

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6499102号
(P6499102)

(45) 発行日 平成31年4月10日(2019.4.10)

(24) 登録日 平成31年3月22日(2019.3.22)

(51) Int.Cl.

F 1

GO3F	7/075	(2006.01)	GO3F	7/075	521
GO3F	7/023	(2006.01)	GO3F	7/023	
GO3F	7/004	(2006.01)	GO3F	7/004	501
GO3F	7/40	(2006.01)	GO3F	7/004	512
CO8G	77/48	(2006.01)	GO3F	7/40	501

請求項の数 13 (全 80 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2016-42250(P2016-42250)

(22) 出願日

平成28年3月4日(2016.3.4)

(65) 公開番号

特開2017-156685(P2017-156685A)

(43) 公開日

平成29年9月7日(2017.9.7)

審査請求日

平成30年2月22日(2018.2.22)

(73) 特許権者 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(74) 代理人 100102532

弁理士 好宮 幹夫

(74) 代理人 100194881

弁理士 小林 俊弘

(72) 発明者 竹村 勝也

新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信
越化学工業株式会社 新機能材料技術研究
所内

(72) 発明者 飯尾 匡史

新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信
越化学工業株式会社 新機能材料技術研究
所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポジ型感光性樹脂組成物、光硬化性ドライフィルム及びその製造方法、パターン形成方法、及び積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有し、重量平均分子量が3,000 ~ 500,000のものであるシロキサン鎖を有する高分子化合物、

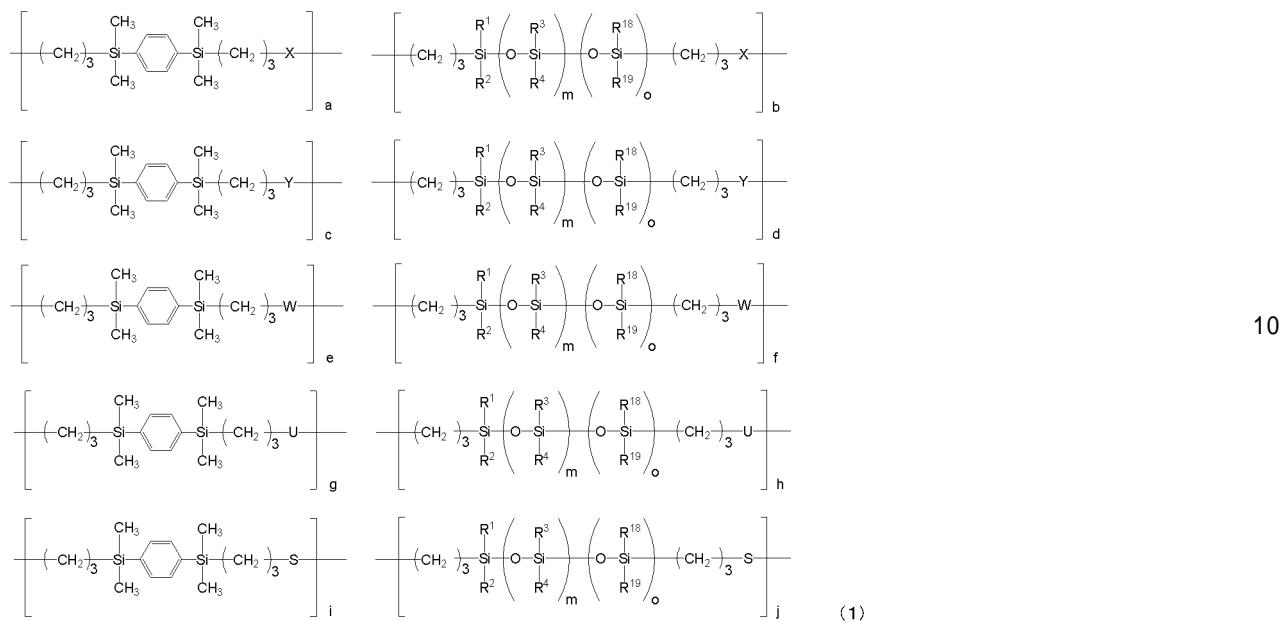
(B) 光により酸を発生しアルカリ水溶液に対する溶解速度が増大する感光材、

(C) ホルムアルデヒド又はホルムアルデヒド-アルコールにより変性されたアミノ縮合物、1分子中に平均して2個以上のメチロール基又はアルコキシメチロール基を有するフェノール化合物、多価フェノールの水酸基の水素原子をグリシジル基に置換した化合物、多価フェノールの水素原子を下記式(C-1)で示される置換基に置換した化合物、及び下記式(C-2)で示されるグリシジル基を有した窒素原子を2つ以上含有した化合物から選ばれる1種又は2種以上の架橋剤、及び

(D) 溶剤、

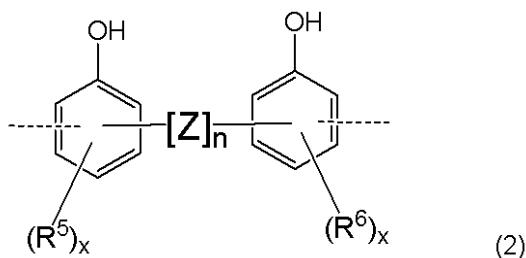
を含有するものであることを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【化1】



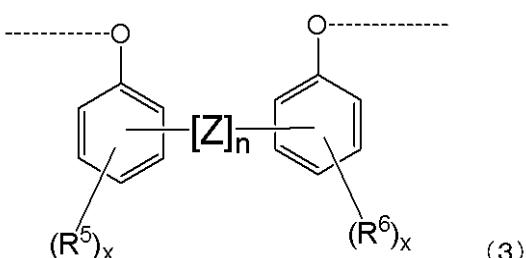
(式中、R¹～R⁴はそれぞれ異なっていても同一でもよい炭素数1～15の1価の有機基を示し、酸素原子を含んでいてもよい。R¹～R⁹はそれぞれ異なっていても同一でもよい炭素数1～28の1価の有機基を示し、酸素原子を含んでいてもよい。mは1～100の整数、oは0～100の整数である。a、b、c、d、e、f、g、h、i、及びjは0又は正数である。ただし、g及びhが0の場合、i及びjは正数であり、また、i及びjが0の場合、g及びhは正数である。また、a+b+c+d+e+f+g+h+i+j=1である。さらに、Xは下記一般式(2)又は下記一般式(3)で示される2価の有機基であり、Yは下記一般式(4)で示される2価の有機基であり、Wは下記一般式(5)で示される2価の有機基であり、Uは下記一般式(6)で示される2価の有機基であり、Sは下記一般式(7)で示される2価の有機基である。)

【化2】



(2)

【化3】



(3)

(式中、Zは

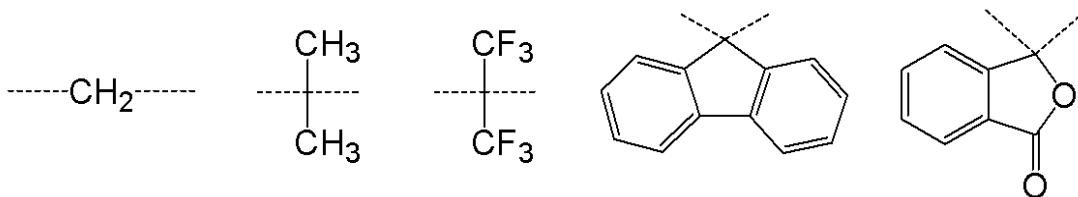
10

20

30

40

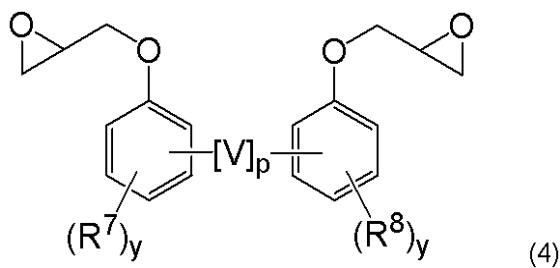
【化4】



のいずれかより選ばれる2価の有機基であり、点線は結合を表し、 n は0又は1である。
R⁵及びR⁶はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基であり、相互に異なつっていても同一でもよい。×は0、1、及び2のいずれかである。)

10

【化5】

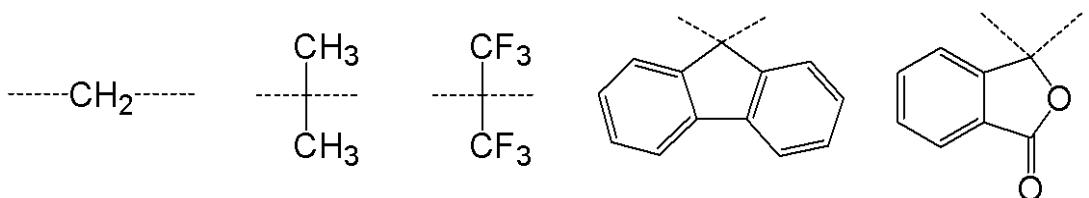


(4)

(式中、Vは

20

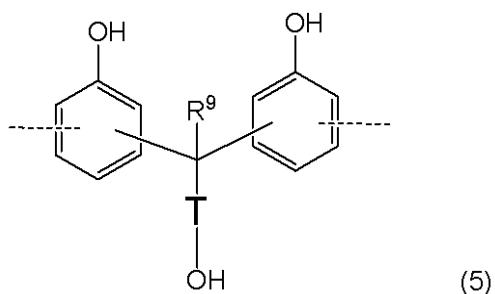
【化6】



のいずれかより選ばれる2価の有機基であり、点線は結合を表し、 p は0又は1である。
R⁷及びR⁸はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基であり、相互に異なつっていても同一でもよい。yは0、1、及び2のいずれかである。)

30

【化7】

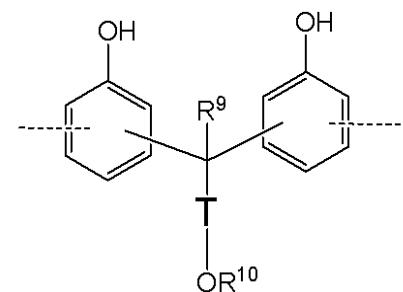


(5)

(式中、点線は結合を表し、Tは炭素数1～10のアルキレン基又は2価の芳香族基を示し、R⁹は水素原子又はメチル基を示す。)

40

【化8】

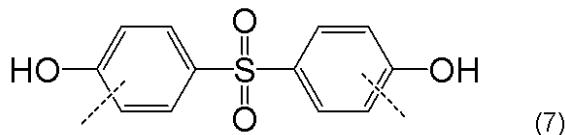


(6)

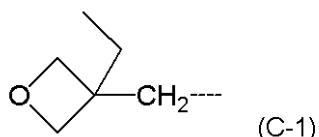
50

(式中、点線は結合を表し、T及びR⁹は上記と同様であり、R^{1~0}は1価のカルボキシル基含有有機基を示す。)

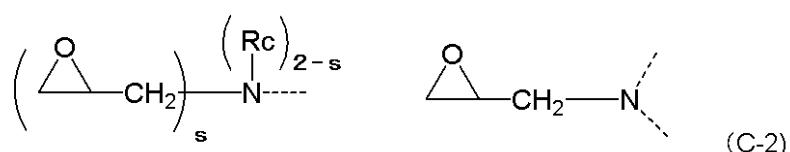
【化9】



【化10】



10



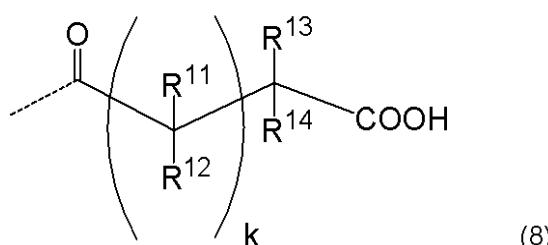
(式中、点線は結合を示し、R^cは炭素数1~6の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を示し、sは1又は2を表す。)

20

【請求項2】

前記一般式(6)中のR^{1~0}が、下記一般式(8)で示される1価のカルボキシル基含有有機基であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【化11】



30

(式中、点線は結合を表し、R^{1~1}~R^{1~4}はそれぞれ異なっていても同一でもよい置換基であって、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~12の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、芳香族基を示し、R^{1~1}とR^{1~3}、R^{1~2}とR^{1~4}は連結して炭素数1~12の置換もしくは無置換の環状構造を形成してもよい。kは1~7のいずれかである。)

【請求項3】

前記一般式(1)中のaが0 a 0.5であり、bが0 b 0.3であり、cが0 c 0.5であり、dが0 d 0.3であり、eが0 e 0.8であり、fが0 f 0.5であり、gが0 g 0.8であり、かつhが0 h 0.5であり、iが0 i 0.8であり、かつjが0 j 0.5であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

40

【請求項4】

前記一般式(1)中のaがa = 0であり、bがb = 0であり、cがc = 0であり、dがd = 0であり、eがe = 0.3であり、fがf = 0.2であり、gがg = 0.8であり、かつhがh = 0.5であり、iがi = 0.8であり、かつjがj = 0.5であることを特徴とする請求項3に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

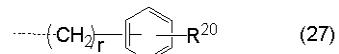
【請求項5】

前記一般式(1)中のoが1~100の整数であり、R^{1~4}は同一でも異なってい

50

てもよい炭素数1～8の1価炭化水素基であり、R^{1～8}は下記一般式(27)で示される水酸基もしくはアルコキシ基を含有するフェニル置換基であり、R^{1～9}はR^{1～4}と同一でも異なっていてもよい炭素数1～10の1価の有機基、又はR^{1～8}と同一でも異なっていてもよい下記一般式(27)で示される水酸基もしくはアルコキシ基を含有するフェニル置換基であることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【化12】

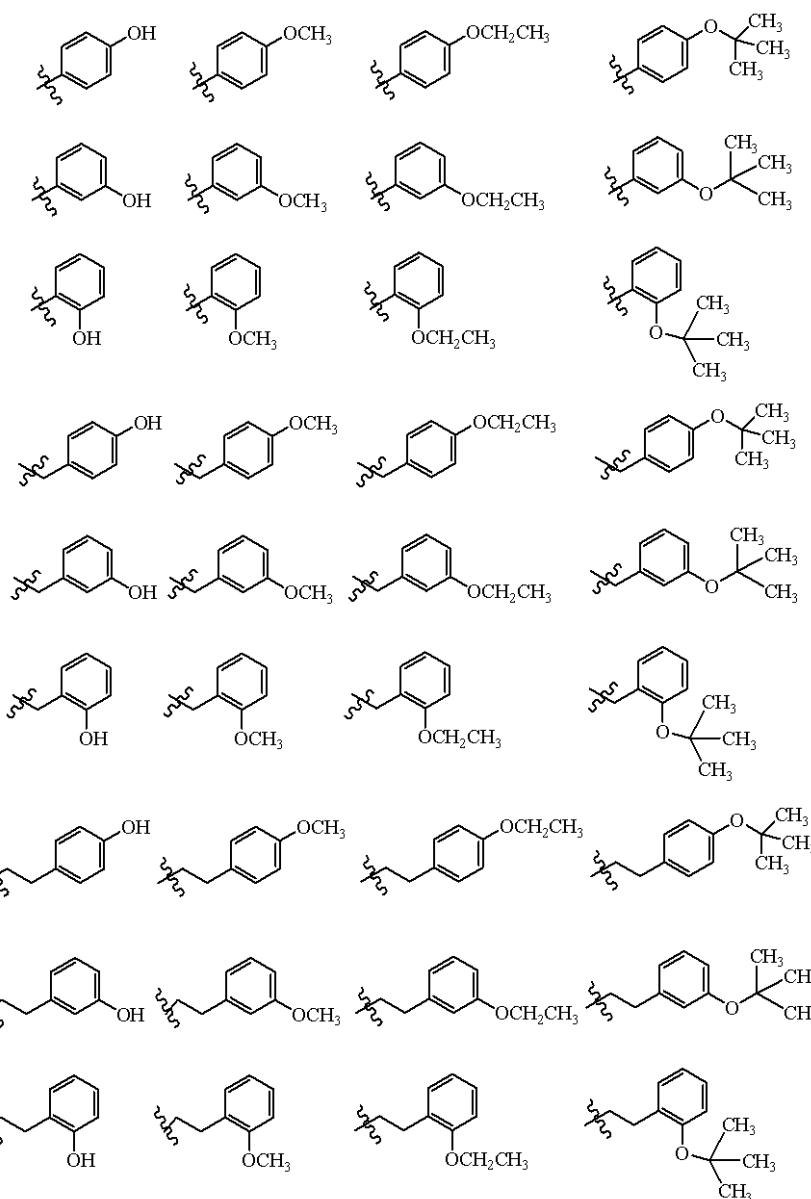


(式中、rは0～10の整数であり、R^{2～0}は水酸基もしくは炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシ基である。)

【請求項6】

前記一般式(27)で示されるフェニル置換基が、下記式(28)の中から選ばれる1種又は2種以上の基であることを特徴とする請求項5に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【化13】



(式中、波線を伴う直線は結合手を示す。)

【請求項7】

10

20

30

40

50

膜厚10～100μmである光硬化性樹脂層が、支持フィルム及び保護フィルムで挟まれた構造を有する光硬化性ドライフィルムであって、前記光硬化性樹脂層が請求項1から請求項6のいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物からなるものであることを特徴とする光硬化性ドライフィルム。

【請求項8】

- (I) 請求項1から請求項6のいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物を支持フィルム上に連続的に塗布し、光硬化性樹脂層を形成する工程、
- (II) 前記光硬化性樹脂層を連続的に乾燥させる工程、
- (III) さらに、前記光硬化性樹脂層上に保護フィルムを貼り合わせる工程、
を含むことを特徴とする光硬化性ドライフィルムの製造方法。

10

【請求項9】

- (1) 請求項1から請求項6のいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、感光材皮膜を形成する工程、
- (2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長190～500nmの高エネルギー線又は電子線で感光材皮膜を露光する工程、
- (3) 加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程、
を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項10】

- (i) 請求項7に記載の光硬化性ドライフィルムから前記保護フィルムを剥離することにより露出した光硬化性樹脂層を基板に密着させる工程、
- (ii) 前記支持フィルムを介して又は前記支持フィルムを剥離した状態で、フォトマスクを介して光硬化性樹脂層を波長190～500nmの高エネルギー線又は電子線で露光する工程、
- (iii) 露光後の加熱処理を行う工程、
- (iv) 現像液にて現像する工程、
を含むことを特徴とするパターン形成方法。

20

【請求項11】

- 前記現像工程の後に、前記現像によりパターン化された皮膜を、温度100～250において後硬化する工程を含むことを特徴とする請求項9又は請求項10に記載のパターン形成方法。

30

【請求項12】

- 前記基板が、開口幅が10～100μmであり、かつ、深さが10～120μmである溝及び孔のいずれか又は両方を有する基板であることを特徴とする請求項10又は請求項11に記載のパターン形成方法。

【請求項13】

- 開口幅が10～100μmであり、かつ、深さが10～120μmである溝及び孔のいずれか又は両方を有する基板に請求項7に記載の光硬化性ドライフィルムの光硬化性樹脂層が積層されてなるものであることを特徴とする積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、シリコーン骨格含有高分子化合物を用いたポジ型感光性樹脂組成物、該ポジ型感光性樹脂組成物を用いて形成される光硬化性ドライフィルム及びその製造方法、上記ポジ型感光性樹脂組成物又は上記光硬化性ドライフィルムを用いたパターン形成方法、及び上記光硬化性ドライフィルムを基板に積層させた積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

パソコン、デジタルカメラ、携帯電話等様々な電子機器の小型化や高性能化に伴い、半導体素子においてもさらなる小型化、薄型化及び高密度化への要求が急速に高まっている。このため、生産性向上における基板面積の増大に対応でき、かつ、チップサイズパッケ

50

ージあるいはチップスケールパッケージ(CSP)又は三次元積層といった高密度実装技術において、基板上に微細でアスペクト比の高い凹凸を持つような構造体に対応できる感光性絶縁材料の開発が望まれている。

【 0 0 0 3 】

上述したような感光性絶縁材料として、半導体素子製造工程において常用されるスピンドルコート法により幅広い膜厚にわたり塗布可能で、かつ、幅広い波長領域において微細なパターン形成が可能であり、低温の後硬化により可撓性、耐熱性、電気特性、密着性、信頼性及び薬品耐性に優れる電気・電子部品保護用皮膜を提供する光硬化性樹脂組成物が提案されている(特許文献1)。このスピンドルコート法は、基板上に簡便に成膜できるといった利点を有している。

10

【 0 0 0 4 】

一方、上記の電気・電子部品保護用皮膜を提供する光硬化性樹脂組成物は、基板上に1~100μmの膜厚で用いられるが、膜厚が30μmを超える辺りから、その光硬化性樹脂組成物の粘度が非常に高くなることより、スピンドルコート法による基板上への成膜は、実際的に限界があつて困難になる。

【 0 0 0 5 】

また、上記光硬化性樹脂組成物をスピンドルコート法により表面に凹凸がある基板に塗布する際、上記基板をほぼ均一に被覆することは困難である。そのため、基板上の段差部分に光硬化性樹脂層の隙間が生じ易く、平坦性や段差被覆性のさらなる改善が待たれていた。また、スピンドルコート法に替わる他の塗布方法として、スプレー法が提案されている(特許文献2)。しかし、その原理上基板の凹凸に由来する高低差、あるいは、パターンエッジでの膜切れ及び凹部底面のピンホールといった欠陥が生じ易く、平坦性や段差被覆性に係る問題が未だ十分に解決されていない。

20

【 0 0 0 6 】

さらに近年、チップサイズパッケージあるいはチップスケールパッケージ(CSP)又は三次元積層といった高密度実装技術において、基板上に微細でアスペクト比の高いパターンを形成し、得られたパターンへ銅等の金属を積層することでチップから再配線を施す技術が盛んである。チップの高密度化、高集積化に伴い再配線技術におけるパターン線幅や、基板間を接続するためのコンタクトホールサイズの微細化要求は極めて強い。微細なパターンを得る方法は、リソグラフィー技術が一般的であつて、中でもネガ型感光性樹脂組成物が微細なパターンを得ることに相応しい。また、再配線に用いられるパターンは、永久にデバイスチップ、チップ間に存在し、硬化する特徴を有しながら、可撓性、耐熱性、電気特性、密着性、信頼性及び薬品耐性に優れる電気・電子部品保護用皮膜として働く必要があるため、パターンを得るレジスト材料はネガ型が相応しいとされる。

30

【 0 0 0 7 】

しかしながら、ネガ型感光性樹脂組成物を用いて、三次元積層における基板間もしくは配線、回路を接続するコンタクトホールを形成し貫通電極とした場合、その形状は、コンタクトホールの上部の開口径が下部の開口径より小さくなるといった逆テーパー形状となつたり、上部の開口が極端に小さくなるといったオーバーハング形状になったりする傾向がある。逆テーパー形状やオーバーハング形状は、配線を導通接続するために施されるスパッタリングによる金属膜の形成やメッキによる金属の埋め込みを困難にさせる。好ましい貫通電極となるコンタクトホールの形状は、コンタクトホールの上部の開口が下部より広い順テーパーとなることである。

40

【 0 0 0 8 】

また、ネガ型感光性樹脂組成物は、将来さらに進むことが予想されるパターンの微細化に対して解像性能の限界を迎えることが危惧される。即ち、ネガ型感光性樹脂組成物は、感光性樹脂組成物の基板上における被覆膜厚が厚いとき等、パターンの底部に溶け残りやスカム、基板上パターンの裾において裾引きといったパターン劣化を観察することがある。これらスカムや裾引きは、再配線を施す工程の電気回路、配線の断線、弊害となることがあり、発生を抑止することが重要であるが、これらスカムや裾引きの解消は、ネガ型感

50

光性樹脂組成物において、益々微細化が進む流れの中で厳しくなっていくことが否めない。

【0009】

一方、再配線を加工する際に用いられる微細なパターン形成が可能でかつ電気・電子部品保護用皮膜に有用なネガ型感光性樹脂組成物は、基板上に予め加工されたCu配線上を被覆することや基板上に存在するAl電極を被覆することがある。また、配線、電極を施された基板はSiNのような絶縁基板もあって、そのSiN基板を広く覆う必要もある。しかしながら、ネガ型感光性樹脂組成物の被覆膜層とこれら基板の密着性が未だ十分でなく、ネガ型感光性樹脂組成物の被覆膜層が基板から剥がれてしまう問題にしばしば直面する。

10

【0010】

また一方、電気・電子部品保護用皮膜に有用なネガ型感光性樹脂組成物は、パターニングの際、用いられる現像液は有機溶剤であることが多い。露光部は架橋反応等によって現像液の有機溶剤に対し不溶となり、未露光部は現像液の有機溶剤に対して良好に溶解することでパターンを得る。

【0011】

しかしながら、有機溶剤現像は現像後の廃液の処理、環境に対する負荷等を考慮した場合、好ましくないと考える向きがある。また、有機溶剤現像液は高価であることから、リソグラフィーパターニングにおいて安価でかつ汎用的に用いられるテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)2.38%水溶液のアルカリ水溶液による現像が好まれる。

20

【0012】

テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)2.38%水溶液のアルカリ水溶液による現像を用いた場合、近年用いられるネガ型感光性樹脂組成物のいくつかは、露光部と未露光部の現像液に対する溶解性の差が小さく、いわゆる溶解コントラストの差が小さいことがある。溶解コントラストが小さい場合、微細なパターンの形成の要求に対し、良好なパターン形成を期待できないことがある。また、溶解コントラストが小さい場合、パターンを露光転写、形成する際使用するマスクに対し、忠実にパターンを基板上に形成できなくなるおそれがある。従って、アルカリ水溶液の現像液を用いて、できる限り大きな溶解コントラストを得ること、即ち解像性の向上が感光性樹脂組成物に求められている。

30

【0013】

従って、チップの高密度化、高集積化に伴い再配線技術におけるパターンの微細化が可能でかつ電気・電子部品保護用皮膜に有用な感光性材料でありながら、基板上密着性の飛躍的な改善が望まれている。また、金属配線を接続する貫通電極を形成するためのコンタクトホールの形状が順テーパーとなることも望まれている。さらに、2.38%TMAH水溶液のような汎用的なアルカリ水溶液の現像液でパターニング可能で、さらなる解像性能の向上が期待でき、パターン底部に裾引きやスカムを発生しない系の早急なる構築が望まれているのである。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開2008-184571号公報

【特許文献2】特開2009-200315号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、CuやAlのような金属配線、電極、基板上、特にSiNのような基板上で発生する剥がれの問題を改善でき、汎用的に用いられる2.38%TMAH水溶液を現像液に用いて、パターン底部、基板上にスカムや裾引きを発

50

生させずに順テープーな形状で微細なパターンを形成できるポジ型感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

また、該ポジ型感光性樹脂組成物をスピンドルコート法によって簡便に基板上に塗布し微細なパターンを形成する方法を提供することを他の目的とする。

さらに、上記ポジ型感光性樹脂組成物を用いた光硬化性ドライフィルム及びその製造方法、上記光硬化性ドライフィルムを基板に積層させた積層体、並びに凹凸を持つ基板上であっても、上記光硬化性ドライフィルムを使用し、幅広い膜厚にわたるレジスト層を施し、微細なパターンを形成する方法を提供することを別の目的とする。

【課題を解決するための手段】

〔 0 0 1 6 〕

上記課題を解決するために、本発明では、

(A) 下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有し、重量平均分子量が3,000~500,000のものであるシロキサン鎖を有する高分子化合物、

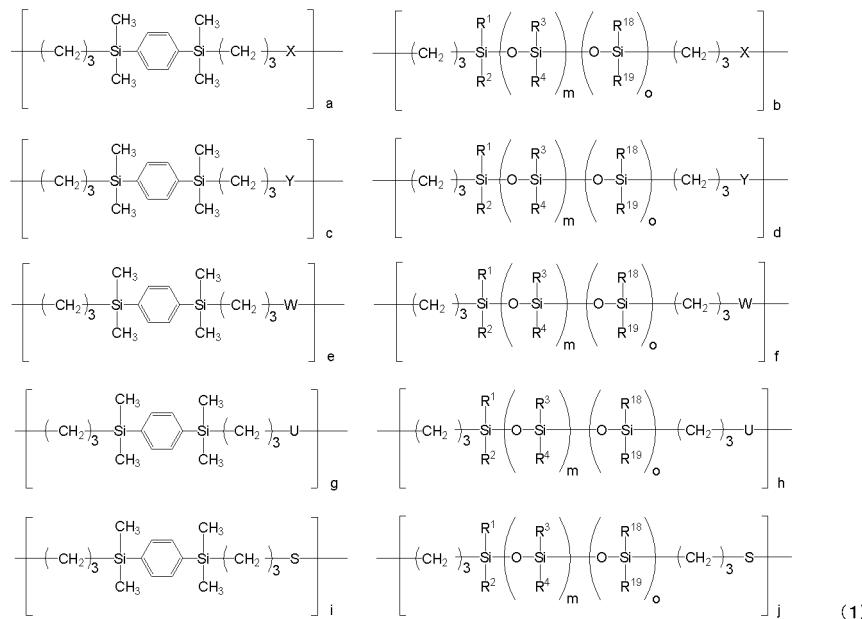
(B) 光により酸を発生しアルカリ水溶液に対する溶解速度が増大する感光材、

(C) ホルムアルデヒド又はホルムアルデヒド-アルコールにより変性されたアミノ縮合物、1分子中に平均して2個以上のメチロール基又はアルコキシメチロール基を有するフェノール化合物、多価フェノールの水酸基の水素原子をグリシジル基に置換した化合物、多価フェノールの水素原子を下記式(C-1)で示される置換基に置換した化合物、及び下記式(C-2)で示されるグリシジル基を有した窒素原子を2つ以上含有した化合物から選ばれる1種又は2種以上の架橋剤、及び

(D) 溶剤、

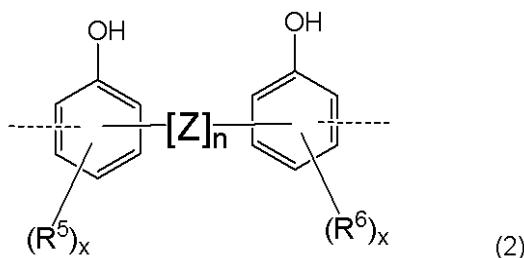
を含有するポジ型感光性樹脂組成物を提供する。

【化 1】

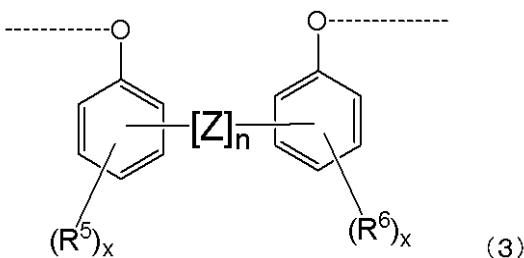


(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ異なっていても同一でもよい炭素数 1 ~ 15 の 1 値の有機基を示し、酸素原子を含んでいてもよい。 R^{18} 、 R^{19} はそれぞれ異なっていても同一でもよい炭素数 1 ~ 28 の 1 値の有機基を示し、酸素原子を含んでいてもよい。m は 1 ~ 100 の整数、o は 0 ~ 100 の整数である。a、b、c、d、e、f、g、h、i 及び j は 0 又は正数である。ただし、g 及び h が 0 の場合、i 及び j は正数であり、また、i 及び j が 0 の場合、g 及び h は正数である。また、 $a + b + c + d + e + f + g + h + i + j = 1$ である。さらに、X は下記一般式(2)又は下記一般式(3)で示される 2 値の有機基であり、Y は下記一般式(4)で示される 2 値の有機基であり、W は下記一般式(5)で示される 2 値の有機基であり、U は下記一般式(6)で示される 2 値の有機基であり、S は下記一般式(7)で示される 2 値の有機基である。)

