

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6798481号
(P6798481)

(45) 発行日 令和2年12月9日(2020.12.9)

(24) 登録日 令和2年11月24日(2020.11.24)

(51) Int.Cl.	F 1		
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004	501	
G03F 7/032 (2006.01)	G03F 7/032	501	
G03F 7/075 (2006.01)	G03F 7/075	511	
C08G 59/30 (2006.01)	G03F 7/004	502	
C08G 59/26 (2006.01)	C08G 59/30		

請求項の数 8 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-251705 (P2017-251705)
 (22) 出願日 平成29年12月27日(2017.12.27)
 (65) 公開番号 特開2019-117323 (P2019-117323A)
 (43) 公開日 令和1年7月18日(2019.7.18)
 審査請求日 令和1年12月19日(2019.12.19)

(73) 特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 110002240
 特許業務法人英明国際特許事務所
 (72) 発明者 丸山 仁
 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
 越化学工業株式会社 シリコン電子材料
 技術研究所内
 (72) 発明者 近藤 和紀
 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
 越化学工業株式会社 シリコン電子材料
 技術研究所内

審査官 高橋 純平

最終頁に続く

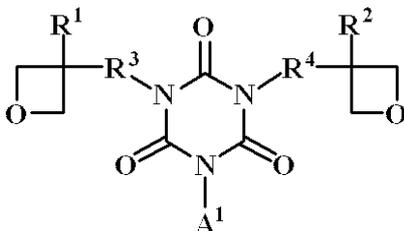
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物、パターン形成方法、及び光半導体素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記式(A1)で表されるオキセタン環含有イソシアヌル酸化合物、
 (B) エポキシ基含有シリコン樹脂、及び
 (C) 光酸発生剤
 を含む感光性樹脂組成物。

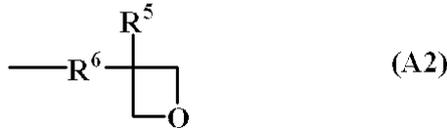
【化1】



(A1)

[式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭素数1～8の1価炭化水素基である。R³及びR⁴は、それぞれ独立に、炭素数1～8の2価炭化水素基であり、その炭素原子間にエステル結合又はエーテル結合が介在していてもよい。A¹は、メチル基、2-プロペニル基又は下記式(A2)で表される基である。

【化 2】

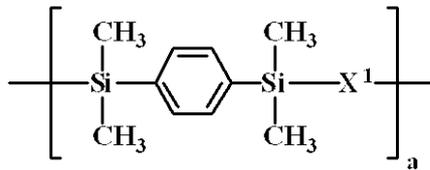


(式中、 R^5 は、炭素数 1 ~ 8 の 1 価炭化水素基である。 R^6 は、炭素数 1 ~ 8 の 2 価炭化水素基であり、その炭素原子間にエステル結合又はエーテル結合が介在していてもよい。)

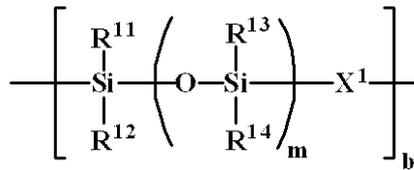
【請求項 2】

(B) エポキシ基含有シリコン樹脂が、下記式 (B1) ~ (B6) で表される繰り返し単位を含むものである請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。 10

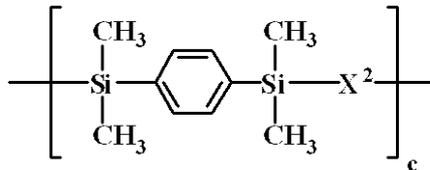
【化 3】



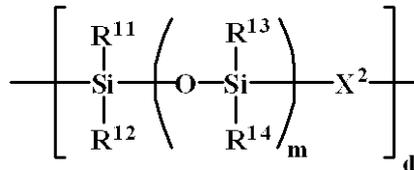
(B1)



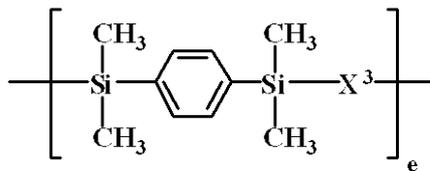
(B2)



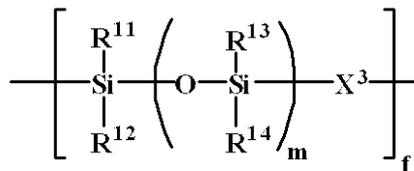
(B3)



(B4)



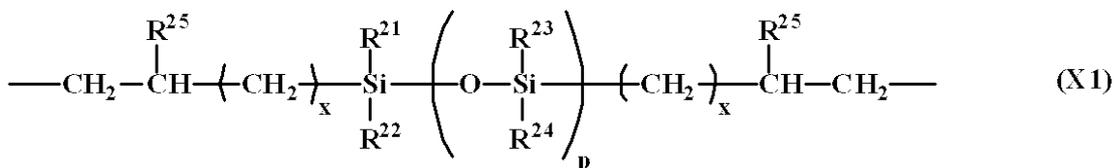
(B5)



(B6)

[式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の 1 価炭化水素基である。 m は、それぞれ独立に、1 ~ 600 の整数である。 m が 2 以上の整数のとき、各 R^{13} は、互いに同一であっても異なっていてもよく、各 R^{14} は、互いに同一であっても異なっていてもよい。 a 、 b 、 c 、 d 、 e 及び f は、0 a 1、0 b 1、0 c 1、0 d 1、0 e 1、0 f 1、0 < $c + d + e + f$ 1、及び $a + b + c + d + e + f = 1$ を満たす正数である。 X^1 は、下記式 (X1) で表される 2 価の基である。 X^2 は、下記式 (X2) で表される 2 価の基である。 X^3 は、下記式 (X3) で表される 2 価の基である。 40

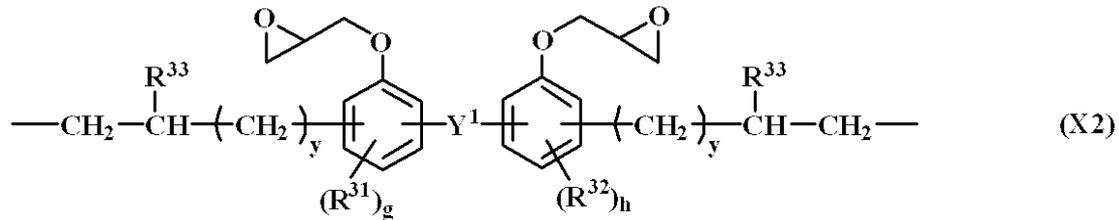
【化 4】



(式中、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 20 の 1 価炭化水素基である。 p は、1 ~ 600 の整数である。 p が 2 以上の整数のとき、各 R^{23} は互いに同一であっても異なっていてもよく、各 R^{24} は互いに同一であっても異なっていてもよい。 R^{25} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 x は、それぞれ 50

独立に、0～7の整数である。)

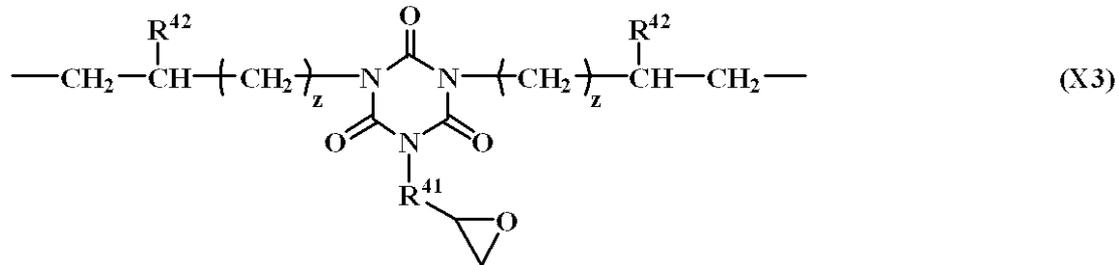
【化5】



(式中、Y¹は、単結合、メチレン基、プロパン-2,2-ジイル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2,2-ジイル基又はフルオレン-9,9-ジイル基である。R³¹及びR³²は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基であり、gが2のとき、各R³¹は互いに同一でも異なっていてもよく、hが2のとき、各R³²は、互いに同一でも異なっていてもよい。R³³は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。yは、それぞれ独立に、0～7の整数である。g及びhは、それぞれ独立に、0、1又は2である。)

10

【化6】



20

(式中、R⁴¹は、炭素数1～8の2価炭化水素基であり、その炭素原子間にエステル結合又はエーテル結合が介在していてもよい。R⁴²は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。zは、それぞれ独立に、0～7の整数である。)]

【請求項3】

0 < e + f 1である請求項2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】

(A)成分の含有量が、(B)成分100質量部に対し、1～1,000質量部であり、(C)成分の含有量が、(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対し、0.05～20質量部である請求項1～3のいずれか1項記載の感光性樹脂組成物。

30

【請求項5】

更に、(D)溶剤を含む請求項1～4のいずれか1項記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】

更に、(E)酸化防止剤を含む請求項1～5のいずれか1項記載の感光性樹脂組成物。

【請求項7】

(i)請求項1～6のいずれか1項記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、前記基板上に感光性皮膜を形成する工程、

40

(ii)前記感光性皮膜を、フォトマスクを介して露光する工程、及び

(iii)前記露光した感光性皮膜を、現像液を用いて現像する工程を含むパターン形成方法。

【請求項8】

請求項7記載のパターン形成方法を含む、パターンが形成された感光性樹脂皮膜を備える光半導体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性樹脂組成物、パターン形成方法、及び光半導体素子の製造方法に関する

50

る。

【背景技術】

【0002】

これまで、発光ダイオード（LED）、CMOSイメージセンサー等に代表される各種光学デバイスには、封止保護材料としてエポキシ樹脂が主に用いられてきた。中でも、高い透明性と耐光性を持つものとして、エポキシ変性シリコン樹脂が数多く用いられてきており、シルフェニレン骨格に脂環式エポキシ基を導入したタイプ（特許文献1）も存在している。しかし、これらは10 μm程度の微細加工が可能な材料ではない。

