

株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 平佐田 一樹(HIRASADA Kazuki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 津国, 外 (TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町5-3-1 麹町ビジネスセンター 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, JO, JP, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

organic group; Y^1 represents a divalent organic group; and each of R^1 and R^2 independently represents a monovalent organic group); and (B) an isocyanate compound represented by general formula (20) (wherein R^{23} represents a hydrogen atom or a methyl group; R^{24} represents an alkylene group; and R^{25} represents an isocyanate group or a blocked isocyanate group).

(57) 要約: 低誘電率かつ低誘電正接の硬化体を与える感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いて硬化レリーフパターン付き基板を製造する方法、及び該硬化レリーフパターンを備える半導体装置を提供する。(A) 下記一般式(1): [式中、 X^1 は4価の有機基であり、 Y^1 は2価の有機基であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、1価の有機基である。]で表される単位構造を有するポリイミド前駆体、及び(B) 下記一般式(20): [式中、 R^{23} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{24} はアルキレン基を表し、 R^{25} はイソシアネート基又はブロックイソシアネート基を表す。]で表されるイソシアネート化合物を含む感光性樹脂組成物。

明 細 書

発明の名称：感光性絶縁膜組成物

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物、該組成物から得られる感光性樹脂膜、該組成物を用いた硬化レリーフパターン、及びその製造方法、並びに該硬化レリーフパターンを有する半導体装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、電子部品の絶縁材料、及び半導体装置のパッシベーション膜、表面保護膜、層間絶縁膜等には、優れた耐熱性、電気特性及び機械特性を併せ持つポリイミド樹脂が用いられている。このポリイミド樹脂の中でも、感光性ポリイミド前駆体の形態で供されるものは、該前駆体の塗布、露光、現像、及びキュアによる熱イミド化処理によって、耐熱性のレリーフパターン被膜を容易に形成することができる。このような感光性ポリイミド前駆体は、従来の非感光型ポリイミド樹脂と比較して、大幅な工程短縮を可能にするという特徴を有している。

[0003] 一方、近年は、集積度及び演算機能の向上、並びにチップサイズの矮小化の観点から、半導体装置のプリント配線基板への実装方法も変化している。従来の金属ピンと鉛－スズ共晶ハンダによる実装方法から、より高密度実装が可能なBGA（ボールグリッドアレイ）、CSP（チップサイズパッケージング）等のように、ポリイミド被膜が、直接ハンダバンプに接触する構造が用いられるようになってきている。このようなバンプ構造を形成するときには、当該被膜には高い耐熱性と耐薬品性が要求される。

[0004] さらに、半導体装置の微細化が進むことで、配線遅延の問題が顕在化している。半導体装置の配線抵抗を改善する手段として、これまで使用されてきた金又はアルミニウム配線から、より抵抗の低い銅又は銅合金の配線への変更が行われている。さらに、配線間の絶縁性を高めることで配線遅延を防ぐ方法も採用されている。近年、この絶縁性の高い材料として低誘電率材料が

半導体装置を構成することが多いが、一方で低誘電率材料は脆く、壊れ易い傾向にあり、例えば半田リフロー工程を経て半導体チップとともに基板上に実装されたときには、温度変化による収縮で低誘電率材料部分が破壊されるという問題が存在している。

この問題を解決する手段として、特許文献1には、ポリイミド前駆体における側鎖の一部にエチレングリコール構造を有する炭素数5～30の脂肪族基を導入することにより、ポリイミド前駆体を含む感光性樹脂組成物を形成したときの透明性が向上し、さらに熱硬化後に硬化膜のヤング率が向上する感光性樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：再表2013-168675号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に記載のポリイミド前駆体から成る感光性樹脂組成物は、透明性が高く、かつ熱硬化後にはヤング率の高い硬化体を与えるものの、上記の用途に使用される場合、誘電率や誘電正接のさらなる低減化が求められていた。

[0007] 従って、本発明は、誘電率や誘電正接のさらなる低減化された硬化体を与える感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いて硬化レリーフパターン付き基板を製造する方法、及び該硬化レリーフパターンを備える半導体装置を提供することを課題とする。

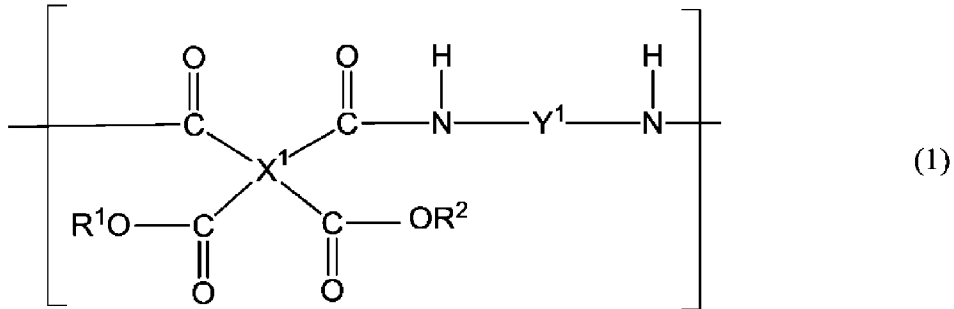
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記の課題を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、ポリイミド前駆体に特定のイソシアネート化合物を加えて感光性樹脂組成物を形成すると、低比誘電率かつ低誘電正接を与える感光性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち、本発明は以下を包含する。

[1] (A) 下記一般式(1)：

[化1]



[式中、X¹は、4価の有機基であり、Y¹は、2価の有機基であり、R¹及びR²は、それぞれ独立に、1価の有機基である。]で表される単位構造を有するポリイミド前駆体、及び

(B) 下記一般式(20)：

[化2]



[式中、R²³は水素原子又はメチル基を表し、R²⁴は、置換基を有してもよく、酸素原子によって中断されていてもよい炭素原子数1乃至5のアルキレン基を表し、R²⁵は、イソシアネート基又はブロックイソシアネート基を表す。]

で表されるイソシアネート化合物、
を含む感光性樹脂組成物。

[2] 前記ブロックイソシアネート基が下記一般式(21)：

[化3]



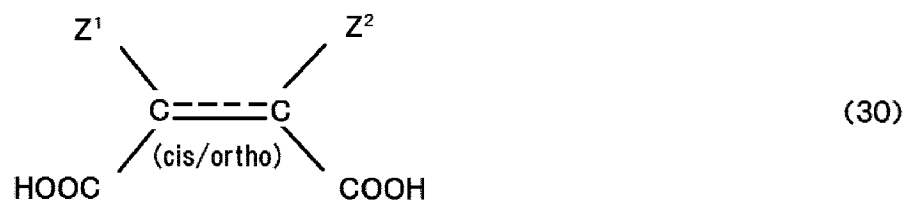
[式中、Aは、アルコール、アミン、アミド、活性メチレン化合物、窒素含有ヘテロアリアル化合物、オキシム、ケトオキシム、及びヒドロキサム酸エステルからなる群より選択されるイソシアネートブロック用化合物の残基を表す。]

で表される、[1]に記載の感光性樹脂組成物。

[3] 前記一般式(20)において、R²⁴がアクリロイル基又はメタクリロイル基で置換された炭素原子数1乃至5のアルキレン基である、[1]又は[2]に記載の感光性樹脂組成物。

[4] さらに(C)下記一般式(30)：

[化4]



[式中、Z¹及びZ²は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、シアノ基、ホルミル基、ハロホルミル基、スルホ基、ニトロ基、ニトロソ基、オキシ基、チオキシ基、置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル、アルコキシ、もしくはアルキルスルファニル基、置換されていてもよい炭素原子数2～10のアルケニル、アルキニル、もしくはアルコキシカルボニル基、又は置換されていてもよいアミノ、イミノ、もしくはカルバモイル基を表し、Z¹及びZ²は、相互に結合して、ヘテロ原子を含んでもよく、置換基を有し

ていてもよく、縮合していてもよい環を形成してもよく、当該環が芳香族環であるとき、

[化5]

====

はHOOCがCOOHに対してオルト位にある共役二重結合を示し、当該環が芳香族環であるとき以外の場合、

[化6]

====

はHOOCとCOOHについてのシス型二重結合を示す。]

で表されるカルボン酸化合物又はその無水物、

を含む、[1]～[3]の何れか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[5] [1]～[4]の何れか1項に記載の感光性樹脂組成物の塗布膜の焼成物であることを特徴とする感光性樹脂膜。

[6] 以下の工程：

(1) [1]～[4]のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布して、感光性樹脂層を該基板上に形成する工程と、

(2) 該感光性樹脂層を露光する工程と、

(3) 該露光後の感光性樹脂層を現像して、レリーフパターンを形成する工程と、

(4) 該レリーフパターンを加熱処理して、硬化レリーフパターンを形成する工程と

を含む硬化レリーフパターン付き基板の製造方法。

[7] [6]に記載の方法により製造された硬化レリーフパターン付き基板。

[8] 半導体素子と、該半導体素子の上部又は下部に設けられた硬化膜とを備える半導体装置であって、該硬化膜は、[7]に記載の硬化レリーフパターンである、半導体装置。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、低誘電率かつ低誘電正接の硬化体を与える感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いて硬化レリーフパターンを製造する方法、及び該硬化レリーフパターンを備える半導体装置を提供することができる。

発明を実施するための形態

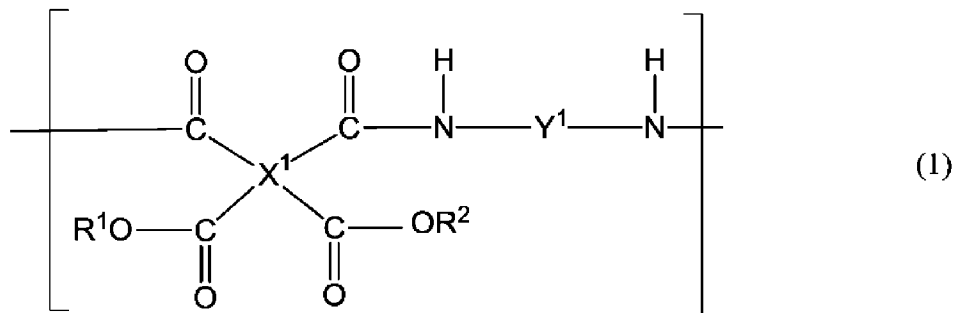
[0011] [感光性樹脂組成物]

本発明の感光性樹脂組成物は、(A) ポリイミド前駆体、(B) イソシアネート化合物、所望により、(C) カルボン酸化合物又はその無水物、及び所望により、その他の成分を含む。各成分を以下に順に説明する。

[0012] [(A) ポリイミド前駆体]

(A) ポリイミド前駆体は、感光性樹脂組成物に含まれる樹脂成分であり、下記一般式(1)で表される単位構造を有する。

[0013] [化7]

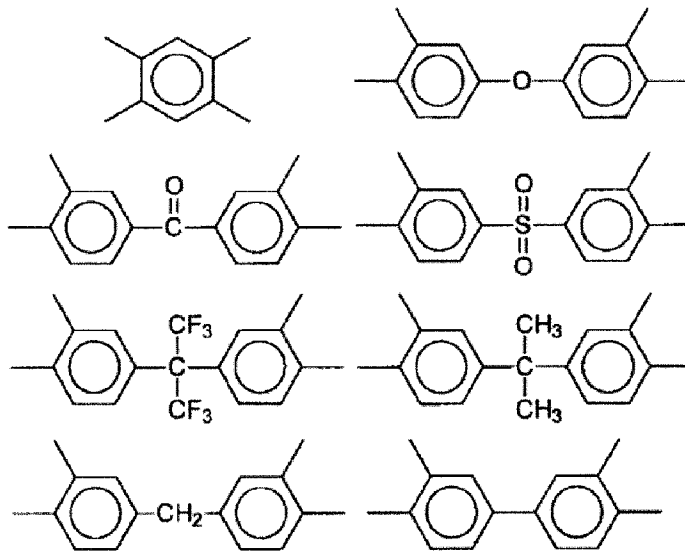


[式中、X¹は、4価の有機基であり、Y¹は、2価の有機基であり、R¹及びR²は、それぞれ独立に、1価の有機基である。]