【化2】

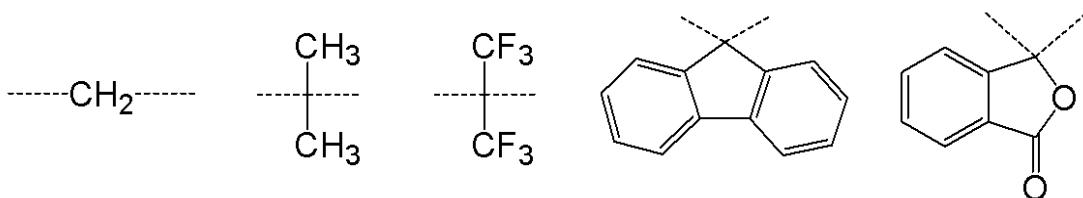


【化3】



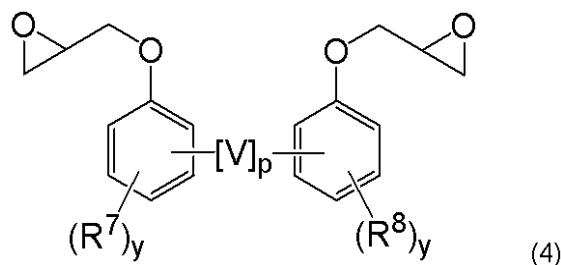
(式中、Zは

【化4】



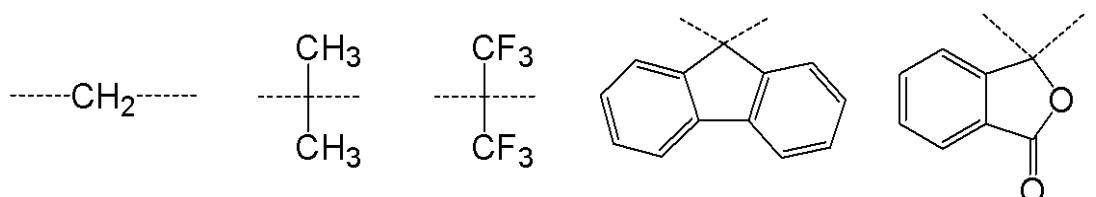
のいずれかより選ばれる2価の有機基であり、点線は結合を表し、nは0又は1である。
R⁵及びR⁶はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基であり、相互に異なつっていても同一でもよい。×は0、1、及び2のいずれかである。)

【化5】



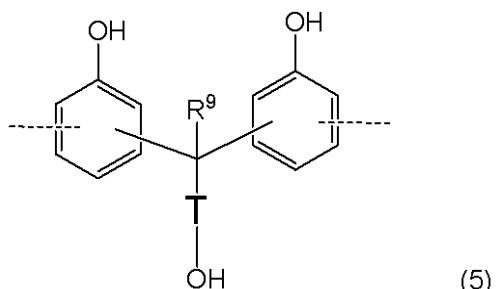
(式中、Vは

【化6】



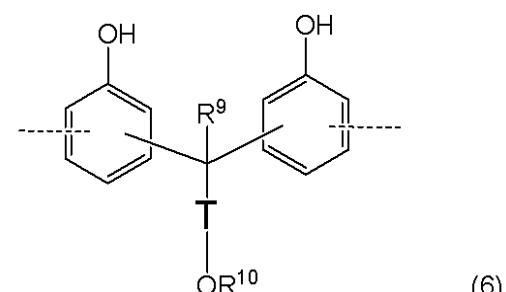
のいずれかより選ばれる2価の有機基であり、点線は結合を表し、pは0又は1である。
R⁷及びR⁸はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基であり、相互に異なつっていても同一でもよい。yは0、1、及び2のいずれかである。)

【化7】



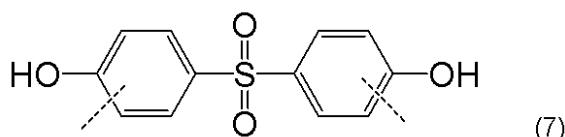
(式中、点線は結合を表し、Tは炭素数1～10のアルキレン基又は2価の芳香族基を示し、R⁹は水素原子又はメチル基を示す。) 10

【化8】

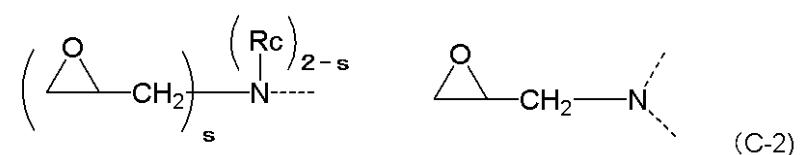
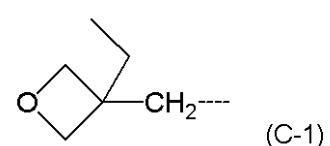


(式中、点線は結合を表し、T及びR⁹は上記と同様であり、R¹⁰は1価のカルボキシル基含有有機基を示す。) 20

【化9】



【化10】



(式中、点線は結合を示し、Rcは炭素数1～6の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を示し、sは1又は2を表す。) 40

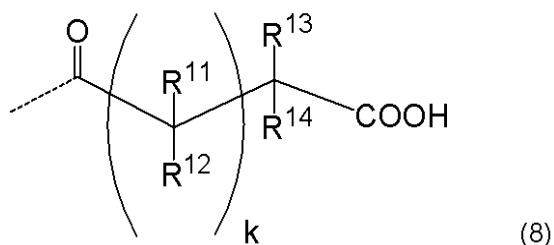
【0017】

このようなポジ型感光性樹脂組成物であれば、CuやAlのような金属配線、電極、基板上、特にSiNのような基板上で発生する剥がれの問題を改善でき、汎用的に用いられる2.38%TMAH水溶液を現像液に用いて、パターン底部、基板上にスカムや裾引きを発生させずに順テーパーな形状で微細なパターンを形成することができるものとなる。

【0018】

このとき、前記一般式(6)中のR¹⁰が、下記一般式(8)で示される1価のカルボキシル基含有有機基であることが好ましい。

【化11】



(式中、点線は結合を表し、R^{1~4}はそれぞれ異なっていても同一でもよい置換基であって、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~12の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、芳香族基を示し、R^{1~3}とR^{1~4}、R^{1~2}とR^{1~4}は連結して炭素数1~12の置換もしくは無置換の環状構造を形成してもよい。kは1~7のいずれかである。) 10

【0019】

このような(A)成分を含むポジ型感光性樹脂組成物であれば、本発明の効果をより一層向上させることができる。

【0020】

またこのとき、前記一般式(1)中のaが0~0.5であり、bが0~0.3であり、cが0~0.5であり、dが0~0.3であり、eが0~0.8であり、fが0~0.5であり、gが0~0.8であり、かつhが0~0.5であり、iが0~0.8であり、かつjが0~0.5であることが好ましい。 20

【0021】

さらには、前記一般式(1)中のaがa=0であり、bがb=0であり、cがc=0であり、dがd=0であり、eが0~0.3であり、fが0~0.2であり、gが0~0.8であり、かつhが0~0.5であり、iが0~0.8であり、かつjが0~0.5であることが好ましい。

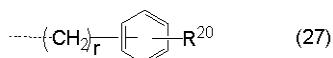
【0022】

このような(A)成分を含むポジ型感光性樹脂組成物であれば、本発明の効果をさらに向上させることができる。

【0023】

またこのとき、前記一般式(1)中のoが1~100の整数であり、R^{1~4}は同一でも異なっていてもよい炭素数1~8の1価炭化水素基であり、R^{1~8}は下記一般式(27)で示される水酸基もしくはアルコキシ基を含有するフェニル置換基であり、R^{1~9}はR^{1~4}と同一でも異なっていてもよく酸素原子を含んでいてもよい炭素数1~10の1価の有機基、又はR^{1~8}と同一でも異なっていてもよい下記一般式(27)で示される水酸基もしくはアルコキシ基を含有するフェニル置換基であることが好ましい。 30

【化12】



(式中、rは0~10の整数であり、R^{2~0}は水酸基もしくは炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシ基である。) 40

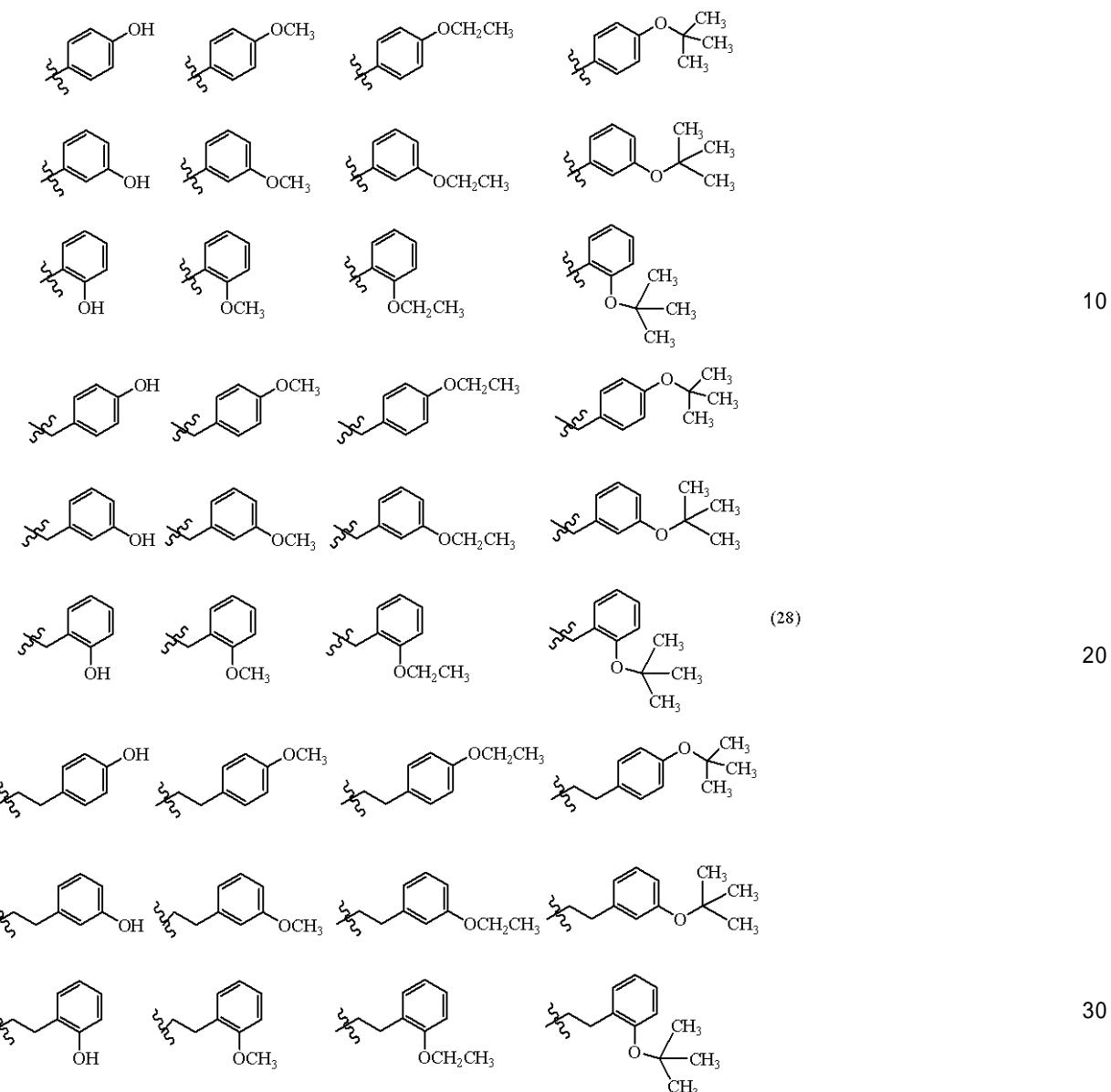
【0024】

このような(A)成分をベース樹脂として用いたポジ型感光性樹脂組成物であれば、パターン形成後において、未露光部の架橋反応性を向上させることができるとなる。このように、未露光部の架橋反応性が向上することによって、密着性、耐熱性、電気特性、機械的強度、薬品耐性、信頼性、及びクラック耐性に優れる硬化皮膜を得ることができる。

【0025】

またこのとき、前記一般式(27)で示されるフェニル置換基が、下記式(28)の中から選ばれる1種又は2種以上の基であることが好ましい。

【化13】



(式中、波線を伴う直線は結合手を示す。)

【0026】

このような(A)成分をベース樹脂として用いたポジ型感光性樹脂組成物であれば、パターン形成後において、未露光部の架橋反応性をより一層向上させることが可能となる。また、未露光部の架橋反応性がより一層向上することによって、密着性、耐熱性、電気特性、機械的強度、薬品耐性、信頼性、及びクラック耐性により一層優れる硬化皮膜を得ることができる。

【0027】

また、本発明では、膜厚10～100μmである光硬化性樹脂層が、支持フィルム及び保護フィルムで挟まれた構造を有する光硬化性ドライフィルムであって、前記光硬化性樹脂層が前述のポジ型感光性樹脂組成物からなる光硬化性ドライフィルムを提供する。

【0028】

このような光硬化性ドライフィルムであれば、幅広い膜厚及び波長領域において微細なパターン形成が可能であり、低温の後硬化により可撓性、耐熱性、電気特性、密着性、信頼性、及び薬品耐性に優れた硬化皮膜となる。

【0029】

さらに、本発明では、

(I) 前述のポジ型感光性樹脂組成物を支持フィルム上に連続的に塗布し、光硬化性樹脂層を形成する工程、
 (II) 前記光硬化性樹脂層を連続的に乾燥させる工程、
 (III) さらに、前記光硬化性樹脂層上に保護フィルムを貼り合わせる工程、
 を含む光硬化性ドライフィルムの製造方法を提供する。

【0030】

前述の光硬化性ドライフィルムを得るには、このような製造方法が好適である。

【0031】

さらに、本発明では、

(1) 前述のポジ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、感光材皮膜を形成する工程、
 (2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長190～500nmの高エネルギー線又は電子線で感光材皮膜を露光する工程、
 (3) 加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程、
 を含むパターン形成方法を提供する。

【0032】

このようなパターン形成方法であれば、CuやAlのような金属配線、電極、基板上、特にSiNのような基板上で発生する剥がれの問題を改善でき、汎用的に用いられる2.38%TMAH水溶液を現像液に用いて、パターン底部、基板上にスカムや裾引きを発生させずに、順テーパーな形状で、極めて微細で良好なパターンを容易に形成することができる。また、ポジ型感光性樹脂組成物の塗布をスピンドルコート法によって行うことができる。
。

【0033】

さらに、本発明では、

(i) 前述の光硬化性ドライフィルムから前記保護フィルムを剥離することにより露出した光硬化性樹脂層を基板に密着させる工程、
 (ii) 前記支持フィルムを介して又は前記支持フィルムを剥離した状態で、フォトマスクを介して光硬化性樹脂層を波長190～500nmの高エネルギー線又は電子線で露光する工程、
 (iii) 露光後の加熱処理を行う工程、
 (iv) 現像液にて現像する工程、
 を含むパターン形成方法を提供する。

【0034】

このようなパターン形成方法であれば、CuやAlのような金属配線、電極、基板上、特にSiNのような基板上で発生する剥がれの問題を改善でき、汎用的に用いられる2.38%TMAH水溶液を現像液に用いて、パターン底部、基板上にスカムや裾引きを発生させずに、順テーパーな形状で、極めて微細で良好なパターンを容易に形成することができる。

【0035】

またこのとき、前記現像工程の後に、前記現像によりパターン化された皮膜を、温度100～250において後硬化する工程を含むことが好ましい。

【0036】

このようにして得られた硬化皮膜は、可撓性、基板との密着性、耐熱性、電気特性、機械的強度及びソルダーフラックス液に対する薬品耐性に優れるため、このような硬化皮膜を保護用皮膜とした半導体素子は信頼性にも優れ、特に温度サイクル試験の際のクラック発生を防止できる。

【0037】

またこのとき、前記基板が、開口幅が10～100μmであり、かつ、深さが10～120μmである溝及び孔のいずれか又は両方を有する基板であることが好ましい。

【0038】

このように、本発明の光硬化性ドライフィルムであれば、凹凸を持つ基板上であっても

10

20

30

40

50

、幅広い膜厚にわたるレジスト層を施し、微細なパターンを形成することができる。

【0039】

さらに、本発明では、開口幅が 10 ~ 100 μm であり、かつ、深さが 10 ~ 120 μm である溝及び孔のいずれか又は両方を有する基板に前述の光硬化性ドライフィルムの光硬化性樹脂層が積層されてなる積層体を提供する。

【0040】

このような積層体であれば、上記のようなパターンが充分に埋め込まれ、諸特性が良好な積層体とすることができる。

【発明の効果】

【0041】

以上のように、本発明であれば、Cu や Al のような金属配線、電極、基板上、特に SiN のような基板上で発生する剥がれの問題を飛躍的に改善できるポジ型感光性樹脂組成物を提供できる。また、このポジ型感光性樹脂組成物であれば、幅広い波長領域においてスカムや裾引きを発生させずに順テーパーな形状でかつ微細で良好なパターンを容易に形成することが可能であり、チップの高密度化、高集積化に伴う再配線技術におけるパターン形成に好ましいものとなる。また、このポジ型感光性樹脂組成物は、2.38% TMAH 水溶液等のアルカリ水溶液により現像が可能であり、このポジ型感光性樹脂組成物を用いた光硬化性ドライフィルム及びこれを用いたパターン形成方法を提供することができる。また、このようなパターン形成方法により得られたパターンを、低温で後硬化することで、可撓性、密着性、耐熱性、電気特性、機械的強度、薬品耐性、信頼性、及びクラック耐性に優れる硬化皮膜によって保護された基板を得ることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】実施例における密着性測定方法を示す説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0043】

上述のように、Cu や Al のような金属配線、電極、基板上、特に SiN のような基板上で発生する剥がれの問題を改善でき、汎用的に用いられる 2.38% TMAH 水溶液を現像液に用いて、パターン底部、基板上にスカムや裾引きを発生させずに、順テーパーな形状で、極めて微細で良好なパターンを容易に形成することができ、その硬化皮膜が機械的強度、薬品耐性、信頼性等に優れるポジ型感光性樹脂組成物が求められていた。

30

【0044】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、後述の一般式(15)で示されるアリル基を 2 つ有するフェノール化合物と、後述の構造式(10)で示されるハイドロジエンシルフェニレン、後述の一般式(11)で示されるジヒドロオルガノシロキサン、後述の一般式(12)又は後述の一般式(13)で示されるアリル基を 2 つ有するフェノール化合物、後述の一般式(14)で示されるアリル基を 2 つ有する化合物、及び後述の式(20)で示されるアリル基を 2 つ有する化合物とを触媒存在下、重合反応させることにより、アルコール性水酸基又はフェノール性水酸基を含有する高分子化合物(シリコーン骨格含有高分子化合物)を得た後に、さらにこの高分子化合物のアルコール性水酸基又はフェノール性水酸基の全てもしくは一部をジカルボン酸無水物と反応させることによって、カルボキシル基をシリコーン骨格に導入することが可能となり、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を得ることを見出した。

40

【0045】

また、本発明者らは、(A)成分の下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するシロキサン鎖を含有する高分子化合物をベース樹脂として用いることによって、下記(A)~(D)成分を含有してなるポジ型感光性樹脂組成物が微細でかつ形状が良好なパターンを形成可能で、Cu や Al のような金属配線、電極、基板上、また特に SiN のような基板上で直面する剥がれの問題を大幅に改善でき、基板密着性を大幅に改善できることを

50

見出した。さらに上記ポジ型感光性樹脂組成物を用いてパターンを形成し、このパターンを後硬化して得られる硬化皮膜が、電気、電子部品保護膜として優れることを知見し、本発明を完成させた。

【0046】

即ち、本発明は、

(A) 下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有し、重量平均分子量が3,000～500,000のものであるシロキサン鎖を有する高分子化合物、

(B) 光により酸を発生しアルカリ水溶液に対する溶解速度が増大する感光材、

(C) ホルムアルデヒド又はホルムアルデヒド-アルコールにより変性されたアミノ縮合物、1分子中に平均して2個以上のメチロール基又はアルコキシメチロール基を有するフェノール化合物、多価フェノールの水酸基の水素原子をグリシジル基に置換した化合物、多価フェノールの水素原子を下記式(C-1)で示される置換基に置換した化合物、及び下記式(C-2)で示されるグリシジル基を有した窒素原子を2つ以上含有した化合物から選ばれる1種又は2種以上の架橋剤、及び

(D) 溶剤、

を含有するポジ型感光性樹脂組成物である。

【0047】

以下、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0048】

[ポジ型感光性樹脂組成物]

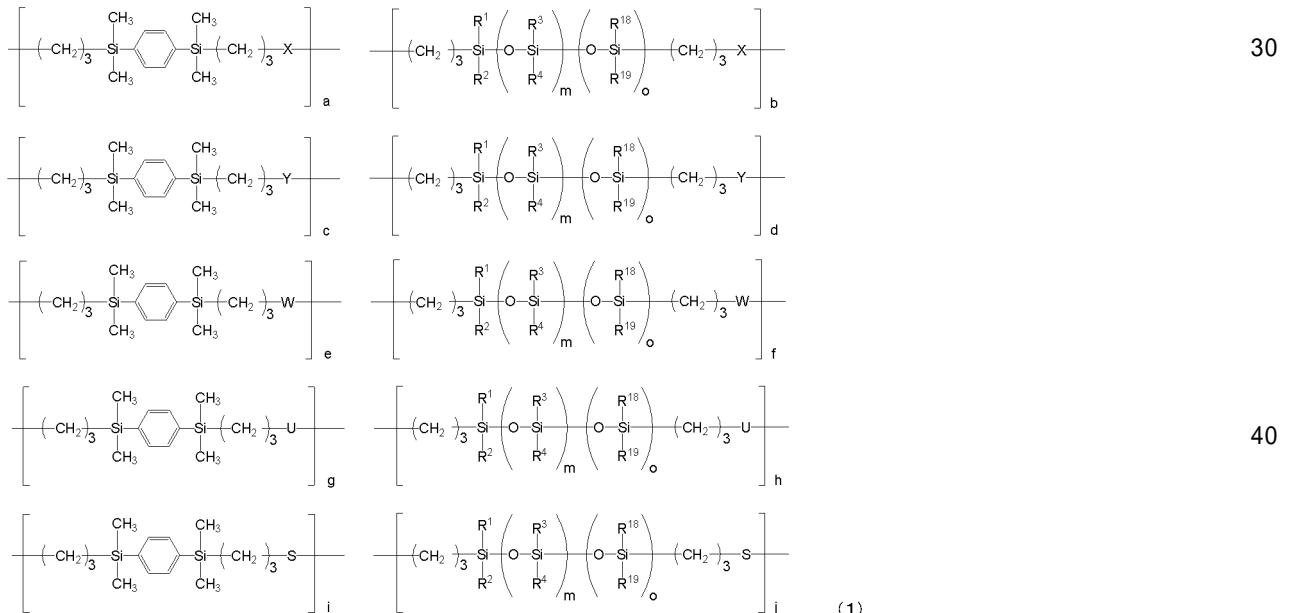
本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、下記に示す(A)～(D)成分を含有するものである。

【0049】

<(A)成分>

本発明のポジ型感光性樹脂組成物のベース樹脂である(A)成分は、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有し、重量平均分子量が3,000～500,000のものであるシロキサン鎖を有する高分子化合物(シリコーン骨格含有高分子化合物)である。

【化14】



(式中、R¹～R⁴はそれぞれ異なっていても同一でもよい炭素数1～15の1価の有機基を示し、酸素原子を含んでいてもよい。R¹⁸、R¹⁹はそれぞれ異なっていても同一でもよい炭素数1～28の1価の有機基を示し、酸素原子を含んでいてもよい。mは1～100の整数、oは0～100の整数である。a、b、c、d、e、f、g、h、i、及びjは0又は正数である。ただし、g及びhが0の場合、i及びjは正数であり、また、

10

20

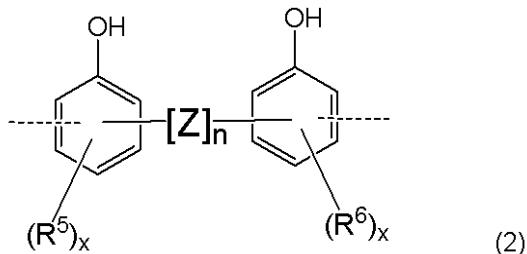
30

40

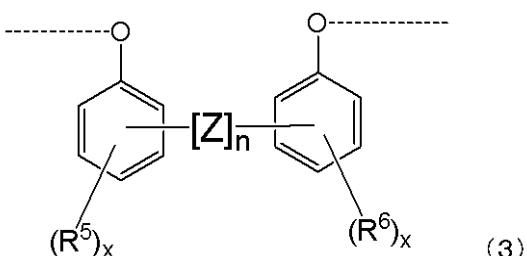
50

i 及び j が 0 の場合、g 及び h は正数である。また、a + b + c + d + e + f + g + h + i + j = 1 である。さらに、X は下記一般式(2)又は下記一般式(3)で示される 2 値の有機基であり、Y は下記一般式(4)で示される 2 値の有機基であり、W は下記一般式(5)で示される 2 値の有機基であり、U は下記一般式(6)で示される 2 値の有機基であり、S は下記一般式(7)で示される 2 値の有機基である。)

【化 15】

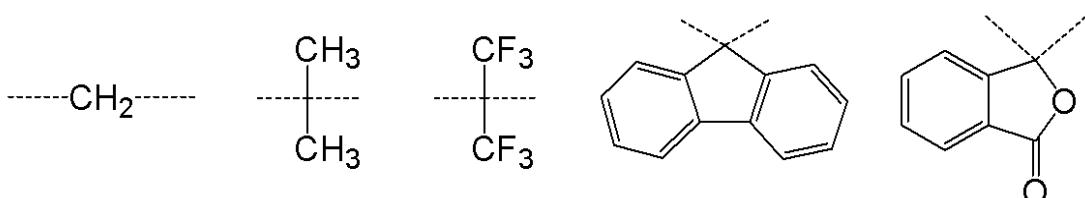


【化 16】



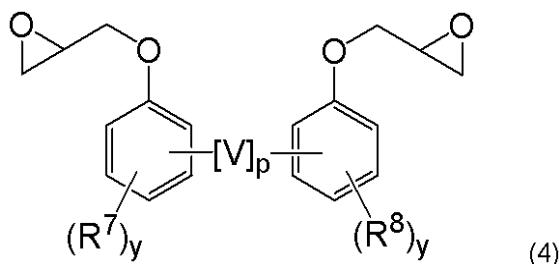
(式中、Z は

【化 17】



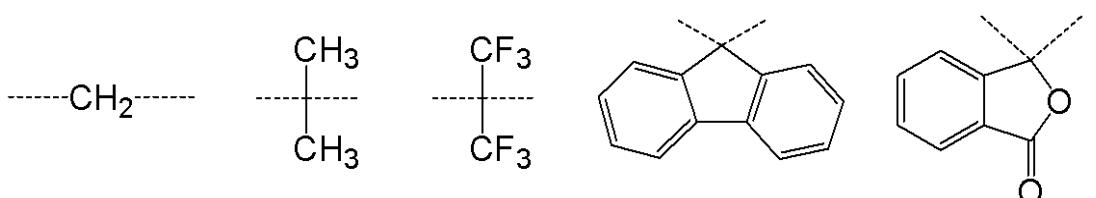
のいずれかより選ばれる 2 値の有機基であり、点線は結合を表し、n は 0 又は 1 である。
R⁵ 及び R⁶ はそれぞれ炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又はアルコキシ基であり、相互に異なっていても同一でもよい。× は 0、1、及び 2 のいずれかである。)

【化 18】



(式中、V は

【化 19】



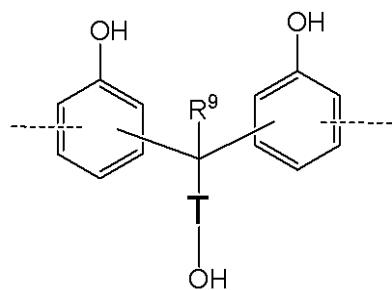
のいずれかより選ばれる 2 値の有機基であり、点線は結合を表し、p は 0 又は 1 である。

40

50

R⁷ 及び R⁸ はそれぞれ炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又はアルコキシ基であり、相互に異なつっていても同一でもよい。y は 0、1、及び 2 のいずれかである。)

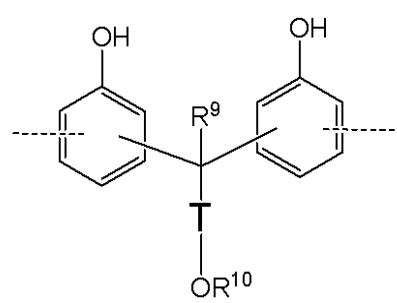
【化 2 0】



10

(式中、点線は結合を表し、T は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基又は 2 倍の芳香族基を示し、R⁹ は水素原子又はメチル基を示す。)

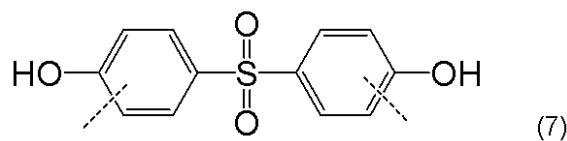
【化 2 1】



20

(式中、点線は結合を表し、T 及び R⁹ は上記と同様であり、R¹⁰ は 1 値のカルボキシリ含有有機基を示す。)

【化 2 2】



30

【0050】

上記一般式 (1) 中、R¹ ~ R⁴ はそれぞれ異なつっていても同一でもよく、酸素原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 15、好ましくは炭素数 1 ~ 10 の 1 値の有機基を示し、R¹⁸ 及び R¹⁹ はそれぞれ異なつっていても同一でもよく、酸素原子を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 28、好ましくは炭素数 1 ~ 15、より好ましくは炭素数 1 ~ 10 の 1 值の有機基を示す。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - プチル基、tert - プチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、メトキシフェニルエチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

40

【0051】

また、後述する架橋剤及び感光材との相溶性及び光硬化性の観点から、m は 1 ~ 100 の整数であり、好ましくは 1 ~ 80 の整数である。また、o は 0 ~ 100 の整数である。

【0052】

a、b、c、d、e、f、g、h、i、及び j は 0 又は正数である。ただし、g 及び h が 0 の場合、i 及び j は正数であり、また、i 及び j が 0 の場合、g 及び h は正数である。また、a + b + c + d + e + f + g + h + i + j = 1 である。g 及び h が 0 の場合、i 及び j は正数であり、また、i 及び j が 0 の場合、g 及び h は正数であることは、本発明に関わるポジ型感光性樹脂組成物に用いられる高分子化合物は上記一般式 (6) で示され

50

る2価の有機基(U)もしくは上記一般式(7)で示される2価の有機基(S)のいずれかを含有することとなり、この高分子化合物はパターニングに用いられる現像液のアルカリ水溶液に可溶となる。

