(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年8月17日(17.08.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/153390 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/037* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/003951

(22) 国際出願日： 2023年2月7日(07.02.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2022-020213 2022年2月14日(14.02.2022) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 濱野翼 (**HAMANO, Tsubasa**); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 小森悠佑 (**KOMORI, Yusuke**); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** PHOTOSENSITIVE RESIN SHEET, CURED FILM, AND MULTILAYER WIRING SUBSTRATE

(54) 発明の名称： 感光性樹脂シート、硬化膜、及び多層配線基板

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a photosensitive resin sheet in which the cross-sectional shape of a pattern is rectangular, a fine pattern can be formed and a pattern defect part can be identified easily, and through which a metal wiring in an underlayer part cannot be seen. Provided is a photosensitive resin sheet comprising a support film and a photosensitive resin layer, the photosensitive resin sheet being characterized in that the photosensitive resin layer is formed from a photosensitive resin composition, the photosensitive resin composition comprises an alkali-soluble polyimide (A), a photopolymerizable compound (B), a photopolymerization initiator (C) and a coloring material (D), the photosensitive resin layer satisfies the below-mentioned relationship A wherein Tb600 represents a transmittance at 600 nm and TbVL represents a minimum value among transmittances in a wavelength range from 500 to 800 nm. Relationship A: at least one of formulae 1 and 2 is satisfied. Formula 1: $0.10\% \leq Tb600 \leq 40\%$ Formula 2: $0.10\% \leq TbVL \leq 40\%$

(57) 要約：パターンの断面形状が矩形形状であり、微細なパターン形成が可能であり、パターン欠損箇所の判別が容易で、下層部の金属配線が透けない感光性樹脂シートを提供すること。 支持フィルム、及び、感光性樹脂層を有する、感光性樹脂シートであって、 前記感光性樹脂層は、感光性樹脂組成物から形成された層であり、 前記感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）、光重合性化合物（Ｂ）、光重合開始剤（Ｃ）、及び着色材（Ｄ）を含有する樹脂組成物であって、 前記感光性樹脂層は、６００ｎｍにおける透過率Ｔｂ６００、５００～８００ｎｍにおける透過率の最小値ＴｂＶＬとした際に、以下の関係Ａを満たすことを特徴とする、感光性樹脂シート 関係Ａ：式１及び式２の少なくとも１つを満たす。 式１：０．１０％≦Ｔｂ６００≦４０％ 式２：０．１０％≦ＴｂＶＬ≦４０％

WO 2023/153390 A1

［続葉有］

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 感光性樹脂シート、硬化膜、及び多層配線基板

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂シート、硬化膜、及び多層配線基板に関する。

背景技術

[0002] ポリイミドは、電気特性、機械特性、および耐熱性に優れることから、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜、回路基板の配線保護絶縁膜としての用途に有用である。特に、感光性を付与した感光性ポリイミド材料は、フォトリソグラフィー技術により微細加工が可能であり、配線の高密度化が可能となる。感光性ポリイミド材料は液状もしくはシート状の材料が一般的であり、特に、シート状材料は液状材料に比べ、厚膜形成が容易であること、工程の削減が可能なことから、生産効率が高いといった利点を備えている。

[0003] これまでに感光性ポリイミド樹脂組成物として、炭素－炭素不飽和二重結合を有するポリイミドまたはポリイミド前駆体と、活性光線放射によってラジカルを発生する化合物とを含有する感光性樹脂組成物が提案されている（特許文献１）。しかしながら、ポリイミド前駆体を閉環させるためには、３００℃を超える高い温度における熱処理が必要であることから、配線材料である金属材料を酸化させ易く、それ故、電子部品の電気的性質や信頼性に課題があった。

[0004] そこで、既閉環ポリイミドを用いた感光性樹脂組成物として、主鎖末端に、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる少なくとも一つの基を有するポリイミド、不飽和結合含有重合性化合物、イミダゾールシランおよび光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物が提案されている（特許文献２）。かかる技術により、高温における熱処理を必要とすることなく、ポリイミド樹脂組成物をフォトパターニングすることが可能となり、更なる配線の高密度化の要求が高まっている。

[0005] 多層配線構造とする場合、保護絶縁膜は厚膜加工が必要とされる。一般的に、既閉環ポリイミドは活性光線に光吸収が大きいため、フォトパターニングの露光工程において、感光性樹脂組成物の厚膜の深部まで十分に光硬化することが困難である。この場合、感光性樹脂組成物に形成されるパターンは、断面形状が逆テーパ形状（活性光線の入射側を表面とし、裏面に向かって細る形状）になり易く、矩形のパターンを得ることが困難である課題がある。そのため、逆テーパ形状のパターンを半導体素子の配線絶縁膜などに用いる場合、配線となる金属の埋り込みが不十分となり、導通不良が生じ易いことから矩形のパターンを形成することが求められる。そのため、光透過性を高めるために、種々感光性樹脂組成物が発明されてきた（例えば、特許文献３）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１６－８９９２号公報

特許文献2：特開２０１１－１７８９７号公報

特許文献3：国際公開第２０１６／１５８３８９号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 一般的にパターンの断面形状が矩形形状であり、微細なパターン形成が可能となる厚膜な感光性樹脂シートは光透過性を高めた材料となる。そのため、パターン形成後のパターン部の視認性が悪く、パターンの欠損箇所の判別が困難となる。また、多層配線形成基板における検査において、下層部の金属配線パターンが透けるため、保護絶縁膜のパターンの検査において誤検出が起こるため、品質不良な製品が後工程に流動し歩留まりの低下、コスト増加の要因となる。

[0008] かかる状況に鑑み、本発明は、パターンの断面形状が矩形形状であり、微細なパターン形成が可能であり、パターン欠損箇所の判別が容易で、下層部

の金属配線が透けない感光性樹脂シート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] 上記課題を解決するための本発明は、以下の構成からなる。

［１］ 支持フィルム、及び、感光性樹脂層を有する、感光性樹脂シートであって、

前記感光性樹脂層は、感光性樹脂組成物から形成された層であり、

前記感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）、光重合性化合物（Ｂ）、光重合開始剤（Ｃ）、及び着色材（Ｄ）を含有する樹脂組成物であって、

前記感光性樹脂層は、６００ｎｍにおける透過率Ｔｂ６００、５００～８００ｎｍにおける透過率の最小値ＴｂＶＬとした際に、以下の関係Ａを満たすことを特徴とする、感光性樹脂シート。

関係Ａ：式１及び式２の少なくとも１つを満たす

式１：０．１０％≦Ｔｂ６００≦４０％

式２：０．１０％≦ＴｂＶＬ≦４０％

［２］ 前記感光性樹脂層は、３６５ｎｍにおける透過率Ｔｂ３６５、４０５ｎｍにおける透過率Ｔｂ４０５、４３６ｎｍにおける透過率Ｔｂ４３６とした際に、以下の関係Ｂを満たすことを特徴とする、［１］に記載の感光性樹脂シート。

関係Ｂ：式３から式５の少なくとも１つを満たす

式３：３．０％≦Ｔｂ３６５≦７０％

式４：３．０％≦Ｔｂ４０５≦７０％

式５：３．０％≦Ｔｂ４３６≦７０％

［３］ 前記アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）は、既閉環ポリイミドであることを特徴とする、［１］または［２］のいずれかに記載の感光性樹脂シート。

［４］ さらに保護フィルムを有し、前記支持フィルム、前記感光性樹脂層、及び前記保護フィルムをこの順に直接積層する、［１］～［３］のいずれ

かに記載の感光性樹脂シート。

［５］　前記感光性樹脂層は、４５０ｎｍにおける透過率Ｔｂ４５０が以下の関係を満たすことを特徴とする、［１］～［４］のいずれかに記載の感光性樹脂シート。

[0010]　４０％≦Ｔｂ４５０≦９５％

［６］　前記着色材（Ｄ）の含有量が、前記アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）１００質量部に対して０．１質量部以上５０質量部以下であることを特徴とする、［１］～［５］のいずれかに記載の感光性樹脂シート。

［７］　前記着色材（Ｄ）は、アントラキノン系化合物を含むことを特徴とする、［１］～［６］のいずれかに記載の感光性樹脂シート。

［８］　前記感光性樹脂組成物が無機粒子を含有することを特徴とする、［１］～［７］のいずれかに記載の感光性樹脂シート。

［９］　前記無機粒子の平均粒子径Ｄ５０が３０～１５０ｎｍであることを特徴とする、［８］に記載の感光性樹脂シート。

［１０］　前記感光性樹脂層の膜厚が１５～４０μｍであることを特徴とする、［１］～［９］のいずれかに記載の感光性樹脂シート。

［１１］　前記感光性樹脂組成物の８０℃における溶融粘度が１５００～５００００Ｐａ・ｓであることを特徴とする、［１］～［１０］のいずれかに記載の感光性樹脂シート。

［１２］　［１］～［１１］のいずれかに記載の感光性樹脂シートの感光性樹脂層を加熱硬化して形成された硬化膜。

［１３］　４５０ｎｍにおける透過率Ｔｃ４５０と、６００ｎｍにおける透過率Ｔｃ６００、５００～８００ｎｍにおける透過率の最小値ＴｃＶＬとした際に、以下の式６及び関係Ｃを満たすことを特徴とする、［１２］に記載の硬化膜。

[0011]　式６：２０％≦Ｔｃ４５０≦９０％

関係Ｃ：式７及び式８の少なくとも１つを満たす

式７：０．１０％≦Ｔｃ６００≦５０％

式８：０．１０％≦ＴｃＶＬ≦５０％

［１４］　線膨張係数（α）が３０×１０$^{-6}$／Ｋ以上５５×１０$^{-6}$／Ｋ以下であることを特徴とする、［１２］または［１３］に記載の硬化膜。

［１５］　ガラス転移温度が２５０℃～３５０℃であることを特徴とする、［１２］～［１４］のいずれかに記載の硬化膜。

［１６］　［１２］に記載の硬化膜を有する多層配線基板。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、パターンの断面形状が矩形形状であり、微細なパターン形成が可能であり、パターン欠損箇所の判別が容易である感光性樹脂シートを得ることができる。本発明の感光性樹脂シートから得られる硬化膜は、電気特性、機械特性、および耐熱性に優れるため、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜、回路基板の配線保護絶縁膜としての用途に有用である。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の感光性樹脂シートを用いて凹部が形成された一態様を示した断面模式図である。

[図2]本発明の感光性樹脂シートを用いて凹部を形成したパターンの不良箇所が含まれた一態様を示した断面模式図である。

[図3]金属配線上に本発明の感光性樹脂シートを用いて凹部を形成したパターンの剥離箇所が発生した一態様を示した断面模式図である。

[図4]本発明の感光性樹脂シートを用いて形成したパターン断面の頂部幅と底部幅の測定位置を示した断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明は、支持フィルム、及び、感光性樹脂層を有する、感光性樹脂シートであって、前記感光性樹脂層は、感光性樹脂組成物から形成された層であり、前記感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）、光重合性化合物（Ｂ）、光重合開始剤（Ｃ）、及び着色材（Ｄ）を含有する樹脂組成物であって、前記感光性樹脂層は、６００ｎｍにおける透過率Ｔｂ６００、５００～８００ｎｍおける透過率の最小値ＴｂＶＬとした際に、以下の関係

Ａを満たすことを特徴とする、感光性樹脂シート。

関係Ａ：式１及び式２の少なくとも１つを満たす

式１：０．１０≦Ｔｂ６００≦４０％

式２：０．１０％≦ＴｂＶＬ≦４０％

以下、これについて詳細を下記する。

[0015] 〔アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）〕

本発明の感光性樹脂シート中の感光性樹脂層を形成する感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）を含有する。アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）を含有することで、感光性樹脂シートの厚膜形成が容易となり、用途に応じた膜厚調整が容易となる。

[0016] アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）の主骨格は特に限定されないが、（メタ）アクリルポリマー、エポキシポリマー、ポリウレタン、ポリベンゾオキサジン、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリイミド前駆体、ポリイミドなどを用いることができる。中でも耐熱性の観点から、アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）は、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、それらいずれかの前駆体、及びそれらの共重合体からなる群より選択される少なくとも１つの樹脂であること、つまり、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリイミド前駆体、既閉環ポリイミド、これらの共重合体が好ましい。そしてアルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）は、ポリイミド前駆体、既閉環ポリイミドであることがより好ましく、金属配線の腐食を抑え配線基板の電気的信頼性を高めること、パターン加工後の加熱処理温度を下げられる観点から既閉環ポリイミドであることが特に好ましい。

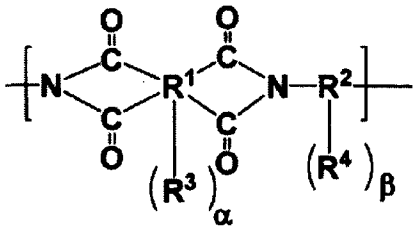
[0017] アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）は、現像液に溶解することが好ましく、少なくともアルカリ可溶性を有する。ここでいうアルカリ可溶性とは、２．３８重量％水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）水溶液への溶解度が０．１ｇ／１００ｍＬ以上になることを指す。感光性樹脂シート中のアルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）にアルカリ可溶性を付与することで、感光性樹脂シートのアルカリ現像液への溶解が促進されて、良好なパターン形状を得

ることができる。アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）に対してアルカリ可溶性を付与する官能基、つまりアルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基などが挙げられるが、アルカリ可溶性基としてフェノール性水酸基、カルボキシル基のいずれか又は両方を有することが好ましい。

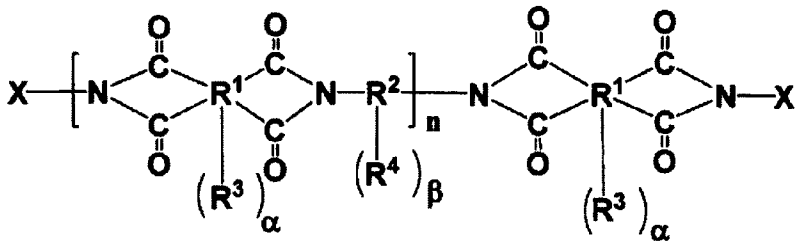
[0018] アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）について、ポリイミドの好適な例を以下に示す。

[0019] アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）として、下記一般式（１）で表される構造単位を有する一種以上のポリイミドを含有することが好ましく、下記一般式（２）または（３）で表される一種以上のポリイミドを含有することがさらに好ましい。

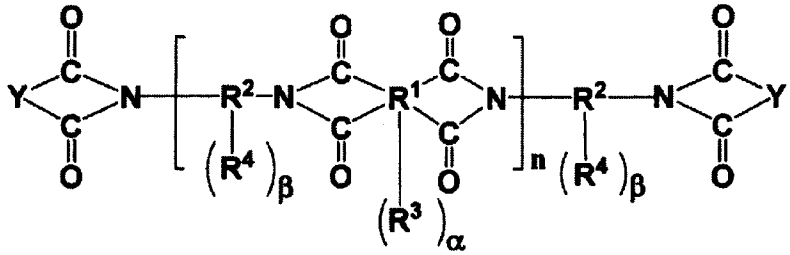
[0020] [化1]



(1)



(2)



(3)

[0021] 一般式（１）～（３）中、Ｘは、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基のうち少なくとも一つを有する１価の有機基を表す。Ｙは、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基のうち少なくとも一つを有する２価の有機基を表す。ＸおよびＹは、フェノール性水酸基またはチオール基を有することが好ましく、フェノール性水酸基を有することが特に好ましい。

[0022] また、R^1は４～２２価の有機基を表し、R^2は２～２０価の有機基を表す。R^3およびR^4は、それぞれ独立にカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基またはチオール基を表す。R^3およびR^4は、フェノール性水酸基またはカルボキシル基であることが好ましく、フェノール性水酸基であることが特に好ましい。

[0023] また、αおよびβは、それぞれ独立に０～１０の範囲の整数を表す。このようなαおよびβにおいて、α＋βが１以上であることが好ましい。ｎは、ポリマーの構造単位の繰り返し数を表す。このｎの範囲は、３～２００である。ｎが３以上であれば、感光性樹脂シートの厚膜加工性をより向上させることができる。この厚膜加工性の向上という観点から、ｎは５以上であることが好ましい。一方、ｎが２００以下であれば、アルカリ現像液に対するアルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）の溶解性を向上させることができる。この溶解性の向上という観点から、ｎは１００以下であることが好ましい。

[0024] 上記一般式（１）～（３）において、R^1は、テトラカルボン酸二無水物由来の構造を有する４～２２価の有機基である。なかでもR^1は、芳香族基または環状脂肪族基を含有する炭素原子数５～４５の有機基であることが好ましい。

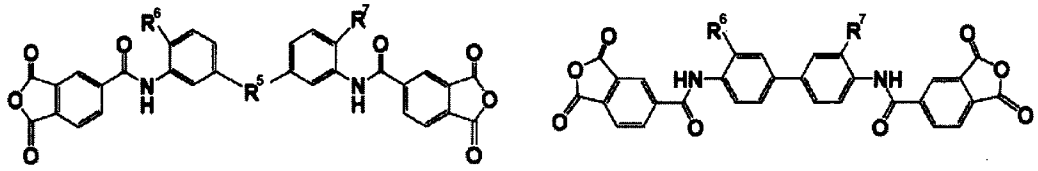
[0025] テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、芳香族テトラカルボン酸二無水物、脂肪族のテトラカルボン酸二無水物などを挙げることができる。芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，２’，３，３’－ビ

フェニルテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２，２’，３，３’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、１，１－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、１，１－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、１，２，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、９，９－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）フルオレン酸二無水物、９，９－ビス｛４－（３，４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル｝フルオレン酸二無水物、２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、２，３，５，６－ピリジンテトラカルボン酸二無水物、３，４，９，１０－ペリレンテトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン二無水物、２，２’，３，３’－ジフェニルスルホン酸テトラカルボン酸二無水物、エチレンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン－１，２，４，５－テトラカルボン酸二無水物、４－（２，５－ジオキソテトラヒドロフラン）－３－イル）－１，２，３，４－テトラヒドロナフタレン－１，２－ジカルボン酸無水物、４－（２，５－ジオキソテトラヒドロフラン－３－イル）－４メチル－１，２，３，４－テトラヒドロナフタレン－１，２－ジカルボン酸二無水物、４－（２，５－ジオキソテトラヒドロフラン－３－イル）－７メチル－１，２，３，４－テトラヒドロナフタレン－１，２－ジカルボン酸二無水物、ノルボルナン－２－スピロ－２’－シクロペンタノン－５’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン－２－スピロ－２’－シクロヘキサノン－６’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

[0026] 脂肪族のテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、２，３，５，６－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、エピクロン（登録商標）Ｂ－４４００（大日本インキ化学工業（株））、リカシッドＴＤＡ－１００およびＢＴ－１００（新日本理化（株））などが挙げられる。

[0027] また、テトラカルボン酸二無水物としては、下記に示す構造を有する酸二無水物を挙げることができる。本実施形態では、テトラカルボン酸二無水物として、上述した芳香族テトラカルボン酸二無水物、脂肪族のテトラカルボン酸二無水物、および下記に示す構造を有する酸二無水物のうちの２種類以上を用いてもよい。

[0028] [化2]



[0029] ここで、R^5は酸素原子、$C(CF_3)_2$、$C(CH_3)_2$およびSO_2より選ばれる基を、R^6およびR^7は、それぞれ独立に、カルボキシル基、水酸基、スルホン酸基およびチオール基より選ばれる基を表す。

[0030] 上記一般式（１）～（３）において、R^2は、ジアミン由来の構造を有する２～１２価の有機基である。なかでも芳香族基または環状脂肪族基を含有する炭素原子数５～４０の有機基であることが好ましい。

[0031] ジアミンとしては、例えば、ヒドロキシル基含有ジアミン、カルボキシル基含有ジアミン、チオール基含有ジアミン、芳香族ジアミン、これらの芳香族環の水素原子のうち少なくとも一部をアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物、脂肪族ジアミンなどが挙げられる。