[0014] 上記一般式(1)中、X¹は、4価の有機基であれば特に限定されないが、耐熱性と感光特性とを両立するという観点で、好ましくは、炭素原子数6～40の4価の有機基であり、より好ましくは、-COOR¹基及び-COOR²基と-CONH-基とが互いにオルト位置にある芳香族基、又は脂環式脂肪族基である。また、X¹で表される4価の有機基は、芳香族環を含有する炭素原子数6～40の有機基であることがより好ましい。

[0015] さらに好ましくは、X¹は、下記式(5)又は下記式(5-1)～(5-7)で表される4価の有機基である。

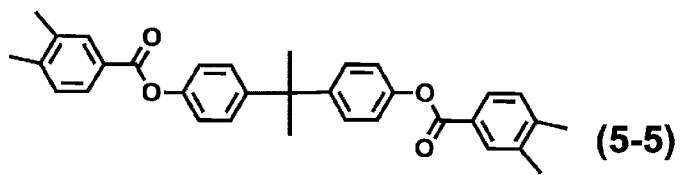
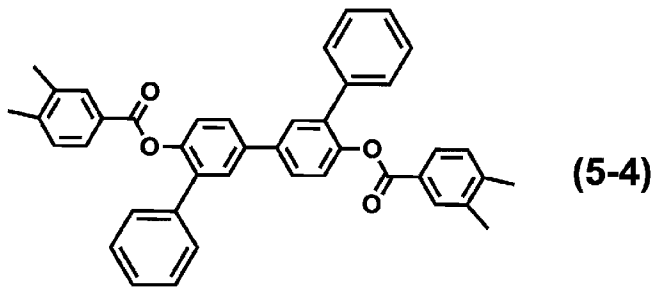
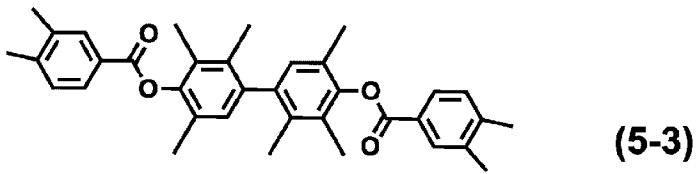
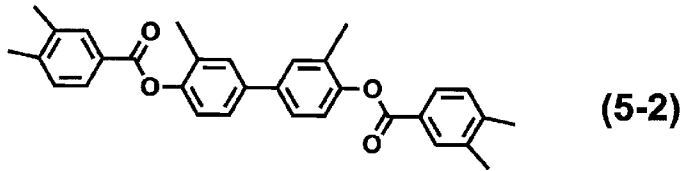
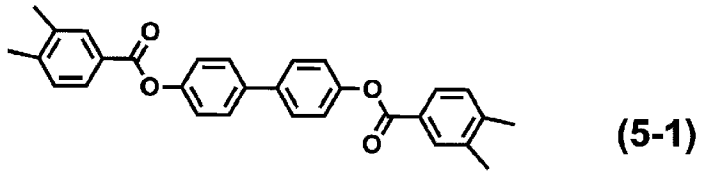
[0016] [化8]



(5)

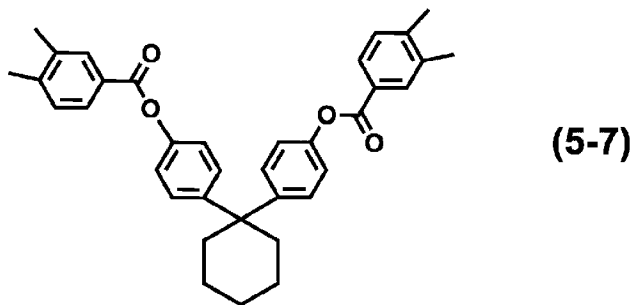
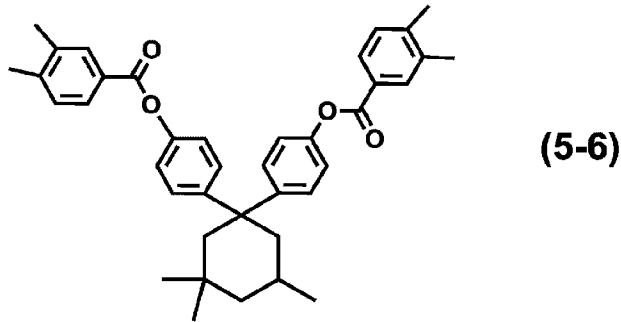
[0017]

[化9]



[0018]

[化10]

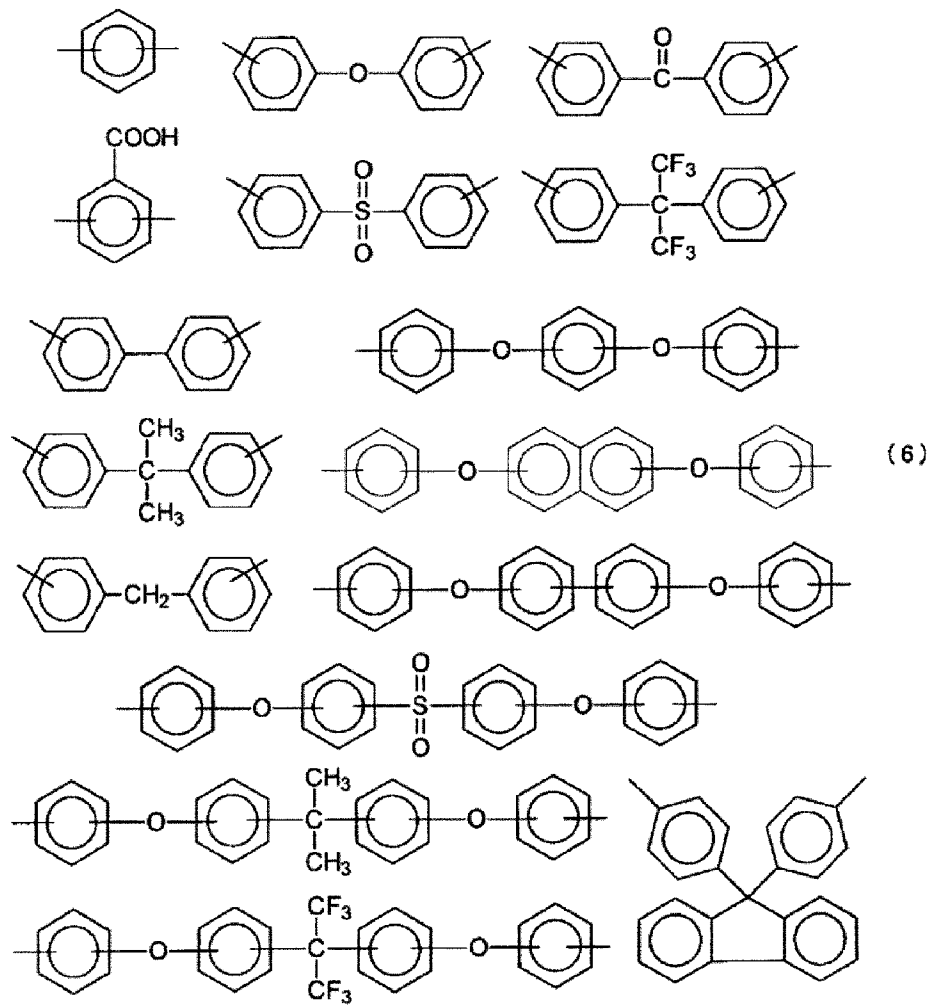


[0019] また、X¹の構造は1種でも2種以上の組み合わせでもよい。

[0020] 上記一般式(1)中、Y¹は、炭素原子数6~40の2価の有機基であれば限定されないが、耐熱性と感光特性とを両立するという観点で、置換されていてもよい芳香族環又は脂肪族環を1~4個有する環状有機基、又は環状構造を持たない脂肪族基又はシロキサン基であることが好ましい。より好ましくは、Y¹は、下記一般式(6)、下記一般式(7)又は下記式(8)で表される構造である。

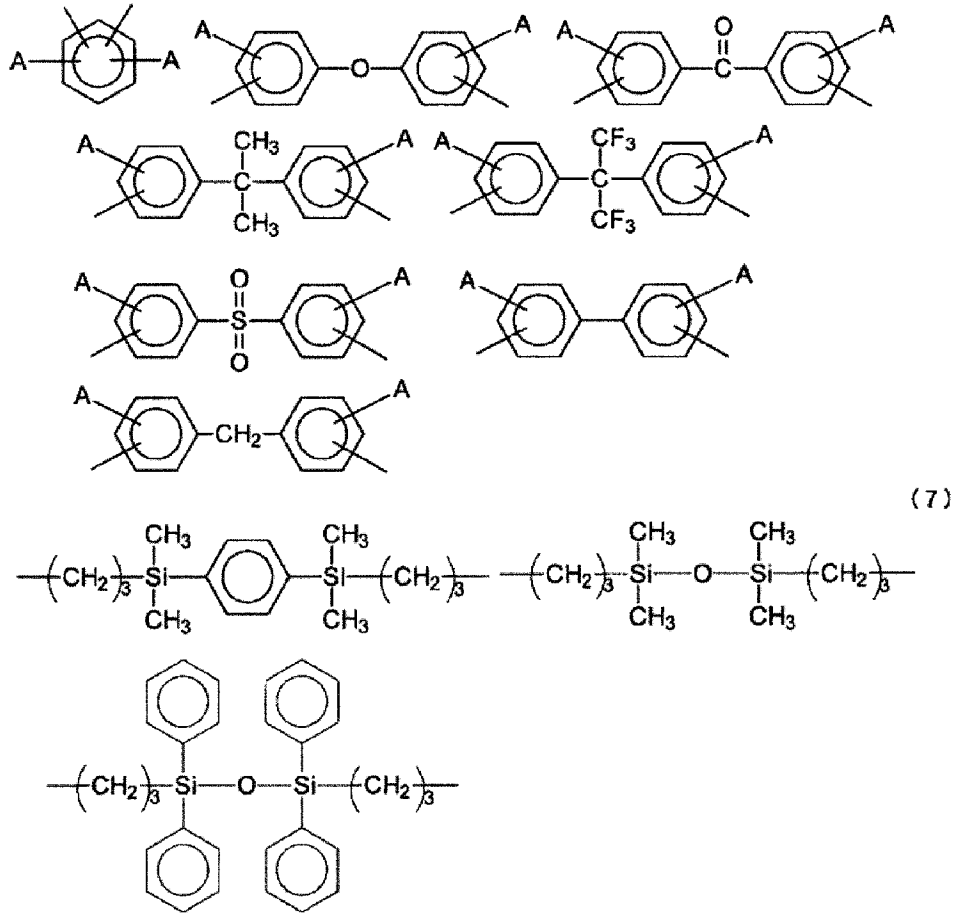
[0021]

[化11]



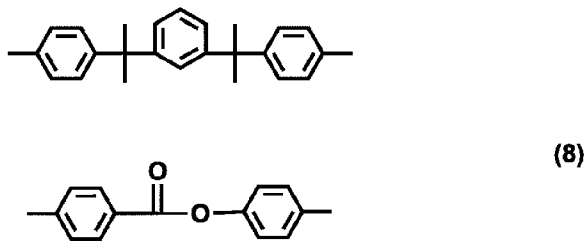
[0022]

[化12]



[0023] (式中、Aは、それぞれ独立に、メチル基 ($-CH_3$)、エチル基 ($-C_2H_5$)、プロピル基 ($-C_3H_7$) 又はブチル基 ($-C_4H_9$) を表す。)

[0024] [化13]



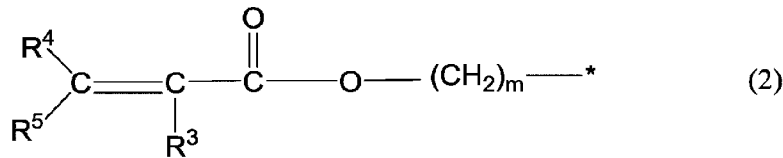
[0025] また、 Y^1 の構造は1種でも2種以上の組み合わせでもよい。

[0026] 上記一般式(1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、1価の有機基であれば特に限定されない。例えば、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数1~30、又は炭素原子数5~22の1価の脂肪族基、環状脂肪族基、芳

