	—	—	—	—	15
C1		—	15	15	15	10	10	—
C2		—	—	—	—	—	—	2
Y1		—	—	1.0	—	—	—	—
Y2		—	—	—	5.0	—	—	—
吸光度 [a.u./10 μ m]	405nm	0.02	0.20	0.37	0.49	0.14	0.35	0.60
	480nm	0.01	0.07	0.06	0.19	0.05	0.15	0.05
蛍光強度 [a.u.]	405nm	0.5×10^5	3.4×10^5	3.3×10^5	4.1×10^5	2.0×10^5	1.4×10^5	2.1×10^5
	480nm	0.5×10^5	2.4×10^5	2.5×10^5	3.2×10^5	0.6×10^5	1.0×10^5	1.4×10^5

[0133] 表2に示すように、実施例1～10の感光性樹脂組成物を用いて形成した硬化膜は、励起波長405nm又は480nmにおける蛍光強度が高いことが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] ベースポリマーと、360～500nmに吸収ピークを有し光照射により発光する化合物と、を含有する感光性樹脂組成物を、基板の一部又は全面に塗布及び乾燥し樹脂膜を形成する工程と、
前記樹脂膜の少なくとも一部を露光する工程と、
露光後の樹脂膜を現像してパターン樹脂膜を形成する工程と、
前記パターン樹脂膜を加熱する工程と、
を備える、永久レジストの形成方法。
- [請求項2] 前記化合物の融点が、80～250℃である、請求項1に記載の永久レジストの形成方法。
- [請求項3] 前記ベースポリマーが、フェノール性水酸基を有する樹脂又は光重合性のエチレン性不飽和基を有する樹脂を含む、請求項1又は2に記載の永久レジストの形成方法。
- [請求項4] 前記フェノール性水酸基を有する樹脂が、ヒドロキシスチレン系樹脂、フェノール樹脂、及びポリベンゾオキサゾール前駆体からなる群より選ばれる少なくとも一種である、請求項3に記載の永久レジストの形成方法。
- [請求項5] 前記光重合性のエチレン性不飽和基を有する樹脂が、ポリイミド前駆体である、請求項3に記載の永久レジストの形成方法。
- [請求項6] 前記パターン樹脂膜を加熱する温度が、160℃以上である、請求項1～5のいずれか一項に記載の永久レジストの形成方法。
- [請求項7] ベースポリマーと、
360～500nmに吸収ピークを有し光照射により発光する化合物と、
を含有する、永久レジスト用の感光性樹脂組成物。
- [請求項8] 前記化合物の融点が、80～250℃である、請求項7に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項9] 前記ベースポリマーが、フェノール性水酸基を有する樹脂又は光重

合性のエチレン性不飽和基を有する樹脂を含む、請求項7又は8に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項10] 前記フェノール性水酸基を有する樹脂が、ヒドロキシスチレン系樹脂、フェノール樹脂、及びポリベンゾオキサゾール前駆体からなる群より選ばれる少なくとも一種である、請求項9に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項11] 前記光重合性のエチレン性不飽和基を有する樹脂が、ポリイミド前駆体である、請求項9に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項12] ベースポリマーと、360～500nmに吸収ピークを有し光照射により発光する化合物と、を含有する感光性樹脂組成物の硬化物を含む永久レジストであり、

前記永久レジストの励起波長405nm又は480nmにおける蛍光強度が、p-ヒドロキシスチレン／スチレン共重合体を100質量部及び4,4',4''-エチリデントリス[2,6-(メトキシメチル)フェノール]を25質量部含有する樹脂組成物の硬化物を含む厚み10μmの標準膜の励起波長405nm又は480nmでの蛍光強度に対して、10倍以上である、永久レジスト。

[請求項13] 前記化合物の融点が、80～250℃である、請求項12に記載の永久レジスト。

[請求項14] 前記ベースポリマーが、フェノール性水酸基を有する樹脂又は光重合性のエチレン性不飽和基を有する樹脂を含む、請求項12又は13に記載の永久レジスト。

[請求項15] 前記フェノール性水酸基を有する樹脂が、ヒドロキシスチレン系樹脂、フェノール樹脂、及びポリベンゾオキサゾール前駆体からなる群より選ばれる少なくとも一種である、請求項14に記載の永久レジスト。

[請求項16] 前記光重合性のエチレン性不飽和基を有する樹脂が、ポリイミド前駆体である、請求項14に記載の永久レジスト。

- [請求項17] ガラス基板上に、p-ヒドロキシスチレン／スチレン共重合体を100質量部及び4,4',4''-エチリデントリス〔2,6-(メトキシメチル)フェノール〕を25質量部含有する樹脂組成物を塗布及び乾燥した後、200℃で加熱処理して前記樹脂組成物の硬化物を含む厚み10μmの標準膜を形成する工程と、
- ガラス基板上に、感光性樹脂組成物を塗布及び乾燥した後、加熱処理して前記感光性樹脂組成物の硬化物を含む硬化膜を形成する工程と、
- 、
- 前記標準膜及び前記硬化膜の励起波長405nm及び480nmにおける蛍光強度を測定する工程と、を備え、
- 前記硬化膜の励起波長405nm又は480nmにおける蛍光強度が、前記標準膜の励起波長405nm又は480nmにおける蛍光強度に対して、10倍以上である、硬化膜を選定する、永久レジスト用硬化膜の検査方法。