【 0 0 5 3 】

ここで、a、b、c、d、e、f、g、h、i、及びjは、0 a 0 . 5、0 b 0 . 3、0 c 0 . 5、0 d 0 . 3、0 e 0 . 8、0 f 0 . 5、0 g 0 . 8、0 h 0 . 5、0 i 0 . 8、かつ0 j 0 . 5であることが好ましい。

上記a、b、c、d、e、f、g、h、i、及びjについては、特に、

i . 0 a 0 . 5、0 b 0 . 3、0 c 0 . 5、0 d 0 . 3、0 e 0 . 8、0 f 0 . 5、0 < g 0 . 8、0 < h 0 . 5、0 i 0 . 8、かつ0 j 0 . 5	10
i i . 0 a 0 . 5、0 b 0 . 3、0 c 0 . 5、0 d 0 . 3、0 e 0 . 8、0 f 0 . 5、0 < g 0 . 8、かつ0 h 0 . 5、0 < i 0 . 8、かつ0 < j 0 . 5	
i i i . 0 a 0 . 5、0 b 0 . 3、c = 0、d = 0、0 e 0 . 8、0 f 0 . 5、0 < g 0 . 8、0 < h 0 . 5、0 i 0 . 8、かつ0 j 0 . 5	
i v . 0 a 0 . 5、0 b 0 . 3、c = 0、d = 0、0 e 0 . 8、0 f 0 . 5、0 g 0 . 8、0 h 0 . 5、0 < i 0 . 8、かつ0 < j 0 . 5	
v . a = 0、b = 0、0 c 0 . 5、0 d 0 . 3、0 e 0 . 8、0 f 0 . 5、0 < g 0 . 8、0 < h 0 . 5、0 i 0 . 8、かつ0 j 0 . 5	20
v i . a = 0、b = 0、0 c 0 . 5、0 d 0 . 3、0 e 0 . 8、0 f 0 . 5、0 g 0 . 8、0 h 0 . 5、0 < i 0 . 8、かつ0 < j 0 . 5	
v i i . a = 0、b = 0、c = 0、d = 0、0 e 0 . 3、0 f 0 . 2、0 < g 0 . 8、0 < h 0 . 5、0 i 0 . 8、かつ0 j 0 . 5	
v i i i . a = 0、b = 0、c = 0、d = 0、0 e 0 . 3、0 f 0 . 2、0 g 0 . 8、0 h 0 . 5、0 < i 0 . 8、かつ0 < j 0 . 5	
i x . a = 0、b = 0、c = 0、d = 0、e = 0、f = 0、0 < g 0 . 8、0 < h 0 . 5、0 i 0 . 8、かつ0 j 0 . 5	
x . a = 0、b = 0、c = 0、d = 0、e = 0、f = 0、0 g 0 . 8、0 h 0 . 5、0 < i 0 . 8、かつ0 < j 0 . 5	30

であるものが好適である。

【 0 0 5 4 】

このとき、e的好適範囲は0 e 0 . 8であり、より好ましい範囲は0 e 0 . 6であり、さらに好ましい範囲は0 e 0 . 3である。

【 0 0 5 5 】

また、f的好適範囲は0 < f 0 . 5であり、より好ましくは0 < f 0 . 3である。fが0 . 5以下であれば、本発明の目的とするアルカリ水溶液を現像液に用いたパターニングにおいてアルカリ水溶液の現像液に溶解し難くなることを防止できる。また、fが0 . 5以下であれば、成膜されたフィルムの粘着性が著しく発現して加工性を損なったり、本発明のもう一つの目的である支持フィルム及び保護フィルムで挟まれた構造を有する光硬化性ドライフィルムを作製した場合に、保護フィルムが剥がれなくなり、光硬化性ドライフィルムとして使用できなくなったりすることを防止できる。

【 0 0 5 6 】

また、iが0である場合、g的好適範囲は0 < g 0 . 8であり、より好ましくは0 . 2 g 0 . 8である。gが0 . 2以上であれば、アルカリ水溶液の現像液に対する溶解性が損なわれず、良好なパターンを得ることができる。即ち、gが0 . 2以上であり、ポジ型のパターン形成における露光部のアルカリ水溶液の現像液に対する溶解性が良好であれば、ポジ型感光性樹脂組成物の基板上における被覆膜厚が厚いときであっても、パターンの底部に溶け残りやスカム、基板上パターンの裾において裾引きといったパターン劣化が発生することを防止できる。さらに微細なパターン形成が可能になる。

【0057】

一方、 h の好適範囲は $0 < h < 0.5$ であり、より好ましくは $0 < h < 0.3$ である。

【0058】

同様に、 g が 0 である場合、 i の好適範囲は $0 < i < 0.8$ であり、より好ましくは $0 < i < 0.2$ である。 i が 0.2 以上であれば、アルカリ水溶液の現像液に対する溶解性が損なわれず、良好なパターンを得ることができる。即ち、 i が 0.2 以上であり、ポジ型のパターン形成における露光部のアルカリ水溶液の現像液に対する溶解性が良好であれば、ポジ型感光性樹脂組成物の基板上における被覆膜厚が厚いときであっても、パターンの底部に溶け残りやスカム、基板上パターンの裾において裾引きといったパターン劣化が発生することを防止できる。さらに微細なパターン形成が可能になる。

10

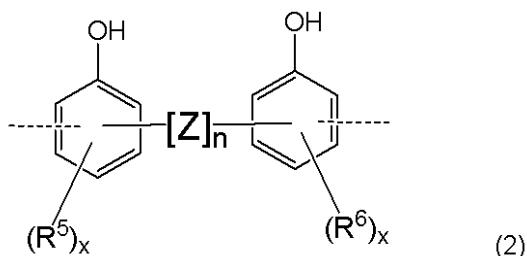
【0059】

一方、 j の好適範囲は $0 < j < 0.5$ であり、より好ましくは $0 < j < 0.3$ である。

【0060】

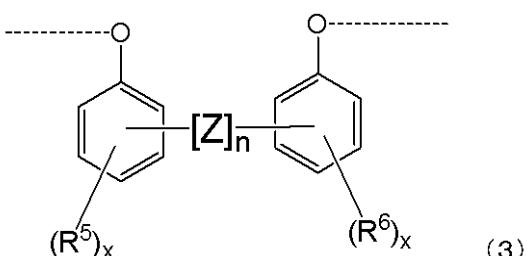
また、上記一般式(1)中のXは下記一般式(2)又は下記一般式(3)で示される2価の有機基であり、Yは下記一般式(4)で示される2価の有機基であり、Wは下記一般式(5)で示される2価の有機基であり、Uは下記一般式(6)で示される2価の有機基であり、Sは下記一般式(7)で示される2価の有機基である。

【化23】



20

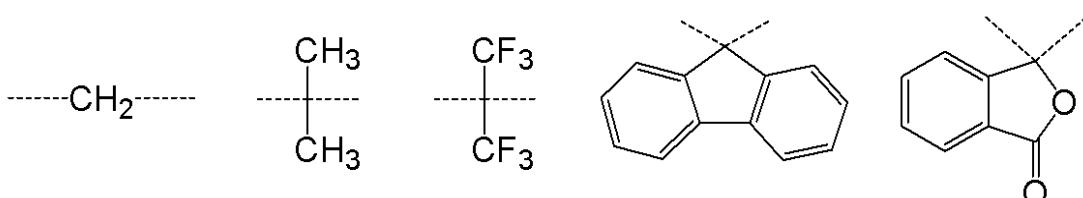
【化24】



30

(式中、Zは

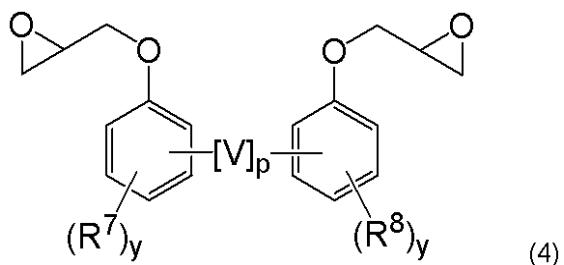
【化25】



40

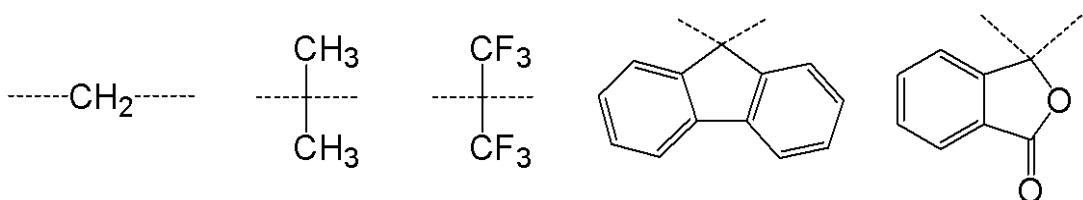
のいずれかより選ばれる2価の有機基であり、点線は結合を表し、nは0又は1である。 R^5 及び R^6 はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基又はアルコキシ基であり、相互に異なっていても同一でもよい。 x は0、1、及び2のいずれかである。)

【化 2 6】



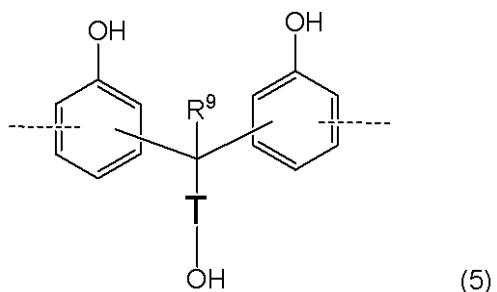
(式中、Vは

【化 2 7】



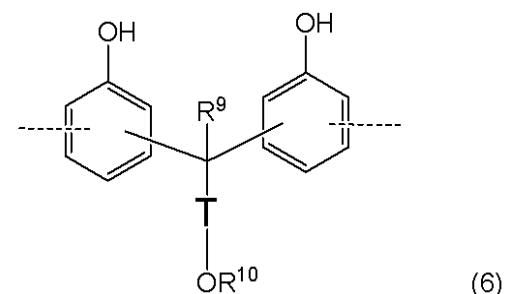
のいずれかより選ばれる2価の有機基であり、点線は結合を表し、pは0又は1である。
R⁷及びR⁸はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基であり、相互に異なつても同一でもよい。yは0、1、及び2のいずれかである。)

【化 2 8】



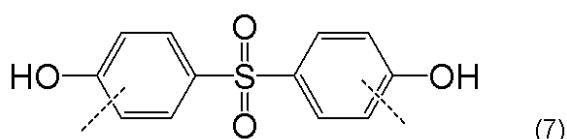
(式中、点線は結合を表し、Tは炭素数1～10のアルキレン基又は2価の芳香族基を示し、R⁹は水素原子又はメチル基を示す。)

【化 2 9】



(式中、点線は結合を表し、T及びR⁹は上記と同様であり、R¹⁰は1価のカルボキシル基含有有機基を示す。)

【化 3 0】



【0061】

また、上記一般式(6)中のR¹⁰は、下記一般式(8)で示される1価のカルボキシ

10

20

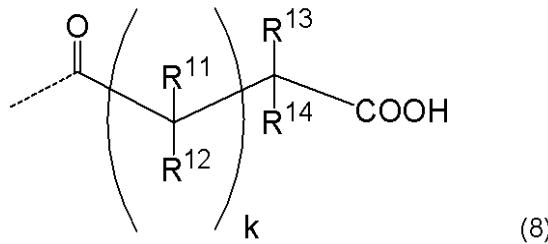
30

40

50

ル基含有有機基であることが好ましい。

【化31】



10

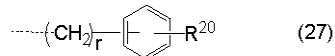
(式中、点線は結合を表し、 $R^{1\sim 4}$ はそれぞれ異なっていても同一でもよい置換基であって、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、芳香族基を示し、 $R^{1\sim 3}$ と $R^{1\sim 4}$ は連結して炭素数1～12の置換もしくは無置換の環状構造を形成してもよい。kは1～7のいずれかである。)

【0062】

さらに、前記一般式(1)中の \square が1～100、好ましくは1～80の整数であり、 $R^{1\sim 4}$ は同一でも異なっていてもよい炭素数1～8の1価炭化水素基であり、 $R^{1\sim 8}$ は下記一般式(27)で示される水酸基もしくはアルコキシ基を含有するフェニル置換基であり、 $R^{1\sim 9}$ は $R^{1\sim 4}$ と同一でも異なっていてもよく酸素原子を含んでいてもよい炭素数1～10の1価の有機基、好ましくは炭素数1～8の1価の炭化水素基、又は $R^{1\sim 8}$ と同一でも異なっていてもよい下記一般式(27)で示される水酸基もしくはアルコキシ基を含有するフェニル置換基であることが好ましい。

20

【化32】



(式中、rは0～10の整数であり、 $R^{2\sim 0}$ は水酸基もしくは炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシ基である。)

【0063】

なお、前記一般式(27)で示されるフェニル置換基において、水酸基もしくはアルコキシ基はo-, m-, p-位のいずれに置換されていてもよい。 $R^{2\sim 0}$ がアルコキシ基である場合、炭素数は1～12であり、好ましくは1～4である。

30

【0064】

前記一般式(27)で示されるフェニル置換基としては、具体的には、下記式(28)に示す基が挙げられる。なお、下記式(28)において、波線を伴う直線

【化33】

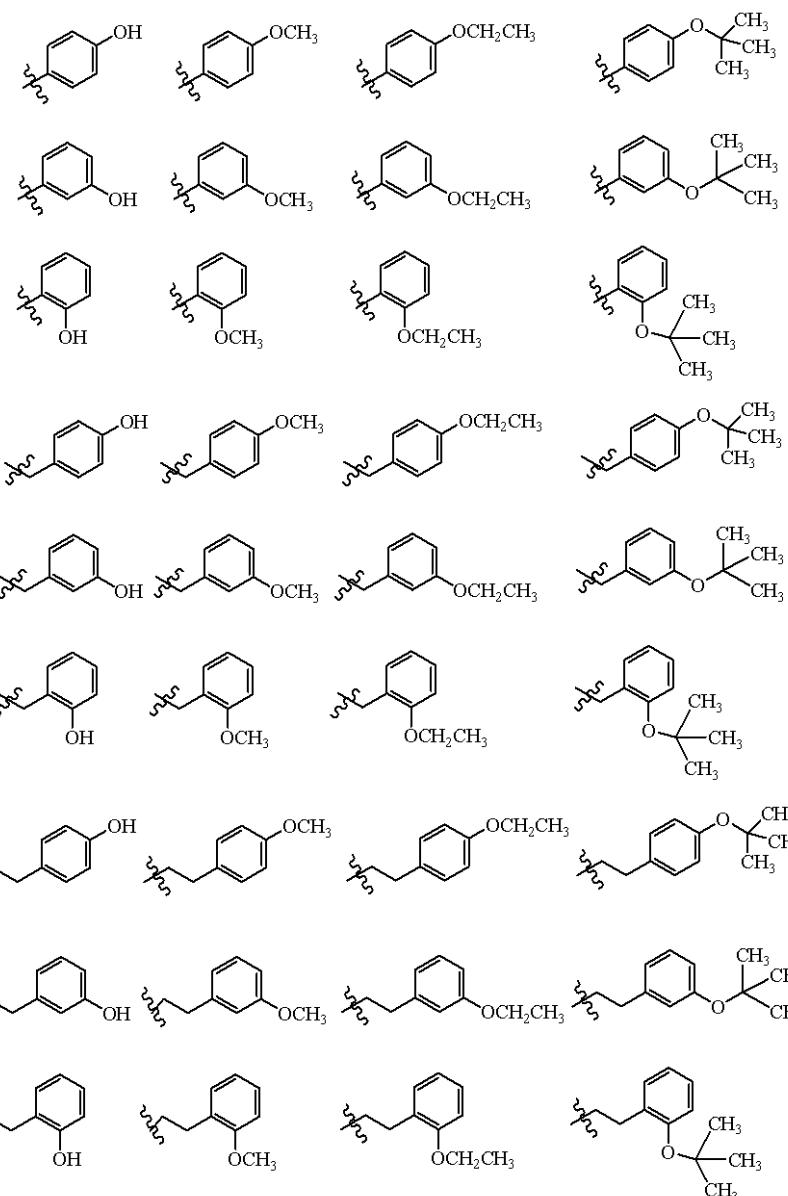


40

は結合手を示す。

【0065】

【化34】



【0066】

また一方、上記一般式(27)で示されるフェニル置換基を有する高分子化合物をベース樹脂として用いたポジ型感光性樹脂組成物であれば、パターン形成後において、未露光部の架橋反応性を向上させることが可能となる。その要因としては、シロキサン上にも架橋点を持つことで、高分子化合物中の架橋点が著しく増加し、後述する架橋剤との反応がより多く進行するためだと考えられる。このように、未露光部の架橋反応性が向上することによって、密着性、耐熱性、電気特性、機械的強度、薬品耐性、信頼性、及びクラック耐性に優れる硬化皮膜を得ることができる。

【0067】

また、(A)成分の高分子化合物としては、下記一般式(24)で示される繰り返し単位を有し、重量平均分子量が3,000~500,000のものも好適に用いることができる。

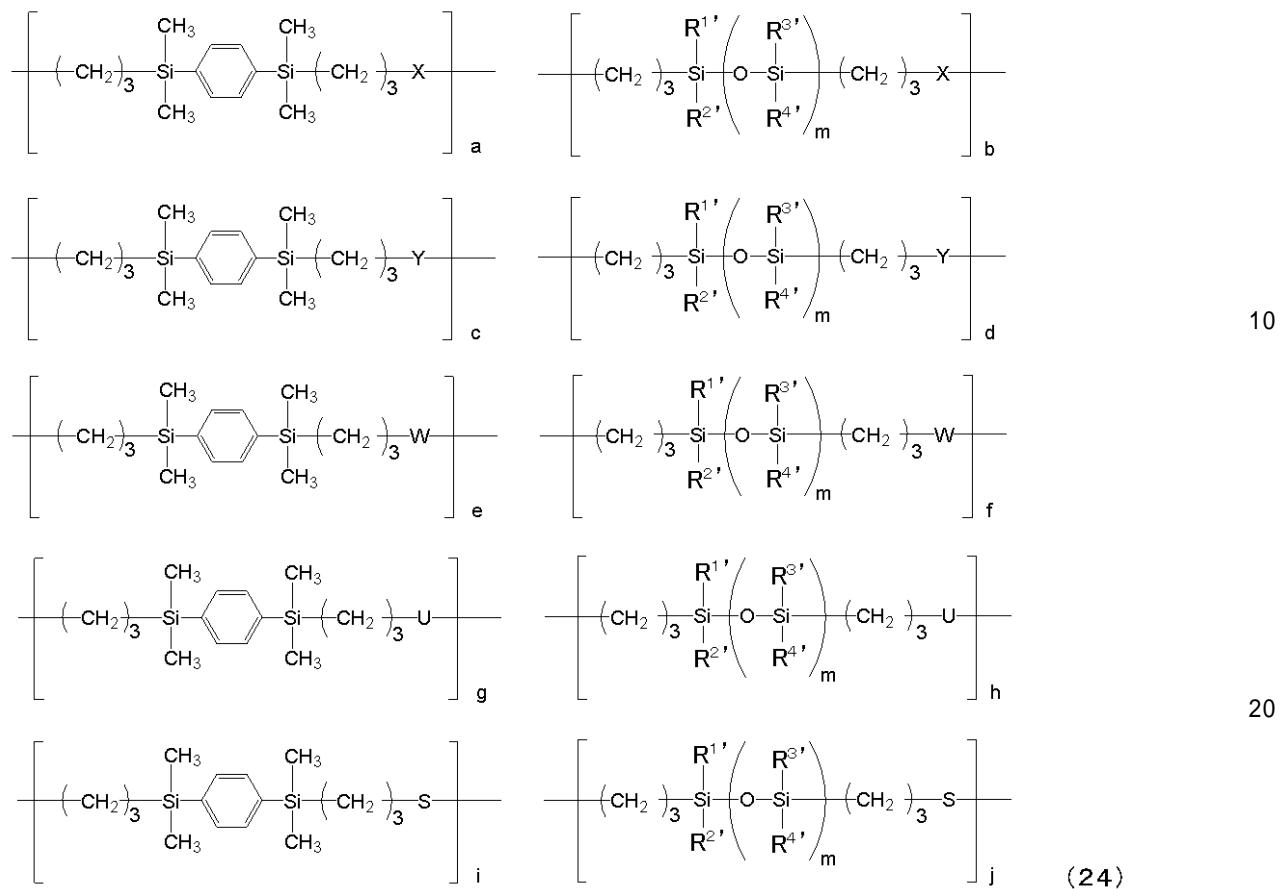
10

20

30

40

【化35】



(式中、a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、m、X、Y、W、U、及びSは上記と同様である。また、R^{1'}～R^{4'}はそれぞれ異なっていても同一でもよい炭素数1～8の1価の炭化水素基を示す。)

【0068】

上記一般式(24)中のR^{1'}～R^{4'}はそれぞれ異なっていても同一でもよい炭素数1～8の1価炭化水素基を示し、好ましくは炭素数1～6の1価炭化水素基を示す。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシリル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

【0069】

本発明における(A)成分の重量平均分子量は、本発明のポジ型感光性樹脂組成物の相溶性及び光硬化性、並びに、ポジ型感光性樹脂組成物から得られる硬化物の機械的特性の観点から、3,000～500,000であり、好ましくは5,000～300,000であり、さらに好ましくは、10,000～50,000である。なお、本発明において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算値である。

【0070】

次に、(A)成分の高分子化合物を製造する方法を説明する。

(A)成分の高分子化合物は、下記一般式(9)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物(シリコーン骨格含有高分子化合物)のアルコール性水酸基又はフェノール性水酸基の全てもしくは一部をジカルボン酸無水物と反応させてカルボキシリル基を導入することで製造することができる。

なお、この(A)成分の高分子化合物の製造方法において、下記一般式(9)で示され

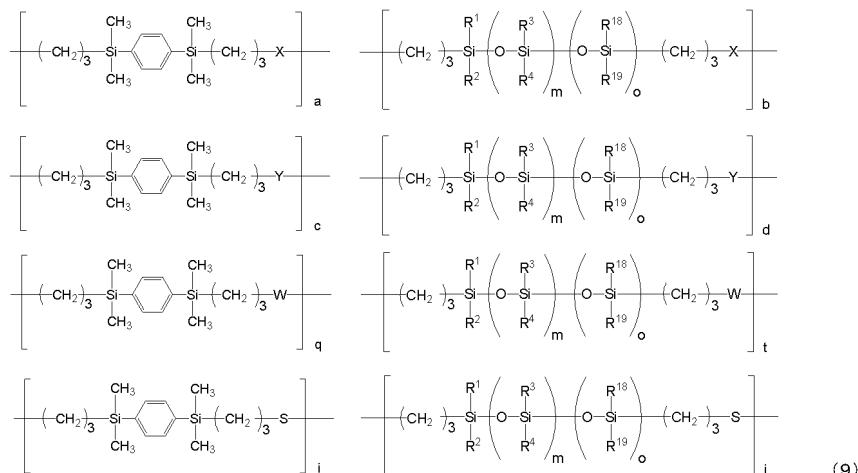
30

40

50

る繰り返し単位を有する高分子化合物は、中間原料として用いることができる。

【化36】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 R^{18} 、 R^{19} 、a、b、c、d、i、j、m、o、X、Y、W、及びSはそれぞれ上記と同様である。q及びtは正数であって、 $q = e + g$ 、 $t = f + h$ を表す。また、e、f、g、及びhは上記と同様である。)

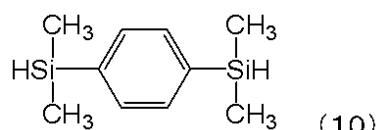
【0071】

なお、中間原料となる上記一般式(9)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の重量平均分子量が低下すると、目的の(A)成分の高分子化合物の平均分子量も低下し、目的のポジ型感光性樹脂組成物の粘度は低下する。そのため、この(A)成分の高分子化合物を用いたポジ型感光性樹脂組成物を用いて形成した樹脂層の粘性率も低下する。また、(A)成分の高分子化合物の分子内において、直鎖状ポリシロキサンを含む分子ユニットの割合[上記一般式(1)中のb、d、f、h及びj]が増加すると、相対的にシリルフェニレン等の芳香族化合物を含む分子ユニットの割合[上記一般式(1)中のa、c、e、g及びi]が減少し、(A)成分の高分子化合物の粘度は低下する。そのため、この(A)成分の高分子化合物を用いたポジ型感光性樹脂組成物を用いて形成した樹脂層の粘性率も低下する。さらに、(A)成分の高分子化合物の分子内において、直鎖状ポリシロキサンの分子鎖長が増加すると、即ち、上記一般式(1)のmの値が増加すると、(A)成分の高分子化合物の粘度は低下する。そのため、この(A)成分の高分子化合物を用いたポジ型感光性樹脂組成物を用いて形成した樹脂層の粘性率も低下する。

【0072】

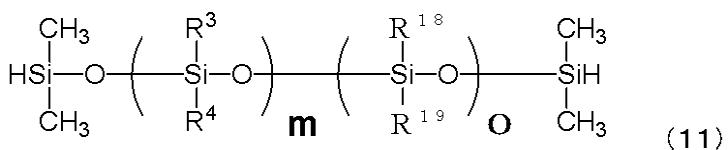
上記一般式(9)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物は、下記構造式(10)で示されるハイドロジェンシリルフェニレン(1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン)、

【化37】



と、あるいはこのハイドロジェンシリルフェニレン及び下記一般式(11)で示されるジヒドロオルガノシロキサン、

【化38】



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^{18} 、 R^{19} 、m、及びoは、上記と同様である。)

10

20

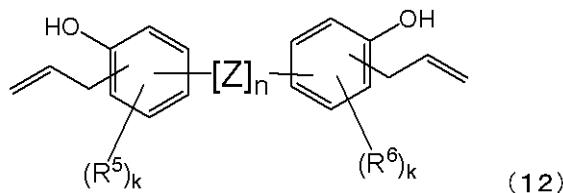
30

40

50

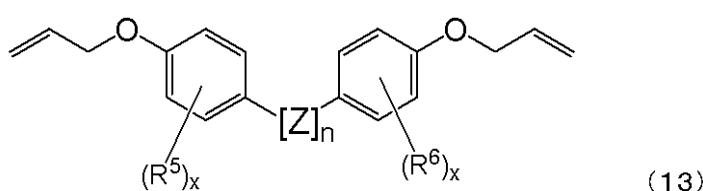
下記一般式(12)又は下記一般式(13)で示されるアリル基を2つ有するフェノール化合物及び下記一般式(14)で示されるアリル基を2つ有する化合物のいずれか又は両方、

【化40】



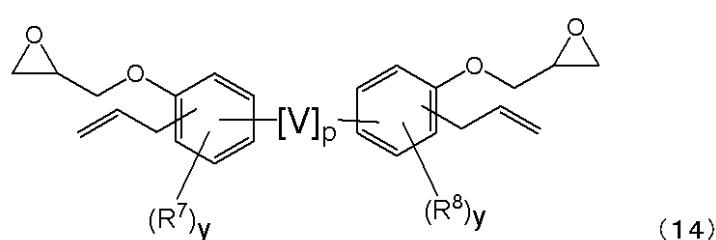
10

【化41】



(式中、Z、R⁵、R⁶、n、及びxは、上記と同様である。)

【化42】

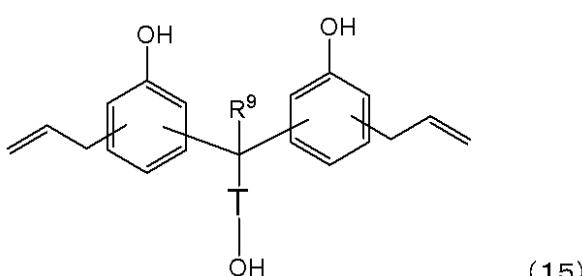


20

(式中、V、R⁷、R⁸、p、及びyは、上記と同様である。)

下記一般式(15)で示されるアリル基を2つ有するフェノール化合物、

【化43】

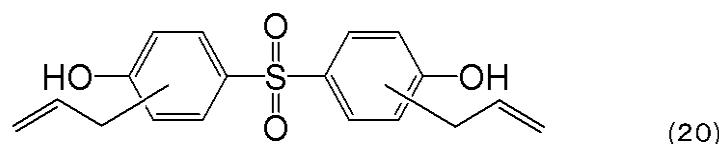


30

(式中、T及びR⁹は上記と同様である。)

及び下記式(20)で示されるアリル基を2つ有する化合物、

【化44】



40

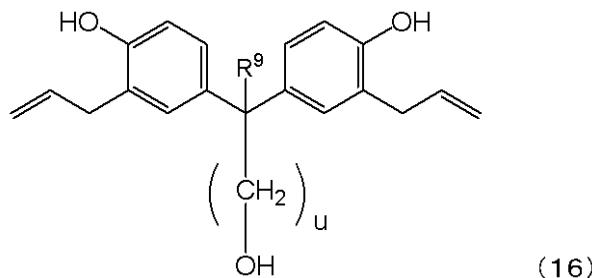
とを、触媒の存在下において、いわゆる「ハイドロシリレーション」重合反応を行うことにより得ることができる。

【0073】

上記一般式(15)で示されるアリル基を2つ有するフェノール化合物としては、下記一般式(16)で示される化合物や、下記一般式(17)で示される化合物が好適である。

50

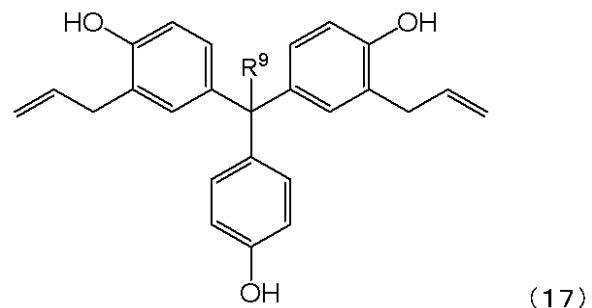
【化44】



(式中、R⁹は上記と同様であり、uは1～12の正数である。)

10

【化45】



(式中、R⁹は上記と同様である。)

20

【0074】

まず、上記構造式(10)で示されるハイドロジエンシルフェニレン及び上記一般式(11)で示されるジヒドロオルガノシロキサンのいずれか又は両方と、上記一般式(12)又は上記一般式(13)で示されるアリル基を2つ有するフェノール化合物及び上記一般式(14)で示されるアリル基を2つ有し、グリシジル基を有した化合物のいずれか又は両方、上記一般式(15)で示されるアリル基を2つ有するフェノール化合物(好ましくは、上記一般式(16)で示されるアリル基を2つ有し、アルコール性水酸基を有する化合物、又は上記一般式(17)で示されるアリル基を2つ有するフェノール化合物)、及び上記式(20)で示されるアリル基を2つ有する化合物の触媒の存在下行われる「ハイドロシリレーション」重合反応の好適な条件について説明する。

30

【0075】

次に、上記一般式(15)で示されるアリル基を2つ有するフェノール化合物、特に上記一般式(16)で示されるアリル基を2つ有し、アルコール性水酸基を有する化合物、又は上記一般式(17)で示されるアリル基を2つ有するフェノール化合物を得る好適な合成方法について説明する。