[0032] ヒドロキシル基含有ジアミンとしては、例えば、ビス－（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（３－アミノ－４－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）プロパン、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）メチレン、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（３－アミノ－４－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）フルオレン、２，２‘－ジトリフルオロメチル－５，５’－４，４‘－ジアミノビフェニル、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－５－５‘－ジヒドロキシベンジジンなどが挙げられる。カルボキシル基含有ジアミンとしては、例えば、２，２－ビス［３－アミノ－４－カルボキシフェニル］プロパン、２，２－ビス［４－アミノ－３－カルボキシフェニル］プロパン、２，２－ビス［３－アミノ－４－カルボキシフェニル］ヘキサフルオロプロパン、４，４’－ジアミノ－２，２‘，５，５’－テトラカルボキシジフェニルメタン、３，３‘－ジアミノ－４，４’－ジカルボキシジフェニルエーテル、４，４‘－ジアミノ－３，３’－ジカルボキシジフェニルエーテル、４，４‘－ジアミノ－２，２’－ジカルボキシジフェニルエーテル、４，４‘－ジアミノ－２，２’，５，５‘－テトラカルボキシジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノ－４，４‘－ジカルボキシジフェニルスルフォン、４，４’－ジアミノ－３，３‘－ジカルボキシジフェニルスルフォン、４，４’－ジアミノ－２，２‘－ジカルボキシジフェニルスルフォン、４，４’－ジアミノ－２，２‘，５，５’－テトラカルボキシジフェニルスルフォン、２，２－ビス［４－（４－アミノ－３－カルボキシフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノ－３－カルボキシフェノキシ）フェニル］スルフォンなどが挙げられる。チオール基含有ジアミンとしては、例えば、ジメルカプトフェニレンジアミンなどが挙げられる。

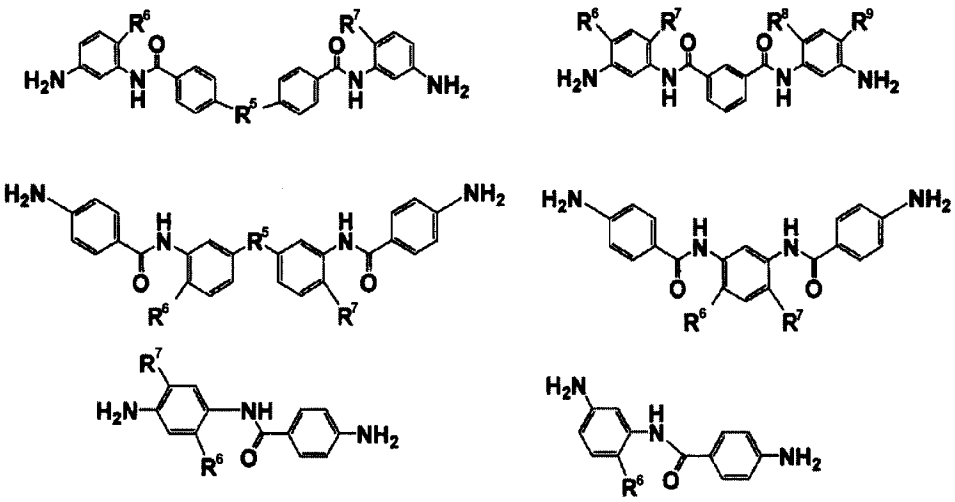
[0033] 芳香族ジアミンとしては、例えば、３，３’－ジアミノジフェニルエーテル、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニ

ルエーテル、３，３’－ジアミノジフェニルメタン、３，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、３，４’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、ベンジジン、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、１，５－ナフタレンジアミン、２，６－ナフタレンジアミン、ビス（４－アミノフェノキシフェニル）スルホン、ビス（３－アミノフェノキシフェニル）スルホン、ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、ビス｛４－（４－アミノフェノキシ）フェニル｝エーテル、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、２，２’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２’－ジエチル－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジエチル－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２’，３，３’－テトラメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’，４，４’－テトラメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２’－ジ（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノビフェニル、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレンなどが挙げられる。脂肪族ジアミンとしては、例えば、シクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンなどが挙げられる。

[0034] また、ジアミンとしては、例えば、下記に示す構造を有するジアミンが挙げられる。本実施形態では、ジアミンとして、上述したヒドロキシル基含有ジアミン、カルボキシル基含有ジアミン、チオール基含有ジアミン、芳香族ジアミン、これらの芳香族環の水素原子のうち少なくとも一部をアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物、脂肪族ジアミン、および下記に示す構造を有するジアミンのうちの２種類以上を用いてもよい。

[0035]

[化3]

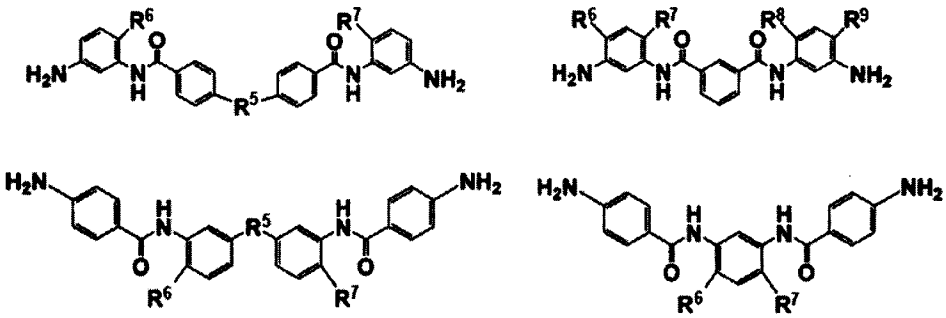


[0036] ここで、R^5は酸素原子、$C(CF_3)_2$、$C(CH_3)_2$およびSO_2より選ばれる基を、R^6～R^9はそれぞれ独立に、カルボキシル基、水酸基、スルホン酸基およびチオール基より選ばれる基を表す。

[0037] 上述したジアミンのうち、ビス－（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（３－アミノ－４－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）プロパン、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）メチレン、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（３－アミノ－４－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）フルオレン、２，２－ビス［３－アミノ－４－カルボキシフェニル］プロパン、２，２－ビス［４－アミノ－３－カルボキシフェニル］プロパン、２，２－ビス［３－アミノ－４－カルボキシフェニル］ヘキサフルオロプロパン、４，４’－ジアミノ－２，２‘，５，５’－テトラカルボキシジフェニルメタン、３，３‘－ジアミノ－４，４’－ジカルボキシジフェニルエーテル、４，４‘－ジアミノ－３，３’－ジカルボキシジフェニルエーテル、４，４‘－ジアミノ－２，２’－ジカルボキシジフェニルエーテル、４，４‘－ジアミノ－２，２’，５，５‘－テトラカルボキシジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノ－

４，４‘－ジカルボキシジフェニルスルフォン、４，４’－ジアミノ－３，３‘－ジカルボキシジフェニルスルフォン、４，４’－ジアミノ－２，２‘－ジカルボキシジフェニルスルフォン、４，４’－ジアミノ－２，２‘，５，５’－テトラカルボキシジフェニルスルフォン、２，２－ビス［４－（４－アミノ－３－カルボキシフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノ－３－カルボキシフェノキシ）フェニル］スルフォン、３，３’－ジアミノジフェニルエーテル、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノジフェニルメタン、３，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、３，４’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレンおよび下記に示す構造を有するジアミンが好ましい。

[0038] [化4]



[0039] また、上記一般式（１）～（３）において、R^3およびR^4は、上述したように、それぞれ独立にカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基またはチオール基を表す。これらのR^3およびR^4のアルカリ可溶性基の量を調整することにより、アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）のアルカリ水溶液に

対する溶解速度が変化するため、所望の溶解速度を有する感光性樹脂シートを得ることができる。

[0040] さらに、基板との接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲でR^2にシロキサン構造を有するジアミンを共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、ビス（ｐ－アミノ－フェニル）オクタメチルペンタシロキサンなどを１～１０モル％共重合したものなどがあげられる。

[0041] 一般式（２）において、Ｘは末端封止剤である１級モノアミンに由来する。末端封止剤として用いられる１級モノアミンとしては、５－アミノ－８－ヒドロキシキノリン、１－ヒドロキシ－７－アミノナフタレン、１－ヒドロキシ－６－アミノナフタレン、１－ヒドロキシ－５－アミノナフタレン、１－ヒドロキシ－４－アミノナフタレン、２－ヒドロキシ－７－アミノナフタレン、２－ヒドロキシ－６－アミノナフタレン、２－ヒドロキシ－５－アミノナフタレン、１－カルボキシ－７－アミノナフタレン、１－カルボキシ－６－アミノナフタレン、１－カルボキシ－５－アミノナフタレン、２－カルボキシ－７－アミノナフタレン、２－カルボキシ－６－アミノナフタレン、２－カルボキシ－５－アミノナフタレン、２－アミノ安息香酸、３－アミノ安息香酸、４－アミノ安息香酸、４－アミノサリチル酸、５－アミノサリチル酸、６－アミノサリチル酸、２－アミノベンゼンスルホン酸、３－アミノベンゼンスルホン酸、４－アミノベンゼンスルホン酸、３－アミノ－４，６－ジヒドロキシピリミジン、２－アミノフェノール、３－アミノフェノール、４－アミノフェノール、２－アミノチオフェノール、３－アミノチオフェノール、４－アミノチオフェノールなどが好ましい。これらは単独でまたは２種以上を組み合わせて使用される。

[0042] また、一般式（３）において、Ｙは末端封止剤であるジカルボン酸無水物に由来する。末端封止剤として用いられる酸無水物としては、４－カルボキシフタル酸無水物、３－ヒドロキシフタル酸無水物、シス－アコニット酸無水物などが好ましい。これらは単独でまたは２種以上を組み合わせて使用さ

れる。

[0043] 本発明に用いられるアルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）は、一般式（１）～（３）で表される構造のみからなるものであっても良いし、アルカリ可溶性を有する他の構造との混合体であっても良い。その際、一般式（１）～（３）で表される構造のアルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）を、アルカリ可溶性ポリイミド全体の重量に対して５０重量％以上含有していることが好ましい。さらに、好ましくは６０重量％以上である。５０重量％以上であれば、熱硬化時の収縮を抑えることができ、厚膜作製に好適である。混合されるアルカリ可溶性樹脂の種類および量は、最終的に加熱処理によって得られるポリイミドの耐熱性を損なわない範囲で選択することが好ましい。

[0044] アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）は、ジアミンの一部を末端封止剤であるモノアミンに置き換えて、または、テトラカルボン酸二無水物を、末端封止剤であるジカルボン酸無水物に置き換えて、公知の方法を利用して合成することができる。例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とモノアミンを反応させる方法、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジカルボン酸無水物とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得て、その後ジアミンとモノアミンと縮合剤の存在下で反応させる方法などの方法を利用して、ポリイミド前駆体を得る。その後、得られたポリイミド前駆体を、公知のイミド化反応法を用いて完全イミド化させる方法を利用して既閉環ポリイミドを合成することができる。

[0045] 本発明に用いる既閉環ポリイミドは、上記の方法で重合させた後、多量の水またはメタノールおよび水の混合液などに投入し、沈殿させて濾別乾燥し、単離することが好ましい。乾燥温度は４０～１００℃が好ましく、より好ましくは５０～８０℃である。この方法によって、未反応のモノマーやオリゴマー成分が除去され、熱硬化膜の膜特性を向上させることができる。

[0046] また、アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）のイミド化率は、例えば、以下の方法で容易に求めることができる。ここで、イミド化率とは、前記のように

ポリイミド前駆体を経て既閉環ポリイミドを合成するにあたって、ポリイミド前駆体のうち、何モル％がポリイミドに転換しているかを意味する。まず、ポリマーの赤外吸収スペクトルを測定し、ポリイミドに起因するイミド構造の吸収ピーク（１７８０ｃｍ$^{-1}$付近、１３７７ｃｍ$^{-1}$付近）の存在を確認する。次に、そのポリマーについて、３５０℃で１時間熱処理した後、再度、赤外吸収スペクトルを測定し、熱処理前と熱処理後の１３７７ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度を比較する。熱処理後のポリマーのイミド化率を１００％として、熱処理前のポリマーのイミド化率を求める。本発明において、ポリマーのイミド化率が５０％以上であるものを既閉環ポリイミドとする。アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）は、既閉環ポリイミドであることが好ましく、特にポリマーのイミド化率は７０％以上であることが好ましく、８０％以上であることがより好ましく、９０％以上であることが更に好ましい。加熱工程（キュア）において低温の温度条件での加熱処理で硬化膜が得られるため、低応力化の効果が得られ、クラックや基板の割れを抑えることができる。また、ポリイミド前駆体由来のカルボン酸基が少ないため、金属配線の腐食を抑えることができる。

[0047] アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）に導入された末端封止剤は、以下の方法で検出できる。例えば、末端封止剤が導入されたポリイミドを、酸性溶液に溶解して、ポリイミドの構成単位であるアミン成分とカルボン酸無水物成分に分解し、これをガスクロマトグラフィー（ＧＣ）や、ＮＭＲにより測定する。これとは別に、末端封止剤が導入されたポリイミドを直接、熱分解ガスクロマトグラフ（ＰＧＣ）や赤外スペクトルおよび^{13}ＣＮＭＲスペクトルを用いて測定しても、検出可能である。

[0048] アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）の含有量は、後述する無機粒子を除いた、感光性樹脂層の固形分１００質量％中、２０質量％以上であることが好ましく、３０質量％以上であることがより好ましく、４０質量％以上であることがさらに好ましい。アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）の含有量が多いほど、硬化膜の弾性率および耐圧性、耐熱性を向上することが可能である。一方

で、アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）の含有量は、後述する無機粒子を除いた、感光性樹脂層の固形分１００質量％中、８０質量％以下であることが好ましく、７０質量％以下であることがより好ましく、６０質量％以下であることがさらに好ましい。アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）の含有量が少ないほど、感光性樹脂シートのラミネート性を向上することができる。

[0049] 〔光重合性化合物（Ｂ）〕

本発明の感光性樹脂シート中の感光性樹脂層を形成する感光性樹脂組成物は、光重合性化合物（Ｂ）を含有する。光重合性化合物（Ｂ）は、分子内にラジカル重合性やカチオン重合性を示す官能基を有する化合物を意味する。ラジカル重合性を示す官能基としては、例えば、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロパルギル基等などが挙げられる。これらの中でも、アクリロイル基、メタクリロイル基を有する化合物が重合性の面で好ましい。以下、アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する化合物を（メタ）アクリル化合物と称する。また、カチオン重合性を示す官能基を有する化合物としては、環状エーテル化合物（エポキシ化合物及びオキセタン化合物等）、エチレン性不飽和化合物（ビニルエーテル及びスチレン類等）、ビシクロオルトエステル、スピロオルトカーボネート及びスピロオルトエステル等が挙げられる。

[0050] 光重合性化合物（Ｂ）中のラジカル重合性やカチオン重合性を示す官能基の当量（以下、光重合性官能基当量、と記す）は、平均で７０～２００ｇ／ｅｑである。光重合性化合物（Ｂ）の光重合性官能基当量は、平均で７０ｇ／ｅｑ以上であることが好ましく、８０ｇ／ｅｑ以上であることがより好ましく、９０ｇ／ｅｑ以上であることがさらに好ましく、１００ｇ／ｅｑ以上であることが特に好ましい。光重合性官能基当量が大きいほど、硬化膜の伸度を向上することができ、クラックの発生を抑制することが可能となる。一方で、（Ｂ）光重合性化合物の光重合性官能基当量が平均で、２００ｇ／ｅｑ以下であることが好ましく、１８０ｇ／ｅｑ以下であることがより好ましく、１６０ｇ／ｅｑ以下であることがさらに好ましく、１４０ｇ／ｅｑ以下

であることが特に好ましい。光重合性官能基当量が小さいほど、硬化膜の耐熱性や弾性率を向上することが可能であり、硬化膜の信頼性が高まる。また、高解像度なパターン形成が可能となる。これは、光硬化時により露光部の重合反応が良好に進んだため、露光部と未露光部における現像液への溶解コントラスト差が大きくなったためと推測される。

[0051] 光重合性官能基当量は、下記式より求められる。

光重合性官能基当量＝（分子量／同一分子中のラジカル重合性又はカチオン重合性を示す官能基の数）

光重合性化合物（Ｂ）のラジカル重合性又はカチオン重合性を示す官能基数としては、２以上であることが好ましく、３以上であることがより好ましい。官能基数が大きいほど、硬化膜の耐熱性を向上することが可能となる。また、光硬化後に露光部の現像液への溶解性を低減させ、パターンの高解像化が可能となる。一方で、光重合性化合物（Ｂ）のラジカル重合性やカチオン重合性を示す官能基数としては、１６以下であることが好ましく、６以下であることがより好ましい。官能基数が小さいほど、硬化膜のクラックの発生を抑制することが可能となる。

[0052] 光重合性化合物（Ｂ）は、光重合性官能基当量が７０～２００ｇ／ｅｑとなれば特に限定されず、（メタ）アクリル化合物としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、１，３－ブタンジ

オールジアクリレート、１，３－ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、１，４－ブタンジオールジアクリレート、１，４－ブタンジオールジメタクリレート、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、１，６－ヘキサンジオールジメタクリレート、１，９－ノナンジオールジメタクリレート、１，１０－デカンジオールジメタクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジメタクリレート、１，３－アダマンタンジアクリレート、１，３－アダマンタンジメタクリレート、１，３，５－アダマンタントリアクリレート、１，３，５－アダマンタントリメタクリレート、５－ヒドロキシ－１，３－アダマンタンジアクリレート、５－ヒドロキシ－１，３－アダマンタンジメタクリレート、ペンタシクロペンタデカンジメタノールジアクリレート、ペンタシクロペンタデカンジメタノールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、１，３－ジアクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロパン、１，３－ジメタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロパン、２，２，６，６－テトラメチルピペリジニルメタクリレート、２，２，６，６－テトラメチルピペリジニルアクリレート、Ｎ－メチル－２，２，６，６－テトラメチルピペリジニルメタクリレート、Ｎ－メチル－２，２，６，６－テトラメチルピペリジニルアクリレート、ジオキサングリコールジアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールＡジアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールＡジメタクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールＡジアクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールＡメタクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールＡジアクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールＡジメタクリレート、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、プロピレン

オキシド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性ジアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性ジメタクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性トリアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性トリメタクリレート等が挙げられる。

[0053] 光重合性化合物（Ｂ）として好適なエポキシ化合物としては、公知のもの等が使用でき、芳香族エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物及び脂肪族エポキシ化合物が挙げられる。

[0054] 芳香族エポキシ化合物としては、少なくとも１個の芳香環を有する１価又は多価のフェノール（フェノール、ビスフェノールＡ、フェノールノボラック及びこれらのアルキレンオキシド付加体した化合物）のグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0055] 脂環式エポキシ化合物としては、少なくとも１個のシクロヘキセンやシクロペンテン環を有する化合物を酸化剤でエポキシ化することによって得られる化合物（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、等）が挙げられる。

[0056] 脂肪族エポキシ化合物としては、脂肪族多価アルコール又はこのアルキレンオキシド付加体のポリグリシジルエーテル（１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等）、脂肪族多塩基酸のポリグリシジルエステル（ジグリシジルテトラヒドロフタレート等）、長鎖不飽和化合物のエポキシ化物（エポキシ化大豆油及びエポキシ化ポリブタジエン等）が挙げられる。

[0057] オキセタン化合物としては、公知のもの等が使用でき、例えば、３－エチル－３－ヒドロキシメチルオキセタン、２－エチルヘキシル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、２－ヒドロキシエチル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、２－ヒドロキシプロピル（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、１，４－ビス［（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］ベンゼン、オキセタニルシルセスキオキセ

タン及びフェノールノボラックオキセタン等が挙げられる。

[0058] エチレン性不飽和化合物としては、公知のカチオン重合性単量体等が使用でき、脂肪族モノビニルエーテル、芳香族モノビニルエーテル、多官能ビニルエーテル、スチレン及びカチオン重合性窒素含有モノマーが含まれる。