【0003】

近年では各種光学デバイスも微細加工が必要なものが多い。そのような微細加工を行う場合、エポキシ樹脂系材料に代表される各種レジスト材料が用いられてきたが、耐光性において従来のデバイスなら問題がなくても、近年のLEDを始めとする光学デバイスでは高出力化が進んできており、これらでは耐光性が十分でなく、発ガス、変色等の問題がある。両末端脂環式エポキシ変性シルフェニレンを架橋剤として導入したタイプ（特許文献2）も存在しているが、より高透明性を目標とした場合、耐熱性、耐光性について十分とは言えず、より厳しい条件にも耐え得る組成物が望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2008-032763号公報

【特許文献2】特開2012-001668号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、前記事情に鑑みなされたもので、幅広い波長で微細なパターン形成が可能でありながら、パターン形成後に高透明性、高耐光性かつ高耐熱性の皮膜を与えることができる、感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いたパターン形成方法、及び光半導体素子の製造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】

【0006】

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、オキセタン環含有イソシアヌル酸化合物及びエポキシ基含有シリコン樹脂を含む感光性樹脂組成物が、容易に皮膜を形成でき、該皮膜は、透明性及び耐光性に優れ、更に微細加工にも優れた性能を有し、そのため光半導体素子に用いた際に保護や封止用途において優れることを見出し、本発明をなすに至った。

【0007】

したがって、本発明は、下記感光性樹脂組成物、パターン形成方法、及び光半導体素子の製造方法を提供する。

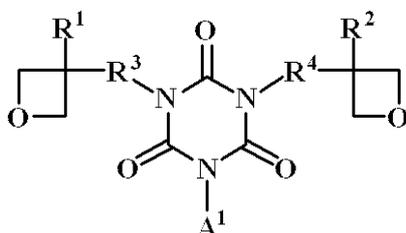
1. (A) 下記式(A1)で表されるオキセタン環含有イソシアヌル酸化合物、

(B) エポキシ基含有シリコン樹脂、及び

(C) 光酸発生剤

を含む感光性樹脂組成物。

【化1】



(A1)

10

20

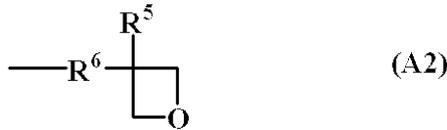
30

40

50

[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～8の1価炭化水素基である。 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、炭素数1～8の2価炭化水素基であり、その炭素原子間にエステル結合又はエーテル結合が介在していてもよい。 A^1 は、メチル基、2-プロペニル基又は下記式(A2)で表される基である。

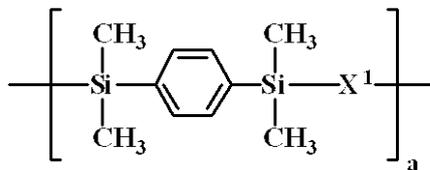
【化2】



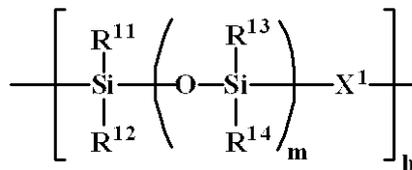
(式中、 R^5 は、炭素数1～8の1価炭化水素基である。 R^6 は、炭素数1～8の2価炭化水素基であり、その炭素原子間にエステル結合又はエーテル結合が介在していてもよい。)]

2. (B) エポキシ基含有シリコーン樹脂が、下記式(B1)～(B6)で表される繰り返し単位を含むものである1の感光性樹脂組成物。

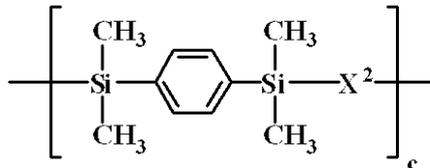
【化3】



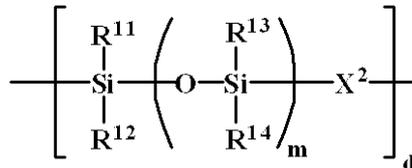
(B1)



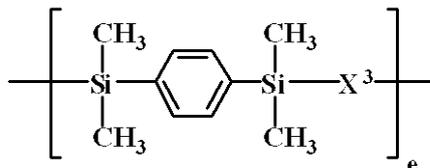
(B2)



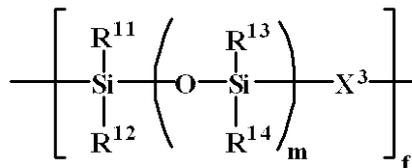
(B3)



(B4)



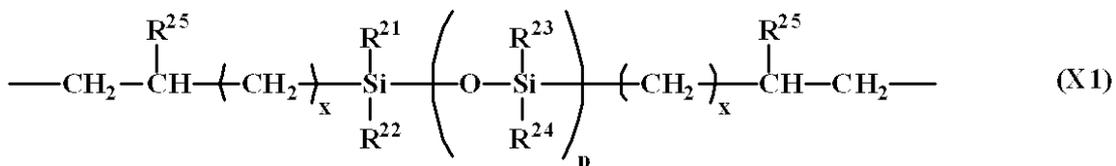
(B5)



(B6)

[式中、 R^{11} ～ R^{14} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基である。 m は、それぞれ独立に、1～600の整数である。 m が2以上の整数のとき、各 R^{13} は、互いに同一であっても異なってもよく、各 R^{14} は、互いに同一であっても異なってもよい。 a 、 b 、 c 、 d 、 e 及び f は、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $0 \leq e \leq 1$ 、 $0 \leq f \leq 1$ 、 $0 < c + d + e + f \leq 1$ 、及び $a + b + c + d + e + f = 1$ を満たす正数である。 X^1 は、下記式(X1)で表される2価の基である。 X^2 は、下記式(X2)で表される2価の基である。 X^3 は、下記式(X3)で表される2価の基である。

【化4】



(式中、 R^{21} ～ R^{24} は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20

10

20

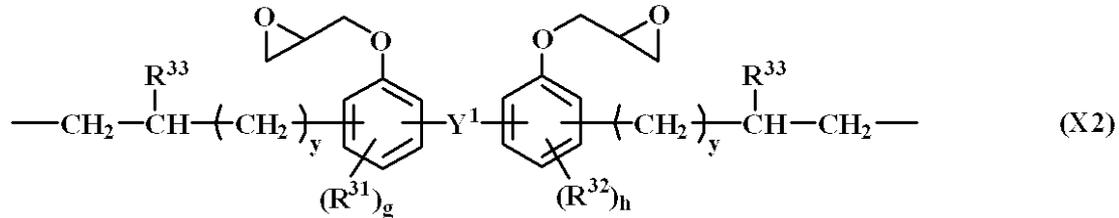
30

40

50

の1価炭化水素基である。pは、1～600の整数である。pが2以上の整数のとき、各 R^{23} は互いに同一であっても異なってもよく、各 R^{24} は互いに同一であっても異なってもよい。 R^{25} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。xは、それぞれ独立に、0～7の整数である。)

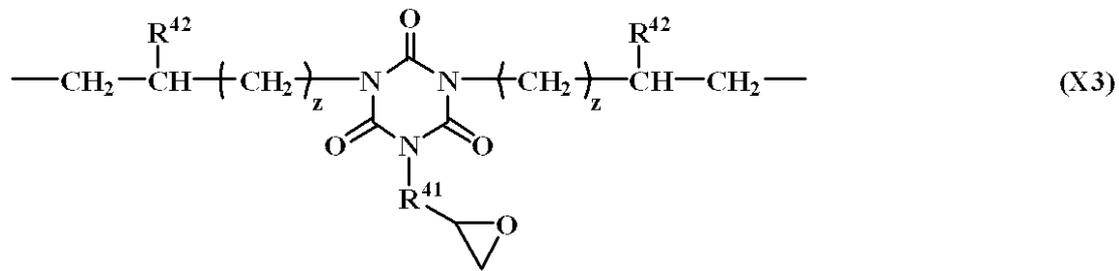
【化5】



10

(式中、 Y^1 は、単結合、メチレン基、プロパン-2,2-ジイル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2,2-ジイル基又はフルオレン-9,9-ジイル基である。 R^{31} 及び R^{32} は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基であり、gが2のとき、各 R^{31} は互いに同一でも異なってもよく、hが2のとき、各 R^{32} は、互いに同一でも異なってもよい。 R^{33} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。yは、それぞれ独立に、0～7の整数である。g及びhは、それぞれ独立に、0、1又は2である。)

【化6】



20

(式中、 R^{41} は、炭素数1～8の2価炭化水素基であり、その炭素原子間にエステル結合又はエーテル結合が介在していてもよい。 R^{42} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。zは、それぞれ独立に、0～7の整数である。)

30

3. $0 < e + f$ である2の感光性樹脂組成物。

4. (A)成分の含有量が、(B)成分100質量部に対し、1～1,000質量部であり、(C)成分の含有量が、(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対し、0.05～20質量部である1～3のいずれかの感光性樹脂組成物。

5. 更に、(D)溶剤を含む1～4のいずれかの感光性樹脂組成物。

6. 更に、(E)酸化防止剤を含む1～5のいずれかの感光性樹脂組成物。

7. (i) 1～6のいずれかの感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、前記基板上に感光性皮膜を形成する工程、

(ii) 前記感光性皮膜を、フォトマスクを介して露光する工程、及び

(iii) 前記露光した感光性皮膜を、現像液を用いて現像する工程を含むパターン形成方法。

40

8. 7のパターン形成方法を含む、パターンが形成された感光性樹脂皮膜を備える光半導体素子の製造方法。

【発明の効果】

【0008】

オキサタン環含有イソシアヌル酸化合物及びエポキシ基含有シリコーン樹脂を含む本発明の感光性樹脂組成物を使用することにより、幅広い波長の光で露光でき、かつ酸素障害を受けず容易に皮膜を形成することができ、かつ微細なパターンを形成することができ、更に、この組成物から得られる皮膜は、透明性、耐光性及び耐熱性に優れ、光半導体素子等の保護、封止用途に好適に用いることができる。

