

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（１１）

技術分野

〔0001〕 本発明は、感光性樹脂組成物とその硬化物に関する。より具体的には、本発明は、良好な側壁形状および解像度に優れた画像形成性、硬化物の残留応力が小さく基板の反りを防止し、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。このような優れた特性を有する本発明の感光性樹脂組成物とその硬化物は、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センサー・半導体デバイス・周波数デバイスのパッケージ部品、バイオMEMS及びバイオフォトリックデバイス、インクジェットプリントヘッド部品、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ンニング露光し、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、ネガタイプがある。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ノボラック型エポキシ樹脂を主成分とする組成物は、非常に高い解像度を有し、該組成物を用いることにより高アスペクト比の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、該組成物を用いて得られた樹脂硬化物は、残留応力値が極めて高いためシリコンウェハ等を基板としたフォトリソグラフィ加工後で基板が大きく反り、作製したデバイスを損傷させたり、歩留まりを低下させてしまう課題があった。更に、残留応力が高いことにより、現像時に亀裂（クレイジング）を生じることがあり、基板と樹脂硬化物との間で剥離が生じやすくなることもあった。

[0004] 特許文献2には、ビスフェノール型エポキシ樹脂及び脂環式エポキシ樹脂、並びに光カチオン重合開始剤を含有する樹脂組成物が、Ni/Siウェハとの密着性に優れることが記載されている。特許文献3には、特定のエポキシ当量及び軟化点を有するエポキシ樹脂、特定の水酸基当量を有するフェノール系硬化剤及び光酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物が、シリコンウェハとの密着性に優れることが記載されている。また、特許文献4には、ビスフェノール型エポキシ樹脂及び特定構造のフェノールノボラック系エポキシ樹脂、並びに光カチオン重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物が、シリコンウェハとの密着性に優れることが記載されている。しかしながら、本発明者が検討した結果、これら文献の樹脂組成物は湿熱試験後のPt及びTa等の金属（基板）との密着性が不十分であった。また、硬化物の残留応力が非常に高く、基板の反りが顕著であった。

[0005] 一方、近年、フォトリソグラフィ加工を利用したMEMSアプリケーションの中で、通信端末に搭載される弾性表面波フィルター等の周波数フィルター素子の製造が開発されている。代表的なものとして、特許文献5にはリチウムタンタレート（LT）等の圧電基板上に複数の金属膜を積層した楕型電極を形成し、電極上の絶縁膜としてフォトリソグラフィ加工の可能な有機樹脂を用いることにより、小型且つ低コストで周波数フィルター素子を製

造できる技術が記載されている。しかしながら、ポリイミドでは高温硬化条件を要するためにデバイス損傷の原因となり、エポキシ樹脂では低温硬化は可能であるが、硬化物の残留応力が高いために、基板の反りや膜の亀裂、湿熱処理後のP t 膜上及びL T 基板上での密着劣化を生じ易い等の不都合があった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：米国特許4 8 8 2 2 4 5 号

特許文献2：特開2 0 0 2－3 0 2 5 3 6 号公報

特許文献3：特開2 0 0 8－2 6 6 6 7 号公報

特許文献4：特開2 0 1 0－2 7 6 6 9 4 号公報

特許文献5：国際公開2 0 0 9／1 0 4 4 3 8 号

非特許文献

[0007] 非特許文献1：N. L a B i a n c a a n d J. D. G e l o r m e、厚膜用途向けの高アスペクト比レジスト (H i g h A s p e c t R a t i o R e s i s t f o r T h i c k F i l m A p p l i c a t i o n s)」、P r o c. S P I E, v o l. 2 4 3 8, 8 4 6 頁 (1 9 9 5)

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M E M S・マイクロマシンアプリケーション分野において、光カチオン重合により硬化するエポキシ樹脂組成物であって、硬化物の残留応力が極めて低く、湿熱試験後のP t、L T 及びT a等の金属基板との密着性に優れた樹脂組成物、及び／又はその積層体、並びにそ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、特定構造のエポキシ樹脂、特定構

造のフェノール性水酸基を有する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を用いることにより上記の課題を解決できることを見出した。

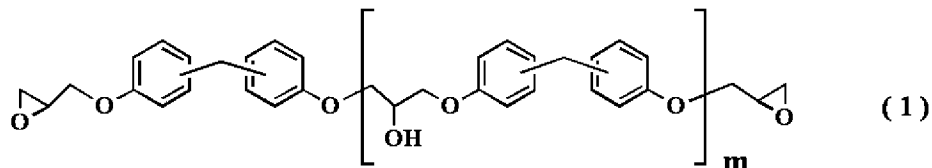
[0010] 即ち、本発明の諸態様は、以下のとおりである。

[1] . (A) エポキシ樹脂、(B) フェノール性水酸基を有する化合物及び(C) 光カチオン重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物であって、

(A) エポキシ樹脂の加重平均エポキシ当量が300 g / eq. 以上であり、

該(A) エポキシ樹脂の20質量%以上が、下記式(1)

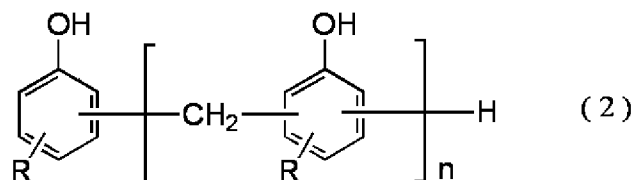
[0011] [化1]



