

(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
2017 年 2 月 2 日(02.02.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/018290 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/023* (2006.01)
C08G 69/26 (2006.01) *G03F 7/075* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/071229
- (22) 国際出願日: 2016 年 7 月 20 日(20.07.2016)
- (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 2015-147160 2015 年 7 月 24 日(24.07.2015) JP
- (71) 出願人: 住友ベークライト株式会社(SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大谷 祥一郎(OTANI Shoichiro); 〒1400002 東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP). 田中裕馬(TANAKA Yuma); 〒1400002 東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田 7 丁目 9 番 2 号 五反田 T G ビル 9 階 Tokyo (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, CURED FILM, PROTECTIVE FILM, INSULATING FILM AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、硬化膜、保護膜、絶縁膜および電子装置

(57) Abstract: This photosensitive resin composition is used for the purpose of forming a permanent film, and contains (A) a polyamide resin having a structure that is selected from the group consisting of polybenzoxazole structures, polybenzoxazole precursor structures, polyimide structures and polyimide precursor structures, (B) a photoacid generator, (C) an adhesion promoter and (D) an organic solvent. The organic solvent (D) contains a compound that has an ether bond and an amide bond in each molecule.

(57) 要約: 本発明の感光性樹脂組成物は、永久膜を形成するために用いられる感光性樹脂組成物であって、(A) ポリベンゾオキサゾール構造、ポリベンゾオキサゾール前駆体構造、ポリイミド構造、ポリイミド前駆体構造からなる群から選ばれる構造を備えるポリアミド樹脂、(B) 光酸発生剤、(C) 密着助剤、(D) 有機溶剤を含み、前記 (D) 有機溶剤は、分子内にエーテル結合とアミド結合とを有する化合物を含む。



WO 2017/018290 A1

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、硬化膜、保護膜、絶縁膜および電子装置

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物、硬化膜、保護膜、絶縁膜および電子装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、半導体素子の表面保護膜や、層間絶縁膜として、耐熱性や電気特性、機械特性の高さから、特定構造を有するポリアミド樹脂が好ましく用いられてきた。ここで、このようなポリアミド樹脂を半導体素子の保護膜、層間絶縁膜として用いる場合においては、プロセスの効率化の観点から、このポリアミド樹脂を有機溶媒に溶解し、ワニス状にして用いることが一般的であった。

[0003] これに関連して、特許文献1に開示された技術が知られている。この文献においては、ポリイミド前駆体又はポリベンゾオキサゾール前駆体と、特定構造を有する極性溶媒とを組み合わせた感光性樹脂組成物が開示されており、また、感光性樹脂組成物中のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）の含有量を0.1質量%以下に調整することで、時間の変化とともにゲル化せず、感度、機械特性について満足する樹脂組成物が得られることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2014／115233号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ここで、本発明者らが検討した結果、特許文献1の実施例5や6に開示される溶媒を使用した場合、汎用的に用いられるN-メチル-2-ピロリドン

(NMP) に比べ、樹脂組成物の現像を行う際に、現像密着性が低下することが分かった。

課題を解決するための手段

[0006] このような知見を踏まえて、鋭意検討した結果、分子内にエーテル結合とアミド結合を有する化合物を含む有機溶剤と密着助剤とを併用することにより、ポリアミド樹脂と光酸発生剤を含む感光性樹脂組成物において、良好なパターンニング性を得つつも、粘度上昇を抑制でき、現像密着性を向上させることができることが判明した。また、当該感光性樹脂組成物を永久膜の形成に用いた場合に、再配線時におけるクラックの発生を抑制できることが判明した。このような組成により、感光性樹脂組成物において、パターンニング性および現像密着性の向上とともに、粘度上昇や再配線時におけるクラック発生の抑制・が改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] 本発明によれば、

永久膜を形成するために用いられる感光性樹脂組成物であって、

(A) ポリベンゾオキサゾール構造、ポリベンゾオキサゾール前駆体構造、ポリイミド構造、ポリイミド前駆体構造からなる群から選ばれる構造を備えるポリアミド樹脂

(B) 光酸発生剤

(C) 密着助剤

(D) 有機溶剤

を含み、前記(D)有機溶剤は、分子内にエーテル結合とアミド結合を有する化合物を含む、感光性樹脂組成物が提供される。

[0008] また、本発明によれば、上記の感光性樹脂組成物の硬化物で構成される硬化膜が提供される。

[0009] また、本発明によれば、上記の硬化膜で構成される保護膜が提供される。

[0010] また、本発明によれば、上記の硬化膜で構成される絶縁膜が提供される。

[0011] また、本発明によれば、上記の硬化膜を備える電子装置が提供される。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、パターンニング性および現像密着性に優れており、粘度上昇や再配線時におけるクラック発生を抑制できる、永久膜を形成するために用いられる感光性樹脂組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

[0014] [図1]本実施形態に係る電子装置の一例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、実施の形態について、適宜図面を用いて説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。また、「～」はとくに断りがなければ、以上から以下を表す。

[0016] [感光性樹脂組成物]

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、永久膜を形成するために用いられる感光性樹脂組成物であって、以下の成分を含むものである。

(A) ポリベンゾオキサゾール構造、ポリベンゾオキサゾール前駆体構造、ポリイミド構造、ポリイミド前駆体構造からなる群から選ばれる構造を備えるポリアミド樹脂

(B) 光酸発生剤

(C) 密着助剤

(D) 有機溶剤

ここで、(D) 有機溶剤は、分子内にエーテル結合とアミド結合とを有する化合物を含むという特徴を備えている。

[0017] まず、本実施形態に係る感光性樹脂組成物の用途について説明する。

本実施形態の感光性樹脂組成物は、永久膜を形成するために用いられる。感光性樹脂組成物を硬化物とすることにより、永久膜を構成する硬化膜が得られる。本実施形態においては、たとえば感光性樹脂組成物により構成される塗膜を露光および現像により所望の形状にパターンニングした後、当該塗膜

を熱処理等によって硬化させることにより硬化膜（永久膜）が形成される。

本実施形態において、分子内にエーテル結合とアミド結合とを有する化合物を含む（D）有機溶剤は、感光性樹脂組成物の硬化膜へのダメージが少なく、硬化膜のクラック発生を抑制することができるという付随効果もある。

[0018] 感光性樹脂組成物を用いて形成される硬化膜（永久膜）としては、たとえば保護膜、層間絶縁膜（絶縁膜）、またはダム材が挙げられる。永久膜の用途は、これに限定されないが、一実施形態においては、カラーフィルタやブラックマトリクス等の可視光に対して高い遮光性を有する膜としての用途を含まないこととすることもできる。

[0019] 保護膜は、電子部品や電子装置の表面に形成され、電子部品や電子装置の表面を保護するための膜を指し、その種類はとくに限定されない。このような保護膜としては、たとえば半導体素子上に設けられるパッシベーション膜もしくはバッファークコート層、またはフレキシブル基板上に設けられるカバークコートが挙げられる。

[0020] 層間絶縁膜は、多層構造中に設けられる絶縁膜を指し、その種類はとくに限定されない。層間絶縁膜としては、たとえば半導体素子の多層配線構造を構成する層間絶縁膜、回路基板を構成するビルドアップ層もしくはコア層等の半導体装置用途において用いられるものが挙げられる。また、層間絶縁膜としては、たとえば表示装置における薄膜トランジスタ（TFT（Thin Film Transistor））を覆う平坦化膜、液晶配向膜、MVA（Multi Domain Vertical Alignment）型液晶表示装置のカラーフィルタ基板上に設けられる突起、もしくは有機EL素子の陰極を形成するための隔壁等の表示装置用途において用いられるものも挙げられる。

また、ダム材は、基板上に光学素子等を配置するための中空部分を形成するために用いられるスペーサである。

[0021] つづいて、本実施形態に係る感光性樹脂組成物を構成する各成分について説明する。

[0022] ((A) ポリアミド樹脂)

本実施形態に用いる(A)ポリアミド樹脂(以下、(A)アミド樹脂と呼称することもある。)としては、ポリベンゾオキサゾール構造、ポリベンゾオキサゾール前駆体構造、ポリイミド構造、ポリイミド前駆体構造からなる群から選ばれる構造をその樹脂の構造中に備える。

この(A)ポリアミド樹脂は、たとえば、主鎖又は側鎖に、水酸基、特にフェノール性水酸基および／またはカルボキシル基を有するものであり、かつ、ポリベンゾオキサゾール構造、ポリベンゾオキサゾール前駆体構造、ポリイミド構造、ポリイミド前駆体構造のいずれかを樹脂構造中に含む。

なお、これら樹脂成分は1種または2種以上混合して用いることができる。

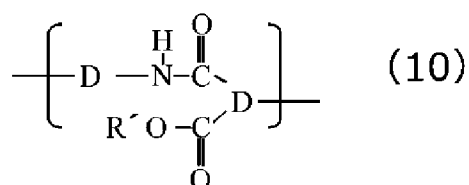
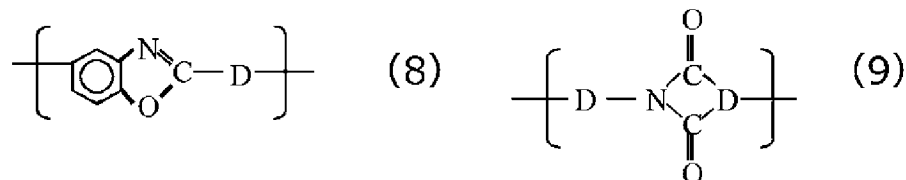
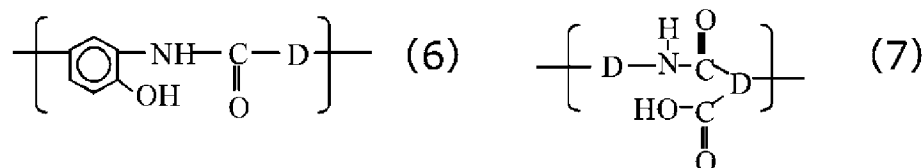
[0023] より具体的に、(A)ポリアミド樹脂は、ベンゾオキサゾール前駆体構造および／またはイミド前駆体構造を有する樹脂が好ましく用いられる。

なお、(A)ポリアミド樹脂は、ベンゾオキサゾール前駆体構造の一部が閉環反応することにより生じるベンゾオキサゾール構造、イミド前駆体構造の一部が閉環反応することにより生じるイミド構造を有していてもよく、また、アミド酸エステル構造を有していてもよい。

[0024] 具体的なベンゾオキサゾール前駆体構造とは、下記一般式(6)で表される構造を指し、イミド前駆体構造とは、下記一般式(7)で表わされる構造を指し、ベンゾオキサゾール構造とは、下記一般式(8)で表される構造を指し、イミド構造とは、下記一般式(9)で表される構造を指し、アミド酸エステル構造とは、下記一般式(10)で表される構造を指す。