【0076】

さらに次に、ハイドロシリレーション重合反応を用いて得られたアルコール性水酸基又はフェノール性水酸基を有する高分子化合物を調製した後、該高分子化合物のアルコール性水酸基又はフェノール性水酸基の一部もしくは全部をジカルボン酸無水物と反応させてカルボキシル基を導入する反応について説明する。

40

【0077】

まず、触媒の存在下で行われる「ハイドロシリレーション」重合反応の好適な条件について説明する。

なお、(A)成分の高分子化合物の重量平均分子量は、上記一般式(12)又は上記一般式(13)で示されるアリル基を2つ有するフェノール化合物、上記一般式(14)で示されるアリル基を2つ有する化合物、上記一般式(15)で示されるアリル基を2つ有する化合物、及び上記式(20)で示されるアリル基を2つ有する化合物のアリル基総数、並びに、上記構造式(10)で示されるハイドロジエンシルフェニレン及び上記一般式(11)で示されるジヒドロオルガノシロキサンのヒドロシリル基総数との比(アリル基

50

総数 / ヒドロシリル基総数) を調整することにより、容易に制御することが可能である。あるいは、上記アリル基を 2 つ有する特定のエポキシ基含有化合物、アリル基を 2 つ有する特定のフェノール化合物、及びアリル基を 2 つ有する特定のイソシアヌル酸骨格含有化合物、並びに、ハイドロジェンシルフェニレン及びジヒドロオルガノシロキサンの重合時に、例えば、o-アリルフェノールのようなモノアリル化合物、又は、トリエチルヒドロシランのようなモノヒドロシランやモノヒドロシロキサンを分子量調整剤として使用することにより、上記重量平均分子量は容易に制御することが可能である。

【0078】

上記重合反応において、触媒としては、例えば白金(白金黒を含む)、ロジウム、パラジウム等の白金族金属単体; $H_2PtCl_4 \cdot xH_2O$ 、 $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ 、 $NaHPtCl_6 \cdot xH_2O$ 、 $K_2PtCl_4 \cdot xH_2O$ 、 $PtCl_4 \cdot xH_2O$ 、 $PtCl_2$ 、 $Na_2H PtCl_4 \cdot xH_2O$ (式中、xは0~6の整数が好ましく、特に0又は6が好ましい。)等の塩化白金、塩化白金酸及び塩化白金酸塩; アルコール変性塩化白金酸(米国特許第3,220,972号明細書); 塩化白金酸とオレフィンとの錯体(米国特許第3,159,601号明細書、米国特許第3,159,662号明細書、米国特許第3,775,452号明細書); 白金黒やパラジウム等の白金族金属をアルミナ、シリカ、カーボン等の担体に担持させたもの; ロジウム-オレフィン錯体; クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(いわゆるウィルキンソン触媒); 塩化白金、塩化白金酸又は塩化白金酸塩とビニル基含有シロキサン(特にビニル基含有環状シロキサン)との錯体等が挙げられる。10

その使用量は触媒量であり、通常、白金族金属として反応重合物の総量に対して0.01~0.1質量%であることが好ましい。20

【0079】

上記重合反応においては、必要に応じて溶剤を使用してもよい。溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤が好ましい。

上記重合条件として、触媒が失活せず、かつ、短時間で重合の完結が可能という観点から、重合温度は、例えば40~150、特に60~120が好ましい。

重合時間は、重合物の種類及び量にもよるが、重合系中に湿気の介入を防ぐため、およそ0.5~100時間、特に0.5~30時間で終了するのが好ましい。このようにして重合反応を終了後、溶剤を使用した場合はこれを留去することにより、上記一般式(9)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を調製することができる。30

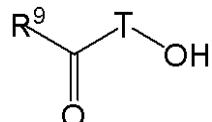
【0080】

以下に、上記一般式(15)や上記一般式(16)で示されるアルコール性水酸基を有するビス(4-ヒドロキシ-2-アリルフェニル)誘導体の合成に関して、好ましい合成方法を説明する。

【0081】

上記一般式(15)で示される化合物を合成する、ひとつの合成方法としては、下記一般式(18-1)で示されるケトン及びアルコール性水酸基を有した化合物を出発原料として用いることができる。

【化46】



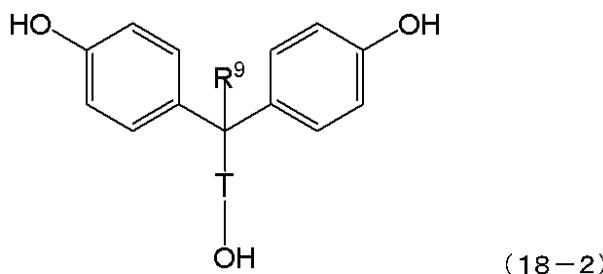
(18-1)

(式中、R⁹及びTは上記と同様である。)

【0082】

まず、上記一般式(18-1)で示されるケトン及びアルコール性水酸基を有した化合物を酸性条件下、2当量のフェノールと縮合させることにより、下記一般式(18-2)に示されるアルコール性水酸基を有したビスフェノール誘導体を得ることができる。

【化47】



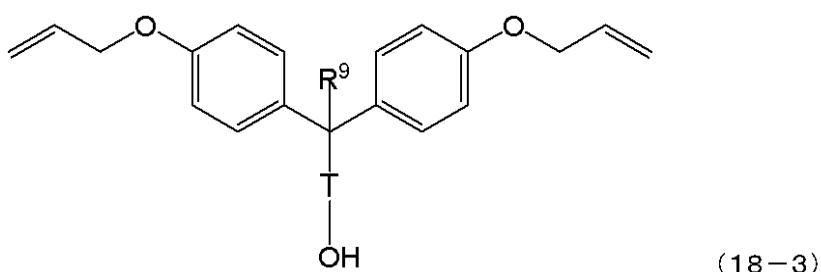
(式中、R⁹及びTは上記と同様である。)

10

【0083】

次に、上記一般式(18-2)で示されるアルコール性水酸基を有したビスフェノール誘導体に2当量のハロゲン化アリルを非プロトン性極性溶媒中、炭酸カリウムを用いた塩基性条件下で反応させることで、下記一般式(18-3)で示されるフェノールの水酸基の水素原子をアリル基に置換した化合物を得ることができる。

【化48】



20

(式中、R⁹及びTは上記と同様である。)

【0084】

上記一般式(18-3)で示されるフェノールの水酸基の水素原子をアリル基に置換した化合物をジメチルアニリンのような高沸点溶媒に溶解し、180付近で高温加熱して、クライゼン転位反応を生じさせることによって、フェノールの2位にアリル基が転位した目的の上記一般式(15)で示されるアルコール性水酸基を有するビス(4-ヒドロキシ-2-アリルフェニル)誘導体を得ることができる。

30

【0085】

一方、上記一般式(15)で示される化合物のもう一つの好適な合成方法としては、下記一般式(18-4)で示されるケトン及びカルボン酸を有した化合物を出発原料として用いる方法が挙げられる。

【化49】



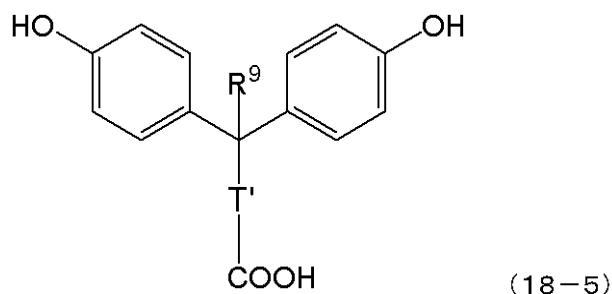
40

(式中、R⁹は上記と同様である。T'は単結合、又は炭素数1~9のアルキレン基を示す。)

【0086】

上記一般式(18-4)で示されるケトン及びカルボン酸を有した化合物は上記と同様な酸性条件下、2当量のフェノールと縮合させることにより、下記一般式(18-5)で示されるカルボン酸を有したビスフェノール誘導体を得ることができる。

【化 5 0】



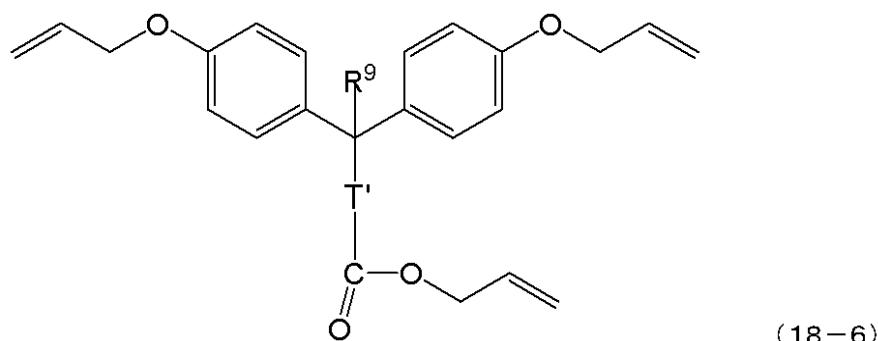
(式中、R⁹ 及び T' は上記と同様である。)

10

【0 0 8 7】

さらに上記一般式(18-5)で示される化合物に3当量のハロゲン化アリルを上記のアリルエーテルを得る際と同様な条件で反応させることで、下記一般式(18-6)で示される化合物を得ることができる。このとき、上記の3当量のハロゲン化アリルのうち、2当量のハロゲン化アリルは上記一般式(18-5)で示される化合物のフェノールの水酸基の水素原子をアリル基に置換すると共に、残り1当量のハロゲン化アリルは上記一般式(18-5)で示される化合物のカルボン酸の水素原子をアリル基と置換することにより、カルボン酸アリルエステルとなった下記一般式(18-6)で示される化合物を得ることができる。

【化 5 1】



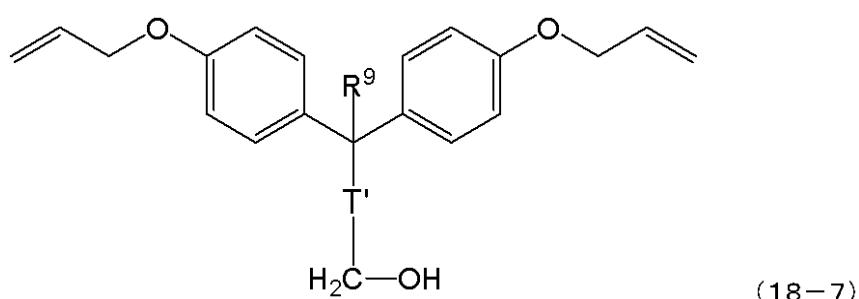
(式中、R⁹ 及び T' は上記と同様である。)

30

【0 0 8 8】

さらに上記一般式(18-6)で示される化合物をテトラヒドロフランやトルエンのような非プロトン性溶媒に溶解し、1当量以上、好ましくは1~1.5当量のRed-Alの溶液を0~30、好ましくは0~15の温度で添加、攪拌することによって、カルボン酸部位の還元反応を容易に行うことができ、上記一般式(18-3)で示される化合物と同様な下記一般式(18-7)で示される化合物を得ることができる。

【化 5 2】



(式中、R⁹ 及び T' は上記と同様である。)

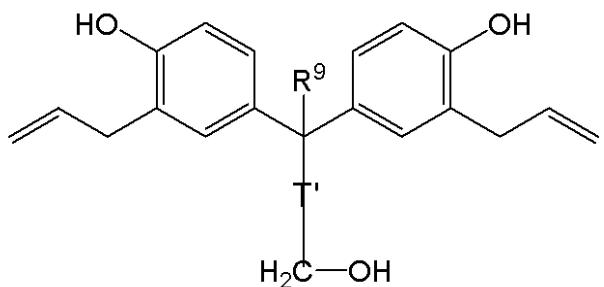
【0 0 8 9】

続いて、上記一般式(18-7)で示される化合物は上述と同様なクライゼン転位反応によって、フェノールの2位にアリル基が転位した目的の上記一般式(15)で示されるアルコール性水酸基を有するビス(4-ヒドロキシ-2-アリルフェニル)誘導体と同様

50

な下記一般式(18-8)で示される誘導体を得ることができる。

【化53】



(18-8)

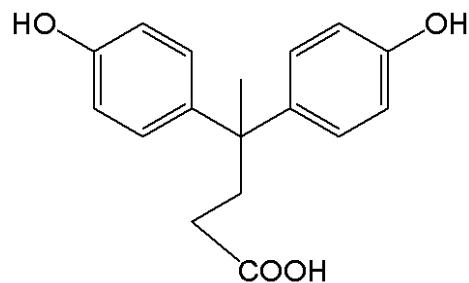
10

(式中、R⁹及びT'は上記と同様である。)

【0090】

この一連の目的の上記一般式(15)で示されるアルコール性水酸基を有するビス(4-ヒドロキシ-2-アリルフェニル)誘導体を得る方法において、上記一般式(18-5)で示されるカルボン酸を有したビスフェノール誘導体としてジフェノール酸(下記式(18-9)で示される化合物)を用いることが好ましい。即ち、ジフェノール酸は工業的に安価かつ容易に入手できることから好適な出発原料として挙げることができる。

【化54】



(18-9)

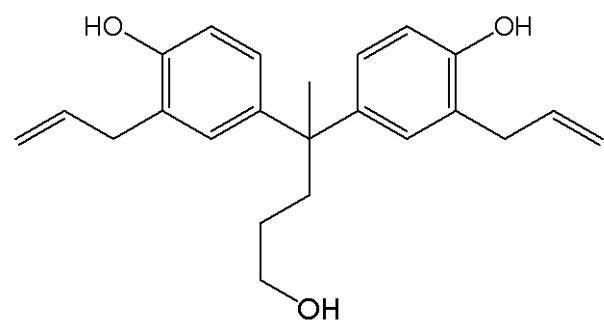
20

【0091】

好適な原料のジフェノール酸を用いた場合、得られるアルコール性水酸基を有するビス(4-ヒドロキシ-2-アリルフェニル)誘導体は下記式(18-10)で示される化合物であり、上述の「ハイドロシリレーション」重合反応に用いることに対し、最も好ましい。

30

【化55】



(18-10)

40

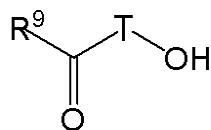
【0092】

また一方、下記一般式(17)で示されるアリル基を2つ有するフェノール化合物は同様に、下記一般式(18-1)で示されるケトンを有した化合物の式中Tがベンゼン環である化合物を出発原料として用いることで、下記一般式(17)で示されるアリル基を2つ有しさらにフェノール性水酸基を有した化合物を得ることができる。出発原料となる下記一般式(18-1)で示される化合物としては、4-ヒドロキシフタルデヒド、4-ヒドロキシアセトフェノンを好適な化合物として挙げることができる。これら出発原料を酸性条件下、2当量の2-アリルフェノールと縮合させることにより、下記一般式(17)で示されるフェノール性水酸基を有するビス(4-ヒドロキシ-2-アリルフェニル)誘

50

導体を得ることができる。

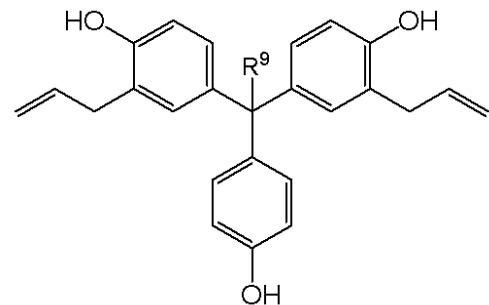
【化56】



(18-1)

(式中、R⁹及びTは上記と同様である。)

【化57】



(17)

(式中、R⁹は上記と同様である。)

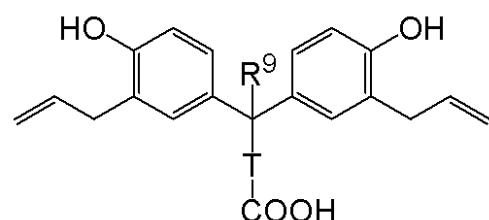
【0093】

次に、上記ハイドロシリレーション重合反応を用いて得られたアルコール性水酸基もしくはフェノール性水酸基を有する高分子化合物の水酸基の全てもしくは一部をジカルボン酸無水物と反応させてカルボキシル基を導入する反応について説明する。

【0094】

実のところ、下記一般式(18-11)で示されるカルボン酸を有したビス(4-ヒドロキシ-2-アリルフェニル)誘導体を上で述べたハイドロシリレーション法を用いて、(A)成分の高分子化合物を得ることも可能と考えられたが、下記一般式(18-11)で示されるカルボン酸を有したビス(4-ヒドロキシ-2-アリルフェニル)誘導体を用いた場合、上記構造式(10)で示されるハイドロジェンシリルフェニレンや上記一般式(11)で示されるジヒドロオルガノシロキサンのSi-H基と上記カルボン酸がハイドロシリレーション中反応することがあり、目的とする(A)成分の高分子化合物を得ることができない。従って、上述のようにアルコール性水酸基もしくはフェノール性水酸基を有する高分子化合物を中間体として調製した後、該中間体のアルコール性水酸基もしくはフェノール性水酸基の全てもしくは一部をジカルボン酸無水物と反応させてカルボキシル基を導入することが、最も好ましく、この方法により、(A)成分の高分子化合物を得ることができる。

【化58】



(18-11)

(式中、R⁹及びTは上記と同様である。)

【0095】

上記ハイドロシリレーション重合反応を用いて得られたアルコール性水酸基もしくはフェノール性水酸基を有する高分子化合物の水酸基全てもしくは一部をジカルボン酸無水物と反応させる方法としては、まず得られた高分子化合物を4倍の重量の溶媒に溶解する。上記一般式(9)中のW、即ちアルコール性水酸基もしくはフェノール性水酸基を有したユニットのモル比q及びtに対して、適宜のモル当量のジカルボン酸無水物を添加し、ト

10

20

30

40

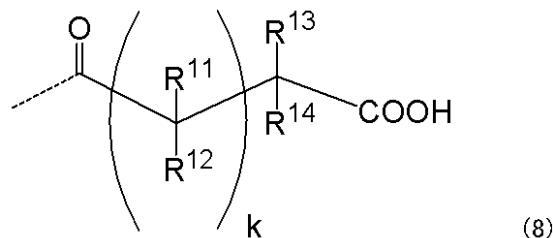
50

リエチルアミンをアルコール性水酸基もしくはフェノール性水酸基を有したユニットに対して1当量加え、室温から50℃の温度で数時間攪拌し、反応することで、カルボキシル基を高分子化合物に導入することができる。反応させるジカルボン酸無水物の当量は、上記一般式(1)及び上記一般式(9)で示される繰り返し単位の比率、即ち $(g+h)/(q+t)$ を指す。例えば反応させるジカルボン酸無水物が1当量の場合、上記一般式(9)におけるWのユニットのアルコール性水酸基全てにカルボキシル基を導入することとなり、上記一般式(1)中のeは $e=0$ となり、fは $f=0$ となる。カルボキシル基の導入比率、すなわち上記一般式(1)中のg及びhの好適な範囲は前述した通りである。

【0096】

このようにして導入されたカルボン酸は、上記一般式(1)中のUのユニットとして示され、Uは上記一般式(6)として示される。さらに上記一般式(6)中のR¹⁰は下記一般式(8)として示すことができる。

【化59】

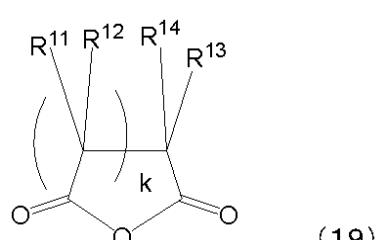


(式中、点線は結合を表し、R¹¹～R¹⁴はそれぞれ異なっていても同一でもよい置換基であって、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、芳香族基を示し、R¹¹とR¹³、R¹²とR¹⁴は連結して炭素数1～12の置換もしくは無置換の環状構造を形成してもよい。kは1～7のいずれかである。)

【0097】

また、アルコール性水酸基もしくはフェノール性水酸基を有する高分子化合物の水酸基の全てもしくは一部を反応させるジカルボン酸無水物は下記一般式(19)として示すことができる。

【化60】



(式中、R¹¹～R¹⁴、及びkは上記と同様である。)

【0098】

好みしいジカルボン酸無水物としては、無水コハク酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタル、無水アジピン酸、無水ピメリシン酸、無水スペリン酸、無水アゼライン酸、無水セバシン酸、下記構造の化合物等を好適なものとして挙げることができる。

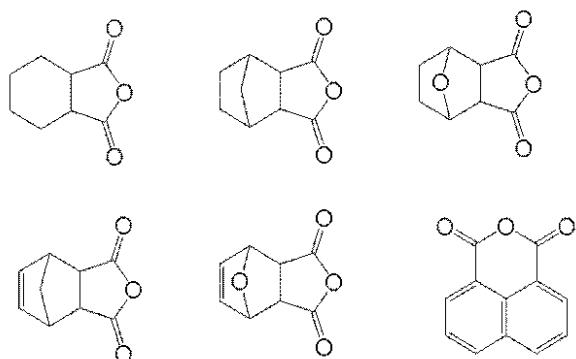
10

20

30

40

【化61】



10

【0099】

このように得られた上記一般式(6)で示される構造を有した高分子化合物は、ポジ型感光性樹脂組成物のベース樹脂として好適で、CuやAlのような金属配線、電極、基板上、特にSiNのような基板上の剥がれの問題を改善できる。剥がれを改善できる要因としては、高分子化合物に導入された上記一般式(6)で示される構造部位が基板との相互作用を向上させるためであると考えられる。

【0100】

一方、高分子化合物に上記一般式(6)で示される構造部位を導入した結果、ポジ型感光性樹脂組成物に用いられる汎用的なテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液のようなアルカリ水溶液の現像液に対する溶解性が向上する効果がある。ポジ型感光性樹脂組成物において、露光部の現像液に対する溶解性は高いことが望まれる。即ち、微細パターンを解像するに当たり、露光部の現像液に対する溶解性が低い場合、パターン底部に溶解残渣が発生したり、パターンと基板の間に裾引きが発生したりすることがあるが、本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いて形成したパターンにおいては、上述のように露光部の現像液であるアルカリ水溶液に対する溶解性が向上することにより、パターン底部の溶解残渣、裾引きの発生といった問題が解消される。

20

【0101】

以上のように、このような(A)成分の高分子化合物をポジ型感光性樹脂組成物のベース樹脂として用いることで、露光部の現像液に対する溶解性を向上させることができ、微細なパターン形成が期待できる。即ち、(A)成分の高分子化合物はポジ型感光性樹脂組成物のベース樹脂として好適である。

30

【0102】

<(B)成分>

次に、本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いられる(B)成分の光により酸を発生しアルカリ水溶液に対する溶解速度が増大する感光材に関して説明する。

(B)成分の感光材としては、1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基を分子中に有する化合物を挙げることができる。

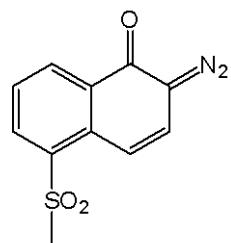
【0103】

1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基としては、例えば下記一般式(30)又は(31)で示される構造が挙げられる。

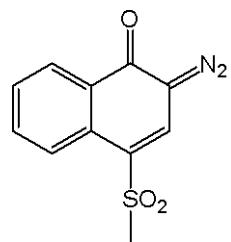
40

【0104】

【化62】



(30)



(31)

10

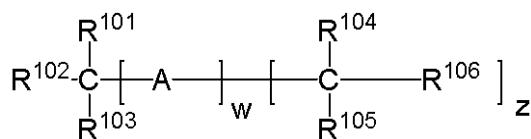
【0105】

上記1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホニル基が導入される化合物として、具体的には、トリヒドロキシベンゾフェノン又はテトラヒドロキシベンゾフェノン、フェノール性水酸基を有する下記一般式(32)で示されるバラスト分子又は後記式(37)で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量が2,000~20,000、好ましくは3,000~10,000の範囲であるノボラック樹脂等が好適に用いられる。即ち、下記に挙げられるフェノール性水酸基を有する樹脂や化合物のフェノール性水酸基の水素原子を上記1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換したものが(B)成分の感光材として好適に用いられる。

20

【0106】

【化63】



(32)

30

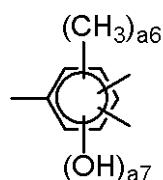
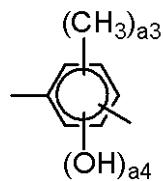
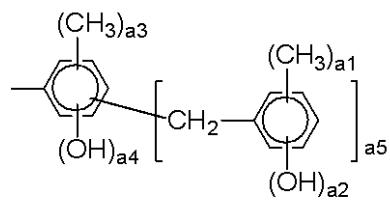
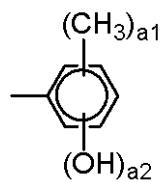
【0107】

ここで、R¹⁰¹~R¹⁰⁶はそれぞれ独立して水素原子、メチル基、下記式(33)で示される基又は下記式(34)で示される基である。wは0~2の整数、zは0~2の整数であり、zが0の場合、wは1又は2である。Aは、zが0でかつwが1の場合、水素原子、メチル基、又は下記式(33)で示される基であり、zが0でかつwが2の場合、一方がメチレン基又は下記式(35)で示される基で、他方が水素原子、メチル基又は下記式(33)で示される基、zが1の場合、メチレン基又は下記式(35)で示される基である。zが2かつwが1の場合、Aはメチル基又は下記式(36)で示される基、zが2かつwが2の場合、Aの一方がメチレン基又は下記式(35)で示される基で、他方がメチル基又は下記式(36)で示される基である。

40

【0108】

【化 6 4】



(式中、 a_1 、 a_2 、 a_3 、 a_4 、 a_5 、 a_6 、 a_7 はそれぞれ0～3の整数であるが、 $a_1 + a_2 = 5$ 、 $a_3 + a_4 = 4$ 、 $a_6 + a_7 = 3$ である。)

【0109】

この場合、上記式(32)で示される低核体(バラスト分子)は、ベンゼン環の数が2～20個、より好ましくは2～10個、さらに好ましくは3～6個であり、かつ、フェノール性水酸基の数とベンゼン環の数の比率が0.5～2.5、より好ましくは0.7～2.0、さらに好ましくは0.8～1.5のものであることが好適である。

【0110】

このような低核体(バラスト分子)として具体的には、下記のものが挙げられる。

【0111】

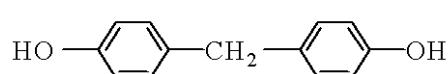
10

20

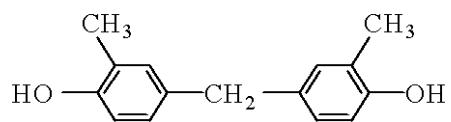
30

【化65】

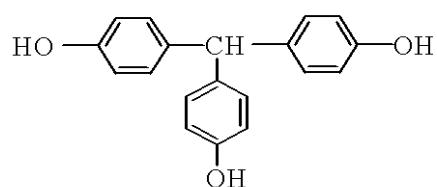
(B-1)



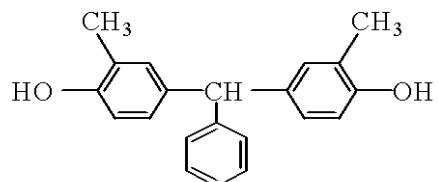
(B-2)



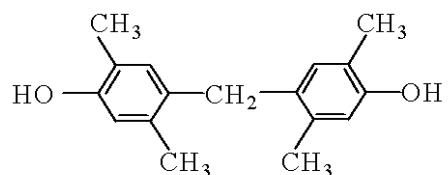
(B-3)



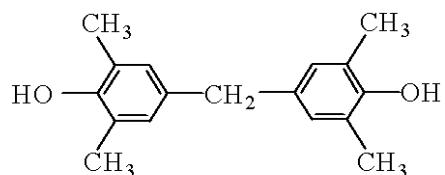
(B-4)



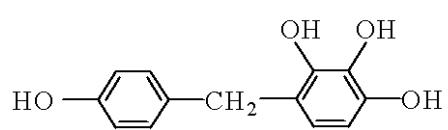
(B-5)



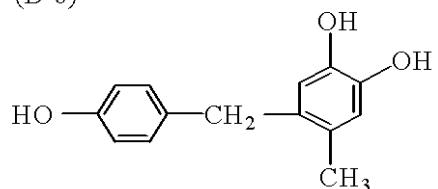
(B-6)



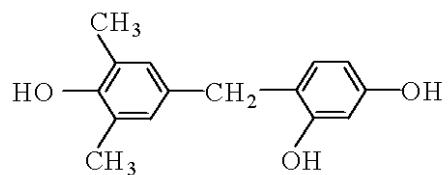
(B-7)



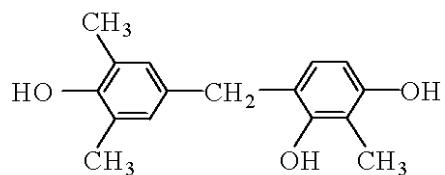
(B-8)



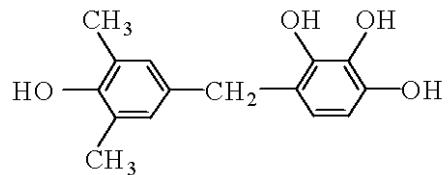
(B-9)



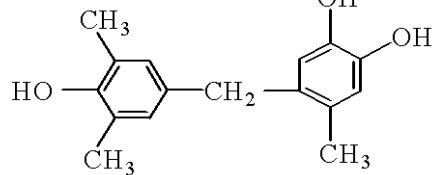
(B-10)



(B-11)



(B-12)



【0112】

10

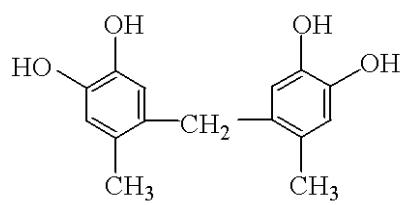
20

30

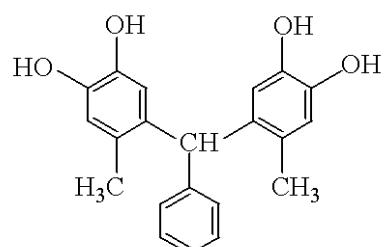
40

【化66】

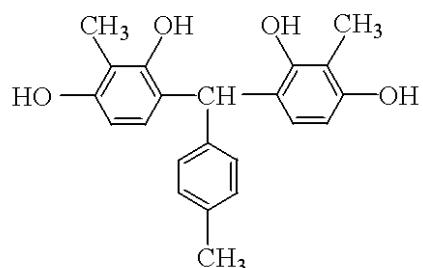
(B-13)



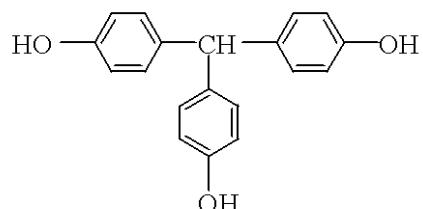
(B-14)



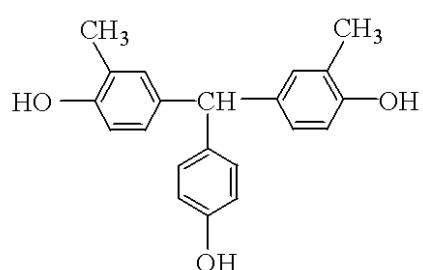
(B-15)