[0012] (式(1)中、mは平均値であり、3～35の範囲にある実数を表す。)で表され、かつエポキシ当量が500～4500 g / eq. のエポキシ樹脂であり、

該(B) フェノール性水酸基を有する化合物が、下記式(2)、(4)、(5)及び(6)

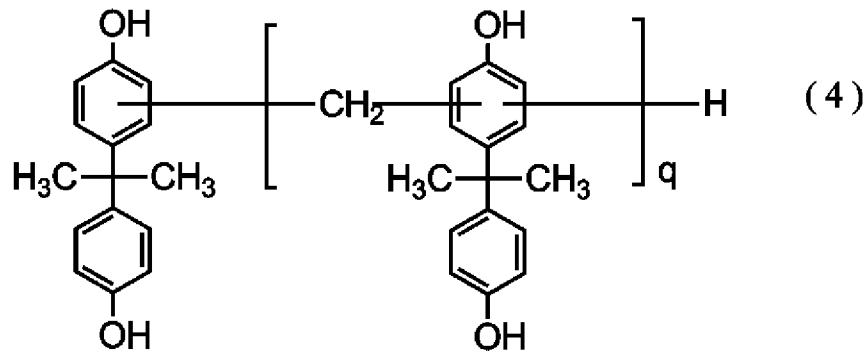
[0013] [化2]



[0014] (式(2)中、n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。)

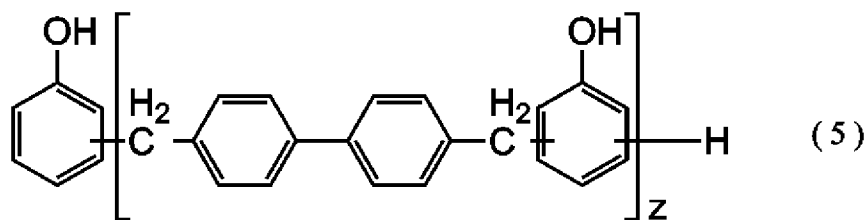
[0015]

[化3]



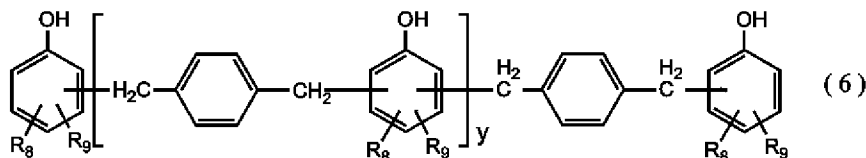
[0016] (式(4)中、qは平均値であり、1～10の範囲にある実数を表す。)

[0017] [化4]



[0018] (式(5)中、zは平均値であり、1～10の範囲にある実数を表す。)

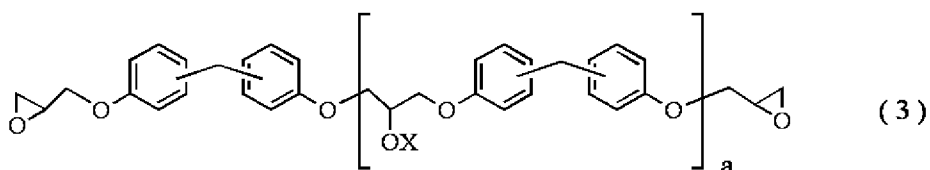
[0019] [化5]



[0020] (式(6)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のフェノール化合物を含有する、上記感光性樹脂組成物。

[2]. (A) エポキシ樹脂が、下記式(3)

[0021] [化6]



[0022] (式(3)中、aは平均値であり、2～30の範囲にある実数を表す。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を含有する上記〔1〕項に記載の感光性樹脂組成物。

〔3〕. (A) エポキシ樹脂1当量に対して(B) フェノール性水酸基を有する化合物を0.1～0.9当量含有する上記〔1〕又は〔2〕項に記載の感光性樹脂組成物。

〔4〕. (C) 光カチオン重合開始剤がオニウム錯塩系の光カチオン重合開始剤である上記〔1〕～〔3〕項のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

〔5〕. (D) エポキシ基含有シラン化合物を含有する上記〔1〕～〔4〕項のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

〔6〕. (E) 溶剤を含有する上記〔1〕～〔5〕項のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

〔7〕. 上記〔1〕～〔6〕項のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物。

〔8〕. 上記〔1〕～〔6〕項のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を基材で挟み込んで得られるレジスト積層体。

〔9〕. 上記〔8〕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

[0023] 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る。その硬化物は、高解像性、高感度、湿熱試験後のP t、L T及びT a等の金属基板への密着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デバイス、半導体デバイス、周波数フィルターデバイスのパッケージ部品、マイクロリアクター形成部品、インクジェットプリントヘッド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

[0024] 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は、加重平均エポキシ当量が 300 g/eq. 以上の (A) エポキシ樹脂を含有する。ここで言う加重平均エポキシ当量とは、(A) エポキシ樹脂に含有される全てのエポキシ樹脂成分の平均エポキシ当量を意味し、例えばエポキシ当量が 100 g/eq. のエポキシ樹脂を 2 モルとエポキシ当量が 400 g/eq. のエポキシ樹脂を 1 モル含有する場合の加重平均エポキシ当量は、 $(100 \times 2 \text{ モル} + 400 \times 1 \text{ モル}) / (2 \text{ モル} + 1 \text{ モル}) = 200 \text{ g/eq.}$ となる。尚、本発明におけるエポキシ当量は、JIS K-7236 に準じて得られた測定値を意味する。加重平均エポキシ当量は、より好ましくは 400 g/eq. 以上である。

