

(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
2025年4月3日(03.04.2025)



(10) 国際公開番号
WO 2025/069157 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 73/12 (2006.01)

IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/034787

(22) 国際出願日: 2023年9月25日(25.09.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(71) 出願人: HD マイクロシステムズ株式会社(HD MICROSYSTEMS, LTD.) [JP/JP]; 〒1600022 東京都新宿区新宿四丁目1番6号 (JP).

(72) 発明者: 田原 真吾 (TAHARA, Shingo); 〒1600022 東京都新宿区新宿四丁目1番6号 HD マイクロシステムズ株式会社内 (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING POLYIMIDE PRECURSOR, METHOD FOR PRODUCING PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING CURED PRODUCT, POLYIMIDE PRECURSOR, POLYIMIDE PRECURSOR COMPOSITION, PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, AND SEMI-CONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: ポリイミド前駆体の製造方法、感光性樹脂組成物の製造方法、硬化物の製造方法、ポリイミド前駆体、ポリイミド前駆体組成物、感光性樹脂組成物及び半導体装置

(57) **Abstract:** A method for producing a polyimide precursor, including a step for reacting a polyamide acid and a vinyl ether compound having a (meth)acryloyl group in the presence of a polymerization inhibitor.

(57) 要約: 重合禁止剤の存在下にてポリアミド酸を(メタ)アクリロイル基を有するビニルエーテル化合物を反応させる工程を含むポリイミド前駆体の製造方法。



WO 2025/069157 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリイミド前駆体の製造方法、感光性樹脂組成物の製造方法、硬化物の製造方法、ポリイミド前駆体、ポリイミド前駆体組成物、感光性樹脂組成物及び半導体装置

技術分野

[0001] 本開示は、ポリイミド前駆体の製造方法、感光性樹脂組成物の製造方法、硬化物の製造方法、ポリイミド前駆体、ポリイミド前駆体組成物、感光性樹脂組成物及び半導体装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体集積回路（LSI）の保護膜材料として、ポリイミド樹脂等の高い耐熱性を有する有機材料が広く適用されている（例えば、特許文献1参照）。

このようなポリイミド樹脂を用いた保護膜（硬化膜）は、ポリイミド前駆体又はポリイミド前駆体を含有する樹脂組成物を基板上に塗布及び乾燥して形成した樹脂膜を、加熱して硬化することで得られる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2016-199662号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ポリイミド前駆体の製造方法としては、イソイミド法、酸クロ法等が挙げられる。これらの方法ではポリマーを合成後、イソイミド法で用いるトリフルオロ酢酸無水物、酸クロ法で用いる塩化チオニル等の添加剤由来のフッ素、硫黄、塩素などを含む不純物を取り除く必要がある。そのため、当該不純物を取り除くためにポリマーの再沈及び洗浄を行っているが、不純物を取り

除ききれないことが課題となっている。

[0005] 上記の課題を踏まえ、フッ素、硫黄、塩素等を含む添加剤を使用しない縮合法によるポリイミド前駆体の合成も検討している。縮合法では、例えばカルボジイミド系の化合物を用いてポリイミド前駆体を合成する。しかし、縮合法は反応工程が多く、かつ縮合法で得られたポリイミド前駆体では、副生成物由来と推測される保存安定性の悪化が生じる傾向にある。さらに、縮合法で得られたポリイミド前駆体を感光性樹脂組成物に適用した場合、硬化時の残膜率が低下したり、現像時の溶媒への溶解速度が低下したりする等により感光特性が不十分な場合がある。

[0006] 本開示は上記に鑑みてなされたものであり、感光特性に優れる感光性樹脂組成物を製造可能であり、かつ簡便な方法でポリイミド前駆体を可能なポリイミド前駆体の製造方法、並びに当該製造方法を用いた感光性樹脂組成物の製造方法及び硬化物の製造方法を提供することを目的とする。

さらに、本開示は、感光特性に優れる感光性樹脂組成物を製造可能なポリイミド前駆体、並びにこれを用いたポリイミド前駆体組成物、感光性樹脂組成物及び半導体装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

<1> 重合禁止剤の存在下にてポリアミド酸と（メタ）アクリロイル基を有するビニルエーテル化合物とを反応させる工程を含むポリイミド前駆体の製造方法。

<2> テトラカルボン酸二無水物又はテトラカルボン酸とジアミン化合物とを反応させて前記ポリアミド酸を得る工程をさらに含む<1>に記載のポリイミド前駆体の製造方法。

<3> 前記重合禁止剤は、1, 4, 4-トリメチル-2, 3-ジアザピシクロ[3. 2. 2]ノナ-2-エン-2, 3-ジオキシドを含む<1>又は<2>に記載のポリイミド前駆体の製造方法。

<4> 前記テトラカルボン酸二無水物及びテトラカルボン酸の合計に対す

る前記ビニルエーテル化合物のモル比率は、2～5である<1>～<3>のいずれか1つに記載のポリイミド前駆体の製造方法。

<5> 前記ビニルエーテル化合物は、(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルを含む<1>～<4>のいずれか1つに記載のポリイミド前駆体の製造方法。

<6> 前記ポリアミド酸を得る工程では、溶媒中にて前記テトラカルボン酸二無水物と前記ジアミン化合物とを反応させ、前記溶媒は、分子内に窒素原子及び硫黄原子を含まない化合物を含む<1>～<5>のいずれか1つに記載のポリイミド前駆体の製造方法。

<7> 前記溶媒は、 γ -ブチロラクトン、シクロペンタノン、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノールとプロピレンカーボネートとの混合溶媒、及び γ -ブチロラクトンと3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミドとの混合溶媒からなる群より選択される少なくとも1種を含む<6>に記載のポリイミド前駆体の製造方法。

<8> <1>～<7>のいずれか1つに記載のポリイミド前駆体の製造方法によりポリイミド前駆体を製造する工程と、

前記ポリイミド前駆体を用いて感光性樹脂組成物を製造する工程と、

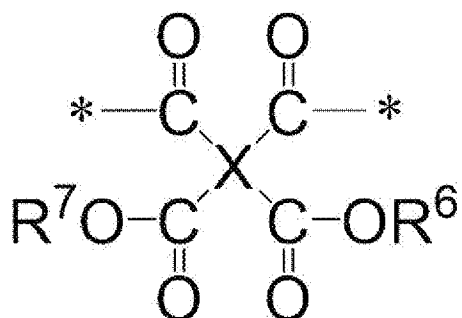
を含む感光性樹脂組成物の製造方法。

<9> <8>に記載の感光性樹脂組成物の製造方法を用いて感光性樹脂組成物を製造し、製造された感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化物を製造する工程を含む硬化物の製造方法。

<10> 一般式(1)で表される構造単位と、一般式(2)で表される構造単位と、を含み、一般式(1)で表される構造単位のR⁶及びR⁷の合計の内、ビニルエーテル化合物におけるビニル基とカルボキシ基との反応により形成される構造に対する(メタ)アクリロイル基を有するビニルエーテル化合物におけるビニル基とカルボキシ基との反応により形成される構造の割合が40モル%以上であるポリイミド前駆体。

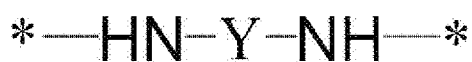
[0008]

[化1]



(1)

[0009] [化2]

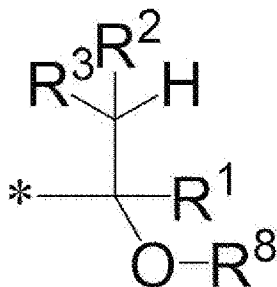


(2)

[0010] 一般式(1)中、Xは、4価の有機基を表し、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基を表し、ポリイミド前駆体に含まれるR⁶及びR⁷の少なくとも1つは、(メタ)アクリロイル基を含む1価の有機基であり、*は結合位置を表し、一般式(2)中、Yは2価の有機基を表し、*は結合位置を表す。

[0011] <11> ポリイミド前駆体に含まれるR⁶及びR⁷の少なくとも1つは、以下の一般式(3)で表される構造単位である<10>に記載のポリイミド前駆体。

[0012] [化3]



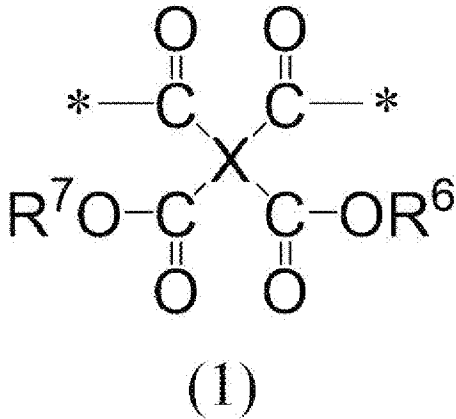
(3)

[0013] 一般式(3)中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲ

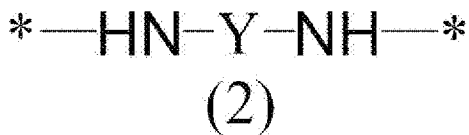
ン原子、又は1価の有機基を表し、 R^8 は、(メタ)アクリロイル基を含む1価の有機基を表し、*は結合位置を表す。

[0014] <12> 一般式(1)で表される構造単位と、一般式(2)で表される構造単位と、を含むポリイミド前駆体と、
重合禁止剤と、
を含むポリイミド前駆体組成物。

[0015] [化4]



[0016] [化5]

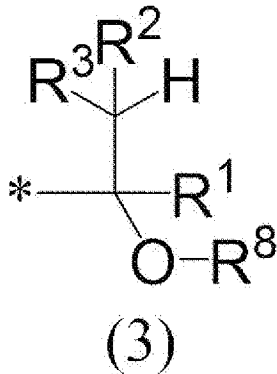


[0017] 一般式(1)中、Xは、4価の有機基を表し、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基を表し、ポリイミド前駆体に含まれる R^6 及び R^7 の少なくとも1つは、(メタ)アクリロイル基を有するビニルエーテル化合物におけるビニル基とカルボキシ基との反応により形成される構造であり、かつ(メタ)アクリロイル基を含む1価の有機基であり、*は結合位置を表し、一般式(2)中、Yは2価の有機基を表し、*は結合位置を表す。

<13> ポリイミド前駆体に含まれる R^6 及び R^7 の少なくとも1つは、以下の一般式(3)で表される構造単位である<12>に記載のポリイミド前駆体組成物。

[0018]

[化6]



[0019] 一般式(3)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は1価の有機基を表し、 R^8 は、(メタ)アクリロイル基を含む1価の有機基を表し、*は結合位置を表す。

[0020] <14> 前記重合禁止剤は、1, 4, 4-トリメチル-2, 3-ジアザビシクロ[3. 2. 2]ノナ-2-エン-2, 3-ジオキドを含む<12>又は<13>に記載のポリイミド前駆体組成物。

<15> <10>又は<11>に記載のポリイミド前駆体又は<12>~<14>のいずれか1つに記載のポリイミド前駆体組成物を含む感光性樹脂組成物。

<16> <15>に記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化物を備える半導体装置。

発明の効果

[0021] 本開示によれば、感光特性に優れる感光性樹脂組成物を製造可能であり、かつ簡便な方法でポリイミド前駆体を可能なポリイミド前駆体の製造方法、並びに当該製造方法を用いた感光性樹脂組成物の製造方法及び硬化物の製造方法を提供することができる。

本開示によれば、感光特性に優れる感光性樹脂組成物を製造可能なポリイミド前駆体、並びにこれを用いたポリイミド前駆体組成物、感光性樹脂組成物及び半導体装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本開示の一実施形態に係る電子部品の製造工程図である。

[図2]各実施例及び比較例における露光量と残膜率との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本開示を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本開示は以下の実施形態に限定されるものではない。

本開示において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本開示を制限するものではない。

本開示において「工程」との語には、他の工程から独立した工程に加え、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目的が達成されれば、当該工程も含まれる。

