

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6354802号
(P6354802)

(45) 発行日 平成30年7月11日 (2018. 7. 11)

(24) 登録日 平成30年6月22日 (2018. 6. 22)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 L 61/04 (2006. 01) C O 8 L 61/04
G O 3 F 7/023 (2006. 01) G O 3 F 7/023
C O 8 L 35/00 (2006. 01) C O 8 L 35/00
C O 8 F 22/04 (2006. 01) C O 8 F 22/04

請求項の数 7 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2016-143408 (P2016-143408)	(73) 特許権者	000002141
(22) 出願日	平成28年7月21日 (2016. 7. 21)		住友ベークライト株式会社
(65) 公開番号	特開2017-39909 (P2017-39909A)		東京都品川区東品川2丁目5番8号
(43) 公開日	平成29年2月23日 (2017. 2. 23)	(74) 代理人	100110928
審査請求日	平成29年11月21日 (2017. 11. 21)		弁理士 速水 進治
(31) 優先権主張番号	特願2015-163438 (P2015-163438)	(72) 発明者	穴田 亘平
(32) 優先日	平成27年8月21日 (2015. 8. 21)		東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		ベークライト株式会社内
早期審査対象出願		(72) 発明者	大西 治
			東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
			ベークライト株式会社内
		審査官	大久保 智之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物、樹脂膜および電子装置

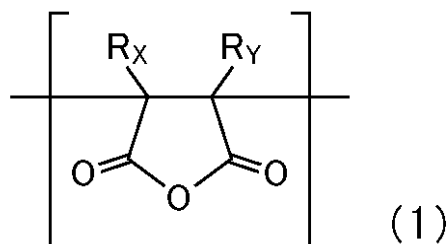
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

樹脂組成物と、感光剤と、を含む感光性樹脂組成物であって、

前記樹脂組成物が、フェノール樹脂と、以下の式(1)で示される繰り返し単位を含むポリマーと、を含み、前記式(1)で示される繰り返し単位の備える酸無水物部位と、前記フェノール樹脂に備えられるフェノール性水酸基とがエステル結合を介して結合した化合物を含む樹脂組成物である、感光性樹脂組成物。

【化 1】



(式(1)中、R_X、R_Yは、それぞれ独立して水素または炭素数1～3の有機基を示す。)

【請求項 2】

請求項1に記載の感光性樹脂組成物であって、

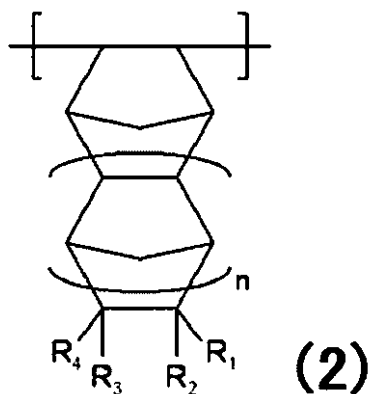
前記フェノール樹脂の重量平均分子量が 3 0 0 以上 2 0 0 0 0 以下である、感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の感光性樹脂組成物であって、

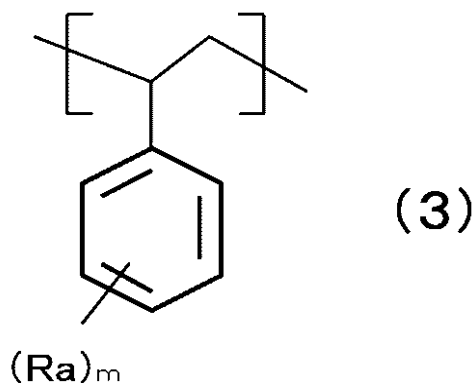
前記ポリマーは以下の式 (2) で示すノルボルネン型モノマーに由来する単位、式 (3) で示すスチレン系モノマーに由来する単位、式 (7) で示すインデン系モノマーに由来する単位、および式 (8) で示すマレイミド系モノマーに由来する単位からなる群より選ばれる少なくとも一つの単位をさらに含む、感光性樹脂組成物。

【化 2】



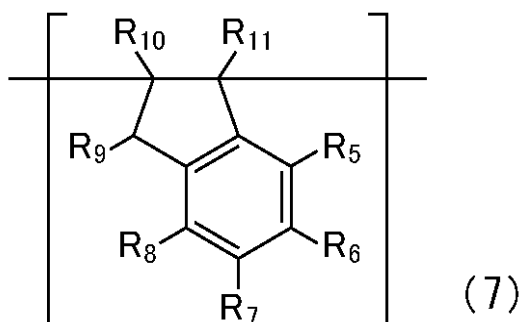
(式 (2) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ独立して水素または炭素数 1 ~ 3 0 の有機基である。 n は 0、1 または 2 である。)

【化 3】



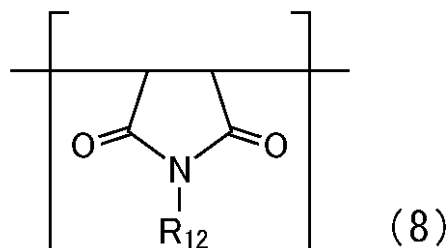
(式 (3) 中、 R_a はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 3 0 の有機基である。 m は 0 以上 5 以下の整数である。)

【化 4】



(式 (7) 中、 R_5 から R_{11} はそれぞれ独立して水素または炭素数 1 ~ 3 の有機基である。)

【化 5】



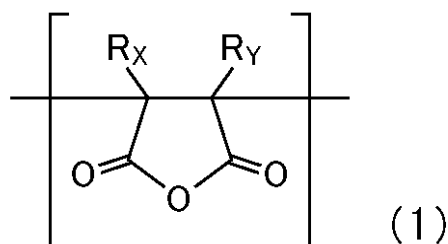
(式(8)中、 R_{12} は独立して水素または炭素数1～10の有機基である。)

10

【請求項 4】

下記式(1)で示される繰り返し単位を含むポリマーの酸無水物部位と、フェノール樹脂に備えられるフェノール性水酸基とがエステル結合を構成するエステル化合物を含む、樹脂組成物と、
感光剤と、
 を含む、感光性樹脂組成物。

【化 6】



20

(式(1)中、 R_X 、 R_Y は、それぞれ独立して水素または炭素数1～3の有機基を示す。)

【請求項 5】

請求項1ないし4のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物であって、
 前記感光剤はジアゾキノン化合物である、感光性樹脂組成物。

30

【請求項 6】

請求項1ないし5のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物からなる樹脂膜。

【請求項 7】

請求項6に記載の樹脂膜を備える電子装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物、感光性樹脂組成物、樹脂膜および電子装置に関する。

【背景技術】

【0002】

フェノール樹脂は解像性に優れ、また、耐熱性や機械的強度の高さを有していることから、各種電子装置を構成する樹脂膜への適用の検討がなされている。

40

【0003】

たとえば、特許文献1には、IC、LSI等の素子の製造に使用される超微細加工用レジストとして応用可能なポジ型フォトレジストが開示されている。より具体的には、メタクレゾールノボラック樹脂と、オルソクレゾールノボラック樹脂から成る樹脂混合物と、1,2-キノンジアジド化合物からなる組成物が開示されている。

また、当該文献によれば、係る構成を採用することにより、感度、残膜率及び支持体との密着性に優れたポジ型フォトレジストを提供できるとされている。

【0004】

50

また、近年では、特定構造を有するフェノール化合物と、脂肪族アルデヒド化合物とを縮合して得られるノボラック型フェノール樹脂を必須成分として含有するポジ型フォトレジスト組成物が提案されている（たとえば、特許文献 2 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 2 - 55359 号公報

【特許文献 2】特開 2013 - 174702 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

しかしながら、電子装置を構成する樹脂膜に求められる耐熱性として、さらに高い水準となることが求められており、従来存在するフェノール樹脂を含む樹脂組成物では、この要求を満足することができなかった。

また、このような背景もあり、フェノール樹脂を含む感光性樹脂組成物の開拓について遅れをとっているという実情もある。

【0007】

このような事情を鑑み、本発明は、耐熱性に優れ、たとえば感光性樹脂組成物とした際に、優れた感度と高耐熱性をバランスよく発現することができる樹脂組成物を提供するものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

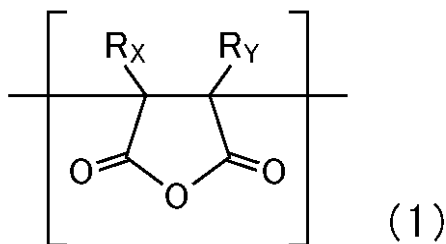
本発明によれば、

樹脂組成物と、感光剤と、を含む感光性樹脂組成物であって、

前記樹脂組成物が、フェノール樹脂と、以下の式（1）で示される繰り返し単位を含むポリマーと、を含み、前記式（1）で示される繰り返し単位の備える酸無水物部位と、前記フェノール樹脂に備えられるフェノール性水酸基とがエステル結合を介して結合した化合物を含む樹脂組成物である、感光性樹脂組成物が提供される。

【化 1】

30



（式（1）中、 R_X 、 R_Y は、それぞれ独立して水素または炭素数 1 ～ 3 の有機基を示す。）

【0009】

40

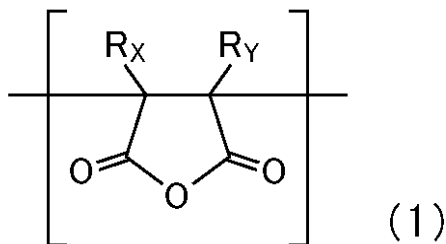
また、本発明によれば、

下記式（1）で示される繰り返し単位を含むポリマーの酸無水物部位と、フェノール樹脂に備えられるフェノール性水酸基とがエステル結合を構成するエステル化合物を含む、樹脂組成物と、

感光剤と、

を含む、感光性樹脂組成物が提供される。

【化 2】



(式(1)中、 R_X 、 R_Y は、それぞれ独立して水素または炭素数1～3の有機基を示す。)

【0012】

また、本発明によれば、上記の感光性樹脂組成物からなる樹脂膜が提供される。

【0013】

また、本発明によれば、上記の樹脂膜を備える電子装置が提供される。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、耐熱性に優れ、たとえば感光性樹脂組成物とした際に、優れた感度と高耐熱性をバランスよく発現することができる樹脂組成物、それを用いた樹脂膜および電子装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本実施形態に係る電子装置の一例を示す断面図である。

【図2】実施例で用いたポリマー2と、これを変性させた組成物の赤外吸収スペクトルチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

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

【0017】

〔樹脂組成物〕

まず、本実施形態の樹脂組成物について説明する。

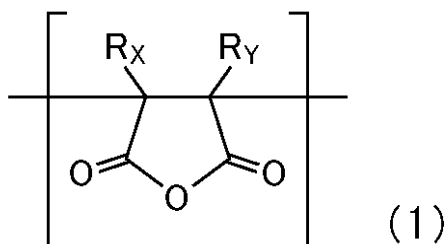
本実施形態の樹脂組成物は以下に示されるものである。

フェノール樹脂と、

以下の式(1)で示される繰り返し単位を含むポリマーと、を含む樹脂組成物。

【0018】

【化 3】



(式(1)中、 R_X 、 R_Y は、それぞれ独立して水素または炭素数1～3の有機基である。)