50

【発明を実施するための形態】

【0009】

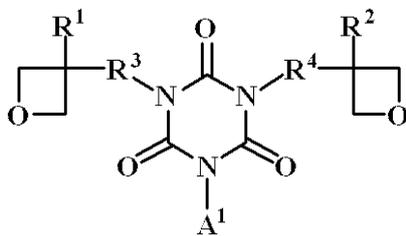
本発明の感光性樹脂組成物は、(A)オキセタン環含有イソシアヌル酸化合物、(B)エポキシ基含有シリコン樹脂、及び(C)光酸発生剤を含むものである。

【0010】

[(A)オキセタン環含有イソシアヌル酸化合物]

(A)成分のオキセタン環含有イソシアヌル酸化合物は、下記式(A1)で表されるものである。

【化7】



(A1)

10

【0011】

式(1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭素数1~8の1価炭化水素基である。R³及びR⁴は、それぞれ独立に、炭素数1~8の2価炭化水素基であり、その炭素原子間にエステル結合又はエーテル結合が介在していてもよい。

20

【0012】

前記1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、炭素数1~8のアルキル基等が挙げられる。

【0013】

前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0014】

これらのうち、R¹及びR²としては、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、tert-ブチル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

30

【0015】

前記2価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、炭素数1~8のアルカンジイル基等が挙げられる。

【0016】

前記アルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,2-ジイル基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,2-ジイル基、ブタン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基等が挙げられる。

【0017】

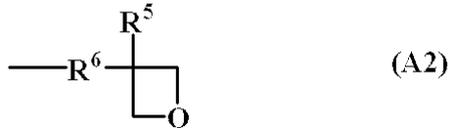
これらのうち、R³及びR⁴としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、又はこれらの基の炭素原子間にエステル結合又はエーテル結合が介在している基が好ましい。

40

【0018】

式(A1)中、A¹は、メチル基、2-プロペニル基又は下記式(A2)で表される基である。

【化 8】



【0019】

式(2)中、R⁵は、炭素数1~8の1価炭化水素基である。R⁶は、炭素数1~8の2価炭化水素基であり、その炭素原子間にエステル結合又はエーテル結合が介在していてもよい。前記1価炭化水素基及び2価炭化水素基としては、前述したものと同様のものが挙げられる。

10

【0020】

本発明の感光性樹脂組成物中、(A)成分の含有量は、(B)成分100質量部に対し、1~1,000質量部が好ましく、1~400質量部がより好ましく、更に5~200質量部が好ましい。(A)成分の含有量が前記範囲であれば、良好な解像性及び耐光性が得られる。(A)成分のオキセタン環含有イソシアヌル酸化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

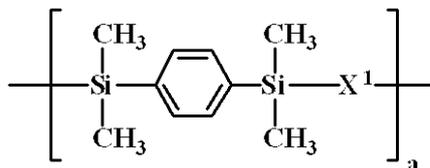
【0021】

[(B)エポキシ基含有シリコーン樹脂]

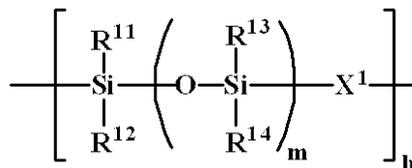
(B)成分のエポキシ基含有シリコーン樹脂としては、下記式(B1)~(B6)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位B1~B6ともいう。)を含むものが好ましい

20

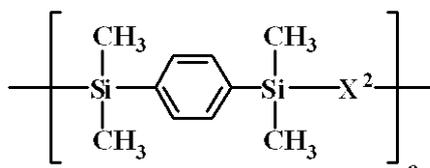
【化 9】



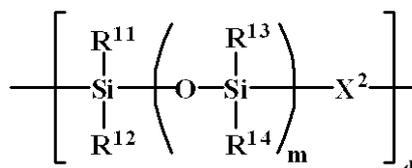
(B1)



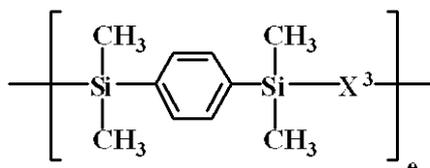
(B2)



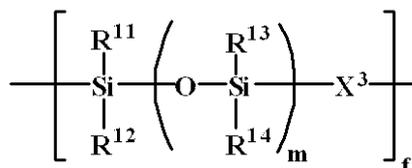
(B3)



(B4)



(B5)



(B6)

【0022】

式(B2)、(B4)及び(B6)中、R¹¹~R¹⁴は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1~20の1価炭化水素基である。mは、それぞれ独立に、1~600の整数である。mが2以上の整数のとき、各R¹³は、互いに同一であっても異なってもよく、各R¹⁴は、互いに同一であっても異なってもよい。繰り返し単位B2、B4及びB6中、シロキサン単位が2以上ある場合、各シロキサン単位は、全て同一であってもよく、2種以上の異なるシロキサン単位を含んでいてもよい。2種以上の異なるシロキサン単位を含む場合(すなわち、mが2以上の整数のとき)、シロキサン単位がラ

30

40

50

ンダムに結合したものでも交互に結合したものでもよく、同種のシロキサン単位のブロックを複数含むものであってもよい。

【0023】

前記1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基等の1価脂肪族炭化水素基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基等の1価芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0024】

前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。前記アルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等が挙げられる。

10

【0025】

また、前記1価脂肪族炭化水素基の炭素原子間に、カルボニル基、エーテル結合、チオエーテル結合等が介在していてもよい。このような基としては、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられる。また、前記1価脂肪族炭化水素基の水素原子の一部又は全部が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子等で置換されていてもよい。

20

【0026】

前記アリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基等が挙げられる。前記アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0027】

また、前記1価芳香族炭化水素基の水素原子の一部又は全部が、更に炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数1~10のアルキルチオ基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数6~20のアリールチオ基等で置換されていてもよい。

30

【0028】

前記炭素数1~10のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、シクロプロピル基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、シクロブチルオキシ基、n-ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、ノルボルニルオキシ基、アダマンチルオキシ基等が挙げられる。

【0029】

前記炭素数1~10のアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、シクロプロピルチオ基、n-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、シクロブチルチオ基、n-ペンチルチオ基、シクロペンチルチオ基、n-ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、n-ヘプチルチオ基、n-オクチルチオ基、n-ノニルチオ基、n-デシルチオ基、ノルボルニルチオ基、アダマンチルチオ基等が挙げられる。

40

【0030】

前記炭素数6~20のアリールオキシ基としては、フェニルオキシ基、2-メチルフェニルオキシ基、3-メチルフェニルオキシ基、4-メチルフェニルオキシ基、2-エチルフェニルオキシ基、3-エチルフェニルオキシ基、4-エチルフェニルオキシ基、4-tert-ブチルフェニルオキシ基、4-ブチルフェニルオキシ基、ジメチルフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、ピフェニルオキシ基、ターフェニルオキシ基等が挙げられ

50

る。

【0031】

前記炭素数6～20のアリールチオ基としては、フェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、3-メチルフェニルチオ基、4-メチルフェニルチオ基、2-エチルフェニルチオ基、3-エチルフェニルチオ基、4-エチルフェニルチオ基、4-tert-ブチルフェニルチオ基、4-ブチルフェニルチオ基、ジメチルフェニルチオ基、ナフチルチオ基、ピフェニルチオ基、ターフェニルチオ基等が挙げられる。

【0032】

置換されたアリール基としては、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-エトキシフェニル基、3-エトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、3-tert-ブトキシフェニル基、4-tert-ブトキシフェニル基、ピフェニルオキシフェニル基、ピフェニルチオフェニル基等が挙げられる。

10

【0033】

前記1価脂肪族炭化水素基の炭素数は、1～10が好ましく、1～8がより好ましい。また、前記1価芳香族炭化水素基の炭素数は、1～14が好ましく、1～10がより好ましい。

【0034】

これらのうち、R¹¹～R¹⁴としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基又はフェニル基が好ましく、メチル基又はフェニル基がより好ましい。

【0035】

式(B2)、(B4)及び(B6)中、mは、それぞれ独立に、1～600の整数であるが、1～300が好ましく、1～100がより好ましい。

20

【0036】

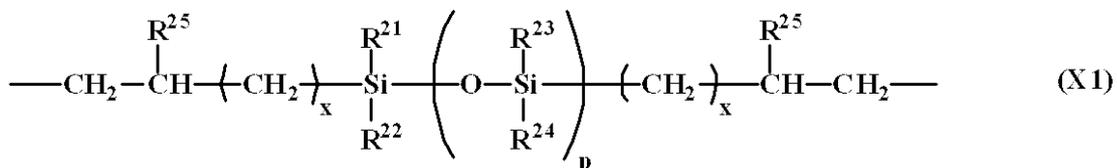
式(B1)～(B6)中、a、b、c、d、e及びfは、0 ≤ a ≤ 1、0 ≤ b ≤ 1、0 ≤ c ≤ 1、0 ≤ d ≤ 1、0 ≤ e ≤ 1、0 ≤ f ≤ 1、0 < c + d + e + f ≤ 1、及び a + b + c + d + e + f = 1を満たす正数である。好ましくは、0.2 ≤ a + c + e ≤ 0.95、0.05 ≤ b + d + f ≤ 0.8、0 ≤ a + b ≤ 0.9、0 ≤ c + d ≤ 0.7、0 < e + f ≤ 1を満たす数であり、更に好ましくは、0.3 ≤ a + c + e ≤ 0.9、0.1 ≤ b + d + f ≤ 0.7、0 ≤ a + b ≤ 0.6、0 ≤ c + d ≤ 0.4、0.4 ≤ e + f ≤ 1を満たす数である。