[0059] 脂肪族モノビニルエーテルとしては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル及びシクロヘキシルビニルエーテル等、芳香族モノビニルエーテルとしては、２－フェノキシエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル及びｐ－メトキシフェニルビニルエーテル等、多官能ビニルエーテルとしては、ブタンジオール－１，４－ジビニルエーテル及びトリエチレングリコールジビニルエーテル等、スチレン類としては、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メトキシスチレン及びｔｅｒｔ－ブトキシスチレン等、カチオン重合性窒素含有モノマーとしては、Ｎ－ビニルカルバゾール及びＮ－ビニルピロリドン等、ビシクロオルトエステルとしては、１－フェニル－４－エチル－２，６，７－トリオキサビシクロ［２．２．２］オクタン及び１－エチル－４－ヒドロキシメチル－２，６，７－トリオキサビシクロ－［２．２．２］オクタン等、スピロオルトカーボネートとしては、１，５，７，１１－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカン及び３，９－ジベンジル－１，５，７，１１－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカン等、スピロオルトエステルとしては、１，４，６－トリオキサスピロ［４．４］ノナン、２－メチル－１，４，６－トリオキサスピロ［４．４］ノナン及び１，４，６－トリオキサスピロ［４．５］デカン等が挙げられる。

[0060] これらのカチオン重合性化合物のうち、エポキシ化合物、オキセタン化合物及びビニルエーテルが好ましく、特にエポキシ化合物及びオキセタン化合物が好ましい。多官能エポキシ化合物である“デナコール”ＥＸ－８１０、ＥＸ－８５０、ＥＸ－８２１、ＥＸ－８３０，ＥＸ－８４１、ＥＸ－２０１、ＥＸ－２１１、ＥＸ－２１２、ＥＸ－２５２、ＥＸ－９２０ＥＸ－９９１Ｌ（商品名、いずれもナカセケムテックス（株）製）、“エピクロン”ＥＸＡ－４８５０、ＨＰ－７２５０（商品名、いずれもＤＩＣ（株）製）、ＹＬ

－９８０、ＹＬ－９８３、ＹＸ-６６７７（商品名、いずれも三菱ケミカル（株）製）、“セロキサイド”２０２１Ｐ、２０８１（商品名、いずれもダイセル（株）製）、“アデカグリシロール”ＥＤ－５０３、ＥＤ－５０６、ＥＤ－５２３Ｔ、ＥＤ５０５（商品名、いずれも（株）ＡＤＥＫＡ製）、“ショウフリー”ＣＤＭＤＧ、ＰＥＴＧ、ＢＡＴＧ（商品名、いずれも昭和電工（株）製）、多官能オキセタン化合物である“ＥＴＥＲＮＡＣＯＬＬ” ＯＸＢＰ、ＯＸＩＰＡ（商品名、いずれも宇部興産（株）製）、“エポカリック”ＤＥ－１０２、ＤＥ－１０３（商品名、いずれもＥＮＥＯＳ（株）製）、“アロンオキセタン” ＯＸＴ-１２１、ＯＸＴ－１９１、ＯＸＴ－２２１（商品名、いずれも東亜合成（株）製）などが挙げられる。窒素原子を含有するエポキシ化合物がアルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）との相溶性が向上し、微細なパターン加工性が得られる点、及び、良好なガラス転移温度および良好な機械特性を低下させない観点からより好ましい。さらにイソシアヌレート骨格を含有するエポキシ化合物としては、例えばトリグリシジルイソシアヌレートであるＴＥＰＩＣ－Ｓ，ＴＥＰＩＣ－Ｌ、ＴＥＰＩＣ－ＶＬ、ＴＥＰＩＣ－ＰＡＳＢ２２、ＴＥＰＩＣ－ＦＬ（商品名、いずれも日産化学（株）製）等があげられる。

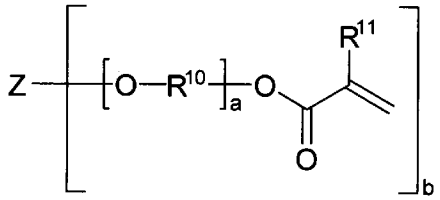
これらの光重合性化合物は単独でまたは２種類以上を組み合わせて使用される。

[0061] 感光性樹脂組成物中の光重合性化合物（Ｂ）の含有量は、アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）１００質量部に対して、１０質量部以上が好ましく、２０質量部以上がより好ましく、３０質量部以上がさらに好ましい。１０質量部以上とすることで、現像時の露光部の膜減りを低減することができる。一方で、感光性樹脂組成物中の光重合性化合物（Ｂ）の含有量は、アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）１００質量部に対して、２００質量部以下が好ましく、１５０質量部以下がより好ましく、１２０質量部以下がさらに好ましい。２００質量部以下とすることで、硬化膜の耐熱性を向上させることができる。

[0062] 光重合性化合物（Ｂ）として、一般式（４）（５）（６）で表される化合

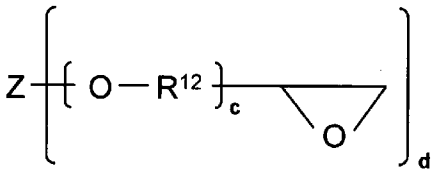
物のいずれかを含有することが好ましい。

[0063] [化5]



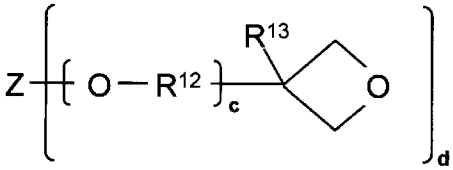
(4)

[0064] [化6]



(5)

[0065] [化7]



(6)

[0066] 一般式（４）中、Ｒ^{10}は炭素数１～５の炭化水素基、Ｒ^{11}は水素又はメチル基を表す。Ｚは有機基を表す。ａは０～１の整数を表し、ｂは２～１０の整数を表す。ａは０であることが好ましい。Ｚが環状骨格を持たない場合、ｂは４～８であることが好ましく、Ｚが環状骨格を持つ場合、ｂは２～４であることが好ましく、環状骨格を持つ場合、環状骨格が脂環骨格であることが好ましい。

[0067] 一般式（５）、（６）中、Ｒ^{12}は炭素数１～５の炭化水素基、Ｒ^{13}は水素、

メチル基またはエチル基を表す。Ｚは有機基を表す。ｃは０～２の整数を表し、ｄは２～１０の整数を表す。

[0068] 光重合性化合物（Ｂ）の総質量を１００質量％とした際に、一般式（４）～（６）で表される化合物の含有量が７０質量％以上１００質量％以下であることが好ましく、８０質量％以上１００質量％以下であることがより好ましく、９０質量％以上１００質量％以下であることがさらに好ましい。硬化膜の耐熱性および弾性率を向上することができる。

[0069] さらに本発明の感光性樹脂シート中の一般式（４）～（６）で表される光重合性化合物（Ｂ）は、環状構造を持たず、光重合性官能基当量が８０～１２０ｇ／ｅｑである光重合性化合物（以下、（Ｂ－Ｈ）成分という）を含有することが好ましい。（Ｂ－Ｈ）成分を含有することで、フォトリソ加工時に組成物の高感度化が可能となる。また硬化膜の耐熱性および弾性率を向上することができる。

[0070] （Ｂ－Ｈ）成分の官能基数は２以上であることが好ましく、３以上であることがさらに好ましい。官能基数を３以上とすることで、硬化膜の耐熱性を向上することが可能である。一方で、（Ｂ－Ｈ）成分の官能基数は、１６以下が好ましく、１２以下がより好ましく、８以下がより好ましい。官能基数を１６以下とすることで、硬化膜のクラックの発生を抑制することが可能となる。

[0071] （Ｂ－Ｈ）成分の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ポリペンタエリスリトールアクリレート、ポリペンタエリスリトールメタクリレー

ト等を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0072] 一般式（４）～（６）で表される光重合性化合物（Ｂ）は、脂環構造を有し、光重合性官能基当量が１３０～２００ｇ／ｅｑである光重合性化合物（以下、（Ｂ－Ｌ）成分という）を含有することが好ましい。（Ｂ－Ｌ）成分を含有することで、硬化膜の伸度向上および吸水率を低減することができる。

[0073] （Ｂ－Ｌ）成分の官能基数は２以上であることが好ましい。官能基数を２以上とすることで、硬化膜の耐熱性を向上することができる。一方で、（Ｂ－Ｌ）成分の官能基数は、６以下が好ましく、４以下がより好ましい。官能基数を６以下とすることで硬化膜のクラックの発生を抑制することができる。

[0074] （Ｂ－Ｌ）成分の具体例としては、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジメタクリレート、１，３－アダマンタンジアクリレート、１，３－アダマンタンジメタクリレート、１，３，５－アダマンタントリアクリレート、１，３，５－アダマンタントリメタクリレート、５－ヒドロキシ－１，３－アダマンタンジアクリレート、５－ヒドロキシ－１，３－アダマンタンジメタクリレート、ビス－（２－アクリロキシエチル）イソシアヌレート、トリス－（２－アクリロキシエチル）イソシアヌレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールＡジアクリレート等を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0075] 〔光重合開始剤（Ｃ）〕

本発明の感光性樹脂シート中の感光性樹脂層を形成する感光性樹脂組成物は、光重合開始剤（Ｃ）を含有する。光重合開始剤（Ｃ）を含有することで、活性光線により生成した活性種により前述した光重合性化合物（Ｂ）の重合が進行し、感光性樹脂層の露光部がアルカリ現像液に対して不溶化することで、ネガ型のパターンを形成することができる。

[0076] 光重合開始剤（Ｃ）の例としては、光ラジカル発生剤もしくは光酸発生剤であることが好ましい。具体的には、ベンゾフェノン類、グリシン類、メル

カプト類、オキシム類、アシルフォスフィン類、α－アミノアルキルフェノン類、などが挙げられ、中でもアシルフォスフィン類、オキシム類、芳香族ヨードニウム錯塩、芳香族スルホニウム錯塩等が好適に用いられる。光重合開始剤（Ｃ）は１種で用いてもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0077] 光重合開始剤（Ｃ）の具体例としては、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、４，４，－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、３，３，４，４，－テトラ（ｔ－ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、３，５－ビス（ジエチルアミノベンジリデン）－Ｎ－メチル－４－ピペリドン、３，５－ビス（ジエチルアミノベンジリデン）－Ｎ－エチル－４－ピペリドンなどのベンジリデン類、７－ジエチルアミノ－３－ノニルクマリン、４，６－ジメチル－３－エチルアミノクマリン、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－（１－メチルメチルベンゾイミダゾリル）クマリン、３－（２－ベンゾチアゾリル）－７－ジエチルアミノクマリンなどのクマリン類、２－ｔ－ブチルアントラキノン、２－エチルアントラキノン、１，２－ベンズアントラキノンなどのアントラキノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾイン類、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、２，４－ジイソプロピルチオキサントン、２－イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類、エチレングリコールジ（３－メルカプトプロピオネート）、２－メルカプトベンズチアゾール、２－メルカプトベンゾキサゾール、２－メルカプトベンズイミダゾールなどのメルカプト類、Ｎ－フェニルグリシン、Ｎ－メチル－Ｎ－フェニルグリシン、Ｎ－エチル－Ｎ－（ｐ－クロロフェニル）グリシン、Ｎ－（４－シアノフェニル）グリシンなどのグリシン類、１－フェニル－１，２－ブタンジオン－２－（ｏ－メトキシカルボニル）オキシム、１－フェニル－１，２－プロパンジオン－２－（ｏ－メトキシカルボニル）オキシム、１－フェニル－１，２－プロパンジオン－２－（ｏ－エトキ

シカルボニル）オキシム、１－フェニル－１，２－プロパンジオン－２－（ｏ－ベンゾイル）オキシム、ビス（α－イソニトロソプロピオフェノンオキシム）イソフタル、１，２－オクタンジオン－１－［４－（フェニルチオ）フェニル］－２－（ｏ－ベンゾイルオキシム）、エタノン－１－［９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル］－１－（ｏ－アセチルオキシム）などのオキシム類、２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－フォスフィンオキサイド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイドなどのアシルフォスフィン類、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタン－１－オン、２－メチル－１［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モリフォリノプロパン－１－オンなどのα－アミノアルキルフェノン類、２，２’－ビス（ｏ－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルビイミダゾール、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などの芳香族ヨードニウム錯塩類などが挙げられる。

[0078] なかでも好ましいアシルフォスフィン類、およびオキシム類の例としては、２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－フォスフィンオキサイド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイド、１－フェニル－１，２－プロパンジオン－２－（ｏ－エトキシカルボニル）オキシム、１－フェニル－１，２－プロパンジオン－２－（ｏ－ベンゾイル）オキシム、ビス（α－イソニトロソプロピオフェノンオキシム）イソフタル、１，２－オクタンジオン－１－［４－（フェニルチオ）フェニル］－２－（ｏ－ベンゾイルオキシム）］、エタノン－１－［９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル］－１－（ｏ－アセチルオキシム）、株式会社ＡＤＥＫＡ製のアデカアークルズ（登録商標）Ｎ－１９１９、ＮＣＩ－８３１、ＮＣＩ－９３０、ＮＣＩ－７３０、

ＢＡＳＦ株式会社製“イルガキュア”ＯＸＥ－０１、ＯＸＥ－０２、ＯＸＥ－０３、ＯＸＥ－０４、２５０、２７０、サンアプロ株式会社製ＣＰＩ－１１０Ｂ、ＣＰＩ－１１０Ｓ、ＣＰＩ－２１０Ｓ、ＣＰＩ－３１０Ｂ、ＣＰＩ－３１０Ｓ、ＣＰＩ－３１０ＦＧ、ＣＰＩ－４１０Ｂから選ばれた化合物である。

[0079] 感光性樹脂組成物中の光重合開始剤（Ｃ）の含有量は、アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）１００質量部に対して、０．５質量部以上であることが好ましく、１質量部以上であることがより好ましく、２質量部以上であることがさらに好ましい。光重合開始剤（Ｃ）の含有量を０．５質量部以上とすることで、感光性樹脂組成物の露光に対する感度を向上することができる。一方で、感光性樹脂組成物中の光重合開始剤（Ｃ）の含有量は、アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）１００質量部中、３０質量部以下であることが好ましく、２５質量部以下であることがより好ましく、２０質量部以下であることがさらに好ましい。光重合開始剤（Ｃ）の含有量を３０質量部以下とすることで、感光性樹脂シートの深部まで光を透過することが可能となり、現像後に良好なパターン形状を得ることができる。

[0080] 〔着色材（Ｄ）〕

本発明の感光性樹脂シート中の感光性樹脂層を形成する感光性樹脂組成物は、着色材（Ｄ）を含有する。本発明の着色材は（Ｄ）は、可視光領域に吸収極大を有し、有機溶媒に溶解可能な有機材料を指す。感光性樹脂組成物が着色材（Ｄ）を含有することで、感光性樹脂シートを透過する光、または感光性樹脂シートから反射する光から、着色材（Ｄ）が吸収する波長の光を遮光する、遮光性を付与することができる。遮光性を付与することで、本発明の感光性樹脂シートおよび硬化膜に含まれる欠陥・欠点箇所を高精度に判別することが可能となるため、歩留まり向上および製品の信頼性向上を向上させることができる。また、後述する感光性樹脂シートを、露光・加熱硬化させた後に得られる硬化膜が、退色せず着色した状態であることが好ましく、着色材は後工程で脱色しない対候性および耐熱性を有する着色材であること

が好ましい。さらに、露光工程における活性光線の波長領域では透過性が高いことが好ましい。

[0081] 前述のとおり、着色材（Ｄ）は少なくとも有機染料を含み、例えば、１種の染料を用いる方法、２種以上の染料を混合して用いる方法を組み合わせて用いる方法等が挙げられる。

[0082] 着色材（Ｄ）は、５００～８００ｎｍに吸収極大を持つものが好ましく、５３０～７５０ｎｍ、さらに好ましくは５３０～７００ｎｍに吸収極大を持つものがより好ましく選択される。着色材の吸収極大波長が５００ｎｍ未満であると、露光工程において活性光線の吸収が発生し、塗膜の露光感度が低下することがある。着色材の吸収極大波長が５００ｎｍ以上の場合、塗膜の露光感度の低下を抑えることができ、良好な形状のパターンを得ることができる。一方、着色材の吸収極大波長が８００ｎｍより大きい場合、可視光領域の吸収が弱くなり、視認性が低下するため塗膜の欠陥・欠点箇所、およびパターン欠損箇所の判別が困難となることがある。

[0083] 着色材（Ｄ）は、有機染料であることが好ましい。着色剤（Ｄ）として用いる有機染料の中でも、有機溶媒等に溶解可能な着色剤を選択することで、塗材調合時に着色材の分散が簡便であり、塗材中での組成偏在を抑制できるため、感光性樹脂シート中の遮蔽能の均一性を高めることができる。有機溶媒に溶解可能な有機染料である着色剤（Ｄ）としては、例えば、油溶性染料、分散染料、反応性染料、もしくは酸性染料等が挙げられる。

[0084] 有機染料の骨格構造としては、アントラキノン系、アゾ系、フタロシアニン系、メチン系、オキサジン系、キノリン系、トリアリールメタン系、キサンテン系などが挙げられるが、これらに限定されない。これらのうち、有機溶媒に対する溶解性や、露光工程および硬化膜の退色の観点から耐候性を有すること、加熱硬化後に電気的信頼性を有することから、アントラキノン系、トリアリールメタン系、キサンテン系の骨格構造を有することが好ましい。さらに、加熱硬化工程時の退色の観点から、着色材（Ｄ）は、耐熱性を有するアントラキノン系化合物を含むことが好ましい。またこれら各染料は、

単独でも含金属錯塩系として用いてもよい。具体的には、Ｓｕｍｉｌａｎ、Ｌａｎｙｌ染料（住友化学工業（株）製）、Ｏｒａｓｏｌ、Ｏｒａｃｅｔ、Ｆｉｌａｍｉｄ、Ｉｒｇａｓｐｅｒｓｅ染料（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製）、Ｚａｐｏｎ、Ｎｅｏｚａｐｏｎ、Ｎｅｐｔｕｎｅ、Ａｃｉｄｏｌ染料（ＢＡＳＦ（株）製）、Ｋａｙａｓｅｔ、Ｋａｙａｋａｌａｎ染料（日本化薬（株）製）、Ｖａｌｉｆａｓｔ　Ｃｏｌｏｒｓ染料（オリエント化学工業（株）製）、Ｓａｖｉｎｙｌ、Ｓａｎｄｏｐｌａｓｔ、Ｐｏｌｙｓｙｎｔｈｒｅｎ、Ｌａｎａｓｙｎ染料（クラリアントジャパン（株）製）、Ａｉｚｅｎ　Ｓｐｉｌｏｎ染料（保土谷化学工業（株）製）、機能性色素（山田化学工業（株）製）、Ｐｌａｓｔ　Ｃｏｌｏｒ染料、Ｏｉｌ　Ｃｏｌｏｒ染料（有本化学工業（株）製）等からそれぞれ入手できるが、それらに限定されるものではない。これらの染料は単独または混合することで用いられる。

[0085] これらに用いる有機染料の具体例を、カラーインデックス（ＣＩ）ナンバーで示す。黄色染料の例としては、ソルベントイエロー１６、１８、２１、３３、３４、３５、４３、５４、９３、１１２、１２８、１５７、１５９，１６０、２０１、アシッドイエロー１７、１９、２３、２５、３９、４０、４２、４４、４９、５０、６１、６４、７６、７９、１１０、１２７、１３５、１４３、１５１、１５９、１６９、１７４、１９０、１９５、１９６、１９７、１９９、２１８、２１９、２２２もしくは２２７、ベーシックイエロー１、２、４、１１、１３、１４、１５、１９、２１、２３、２４、２５、２８、２９、３２、３６、３９もしくは４０などが挙げられる。

[0086] 赤色染料の例としては、ダイレクトレッド２、４、２６、２８、３１、３９、６２、６３、７２、７５、７６、７９、８０、８１、８３、８４、８９、１１１、１７３、１８４、２０７、２１１、２１２、２２５、２２６、２４０、２４１、２４２、２４３もしくは２４７、アシッドレッド３５、４２、５１、５２、５７、６２、８０、８２、１１１、１１４、１１８、１１９、１２７、１２８、１３１、１４３、１４５、１５１、１５４、１５７、１