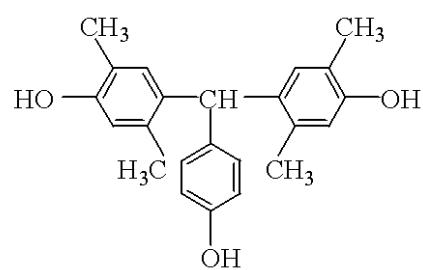
(B-16)



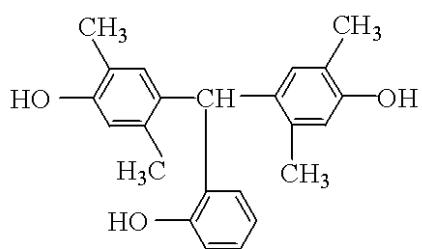
(B-17)



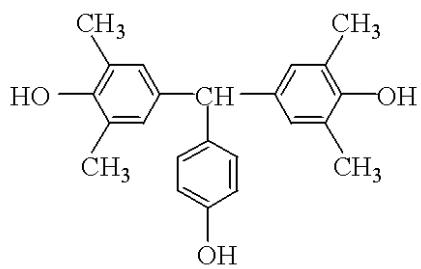
(B-18)



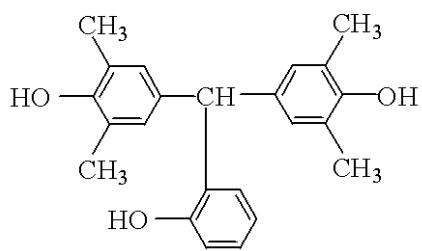
(B-19)



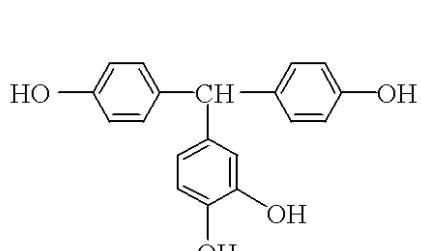
(B-20)



(B-21)



(B-22)



【0113】

10

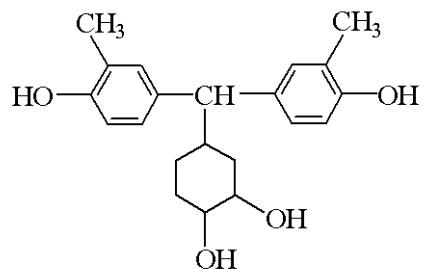
20

30

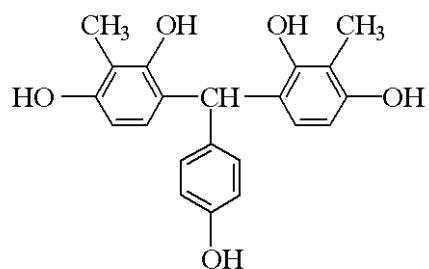
40

【化67】

(B-23)

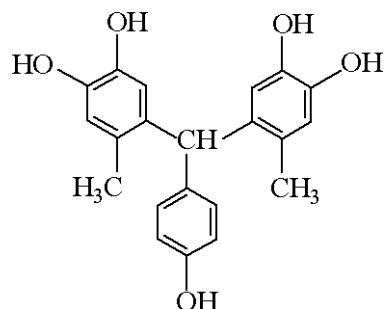


(B-24)



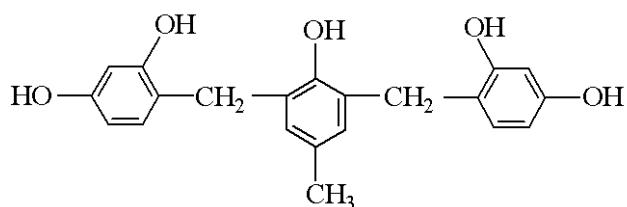
10

(B-25)

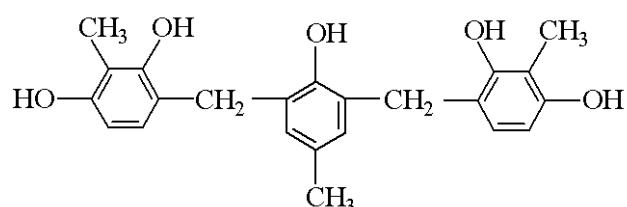


20

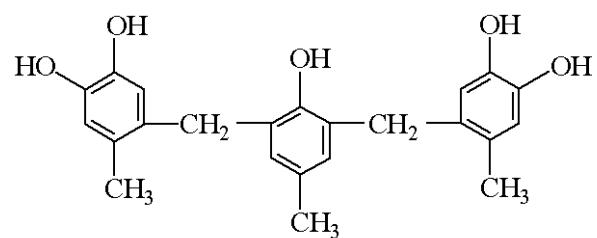
(B-26)



30



(B-28)

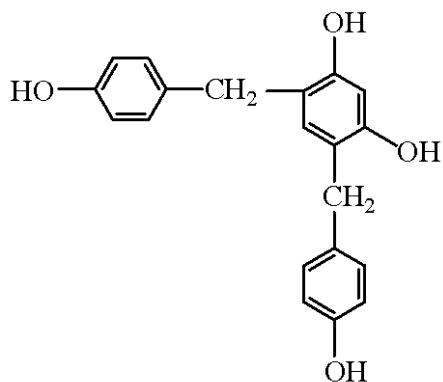


40

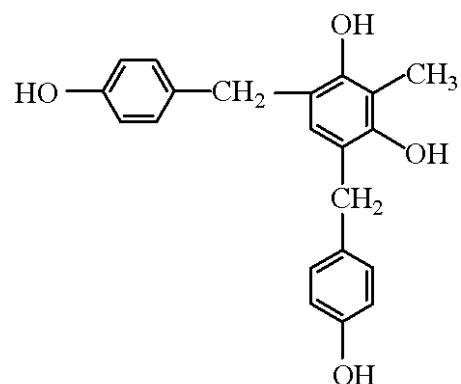
【0114】

【化 6 8】

(B-29)

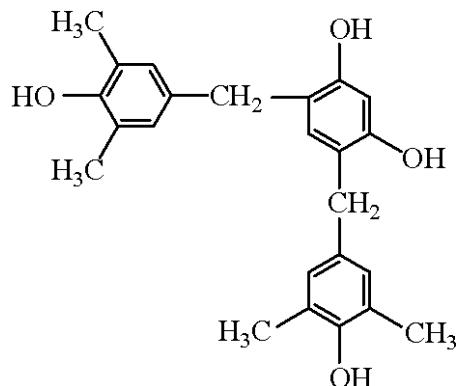


(B-30)

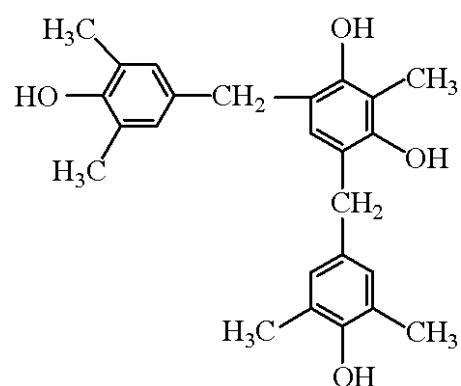


10

(B-31)

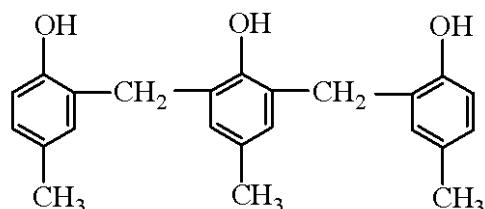


(B-32)



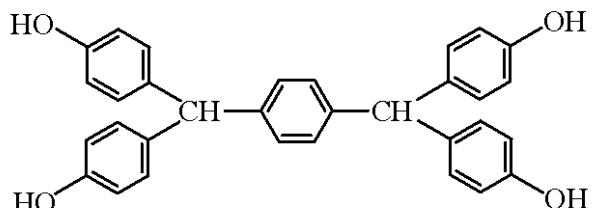
20

(B-33)



30

(B-34)

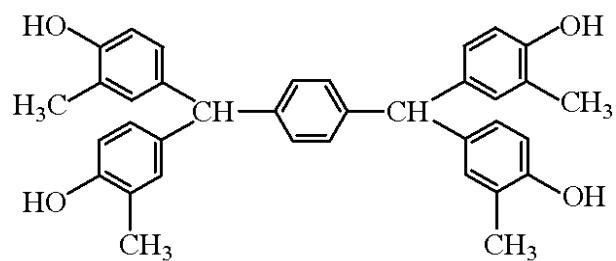


40

【 0 1 1 5 】

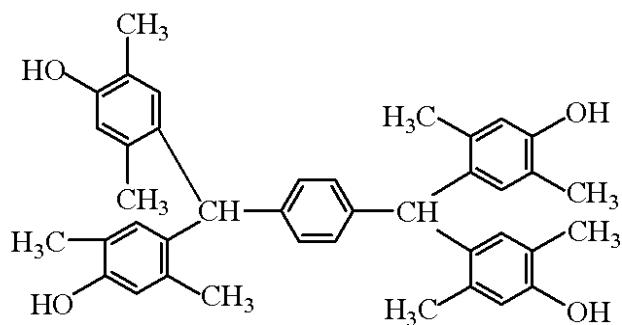
【化69】

(B-35)



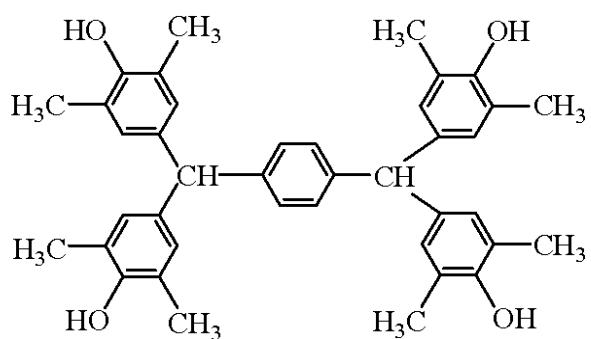
10

(B-36)



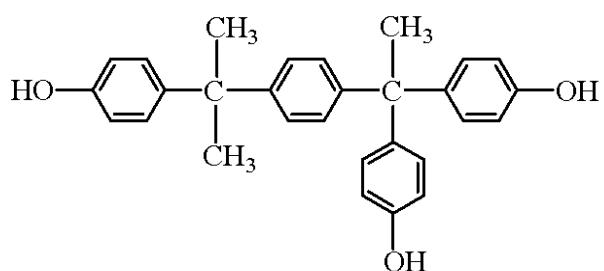
20

(B-37)



30

(B-38)

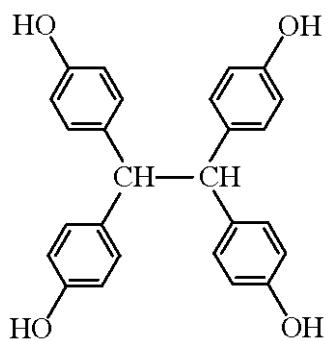


40

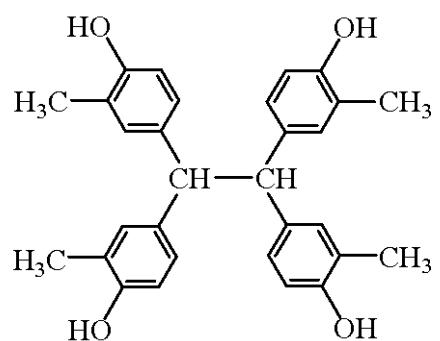
【0116】

【化 7 0】

(B-39)

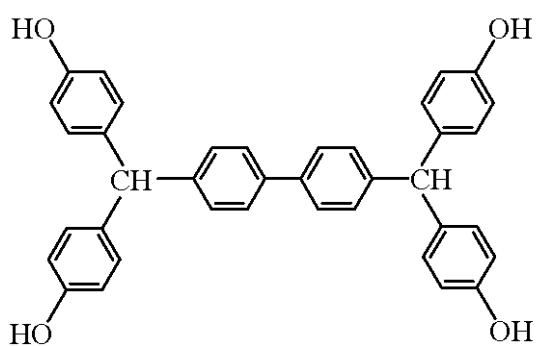


(B-40)



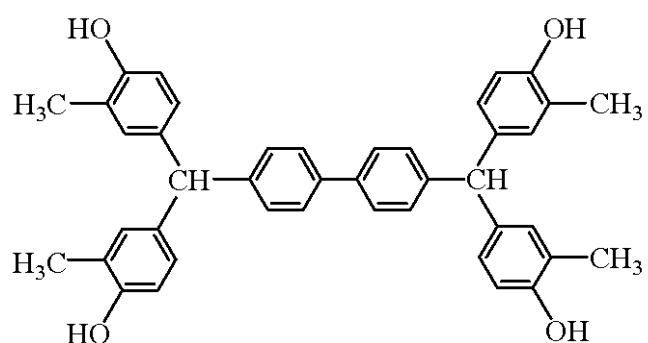
10

(B-41)



20

(B-42)

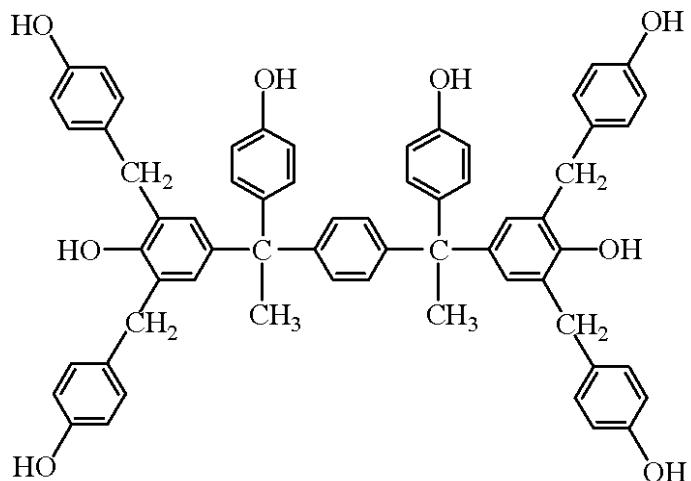


30

【 0 1 1 7 】

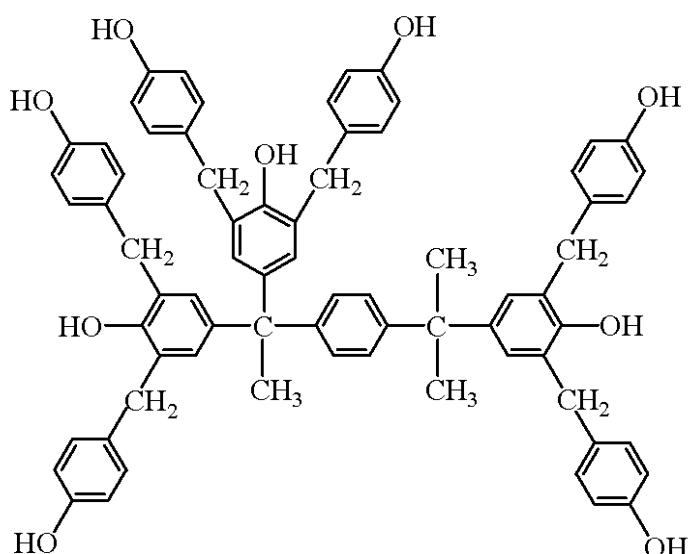
【化71】

(B-43)



10

(B-44)



20

30

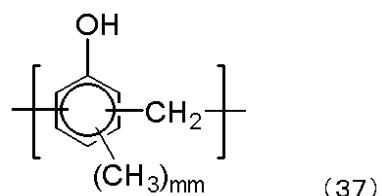
【0118】

上記例示された低核体（バラスト分子）の中でも、(B-3)、(B-29)、(B-33)、(B-38)等が好適に用いられ、これらのバラスト分子のフェノール性水酸基の水素原子を1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換した化合物が、本発明のポジ型感光性樹脂組成物の(B)成分の感光材に好適に用いられる。

40

【0119】

【化72】



（式中、mは0～3の整数である。）

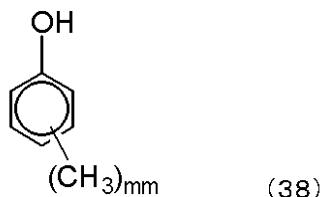
【0120】

50

上記式(37)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂は、下記式(38)で示されるフェノール類、具体的にはo-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、3,5-キシレノール等の少なくとも1種のフェノール類とアルデヒド類とを通常の方法で縮合させることにより合成することができる。

【0121】

【化73】



10

(式中、mmは0~3の整数である。)

【0122】

この場合、アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられるが、ホルムアルデヒドが好適である。

【0123】

なお、上記式(38)で示されるフェノール類と、アルデヒド類との割合は、モル比で0.2~2、特に0.3~2の割合が好ましい。

20

【0124】

上記1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基が導入される化合物への1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基の導入方法としては、1,2-ナフトキノンジアジドスルホニルクロライドとフェノール性水酸基との塩基触媒による脱塩酸縮合反応を用いることが好ましい。上記式(32)で示されるバラスト分子、トリヒドロキシベンゾフェノン又はテトラヒドロキシベンゾフェノンの場合には、フェノール性水酸基の水素原子を1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換する割合は10~100モル%、好ましくは50~100モル%であり、上記式(37)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂の場合、フェノール性水酸基の水素原子を1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換する割合は2~50モル%、好ましくは3~27モル%が好ましい。

30

【0125】

(B)成分の感光材の添加量は、ベース樹脂である(A)成分100質量部に対して1~50質量部、より好ましくは10~40質量部であることが好ましい。また、(B)成分の感光材は、1種類又は2種類以上組み合わせて用いることもできる。

【0126】

このような(B)成分を配合することで、露光前においては(B)成分の溶解阻止性によってアルカリ水溶液に対する溶解性が抑制され、系はアルカリ不溶性となり、露光した際には(B)成分の感光材は光により酸を発生させ、アルカリ水溶液に対する溶解速度が増大して、系はアルカリ可溶性となる。

即ち、現像液にアルカリ水溶液を用いた場合、未露光部は現像液に溶解することができなく、露光部は現像液に可溶であることから、ポジ型のパターンを形成することが可能となる。

40

【0127】

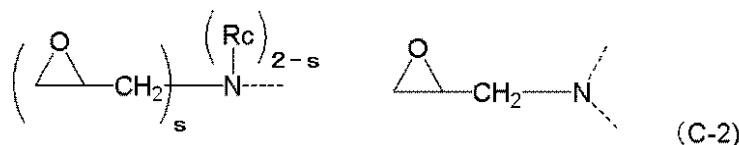
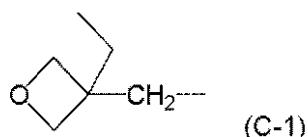
<(C)成分>

次に、本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いられる(C)成分の架橋剤について説明する。(C)成分は、ホルムアルデヒド又はホルムアルデヒド-アルコールにより変性されたアミノ縮合物、1分子中に平均して2個以上のメチロール基又はアルコキシメチロール基を有するフェノール化合物、多価フェノールの水酸基の水素原子をグリシジル基に置換した化合物、多価フェノールの水素原子を下記式(C-1)で示される置換基に置換した化合物、及び下記式(C-2)で示されるグリシジル基を有した窒素原子を2つ以上含

50

有した化合物から選ばれる 1 種又は 2 種以上の架橋剤である。

【化 7 4】



10

(式中、点線は結合を示し、Rc は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を示し、s は 1 又は 2 を表す。)

【0128】

上記のホルムアルデヒド又はホルムアルデヒド - アルコールにより変性されたアミノ縮合物としては、例えばホルムアルデヒド又はホルムアルデヒド - アルコールにより変性されたメラミン縮合物、又はホルムアルデヒド又はホルムアルデヒド - アルコールにより変性された尿素縮合物が挙げられる。

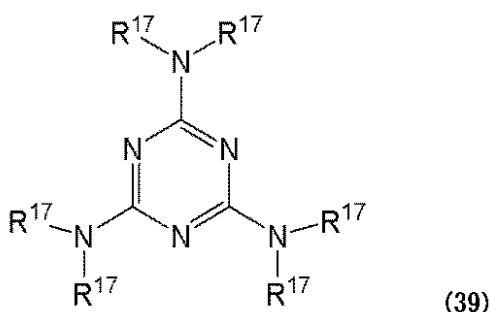
【0129】

また、上記のホルムアルデヒド又はホルムアルデヒド - アルコールにより変性されたメラミン縮合物の調製は、例えば、公知の方法に従ってメラミンモノマーをホルマリンでメチロール化して変性、又はこれをさらにアルコールでアルコキシ化して変性して、下記一般式(39)で示される変性メラミンとする。なお、上記アルコールとしては、低級アルコール、例えば炭素数 1 ~ 4 のアルコールが好ましい。

20

【0130】

【化 7 5】



30

(式中、R¹⁷ はそれぞれ異なっていても同一でもよく、メチロール基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を含むアルコキシメチル基、又は水素原子であるが、少なくとも 1 つはメチロール基又はアルコキシメチル基である。)

上記 R¹⁷ としては、例えば、メチロール基、メトキシメチル基、エトキシメチル基等のアルコキシメチル基及び水素原子等が挙げられる。

40

【0131】

上記一般式(39)で示される変性メラミンとして、具体的にはトリメトキシメチルモノメチロールメラミン、ジメトキシメチルモノメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチロールメラミン等が挙げられる。

次いで、一般式(39)で示される変性メラミン又はこの多量体(例えば二量体、三量体等のオリゴマー体)を、常法に従って、ホルムアルデヒドと所望の分子量になるまで付加縮合重合させて、ホルムアルデヒド又はホルムアルデヒド - アルコールにより変性されたメラミン縮合物が得られる。

【0132】

また、上記のホルムアルデヒド又はホルムアルデヒド - アルコールにより変性された尿

50

素縮合物の調製は、例えば、公知の方法に従って、所望の分子量の尿素縮合物をホルムアルデヒドでメチロール化して変性し、又はこれをさらにアルコールでアルコキシ化して変性する。

上記ホルムアルデヒド又はホルムアルデヒド - アルコールにより変性された尿素縮合物の具体例としては、例えば、メトキシメチル化尿素縮合物、エトキシメチル化尿素縮合物、プロポキシメチル化尿素縮合物等が挙げられる。

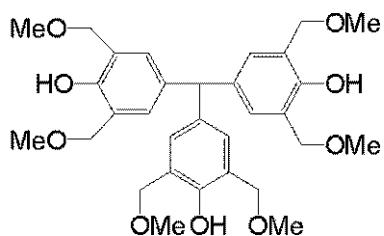
なお、これら変性メラミン縮合物及び変性尿素縮合物の1種又は2種以上を混合して使用することもできる。

【0133】

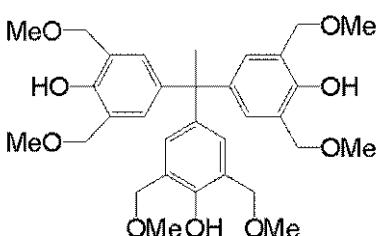
次いで、1分子中に平均して2個以上のメチロール基又はアルコキシメチロール基を有するフェノール化合物としては、例えば(2-ヒドロキシ-5-メチル)-1,3-ベンゼンジメタノール、2,2',6,6'-テトラメトキシメチルビスフェノールA、下記式(C-3)~(C-7)で示される化合物等が挙げられる。 10

【化 7 6】

C-3

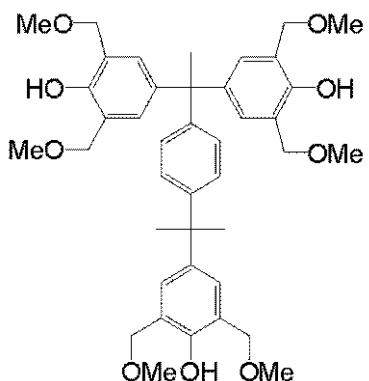


C-4

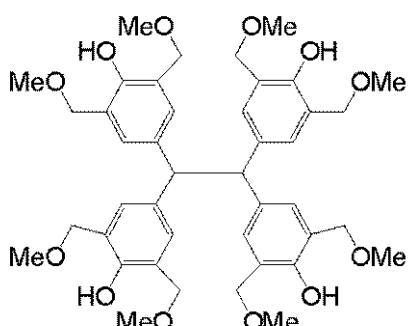


10

C-5

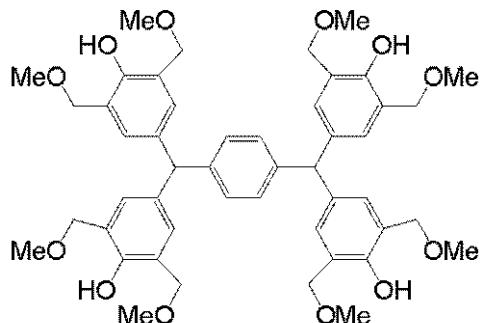


C-6



20

C-7



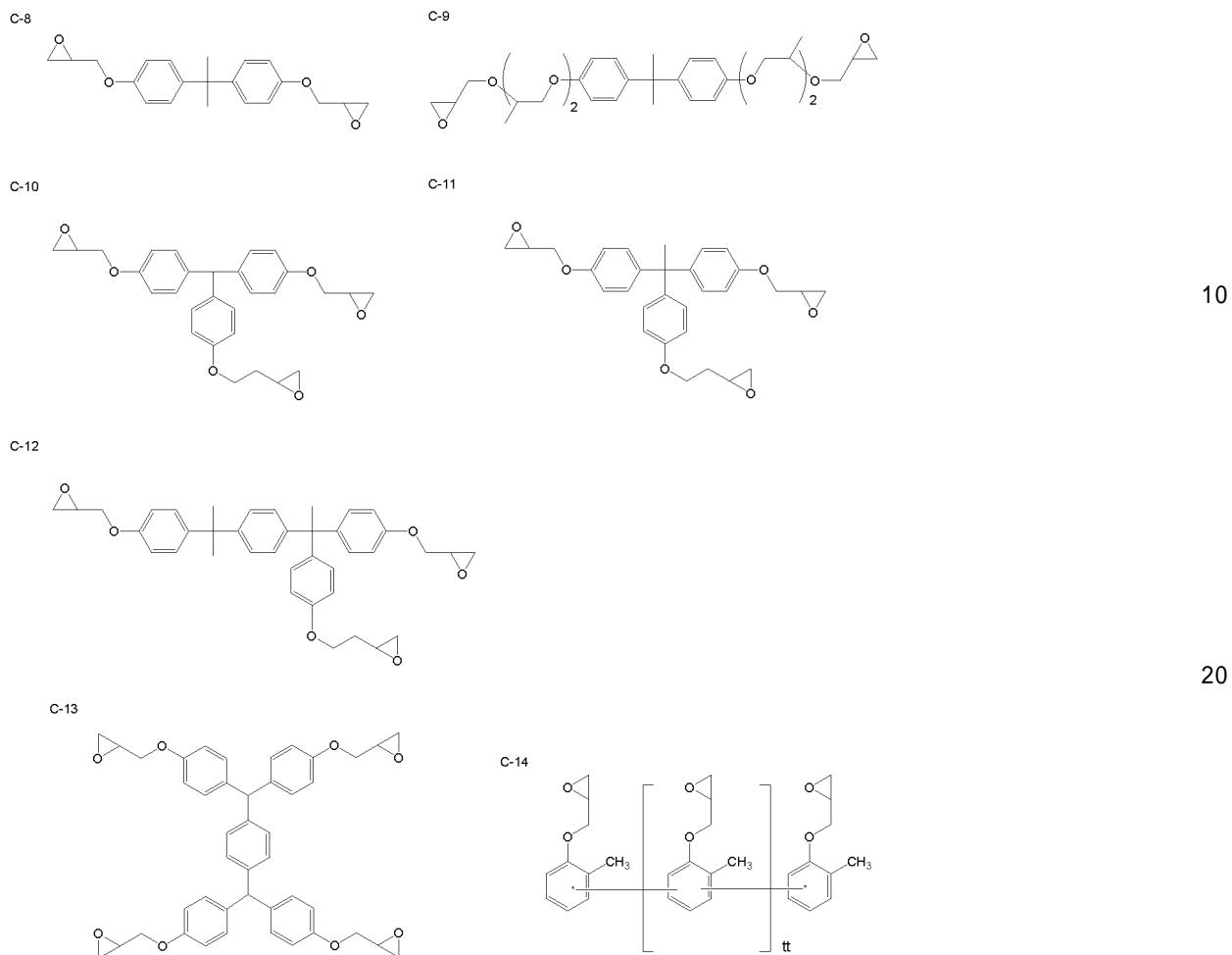
30

【0134】

一方、多価フェノールの水酸基の水素原子をグリシジル基に置換した化合物としては、
例えばビスフェノールA、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリ
ス(4-ヒドロキシフェニル)エタンの水酸基を塩基存在下エピクロロヒドリンと反応す
ることで得られる化合物等を挙げることができる。多価フェノールの水酸基の水素原子を
グリシジル基に置換した化合物の好適な例としては、具体的には、下記式(C-8)～(C-14)
で示される化合物等を挙げることができる。

40

【化77】



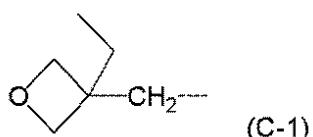
(式中、t t は、2 t t 3である。)

これら多価フェノールの水酸基の水素原子をグリシジル基に置換した化合物の1種又は
2種を、架橋剤として使用することができる。

【0135】

また、多価フェノールの水酸基の水素原子を下記式(C-1)で示される置換基に置換
した化合物としては、該置換基を2つ以上含有し、下記式(C-15)で示されるものを
挙げることができる。

【化78】

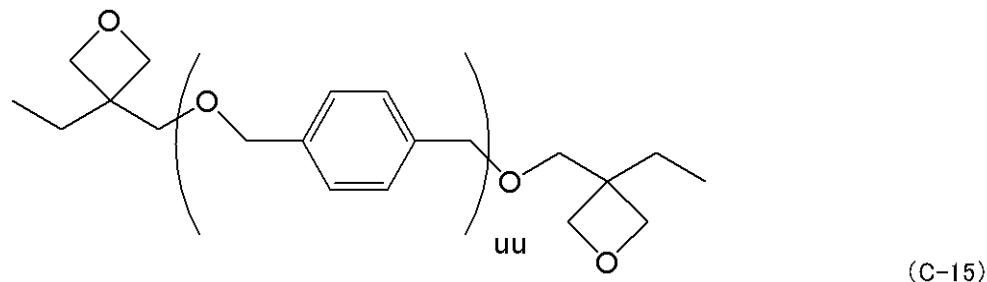


(式中、点線は結合を示す。)

30

40

【化79】



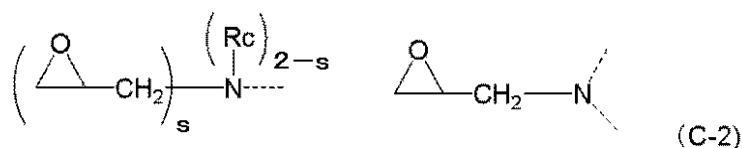
(式中、uuは、1uu3である。)

10

【化80】

一方、下記式(C-2)で示されるグリシジル基を有した窒素原子を2つ以上含有した化合物としては、下記式(C-16)で示されるものを挙げることができる。

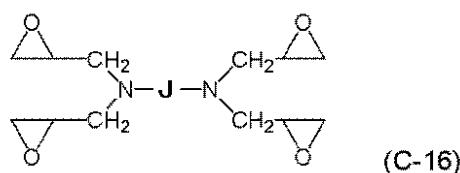
【化81】



(式中、点線は結合を示し、Rcは炭素数1~6の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を示し、sは1又は2を表す。)