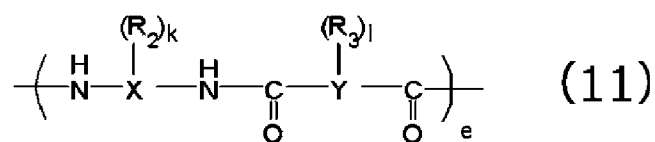
[0025]

[化1]



[0026] なお、上記式(6)～(10)中のDは2価または3価の有機基を示し、R'は1価の有機基を示す。これらポリアミド樹脂の中でも、本実施形態の感光性樹脂組成物の硬化物の耐熱性の観点から、下記一般式(11)で表される繰り返し単位を有するポリアミド樹脂が好ましい。

[0027] [化2]



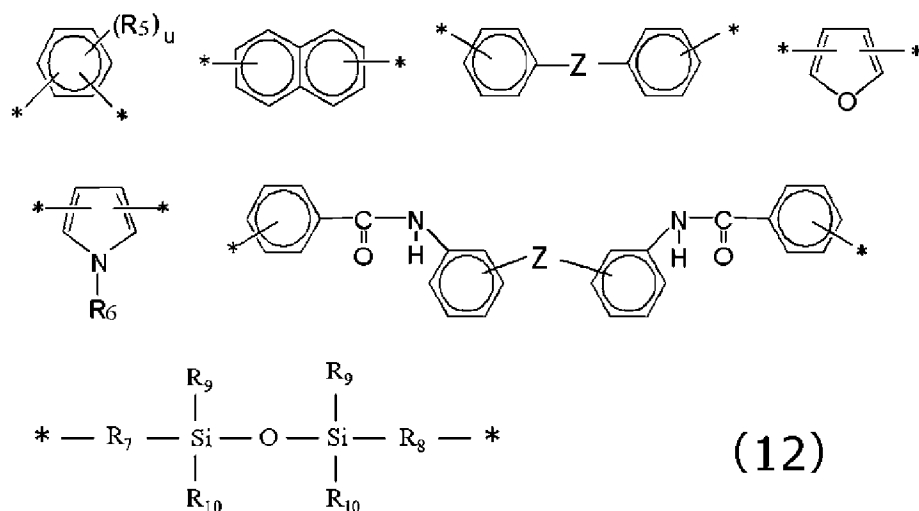
(式(11)中、X、Yは、有機基である。R₂は、水酸基、-O-R₄、アルキル基、アシルオキシ基又はシクロアルキル基であり、複数有する場合、それぞれ同一であっても異なってもよい。R₃は、水酸基、カルボキシ基、-O-R₄又は-COO-R₄であり、複数有する場合、それぞれ同一であっても異なってもよい。R₂及びR₃におけるR₄は、炭素数1～15の有機基である。ここで、式(11)において、R₂に、水酸基がない場合は、R₃の少なくとも1つはカルボキシ基である。また、R₃に、カルボキシ基がない

場合は、 R_2 の少なくとも1つは水酸基である。 k は0～8の整数、 l は0～8の整数である。 e は2～100の整数である。)

[0028] 上記一般式(11)で表される構造を有するポリアミド樹脂において、 R_2 及び R_3 としては、ポリアミド樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性を調節する上で、水酸基及びカルボキシル基を保護基 R_4 で保護された基を用いることができ、具体的には、 R_2 としての $-O-R_4$ 、 R_3 としての $-O-R_4$ 及び $-COO-R_4$ を用いることができる。このような R_4 としての炭素数1～15の有機基としては、ホルミル基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ターシャリーブチル基、ターシャリーブトキシカルボニル基、フェニル基、ベンジル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。

[0029] 上記一般式(11)で表される構造を有するポリアミド樹脂の X としての有機基は、特に限定されるものではないが、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環及びビスフェノール構造等の構造からなる芳香族基；ピロール環及びフラン環等の構造からなる複素環式有機基；シロキサン基等が挙げられる。より具体的には下記式(12)で表されるものが好ましい。これらは、必要により1種類または2種類以上組み合わせて用いてもよい。

[0030] [化3]

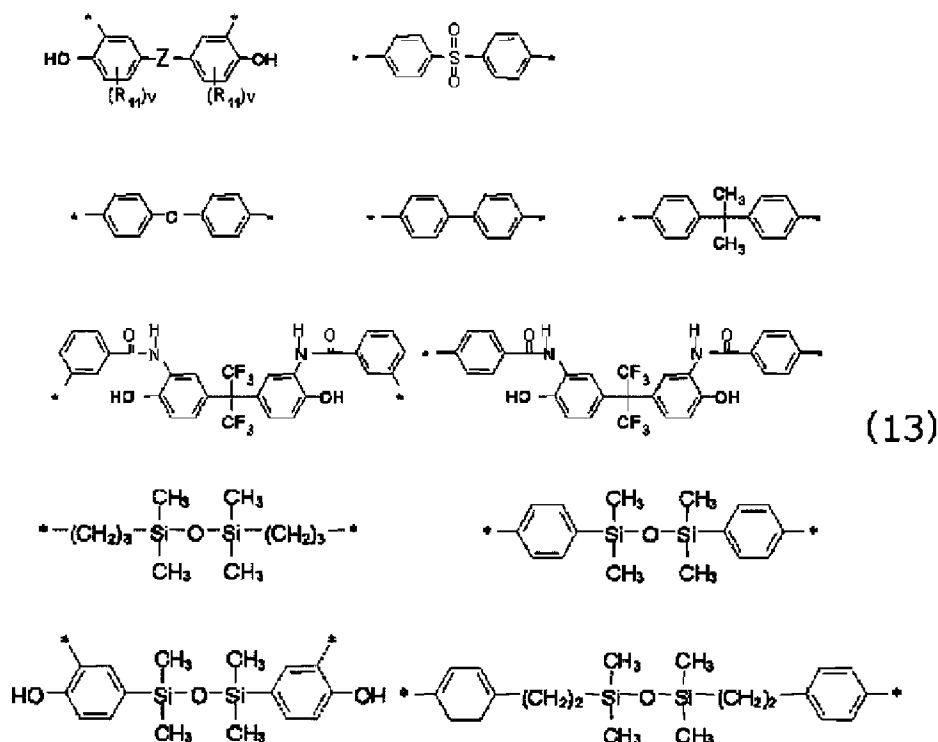


(式(12)中、*は、一般式(11)におけるNH基に結合することを示す。Zは、アルキレン基、置換アルキレン基、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})-$ または単結合である。R₅は、アルキル基、アルキルエステル基及びハロゲン原子から選ばれた1つを示し、それぞれ同一であっても異なってもよい。R₆は、水素原子、アルキル基、アルキルエステル基及びハロゲン原子から選ばれた1つを示す。uは0~4の整数である。R₇~R₁₀はそれぞれ1価または2価の有機基である。

なお、上記式(12)において、上記一般式(11)におけるXの置換基R₂は省略している。)

[0031] 上記式(12)で表わされる基の中で特に好ましいものとしては、下記式(13)で表されるもの(一般式(11)中の R_2 を有するものもあり)が挙げられる。

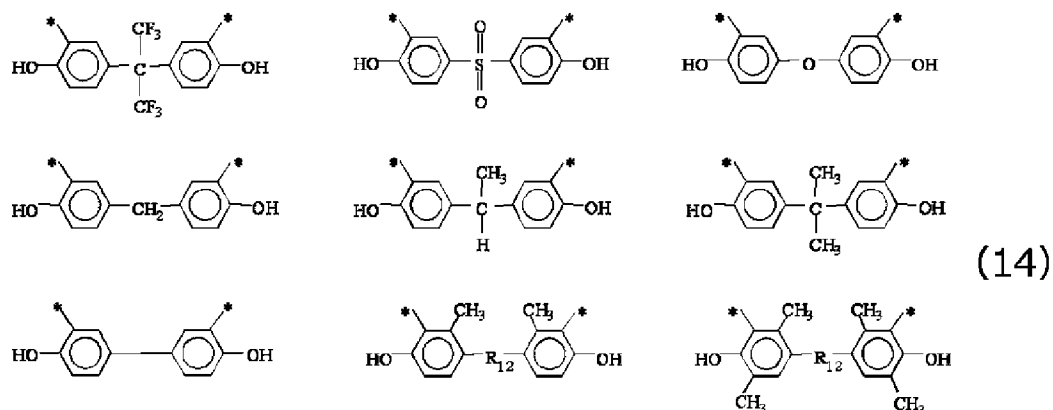
[0032] [化4]



(式(13)中、*は一般式(11)におけるNH基に結合することを示す。式中Zは、アルキレン基、置換アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、 $-CH_3-$ 、 $-C(CH_3)H-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、又は単結合である。R₁₁は、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基及びシクロアルキル基から選ばれる1つであり、R₁₁が複数ある場合、それぞれ同じでも異なってもよい。vは0以上3以下の整数である。)

[0033] 上記式(13)で表わされる基の中で特に好ましいものとしては、下記式(14)で表されるもの(一般式(11)中のR₂を有するものもあり)が挙げられる。

[0034] [化5]



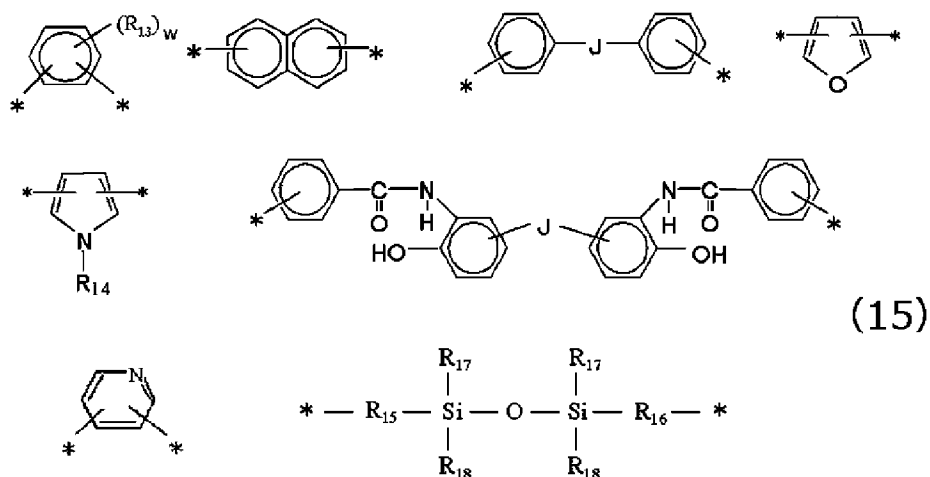
(式(14)中、*は一般式(11)におけるNH基に結合することを示す。R₁₂はアルキレン基、置換アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、単結合から選ばれる有機基である。)

[0035] 上記式(12)及び式(13)におけるZ及び上記式(14)におけるR₁₂としてのアルキレン基、置換アルキレン基の具体的な例としては、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-CH$