本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、各成分には、該当する物質が複数種含まれていてもよい。組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、各成分の含有率又は含有量は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率又は含有量を意味する。

本開示において「層」又は「膜」との語には、当該層又は膜が存在する領域を観察したときに、当該領域の全体に形成されている場合に加え、当該領域の一部にのみ形成されている場合も含まれる。

本開示において、層又は膜の厚さは、対象となる層又は膜の最大厚さを意味する。

層又は膜の厚さは、光干渉式膜厚測定装置、マイクロメーター等を用いて測定することができる。本開示において、層又は膜の厚さを直接測定可能な場合には、光干渉式膜厚測定装置、マイクロメーターを用いて測定する。一方、1つの層の厚さ又は複数の層の総厚さを測定する場合には、電子顕微鏡を用いて、測定対象の断面を観察することで測定してもよい。

[0024] 本開示において「(メタ)アクリル」とは、「アクリル」及び「メタクリル」を意味し、「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレート」及び「メタクリレート」を意味し、「(メタ)アクリロイル基」とは、「アクリロイル基」及び「メタクリロイル基」を意味する。

本開示において、「絶縁膜」は絶縁層も包含する概念である。

本開示において官能基が置換基を有する場合、官能基中の炭素数は、置換基の炭素数も含んだ全体の炭素数を意味する。

本開示において実施形態を図面を参照して説明する場合、当該実施形態の構成は図面に示された構成に限定されない。また、各図における部材の大きさは概念的なものであり、部材間の大きさの相対的な関係はこれに限定されない。

[0025] <ポリイミド前駆体の製造方法>

本開示のポリイミド前駆体の製造方法は、重合禁止剤の存在下にてポリアミド酸と(メタ)アクリロイル基を有するビニルエーテル化合物とを反応させる工程を含む。

[0026] 本開示のポリイミド前駆体の製造方法では、重合禁止剤の存在下にてポリアミド酸と(メタ)アクリロイル基を有するビニルエーテル化合物(以下、「特定のビニルエーテル化合物」とも称する。)とを反応させる。これにより、ポリアミド酸に含まれるカルボキシ基と、特定のビニルエーテル化合物に含まれるビニル基とが反応することで(メタ)アクリロイル基を有するポリイミド前駆体を得られる。このようなポリイミド前駆体は、感光性樹脂組成物の調製に好適に用いることができる。本開示の製造方法で製造したポリイミド前駆体を含む感光性樹脂組成物は、残膜率が高い硬化物を製造可能で

ある、現像時の溶媒への溶解速度が高い等の感光特性に優れる。

[0027] 特定のビニルエーテル化合物と反応させるポリアミド酸は、テトラカルボン酸二無水物又はテトラカルボン酸とジアミン化合物とを反応させて得られる化合物であることが好ましい。本開示のポリイミド前駆体の製造方法は、テトラカルボン酸二無水物又はテトラカルボン酸とジアミン化合物とを反応させて前記ポリアミド酸を得る工程をさらに含んでもよい。

[0028] テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、m-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、p-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、1, 1, 4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸無水物、1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス{4'-(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}プロパン二無水物、2, 2-ビス{4'-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}プロパン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス{4'-(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}プロパン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス{4'-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}プロパン二無水物、4, 4'

ーオキシジフタル酸二無水物、4, 4'ースルホニルジフタル酸二無水物、9, 9ービス(3, 4ージカルボキシフェニル)フルオレン二無水物、シクロペンタノンビススピロノルボルナンテトラカルボン酸二無水物、2, 2ービス{4ー(4'ーフェノキシ)フェニル}プロパンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。これらの中でも、3, 3', 4, 4'ービフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'ービフェニルテトラカルボン酸二無水物又は4, 4'ーオキシジフタル酸二無水物であることが好ましく、より低温での接合の観点から3, 3', 4, 4'ービフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物を含むことがより好ましい。

テトラカルボン酸二無水物は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0029] テトラカルボン酸の具体例としては、前述のテトラカルボン酸二無水物の具体例について、二無水物の文言を除いた各種化合物が挙げられる。例えば、3, 3', 4, 4'ービフェニルエーテルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'ービフェニルテトラカルボン酸又は4, 4'ーオキシジフタル酸であることが好ましく、より低温での接合の観点から3, 3', 4, 4'ービフェニルエーテルテトラカルボン酸を含むことがより好ましい。

[0030] ジアミン化合物の具体例としては、2, 2'ージメチルビフェニルー4, 4'ージアミン、2, 2'ービス(トリフルオロメチル)ー4, 4'ージアミノビフェニル、2, 2'ージフルオロー4, 4'ージアミノビフェニル、pーフェニレンジアミン、mーフェニレンジアミン、pーキシリレンジアミン、mーキシリレンジアミン、1, 5ージアミノナフタレン、ベンジジン、4, 4'ージアミノジフェニルエーテル、3, 4'ージアミノジフェニルエーテル、3, 3'ージアミノジフェニルエーテル、2, 4'ージアミノジフェニルエーテル、2, 2'ージアミノジフェニルエーテル、4, 4'ージアミノジフェニルスルホン、3, 4'ージアミノジフェニルスルホン、3, 3'ージアミノジフェニルスルホン、2, 4'ージアミノジフェニルスルホン、2, 2'ージアミノジフェニルスルホン、4, 4'ージアミノジフェニル

スルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、2, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2, 2'-ジアミノジフェニルスルフィド、o-トリジン、o-トリジンスルホン、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジイソプロピルアニリン)、2, 4-ジアミノメチレン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ベンゾフェノンジアミン、ビス{4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、2, 2-ビス{4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス{4-(3'-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン、2-メチル-1, 5-ジアミノペンタン、2-メチル-1, 6-ジアミノヘキサン、2-メチル-1, 7-ジアミノヘプタン、2-メチル-1, 8-ジアミノオクタン、2-メチル-1, 9-ジアミノノナン、2-メチル-1, 10-ジアミノデカン、1, 4-シクロヘキサンジアミン、1, 3-シクロヘキサンジアミン、ジアミノポリシロキサン等が挙げられる。ジアミン化合物としては、2, 2'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及び1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンが好ましい。これらの中でも、柔軟な骨格を有し接着性に優れる観点から、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、及び2, 2-ビス{4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル}プロパンがより好ましい。

ジアミン化合物は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0031] ポリアミド酸は、主鎖末端に不揮発性架橋基を有していてもよい。不揮発性架橋基は、ポリアミド酸の主鎖末端に位置し、加熱、乾燥等により揮発しない架橋反応可能な官能基である。不揮発性架橋基は、不飽和二重結合を含む官能基であってもよい。

[0032] テトラカルボン酸二無水物又はテトラカルボン酸とジアミン化合物とを反応させてポリアミド酸を得る際に、ポリアミド酸の主鎖末端に不揮発性架橋基を形成する化合物（以下、不揮発性架橋基形成化合物ともいう。）をさらに反応させてもよい。不揮発性架橋基形成化合物としては、例えば、無水マレイン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、無水イタコン酸、無水メタクリル酸、2-イソシアナトエチルメタクリレート、2-イソシアナトエチルアクリレート、4-エチニル無水フタル酸、4-ビニル無水フタル酸、ジ- ϵ -ブチルジカーボネート等が挙げられる。これらの化合物が、ジアミン化合物に由来するアミノ基と反応することで主鎖末端に不揮発性架橋基を有する化合物が得られる。

不揮発性架橋基形成化合物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0033] ポリアミド酸を得る際に、テトラカルボン酸二無水物及びテトラカルボン酸の合計（「テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸及び不揮発性架橋基形成化合物の合計」と読み替えてもよい。）と、ジアミン化合物とのモル比率（テトラカルボン酸二無水物及びテトラカルボン酸の合計：ジアミン化合物）は、5：10～15：10であってもよく、7：10～10：10であってもよく、8：10～9.5：10であってもよい。

[0034] テトラカルボン酸二無水物又はテトラカルボン酸とジアミン化合物とを反応させる際に、有機溶媒を用いてもよい。

有機溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0035] 前述の有機溶媒としては、分子内に窒素原子及び硫黄原子を含まない化合物を含むことが好ましい。これにより、テトラカルボン酸二無水物又はテト

ラカルボン酸とジアミン化合物との反応が進行しやすくなる傾向にある。

有機溶媒は、分子内に窒素原子及び硫黄原子を含まない化合物からなるものであってもよく、分子内に窒素原子及び硫黄原子を含まない化合物と、分子内に窒素原子及び硫黄原子の少なくとも一方を含む化合物との混合溶媒であってもよい。

[0036] 前述の有機溶媒としては、 γ -ブチロラクトン、シクロペンタノン、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノールとプロピレンカーボネートとの混合溶媒、及び γ -ブチロラクトンと3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミドとの混合溶媒等が挙げられる。

[0037] 有機溶媒の使用量としては、ポリアミド酸の製造に用いる原料の全質量に対して1倍～10倍であってもよく、2倍～5倍であってもよい。

[0038] 重合禁止剤の存在下にてポリアミド酸を(メタ)アクリロイル基を有するビニルエーテル化合物(特定のビニルエーテル化合物)を反応させることでポリイミド前駆体を製造する。ポリアミド酸は、ポリアミド酸を含む液体であってもよく、例えば、ポリアミド酸及び有機溶媒を含む液体であってもよい。

[0039] 重合禁止剤としては、1,4,4-トリメチル-2,3-ジアザビシクロ[3.2.2]ノナ-2-エン-2,3-ジオキシド、p-メトキシフェノール、ジフェニル-p-ベンゾキノン、ベンゾキノン、ハイドロキノン、ピロガロール、フェノチアジン、レゾルシノール、オルトジニトロベンゼン、パラジニトロベンゼン、メタジニトロベンゼン、フェナントラキノン、N-フェニル-2-ナフチルアミン、クペロン、2,5-トルキノン、タンニン酸、パラベンジルアミノフェノール、ニトロソアミン類等が挙げられる。この中でも、1,4,4-トリメチル-2,3-ジアザビシクロ[3.2.2]ノナ-2-エン-2,3-ジオキシドが好ましい。

重合禁止剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0040] 特定のビニルエーテル化合物としては、(メタ)アクリル酸2-(2-ビ

ニロキシエトキシ) エチルが挙げられる。中でも、アクリル酸 2-(2-ニロキシエトキシ) エチルが好ましい。

特定のビニルエーテル化合物は 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0041] ポリイミド前駆体を製造する際、特定のビニルエーテル化合物以外のビニルエーテル化合物（その他のビニルエーテル化合物とも称する）を用いてもよい。その他のビニルエーテル化合物としては、(メタ) アクリロイル基を有さないビニルエーテル化合物が挙げられる。具体的には、イソプロピルビニルエーテル、sec-ブチルビニルエーテル、sec-ペンチルビニルエーテル等の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素骨格を有するビニルエーテル化合物；シクロヘキシルビニルエーテル、トリシクロデカニルビニルエーテル、ペンタシクロペンタデカニルビニルエーテル等の脂環式飽和炭化水素骨格を含有するビニルエーテル化合物；1-メトキシエチルビニルエーテル、1-エトキシエチルビニルエーテル、1-メチル-2-メトキシエチルビニルエーテル、1-メチル-2-エトキシエチルビニルエーテル等の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素骨格中にエーテル結合を含有するビニルエーテル類などが挙げられる。

[0042] ポリイミド前駆体を製造する際、特定のビニルエーテル化合物の使用量は、特定のビニルエーテル化合物及びその他のビニルエーテル化合物の合計質量に対し、50質量%~100質量%であってもよく、70質量%~90質量%であってもよく、90質量%~100質量%であってもよい。

[0043] ポリイミド前駆体を製造する際、テトラカルボン酸二無水物及びテトラカルボン酸の合計（「テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸及び不揮発性架橋基形成化合物の合計」と読み替えてもよい。）に対するビニルエーテル化合物のモル比率（ビニルエーテル/テトラカルボン酸+テトラカルボン酸二無水物）は、2~5であってもよく、2.5~4.5であってもよく、3~4であってもよい。

