(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年6月3日(03.06.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/106985 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01)
C08K 5/3445 (2006.01)
C08K 5/3472 (2006.01)
C09D 179/08 (2006.01)
C08L 79/04 (2006.01)
C09D 7/63 (2018.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/043957

(22) 国際出願日： 2020年11月26日(26.11.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-216358 2019年11月29日(29.11.2019) JP
特願 2019-216360 2019年11月29日(29.11.2019) JP

(71) 出願人: ＨＤマイクロシステムズ株式会社(**HD MICROSYSTEMS, LTD.**) [JP/JP]; 〒1120004 東京都文京区後楽一丁目４番２５号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 吉澤 篤太郎(**YOSHIZAWA, Atsutaro**); 〒1120004 東京都文京区後楽一丁目４番２５号 ＨＤマイクロシステムズ株式会社内 Tokyo (JP). 米田 聡(**YONEDA, Satoshi**); 〒1120004 東京都文京区後楽一丁目４番２５号 ＨＤマイクロシステムズ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人平和国際特許事務所 (**HEIWA INTERNATIONAL PATENT OFFICE**); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目２６番地 芝信神田ビル３階 Tokyo (JP).

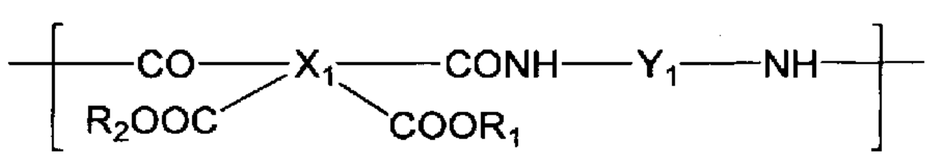
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,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

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

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** RESIN COMPOSITION, METHOD FOR MANUFACTURING CURED PRODUCT, CURED PRODUCT, COVER COATING LAYER, SURFACE PROTECTION FILM, AND ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称： 樹脂組成物、硬化物の製造方法、硬化物、カバーコート層、表面保護膜及び電子部品



(1)

(57) **Abstract:** Provided is a resin composition containing (A) a polyimide precursor having a structural unit represented by formula (1), and (B) a corrosion inhibitor.

(57) 要約： （Ａ） 下記式（１）で表される構造単位を有するポリイミド前駆体と、（Ｂ）防錆剤と、を含有する樹脂組成物。

明　細　書

発明の名称 ：

樹脂組成物、硬化物の製造方法、硬化物、カバーコート層、表面保護膜及び電子部品

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、硬化物の製造方法、硬化物、カバーコート層、表面保護膜及び電子部品に関する。

背景技術

[0002] ポリイミド樹脂は、その耐熱性から主に半導体素子の絶縁体として使用されており、現在ではパソコン、スマートフォン、自動車、テレビ等の電子機器に欠かせない化学材料となっている。

近年、ポリイミド樹脂はパワーモジュールへの適用が期待されている。

パワーモジュールは、民生機器用途のＤＣ－ＤＣコンバータ、車載用途又はエアコン用途等のインバータ、電車又は新幹線といった乗り物及びその送配電など多くの製品に適用され、その適用範囲と市場規模は増加している。

[0003] 特許文献１には、ポリイミド前駆体、プリン誘導体及び感光剤を含む樹脂組成物が記載されている。

特許文献２には、ポリイミド前駆体又はポリベンゾオキサゾール前駆体、感光剤及びフェノール化合物を含む樹脂組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１２－１９４５２０号公報

特許文献2：特開２００９－２３００９８号公報

発明の概要

[0005] 本発明の目的は、保存安定性に優れる樹脂組成物あって、硬化後及びプレッシャークッカー試験後の外観の変色を抑制した硬化物を形成できる樹脂組成物を提供することである。また、その硬化物の製造方法、硬化物、カバー

コート層、表面保護膜及び電子部品を提供することである。

また、本発明の目的は、外観の変色を抑制し、接着性を向上する硬化物を形成できる樹脂組成物、硬化物の製造方法、硬化物、カバーコート層、表面保護膜及び電子部品を提供することである。

[0006] パワーモジュールでは、小型化、低熱抵抗及び高信頼性を達成するために、半導体チップとＤｉｒｅｃｔ　Ｃｏｐｐｅｒ　Ｂｏｎｄｉｎｇ（ＤＢＣ）基板と、を銅ピンで接続し、エポキシ樹脂等で封止する構造が検討されている。

この構造ではＤＣＢ基板上に形成された銅配線、硬化物を含む半導体チップ及び銅ピンで配線経路が形成されている。そのため、その周辺材料にはパワーモジュールの高電圧、高温条件に晒されて、銅上の硬化物の変色及び銅の変色の少なくとも一方を起こすことを、本発明者らは見出した。

[0007] また、本発明者らは、上記変色について対策する際に、樹脂組成物の保存安定性が低下する可能性があることを見出した。

本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の成分の組み合わせにより、保存安定性を向上し、銅上の硬化物又は銅の変色を抑制する樹脂組成物を発明するに至った。

[0008] また、本発明者らは、硬化物の接着性が低下する可能性があることを見出した。

本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の成分の組み合わせにより、銅上の硬化物又は銅の変色を抑制し、接着性を向上する硬化物を形成できる樹脂組成物を発明するに至った。

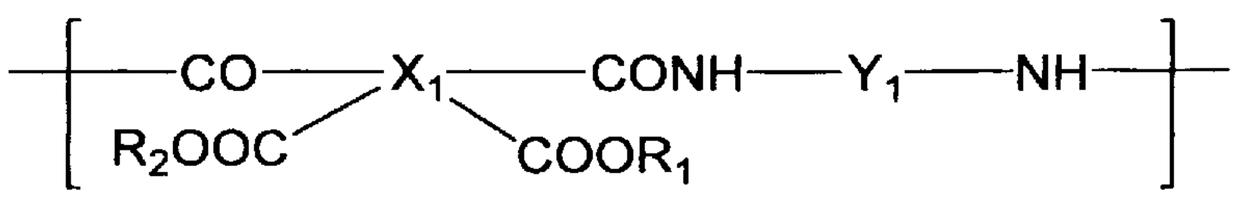
[0009] 本発明によれば、以下の樹脂組成物等が提供される。

１．（Ａ）下記式（１）で表される構造単位を有するポリイミド前駆体と、

（Ｂ）防錆剤と、

を含有する樹脂組成物。

[化1]



（１）

（式（１）中、X_1は１以上の芳香族基を有する４価の基であって、－ＣＯＯR_1基と－ＣＯＮＨ－基とは互いにオルト位置にあり、－ＣＯＯR_2基と－ＣＯ－基とは互いにオルト位置にある。Y_1は２価の有機基である。R_1及びR_2は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～４の脂肪族炭化水素基である。）

２．R_1及びR_2が水素原子である１に記載の樹脂組成物。

３．前記（Ｂ）成分が、（Ｂ１）トリアゾール構造を含む化合物及びテトラゾール構造を含む化合物からなる群から選択される１以上である１又は２に記載の樹脂組成物。

４．前記（Ｂ１）成分がテトラゾール構造を含む化合物を含む３に記載の樹脂組成物。

５．前記テトラゾール構造を含む化合物が、５－アミノ－１Ｈ－テトラゾール、及び５－メチル－１Ｈ－テトラゾールからなる群から選択される１以上である３又は４に記載の樹脂組成物。

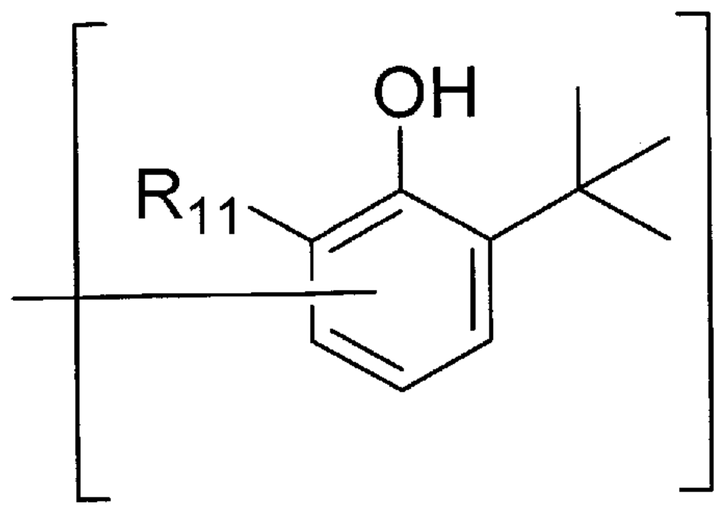
６．前記（Ｂ１）成分がトリアゾール構造を含む化合物及びテトラゾール構造を含む化合物を含む３～５のいずれかに記載の樹脂組成物。

７．前記トリアゾール構造を含む化合物がベンゾトリアゾールである６に記載の樹脂組成物。

８．さらに、（Ｃ）酸化防止剤を含む１～７のいずれかに記載の樹脂組成物。

９．前記（Ｃ）成分が、下記式（１１）で表される構造を有する化合物である８に記載の樹脂組成物。

[化2]



（１１）

（式（１１）中、R_{11}は、水素原子、炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基又は炭素数６～３０の芳香族炭化水素基である。）