[0025] 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) で表される一般にビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (化合物) と呼ばれる 2 官能のエポキシ樹脂を含有する。

式 (1) 中、 m は平均値であり、3～35 の範囲にある実数を表す。ここで言う「平均値」とは、平均繰返し数を意味する。例えば、式 (1) における m が 2 の構造の化合物を 1 モル、 m が 3 の構造の化合物を 2 モル、 m が 4 の構造の化合物を 3 モル及び m が 5 の構造の化合物を 1 モル含むエポキシ樹脂の平均値 m は、 $(2 \times 1 \text{ モル} + 3 \times 2 \text{ モル} + 4 \times 3 \text{ モル} + 5 \times 1 \text{ モル}) / (1 \text{ モル} + 2 \text{ モル} + 3 \text{ モル} + 1 \text{ モル}) \div 3.57$ となる。同様に、 m が 0 の構造の化合物を 2 モル、 m が 5 の構造の化合物を 3 モル、 m が 6 の構造の化合物を 3 モル、 m が 7 の構造の化合物を 3 モル及び m が 32 の構造の化合物を 1 モル含むエポキシ樹脂の平均値 m は、 $(0 \times 2 \text{ モル} + 5 \times 3 \text{ モル} + 6 \times 3 \text{ モル} + 7 \times 3 \text{ モル} + 32 \times 1 \text{ モル}) / (2 \text{ モル} + 3 \text{ モル} + 3 \text{ モル} + 3 \text{ モル} + 1 \text{ モル}) \div 7.17$ となる。即ち、本発明の感光性組成物が含有する式 (1) で表されるエポキシ樹脂は、平均値 m が 3～35 の範囲でありさえすれば、式 (1) における m が 0 以上 3 未満に相当する化合物や m が 35 を超えるものに相当するエポキシ樹脂 (エポキシ化合物) を併用していてもよい。

。

[0026] 式(1)で表されるエポキシ樹脂のエポキシ当量は、通常500～4500 g/eq.である。感光性樹脂組成物の感度や現像性、並びに硬化物の強度や耐久性の点で700～3000 g/eq.であることがより好ましい。このような好ましいエポキシ当量を有する式(1)で表されるエポキシ樹脂の平均値mは4～22である。

[0027] 平均値mが3～35のビスフェノールF型エポキシ樹脂の市販品としては、三菱化学社製のjER4004P(式(1)におけるmが5.3～6.4程度、エポキシ当量840～975 g/eq.)、jER4005P(式(1)におけるmが6.2～8.2程度、エポキシ当量950～1200 g/eq.)及びjER4007P(式(1)におけるmが14.4～18.3程度、エポキシ当量2000～2500 g/eq.)、三菱化学社製のjER4010P(式(1)におけるmが28.5～34.7程度、エポキシ当量3800～4600 g/eq.)等が挙げられる。

[0028] 本発明の感光性樹脂組成物には、(A)エポキシ樹脂の加重平均エポキシ当量が300 g/eq.以上となる範囲内であれば、式(1)で表されるエポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂(化合物)や反応性エポキシモノマー等の一種又は複数種を併用してもよい。

併用し得る平均値mが3未満のビスフェノールF型エポキシ樹脂の市販品としては、新日鉄住金化学社製のYDF-8170C(式(1)におけるmが0～0.1程度、エポキシ当量155～165 g/eq.)、三菱化学社製のjER806(式(1)におけるmが0～0.1程度、エポキシ当量160～170 g/eq.)及びjER807(式(1)におけるmが0～0.2程度、エポキシ当量160～175 g/eq.)、DIC社製のEPICLON EXA830CRP(式(1)におけるmが0～0.1程度、エポキシ当量155～163 g/eq.)及びEPICLON EXA835LV(式(1)におけるmが0～0.1程度、エポキシ当量160～170)等が挙げられる。

[0029] 本発明の感光性樹脂組成物には、上記式（３）で表される１分子中にエポキシ基を３つ以上有するビスフェノールＦ型のエポキシ樹脂を併用することが好ましい。

式（３）中、 a は平均値であり、２～３０の範囲にある実数を表す。ここで言う「平均値」とは、平均繰返し数を意味する。

式（３）で表されるエポキシ樹脂は、ビスフェノールＦとエピクロロヒドリンとの重縮合物が有するアルコール性水酸基を、更にエピクロロヒドリンを用いてグリシジル化することにより得ることができる。更にグリシジル化するアルコール性水酸基の割合は特に限定されないが、諸物性のバランスを考慮した場合、ビスフェノールＦとエピクロロヒドリンとの重縮合物が有するアルコール性水酸基の５０～８０％程度をグリシジル化したエポキシ樹脂であることが好ましい。

式（３）で表されるエポキシ樹脂の市販品の具体例としては、NER-7604及びNER-7403（いずれも商品名、日本化薬社製）等が挙げられる。式（３）で表されるエポキシ樹脂のエポキシ当量は $250 \sim 400 \text{ g/eq.}$ であることが好ましく、また軟化点は $60 \sim 85^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