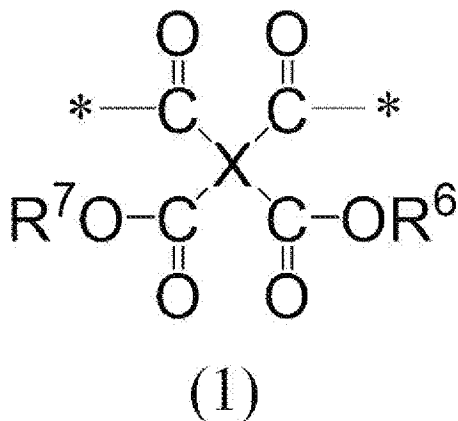
[0044] ポリイミド前駆体を製造する際、重合禁止剤の使用量は、ポリイミド前駆

体の原料全量（例えば、テトラカルボン酸二無水物及びテトラカルボン酸の合計、ジアミン化合物並びに特定のビニルエーテル化合物）に対し、0.1質量%～1.0質量%であってもよく、0.2質量%～0.8質量%であってもよく、0.2質量%～0.5質量%であってもよい。

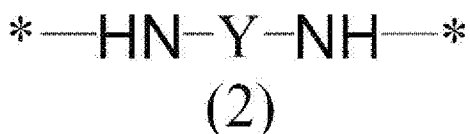
[0045] <ポリイミド前駆体>

本開示のポリイミド前駆体は、一般式（1）で表される構造単位と、一般式（2）で表される構造単位と、を含み、一般式（1）で表される構造単位のR⁶及びR⁷の合計の内、ビニルエーテル化合物におけるビニル基とカルボキシ基との反応により形成される構造に対する（メタ）アクリロイル基を有するビニルエーテル化合物におけるビニル基とカルボキシ基との反応により形成される構造の割合（以下、特定の割合とも称する。）が40モル%以上である。本開示のポリイミド前駆体は、感光特性に優れた感光性樹脂組成物を製造可能である。前述の特定の割合は、50モル%～100モル%であってもよく、70モル%～100モル%であってもよい。

[0046] [化7]



[0047] [化8]

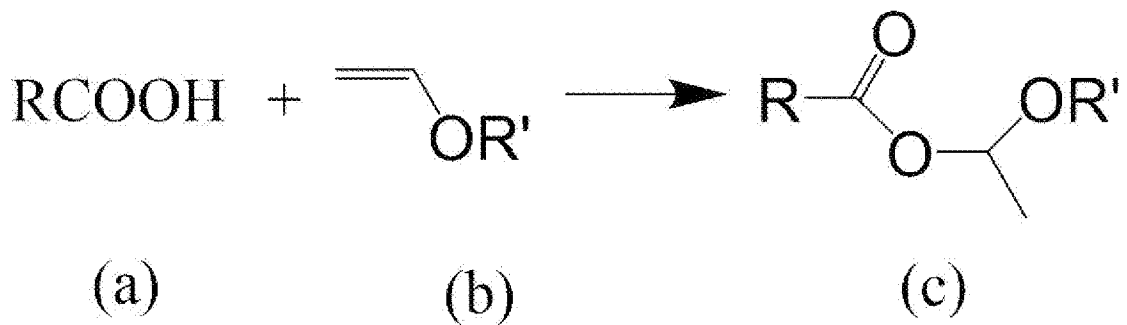


[0048] 一般式（1）中、Xは、4価の有機基を表し、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基を表し、ポリイミド前駆体に含まれるR⁶及びR⁷の少なくとも1つは、（メタ）アクリロイル基を含む1価の有機基で

あり、*は結合位置を表し、一般式(2)中、Yは2価の有機基を表し、*は結合位置を表す。

[0049] ビニルエーテル化合物(以下に示す化合物(b))とカルボキシ基を有する化合物(以下に示す化合物(a))との反応式は以下の通りである。これにより、ビニルエーテル化合物におけるビニル基とカルボキシ基との反応により形成される構造を有する化合物(c)が得られる。なお、以下の反応は一例であり、本開示はこれに限定されない。

[0050] [化9]



[0051] ポリイミド前駆体は、上記一般式(1)で表される構造単位又は上記一般式(2)で表される構造単位を複数有していてもよく、複数の構造単位におけるX、Y、R⁶及びR⁷はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

なお、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に水素原子、又は1価の有機基であればその組み合わせは特に限定されない。例えば、R⁶及びR⁷は、少なくとも1つが水素原子であり、残りが後述する1価の有機基であってもよく、いずれも同じ又は互いに異なる1価の有機基であってもよい。前述のようにポリイミド前駆体が上記一般式(1)で表される構造単位を複数有する場合、各構造単位のR⁶及びR⁷の組み合わせはそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

[0052] 一般式(1)において、Xで表される4価の有機基は、炭素数が4~25であることが好ましく、5~13であることがより好ましく、6~12であることがさらに好ましい。

Xで表される4価の有機基は、芳香環を含んでもよい。芳香環としては、

芳香族炭化水素基（例えば、芳香環を構成する炭素数は6～20）、芳香族複素環式基（例えば、複素環を構成する原子数は5～20）等が挙げられる。Xで表される4価の有機基は、芳香族炭化水素基であることが好ましい。芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環等が挙げられる。

Xで表される4価の有機基が芳香環を含む場合、各芳香環は、置換基を有していてもよいし、無置換であってもよい。芳香環の置換基としては、アルキル基、フッ素原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、アミノ基等が挙げられる。

Xで表される4価の有機基がベンゼン環を含む場合、Xで表される4価の有機基は1つ～4つのベンゼン環を含むことが好ましく、1つ～3つのベンゼン環を含むことがより好ましく、1つ又は2つのベンゼン環を含むことがさらに好ましい。

Xで表される4価の有機基が2つ以上のベンゼン環を含む場合、各ベンゼン環は、単結合により連結されていてもよいし、アルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、カルボニル基、スルホニル基、エーテル結合（ $-O-$ ）、スルフィド結合（ $-S-$ ）、シリレン結合（ $-Si(R^A)_2-$ ；2つの R^A は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表す。）、シロキサン結合（ $-O-(Si(R^B)_2-O)_n-$ ；2つの R^B は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表し、 n は1又は2以上の整数を表す。）等の連結基、これら連結基を少なくとも2つ組み合わせた複合連結基などにより結合されていてもよい。また、2つのベンゼン環が単結合及び連結基の少なくとも一方により2箇所て結合されて、2つのベンゼン環の間に連結基を含む5員環又は6員環が形成されていてもよい。

[0053] 一般式(1)において、 $-COOR^6$ 基と $-CO-$ 基とは互いにオルト位置にあることが好ましく、 $-COOR^7$ 基と $-CO-$ 基とは互いにオルト位置にあることが好ましい。

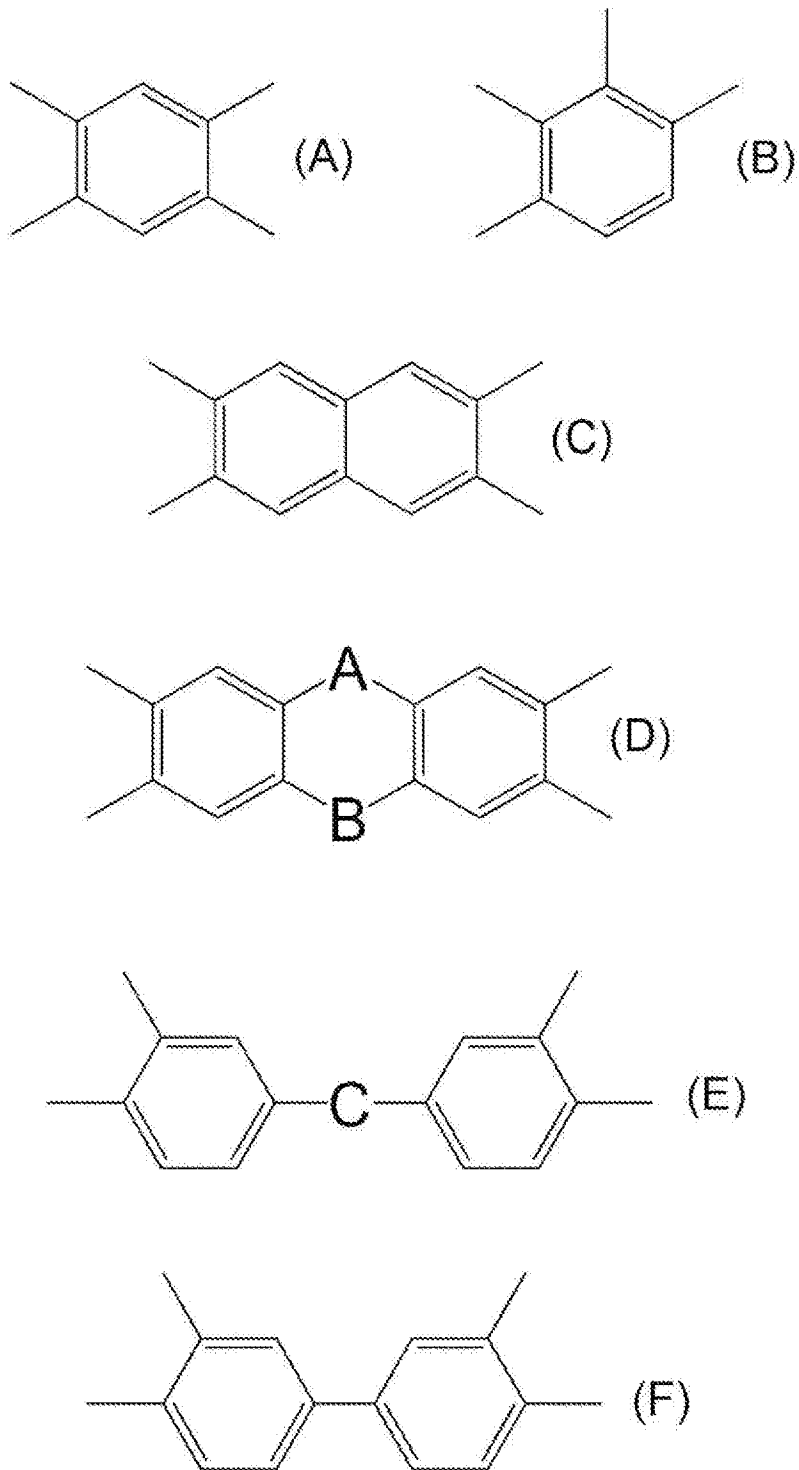
[0054] Xで表される4価の有機基の具体例としては、下記式(A)～式(F)で

表される基が挙げられる。中でも、柔軟性に優れる観点から、下記式（E）で表される基が好ましく、下記式（E）で表され、Cは、エーテル結合を含む基であることがより好ましく、エーテル結合であることがさらに好ましい。下記式（F）は、下記式（E）中のCが単結合である構造である。

なお、本開示は下記具体例に限定されるものではない。

[0055]

[化10]



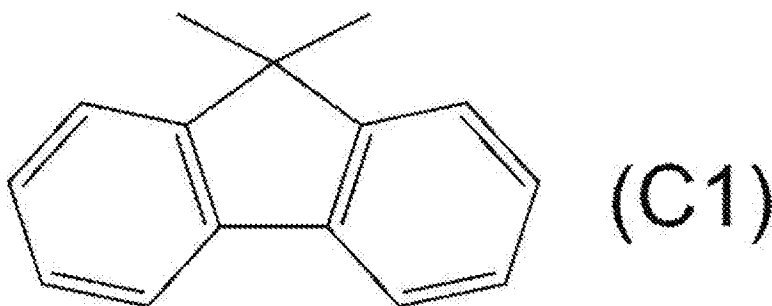
[0056] 式 (D) において、A 及び B は、それぞれ独立に、単結合又はベンゼン環と共役しない 2 価の基である。ただし、A 及び B の両方が単結合となること