【 0 0 1 9 】

本実施形態の樹脂組成物は、従来存在するフェノール樹脂を含む樹脂組成物よりも高耐熱性を発現することができる。

詳細なメカニズムは定かでないが、例えば、フェノール樹脂と、上記の式(1)で示される繰り返し単位を含むポリマーと、を含むものであるが、フェノール樹脂の備えるフェノール性水酸基が式(1)で示される構造単位に作用し、結果、ポリマーとフェノール樹脂とが、密な連結構造をとることとなることが考えられる。

このような本実施形態の樹脂組成物は、感光性樹脂組成物に好適に用いることができる。当該感光性樹脂組成物は、樹脂組成物および感光剤を含むことができる。

【 0 0 2 0 】

以下、本実施形態の樹脂組成物を構成する各成分について説明する。

【 0 0 2 1 】

(フェノール樹脂)

まず、本実施形態の樹脂組成物について含まれるフェノール樹脂について説明する。

本実施形態に係るフェノール樹脂は従来公知のものを使用することができる。上記フェノール樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、アリアルアルキレン型フェノール樹脂などが挙げられる。フェノール樹脂として、これらの中の1種類を単独で用いてよいし、異なる重量平均分子量を有する2種類以上を併用してもよく、1種類または2種類以上と、それらのプレポリマーとを併用してもよい。この中でも、ノボラック型フェノール樹脂を用いるのが好ましい。

【 0 0 2 2 】

ノボラック型フェノール樹脂は、フェノール類とアルデヒド類とを、無触媒または酸性触媒の存在下で反応させて得られる樹脂であれば、用途に合わせて適宜選択することができる。たとえば、ランダムノボラック型やハイオルソノボラック型のフェノール樹脂も用いることができる。

なお、このノボラック型フェノール樹脂は、通常、フェノール類に対するアルデヒド類のモル比(アルデヒド類/フェノール類)を0.5~1.0に制御した上で、反応させて得ることができる。

【 0 0 2 3 】

このノボラック型フェノール樹脂を調製する際に用いられるフェノール類の具体例としては、たとえば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、キシレノール、アルキルフェノール類、カテコール、レゾルシン等が挙げられる。なお、これらのフェノール類は単独、あるいは2種以上を混合して使用してもよい。

【 0 0 2 4 】

また、ノボラック型フェノール樹脂を調製する際に用いられるアルデヒド類としては、たとえば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド化合物、およびこれらのアルデヒド化合物の発生源となる物質、あるいはこれらのアルデヒド化合物の溶液等を用いることができる。なお、これらのアルデヒド類は単独、あるいは2種以上を混合して使用してもよい。

【 0 0 2 5 】

本実施形態のフェノール樹脂の分子量としては、例えば、重量平均分子量(Mw)として300以上であることが好ましく、1000以上であることがより好ましく、2000以上であることがさらに好ましく、3000以上であることが殊更好ましい。重量平均分子量(Mw)が前記下限値以上であることにより、樹脂組成物と、樹脂組成物から得られた樹脂膜との機械的強度及び耐熱性を向上させることができる。

このフェノール樹脂の分子量としては、例えば、重量平均分子量(Mw)として2000以下であることが好ましく、1800以下であることがより好ましく、1500以下であることがさらに好ましい。重量平均分子量(Mw)が前記上限値以下であることにより、樹脂組成物を製造する際の作業性の向上、樹脂組成物から樹脂膜を得る際の成形性の向上を図ることができる。

10

20

30

40

50

さらに、樹脂組成物と、樹脂組成物から得られた樹脂膜との感度の向上及び不溶解成分の析出量減少を図ることができる。

また、この重量平均分子量は、後述するポリマー同様、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）により、ポリスチレン標準物質を用いて作成した検量線をもとに算出することができる。

【0026】

（ポリマー）

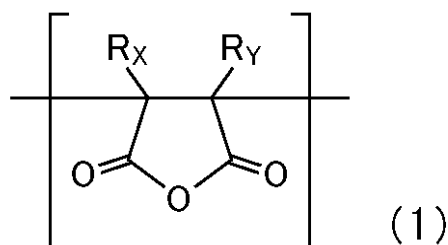
本実施形態に係るポリマーは、前述の式（1）で示される繰り返し単位を含む。すなわち、本実施形態に係るポリマーは、分子内に環状構造を有する不飽和カルボン酸無水物に由来する単位を含む重合体であり、たとえば、不飽和カルボン酸無水物と他のモノマーとの共重合体である。本実施形態において、分子内に環状構造を有する不飽和カルボン酸無水物は、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、ジメチル無水マレイン酸またはこれらの誘導体を含む群から選択されてもよく、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、ジメチル無水マレイン酸からなる群から選択されてもよい。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0027】

本実施形態に係るポリマーが有する、分子内に環状構造を有する不飽和カルボン酸無水物に由来する単位としては、例えば、下記式（1）に示す分子内に環状構造を有する不飽和カルボン酸無水物由来の単位を用いてもよく、下記式（6）に示す無水マレイン酸由来の単位を用いてもよい。

【0028】

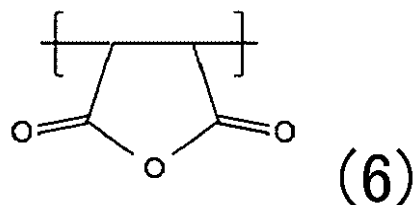
【化4】



（式（1）中、 R_X 、 R_Y は、それぞれ独立して水素または炭素数1～3の有機基である。）

【0029】

【化5】



【0030】

本実施形態において、上記式（1）中、 R_X 及び R_Y は、例えば、それぞれ独立して水素又は炭素数1～3の有機基であることが好ましく、それぞれ独立して水素又は炭素数1の有機基であることがより好ましく、 R_X が水素かつ R_Y が水素又は炭素数1の有機基であることが更に好ましく、 R_X と R_Y が水素であることが一層好ましい。

【0031】

本実施形態において、上記式（1）中、 R_X 及び R_Y を構成する有機基としては、たとえばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキリデン基、シクロアルキル基、お

よびヘテロ環基が挙げられる。

アルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基が挙げられる。アルケニル基としては、たとえばアリル基、およびビニル基が挙げられる。アルキニル基としては、エチニル基が挙げられる。アルキリデン基としては、たとえばメチリデン基、およびエチリデン基が挙げられる。シクロアルキル基としては、たとえばシクロプロピル基が挙げられる。ヘテロ環基としては、たとえばエポキシ基、およびオキセタニル基が挙げられる。

【0032】

この分子内に環状構造を有する不飽和カルボン酸無水物と共重合させる他のモノマーは、樹脂組成物を適用する用途に応じ適宜選択することができる。

より具体的な例としては、ノルボルネン、ノルボルナジエン、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン（慣用名：2-ノルボルネン）、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-デシル-2-ノルボルネン、5-アリル-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-エチニル-2-ノルボルネン、5-ベンジル-2-ノルボルネン、5-フェネチル-2-ノルボルネン等のノルボルネン系モノマー；インデン、2-メチルインデン、3-メチルインデン等のインデン系モノマー；1,5,9-シクロドデカトリエン、シス-トランス-トランス-1,5,9-シクロドデカトリエン、トランス-トランス-トランス-1,5,9-シクロドデカトリエン、シス-シス-シス-1,5,9-シクロドデカトリエン等の脂環系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等のスチレン系モノマー；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のビニル系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニル系モノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類；塩化アリル、アリルアルコール等のアリル系モノマー；マレイミド、*N*-メチルマレイミド、*N*-エチルマレイミド、*N*-プロピルマレイミド、*N*-イソプロピルマレイミド、*N*-ブチルマレイミド、*N*-イソブチルマレイミド、*N*-*t*-ブチルマレイミド等の*N*-アルキルマレイミド；*N*-シクロヘキシルマレイミド、*N*-シクロペンチルマレイミド、*N*-ノルボルニルマレイミド、*N*-シクロヘキシルメチルマレイミド、*N*-シクロペンチルメチルマレイミド等の*N*-シクロアルキルマレイミド；*N*-フェニルマレイミド、*N*-クロロフェニルマレイミド、*N*-メチルフェニルマレイミド、*N*-ナフチルマレイミド、*N*-ヒドロキシフェニルマレイミド、*N*-メトキシフェニルマレイミド、*N*-カルボキシフェニルマレイミド、*N*-ニトロフェニルマレイミド、等の*N*-アリールマレイミド；*N*-アルキルマレイミド、*N*-シクロアルキルマレイミド、*N*-アリールマレイミドの他にも*N*-ヒドロキシマレイミド等のマレイミド系モノマー；等を挙げることができる。これらは1種を単独で用いてよいし、異なる2種類以上を併用してもよい。

【0033】

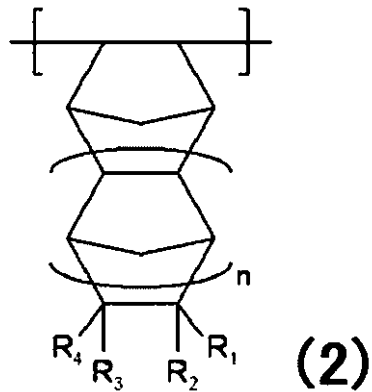
上記他のモノマーとして、好ましくは脂環系モノマーのうちノルボルネン型モノマー、スチレン系モノマー、インデン系モノマー、マレイミド系モノマーを用いることができる。すなわち、本実施形態のポリマーは、式(2)で示すノルボルネン型モノマーに由来する単位、式(3)で示すスチレン系モノマーに由来する単位、式(7)で示すインデン系モノマーに由来する単位、および式(8)で示すマレイミド系モノマーに由来する単位からなる群より選ばれる少なくとも一つの単位をさらに含むことが好ましい。これらは1つを単独で含んでもよいし、異なる2つ以上の単位を含んでもよい。

ポリマーがこれらの単位を含むことで、本実施形態の樹脂組成物及び樹脂組成物から得

られる樹脂膜の耐熱性を向上させることができる。

【 0 0 3 4 】

【 化 6 】

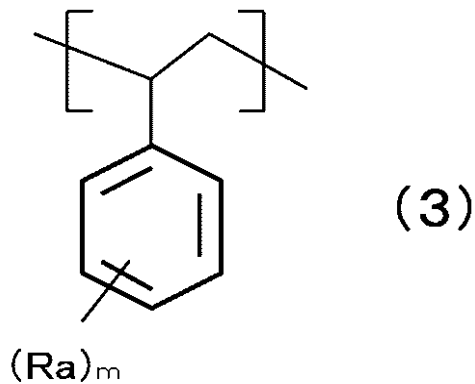


10

(式 (2) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ独立して水素または炭素数 1 ~ 3 の有機基である。 n は 0、1 または 2 である。)

【 0 0 3 5 】

【 化 7 】

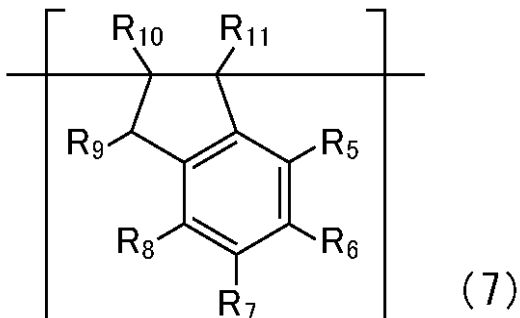


20

(式 (3) 中、 R_a はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 30 の有機基である。 m は 0 以上 5 以下の整数である。)