１０．前記式（１１）で表される構造を有する化合物が、式（１１）で表される構造を、２以上有する化合物である９に記載の樹脂組成物。

１１．さらに溶剤を含む１～１０のいずれかに記載の樹脂組成物。

１２．１～１１のいずれかに記載の樹脂組成物を基板上に塗布、乾燥して樹脂膜を形成する工程と、

前記樹脂膜を加熱処理する工程と、を含む硬化物の製造方法。

１３．１～１１のいずれかに記載の樹脂組成物を硬化した硬化物。

１４．１３に記載の硬化物を用いて作製されたカバーコート層又は表面保護膜。

１５．１４に記載のカバーコート層又は表面保護膜を含む電子部品。

１６．パワーモジュールである１５に記載の電子部品。

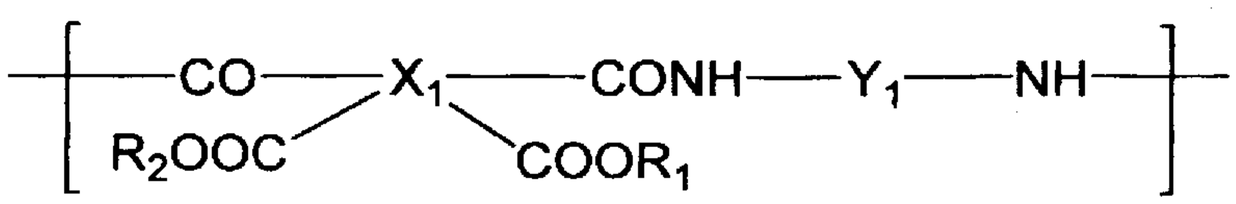
[0010] また、本発明の他の態様によれば、以下の樹脂組成物等が提供される。

１．（Ａ）下記式（１）で表される構造単位を有するポリイミド前駆体と、

（Ｂ１）トリアゾール構造を含む化合物及びテトラゾール構造を含む化合物からなる群から選択される１以上と、

を含有する樹脂組成物。

[化3]



（１）

（式（１）中、X_1は１以上の芳香族基を有する４価の基であって、－ＣＯＯR_1基と－ＣＯＮＨ－基とは互いにオルト位置にあり、－ＣＯＯR_2基と－ＣＯ－基とは互いにオルト位置にある。Y_1は２価の有機基である。R_1及びR_2は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～４の脂肪族炭化水素基である。）

２．R_1及びR_2が水素原子である１に記載の樹脂組成物。

３．前記（Ｂ１）成分がテトラゾール構造を含む化合物を含む１又は２に記載の樹脂組成物。

４．前記テトラゾール構造を含む化合物が、５－アミノ－１Ｈ－テトラゾール、及び５－メチル－１Ｈ－テトラゾールからなる群から選択される１以上である１～３のいずれかに記載の樹脂組成物。

５．前記（Ｂ１）成分がトリアゾール構造を含む化合物及びテトラゾール構造を含む化合物を含む１～４のいずれかに記載の樹脂組成物。

６．前記トリアゾール構造を含む化合物がベンゾトリアゾールである５に記載の樹脂組成物。

７．さらに溶剤を含む１～６のいずれかに記載の樹脂組成物。

８．１～７のいずれかに記載の樹脂組成物を基板上に塗布、乾燥して樹脂膜を形成する工程と、

前記樹脂膜を加熱処理する工程と、を含む硬化物の製造方法。

９．１～７のいずれかに記載の樹脂組成物を硬化した硬化物。

１０．９に記載の硬化物を用いて作製されたカバーコート層又は表面保護膜。

１１．１０に記載のカバーコート層又は表面保護膜を含む電子部品。

１２．パワーモジュールである１１に記載の電子部品。

[0011] また、本発明の他の態様によれば、以下の樹脂組成物等が提供される。

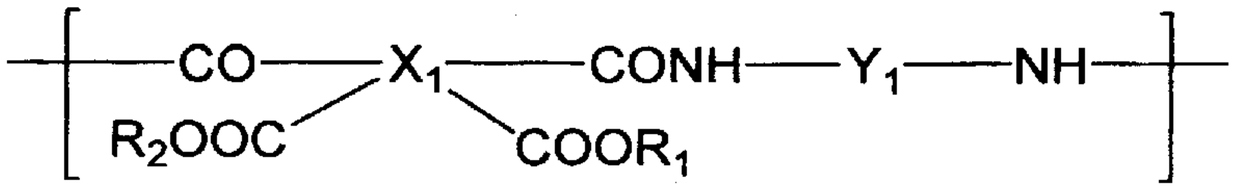
１．（Ａ）下記式（１）で表される構造単位を有するポリイミド前駆体と、

（Ｂ）防錆剤と、

（Ｃ）酸化防止剤と、

を含有する樹脂組成物。

[化4]



（１）

（式（１）中、X_1は１以上の芳香族基を有する４価の基であって、－ＣＯＯＲ$_1$基と－ＣＯＮＨ－基とは互いにオルト位置にあり、－ＣＯＯＲ$_2$基と－ＣＯ－基とは互いにオルト位置にある。Y_1は２価の有機基である。R_1及びR_2は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～４の脂肪族炭化水素基である。）

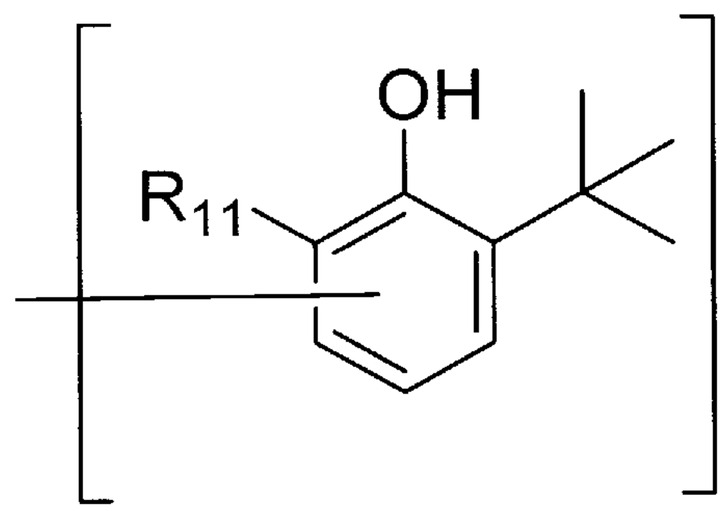
２．R_1及びR_2が水素原子である１に記載の樹脂組成物。

３．前記（Ｂ）成分が、（Ｂ１）トリアゾール構造を含む化合物及びテトラゾール構造を含む化合物からなる群から選択される１以上である１又は２に記載の樹脂組成物。

４．前記（Ｂ１）成分が、トリアゾール構造を含む化合物及びテトラゾール構造を含む化合物を含む３に記載の樹脂組成物。

５．前記（Ｃ）成分が、下記式（１１）で表される構造を有する化合物である１～４のいずれかに記載の樹脂組成物。

[化5]



（１１）

（式（１１）中、R_{11}は、水素原子、炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基又は炭素数６～３０の芳香族炭化水素基である。）

６．前記式（１１）で表される構造を有する化合物が、式（１１）で表され

る構造を、２以上有する化合物である５に記載の樹脂組成物。

７．さらに溶剤を含む１～６のいずれかに記載の樹脂組成物。

８．１～７のいずれかに記載の樹脂組成物を基板上に塗布、乾燥して樹脂膜を形成する工程と、

前記樹脂膜を加熱処理する工程と、を含む硬化物の製造方法。

９．１～７のいずれかに記載の樹脂組成物を硬化した硬化物。

１０．９に記載の硬化物を用いて作製されたカバーコート層又は表面保護膜。

１１．１０に記載のカバーコート層又は表面保護膜を含む電子部品。

１２．パワーモジュールである１１に記載の電子部品。

[0012] 本発明によれば、保存安定性に優れる樹脂組成物あって、硬化後及びプレッシャークッカー試験後の外観の変色を抑制した硬化物を形成できる樹脂組成物を提供することである。また、その硬化物の製造方法、硬化物、カバーコート層、表面保護膜及び電子部品が提供できる。

[0013] また、本発明によれば、外観の変色を抑制し、接着性を向上する硬化物を形成できる樹脂組成物、硬化物の製造方法、硬化物、カバーコート層、表面保護膜及び電子部品が提供できる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下に、本発明の樹脂組成物、硬化物の製造方法、硬化物、カバーコート層、表面保護膜及び電子部品の実施の形態を詳細に説明する。尚、以下の実施の形態により本発明が限定されるものではない。

[0015] 本明細書において「Ａ又はＢ」とは、ＡとＢのどちらか一方を含んでいればよく、両方とも含んでいてもよい。また、本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。また、本明細書において組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在す

る場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。さらに、例示材料は特に断らない限り単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

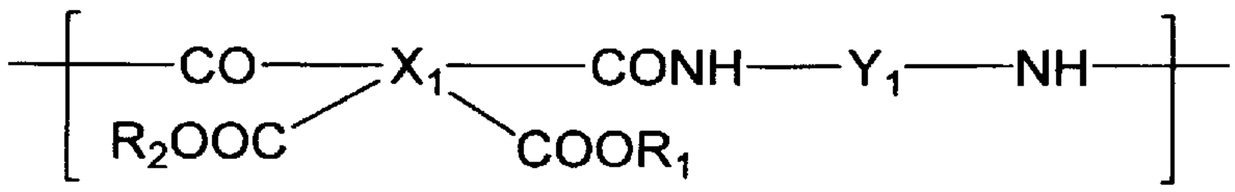
[0016] 本発明の樹脂組成物は、

（Ａ）下記式（１）で表される構造単位を有するポリイミド前駆体（以下、「（Ａ）成分」ともいう。）と、

（Ｂ）防錆剤（以下、「（Ｂ）成分」ともいう。）と、

を含有する。

[化6]



（１）

（式（１）中、X_1は１以上の芳香族基を有する４価の基であって、－ＣＯＯＲ$_1$基と－ＣＯＮＨ－基とは互いにオルト位置にあり、－ＣＯＯＲ$_2$基と－ＣＯ－基とは互いにオルト位置にある。Y_1は２価の有機基である。R_1及びR_2は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～４の脂肪族炭化水素基である。）