はない。ベンゼン環と共役しない2価の基としては、メチレン基、ハロゲン化メチレン基、ハロゲン化メチルメチレン基、カルボニル基、スルホニル基、エーテル結合（ $-O-$ ）、スルフィド結合（ $-S-$ ）、シリレン結合（ $-Si(R^A)_2-$ ；2つの R^A は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表す。）等が挙げられる。中でも、A及びBは、それぞれ独立に、メチレン基、ビス（トリフルオロメチル）メチレン基、ジフルオロメチレン基、エーテル結合、スルフィド結合等が好ましく、エーテル結合がより好ましい。

[0057] 式（E）において、Cは、単結合、アルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、カルボニル基、スルホニル基、エーテル結合（ $-O-$ ）、スルフィド結合（ $-S-$ ）、フェニレン基、エステル結合（ $-O-C(=O)-$ ）、シリレン結合（ $-Si(R^A)_2-$ ；2つの R^A は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表す。）、シロキサン結合（ $-O-(Si(R^B)_2-O-)_n$ ；2つの R^B は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表し、 n は1又は2以上の整数を表す。）又はこれらを少なくとも2つ組み合わせた2価の基を表す。Cは、エーテル結合を含むことが好ましく、エーテル結合であることが好ましい。

また、Cは、下記式（C1）で表される構造を含んでもよい。

[0058] [化11]



[0059] 式（E）におけるCで表されるアルキレン基としては、炭素数が1～10のアルキレン基であることが好ましく、炭素数が1～5のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数が1又は2のアルキレン基であることがさらに好ましい。

式 (E) におけるCで表されるアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等の直鎖状アルキレン基；メチルメチレン基、メチルエチレン基、エチルメチレン基、ジメチルメチレン基、1, 1-ジメチルエチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、エチルエチレン基、1-メチルテトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、1-エチルトリメチレン基、2-エチルトリメチレン基、1, 1-ジメチルトリメチレン基、1, 2-ジメチルトリメチレン基、2, 2-ジメチルトリメチレン基、1-メチルペンタメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、1-エチルテトラメチレン基、2-エチルテトラメチレン基、1, 1-ジメチルテトラメチレン基、1, 2-ジメチルテトラメチレン基、2, 2-ジメチルテトラメチレン基、1, 3-ジメチルテトラメチレン基、2, 3-ジメチルテトラメチレン基、1, 4-ジメチルテトラメチレン基等の分岐鎖状アルキレン基；などが挙げられる。これらの中でも、メチレン基が好ましい。

[0060] 式 (E) におけるCで表されるハロゲン化アルキレン基としては、炭素数が1~10のハロゲン化アルキレン基であることが好ましく、炭素数が1~5のハロゲン化アルキレン基であることがより好ましく、炭素数が1~3のハロゲン化アルキレン基であることがさらに好ましい。

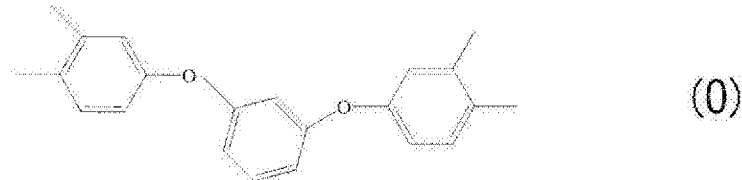
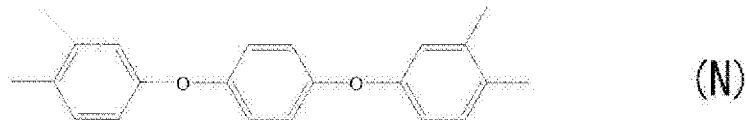
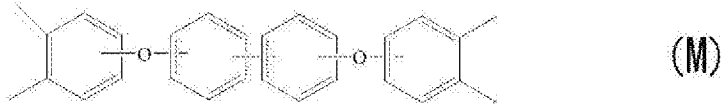
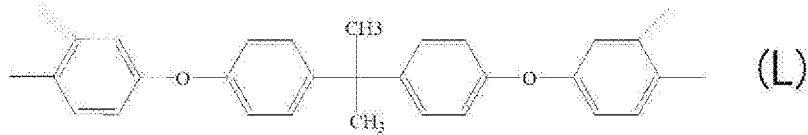
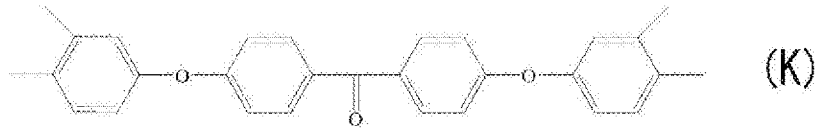
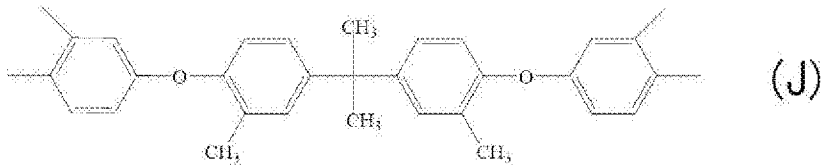
式 (E) におけるCで表されるハロゲン化アルキレン基の具体例としては、上述の式 (E) におけるCで表されるアルキレン基に含まれる少なくとも1つの水素原子がフッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子で置換されたアルキレン基が挙げられる。これらの中でも、フルオロメチレン基、ジフルオロメチレン基、ヘキサフルオロジメチルメチレン基等が好ましい。

[0061] 上記シリレン結合又はシロキサン結合に含まれるR^A又はR^Bで表されるアルキル基としては、炭素数が1~5のアルキル基であることが好ましく、炭素数が1~3のアルキル基であることがより好ましく、炭素数が1又は2のアルキル基であることが

さらに好ましい。R^A又はR^Bで表されるアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

[0062] Xで表される4価の有機基の具体例は、下記式(J)～式(O)で表される基であってもよい。

[0063] [化12]



[0064] 一般式(2)において、Yで表される2価の有機基は、炭素数が4～25であることが好ましく、6～20であることがより好ましく、12～18であることがさらに好ましい。

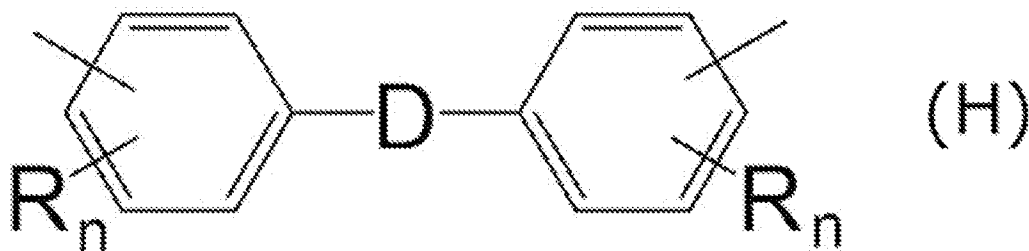
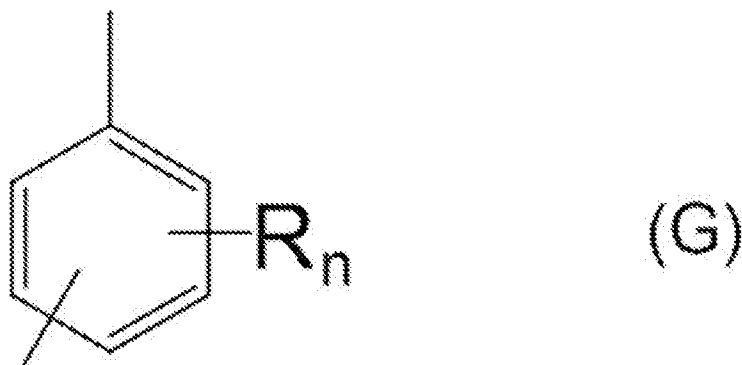
Yで表される2価の有機基の骨格は、Xで表される4価の有機基の骨格と同様であってもよく、Yで表される2価の有機基の好ましい骨格は、Xで表

される4価の有機基の好ましい骨格と同様であってもよい。Yで表される2価の有機基の骨格は、Xで表される4価の有機基にて、2つの結合位置が原子（例えば水素原子）又は官能基（例えばアルキル基）に置換された構造であってもよい。

Yで表される2価の有機基は、2価の脂肪族基であってもよく、2価の芳香族基であってもよい。耐熱性の観点から、Yで表される2価の有機基は、2価の芳香族基であることが好ましい。2価の芳香族基としては、2価の芳香族炭化水素基（例えば、芳香環を構成する炭素数は6～20）、2価の芳香族複素環式基（例えば、複素環を構成する原子数は5～20）等が挙げられ、2価の芳香族炭化水素基が好ましい。

[0065] Yで表される2価の芳香族基の具体例としては、下記式(G)及び式(H)で表される基を挙げるができる。

[0066] [化13]



[0067] 式(G)～式(H)において、Rは、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表し、n

は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。

式(H)において、Dは、単結合、アルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、カルボニル基、スルホニル基、エーテル結合(—O—)、スルフィド結合(—S—)、フェニレン基、エステル結合(—O—C(=O)—)、シリレン結合(—Si(R^A)₂—; 2つのR^Aは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表す。)、シロキサン結合(—O—(Si(R^B)₂—O—)_n; 2つのR^Bは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表し、nは1又は2以上の整数を表す。)又はこれらを少なくとも2つ組み合わせた2価の基を表す。また、Dは、上記式(C1)で表される構造であってもよい。式(H)におけるDの具体例は、式(E)におけるCの具体例と同様である。

式(H)におけるDとしては、各々独立に、単結合、エーテル結合、エーテル結合とフェニレン基とを含む基、エーテル結合とフェニレン基とアルキレン基とを含む基等であることが好ましい。

[0068] 式(G)～式(H)におけるRで表されるアルキル基としては、炭素数が1～10のアルキル基であることが好ましく、炭素数が1～5のアルキル基であることがより好ましく、炭素数が1又は2のアルキル基であることがさらに好ましい。

式(G)～式(H)におけるRで表されるアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

[0069] 式(G)～式(H)におけるRで表されるアルコキシ基としては、炭素数が1～10のアルコキシ基であることが好ましく、炭素数が1～5のアルコキシ基であることがより好ましく、炭素数が1又は2のアルコキシ基であることがさらに好ましい。

式(G)～式(H)におけるRで表されるアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基等が挙げられ

る。

[0070] 式 (G) ~式 (H) における R で表されるハロゲン化アルキル基としては、炭素数が 1 ~ 5 のハロゲン化アルキル基であることが好ましく、炭素数が 1 ~ 3 のハロゲン化アルキル基であることがより好ましく、炭素数が 1 又は 2 のハロゲン化アルキル基であることがさらに好ましい。

式 (G) ~式 (H) における R で表されるハロゲン化アルキル基の具体例としては、式 (G) ~式 (H) における R で表されるアルキル基に含まれる少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子で置換されたアルキル基が挙げられる。これらの中でも、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基等が好ましい。

[0071] 式 (G) ~式 (H) における n は、それぞれ独立に、0 ~ 2 が好ましく、0 又は 1 がより好ましく、0 がさらに好ましい。

[0072] Y で表される 2 価の脂肪族基の具体例としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基、シクロアルキレン基、ポリアルキレンオキサイド構造を有する 2 価の基等が挙げられる。

[0073] Y で表される直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基としては、炭素数が 1 ~ 20 のアルキレン基であることが好ましく、炭素数が 1 ~ 15 のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数が 1 ~ 10 のアルキレン基であることがさらに好ましい。

Y で表されるアルキレン基の具体例としては、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、2-メチルヘキサメチレン基、2-メチルヘプタメチレン基、2-メチルオクタメチレン基、2-メチルノナメチレン基、2-メチルデカメチレン基等が挙げられる。

[0074] Y で表されるシクロアルキレン基としては、炭素数が 3 ~ 10 のシクロアルキレン基であることが好ましく、炭素数が 3 ~ 6 のシクロアルキレン基であることがより好ましい。