【0037】

式(B1)及び(B2)中、X¹は、下記式(X1)で表される2価の基である。

30

【化10】



【0038】

式(X1)中、R²¹～R²⁴は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基である。pは、1～600の整数である。pが2以上の整数のとき、各R²³は互いに同一であっても異なっていてもよく、各R²⁴は互いに同一であっても異なっていてもよい。R²⁵は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。xは、それぞれ独立に、0～7の整数である。式(X1)で表される基において、シロキサン単位が2以上ある場合、各シロキサン単位は、全て同一であってもよく、2種以上の異なるシロキサン単位を含んでいてもよい。2種以上の異なるシロキサン単位を含む場合(すなわち、pが2以上の整数のとき)、シロキサン単位がランダムに結合したものであっても交互に結合したものであってもよく、同種のシロキサン単位のブロックを複数含むものであってもよい。

40

【0039】

前記ヘテロ原子を含んでいてもよい1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれ

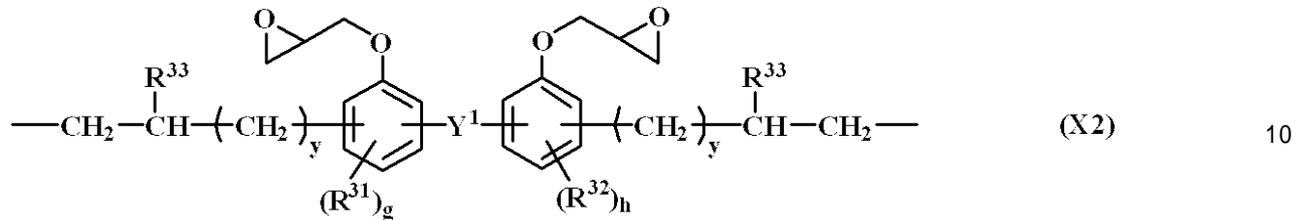
50

でもよく、その具体例としては、 $R^{11} \sim R^{14}$ の説明において前述したものと同様のものが挙げられる。これらのうち、 $R^{21} \sim R^{24}$ としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、フェニル基等が好ましく、メチル基又はフェニル基がより好ましい。

【0040】

式(B3)及び(B4)中、 X^2 は、下記式(X2)で表される2価の基である。

【化11】



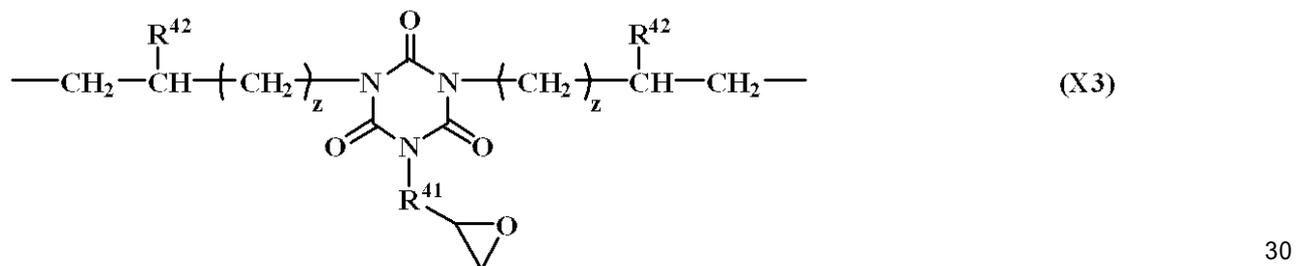
【0041】

式(X2)中、 Y^1 は、単結合、メチレン基、プロパン-2,2-ジイル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2,2-ジイル基又はフルオレン-9,9-ジイル基である。 R^{31} 及び R^{32} は、それぞれ独立に、炭素数1~4のアルキル基又はアルコキシ基であり、 g が2のとき、各 R^{31} は互いに同一でも異なってもよく、 h が2のとき、各 R^{32} は、互いに同一でも異なってもよい。 R^{33} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 y は、それぞれ独立に、0~7の整数である。 g 及び h は、それぞれ独立に、0、1又は2である。

【0042】

式(B5)及び(B6)中、 X^3 は、下記式(X3)で表される2価の基である。

【化12】



【0043】

式(X3)中、 R^{41} は、炭素数1~8の2価炭化水素基であり、その炭素原子間にエステル結合又はエーテル結合が介在していてもよい。 R^{42} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 z は、それぞれ独立に、0~7の整数である。

【0044】

前記2価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、 R^3 及び R^4 の説明において前述したものと同様のものが挙げられる。これらのうち、 R^{41} としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,2-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基等が好ましく、メチレン基又はエチレン基がより好ましい。

【0045】

繰り返し単位B1~B6は、ランダムに結合していても、ブロック重合体として結合していてもよい。また、前記エポキシ基含有シリコーン樹脂において、シリコーン(シロキサン単位)含有率は、30~80質量%であることが好ましい。

【0046】

前記エポキシ基含有シリコーン樹脂の重量平均分子量(Mw)は、3,000~500,000が好ましく、5,000~200,000がより好ましい。なお、本発明においてMwは、テトラヒドロフランを溶出溶剤として用いた、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算測定値である。

【0047】

10

20

30

40

50

(B)成分は、例えば、(B)成分中の各部分に対応するビニル基含有化合物とヒドロシリル基含有有機ケイ素化合物とを必要量混合し、常法に従いヒドロシリル化反応させることにより製造することができる。

【0048】

(B)成分のエポキシ基含有シリコーン樹脂は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0049】

[(C)光酸発生剤]

(C)成分の光酸発生剤としては、光照射によって分解し、酸を発生するものであれば特に限定されないが、波長190~500nmの光を照射することによって酸を発生するものが好ましい。(C)光酸発生剤は、硬化触媒として用いられる。前記光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩、ジアゾメタン誘導体、グリオキシム誘導体、 α -ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミド-イル-スルホネート誘導体、オキシムスルホネート誘導体、イミノスルホネート誘導体、トリアジン誘導体等が挙げられる。

10

【0050】

前記オニウム塩としては、下記式(C1)で表されるスルホニウム塩又は下記式(C2)で表されるヨードニウム塩が挙げられる。

【化13】



20

(C1)

(C2)

【0051】

式(C1)及び(C2)中、 $\text{R}^{101} \sim \text{R}^{105}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6~12のアリール基、又は置換基を有していてもよい炭素数7~12のアラルキル基である。 A^- は、非求核性対向イオンである。

【0052】

30

前記アルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。前記アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基等が挙げられる。前記アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0053】

前記置換基としては、オキシ基、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~12のアルコキシ基、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~12のアルキル基、炭素数6~24のアリール基、炭素数7~25のアラルキル基、炭素数6~24のアリールオキシ基、炭素数6~24のアリールチオ基等が挙げられる。

40

【0054】

$\text{R}^{101} \sim \text{R}^{105}$ としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、2-オキシシクロヘキシル基等の置換基を有していてもよいアルキル基；フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、*o*-、*m*-又は*p*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*m*-又は*p-tert*-ブトキシフェニル基、2-、3-又は4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ターフェニル基、ピフェニルオキシフェニル基、ピフェニルチオフェニル基等の置換基を有していてもよいアリール基；ベンジル基、フェネチル基等の置換基を有していてもよいアラルキル基が好ましい。

50

これらのうち、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基がより好ましい。

【0055】

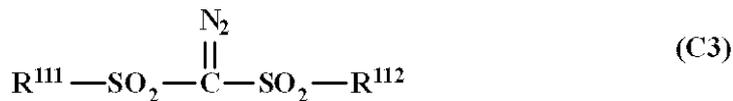
前記非求核性対向イオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン；トリフレートイオン、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネートイオン、ノナフルオロブタンスルホネートイオン等のフルオロアルカンスルホネートイオン；トシレートイオン、ベンゼンスルホネートイオン、4-フルオロベンゼンスルホネートイオン、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネートイオン等のアリールスルホネートイオン；メシレートイオン、ブタンスルホネートイオン等のアルカンスルホネートイオン；トリフルオロメタンスルホンイミドイオン等のフルオロアルカンスルホンイミドイオン；トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチドイオン等のフルオロアルカンスルホニルメチドイオン；テトラキスフェニルボレートイオン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートイオン等のボレートイオン等が挙げられる

10

【0056】

前記ジアゾメタン誘導体としては、下記式(C3)で表される化合物が挙げられる。

【化14】



【0057】

式(C3)中、 R^{111} 及び R^{112} は、それぞれ独立に、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1~12のアルキル基若しくはハロゲン化アルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6~12のアリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基である。

20

【0058】

前記アルキル基としては、 R^{101} ~ R^{105} の説明において例示したものと同様のものが挙げられる。前記ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。

【0059】

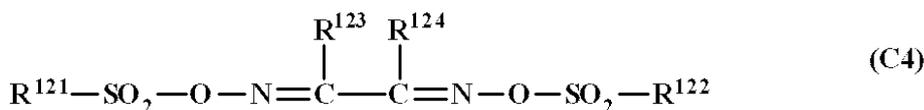
前記置換基を有していてもよいアリール基としては、フェニル基；2-、3-又は4-メトキシフェニル基、2-、3-又は4-エトキシフェニル基、3-又は4-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基；2-、3-又は4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基；フルオロフェニル基、クロロフェニル基、1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル基等のハロゲン化アリール基等が挙げられる。前記アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

30

【0060】

前記グリオキシム誘導体としては、下記式(C4)で表される化合物が挙げられる。

【化15】



40

【0061】

式(C4)中、 R^{121} ~ R^{124} は、それぞれ独立に、炭素数1~12のアルキル基若しくはハロゲン化アルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6~12のアリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基である。また、 R^{123} 及び R^{124} は、互いに結合してこれらが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、環を形成する場合、 R^{123} 及び R^{124} が結合して形成される基は、炭素数1~12の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。