香族基と脂肪族基とが結合した基、若しくはそれらの基がハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、メトキシ基、アセトキシ基などで置換された基とすることができる。ハロゲン原子としては、F、Cl、Br、Iが典型的である。

[0027] 好ましくは、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、下記一般式(2)：

[0028] [化14]



[0029] (式中、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～3の1価の有機基であり、そして m は、1～10の整数である。*は、一般式(1)のポリアミド酸主鎖に存在するカルボン酸との結合部位である。)

で表されることが好ましい。

[0030] R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、下記一般式(3)：

[化15]



[0031] (式中、 R^6 は、炭素原子数1～30のアルキル基から選択される1価の基である。*は上記と同一である。)

で表される1価の有機基が含まれていてもよい。

[0032] 上記一般式(1)における R^1 及び R^2 は、各々1種又は2種以上の組み合わせでもよいが、好ましくは3種以下の組み合わせであり、好ましくは2種の組み合わせであり、最も好ましくは1種である。

[0033] 上記一般式(1)において、感光性樹脂組成物の感光特性及び機械特性の観点から、 R^1 及び R^2 の全てに対する上記一般式(2)で表される1価の有機基と上記一般式(3)で表される1価の有機基の合計の割合は、好ましくは80モル%以上であり、好ましくは90モル%以上であり、好ましくは100モル%である。

[0034] 上記一般式(1)において、感光性樹脂組成物の感光特性及び機械特性の

観点から、 R^1 及び R^2 の全てに対する上記一般式(2)で表される1価の有機基の合計の割合は、好ましくは80モル%以上であり、好ましくは90モル%以上であり、好ましくは100モル%である。

[0035] 上記一般式(2)中の R^3 は、水素原子又は炭素原子数1~3の1価の有機基であれば限定されないが、感光性樹脂組成物の感光特性の観点で、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0036] 上記一般式(2)中の R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1~3の1価の有機基であれば限定されないが、感光性樹脂組成物の感光特性の観点から水素原子であることが好ましい。

[0037] 上記一般式(2)中の m は、1以上10以下の整数であり、感光特性の観点から好ましくは2以上4以下の整数である。

[0038] 上記一般式(3)における R^6 は、炭素原子数1~30のアルキル基から選択される1価の有機基であれば限定されない。炭素原子数が5~30のアルキル基が好ましく、炭素原子数が8~30のアルキル基が好ましく、炭素原子数が9~30のアルキル基が好ましく、炭素原子数が10~30のアルキル基が好ましく、炭素原子数が11~30のアルキル基がさらに好ましく、炭素原子数が17~30のアルキル基がさらに好ましい。直鎖構造のみならず、分岐構造、環状構造を有していてもよい。

[0039] 具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基(アミル基)、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基(ラウリル基)、トリデシル基、テトラデシル基(ミリスチル基)、ペンタデシル基、ヘキサデシル基(パルミチル基)、ヘプタデシル基(マルガリル基)、オクタデシル基(ステアリル基)、ノナデシル基、イコシル基(アラキル基)、ヘンイコシル基、ドコシル基(ベヘニル基)、トリコシル基、テトラコシル基(リグノセリル基)、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基等の直鎖状アルキル基; イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、*sec*-イソアミル基、イソ

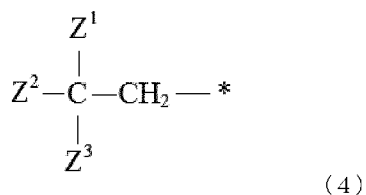
ヘキシル基、ネオヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、1-エチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、4-エチルヘキシル基、2-エチルペンチル基、ヘプタン-3-イル基、ヘプタン-4-イル基、4-メチルヘキサ-2-イル基、3-メチルヘキサ-3-イル基、2,3-ジメチルペンタン-2-イル基、2,4-ジメチルペンタン-2-イル基、4,4-ジメチルペンタン-2-イル基、6-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクタン-2-イル基、6-メチルヘプタン-2-イル基、6-メチルオクチル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、ノナン-4-イル基、2,6-ジメチルヘプタン-3-イル基、3,6-ジメチルヘプタン-3-イル基、3-エチルヘプタン-3-イル基、3,7-ジメチルオクチル基、8-メチルノニル基、3-メチルノナン-3-イル基、4-エチルオクタン-4-イル基、9-メチルデシル基、ウンデカン-5-イル基、3-エチルノナン-3-イル基、5-エチルノナン-5-イル基、2,2,4,5,5-ペンタメチルヘキサ-4-イル基、10-メチルウンデシル基、11-メチルドデシル基、トリデカン-6-イル基、トリデカン-7-イル基、7-エチルウンデカン-2-イル基、3-エチルウンデカン-3-イル基、5-エチルウンデカン-5-イル基、12-メチルトリデシル基、13-メチルテトラデシル基、ペンタデカン-7-イル基、ペンタデカン-8-イル基、14-メチルペンタデシル基、15-メチルヘキサデシル基、ヘプタデカン-8-イル基、ヘプタデカン-9-イル基、3,13-ジメチルペンタデカン-7-イル基、2,2,4,8,10,10-ヘキサメチルウンデカン-5-イル基、16-メチルヘプタデシル基、17-メチルオクタデシル基、ノナデカン-9-イル基、ノナデカン-10-イル基、2,6,10,14-テトラメチルペンタデカン-7-イル基、18-メチルノナデシル基、19-メチルイコシル基、ヘンイコサン-10-イル基、20-メチルヘンイコシル基、21-メチルドコシル基、トリコサン-11-イル基、22-メチルトリコシル基、23-メチルテトラコシル基、ペンタコサン-12-イル基、ペンタコサン-13-イル基

、 2, 2-ジメチルトリコサン-11-イル基、 3, 21-ジメチルトリコサン-11-イル基、 9, 15-ジメチルトリコサン-11-イル基、 24-メチルペンタコシル基、 25-メチルヘキサコシル基、 ヘプタコサン-13-イル基等の分岐鎖状アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、 4-tert-ブチルシクロヘキシル基、 1, 6-ジメチルシクロヘキシル基、メンチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2-イル基、ボルニル基、イソボルニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、トリシクロ[5, 2, 1, 0^{2, 6}]デカン-4-イル基、トリシクロ[5, 2, 1, 0^{2, 6}]デカン-8-イル基、シクロドデシル基等の脂環式アルキル基が挙げられる。

[0040] 上記一般式(3)におけるR⁶は、炭素原子数が5~30のアルキル基が好ましく、炭素原子数が8~30のアルキル基が好ましく、炭素原子数が9~30のアルキル基が好ましく、炭素原子数が10~30のアルキル基が好ましく、炭素原子数が11~30のアルキル基がさらに好ましく、炭素原子数が17~30のアルキル基がさらに好ましい。

[0041] 好ましくは、前記R⁶が、下記式(4)：

[0042] [化16]



[0043] (Z¹は水素、又は炭素原子数1~14のアルキル基であり、Z²は炭素原子数1~14のアルキル基であり、Z³は炭素原子数1~14のアルキル基であり、但し、Z¹、Z²及びZ³は相互に同じでも異なってもよく、Z¹、Z²及びZ³の炭素原子数の合計が4以上である。)で表されるものであることが好ましい。

[0044] Z¹が水素であることが好ましい。

Z¹、Z²及びZ³は炭素原子数2～12のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数2～10のアルキル基であることが好ましい。

Z¹、Z²及びZ³の炭素原子数の合計は5以上であることが好ましく、6以上であることが好ましく、10以上であることが好ましく、12以上であることが好ましく、14以上であることが好ましく、15以上であることが好ましく、16以上であることが好ましい。

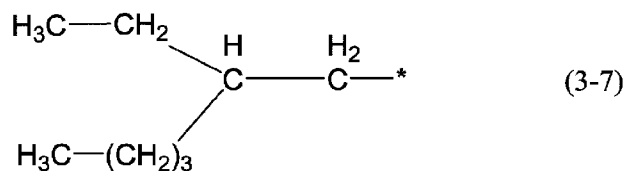
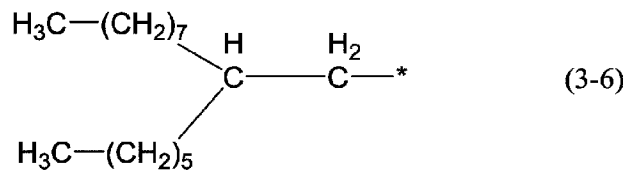
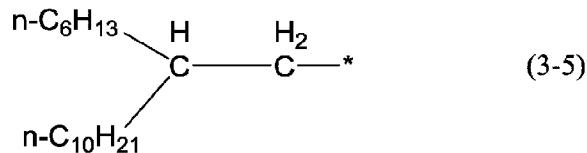
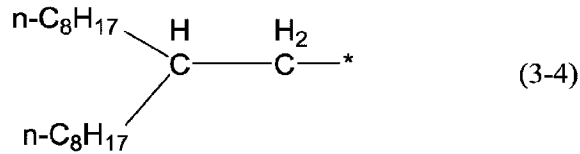
Z¹、Z²及びZ³の炭素原子数の合計は6以上20以下であることが好ましい。

Z¹、Z²及びZ³の炭素原子数の合計の上限は28であることが好ましい。

[0045] また、前記R⁶が、以下の式(3-1)～式(3-7)から選ばれるものであってもよい。

[0046]

[化18]



[0048] 前記R⁶は、上記式(3-1)～式(3-7)から選ばれることが好ましい。

[0049] (A) ポリイミド前駆体は、加熱環化処理を施すことによってポリイミドに変換される。

[(A) ポリイミド前駆体の調製方法]

本実施形態における上記一般式(1)で表されるポリイミド前駆体は、例えば、前述の炭素数6～40の4価の有機基X¹を含むテトラカルボン酸二無水物と、(a)上記一般式(2)で表される1価の有機基と水酸基とが結合して成るアルコール類、及び(b)上記一般式(3)で表される1価の有機基と水酸基とが結合して成るアルコール類を反応させて、部分的にエステル化したテトラカルボン酸(以下、アシッド/エステル体ともいう)を調製し、続いて前述の炭素数6～40の2価の有機基Y¹を含むジアミン類と重縮合させることにより得られる。

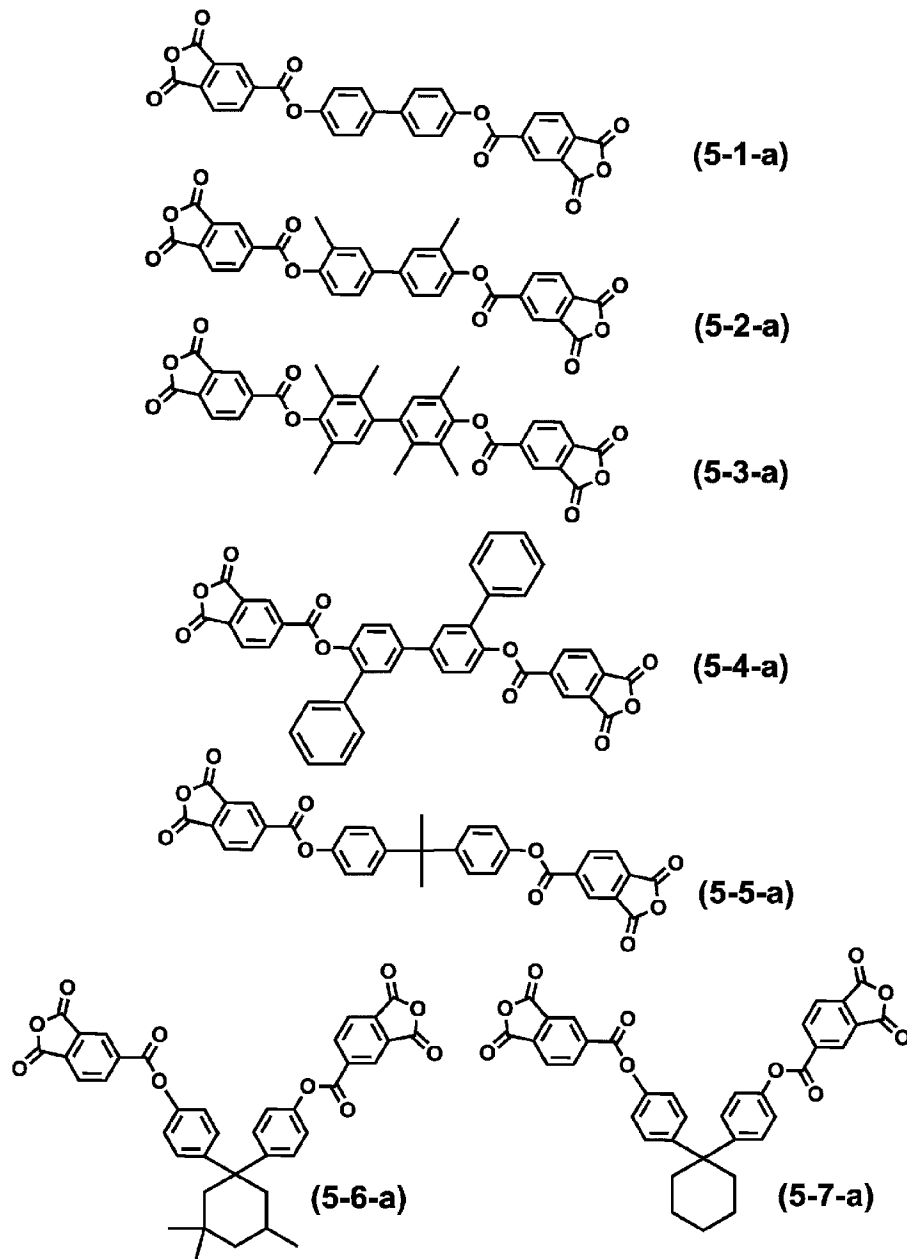
[0050] (アシッド／エステル体の調製)