[0017] また、本発明の他の態様の樹脂組成物は、（Ａ）上記式（１）で表される構造単位を有するポリイミド前駆体と、

（Ｂ１）トリアゾール構造を含む化合物及びテトラゾール構造を含む化合物からなる群から選択される１以上（以下、「（Ｂ１）成分」ともいう。）と、

を含有する。

[0018] また、本発明の他の態様の樹脂組成物は、（Ａ）上記式（１）で表される構造単位を有するポリイミド前駆体と、

（Ｂ）防錆剤と、

（Ｃ）酸化防止剤（以下、「（Ｃ）成分」ともいう。）と、

を含有する。

[0019] これにより、保存安定性に優れることができる。そして、硬化後及びプレッシャークッカー試験後の外観の変色を抑制した硬化物を形成できる。

任意の効果として、接着性（例えばＣｕとの接着性）に優れる硬化物を形成できる。

[0020] また、これにより、外観の変色を抑制し、接着性（例えばＣｕとの接着性）を向上する硬化物を形成できる。

また、任意の効果として、絶縁信頼性、及びマイグレーションに優れた硬化物を形成できる。

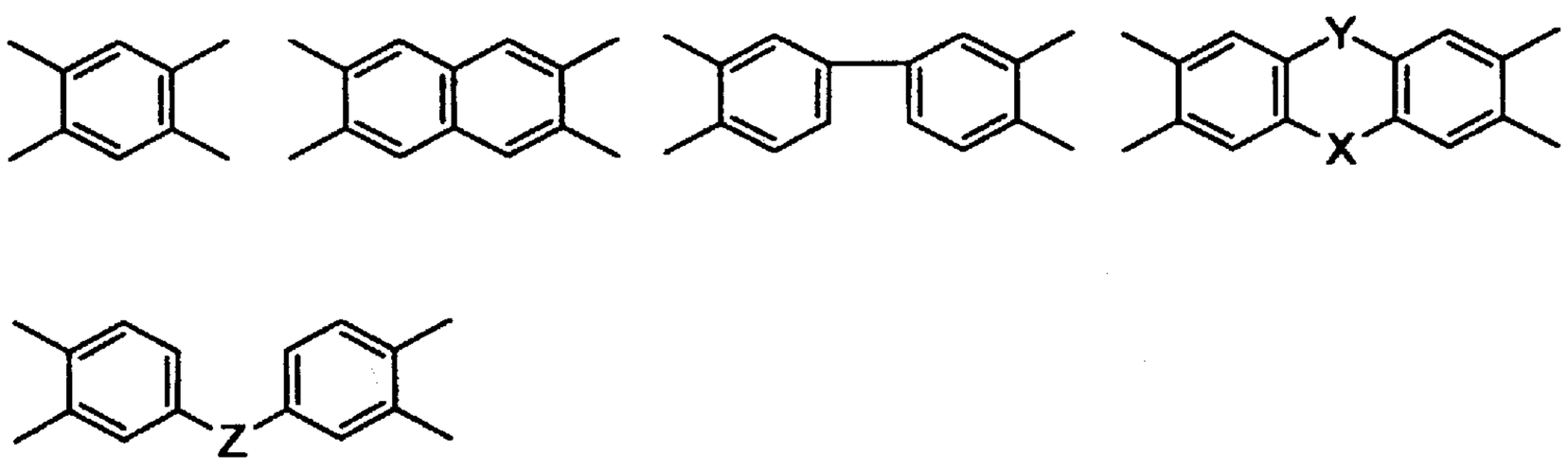
また、任意の効果として、絶縁信頼性評価後の外観の変色を抑制する硬化物を形成できる。

[0021] 式（１）のX_1の１以上（好ましくは１～３、より好ましくは１又は２）の芳香族基を有する４価の基において、芳香族基は、芳香族炭化水素基でもよく、芳香族複素環式基でもよい。芳香族炭化水素基が好ましい。

[0022] 式（１）のX_1の芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環から形成される２～４価（２価、３価又は４価）の基、ナフタレンから形成される２～４価の基、ペリレンから形成される２～４価の基等が挙げられる。

[0023] 式（１）のX_1の１以上の芳香族基を有する４価の基としては、例えば以下の式（６）の４価の基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[化7]



（６）

（式（６）中、Ｘ及びＹは、それぞれ独立に、各々が結合するベンゼン環と共役しない２価の基又は単結合を示す。Ｚは、カルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）、エーテル基（－Ｏ－）又はスルフィド基（－Ｓ－）である（－Ｃ（＝Ｏ）－が好ましい）。）

[0024] 式（６）において、Ｘ及びＹの、各々が結合するベンゼン環と共役しない２価の基は、－Ｏ－、－Ｓ－、メチレン基、ビス（トリフルオロメチル）メチレン基、又はジフルオロメチレン基であることが好ましく、－Ｏ－であることがより好ましい。

[0025] 式（１）のY_1の２価の有機基としては、ジシロキサン構造を有する２価の基、２価の脂肪族炭化水素基及び２価の芳香族基等が挙げられる。

[0026] ジシロキサン構造を有する２価の基は、さらに（好ましくは２以上の、より好ましくは２つの）２価の脂肪族炭化水素基を含むことが好ましい。

ジシロキサン構造を有する２価の基は、置換基を有してもよい。ジシロキサン構造を有する２価の基の置換基としては、メチル基、エチル基等が挙げられる。

[0027] 式（１）のY_1の２価の芳香族基は、２価の芳香族炭化水素基でもよく、２価の芳香族複素環式基でもよい。２価の芳香族炭化水素基が好ましい。

[0028] また、式（１）のY_1の２価の有機基は、２つの２価の芳香族炭化水素基が

、

単結合、

酸素原子、硫黄原子、窒素原子及び珪素原子等のヘテロ原子、

２価の脂肪族炭化水素基、又は

ケトン基、エステル基及びアミド基等の有機基で結合された２価の基でもよい。

[0029] 式（１）のY_1の２価の有機基について、２価の脂肪族炭化水素基及び２価の芳香族炭化水素基は、置換基を有してもよい。２価の脂肪族炭化水素基及び２価の芳香族炭化水素基の置換基としては、メチル基、エチル基、アミド基（例えば、－Ｃ（＝Ｏ）－NH_2）等が挙げられる。

[0030] 式（１）のY_1の２価の有機基について、２価の脂肪族炭化水素基（好ましくは、炭素数１～３０、より好ましくは１～５の、又は５～１８の）は、例えば、アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、デシレン基、ドデシレン基）、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シ

クロオクチレン基及び２価のビシクロ環等が挙げられる。

[0031] また、式（１）のY_1の２価の有機基について、上記の２価の芳香族炭化水素基（好ましくは炭素数６～３０）としては、例えば、フェニレン基（例えば、ｍ－フェニレン基、ｐ－フェニレン基）、ナフチレン基等が挙げられる。

[0032] 式（１）のR_1及びR_2は、水素原子であることが好ましい。

[0033] 式（１）のR_1及びR_2の炭素数１～４（好ましくは１又は２）の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、２－プロピル基、ｎ－ブチル基等が挙げられる。

[0034] （Ａ）成分の分子量について、ポリスチレン換算での重量平均分子量が１０，０００～２００，０００であることが好ましく、１５，０００～１５０，０００がより好ましく、１７，０００～１２０，０００がさらに好ましい。

上記範囲の場合、樹脂組成物の粘度を適切にすることができる。

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法によって測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて換算することによって求める。

また、重量平均分子量を数平均分子量で除した分散度は１．０～４．０が好ましく、１．０～３．５がより好ましい。

[0035] 本発明の樹脂組成物は、（Ｂ）成分を含有する。これにより、銅の酸化を抑制することができる。

[0036] （Ｂ）成分は、銅の酸化をより抑制する観点から、（Ｂ１）トリアゾール構造を含む化合物及びテトラゾール構造を含む化合物からなる群から選択される１以上（以下、「（Ｂ１）成分」ともいう。）であることが好ましい。

[0037] （Ｂ１）成分は、低温で銅の表面と反応し、酸化を抑制する観点から、テトラゾール構造（炭素原子１つ及び窒素原子４つを含む５員環の芳香族複素環構造）を含む化合物を含むことが好ましい。

テトラゾール構造を含む化合物としては、５－アミノ－１Ｈ－テトラゾール、５－メチル－１Ｈ－テトラゾール、１Ｈ－テトラゾール、５－（メチル

チオ）－１Ｈ－テトラゾール、５－（エチルチオ）－１Ｈ－テトラゾール、５－フェニル－１Ｈ－テトラゾール、５－ニトロ－１Ｈ－テトラゾール、１－メチル－１Ｈ－テトラゾール、５，５’－ビス－１Ｈ－テトラゾール等が挙げられる。

テトラゾール構造を含む化合物は、保存安定性の(例えば、室温で（Ａ）成分の反応を抑制する)観点から、５－アミノ－１Ｈ－テトラゾール、及び５－メチル－１Ｈ－テトラゾールからなる群から選択される１以上であることが好ましい。

[0038] （Ｂ１）成分は、トリアゾール構造（炭素原子２つ及び窒素原子３つを含む５員環の芳香族複素環構造）を含む化合物及びテトラゾール構造を含む化合物を含むことが好ましい。

[0039] トリアゾール構造を含む化合物としては、ベンゾトリアゾール（例えば、１，２，３－ベンゾトリアゾール）、１，２，４－トリアゾール、１，２，３－トリアゾール、１，２，５－トリアゾール、３－メルカプト－４－メチル－４Ｈ－１，２，４－トリアゾール、３－メルカプト－１，２，４－トリアゾール、４－アミノ－３，５－ジメチル－４Ｈ－１，２，４－トリアゾール、４－アミノ－３，５－ジプロピル－４Ｈ－１，２，４－トリアゾール、３－アミノ－５－イソプロピル－１，２，４－トリアゾール、４－アミノ－３－メルカプト－５－メチル－４Ｈ－１，２，４－トリアゾール、３－アミノ－５－メルカプト－１，２，４－トリアゾール、３－アミノ－５－メチル－４Ｈ－１，２，４－トリアゾール、４－アミノ－１，２，４－トリアゾール、４－アミノ－１，２，４－トリアゾール、４－アミノ－３，５－ジメチル－１，２，４－トリアゾール、４－アミノ－５－メチル－４Ｈ－１，２，４－トリアゾール－３－チオール、３，５－ジアミノ－１Ｈ－１，２，４－トリアゾール、５－メチル－１Ｈ－ベンゾトリアゾール、５，６－ジメチルベンゾトリアゾール、５－アミノ－１Ｈ－ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール－４－スルホン酸等が挙げられる。