【0062】

50

前記アルキル基、ハロゲン化アルキル基、置換基を有していてもよいアリーール基、及びアラルキル基としては、 R^{111} 及び R^{112} として例示したものと同様のものが挙げられる。前記直鎖状又は分岐状のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0063】

前記オニウム塩として具体的には、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル(4-チオフェノキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、[4-(4-ビフェニリルチオ)フェニル]-4-ビフェニリルフェニルスルホニウムトリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチド、テトラキス(フルオロフェニル)ホウ酸トリフェニルスルホニウム、テトラキス(フルオロフェニル)ホウ酸トリス[4-(4-アセチルフェニル)チオフェニル]スルホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリフェニルスルホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリス[4-(4-アセチルフェニル)チオフェニル]スルホニウム等が挙げられる。

【0064】

前記ジアゾメタン誘導体として具体的には、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ペンチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ペンチルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-ペンチルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

【0065】

前記グリオキシム誘導体として具体的には、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-(p-

10

20

30

40

50

トルエンシルホニル) - 2 - メチル - 3, 4 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - o - (n - ブタンシルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - (n - ブタンシルホニル) - - ジフェニルグリオキシム、ビス - o - (n - ブタンシルホニル) - - ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス - o - (n - ブタンシルホニル) - 2, 3 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - o - (n - ブタンシルホニル) - 2 - メチル - 3, 4 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - o - (メタンシルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - (トリフルオロメタンシルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - (1, 1, 1 - トリフルオロエタンシルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - (tert - ブタンシルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - (パーフルオロオクタンシルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - (シクロヘキサンスルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - (ベンゼンスルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - (p - フルオロベンゼンスルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - (p - tert - プチルベンゼンスルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - (キシレンシルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - o - (カンファースルホニル) - - ジメチルグリオキシム等が挙げられる。

10

【0066】

前記 - ケトスルホン誘導体として具体的には、2 - シクロヘキシルカルボニル - 2 - (p - トルエンシルホニル)プロパン、2 - イソプロピルカルボニル - 2 - (p - トルエンシルホニル)プロパン等が挙げられる。

【0067】

20

前記ジスルホン誘導体として具体的には、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等が挙げられる。

【0068】

前記ニトロベンジルスルホネート誘導体として具体的には、p - トルエンシルホン酸 2, 6 - ジニトロベンジル、p - トルエンシルホン酸 2, 4 - ジニトロベンジル等が挙げられる。

【0069】

前記スルホン酸エステル誘導体として具体的には、1, 2, 3 - トリス(メタンシルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3 - トリス(トリフルオロメタンシルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3 - トリス(p - トルエンシルホニルオキシ)ベンゼン等が挙げられる。

30

【0070】

前記イミド - イル - スルホネート誘導体として具体的には、フタルイミド - イル - トリフレート、フタルイミド - イル - トシレート、5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボキシイミド - イル - トリフレート、5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボキシイミド - イル - トシレート、5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボキシイミド - イル - n - プチルスルホネート、n - トリフルオロメチルシルホニルオキシナフチルイミド等が挙げられる。

【0071】

前記オキシムスルホネート誘導体として具体的には、- (ベンゼンスルホニウムオキシミノ) - 4 - メチルフェニルアセトニトリル等が挙げられる。

【0072】

40

前記イミノスルホネート誘導体として具体的には、(5 - (4 - メチルフェニル)スルホニルオキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン) - (2 - メチルフェニル)アセトニトリル、(5 - (4 - (4 - メチルフェニルシルホニルオキシ)フェニルシルホニルオキシイミノ) - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン) - (2 - メチルフェニル) - アセトニトリル等が挙げられる。

【0073】

また、2 - メチル - 2 - [(4 - メチルフェニル)スルホニル] - 1 - [(4 - メチルチオ)フェニル] - 1 - プロパン等も好適に使用できる。

【0074】

(C) 成分の光酸発生剤としては、特に前記オニウム塩が好ましく、前記スルホニウム

50

塩がより好ましい。

【0075】

(C)成分の含有量は、(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対し、0.05～20質量部が好ましく、0.1～5質量部がより好ましい。(C)成分の含有量が前記範囲であれば、十分な光硬化性を得やすく、また、酸発生剤自身の光吸収により厚膜での硬化性が悪化することを効果的に防止することができる。なお、本発明の特徴である透明性及び耐光性を得るためには、光吸収性を持つ(C)成分の光酸発生剤の配合量は光硬化性を阻害しない範囲で少ないほうがよい。(C)成分の光酸発生剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0076】

[(D)溶剤]

本発明の感光性樹脂組成物は、その塗布性を向上させるために、(D)成分として溶剤を含んでもよい。(D)溶剤としては、前述した(A)～(C)成分、及び後述する(E)成分やその他の各種添加剤を溶解することができるものであれば、特に限定されない。

【0077】

(D)溶剤としては、有機溶剤が好ましく、その具体例としては、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチル-2-n-ペンチルケトン等のケトン類；3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコール-モノ-tert-ブチルエーテルアセテート、tert-ブチロラクトン等のエステル類等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0078】

(D)溶剤としては、特に光酸発生剤の溶解性が優れている、乳酸エチル、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、tert-ブチロラクトン及びこれらの混合溶剤が好ましい。

【0079】

(D)成分の含有量は、感光性樹脂組成物の相溶性及び粘度の観点から、(A)及び(B)成分の合計100質量部に対し、50～2,000質量部が好ましく、50～1,000質量部がより好ましく、50～100質量部が更に好ましい。

【0080】

[(E)酸化防止剤]

本発明の感光性樹脂組成物は、添加剤として酸化防止剤を含んでもよい。酸化防止剤を含むことで、耐熱性を向上させることができる。前記酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物等が挙げられる。

【0081】

前記ヒンダードフェノール系化合物としては、特に限定されないが、以下に挙げるものが好ましい。例えば、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン(商品名:IRGANOX 1330)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(商品名:Sumilizer BHT)、2,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキノン(商品名:Nocrac NS-7)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール(商品名:Nocrac M-17)、2,5-ジ-tert-ペンチルヒドロキノン(商品名:Nocrac DAH)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)(商品名:Nocrac NS-6)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロ

10

20

30

40

50

キシ - ベンジルフォスフォネート - ジエチルエステル (商品名: IRGANOX 1222)、4, 4' - チオビス(3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール) (商品名: Nocrac 300)、2, 2' - メチレンビス(4 - エチル - 6 - tert - ブチルフェノール) (商品名: Nocrac NS-5)、4, 4' - ブチリデンビス(3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール) (商品名: アデカスタブA0-40)、2 - tert - ブチル - 6 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレート (商品名: Sumilizer GM)、2 - [1 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - ベンチルフェニル)エチル] - 4, 6 - ジ - tert - ベンチルフェニルアクリレート (商品名: Sumilizer GS)、2, 2' - メチレンビス[4 - メチル - 6 - (- メチル - シクロヘキシル)フェノール]、4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール) (商品名: シーノックス226M)、4, 6 - ビス(オクチルチオメチル) - o - クレゾール (商品名: IRGANOX 1520L)、2, 2' - エチレンビス(4, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート (商品名: IRGANOX 1076)、1, 1, 3 - トリス - (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - tert - ブチルフェニル)ブタン (商品名: アデカスタブA0-30)、テトラキス[メチレン - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシハイドロシナメート)]メタン (商品名: アデカスタブA0-60)、トリエチレングリコールビス[3 - (3 - tert - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート] (商品名: IRGANOX 245)、2, 4 - ビス - (n - オクチルチオ) - 6 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - ブチルアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン (商品名: IRGANOX 565)、N, N' - ヘキサメチレンビス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシナマミド) (商品名: IRGANOX 1098)、1, 6 - ヘキサンジオール - ビス[3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート] (商品名: IRGANOX 259)、2, 2 - チオ - ジエチレンビス[3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート] (商品名: IRGANOX 1035)、3, 9 - ビス[2 - [3 - (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)プロピオニルオキシ]1, 1 - ジメチルエチル]2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン (商品名: Sumilizer GA-80)、トリス - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート (商品名: IRGANOX 3114)、ビス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム / ポリエチレンワックス混合物(50 : 50) (商品名: IRGANOX 1425WL)、イソオクチル - 3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート (商品名: IRGANOX 1135)、4, 4' - チオビス(6 - tert - ブチル - 3 - メチルフェノール) (商品名: Sumilizer WX-R)、6 - [3 - (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)プロポキシ] - 2, 4, 8, 10 - テトラ - tert - ブチルジベンズ[d, f][1, 3, 2]ジオキサフォスフェピン (商品名: Sumilizer GP)等が挙げられる。

【0082】

前記ヒンダードアミン系化合物としては、特に限定されないが、以下に挙げるものが好ましい。例えば、p, p' - ジオクチルジフェニルアミン (商品名: IRGANOX 5057)、フェニル - - ナフチルアミン (商品名: Nocrac PA)、ポリ(2, 2, 4 - トリメチル - 1, 2 - ジヒドロキノリン) (商品名: Nocrac 224, 224-S)、6 - エトキシ - 2, 2, 4 - トリメチル - 1, 2 - ジヒドロキノリン (商品名: Nocrac AW)、N, N' - ジフェニル - p - フェニレンジアミン (商品名: Nocrac DP)、N, N' - ジ - - ナフチル - p - フェニレンジアミン (商品名: Nocrac White)、N - フェニル - N' - イソプロピル - p - フェニレンジアミン (商品名: Nocrac 810NA)、N, N' - ジアリル - p - フェニレンジアミン (商品名: Nonflex TP)、4, 4' - (, - ジメチルベンジル)ジフェニルアミン (商品名: Nocrac CD)、p, p' - トルエンスルフォニルアミノジフェニルアミン (商品名: Nocrac TD)、N - フェニル - N' - (3 - メタクロリルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル) - p - フェニレンジアミン (商品名: Nocrac G1)、N - (1 - メチルヘブチル) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン (商品名: Ozonon 35)、N, N' - ジ - s e c - ブチル - p - フェニレンジアミン (商品名: Sumilizer BPA)、N - フェニル - N' - 1, 3 - ジメチルブチ