５８、２１１、２４９、２５４、２５７、２６１、２６３、２６６、２８９、２９９、３０１、３０５、３１９、３３６、３３７、３６１、３９６もしくは３９７、ベーシックレッド１、１２、１３、１４、１５、１８、２２、２３、２４、２５、２７、２９、３５、３６、３８、３９、４５もしくは４６、ソルベントレッド１８、５２、１１１、１３５、１６８、１７９、２０７、スダン、オイルレッドＯなどが挙げられる。

[0087] 紫色染料の例としては、ダイレクトバイオレット７、９、４７、４８、５１、６６、９０、９３、９４、９５、９８、１００もしくは１０１、アシッドバイオレット５、９、１１、３４、４３、４７、４８、５１、７５、９０、１０３もしくは１２６、リアクティブバイオレット１、３、４、５、６、７、８、９、１６、１７、２２、２３、２４、２６、２７、３３もしくは３４、ベーシックバイオレット１、２、３、７、１０、１５、１６、２０、２１、２５、２７、２８、３５、３７、３９、４０もしくは４８などが挙げられる。

[0088] 青色染料の例としてはダイレクトブルー５５、６８、８３、９５、１５８、１７２、１９０、１９４、１９６、１９８、２１１、２１８、２２６、２４４、２７１、２７３、２７４もしくは２７７、アシッドブルー５、１３、４０、５２、５５、５６、６９、８６、９８、１４２、１４３、１４５、２００、２０２、２０８、２０９、２１０、２４３もしくは２５２、リアクティブブルー１１、２０、２４、３１，３４、３６、６０、７６、９０、１０８、１２８、１３１、１４０、１４６もしくは１５１、ベーシックブルー８、１２、４６、４８、６７、７５、８９、９１、１０５、１０６、１０７、１０８、１１０、１１５、１２９、１３１、１３５もしくは１３７、ソルベントブルー７、１２、３４、３６、４４、４５、４９、５０、５２、５３、７８、８２、８７、９１、９２、９３、９４、９５、９７、９８、９９、１０３、１０５、１０９、１１０、１１１、１１２、１１６もしくは１３４、ディスパースブルー９、３１、５９、７０、１４９、１８９、１９０、１９２、２００、２０１、２０５、２２２、２２４、２２５、２２７、２４０、

２４７、２５０、２５１、２５２、２５３、２５４、２５７、２６６、２６７、２７０、２９７、３０１、３１０もしくは３１２などが挙げられる。

[0089] 緑色染料の例としてはアシッドグリーン１、５、１６、６５、８２、８３、９２、９４もしくは１０４、ベーシックグリーン１０、ダイレクトグリーン６、２７、３０、３４もしくは６８などが挙げられる。また、これら以外の染料を用いることもできる。特に、露光工程で活性光線に対して吸収が少ない紫色染料、青色染料を用いることで、露光量の増大を抑え、パターン形状が逆テーパ形状となることを抑えることができる。

[0090] 本発明で用いる着色材（Ｄ）は、後述する感光性樹脂シートを加熱硬化させた硬化膜とした場合に、分解および／または昇華しない耐熱性を有することが好ましい。

[0091] 本発明で用いる場合の着色材（Ｄ）の含有量は、アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）１００質量部に対して、０．１質量部以上５０質量部以下が好ましく、１質量部以上１０質量部以下がさらに好ましく、３質量部以上８質量部以下が特に好ましい。着色材（Ｄ）の含有量を０．１質量部以上とすることで、検査工程で後述する検査機に対応する可視光波長の光を吸収させることができる。また、５０質量部以下とすることで、感光性樹脂シートと基板の密着強度や熱処理後硬化膜の耐熱性、機械特性を維持しつつ、良好な形状のパターンを得ることができる。

[0092] 本発明において、着色材（Ｄ）として用いられる有機染料は、必要に応じて、ロジン処理、酸性基処理、塩基性基処理などの表面処理が施されているものを使用してもよい。また、場合により、着色剤（Ｄ）は分散剤とともに使用することができる。分散剤は、例えば、カチオン系、アニオン系、非イオン系、両性、シリコーン系、フッ素系の界面活性剤を挙げることができる。

[0093] ＜熱発色性化合物＞

本発明の感光性樹脂シートは、さらに熱発色性化合物を含有してもよい。熱発色性化合物は後述する加熱処理工程により発色し、３５０ｎｍ以上、７

００ｎｍ以下に吸収極大を有する熱発色性化合物である。熱発色性化合物は、感光性樹脂シートの露光波長領域である３５０～４５０ｎｍにおいて吸収が少ない熱発色性化合物であることが好ましい。前述の（Ｄ）成分と併用して、熱発色性化合物を使用することにより、感光性樹脂シートの露光波長領域３５０～４５０ｎｍの吸収が低減され、感度の低下を抑えることが出来る。

[0094] 熱発色性化合物は、加熱硬化前は可視光や紫外光に対して遮蔽性が無いため、樹脂シートの欠陥・欠点を高精度に判別することが難しい。また、加熱硬化後の遮蔽性は、同量添加した着色材に比べて弱いため、欠陥・欠点を判別するには多量の熱発色性化合物を添加する必要があり、硬化膜の耐熱性や機械強度が低下する。そのため、種々特性に合わせ、熱発色性化合物は着色材（Ｄ）と併用することが好ましい。

[0095] 本発明において、熱発色性化合物は、１２０℃より高温で発色する化合物が好ましく、１８０℃より高温で発色する熱発色性化合物がより好ましい。熱発色性化合物の発色温度が高いほど高温条件下での耐熱性に優れ、また長時間の紫外光および可視光の照射により退色することが少なく、耐光性に優れる。

[0096] 本発明において、熱発色性化合物は、一般の感熱色素または感圧色素であってもよいし、その他の化合物であってもよい。熱発色性化合物の例としては、加熱処理工程時に系中に共存する酸性基の作用により、その化学構造や電荷状態を変化させることによって発色するもの、あるいは空気中の酸素の存在により熱酸化反応等を起こして発色するもの等が挙げられる。

[0097] 熱発色性化合物の骨格構造としては、トリアリールメタン骨格、ジアリールメタン骨格、フルオラン骨格、ビスラクトン骨格、フタリド骨格、キサンテン骨格、ローダミンラクタム骨格、フルオレン骨格、フェノチアジン骨格、フェノキサジン骨格、スピロピラン骨格等が挙げられる。中でも、熱発色温度が高く耐熱性に優れるためトリアリールメタン骨格が好ましい。

[0098] トリアリールメタン骨格の具体例としては、２，４’，４’’－メチリデ

ントリスフェノール、４，４’，４’’－メチリデントリスフェノール、４，４’－［（４－ヒドロキシフェニル）メチレン］ビス（ベンゼンアミン）、４，４’－［（４－アミノフェニル）メチレン］ビスフェノール、４，４’－［（４－アミノフェニル）メチレン］ビス［３，５－ジメチルフェノール］、４，４’－［（２－ヒドロキシフェニル）メチレン］ビス［２，３，６－トリメチルフェノール］、４－［ビス（４－ヒドロキシフェニル）メチル］－２－メトキシフェノール、４，４’－［（２－ヒドロキシフェニル）メチレン］ビス［２－メチルフェノール］、４，４’－［（４ －ヒドロキシフェニル）メチレン］ビス［２－メチルフェノール］、４－［ビス（４－ヒドロキシフェニル）メチル］－２－エトキシフェノール、４，４’－［（４－ヒドロキシフェニル）メチレン］ビス［２，６－ジメチルフェノール］、２，２’－［（４－ヒドロキシフェニル）メチレン］ビス［３，５－ジメチルフェノール］、４，４’－［（４－ヒドロキシ－３－メトキシフェニル）メチレン］ビス［２，６－ジメチルフェノール］、２，２’－［（２－ヒドロキシフェニル）メチレン］ビス［２，３，５－トリメチルフェノール］、４，４’－［（４－ヒドロキシフェニル）メチレン］ビス［２，３，６－トリメチルフェノール］、４，４’－［（２－ヒドロキシフェニル）メチレン］ビス［２－シクロヘキシル－５－メチルフェノール］、４，４’－［（４－ヒドロキシフェニル）メチレン］ビス［２－シクロヘキシル－５－メチルフェノール］、４，４’－［（３－メトキシ－４－ヒドロキシフェニル）メチレン］ビス［２－シクロヘキシル－５－メチルフェノール］、４，４’－［（３，４－ジヒドロキシフェニル）メチレン］ビス［２－メチルフェノール］、４，４’－［（３，４－ジヒドロキシフェニル）メチレン］ビス［２，６－ジメチルフェノール］、４，４’－［（３，４－ジヒドロキシフェニル）メチレン］ビス［２，３，６－トリメチルフェノール］、等が挙げられる。これらは単独でもしくは混合して用いられる。なお、トリアリールメタン骨格を有する水酸基含有化合物は当該化合物にナフトキノンジアジドのスルホン酸をエステル結合させて、キノンジアジド化合物として用いてもよい

。

[0099] 本発明において、熱発色性化合物を含有する場合の含有量は、アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）１００質量部に対して、０．５～５０質量部が好ましく、１～１０質量部がより好ましく、５～１０質量部がさらに好ましい。熱発色性化合物の含有量が０．５質量部以上であれば、硬化膜の紫外光や可視光領域における透過率を低減させることができる。また、５０質量部以下であれば、硬化膜の耐熱性や強度を維持することができる。

[0100] ＜増感剤＞

本発明の感光性樹脂シートは、紫外線等の活性光線を吸収し、吸収した光エネルギーを光重合開始剤に供与するために、公知の増感剤を含有してもよい。増感剤の一例としては、例えば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。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、さらに置換基を有していても良い。置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基等の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におけるアルキルとしては、例えばメチル、エチル、プロピル等のＣ１～Ｃ４のアルキルが挙げられる。これらの置換基の置換位置は２位が好ましい。

[0101] 〔無機粒子〕

本発明の感光性樹脂シート中の感光性樹脂層を形成する感光性樹脂組成物は、無機粒子を含有することが好ましい。無機粒子を含有することにより、感光性樹脂層を加熱硬化して形成された硬化膜の弾性率などの機械特性や耐薬品性を向上させることができる。また、硬化膜の光透過性を変化させ、パターンの欠点・欠損部の視認性を向上することができる。

[0102] 無機粒子としては、タルク、無定形シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカお

よび球状シリカ等の酸化ケイ素、種々の金属酸化物で構成されるガラス粒子、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、マイカ、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、燐酸マグネシウム、窒化ホウ素、ホウ酸アルミニウム、水和アルミニウム、水和石膏および硫酸バリウム等が挙げられる。これらは単独でもしくは混合して用いられる。特に、絶縁信頼性の観点から、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ガラス粒子が好適に用いることができる。さらに、感光性樹脂層からなる硬化膜の線膨張を下げる観点から酸化ケイ素であることが好ましい。

[0103] 無機粒子の平均粒子径Ｄ５０は３０～１５０ｎｍであることが好ましく、４０～１２０ｎｍであることがより好ましく、６０～１２０ｎｍであることが更に好ましい。無機粒子の平均粒子径Ｄ５０が３０ｎｍ以上であることで、塗料中で無機粒子が良好に分散するため、均一な線幅のパターン得ることができる。無機粒子の平均粒子径Ｄ５０を１５０ｎｍ以下とすることで、パターン加工後の感光性樹脂シート表面および硬化膜表面の平滑性をよくすることができる。また、露光時の紫外線の散乱を抑えることができ、高解像なパターンを得ることができる。無機粒子の平均粒子径Ｄ５０は、動的光散乱粒度分布計を用いて測定した粒度分布計を用いて測定した５０％体積粒径の値である。

[0104] 無機粒子の形状としては、球状、針状、繊維状、無定形の粒状、板状、破砕状などが挙げられるが、特に限定されない。

[0105] 無機粒子の含有量は、本発明の感光性樹脂層中の固形分の総質量を１００質量％とした際に、１質量％以上であることが好ましく、３質量％以上であることがより好ましく、５質量％以上であることがさらに好ましい。一方で、無機粒子の含有量は、パターン加工性や伸度向上の観点から、感光性樹脂

層中の固形分の総質量１００質量％に対して、４０質量％以下であることが好ましく、３０％質量％以下であることがより好ましく、２０質量％以下であることが更に好ましい。無機粒子の含有量を１質量％以上とすることで、硬化膜の機械特性、耐薬品性、パターン欠点部の視認性が向上する。一方、無機粒子の含有量を４０質量％以下とすることで、感光性樹脂シートのラミネート性が良好、微細なパターン形成が可能となる。

[0106] また、無機粒子を感光性樹脂シートの感光性樹脂層中に分散させるため、必要に応じてシランカップリング剤による表面処理を行ってもよい。シランカップリング剤の具体例としては、信越化学工業のビニルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－１００３）、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－４０３）、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（ＫＢＭ－３０３）、無水コハク酸トリメトキシシラン（ＫＢＭ－９６７ＴＲ－１）、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－５０３）、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－６０３）、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－５７３）などを用いることができる。無機粒子の表面処理は、無機粒子に対してシランカップリング剤、及び少量の水を添加し撹拌する乾式表面処理する方法、有機溶媒中で無機粒子とシランカップリング剤を添加し撹拌する湿式表面処理する方法などが挙げられる。また、感光性樹脂組成物中に無機粒子とシランカップリング剤を添加し撹拌する湿式表面処理する方法等が挙げられる。

[0107] ＜熱架橋剤＞

本発明の感光性樹脂シートの感光性樹脂層は、熱架橋剤を含有することが好ましい。熱架橋剤は、パターン加工後の加熱処理によって硬化する成分であり、これによって硬化物の耐熱性、機械特性や耐薬品性を向上させることができる。熱架橋剤としては、アルコキシメチル基、メチロール基、エポキシ基およびオキセタン基のうち少なくとも１種類を含有する化合物が好ましく、アルコキシメチル基、メチロール基、エポキシ基およびオキセタン基の

うち少なくとも２つを含有する化合物がより好ましい。

[0108] 熱架橋剤のうち、アルコキシメチル基またはメチロール基を有する化合物としては、例えば、４６ＤＭＯＣ、４６ＤＭＯＥＰ（以上、商品名、旭有機材工業社製）、ＤＭＬ－ＰＣ、ＤＭＬ－ＰＥＰ、ＤＭＬ－ＯＣ、ＤＭＬ－ＯＥＰ、ＤＭＬ－３４Ｘ、ＤＭＬ－ＰＴＢＰ、ＤＭＬ－ＰＣＨＰ、ＤＭＬ－ＯＣＨＰ、ＤＭＬ－ＰＦＰ、ＤＭＬ－ＰＳＢＰ、ＤＭＬ－ＰＯＰ、ＤＭＬ－ＭＢＯＣ、ＤＭＬ－ＭＢＰＣ、ＤＭＬ－ＭＴｒｉｓＰＣ、ＤＭＬ－ＢｉｓＯＣ－Ｚ、ＤＭＬ－ＢｉｓＯＣＨＰ－Ｚ、ＤＭＬ－ＢＰＣ、ＤＭＬＢｉｓＯＣ－Ｐ、ＤＭＯＭ－ＰＣ、ＤＭＯＭ－ＰＴＢＰ、ＤＭＯＭ－ＭＢＰＣ、ＴｒｉＭＬ－Ｐ、ＴｒｉＭＬ－３５ＸＬ、ＴＭＬ－ＨＱ、ＴＭＬ－ＢＰ、ＴＭＬ－ｐｐ－ＢＰＦ、ＴＭＬ－ＢＰＥ、ＴＭＬ－ＢＰＡ、ＴＭＬ－ＢＰＡＦ、ＴＭＬ－ＢＰＡＰ、ＴＭＯＭ－ＢＰ、ＴＭＯＭ－ＢＰＥ、ＴＭＯＭ－ＢＰＡ、ＴＭＯＭ－ＢＰＡＦ、ＴＭＯＭ－ＢＰＡＰ、ＨＭＬ－ＴＰＰＨＢＡ、ＨＭＬ－ＴＰＨＡＰ、ＨＭＯＭ－ＴＰＰＨＢＡ、ＨＭＯＭ－ＴＰＨＡＰ、ＨＭＯＭ－ＨＡＰ（以上、商品名、本州化学工業社製）、“ＮＩＫＡＬＡＣ”（登録商標）ＭＸ－２９０、ＭＸ－２８０、ＭＸ－２７０、ＭＸ－２７９、ＭＷ－１０ＯＬＭ、ＭＸ－７５０ＬＭ（以上、商品名、三和ケミカル社製）などが挙げられる。

[0109] 熱架橋剤のうち、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型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、プロピレングリコール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、ポリメチル（グリシジロキシプロピル）、エポキシ基含有シリコーンなどが挙げられる。具体的には、“エピクロン”（登録商標）８５０－Ｓ、ＨＰ－４０３２、ＨＰ－７２００、ＨＰ－８２０、ＨＰ－４７００、ＥＸＡ－４７１０、ＨＰ－４７７０、ＥＸＡ－８５９ＣＲＰ、ＥＸＡ－１５１４、ＥＸＡ－４８８０、ＥＸＡ－４８５０－１５０、ＥＸＡ－４８５０－１０００、ＥＸＡ－４８１６、ＥＸＡ－４８２２（以上、商品名、大日本インキ化学工業社製）、“リカレジン”（登録商標）ＢＥＯ－６０Ｅ、ＢＰＯ－２

０Ｅ、ＨＢＥ－１００、ＤＭＥ－１００、Ｌ－２００、ＢＰＯ－２０Ｅ、ＢＥＯ－６０Ｅ（以上、商品名、新日本理化社製）、アデカレジンＥＰ－４００３Ｓ、ＥＰ－４０００Ｓ、ＥＰ－４００５、ＥＰ－４１００Ｇ、（以上、商品名、ＡＤＥＫＡ社製）、ＰＧ－１００、ＣＧ－５００、ＥＧ－２００（以上、商品名、大阪ガスケミカル社製）、ＮＣ－３０００、ＮＣ－６０００（以上、商品名、日本化薬社製）、“ＥＰＯＸ”（登録商標）－ＭＫ　Ｒ５０８、Ｒ５４０、Ｒ７１０、Ｒ１７１０、ＶＧ３１０１Ｌ、ＶＧ３１０１Ｍ８０（以上、商品名、プリンテック社製）、“セロキサイド”（登録商標）２０２１Ｐ、２０８１、２０８３、２０８５（以上、商品名、ダイセル化学工業社製）などが挙げられる。

[0110]　熱架橋剤は２種類以上を組み合わせて用いることができる。

本発明の感光性樹脂シートにおける熱架橋剤の含有量は、アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）１００質量％に対して、５質量％以上が好ましく、１０質量％以上がより好ましく、１５質量％以上であることが更に好ましい。熱架橋剤の含有量を５質量％以上とすることで、硬化物の耐熱性、機械特性や耐薬品性を向上させることができる。一方、熱架橋剤の含有量は、アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）１００質量％に対して、１００質量％以下であることが好ましく、５０質量％以下であることがより好ましく、４０質量％以下であることが更に好ましい。熱架橋剤の含有量を１００質量％以下とすることで、感光性樹脂組成物の保存安定性を向上することができる。また、硬化膜を得る加熱工程で硬化収縮を抑えることができる。

[0111]　＜その他の成分＞

また、本発明の感光性樹脂シートは、重合禁止剤をさらに含有することもできる。重合禁止剤を含有することで、励起子の濃度が調節されるため、断面形状が矩形状のパターンを形成することができる。また、重合禁止剤により過度な光応答性の抑制が可能であり、露光マージンを広くすることができる。さらに、感光性樹脂組成物の塗料およびシートの粘度上昇を抑えることができるため、品質の向上が可能となる。