【 0 0 3 6 】

【 化 8 】

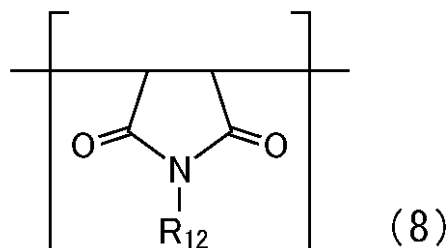


40

(式 (7) 中、 R_5 から R_{11} はそれぞれ独立して水素または炭素数 1 ~ 3 の有機基である。)

【 0 0 3 7 】

【化 9】



(式(8)中、 R_{12} は独立して水素または炭素数1～10の有機基である。)

10

【0038】

本実施形態において、上記式(2)中、 $R_1 \sim R_4$ は、例えば、それぞれ独立して水素又は炭素数1～30の有機基であり、それぞれ独立して水素又は炭素数1～10の有機基であることが好ましく、それぞれ独立して水素又は炭素数1～3の有機基であることがより好ましく、それぞれ独立して水素または炭素数1の有機基であることが更に好ましい。また、上記式(2)中、 n は、例えば、0、1または2であり、0または1であることが好ましく、0であることがより好ましい。

【0039】

本実施形態において、上記式(3)中、 R_a は、例えば、それぞれ独立して水素又は炭素数1～30の有機基であり、それぞれ独立して水素又は炭素数1～10の有機基であることが好ましく、それぞれ独立して水素又は炭素数1～3の有機基であることがより好ましく、それぞれ独立して水素または炭素数1の有機基であることが更に好ましい。また、上記式(3)中、 m は、例えば、0以上5以下の整数であり、0以上3以下の整数であることが好ましく、0以上1以下の整数であることがより好ましい。

20

【0040】

本実施形態において、上記式(7)中、 $R_5 \sim R_{11}$ は、例えば、それぞれ独立して水素又は炭素数1～3の有機基であり、それぞれ独立して水素又は炭素数1の有機基であることが好ましく、それぞれ独立して水素であることが更に好ましい。

【0041】

本実施形態において、上記式(8)中、 R_{12} は、例えば、独立して水素又は炭素数1～10の有機基であり、独立して水素又は炭素数1～5の有機基であることが好ましく、独立して水素又は炭素数1～3の有機基であることがより好ましく、独立して水素または炭素数1の有機基であることが更に好ましい。

30

【0042】

$R_1 \sim R_4$ 、 R_a を構成する炭素数1～30の有機基は、その構造中にO、N、S、PおよびSiから選択される1以上の原子を含んでいてもよい。また、 $R_5 \sim R_{11}$ を構成する炭素数1～3の有機基は、その構造中にその構造中にO、N、S、PおよびSiから選択される1以上の原子を含んでいてもよい。また、 R_{12} を構成する炭素数1～10の有機基は、その構造中にO、N、S、PおよびSiから選択される1以上の原子を含んでいてもよい。また、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_a 、 $R_5 \sim R_{11}$ および R_{12} を構成する有機基は、いずれも酸性官能基を有しないものとすることができる。これにより、ポリマー中における酸価の制御を容易とすることができる。

40

【0043】

本実施形態において、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_a を構成する有機基としては、たとえばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキリデン基、アリール基、アラルキル基、アルカリル基、シクロアルキル基、およびヘテロ環基が挙げられる。

アルキル基としては、たとえばメチル基、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、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、およびデシル基が挙げられる。アルケニル基としては、たとえばアリル基、ペンテニル基、およびビニル基が

50

挙げられる。アルキニル基としては、エチニル基が挙げられる。アルキリデン基としては、たとえばメチリデン基、およびエチリデン基が挙げられる。アリール基としては、たとえばトリル基、キシリル基、フェニル基、ナフチル基、およびアントラセニル基が挙げられる。アラルキル基としては、たとえばベンジル基、およびフェネチル基が挙げられる。シクロアルキル基としては、たとえばアダマンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、およびシクロオクチル基が挙げられる。ヘテロ環基としては、たとえばエポキシ基、およびオキセタニル基が挙げられる。

【0044】

本実施形態において、 $R_5 \sim R_{11}$ を構成する有機基としては、たとえばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキリデン基、シクロアルキル基、およびヘテロ環基が挙げられる。

10

アルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、 n -プロピル基が挙げられる。アルケニル基としては、たとえばアリル基、およびビニル基が挙げられる。アルキニル基としては、エチニル基が挙げられる。アルキリデン基としては、たとえばメチリデン基、およびエチリデン基が挙げられる。シクロアルキル基としては、たとえばシクロプロピル基が挙げられる。ヘテロ環基としては、たとえばエポキシ基、およびオキセタニル基が挙げられる。

【0045】

本実施形態において、 R_{12} を構成する有機基としては、例えば、水素や、上記の $R_1 \sim R_4$ 、 R_a で例示された有機基のうち、炭素数1～10の有機基を使用できる。

20

【0046】

さらに、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_a 、 $R_5 \sim R_{11}$ 及び R_{12} を構成するアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキリデン基、アリール基、アラルキル基、アルカリル基、シクロアルキル基、およびヘテロ環基は、1以上の水素原子が、ハロゲン原子により置換されていてもよい。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素が挙げられる。なかでもアルキル基の1以上の水素原子が、ハロゲン原子に置換されたハロアルキル基が好ましい。 $R_1 \sim R_4$ 、 R_a 、 $R_5 \sim R_{11}$ 及び R_{12} の少なくともいずれか1つをハロアルキル基とすることで、ポリマーを使用して硬化膜を構成した際、この硬化膜の誘電率を低下させることができる。また、ハロアルキルアルコール基とすることで、アルカリ現像液に対する溶解性を適度に調整できるだけでなく、耐熱変色性を向上させることができる。

30

なお、ポリマーを含んで構成される膜の光透過性を高める観点からは、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_a 、 $R_5 \sim R_{11}$ 及び R_{12} のいずれかが水素であることが好ましく、たとえば、式(2)の構造単位を採用する場合にあっては、 $R_1 \sim R_4$ すべてが水素であることが好ましい。例えば、式(3)の構造単位を採用する場合にあっては、 R_a が水素であることが好ましい。例えば、式(7)の構造単位を採用する場合にあっては、 $R_5 \sim R_{11}$ が水素であることが好ましい。例えば、式(8)の構造単位を採用する場合にあっては、 R_{12} が水素であることが好ましい。

【0047】

ポリマーの分子量を調節するために連鎖移動剤を適宜使用することができる。連鎖移動剤としては、例えば、ステアリル-3-メルカプトプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、 γ -メルカプトプロピオン酸、メトキシブチル-3-メルカプトプロピオネート、ステアリル-3-メルカプトプロピオネート、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリス-[(3-メルカプトプロピオニルオキシ)-エチル]-イソシアヌレート等の γ -メルカプトプロピオン酸類；2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン、1,4-ナフトキノン等のナフトキノン類； n -ヘキシルメルカプタン、 n -オクチルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、 $tert$ -ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸、メルカプトプロピオン酸等のメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲン類；その他、トリエトキシシラン、タービノーレン、 γ -メチ

40

50

ルスチレンジマー等を挙げることができる。

【0048】

本実施形態におけるフェノール樹脂と反応させる前のポリマーは、たとえばGPC (Gel Permeation Chromatography) により得られる分子量分布曲線において、分子量1000以下におけるピーク面積が、全体の3%以下でもよく、2%以下でもよい。

このように、GPCにより得られる分子量分布曲線の分子量1000以下におけるピーク面積の比率を上記範囲とすることにより、ポリマーを含む樹脂組成物からなる膜のパターン形状を良好なものとすることができる。そのため、当該膜を永久膜として備える液晶表示装置、固体撮像素子等の電子装置については、その動作信頼性を向上させることが可能となる。

10

なお、ポリマーにおける低分子量成分の量の下限は、特に限定されない。しかし、本実施形態におけるポリマーは、GPCにより得られる分子量分布曲線において分子量1000以下におけるピーク面積は全体の0.01%以上である場合を許容するものである。

【0049】

本実施形態におけるフェノール樹脂と反応させる前のポリマーは、たとえば、 M_w (重量平均分子量) / M_n (数平均分子量) が1.5以上2.5以下である。なお、 M_w / M_n は、分子量分布の幅を示す分散度である。

本発明者は、ポリマーにおける分子量分布を一定の範囲に制御することにより、当該ポリマーにより形成される膜について、硬化時におけるパターンの変形を抑制できることを見出した。このため、ポリマーの M_w / M_n を上記範囲とすることにより、ポリマーを含む樹脂組成物からなる膜の形状を良好なものとすることができる。なお、このような効果は、同時に上述のようにポリマーの低分子量成分を低減する場合において特に顕著に表れる。

20

また、ポリマーの M_w (重量平均分子量) は、たとえば1,500以上30,000以下である。

【0050】

なお、重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、および分子量分布 (M_w / M_n) は、たとえばGPC測定により得られる標準ポリスチレン (PS) の検量線から求めた、ポリスチレン換算値を用いる。測定条件は、たとえば以下の通りである。

30

東ソー社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー装置 HLC-8320GPC

カラム：東ソー社製 TSK-GEL Supermultipore HZ-M

検出器：液体クロマトグラム用 RI 検出器

測定温度：40

溶媒：THF

試料濃度：2.0mg/ミリリットル

また、ポリマー中における低分子量成分量は、たとえばGPC測定により得られた分子量に関するデータに基づき、分子量分布全体の面積に占める、分子量1000以下に該当する成分の面積総和の割合から算出される。

【0051】

40

(ポリマーの製造方法)

本実施形態に係るポリマーは分子内に環状構造を有する不飽和カルボン酸無水物と他のモノマーとを共重合させることにより得ることができる。この製造方法は従来公知の方法を用いればよい。以下、前述の式(2)で示される繰り返し単位を含むポリマーの製造方法を例に挙げて、以下説明する。

【0052】

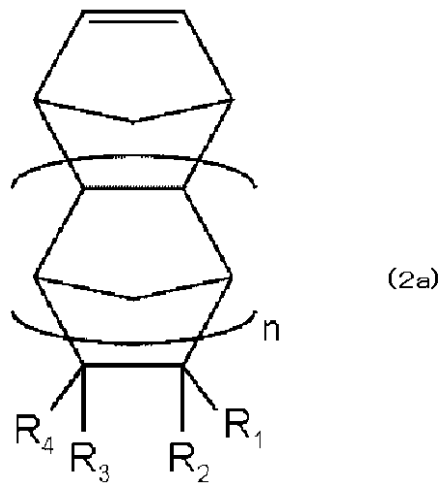
(重合工程(処理S1))

はじめに以下の式(2a)で示されるノルボルネン型モノマーと、モノマーとなる無水マレイン酸とを用意する。式(2a)で示されるノルボルネン型モノマーにおいて、 n 、 $R_1 \sim R_4$ は、上記式(2)のものと同様とすることができる。