Yで表されるシクロアルキレン基の具体例としては、シクロプロピレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

[0075] Yで表されるポリアルキレンオキサイド構造を有する2価の基に含まれる単位構造としては、炭素数1~10のアルキレンオキサイド構造が好ましく、炭素数1~8のアルキレンオキサイド構造がより好ましく、炭素数1~4のアルキレンオキサイド構造がさらに好ましい。なかでも、ポリアルキレンオキサイド構造としてはポリエチレンオキサイド構造又はポリプロピレンオキサイド構造が好ましい。アルキレンオキサイド構造中のアルキレン基は直鎖状であっても分岐状であってもよい。ポリアルキレンオキサイド構造中の単位

構造は1種類でもよく、2種類以上であってもよい。

[0076] Yで表される2価の有機基は、ポリシロキサン構造を有する2価の基であってもよい。Yで表されるポリシロキサン構造を有する2価の基としては、ポリシロキサン構造中のケイ素原子が水素原子、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数6~18のアリール基と結合しているポリシロキサン構造を有する2価の基が挙げられる。

ポリシロキサン構造中のケイ素原子と結合する炭素数1~20のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ドデシル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基が好ましい。

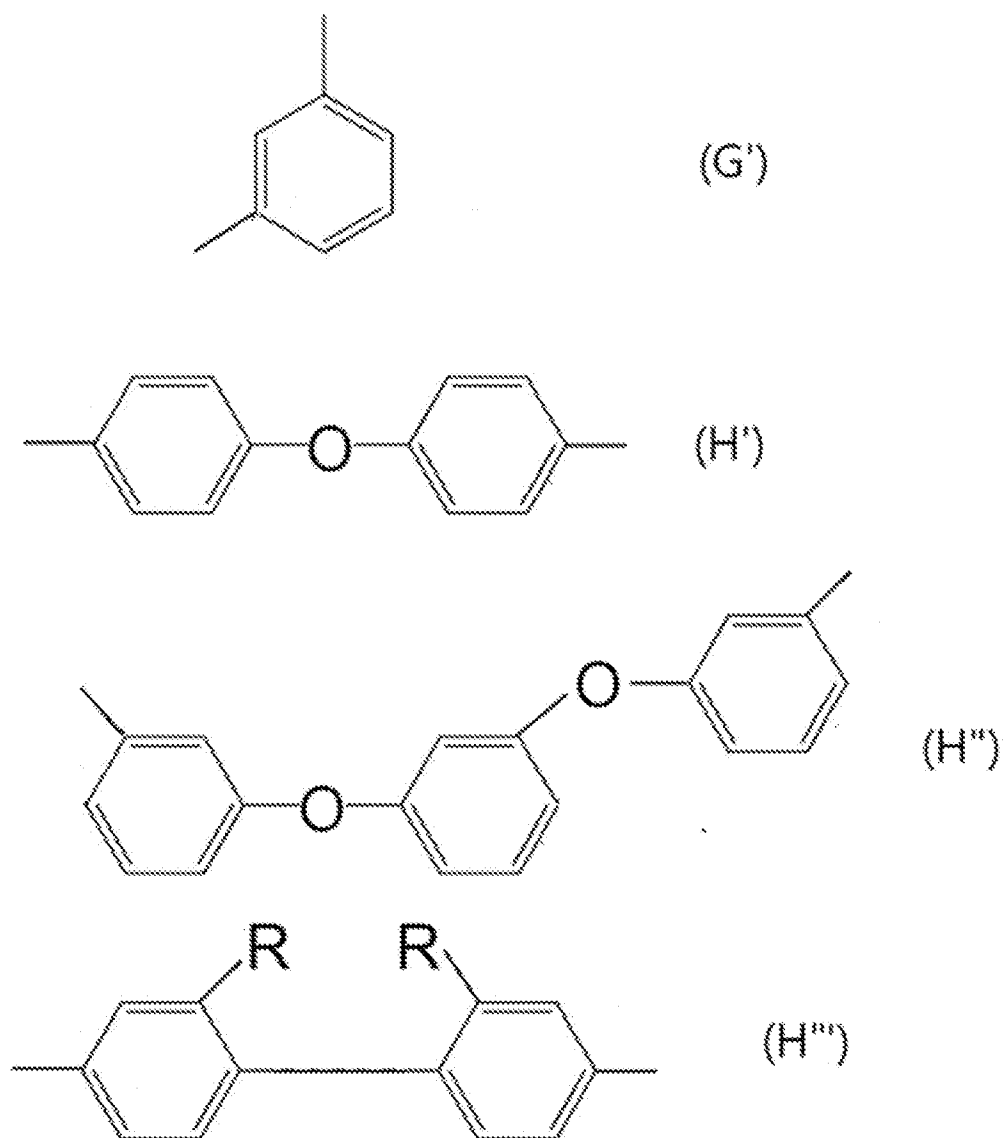
ポリシロキサン構造中のケイ素原子と結合する炭素数6~18のアリール基は、無置換でも置換基で置換されていてもよい。アリール基が置換基を有する場合の置換基の具体例としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、ヒドロキシ基等が挙げられる。炭素数6~18のアリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等が挙げられる。これらの中でも、フェニル基が好ましい。

ポリシロキサン構造中の炭素数1~20のアルキル基又は炭素数6~18のアリール基は、1種類でもよく、2種類以上であってもよい。

Yで表されるポリシロキサン構造を有する2価の基を構成するケイ素原子は、メチレン基、エチレン基等のアルキレン基、フェニレン基等のアリーレン基などを介して一般式(1)中のNH基と結合していてもよい。

[0077] 式(G)で表される基は、下記式(G')で表される基であることが好ましく、式(H)で表される基は、下記式(H')、式(H'')又は式(H''')で表される基であることが好ましい。

[0078] [化14]



[0079] 式(H''')中、Rは、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。Rは、好まし

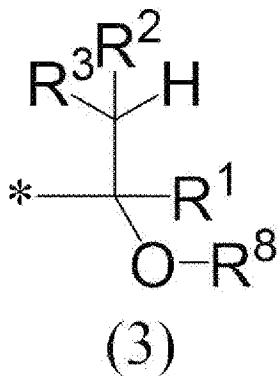
くはアルキル基であり、より好ましくはメチル基である。

[0080] 一般式(1)及び一般式(2)における、Xで表される4価の有機基とYで表される2価の有機基との組み合わせは特に限定されない。

[0081] R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表し、ポリイミド前駆体に含まれるR⁶及びR⁷の少なくとも1つは、(メタ)アクリロイル基を含む1価の有機基である。

[0082] ポリイミド前駆体に含まれるR⁶及びR⁷の少なくとも1つは、以下の一般式(3)で表される構造単位であることが好ましい。

[0083] [化15]



[0084] 一般式(3)中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は1価の有機基を表し、R⁸は、(メタ)アクリロイル基を含む1価の有機基を表し、*は結合位置を表す。

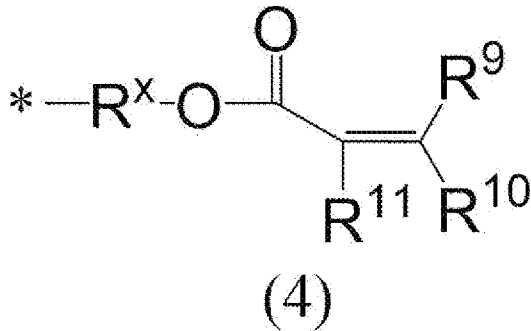
R¹、R²及びR³は、水素原子であることが好ましい。

[0085] R⁸における(メタ)アクリロイル基を含む1価の有機基としては、(メタ)アクリロイル基を除く炭素数が1~10であってもよく、2~5であってもよい。

[0086] R⁸における(メタ)アクリロイル基を含む1価の有機基は、下記一般式(4)で表される基であってもよい。

[0087]

[化16]



[0088] 一般式(4)中、 $R^9 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3の脂肪族炭化水素基を表し、 R^x は2価の連結基を表し、*は結合位置を表す。

[0089] 一般式(4)における $R^9 \sim R^{11}$ で表される脂肪族炭化水素基の炭素数は1～3であり、1又は2であることが好ましい。 $R^9 \sim R^{11}$ で表される脂肪族炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基等が挙げられ、メチル基が好ましい。

[0090] 一般式(4)における $R^9 \sim R^{11}$ の組み合わせとしては、 R^9 及び R^{10} が水素原子であり、 R^{11} が水素原子又はメチル基の組み合わせが好ましい。

[0091] 一般式(4)における R^x は、2価の連結基であり、炭素数1～10であってもよく、炭素数2～5であってもよい。 R^x は、エーテル結合を含むことが好ましい。

[0092] 一般式(1)においては、 R^6 及び R^7 の少なくとも一方が、前記一般式(4)で表される基であることが好ましく、 R^6 及び R^7 の両方が前記一般式(4)で表される基であることがより好ましい。

[0093] ポリイミド前駆体が前述の一般式(1)で表される構造単位を有する化合物を含む場合、当該化合物に含有される全構造単位の R^6 及び R^7 の合計に対する一般式(4)で表される基である R^6 及び R^7 の割合は、60モル%以上であることが好ましく、70モル%以上がより好ましく、80モル%以上がさらに好ましい。上限は特に限定されず、100モル%でもよい。

なお、前述の割合は、0モル%以上60モル%未満であってもよい。

[0094] <ポリイミド前駆体組成物>

本開示のポリイミド前駆体組成物は、前述の一般式（１）で表される構造単位と、前述の一般式（２）で表される構造単位と、を含むポリイミド前駆体と、重合禁止剤と、を含む。本開示のポリイミド前駆体組成物は、感光特性に優れた感光性樹脂組成物を製造可能である。

本開示のポリイミド前駆体組成物に含まれるポリイミド前駆体では、ビニルエーテル化合物におけるビニル基とカルボキシ基との反応により形成される構造に対する（メタ）アクリロイル基を有するビニルエーテル化合物におけるビニル基とカルボキシ基との反応により形成される構造の割合が特に限定されない点で、前述の本開示のポリイミド前駆体と相違する。

本開示のポリイミド前駆体組成物に含まれるポリイミド前駆体の好ましい形態は、前述の本開示のポリイミド前駆体の好ましい形態と同様である。

[0095] 本開示のポリイミド前駆体組成物に含まれる重合禁止剤としては、１，４，４－トリメチル－２，３－ジアザビシクロ〔３．２．２〕ノナン－２－エン－２，３－ジオキシド、ｐ－メトキシフェノール、ジフェニル－ｐ－ベンゾキノン、ベンゾキノン、ハイドロキノン、ピロガロール、フェノチアジン、レゾルシノール、オルトジニトロベンゼン、パラジニトロベンゼン、メタジニトロベンゼン、フェナントラキノン、Ｎ－フェニル－２－ナフチルアミン、クペロン、２，５－トルキノン、タンニン酸、パラベンジルアミノフェノール、ニトロソアミン類等が挙げられる。この中でも、１，４，４－トリメチル－２，３－ジアザビシクロ〔３．２．２〕ノナン－２－エン－２，３－ジオキシドが好ましい。

重合禁止剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0096] 重合禁止剤の含有率は、ポリイミド前駆体組成物の全量に対し、０．１質量％～１．０質量％であってもよく、０．２質量％～０．８質量％であってもよく、０．２質量％～０．５質量％であってもよい。

[0097] <感光性樹脂組成物の製造方法>

本開示の感光性樹脂組成物の製造方法は、本開示のポリイミド前駆体の製造方法によりポリイミド前駆体を製造する工程と、前記ポリイミド前駆体を用いて感光性樹脂組成物を製造する工程と、を含む。本開示の製造方法で製造したポリイミド前駆体を用いることで残膜率が高い硬化物を製造可能である、現像時の溶媒への溶解速度が高い等の感光特性に優れる感光性樹脂組成物を製造できる。