[0112] 重合禁止剤の例としては、例えば、ハイドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ｔ－ブチルカテコールなどのフェノール系重合禁止剤、フェノチアジン、２－メトキシフェノチアジン、１－ナフトール、１，４－ジヒドロキシナフタレン、４－メトキシ－１－ナフトール、１－メトキシナフタレン、１，４－ジメトキシナフタレン、２，６－ジメトキシナフタレン、２，７－ジメトキシナフタレン、１，４－ジエトキシナフタレン、２，６－ジエトキシナフタレン、２，７－ジエトキシナフタレン、２，６－ジブトキシナフタレン、２－エチル－１，４－ジエトキシナフタレン、１，４－ジブトキシナフタレン、１，４－ジフェネチルオキシナフタレン、１，４－ナフトキノン、２－ヒドロキシ－１，４－ナフトキノン、２－メチル－１，４－ナフトキノン、９－ブトキシアントラセン、９，１０－ブトキシアントラセン、９－アントロン、９，１０－アントラキノン、２－エチル－９，１０－アントラキノンなどが挙げられる。これらの重合禁止剤は、単独でまたは二種類以上を組み合わせて使用される。

[0113] また、本発明の感光性樹脂シートは、密着改良材をさらに含有することもできる。密着改良材は、基板および基板に形成された回路構成材料に対して、感光性樹脂シート中の感光性樹脂層および／またはそれらの硬化膜との密着性を良好とするものである。基板としてはシリコンウェハ、有機系回路基板、ＬＴＣＣやＨＴＣＣなどのセラミックス基板、無機系回路基板などが挙げられる。有機系回路基板の例としては、ガラス布・エポキシ銅張積層板などのガラス基材銅張積層板、ガラス不織布・エポキシ銅張積層板などのコンポジット銅張積層板、ポリエーテルイミド樹脂基板、ポリエーテルケトン樹脂基板、ポリサルフォン系樹脂基板などの耐熱・熱可塑性基板、ポリエステル銅張フィルム基板、ポリイミド銅張フィルム基板などのフレキシブル基板が挙げられる。無機系回路基板の例としては、アルミナ基板、窒化アルミニウム基板、炭化ケイ素基板などのセラミック基板、アルミニウムベース基板、銅ベース基板、鉄ベース基板などの金属系基板が挙げられる。回路の構成材料は金、銀、銅、アルミ、ニッケル、クロム、チタンなどを含有する導体

、無機系酸化物などの抵抗体などが挙げられる。

[0114] 密着改良材の例としては、信越化学工業（株）製のビニルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－１００３）、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－４０３）、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（ＫＢＭ－３０３）、無水コハク酸トリメトキシシラン（ＫＢＭ－９６７ＴＲ－１）、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－５０３）、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－５１０３）、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－６０３）、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－５７３）、トリス－（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート（ＫＢＥ－９００７Ｎ）、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－８０３）、モメンティブ（株）製のＳｉｌｑｕｅｓｔ（登録商標） Ａ－１５１、Ａ－１７４、Ａ－１８７、Ａ－１８７１、ＣｏａｔＯＳｉｌ（登録商標）２２８７、ＭＰ２００などのシランカップリング剤、マツモトファインケミカル（株）製のチタンアセチルアセトネート（ＴＣ－１００）、チタンテトラアセチルアセトネート（ＴＣ－４０１）などのチタンキレート剤、城北化学工業の１，２，３－ベンゾトリアゾール（ＢＴ－１２０）、カルボキシベンゾトリアゾール（ＣＢＴ－１、ＣＢＴ－ＳＧ）、５－カルボキシベンゾトリアゾール（ＣＢＴ－５）、１－（１‘，２’－）ジカルボキシエチル）ベンゾトリアゾール（ＢＴ－Ｍ）、１－［Ｎ，Ｎ－ビス（２－エチルヘキシル）アミノメチル］ベンゾトリアゾール（ＢＴ－ＬＸ）２，２‘－［［メチル－１Ｈ－ベンゾトリアゾール－１－イル］メチル］イミノ］ビスエタノール、５－メチルベンゾトリアゾール（５Ｍ－ＢＴＡ）などのトリアゾール化合物、昭和電工（株）製のカレンズＭＴ（登録商標）ＰＥ１、ＢＤ１、ＮＲ１、ＴＰＭＢなどのチオール系化合物などが挙げられる。

[0115] 本発明の感光性樹脂シートは必要に応じて、有機溶媒、分散剤、可塑剤などを含有してもよい。

[0116] 〔感光性樹脂組成物の製造方法〕

次に本発明の感光性樹脂シートを製造するための、感光性樹脂組成物の製造方法の例を示す。感光性樹脂組成物の第一の形態は、各種原料を有機溶媒に溶解、希釈したワニス材料である。溶解する方法としては、超音波、羽根撹拌、ボールミルなどが挙げられ、必要に応じてフィルターろ過を行ってもよい。濾過方法は特に限定されないが、保留粒子径１μｍ～５０μｍのフィルターを用いて加圧濾過により濾過する方法が好ましい。希釈する有機溶媒としては特に限定されないが、エチ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エチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエール、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ジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、イソブチルアセテート、３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどのアセテート類、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、２－ヘプタノンなどのケトン類、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ペンタノール、４－メチル－２－ペンタノール、３－メチル－２－ブタノール、３－メチル－３－メトキシブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、その他、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－シクロヘキシル－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、γ－ブチロラクトンなどが挙げられる。

[0117] 〔感光性樹脂シートの製造方法〕

本発明の感光性樹脂シートの形態は、感光性樹脂組成物を支持するフィルム（支持フィルムともいう）上に塗工、乾燥し、感光性樹脂組成物からなる

層（以下、感光性樹脂層）を支持フィルム上に形成した感光性樹脂シートである。つまり本発明の感光性樹脂シートは、支持フィルム、及び、その支持フィルム上に感光性樹脂組成物から形成された層（感光性樹脂層）を有するシートである。

[0118] 本発明の感光性樹脂シートで用いられる支持フィルムは特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム等のポリエステルフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリイミドフィルムなど、通常市販されている各種のフィルムが使用可能である。支持フィルムと感光性樹脂層との接合面には、密着性と剥離性を調整させるために、シリコーン剤、シランカップリング剤、アルミキレート剤、ポリ尿素などの表面処理を施してもよい。支持フィルムの厚みは特に限定されないが、作業性の観点から、１０～１００μｍの範囲であることが好ましく、３０～８０μｍの範囲であることがより好ましい。支持フィルムの厚みが１０μｍ以上であれば、感光性樹脂組成物を塗工、乾燥後の感光性樹脂シートのカールが抑えられ、ロールとして巻き取ることが可能となる。一方、支持フィルムの厚みが１００μｍ以下であれば、支持フィルムを介して感光性樹脂シートに露光を場合、露光光が支持フィルム内で広がり、パターン加工性が悪化する。また、支持フィルムのヘイズは２．０％以下であることが好ましい。ヘイズが２．０％より大きいと露光光の散乱が発生するため、パターン加工性が悪化する。

[0119] また、感光性樹脂シートを保護するために、感光性樹脂層及び支持フィルムから構成される感光性樹脂シートにおける感光性樹脂層の側に、保護フィルムを有してもよい。すなわち、前記支持フィルム、前記感光性樹脂層、および保護フィルムをこの順に直接積層した状態である感光性樹脂シートとすることが好ましい。これにより、大気中のゴミやチリ等の汚染物質から感光性樹脂シートの感光性樹脂層の表面を保護することができる。保護フィルムとしては、ポリエチレン（ＰＥ）フィルム、ポリプロピレン（ＰＰ）フィルム、ポリエステルフィルム、ポリビニルアルコールフィルム等が挙げられる。また、保護フィルムは、感光性樹脂層と保護フィルムが容易に剥離しない

程度となるものが好ましく、また、感光性樹脂層と支持フィルムとの密着力よりも弱いものが好ましい。

[0120] 感光性樹脂組成物を支持フィルムに塗工する方法としては、スピンナーを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スクリーン印刷、ブレードコーター、ダイコーター、カレンダーコーター、メニスカスコーター、バーコーター、ロールコーター、コンマロールコーター、グラビアコーター、スクリーンコーター、スリットダイコーターなどの方法が挙げられる。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが、通常、感光性樹脂層の乾燥後膜厚が、３μｍ以上１００μｍ以下であることが好ましい。

[0121] 本発明の感光性樹脂シートは、感光性樹脂層の膜厚が、１５～４０μｍであることが好ましく、１５～３５μｍであることがより好ましく、１８～３５μｍであることがさらに好ましい。本発明の感光樹脂シートを用いて多層配線を形成する場合、感光性樹脂層の膜厚が１５μｍ以上であると、金属配線をラミネートで良好に被覆でき、かつ、金属配線間の絶縁性を確保することができる。一方で、感光性樹脂層の膜厚が厚くなるほど、高精細な加工が困難、硬化工程での収縮応力が増加することによる基板反り量の増加、材料コストが増加するため、膜厚は４０μｍ以下であることが好ましい。

[0122] 本発明の感光性樹脂シートは、感光性樹脂組成物を支持フィルムに塗工後、熱風オーブン、ホットプレート、赤外線乾燥炉などの乾燥設備で加熱乾燥することで感光性樹脂組成物を感光性樹脂層とすることにより得られる。乾燥温度および乾燥時間は、有機溶媒を揮発させることが可能な範囲であればよく、感光性樹脂層が未硬化または半硬化状態となるような範囲を適宜設定することが好ましい。具体的には、４０℃から１２０℃の範囲で、１分から１２０分以内で行うことが好ましい。また、これらの温度や時間を組み合わせて段階的に昇温してもよく、乾燥後の塗膜の荒れや異物など品位が低下しないよう、適宜調整してもよい。

[0123] 本発明の感光性樹脂シート中の感光性樹脂層は、後述する露光工程におけ

る活性光線に対する光透過性を調整することが好ましい。感光性樹脂層は、３６５ｎｍにおける透過率Ｔｂ３６５、４０５ｎｍにおける透過率Ｔｂ４０５、４３６ｎｍにおける透過率Ｔｂ４３６とした際に、以下の関係Ｂを満たすことが好ましい。

[0124] 関係Ｂ：式３から式５の少なくとも一つを満たす。

[0125] 式３：３．０％≦Ｔｂ３６５≦７０％

式４：３．０％≦Ｔｂ４０５≦７０％

式５：３．０％≦Ｔｂ４３６≦７０％

これについて詳細を説明する。本発明の感光性樹脂シートは、露光工程で波長４０５ｎｍの紫外線で露光する場合、その感光性樹脂層の膜厚を２６μｍとした際の感光性樹脂層の波長４０５ｎｍにおける透過率Ｔｂ４０５が、３．０％以上７０％以下であることが好ましく、５．０％以上５０％以下であることがより好ましく、５．０％以上４０％以下であることがさらに好ましい。透過率Ｔｂ４０５が３．０％以上の場合、パターンの断面形状が矩形もしくは順テーパ形状となり、金属配線層の形成が容易となる。一方、透過率が７０％以下とすることで、露光光による光重合反応を良好に進行させることができる。

[0126] 同様に、本発明の感光性樹脂シートを、露光工程で波長３６５ｎｍの紫外線で露光する場合、透過率Ｔｂ３６５が３．０％以上７０％以下であることが好ましく、５．０％以上５０％以下であることがより好ましく、５．０％以上４０％以下であることがさらに好ましい。また、露光工程で波長４３６ｎｍの紫外線で露光する場合、透過率Ｔｂ４３６が３．０％以上７０％以下であることが好ましく、５．０％以上５０％以下であることがより好ましく、５．０％以上４０％以下であることがさらに好ましい。

[0127] Ｔｂ３６５、Ｔｂ４０５及びＴｂ４３６は、感光性樹脂シート中に含まれる材料の種類やそれらの配合比率により、各波長における光吸収により適宜調整することができる。特に、アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）、光重合開始剤（Ｃ）、着色材（Ｄ）および無機粒子は、露光波長における光透過性を

大きく寄与する。ネガ型パターンを形成するために、光重合開始剤（Ｃ）が露光波長の活性光線を効率的に吸収し、光重合性化合物（Ｂ）の重合を進行させる必要がある。一方、他材料は活性光線の光吸収を抑えつつ、高い電気的性質、信頼性およびパターン検査性を可能とする必要がある。そのため、前述のとおり、各材料を選定した上で、含有量の所定範囲内とすることで、厚膜でありながら優れたパターン加工性を有する感光性樹脂シートおよび硬化膜パターンが得られる。

[0128] 本発明の感光性樹脂シート中の感光性樹脂層は、波長４５０ｎｍにおける透過率Ｔｂ４５０が、４０％以上９５％以下であり、５０％以上９０％以下であることが好ましく、５５％以上８０％以下であることがより好ましい。ここで感光性樹脂層の波長４５０ｎｍにおける透過率Ｔｂ４５０は、その膜厚を問わず、４０％以上９５％以下であることが重要である。このように透過率Ｔｂ４５０が４０％以上の場合、フォトマスクと基板のアライメントを行う際に位置合わせマークを視認することができる。また、パターン加工された硬化膜にクラック無く高精細なパターンを得ることできる。一方、透過率Ｔｂ４５０が９５％以下であると、パターン加工後に付着した異物や欠点を視認・検出することができる。

[0129] 本発明の感光性樹脂シート中の感光性樹脂層は、６００ｎｍにおける透過率Ｔｂ６００、５００～８００ｎｍにおける透過率の最小値ＴｂＶＬとした際に、以下の関係Ａを満たすことを特徴とする感光性樹脂シートである。

[0130] 関係Ａ：式１及び式２の少なくとも一つを満たす。

[0131] 式１：０．１０％≦Ｔｂ６００≦４０％

式２：０．１０％≦ＴｂＶＬ≦４０％

本発明の感光性樹脂シート中の感光性樹脂層は、波長６００ｎｍにおける透過率Ｔｂ６００が、０．１０％以上４０％以下であり、１．０％以上２０％以下であることが好ましく、３．０％以上１０％以下であることがより好ましい。ここで感光性樹脂層の波長６００ｎｍにおける透過率Ｔｂ６００は、その膜厚を問わず、０．１０％以上４０％以下であることが重要である。

透過率Ｔｂ６００が０．１％より小さくなる場合、必要とされる着色材の含有量が増加するため、硬化膜の耐熱性や機械強度が低下する。一方、透過率Ｔｂ６００が４０％より大きい場合、パターン加工後の検査において内部の配線パターンが透けるため、異物や欠点の誤検出を起こすことがある。

[0132] 本発明の感光性樹脂シート中の感光性樹脂層は、５００～８００ｎｍにおける透過率の最小値ＴｂＶＬが、０．１０％以上４０％以下であり、１．０％以上２０％以下であることが好ましく、３．０％以上１０％以下であることがより好ましい。ここで、透過率の最小値ＴｂＶＬは、その膜厚を問わず、０．１０％以上４０％以下であることが重要である。透過率の最小値ＴｂＶＬが０．１％より小さくなる場合、必要とされる着色材の含有量が増加するため、硬化膜の耐熱性や機械強度が低下する。一方、透過率の最小値ＴｂＶＬが４０％より大きい場合、パターン加工後の検査において内部の配線パターンが透けるため、異物や欠点の誤検出を起こすことがある。パターン加工後の検査工程において、検査に使用する検査光の波長は、５００～８００ｎｍにおける透過率が最小となる波長を選択することで、パターンの欠点・欠陥部の視認性を向上させることができる。

[0133] 感光性樹脂層の透過率Ｔｂ３６５、Ｔｂ４０５、Ｔｂ４３６、Ｔｂ４５０、Ｔｂ６００、ＴｂＶＬは、透明基材に加熱ロールラミで感光性シート樹脂を貼り合わせた後、支持フィルムを剥離することでサンプルを準備し、紫外可視分光光度計で３５０～８００ｎｍの波長領域の透過率を測定する。透明基材の透過率を１００％として校正した後、感光性樹脂層を貼り合わせたサンプルの透過率を測定することで透過率Ｔｂ３６５、Ｔｂ４０５、Ｔｂ４３６、Ｔｂ４５０、Ｔｂ６００、ＴｂＶＬを得ることができる。

[0134] 本発明の感光性樹脂シートは、感光性樹脂層の８０℃における溶融粘度が１，５００～５０，０００Ｐａ・ｓである事が好ましい。これにより、平坦もしくは、配線などで凹凸を有する基板を覆う形で感光性樹脂層を接着させることができ、接着後の感光性樹脂層の表面を平坦な状態とすることができる。感光性樹脂層の溶融粘度が１，５００Ｐａ・ｓより低い場合、感光性樹

脂層の強度が不足するため、支持フィルムの剥離工程において、感光性樹脂層の表面にスジが入る、感光性樹脂層の破れが発生するため、歩留まりが悪化することがある。また、有機溶媒などを含むワニスや塗料同様に、感光性樹脂層中に残存する揮発成分の残存量が多いため、凹凸を有する基板において感光性樹脂層の表面が十分に平坦とならず、多層配線基板に欠点が発生する、もしくは金属配線や感光性樹脂層や硬化膜のパターン線幅や厚みが設計どおりとならないため、多層配線基板の歩留まりが悪化する。一方、感光性樹脂層の溶融粘度が５０，０００Ｐａ・ｓより高い場合、感光性樹脂層の接着性低下による基板への貼り合わせ不良、凹凸部に樹脂層を埋め込めない不良の発生することがあるため、歩留まりが悪化する。

[0135] 〔感光性樹脂シートの硬化膜〕

本発明の硬化膜は、本発明の感光性樹脂シートに含まれる感光性樹脂層を加熱硬化して形成される硬化膜である。本発明の硬化膜は、本発明の感光性樹脂層を加熱硬化させることによって得ることができる。

[0136] 加熱硬化して形成される硬化膜の膜厚は、感光性樹脂層の膜厚に対して変化が少ないことが好ましい。具体的には、硬化膜の膜厚に対して、感光性樹脂層の膜厚を除算して得られる硬化収縮率が８０～１０５％であることが好ましい。硬化収縮率が８０％より小さい場合、感光性樹脂組成物の分解および／または昇華が発生し、耐熱性が低下する。また、硬化膜にクラックが発生しやすくなる。一方、硬化収縮率が１０５％より大きい場合、硬化膜中に感光性樹脂層の分解物を内包するため、電気特性や信頼性が低下することがある。

[0137] 硬化膜の膜厚は、１２～４０μｍであることが好ましく、１２～３５μｍであることがより好ましく、１４～３０μｍであることがさらに好ましい。硬化膜の膜厚が１２μｍ以上であると、金属配線間の絶縁性を確保することができる。一方、硬化膜の膜厚が厚くなるほど硬化工程での収縮応力が増加、また、硬化膜中に内包する分解物が増加するため、硬化膜の膜厚は４０μｍ以下であることが好ましい。

[0138] 本発明の硬化膜のガラス転移温度（Ｔｇ）は、２５０℃～３５０℃であることが好ましい。硬化膜のガラス転移温度（Ｔｇ）についてより詳細には、好ましくは２５０℃以上であり、より好ましくは２８０℃以上であり、さらに好ましくは３００℃以上である。硬化膜のガラス転移温度（Ｔｇ）が２５０℃以上であると硬化膜の耐熱性が優れ、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜、回路基板の配線保護絶縁膜とした場合、配線からの剥離やクラックを抑制することができる。一方、硬化膜のガラス転移温度が３５０℃よりも大きい場合、感光性樹脂層から硬化膜を得る加熱硬化工程における硬化収縮により硬化膜自体に微細なクラックが発生することがある。本発明におけるガラス転移温度（Ｔｇ）は、示差走査熱量測定法（ＤＳＣ法）によって測定されるものであり、硬化膜を測定した時の熱量変化曲線を微分した曲線が最大値を示すときの温度をガラス転移温度（Ｔｇ）とする。

[0139] 本発明の硬化膜の線膨張係数（α）は、３０×１０$^{-6}$／Ｋ以上５５×１０$^{-6}$／Ｋ以下であることが好ましく、より好ましくは３５×１０$^{-6}$／Ｋ以上５０×１０$^{-6}$／Ｋ以下である。硬化膜の線膨張係数（α）が５５×１０$^{-6}$／Ｋ以下とすることで、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜、回路基板の配線保護絶縁膜とした場合、配線からの剥離やクラックを抑制することができる。一方、硬化膜の線膨張係数（α）３０×１０$^{-6}$／Ｋよりも小さい場合、高精細なパターンを得ることが難しくなる。本発明における線膨張係数（α）は、熱機械分析（ＴＭＡ）により、昇温速度５℃／ｍｉｎで、３０℃から１５０℃の傾きを線膨張係数（α）とした。