(CH(CH₃)₂)—、—C(CH₃)(CH(CH₃)₂)—、—CH(CH₂CH₂CH₂CH₃)—、—C(CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃)—、—CH(CH₂CH(CH₃)₂)—、—C(CH₃)(CH₂CH(CH₃)₂)—、—CH(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)—、—C(CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)—、—CH(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)—及び—C(CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)—等が挙げられる。これらの中でも、—CH₂—、—CH(CH₃)—、—C(CH₃)₂—が、アルカリ水溶液だけでなく、溶剤に対しても十分な溶解性を持つ、よりバランスに優れたポリアミド樹脂を得ることができるため好ましい。

[0036] また、上記一般式(11)で表される構造を有するポリアミド樹脂におけるYは有機基である。このような有機基としては、上記Xと同様のものが挙げられる。例えば、有機基としては、ベンゼン環、ナフタレン環及びビスフェノール構造等の構造からなる芳香族基；ピロール環、ピリジン環及びフラン環等の構造からなる複素環式有機基；シロキサン基等が挙げられ、より具体的には下記式(15)で示されるものを用いることができる。これらは1種類又は2種類以上組み合わせて用いてもよい。

[0037] [化6]



(式(15)中、*は、一般式(11)におけるC=O基に結合することを

示す。Jは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ または単結合である。R₁₃は、アルキル基、アルキルエステル基、アルキルエーテル基、ベンジルエーテル基及びハロゲン原子から選ばれた1つを示し、それぞれ同じでも異なってもよい。R₁₄は、水素原子、アルキル基、アルキルエステル基及びハロゲン原子から選ばれた1つを示す。wは0以上2以下の整数である。R₁₅～R₁₈はそれぞれ1価または2価の有機基である。

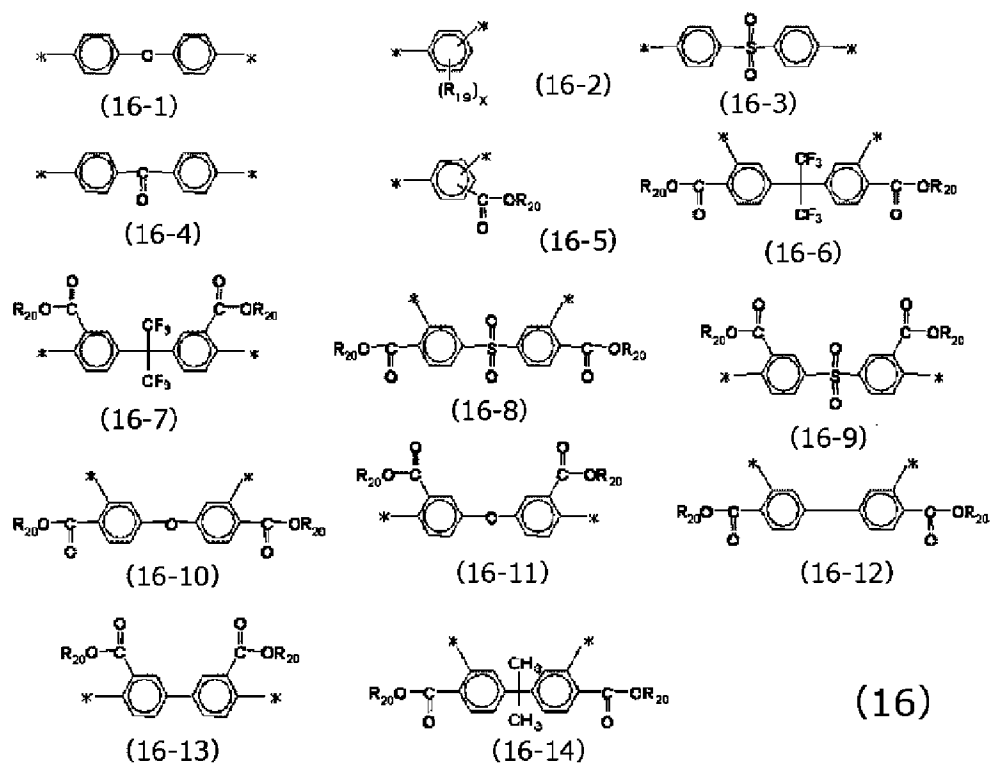
なお、上記式(15)において、上記一般式(11)におけるYの置換基R₃は省略している。)

[0038] これら式(15)で表わされる基の中で特に好ましいものとしては、下記式(16)で表されるもの(一般式(11)中のR₃を有するものもあり)が挙げられる。

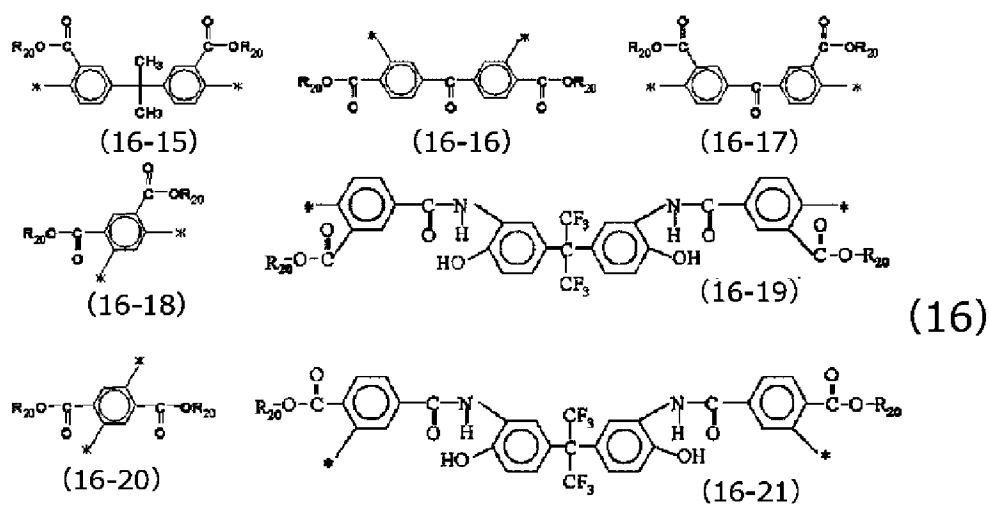
下記式(16)中のテトラカルボン酸二無水物由来の構造については、一般式(11)におけるC=O基に結合する位置が両方メタ位であるもの、両方パラ位であるものを挙げているが、メタ位とパラ位をそれぞれ含む構造でもよい。

[0039]

[化7]

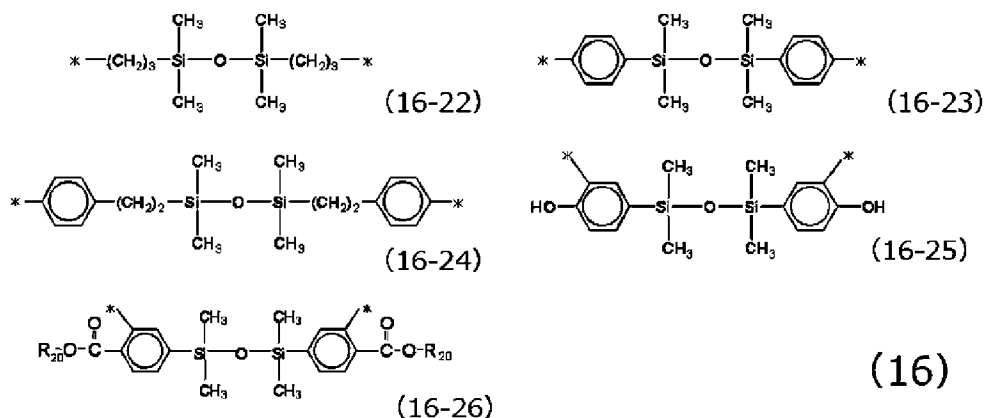


[0040] [化8]



[0041]

[化9]



[0042] (式(16)中、*は一般式(11)におけるC=O基に結合することを示す。R₁₉は、アルキル基、アルキルエステル基、アルキルエーテル基、ベンジルエーテル基及びハロゲン原子の内から選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。R₂₀は、水素原子又は炭素数1以上15以下の有機基から選ばれた1つを示し、一部が置換されていてもよい。xは0以上2以下の整数である。)

[0043] また、上記一般式(11)で表されるポリアミド樹脂の場合、低温で硬化した硬化物の機械物性、耐熱性に影響を及ぼさない程度に、該ポリアミド樹脂の末端のアミノ基を、アルケニル基、アルキニル基および水酸基の内から選ばれた有機基を少なくとも1個有する脂肪族基または環式化合物基を含む酸無水物又はモノカルボン酸を用いて、アミドとして末端封止することもできる。

上記アルケニル基、アルキニル基および水酸基の内から選ばれた有機基を少なくとも1個有する脂肪族基または環式化合物基を含む酸無水物又はモノカルボン酸としては、例えばマレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、2,3-ジメチルマレイン酸無水物、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、exo-3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、メチル-5

ーノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、イタコン酸無水物、ヘット酸無水物、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、4-エチニルフタル酸無水物及び4-フェニルエチニルフタル酸無水物、4-ヒドロキシフタル酸無水物、4-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上組み合わせて用いても良く、末端封止したアミド部分の一部が脱水閉環していてもよい。

[0044] また、この方法に限定されることはなく、ポリアミド樹脂中に含まれる末端のカルボン酸残基を、アルケニル基、アルキニル基および水酸基の内から選ばれた有機基を少なくとも1個有する脂肪族基又は環式化合物基を含むアミン誘導体を用いて、アミドとして末端封止することもできる。

[0045] さらに、上記一般式(11)で表されるポリアミド樹脂の場合、低温で硬化した硬化物の機械物性、耐熱性に影響を及ぼさない程度に、末端の少なくとも一方に、窒素含有環状化合物により末端封止した基を有してもよい。これにより、金属配線（たとえば銅配線）等との密着性を向上することができる。

上記窒素含有環状化合物としては、例えば1-(5-1H-トリアゾイル)メチルアミノ基、3-(1H-ピラゾイル)アミノ基、4-(1H-ピラゾイル)アミノ基、5-(1H-ピラゾイル)アミノ基、1-(3-1H-ピラゾイル)メチルアミノ基、1-(4-1H-ピラゾイル)メチルアミノ基、1-(5-1H-ピラゾイル)メチルアミノ基、(1H-テトラゾルー5-イル)アミノ基、1-(1H-テトラゾルー5-イル)メチルアミノ基、3-(1H-テトラゾルー5-イル)ベンズアミノ基等が挙げられる。

[0046] このような一般式(11)で表される構造を有するポリアミド樹脂は、例えば、一般式(11)におけるXを含む、ジアミン、ビス(アミノフェノール)又は2,4-ジアミノフェノール等から選ばれる化合物と、Yを含む、テトラカルボン酸二無水物、トリメリット酸無水物、ジカルボン酸、ジカルボン酸ジクロライド又はジカルボン酸誘導体等から選ばれる化合物とを反応