トリアゾール構造を含む化合物は、高温で加熱したときに分解及び揮発を

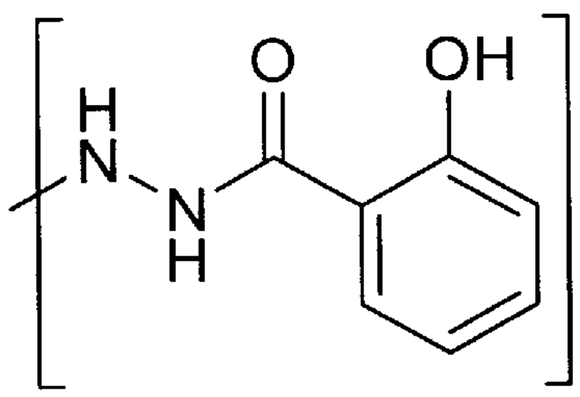
起こしにくいという観点から、ベンゾトリアゾールであることが好ましい。

[0040] （Ｂ１）成分は、１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせてもよい。

[0041] （Ｂ１）成分の含有量は、（Ａ）成分１００質量部に対して、０．０１～１０質量部が好ましく、０．１～５質量部がより好ましく、０．３～４質量部がさらに好ましい。

[0042] また、（Ｂ）成分として、例えば、下記式（２１）で表される構造を有する化合物を用いてもよい。

[化8]

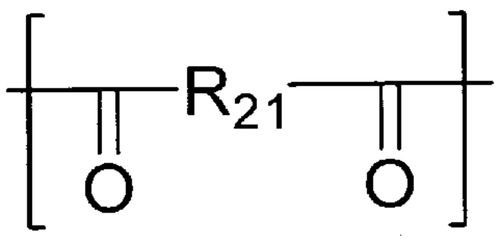


（２１）

[0043] 式（２１）で表される構造を有する化合物は、式（２１）で表される構造を、２以上（好ましくは２～４つ、より好ましくは２つ）有する化合物であることが好ましい。

式（２１）で表される構造を有する化合物は、さらに、下記式（２２）で表される構造を有することがこのましい。

[化9]



（２２）

（式（２２）中、R_{21}は、２価の脂肪族炭化水素基である。）

[0044] 式（２２）のR_{21}の２価の脂肪族炭化水素基としては、式（１）のY_1の２価の有機基の２価の脂肪族炭化水素基と同様のものが挙げられる。

[0045] 式（２１）で表される構造を有する化合物として、ドデカン二酸ビス［Ｎ２－（２－ヒドロキシベンゾイル）ヒドラジド］等が挙げられる。

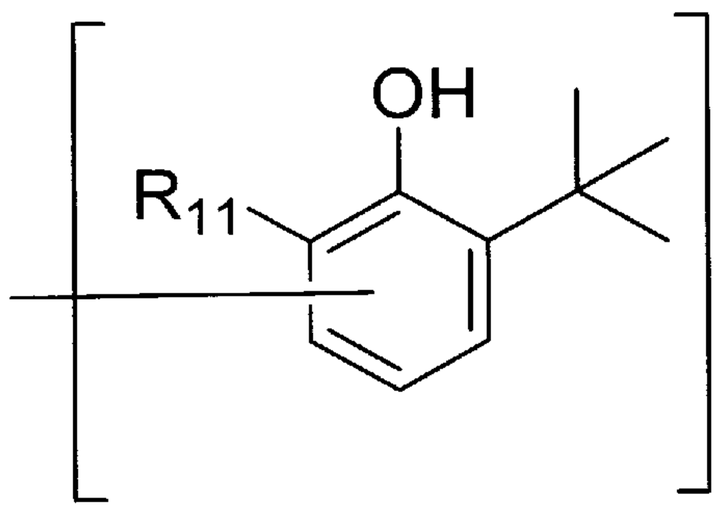
[0046] （Ｂ）成分は、１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせてもよい。

[0047] （Ｂ）成分の含有量は、（Ａ）成分１００質量部に対して、０．０１～１０質量部が好ましく、０．１～５質量部がより好ましく、０．３～４質量部がさらに好ましい。

[0048] 本発明の樹脂組成物は、（Ｃ）酸化防止剤（以下、「（Ｃ）成分」ともいう。）を含有してもよい。これにより、銅の酸化をより抑制することができる。

[0049] （Ｃ）成分は、銅の酸化を抑制する観点から、下記式（１１）で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

[化10]

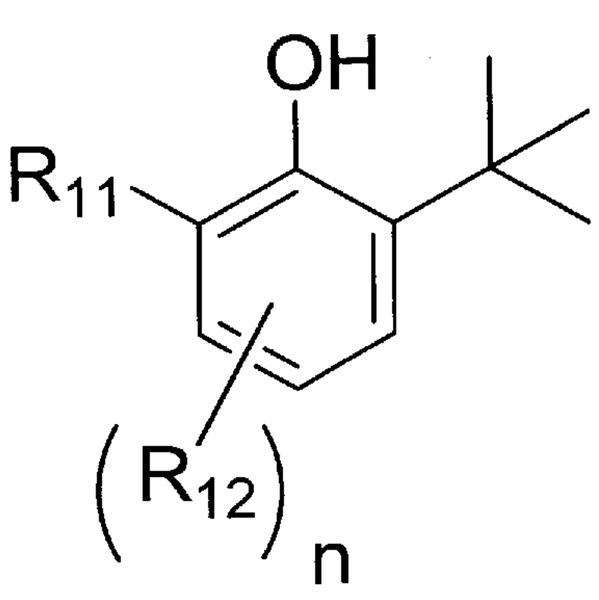


（１１）

（式（１１）中、R_{11}は、水素原子、炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基又は炭素数６～３０の芳香族炭化水素基である。）

[0050] （Ｃ）成分は、銅への接着性の観点から、下記式（１２）で表される化合物であることが好ましい。

[化11]



（１２）

（式（１２）中、R_{11}は、水素原子、炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基又は炭素数６～３０の芳香族炭化水素基である。R_{12}は、炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基又は炭素数６～３０の芳香族炭化水素基である。R_{12}が２以上存在する場合、２以上のR_{12}は同一でもよく、異なっていてもよい。ｎは、０～３（好ましくは１又は２）の整数である。）

[0051] R_{11}は、銅への接着性向上の観点から、水素原子であることが好ましい。

[0052] 式（１１）及び式（１２）のR_{11}について、また、式（１２）のR_{12}について、炭素数１～１０（好ましくは１又は２、また、好ましくは３又は４）の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、２－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基等が挙げられる。

[0053] 式（１１）及び式（１２）のR_{11}について、また、式（１２）のR_{12}について、炭素数６～３０（好ましくは６～１０）の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0054] 式（１１）で表される構造を有する化合物は、銅の酸化を抑制する観点から、式（１１）で表される構造を、２以上（好ましくは２～４つ、より好ましくは２つ）有する化合物であることが好ましい。

[0055] （Ｃ）成分は、１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせてもよい。

[0056] （Ｃ）成分の含有量は、（Ａ）成分１００質量部に対して、０．０１～２０質量部が好ましく、０．１～１５質量部がより好ましく、０．３～１１質量部がさらに好ましい。

[0057] 本発明の樹脂組成物は、さらに、溶剤を含有してもよい。

[0058] 溶剤としては、通常、他の成分を充分に溶解できるものであれば特に制限はないが、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、γ－ブチロラクトン、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸ベンジル、ｎ－ブチルアセテート、エトキシエチルプロピオネート、３－メチルメトキシプロピオネート、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリルアミド、テトラメチレンスルホン、シクロ

ヘキサノン、シクロペンタノン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン等が挙げられる。

中でも、各成分の溶解性の観点及び塗布性の観点から、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、γ－ブチロラクトン、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドが好ましい。

[0059] 溶剤は、１種単独でも、２種以上を組み合わせてもよい。

[0060] 溶剤の含有量に、特に制限はないが、（Ａ）成分１００質量部に対して、通常１～１０００質量部であり、５０～６００質量部が好ましく、１００～５００質量部がより好ましい。

[0061] 本発明の樹脂組成物は、アクリロイル基又はメタクリロイル基を有するアミン化合物を、架橋剤として含有してもよい。

[0062] アクリロイル基又はメタクリロイル基を有するアミン化合物としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノプロピルメタクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルメタクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノプロピルアクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチルメタクリレート等が挙げられるが、これらに限られない。

[0063] 本発明の樹脂組成物にネガ型の感光性を付与する場合、一般的にはさらに、ラジカル重合開始剤等の光重合開始剤を含有することが好ましい。

これにより、樹脂組成物にネガ型の感光性を付与することができる。

光重合開始剤は、（Ａ）成分１００質量部に対して、０．１～２０質量部が好ましく、より好ましくは０．１～１５質量部であり、さらに好ましくは０．２～１０質量部である。

[0064] また、本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、耐熱性と機械特性を損なわない範囲で、密着助剤、酸発生剤等のその他成分を含有してもよい。

[0065] 本発明の樹脂組成物は、溶剤を除いて、本質的に、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分、並びに任意に、（Ｃ）成分、架橋剤、光重合開始剤、密着助剤及び酸発生剤からなっており、本発明の効果を損なわない範囲で他に不可避不純物

を含んでもよい。

溶剤を除いて、本発明の樹脂組成物の、例えば、８０質量％以上、９０質量％以上、９５質量％以上、９８質量％以上又は１００質量％が、

（Ａ）成分及び（Ｂ）成分、又は

（Ａ）成分及び（Ｂ）成分、並びに任意に、（Ｃ）成分、架橋剤、光重合開始剤、密着助剤及び酸発生剤からなっていてもよい。

[0066] また、本発明の他の態様の樹脂組成物は、溶剤を除いて、本質的に、（Ａ）成分及び（Ｂ１）成分、並びに任意に、（Ｃ）成分、架橋剤、光重合開始剤、密着助剤及び酸発生剤からなっており、本発明の効果を損なわない範囲で他に不可避不純物を含んでもよい。