[0140] 本発明の硬化膜は、４５０ｎｍにおける透過率Ｔｃ４５０と、６００ｎｍにおける透過率Ｔｃ６００、５００～８００ｎｍにおける透過率の最小値ＴｃＶＬとした際に、以下の式６及び関係Ｃを満たすことが好ましい。

[0141] 関係Ｃ：式７及び式８の少なくとも１つを満たす

式６：２０％≦Ｔｃ４５０≦９０％

式７：０．１０％≦Ｔｃ６００≦５０％

式８：０．１０％≦ＴｃＶＬ≦５０％

これについて詳細を説明する。本発明の硬化膜は、本発明の感光性樹脂シート中の感光性樹脂層を加熱硬化させることで得られる硬化膜について、波長４５０ｎｍにおける透過率Ｔｃ４５０が、２０％以上９０％以下であることが好ましく、２０％以上８０％以下であることがより好ましく、２５％以上７０％以下であることがさらに好ましい。ここで硬化膜の波長４５０ｎｍにおける透過率Ｔｃ４５０は、その膜厚を問わず、２０％以上９０％以下であることが好ましい。このように硬化膜の透過率Ｔｃ４５０が２０％以上の場合、パターン加工された硬化膜にクラック無く高精細なパターンを得ることできる。一方、硬化膜の透過率Ｔｃ４５０が９０％より大きい場合、着色材が分解および／または昇華しており、電気特性や信頼性に影響することがある。

[0142] 本発明の硬化膜は、本発明の感光性樹脂シート中の感光性樹脂層を加熱硬化させた硬化膜について、波長６００ｎｍにおける透過率Ｔｃ６００が、０．１０％以上５０％以下であることが好ましく、０．１０％以上２０％以下であることがより好ましく、１．０％以上１０％以下であることがさらに好ましい。ここで硬化膜の波長６００ｎｍにおける透過率Ｔｃ６００は、その膜厚を問わず、０．１０％以上５０％以下であることが好ましい。このように硬化膜の透過率Ｔｃ６００が０．１０％より小さい場合、必要とされる着色材の含有量が増加するため、硬化膜の耐熱性や機械強度が低下する。一方、透過率Ｔｃ６００が５０％より大きい場合、加熱硬化後のパターン検査において内部の配線パターンが透けるため誤検出を起こす、着色材が分解および／または昇華しており電気特性や信頼性に影響することがある。

[0143] 本発明の感光性樹脂シート中の感光性樹脂層は、５００～８００ｎｍにおける透過率の最小値ＴｃＶＬが、０．１０％以上５０％以下であり、０．１０％以上２０％以下であることが好ましく、１．０％以上１０％以下であることがより好ましい。ここで、透過率の最小値ＴｃＶＬは、その膜厚を問わず、０．１０％以上５０％以下であることが重要である。透過率の最小値ＴｃＶＬが０．１％より小さくなる場合、必要とされる着色材の含有量が増加す

るため、硬化膜の耐熱性や機械強度が低下する。一方、透過率の最小値ＴｃＶＬが５０％より大きい場合、加熱硬化後のパターン検査において内部の配線パターンが透けるため誤検出を起こすことがある。加熱硬化後のパターン検査工程において、検査に使用する検査光の波長は、５００～８００ｎｍにおける透過率が最小となる波長を選択することで、パターンの欠点・欠陥部の視認性を向上させることができる。

[0144] 感光性樹脂層の透過率Ｔｂと硬化膜の透過率Ｔｃの関係は、Ｔｃ／Ｔｂで表すことができ、硬化前後での膜色味の変化を表すことができる。硬化前後での膜色味の変化であるＴｃ４５０／Ｔｂ４５０は０．３～１．０であることが好ましく、０．４～０．８であることがより好ましく、０．５～０．８であることがさらに好ましい。膜色味の変化は、主に感光性組成物の硬化反応による透過率変化と、着色材の分解および／または昇華による透過率変化により膜色味の変化が起こるものと推定される。膜色味の変化Ｔｃ４５０／Ｔｂ４５０が０．３以上であると、露光時は高い透過率を有するため高解像なパターンが得られ、硬化工程後に紫外領域の検査光を効率的に吸収できるため、欠点の検出が容易となる。一方、Ｔｃ４５０／Ｔｂ４５０が１．０より大きい場合、感光性樹脂組成物中の着色材が分解・昇華により着色性を失っており、検査光を効率的に吸収できず、欠点の検出ができないことが起こる。また、硬化膜中に残存する分解物が、電気特性や信頼性に影響することがある。

[0145] また、硬化前後での膜色味の変化であるＴｃ６００／Ｔｂ６００は０．５～２．０であることが好ましく、Ｔｃ６００／Ｔｂ６００は０．７～１．５であることがより好ましく、Ｔｃ６００／Ｔｂ６００は０．８～１．２であることがさらに好ましい。Ｔｃ６００／Ｔｂ６００が０．５以上であると、硬化膜の色味バラツキが少なく検査時のご検出を抑制することができる。一方、Ｔｃ６００／Ｔｂ６００が２．０以下であると、着色材が分解・昇華により着色性を失っており、検査光を効率的に吸収できず、欠点の検出ができないことが起こる。または、硬化膜中に残存する分解物が、電気特性や信頼

性に影響することがある。

硬化前後での膜色味の変化であるＴｃＶＬ／ＴｂＶＬは０．５～２．０であることが好ましく、Ｔｃ６００／Ｔｂ６００は０．７～１．５であることがより好ましく、Ｔｃ６００／Ｔｂ６００は０．８～１．２であることがさらに好ましい。Ｔｃ６００／Ｔｂ６００が０．５以上であると、硬化膜の色味バラツキが少なく検査時のご検出を抑制することができる。一方、Ｔｃ６００／Ｔｂ６００が２．０以下であると、着色材が分解・昇華により着色性を失っており、検査光を効率的に吸収できず、欠点の検出ができないことが起こる。または、硬化膜中に残存する分解物が、電気特性や信頼性に影響することがある。

[0146] ［感光性樹脂シートの加工例］

次に、本発明の感光性樹脂シートをパターン加工し、永久レジストを形成する方法について、例を挙げて説明するが、これに限定されるものではない。

[0147] まず、感光性樹脂シートに保護フィルムを有する場合には、これを剥離し、感光性樹脂シートと基板とを、互いに対向するように配置して熱圧着により貼り合わせる。この熱圧着方法としては、例えば、熱プレス処理、熱ラミネート処理、熱真空ラミネート処理などが挙げられる。熱圧着温度は、感光性樹脂層の基板への密着性、埋め込み性を向上させるという観点から、４０℃以上であることが好ましい。一方、熱圧着時の感光性樹脂層の過度の硬化を抑制するという観点から、熱圧着温度は１５０℃以下であることが好ましい。

[0148] 次に、上記方法によって基板に形成された感光性樹脂シート上の支持フィルムを剥離した後、所望のパターンを有するマスクを通して感光性樹脂層に活性光線を照射し、この感光性樹脂層をパターン状に露光する露光工程を行う。露光工程における活性光線としては、紫外線、可視光線、電子線、Ｘ線などが挙げられる。本発明においては、光重合開始剤の吸収波長に合わせ、ｉ線（３６５ｎｍ）、ｈ線（４０５ｎｍ）、ｇ線（４３６ｎｍ）の活性光線

を出力可能な超高圧水銀ランプ、紫外ＬＥＤランプ、レーザーなどを用いることが好ましい。

[0149] 一般的に、短波長側の活性光線に対して感光性樹脂層は感度が高いため、超高圧水銀ランプで出力されたｉ線（３６５ｎｍ）、ｈ線（４０５ｎｍ）、ｇ線（４３６ｎｍ）では、実質的にｉ線で露光されたこととなる。これらの活性光線に対して、波長カットフィルタやバンドパスフィルタで露光波長を選択することでパターン形状を制御することができる。具体的には、超高圧水銀ランプなど出力したｉ線（３６５ｎｍ）を、ｉ線カットフィルタを用いることでｈ線露光が可能となる。また、ｈ線バンドパスフィルタを用いることで、i線およびｇ線を含まないｈ線露光が可能となる。また、ｉ線バンドパスフィルタを用いることでｈ線およびｇ線を含まないｉ線露光が可能となる。さらに、ｇ線バンドパスフィルタを用いることでｉ線およびｈ線を含まないｇ線露光が可能となる。感光性樹脂シートにおいて、支持フィルムがこれらの活性光線に対して透明な材質である場合は、感光性樹脂シートから支持フィルムを剥離せずに露光を行ってもよい。

[0150] 感光性樹脂層の露光後にベークをすることが好ましい。露光後ベークを行うことによって、硬化反応が良好に進行し、現像後の解像度向上又は現像条件の許容幅増大などの効果が期待できる。露光後ベークは、オーブン、ホットプレート、赤外線、フラッシュアニール装置又はレーザーアニール装置などを使用することができる。露光後ベーク温度としては、４０～１５０℃が好ましく、６０～１２０℃がより好ましい。露光後ベーク時間は、１０秒～６０分以内であることが好ましい。感光性樹脂シートの支持フィルムを剥離せず、露光する場合は、露光後ベーク前に支持フィルムを剥離することが好ましい。

[0151] 上記感光性樹脂層の露光後もしくはベーク後に、現像液を用いて露光部分と未露光部分の現像液に対する溶解度差を利用して現像を行い、主に未露光部を溶解・除去し、パターンを形成する。この現像液としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）水溶液、ジエタノールアミン、ジ

エチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルアミン、２－アミノエタノールなどのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。現像方式としては、スプレー、パドル、浸漬、超音波等の方式が可能である。現像液温度や現像時間は、パターン形状などにより適宜設定されるが、それぞれ１５～３５℃、３０秒～１０分であることが好適である。

[0152] 続いて、現像によって形成されたパターンに純水でリンス処理を行ってもよい。このリンス液としては、現像後のパターン残渣によって適宜選択されるが、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、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などのエステル類などを純水に加えてリンス処理をしてもよい。

[0153] 現像後のパターンを、１５０～４００℃の温度条件で加熱処理して硬化膜にする。この加熱工程（キュア）は、感光性樹脂層中に含まれる光重合性化合物や熱架橋剤などの低分子化合物を重合させることで耐熱性、耐薬品性を向上させた硬化膜が得られる。この加熱硬化工程は、加熱温度１５０～４００℃であることが好ましく、２００～３００℃がより好ましく、２５０℃～２９０℃がさらに好ましい。加熱温度１５０℃以上であると、重合反応を良好に進行させることができる。一方、加熱温度４００℃以下とすることで、基板と硬化膜の線膨張差による硬化膜のクラックや基板の割れを抑えることができる。既閉環ポリイミドを用いた感光性樹脂層の硬化は、ポリイミド前駆体の環化反応が必要でないため、３００℃以下の低温での硬化が可能であり、クラックの発生を抑え、基板反りを低減することが可能となる。加熱処理時間は、１５分～６時間以内であることが好ましい。加熱雰囲気は、大気、酸素、水素、窒素雰囲気など種々選択可能であるが、耐熱性の観点から窒素雰囲気下で硬化させることが好ましい。

[0154] 感光性樹脂層を露光および現像を行った後、加熱硬化させることで、パターン化した永久レジストが得られる。感光性樹脂層の初期膜厚に対して、露光・現像・加熱硬化後の硬化膜の膜厚の変化率が小さいことが好ましい。具

体的には、硬化膜の膜厚を、感光性樹脂層の初期膜厚で除算して算出される計算値を、硬化膜の残膜率と定義し、この残膜率は７０％以上であることが好ましく、７５％以上であることがより好ましく、８０％以上であることがさらに好ましい。残膜率を７０％以上とすることで、凹凸を有する基板上で平坦性の高い硬化膜パターンが得られる。

[0155] 硬化物の用途は特に限定されないが、例えば、実装基板やウェハレベルパッケージなどの半導体を用いるシステム用の基板やパッケージに内蔵する表面保護膜、層間絶縁膜、回路基板の配線保護絶縁膜などのレジスト、多種の電子部品、装置への適用が可能である。また、硬化膜の優れた耐熱性から、硬化膜は、永久レジスト、すなわち、パターン形成された層間絶縁膜や、パターン形成後の基板、ガラス、半導体素子等と被着体とを熱圧着する接着剤用途に特に好適に用いることができる。

実施例

[0156] 以下に実施例等をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0157] ＜アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）＞

以下の方法により合成したアルカリ可溶性ポリイミドを用いた。

[0158] アルカリ可溶性ポリイミドＡ１は以下の方法で合成した。

乾燥窒素気流下、２，２－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（３２．７８ｇ（０．０８９５モル））と、１，３－ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン（１．２４ｇ（０．００５モル））とを、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（１００ｇ）に溶解させた。以下、「Ｎ－メチル－２－ピロリドン」は、「ＮＭＰ」と称する。この溶液に、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物（３１．０２ｇ（０．１０モル））をＮＭＰ（３０ｇ）とともに加えて、２０℃で１時間撹拌し、次いで５０℃で４時間撹拌した。この攪拌後の溶液に、３－アミノフェノール（１．０９ｇ（０．０１モル））を加え、５０℃で２時間撹拌した後、１８０℃で５時間撹拌して樹脂溶液を得た。次に、この樹脂溶液

を水（３Ｌ）に投入して、白色沈殿を生成させた。この白色沈殿を、濾過で集めて水で３回洗浄した後、８０℃の真空乾燥機で５時間乾燥した。得られたポリイミド（Ａ１）のイミド化率は９４％の既閉環ポリイミドであった。また、２３℃のテトラメチルアンモニウム水溶液（２．３８質量％）に対するポリイミドの溶解度は、０．５ｇ／１００ｇ以上であった。

[0159] アルカリ可溶性ポリイミドＡ２は、以下の方法で合成した。

乾燥窒素気流下、２，２－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（３２．９６ｇ、０．０９モル）をＧＢＬ８０ｇに添加し、１２０℃で撹拌溶解した。次に、４－（２，５－ジオキソテトラヒドロフラン－３－イル）－１，２，３，４－テトラヒドロナフタレン－１，２－ジカルボン酸二無水物（３０．０３ｇ、０．１モル）をＧＢＬ２０ｇとともに加えて、１２０℃で１時間攪拌し、次いで２００℃で４時間攪拌して樹脂溶液を得た。次に、この樹脂溶液を水（３Ｌ）に投入して、白色沈殿を生成させた。この沈殿を、濾過で集めて水で３回洗浄した後、８０℃の真空乾燥機で５時間乾燥した。得られたポリイミド（Ａ２）のイミド化率は９１％の既閉環ポリイミドであった。また、２３℃のテトラメチルアンモニウム水溶液（２．３８質量％）に対するポリイミドの溶解度は、０．５ｇ／１００ｇ以上であった。

[0160] ＜光重合性化合物（Ｂ）＞

Ｂ１：ＤＰＥ－６Ａ（共栄者化学株式会社）。化合物名：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、光重合性官能基当量：９６、官能基数：６。（ＢＨ）成分に該当。一般式（４）に該当。

[0161] Ｂ３：ＤＣＰ－Ａ（共栄社化学株式会社）。化合物名：ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、光重合性官能基当量：１５２、官能基数：２。（Ｂ－Ｈ）成分に該当。一般式（４）に該当。

[0162] Ｂ２：ＢＰ－６ＥＭ（共栄社化学株式会社）。化学名：エチレンオキシド変性ビスフェノールＡジメタクリレート、光重合性官能基当量：３１４、官能基数：２。（Ｂ－Ｌ）成分に該当。一般式（４）に非該当。

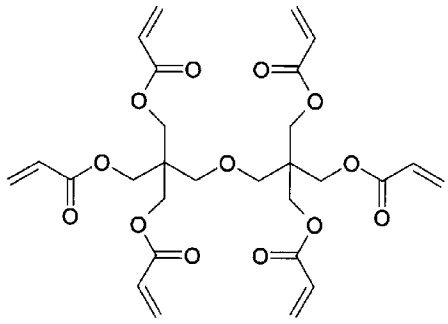
[0163] Ｂ４：ＴＥＰＩＣ－ＶＬ（日産化学株式会社）。光重合性官能基等量：１３８、官能基数：３。（Ｂ－Ｌ）成分に該当。

[0164] Ｂ５：ＰＥＴＧ（昭和電工株式会社）。光重合官能基等量：９０、官能基数：４。（Ｂ－Ｈ）成分に該当。

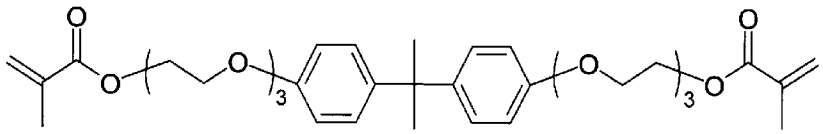
[0165] Ｂ６：ＢＡＴＧ（昭和電工株式会社）。光重合官能基等量：１１３、官能基数：４。（Ｂ－Ｈ）成分に該当。

[0166]

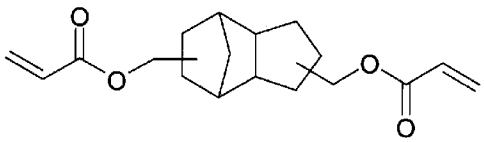
[化8]



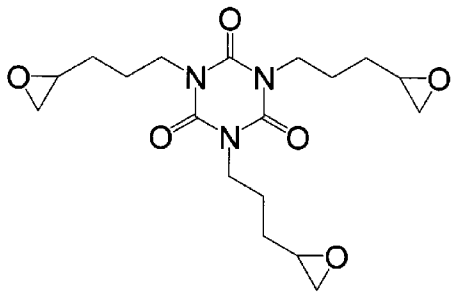
DPE-6A



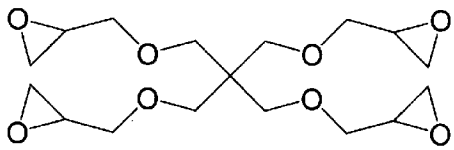
BP-6EM



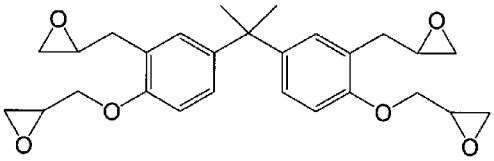
DCP-A



TEPIC-VL



PETG



BATG

[0167] ＜光重合開始剤（Ｃ）＞

“イルガキュア” ＯＸＥ－０４（ＢＡＳＦ株式会社）

“アデカアークルズ” ＮＣＩ－９３０（株式会社ＡＤＥＫＡ）

ＣＰＩ－３１０ＦＧ（サンアプロ株式会社）

＜着色材（Ｄ）＞

着色材Ａ：Ｃ．Ｉ．ソルベントブルー５とロジン変性スチレンマレイン酸イソプロピル共重合物の混合染料（ＯｉｌＢｌｕｅ６１３、オリエント化学工業（(株)、トリアリールメタン系染料）

着色材Ｂ：Ｃ．Ｉ．ソルベントブルー４４（フタロシアニン系染料）

着色材Ｃ：Ｃ．Ｉ．ソルベントブルー４５（アントラキノン系染料）

着色材Ｄ：Ｃ．Ｉ．ベーシックバイオレット３（トリアリールメタン系染料）

着色材Ｅ：Ｏｉｌ　Ｒｅｄ　Ｏ（富士フイルム(株)、アゾ系染料）

＜無機粒子＞

無機粒子Ａ：ＳＥ２０５０－ＹＮＢ（アドマテックス株式会社）シリカ、平均粒子径：５００ｎｍ（固形分７０重量％／乳酸エチル分散液）

無機粒子Ｂ：Ｙ５０ＳＺ－ＡＹ１（アドマテックス株式会社）平均粒子径：５０ｎｍ、シリカ（固形分４０重量％／乳酸エチル分散液）

無機粒子Ｃ：Ｙ１００ＳＺ－ＡＹ１（アドマテックス株式会社）平均粒子径：１００ｎｍ、シリカ（固形分４０重量％／乳酸エチル分散液）

無機粒子Ｄ：“オプトレイク”（登録商標）ＴＲ－５２７（触媒化成工業株式会社）シリカ／チタニア複合粒子、平均粒子径：１５ｎｍ、（固形分２０重量％／ＰＧＭＥＡ分散液）