20

【化82】



(式中、Jは炭素数2~12の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基、又は2価の芳香族基を示す。)

【化83】

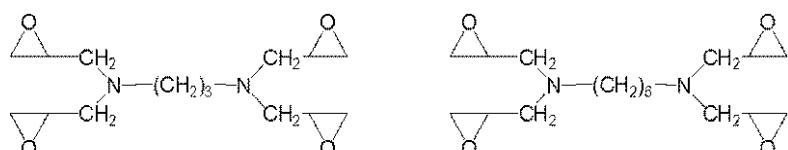
30

上記式(C-16)で示される化合物としては、例えば下記式(C-17)~(C-20)で示される化合物を例示することができる。

【化84】

C-17

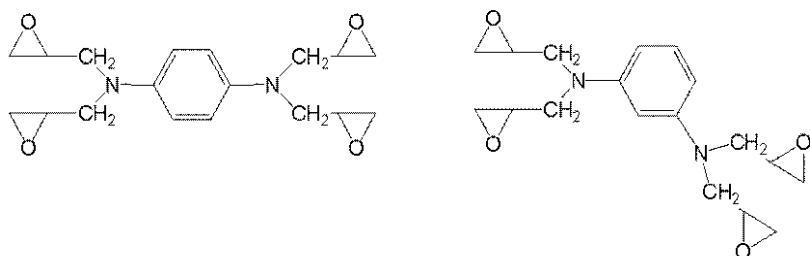
C-18



40

C-19

C-20

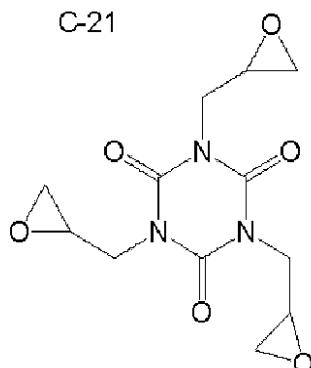


50

【0138】

また一方、上記式(C-2)で示されるグリシジル基を有した窒素原子を2つ以上含有した化合物としては、下記式(C-21)で示される化合物も好適に用いることができる。

【化83】



10

これら上記式(C-2)で示されるグリシジル基を有した窒素原子を2つ以上含有した化合物の1種又は2種を、架橋剤として使用することができる。

【0139】

上記の架橋剤は、(A)高分子化合物と硬化反応を起こし、パターンの形成を容易になし得るための成分であると共に、硬化物の強度をさらに上げる成分である。このような架橋剤の重量平均分子量は、光硬化性及び耐熱性の観点から、150~10,000が好ましく、特に200~3,000であることが好ましい。

20

【0140】

なお、上記の架橋剤は1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

また、上記の架橋剤の配合量は、光硬化性及び後硬化を経た電気・電子部品保護用皮膜としての信頼性の観点から、(A)高分子化合物100質量部に対して0.5~50質量部が好ましく、特に1~30質量部が好ましい。

【0141】

<(D)成分>

(D)溶剤としては、(A)高分子化合物、(B)感光材、及び(C)架橋剤が溶解可能であるものを用いることができる。

30

このような溶剤としては、例えば、シクロヘキサン、シクロペンタノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類；3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコール-モノ-tert-ブチルエーテルアセテート、-ブチロラクトン等のエステル類等が挙げられ、これらの1種以上を用いることができる。特に、(B)成分の感光材の溶解性が最も優れている乳酸エチル、シクロヘキサン、シクロペンタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、-ブチロラクトン又はそれらの混合溶剤が好ましい。

40

【0142】

上記の(D)溶剤の配合量は、ポジ型感光性樹脂組成物の相溶性、粘度及び塗布性の観点から、(A)高分子化合物、(B)感光材、及び(C)架橋剤の配合量の合計100質量部に対して50~2,000質量部が好ましく、特に100~1,000質量部が好ま

50

しい。

【0143】

< その他の添加成分 >

その他、本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、上記(A)～(D)成分の他に、さらに添加成分を配合してもよい。このような添加成分としては、例えば塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤が挙げられる。

【0144】

上記の界面活性剤としては、非イオン性のものが好ましく、例えばフッ素系界面活性剤、具体的にはパーカルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエスチル、パーカルオロアルキルアミンオキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。

【0145】

これらは、市販されているものを用いることができ、例えば、フロラード「FC-4430」(住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」及び「S-145」(以上、旭硝子(株)製)、ユニダイイン「DS-401」、「DS-4031」及び「DS-451」(以上、ダイキン工業(株)製)、メガファック「F-8151」(DIC(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業(株)製)等が挙げられる。これらの中でも好ましくは、フロラード「FC-4430」(住友スリーエム(株)製)及び「X-70-093」(信越化学工業(株)製)である。

【0146】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物において、その調製は通常の方法で行われる。上述した各成分を攪拌混合し、その後フィルター等により濾過することにより、上記のポジ型感光性樹脂組成物を調製できる。後述する光硬化性ドライフィルムを製造する場合も、このポジ型感光性樹脂組成物を用いて同様に調製することができる。

【0147】

(パターン形成方法)

上述のように調製した本発明のポジ型感光性樹脂組成物を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィー技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハーあるいはSiO₂基板、SiN基板、もしくは銅配線等のパターンが形成されている基板にポジ型感光性樹脂組成物をスピンドルコート法で塗布し、80～130、50～600秒間程度の条件でプリベークし、厚さ1～50μm、好ましくは1～30μm、さらに好ましくは5～20μmの感光材皮膜を形成する。

【0148】

スピンドルコート法では、ポジ型感光性樹脂組成物をシリコン基板上へ5mL程度ディスペンスした後に基板を回転することによって、基板上へポジ型感光性樹脂組成物を塗布することができる。このとき、回転速度を調整することで容易に基板上の感光材皮膜の膜厚を調整することが可能である。

【0149】

次いで、目的のパターンを形成するためのマスクを上記の感光材皮膜上にかざし、i線、g線等の波長190～500nmの高エネルギー線を露光量1～5,000mJ/cm²程度、好ましくは100～2,000mJ/cm²程度となるように照射する。次に必要に応じ、ホットプレート上で60～150、1～10分間、好ましくは80～120、1～5分間ポストエクスポージュベーク(PEB)してもよい。

【0150】

その後、現像液にて現像する。本発明のポジ型感光性樹脂組成物の好適なアルカリ水溶液の現像液は、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液である。現像是、通常の方法、例えばパターン露光がされた基板を現像液に浸漬すること等により行うことができる。その後、必要に応じて、洗浄、リンス、乾燥等を行い、所望のパターンを有する皮膜が得られる。なお、パターンを形成する必要のない場合、例えば単なる均一皮膜を形成したい場合は、上記フォトマスクを使用しない以外は上記パターン

10

20

30

40

50

形成方法で述べた内容と同様の方法で行えばよい。

【0151】

また、得られたパターンをオープンやホットプレートを用いて、温度100～250、好ましくは150～220、さらに好ましくは170～190で後硬化することが好ましい。後硬化温度が100～250であれば、感光材皮膜の架橋密度を上げ、残存する揮発成分を除去でき、基板に対する密着力、耐熱性や強度、さらに電気特性の観点から好ましい。そして、後硬化時間は10分間～10時間とすることができます。

【0152】

このようにして得られた硬化皮膜は、可撓性、基板との密着性、耐熱性、電気特性、機械的強度及びソルダーフラックス液に対する薬品耐性に優れ、それを保護用皮膜とした半導体素子の信頼性にも優れ、特に温度サイクル試験の際のクラック発生を防止でき、電気・電子部品、半導体素子等の保護用皮膜として好適に用いられる。10

【0153】

〔光硬化性ドライフィルム〕

さらに、本発明では、上記のポジ型感光性樹脂組成物を用いて作製された光硬化性ドライフィルムを提供する。

【0154】

まず、本発明の光硬化性ドライフィルムが有する構造について説明する。上記光硬化性ドライフィルムは、光硬化性樹脂層が支持フィルム及び保護フィルムで挟まれた構造を有する。そして、光硬化性樹脂層は、電気・電子部品保護用皮膜の形成に有効な本発明のポジ型感光性樹脂組成物からなるものとすることができる。このような光硬化性ドライフィルムは、幅広い膜厚及び波長領域において微細なパターン形成が可能であり、低温の後硬化により可撓性、耐熱性、電気特性、密着性、信頼性及び薬品耐性に優れた硬化皮膜となる。20

【0155】

本発明において、上記のポジ型感光性樹脂組成物を用いて得られる光硬化性ドライフィルムの光硬化性樹脂層は固体であり、光硬化性樹脂層が溶剤を含有しないため、その揮発による気泡が光硬化性樹脂層の内部及び凹凸のある基板との間に残留するおそれがない。そして、半導体素子の小型化・薄型化・多層化が進み、層間絶縁層は薄くなる傾向にあるが、凹凸のある基板上での平坦性と段差被覆性を考慮すると、適切な膜厚範囲は存在する。従って、光硬化性樹脂層の膜厚は、その平坦性及び段差被覆性の観点から、10～100μmが好ましく、より好ましくは10～70μm、特に好ましくは10～50μmである。30

【0156】

また、光硬化性樹脂層の粘性率と流動性は密接に関係しており、光硬化性樹脂層は適切な粘性率範囲において適切な流動性を発揮でき、狭い隙間の奥まで空隙なく埋め込めるこができる。

【0157】

従って、本発明の光硬化性ドライフィルムは、凹凸を持つ基板に密着させる際に、光硬化性樹脂層が凹凸に追随して被覆され、高い平坦性を達成できる。特に、光硬化性樹脂層の主成分である(A)成分の高分子化合物はシロキサン鎖を含有するものであり、表面張力が低いため、より高い平坦性を達成できる。さらに、光硬化性樹脂層を真空環境下で基板に密着させると、それらの隙間の発生をより効果的に防止できる。40

【0158】

次に、本発明の光硬化性ドライフィルムの製造方法について説明する。

【0159】

本発明の光硬化性ドライフィルムにおいて、光硬化性樹脂層を形成する際に用いられるポジ型感光性樹脂組成物は、上述の通り各成分を攪拌混合し、その後フィルター等により濾過することにより、ポジ型感光性樹脂組成物を光硬化性樹脂層の形成材料とすることができます。50

【0160】

本発明の光硬化性ドライフィルムにおいて使用される支持フィルムは、単一でも複数の重合体フィルムを積層した多層フィルムでもよい。材質としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート等の合成樹脂フィルム等が挙げられ、適度の可撓性、機械的強度及び耐熱性を有するポリエチレンテレフタレートが好ましい。また、これらのフィルムについては、コロナ処理や剥離剤が塗布されたような各種処理が行われたものでもよい。これらは市販品を使用することができ、例えばセラピールWZ(RX)、セラピールBX8(R)(以上、東レフィルム加工(株)製)、E7302、E7304(以上、東洋紡績(株)製)、ピューレックスG31、ピューレックスG71T1(以上、帝人デュポンフィルム(株)製)、PET38×1-A3、PET38×1-V8、PET38×1-X08(以上、ニッパ(株)製)等が挙げられる。
10

【0161】

本発明の光硬化性ドライフィルムにおいて使用される保護フィルムは、上述した支持フィルムと同様のものを用いることができるが、適度の可撓性を有するポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンが好ましい。これらは市販品を使用することができ、ポリエチレンテレフタレートとしてはすでに例示したもの、ポリエチレンとしては、例えばGF-8(タマポリ(株)製)、PEフィルム0タイプ(ニッパ(株)製)が挙げられる。

【0162】

上記の支持フィルム及び保護フィルムの厚みは、光硬化性ドライフィルムの製造の安定性及び巻き芯に対する巻き癖、いわゆるカール防止の観点から、いずれも好ましくは10~100μm、特に好ましくは25~50μmである。
20

【0163】

光硬化性ドライフィルムの製造装置は、一般的に粘着剤製品を製造するためのフィルムコーティング装置が使用できる。フィルムコーティングとしては、例えば、コンマコーティング、コンマリバースコーティング、マルチコーティング、ダイコーティング、リップコーティング、リップリバースコーティング、ダイレクトグラビアコーティング、オフセットグラビアコーティング、3本ボトムリバースコーティング、4本ボトムリバースコーティング等が挙げられる。

【0164】

支持フィルムをフィルムコーティング装置の巻出軸から巻き出し、フィルムコーティング装置のヘッドを通過させるとき、支持フィルム上にポジ型感光性樹脂組成物を所定の厚みで連続的に塗布して光硬化性樹脂層を形成させた後、所定の温度と所定の時間で熱風循環オーブンを通過させ、支持フィルム上で連続的に乾燥させた光硬化性樹脂層をフィルムコーティング装置の別の巻出軸から巻き出された保護フィルムと共に、所定の圧力でラミネートロールを通過させて支持フィルム上の光硬化性樹脂層と貼り合わせた後、フィルムコーティング装置の巻取軸に巻き取ることによって製造される。この場合、熱風循環オーブンの温度としては25~150℃が好ましく、通過時間としては1~100分間が好ましく、ラミネートロールの圧力としては0.01~5MPaが好ましい。
30

【0165】

次に、本発明の光硬化性ドライフィルムを用いたパターン形成方法について説明する。

本発明の光硬化性ドライフィルムを用いたパターン形成方法では、まず、本発明の光硬化性ドライフィルムから保護フィルムを剥離し、露出した光硬化性樹脂層を基板に密着させる。次に、露光し、露光後加熱処理(ポストエクスポージャベーク(以下、PEB))を行う。次に、現像し、さらに、必要に応じて後硬化することでパターンが形成された硬化皮膜となる。
40

【0166】

まず、光硬化性ドライフィルムを、フィルム貼り付け装置を用いて基板に密着させる。基板としては、例えばシリコンウエハー、TSV用シリコンウエハー、プラスチック、セラミック及び各種金属製回路基板等があり、特に開口幅が10~100μmかつ深さが10~120μmである溝や孔を有する基板が挙げられる。フィルム貼り付け装置としては、真空ラミネーターが好ましい。
50

【0167】

具体的には、光硬化性ドライフィルムをフィルム貼り付け装置に取り付け、光硬化性ドライフィルムの保護フィルムを剥離し露出した光硬化性樹脂層を、所定真空度の真空チャンバー内において、所定の圧力の貼り付けロールを用いて、所定の温度のテーブル上で基板に密着させる。なお、テーブルの温度としては60～120が好ましく、貼り付けロールの圧力としては0～5.0 MPaが好ましく、真空チャンバーの真空度としては50～500 Paが好ましい。

【0168】

密着後、公知のリソグラフィー技術を用いてパターンの形成を行うことができる。ここで、光硬化性樹脂層の光硬化反応を効率的に行うため又は光硬化性樹脂層と基板との密着性を向上させるため、必要に応じて予備加熱（プリベーカー）を行ってもよい。プリベーカーは、例えば40～140で1分間～1時間程度行うことができる。10

【0169】

次いで、支持フィルムを介して、もしくは支持フィルムを剥離した状態で、フォトマスクを介して波長190～500 nmの光で露光して、硬化させる。フォトマスクは、例えば所望のパターンをくり貫いたものであってもよい。なお、フォトマスクの材質は波長190～500 nmの光を遮蔽するものが好ましく、例えばクロム等が好適に用いられるがこれに限定されるものではない。

【0170】

波長190～500 nmの光としては、例えば放射線発生装置により発生させた種々の波長の光、例えば、g線、i線等の紫外線光、遠紫外線光（248 nm、193 nm）等が挙げられる。そして、波長は好ましくは248～436 nmである。露光量は、例えば10～3,000 mJ/cm²が好ましい。20

【0171】

さらに、現像感度を高めるために、露光後加熱処理（PEB）を行う。露光後の加熱処理は、例えば40～140で0.5～10分間とすることができる。

【0172】

その後、現像液にて現像する。本発明のポジ型感光性樹脂組成物の好適なアルカリ水溶液である現像液は、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液である。現像は、通常の方法、例えばパターン露光がされた基板を現像液に浸漬すること等により行うことができる。その後、必要に応じて、洗浄、 rinsing、乾燥等を行い、所望のパターンを有する光硬化性樹脂層の皮膜が得られる。なお、パターンを形成する必要のない場合、例えば単なる均一皮膜を形成したい場合は、フォトマスクを使用しない以外は上記のパターン形成方法で述べた内容と同様の方法で行えばよい。30

【0173】

また、得られたパターンをオーブンやホットプレートを用いて、温度100～250、好ましくは150～220、さらに好ましくは170～190で後硬化する。後硬化温度が100～250であれば、光硬化性樹脂層の皮膜の架橋密度を上げ、残存する揮発成分を除去でき、基板に対する密着力、耐熱性や強度、さらに電気特性の観点から好ましい。そして、後硬化時間は10分間～10時間とすることができます。40

【0174】

このようにして得られた硬化皮膜は、可撓性、基板との密着性、耐熱性、電気特性、機械的強度及びソルダーフラックス液に対する薬品耐性に優れ、それを保護用皮膜とした半導体素子の信頼性にも優れ、特に温度サイクル試験の際のクラック発生を防止でき、電気・電子部品、半導体素子等の保護用皮膜として好適に用いることができる。

【0175】

本発明の光硬化性ドライフィルムは、このように溝や孔を有する基板に有效地に適用でき、従って本発明は、開口幅が10～100 μmであり、かつ、深さが10～120 μmである溝及び孔のいずれか又は両方を有する基板に光硬化性ドライフィルムによって形成された光硬化性樹脂の硬化物層が積層されてなる積層体を提供する。50

【 0 1 7 6 】

また、本発明では、前述のパターン形成方法により得られた硬化皮膜からなる電気・電子部品保護用皮膜を提供する。

【 0 1 7 7 】

さらに、本発明では、前述のパターン形成方法により形成されたパターンを硬化させた皮膜によって保護された基板を提供する。

【 0 1 7 8 】

このような基板であれば、可撓性、密着性、耐熱性、電気特性、機械的強度、薬品耐性、信頼性、及びクラック耐性に優れる硬化皮膜によって保護された基板となる。

【 実施例 】

10

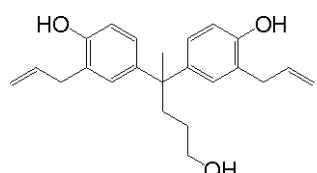
【 0 1 7 9 】

以下、合成例、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。なお、下記の例において部は質量部を示す。

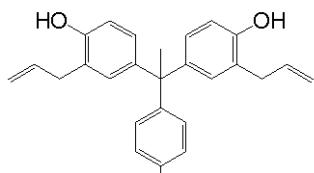
【 0 1 8 0 】**I . ポジ型感光性樹脂組成物の調製**

下記合成例において使用した化合物（M - 1）～（M - 13）の化学構造式を以下に示す。

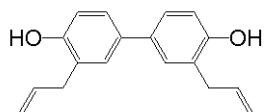
【化 8 4】



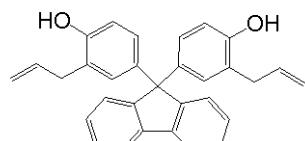
(M-1)



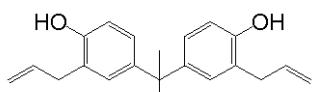
(M-2)



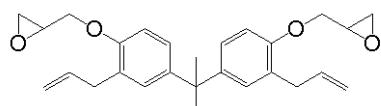
(M-3)



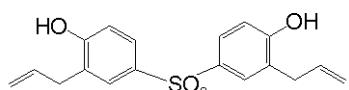
(M-4)



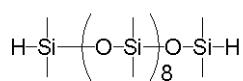
(M-5)



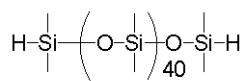
(M-6)



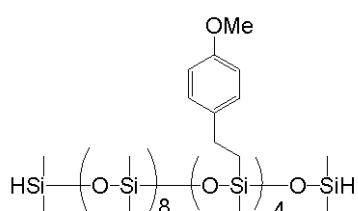
(M-7)



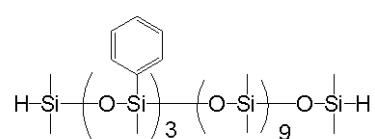
(M-8)



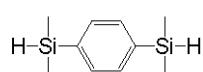
(M-9)



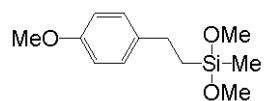
(M-10)



(M-11)



(M-12)

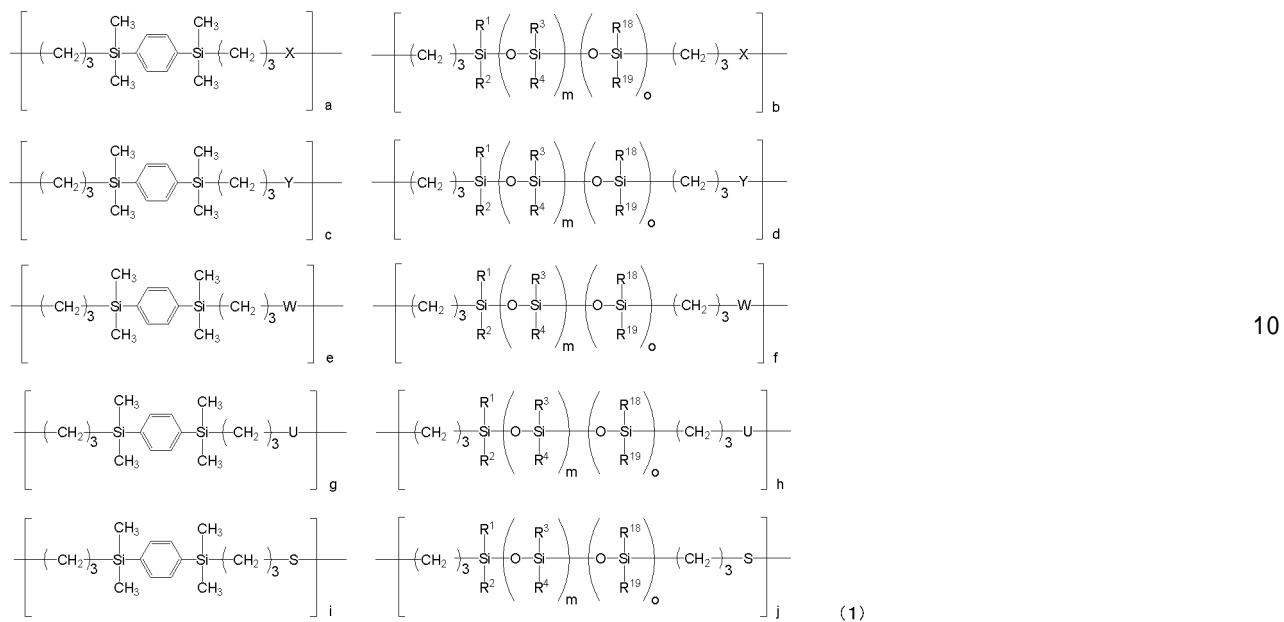


(M-13)

【0181】

また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いられる(A)成分の下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を下記に示す。

【化 8 5】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 R^{18} 、 R^{19} 、a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、m、o、X、Y、W、U、及びSはそれぞれ前記と同様である。)

10

20

【0182】

[合成例1] 4,4'-ビス(4-ヒドロキシ-3-アリルフェニル)ペンタノール(M-1)の合成

攪拌機、温度計、窒素置換装置を具備した5Lのフラスコ内にジフェノール酸458g、炭酸カリウム884g、ジメチルアセトアミド2,000gを加え、窒素雰囲気下、室温で攪拌しているところに、アリルブロミド774gを滴下した後、60で58時間攪拌した。温度を維持したまま炭酸カリウム221g、アリルブロミド193g、ジメチルアセトアミド500gを加え、さらに60で20時間攪拌した。氷冷下で水2,000gを滴下し反応を停止させた後、トルエン1,000g、ヘキサン1,000g、水2,000gを加え、有機層を分取した。得られた有機層を水2,000g、水500g4回、飽和食塩水500gで順次洗浄した後、溶媒留去し、4,4'-ビス(4-アリルオキシフェニル)ペンタン酸アリルエステルを粗体として686g得た。

30

【0183】

攪拌機、温度計、窒素置換装置を具備した5Lのフラスコ内に窒素雰囲気下、4,4'-ビス(4-アリルオキシフェニル)ペンタン酸アリルエステル655g、テトラヒドロフラン1,310gを加え溶解させた後、氷冷下で水素化ビス(2-メトキシエトキシ)アルミニウムナトリウム(70質量%トルエン溶液)605gを滴下した。室温で3時間攪拌した後、氷冷下10質量%塩酸水溶液1,526gを滴下し反応を停止させた。反応液に酢酸エチル250g、トルエン750gを加え、有機層を分取した後、水500gで3回洗浄した。得られた有機層の溶媒を留去した後、トルエン1,000gに溶解させ、4質量%水酸化ナトリウム水溶液300g5回、2質量%塩酸水溶液330g、水300g4回で洗浄した。その後、得られた有機層を溶媒留去し、4,4'-ビス(4-アリルオキシフェニル)ペンタノールを粗体として555g得た。

40

次に、攪拌機、温度計、窒素置換装置を具備した5Lのフラスコ内に窒素雰囲気下、4,4'-ビス(4-アリルオキシフェニル)ペンタノール500g、N,N-ジエチルアニリン500gを加え溶解させ、180まで加熱し18時間攪拌した後、室温まで冷却した。氷冷下10質量%塩酸1,460gを滴下し、反応液に酢酸エチル2,400gを加え、有機層を分取した後、水2,400gで4回洗浄した。得られた有機層の溶媒を留去した後、酢酸エチル500gに溶解させ、ヘキサン2,000gを攪拌中に滴下した。その後ヘキサン層を除き、残ったオイル状物質を酢酸エチル500gに溶解し、回収し、

50

得られた有機層を溶媒留去し、4,4'-ビス(4-ヒドロキシ-3-アリルフェニル)ペンタノール(M-1)を466g、収率93%で得た。なお、化合物(M-1)は、¹H-NMR(600MHz)(JEOL-600日本電子)により同定された。

【0184】

[合成例2] ビス(4-ヒドロキシ-3-アリルフェニル)-(4-ヒドロキシフェニル)-メタン(M-2)の合成

窒素置換した1Lの3口フラスコに4-ヒドロキシベンズアルデヒド50.0g(40.9mmol)、2-アリルフェノール330.0g(2,457mmol)、を秤量した。室温にて攪拌し4-ヒドロキシベンズアルデヒドを溶解後、冰浴に移し反応液が10以下を保つようにメタンスルホン酸7.9gをゆっくり滴下した。滴下終了後、室温にて10時間熟成後、トルエン400g、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液400gを加え2L分液ロートに移した。水層を除きさらに飽和炭酸水素ナトリウム水溶液400gを加え分液操作を行った後、400gの超純水で分液水洗を2回繰り返した。取り出した有機層をヘキサン4,400gで晶出後、上澄みを除き残渣をトルエン300gに溶解し再びヘキサン2,000gで晶出した。この操作をさらに1回繰り返し析出した結晶をろ別、乾燥することで、ビス(4-ヒドロキシ-3-アリルフェニル)-(4-ヒドロキシフェニル)-メタン(M-2)を95g、収率58%で得た。なお、化合物(M-2)は、¹H-NMR(600MHz)(JEOL-600日本電子)により同定された。

【0185】

[合成例3] 3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシ-1,1'-ビフェニル(M-3)の合成

攪拌機、温度計、窒素置換装置を具備した3Lの4つ口フラスコ内に4,4'-ビフェノール300g、炭酸カリウム534g、アセトン1,200gを加え、窒素雰囲気下、室温で攪拌しているところに、アリルプロミド468gを滴下した後、50で24時間攪拌した。室温まで冷却後に水1,200gを加え反応を停止させた後、析出した結晶をろ別した。さらに得られた結晶を水1,200gで3回洗浄した後、溶媒留去し、4,4'-ビス(アリロキシ)-1,1'-ビフェニルを粗体として429g得た。

【0186】

次に、攪拌機、温度計、窒素置換装置を具備した3Lのフラスコ内に窒素雰囲気下、4,4'-ビス(アリロキシ)-1,1'-ビフェニル429g、N,N-ジエチルアニリン858gを加え溶解させ、180まで加熱し24時間攪拌した後、室温まで冷却した。氷冷下10質量%塩酸2,300gを滴下し、反応液に酢酸エチル1,500gを加え、有機層を分取した後、水1,500gで5回洗浄した。得られた有機層の溶媒を留去した後、酢酸エチル93g、ヘキサン2,800gを加え、室温中しばらく攪拌し結晶を析出させ、その結晶をろ別した。その後ヘキサン1,000gで2回洗浄し、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシ-1,1'-ビフェニル(M-3)を370g、2工程収率86%で得た。なお、化合物(M-3)は、¹H-NMR(600MHz)(JEOL-600日本電子)により同定された。

【0187】

[合成例4] 化合物(M-13)の合成

攪拌機、温度計、窒素置換装置を具備した1Lの3つ口フラスコにジメトキシメチルシリラン348g(3.28mol)、塩化白金酸のトルエン溶液(5質量%)2.1gを秤量し、60に加熱した。そこに4-メトキシスチレン400g(2.98mol)を7時間かけて滴下した。このとき、反応系内温の上昇に伴って加熱温度も上げていき、100まで上げた。滴下終了後、室温まで冷却し、蒸留精製を行うことで化合物(M-13)583gを収率81.4%で得た。なお、化合物(M-13)は、¹H-NMR(600MHz)(JEOL-600日本電子)により同定された。

【0188】

[合成例5] 化合物(M-10)の合成

1Lの3つ口フラスコに化合物(M-13)を212g秤量し、そこへ室温で攪拌しな

40

50

がら 7 . 5 質量 % の水酸化カリウム水溶液 1 6 2 g を加えた。投入後、1 0 0 まで加熱し発生するメタノールを系内から抜きつつ 6 時間熟成した。室温まで冷却し、トルエン 2 0 0 g 、1 0 質量 % 塩酸 6 8 g を加えた後、1 L 分液ロートに移し下層の水層を除去した。さらに 5 0 g の超純水で分液水洗を 3 回繰り返した後、有機層を減圧濃縮することで化合物 (M - 1 3) の加水分解縮合物 1 6 6 g を得た。

【 0 1 8 9 】

窒素置換した 1 L の 3 つ口フラスコに得られた加水分解縮合物 1 6 4 g (縮合の 1 単位をこのものの分子量と仮定すると 0 . 8 4 m o l) 、ジメチルシロキサンの環状 4 量体 1 2 5 g (縮合の 1 単位をこのものの分子量と仮定すると 1 . 6 9 m o l) 、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシロキサン 3 7 . 4 g (0 . 2 8 m o l) を秤量し室温で攪拌した。攪拌しながらトリフルオロメタンスルホン酸 1 . 5 g を滴下し、滴下終了後 6 0 に加熱して 3 時間熟成した。室温まで放冷し、トルエン 3 0 0 g 、4 質量 % の炭酸水素ナトリウム水溶液 2 0 8 g を加え 1 時間攪拌した。1 L 分液ロートに移し下層の水層を除去し、超純水 2 0 0 g で分液水洗を 2 回繰り返した。有機層を減圧濃縮することで化合物 (M - 1 0) を得た。なお、化合物 (M - 1 0) は、¹ H - N M R (6 0 0 M H z) (J E O L - 6 0 0 日本電子) により同定された。