[0030] 他の併用し得るエポキシ樹脂（化合物）としては、エピコート１５７（商品名、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂、三菱化学社製、エポキシ当量 $180 \sim 250 \text{ g/eq.}$ 、軟化点 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ ）、EPON SU-8（商品名、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂、モメンティブ社製、エポキシ当量 $195 \sim 230 \text{ g/eq.}$ ）、NC-3000（商品名、ビスフェニルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、日本化薬社製、エポキシ当量 $270 \sim 300 \text{ g/eq.}$ ）、NER-1302（商品名、アルコール性水酸基の一部がエポキシ化されたビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、日本化薬社製、エポキシ当量 $200 \sim 500 \text{ g/eq.}$ ）、EOCN-1020（商品名、日本化薬社製、エポキシ当量 $190 \sim 210 \text{ g/eq.}$ ）、NC-6300H（商品名、日本化薬社製、エポキシ当量 $230 \sim 235 \text{ g}$

／eq.）等が挙げられる。本発明による一態様では、エポキシ樹脂は、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂を含まない。

[0031] 併用し得る反応性エポキシモノマーの具体例としては、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ジメチロールプロパンジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル（ADEKA社製、ED506）、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル（ADEKA社製、ED505）、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル（低塩素タイプ、ナガセケムテックス社製、EX321L）、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル等が挙げられる。

式（１）で表されるエポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂を併用する場合、（A）エポキシ樹脂全体に占める式（１）で表されるエポキシ樹脂の割合は、通常20質量％以上、好ましくは35質量％以上である。

[0032] 本発明の感光性樹脂組成物が含有する（B）フェノール性水酸基を有する化合物は、上記式（２）、（４）、（５）及び（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のフェノール化合物を含有する。なお、式（２）、（４）、（５）及び（６）中におけるn、q、z及びyが意味する「平均値」とは、平均繰り返し数を意味する。

式（２）で表されるフェノール化合物としては、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が挙げられ、感光性樹脂組成物が塗布性に優れることからフェノールノボラックが好ましく用いられる。式（２）で表されるフェノール化合物としては、軟化温度が50℃以上150℃以下であるものが好ましく、50℃以上100℃以下であるものがより好ましく、70℃以上100℃以下であるものがさらに好ましい。軟化温度が50℃以上150℃以下であるフェノールノボラックの具体例としては、PN-152（商品名、明和化成社製、軟化点50℃、水酸基当量105g／eq.）、H-1（商品名、明和化成社製、軟化点80℃、水酸基当量104g／eq.）、TD-2131（商品名、DIC社製、軟化点80℃、水酸基当量105g／

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。又、フェノールノボラックの水酸基当量は、(A) エポキシ樹脂との相溶性や硬化物の低透湿性の点から80~200 g/e q. の範囲であることが好ましく、80~130 g/e q. の範囲であることがより好ましく、100~120 g/e q. の範囲であることがさらに好ましい。

(B) フェノール性水酸基を有する化合物には、式(2)で表されるフェノール化合物を複数併用してもよい。

[0033] 式(4)で表されるフェノール化合物としては、ビスフェノールA型ノボラックが挙げられる。その具体例としては、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。

(B) フェノール性水酸基を有する化合物には、式(4)で表されるフェノール化合物を複数併用してもよい。

[0034] 式(5)で表される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が挙げられる。その具体例としては、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。

(B) フェノール性水酸基を有する化合物には、式(5)で表されるフェノール化合物を複数併用してもよい。

式(6)で表される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、その具体例としては、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。

(B) フェノール性水酸基を有する化合物には、式(6)で表されるフェノール化合物を複数併用してもよい。

本発明の好ましい一態様では、(B) フェノール性水酸基を有する化合物は、式(2)、(5)及び(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のフェノール性化合物を含有する。

[0035] 本発明の感光性樹脂組成物における(B) フェノール性水酸基を有する化合物の含有量は、(A) エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して、(B) フェノール性水酸基を有する化合物の水酸基当量が、通常0.1～0.9当量、好ましくは0.2～0.5当量である。(B) フェノール性水酸基を有する化合物の含有量が、0.9当量以下であることによって、感光画像パターンの良好な現像性が得られ、また0.1当量以上であることによって、硬化物の基材との密着性や耐湿性が保持されうる。

なお、式(2)、(4)、(5)及び(6)で表されるフェノール性水酸基を有する化合物からなる群より選択される複数を併用する場合のそれぞれのフェノール性水酸基を有する化合物の使用割合は、(A) エポキシ樹脂の質量に対する(B) フェノール性水酸基を有するフェノール化合物の配合割合の合計が上記の範囲内であれば特に限定されない。

[0036] 本発明の感光性樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲であれば、式(2)、(4)、(5)又は(6)で表されるフェノール化合物以外のフェノール性水酸基を有する化合物を併用してもよい。

併用し得るフェノール性水酸基を有する化合物としては、併用し得るエポキシ樹脂の項に、エポキシ樹脂の原料として記載したフェノール化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0037] 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(A) エポキシ樹脂の重合開始剤となりうる化合物である。(C) 光カチオン重合開始剤としては、オニウム錯塩が挙げられる。オニウム錯塩として、典型的には、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P I 2074）、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）メチド（BASF社製、商品名CGI BB I-C1）等が挙げられる。

[0038] 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CP I-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CP I-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CP I-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）メチド（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、商品名イルガキュアPAG290）等が挙げられる。ヘキサフルオロアンチモネート塩型は、安価であるが、分解でフッ化水素を発生しやすいため、金属に直接接触しない用途に適する。メチド塩型やボレート塩型は、フッ化水素の発生がないため、金属に接触するものを含めてあらゆる用途に好適に用いられる。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。