溶剤を除いて、本発明の樹脂組成物の、例えば、８０質量％以上、９０質量％以上、９５質量％以上、９８質量％以上又は１００質量％が、

（Ａ）成分及び（Ｂ１）成分、又は

（Ａ）成分及び（Ｂ１）成分、並びに任意に、（Ｃ）成分、架橋剤、光重合開始剤、密着助剤及び酸発生剤からなっていてもよい。

[0067] また、本発明の他の態様の樹脂組成物は、溶剤を除いて、本質的に、（Ａ）～（Ｃ）成分、並びに任意に、架橋剤、光重合開始剤、密着助剤及び酸発生剤からなっており、本発明の効果を損なわない範囲で他に不可避不純物を含んでもよい。

溶剤を除いて、本発明の樹脂組成物の、例えば、８０質量％以上、９０質量％以上、９５質量％以上、９８質量％以上又は１００質量％が、

（Ａ）～（Ｃ）成分、又は

（Ａ）～（Ｃ）成分、並びに任意に、架橋剤、光重合開始剤、密着助剤及び酸発生剤からなっていてもよい。

[0068] 本発明の硬化物は、上述の樹脂組成物の硬化することで得ることができる。

本発明の硬化物の膜厚は、５～３０μｍが好ましい。

[0069] 本発明の硬化物の製造方法では、上述の樹脂組成物を基板上に塗布、乾燥

して樹脂膜を形成する工程と、樹脂膜を加熱処理する工程と、を含む。さらに、露光（例えば、パターンなしで）する工程を備えてもよい。

これにより、本発明の硬化物を得ることができる。

[0070] 基板としては、

ガラス基板、

炭化ケイ素基板、タンタル酸リチウム基板、ニオブ酸リチウム基板、Ｓｉ基板（シリコンウエハ）等の半導体基板、

TiO_2基板、SiO_2基板等の金属酸化物絶縁体基板、

Ｃｕめっきウエハ、窒化ケイ素基板（例えば、ＳｉＮ層形成ウエハ）、アルミニウム基板、銅基板、銅合金基板などが挙げられる。

[0071] 塗布方法に特に制限はないが、スピナー等を用いて行うことができる。

[0072] 乾燥は、ホットプレート、オーブン等を用いて行うことができる。

乾燥温度は９０～１５０℃が好ましく、塗布膜の平坦性の観点から、９０～１２０℃がより好ましい。乾燥時間は、３０秒間～５分間が好ましい。

乾燥は、２回以上行ってもよい。これにより、上述の樹脂組成物を膜状に形成した樹脂膜を得ることができる。

[0073] 樹脂膜の膜厚は、５～１００μｍが好ましく、８～５０μｍがより好ましく、１０～３０μｍがさらに好ましい。

[0074] 露光する工程において、照射する活性光線は、ブロードバンド光（波長３５０～４５０ｎｍ）、ｉ線等の紫外線、可視光線、放射線などが挙げられるが、ｉ線であることが好ましい。

露光装置としては、平行露光機、投影露光機、ステッパ、スキャナ露光機、プロキシミティ露光機等を用いることができる。

[0075] 樹脂膜を加熱処理することにより、硬化物を得ることができる。

（Ａ）成分のポリイミド前駆体が、加熱処理する工程によって、脱水閉環反応を起こし、対応するポリイミドとなってもよい。

[0076] 加熱処理の温度は、４００℃以下が好ましく、１８０～３７０℃がより好ましい。

上記範囲内であることにより、基板又はデバイスへのダメージを小さく抑えることができ、デバイスを歩留り良く生産することが可能となり、プロセスの省エネルギー化を実現することができる。

[0077] 加熱処理の時間は、５時間以下が好ましく、３０分間～３時間がより好ましい。

上記範囲内であることにより、架橋反応又は脱水閉環反応を充分に進行することができる。

加熱処理の雰囲気は大気中であっても、窒素等の不活性雰囲気中であってもよいが、樹脂膜の酸化を防ぐことができる観点から、窒素雰囲気下が好ましい。

[0078] 加熱処理に用いられる装置としては、石英チューブ炉、ホットプレート、ラピッドサーマルアニール、縦型拡散炉、赤外線硬化炉、電子線硬化炉、マイクロ波硬化炉等が挙げられる。

[0079] 本発明の硬化物は、パッシベーション膜、バッファーコート膜、カバーコート層又は表面保護膜等として用いることができる。

上記パッシベーション膜、バッファーコート膜、カバーコート層及び表面保護膜等からなる群から選択される１以上を用いて、信頼性の高い、半導体装置、多層配線板、各種電子デバイス、パワーモジュール等の電子部品などを製造することができる。

実施例

[0080] 以下、実施例及び比較例に基づき、本発明についてさらに具体的に説明する。尚、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

[0081] 合成例１（Ａ１の合成）

窒素雰囲気下の２００ｍｌフラスコに、４，４’－オキシジアニリン１３．０ｇ、１，３－ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン０．９ｇ、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）１４０ｇを入れ、１５分間、室温で撹拌しモノマーを溶解させた。その後、ピロメリット酸二無水物（ＰＭＤＡ）７．８ｇと３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン

酸二無水物１１．５ｇを加え、さらに６０分間撹拌し、ポリイミド前駆体Ａ１を得た。

ゲルパーミエーションクロマトグラフ（ＧＰＣ）法を用いて、標準ポリスチレン換算により、以下の条件で、重量平均分子量を求めた。Ａ１の重量平均分子量は１０６，０００であった。

[0082] ０．５ｍｇのＡ１に対して溶剤［テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）／ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）＝１／１（容積比）］１ｍＬの溶液を用いて測定した。

[0083] 測定装置：検出器　株式会社日立製作所製Ｌ４０００ＵＶ

ポンプ：株式会社日立製作所製Ｌ６０００

株式会社島津製作所製Ｃ－Ｒ４Ａ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｐａｃ

測定条件：カラムＧｅｌｐａｃｋ　ＧＬ－Ｓ３００ＭＤＴ－５×２本

溶離液：ＴＨＦ／ＤＭＦ＝１／１（容積比）

ＬｉＢｒ（０．０３ｍｏｌ／Ｌ）、H_3PO_4（０．０６ｍｏｌ／Ｌ）

流速：１．０ｍＬ／ｍｉｎ、検出器：ＵＶ２７０ｎｍ

[0084] 実施例１～４、比較例１、及び参考例２～５

（樹脂組成物の調製）

表１に示した成分及び配合量にて、実施例１～４、比較例１、及び参考例２～５の樹脂組成物を調製した。表１の配合量は、１００質量部のＡ１に対する、各成分の質量部である。

[0085] 用いた各成分は以下の通りである。（Ａ）成分として、合成例１で得られたＡ１を用いた。

[0086] （Ｂ）成分

Ｂ１：５－アミノ－１Ｈ－テトラゾール（東京化成工業株式会社製）

Ｂ２：１，２，３－ベンゾトリアゾール（東京化成工業株式会社製）

Ｂ３：５－メチル－１Ｈ－テトラゾール（東京化成工業株式会社製）

[0087] 防錆剤

ｂ１：２－アミノピリミジン

ｂ２：尿酸

ｂ３：２，４－ジアミノ－６－メチル－１，３，５－トリアジン

ｂ４：フタラゾン

[0088] 溶剤

ＮＭＰ：Ｎ－メチル－２－ピロリドン

[0089] （保存安定性）

得られた樹脂組成物について、粘度を、樹脂組成物の調製後３時間以内に、Ｅ型粘度計ＶＩＳＣＯＮＩＣＥＨＤ（東機産業株式会社製）を用い、２３℃で測定し、調製後の粘度を求めた。

上述の樹脂組成物について、調製後、２３℃又は－２０℃で１４日間静置した後、粘度を、ＶＩＳＣＯＮＩＣＥＨＤを用い、２３℃で測定し、１４日間静置後の粘度を求めた。

１４日間静置後の粘度から調製後の粘度を引いた値の絶対値を、調製後の粘度を除して、百分率にした値が１５％以下の場合を○とした。１５％超の場合を×とした。１４日間静置後に析出物があり、上記計算を行わなかったものを「××」とした。

結果を表１に示す。表中、「－」は測定しなかったことを示す。

[0090] （硬化物の製造１：硬化温度２００℃）

得られた樹脂組成物を、塗布装置Ａｃｔ８（東京エレクトロン株式会社製）を用いて、Ｃｕめっきウエハ（厚さ０．５μｍのＣｕめっきを形成したＳｉウエハ）上に、硬化後の膜厚が１０μｍになるようにスピンコートし、１００℃で２分間乾燥後、１１０℃で２分間乾燥して樹脂膜を形成した。

次いで、得られた樹脂膜を、縦型拡散炉μ－ＴＦ（光洋サーモシステム株式会社製）を用いて、窒素雰囲気下、２００℃で２時間加熱し、硬化物（硬化温度２００℃）（硬化後膜厚１０μｍ）を得た。

[0091] （硬化物の製造２：硬化温度２５０℃）

縦型拡散炉μ－ＴＦの加熱温度を２５０℃にした以外、硬化物の製造１と

同様に製造し、硬化物（硬化温度２５０℃）（硬化後膜厚１０μｍ）を得た。

[0092] （硬化物の製造３：硬化温度３５０℃）

縦型拡散炉μ－ＴＦの加熱温度を３５０℃にした以外、硬化物の製造１と同様に製造し、硬化物（硬化温度３５０℃）（硬化後膜厚１０μｍ）を得た。

[0093] （ＰＣＴ１）

上述の硬化物の製造１で得られた硬化物（硬化温度２００℃）を、ＰＣＴ（プレッシャークッカー試験）試験装置ＨＡＳＴＥＳＴ（株式会社平山製作所製、ＰＣ－Ｒ８Ｄ）を用いて、１２１℃、１００％ＲＨ（Ｒｅｌａｔｉｖｅ　Ｈｕｍｉｄｉｔｙ）、２ａｔｍで１００時間処理した。