本実施形態において、炭素数6～40の4価の有機基X¹を含むテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、無水ピロメリット酸、ジフェニルエーテル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物(=4, 4'-オキシジフタル酸二無水物)、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ジフェニルメタン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-無水フタル酸)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-無水フタル酸)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン等を挙げることができる。

また、下記式(5-1-a)～式(5-7-a)で表されるテトラカルボン酸二無水物も例示される。

[0051]

[化19]



[0052] これらは、1種を単独で、又は2種以上を混合して、使用されることができる。

[0053] 本実施形態において、(a) 上記一般式(2)で表される構造を有するアルコール類としては、例えば、2-アクリロイルオキシエチルアルコール、1-アクリロイルオキシ-3-プロピルアルコール、メチロールビニルケトン、2-ヒドロキシエチルビニルケトン、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロ

ロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピルアクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルアルコール、1-メタクリロイルオキシ-3-プロピルアルコール、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等を挙げることができる。

[0054] (b) 上記一般式(3)で表される構造を有する炭素原子数1~30の脂肪族アルコール類として、例えば、上記炭素原子数1~30のアルキル基の水素原子をヒドロキシ基で置換したアルコール類等を挙げることができる。

[0055] また上記式(3-1)~式(3-6)の構造を有するアルコール類を使用してもよい。

以下の市販品を使用してもよい。

式(3-1)の構造を含むアルコール類：ファインオキシコール（登録商標）180（日産化学株式会社製）、

式(3-2)の構造を含むアルコール類：ファインオキシコール（登録商標）2000（日産化学株式会社製）、

式(3-3)の構造を含むアルコール類：ファインオキシコール（登録商標）180N（日産化学株式会社製）、

式(3-4)又は式(3-5)の構造を含むアルコール類：ファインオキシコール（登録商標）180T（日産化学株式会社製）、

式(3-6)の構造を含むアルコール類：ファインオキシコール（登録商標）1600K（日産化学株式会社製）。

これらのアルコール類として、上記式(3-1)~式(3-6)の構造を有するアルコール類を使用することが好ましい。

[0056] 感光性樹脂組成物中の上記(a)成分と(b)成分の合計した含有量は、上記一般式(1)におけるR¹及びR²の全ての含有量に対し、80モル%以上が好ましく、低誘電率化及び低誘電正接化のために、(b)成分の含有量

はR¹及びR²の全ての含有量に対し、1モル%～90モル%が好ましい。

[0057] 上記のテトラカルボン酸二無水物と上記のアルコール類とを、ピリジン等の塩基性触媒の存在下、反応溶媒中、反応温度0～100℃で10～40時間に亘って攪拌、溶解及び混合することにより、酸二無水物のハーフエステル化反応が進行し、所望のアシッド／エステル体を得ることができる。

[0058] 上記反応溶媒としては、該アシッド／エステル体、及び該アシッド／エステル体とジアミン類との重縮合生成物であるポリイミド前駆体を溶解するものが好ましく、例えば、N-メチル-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、テトラメチル尿素、ガンマブチロラクトン、ケトン類、エステル類、ラクトン類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、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メチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジクロロブタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらは必要に応じて、単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

[0059] (ポリイミド前駆体の調製)

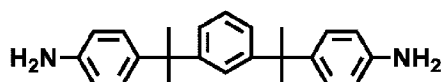
上記アシッド／エステル体（典型的には上記反応溶媒中の溶液）に、氷冷下、既知の脱水縮合剤、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エトキシカルボニル-2-エトキシ-1,2-ジヒドロキノリン、1,1-カルボニルジオキシジ-1,2,3-ベンゾトリアゾール、N,N'-ジスクシンイミジルカーボネート、N,N'-ジイソプロピルカルボジイミド等を投入混合してアシッド／エステル体をポリ酸無水物とした後、これに、炭素数6～40の2価の有機基Y¹を含むジアミン類を別途溶媒に溶解又は分散させたものを滴下投入し、重縮合させることにより、実施の形態で用いることができるポリイミド前駆体を得ることができる。

[0060] 炭素数6～40の2価の有機基Y¹を含むジアミン類としては、例えば、p-フェニレンジアミン、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、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-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、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノビフェニル、3,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1,4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、9,10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(3-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、オルトトリジンスルホン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、及びこれらのベンゼン環上の水素原子の一部が、メチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ハロゲン等で置換されたもの、例えば3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル

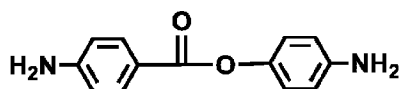
ル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、及びその混合物等が挙げられる。

また、下記式(8-1)で表されるジアミン類も挙げられる。

[0061] [化20]



(8-1)



[0062] 本願に使用されるジアミン類は、これらに限定されるものではない。

[0063] 実施の形態では、感光性樹脂組成物を基板上に塗布することによって基板上に形成される感光性樹脂層と各種の基板との密着性を向上させるために、(A) ポリイミド前駆体の調製時に、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラフェニルジシロキサン等のジアミノシロキサン類を共重合することもできる。

[0064] 上記重縮合反応終了後、当該反応液中に共存している脱水縮合剤の吸水副生物を、必要に応じて濾別した後、水、脂肪族低級アルコール、又はその混合液等の貧溶媒を、反応液に投入して重合体成分を析出させ、さらに、再溶解、再沈析出操作等を繰り返すことにより、重合体を精製し、真空乾燥を行い、実施の形態で用いることのできるポリイミド前駆体を単離する。精製度を向上させるために、陰イオン及び／又は陽イオン交換樹脂を適当な有機溶媒で膨潤させて充填したカラムに、この重合体の溶液を通し、イオン性不純物を除去してもよい。

[0065] (A) ポリイミド前駆体の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量で測定した場合に、5,000~150,000であることが好ましく、7,000~50,000であ

ることがより好ましい。重量平均分子量が5,000以上である場合には、機械物性が良好であるため好ましく、一方で、150,000以下である場合には、現像液への分散性及びレリーフパターンの解像性能が良好であるため好ましい。

[0066] [(B) イソシアネート化合物]

(B) イソシアネート化合物は、下記一般式(20)で表される。

[0067] [化21]



[式中、 R^{23} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{24} は、置換基を有してもよく、酸素原子によって中断されていてもよい炭素原子数1乃至5のアルキレン基を表し、 R^{25} は、イソシアネート基又はブロックイソシアネート基を表す。]

[0068] R^{24} は、置換基を有してもよく、酸素原子によって中断されていてもよい炭素原子数1乃至5のアルキレン基であれば特に限定されない。炭素原子数1乃至5のアルキレン基としては、例えば、置換又は無置換のメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。酸素原子によって中断されたアルキレン基としては、例えば、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-C_2H_4-$ 等が挙げられる。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アクリロイル基、メタクリロイル基、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、メトキシ基、アセトキシ基等が挙げられ、アクリロイル基、メタクリロイル基が好ましい。

[0069] R^{25} は、イソシアネート基又はブロックイソシアネート基を表す。イソシアネート基とは $-NCO$ で表される基をいい、ブロックイソシアネート基とは、イソシアネート基が熱脱離可能な保護基によりブロックされた基、すな

わち、イソシアネート基にイソシアネートブロック用化合物（ブロック剤）を反応させた基をいう。

[0070] イソシアネート基のブロック剤とは、一般に、イソシアネート基と反応して、室温では他の分子中の官能基（例えば、酸官能基など）との反応を防ぐが、高温では脱離して、イソシアネート基を再生させ、その後の（例えば酸官能基との）反応を可能にするものをいう。

ブロック剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、2-エトキシヘキサノール、2-N, N-ジメチルアミノエタノール、2-エトキシエタノール、シクロヘキサノール等のアルコール類、フェノール、*o*-ニトロフェノール、*p*-クロロフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール等のフェノール類、 ϵ -カプロラクタム等のラクタム類、アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、メチルイソブチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム等のオキシム類、アミン類、アミド類、ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、3-メチルピラゾール等の窒素含有ヘテロアリアル化合物、ドデカンチオール、ベンゼンチオール等のチオール類、マロン酸ジエステル、アセト酢酸エステル、マロン酸ジニトリル、アセチルアセトン、メチレンジスルホン、ジベンゾイルメタン、ジピバロイルメタン、アセトンジカルボン酸ジエステル等の活性メチレン化合物類、ヒドロキサム酸エステル等が挙げられる。

ブロック剤は揮発性を有し、脱離後に組成物から蒸発するものが有利である。

[0071] ブロックイソシアネート基は、例えば、

[化22]



[式中、Aは、アルコール、アミン、アミド、活性メチレン化合物、窒素含有ヘテロアリール化合物、オキシム、ケトオキシム、及びヒドロキサム酸エステルからなる群より選択されるイソシアネートブロック用化合物の残基を表す。]

で表される。

[0072] 前記式(20)で表されるイソシアネート化合物の具体例としては、2-イソシアネートエチルメタクリレート、2-イソシアネートエチルアクリレート等のイソシアネート含有(メタ)アクリレート、及びこれらにメチルエチルケトンオキシム、 ϵ -カプロラクタム、 γ -カプロラクタム、3,5-ジメチルピラゾール、マロン酸ジエチル、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等のブロック剤を付加した化合物が挙げられる。なお、これらの化合物は単独で使用しても、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0073] (B) イソシアネート化合物は、公知の方法により合成できるほか、下記の市販品を使用することができる。

カレンズA O I (昭和電工株式会社製2-イソシアナトエチルアクリラート、登録商標)、

カレンズA O I - B M (昭和電工株式会社製2-(O-[1'-メチルプロピリデンアミノ]カルボキシアミノ)エチルアクリレート、登録商標)