[0098] 本開示のポリイミド前駆体の製造方法により製造したポリイミド前駆体と、他の成分を混合することで感光性樹脂組成物を製造できる。他の成分としては、特に限定されず、溶媒、重合性モノマー、光重合開始剤、増感剤、カップリング剤、熱重合開始剤、重合禁止剤、酸化防止剤、界面活性剤、レベリング剤、防錆剤、含窒素化合物、ジカルボン酸、フィラー等が挙げられ、これらの中から少なくとも1つの成分を含んでいてもよい。

本開示のポリイミド前駆体の製造方法により製造するポリイミド前駆体は、例えば、有機溶媒にポリイミド前駆体が溶解したポリイミド前駆体溶液であってもよく、ポリイミド前駆体溶液に前述の他の成分を混合してもよい。

[0099] <感光性樹脂組成物>

本開示の感光性樹脂組成物は、前述の本開示のポリイミド前駆体又は前述の本開示のポリイミド前駆体組成物を含む。感光性樹脂組成物は、前述の本開示のポリイミド前駆体の製造方法にて例示した他の成分を含んでいてもよい。

[0100] <硬化物の製造方法>

本開示の硬化物の製造方法は、本開示の感光性樹脂組成物の製造方法を用いて感光性樹脂組成物を製造し、製造された感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化物を製造する工程を含む。硬化物の製造に用いる感光性樹脂組成物は、ネガ型であってもよく、ポジ型であってもよい。

[0101] 硬化物は、パターン硬化物であってもよく、パターンがない硬化物であってもよい。硬化物の平均厚さは、5 μm ~ 20 μm が好ましい。

[0102] 硬化物がパターン硬化物である場合、パターン硬化物の製造方法は、感光

性樹脂組成物を基板上に塗布し、乾燥して感光性樹脂膜を形成する工程と、感光性樹脂膜をパターン露光して、樹脂膜を得る工程と、パターン露光後の樹脂膜を、現像剤を用いて現像し、パターン樹脂膜を得る工程と、パターン樹脂膜を加熱処理する工程と、を含むことが好ましい。

[0103] 硬化物がパターンがない硬化物である場合、パターンがない硬化物の製造方法は、感光性樹脂膜を形成する工程と加熱処理する工程とを備える。さらに、露光する工程を備えてもよい。

[0104] 基板としては、ガラス基板、Si基板（シリコンウエハ）等の半導体基板、TiO₂基板、SiO₂基板等の金属酸化物絶縁体基板、窒化ケイ素基板、銅基板、銅合金基板などが挙げられる。

[0105] 本開示の感光性樹脂組成物の塗布方法には特に制限はなく、スピナー等を用いて行うことができる。

[0106] 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80℃～150℃が好ましく、溶解コントラストを確保する観点から、80℃～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、感光性樹脂組成物を膜状に形成した感光性樹脂膜を得ることができる。

[0107] 感光性樹脂膜の平均厚さは、5μm～100μmが好ましく、6μm～50μmがより好ましく、7μm～30μmがさらに好ましい。

[0108] パターン露光は、例えばフォトマスクを介して所定のパターンに露光する。

照射する活性光線は、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、アライナー、投影露光機、ステッパ、スキャナ露光機等を用いることができる。

[0109] 現像することで、パターン形成された樹脂膜（パターン樹脂膜）を得るこ

とができる。一般的に、ネガ型感光性樹脂組成物を用いた場合には、未露光部を現像剤で除去する。

現像剤としては、感光性樹脂膜の良溶媒を単独で、又は良溶媒と貧溶媒を適宜混合して用いることができる。

良溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

貧溶媒としては、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、水等が挙げられる。

[0110] 現像剤に界面活性剤を添加してもよい。添加量としては、現像剤100質量部に対して、0.01質量部~10質量部が好ましく、0.1質量部~5質量部がより好ましい。

[0111] 現像時間は、例えば感光性樹脂膜を浸漬して完全に溶解するまでの時間の2倍とすることができる。

現像時間は、用いるポリイミド前駆体によっても異なるが、10秒間~15分間が好ましく、10秒間~5分間より好ましく、生産性の観点からは、20秒間~5分間がさらに好ましい。

[0112] 現像後、リンス液により洗浄を行ってもよい。

リンス液としては、蒸留水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、トルエン、キシレン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル等を単独又は適宜混合して用いてもよく、また段階的に組み合わせて用いてもよい。

[0113] パターン樹脂膜を加熱処理することにより、パターン硬化物を得ることができる。

ポリイミド前駆体が、加熱処理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樹脂となる。

[0114] 加熱処理の温度は、250℃以下が好ましく、120℃～250℃がより好ましく、160℃～200℃がさらに好ましい。

加熱処理の温度が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、デバイスを歩留りよ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。

[0115] 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。

加熱処理の時間が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十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、パターン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。

[0116] 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。

[0117] 硬化物は、層間絶縁膜、カバーコート層又は表面保護膜として用いることができる。さらには、硬化物は、パッシベーション膜、バッファークोट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、バッファークोट膜、層間絶縁膜、カバーコート層及び表面保護膜等からなる群より選択される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、積層デバイス（マルチダイファンアウトウエハレベルパッケージ等）等の電子部品などを製造することができる。

[0118] <半導体装置>

本開示の半導体装置は、前述の本開示の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化物を含む。

[0119] 本開示の半導体装置の製造工程の一例を、図面を参照して説明する。

図1は、本開示の一実施形態に係る多層配線構造の半導体装置の製造工程

図である。

図 1 において、回路素子を有する Si 基板等の半導体基板 1 は、回路素子の所定部分を除いてシリコン酸化膜等の保護膜 2 などで被覆され、露出した回路素子上に第 1 導体層 3 が形成される。その後、半導体基板 1 上に層間絶縁膜 4 が形成される。

[0120] 次に、塩化ゴム系、フェノールノボラック系等の感光性樹脂層 5 が、層間絶縁膜 4 上に形成され、公知の写真食刻技術によって所定部分の層間絶縁膜 4 が露出するように窓 6 A が設けられる。

[0121] 窓 6 A が露出した層間絶縁膜 4 は、選択的にエッチングされ、窓 6 B が設けられる。

次いで、窓 6 B から露出した第 1 導体層 3 を腐食することなく、感光性樹脂層 5 を腐食するようなエッチング溶液を用いて感光性樹脂層 5 が除去される。

[0122] さらに公知の写真食刻技術を用いて、第 2 導体層 7 を形成し、第 1 導体層 3 との電氣的接続を行う。

3 層以上の多層配線構造を形成する場合には、上述の工程を繰り返して行い、各層を形成することができる。

[0123] 次に、本開示の感光性樹脂組成物を用いて、パターン露光により窓 6 C を開口し、表面保護膜 8 を形成する。表面保護膜 8 は、第 2 導体層 7 を外部からの応力、 α 線等から保護するものであり、得られる半導体装置は信頼性に優れる。

尚、前記例において、層間絶縁膜 4 を本開示の感光性樹脂組成物を用いて形成することも可能である。

実施例

[0124] 以下、実施例及び比較例に基づき、本開示についてさらに具体的に説明する。尚、本開示は下記実施例に限定されるものではない。

[0125] [実施例 1]

(合成例 1 (A 1 の合成))

100 mLセパラブルフラスコに溶媒である γ -ブチロラクトン48.38質量部を加え、次いで、ジアミン化合物であるパラフェニレンジアミン（PPD）1.75質量部（0.0162モル）及び2,2'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジアミン（DMA P）3.44質量部（0.0162モル）を加え、攪拌することで溶媒にジアミン化合物を溶解させた。得られた混合液にテトラカルボン酸二無水物である4,4'-オキシジフタル酸無水物（ODPA）6.70質量部（0.0216モル）及び3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（s-BPDA）4.24質量部（0.0144モル）を加え、60℃で6時間攪拌してポリアミド酸を得た。ポリアミド酸を含む反応液に重合禁止剤である1,4,4-トリメチル-2,3-ジアザビシクロ[3.2.2]ノナ-2-エン-2,3-ジオキシド0.129質量部を加え、さらにビニルエーテル化合物であるアクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル（VEEA：登録商標）26.81質量部（0.1440モル）を加え、60℃で6時間攪拌してポリイミド前駆体（A1）を含む反応液を得た。

[0126] ポリイミド前駆体（A1）に対して2質量%となるように1-[4-(フェニルチオ)フェニル]オクタン-1,2-ジオン=2-(O-ベンゾイルオキシム)をポリイミド前駆体（A1）を含む反応液に加えて実施例1の感光性樹脂組成物を得た。

[0127] [実施例2]

実施例1において、重合禁止剤の量を0.119質量部に変更し、かつ、アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル（VEEA：登録商標）の量を23.46質量部（0.1260モル）に変更した以外は実施例1と同様にしてポリイミド前駆体（A2）を含む反応液を得た。

[0128] ポリイミド前駆体（A2）に対して2質量%となるように1-[4-(フェニルチオ)フェニル]オクタン-1,2-ジオン=2-(O-ベンゾイルオキシム)をポリイミド前駆体（A2）を含む反応液に加えて実施例1の感光性樹脂組成物を得た。

[0129] [実施例3]

実施例1において、重合禁止剤の量を0.109質量部に変更し、かつ、アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル(VEEA:登録商標)の量を20.11質量部(0.1080モル)に変更した以外は実施例1と同様にしてポリイミド前駆体(A3)を含む反応液を得た。

[0130] ポリイミド前駆体(A3)に対して2質量%となるように1-[4-(フェニルチオ)フェニル]オクタン-1,2-ジオン=2-(O-ベンゾイルオキシム)をポリイミド前駆体(A3)を含む反応液に加えて実施例1の感光性樹脂組成物を得た。

[0131] [実施例4]

(合成例4(A4の合成))

100mLセパラブルフラスコに溶媒である γ -ブチロラクトン45.4質量部を加え、次いで、ジアミン化合物であるパラフェニレンジアミン(PPD)1.75質量部(0.0162モル)及び2,2'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジアミン(DMAP)3.44質量部(0.0162モル)を加え、攪拌することで溶媒にジアミン化合物を溶解させた。得られた混合液にテトラカルボン酸二無水物である4,4'-オキシジフタル酸無水物(OPDA)5.58質量部(0.0180モル)及び3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)3.18質量部(0.0108モル)並びにジカルボン酸無水物である5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物1.18質量部(0.0072モル)を加え、60℃で6時間攪拌してポリアミド酸を得た。ポリアミド酸を含む反応液に重合禁止剤である1,4,4-トリメチル-2,3-ジアザビシクロ[3.2.2]ノナー-2-エン-2,3-ジオキソド0.126質量部を加え、さらにビニルエーテル化合物であるアクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル(VEEA:登録商標)26.81質量部(0.1440モル)を加え、60℃で6時間攪拌してポリイミド前駆体(A4)を含む反応液を得た。

[0132] ポリイミド前駆体(A4)に対して2質量%となるように1-[4-(フ

エニルチオ)フェニル]オクタン-1, 2-ジオン=2-(O-ベンゾイルオキシム)をポリイミド前駆体(A4)を含む反応液に加えて実施例4の感光性樹脂組成物を得た。

[0133] [実施例5]

(合成例5(A5の合成))

100mLセパラブルフラスコに溶媒である γ -ブチロラクトン44.54質量部を加え、次いで、ジアミン化合物であるパラフェニレンジアミン(PPD)1.75質量部(0.0162モル)及び2, 2'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジアミン(DMAP)3.44質量部(0.0162モル)を加え、攪拌することで溶媒にジアミン化合物を溶解させた。得られた混合液にテトラカルボン酸二無水物である3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)8.47質量部(0.0288モル)及びジカルボン酸無水物である5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物1.18質量部(0.0072モル)を加え、60°Cで6時間攪拌してポリアミド酸を得た。ポリアミド酸を含む反応液に重合禁止剤である1, 4, 4-トリメチル-2, 3-ジアザビシクロ[3.2.2]ノナン-2-エン-2, 3-ジオキシド0.125質量部を加え、さらにビニルエーテル化合物であるアクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル(VEEA:登録商標)26.81質量部(0.1440モル)を加え、60°Cで6時間攪拌してポリイミド前駆体(A5)を含む反応液を得た。