10

20

30

40

50

ル - p - フェニレンジアミン (商品名: Antigene 6C)、アルキル化ジフェニルアミン (商品名: Sumilizer 9A)、コハク酸ジメチル - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン重縮合物 (商品名: Tinuvin 622LD)、ポリ[[6 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル)アミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル][(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)イミノ]] (商品名: CHIMASSORB 944)、N, N' - ビス(3 - アミノプロピル)エチレンジアミン - 2, 4 - ビス[N - ブチル - N - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)アミノ] - 6 - クロロ - 1, 3, 5 - トリアジン縮合物 (商品名: CHIMASSORB 119FL)、ビス(1 - オクチロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバケート (商品名: TINUVIN 123)、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバケート (商品名: TINUVIN 770)、2 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2 - n - ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) (商品名: TINUVIN 144)、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)セバケート (商品名: TINUVIN 765)、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート (商品名: LA-57)、テトラキス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート (商品名: LA-52)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジノール及び1 - トリデカノールとの混合エステル化物 (商品名: LA-62)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジノール及び1 - トリデカノールとの混合エステル化物 (商品名: LA-67)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジノール及び3, 9 - ビス(2 - ヒドロキシ - 1, 1 - ジメチルエチル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンとの混合エステル化物 (商品名: LA-63P)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジノール及び3, 9 - ビス(2 - ヒドロキシ - 1, 1 - ジメチルエチル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンとの混合エステル化物 (商品名: LA-68LD)、(2, 2, 6, 6 - テトラメチレン - 4 - ピペリジル) - 2 - プロピレンカルボキシレート (商品名: アデカスタブLA-82)、(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - 2 - プロピレンカルボキシレート (商品名: アデカスタブLA-87) 等が挙げられる。

【0083】

(E)成分の含有量は、本発明の効果を損なわない限り特に限定されないが、含有する場合は、本発明の感光性樹脂組成物中、0.01 ~ 1質量%が好ましい。(E)成分の酸化防止剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0084】

[その他の添加剤]

本発明の感光性樹脂組成物は、前述した各成分以外に、その他の添加剤を含んでもよい。添加剤としては、例えば、塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤が挙げられる。

【0085】

前記界面活性剤としては、非イオン性のものが好ましく、例えば、フッ素系界面活性剤、具体的にはパーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。これらは、市販されているものを用いることができ、例えば、Fluorad (登録商標)「FC - 430」(スリーエム社製)、サーフロン(登録商標)「S - 141」及び「S - 145」(AGCセイメケミカル(株)製)、ユニダイン(登録商標)「DS - 401」、「DS - 4031」及び「DS - 451」(ダイキン工業(株)製)、メガファック(登録商標)「F - 8151」(DIC(株)製)、「X - 70 - 093」(信越化学工業(株)製)等が挙げられる。これらの中でも、Fluorad「FC - 430」及び「X - 70 - 093」が好ましい。前記界面活性剤の含有量は、本発明の効果を損なわない限り特に限定されないが、含有する場合は、本発明の感光性樹脂組成物中、0

10

20

30

40

50

. 0 1 ~ 1 質量%が好ましい。

【 0 0 8 6 】

また、添加剤として、シランカップリング剤を使用することもできる。シランカップリング剤を含むことにより、感光性樹脂組成物の被接着体への密着性を更に高めることができる。シランカップリング剤としては、エポキシシランカップリング剤、芳香族含有アミノシランカップリング剤等が挙げられる。これらは、1種単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。前記シランカップリング剤の含有量は、本発明の効果を損なわない限り特に限定されないが、含有する場合は、本発明の感光性樹脂組成物中、0.01 ~ 5 質量%が好ましい。

【 0 0 8 7 】

本発明の感光性樹脂組成物の調製方法は、特に限定されないが、例えば、前記各成分を攪拌、混合し、その後必要に応じて固形分を除くためフィルター等により濾過する方法が挙げられる。

【 0 0 8 8 】

[パターン形成方法]

本発明のパターン形成方法は、前記感光性樹脂組成物を用いるものであり、
 (i) 前述した感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、感光性皮膜を形成する工程、
 (ii) 前記感光性皮膜を、フォトマスクを介して露光する工程、及び
 (iii) 前記露光した感光性皮膜を、現像液を用いて現像する工程
 を含むものである。この方法により微細パターンを得ることができる。

【 0 0 8 9 】

工程 (i) は、前記感光性樹脂組成物を基板上に塗布する工程である。前記基板としては、例えば、シリコンウエハー、ガラスウエハー、石英ウエハー、プラスチック製回路基板、セラミック製回路基板等が挙げられる。

【 0 0 9 0 】

塗布方法としては、例えば、ディップ法、スピンコート法、ロールコート法等が挙げられる。塗布量は、目的に応じ適宜選択することができるが、膜厚が0.1 ~ 100 μm となる量が好ましい。

【 0 0 9 1 】

ここで、光硬化反応を効率的に行うため、必要に応じ予備加熱により溶剤等を予め蒸発させておいてもよい。予備加熱は、例えば40 ~ 160 で1分 ~ 1時間程度行うことができる。

【 0 0 9 2 】

次いで、工程 (ii) として、前記感光性皮膜を、フォトマスクを介して露光する。このとき、波長240 ~ 500 nmの光で露光することが好ましい。前記波長240 ~ 500 nmの光としては、放射線発生装置により発生された種々の波長の光、例えば、g線、i線等の紫外線光、遠紫外線光 (248 nm) 等が挙げられる。露光量は、10 ~ 5,000 mJ / cm^2 が好ましい。

【 0 0 9 3 】

前記フォトマスクは、例えば所望のパターンをくり貫いたものであってもよい。なお、フォトマスクの材質は前記波長240 ~ 500 nmの光を遮蔽するものが好ましく、例えばクロム等が好適に用いられるがこれに限定されるものではない。

【 0 0 9 4 】

ここで、更に現像感度を高めるために、露光後に加熱処理 (P E B) を行ってもよい。P E B は、例えば、40 ~ 160 で5 ~ 30分間とすることができる。

【 0 0 9 5 】

工程 (iii) は、露光後又はP E B後、感光性皮膜を現像液を用いて現像する工程である。前記現像液としては、溶剤として使用される有機溶剤系現像液、例えば、イソプロピルアルコール、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メチルエーテルアセテート等が好ましい。前記有機溶剤系現像液を使用して現像することで

10

20

30

40

50

、非露光部を溶解除去したネガ型パターンが得られる。現像は、通常の方法、例えば、パターン形成物を前記現像液に浸漬すること等により行うことができる。その後、必要に応じ、洗浄、リンス、乾燥等を行い、所望のパターンを有する皮膜が得られる。なお、パターンの形成方法については前述したとおりであるが、パターンを形成する必要のない場合、例えば単なる均一皮膜を形成したい場合は、前記パターン形成方法における工程(ii)において、前記フォトマスクを介さずに、適切な波長の光で露光して皮膜形成を行えばよい。

【0096】

更に、必要に応じ、得られたパターンを更にオープン又はホットプレートを用いて120～300で、10分～10時間程度加熱することにより、架橋密度を上げ、残存する揮発成分を除去する処理(後硬化)をしてもよい。

10

【0097】

[光半導体素子]

前記感光性樹脂組成物を用いて前記方法によって微細なパターン形成を行うことで、光半導体素子を製造することができる。また、前記感光性樹脂組成物から得られる皮膜は、透明性、耐光性及び耐熱性に優れ、該皮膜を備える光半導体素子は、発光ダイオード等の発光素子、フォトダイオード、光学センサー、CMOSイメージセンサー等の受光素子、光導波路等の光伝送デバイス等の光学デバイスに好適に用いられる。前記皮膜は、波長405nmの光の透過率が92.0%以上であることが好ましく、96.0%以上であることがより好ましく、98.0%以上であることが特に好ましい。

20

【実施例】

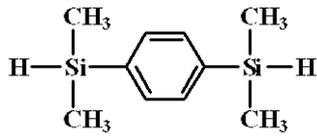
【0098】

以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。なお、Mwは、カラムとしてTSKgel Super HZM-H(東ソー(株)製)を用い、流量0.6mL/分、溶出溶剤テトラヒドロフラン、カラム温度40の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするGPCにより測定した。

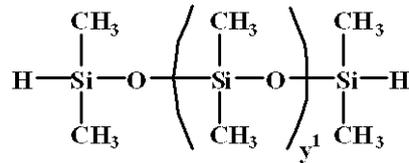
【0099】

下記実施例及び比較例において使用した化合物(S-1)～(S-5)は、以下のとおりである。

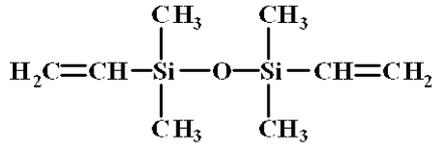
【化16】



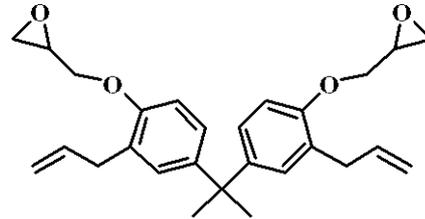
(S-1)



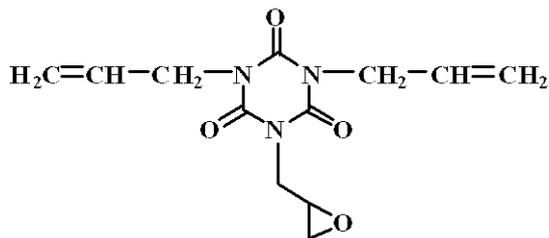
(S-2)



(S-3)



(S-4)



(S-5)