させて合成することができる。

なお、ジカルボン酸を用いる場合には、ポリアミド樹脂の反応収率等を高めるため、ジカルボン酸に、1-ヒドロキシ-1,2,3-ベンゾトリアゾール等を予め反応させた活性エステル型のジカルボン酸誘導体を用いてもよい。

[0047] 上記一般式(11)で表される構造を有するポリアミド樹脂を、加熱することにより脱水閉環し、ポリイミド樹脂、またはポリベンゾオキサゾール樹脂、或いは両者の共重合という形で耐熱性樹脂が得られる。なお、脱水閉環を行う温度としては、高温で加熱する場合は280℃～380℃、低温で加熱する場合は150℃～280℃で処理することができる。

[0048] 本実施形態の感光性樹脂組成物に含まれる(A)ポリアミド樹脂について、この感光性樹脂組成物を一定の用途に用いる場合にあっては、(A)ポリアミド樹脂の構造中におけるハロゲン原子の含有量が制限されていることが好ましい。

より具体的には、(A)ポリアミド樹脂の、元素分析により測定されるフッ素含有率が8wt%以下であることが好ましく、5wt%以下であることがより好ましい。

また、(A)ポリアミド樹脂の、元素分析により測定されるハロゲン含有率が8wt%以下であることが好ましく、5wt%以下であることがより好ましい。

なお、ここでのハロゲン含有率とは、(A)ポリアミド樹脂中における、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の含有率の総和を指す。

ここで、上述のようなハロゲン原子を(A)ポリアミド樹脂中に含ませることによれば、通常、有機溶剤に対する溶解度が増加することが知られている。しかしながら、本実施形態に用いられる(D)有機溶剤は、このようなポリアミド樹脂に対しての溶解度が高いものであるため、(A)ポリアミド樹脂成分としてハロゲン原子を含まなくとも、十分に溶解させることができる。

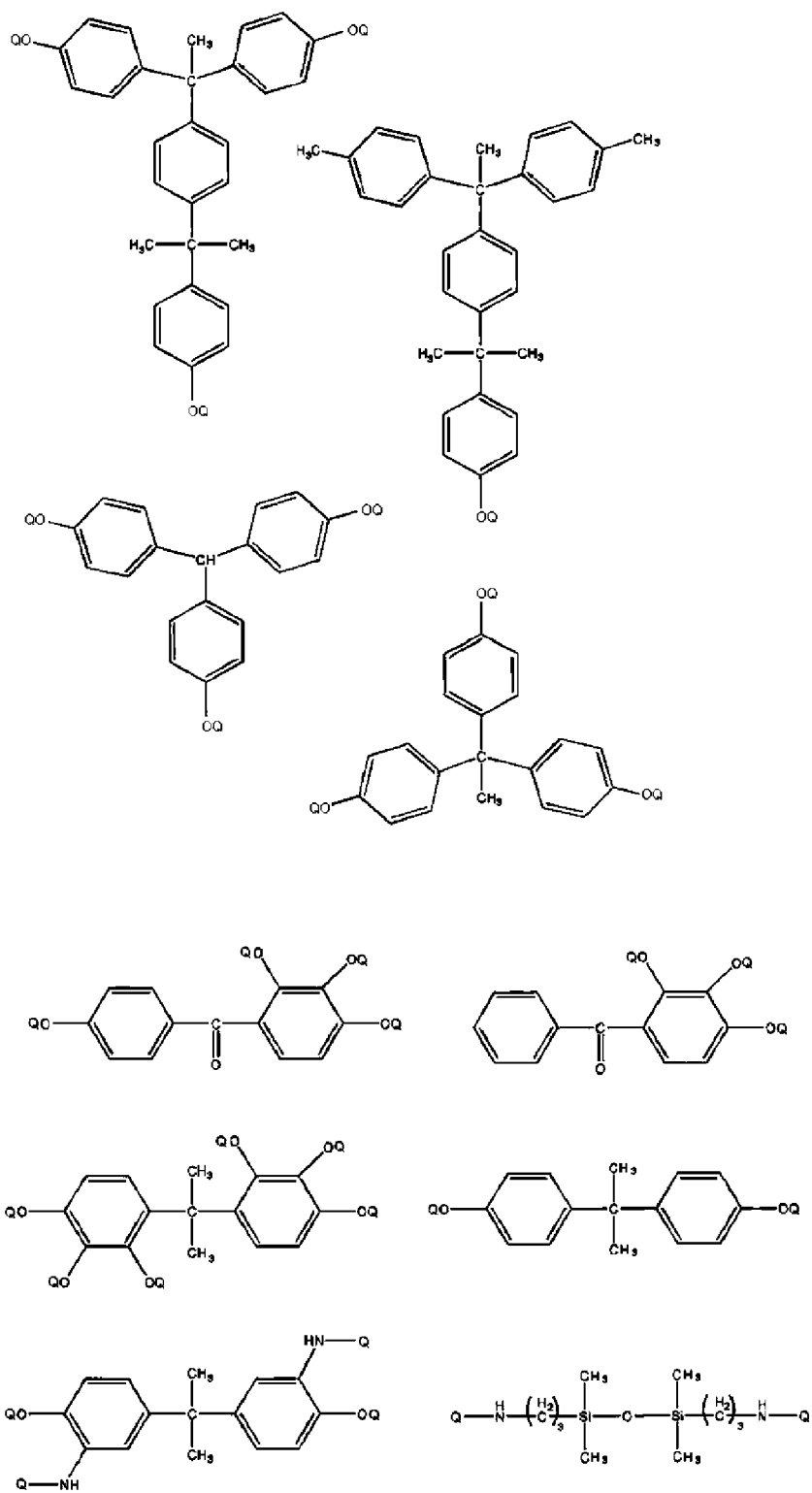
[0049] ((B) 光酸発生剤)