[0039] 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含有量は、本発明の感光性樹脂組成物の固形分（溶剤を除く全成分の合計を意味し、以下、同じ意味で用いる）に対して、通常0.3～15質量%、好ましくは0.5～10質量%である。

[0040] 本発明の感光性樹脂組成物は、更に（D）エポキシ基含有シラン化合物を含有してもよい。（D）エポキシ基含有シラン化合物を用いることにより、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、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が向上する。（D）エポキシ基含有シラン化合物の具体例としては、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のエポキシ基含有アルコキシシラン化合物が挙げられる。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。

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含有量は、感光性樹脂組成物の固形分に対して通常15質量%以下、好ましくは1～10質量%である。

[0041] 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、塗膜性を向上させるために（E）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。（E）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-3-メトキシプロ

ピオネート、カルピトールアセテート、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。これら溶剤は、単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。

本発明の感光性樹脂組成物における（E）溶剤の含有量は、溶剤を含む感光性樹脂組成物中において、通常95質量%以下であり、好ましくは10～90質量%である。

[0042] 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、例えば弗素原子、塩素原子、臭素原子、沃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。

[0043] 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、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等が挙げられる。この中でも、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。

9,10-ジア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。

[0044] 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。増感剤成分は、少量で効果を発揮することから、本発明の感光性樹脂組成物における増感剤の含有量は、(C) 光カチオン重合開始剤の含有量に対して通常30質量%以下、好ましくは20質量%以下である。

[0045] 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必要がある場合には、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、トリスステアラトアルミニウム、トリスブチラトアルミニウム、トリスプロピオナトアルミニウム、トリスアセチルアセトナトアルミニウム、トリストリフルオロアセチルアセナトアルミニウム、トリスエチルアセトアセタトアルミニウム、ジアセチルアセトナトジピバロイルメタナ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。イオンキャッチ

ャーの含有量は、本発明の感光性樹脂組成物の固形分に対して、通常10質量%以下である。

[0046] 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できる。熱可塑性樹脂としては、例えばポリエテルスルホン、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。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。これらの添加剤等を使用する場合、その含有量は溶剤を除く本発明の感光性樹脂組成物の固形分に対してそれぞれ10質量%以下が一応の目安であるが、使用目的及び塗工品質に応じ、適宜増減し得る。

[0047] 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、クレー、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や、ポリメチルメタクリレート、ゴム、フルオロポリマー、ポリウレタン粉末等の任意の有機充填剤を使用することができる。これら無機及び／又は有機充填剤の含有量は、本発明の感光性樹脂組成物の固形分に対して60質量%以下が一応の目安であるが、使用目的及び硬化膜の要求機能に応じ、適宜増減し得る。

[0048] 本発明の感光性樹脂組成物は、(A)エポキシ樹脂、(B)フェノール性水酸基を有する化合物及び(C)光カチオン重合開始剤の必須成分と、必要により(D)エポキシ基含有シランカップリング剤、(E)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の任意成分を、通常の方法で混合、攪拌することによ

り調製される。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。

[0049] 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る。溶剤で所望の粘度に希釈した本発明の感光性樹脂組成物を基板上へ滴下し、この基板を一定の回転速度まで加速した後、回転速度を一定に保持する工程からなるスピコート法において、回転速度を制御することにより所望の膜厚で塗布することができる。別法として、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により、感光性樹脂組成物を基板に塗布することもできる。塗工後、乾燥ベークを行い、溶媒を蒸発させる。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する。典型的な条件としては、表面平滑なホットプレートの表面に基板を接触させるか又は接触に近い状態として、塗膜の厚みや溶剤の揮発性、並びに基板の熱伝導性や基板厚みに応じて、65℃で1～15分間、続いて90～125℃で5～120分間加熱を行う。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層に、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、300～500nmの輝線による露光、若しくは、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照射、若しくは、直接又はパターンニングした露光を介した電子ビーム放射線を照射することにより、感光画像の形成をすることができる。マスク露光の際には密着、近接、又は投影プリントを使用することができる。露光に続いて、感光性樹脂組成物層上の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、露光後ベークを行う。典型的な条件は、ホットプレート上において塗膜の厚み並びに基板の熱伝導性や基板厚みに応じて、65℃で1～5分間、次いで、95℃で1～60分間である。

[0050] 次いで、未露光部を溶解除去するために、塗膜の厚み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。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。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ので除去する必要がある。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。

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て、吹付けにより現像液溶媒を塗布してもよい。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。

[0051] 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、これらに限定されない。未露光部の溶解性が良好で、且つ比較的安価なプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いることが好ましい。

濯ぎ液としては、上記の現像液溶媒、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-ブチル等が挙げられる。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。最後に、基板の耐熱性に応じて、130～200℃で加熱処理を施し、膜を熱硬化させることにより、諸特性を満足する永久保護膜が得られる。

[0052] 本発明の感光性樹脂組成物のために使用し得る基板材料としては、シリコン、二酸化ケイ素、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等が挙げられる。本発明の感光性樹脂組成物は