カレンズA O I - V M (昭和電工株式会社製2-イソシアナトエチルアクリラート、登録商標)、

カレンズM O I (昭和電工株式会社製2-イソシアナトエチルメタクリレート、登録商標)、

カレンズM O I - B M (昭和電工株式会社製メタクリル酸2-(O-[1'-メチルプロピリデンアミノ]カルボキシアミノ)エチル、登録商標)、

カレンズM O I - B P (昭和電工株式会社製2-[(3,5-ジメチルピラゾリル)カルボニルアミノ]エチルメタクリレート、登録商標)、

カレンズM O I - E G (昭和電工株式会社製、登録商標)、

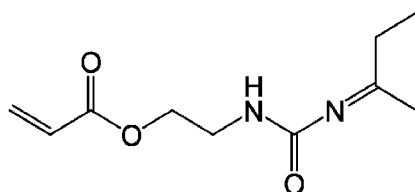
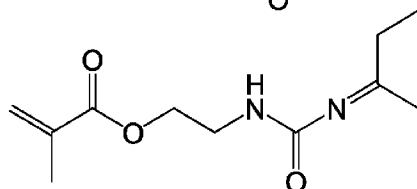
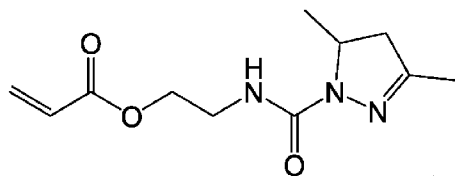
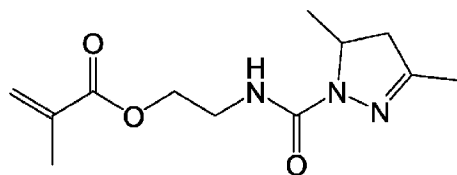
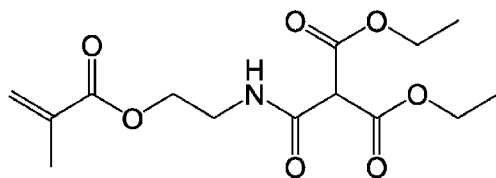
カレンズBEI（昭和電工株式会社製1，1-（ビスアクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート、登録商標）、

カレンズAOI-BM（昭和電工株式会社製2-（O-[1'-メチルプロピリデンアミノ]カルボキシアミノ）エチルアクリレート、登録商標）。

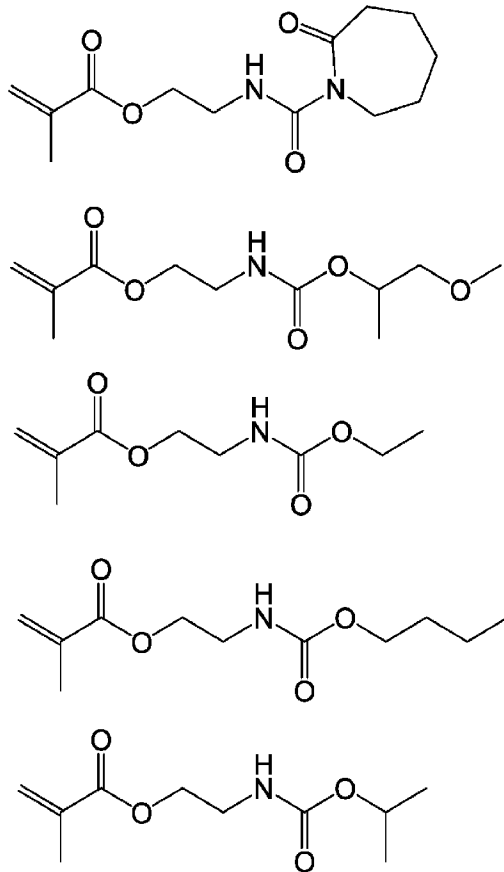
これらの中でも、2-（O-[1'-メチルプロピリデンアミノ]カルボキシアミノ）エチルアクリレート（例えば、上記カレンズAOI-BM）及び1，1-（ビスアクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート（例えば、上記カレンズBEI）を用いることが好ましい。

[0074] また、下記の構造を有するブロックイソシアネート基を有するイソシアネート化合物を使用することができる。

[化23-1]



[化23-2]

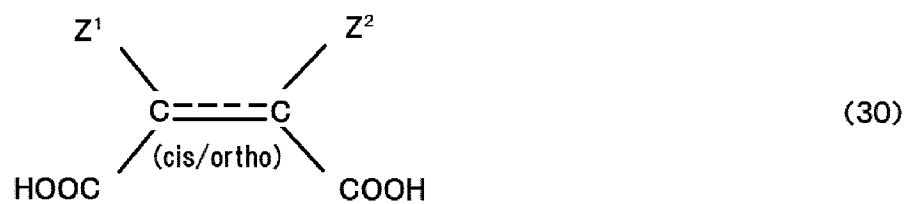


[0075] 本発明に係る感光性樹脂組成物中の（B）イソシアネート化合物の量は、前記ポリイミド前駆体（A）100質量部に対し、通常1質量部～50質量部である。

[0076] [（C）カルボン酸化合物又はその無水物]

本発明の感光性樹脂組成物は、所望により、下記一般式（30）で表される（C）カルボン酸化合物又はその無水物をさらに含んでもよい。

[0077] [化24]



[式中、Z¹及びZ²は、それぞれ独立に、

水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、シアノ基、ホルミル基、ハロホルミル基、スルホ基、ニトロ基、ニトロソ基、オキシ基、チオキシ基、

置換されていてもよい炭素原子数 1～10 のアルキル、アルコキシ、もしくはアルキルスルファニル基、

置換されていてもよい炭素原子数 2～10 のアルケニル、アルキニル、もしくはアルコキシカルボニル基、又は

置換されていてもよいアミノ、イミノ、もしくはカルバモイル基を表し、

Z¹及びZ²は、相互に結合して、ヘテロ原子を含んでもよく、置換基を有していてもよく、縮合していてもよい環を形成してもよく、当該環が芳香族環であるとき、

[化25]

====

はHOOCがCOOHに対してオルト位にある共役二重結合を示し、当該環が芳香族環であるとき以外の場合、

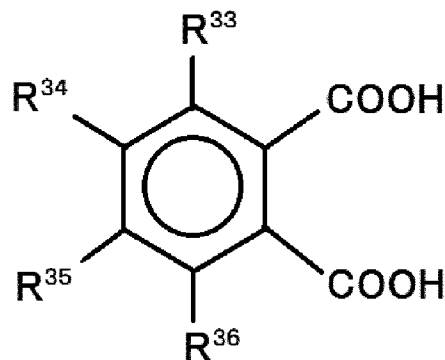
[化26]

====

はHOOCとCOOHについてのシス型二重結合を示す。]

[0078] 好ましくは、前記カルボン酸化合物又はその無水物 (C) は、下記一般式 (31) で表されるカルボン酸化合物又はその無水物である。

[0079] [化27]



(31)

[式中、R³³～R³⁶は、それぞれ独立に、

水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、シアノ基、ホルミル基、ハロホルミル基、スルホ基、ニトロ基、ニトロソ基、オキソ基、チオキシ基、置換されていてもよい炭素原子数1～6のアルキル、アルコキシ、もしくはアルキルスルファニル基、置換されていてもよい炭素原子数2～6のアルケニル、アルキニル、もしくはアルコキシカルボニル基、又は置換されていてもよいアミノ、イミノ、もしくはカルバモイル基を表し、 R^{33} と R^{34} 、 R^{34} と R^{35} 、もしくは R^{35} と R^{36} は、相互に結合して、ヘテロ原子を含んでもよく、置換基を有していてもよく、縮合していてもよい環を形成してもよい。]

[0080] アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基（アミル基）、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、*sec*-イソアミル基、イソヘキシル基、ネオヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、1-エチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、4-エチルヘキシル基、2-エチルペンチル基、ヘプタン-3-イル基、ヘプタン-4-イル基、4-メチルヘキサ-2-イル基、3-メチルヘキサ-3-イル基、2,3-ジメチルペンタン-2-イル基、2,4-ジメチルペンタン-2-イル基、4,4-ジメチルペンタン-2-イル基、6-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクタン-2-イル基、6-メチルヘプタン-2-イル基、6-メチルオクチル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、ノナン-4-イル基、2,6-ジメチルヘプタン-3-イル基、3,6-ジメチルヘプタン-3-イル基、3-エチルヘプタン-3-イル基、3,7-ジメチルオクチル基、8-メチルノニル基、3-メチルノナン-3-イル基、4-エチルオクタン-4-イル基等の分岐鎖状アルキル基；シクロプロピル

基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基、1,6-ジメチルシクロヘキシル基、メンチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ビスクロ[2,2,1]ヘプタン-2-イル基、ボルニル基、イソボルニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、トリシクロ[5,2,1,0^{2,6}]デカン-4-イル基、トリシクロ[5,2,1,0^{2,6}]デカン-8-イル基等の脂環式アルキル基が挙げられる。

[0081] アルコキシ、もしくはアルキルスルファニル基、アルコキシカルボニル基の具体例としては、上記アルキル基にそれぞれ-O-、-S-、-COO-が結合した基が挙げられる。

[0082] アルケニル基としては、具体的には、エテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、2-ヘプテニル基、5-ヘプテニル基、1-オクテニル基、3-オクテニル基、5-オクテニル基が挙げられる。

[0083] アルキニル基としては、具体的には、アセチレニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-ペンテチル基、2-ペンテチル基、3-ペンテチル基、1-ヘキシニル基、2-ヘキシニル基、3-ヘキシニル基、1-ヘプチニル基、2-ヘプチニル基、5-ヘプチニル基、1-オクチニル基、3-オクチニル基、5-オクチニル基が挙げられる。

[0084] Z¹及びZ²が相互に結合して、ヘテロ原子を含んでもよく、置換基を有していてもよく、縮合していてもよい環を形成する場合の環の具体例、及びR³³とR³⁴、R³⁴とR³⁵、もしくはR³⁵とR³⁶が相互に結合して、ヘテロ原子を含んでもよく、置換基を有していてもよく、縮合していてもよい環を形成する場合の環の具体例としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピロール、フラン、チオフェン、ピロリジン、テトラヒドロフラン、テトラヒ

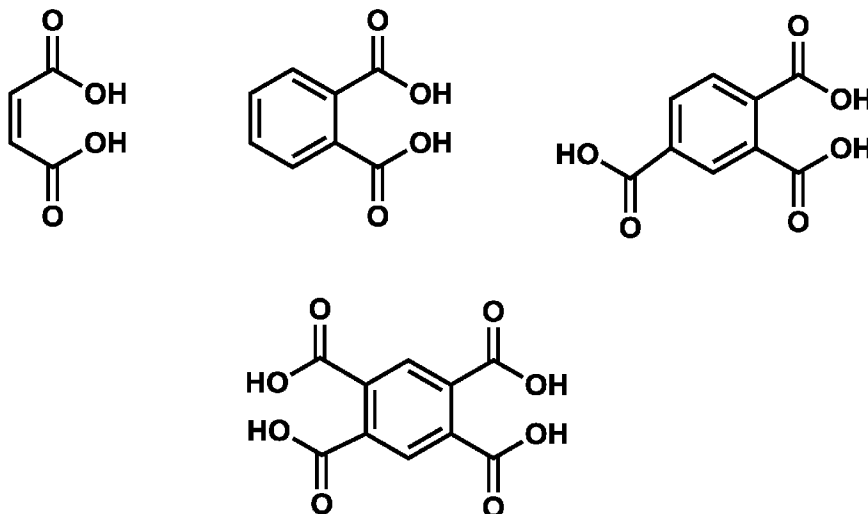
ドロチオフェン、ピリジン、ピペリジン、テトラヒドロピラン、テトラヒドロチオピラン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール、イミダゾリン、ジオキサン、モルホリン、チアジン、トリアゾール、ジオキソラン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、イソインドール、ベンゾイミダゾール、プリン、ベンゾトリアゾール、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、キノキサリン、シンノリン、プテリジン、クロメン、イソクロメン、アクリジン、キサンテン、カルバゾール等が挙げられる。

[0085] 置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、シアノ基、ホルミル基、ハロホルミル基、スルホ基、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、オキソ基、チオキシ基、炭素原子数1～10のアルキルもしくはハロアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシもしくはハロアルコキシ基等が挙げられる。