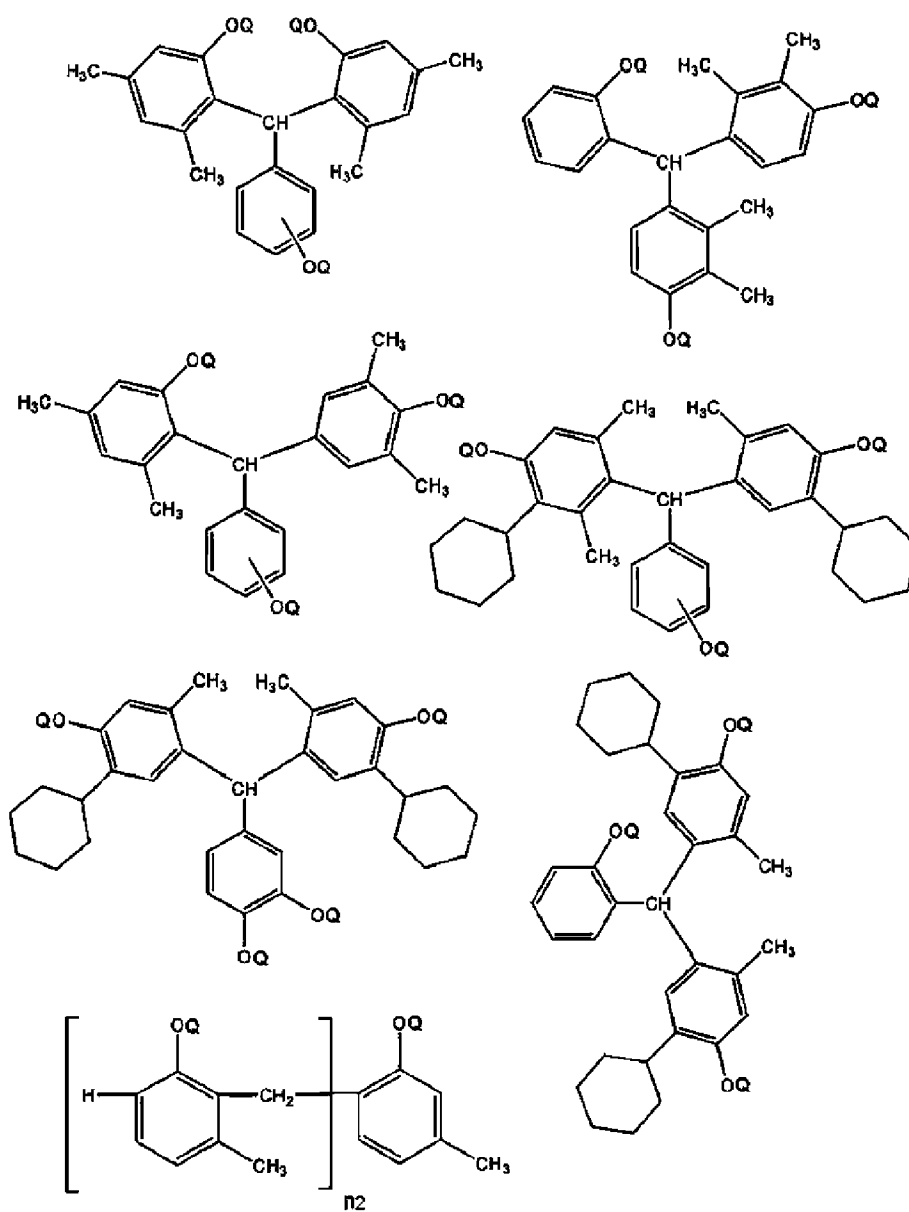
本実施形態の感光性樹脂組成物は、(B) 光酸発生剤を含む。

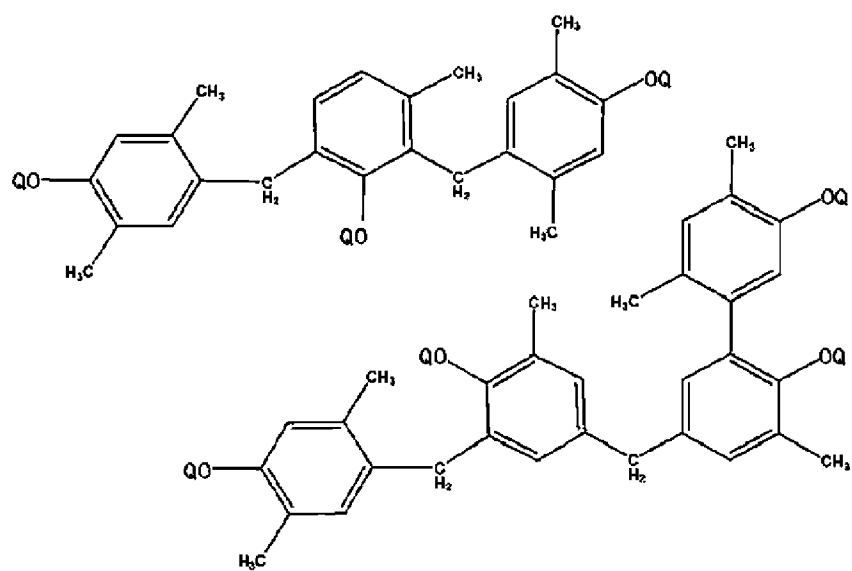
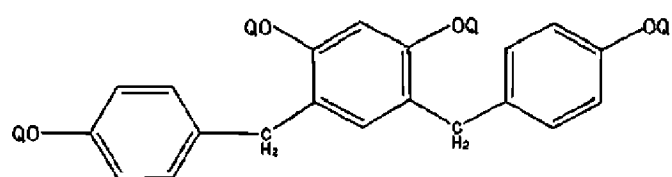
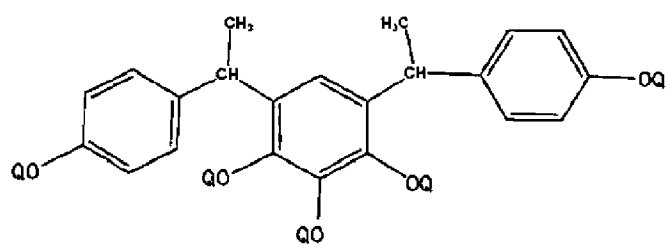
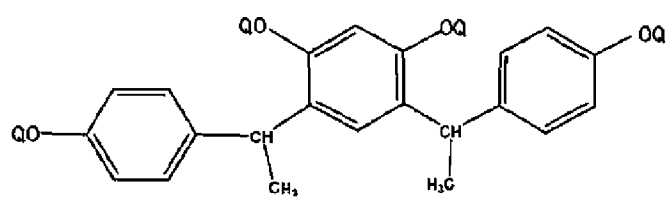
この(B) 光酸発生剤としては、たとえば感光性ジアゾキノン化合物、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩もしくはスルホニウム・ボレート塩などのオニウム塩、2-ニトロベンジルエステル化合物、N-イミノスルホネート化合物、イミドスルホネート化合物、2,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン化合物、またはジヒドロピリジン化合物を用いることができる。この中でも、感度や溶剤溶解性に優れる感光性ジアゾキノン化合物を用いることがとくに好ましい。感光性ジアゾキノン化合物としては、たとえば以下に示すものを使用することができる。

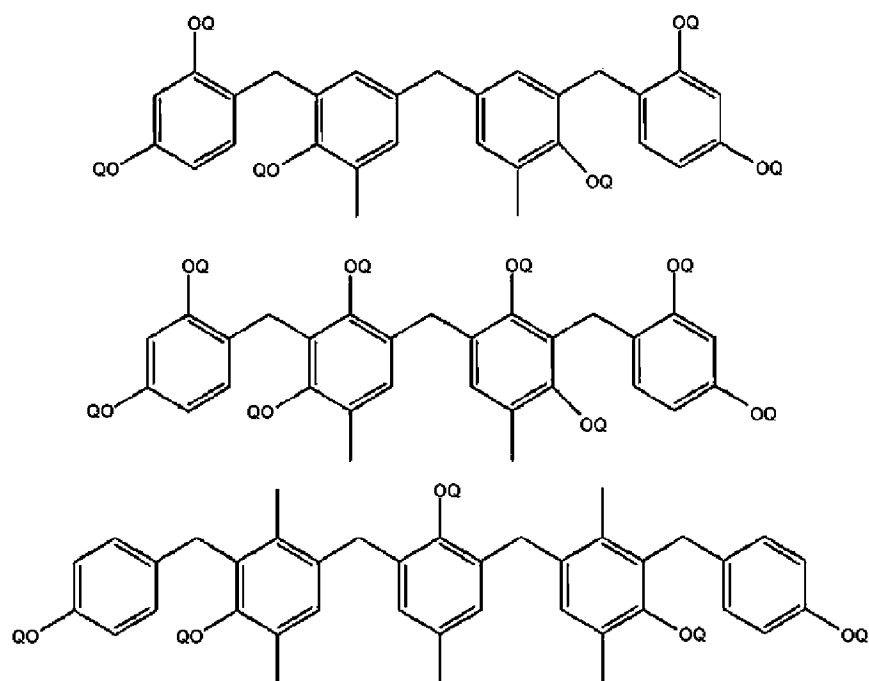
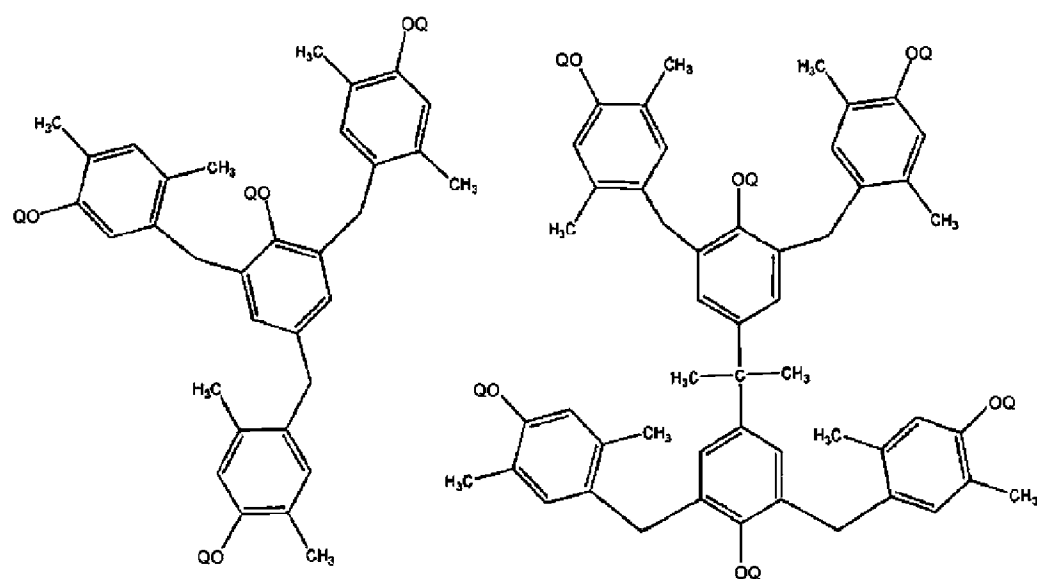
[0050]

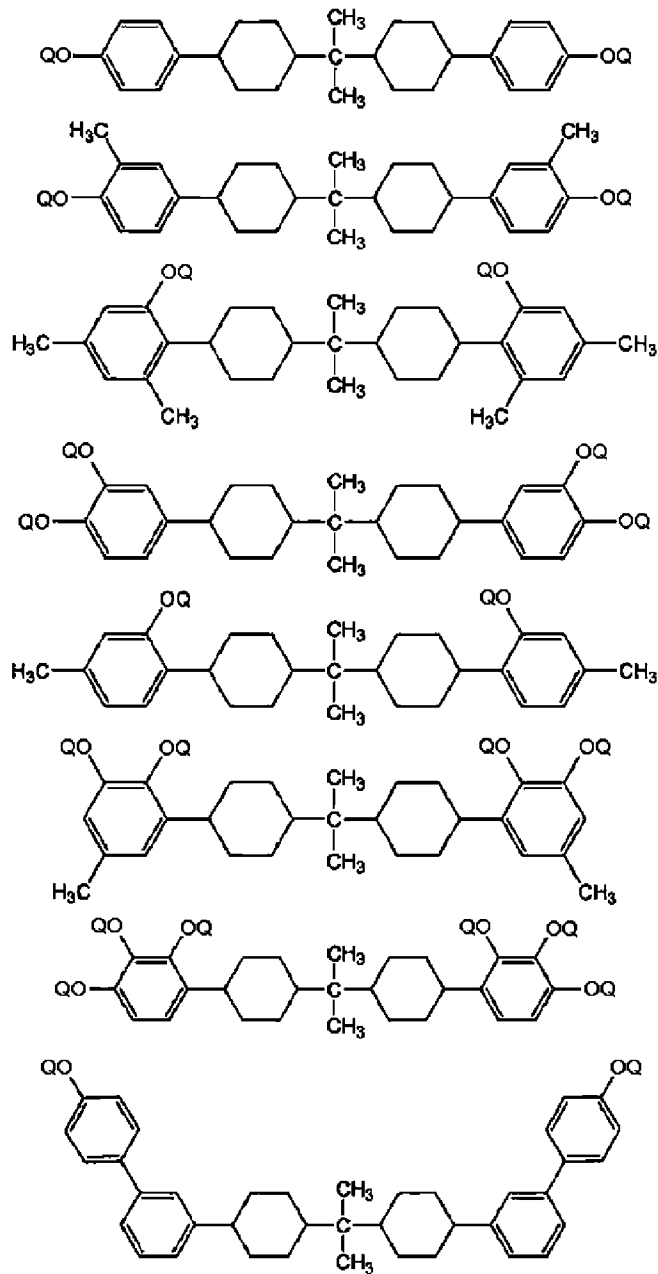
[化10]









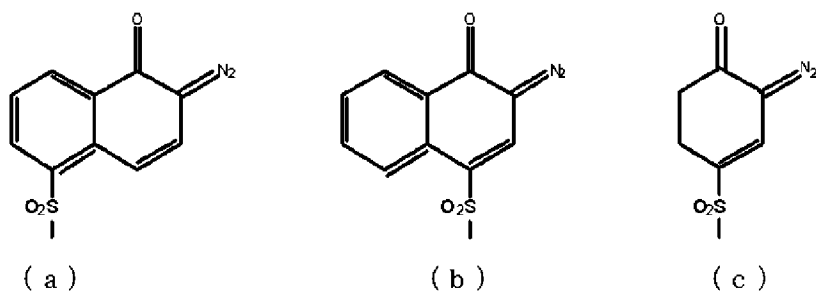


(n 2 は、1 以上、5 以下の整数である)

[0051] 以上の各化合物において、Q は、下記 (a) ~ (c) に示す構造のいずれか、または水素原子である。ただし、各化合物の Q のうち、少なくとも 1 つは下記 (a) ~ (c) に示す構造のいずれかである。

[0052]

[化11]



[0053] 本実施形態においては、感光性ジアゾキノン化合物として、たとえばフェノール化合物と、1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸または1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸と、のエステルを用いることがより好ましい。感光性樹脂組成物がポジ型である場合、未露光部のレリーフパターン中に残存する感光剤は、硬化時における熱で分解し酸を発生させると考えられ、反応促進剤としても(B)光酸発生剤は重要な役割を果たす。このような役割を有する感光性ジアゾキノン化合物としては、より熱で分解し易い1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸のエステルを用いることがとくに好ましい。

[0054] 本実施形態の感光性樹脂組成物における(B)光酸発生剤の含有量は、特に限定されるものではないが、(A)ポリアミド樹脂100質量部に対して、5質量部以上であることが好ましく、8質量部以上であることがより好ましい。また、感光性樹脂組成物における(B)光酸発生剤の含有量は、(A)ポリアミド樹脂100質量部に対して、40質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましい。(B)光酸発生剤の含有量が上記範囲内であることで良好なパターンニング性能を発揮することができる。