50

【 0 0 5 3 】

【 化 1 0 】



10

【 0 0 5 4 】

式(2a)で示されるノルボルネン型モノマーとしては、具体的には、ビスクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン(慣用名:2-ノルボルネン)があげられ、さらに、アルキル基を有するものとして、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-デシル-2-ノルボルネンなど、アルケニル基を有するものとしては、5-アリル-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネンなど、アルキニル基を有するものとしては、5-エチニル-2-ノルボルネンなど、アラルキル基を有するものとしては、5-ベンジル-2-ノルボルネン、5-フェネチル-2-ノルボルネンなどがあげられる。

20

その他、ノルボルネン型モノマーとしては、式(2a)の R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 の基の構造中に、架橋性を有する基、あるいはフッ素等のハロゲン原子を含む基などの官能基を含むものを採用することができる。

30

ノルボルネン型モノマーとしては、これらのうち、いずれか1種以上を使用できる。なかでも、ポリマーの耐熱性と光透過性のバランスの観点から、ビスクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン(慣用名:2-ノルボルネン)を使用することが好ましい。

【 0 0 5 5 】

次いで、式(2a)で示されるノルボルネン型モノマーと、無水マレイン酸とを付加重合する。ここでは、ラジカル重合により、式(2a)で示されるノルボルネン型モノマーと、無水マレイン酸との共重合体(共重合体1)を形成する。

式(2a)で示されるノルボルネン型モノマーと、無水マレイン酸とのモル比(式(2a)で示される化合物のモル数:無水マレイン酸のモル数)は、0.5:1~1:0.5であることが好ましい。なかでも、分子構造制御の観点から、式(2a)で示されるノルボルネン型モノマーのモル数:無水マレイン酸のモル数=0.8:1~1:0.8であることが好ましい。

40

なお、この付加重合に際しては、上述のノルボルネン型モノマーと、無水マレイン酸以外にも共重合できるモノマーを添加してもよい。このようなモノマーとして、分子内にエチレン性二重結合を有する基を含む化合物が挙げられる。ここで、エチレン性二重結合を有する基の具体例としては、アリル基、アクリル基、メタクリル基、マレイミド基や、スチリル基やインデニル基のような芳香族ビニル基等が挙げられる。

なお、上記無水マレイン酸に代えて、他の分子内に環状構造を有する不飽和カルボン酸無水物を使用してもよい。

【 0 0 5 6 】

50

重合方法としては、例えば、ラジカル重合開始剤及び必要に応じて連鎖移動剤を用いて重合する方法が好適である。この場合、懸濁重合、溶液重合、分散重合、乳化重合等の方法を取ることができる。中でも、溶液重合が好ましい。溶液重合の際には、各単量体を全量一括仕込みで行っても良いし、一部を反応容器に仕込み、残りを滴下して行っても良い。

【0057】

たとえば、式(2a)で示されるノルボルネン型モノマーと、無水マレイン酸と、重合開始剤とを溶媒に溶解し、その後、所定時間加熱することで、式(2a)で示されるノルボルネン型モノマーと、無水マレイン酸とを溶液重合する。加熱温度は、たとえば、50～80であり、加熱時間は10～20時間である。

10

【0058】

重合に使用される溶媒としては、たとえばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、トルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等のうち、いずれか1種以上を使用することができる。

【0059】

ラジカル重合開始剤としては、アゾ化合物および有機過酸化物のうちのいずれか1種以上を使用できる。

アゾ化合物としては、たとえばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)(ABCN)があげられ、これらのうち、いずれか1種以上を使用できる。

20

また、有機過酸化物としては、たとえば過酸化水素、ジターシャリブチルパーオキシド(DTBP)、過酸化ベンゾイル(ベンゾイルパーオキシド, BPO)および、メチルエチルケトンパーオキシド(MEKP)を挙げることができ、これらのうち、いずれか1種以上を使用できる。

【0060】

ラジカル重合開始剤の量(モル数)は、式(2a)で示されるノルボルネン型モノマーと、無水マレイン酸との合計モル数の1%～10%とすることが好ましい。重合開始剤の量を前記範囲内で適宜設定し、かつ、反応温度、反応時間、連鎖移動剤の量を適宜設定することで、得られるポリマーの重量平均分子量(Mw)を適切な範囲に調整することができる。

30

【0061】

この重合工程(処理S1)により、上述の式(1)で示される繰返し単位と、式(2)で示される繰返し単位とを有する共重合体1を重合することができる。

ただし、共重合体1において、式(2)の構造のR₁は、各繰返し単位において共通であることが好ましいが、それぞれの繰返し単位ごとに異なってもよい。R₂～R₄においても同様である。

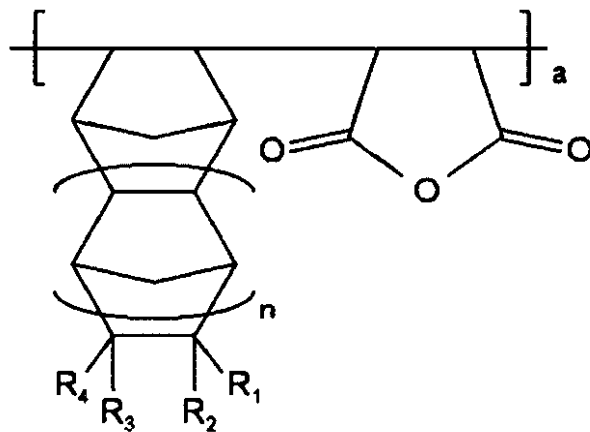
【0062】

共重合体1は、式(1)で示される繰返し単位と、式(2)で示される繰返し単位とが、ランダムに配置されたものであってもよく、また、交互に配置されたものであってもよい。また、式(2a)で示されるノルボルネン型モノマーと、無水マレイン酸とがブロック共重合したものであってもよい。ただし、本実施形態で製造されるポリマーを用いた樹脂組成物の溶解性の均一性を確保する観点からは、式(1)で示される繰返し単位と、式(2)で示される繰返し単位とが交互に配置された構造であることが好ましい。すなわち、共重合体1は、例えば、ノルボルネン型モノマーと、無水マレイン酸が共重合した場合、以下の式(4)で表される繰返し単位を有するものであることが好ましい。

40

【0063】

【化 1 1】



(4)

10

(式(4)において、 n 、 $R_1 \sim R_4$ は、上記式(2)と同じである。すなわち、 n は0、1、2のいずれかである。 $R_1 \sim R_4$ は、水素または炭素数1～30の有機基である。 $R_1 \sim R_4$ は、同一のものであっても異なってもよい。また、 a は10以上、200以下の整数である。)

【0064】

20

ここで、式(4)の構造の R_1 は、各繰り返し単位において共通であることが好ましいが、それぞれの繰り返し単位ごとに異なってもよい。 $R_2 \sim R_4$ においても同様である。

【0065】

(低分子量成分除去工程(処理S2))

次に、必要に応じて、共重合体1と、残留モノマーおよびオリゴマー等の低分子量成分とが含まれた有機層に対して、大量の貧溶媒、たとえば、ヘキサンやメタノールに加えて、共重合体1を含むポリマーを凝固沈殿させる。ここで、低分子量成分としては、残留モノマー、オリゴマー、さらには、重合開始剤等が含まれる。次いで、ろ過を行い、得られた凝固物を、乾燥させる。これにより、低分子量成分が除去された共重合体1を主成分(主生成物)とするポリマーを得ることができる。

30

【0066】

本実施形態の樹脂組成物において、ポリマーの含有量は前述のフェノール樹脂100質量部に対して5質量部以上であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ましく、15質量部以上であることがさらに好ましく、20質量部以上であることがとくに好ましい。

また、本実施形態の樹脂組成物において、ポリマーの含有量は前述のフェノール樹脂100質量部に対して100質量部以下であることが好ましく、70質量部以下であることがより好ましく、50質量部以下であることがさらに好ましく、35質量部以下であることがとくに好ましい。

40

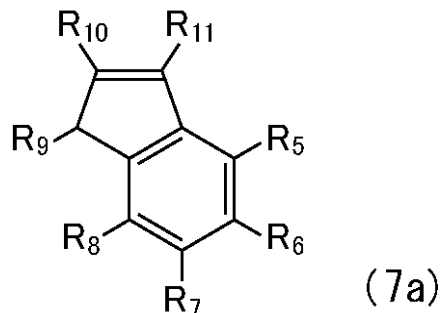
このような範囲に設定することにより、前述のフェノール樹脂との適度な相互作用をもたらし、一段と耐熱性の向上に資することができる。

【0067】

例えば、前述のポリマーが、前述の式(7)で示される繰り返し単位を含む場合であっても、下記式(7a)で示されるインデン系モノマーを用いることで、式(2)の繰り返し単位を含むモノマー及びポリマーと同様の方法で製造することができる。

【0068】

【化 1 2】



(式(7a)中、R₅からR₁₁は式(7)と同じである。)

【0069】

本実施形態の樹脂組成物は、前述のフェノール樹脂と、ポリマーとを含むものであるが、ポリマーにおける式(6)で示される構造単位(すなわち、無水マレイン酸単位)と、フェノール樹脂に備えられるフェノール性水酸基とがエステル結合を介して結合した化合物(エステル化合物)を含むことが好ましい。

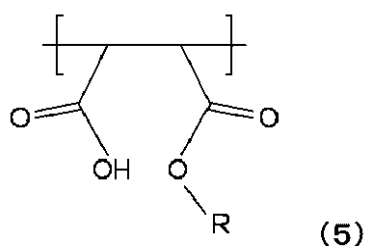
本実施形態の樹脂組成物においては、このフェノール性水酸基が無水マレイン酸に付加することにより、以下の式(5)で示されるようなハーフエステルを与えることが考えられる。この式(5)におけるエステル結合に起因し、本実施形態の樹脂組成物、樹脂膜は高耐熱性を発現することができる。

さらに、式(5)におけるハーフエステルはカルボキシル基を含有し、これにより感光性樹脂組成物を調製した際における感度の向上を図ることができると考えられる。

なお、上記無水マレイン酸に代えて、他の分子内に環状構造を有する不飽和カルボン酸無水物を使用してもよい。

【0070】

【化 1 3】



(式(5)中、Rはフェノール樹脂に由来する原子団である。)

【0071】

なお、本実施形態の樹脂組成物は上述のように、式(5)で示されるようなハーフエステルを与えることが考えられる。これにより耐熱性等の効果を発現させることから、各種用途に供する前に、樹脂組成物を加熱等することにより、上述のハーフエステルの含有割合を増加させることもできる。

この加熱の条件としては、たとえば、50～100 の範囲である。

また、たとえば、プロセス中において加熱工程を経るような用途に用いる場合は、前述のフェノール樹脂とポリマーとを常温下で混合し、加熱に供することなく用いることもできる。

この加熱においては、反応を促進する観点から適宜触媒を加えることができ、たとえば塩基触媒や酸触媒を加えることができる。

塩基触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のヒドロキシ化合物、ピリジンや、トリエチルアミンなどのアルキルアミン、ジメチルアニリン、ウロトロピン、ジメチルアミノピリジンなどのアミン化合物、酢酸ナトリウム等の金属塩、アンモニア等を用