ＰＣＴ試験装置から硬化物を取り出し、ＰＣＴ後の硬化物（硬化温度２００℃）を得た。

[0094] （ＰＣＴ２）

上述の硬化物の製造２で得られた硬化物（硬化温度２５０℃）を、ＰＣＴ１と同様に処理し、ＰＣＴ後の硬化物（硬化温度２５０℃）を得た。

[0095] （ＰＣＴ３）

上述の硬化物の製造３で得られた硬化物（硬化温度３５０℃）を、ＰＣＴ１と同様に処理し、ＰＣＴ後の硬化物（硬化温度３５０℃）を得た。

[0096] （外観評価１）

上述の硬化物（硬化温度２００℃）、及び硬化物（硬化温度３５０℃）について、目視にて、外観を評価した。硬化物の製造１において、スピンコートし、１１０℃で２分間乾燥した後のＣｕめっきウエハ上の樹脂膜の色と比べて、変化しなかったものを○とした。黄緑色になったものを△とした。黒色になったものを×とした。

結果を表１に示す。表中、「－」は測定しなかったことを示す。

[0097] （外観評価２（ＰＣＴ後））

上述のＰＣＴ後の硬化物（硬化温度２００℃）、及びＰＣＴ後の硬化物（

硬化温度３５０℃）について、それぞれを、外観評価１と同様に評価した。

結果を表１に示す。表中、「－」は測定しなかったことを示す。

[0098]（Ｃｕ接着性評価１）

上述の硬化物（硬化温度２００℃）、硬化物（硬化温度２５０℃）、及び硬化物（硬化温度３５０℃）について、それぞれを、アルミニウム製スタッドの先端にあるエポキシ樹脂層を硬化物表面に固定して、１２０℃のオーブン中で１時間加熱してエポキシ樹脂層と硬化物を接着した。そして、薄膜密着強度測定装置ロミュラス（ＱＵＡＤ　Ｇｒｏｕｐ社製）を用いて、スタッドを引張り、剥離時の荷重を測定し、剥離時の剥離モードを観察した。

凝集破壊であったもの（硬化物とＣｕめっきウエハとの間での剥離なし）を○とした。硬化物とＣｕめっきウエハとの間で剥離したものを×とした。

凝集破壊の場合、硬化物の凝集破壊強さよりも、硬化物とＣｕめっきウエハの接着強さが強いことを示す。

結果を表１に示す。表中、「－」は測定しなかったことを示す。

[0099]（Ｃｕ接着性評価２（ＰＣＴ後））

上述のＰＣＴ後の硬化物（硬化温度２００℃）、ＰＣＴ後の硬化物（硬化温度２５０℃）、及びＰＣＴ後の硬化物（硬化温度３５０℃）について、それぞれを、Ｃｕ接着性評価１と同様に評価した。

結果を表１に示す。表中、「－」は測定しなかったことを示す。

[0100]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5
(A)成分	A1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B)成分	B1	–	2	1	–	–	–	–	–	–
	B2	2	–	1	–	–	–	–	–	–
	B3	–	–	–	2	–	–	–	–	–
防錆剤	b1	–	–	–	–	–	2	–	2	2
	b2	–	–	–	–	–	–	0.25	–	–
	b3	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	b4	–	–	–	–	–	–	–	–	–
溶剤	NMP	305	305	305	305	305	305	305	305	305
保存安定性	23℃保存	○	○	○	○	○	×	○	×	××
	-20℃保存	○	○	○	○	○	××	××	××	××
外観評価1	硬化温度200℃	△	○	○	○	△	○	△	○	△
	硬化温度350℃	○	△	○	–	△	–	–	–	△
外観評価2（PCT後）	硬化温度200℃	△	○	○	○	×	–	–	–	△
	硬化温度350℃	△	△	○	–	△	–	–	–	△
Cu接着性評価1	硬化温度200℃	×	○	○	○	×	○	×	○	×
	硬化温度250℃	–	○	○	–	×	–	–	–	–
	硬化温度350℃	○	×	○	–	○	–	–	–	–
Cu接着性評価2（PCT後）	硬化温度200℃	×	○	–	○	×	–	–	–	–
	硬化温度250℃	–	○	–	–	×	–	–	–	–
	硬化温度350℃	×	×	○	–	–	–	–	–	–

[0101] 実施例１Ｂ～４Ｂ、比較例１Ｂ、参考例２Ｂ及び比較例３Ｂ

（樹脂組成物の調製Ｂ）

表２及び３に示した成分及び配合量にて、実施例１Ｂ～４Ｂ、比較例１Ｂ、参考例２Ｂ及び比較例３Ｂの樹脂組成物を調製した。表２及び３の配合量

は、１００質量部のＡ１に対する、各成分の質量部である。

[0102] 用いた各成分は以下の通りである。（Ａ）成分として、合成例１で得られたＡ１を用いた。

[0103] （Ｂ）成分及び溶剤については、上述の通りである。

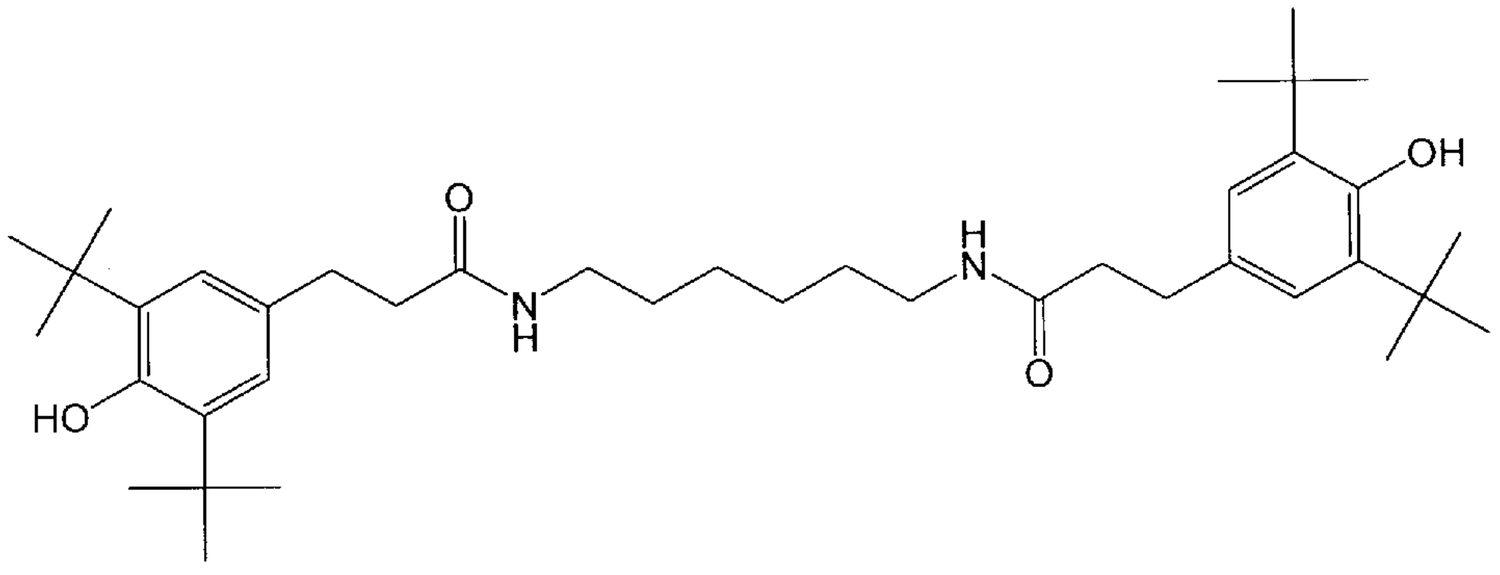
[0104] （Ｃ）成分

Ｃ１：４－メチル－２－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール（本州化学工業株式会社製）

Ｃ２：３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール（本州化学工業株式会社製）

Ｃ４：ＡＮＴＡＧＥ　ＨＰ－３００（川口化学工業株式会社製、Ｎ，Ｎ’－ビス－３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルヘキサメチレンジアミン、下記式Ｃ４で表される化合物）

[化12]



Ｃ４

[0105] （硬化物の製造１Ｂ：硬化温度２００℃）

樹脂組成物の調製Ｂで得られた樹脂組成物を、塗布装置Ａｃｔ８（東京エレクトロン株式会社製）を用いて、Ｃｕめっきウエハ（厚さ１．５μｍのＣｕめっきを形成したＳｉウエハ）上に、硬化後の膜厚が１０μｍになるようにスピンコートし、１００℃で２分間乾燥後、１１０℃で２分間乾燥して樹脂膜を形成した。

次いで、得られた樹脂膜を、縦型拡散炉μ－ＴＦ（光洋サーモシステム株式会社製）を用いて、窒素雰囲気下、２００℃で２時間加熱し、硬化物（硬

化温度２００℃）（硬化後膜厚１０μｍ）を得た。

[0106] （硬化物の製造２Ｂ：硬化温度２５０℃）

縦型拡散炉μ－ＴＦの加熱温度を２５０℃にした以外、硬化物の製造１Ｂと同様に製造し、硬化物（硬化温度２５０℃）（硬化後膜厚１０μｍ）を得た。

[0107] （ＰＣＴ１Ｂ）

上述の硬化物の製造１Ｂで得られた硬化物（硬化温度２００℃）を、ＰＣＴ（プレッシャークッカー試験）試験装置ＨＡＳＴＥＳＴ（株式会社平山製作所製、ＰＣ－Ｒ８Ｄ）を用いて、１２１℃、１００％ＲＨ（Ｒｅｌａｔｉｖｅ　Ｈｕｍｉｄｉｔｙ）、２ａｔｍで１６８時間処理した。