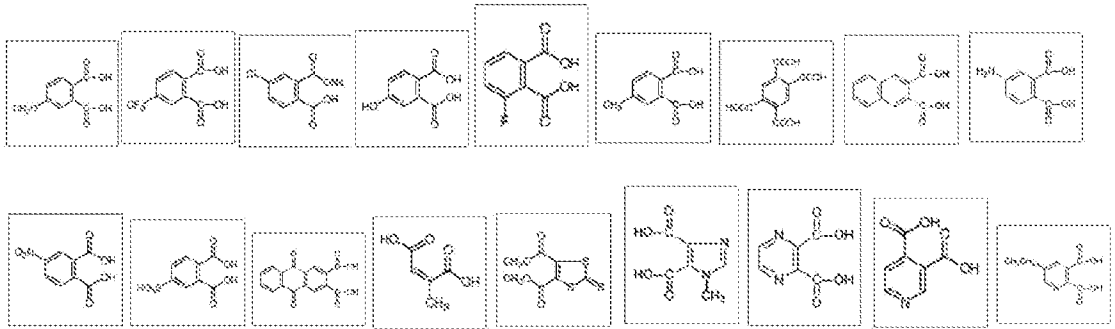
[0086] 好ましくは、前記一般式(2)のZ¹及びZ²は、水素原子又は置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基である。

[0087] 好適なカルボン酸化合物又はその無水物(C)の若干を示すと、以下のとおりである。

[0088] [化28]



[化29]



上に例示したカルボン酸化合物は、酸無水物であってもよい。

[0089] 本発明に係る感光性樹脂組成物中のカルボン酸化合物又はその無水物（C）の量は、前記ポリイミド前駆体（A）100質量部に対し、通常0.1質量部～10重量部である。

[0090] [その他の成分]

実施の形態では、感光性樹脂組成物は、上記（A）～（C）成分以外の成分をさらに含有してもよい。その他の成分としては、例えば、光重合開始剤、架橋性化合物、溶剤、前記（A）ポリイミド前駆体以外の樹脂成分、増感剤、接着助剤、熱重合禁止剤、アゾール化合物、ヒンダードフェノール化合物、フィラーなどが挙げられる。

[0091] [光重合開始剤]

本発明の感光性樹脂組成物は、光重合開始剤を含むことができる。その光重合開始剤として、光硬化時に使用する光源に吸収をもつ化合物であれば特に限定されないが、例えば、tert-ブチルペルオキシ-iso-ブチレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス（ベンゾイルジオキシ）ヘキサン、1,4-ビス[α -(tert-ブチルジオキシ)-iso-プロポキシ]ベンゼン、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス（tert-ブチルジオキシ）ヘキセンヒドロペルオキシド、 α -(iso-プロピルフェニル)-iso-プロピルヒドロペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、1,1-ビス（tert-ブチルジオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ブチル-4,4-ビス（t

tert-ブチルジオキシ) バレレート、シクロヘキサノンペルオキシド、2, 2', 5, 5'-テトラ (tert-ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ (tert-ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ (tert-アミルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ (tert-ヘキシルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3'-ビス (tert-ブチルペルオキシカルボニル) -4, 4'-ジカルボキシベンゾフェノン、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ-tert-ブチルジペルオキシイソフタレート等の有機過酸化物；9, 10-アントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノン等のキノン類；ベンゾインメチル、ベンゾインエチルエーテル、 α -メチルベンゾイン、 α -フェニルベンゾイン等のベンゾイン誘導体；2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-[4-{4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル) ベンジル}-フェニル]-2-メチル-プロパン-1-オン、フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル、2-メチル-1-[4-(メチルチオ) フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ブタン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチル-ベンジル)-1-(4-モルホリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン等のアルキルフェノン系化合物；ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド系化合物；2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ) フェニル]-1, 2-オクタンジオン、1-(O-アセチルオキシム)

－ 1 － [9 － エチル － 6 － (2 － メチルベンゾイル) － 9 H － カルバゾール
－ 3 － イル] エタノン等のオキシムエステル系化合物が挙げられる。

上記光重合開始剤は、市販品として入手が可能であり、例えば、IRGACURE [登録商標] 651、同184、同2959、同127、同907、同369、同379EG、同819、同819DW、同1800、同1870、同784、同OXE01、同OXE02、同250、同1173、同MBF、同TPO、同4265、同TPO (以上、BASF社製)、KAYACURE [登録商標] DETX、同MBP、同DMBI、同EPA、同OA (以上、日本化薬株式会社製)、VICURE-10、同55 (以上、STAUFFER Co. LTD製)、ESACURE KIP150、同TZT、同1001、同KTO46、同KB1、同KL200、同KS300、同EB3、トリアジン-PMS、トリアジンA、トリアジンB (以上、日本シイベルヘグナー株式会社製)、アデカオプトマーN-1717、同N-1414、同N-1606 (以上、株式会社ADEKA製) が挙げられる。これらの光重合開始剤は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

光重合開始剤の配合量は、(A) ポリイミド前駆体100質量部に対し、通常0.1質量部～20質量部であり、光感度特性の観点から好ましくは0.5質量部～15質量部である。光重合開始剤を(A) ポリイミド前駆体100質量部に対し0.1質量部以上配合した場合には感光性樹脂組成物の光感度が向上しやすく、一方で、20質量部以下配合した場合には感光性樹脂組成物の厚膜硬化性が改善しやすい。

[0092] [架橋性化合物]

実施の形態では、レリーフパターンの解像性を向上させるために、光重合性の不飽和結合を有する(B) イソシアネート化合物以外のモノマー(架橋性化合物)を任意に感光性樹脂組成物に配合することができる。このような架橋性化合物としては、光重合開始剤によりラジカル重合反応する(メタ)アクリル化合物が好ましく、特に以下に限定するものではないが、ジエチレ

ングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレートをはじめとする、エチレングリコール又はポリエチレングリコールのモノ又はジアクリレート及びメタクリレート、プロピレングリコール又はポリプロピレングリコールのモノ又はジアクリレート及びメタクリレート、グリセロールのモノ、ジ又はトリアクリレート及びメタクリレート、シクロヘキサジアカクリレート及びジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールのジアクリレート及びジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールのジアクリレート及びジメタクリレート、ネオペンチルグリコールのジアクリレート及びジメタクリレート、ビスフェノールAのモノ又はジアクリレート及びメタクリレート、ベンゼントリメタクリレート、イソボルニルアクリレート及びメタクリレート、アクリルアミド及びその誘導体、メタクリルアミド及びその誘導体、トリメチロールプロパントリアクリレート及びメタクリレート、グリセロールのジ又はトリアクリレート及びメタクリレート、ペンタエリスリトールのジ、トリ、又はテトラアクリレート及びメタクリレート、並びにこれら化合物のエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物等の化合物を挙げることができる。

[0093] (B) イソシアネート化合物以外の架橋性化合物の配合量は、(A) ポリイミド前駆体100質量部に対し、好ましくは1質量部～100質量部であり、より好ましくは1質量部～50質量部である。

[0094] 熱架橋剤としては、ヘキサメトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン、1, 3, 4, 6-テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス(ブトキシメチル)グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス(ヒドロキシメチル)グリコールウリル、1, 3-ビス(ヒドロキシメチル)尿素、1, 1, 3, 3-テトラキス(ブトキシメチル)尿素及び1, 1, 3, 3-テトラキス(メトキシメチル)尿素などが挙げられる。

フィラーとしては、例えば無機フィラーが挙げられ、具体的にはシリカ、窒化アルミニウム、窒化硼、ジルコニア、アルミナなどのゾルが挙げら

れる。

[0095] 溶剤としては、(A) ポリイミド前駆体に対する溶解性の点から、有機溶剤を用いることが好ましい。具体的には、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、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、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、テトラメチル尿素、1，3-ジメチル-2-イミダゾリノン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン等が挙げられ、これらは単独又は2種以上の組合せで用いることができる。

[0096] 上記溶剤は、感光性樹脂組成物の所望の塗布膜厚及び粘度に応じて、(A) ポリイミド前駆体100質量部に対し、例えば、30質量部～1500質量部の範囲、好ましくは100質量部～1000質量部の範囲で用いることができる。

[0097] 実施の形態では、感光性樹脂組成物は、前記(A) ポリイミド前駆体以外の樹脂成分をさらに含有してもよい。感光性樹脂組成物に含有させることができる樹脂成分としては、例えば、ポリイミド、ポリオキサゾール、ポリオキサゾール前駆体、フェノール樹脂、ポリアミド、エポキシ樹脂、シロキサン樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。

これらの樹脂成分の配合量は、(A) ポリイミド前駆体100質量部に対して、好ましくは0.01質量部～20質量部の範囲である。

[0098] 実施の形態では、感光性樹脂組成物には、光感度を向上させるために増感剤を任意に配合することができる。該増感剤としては、例えば、ミヒラーズケトン、4，4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2，5-ビス(4'-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタン、2，6-ビス(4'-ジエチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、2，6-ビス(4'-ジエチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、4，4'-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4，4'-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、p-ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンジリデ

ンインダノン、2-(p-ジメチルアミノフェニルビフェニレン)-ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)イソナフトチアゾール、1,3-ビス(4'-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1,3-ビス(4'-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3,3'-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3-アセチル-7-ジメチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンジロキシカルボニル-7-ジメチルアミノクマリン、3-メトキシカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン、N-フェニル-N'-エチルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-p-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、4-モルホリノベンゾフェノン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、2-メルカプトベンズイミダゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ナフト(1,2-d)チアゾール、2-(p-ジメチルアミノベンゾイル)スチレン等が挙げられる。これらは単独で、又は複数の組合せで用いることができる。

[0099] 増感剤の配合量は、(A)ポリイミド前駆体100質量部に対し、0.1質量部～25質量部であることが好ましい。

[0100] 実施の形態では、感光性樹脂組成物を用いて形成される膜と基材との接着性を向上させるために、接着助剤を任意に感光性樹脂組成物に配合することができる。接着助剤としては、例えば、 γ -アミノプロピルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジメトキシ

メチル-3-ピペリジノプロピルシラン、ジエトキシ-3-グリシドキシプロピルメチルシラン、N-(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)スクシンイミド、N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]フタルアミド酸、ベンゾフェノン-3,3'-ビス(N-[3-トリエトキシシリル]プロピルアミド)-4,4'-ジカルボン酸、ベンゼン-1,4-ビス(N-[3-トリエトキシシリル]プロピルアミド)-2,5-ジカルボン酸、3-(トリエトキシシリル)プロピルスクシニックアンハイドライド、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤、及びアルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系接着助剤等が挙げられる。

[0101] これらの接着助剤のうちでは、接着力の点からシランカップリング剤を用いることがより好ましい。接着助剤の配合量は、(A)ポリイミド前駆体100質量部に対し、0.5質量部~25質量部の範囲が好ましい。

[0102] 実施の形態では、特に溶剤を含む溶液の状態での保存時の感光性樹脂組成物の粘度及び光感度の安定性を向上させるために、熱重合禁止剤を任意に配合することができる。熱重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、N-ニトロソジフェニルアミン、p-tert-ブチルカテコール、フェノチアジン、N-フェニルナフチルアミン、エチレンジアミン四酢酸、1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、2,6-ジ-tert-ブチル-p-メチルフェノール、5-ニトロソ-8-ヒドロキシキノリン、1-ニトロソ-2-ナフトール、2-ニトロソ-1-ナフトール、2-ニトロソ-5-(N-エチル-N-スルフォプロピルアミノ)フェノール、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩、N-ニトロソ-N(1-ナフチル)ヒドロキシルアミンアンモニウム塩等が用いられる。

[0103] 熱重合禁止剤の配合量としては、(A)ポリイミド前駆体100質量部に対し、0.005質量部~12質量部の範囲が好ましい。

[0104] 例えば、銅又は銅合金から成る基板を用いる場合には、基板変色を抑制するためにアゾール化合物を任意に感光性樹脂組成物に配合することができる。アゾール化合物としては、例えば、1H-トリアゾール、5-メチル-1H-トリアゾール、5-エチル-1H-トリアゾール、4,5-ジメチル-1H-トリアゾール、5-フェニル-1H-トリアゾール、4-t-ブチル-5-フェニル-1H-トリアゾール、5-ヒドロキシフェニル-1H-トリアゾール、フェニルトリアゾール、p-エトキシフェニルトリアゾール、5-フェニル-1-(2-ジメチルアミノエチル)トリアゾール、5-ベンジル-1H-トリアゾール、ヒドロキシフェニルトリアゾール、1,5-ジメチルトリアゾール、4,5-ジエチル-1H-トリアゾール、1H-ベンゾトリアゾール、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、4-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、4-カルボキシ-1H-ベンゾトリアゾール、5-カルボキシ-1H-ベンゾトリアゾール、1H-テトラゾール、5-メチル-1H-テトラゾール、5-フェニル-1H-テトラゾール、5-アミノ-1H-テトラゾール、1-メチル-1H-テトラゾール等が挙げられる。特に好ましくは、トリルトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、及び4-メチル-1H-ベンゾトリアゾールが挙げられる。また、これらのアゾール化合物は、1種で用いても2種以上の混合物で用いてもよい。