いることができる。これらは一種を単独で用いてよいし、反応性をさらに高めるため、二種類以上の塩基触媒を組み合わせても良い。

また、酸触媒としては、硫酸や塩酸などの鉱酸、パラトルエンスルホン酸などの有機酸、フッ化ホウ素エーテラートなどのルイス酸などを用いることができる。

なお、上記無水マレイン酸に代えて、他の分子内に環状構造を有する不飽和カルボン酸無水物を使用してもよい。

【 0 0 7 2 】

また、本実施形態の樹脂組成物は、上記の式(1)で示される繰り返し単位を含むポリマーの酸無水物部位と、フェノール樹脂に備えられるフェノール性水酸基とがエステル結合を構成するエステル化合物を含むものであってもよい。この場合、本実施形態の樹脂組成物中において、当該ポリマーの酸無水物(例えば無水マレイン酸)の全てが開環されていてもよいし、および/または、フェノール樹脂に備えられるフェノール性水酸基の全てがエステル結合を有していてもよい。これにより、耐熱性を一層向上させることができる。

10

【 0 0 7 3 】

[感光性樹脂組成物]

前述の樹脂組成物についての、より具体的な用途として以下に示される感光性樹脂組成物としての用途を挙げることができる。

本実施形態の感光性樹脂組成物は、上記フェノール樹脂と、上記式(1)で示される繰り返し単位を含むポリマーと、感光剤と、を含むことができる。すなわち、本実施形態の感光性樹脂組成物は、上記の樹脂組成物と感光剤とを含んでいてもよい。

20

ここで、本実施形態の感光性樹脂組成物で用いられるフェノール樹脂とポリマーについては、前述のものと同様のものを採用することができる。以下、これら以外の成分について説明を行う。

【 0 0 7 4 】

(感光剤)

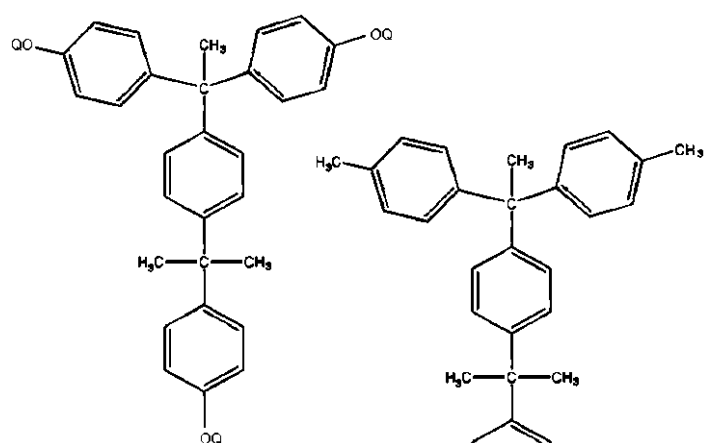
本実施形態の感光性樹脂組成物は感光剤を含む。

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

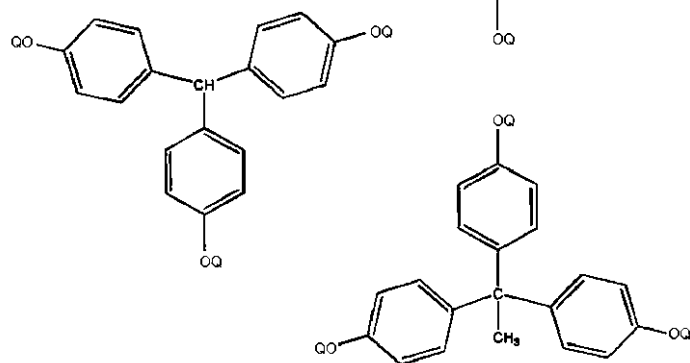
30

【 0 0 7 5 】

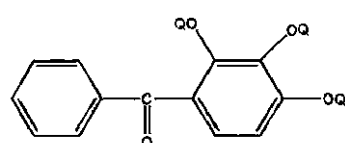
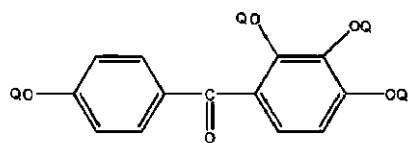
【化 1 4】



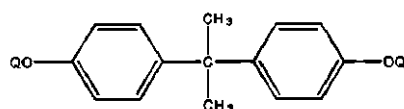
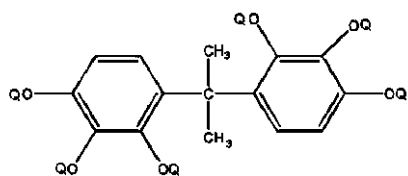
10



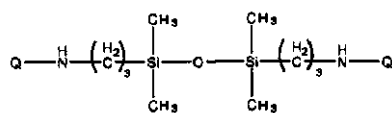
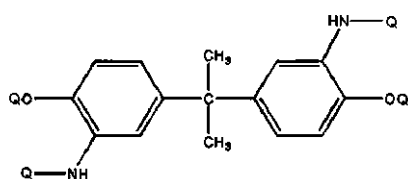
20

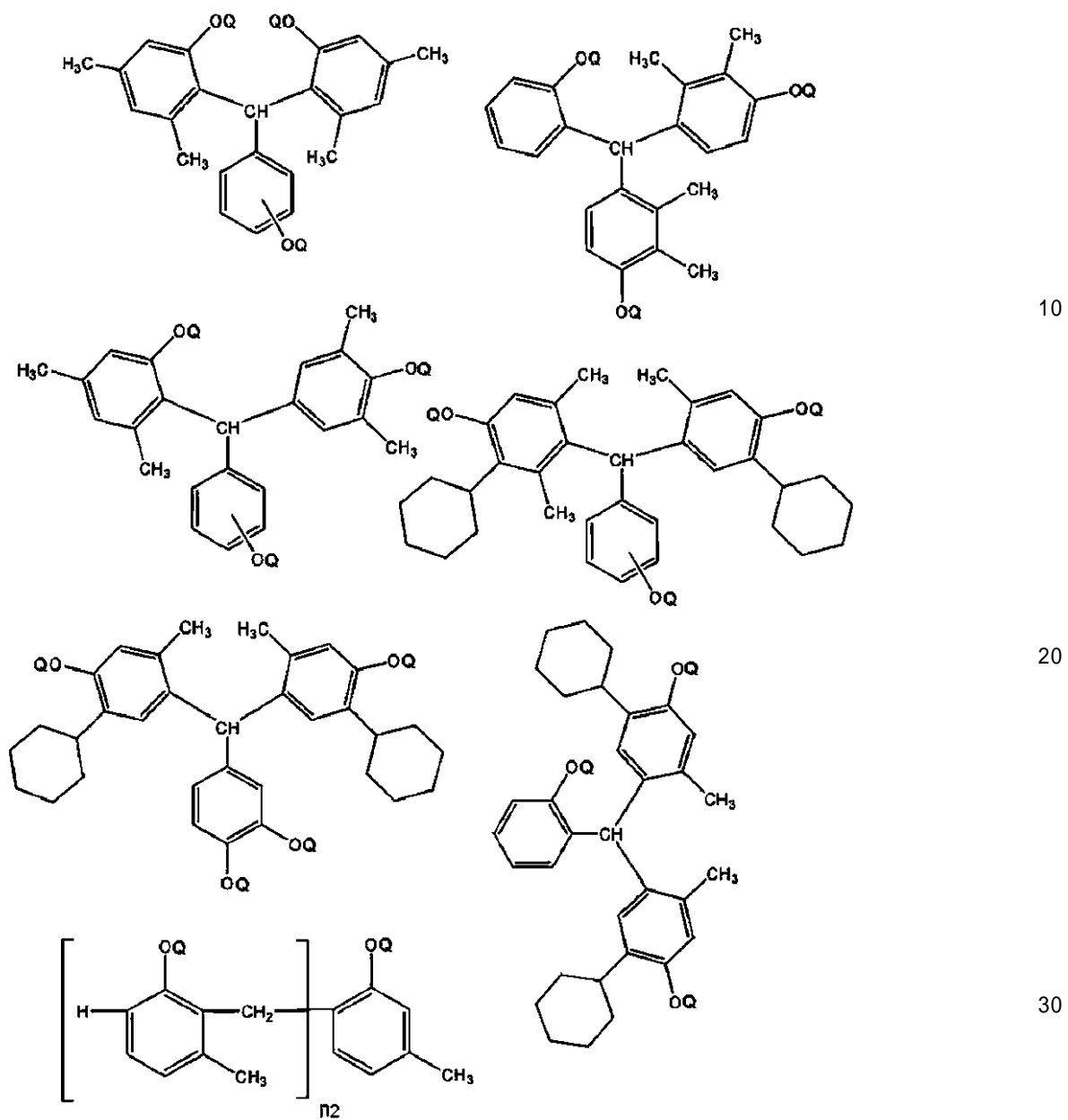


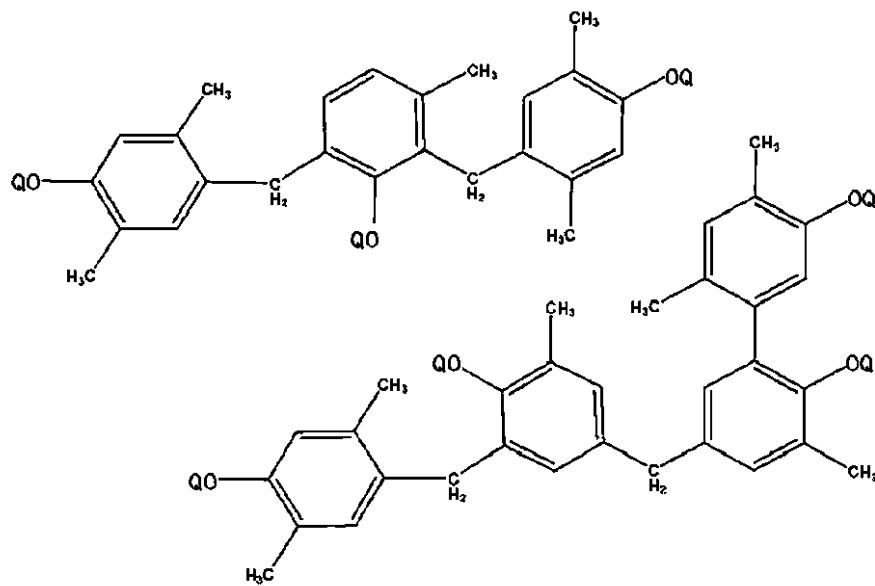
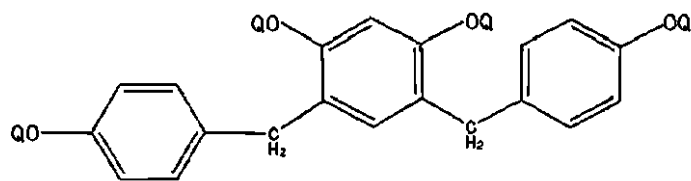
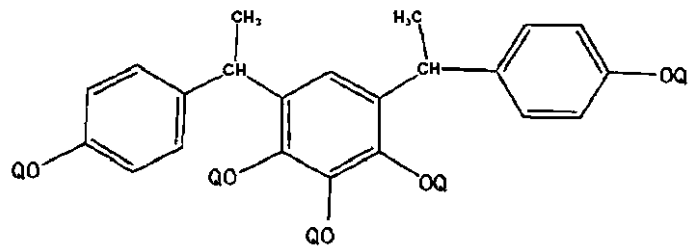
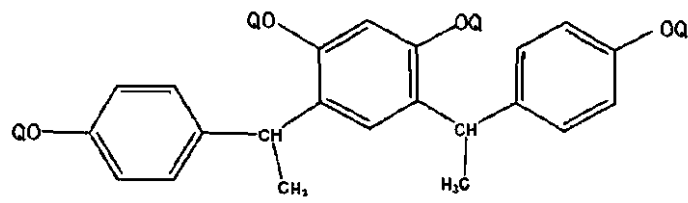
30