[0055] ((C)密着助剤)

本実施形態の感光性樹脂組成物中には、(C)密着助剤が含まれる。

ここで用いられる(C)密着助剤は、感光性樹脂組成物を硬化させた塗膜

と、当該塗膜が形成された基板との結合強度を向上させる機能を有する成分である。

このような（C）密着助剤としては、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、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、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス（トリエトキシプロピル）テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、アミノ基を有するケイ素化合物と酸二無水物または酸無水物とを反応させることにより得られるケイ素化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらの化合物のうち、アミノ基を有するケイ素化合物と酸二無水物または酸無水物とを反応させることにより得られるケイ素化合物は、酸二無水物または酸無水物が開環する際に、分子内にカルボキシル基が生成する。

このように、（C）密着助剤として、分子内にカルボキシル基を少なくとも1以上含ませることにより、後述の分子内にエーテル結合とアミド結合とを有する化合物との適度な親和性を発揮させつつ、感光性樹脂組成物の硬化物の基板に対する密着性を向上させることができる。すなわち、本実施形態の感光性樹脂組成物において、（C）密着助剤と分子内にエーテル結合とアミド結合とを有する化合物を含む（D）有機溶剤とを併用することにより、

粘度上昇率も低く、また、パターニングや現像密着に優れ、また硬化膜のクラックの発生を抑制することができる。

[0056] アミノ基を有するケイ素化合物としては、密着性を向上させることができれば、特にその種類が制限されるものではないが、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、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、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン及び3-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

酸二無水物または酸無水物としては、密着性を向上させることができれば、特にその種類が制限されるものではないが、例えば、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、シクロヘキセンジカルボン酸無水物、無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸、シアノ無水マレイン酸、シトコン酸及び無水フタル酸等などが挙げられる。また、使用にあたっては単独、または2種類以上を併用して使用することができる。

[0057] 本実施形態の感光性樹脂組成物における(C)密着助剤の含有量は、特に限定されるものではないが、(A)ポリアミド樹脂100質量部に対して、0.01質量部以上であることが好ましく、0.1質量部以上であることがより好ましい。

また、感光性樹脂組成物における(C)密着助剤の含有量は、(A)ポリアミド樹脂100質量部に対して、20質量部以下であることが好ましく、10質量部以下であることがより好ましい。(C)密着助剤の含有量が上記範囲内であると、基板との密着性と感光性樹脂組成物の保存性とをバランスよく向上させることができる。

[0058] ((D)有機溶剤)

本実施形態の感光性樹脂組成物は、通常、上述の成分を(D)有機溶剤に溶解し、ワニス状にして使用する。

本実施形態の感光性樹脂組成物においては、この(D)有機溶剤として、分子内にエーテル結合とアミド結合とを有する化合物を含むことを特徴とす

る。

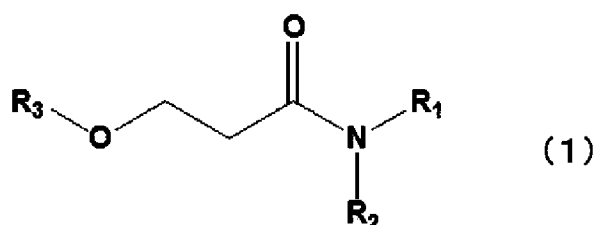
[0059] このように（Ｄ）有機溶剤として、分子内にエーテル結合とアミド結合とを有する化合物を含ませることにより、感光性樹脂組成物の粘度上昇を抑え、また、硬化膜のクラック発生を抑制することができる。

この理由は定かなものではないが、分子内の上記二種の結合がもたらす極性が（Ｂ）光酸発生剤に対して適切な親和性を発揮し、熱などによる（Ｂ）光酸発生剤の分解を抑制するものと考えられる。

また、たとえば、Ｎ－メチルー２－ピロリドンのような、アミド結合のみを有する有機溶媒に比べ、（Ａ）アミド樹脂に対するダメージの負荷が軽減されるため、硬化膜のクラック発生を抑制することができる。

[0060] より具体的に、分子内にエーテル結合とアミド結合とを有する化合物は、下記一般式（１）で表される化合物を好ましく用いることができる。

[0061] [化12]



（式（１）中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ炭素数１から１０のアルキル基である。）

[0062] ここで、式（１）中における R_1 、 R_2 、 R_3 の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、 n －ブチル基、 t －ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等を採用することができる。

[0063] なお、本実施形態の感光性樹脂組成物は、（Ｄ）有機溶剤として、上述の分子内にエーテル結合とアミド結合とを有する化合物以外に、通常、溶媒として用いられる化合物を併用することができる。

このような化合物としては、Ｎ－メチルー２－ピロリドン、 γ －ブチロラ

クトン、N，N－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチ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エチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジ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、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチルー1，3－ブチレングリコールアセテート、1，3－ブチレングリコール－3－モノメチルエーテル、ピルビン酸メチル、およびピルビン酸エチル及びメチルー3－メトキシプロピオネート等が挙げられる。

なお、硬化膜のクラック発生を顕著に抑制する観点からは、これらの化合物のうち、 γ －ブチロラクロン、ジメチルスルホキシド、ジエチ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エチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジ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からなる群から選ばれる化合物を併用することが好ましい態様である。

本実施形態において、(D)有機溶剤として、分子内にエーテル結合とアミド結合とを有する化合物は、上述のような他の溶媒と併用することができる。これにより、使用可能な溶媒種を増加させることができる。このため、本実施形態の感光性樹脂組成物の効果を実現しつつも、各種の溶解成分に対する(D)有機溶剤の溶解性を向上させることができる。

[0064] また、(D)有機溶剤中における、分子内にエーテル結合とアミド結合とを有する化合物の含有量としては、25質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましい。

分子内にエーテル結合とアミド結合とを有する化合物の含有量をこのように設定することにより、より顕著に感光性樹脂組成物の粘度上昇の抑制と硬化膜のクラック発生の抑制に寄与することができる。

また、(D)有機溶剤中における、分子内にエーテル結合とアミド結合とを有する化合物の含有量の上限値は特に制限されず、(D)有機溶剤のすべ

てが、このエーテル結合とアミド結合とを有する化合物であってもよい。

または、(A) アミド樹脂の溶解性等を鑑み、たとえば、(D) 有機溶剤中における、エーテル結合とアミド結合とを有する化合物の含有量として、95質量%以下に設定することもできる。

[0065] 本実施形態の感光性樹脂組成物における(D) 有機溶剤の含有量は、特に限定されるものではないが、(A) ポリアミド樹脂100質量部に対して、100質量部以上であることが好ましく、150質量部以上であることがより好ましい。

また、感光性樹脂組成物における(D) 有機溶剤の含有量は、(A) ポリアミド樹脂100質量部に対して、1000質量部以下であることが好ましく、800質量部以下であることがより好ましい。(D) 有機溶剤の含有量が上記範囲内であると、適度なハンドリング性をもたらすことができる。

[0066] (その他の成分)

本実施形態の感光性樹脂組成物は、上述した成分以外にも、感光性樹脂組成物として用いられる各種成分を配合することができる。例えば、アルカリ可溶性樹脂として、前述の(A) ポリアミド樹脂以外の成分を併用することができる。

このようなアルカリ可溶性樹脂としては、フェノール樹脂、フェノールアラキル樹脂、ヒドロキシスチレン樹脂、メタクリル酸樹脂、メタクリル酸エステル樹脂等のアクリル系樹脂、環状オレフィン系樹脂等が挙げられる。

その他、必要に応じて酸化防止剤、フィラー、界面活性剤、光重合開始剤、末端封止剤および増感剤等の添加物を添加してもよい。

なお、これらを添加できる量は任意である。

[0067] 本実施形態の感光性樹脂組成物を硬化することにより得られる樹脂膜(硬化膜)は、上述したとおり、たとえば保護膜、層間膜、またはダム材等の永久膜を構成することができる。これにより、当該硬化膜を永久膜として備える電子装置について、耐久性等の向上を図ることができる。

[0068] 次に、本実施形態の感光性樹脂組成物を適用した電子装置100の一例に

ついて説明する。

図1に示す電子装置100は、たとえば半導体チップである。この場合、たとえば電子装置100を、バンプ52を介して配線基板上に搭載することにより半導体パッケージが得られる。電子装置100は、トランジスタ等の半導体素子が設けられた半導体基板と、半導体基板上に設けられた多層配線層と、を備えている（図示せず）。多層配線層のうち最上層には、層間絶縁膜30と、層間絶縁膜30上に設けられた最上層配線34が設けられている。最上層配線34は、たとえばA1により構成される。また、層間絶縁膜30上および最上層配線34上には、パッシベーション膜32が設けられている。パッシベーション膜32の一部には、最上層配線34が露出する開口が設けられている。

[0069] パッシベーション膜32上には、再配線層40が設けられている。再配線層40は、パッシベーション膜32上に設けられた絶縁層42と、絶縁層42上に設けられた再配線46と、絶縁層42上および再配線46上に設けられた絶縁層44と、を有する。絶縁層42には、最上層配線34に接続する開口が形成されている。再配線46は、絶縁層42上および絶縁層42に設けられた開口内に形成され、最上層配線34に接続されている。絶縁層44には、再配線46に接続する開口が設けられている。

本実施形態においては、パッシベーション膜32、絶縁層42および絶縁層44のうちの一つ以上を、たとえば上述の感光性樹脂組成物を硬化することにより形成される硬化膜により構成することができる。この場合、たとえば感光性樹脂材料により形成される塗布膜に対し紫外線を露光し、現像を行うことによりパターンニングした後、これを加熱硬化することにより、パッシベーション膜32、絶縁層42または絶縁層44が形成される。

[0070] 絶縁層44に設けられた開口内には、たとえばUBM（Under Bump Metallography）層50を介してバンプ52が形成される。電子装置100は、たとえばバンプ52を介して配線基板等に接続される。

[0071] なお、本発明は前述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的

を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。

実施例

[0072] 次に、本発明の実施例について説明する。

まず、実施例で用いた各材料については以下に示すように準備を行った。

[0073] (アミド樹脂 (A-1) の合成)