＜熱架橋材＞

ＨＭＯＭ－ＴＰＨＡＰ（本州化学工業株式会社）

＜重合禁止剤＞

フェノチアジン（東京化成工業株式会社）

キノパワーＱＳ－３０（川崎化成工業株式会社）

＜密着改良剤＞

ＫＢＭ－４０３（信越化学工業株式会社）

ＣＢＴ－１（城北化学工業株式会社）

＜増感剤＞

ＵＶＳ－１３３１（川崎化成工業株式会社）

＜硬化膜のガラス転移温度、線膨張係数の評価＞

各実施例および各比較例により得られた感光性樹脂シートの保護フィルムを剥離し、感光性樹脂組成物からなる層がシリコンウエハに向くように配置し、８０℃、０．３ＭＰａの条件で４インチのシリコンウエハ上にロールラミネートした。

[0168] 得られた感光性樹脂シートの支持フィルムを剥離した後、超高圧水銀灯を光源とした露光機にて露光量１０００ｍＪ／ｃｍ^2（ｉ線カットフィルター使用、ｈ線換算）で露光を行った。イナートオーブンにて窒素雰囲気下、２９０℃、６０分の熱処理を行い、シリコンウエハ上に硬化膜を形成した。得られた硬化膜について、シリコンウエハから剥離し、単膜を作製した。

[0169] ガラス転移温度測定用サンプルは、この単膜を５ｍｍ×５０ｍｍに片刃で切り取り、粘弾性測定装置（セイコーインスツルメンツ社製ＤＭＳ６１００）で２５℃から４５０℃まで５℃／ｍｉｎで昇温し、熱量変化曲線を微分した曲線が最大値を示す温度を測定した。なお、振幅幅５μｍ、最小張力は１０ｍＮ、力振幅初期値５０ｍＮとして測定した。

線膨張係数測定用サンプルは、この単膜を５ｍｍ×２０ｍｍ に片刃で切り取り、熱機械分析装置（島津製作所製、ＴＭＡ－６０）で２５℃から１５０℃まで５分／ｍｉｎで昇温／降温を繰り返し、２度目の昇温時の線膨張係数を評価結果とした。

[0170] ＜感光性樹脂層の溶融粘度の評価＞

感光性樹脂シートから保護フィルムを剥離し、感光性樹脂層同士を８０℃に加温したロールラミネーターで貼り合わせる。積層物のうち片面の支持フィルムを剥離し、再び感光性樹脂層同士を貼り合わせる。これを繰り返し、膜厚４００～８００μｍの感光性樹脂層積層物を得る。この積層物の両面の支持フィルムを剥離し、粘弾性測定装置の直径１５ｍｍのプローブにはさみ、４０℃から１００℃の範囲で昇温速度２℃／分で測定を行い、８０℃における複素粘度を溶融粘度とした。

[0171] ＜パターン加工性評価（解像性・パターン断面形状）＞

実施例１より得られた感光性樹脂シートの保護フィルムを剥離し、感光性樹脂シートがシリコンウエハに向くように配置し、８０℃、０．３ＭＰａの条件で４インチのシリコンウエハと、銅配線（１００μｍ幅、高さ５μｍ）を形成したシリコンウェハ上にロールラミネートした。

[0172] 得られた支持フィルムと感光性樹脂層からなる感光性樹脂シートの支持フィルムを剥離した後に、ビアの径が５、１０、１５、と５μｍ刻みで１００μｍまでのビアパターンが２０個配置されたビア形成箇所と、ラインアンドスペースがピッチ１００μｍで等間隔に配置されたストライプパターンが２０列配置されたストライプパターン形成箇所とを有するフォトマスクを載せ、超高圧水銀灯を光源とした露光機にて露光量１０００ｍＪ／ｃｍ^2（ｉ線カットフィルター使用、ｈ線換算）で露光を行った。露光後、１００℃のホットプレートで５分間加熱した。次に、水酸化テトラメチルアンモニウムの２．３８重量%水溶液を用いて、１８０秒間のシャワー現像により未露光部を除去し、水にてリンス処理を６０秒間行い、その後、スピン乾燥を行った。さらに、イナートオーブンにて２９０℃、６０分の熱処理を行い、シリコンウエハ上にビアパターンおよびストライプパターンが加工された硬化膜パターンをシリコンウエハ上に形成した。

[0173] ビアパターンを顕微鏡で観察し、ビアが開口した最小寸法を解像性とした。ここでいうビアの開口は、フォトマスクの設計値に対して５０%以上が開口することを以てビア開口とした。ビア開口が３０μｍ以下のビアが開口したものをパターン解像性Ａ、３５μｍ～５０μｍのビアが開口したものをパターン解像性Ｂ、５５μｍ～１００μｍのビアが開口したものをパターン解像性Ｃと判定した。

[0174] また、ストライプパターンに直交するように割断した後、光学顕微鏡でパターン断面の観察を行う。シリコンウェハ上の接地するパターン幅を底部幅、シリコンウェハに対向するパターン表面側の幅を頂部幅として測定した。頂部幅と底部幅の差の絶対値ΔＷとして、ΔＷが５μｍ未満のものをパター

ン断面形状Ａ、ΔＷが５～１０μｍのものをパターン断面形状Ｂ、ΔＷが１０μｍよりも大きいものをパターン断面形状Ｃと判定した。

[0175] ＜感光性樹脂層および硬化膜の透過率評価＞

各実施例および各比較例により得られた感光性樹脂シートの保護フィルムを剥離した感光性樹脂シートをソーダガラス基板（１．１ｍｍ厚み）に８０℃、０．３ＭＰａの条件でロールラミネートした後、支持フィルムを剥離することで、感光性樹脂層の透過率測定サンプルを作製した。このサンプルを紫外可視分光光度計（日立ハイテクサイエンス社製、Ｕ－３９００）を用いて波長３５０～８００ｎｍの透過率を３回測定し、波長３６５ｎｍ、４０５ｎｍ、４３６ｎｍのうち露光波長となる波長における透過率、４５０ｎｍおよび６００ｎｍにおける透過率の平均値を評価結果とした。波長５００～８００ｎｍにおける透過率の最小値は、３回測定し、それらの波長領域で最小となった波長における透過率の平均値を評価結果とした。なお、感光性樹脂層の透過率測定は、リファレンス：ソーダガラス基板、スキャンスピード：３００ｎｍ／ｍｉｎ、サンプリング間隔：０．５ｎｍの条件にて実施した。

[0176] 硬化膜透過率測定用サンプルは、感光性樹脂層測定用サンプルに対して超高圧水銀灯を光源とした露光機にて露光量１０００ｍＪ／ｃｍ^2（ｉ線カットフィルター使用、ｈ線換算）で露光を行い、イナートオーブンにて窒素雰囲気下、２９０℃、６０分の熱処理を行い、ガラス基板上に硬化膜を形成したものを測定サンプルとして、感光性樹脂層と同測定条件で実施した。

[0177] ＜塗膜検査性の判定＞

感光性樹脂層の膜を形成したシリコンウェハに、超純水で洗浄した後、異物を付着させた。異物の付着させた基板上を１０倍レンズの光学顕微鏡で塗膜表面に焦点を合わせて観察し、明瞭に異物を検出できれば表面検査性Ａ、異物の輪郭が不明瞭であるものを表面検査性Ｂ、異物を検出できなければ表面検査性Ｃとした。

[0178] また、銅配線（幅１００μｍ／厚み５μｍ）を有する基板に感光性樹脂層の膜を形成した。この膜表面に焦点を合わせて、埋め込まれた銅配線の輪郭

を検出できなければ欠点検出性Ａ、輪郭が不明瞭であれば欠点検出性Ｂ、銅配線の輪郭が明瞭であれば欠点検出性Ｃとした。銅配線の輪郭が明瞭である場合、自動欠点検査において塗膜表面の誤検出を起こす、もしくは検査光の干渉が起こり誤検出を起こすことがある。

[0179] 表面検査性および欠点検出性のいずれもがＡもしくはＢであることが好ましい。

[0180] ＜実施例１＞

以下に一例として実施例１の感光性樹脂組成物の調合方法を示す。

[0181] アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ１、３５ｇ）、光重合性化合物として、ＤＰＥ－６Ａ（Ｂ１、２ｇ）、ＢＰ－６ＥＭ（Ｂ２、１８ｇ）、光重合開始剤（Ｃ）としてＮＣＩ－９３０（３ｇ）、着色材（Ｄ）として着色材Ｄ１（０．６４ｇ）、熱架橋材としてＨＭＯＭ－ＴＰＨＡＰのγ－ブチロラクトン溶液（３０ｇ（固形分として６ｇ））、重合禁止剤としてＱＳ－３０（０．０１ｇ）、密着改良剤としてＫＢＭ－４０３（２ｇ）、希釈溶剤として乳酸エチル（５２ｇ）を添加し、１２０分間室温にて攪拌し、得られた溶液を、保留粒子径１０μｍのフィルターを用いて加圧濾過し、感光性樹脂組成物の塗料１を得た。

[0182] 得られた感光性樹脂組成物の塗料１を、コンマロールコーターを用いて、支持フィルム（厚さ３８μｍのＰＥＴフィルム　ルミラーＳ１０）上に塗布し、８５℃で５分間乾燥を行った後、保護フィルムとして、厚さ３０μｍのＰＰフィルム（トレテック７３３２Ｋ）をラミネートし、感光性樹脂層の膜厚が２６μｍの感光性樹脂シートを得た。得られた感光性樹脂シートを前述の方法により評価し、実施例１の評価結果を表１に示した。

[0183] 前記記載の通り、パターン加工性評価を行い、感光性樹脂シートは、支持フィルムと保護フィルムともに感光性樹脂層から良好に剥離可能であった。所定のフォトマスクを用いて表１に記載の露光波長および露光量で露光を行い、硬化膜パターンを形成し、パターン解像性とパターン断面形状の評価を行い、判定を行った。パターン解像性Ａ、パターン断面形状Ａであり、良好

な結果であった。

[0184] また、感光性樹脂層および硬化膜の透過率評価を行った。感光性樹脂層は露光波長である４０５ｎｍにおける透過率Ｔｂ４０５、４５０ｎｍにおける透過率Ｔｂ４５０、波長５００～８００ｎｍにおける透過率の最小値となるＴｂ６００もしくはＴｂＶＬを算出し、硬化膜は４５０ｎｍにおける透過率Ｔｃ４５０、波長５００～８００ｎｍにおける透過率の最小値となるＴｃ６００もしくはＴｃＶＬを算出した。

[0185] 前記記載の通り、塗膜の検査性評価を行い、明瞭に塗膜表面の異物を観察でき、銅配線の輪郭が明瞭であったため、表面検査性Ａおよび欠点検出性Ｃと判定した。

[0186] ＜実施例２～２３、比較例１～３＞

本発明の実施例２～２３および本発明に対する比較例１～３では、上述した実施例１における感光性樹脂組成物の組成および膜厚、パターン加工性評価を行うパターン加工条件を表１～３に示す組成および膜厚に変更したこと以外は実施例１と同様の方法に沿って感光性樹脂シートを作製した。得られた感光性樹脂シートを用いて、前述の方法で表１～３に示すパターン加工条件に変更した以外、実施例１と同様の方法に沿って評価し、実施例２～２３、比較例１～３の評価結果は表１～３に示した。

[0187] ＜実施例２４～２７＞

本発明の実施例２４～２７では、上述した実施例１における支持フィルムを厚さ５０μｍのＰＥＴフィルム（コスモシャインＡ４１６０）に変更し、感光性樹脂組成物の組成および膜厚、パターン加工性評価を行うパターン加工条件を表３に示す組成および膜厚に変更したこと以外は実施例１と同様の方法に沿って感光性樹脂シートを作製した。得られた感光性樹脂シートを用いて、前述の方法で表３に示すパターン加工条件に変更した以外、実施例１と同様の方法に沿って評価した。超高圧水銀灯を光源とした露光機にて、i線バンドパスフィルタを使用して、所定量の露光量をi線換算で露光を行った。支持フィルムと保護フィルムともに感光性樹脂層から良好に剥離可能であり

、実施例２４～２７の評価結果は表３に示した。

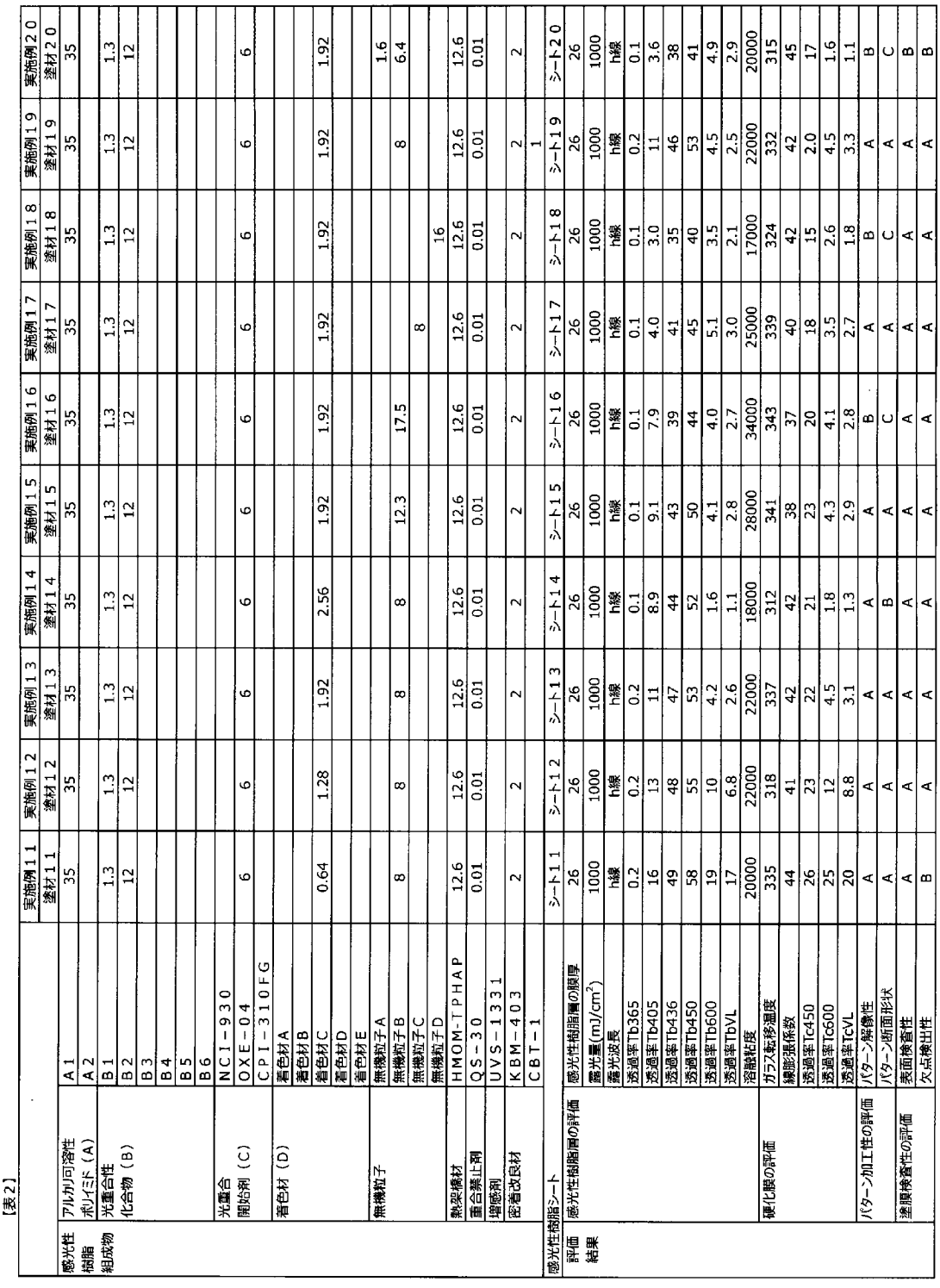
[0188] [表1]

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
		塗材1	塗材2	塗材3	塗材4	塗材5	塗材6	塗材7	塗材8	塗材9	塗材10
感光性樹脂組成物	アルカリ可溶性ポリイミド（A）	A1	35	35	35	35	35	35	35	35	35
		A2									
	光重合性化合物（B）	B1	2	2	2	2	2	2	2	1.3	1.3
		B2	18	18	18	18	18	18	18	12	12
		B3									
		B4									
		B5									
		B6									
	光重合開始剤（C）	NCI-930	3	3	3	3	3	3			
		OXE-04							6	6	6
		CPI-310FG									
	着色材（D）	着色材A	0.64						0.64		0.64
		着色材B								0.64	
		着色材C		0.64	1.28	1.92	2.56	3.84			
		着色材D		0.64							
		着色材E									
	無機粒子	無機粒子A									
		無機粒子B									
		無機粒子C									
		無機粒子D									
	熱架橋材	HMOM-TPHAP	6	6	6	6	6	6	12.6	12.6	12.6
	重合禁止剤	QS-30	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	増感剤	UVS-1331									
	密着改良材	KBM-403	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		CBT-1	1	1	1	1	1				
感光性樹脂シート			シート1	シート2	シート3	シート4	シート5	シート6	シート7	シート8	シート9	シート10
評価結果	感光性樹脂層の評価	感光性樹脂層の膜厚	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26
		露光量(mJ/cm^2)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
		露光波長	h線	h線	h線	h線	h線	h線	h線	h線	h線	h線
		透過率Tb365	0.2	0.4	0.7	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.6	0.4
		透過率Tb405	58	59	54	48	40	30	19	28	25	28
		透過率Tb436	89	83	87	85	82	80	73	86	84	85
		透過率Tb450	92	93	93	91	88	86	81	92	89	92
		透過率Tb600	2.1	1.0	24	8.3	3.9	1.5	0.4	30	26	30
		透過率TbVL	1.3	0.8	20	6.3	2.2	0.9	0.2	10	21	11
		溶製粘度	18000	18000	18000	14000	18000	15000	14000	12000	10000	12000
	硬化膜の評価	ガラス転移温度	288	285	293	288	285	282	279	285	318	320
		線膨張係数	51	54	53	53	54	55	58	54	50	51
		透過率Tc450	62	60	72	69	66	62	55	43	38	42
		透過率Tc600	88	81	26	9.1	4.3	1.6	0.21	34	35	32
		透過率TcVL	78	71	21	7.3	3.4	1.3	0.16	5.1	28	4.2
	パターン加工性の評価	パターン解像性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		パターン断面形状	A	A	A	A	A	A	C	A	B	A
	塗膜検査性の評価	表面検査性	A	B	A	A	A	A	A	B	B	B
		欠点検出性	C	C	B	A	A	A	A	B	B	B

[0189]