、Pt、LT、Au及びTa等の基板との密着性に優れることから、これらの金属基板、若しくはこれらの金属層を表面に有する基板に用いることが好ましい。

[0053] 本発明の感光性樹脂組成物は、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付した後、45～100℃に設定した乾燥炉で溶剤を除去することにより、また、必要に応じてカバーフィルム（基材）等をラミネートすることにより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みは、2～100 μ mに調整される。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る。これらフィルムは必要に応じて、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、加熱処理を行えばよい。

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として使用すれば、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り、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。

[0054] MEMSデバイス、半導体デバイス、周波数フィルターデバイスのパッケージ部品、マイクロリアクター形成部品、インクジェットプリントヘッド部品として用いる場合は、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する。該第一層を露光、露光後ベークする。さらに本発明の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、露光後ベークする。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。

[0055] 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。本発明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や、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や、マイクロリアクター形成部品及びそれらを天板で密閉する為の樹脂封止等をいう。「ウェハレベルパッケージ」とはウェハの状態で保護膜、端子、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インクジェットノズル用のオリフィスプレートをウェハ内で一括して三次元加工する工法のことを表す。

[0056] 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、低反り、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デバイス、半導体デバイス、周波数フィルターデバイスのパッケージ部品、マイクロリアクター形成部品、インクジェットプリントヘッド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を得られ、これらの分野において大いに有用である。

実施例

[0057] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、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。

[0058] 実施例 1 ～ 10 及び比較例 1 ～ 4

(感光性樹脂組成物溶液 (液状レジスト) の調製)

表 1 に記載の配合量 (単位は質量部、溶媒を除く固形分の質量のみ記載した) に従って、(A) エポキシ樹脂、(B) フェノール性水酸基を有する化合物、(C) 光カチオン重合開始剤及び (D) エポキシ基含有シラン化合物を、シクロペンタノンで濃度が 65 質量%となるように希釈し、攪拌機付きフラスコで 80℃、3 時間攪拌混合溶解し、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。

[0059] (感光性樹脂組成物の感度、解像度評価)

実施例 1 ～ 10 及び比較例 1 ～ 4 で得られた各液状レジストを、シリコンウエハ上にスピncer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、塗工後乾燥膜厚 20 μm の感光性樹脂組成物層を得た。その後、エッジビードを除去乾燥後、i 線露光装置 (マスクアライナー: ウシオ電機社製) を用いて解像性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 700 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、2-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。マスク転写精度が最良となる露光量を最適露光量とし、そのときの解像寸法値を解像度として感度・解像度評価を行った。結果を下記表 1 に示した。

[0060] (感光性樹脂組成物の硬化物の内部応力値評価)

触針式表面形状測定器を用いて 3 点支持されたシリコンウエハ (結晶方位 100、直径 100 mm、厚み 0.5 mm) の膜形成前と膜形成後の基板の反り量を測定し、前後の反り量の変化を応力に換算した値である。一般に、膜の応力は、膜を形成される基材の形状・材質によって影響されるものでは

ないので、シリコンウエハ上に膜を形成し、形成前後の基板反り量を測定して得られたものが、内部応力を示す。樹脂膜が硬化収縮する場合は圧縮応力となり、その応力の大きさにつれて、硬化膜のストレスが基板の反りを増大させ、膜自体もクレイジングやクラックなどの亀裂を生じる。内部応力が小さいほど、基板の反りも低減し、膜自体の亀裂も解消する。

[0061] 実施例 1～10 及び比較例 1～4 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分間のプレバークを行い、塗工後乾燥膜厚 20 μm の感光性樹脂組成物層を得た。その後、基板周縁部のエッジビード部分のみを隠せるフォトマスクを介し、ウエハ上の膜面を、上記の評価で得られた各組成に対する最適露光量で全面照射した。続いて、ホットプレート上で95℃5分間のPEBを行い、SU-8 Developerに23℃で3分間浸漬現像し、2-プロパノールでリンス洗浄、乾燥を経て、ホットプレート上で120℃30分間のプレハードバークの後、200℃のコンベクションオーブンで60分間ハードバークを行い十分に放冷した。成膜前の各々のシリコンウエハの反り量と、各組成レジスト成膜後の反り量を、表面形状測定装置によって、同一箇所複数方向を測定し、内部応力値を求めた。10MPa未満を「○」、25MPa超を「×」表記として、結果を表1に示した。

[0062] (湿熱密着性評価)

Pt金属を200nm蒸着したシリコンウエハ、LT基板、Taを100nm蒸着したシリコンウエハを準備し、実施例1～10及び比較例1～4で得られた各液状レジストをこれら各基板上に上述のように塗工した。密着強度評価用テストパターンの配されたフォトマスクを介し、上記の感度評価試験で得られた各組成の最適露光量を照射した。PEB以降ハードバークの工程は上記の応力評価試験の工程と同じとし、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、純水の満たされたPTFE製密閉容器中（相対湿度100%）で、85℃、24時間、個別に浸漬させて湿熱試験に処した。試験前後の樹脂パターンの接着力を、シエア強度

試験機にて測定し、接着力劣化無き場合を「○」、劣化の有った場合を「×」表記として、結果を表 1 に示した。

[0063]

[表1]