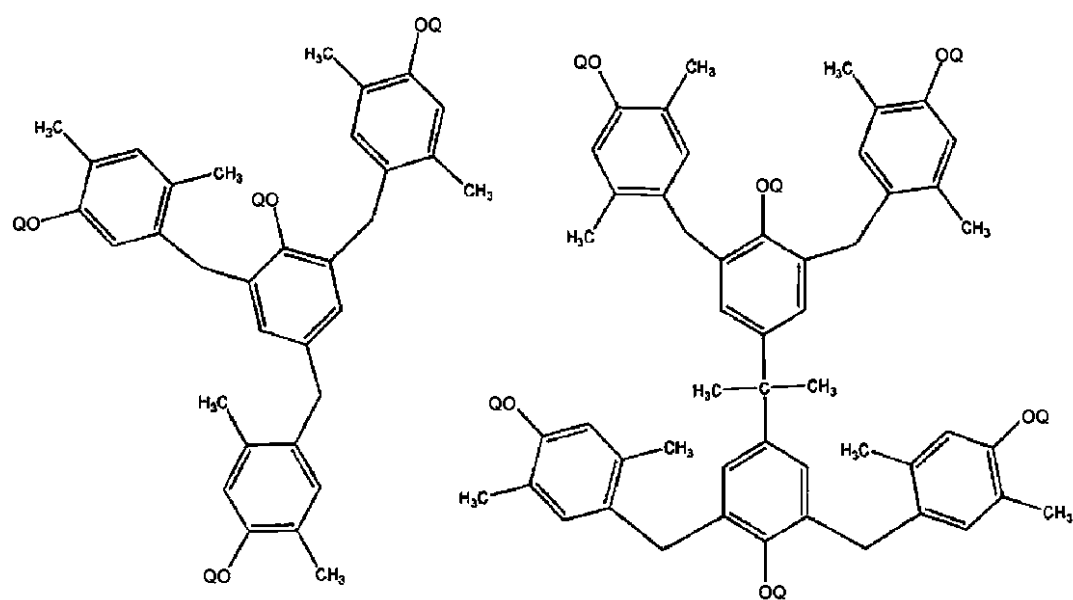


40



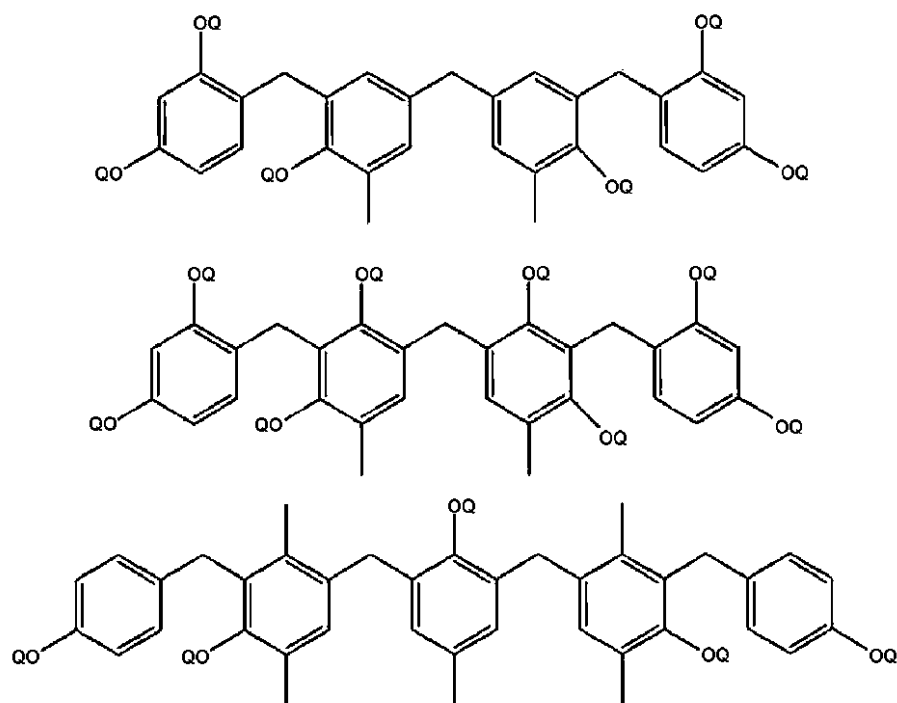






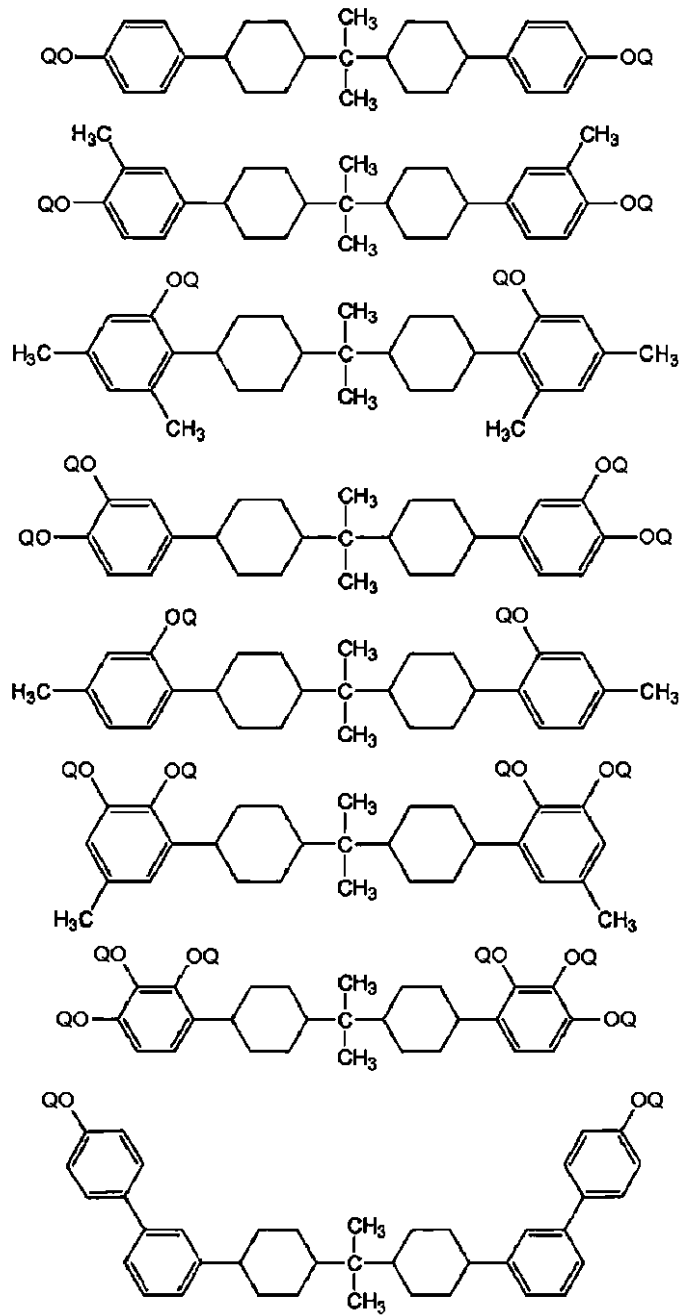
10

20



30

40



(n 2 は、 1 以上、 5 以下の整数である)

【 0 0 7 6 】

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

【 0 0 7 7 】

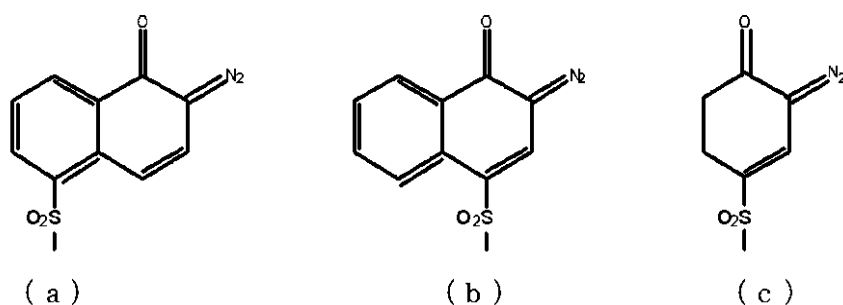
10

20

30

40

【化 15】



10

【0078】

本実施形態においては、ジアゾキノン化合物として、たとえばフェノール化合物と、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸または1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸と、のエステルを用いることがより好ましい。

本実施形態の感光性樹脂組成物はいわゆるポジ型とすることができ、未露光部のレリーフパターン中に残存する感光剤は、硬化時における熱で分解し酸を発生させると考えられ、反応促進剤としてもこの感光剤は重要な役割を果たす。このような役割を有するジアゾキノン化合物としては、より熱で分解し易い1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸のエステルを用いることがとくに好ましい。

20

【0079】

本実施形態の感光性樹脂組成物における感光剤の含有量は、特に限定されるものではないが、フェノール樹脂100質量部に対して、5質量部以上であることが好ましく、8質量部以上であることがより好ましい。また、感光性樹脂組成物における感光剤の含有量は、フェノール樹脂100質量部に対して、80質量部以下であることが好ましく、60質量部以下であることがより好ましい。感光剤の含有量が上記範囲内であることで良好なパターンニング性能を発揮することができる。

【0080】

(溶媒)

本実施形態に記載の樹脂組成物および感光性樹脂組成物は、上述の各成分を溶媒に溶解することで、ワニス状として使用することができる。

このような溶媒の例としては、N-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル-1,3-ブチレングリコールアセテート、1,3-ブチレングリコール-3-モノメチルエーテル、ピルビン酸メチル、およびピルビン酸エチル及びメチル-3-メトキシプロピオネート等が挙げられる。

40

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

【0081】

本実施形態の樹脂組成物および感光性樹脂組成物における溶媒の含有量は、特に限定されるものではないが、フェノール樹脂100質量部に対して、100質量部以上であることが好ましく、150質量部以上であることがより好ましい。

50

また、本実施形態の樹脂組成物および感光性樹脂組成物における溶媒の含有量は、フェノール樹脂 100 質量部に対して、1000 質量部以下であることが好ましく、800 質量部以下であることがより好ましい。溶媒の含有量が上記範囲内であると、適度なハンドリング性をもたらすことができる。

【0082】

(その他の成分)

本実施形態の樹脂組成物および感光性樹脂組成物は、上述した成分以外にも、用途にあわせて、各種成分を配合することができる。

たとえば、アルカリ可溶性樹脂として、フェノール樹脂、フェノールアラキル樹脂、ヒドロキシスチレン樹脂、メタクリル酸樹脂、メタクリル酸エステル樹脂等のアクリル系樹脂、環状オレフィン系樹脂等を別途配合することができる。

その他、必要に応じて酸化防止剤、フィラー、シランカップリング剤、界面活性剤、密着助剤、末端封止剤および増感剤等の添加物を添加してもよい。

なお、これらを添加できる量は任意である。

【0083】

(用途)

本実施形態の樹脂組成物および感光性樹脂組成物は、レジストや永久膜等の樹脂膜を形成するために用いられる。このような用途は、耐熱性の観点から好適である。

また、上記レジストは、例えば、感光性樹脂組成物をスピコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の方法で塗布し、溶媒を除去することにより得られた樹脂膜で構成される。

上記永久膜は、上記の樹脂膜に対して露光および現像を行い、所望の形状にパターンニングした後、熱処理等によって硬化させることにより得られた硬化膜で構成される。永久膜は、例えば、保護膜、層間膜、またはダム材等に用いることができる。

【0084】

次に、本実施形態の樹脂組成物または感光性樹脂組成物を適用した電子装置 100 の一例について説明する。

本実施形態の電子装置 100 は、上記樹脂膜を備えることができる。

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

【0085】

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

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

【0086】

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

【 0087 】

なお、本発明は前述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。

以下、参考形態の例を付記する。

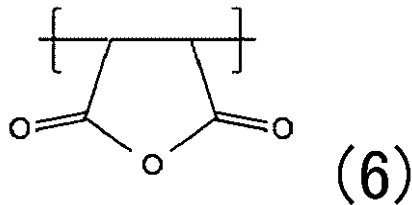
1 .