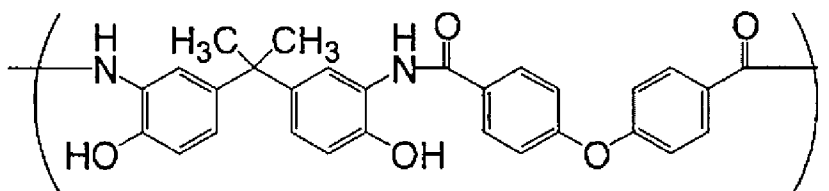
ジフェニルエーテル-4、4'-ジカルボン酸 1 モルと 1-ヒドロキシベンゾトリアゾール 2 モルとを反応させて得られたジカルボン酸誘導 40.87 g (0.083 モル) と 2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン 25.82 g (0.1 モル) とを温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた 4 口のセパラブルフラスコに入れ、N-メチル-2-ピロリドン 3000 g を加えて溶解させた。その後オイルバスを用いて 75℃ にて 12 時間反応させた。次に、N-メチル-2-ピロリドン 34.88 g に溶解させた 3,6-エンドメチレン-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物 6.98 g (0.0425 モル) を加え、さらに 3 時間攪拌して反応を終了した。

次に、反応混合物をろ過した後、反応混合物を水/イソプロピルアルコール = 3/1 の溶液に投入、沈殿物を濾集し水で充分洗浄した後、真空下で乾燥し、以下に示される繰り返し単位をもつアルカリ可溶性樹脂であるアミド樹脂 (300~400℃ で加熱すると脱水閉環し、ポリベンゾオキサゾールとなる樹脂) を得た。

[0074] 得られたアミド樹脂 (A-1) は以下に示す繰り返し単位を有するものであり、重量平均分子量 (Mw) は 14300、数平均分子量 (Mn) は 9730、Mw/Mn は 1.47 であった。また、元素分析により測定されるフッ素含有率 0 wt % であった。

[0075]

[化13]



[0076] (アミド樹脂 (A-2) の合成)

温度計、攪拌機、原料投入口および乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口のガラス製セパラブルフラスコに、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン21.2g(0.082モル)を入れ、アセトン400mLを加えて溶解させた。次に、アセトン100mLに溶解したパラニトロベンゾイルクロリド33.4g(0.18モル)を、温度が20℃未満になるよう冷却しながら30分かけて滴下し、混合物を得た。滴下後、混合物の温度を40℃に加熱し、2時間攪拌し、次に、炭酸カリウム30.0g(0.218モル)を徐々に添加して、さらに2時間攪拌した。加熱をやめて、混合物を、さらに室温にて18時間攪拌した。その後、混合物を激しく攪拌しながら、水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加し、添加後55℃に加熱して、さらに30分間攪拌した。攪拌終了後、室温まで冷却し、37重量%の塩酸水溶液と水500mLを加え、溶液のpHが6.0~7.0の範囲になるよう調整した。次いで、得られた析出物を、ろ別し、ろ過液を水で洗浄後、60~70℃にて乾燥を行い、ビス-N, N'- (パラニトロベンゾイル)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの固体を得た。

得られた固体41.9gに、アセトン316gとメタノール158gを加え、50℃に加熱し完全に溶解させた。そこに、300mLの50℃の純水を30分かけて加え、65℃まで加熱した。その後室温まで、ゆっくり冷却して析出した結晶を濾過し、結晶を70℃にて乾燥を行うことで精製し、ビス-N, N'- (パラニトロベンゾイル)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシ

フェニル) プロパンを得た。

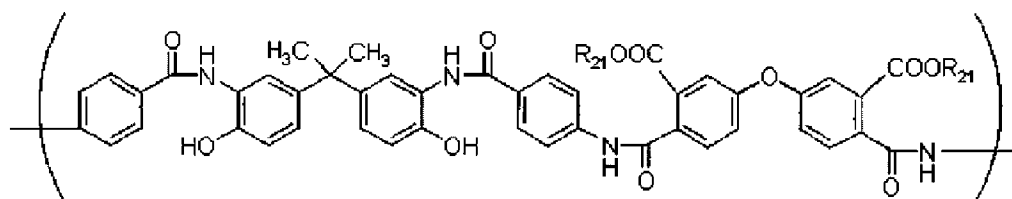
1 L のフラスコに、上記で得たビス-N, N' - (パラ-ニトロベンゾイル) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 20 g を入れ、5 % パラジウム-炭素触媒 1.0 g と酢酸エチル 180.4 g を加え、懸濁状態とした。そこに、水素ガスをパージし、50 ~ 55 °C に加熱しながら、35 分間振盪させ還元反応を行った。反応終了後 35 度まで冷却し、懸濁液に窒素をパージした。ろ別により触媒を取り除いた後、ろ液をエバポレーターにかけ、溶媒を蒸発させた。得られた生成物を 90 °C にて乾燥して、ビス-N, N' - (パラ-アミノベンゾイル) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンを得た。

300 mL のフラスコにビス-N, N' - (パラ-アミノベンゾイル) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 11.91 g (0.024 mol) と γ -ブチロラクトン 40 g を加え、攪拌しながら 15 °C まで冷却した。そこに 4, 4' - オキシジフタル酸無水物 6.82 g (0.022 mol) と γ -ブチロラクトン 12.0 g を加え 20 °C にて 1.5 時間攪拌した。その後 50 °C まで加温し 3 時間攪拌後、N, N - ジメチルホルムアミドジメチルアセタール 5.24 g (0.044 mol) をと γ -ブチロラクトン 10.0 g を加え 50 °C にて更に 1 時間攪拌した。反応終了後室温まで冷却し、以下に示される繰り返し単位をもつアルカリ可溶性樹脂であるアミド樹脂 (300 ~ 400 °C で加熱すると脱水閉環し、ポリイミドベンゾオキサゾールとなる樹脂) を得た。

[0077] 得られたアミド樹脂 (A - 2) は以下に示す繰り返し単位を有するものであり、重量平均分子量 (Mw) は 15420、数平均分子量 (Mn) は 10550、Mw/Mn は 1.46 であった。また、元素分析により測定されるフッ素含有率 0 wt % であった。

[0078]

[化14]



R_{21} は、水素原子または $-CH_3$ を示す。

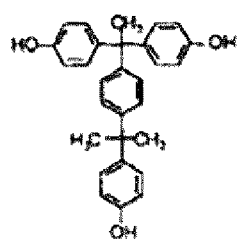
[0079] (光酸発生剤 (B-1) の合成)

温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口のセパラブルフラスコに、式(P-1)で表されるフェノール11.04g(0.026mol)と、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニルクロライド18.81g(0.070mol)と、アセトン170gと、を乾燥窒素気流条件下にて入れて攪拌し、溶解させた。

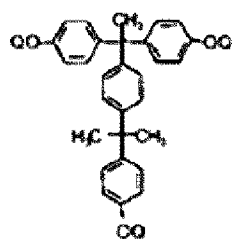
次いで、反応溶液の温度が35℃以上にならないようにウォーターバスでフラスコを冷やしながら、トリエチルアミン7.78g(0.077mol)とアセトン5.5gの混合溶液をゆっくり滴下した。そのまま室温で3時間反応させた後、酢酸1.05g(0.017mol)を添加し、さらに30分反応させた。次いで、反応混合物をろ過した後、ろ液を水/酢酸(990ml/10ml)の混合溶液に投入した。次いで、沈殿物を濾集して水で充分洗浄した後、真空下で乾燥した。これにより、式(Q-1)の構造で表される光酸発生剤(B-1)を得た。

[0080]

[化15]

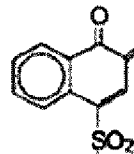


(P-1)



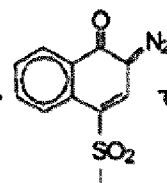
(Q-1)

(式中Qは、水素原子又は



を示し、

Q全体の内90%が、

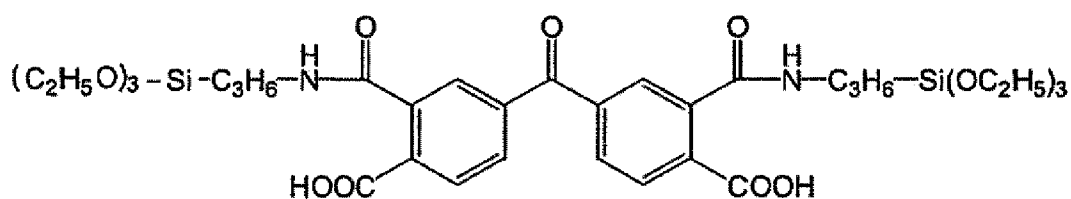


である。)

[0081] (密着助剤 (C-1))

以下に示す密着助剤 (C-1) を準備した。

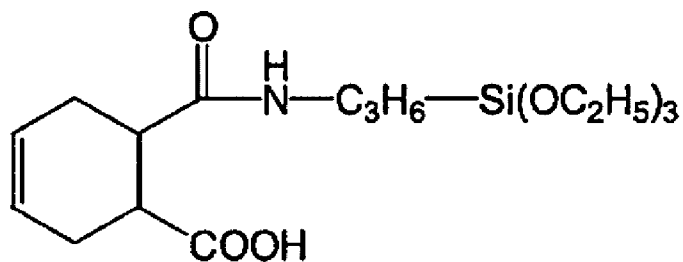
[0082] [化16]



[0083] (密着助剤 (C-2))

以下に示す密着助剤 (C-2) を準備した。

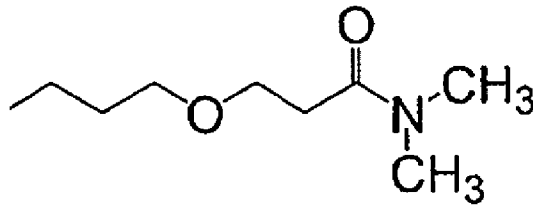
[0084] [化17]



[0085] (有機溶剤 (D-1))

以下に示す、出光興産社製 エクアミド（登録商標）B-100を有機溶剤（D-1）として準備した。

[0086] [化18]



[0087] （有機溶剤（D-2、D-3））

有機溶剤（D-2）として、γ-ブチロラクトン、有機溶剤（D-3）として、N-メチル-2-ピロリドンを準備した。

[0088] [実施例1～6、比較例1～3]

表1に示す質量割合で各種材料を配合した。その後、孔径0.2 μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過し、感光性樹脂組成物を得た。

なお、各実施例、各比較例における感光性樹脂組成物については、以下に示す評価を行った。結果は表1に示す通りである。

[0089] （粘度上昇率）

各実施例および各比較例に記載の感光性樹脂組成物について、E型粘度計（東機産業製：TVE-22H）を用いての静置前粘度（E0）を測定した。その後、感光性樹脂組成物を23度に保たれた恒温槽で1週間静置し、静置後の粘度（E1）を測定した。静置前粘度E0及び静置後粘度E1を用い、室温での粘度上昇率を下記式より導き出した。

$$\text{粘度上昇率（\%）} = (E1 - E0) / E0 * 100$$

粘度上昇率が100%超のものをゲル化と定義した。表1中の単位は％である。

[0090] （パターンニング）

各実施例および各比較例で作製した感光性樹脂組成物を、シリコンウエハ

一上にスピncóターを用いて塗布した後、ホットプレートにて120℃で4分間プリベークし、膜厚約9.4 μm の塗膜を得た。この塗膜に凸版印刷(株)製・マスク(テストチャートNo. 1:幅0.88~50 μm の残しパターン及び抜きパターンが描かれている)を通して、i線ステッパー((株)ニコン製・4425i)を用いて、露光量を変化させて紫外線を照射した。