【 0 1 9 0 】

[合成例 6] 高分子化合物 (A - 1) の合成

攪拌機、温度計、窒素置換装置、及び還流冷却器を具備した 3 L のフラスコ内でトルエン 3 5 0 g に化合物 (M - 1) 1 2 0 g を溶解後、化合物 (M - 3) 3 9 g 、化合物 (M - 8) 8 5 g を加え、6 0 に加温した。その後、カーボン担持白金触媒 (5 質量 %) 1 . 1 g を投入し、9 0 まで加温し 3 時間熟成した。再び 6 0 まで冷却して、カーボン担持白金触媒 (5 質量 %) 1 . 1 g を投入し、化合物 (M - 1 2) 6 2 g を 3 0 分かけてフラスコ内に滴下した。このときフラスコ内温度は、6 5 ~ 6 7 まで上昇した。滴下終了後、さらに、9 0 で 3 時間熟成し、室温まで冷却後、反応液にメチルイソブチルケトン 7 8 0 g を加え、本反応溶液をフィルターにて加压濾過することで白金触媒を取り除いた。さらに、得られた高分子化合物溶液に純水 7 8 0 g を加え、攪拌、静置分液を行い、下層の水層を除去した。この分液水洗操作を 6 回繰り返し、高分子化合物溶液中の微量酸成分を取り除いた。この高分子化合物溶液中の溶剤を減圧留去すると共に、テトラヒドロフラン 7 5 0 g を添加した後、固形分濃度 3 0 質量 % のテトラヒドロフラン溶液となるよう減圧濃縮した。

【 0 1 9 1 】

次に攪拌機、温度計、窒素置換装置、及び還流冷却器を具備した 3 L のフラスコ内に上記高分子化合物 3 0 質量 % テトラヒドロフラン溶液 1 , 0 0 0 g を仕込み、無水コハク酸を 3 1 g 、トリエチルアミン 3 2 g を加え 5 0 まで加温した。2 時間攪拌後、室温まで冷却し塩化アンモニウム飽和水溶液 9 0 0 g 、酢酸エチル 1 , 5 0 0 g を加え反応を停止した。その後水層を除き、さらに超純水 9 0 0 g で分液水洗操作を 5 回繰り返した。取り出した有機層中の溶剤を減圧留去すると共に、シクロペンタノン 6 0 0 g を添加した後、固形分濃度 4 0 ~ 5 0 質量 % のシクロペンタノン溶液となるように減圧濃縮し、シクロペンタノンを主溶剤とするカルボン酸を含有する高分子化合物 (A - 1) を含む溶液を得た。この高分子化合物溶液中の高分子化合物の分子量を G P C により測定すると、ポリスチレン換算で重量平均分子量 1 0 , 0 0 0 であった。また、上記一般式 (1) において a = 0 . 2 2 0 , b = 0 . 0 8 0 , c = 0 , d = 0 , e = 0 , f = 0 , g = 0 . 5 1 3 , h = 0 . 1 8 7 , i = 0 , j = 0 であった。X 及び U は下記の通りであった。

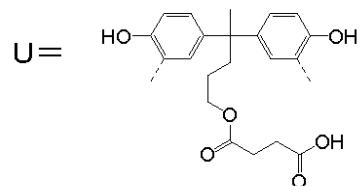
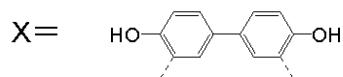
10

20

30

40

【化 8 6】



10

【0192】

[合成例7] 高分子化合物(A-2)の合成

攪拌機、温度計、窒素置換装置、及び還流冷却器を具備した3Lのフラスコ内でトルエン497gに化合物(M-1)120gを溶解後、化合物(M-3)91g、化合物(M-8)119gを加え、60まで加温した。その後、カーボン担持白金触媒(5質量%)1.6gを投入し、90まで加温し3時間熟成した。再び60まで冷却して、カーボン担持白金触媒(5質量%)1.6gを投入し、化合物(M-12)87gを30分かけてフラスコ内に滴下した。このときフラスコ内温度は、65~67まで上昇した。滴下終了後、さらに、90で3時間熟成し、室温まで冷却後、反応液にメチルイソブチルケトン780gを加え、本反応溶液をフィルターにて加压濾過することで白金触媒を取り除いた。さらに、得られた高分子化合物溶液に純水780gを加え、攪拌、静置分液を行い、下層の水層を除去した。この分液水洗操作を6回繰り返し、高分子化合物溶液中の微量酸成分を取り除いた。この高分子化合物溶液中の溶剤を減圧留去すると共に、テトラヒドロフラン1,078gを添加した後、固体分濃度30質量%のテトラヒドロフラン溶液となるよう減圧濃縮した。

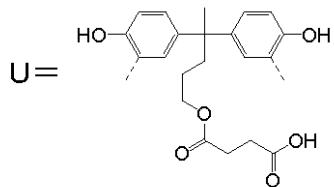
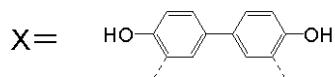
20

【0193】

次に攪拌機、温度計、窒素置換装置、及び還流冷却器を具備した3Lのフラスコ内に上記高分子化合物30質量%テトラヒドロフラン溶液1,400gを仕込み、無水コハク酸を31g、トリエチルアミン32gを加え50まで加温した。2時間攪拌後、室温まで冷却し塩化アンモニウム飽和水溶液900g、酢酸エチル1,500gを加え反応を停止した。その後水層を除き、さらに超純水900gで分液水洗操作を5回繰り返した。取り出した有機層中の溶剤を減圧留去すると共に、シクロペントナノン600gを添加した後、固体分濃度40~50質量%のシクロペントナノン溶液となるよう減圧濃縮し、シクロペントナノンを主溶剤とするカルボン酸を含有する高分子化合物(A-2)を含む溶液を得た。この高分子化合物溶液中の高分子化合物の分子量をGPCにより測定すると、ポリスチレン換算で重量平均分子量13,000であった。また、上記一般式(1)においてa=0.367, b=0.133, c=0, d=0, e=0, f=0, g=0.367, h=0.133, i=0, j=0であった。X及びUは下記の通りであった。

30

【化87】



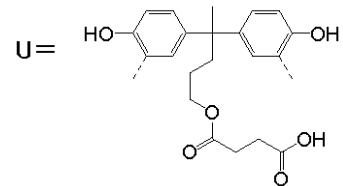
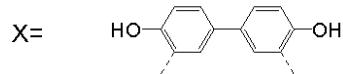
10

【0194】

[合成例8] 高分子化合物(A-3)の合成

合成例6において化合物(M-8)85gを化合物(M-9)362gに代え、それ以外は同様の処方で高分子化合物を合成し、そこにシクロペンタノンを主溶剤として添加して、高分子化合物(A-3)を含む溶液を得た。この高分子化合物溶液中の高分子化合物の分子量をGPCにより測定すると、ポリスチレン換算で重量平均分子量30,000であった。また、上記一般式(1)においてa=0.220, b=0.080, c=0, d=0, e=0, f=0, g=0.513, h=0.187, i=0, j=0であった。X 20 及びUは下記の通りであった。

【化88】



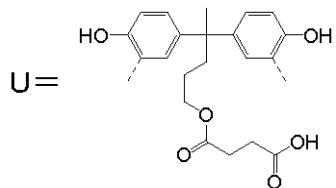
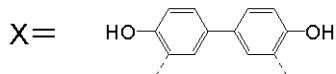
30

【0195】

[合成例9] 高分子化合物(A-4)の合成

合成例6において化合物(M-8)85gを化合物(M-10)188gに代え、それ以外は同様の処方で高分子化合物を合成し、そこにシクロペンタノンを主溶剤として添加して、高分子化合物(A-4)を含む溶液を得た。この高分子化合物溶液中の高分子化合物の分子量をGPCにより測定すると、ポリスチレン換算で重量平均分子量26,000であった。また、上記一般式(1)においてa=0.220, b=0.080, c=0, d=0, e=0, f=0, g=0.513, h=0.187, i=0, j=0であった。X 40 及びUは下記の通りであった。

【化 8 9】



10

【0196】

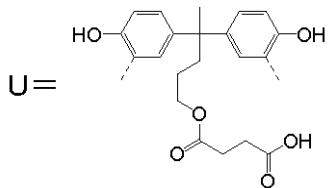
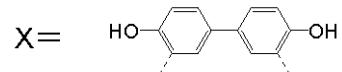
[合成例 10] 高分子化合物 (A - 5) の合成

合成例 6において化合物 (M - 8) 85 g を化合物 (M - 11) 141 g に代え、それ以外は同様の处方で高分子化合物を合成し、そこにシクロペンタノンを主溶剤として添加して、高分子化合物 (A - 5) を含む溶液を得た。この高分子化合物溶液中の高分子化合物の分子量を GPC により測定すると、ポリスチレン換算で重量平均分子量 10,000 であった。また、上記一般式 (1) において $a = 0.220$, $b = 0.080$, $c = 0$, $d = 0$, $e = 0$, $f = 0$, $g = 0.513$, $h = 0.187$, $i = 0$, $j = 0$ であった。

20

X 及び U は下記の通りであった。

【化 9 0】



30

【0197】

[合成例 11] 高分子化合物 (A - 6) の合成

攪拌機、温度計、窒素置換装置、及び還流冷却器を具備した 3 L のフラスコ内でトルエン 411 g に化合物 (M - 1) 120 g を溶解後、化合物 (M - 3) 45 g、化合物 (M - 4) 24 g、化合物 (M - 10) 219 g を加え、60℃に加温した。その後、カーボン担持白金触媒 (5 質量 %) 1.3 g を投入し、90℃まで加温し 3 時間熟成した。再び 60℃まで冷却して、カーボン担持白金触媒 (5 質量 %) 1.3 g を投入し、化合物 (M - 12) 73 g を 30 分かけてフラスコ内に滴下した。このときフラスコ内温度は、65~67℃まで上昇した。滴下終了後、さらに、90℃で 3 時間熟成し、室温まで冷却後、反応液にメチルイソブチルケトン 780 g を加え、本反応溶液をフィルターにて加压濾過することで白金触媒を取り除いた。さらに、得られた高分子化合物溶液に純水 780 g を加え、攪拌、静置分液を行い、下層の水層を除去した。この分液水洗操作を 6 回繰り返し、高分子化合物溶液中の微量酸成分を取り除いた。この高分子化合物溶液中の溶剤を減圧留去すると共に、テトラヒドロフラン 1,050 g を添加した後、固体分濃度 30 質量 % のテトラヒドロフラン溶液となるよう減圧濃縮した。

40

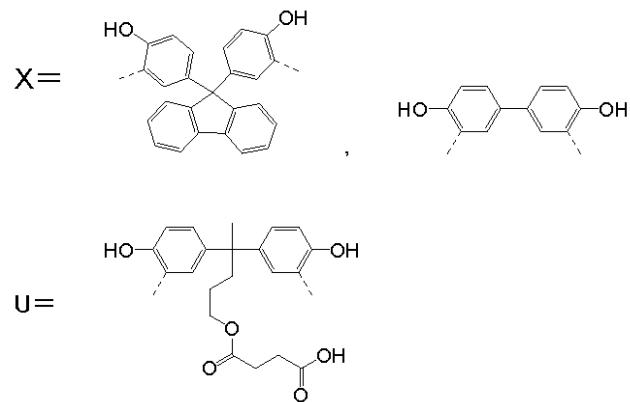
【0198】

次に攪拌機、温度計、窒素置換装置、及び還流冷却器を具備した 3 L のフラスコ内に上

50

記高分子化合物 30 質量 % テトラヒドロフラン溶液 1, 500 g を仕込み、無水コハク酸を 31 g、トリエチルアミン 32 g を加え 50 ℃まで加温した。2 時間攪拌後、室温まで冷却し塩化アンモニウム飽和水溶液 900 g、酢酸エチル 1, 500 g を加え反応を停止した。その後水層を除き、さらに超純水 900 g で分液水洗操作を 5 回繰り返した。取り出した有機層中の溶剤を減圧留去すると共に、シクロペントナノン 600 g を添加した後、固体分濃度 40 ~ 50 質量 % のシクロペントナノン溶液となるように減圧濃縮し、シクロペントナノンを主溶剤とするカルボン酸を含有する高分子化合物 (A-6) を含む溶液を得た。この高分子化合物溶液中の高分子化合物の分子量を GPC により測定すると、ポリスチレン換算で重量平均分子量 24,000 であった。また、上記一般式 (1) において $a = 0.293$, $b = 0.107$, $c = 0$, $d = 0$, $e = 0$, $f = 0$, $g = 0.440$, $h = 0.160$, $i = 0$, $j = 0$ であった。X 及び U は下記の通りであった。

【化 9 1】

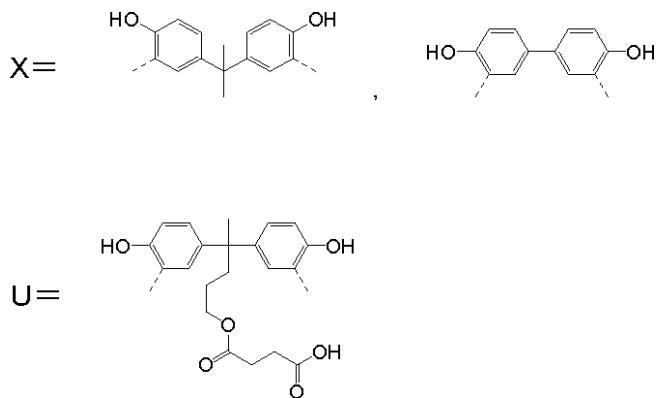


【0199】

[合成例 12] 高分子化合物 (A-7) の合成

合成例 11 において化合物 (M-4) 24 g を化合物 (M-5) 17 g に代え、それ以外は同様の処方で高分子化合物を合成し、そこにシクロペントナノンを主溶剤として添加して、高分子化合物 (A-7) を含む溶液を得た。この高分子化合物溶液中の高分子化合物の分子量を GPC により測定すると、ポリスチレン換算で重量平均分子量 23,000 であった。また、上記一般式 (1) において $a = 0.293$, $b = 0.107$, $c = 0$, $d = 0$, $e = 0$, $f = 0$, $g = 0.440$, $h = 0.160$, $i = 0$, $j = 0$ であった。X 及び U は下記の通りであった。

【化 9 2】



【0200】

[合成例 13] 高分子化合物 (A-8) の合成

合成例 11 において化合物 (M-4) 24 g を化合物 (M-6) 24 g に代え、それ以

10

20

30

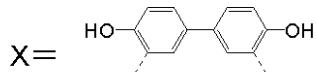
30

40

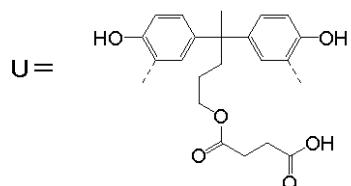
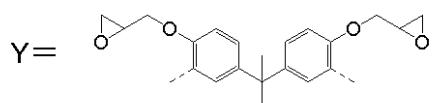
50

外は同様の処方で高分子化合物を合成し、そこにシクロペントノンを主溶剤として添加して、高分子化合物（A-8）を含む溶液を得た。この高分子化合物溶液中の高分子化合物の分子量をGPCにより測定すると、ポリスチレン換算で重量平均分子量23,000であった。また、上記一般式（1）においてa=0.220, b=0.080, c=0.073, d=0.027, e=0, f=0, g=0.440, h=0.160, i=0, j=0であった。X、Y及びUは下記の通りであった。

【化93】



10



20

【0201】

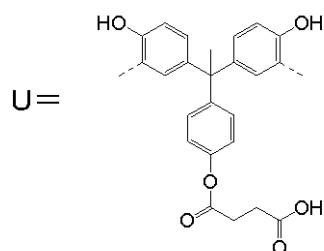
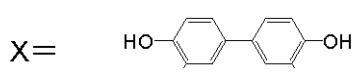
[合成例14] 高分子化合物（A-9）の合成

合成例6において化合物（M-1）120gを化合物（M-2）131gに代え、それ以外は同様の処方で高分子化合物を合成し、そこにシクロペントノンを主溶剤として添加して、高分子化合物（A-9）を含む溶液を得た。この高分子化合物溶液中の高分子化合物の分子量をGPCにより測定すると、ポリスチレン換算で重量平均分子量10,000であった。また、上記一般式（1）においてa=0.220, b=0.080, c=0, d=0, e=0, f=0, g=0.513, h=0.187, i=0, j=0であった。

30

X及びUは下記の通りであった。

【化94】



40

【0202】

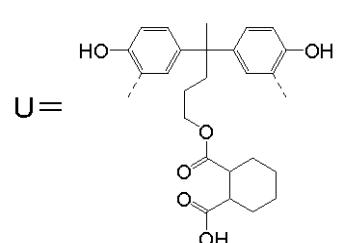
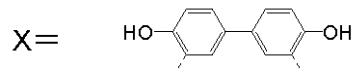
[合成例15] 高分子化合物（A-10）の合成

合成例6において無水コハク酸31gを無水シクロヘキシリジカルボン酸48gに代え、それ以外は同様の処方で高分子化合物を合成し、そこにシクロペントノンを主溶剤として添加して、高分子化合物（A-10）を含む溶液を得た。この高分子化合物溶液中の高

50

分子化合物の分子量を GPC により測定すると、ポリスチレン換算で重量平均分子量 10,000 であった。また、上記一般式(1)において $a = 0.220$, $b = 0.080$, $c = 0$, $d = 0$, $e = 0$, $f = 0$, $g = 0.513$, $h = 0.187$, $i = 0$, $j = 0$ であった。X 及び U は下記の通りであった。

【化95】



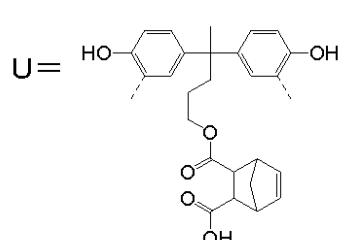
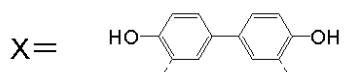
10

【0203】

[合成例16] 高分子化合物(A-11)の合成

合成例6において無水コハク酸 31 g を無水5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸 51 g に代え、それ以外は同様の処方で高分子化合物を合成し、そこにシクロペントナノンを主溶剤として添加して、高分子化合物(A-11)を含む溶液を得た。この高分子化合物溶液中の高分子化合物の分子量を GPC により測定すると、ポリスチレン換算で重量平均分子量 10,000 であった。また、上記一般式(1)において $a = 0.220$, $b = 0.080$, $c = 0$, $d = 0$, $e = 0$, $f = 0$, $g = 0.513$, $h = 0.187$, $i = 0$, $j = 0$ であった。X 及び U は下記の通りであった。

【化96】



20

30

【0204】

[合成例17] 高分子化合物(A-12)の合成

攪拌機、温度計、窒素置換装置、及び還流冷却器を具備した 3 L のフラスコ内でトルエン 350 g に化合物(M-1) 171 g を溶解後、化合物(M-7) 85 g を加え、60 に加温した。その後、カーボン担持白金触媒(5質量%) 1.1 g を投入し、90 まで加温し 3 時間熟成した。再び 60 まで冷却して、カーボン担持白金触媒(5質量%) 1.1 g を投入し、化合物(M-11) 62 g を 30 分かけてフラスコ内に滴下した。このときフラスコ内温度は、65~67 まで上昇した。滴下終了後、さらに、90 で 3 時間熟成し、室温まで冷却後、反応液にメチルイソブチルケトン 780 g を加え、本反応溶液をフィルターにて加压濾過することで白金触媒を取り除いた。さらに、得られた高分子化合物溶液に純水 780 g を加え、攪拌、静置分液を行い、下層の水層を除去した。この分液水洗操作を 6 回繰り返し、高分子化合物溶液中の微量酸成分を取り除いた。この高分子化合物溶液中の溶剤を減圧留去すると共に、テトラヒドロフラン 750 g を添加した

40

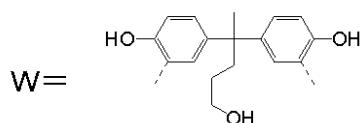
50

後、固体分濃度 30 質量 % のテトラヒドロフラン溶液となるよう減圧濃縮した。

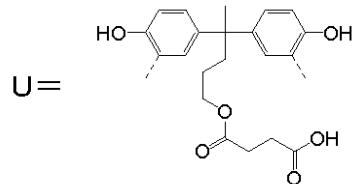
【0205】

次に攪拌機、温度計、窒素置換装置、及び還流冷却器を具備した 3 L のフラスコ内に上記高分子化合物 30 質量 % テトラヒドロフラン溶液 1,000 g を仕込み、無水コハク酸を 32 g、トリエチルアミン 33 g を加え 50 ℃まで加温した。2 時間攪拌後、室温まで冷却し塩化アンモニウム飽和水溶液 900 g、酢酸エチル 1,500 g を加え反応を停止した。その後水層を除き、さらに超純水 900 g で分液水洗操作を 5 回繰り返した。取り出した有機層中の溶剤を減圧留去すると共に、シクロペントナノン 600 g を添加した後、固体分濃度 40 ~ 50 質量 % のシクロペントナノン溶液となるように減圧濃縮し、シクロペントナノンを主溶剤とするカルボン酸を含有する高分子化合物 (A-12) を含む溶液を得た。この高分子化合物溶液中の高分子化合物の分子量を GPC により測定すると、ポリスチレン換算で重量平均分子量 10,000 であった。また、上記一般式 (1) において $a = 0, b = 0, c = 0, d = 0, e = 0.220, f = 0.080, g = 0.513, h = 0.187, i = 0, j = 0$ であった。W 及び U は下記の通りであった。
10

【化97】



20

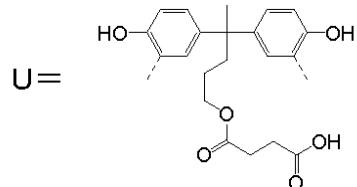


【0206】

[合成例18] 高分子化合物 (A-13) の合成

合成例 17 において用いた無水コハク酸を 32 g、トリエチルアミン 33 g をそれぞれ無水コハク酸を 46 g、トリエチルアミン 46 g に代え、それ以外は同様の処方で高分子化合物を合成し、そこにシクロペントナノンを主溶剤として添加して、高分子化合物 (A-13) を含む溶液を得た。この高分子化合物溶液中の高分子化合物の分子量を GPC により測定すると、ポリスチレン換算で重量平均分子量 10,000 であった。また、上記一般式 (1) において $a = 0, b = 0, c = 0, d = 0, e = 0, f = 0, g = 0.733, h = 0.267, i = 0, j = 0$ であった。U は下記の通りであった。
30

【化98】



40

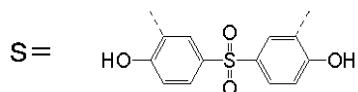
【0207】

[合成例19] 高分子化合物 (A-14) の合成

攪拌機、温度計、窒素置換装置、及び還流冷却器を具備した 500 ml のフラスコ内に化合物 (M-7) 30 g、化合物 (M-8) 13.2 g、トルエン 13 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 45 g を加え、攪拌し、60 ℃に加温した。その後、カーボン担持白金触媒 (5 質量 %) 0.2 g を投入し、90 ℃まで加温し 3 時間熟成した。再び 60 ℃まで冷却して、カーボン担持白金触媒 (5 質量 %) 0.2 g を投入し
50

、化合物(M-12)14gを30分かけてフラスコ内に滴下した。このときフラスコ内温度は、65～67まで上昇した。滴下終了後、さらに、90で3時間熟成し、室温まで冷却後、反応液にメチルイソブチルケトン130gを加え、本反応溶液をフィルターにて加圧濾過することで白金触媒を取り除いた。さらに、得られた高分子化合物溶液に純水130gを加え、攪拌、静置分液を行い、下層の水層を除去した。この分液水洗操作を6回繰り返し、高分子化合物溶液中の微量酸成分を取り除いた。この高分子化合物溶液中の溶剤を減圧留去すると共に、シクロペントノン150gを添加した後、固体分濃度40～50質量%のシクロペントノン溶液となるように減圧濃縮し、シクロペントノンを主溶剤とする酸性フェノールを含有する高分子化合物(A-14)を含む溶液を得た。この高分子化合物溶液中の高分子化合物の分子量をGPCにより測定すると、ポリスチレン換算で重量平均分子量10,000であった。また、上記一般式(1)においてa=0,b=0,c=0,d=0,e=0,f=0,g=0,h=0,i=0.8,j=0.2であった。Sは下記の通りであった。
10

【化99】

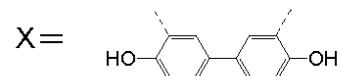


【0208】

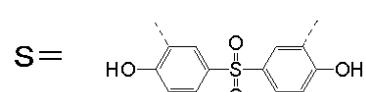
[合成例20] 高分子化合物(A-15)の合成

攪拌機、温度計、窒素置換装置、及び還流冷却器を具備した500mlのフラスコ内に化合物(M-7)50g、化合物(M-3)17.3g、化合物(M-8)31.9g、トルエン50g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート75gを加え、攪拌し、60に加温した。その後、カーボン担持白金触媒(5質量%)0.4gを投入し、90まで加温し3時間熟成した。再び60まで冷却して、カーボン担持白金触媒(5質量%)0.4gを投入し、化合物(M-12)33.5gを30分かけてフラスコ内に滴下した。このときフラスコ内温度は、65～67まで上昇した。滴下終了後、さらに、90で3時間熟成し、室温まで冷却後、反応液にメチルイソブチルケトン330gを加え、本反応溶液をフィルターにて加圧濾過することで白金触媒を取り除いた。さらに、得られた高分子化合物溶液に純水330gを加え、攪拌、静置分液を行い、下層の水層を除去した。この分液水洗操作を6回繰り返し、高分子化合物溶液中の微量酸成分を取り除いた。この高分子化合物溶液中の溶剤を減圧留去すると共に、シクロペントノン200gを添加した後、固体分濃度40～50質量%のシクロペントノン溶液となるように減圧濃縮し、シクロペントノンを主溶剤とする酸性フェノールを含有する高分子化合物(A-15)を含む溶液を得た。この高分子化合物溶液中の高分子化合物の分子量をGPCにより測定すると、ポリスチレン換算で重量平均分子量10,000であった。また、上記一般式(1)においてa=0.16,b=0.04,c=0,d=0,e=0,f=0,g=0,h=0,i=0.64,j=0.16であった。X、Sは下記の通りであった。
20
30

【化100】



40



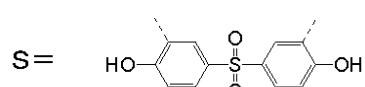
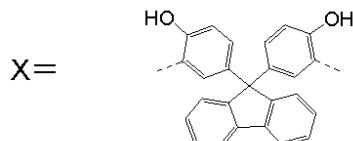
【0209】

[合成例21] 高分子化合物(A-16)の合成

合成例20において化合物(M-3)17.3gを化合物(M-4)28gに代え、それ以外は同様の処方で高分子化合物を合成し、そこにシクロペントノンを主溶剤として添
50

加して、高分子化合物（A-16）を含む溶液を得た。この高分子化合物溶液中の高分子化合物の分子量をGPCにより測定すると、ポリスチレン換算で重量平均分子量10,000であった。また、上記一般式（1）においてa=0.16, b=0.04, c=0, d=0, e=0, f=0, g=0, h=0, i=0.64, j=0.16であった。X及びSは下記の通りであった。

【化101】



【0210】

上記合成例6～21で合成した高分子化合物の溶液を使用して、表1及び表2に記載した組成と配合量で、光により酸を発生しアルカリ水溶液に対する溶解速度が増大する感光材、架橋剤、追加する溶剤としてシクロペンタノンを配合して、樹脂換算45質量%の樹脂組成物を調製した。その後、攪拌、混合、溶解した後、テフロン（登録商標）製0.5μmフィルターで精密濾過を行ってポジ型感光性樹脂組成物を得た。

【0211】

【表1】

ポジ型感光性樹脂組成物	(A) 高分子化合物	(B) 感光材	(C) 架橋剤		
ポジ型感光性樹脂組成物 1	A-1 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部)	-
ポジ型感光性樹脂組成物 2	A-2 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部)	-
ポジ型感光性樹脂組成物 3	A-3 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部)	-
ポジ型感光性樹脂組成物 4	A-4 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部)	-
ポジ型感光性樹脂組成物 5	A-5 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部)	-
ポジ型感光性樹脂組成物 6	A-6 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部)	-
ポジ型感光性樹脂組成物 7	A-7 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部)	-
ポジ型感光性樹脂組成物 8	A-8 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部)	-
ポジ型感光性樹脂組成物 9	A-9 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部)	-
ポジ型感光性樹脂組成物 10	A-10 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部)	-
ポジ型感光性樹脂組成物 11	A-11 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部)	-
ポジ型感光性樹脂組成物 12	A-12 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部)	-
ポジ型感光性樹脂組成物 13	A-13 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部)	-
ポジ型感光性樹脂組成物 14	A-14 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部)	-
ポジ型感光性樹脂組成物 15	A-15 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部)	-
ポジ型感光性樹脂組成物 16	A-16 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部)	-
ポジ型感光性樹脂組成物 17	A-2 (100質量部)	B-3' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部)	-
ポジ型感光性樹脂組成物 18	A-2 (100質量部)	B-33' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部)	-
ポジ型感光性樹脂組成物 19	A-2 (100質量部)	B-34' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部)	-

【0212】

10

20

30

40

【表2】

(A) 高分子化合物	(B) 感光材	(C) 架橋剤		
ポジ型感光性樹脂組成物_20	A-15 (100質量部)	B-3' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部) -
ポジ型感光性樹脂組成物_21	A-15 (100質量部)	B-33' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部) -
ポジ型感光性樹脂組成物_22	A-15 (100質量部)	B-34' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部) -
ポジ型感光性樹脂組成物_23	A-6 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (20質量部)	- -
ポジ型感光性樹脂組成物_24	A-6 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-3 (15質量部) -
ポジ型感光性樹脂組成物_25	A-6 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-4 (15質量部) -
ポジ型感光性樹脂組成物_26	A-6 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-5 (15質量部) -
ポジ型感光性樹脂組成物_27	A-6 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-6 (15質量部) -
ポジ型感光性樹脂組成物_28	A-6 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-7 (15質量部) -
ポジ型感光性樹脂組成物_29	A-6 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-8 (15質量部) -
ポジ型感光性樹脂組成物_30	A-6 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-9 (15質量部) -
ポジ型感光性樹脂組成物_31	A-6 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-10 (15質量部) -
ポジ型感光性樹脂組成物_32	A-6 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-13 (15質量部) -
ポジ型感光性樹脂組成物_33	A-6 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-14 (15質量部) -
ポジ型感光性樹脂組成物_34	A-6 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部) C-15 (15質量部)
ポジ型感光性樹脂組成物_35	A-6 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-12 (15質量部) C-21 (5質量部)
ポジ型感光性樹脂組成物_36	A-6 (100質量部)	B-38' (15質量部)	C-22 (5質量部)	C-5 (15質量部) C-21 (5質量部)