【0100】

[1] エポキシ基含有シリコーン樹脂の合成

[合成例1] 樹脂B-1の合成

攪拌機、温度計、窒素置換装置及び還流冷却器を具備した3 Lフラスコに、化合物(S-5) 265.0 g (1.00モル)を加えた後、トルエン2,000 gを加え、70℃まで加熱した。その後、塩化白金酸トルエン溶液(白金濃度0.5質量%) 1.0 gを投入し、化合物(S-1) 164.9 g (0.85モル)及び化合物(S-2) ($y^1 = 4.0$ 、信越化学工業(株)製) 453.0 g (0.15モル)を1時間かけて滴下した(ヒドロシリル基の合計/アルケニル基の合計 = 1/1 (モル比))。滴下終了後、100℃まで加熱し、6時間熟成した後、反応溶液からトルエンを減圧留去し、樹脂B-1を得た。樹脂B-1は、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{29}\text{Si-NMR}$ (Bruker社製)並びにGPC測定により、構造を確認した。樹脂B-1のMwは65,000、シリコーン含有率は51.3質量%であった。

【0101】

[合成例2] 樹脂B-2の合成

攪拌機、温度計、窒素置換装置及び還流冷却器を具備した3 Lフラスコに、化合物(S-3) 111.6 g (0.60モル)、化合物(S-4) 156.8 g (0.40モル)を加えた後、トルエン2,000 gを加え、70℃まで加熱した。その後、塩化白金酸トルエン溶液(白金濃度0.5質量%) 1.0 gを投入し、化合物(S-1) 135.8 g (0.70モル)及び化合物(S-2) ($y^1 = 4.0$ 、信越化学工業(株)製) 906.0 g (0.30モル)を1時間かけて滴下した(ヒドロシリル基の合計/アルケニル基の合計 = 1/1 (モル比))。滴下終了後、100℃まで加熱し、6時間熟成した後、反応溶液からトルエンを減圧留去し、樹脂B-2を得た。樹脂B-2は、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{29}\text{Si-NMR}$ (Bruker社製)並びにGPC測定により、構造を確認した。樹脂B-2のMwは55,000、シリコーン含有率は77.7質量%であった。

【0102】

[合成例3] 樹脂B-3の合成

10

20

30

40

50

攪拌機、温度計、窒素置換装置及び還流冷却器を具備した3 Lフラスコに、化合物(S-3) 111.6 g (0.60モル)、化合物(S-5) 106.0 g (0.40モル)を加えた後、トルエン2,000 gを加え、70 まで加熱した。その後、塩化白金酸トルエン溶液(白金濃度0.5質量%) 1.0 gを投入し、化合物(S-1) 174.6 g (0.90モル)及び化合物(S-2) ($y^1 = 40$ 、信越化学工業(株)製) 302.0 g (0.10モル)を1時間かけて滴下した(ヒドロシリル基の合計/アルケニル基の合計 = 1/1 (モル比))。滴下終了後、100 まで加熱し、6時間熟成した後、反応溶液からトルエンを減圧留去し、樹脂B-3を得た。樹脂B-3は、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{29}\text{Si-NMR}$ (Bruker社製)並びにGPC測定により、構造を確認した。樹脂B-3のMwは50,000、シリコン含有率は59.6質量%であった。

10

【0103】

[合成例4] 樹脂B-4の合成

攪拌機、温度計、窒素置換装置及び還流冷却器を具備した3 Lフラスコに、化合物(S-4) 392.0 g (1.00モル)を加えた後、トルエン2,000 gを加え、70 まで加熱した。その後、塩化白金酸トルエン溶液(白金濃度0.5質量%) 1.0 gを投入し、化合物(S-1) 155.2 g (0.80モル)及び化合物(S-2) ($y^1 = 20$ 、信越化学工業(株)製) 317.0 g (0.20モル)を1時間かけて滴下した(ヒドロシリル基の合計/アルケニル基の合計 = 1/1 (モル比))。滴下終了後、100 まで加熱し、6時間熟成した後、反応溶液からトルエンを減圧留去し、樹脂B-4を得た。樹脂B-4は、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{29}\text{Si-NMR}$ (Bruker社製)並びにGPC測定により、構造を確認した。樹脂B-4のMwは23,000、シリコン含有率は36.7質量%であった。

20

【0104】

[合成例5] 樹脂B-5の合成

攪拌機、温度計、窒素置換装置及び還流冷却器を具備した3 Lフラスコに、化合物(S-4) 274.4 g (0.70モル)、化合物(S-5) 79.5 g (0.30モル)を加えた後、トルエン2,000 gを加え、70 まで加熱した。その後、塩化白金酸トルエン溶液(白金濃度0.5質量%) 1.0 gを投入し、化合物(S-1) 58.2 g (0.30モル)及び化合物(S-2) ($y^1 = 20$ 、信越化学工業(株)製) 1,109.5 g (0.70モル)を1時間かけて滴下した(ヒドロシリル基の合計/アルケニル基の合計 = 1/1 (モル比))。滴下終了後、100 まで加熱し、6時間熟成した後、反応溶液からトルエンを減圧留去し、樹脂B-5を得た。樹脂B-5は、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{29}\text{Si-NMR}$ (Bruker社製)並びにGPC測定により、構造を確認した。樹脂B-5のMwは42,000、シリコン含有率は72.9質量%であった。

30

【0105】

[合成例6] 樹脂B-6の合成

攪拌機、温度計、窒素置換装置及び還流冷却器を具備した3 Lフラスコに、化合物(S-3) 55.8 g (0.30モル)、化合物(S-4) 117.6 g (0.30モル)、化合物(S-5) 106.0 g (0.40モル)を加えた後、トルエン2,000 gを加え、70 まで加熱した。その後、塩化白金酸トルエン溶液(白金濃度0.5質量%) 1.0 gを投入し、化合物(S-1) 135.8 g (0.70モル)及び化合物(S-2) ($y^1 = 20$ 、信越化学工業(株)製) 475.5 g (0.30モル)を1時間かけて滴下した(ヒドロシリル基の合計/アルケニル基の合計 = 1/1 (モル比))。滴下終了後、100 まで加熱し、6時間熟成した後、反応溶液からトルエンを減圧留去し、樹脂B-6を得た。樹脂B-6は、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{29}\text{Si-NMR}$ (Bruker社製)並びにGPC測定により、構造を確認した。樹脂B-6のMwは31,000、シリコン含有率は59.6質量%であった。

40

【0106】

[2] 感光性樹脂組成物の調製、及びその評価

[実施例1~12、比較例1~6]

50

表 1 に記載した組成になるように、(A) 成分として化合物 A - 1 ~ A - 3 又は化合物 A' - 1 ~ A' - 4、(B) 成分としてエポキシ基含有シリコン樹脂 B - 1 ~ B - 6、(C) 成分として光酸発生剤 C - 1、(D) 成分の溶剤としてシクロペンタノン、(E) 成分の酸化防止剤として E - 1 及び E - 2 を混合し、その後攪拌、溶解した後、テフロン(登録商標)製 0.2 μm フィルターで精密濾過を行って、感光性樹脂組成物を調製した。

【 0 1 0 7 】

【表 1】

成分 (質量部)	実施例												比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	
(A)	A-1	10		10			10	1	900	10	10								
	A-2		10		10							1							
	A-3					10							400						
	A'-1													10				900	10
	A'-2														10				
	A'-3															10			
	A'-4																10		
(B)	B-1	100										100							
	B-2		100																
	B-3			100				100	100	100	100			100	100	100	100		100
	B-4				100														
	B-5					100													
	B-6						100						100						100
(C)	C-1	2	2	2	2	2	2	2	0.5	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
(D)	シクロ ペンタノン	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
(E)	E-1										0.1	0.1	0.1					0.1	
	E-2										0.1	0.1	0.1					0.1	

10

20

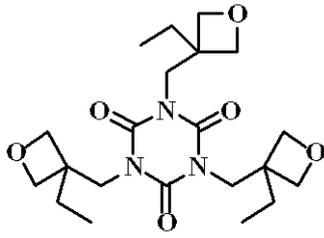
30

【 0 1 0 8 】

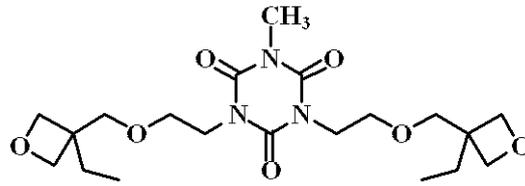
化合物 A - 1 ~ A - 3、化合物 A' - 1 ~ A' - 4、光酸発生剤 C - 1、並びに酸化防止剤 E - 1 及び E - 2 は、以下のとおりである。

・化合物 A - 1、A - 2、A - 3 :

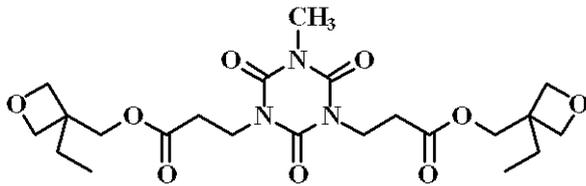
【化17】



A-1



A-2

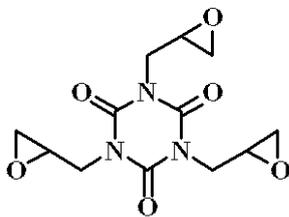


A-3

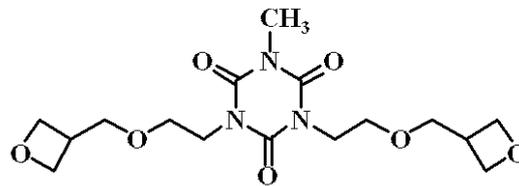
【0109】

・化合物 A' - 1、A' - 2、A' - 3、A' - 4 :