[0105] アゾール化合物の配合量は、(A)ポリイミド前駆体100質量部に対し、0.1質量部~20質量部であることが好ましく、光感度特性の観点から

0.5質量部～5質量部であることがより好ましい。アゾール化合物の(A)ポリイミド前駆体100質量部に対する配合量が0.1質量部以上である場合には、感光性樹脂組成物を銅又は銅合金の上に形成したときに、銅又は銅合金表面の変色が抑制され、一方、20質量部以下である場合には、光感度に優れるため好ましい。

[0106] 実施の形態では、銅上の変色を抑制するためにヒンダードフェノール化合物を任意に感光性樹脂組成物に配合することができる。ヒンダードフェノール化合物としては、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,5-ジ-*t*-ブチル-ヒドロキノン、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、イソオクチル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、トリエチレングリコールビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオールビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,2-チオジエチレンビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、N,N'ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリス-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1,3,5-トリス(3-ヒドロキシ-2,6-ジメチル-4-イソプロピルベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-

トリオン、1, 3, 5-トリス (4-t-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H) -トリオン、1, 3, 5-トリス (4-s-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H) -トリオン、1, 3, 5-トリス [4-(1-エチルプロピル)-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル] -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H) -トリオン、1, 3, 5-トリス [4-トリエチルメチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル] -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H) -トリオン、1, 3, 5-トリス (3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチル-4-フェニルベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H) -トリオン、1, 3, 5-トリス (4-t-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 5, 6-トリメチルベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H) -トリオン、1, 3, 5-トリス (4-t-ブチル-5-エチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H) -トリオン、1, 3, 5-トリス (4-t-ブチル-6-エチル-3-ヒドロキシ-2-メチルベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H) -トリオン、1, 3, 5-トリス (4-t-ブチル-6-エチル-3-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H) -トリオン、1, 3, 5-トリス (4-t-ブチル-5, 6-ジエチル-3-ヒドロキシ-2-メチルベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H) -トリオン、1, 3, 5-トリス (4-t-ブチル-3-ヒドロキシ-2-メチルベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H) -トリオン、1, 3, 5-トリス (4-t-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H) -トリオン、1, 3, 5-トリス (4-t-ブチル-5-エチル-3-ヒドロキシ

シー-2-メチルベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオン等が挙げられるが、これに限定されるものではない。これらの中でも、1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオンが特に好ましい。

[0107] ヒンダードフェノール化合物の配合量は、(A)ポリイミド前駆体100質量部に対し、0.1質量部~20質量部であることが好ましく、光感度特性の観点から0.5質量部~10質量部であることがより好ましい。ヒンダードフェノール化合物の(A)ポリイミド前駆体100質量部に対する配合量が0.1質量部以上である場合、例えば銅又は銅合金の上に感光性樹脂組成物を形成した場合に、銅又は銅合金の変色・腐食が防止され、一方、20質量部以下である場合には光感度に優れるため好ましい。

[0108] [硬化レリーフパターンの製造方法]

実施の形態では、以下の工程：

(1) 本発明に係る感光性樹脂組成物を基板上に塗布して、感光性樹脂層を該基板上に形成する工程と、

(2) 該感光性樹脂層を露光する工程と、

(3) 該露光後の感光性樹脂層を現像して、レリーフパターンを形成する工程と、

(4) 該レリーフパターンを加熱処理して、硬化レリーフパターンを形成する工程と

を含む硬化レリーフパターン付き基板の製造方法を提供することができる。

[0109] 以下、各工程について説明する。

[0110] (1) 本発明に係る感光性樹脂組成物を基板上に塗布して、感光性樹脂層を該基板上に形成する工程

本工程では、本発明に係る感光性樹脂組成物を基材上に塗布し、必要に応じて、その後に乾燥させて、感光性樹脂層を形成する。塗布方法としては、従来から感光性樹脂組成物の塗布に用いられている方法、例えば、スピニコ

ーター、バーコーター、ブレードコーター、カーテンコーター、スクリーン印刷機等で塗布する方法、スプレーコーターで噴霧塗布する方法等を用いることができる。

[0111] 必要に応じて、感光性樹脂組成物から成る塗膜を乾燥させることができ、そして乾燥方法としては、例えば、風乾、オープン又はホットプレートによる加熱乾燥、真空乾燥等の方法が用いられる。また、塗膜の乾燥は、感光性樹脂組成物中の(A)ポリイミド前駆体のイミド化が起こらないような条件で行うことが望ましい。具体的には、風乾又は加熱乾燥を行う場合、20℃～200℃で1分～1時間の条件で乾燥を行うことができる。以上により基板上に感光性樹脂層を形成できる。

[0112] (2) 該感光性樹脂層を露光する工程

本工程では、上記(1)工程で形成した感光性樹脂層を、コンタクトアライナー、ミラープロジェクション、ステッパー等の露光装置を用いて、パターンを有するフォトマスク又はレチクルを介して又は直接に、紫外線光源等により露光する。

露光の際に使用される光源としては、例えば、g線、h線、i線、g h i線ブロードバンド、及びKrFエキシマレーザーが挙げられる。露光量は25 mJ/cm²～1000 mJ/cm²が望ましい。

[0113] この後、光感度の向上等の目的で、必要に応じて、任意の温度及び時間の組合せによる露光後ベーク(PEB)及び/又は現像前ベークを施してもよい。ベーク条件の範囲は、温度は50℃～200℃であることが好ましく、時間は10秒～600秒であることが好ましいが、感光性樹脂組成物の諸特性を阻害するものでない限り、この範囲に限らない。

[0114] (3) 該露光後の感光性樹脂層を現像して、レリーフパターンを形成する工程

本工程では、露光後の感光性樹脂層のうち未露光部を現像除去する。露光(照射)後の感光性樹脂層を現像する現像方法としては、従来知られているフォトレジストの現像方法、例えば、回転スプレー法、パドル法、超音波処

理を伴う浸漬法等の中から任意の方法を選択して使用することができる。また、現像の後、レリーフパターンの形状を調整する等の目的で、必要に応じて、任意の温度及び時間の組合せによる現像後ベークを施してもよい。現像に使用される現像液としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン等が好ましい。また、各溶媒を2種以上、例えば数種類組合せて用いることもできる。

[0115] (4) 該レリーフパターンを加熱処理して、硬化レリーフパターン付き基板を形成する工程

本工程では、上記現像により得られたレリーフパターンを加熱して感光成分を揮散させるとともに、(A) ポリイミド前駆体をイミド化させることによって、ポリイミドから成る硬化レリーフパターンに変換する。加熱硬化の方法としては、例えば、ホットプレートによるもの、オーブンをを用いるもの、温度プログラムを設定できる昇温式オーブンをを用いるもの等種々の方法を選ぶことができる。加熱は、例えば、130℃～250℃で30分～5時間の条件で行うことができる。加熱硬化時の雰囲気気体としては空気をを用いてもよく、窒素、アルゴン等の不活性ガスをを用いることもできる。

[0116] [半導体装置]

実施の形態では、上述した硬化レリーフパターンの製造方法により得られる硬化レリーフパターンを有して成る、半導体装置も提供される。したがって、半導体素子である基材と、上述した硬化レリーフパターン製造方法により該基材上に形成されたポリイミドの硬化レリーフパターンとを有する半導体装置が提供されることができる。また、本発明は、基材として半導体素子を用い、上述した硬化レリーフパターンの製造方法を工程の一部として含む半導体装置の製造方法にも適用できる。本発明の半導体装置は、上記硬化レリーフパターン製造方法で形成される硬化レリーフパターンを、表面保護膜、層間絶縁膜、再配線用絶縁膜、フリップチップ装置用保護膜、又はバンプ

構造を有する半導体装置の保護膜等として形成し、既知の半導体装置の製造方法と組合せることで製造することができる。

[0117] [表示体装置]

実施の形態では、表示体素子と該表示体素子の上部に設けられた硬化膜とを備える表示体装置であって、該硬化膜は上述の硬化レリーフパターンである表示体装置が提供される。ここで、当該硬化レリーフパターンは、当該表示体素子に直接接して積層されていてもよく、別の層を間に挟んで積層されていてもよい。例えば、該硬化膜として、TFT液晶表示素子及びカラーフィルター素子の表面保護膜、絶縁膜、及び平坦化膜、MVA型液晶表示装置用の突起、並びに有機EL素子陰極用の隔壁を挙げることができる。

[0118] 本発明の感光性樹脂組成物は、上記のような半導体装置への適用の他、多層回路の層間絶縁、フレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜、及び液晶配向膜等の用途にも有用である。

実施例

[0119] 本明細書の下記合成例に示す重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、本明細書ではGPCと略称する。）による測定結果である。測定には東ソー株式会社製GPC装置（HLC-8320GPC）を用い、測定条件等は次のとおりである。

GPCカラム：KD-803，KD-805（Shodex製）

カラム温度：50℃

溶媒：N，N-ジメチルホルムアミド（関東化学，特級），臭化リチウム水和物（関東化学，鹿特級）（30mM）／リン酸（Aldrich）（30mM）／テトラヒドロフラン（関東化学，特級）（1%）

流量：1.0mL／分

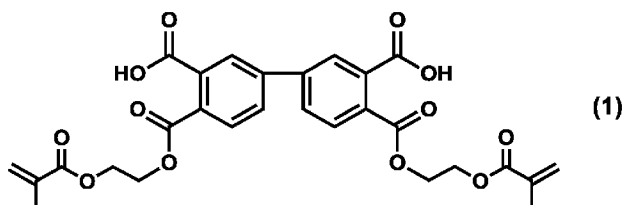
標準試料：ポリスチレン（ジーエルサイエンス製）

[0120] 本明細書の下記実施例に示すNMRスペクトルの測定は、¹H-NMRスペクトルは、JNM-ECX500（500 MHz，日本電子株式会社製）により測定した。

[0121] <製造例1> ジカルボン酸ジエステル(1)の合成

4, 4'-ビフタル酸二無水物(東京化成工業株式会社) 200.00g (0.68mol)を2リットル容量の四口フラスコに入れ、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(Aldrich) 176.92g (1.366mol)とヒドロキノン(東京化成工業株式会社) 0.74g (0.007mol)とγ-ブチロラクトン(関東化学, 鹿特級) 600gを入れて23℃で攪拌し、ピリジン(関東化学, 脱水) 108.63g (1.36mol)を加えた後に50℃まで昇温し、50℃で2時間攪拌することで、下記式(1)で表される化合物を含む溶液を得た。

[0122] [化30]



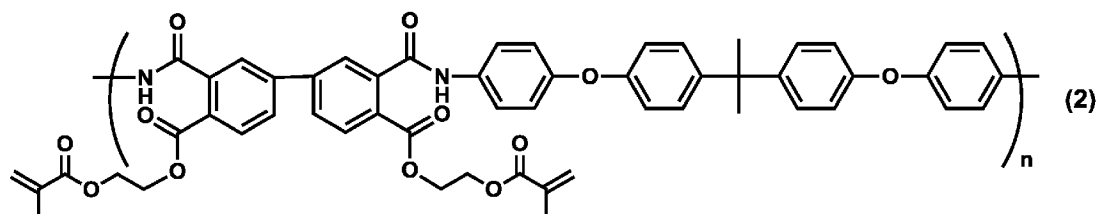
[0123] <製造例2> ポリイミド前駆体としてのポリマー(2)の合成

製造例1で調製した溶液82.46gとγ-ブチロラクトン19.45gを500ミリリットル容量の四口フラスコに入れ、約5℃において、N,N'-ジイソプロピルカルボジイミド(DIC, 東京化成工業株式会社) 13.13gをγ-ブチロラクトン30gに溶解した溶液を攪拌しながら0.5時間かけて反応液に滴下し、滴下後、0.5時間攪拌した。続いて2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(東京化成工業株式会社) 19.68gをN-メチル-2-ピロリジノン(関東化学, 鹿特級) 30gに溶解したものを攪拌しながら2時間かけて滴下した。その後、約25℃に昇温し、6時間攪拌した後、エタノール(関東化学, 特級) 4.5gを加えて1時間攪拌した