ノボラック型フェノール樹脂と、

以下の式 (6) で示される繰り返し単位を含むポリマーと、
を含む樹脂組成物。

10

【 化 16 】



20

2 .

1 . に記載の樹脂組成物であって、

前記ノボラック型フェノール樹脂の重量平均分子量が 300 以上 20000 以下である、樹脂組成物。

3 .

1 . または 2 . に記載の樹脂組成物であって、

前記式 (6) で示される繰り返し単位の備える酸無水物部位と、前記ノボラック型フェノール樹脂に備えられるフェノール性水酸基とがエステル結合を介して結合した化合物を含む、樹脂組成物。

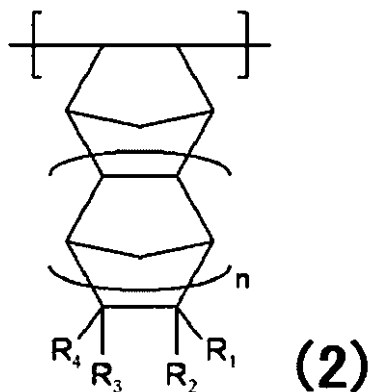
4 .

30

1 . ないし 3 . のいずれか一つに記載の樹脂組成物であって、

前記ポリマーはさらに以下の式 (2) で示される繰り返し単位、または以下の式 (3) で示される繰り返し単位を含む、樹脂組成物。

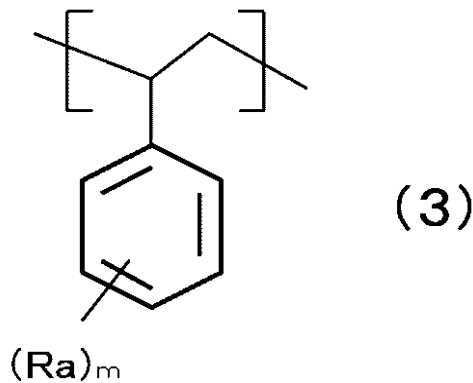
【 化 17 】



40

(式 (2) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ独立して水素または炭素数 1 ~ 3 の有機基である。 n は 0、1 または 2 である。)

【化 18】



10

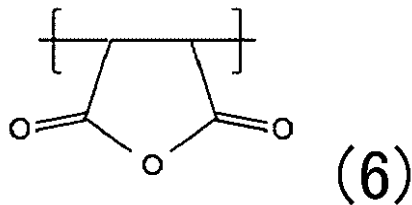
(式(3)中、R_aはそれぞれ独立して炭素数1～30の有機基である。mは0以上5以下の整数である。)

5 .

ノボラック型フェノール樹脂と、
以下の式(6)で示される繰り返し単位を含むポリマーと、
感光剤と、
を含む、感光性樹脂組成物。

20

【化 19】



6 .

30

5 . に記載の感光性樹脂組成物であって、
前記感光剤はジアゾキノン化合物である、感光性樹脂組成物。

7 .

5 . または 6 . に記載の感光性樹脂組成物であって、
前記ノボラック型フェノール樹脂の重量平均分子量が300以上20000以下である、感光性樹脂組成物。

8 .

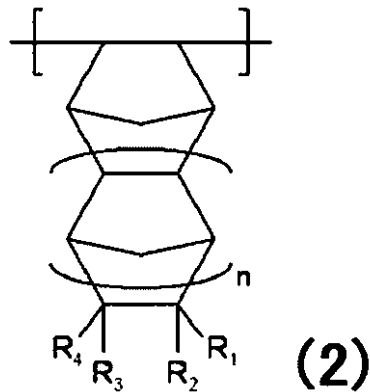
5 . ないし 7 . のいずれか一つに記載の感光性樹脂組成物であって、
前記式(6)で示される繰り返し単位の備える酸無水物部位と、前記ノボラック型フェノール樹脂に備えられるフェノール性水酸基とがエステル結合を介して結合した化合物を含む、感光性樹脂組成物。

40

9 .

5 . ないし 8 . のいずれか一つに記載の感光性樹脂組成物であって、
前記ポリマーはさらに以下の式(2)で示される繰り返し単位、または以下の式(3)で示される繰り返し単位を含む、感光性樹脂組成物。

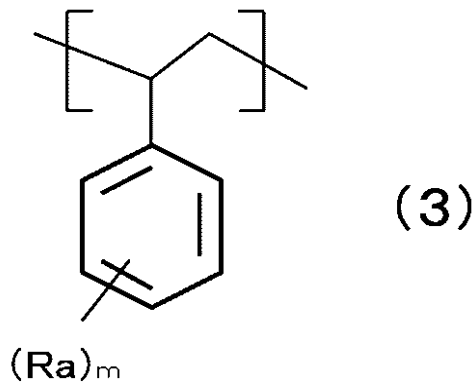
【化 2 0】



10

(式(2)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ独立して水素または炭素数 1 ~ 30 の有機基である。 n は 0、1 または 2 である。)

【化 2 1】



20

(式(3)中、 R_a はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 30 の有機基である。 m は 0 以上 5 以下の整数である。)

30

10 .

5 . ないし 9 . のいずれか一つに記載の感光性樹脂組成物の硬化物で構成される樹脂膜

。

11 .

10 . に記載の樹脂膜を備える電子装置。

【実施例】

【0088】

次に、本発明の実施例について説明する。

まず、実施例で用いた各材料については以下に示すように準備を行った。

【0089】

40

(ノボラック型フェノール樹脂 1)

攪拌装置、温度計、熱交換器を備えた 3 L の 4 口フラスコに、*m*-クレゾールと *p*-クレゾールとを、モル比 (*m*-クレゾール : *p*-クレゾール) = 5 : 5 の割合で混合したフェノール類 1000 部に対し、37%ホルマリン水溶液 526 部 (ホルムアルデヒド/フェノールのモル比 = 0.70)、シュウ酸 10 部を仕込み、還流下で 6 時間反応を行った。その後、内温 170 まで常圧下で脱水し、さらに、8.0 kPa の減圧下で 230 まで昇温して減圧脱水を行い、重量平均分子量 11,000、分散度 9.0、未反応フェノール類 0.5% のノボラック型フェノール樹脂 1050 部を得た。

【0090】

(ポリマー 1)

50

攪拌機、冷却管を備えた適切なサイズの反応容器に、無水マレイン酸（735 g、7.5 mol）、2-ノルボルネン（706 g、7.5 mol）およびジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）（69 g、0.3 mol）を計量し、メチルエチルケトンおよびトルエンに溶解させた。この溶解液に対して、窒素バブリングにより系内の溶存酸素を除去した後、攪拌しつつ、60、15時間の条件で熱処理を施した。これにより、2-ノルボルネンと無水マレイン酸の共重合体を得た。次いで、室温まで冷却した上記溶解液を大量のメタノールを用いて再沈させた後、析出物をろ取し、真空乾燥機にて乾燥させ、1100 gの白色固体を得た。

このようにして得られたポリマーの重量平均分子量（Mw）は10,000であり、分散度（Mw/Mn）は2.1であった。

10

【0091】

（ポリマー2）

スチレン/無水マレイン酸の共重合体SMA-1000-P（Cray Valley USA, LLC社製）を準備した。ポリマーの重量平均分子量（Mw）3,600であり、分散度（Mw/Mn）は2.3であった。

【0092】

（ポリマー3）

攪拌機、冷却管を備えた適切なサイズの反応容器に、インデン（870 g、7.5 mol）、およびジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）（11.5 g、0.05 mol）を計量し、メチルエチルケトンに溶解させた。この溶解液に対して、窒素バブリングにより系内の溶存酸素を除去した後、攪拌しつつ70 到達後、無水マレイン酸（735 g、7.5 mol）メチルエチルケトン溶液、n-ドデシルメルカプタン（20.2 g、0.10 mol）メチルエチルケトン溶液をそれぞれの口から5時間掛けて逐次添加した後、2時間さらに熱処理を施した。これにより、インデンと無水マレイン酸の共重合体を得た。

20

【0093】

（ポリマー4）

攪拌機、冷却管を備えた適切なサイズの反応容器に、インデン（870 g、7.5 mol）、およびジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）（23.0 g、0.1 mol）を計量し、メチルエチルケトンに溶解させた。この溶解液に対して、窒素バブリングにより系内の溶存酸素を除去した後、攪拌しつつ75 到達後、無水シトラコン酸（840 g、7.5 mol）メチルエチルケトン溶液を6時間掛けて逐次添加した後、3時間さらに熱処理を施した。これにより、インデンと無水シトラコン酸の共重合体を得た。

30

【0094】

（ポリマー5）

攪拌機、冷却管を備えた適切なサイズの反応容器に、インデン（870 g、7.5 mol）、およびジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）（11.5 g、0.05 mol）を計量し、メチルエチルケトンに溶解させた。この溶解液に対して、窒素バブリングにより系内の溶存酸素を除去した後、攪拌しつつ70 到達後、無水マレイン酸（662 g、6.75 mol）、マレイミド（72.8 g、0.75 mol）を混合したメチルエチルケトン溶液、n-ドデシルメルカプタン（20.2 g、0.10 mol）メチルエチルケトン溶液をそれぞれの口から5時間掛けて逐次添加した後、2時間さらに熱処理を施した。これにより、インデンと無水マレイン酸、マレイミドの共重合体を得た。

40

【0095】

（ポリマー6）

攪拌機、冷却管を備えた適切なサイズの反応容器に、インデン（696 g、6.0 mol）、2-ノルボルネン（141 g、1.5 mol）およびジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）（11.5 g、0.05 mol）を計量し、メチルエチル