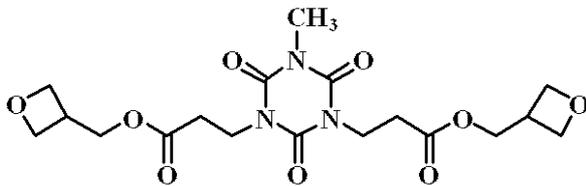
【化18】



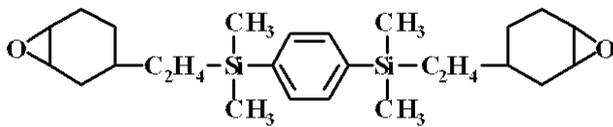
A'-1



A'-2



A'-3



A'-4

【0110】

・光酸発生剤 C - 1 :

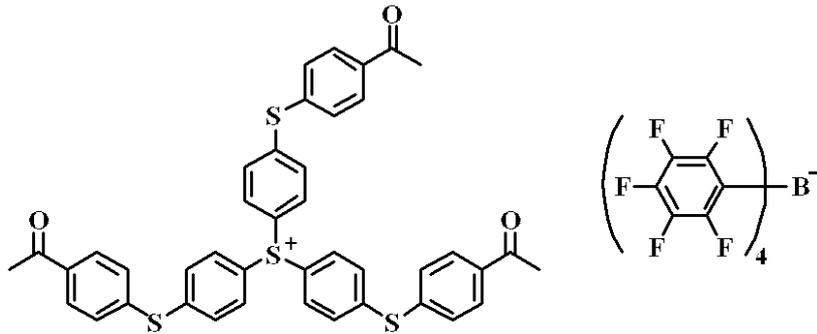
10

20

30

40

【化 19】

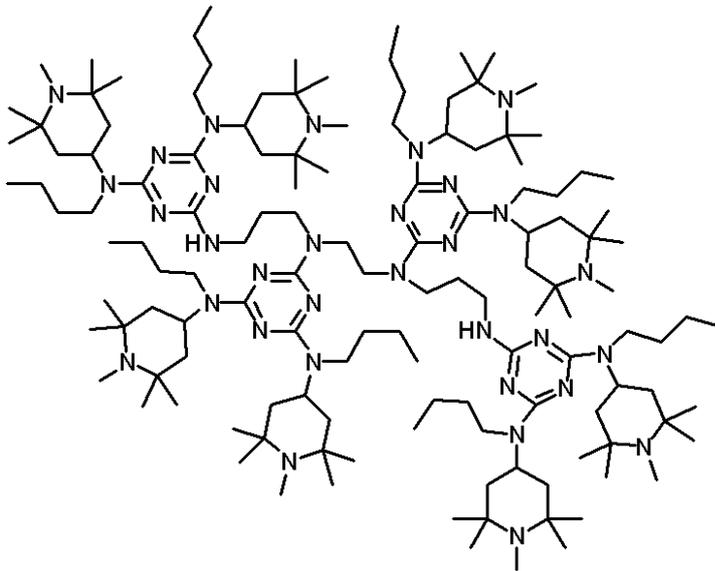


10

【0111】

・酸化防止剤 E - 1 : CHIMASSORB 119FL (B A S F 社製)

【化 20】

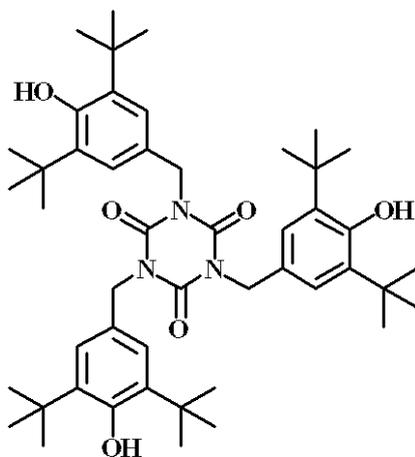


20

【0112】

・酸化防止剤 E - 2 : IRGANOX 3114 (B A S F 社製)

【化 21】



40

【0113】

[パターン形成評価]

ヘキサメチルジシラザンでプライム処理された 8 インチシリコンウエハー上に、スピンコーターを使用して、表 2 に記載の膜厚で各感光性樹脂組成物をコートした。組成物から溶剤を除去するため、シリコンウエハーをホットプレート、100 で 5 分間、加熱乾燥させた。

シリコンウエハーに塗布した組成物に対して、等幅のラインとスペースとからなる線幅

50

1 μmから50 μmまでの組を有する石英製マスクを介して、波長365 nmの光を表2記載の露光量で照射した。露光は、(株)ニコン製ステップ型露光装置NSR-1755i7Aを用いて行った。光照射後、140 で5分間、露光後加熱処理(P E B)を行い、その後冷却した。

その後、前記塗布基板をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液に3分間浸漬して、現像を行った。このとき解像した線幅を表2に併記する。また、現像後の膜厚も表2に併記する。

【0114】

【表2】

		スピコート後膜厚 (μm)	現像後膜厚 (μm)	露光量 (mJ/cm ²)	解像性 (μm)
実施例	1	30.2	30.2	2,000	20
	2	31.0	30.8	2,000	30
	3	30.5	30.3	2,000	20
	4	30.7	30.5	2,000	30
	5	31.1	30.9	2,000	20
	6	30.3	30.1	2,000	20
	7	30.4	30.3	2,000	20
	8	29.2	29.1	2,000	20
	9	30.4	30.2	2,000	20
	10	30.7	30.6	2,000	20
	11	30.5	30.4	2,000	20
	12	29.1	29.0	2,000	20
比較例	1	30.6	30.4	2,000	60
	2	30.6	30.4	2,000	60
	3	30.4	30.2	2,000	60
	4	31.0	30.8	2,000	60
	5	28.9	28.8	2,000	60
	6	31.2	31.0	2,000	60

10

20

30

【0115】

[光透過性試験1]

ヘキサメチルジシラザンでプライム処理された6インチガラスウエハー上に、スピコーターを使用して、表2に記載の膜厚で各感光性樹脂組成物をコートした。組成物から溶剤を除去するためガラスウエハーをホットプレートにのせ、100 で5分間、加熱乾燥させた。

40

ガラスウエハーに塗布した組成物全面に対して、マスクを介さず、ズース・マイクロテック社のマスクアライナーMA8を用い、高圧水銀灯(波長360 nm)を光源とする光を照射したのち、P E Bを行い、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに浸漬した。この操作後に残った皮膜を更に190 のオープンで2時間加熱して、皮膜を得た。この皮膜について、分光光度計U-3900H((株)日立ハイテクサイエンス製)を用いて、波長405 nmの光の透過率を測定した。結果を表3及び4に示す。

【0116】

【表 3】

	実施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
光透過率 (%, 405 nm)	99.2	98.4	99.1	98.3	99.1	99.0	99.2	99.2	99.1	99.9	99.9	99.0

【 0 1 1 7 】

【表 4】

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
光透過率 (%, 405 nm)	97.5	97.4	97.5	97.0	97.0	97.8

10

【 0 1 1 8 】

[光透過性試験 2]

前記方法で得られたガラスウエハー上の皮膜からなるサンプルに 140 のオープン中で、405 nm、1 W のレーザーを当て続けて、初期を 100 % とした時の経時による波長 405 nm での 100 時間後及び 1,000 時間後の光透過率の変化を調べた。結果を表 5 及び 6 に示す。

20

【 0 1 1 9 】

【表 5】

	レーザー照射時間	実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
光透過率 (%, 405 nm)	100時間	98.5	94.5	98.3	94.2	97.8	97.7	98.4	98.5	98.3	99.7	99.6	97.6
	1,000時間	98.2	93.0	98.1	93.0	97.6	97.5	98.1	98.1	98.0	99.5	99.4	97.4

【 0 1 2 0 】

【表 6】

	レーザー照射時間	比較例					
		1	2	3	4	5	6
光透過率 (%, 405 nm)	100時間	85.4	85.2	83.9	74.2	73.5	89.3
	1,000時間	81.2	82.0	80.5	68.5	69.4	84.8

30

【 0 1 2 1 】

[耐熱性試験]

スピコートにより各感光性樹脂組成物を塗布し、全面露光及び PEB を行ったシリコンウエハーの試験片を用意し、試験前の質量を測定した。その後、試験片を 150 に加熱したオープンに 1,000 時間放置したのち、試験片を取り出し、試験後の質量を測定した。試験後質量変化率が 0.5 質量% 未満だった場合を良好、質量変化率が 0.5 質量% 以上だった場合を不良として判定した。結果を表 7 及び 8 に示す。

40

【 0 1 2 2 】

【表 7】

	実施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
耐熱性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

【 0 1 2 3 】

【表 8】

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
耐熱性	不良	不良	不良	不良	不良	不良

10

【 0 1 2 4 】

以上の結果、本発明の感光性樹脂組成物は、微細なパターン形成が可能で、膜減りもない皮膜を与え、感光性材料として十分な特性を示すとともに、その皮膜は、高い光透過性、かつ良好な耐光性及び耐熱性を有し、光半導体素子用材料として有用であることがわかった。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
<i>C 0 8 G</i>	<i>59/24</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 G</i>	<i>59/26</i>	
<i>C 0 8 G</i>	<i>65/22</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 G</i>	<i>59/24</i>	
<i>G 0 3 F</i>	<i>7/20</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 G</i>	<i>65/22</i>	
			<i>G 0 3 F</i>	<i>7/20</i>	<i>5 0 1</i>
			<i>G 0 3 F</i>	<i>7/20</i>	<i>5 2 1</i>

(56) 参考文献 特開 2013 - 140338 (JP, A)
 特開 2001 - 329050 (JP, A)
 米国特許出願公開第 2016 / 0147145 (US, A1)
 米国特許出願公開第 2008 / 0113283 (US, A1)
 韓国公開特許第 10 - 2013 - 0113635 (KR, A)
 韓国公開特許第 10 - 2013 - 0113666 (KR, A)
 特開 2012 - 001668 (JP, A)
 特開 2008 - 032763 (JP, A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl., DB 名)
G 0 3 F *7 / 0 0 4 - 7 / 1 8*
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)