ＰＣＴ試験装置から硬化物を取り出し、ＰＣＴ後の硬化物（硬化温度２００℃）を得た。

[0108] （ＰＣＴ２Ｂ）

上述の硬化物の製造２Ｂで得られた硬化物（硬化温度２５０℃）を、ＰＣＴ１Ｂと同様に処理し、ＰＣＴ後の硬化物（硬化温度２５０℃）を得た。

[0109] （外観評価Ｂ）

硬化物の製造１Ｂで得られた硬化物（硬化温度２００℃）、及び硬化物の製造２Ｂで得られた硬化物（硬化温度２５０℃）について、目視にて、外観を評価した。硬化物の製造１Ｂにおいて、スピンコートし、１１０℃で２分間乾燥した後のＣｕめっきウエハ上の樹脂膜の色と比べて、変化しなかったものを○とした。黄緑色になったものを△とした。黒色になったものを×とした。

結果を表２及び３に示す。表中、「－」は測定しなかったことを示す。

[0110] （Ｃｕ接着性評価１Ｂ）

硬化物の製造１Ｂで得られた硬化物（硬化温度２００℃）、及び硬化物の製造２Ｂで得られた硬化物（硬化温度２５０℃）について、それぞれを、ＪＩＳ　Ｋ　５６００－５－６規格のクロスカット法に準じて、Ｃｕめっきウエハに対する硬化物の接着性を以下の基準に基づき、評価した。具体的には

、１０×１０の格子のうち、Ｃｕめっきウエハに接着している硬化物の格子数を評価した。結果を表２及び３に示す。表中、「－」は測定しなかったことを示す。

「◎」：Ｃｕめっきウエハに接着している硬化物の格子数が１００

「○」：Ｃｕめっきウエハに接着している硬化物の格子数が８０～９９

「△」：Ｃｕめっきウエハに接着している硬化物の格子数５０～７９

「×」：Ｃｕめっきウエハに接着している硬化物の格子数２０～４９

「××」：Ｃｕめっきウエハに接着している硬化物の格子数２０未満

[0111]（Ｃｕ接着性評価２Ｂ（ＰＣＴ後））

ＰＣＴ１Ｂで得られたＰＣＴ後の硬化物（硬化温度２００℃）、及びＰＣＴ２Ｂで得られたＰＣＴ後の硬化物（硬化温度２５０℃）について、それぞれを、Ｃｕ接着性評価１Ｂと同様に評価した。

結果を表２及び３に示す。表中、「－」は測定しなかったことを示す。

[0112]（絶縁信頼性評価（硬化温度２００℃））

ｂｉａｓＨＡＳＴ（高速加速寿命試験）用テスト基板（シリコンウエハ／SiO_2層（１μｍ）／ＴｉＣｕシード層（１００ｎｍ）／Ｃｕ層（３．５μｍ）という層構成のウエハ、シリコンウエハ／SiO_2層／ＴｉＣｕシード層という層構成のウエハはアドバンストマテリアルテクノロジー株式会社製、ＴｉＣｕシード層及びＣｕ層は櫛歯パターン（櫛歯の線幅：１０μｍ、歯の数：陽極９本、陰極９本、間隔：１０μｍ）を有する）を用いた。

樹脂組成物の調製Ｂで得られた樹脂組成物を、硬化後の膜厚が１０μｍになるように、ｂｉａｓＨＡＳＴ用テスト基板上にスピンコートし、１００℃で２分間乾燥後、１１０℃で２分間乾燥して樹脂膜を形成した。尚、ｂｉａｓＨＡＳＴ用テスト基板の表面にはパッド部分があり、塗布は、パッド部分に樹脂組成物を塗布しないように、行った。

得られた樹脂膜をμ－ＴＦを用いて窒素雰囲気下、２００℃で２時間加熱し、硬化物（硬化後膜厚１０μｍ、硬化温度２００℃）付きテスト基板を得た。その後、硬化物付きテスト基板のパッド部分について、はんだ付けして

、マイグレーションテスタＭＩＧ－８６００Ｂ（ＩＭＶ株式会社製）に接続し、恒温槽ＨＡＳＴＥＳＴ　ＰＣ－Ｒ８Ｄ（株式会社平山製作所製）に、１３０℃、８５％ＲＨ（ｒｅｌａｔｉｖｅ　ｈｕｍｉｄｉｔｙ）、ＤＣ（Ｄｉｒｅｃｔ　Ｃｕｒｒｅｎｔ）：５０Ｖの条件で投入し、３００時間まで導通確認をおこなった。

試験開始から３００時間まで回路の短絡が起こらなかったものを○とした。試験開始から１００時間超、３００時間未満で回路の短絡が起こったものを△とした。試験開始から１００時間以内に回路の短絡が起こったものを×とした。結果を表２及び３に示す。表中、「－」は測定しなかったことを示す。

[0113] （絶縁信頼性評価（硬化温度２５０℃））

縦型拡散炉μ－ＴＦの加熱温度を２５０℃にした以外、絶縁信頼性評価（硬化温度２００℃）と同様に、硬化物（硬化後膜厚１０μｍ、硬化温度２５０℃）付きテスト基板を製造し、評価した。

結果を表２及び３に示す。表中、「－」は測定しなかったことを示す。

[0114] （Ｃｕマイグレーション評価）

上記の絶縁信頼性評価後の硬化物（硬化温度２００℃）付きテスト基板及び絶縁信頼性評価後の硬化物（硬化温度２５０℃）付きテスト基板について、それぞれ、ショットキー電界放出形走査電子顕微鏡ＪＳＭ－７８００Ｆ－ｐｒｉｍｅ（日本電子株式会社製）を用いて、ＳＥＭ－ＥＤＸ（エネルギー分散型Ｘ線分光法）分析を行った。櫛歯パターンの陰極と陽極との間にＣｕの拡散が検出されなかったものを○とした。Ｃｕの拡散が電極から１μｍ未満の範囲で検出されたものを△とした。Ｃｕの拡散が電極から１μｍ以上の範囲で検出されたものを×とした。結果を表２及び３に示す。表中、「－」は測定しなかったことを示す。

[0115] 具体的には、上記の絶縁信頼性評価後の硬化物（硬化温度２００℃）付きテスト基板及び絶縁信頼性評価後の硬化物（硬化温度２５０℃）付きテスト基板を、それぞれ、ＰｔスパッタしＪＳＭ－７８００Ｆ－ｐｒｉｍｅに配

置した。加速電圧２ｋＶにて電流値：ビーム１６（２．７ｎＡ）条件にて１時間かけて測定した。

[0116] （絶縁信頼性評価後の外観評価）

上記の絶縁信頼性評価後の硬化物（硬化温度２００℃）付きテスト基板及び絶縁信頼性評価後の硬化物（硬化温度２５０℃）付きテスト基板について、それぞれ、目視にて、外観を評価した。

μ－ＴＦを用いた２時間加熱後の硬化物の色に対して、３００時間まで導通確認を行った後の硬化物の色が変化せず、μ－ＴＦを用いた２時間加熱後のパッド部分のＣｕの色に対して、３００時間まで導通確認を行った後のパッド部分のＣｕの色が変化しなかったものを◎とした。

μ－ＴＦを用いた２時間加熱後の硬化物の色に対して、３００時間まで導通確認を行った後の硬化物の色が変化せず、μ－ＴＦを用いた２時間加熱後のパッド部分のＣｕの色に対して、３００時間まで導通確認を行った後のパッド部分のＣｕの色が黒色になったものを○とした。

３００時間まで導通確認を行った後の硬化物の色が黄緑色になり、μ－ＴＦを用いた２時間加熱後のパッド部分のＣｕの色に対して、３００時間まで導通確認を行った後のパッド部分のＣｕの色が黒色になったものを△とした。

３００時間まで導通確認を行った後の硬化物の色が黒色になり、μ－ＴＦを用いた２時間加熱後のパッド部分のＣｕの色に対して、３００時間まで導通確認を行った後のパッド部分のＣｕの色が黒色になったものを×とした。

結果を表２及び３に示す。表中、「－」は測定しなかったことを示す。

[0117] （Ｃｕ層ボイド評価）

上記の絶縁信頼性評価後の硬化物（硬化温度２００℃）付きテスト基板及び絶縁信頼性評価後の硬化物（硬化温度２５０℃）付きテスト基板について、それぞれ、断面観察を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）ＩＭ４０００（株式会社日立ハイテクノロジーズ製）を用いて行った。Ｃｕ層に空洞（ボイド）が生じなかったものを○とした。Ｃｕ層に空洞が生じたものを×とした。結果

を表２及び３に示す。表中、「－」は測定しなかったことを示す。

[0118] [表2]

	実施例1B	実施例2B	実施例3B	比較例1B	参考例1B	参考例2B
(A)成分	A1	100	100	100	100	100
(B)成分	B1	1	1	–	2	2
	B2	1	1	–	–	–
(C)成分	C1	2.5	–	–	–	–
	C2	–	5	–	–	–
	C4	–	–	–	–	–
溶剤	NMP	430	430	430	430	430
外観評価B	硬化温度200℃	○	○	×	○	○
	硬化温度250℃	○	○	×	–	–
Cu接着性評価1B	硬化温度200℃	×	◎	××	××	××
	硬化温度250℃	○	◎	××	–	–
Cu接着性評価2B（PCT後）	硬化温度200℃	××	×	××	××	××
	硬化温度250℃	○	◎	××	–	–
絶縁信頼性評価	硬化温度200℃	○	○	×	○	○
	硬化温度250℃	–	○	○	–	–
Cuマイグレーション評価	硬化温度200℃	○	○	×	○	○
	硬化温度250℃	–	○	×	–	–
絶縁信頼性評価後の外観評価	硬化温度200℃	◎	◎	×	◎	◎
	硬化温度250℃	–	◎	×	–	–
Cu層ボイド評価	硬化温度200℃	–	–	×	○	○
	硬化温度250℃	–	○	×	–	–

[0119]

[表3]