[0124] 得られた反応混合物を1500gのメタノール(関東化学, 特級)に加えて粗ポリマーから成る沈殿物を生成した。上澄み液をデカンテーションして粗ポリマーを分離し、N-メチル-2-ピロリジノン150.0gに溶解し

て粗ポリマー溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液を2250gの水に滴下してポリマーを沈殿させ、得られた沈殿物を濾別した後、メタノール600gで二回洗浄し、真空乾燥して粉状のポリマー(2)を得た。ポリマー(2)の分子量をGPC(標準ポリスチレン換算)で測定したところ、重量平均分子量(Mw)は8,016であった。収率は73.6%であった。この反応生成物は、下記式(2)で表される繰り返し単位構造を有する。

[0125] [化31]



[0126] <実施例1>

製造例2で得られたポリマー28.5714g、IRGACURE [登録商標] OXE01 (BASF社製、光重合開始剤) 1.71g、AOI-BM (昭和電工株式会社製、2-(O-[1'-メチルプロピリデンアミノ]カルボキシアミノ)エチルアクリレート) 8.57g、KBM-5103 (信越化学工業株式会社製、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン) 0.43g、IRGANOX [登録商標] 3114 (BASF社製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤) 0.43g、及びフタル酸 (東京化成工業株式会社製) 0.28gを、シクロヘキサノン48.00g、エチルラクテート12.00gに溶解させ、組成物を調製した。その後、孔径5 μ mのポリプロピレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、ネガ型感光性樹脂組成物を調製した。

[0127] <比較例1>

製造例2で得られたポリマー33.8983g、IRGACURE [登録商標] OXE01 (BASF社製、光重合開始剤) 2.03g、4G (新中村化学株式会社製、ポリエチレングリコール(200)ジメタクリレート) 2.71g、KBM-5103 (信越化学工業株式会社製、3-アクリロキシ

シプロピルトリメトキシシラン) 0.51 g、IRGANOX [登録商標] 3114 (BASF社製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤) 0.51 g、及びフタル酸 (東京化成工業株式会社製) 0.34 gを、シクロヘキサノン48.00 g、エチルラクテート12.00 gに溶解させ、組成物を調製した。その後、孔径5 μm のポリプロピレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、ネガ型感光性樹脂組成物を調製した。

[0128] <比較例2>

製造例2で得られたポリマー33.8983 g、IRGACURE [登録商標] OXE01 (BASF社製、光重合開始剤) 2.03 g、DOD-N (新中村化学株式会社製、1,10-デカンジオールジアクリレート) 2.71 g、KBM-5103 (信越化学工業株式会社製、3-アクリロキシシプロピルトリメトキシシラン) 0.51 g、IRGANOX [登録商標] 3114 (BASF社製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤) 0.51 g、及びフタル酸 (東京化成工業株式会社製) 0.34 gを、シクロヘキサノン48.00 g、エチルラクテート12.00 gに溶解させ、組成物を調製した。その後、孔径5 μm のポリプロピレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、ネガ型感光性樹脂組成物を調製した。

[0129] [電気特性試験]

実施例1及び比較例1、2で調製したネガ型感光性樹脂組成物を、アルミを積層させたシリコンウェハー上にスピンコーターを用いて塗布し、100°Cでプリベークし、アライナー (PLA-501、キャノン株式会社製) を用いて露光 (i線、露光量: 500 mJ/cm^2)、さらに115°Cでベーク後、さらに230°Cでベークし、膜厚10 μm の膜を形成した。その後、6N塩酸中に浸漬させた。アルミが溶解し、膜が浮き上がったところを回収し、縦3 cm、横9 cmにカットし、自立膜を得た。この自立膜を用いて撮動方式空洞共振器法 (装置: TMR-1A、キーコム株式会社製) にて1 GHzにおける比誘電率、誘電正接を算出した。測定方法の詳細は以下の通りである。

[0130] (測定方法)

摂動方式空洞共振器法

(装置構成)

ベクトルネットワークアナライザ : FieldFox N9926A

(キーサイト・テクノロジーズ・インク製)

空洞共振器 : モデル TMR-1A (キーコム株式会社製)

キャビティ容積 : 1192822 mm³

測定周波数 : 約1GHz (サンプルの共振周波数に依存)

サンプルチューブ : PTFE製 内径: 3mm 長さ: 約30mm

[0131] 測定結果を以下の表1に示す。

[0132] [表1]

表1

	比誘電率	誘電正接
実施例1	3.30	0.0090
比較例1	3.14	0.0198
比較例2	3.15	0.0168

[0133] 本発明に係るイソシアネート化合物を用いた実施例1は、ジメタクリレートを用いた比較例1、ジアクリレートを用いた比較例2にくらべ、比誘電率は同等でありながら、誘電正接が顕著に低減されている。

産業上の利用可能性

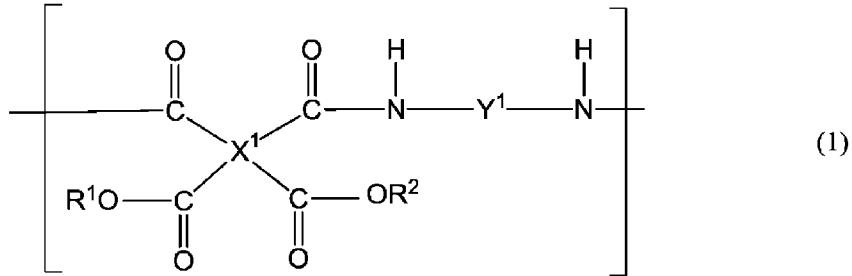
[0134] 本発明に係る感光性樹脂組成物によれば、透明性が高く、熱硬化後にはヤング率が高く、かつ、誘電率や誘電正接の低減化された硬化体が提供される

。

請求の範囲

[請求項1] (A) 下記一般式 (1) :

[化32]



[式中、X¹は、4価の有機基であり、Y¹は、2価の有機基であり、R¹及びR²は、それぞれ独立に、1価の有機基である。] で表される単位構造を有するポリイミド前駆体、及び

(B) 下記一般式 (20) :

[化33]



[式中、R²³は水素原子又はメチル基を表し、R²⁴は、置換基を有してもよく、酸素原子によって中断されていてもよい炭素原子数1乃至5のアルキレン基を表し、R²⁵は、イソシアネート基又はブロックイソシアネート基を表す。]

で表されるイソシアネート化合物、を含む感光性樹脂組成物。

[請求項2] 前記ブロックイソシアネート基が下記一般式 (21) :

[化34]



[式中、Aは、アルコール、アミン、アミド、活性メチレン化合物、窒素含有ヘテロアリアル化合物、オキシム、ケトオキシム、及びヒドロキサム酸エステルからなる群より選択されるイソシアネートブロック用化合物の残基を表す。]

で表される、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

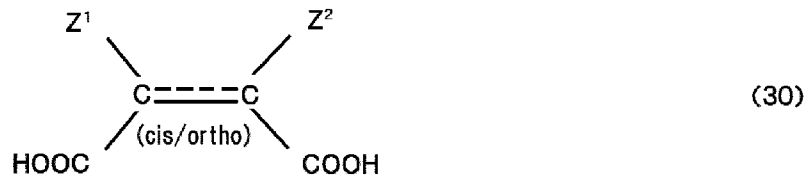
[請求項3]

前記一般式(20)において、R²⁴がアクリロイル基又はメタクリロイル基で置換された炭素原子数1乃至5のアルキレン基である、請求項1又は請求項2に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項4]

さらに(C)下記一般式(30)：

[化35]



[式中、Z¹及びZ²は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、シアノ基、ホルミル基、ハロホルミル基、スルホ基、ニトロ基、ニトロソ基、オキソ基、チオキシ基、置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル、アルコキシ、もしくはアルキルスルファニル基、置換されていてもよい炭素原子数2～10のアルケニル、アルキニル、もしくはアルコキシカルボニル基、又は置換されていてもよいアミノ、イミノ、もしくはカルバモイル基を表し、

Z¹及びZ²は、相互に結合して、ヘテロ原子を含んでもよく、置換基を有していてもよく、縮合していてもよい環を形成してもよく、当該環が芳香族環であるとき、

[化36]

====

はHOOCがCOOHに対してオルト位にある共役二重結合を示し、当該環が芳香族環であるとき以外の場合、

[化37]

====

はHOOCとCOOHについてのシス型二重結合を示す。]

で表されるカルボン酸化合物又はその無水物、

を含む、請求項1～請求項3の何れか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項5] 請求項1～請求項4の何れか1項に記載の感光性樹脂組成物の塗布膜の焼成物であることを特徴とする感光性樹脂膜。

[請求項6] 以下の工程：

(1) 請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布して、感光性樹脂層を該基板上に形成する工程と、

(2) 該感光性樹脂層を露光する工程と、

(3) 該露光後の感光性樹脂層を現像して、レリーフパターンを形成する工程と、

(4) 該レリーフパターンを加熱処理して、硬化レリーフパターンを形成する工程と

を含む硬化レリーフパターン付き基板の製造方法。

[請求項7] 請求項6に記載の方法により製造された硬化レリーフパターン付き基板。

[請求項8] 半導体素子と、該半導体素子の上部又は下部に設けられた硬化膜とを備える半導体装置であって、該硬化膜は、請求項7に記載の硬化レ

リーフパターンである、半導体装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/039734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G03F7/027(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/2(2006.01)i,
G03F7/40(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G03F7/027, G03F7/004, G03F7/20, G03F7/40

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 2009-009107 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 15 January 2009, claims, examples 5-6, paragraph [0008] (Family: none)	1-3, 5-8 4
X Y	WO 2011/059089 A1 (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP.) 19 May 2011, claims, example 16, paragraph [0118] & CN 102597061 A & KR 10-2012-0068923 A & TW 201134855 A	1-3, 5-8 4

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
05 December 2019 (05.12.2019)

Date of mailing of the international search report
17 December 2019 (17.12.2019)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/039734

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2011/067998 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 09 June 2011, claims, example 10, paragraph [0083] & US 8901225 B2, claims, example 10, column 18 & EP 2508947 A1 & CN 102640054 A & KR 10-2012-0109489 A & TW 201129867 A	1-3, 5-8 4
Y	WO 2018/043467 A1 (FUJIFILM CORP.) 08 March 2018, claims, examples, paragraph [0056] & KR 10-2019-0033582 A & TW 201815964 A	4
A	JP 2010-211095 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 24 September 2010, claims, examples (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/027(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, G03F7/40(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/027, G03F7/004, G03F7/20, G03F7/40

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 2009-009107 A (東レ株式会社) 2009.01.15, 特許請求の範囲, 実施例 5-6, [0008] (ファミリーなし)	1-3, 5-8 4
X Y	WO 2011/059089 A1 (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2011.05.19, 請求の範囲, 実施例 16, [0118] & CN 102597061 A & KR 10-2012-0068923 A & TW 201134855 A	1-3, 5-8 4

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	の日の後に公表された文献
「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	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 05.12.2019	国際調査報告の発送日 17.12.2019
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 高橋 純平 電話番号 03-3581-1101 内線 3231
	2H 5706

C (続き) . 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	WO 2011/067998 A1 (東レ株式会社) 2011.06.09, 請求の範囲, 実施例 10, [0083] & US 8901225 B2, Claims, Example 10, Column 18 & EP 2508947 A1 & CN 102640054 A & KR 10-2012-0109489 A & TW 201129867 A	1-3, 5-8 4
Y	WO 2018/043467 A1 (富士フイルム株式会社) 2018.03.08, 請求の範囲, 実施例, [0056] & KR 10-2019-0033582 A & TW 201815964 A	4
A	JP 2010-211095 A (東レ株式会社) 2010.09.24, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-8