[0134] ポリイミド前駆体(A5)に対して2質量%となるように1-[4-(フェニルチオ)フェニル]オクタン-1, 2-ジオン=2-(O-ベンゾイルオキシム)をポリイミド前駆体(A5)を含む反応液に加えて実施例5の感光性樹脂組成物を得た。

[0135] [実施例6]

(合成例6(A6の合成))

100mLセパラブルフラスコに溶媒である γ -ブチロラクトン54.14質量部を加え、次いで、ジアミン化合物である2, 2'-ジメチルビフェニ

ルー4, 4'-ジアミン (DMA P) 6.88質量部 (0.0324モル) を加え、攪拌することで溶媒にジアミン化合物を溶解させた。得られた混合液にテトラカルボン酸二無水物である4, 4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA) 11.17質量部 (0.0360モル) を加え、60°Cで6時間攪拌してポリアミド酸を得た。ポリアミド酸を含む反応液に重合禁止剤である1, 4, 4-トリメチル-2, 3-ジアザビシクロ [3. 2. 2] ノナー2-エン-2, 3-ジオキシド0.135質量部を加え、さらにビニルエーテル化合物であるアクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ) エチル (VEEA: 登録商標) 26.81質量部 (0.1440モル) を加え、60°Cで6時間攪拌してポリイミド前駆体 (A6) を含む反応液を得た。

[0136] ポリイミド前駆体 (A6) に対して2質量%となるように1-[4-(フェニルチオ)フェニル]オクタン-1, 2-ジオン=2-(O-ベンゾイルオキシム) をポリイミド前駆体 (A6) を含む反応液に加えて実施例6の感光性樹脂組成物を得た。

[0137] [比較例1]

(合成例7 (A7の合成))

1000mLポリビンにγ-ブチロラクトン258.5質量部、ジメチルスルホキシド258.5質量部、及びテトラカルボン酸二無水物である4, 4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA) 67.0質量部 (0.216モル) を加え、さらにヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 59.3質量部 (0.456モル)、触媒量の1, 8-ジアザビシクロウンデセン (DBU) 及びベンゾキノン (BQ) 0.23質量部 (0.00216モル) を加えた。また別の1000mLポリビンにγ-ブチロラクトン159.5質量部、ジメチルスルホキシド159.5質量部、及び3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA) 42.4質量部 (0.144モル) を加え、さらにヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 39.4質量部 (0.302モル)、触媒量の1, 8-ジアザビシクロウンデセン (DBU) 及びベンゾキノン (BQ) 0.156質量部 (0.0

0.144 mol) を加えた。それぞれの混合液を 48 時間攪拌した後、300 mL セパラブルフラスコに加え、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール-水合物 ($\text{HOBt} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 113.0 質量部 (0.738 mol) を加えて 60 分間攪拌した。次いで、混合液にジイソプロピルカルボジイミド (DIC) 93.1 質量部 (0.738 mol) を加えて 120 分間攪拌した。その後、ジアミン化合物であるパラフェニレンジアミン (PPD) 17.5 質量部 (0.0162 mol) 及び 2, 2'-ジメチルピフェニル-4, 4'-ジアミン (DMAP) 34.4 質量部 (0.162 mol) を γ -ブチロラクトン 102.0 質量部及びジメチルスルホキシド 102.0 質量部に溶解させた溶液を加えて 1 晩攪拌して副生成物をろ別してポリイミド前駆体 (A7) を含む反応液を得た。この反応液を蒸留水に滴下し、沈殿物をろ別して集め、数回洗浄した後、減圧乾燥することによってポリイミド前駆体 (A7) を得た。

[0138] 乾燥後のポリイミド前駆体 (A7) 100 質量部に対し、1, 4, 4-トリメチル-2, 3-ジアザビシクロ [3. 2. 2] ノナ-2-エン-2, 3-ジオキシド 0.44 質量部、アクリル酸 2-(2-ビニロキシエトキシ) エチル (VEEA: 登録商標) 45 質量部、 γ -ブチロラクトン 164 質量部及び 1-[4-(フェニルチオ)フェニル]オクタン-1, 2-ジオン=2-(O -ベンゾイルオキシム) 2 質量部を加えて比較例 1 の感光性樹脂組成物を得た。

[0139] (溶解速度の測定)

得られた感光性樹脂組成物を、塗布装置 Act 8 (東京エレクトロン株式会社製) を用いて、シリコンウエハ上にスピンコートし、100°C で 200 秒間乾燥して乾燥膜厚が表 1 に示す通りである感光性樹脂膜を形成した。

得られた感光性樹脂膜をシクロペンタノンに 7 秒間浸漬し、溶解した膜厚を測定した。さらに、残った膜厚から溶解速度 ($\mu\text{m}/\text{s}$) を測定した。

結果を表 1 に示す。

[0140] (残膜率の測定)

得られた感光性樹脂組成物を、塗布装置 Act 8（東京エレクトロン株式会社製）を用いて、シリコンウエハ上にスピコートし、100℃で200秒間乾燥して感光性樹脂膜を形成した。得られた感光性樹脂膜の乾燥膜厚を測定した。スピコート時の回転数は、各実施例では1000rpm（回／分）とし、比較例1では2700rpmとした。

また、上記と同様に感光性樹脂膜を形成し、得られた感光性樹脂膜に、i線ステツパNES2WA06（Nikon社製）を用いて、露光量100mJ/cm²～1100mJ/cm²の条件で露光を行った。

露光後加熱後の樹脂膜を、Act 8を用いて、シクロペンタノンに、20秒（各実施例）又は66秒（比較例1）の現像時間でパドル現像した後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）でリンス洗浄を行い、パターン樹脂膜を得た。

露光量100mJ/cm²～1100mJ/cm²の条件におけるパターン樹脂膜の残膜率を以下の式に基づいて求めた。結果を表2及び図2に示す。

$$\text{残膜率 (\%)} = 100 \times (\text{現像後膜厚 (\mu m)} / \text{乾燥膜厚 (\mu m)})$$

[0141] [表1]

	乾燥膜厚 μm	現像後膜厚 μm	溶解した膜厚 μm	溶解速度 μm/s
実施例1	7.29	0	7.29	>1.04
実施例2	7.95	0	7.95	>1.14
実施例3	7.83	0	7.83	>1.12
実施例4	7.57	0	7.57	>1.08
実施例5	7.64	0	7.64	>1.09
実施例6	5.79	0	5.79	>0.83
比較例1	8.17	6.56	1.61	0.23

[0142]

[表2]

露光量 (mJ/cm ²)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1
	残膜率 (%)						
100	96.1	96.2	95.1	97.0	95.5	92.9	73.1
200	96.8	96.9	96.2	97.6	96.2	94.0	84.4
300	97.0	97.1	96.1	97.8	96.6	94.2	87.7
400	97.2	97.2	96.3	98.1	96.9	94.4	88.8
500	97.2	97.4	96.5	98.0	96.6	94.6	89.7
600	97.6	97.6	96.8	98.1	97.2	95.0	90.0
700	97.5	97.5	96.7	98.4	97.3	95.0	90.1
800	97.6	97.5	96.8	98.5	97.5	95.1	90.2
900	98.0	97.7	96.7	98.2	97.4	95.4	90.3
1000	98.0	97.8	97.3	98.4	97.9	95.6	90.4
1100	98.2	97.7	96.8	98.4	97.8	95.8	90.6

[0143] 実施例 1～実施例 6 では、表 1 に示すように比較例 1 よりも溶解速度が高く、表 2 及び図 2 に示すように比較例 1 よりも残膜率が高かった。以上の点から、実施例 1～実施例 6 では、優れた感光特性を有する感光性樹脂組成物が得られた。

[0144] 本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

符号の説明

- [0145] 1 半導体基板
 2 保護膜
 3 第 1 導体層
 4 層間絶縁膜
 5 感光性樹脂層
 6 A、6 B、6 C 窓
 7 第 2 導体層
 8 表面保護膜

請求の範囲

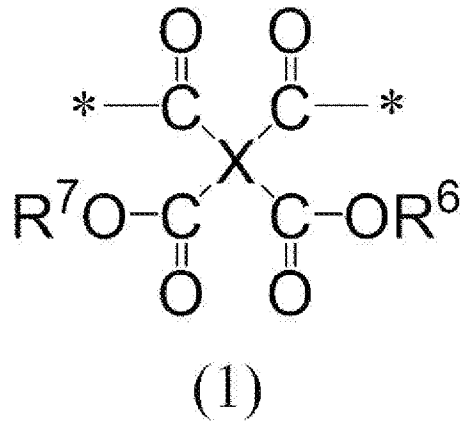
- [請求項1] 重合禁止剤の存在下にてポリアミド酸と（メタ）アクリロイル基を有するビニルエーテル化合物とを反応させる工程を含むポリイミド前駆体の製造方法。
- [請求項2] テトラカルボン酸二無水物又はテトラカルボン酸とジアミン化合物とを反応させて前記ポリアミド酸を得る工程をさらに含む請求項1に記載のポリイミド前駆体の製造方法。
- [請求項3] 前記重合禁止剤は、1, 4, 4-トリメチルー2, 3-ジアザピシクロ[3. 2. 2]ノナー2-エン-2, 3-ジオキシドを含む請求項1又は請求項2に記載のポリイミド前駆体の製造方法。
- [請求項4] 前記テトラカルボン酸二無水物及びテトラカルボン酸の合計に対する前記ビニルエーテル化合物のモル比率は、2～5である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のポリイミド前駆体の製造方法。
- [請求項5] 前記ビニルエーテル化合物は、（メタ）アクリル酸2-（2-ビロキシエトキシ）エチルを含む請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のポリイミド前駆体の製造方法。
- [請求項6] 前記ポリアミド酸を得る工程では、溶媒中にて前記テトラカルボン酸二無水物と前記ジアミン化合物とを反応させ、前記溶媒は、分子内に窒素原子及び硫黄原子を含まない化合物を含む請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のポリイミド前駆体の製造方法。
- [請求項7] 前記溶媒は、γ-ブチロラクトン、シクロペンタノン、3-メトキシ-3-メチルー1-ブタノールとプロピレンカーボネートとの混合溶媒、及びγ-ブチロラクトンと3-メトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミドとの混合溶媒からなる群より選択される少なくとも1種を含む請求項6に記載のポリイミド前駆体の製造方法。
- [請求項8] 請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のポリイミド前駆体の製造方法によりポリイミド前駆体を製造する工程と、
前記ポリイミド前駆体を用いて感光性樹脂組成物を製造する工程と

を含む感光性樹脂組成物の製造方法。

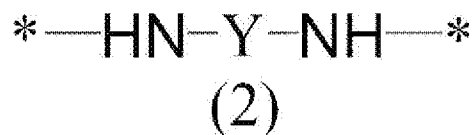
[請求項9] 請求項8に記載の感光性樹脂組成物の製造方法を用いて感光性樹脂組成物を製造し、製造された感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化物を製造する工程を含む硬化物の製造方法。

[請求項10] 一般式(1)で表される構造単位と、一般式(2)で表される構造単位と、を含み、一般式(1)で表される構造単位のR⁶及びR⁷の合計の内、ビニルエーテル化合物におけるビニル基とカルボキシ基との反応により形成される構造に対する(メタ)アクリロイル基を有するビニルエーテル化合物におけるビニル基とカルボキシ基との反応により形成される構造の割合が40モル%以上であるポリイミド前駆体。

[化1]



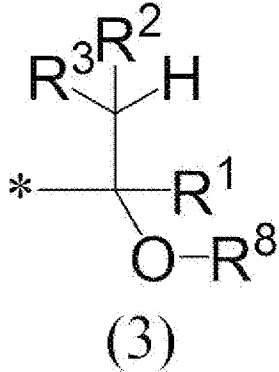
[化2]