		実施例4B	比較例3B
(A)成分	A1	100	100
(B)成分	B1	1	−
	B2	1	−
(C)成分	C1	5	5
	C2	−	−
	C4	−	−
溶剤	NMP	430	430
外観評価B	硬化温度200℃	○	○
	硬化温度250℃	○	○
Cu接着性評価1B	硬化温度200℃	◎	××
	硬化温度250℃	◎	△
Cu接着性評価2B（PCT後）	硬化温度200℃	◎	××
	硬化温度250℃	◎	◎
絶縁信頼性評価	硬化温度200℃	○	−
	硬化温度250℃	○	−
Cuマイグレーション評価	硬化温度200℃	○	−
	硬化温度250℃	○	−
絶縁信頼性評価後の外観評価	硬化温度200℃	◎	−
	硬化温度250℃	◎	−
Cu層ボイド評価	硬化温度200℃	○	−
	硬化温度250℃	○	−

産業上の利用可能性

[0120] 本発明の樹脂組成物は、カバーコート層又は表面保護膜等に用いることができ、本発明のカバーコート層又は表面保護膜は、電子部品等に用いることができる。本発明の電子部品は、パワーモジュール等として用いることができる。

[0121] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

この明細書に記載の文献、及び本願のパリ条約による優先権の基礎となる出願の内容を全て援用する。

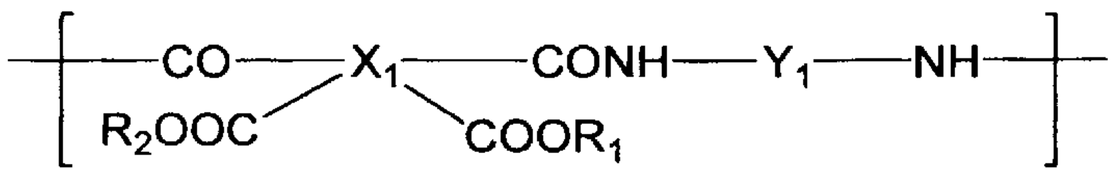
請求の範囲

[請求項1] （Ａ）下記式（１）で表される構造単位を有するポリイミド前駆体と、

（Ｂ）防錆剤と、

を含有する樹脂組成物。

[化13]



（１）

（式（１）中、X_1は１以上の芳香族基を有する４価の基であって、－ＣＯＯＲ$_1$基と－ＣＯＮＨ－基とは互いにオルト位置にあり、－ＣＯＯＲ$_2$基と－ＣＯ－基とは互いにオルト位置にある。Y_1は２価の有機基である。Ｒ$_1$及びＲ$_2$は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～４の脂肪族炭化水素基である。）

[請求項2] Ｒ$_1$及びＲ$_2$が水素原子である請求項１に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 前記（Ｂ）成分が、（Ｂ１）トリアゾール構造を含む化合物及びテトラゾール構造を含む化合物からなる群から選択される１以上である請求項１又は２に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 前記（Ｂ１）成分がテトラゾール構造を含む化合物を含む請求項３に記載の樹脂組成物。

[請求項5] 前記テトラゾール構造を含む化合物が、５－アミノ－１Ｈ－テトラゾール、及び５－メチル－１Ｈ－テトラゾールからなる群から選択される１以上である請求項３又は４に記載の樹脂組成物。

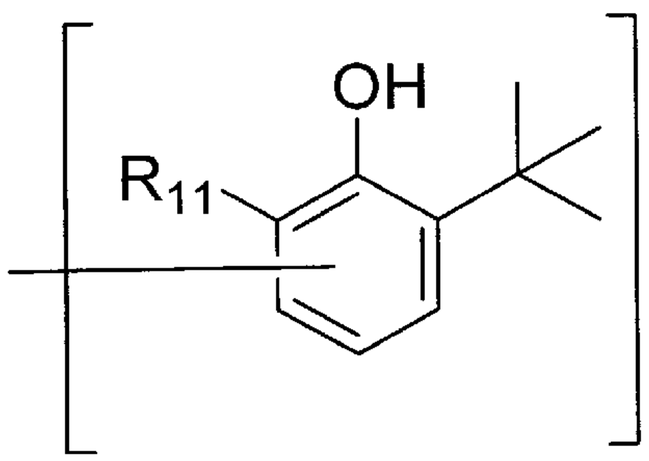
[請求項6] 前記（Ｂ１）成分がトリアゾール構造を含む化合物及びテトラゾール構造を含む化合物を含む請求項３～５のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項7] 前記トリアゾール構造を含む化合物がベンゾトリアゾールである請求項６に記載の樹脂組成物。

[請求項8] さらに、（Ｃ）酸化防止剤を含む請求項１～７のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項9] 前記（Ｃ）成分が、下記式（１１）で表される構造を有する化合物である請求項８に記載の樹脂組成物。

[化14]



（１１）

（式（１１）中、R_{11}は、水素原子、炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基又は炭素数６～３０の芳香族炭化水素基である。）

[請求項10] 前記式（１１）で表される構造を有する化合物が、式（１１）で表される構造を、２以上有する化合物である請求項９に記載の樹脂組成物。

[請求項11] さらに溶剤を含む請求項１～１０のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項12] 請求項１～１１のいずれかに記載の樹脂組成物を基板上に塗布、乾燥して樹脂膜を形成する工程と、

前記樹脂膜を加熱処理する工程と、を含む硬化物の製造方法。

[請求項13] 請求項１～１１のいずれかに記載の樹脂組成物を硬化した硬化物。

[請求項14] 請求項１３に記載の硬化物を用いて作製されたカバーコート層又は表面保護膜。

[請求項15] 請求項１４に記載のカバーコート層又は表面保護膜を含む電子部品。

[請求項16] パワーモジュールである請求項１５に記載の電子部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/043957

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G 73/10(2006.01)i; C08K 5/13(2006.01)i; C08K 5/3445(2006.01)i; C08K 5/3472(2006.01)i; C09D 179/08(2006.01)i; C08L 79/04(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i
FI: C08L79/04 Z; C08K5/3445; C08K5/3472; C08G73/10; C09D179/08; C09D7/63; C08K5/13

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G73/10; C08K5/13; C08K5/3445; C08K5/3472; C09D179/08; C08L79/04; C09D7/63

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2017-194677 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 26 October 2017 (2017-10-26) claims, paragraphs [0209], [0280], [0302], examples, table 4	1-7, 11-15 8-10, 16
Y	JP 2007-310201 A (KANEKA CORP.) 29 November 2007 (2007-11-29) claims, examples	8-10, 16
Y	JP 2019-123864 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 25 July 2019 (2019-07-25) claims, examples	8-10, 16
Y	WO 2017/209177 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 07 December 2017 (2017-12-07) claims, examples	16
Y	JP 2012-141447 A (ZEON CORP.) 26 July 2012 (2012-07-26) claims, examples	16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 January 2021 (25.01.2021)	09 February 2021 (09.02.2021)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/043957

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-212280 A (SONY CHEMICALS CORPORATION) 02 August 2000 (2000-08-02) claims, examples	1-2, 11-15 3-10, 16
A	JP 2006-206756 A (SONY CHEMICALS CORPORATION) 10 August 2006 (2006-08-10) entire text	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/043957

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-194677 A	26 Oct. 2017	TW 201740199 A TW 201825557 A TW 201936722 A	
JP 2007-310201 A	29 Nov. 2007	(Family: none)	
JP 2019-123864 A	25 Jul. 2019	(Family: none)	
WO 2017/209177 A1	07 Dec. 2017	(Family: none)	
JP 2012-141447 A	26 Jul. 2012	(Family: none)	
JP 2000-212280 A	02 Aug. 2000	US 6355357 B1 claims, examples EP 1014765 A2 CN 1258187 A	
JP 2006-206756 A	10 Aug. 2006	US 2008/0090927 A1 full text WO 2006/080119 A1 EP 1842869 A1 CN 101014643 A KR 10-2007-0106698 A TW 200626636 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/043957

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 73/10(2006.01)i; C08K 5/13(2006.01)i; C08K 5/3445(2006.01)i; C08K 5/3472(2006.01)i; C09D 179/08(2006.01)i; C08L 79/04(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i
FI: C08L79/04 Z; C08K5/3445; C08K5/3472; C08G73/10; C09D179/08; C09D7/63; C08K5/13

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G73/10; C08K5/13; C08K5/3445; C08K5/3472; C09D179/08; C08L79/04; C09D7/63

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

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

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2017-194677 A (旭化成株式会社) 26.10.2017 (2017-10-26) 特許請求の範囲, [0209][0280][0302], 実施例, 表４	1-7,11-15 8-10,16
Y	JP 2007-310201 A (株式会社カネカ) 29.11.2007 (2007-11-29) 特許請求の範囲, 実施例	8-10,16
Y	JP 2019-123864 A (東レ株式会社) 25.07.2019 (2019-07-25) 特許請求の範囲, 実施例	8-10,16
Y	WO 2017/209177 A1 (富士フイルム株式会社) 07.12.2017 (2017-12-07) 請求の範囲, 実施例	16
Y	JP 2012-141447 A (日本ゼオン株式会社) 26.07.2012 (2012-07-26) 特許請求の範囲, 実施例	16
X A	JP 2000-212280 A (ソニーケミカル株式会社) 02.08.2000 (2000-08-02) 特許請求の範囲, 実施例	1-2,11-15 3-10,16

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
25.01.2021	09.02.2021

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

権限のある職員（特許庁審査官）
久保　道弘 4J 4514
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/043957

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2006-206756 A (ソニーケミカル株式会社) 10.08.2006 (2006-08-10) 全文	1-16

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/043957

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-194677 A	26.10.2017	TW 201740199 A TW 201825557 A TW 201936722 A	
JP 2007-310201 A	29.11.2007	（ファミリーなし）	
JP 2019-123864 A	25.07.2019	（ファミリーなし）	
WO 2017/209177 A1	07.12.2017	（ファミリーなし）	
JP 2012-141447 A	26.07.2012	（ファミリーなし）	
JP 2000-212280 A	02.08.2000	US 6355357 B1 CLAIMS, EXAMPLES EP 1014765 A2 CN 1258187 A	
JP 2006-206756 A	10.08.2006	US 2008/0090927 A1 Full Text WO 2006/080119 A1 EP 1842869 A1 CN 101014643 A KR 10-2007-0106698 A TW 200626636 A	