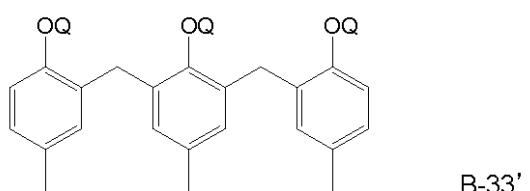
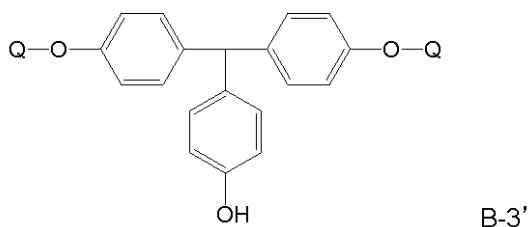
10

20

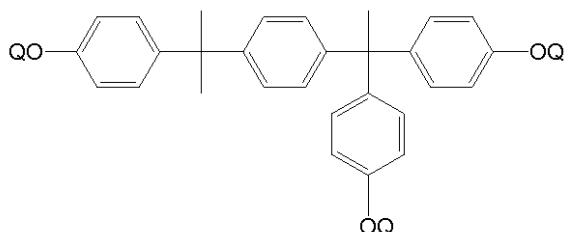
【0213】

なお、表1及び表2に記載した(B)成分の感光材(B-3')、(B-33')、(B-38')、及び(B-34')は以下の通りである。

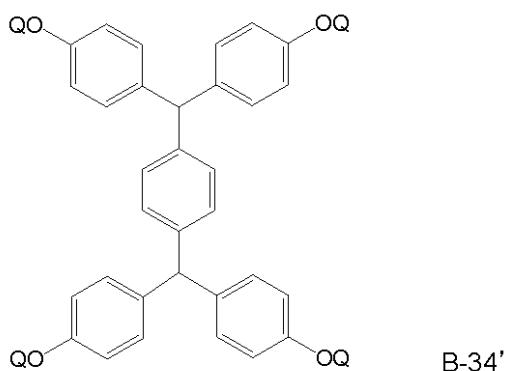
【化102】



10



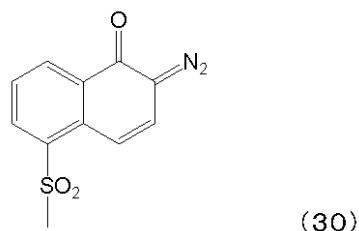
20



30

(式中、Qは下記式(30)で示される1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基又は水素原子を示し、Qの90%が下記式(30)で示される1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基である。)

【化103】



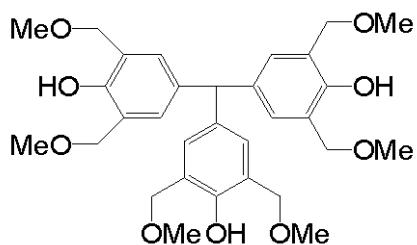
40

【0214】

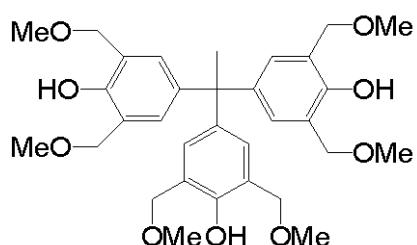
なお、表1及び表2に記載した(C)成分の架橋剤(C-3)~(C-10)、(C-12)~(C-15)、(C-21)、(C-22)は以下の通りである。

【化104】

C-3

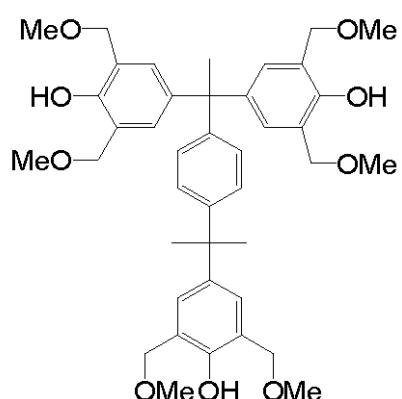


C-4

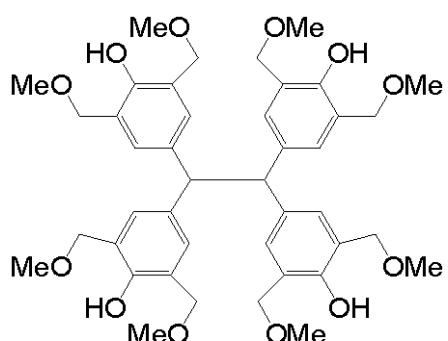


10

C-5

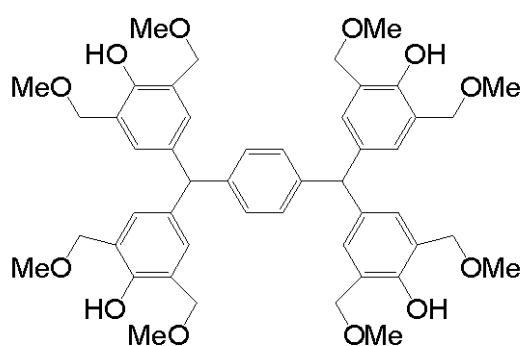


C-6

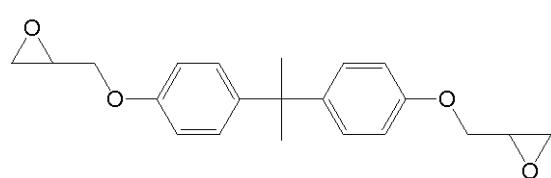


20

C-7



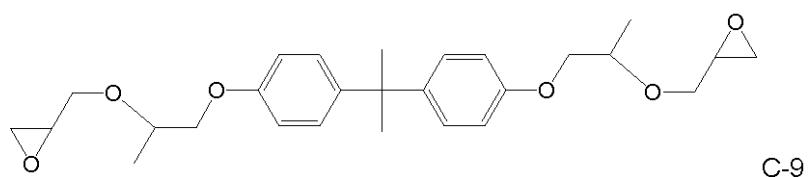
30



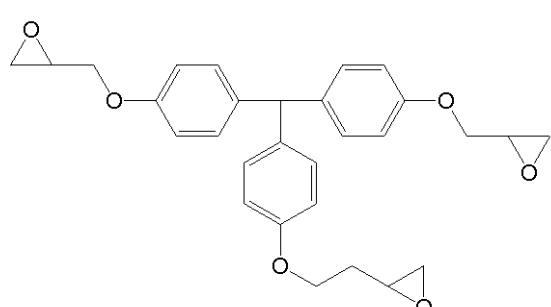
40

【0215】

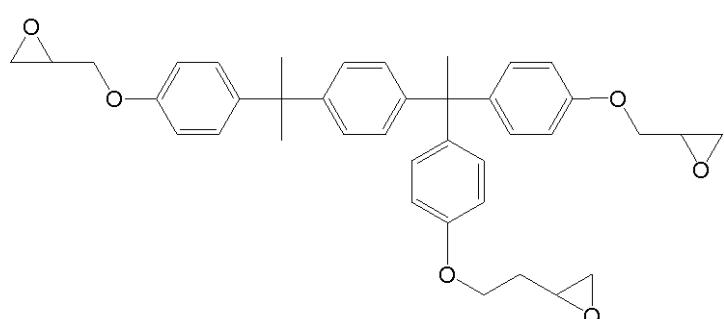
【化105】



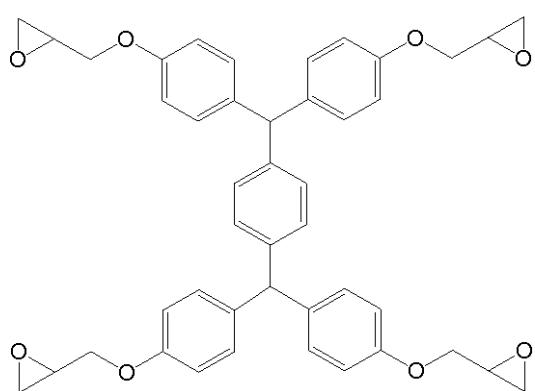
C-9



C-10



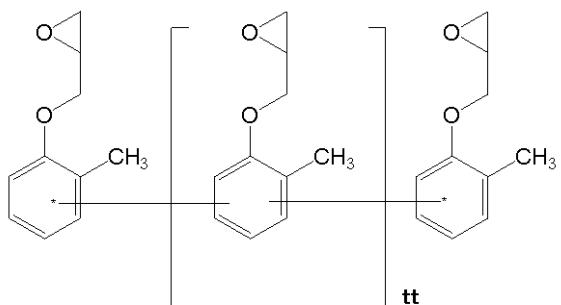
C-12



C-13

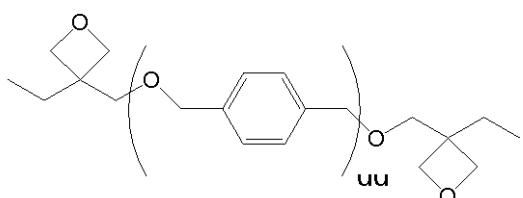
【0216】

【化106】



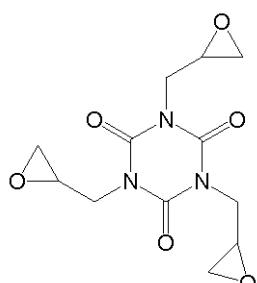
10

C-14



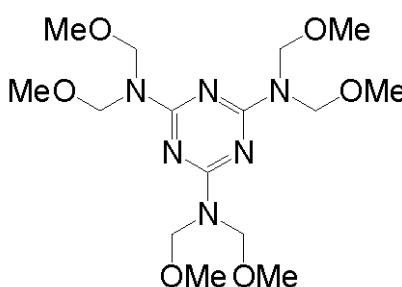
20

C-15



30

C-21



40

C-22

(式中、t t は 2 t t 3 であり、u u は 1 u u 3 である。)

【0217】

I I . 露光、パターン形成

上記のポジ型感光性樹脂組成物 1 ~ 3 6 をシリコン基板上へ 5 mL ディスペンスした後に基板を回転することによって、即ち、スピニコート法によって、膜厚 20 μm となるように塗布した。

次に、ホットプレート上 100 °C 、2 分間のプリベークを施した。そして次に、ズースマイクロテック（株）製のマスクアライナー（製品名：MA - 8）を使い、縦横 1 : 1 配

50

列の $20 \mu m$ のホールが形成できるマスクを装着して、ブロードバンド光の露光を施した。露光後、 2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液として用い、1分間パドル現像を3回行い、パターニングを行った。次に、得られた基板上パターンを、オーブンを用いて $180^\circ C$ で2時間、窒素雰囲気下、後硬化した。

同様に、シリコン基板に換えて、SiN基板上、Cu基板上でもパターニングを行った。

【0218】

次に、得られたホールパターンの形状が観察できるように、各基板を切り出し、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いてホールパターン形状を観察した。ホールの口径がマスク寸法 $20 \mu m$ と同じサイズにホールパターンの口径が仕上がる最適露光量 ($365 nm$ 光換算の露光量) を表3及び表4に示した。また、観察した形状を表3及び表4に示す。

【0219】

【表3】

実施例	ポジ型感光性樹脂組成物	シリコン基板上 形状 露光量(mJ)	SiN基板上 形状 露光量(mJ)	Cu 基板上 形状 露光量(mJ)
実施例 1	ポジ型感光性樹脂組成物 1	順テーパー 320mJ	順テーパー 360mJ	順テーパー 320mJ
実施例 2	ポジ型感光性樹脂組成物 2	順テーパー 380mJ	順テーパー 400mJ	順テーパー 380mJ
実施例 3	ポジ型感光性樹脂組成物 3	順テーパー 400mJ	順テーパー 460mJ	順テーパー 420mJ
実施例 4	ポジ型感光性樹脂組成物 4	順テーパー 460mJ	順テーパー 500mJ	順テーパー 460mJ
実施例 5	ポジ型感光性樹脂組成物 5	順テーパー 500mJ	順テーパー 500mJ	順テーパー 520mJ
実施例 6	ポジ型感光性樹脂組成物 6	順テーパー 500mJ	順テーパー 540mJ	順テーパー 500mJ
実施例 7	ポジ型感光性樹脂組成物 7	順テーパー 500mJ	順テーパー 520mJ	順テーパー 500mJ
実施例 8	ポジ型感光性樹脂組成物 8	順テーパー 520mJ	順テーパー 560mJ	順テーパー 520mJ
実施例 9	ポジ型感光性樹脂組成物 9	順テーパー 500mJ	順テーパー 540mJ	順テーパー 500mJ
実施例 10	ポジ型感光性樹脂組成物 10	順テーパー 520mJ	順テーパー 560mJ	順テーパー 520mJ
実施例 11	ポジ型感光性樹脂組成物 11	順テーパー 540mJ	順テーパー 600mJ	順テーパー 560mJ
実施例 12	ポジ型感光性樹脂組成物 12	順テーパー 540mJ	順テーパー 600mJ	順テーパー 560mJ
実施例 13	ポジ型感光性樹脂組成物 13	順テーパー 520mJ	順テーパー 560mJ	順テーパー 520mJ
実施例 14	ポジ型感光性樹脂組成物 14	順テーパー 540mJ	順テーパー 600mJ	順テーパー 560mJ
実施例 15	ポジ型感光性樹脂組成物 15	順テーパー 500mJ	順テーパー 540mJ	順テーパー 500mJ
実施例 16	ポジ型感光性樹脂組成物 16	順テーパー 540mJ	順テーパー 560mJ	順テーパー 560mJ
実施例 17	ポジ型感光性樹脂組成物 17	順テーパー 520mJ	順テーパー 560mJ	順テーパー 520mJ
実施例 18	ポジ型感光性樹脂組成物 18	順テーパー 480mJ	順テーパー 520mJ	順テーパー 480mJ
実施例 19	ポジ型感光性樹脂組成物 19	順テーパー 480mJ	順テーパー 500mJ	順テーパー 480mJ

【0220】

10

20

30

40

【表4】

実施例	ポジ型感光性樹脂組成物	シリコン基板上 形状 露光量(mJ)	SiN基板上 形状 露光量(mJ)	Cu基板上 形状 露光量(mJ)	
実施例 20	ポジ型感光性樹脂組成物 20	順テーパー 520mJ	順テーパー 560mJ	順テーパー 520mJ	10
実施例 21	ポジ型感光性樹脂組成物 21	順テーパー 520mJ	順テーパー 560mJ	順テーパー 520mJ	
実施例 22	ポジ型感光性樹脂組成物 22	順テーパー 520mJ	順テーパー 560mJ	順テーパー 520mJ	
実施例 23	ポジ型感光性樹脂組成物 23	順テーパー 540mJ	順テーパー 560mJ	順テーパー 560mJ	
実施例 24	ポジ型感光性樹脂組成物 24	順テーパー 560mJ	順テーパー 560mJ	順テーパー 560mJ	
実施例 25	ポジ型感光性樹脂組成物 25	順テーパー 560mJ	順テーパー 560mJ	順テーパー 560mJ	
実施例 26	ポジ型感光性樹脂組成物 26	順テーパー 500mJ	順テーパー 540mJ	順テーパー 500mJ	
実施例 27	ポジ型感光性樹脂組成物 27	順テーパー 520mJ	順テーパー 560mJ	順テーパー 520mJ	
実施例 28	ポジ型感光性樹脂組成物 28	順テーパー 560mJ	順テーパー 560mJ	順テーパー 560mJ	
実施例 29	ポジ型感光性樹脂組成物 29	順テーパー 560mJ	順テーパー 580mJ	順テーパー 560mJ	
実施例 30	ポジ型感光性樹脂組成物 30	順テーパー 540mJ	順テーパー 560mJ	順テーパー 540mJ	
実施例 31	ポジ型感光性樹脂組成物 31	順テーパー 540mJ	順テーパー 560mJ	順テーパー 540mJ	
実施例 32	ポジ型感光性樹脂組成物 32	順テーパー 560mJ	順テーパー 580mJ	順テーパー 560mJ	
実施例 33	ポジ型感光性樹脂組成物 33	順テーパー 580mJ	順テーパー 580mJ	順テーパー 580mJ	20
実施例 34	ポジ型感光性樹脂組成物 34	順テーパー 560mJ	順テーパー 580mJ	順テーパー 560mJ	
実施例 35	ポジ型感光性樹脂組成物 35	順テーパー 580mJ	順テーパー 600mJ	順テーパー 580mJ	
実施例 36	ポジ型感光性樹脂組成物 36	順テーパー 580mJ	順テーパー 580mJ	順テーパー 580mJ	

【0221】

表3及び表4に示されるように、本発明のポジ型感光性樹脂組成物1～36は、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液として用いることで、パターンング可能であった。また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物1～36のパターンプロファイルは順テーパーとなり極めて良好な形状を得た。さらに、SiN基板やCu基板といった現像中剥がれやすい基板においても、剥がれは観察することはなかった。

【0222】

I I I . 光硬化性ドライフィルムの作製

次に、光硬化性ドライフィルム用として、上記と同じように合成例6～21で合成した高分子化合物の溶液を使用して、シクロペンタノンを追加配合しない以外は上記と同様に、表1に記載した組成と配合量で光により酸を発生しアルカリ水溶液に対する溶解速度が増大する感光材、架橋剤を配合し、その後、攪拌、混合、溶解した後、テフロン（登録商標）製1.0μmフィルターで精密濾過を行ってポジ型感光性樹脂組成物1'～16'を得た。

【0223】

フィルムコーティングとしてダイコーティング、支持フィルムとしてポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ38μm）を用いて、ポジ型感光性樹脂組成物1'～16'を支持フィルム上に50μmの塗布厚みで塗布した。次いで、100℃に設定された熱風循環オーブン（長さ4m）を5分間で通過させることにより、支持フィルム上に光硬化性樹脂層を形成した。さらに、光硬化性樹脂層の上から、保護フィルムとしてポリエチレンフィルム（厚さ50μm）を、ラミネートロールを用いて圧力1MPaにて貼り合わせて、光硬化性ドライフィルム1～16を作製した。

なお、光硬化性樹脂層の膜厚は50μmである。フィルムの例を表5に実施例としてまとめて示す。

【0224】

10

20

30

40

50

I V . 露光、パターン形成

上述のように作製した光硬化性ドライフィルム 1 ~ 16 の保護フィルムを剥離し、(株)タカトリ製の真空ラミネーター(製品名: TEAM - 100RF)を用いて、真空チャンバー内を真空度 100 Pa に設定し、温度条件 100 において支持フィルム上の光硬化性樹脂層をシリコン基板に密着させた。常圧に戻した後、基板を 25 に冷却して真空ラミネーターから取り出し、支持フィルムを剥離した。支持フィルムを剥離後、ホットプレート上 100 、5 分間のプリベークを施した。

次に、ズースマイクロテック(株)製のマスクアライナー(製品名: MA - 8)を使い、縦横 1 : 1 配列の 40 μm のホールが形成できるマスクを装着して、ブロードバンド光の露光を施した。その後、2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液として用い、1 分間のパドル現像を 5 回繰り返し、パターニングを行った。次に、オーブンを用いて 180 で 2 時間、窒素雰囲気下、後硬化した。

同様に、シリコン基板に換えて、SiN 基板上、Cu 基板上へ上記のように作製した光硬化性ドライフィルム 1 ~ 16 をラミネートした後に、パターニングを行った。

【0225】

次に、得られたホールパターンの形状が観察できるように、各基板を切り出し、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いてホールパターン形状を観察した。ホールの口径がマスク寸法 40 μm と同じサイズにホールパターンの口径が仕上がる最適露光量(365 nm 光換算の露光量)を表 5 に示した。

【0226】

【表 5】

実施例	光硬化性 ドライフィルム	シリコン基板上 形状 露光量(mJ)	SiN基板上 形状 露光量(mJ)	Cu 基板上 形状 露光量(mJ)
実施例 37	光硬化性 ドライフィルム 1	順テーパー 400mJ	順テーパー 460mJ	順テーパー 440mJ
実施例 38	光硬化性 ドライフィルム 2	順テーパー 580mJ	順テーパー 620mJ	順テーパー 620mJ
実施例 39	光硬化性 ドライフィルム 3	順テーパー 540mJ	順テーパー 580mJ	順テーパー 540mJ
実施例 40	光硬化性 ドライフィルム 4	順テーパー 560mJ	順テーパー 620mJ	順テーパー 580mJ
実施例 41	光硬化性 ドライフィルム 5	順テーパー 580mJ	順テーパー 640mJ	順テーパー 620mJ
実施例 42	光硬化性 ドライフィルム 6	順テーパー 640mJ	順テーパー 640mJ	順テーパー 640mJ
実施例 43	光硬化性 ドライフィルム 7	順テーパー 620mJ	順テーパー 680mJ	順テーパー 620mJ
実施例 44	光硬化性 ドライフィルム 8	順テーパー 620mJ	順テーパー 660mJ	順テーパー 600mJ
実施例 45	光硬化性 ドライフィルム 9	順テーパー 640mJ	順テーパー 680mJ	順テーパー 640mJ
実施例 46	光硬化性 ドライフィルム 10	順テーパー 620mJ	順テーパー 680mJ	順テーパー 620mJ
実施例 47	光硬化性 ドライフィルム 11	順テーパー 640mJ	順テーパー 540mJ	順テーパー 620mJ
実施例 48	光硬化性 ドライフィルム 12	順テーパー 620mJ	順テーパー 640mJ	順テーパー 600mJ
実施例 49	光硬化性 ドライフィルム 13	順テーパー 640mJ	順テーパー 620mJ	順テーパー 580mJ
実施例 50	光硬化性 ドライフィルム 14	順テーパー 660mJ	順テーパー 640mJ	順テーパー 580mJ
実施例 51	光硬化性 ドライフィルム 15	順テーパー 620mJ	順テーパー 640mJ	順テーパー 600mJ
実施例 52	光硬化性 ドライフィルム 16	順テーパー 640mJ	順テーパー 640mJ	順テーパー 640mJ

【0227】

表 5 に示されるように、本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いた光硬化性ドライフィルムは、アルカリ水溶液による現像、パターニングが可能であった。また、パターンプロファイルは良好であり、SiN 基板上、Cu 基板上で著しい剥がれは発生しなかった。

【0228】

V . 埋め込み性能

開口径が 10 ~ 100 μm (10 μm 刻み) 及び深さが 10 ~ 120 μm (10 μm 刻み) の円形孔がそれぞれ 200 個形成された、6 インチ (150 mm) シリコンウェハー

10

20

30

40

50

を用意した。光硬化性ドライフィルム 3 ~ 5 , 10 , 14 , 15について、その保護フィルムを剥離し、(株)タカトリ製の真空ラミネーター(製品名:TEAM-100RF)を用いて、真空チャンバー内を真空度100Paに設定し、温度条件100において支持フィルム上の光硬化性樹脂層を基板に密着させた。常圧に戻した後、基板を25に冷却して真空ラミネーターから取り出し、支持フィルムを剥離した。支持フィルムを剥離後、ホットプレート上100、5分間のプリベークを施した。

次に、露光を施さず、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液として用い、1分間のパドル現像を5回繰り返し行った。その後、オーブンを用いて180で2時間、窒素雰囲気下、後硬化した。そして、得られた基板をダイシングして円形孔の断面を出し、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて上記円形孔の断面を観察し、欠陥の有無を評価した。その結果を表6に示す。

【0229】

【表6】

実施例	光硬化性 ドライフィルム	円形孔の断面観察結果
実施例 39	光硬化性 ドライフィルム 3	欠陥無し。埋め込み良好。
実施例 40	光硬化性 ドライフィルム 4	欠陥無し。埋め込み良好。
実施例 41	光硬化性 ドライフィルム 5	欠陥無し。埋め込み良好。
実施例 46	光硬化性 ドライフィルム 10	欠陥無し。埋め込み良好。
実施例 50	光硬化性 ドライフィルム 14	欠陥無し。埋め込み良好。
実施例 51	光硬化性 ドライフィルム 15	欠陥無し。埋め込み良好。

【0230】

表6に示される通り、本発明の光硬化性ドライフィルムを密着させたシリコンウェハーの円形孔はすべて欠陥なく充填されており、電気・電子部品保護用皮膜としての埋め込み性能は良好であった。

【0231】

V I . 電気特性(絶縁破壊強さ)

上述の膜厚50μmの光硬化性ドライフィルム3~5,10,14,15の保護フィルムを剥離し、支持フィルム上の光硬化性樹脂層を、100の温度条件で、JIS K 6249に規定される基板に密着させた。そして、基板を室温に冷却して、支持フィルムを剥離した。次に支持フィルムを剥離後、ホットプレート上で100、5分間のプリベークを施した。さらに、露光を施さずに、基板を110で5分間加熱(PEB)し、冷却した。その後、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液として用い、1分間のパドル現像を3回行った。次に、オーブンを用いて180で2時間、窒素バージしながら後硬化し、絶縁破壊強さ測定用の基板を作製した。そして、JIS K 6249に規定される測定方法に準じて、絶縁破壊強さを測定した。その結果を表7に示す。

【0232】

V II . 密着性

上述の膜厚50μmの光硬化性ドライフィルム3~5,10,14,15の保護フィルムを剥離し、真空ラミネーターを用いて、真空チャンバー内を真空度100Paに設定し、100の温度条件で支持フィルム上の光硬化性樹脂層を無処理の直径6インチ(150mm)シリコンウェハーに密着させた。常圧に戻した後、基板を25に冷却して真空ラミネーターから取り出し、支持フィルムを剥離した。支持フィルムを剥離後、ホットプレート上で100、5分間のプリベークを施した。

次に、露光を施さず、基板を110で5分間加熱(PEB)し、冷却した。その後、オーブンを用いて180で2時間、窒素雰囲気下、後硬化し、硬化皮膜付きのウェハーを得た。

10

20

30

40

50

【0233】

このウエハーを、 $1 \times 1 \text{ cm}$ の正方形に切り出した。そして専用治具を用いて切り出したウエハーにエポキシ接着剤付きのアルミピンを取り付けた。その後、オーブンを用いて 150 で 1 時間、加熱しアルミピンを基板に接着させた。室温まで冷却した後、薄膜密着強度測定装置 (Sebastian Five-A) を用いて抵抗力により、初期の密着性を評価した。測定条件としては、測定スピードは 0.2 kg/sec であった。図 1 は密着性測定方法を示す説明図である。なお、図 1 の 1 はシリコンウエハー（基板）、2 は硬化皮膜、3 は接着剤付きアルミピン、4 は支持台、5 はつかみであり、6 は引張方向を示す。得られた数値は 12 点測定の平均値であり、数値が高いほど硬化皮膜の基板に対する密着性が高い。得られた数値を比較することにより密着性を評価した。その結果を表 7 に示す。

10

【0234】

さらに、ウエハー上の硬化皮膜にソルダーフラックス液を塗布し、220 で 30 秒間加熱し、冷却後純水で洗浄し、室温で 2 時間乾燥した硬化皮膜について、上記の薄膜密着強度測定装置を用いて、初期と同様に劣化後の密着性を評価した。その結果を表 7 に示す。

【0235】**VIII. クラック耐性**

上述の膜厚 $50 \mu\text{m}$ の光硬化性ドライフィルム 3 ~ 5, 10, 14, 15 の保護フィルムを剥離し、真空ラミネーターを用いて、真空チャンバー内を真空度 100 Pa に設定し、100 の温度条件で支持フィルム上の光硬化性樹脂層を、上記埋め込み性能の試験に用いた基板に密着させた。常圧に戻した後、基板を 25 に冷却して真空ラミネーターから取り出し、支持フィルムを剥離した。支持フィルムを剥離後、ホットプレート上で 100 、5 分間のプリベークを施した。

20

次に、露光を施さず、 2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液として用い、1 分間のパドル現像を 3 回行った。そして次に、オーブンを用いて 180 で 2 時間、窒素バージしながら後硬化した。

この硬化皮膜が形成された基板を、-55 ~ +150 を 1 サイクルとする温度サイクル試験機に投入し、上記硬化皮膜中のクラック発生の有無について 1,000 サイクルまで調査した。その結果を表 7 に示す。

30

【0236】**IX. 剥離液耐性**

上述の膜厚 $50 \mu\text{m}$ の光硬化性ドライフィルム 3 ~ 5, 10, 14, 15 の保護フィルムを剥離し、真空ラミネーターを用いて、真空チャンバー内を真空度 100 Pa に設定し、100 の温度条件で支持フィルム上の光硬化性樹脂層を無処理の直径 6 インチ (150 mm) シリコンウエハーに密着させた。常圧に戻した後、基板を 25 に冷却して真空ラミネーターから取り出し、支持フィルムを剥離した。

次に支持フィルムを剥離後、ホットプレート上で 100 、5 分間のプリベークを施した。そして次に、露光を施さず、基板を 110 で 5 分間加熱 (PEB) し、冷却した。その後、 2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液として用い、1 分間のパドル現像を 3 回行った。次に、オーブンを用いて 180 で 2 時間、窒素雰囲気下、後硬化し、 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ の正方形パターン硬化皮膜を得た。

40

そして、基板を NMP (N-メチルピロリドン) 中に室温で 1 時間浸漬した後、外観及び膜厚変化を調査し、剥離液耐性を評価した。その結果を表 7 に示す。

【0237】

【表7】

実施例	電気特性 絶縁破壊強さ (V/ μ m)	密着性		クラック耐性 (温度サイクル試験後)	剥離液耐性 (NMP浸漬後)
		初期 (mN)	劣化後 (mN)		
実施例 39	340	400	360	クラック無し	外観、膜厚変化無し
実施例 40	330	420	360	クラック無し	外観、膜厚変化無し
実施例 41	350	380	360	クラック無し	外観、膜厚変化無し
実施例 46	345	390	360	クラック無し	外観、膜厚変化無し
実施例 50	350	400	360	クラック無し	外観、膜厚変化無し
実施例 51	350	420	360	クラック無し	外観、膜厚変化無し

10

【0238】

表7に示される通り、本発明の光硬化性ドライフィルムを用いてパターン形成を行って得られた硬化皮膜であれば、電気・電子部品保護用皮膜としての電気特性、密着性、クラック耐性、剥離液耐性はすべて良好であった。

【0239】

尚、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

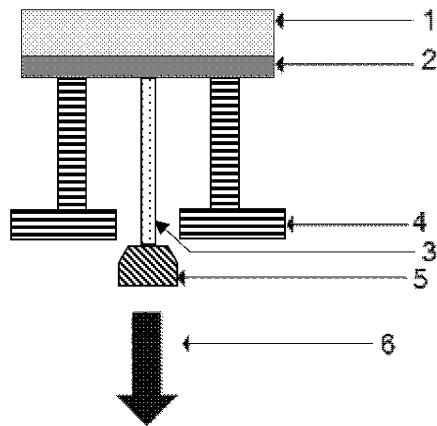
【符号の説明】

【0240】

20

- 1 ...シリコンウエハー(基板)、 2 ...硬化皮膜、
- 3 ...接着剤付きアルミピン、 4 ...支持台、
- 5 ...つかみ、 6 ...引張方向。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 F 7/20 (2006.01) C 0 8 G 77/48
G 0 3 F 7/20 5 2 1

(72)発明者 浦野 宏之
新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
(72)発明者 宮崎 隆
新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

審査官 本田 博幸

(56)参考文献 特開2014-122275 (JP, A)
特開2015-021106 (JP, A)
特開2016-004209 (JP, A)
特開2016-074874 (JP, A)
特開2016-125032 (JP, A)
欧州特許出願公開第2980172 (EP, A1)
米国特許出願公開第2012/0153229 (US, A1)
米国特許出願公開第2010/0167203 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 0 6
G 0 3 F 7 / 0 7 5 - 7 / 1 1 5
G 0 3 F 7 / 1 6 - 7 / 1 8
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)