一般式(1)中、Xは、4価の有機基を表し、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基を表し、ポリイミド前駆体に含まれるR⁶及びR⁷の少なくとも1つは、(メタ)アクリロイル基を含む1価の有機基であり、*は結合位置を表し、一般式(2)中、Yは2価の有機基を表し、*は結合位置を表す。

[請求項11] ポリイミド前駆体に含まれる R^6 及び R^7 の少なくとも1つは、以下の一般式(3)で表される構造単位である請求項10に記載のポリイミド前駆体。

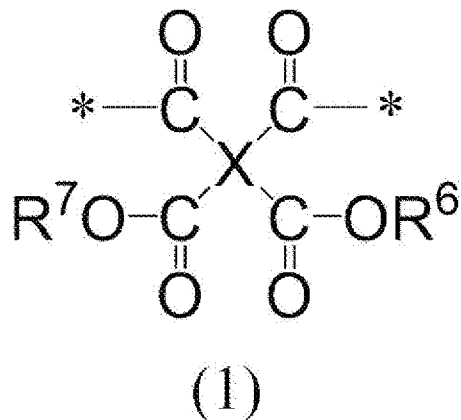
[化3]



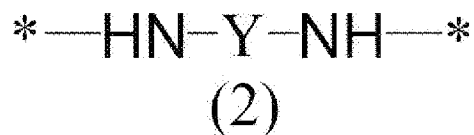
一般式(3)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は1価の有機基を表し、 R^8 は、(メタ)アクリロイル基を含む1価の有機基を表し、*は結合位置を表す。

[請求項12] 一般式(1)で表される構造単位と、一般式(2)で表される構造単位と、を含むポリイミド前駆体と、
重合禁止剤と、
を含むポリイミド前駆体組成物。

[化4]



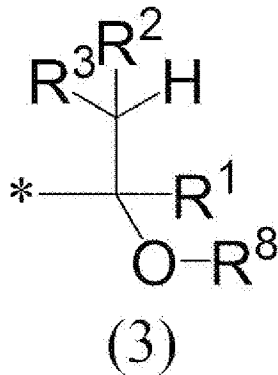
[化5]



一般式(1)中、Xは、4価の有機基を表し、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基を表し、ポリイミド前駆体に含まれるR⁶及びR⁷の少なくとも1つは、(メタ)アクリロイル基を有するビニルエーテル化合物におけるビニル基とカルボキシ基との反応により形成される構造であり、かつ(メタ)アクリロイル基を含む1価の有機基であり、*は結合位置を表し、一般式(2)中、Yは2価の有機基を表し、*は結合位置を表す。

[請求項13] ポリイミド前駆体に含まれるR⁶及びR⁷の少なくとも1つは、以下の一般式(3)で表される構造単位である請求項12に記載のポリイミド前駆体組成物。

[化6]



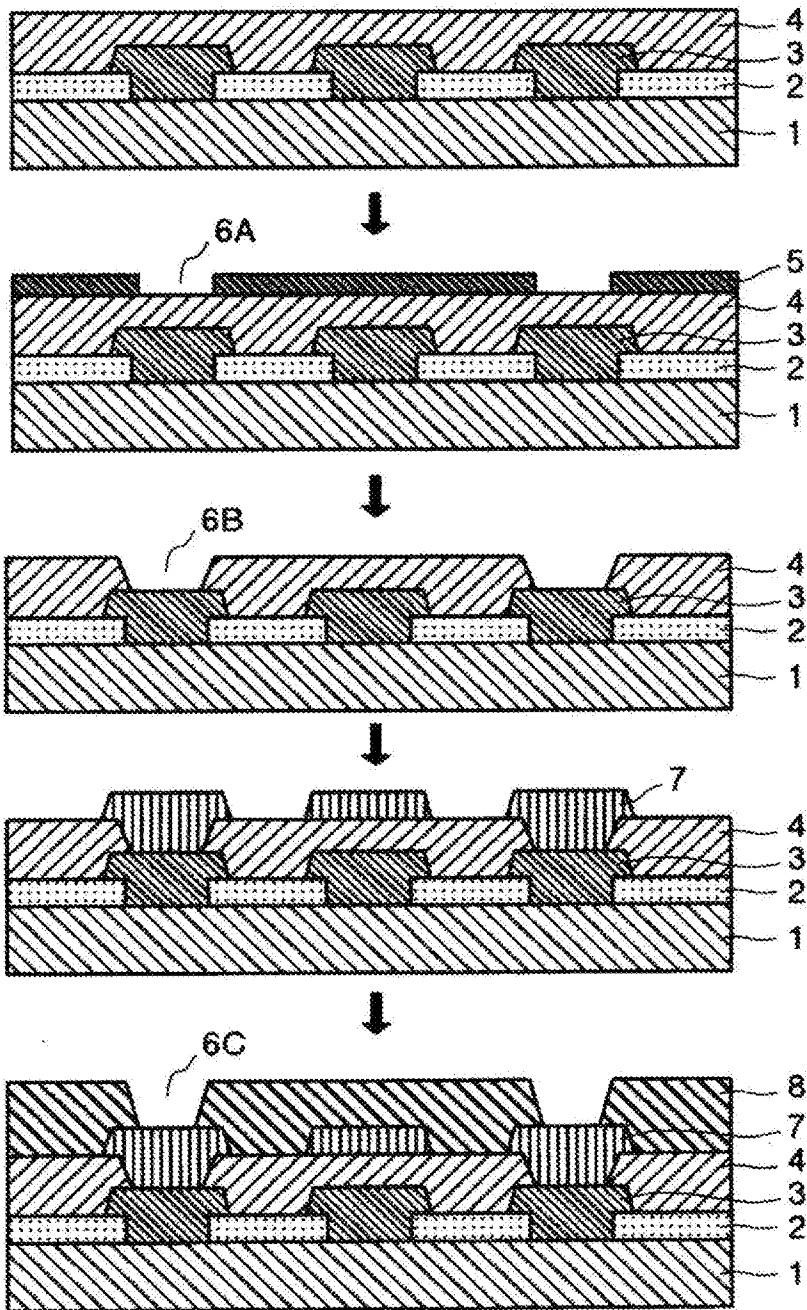
一般式(3)中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は1価の有機基を表し、R⁸は、(メタ)アクリロイル基を含む1価の有機基を表し、*は結合位置を表す。

[請求項14] 前記重合禁止剤は、1,4,4-トリメチル-2,3-ジアザピシクロ[3.2.2]ノナー-2-エン-2,3-ジオキシドを含む請求項12又は請求項13に記載のポリイミド前駆体組成物。

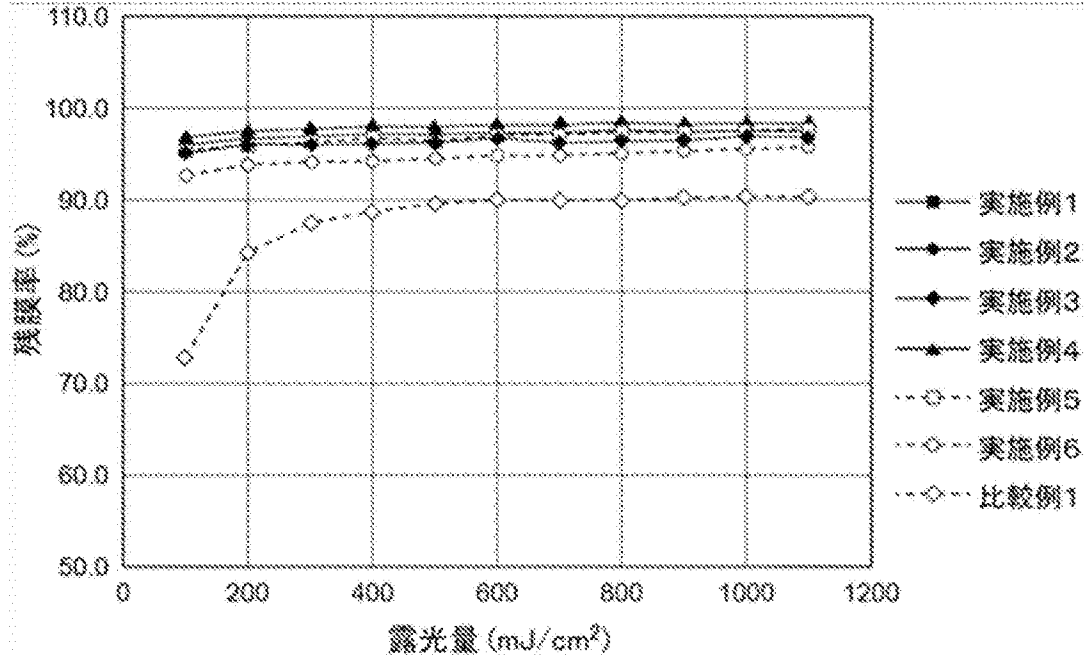
[請求項15] 請求項10又は11に記載のポリイミド前駆体又は請求項12～請求項14のいずれか1項に記載のポリイミド前駆体組成物を含む感光性樹脂組成物。

[請求項16] 請求項15に記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化物を備える半導体装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/034787

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08G 73/12(2006.01) FI: C08G73/12		
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) C08G73/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-111805 A (ETERNAL MATERIALS CO., LTD.) 19 July 2018 (2018-07-19) claims, paragraphs [0178]-[0179], examples	10-11
Y		10-16
A		1-9
Y	JP 2022-110710 A (HD MICROSYSTEMS LTD.) 29 July 2022 (2022-07-29) paragraphs [0087]-[0088], examples	10-16
Y	WO 2020/071204 A1 (HITACHI CHEMICAL DUPONT MICROSYSTEMS LTD.) 09 April 2020 (2020-04-09) paragraphs [0111]-[0112], examples	10-16
Y	JP 2009-244479 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 22 October 2009 (2009-10-22) claims, examples	12-16
A		1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 06 December 2023		Date of mailing of the international search report 19 December 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/034787

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-111805	A	19 July 2018	US 2018/0148541 A1 claims, paragraphs [0081]- [0082], examples	
				TW 201821478 A	
				CN 108192098 A	
				KR 10-2018-0131344 A	

JP	2022-110710	A	29 July 2022	(Family: none)	

WO	2020/071204	A1	09 April 2020	KR 10-2021-0068431 A	
				CN 113168102 A	
				TW 202024189 A	

JP	2009-244479	A	22 October 2009	US 2009/0263745 A1 claims, examples	
				US 2011/0281218 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 73/12(2006.01)i FI: C08G73/12		
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）） C08G73/12 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2018-111805 A (長興材料工業股▲ふん▼有限公司) 19.07.2018 (2018 - 07 - 19) 特許請求の範囲、段落0178-0179、実施例	10-11 10-16 1-9
Y	JP 2022-110710 A (HDマイクロシステムズ株式会社) 29.07.2022 (2022 - 07 - 29) 段落0087-0088、実施例	10-16
Y	WO 2020/071204 A1 (日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社) 09.04.2020 (2020 - 04 - 09) 段落0111-0112、実施例	10-16
Y A	JP 2009-244479 A (大日本印刷株式会社) 22.10.2009 (2009 - 10 - 22) 特許請求の範囲、実施例	12-16 1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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	
06.12.2023	19.12.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 古妻 泰一 4J 3408 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/034787

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-111805	A	19.07.2018	US	2018/0148541	A1	
				特許請求の範囲、段落 0081-0082、実施例			
				TW	201821478	A	
				CN	108192098	A	
				KR	10-2018-0131344	A	

JP	2022-110710	A	29.07.2022	(ファミリーなし)			

WO	2020/071204	A1	09.04.2020	KR	10-2021-0068431	A	
				CN	113168102	A	
				TW	202024189	A	

JP	2009-244479	A	22.10.2009	US	2009/0263745	A1	
				特許請求の範囲、実施例			
				US	2011/0281218	A1	