50

ケトンに溶解させた。この溶解液に対して、窒素バブリングにより系内の溶存酸素を除去した後、撹拌しつつ70 到達後、無水マレイン酸(735 g、7.5 mol)メチルエチルケトン溶液、n-ドデシルメルカプタン(20.2 g、0.10 mol)メチルエチルケトン溶液をそれぞれの口から7時間掛けて逐次添加した後、5時間さらに熱処理を施した。これにより、インデン、ノルボルネンと無水マレイン酸の共重合体を得た。

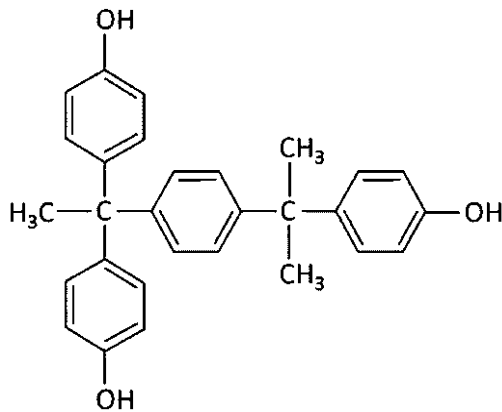
【0096】

(フェノール化合物1)

以下の式で表されるフェノール化合物(本州化学株式会社製 製品名Tris P-P A)を準備した。

【0097】

【化22】

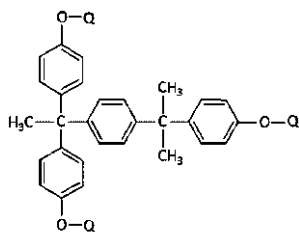


【0098】

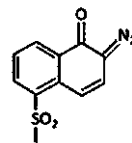
(感光剤1)

以下の式(B-1)で示される感光剤(ダイトーケミックス株式会社製 製品名PA-28)を準備した。

【化23】



(B-1)



(B-2)

【0099】

なお、式(B-1)中のQは水素原子または上記式(B-2)により示され、Q全体の90%が上記式(B-2)である。

【0100】

(界面活性剤1)

フッ素系界面活性剤メガファックF-556(DIC株式会社製)を準備した。

【0101】

[感光性樹脂組成物の調製]

各実施例および各比較例について、表1及び表2に示される量の各原料を準備し、PGMEA(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)中に溶解し、その後、孔径0.2 μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過し、感光性樹脂組成物を得た。

なお、各実施例および各比較例の感光性樹脂組成物を調製するにあたり、PGMEA(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)は樹脂成分の含有量(ノボラック

10

20

30

40

50

型フェノール樹脂と、ポリマーあるいはフェノール化合物の総和)が25%となるよう調整した。

なお、各実施例のうち、実施例1と2については、ノボラック型フェノール樹脂とポリマー1のメチルエチルケトン溶液に、さらにメチルエチルケトンを加えてピリジンを5質量部添加して70℃で2日間加熱した後、溶媒、ピリジンを除去した後、フィルター濾過し調製を行った。

また、実施例6～11については、ノボラック型フェノール樹脂とポリマー3溶液のメチルエチルケトン溶液に、さらにメチルエチルケトン、ピリジンを5質量部添加し、70℃で3日間反応させた後、反応溶媒、ピリジンを除去した。

実施例13、14、15については、ノボラック型フェノール樹脂とそれぞれの実施例に対応するポリマー溶液4、5、6に、さらにメチルエチルケトン、ピリジンを5質量部添加し、70℃で3日間反応させた後、反応溶媒、ピリジンを除去した。

また、実施例3～5、12、比較例1～2については、上述の実施例1～2、6～11、13～15と異なり、各原料をPGMEAへ溶解させる前に、ノボラック型フェノール樹脂とポリマーを反応させなかった。

以上のようにして得られた感光性樹脂組成物は以下の項目に従い評価を行っている。

【0102】

(感度)

上記で得た感光性樹脂組成物を、それぞれ、4インチシリコンウエハ上にスピンコーターを用いて塗布した後、ホットプレートにて110℃で2分間プリベークし、膜厚約2μmの塗膜を得た。この塗膜に凸版印刷(株)製マスク(テストチャートNo.1:幅0.88～50μmの残しパターン及び抜きパターンが描かれている)を通して、i線ステッパー((株)ニコン製・NSR-4425i)を用いて、露光量を変化させて照射した。

次に、現像液として2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、プリベーク後の膜厚と現像後の膜厚の差が1.0μmになるように現像時間を調節して2回パドル現像を行うことによって露光部を溶解除去した後、純水で10秒間リンスした。100μmの正方形のビアホールのパターンが形成される最低露光量の値を感度として評価した。結果は表1及び表2に示した。

【0103】

(耐熱性評価)

上記で得た感光性樹脂組成物を、それぞれ、4インチシリコンウエハ上にスピンコーターを用いて塗布した後、ホットプレートにて110℃で2分間プリベークし、膜厚約2μmの塗膜を得た。この塗膜に凸版印刷(株)製マスク(1mmの残しパターン)を通して、SUSS社製マスクアライナーMA8を用いて、露光時間を40秒と固定として露光を行った。次に、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸漬することによって、露光部を溶解除去した後、純水で30秒間リンスした。このとき、未露光部の膜減り量は約0.02μmであった。上記パターン加工した未露光部について、100～1分の条件で乾燥させ、樹脂膜を得た。

この樹脂膜について140～3分間の条件で加熱処理を行い、樹脂膜の形状が変化するか否かについて金属顕微鏡を用いて観察を行った。なお、本試験における評価基準は以下の通りである。結果は表1及び表2に示した。

○: パターンの形状変化が観察されない。

△: パターンの角部に若干の変形が見られるが実用上問題のない水準である。

×: パターンの形状変化が観察される。

【0104】

【表 1】

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
配合比 [質量部]	ノボラック型フェノール樹脂1	100	100	100	100	100	100	100
	ポリマー1	33	18	67				
	ポリマー2				33	18		
	フェノール化合物1							25
	感光剤1	27	27	47	27	27	20	25
	界面活性剤1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
評価	感度[mJ/cm ²]	112	110	68	65	75	30	68
	耐熱性試験	◎	◎	◎	◎	○	×	×

【0105】

10

【表 2】

表2

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
配合比 [質量部]	ノボラック型フェノール樹脂1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	ポリマー3	7	13	20	33	40	53	13			
	ポリマー4								13		
	ポリマー5									13	
	ポリマー6										13
	感光剤1	13	17	27	17	27	37	17	17	17	17
	界面活性剤1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
評価	感度[mJ/cm ²]	38	50	55	70	90	110	40	50	55	60
	耐熱性試験	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎

【0106】

表 1 及び表 2 に示すように、各実施例では、高温にも耐えうる樹脂膜が得られた。また、各実施例で得られた各種感光性樹脂組成物は感度も高く、フォトレジストとしての有用性が高いものと認められる。

20

なお、各実施例のうち、実施例 1 と実施例 4 については、耐熱性試験の条件を 150 3 分間の条件に変更しても、十分にパターン形状が保持されることが確認された。

【0107】

なお、本実施例の感光性樹脂組成物が高い耐熱性を示すことについて、ノボラック型フェノール樹脂と、分子内に環状構造を有する不飽和カルボン酸無水物単位を含む特定のポリマーとが、エステル結合により強固に架橋していることがこの耐熱性発現の一因であると考えられる。

図 2 には、前述のポリマー 2 の FT-IR スペクトル（図 2（a））と、ポリマー 2 とノボラック型フェノール樹脂とを 25：75 の割合でメチルエチルケトンに溶解し、ピリジン存在下、70℃で 1 日間反応させ、その後溶媒、ピリジンを除去した後に得られた組成物の FT-IR スペクトル（図 2（b））を示している。図 2（a）と図 2（b）との比較からわかるように、図 2（b）においては、エステル結合に特有の 1700 cm⁻¹ 付近での吸収ピークが観察されている。

30

すなわち、本発明においては、このようなフェノール樹脂と、分子内に環状構造を有する不飽和カルボン酸無水物単位との結合が耐熱性の寄与に影響していることが示唆される。

【産業上の利用可能性】

【0108】

40

本発明の樹脂組成物は、フェノール樹脂と、特定の構造単位を有するポリマーとの相互作用から、高い耐熱性を発現することができ、たとえば感光性樹脂組成物とした際には、優れた感度と高耐熱性をバランスよく発現することができる。

また、本発明の樹脂組成物は、このような感光性樹脂組成物以外の用途であっても、適宜耐熱性の要求される用途に適用することができる。

【符号の説明】

【0109】

100 電子装置

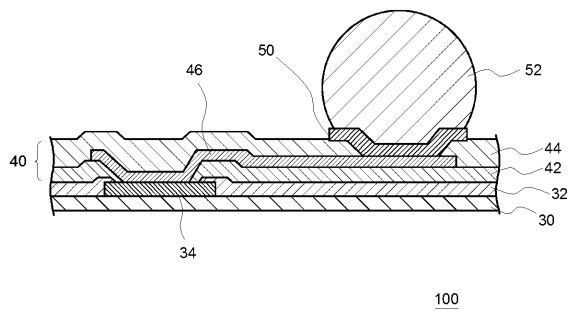
30 層間絶縁膜

32 パッシベーション膜

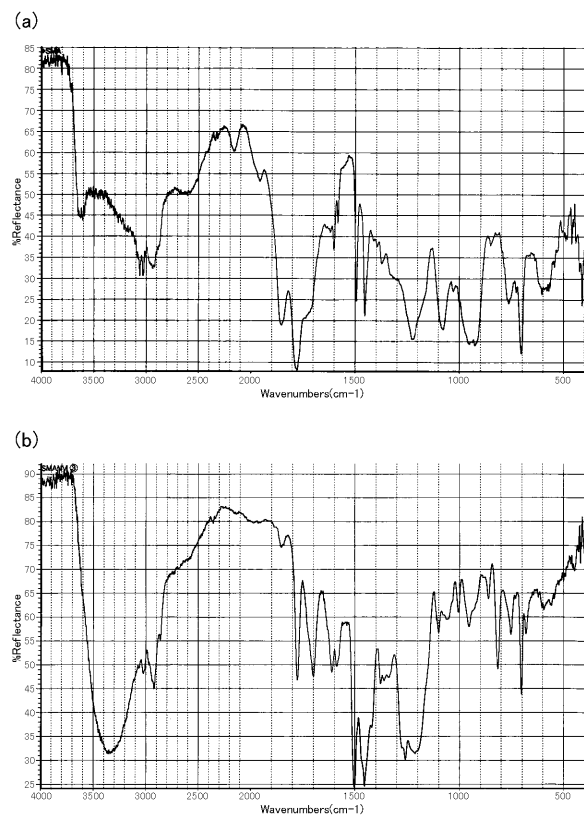
50

- 3 4 最上層配線
- 4 0 再配線層
- 4 2、4 4 絶縁層
- 4 6 再配線
- 5 0 U B M 層
- 5 2 パンプ

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-105209(JP,A)
特開平06-305076(JP,A)
特開2002-155615(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 61/04
C08L 25/08
C08L 35/00
C08G 8/00
C08G 81/02
G03F 7/023
G03F 7/20
CAplus/REGISTRY(STN)