表1 感光性樹脂組成物の評価組成と評価結果

	実施例										比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4
(A) エポキシ樹脂	(A-1)	60.0	60.0	60.0	75.0	48.0	60.0	17.0	50.0	65.0				10.0
	(A-2)								5.0					
	(A-3)	10.0	10.0	10.0	12.5	8.0	10.0	3.0	10.0					
	(A-5)	20.0	20.0	20.0		19.0	20.0	20.0	8.0	20.0				
	(A-6)							45.0	7.0	5.0	20.0	50.0		
	(A-7)										80.0			30.0
	(A-8)												30.0	50.0
	(A-9)												70.0	
	(A-10)											50.0		
	(B-1)	10.0	10.0	10.0	12.5	25.0		15.0	20.0		20.0			
(B) フェノール性水酸基を有する化合物	(B-2)					10.0								10.0
	(B-3)						10.0							
	(B-4)									5.0				
	(C-1)	1.0			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0					
(C) 光カチオン重合開始剤	(C-2)		1.0							1.0		1.0		
	(C-3)			4.0							4.0		4.0	4.0
	(D)	5.0	2.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	2.5	2.0	2.0	5.0	5.0
	・最適露光量 [mJ/cm ²]	450	450	450	450	450	450	300	400	400	350	550	200	500
・解像度 [μm]	6	6	6	15	8	8	8	8	8	8	9	7	60	25
・加重平均 WPE [g/eq.]	453	453	453	951	422	453	453	306	582	441	218	288	164	161
・湿熱密着性	※1													
on Pt		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
on LT		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
on Ta		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
・内部応力値 [MPa]	※2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

※1 85℃×100%RH×24時間処理前後で、○:接着力劣化無し、×:接着力劣化有り

※2 硬化物の残留応力 ○:<10、×:25<

[0064] 表1における(A-1)～(D)はそれぞれ以下のものを示す。また、表1に記載の質量部と下記エポキシ当量と各組成成分の配合比から、加重平均エポキシ当量を求め、表1の欄内に記載した。

<(A)成分：エポキシ樹脂>

(A-1) jER4004P (商品名、三菱化学社製、式(1)における平均繰返し数 $m \div 5.6$ のエポキシ樹脂、エポキシ当量 868 g/eq.)

(A-2) jER4005P (商品名、三菱化学社製、式(1)における平均繰返し数 $m \div 7.0$ のエポキシ樹脂、エポキシ当量 1046 g/eq.)

(A-3) jER4007P (商品名、三菱化学社製、式(1)における平均繰返し数 $m \div 16.1$ のエポキシ樹脂、エポキシ当量 2218 g/eq.)

(A-5) YDF-8170C (商品名、新日鉄住金化学社製、エポキシ当量 160 g/eq.)

(A-6) NER7604 (商品名、日本化薬社製、式(3)で表されるエポキシ樹脂、エポキシ当量 345 g/eq.)

(A-7) EPON SU-8 (商品名、モメンティブ社製、エポキシ当量 200 g/eq.)

(A-8) セロキサイド2021P (商品名、ダイセル社製、エポキシ当量 126 g/eq.)

(A-9) EP828 (商品名、三菱化学社製、エポキシ当量 189 g/eq.)

(A-10) XD-1000 (商品名、日本化薬社製、エポキシ当量 248 g/eq.)

[0065] <(B)成分：フェノール性水酸基を有する化合物>

(B-1) PN-152 (商品名、明和化成社製、式(2)で表されるフェノール化合物、水酸基当量 105 g/eq.)

(B-2) H-1 (商品名、明和化成社製、式(2)で表されるフェノール

化合物、水酸基当量 104 g / eq.)

(B-3) KAYAHARD GPH-65 (商品名、日本化薬社製、式(5)で表されるフェノール化合物、水酸基当量 200 g / eq.)

(B-4) XL-225-3L (商品名、三井化学社製、式(6)で表されるフェノール化合物、水酸基当量 172 g / eq.)

<(C) 成分：光カチオン重合開始剤>

(C-1) Irgacure PAG290 (商品名、BASF社製)

(C-2) GSID-26-1 (商品名、BASF社製)

(C-3) CPI-210S (商品名、サンアプロ社製)

<(D) 成分：エポキシ基を有するシラン化合物>

(D) 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

[0066] 表1の結果の通り、各実施例から得られた組成物の特性は、最適露光量が小さく高感度で、感光パターンの解像寸法が高解像であり、内部応力も低くパターンにクラックを発生せず、湿熱後の密着性も保持されていることが判った。

[0067] 実施例11 (本発明の感光性樹脂組成物からなるレジスト積層体)

表1の実施例1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50℃、1時間攪拌混合溶解して、25℃における溶液粘度が2 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レジスト用ラッカーを得た。このラッカーを、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。その後、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20 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)を得た。

[0068] (ドライフィルムレジストのパターニング)

前記で得られた感光性樹脂組成物積層体からカバーフィルムを剥離し、ロ

ール温度 70℃、エア圧力 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、20 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℃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、2-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得た。最適露光量 450 mJ/cm² で、残渣及び亀裂がなく、細線密着パターン幅が 6 μm の垂直な側壁を有する硬化物が得られた。Pt、LT、Ta 表面上の湿熱密着性も劣化なく良好であることが確認された。内部応力評価結果は、10 MPa 未満と低応力であることが確認された。

産業上の利用可能性

[0069] 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、耐湿熱性、高密着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デバイス、半導体デバイス、周波数フィルターデバイスのパッケージ部品、マイクロリアクター形成部品、インクジェットプリントヘッド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。