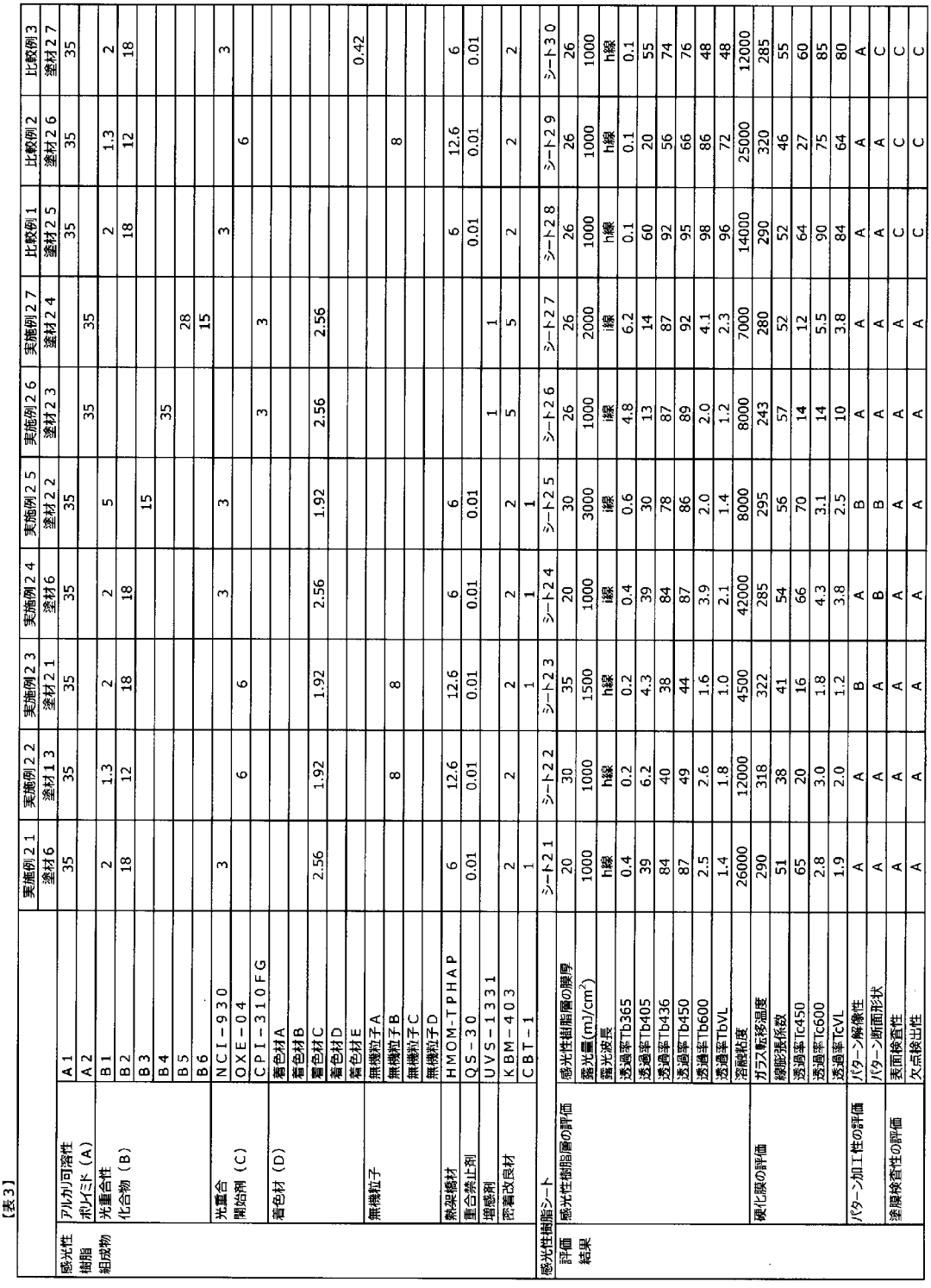
[表2]



		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
		塗材11	塗材12	塗材13	塗材14	塗材15	塗材16	塗材17	塗材18	塗材19	塗材20
感光性樹脂組成物	アルカリ可溶性ポリイミド（A）	A1	35	35	35	35	35	35	35	35	35
		A2									
	光重合性化合物（B）	B1	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
		B2	12	12	12	12	12	12	12	12	12
		B3									
		B4									
		B5									
		B6									
	光重合開始剤（C）	NCI-930									
		OXE-04	6	6	6	6	6	6	6	6	6
		CPI-310FG									
	着色材（D）	着色材A									
		着色材B									
		着色材C	0.64	1.28	1.92	2.56	1.92	1.92	1.92	1.92	1.92
		着色材D									
		着色材E									
	無機粒子	無機粒子A									1.6
		無機粒子B	8	8	8	8	12.3	17.5		8	6.4
		無機粒子C							8		
		無機粒子D							16		
	熱架橋材	HMOM-TPHAP	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6
	重合禁止剤	QS-30	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	増感剤	UVS-1331									
	密着改良材	KBM-403	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		CBT-1								1	
感光性樹脂シート			シート11	シート12	シート13	シート14	シート15	シート16	シート17	シート18	シート19	シート20
評価結果	感光性樹脂層の評価	感光性樹脂層の膜厚	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26
		露光量(mJ/cm^2)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
		露光波長	h線	h線	h線	h線	h線	h線	h線	h線	h線	h線
		透過率Tb365	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
		透過率Tb405	16	13	11	8.9	9.1	7.9	4.0	3.0	11	3.6
		透過率Tb436	49	48	47	44	43	39	41	35	46	38
		透過率Tb450	58	55	53	52	50	44	45	40	53	41
		透過率Tb600	19	10	4.2	1.6	4.1	4.0	5.1	3.5	4.5	4.9
		透過率TbVL	17	6.8	2.6	1.1	2.8	2.7	3.0	2.1	2.5	2.9
		溶融粘度	20000	22000	22000	18000	28000	34000	25000	17000	22000	20000
	硬化膜の評価	ガラス転移温度	335	318	337	312	341	343	339	324	332	315
		線膨張係数	44	41	42	42	38	37	40	42	42	45
		透過率Tc450	26	23	22	21	23	20	18	15	2.0	17
		透過率Tc600	25	12	4.5	1.8	4.3	4.1	3.5	2.6	4.5	1.6
		透過率TcVL	20	8.8	3.1	1.3	2.9	2.8	2.7	1.8	3.3	1.1
	パターン加工性の評価	パターン解像性	A	A	A	A	A	B	A	B	A	B
		パターン断面形状	A	A	A	B	A	C	A	C	A	C
	塗膜検査性の評価	表面検査性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
		欠点検出性	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B

[0190]

[表3]



【表3】

			実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	比較例1	比較例2	比較例3
			塗材6	塗材13	塗材21	塗材6	塗材22	塗材23	塗材24	塗材25	塗材26	塗材27
感光性樹脂組成物	アルカリ可溶性ポリイミド（A）	A1	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
		A2										
	光重合性化合物（B）	B1	2	1.3	2	2	5			2	1.3	2
		B2	18	12	18	18				18	12	18
		B3					15	35				
		B4							28			
		B5							15			
		B6										
	光重合開始剤（C）	NCI-930	3			3	3			3		3
		OXE-04		6	6			3	3		6	
		CPI-310FG										
	着色材（D）	着色材A										0.42
		着色材B										
		着色材C	2.56	1.92	1.92	2.56	1.92	2.56	2.56			
		着色材D										
		着色材E										
	無機粒子	無機粒子A										
		無機粒子B		8	8						8	
		無機粒子C										
		無機粒子D										
	熱架橋材	HMOM-TPHAP	6	12.6	12.6	6	6			6	12.6	6
	重合禁止剤	QS-30	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01			0.01	0.01	0.01
	増感剤	UVS-1331						1	1			
	密着改良材	KBM-403	2	2	2	2	2	5	5	2	2	2
		CBT-1	1		1	1	1					
感光性樹脂シート			シート21	シート22	シート23	シート24	シート25	シート26	シート27	シート28	シート29	シート30
評価結果	感光性樹脂層の評価	感光性樹脂層の膜厚	20	30	35	20	30	26	26	26	26	26
		露光量(mJ/cm^2)	1000	1000	1500	1000	3000	1000	2000	1000	1000	1000
		露光波長	h線	h線	h線	i線	i線	i線	i線	h線	h線	h線
		透過率Tb365	0.4	0.2	0.2	0.4	0.6	4.8	6.2	0.1	0.1	0.1
		透過率Tb405	39	6.2	4.3	39	30	13	14	60	20	55
		透過率Tb436	84	40	38	84	78	87	87	92	56	74
		透過率Tb450	87	49	44	87	86	89	92	95	66	76
		透過率Tb600	2.5	2.6	1.6	3.9	2.0	2.0	4.1	98	86	48
		透過率TbVL	1.4	1.8	1.0	2.1	1.4	1.2	2.3	96	72	48
		溶融粘度	26000	12000	4500	42000	8000	8000	7000	14000	25000	12000
	硬化膜の評価	ガラス転移温度	290	318	322	285	295	243	280	290	320	285
		線膨張係数	51	38	41	54	56	57	52	52	46	55
		透過率Tc450	65	20	16	66	70	14	12	64	27	60
		透過率Tc600	2.8	3.0	1.8	4.3	3.1	14	5.5	90	75	85
		透過率TcVL	1.9	2.0	1.2	3.8	2.5	10	3.8	84	64	80
	パターン加工性の評価	パターン解像性	A	A	B	A	B	A	A	A	A	A
		パターン断面形状	A	A	A	B	B	A	A	A	A	C
	塗膜検査性の評価	表面検査性	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C
		欠点検出性	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C

[0191] 表中、「組成」欄の数値は、質量（ｇ）を意味する。

[0192] 表１～３に示すように、紫外線領域における透過率が高い感光性樹脂層を有する感光性樹脂シートはパターンの断面形状が矩形であり、微細なパター

ン形成が可能であり、かつ可視光領域における透過率が低くすることで表面検査性、欠点検出性に優れる結果を示した。

産業上の利用可能性

[0193] 本発明の感光性樹脂を有する感光性樹脂シートは、ポリイミド由来の高い電気特性、機械特性および耐熱性に優れ、高い信頼性を有することに加え、厚膜でありながら優れたパターン加工性および欠点検出性に優れることから、半導体素子や電子部品の表面保護膜や層間絶縁膜、回路基板の配線保護絶縁膜などの多層配線基板用途に有用である。

符号の説明

[0194] １：基板

２：感光性樹脂層

３：表面付着異物

４：感光性樹脂層と基板間に内包した異物

５：金属配線層

６：感光性樹脂層の剥離箇所

７：パターンの頂部幅

８：パターンの底部幅

請求の範囲

[請求項1] 支持フィルム、及び、感光性樹脂層を有する、感光性樹脂シートであって、

前記感光性樹脂層は、感光性樹脂組成物から形成された層であり、

前記感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）、光重合性化合物（Ｂ）、光重合開始剤（Ｃ）、及び着色材（Ｄ）を含有する樹脂組成物であって、

前記感光性樹脂層は、６００ｎｍにおける透過率Ｔｂ６００、５００～８００ｎｍにおける透過率の最小値ＴｂＶＬとした際に、以下の関係Ａを満たすことを特徴とする、感光性樹脂シート。

関係Ａ：式１及び式２の少なくとも１つを満たす

式１：０．１０％≦Ｔｂ６００≦４０％

式２：０．１０％≦ＴｂＶＬ≦４０％

[請求項2] 前記感光性樹脂層は、３６５ｎｍにおける透過率Ｔｂ３６５、４０５ｎｍにおける透過率Ｔｂ４０５、４３６ｎｍにおける透過率Ｔｂ４３６とした際に、以下の関係Ｂを満たすことを特徴とする、請求項１に記載の感光性樹脂シート。

関係Ｂ：式３から式５の少なくとも１つを満たす

式３：３．０％≦Ｔｂ３６５≦７０％

式４：３．０％≦Ｔｂ４０５≦７０％

式５：３．０％≦Ｔｂ４３６≦７０％

[請求項3] 前記アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）は、既閉環ポリイミドであることを特徴とする、請求項１または２のいずれかに記載の感光性樹脂シート。

[請求項4] さらに保護フィルムを有し、前記支持フィルム、前記感光性樹脂層、及び前記保護フィルムをこの順に直接積層する、請求項１または２のいずれかに記載の感光性樹脂シート。

[請求項5] 前記感光性樹脂層は、４５０ｎｍにおける透過率Ｔｂ４５０が以下

の関係を満たすことを特徴とする、請求項１または２のいずれかに記載の感光性樹脂シート。

４０％≦Ｔｂ４５０≦９５％

[請求項6] 前記着色材（Ｄ）の含有量が、前記アルカリ可溶性ポリイミド（Ａ）１００質量部に対して０．１質量部以上５０質量部以下であることを特徴とする、請求項１または２のいずれかに記載の感光性樹脂シート。

[請求項7] 前記着色材（Ｄ）は、アントラキノン系化合物を含むことを特徴とする、請求項１または２のいずれかに記載の感光性樹脂シート。

[請求項8] 前記感光性樹脂組成物が無機粒子を含有することを特徴とする、請求項１または２のいずれかに記載の感光性樹脂シート。

[請求項9] 前記無機粒子の平均粒子径Ｄ５０が３０～１５０ｎｍであることを特徴とする、請求項８に記載の感光性樹脂シート。

[請求項10] 前記感光性樹脂層の膜厚が１５～４０μｍであることを特徴とする、請求項１または２のいずれかに記載の感光性樹脂シート。

[請求項11] 前記感光性樹脂組成物の８０℃における溶融粘度が１５００～５００００Ｐａ・ｓであることを特徴とする、請求項１または２のいずれかに記載の感光性樹脂シート。

[請求項12] 請求項１または２のいずれかに記載の感光性樹脂シートの感光性樹脂層を加熱硬化して形成された硬化膜。

[請求項13] ４５０ｎｍにおける透過率Ｔｃ４５０と、６００ｎｍにおける透過率Ｔｃ６００、５００～８００ｎｍにおける透過率の最小値ＴｃＶＬとした際に、以下の式６及び関係Ｃを満たすことを特徴とする、請求項１２に記載の硬化膜。

式６：２０％≦Ｔｃ４５０≦９０％

関係Ｃ：式７及び式８の少なくとも１つを満たす

式７：０．１０％≦Ｔｃ６００≦５０％

式８：０．１０％≦ＴｃＶＬ≦５０％

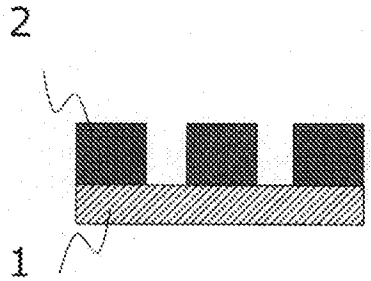
[請求項14] 線膨張係数（α）が３０×１０$^{-6}$／Ｋ以上５５×１０$^{-6}$／Ｋ以下であることを特徴とする、請求項１２に記載の硬化膜。

[請求項15] ガラス転移温度が２５０℃～３５０℃であることを特徴とする、請求項１２に記載の硬化膜。

[請求項16] 請求項１２に記載の硬化膜を有する多層配線基板。

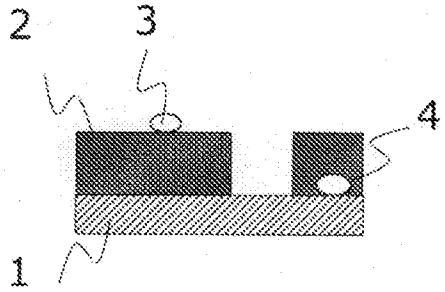
[図1]

【図１】



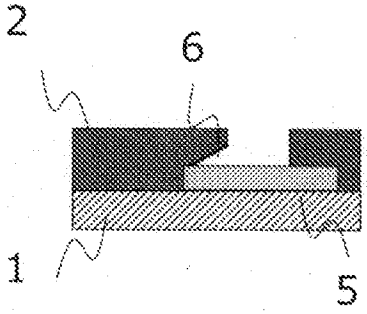
[図2]

【図２】



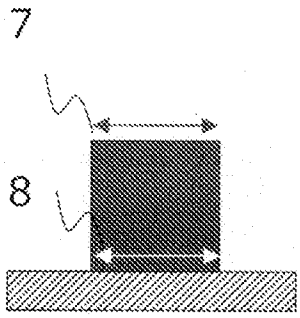
[図3]

【図３】



[図4]

【図４】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/003951

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/004(2006.01)i; ***C08F 2/44***(2006.01)i; ***C08G 73/10***(2006.01)i; ***G03F 7/037***(2006.01)i; ***H05K 1/03***(2006.01)i
FI: G03F7/004 505; G03F7/004 512; G03F7/004 501; H05K1/03 610N; C08G73/10; C08F2/44 Z; G03F7/037 501

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004; C08F2/44; C08G73/10; G03F7/037; H05K1/03

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020-112685 A (TAIYO INK MFG CO., LTD.) 27 July 2020 (2020-07-27) paragraphs [0020]-[0090], fig. 1	1-16
X	JP 2020-148815 A (TAIYO INK MFG CO., LTD.) 17 September 2020 (2020-09-17) paragraphs [0017]-[0130]	1-16
A	JP 2016-180929 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 13 October 2016 (2016-10-13) paragraphs [0028]-[0117], [0139]-[0159]	1-16
A	JP 2021-81751 A (TAIYO INK MFG CO., LTD.) 27 May 2021 (2021-05-27) paragraphs [0053]-[0064]	1-16
A	JP 2021-42268 A (TAIYO INK MFG CO., LTD.) 18 March 2021 (2021-03-18) paragraphs [0049]-[0053], [0067]-[0083]	1-16
A	WO 2010/087238 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 05 August 2010 (2010-08-05) paragraphs [0108]-[0166]	1-16

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 March 2023	**20 March 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/003951

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2021/0109443 A1 (MICROCOSM TECHNOLOGY CO.,LTD.) 15 April 2021 (2021-04-15) paragraphs [0046]-[0073]	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/003951

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-112685 A	27 July 2020	CN 111436182 A KR 10-2020-0087705 A	
JP 2020-148815 A	17 September 2020	(Family: none)	
JP 2016-180929 A	13 October 2016	(Family: none)	
JP 2021-81751 A	27 May 2021	WO 2020/203790 A1 CN 113646698 A KR 10-2021-0149691 A	
JP 2021-42268 A	18 March 2021	US 2022/0315704 A1 paragraphs [0108]-[0111], [0129]-[0254] WO 2021/044984 A1 CN 114341734 A KR 10-2022-0061094 A	
WO 2010/087238 A1	05 August 2010	US 2011/0284855 A1 paragraphs [0101]-[0154] CN 102227474 A KR 10-2011-0107793 A	
US 2021/0109443 A1	15 April 2021	CN 110431484 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/003951

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F 7/004(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; G03F 7/037(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i
FI: G03F7/004 505; G03F7/004 512; G03F7/004 501; H05K1/03 610N; C08G73/10; C08F2/44 Z; G03F7/037 501

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F7/004; C08F2/44; C08G73/10; G03F7/037; H05K1/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2020-112685 A (太陽インキ製造株式会社) 27.07.2020 (2020-07-27) [0020]-[0090],[図1]	1-16
X	JP 2020-148815 A (太陽インキ製造株式会社) 17.09.2020 (2020-09-17) [0017]-[0130]	1-16
A	JP 2016-180929 A (日立化成株式会社) 13.10.2016 (2016-10-13) [0028]-[0117],[0139]-[0159]	1-16
A	JP 2021-81751 A (太陽インキ製造株式会社) 27.05.2021 (2021-05-27) [0053]-[0064]	1-16
A	JP 2021-42268 A (太陽インキ製造株式会社) 18.03.2021 (2021-03-18) [0049]-[0053],[0067]-[0083]	1-16
A	WO 2010/087238 A1 (東レ株式会社) 05.08.2010 (2010-08-05) [0108]-[0166]	1-16
A	US 2021/0109443 A1 (MICROCOSM TECHNOLOGY CO.,LTD.) 15.04.2021 (2021-04-15) [0046]-[0073]	1-16

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
10.03.2023	20.03.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
中澤　俊彦 2C 9221

電話番号 03-3581-1101 内線 3221

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/003951

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-112685 A	27.07.2020	CN 111436182 A	
		KR 10-2020-0087705 A	
JP 2020-148815 A	17.09.2020	（ファミリーなし）	
JP 2016-180929 A	13.10.2016	（ファミリーなし）	
JP 2021-81751 A	27.05.2021	WO 2020/203790 A1	
		CN 113646698 A	
		KR 10-2021-0149691 A	
JP 2021-42268 A	18.03.2021	US 2022/0315704 A1 [0108]-0111],[0129]-[0254]	
		WO 2021/044984 A1	
		CN 114341734 A	
		KR 10-2022-0061094 A	
WO 2010/087238 A1	05.08.2010	US 2011/0284855 A1 [0101]-[0154]	
		CN 102227474 A	
		KR 10-2011-0107793 A	
US 2021/0109443 A1	15.04.2021	CN 110431484 A	