次に、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、プリベーク後と現像後の未露光部の膜厚差が1.5 μm になるように現像時間を調節してパドル現像を行った。その後、純水で10秒間リンスした後乾燥を行った。その後、10 μm ビアパターンを顕微鏡にて観察し、パターンが形成されている場合は○とし、パターンが形成されていない場合は×としパターンニング性の評価を行った。

[0091] (現像密着)

各実施例および各比較例で作製した感光性樹脂組成物について、現像時密着性を次のように評価した。まず、8インチシリコンウエハ(Si基板)を準備して、得られたワニス状の感光性樹脂組成物を、スピncóターを用いて塗布した後、120度240秒の条件で加熱することにより脱溶媒を行った。この塗膜に幅1~20 μm のラインアンドスペースパターン及びビアホールが描かれているマスクを通して、i線ステッパー((株)ニコン製・NSR-4425i)を用いて、露光量を変化させてi線を照射し、次に現像液として2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いてプリベーク後と現像後の未露光部の膜厚差が1.5 μm になるように現像時間を調節して2回パドル現像を行うことによって露光部を溶解除去した。その後、純水で10秒間リンスした後乾燥を行った。このようにして得られたパターンを顕微鏡にて確認し、50 μm のビアホールのパターンが形成される露光量にて、10 μm のラインアンドスペースパターンがウエハ上に形成されている場合を○、10 μm のラインアンドスペースパターンが剥離により消失している場合を×として、現像時密着性の評価を行った。

[0092] (再配線時のクラック)

各実施例および各比較例で作製した感光性樹脂組成物について、再配線時（２層塗布時）のクラックを次のように評価した。まず、８インチシリコンウエハ（Si基板）を準備して、得られたワニス状の感光性樹脂組成物を、スピンコーターを用いて塗布した後、１２０度２４０秒の条件で加熱することにより脱溶媒を行った。この塗膜に幅１～２０μmのラインアンドスペースパターンおよびビアパターンが描かれているマスクを通して、i線ステッパー（（株）ニコン製・NSR-4425i）を用いて、露光量を変化させてi線照射し、次に現像液として２．３８％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いてプリベーク後と現像後の未露光部の膜厚差が１．５μmになるように現像時間を調節して２回パドル現像を行うことによって露光部を溶解除去した。上記の処理を行った後、高温クリーンオーブン（光洋サーモシステム・CLH-21CDH）を用いて、酸素濃度１００ppm以下の条件で２３０度９０分の加熱処理を行った。このようにして作製したパターン付感光性樹脂組成物上に塗布厚みが１２μmとなるように２層目の塗布膜をスピンコーターを用いて塗布し、１２０度２４０秒の条件で加熱することにより脱溶媒して、２層塗布ウエハを得た。顕微鏡を用いて得られた２層塗布ウエハを観察し、１層目のパターンにクラックが入っていない場合を○、クラックが入っている場合を×として、再配線時（２層塗布時）のクラック性評価を行った。

[0093]

[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	比較例 1	比較例 2	比較例 3
アミド樹脂 (A-1)	100	100	100		100	100	100	100	100
アミド樹脂 (A-2)				100					
光酸発生剤 (B-1)	15	15	15	15	15	15	15	15	15
密着助剤 (C-1)	2	2	2	2		2	2	2	
密着助剤 (C-2)					2				
有機溶剤 (D-1)	100	54	160	100	100	128			100
有機溶剤 (D-2)	80	116		80	80		200		
有機溶剤 (D-3)						32		100	
全溶剤量中の (D-1) の割合	55.6	31.8	100.0	55.6	55.6	80.0	0.0	0.0	100.0
粘度上昇率	2.3	2.8	1.2	2.5	2.4	1.2	ゲル化	0.9	1.3
パターンニング	○	○	○	○	○	○	○	○	○
現像密着	○	○	○	○	○	○	○	○	×
再配線時のクラック	○	○	○	○	○	○	○	×	○
溶剤比率[%]									
評価									

[0094] 表 1 に示すように、各実施例では、粘度上昇率も低く、また、パターンニング、現像密着に優れ、また硬化膜のクラックの発生が抑制できた。このこと

から、本発明において、（A）～（D）の各成分を組み合わせることで、樹脂組成物としての粘度上昇を抑制し、かつ、現像密着性にも優れた感光性樹脂組成物を提供することができることが分かる。

[0095] この出願は、2015年7月24日に出願された日本出願特願2015-147160号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

[請求項1] 永久膜を形成するために用いられる感光性樹脂組成物であって、

(A) ポリベンゾオキサゾール構造、ポリベンゾオキサゾール前駆体構造、ポリイミド構造、ポリイミド前駆体構造からなる群から選ばれる構造を備えるポリアミド樹脂

(B) 光酸発生剤

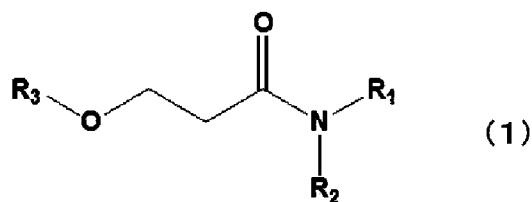
(C) 密着助剤

(D) 有機溶剤

を含み、前記 (D) 有機溶剤は、分子内にエーテル結合とアミド結合とを有する化合物を含む、感光性樹脂組成物。

[請求項2] 前記分子内にエーテル結合とアミド結合とを有する化合物は、下記一般式 (1) で表される化合物である、請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

[化1]



(式 (1) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ炭素数 1 から 10 のアルキル基である。)

[請求項3] 前記分子内にエーテル結合とアミド結合とを有する化合物を、前記 (D) 有機溶剤中に 25 質量%以上含む、請求項 1 または 2 に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項4] 前記 (A) ポリアミド樹脂の、元素分析により測定されるフッ素含有率が 8 wt % 以下である、請求項 1 ないし 3 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項5] 前記 (C) 密着助剤が、分子内に少なくとも 1 以上のカルボキシル

基を有する化合物であることを特徴とする、請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項6] 前記 (B) 光酸発生剤が、前記 (A) ポリアミド樹脂 100 質量部に対して 5 質量部以上 40 質量部以下含まれる、請求項 1 ないし 5 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項7] 前記 (C) 密着助剤が、前記 (A) ポリアミド樹脂 100 質量部に対して 0.01 質量部以上 20 質量部以下含まれる、請求項 1 ないし 6 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項8] 前記 (D) 有機溶剤が、前記 (A) ポリアミド樹脂 100 質量部に対して 100 質量部以上 1000 質量部以下含まれる、請求項 1 ないし 7 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

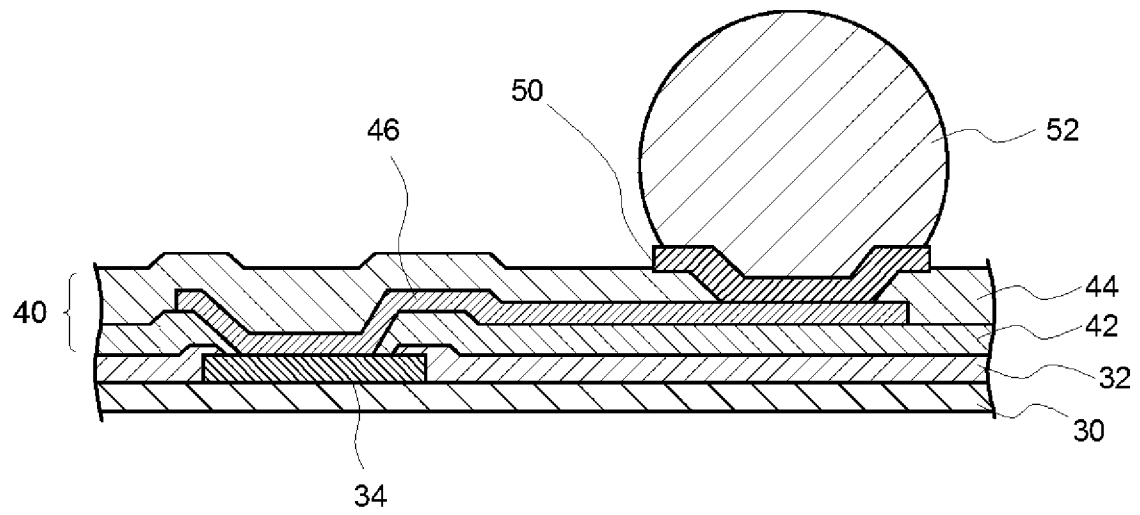
[請求項9] 請求項 1 ないし 8 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物で構成される硬化膜。

[請求項10] 請求項 9 に記載の硬化膜で構成される保護膜。

[請求項11] 請求項 9 に記載の硬化膜で構成される絶縁膜。

[請求項12] 請求項 9 に記載の硬化膜を備える電子装置。

[図1]

100

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071229

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i, C08G69/26(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i

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, C08G69/26, G03F7/023, G03F7/075

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/115233 A1 (Hitachi Chemical DuPont MicroSystems, Ltd.), 31 July 2014 (31.07.2014), claim 1; paragraphs [0096] to [0119] & TW 201432374 A	1-12
Y A	JP 2007-65488 A (JSR Corp.), 15 March 2007 (15.03.2007), claim 1; paragraphs [0004], [0043] to [0087] (Family: none)	1-4, 6-12 5
Y A	JP 2006-119271 A (Toray Industries, Inc.), 11 May 2006 (11.05.2006), claim 1; paragraphs [0035], [0051] to [0081] (Family: none)	1-4, 6-12 5

☒ 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
29 September 2016 (29.09.16)

Date of mailing of the international search report
11 October 2016 (11.10.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071229

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5672403 B1 (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 18 February 2015 (18.02.2015), claim 1; paragraphs [0005], [0105] to [0133] (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, C08G69/26(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. G03F7/004, C08G69/26, G03F7/023, G03F7/075

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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
Y	W0 2014/115233 A1 (日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社) 2014.07.31, [請求項 1][0096]~[0119] & TW 201432374 A	1-12
Y	JP 2007-65488 A (J S R株式会社) 2007.03.15, [請求項 1]	1-4、6-12
A	[0004][0043]~[0087] (ファミリーなし)	5
Y	JP 2006-119271 A (東レ株式会社) 2006.05.11, [請求項 1]	1-4、6-12
A	[0035][0051]~[0081] (ファミリーなし)	5
Y	JP 5672403 B1 (住友ベークライト株式会社) 2015.02.18, [請求項 1][0005][0105]~[0133] (ファミリーなし)	1-12

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矛盾するものではなく、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

2 9 . 0 9 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 1 . 1 0 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川口 真隆

2 H

3 8 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1