請求の範囲

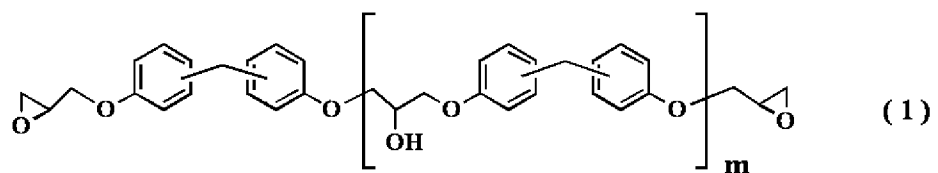
[請求項1]

(A) エポキシ樹脂、(B) フェノール性水酸基を有する化合物及び(C) 光カチオン重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物であって、

(A) エポキシ樹脂の加重平均エポキシ当量が300 g / eq. 以上であり、

該(A) エポキシ樹脂の20質量%以上が、下記式(1)

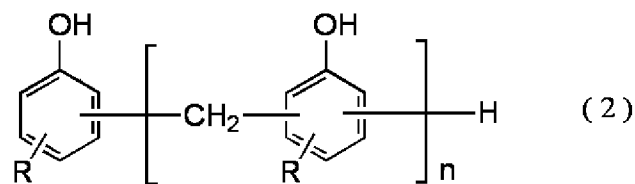
[化1]



(式(1)中、mは平均値であり、3～35の範囲にある実数を表す。)で表され、かつエポキシ当量が500～4500 g / eq. のエポキシ樹脂であり、

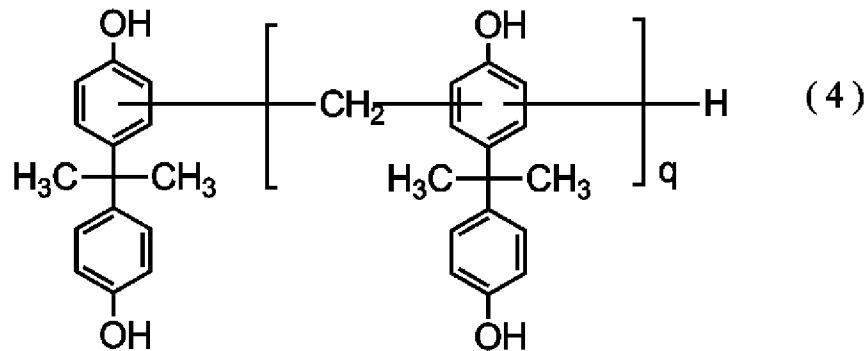
該(B) フェノール性水酸基を有する化合物が、下記式(2)、(4)、(5)及び(6)

[化2]



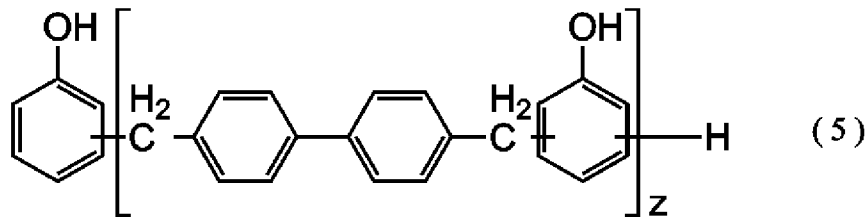
(式(2)中、nは平均値であり、1～10の範囲にある実数を表す。Rはそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。)

[化3]



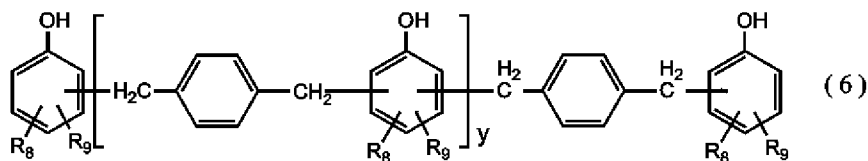
(式(4)中、 q は平均値であり、1～10の範囲にある実数を表す。)

[化4]



(式(5)中、 z は平均値であり、1～10の範囲にある実数を表す。)

[化5]

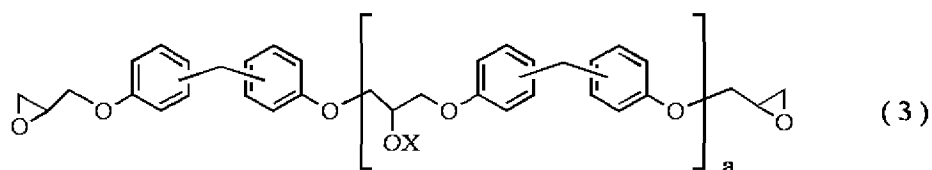


(式(6)中、 y は平均値であり、1～10の範囲にある実数を表す。 R_8 及び R_9 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。)で表されるフェノール化合物からなる群より選ばれ
る一種以上のフェノール化合物を含有する、上記感光性樹脂組成物。

[請求項2]

(A) エポキシ樹脂が、下記式(3)

[化6]



(式(3)中、 a は平均値であり、2～30の範囲にある実数を表す。 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を含有する請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項3] (A) エポキシ樹脂1当量に対して(B)フェノール性水酸基を有する化合物を0.1～0.9当量含有する請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項4] (C) 光カチオン重合開始剤がオニウム錯塩系の光カチオン重合開始剤である請求項1乃至3のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項5] (D) エポキシ基含有シラン化合物を含有する請求項1乃至4のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項6] (E) 溶剤を含有する請求項1乃至5のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項7] 請求項1乃至6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8] 請求項1乃至6のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を基材で挟み込んで得られるレジスト積層体。

[請求項9] 請求項8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。