

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5571990号
(P5571990)

(45) 発行日 平成26年8月13日 (2014. 8. 13)

(24) 登録日 平成26年7月4日 (2014. 7. 4)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/027 (2006. 01)
 G O 3 F 7/004 (2006. 01)
 G O 3 F 7/40 (2006. 01)
 H O 1 L 21/027 (2006. 01)

G O 3 F 7/027 5 1 4
 G O 3 F 7/004 5 0 1
 G O 3 F 7/004 5 0 2
 G O 3 F 7/40 5 0 1
 H O 1 L 21/30 5 0 2 R

請求項の数 12 (全 45 頁)

(21) 出願番号 特願2010-75286 (P2010-75286)
 (22) 出願日 平成22年3月29日 (2010. 3. 29)
 (65) 公開番号 特開2011-59656 (P2011-59656A)
 (43) 公開日 平成23年3月24日 (2011. 3. 24)
 審査請求日 平成25年3月18日 (2013. 3. 18)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-135192 (P2009-135192)
 (32) 優先日 平成21年6月4日 (2009. 6. 4)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-187839 (P2009-187839)
 (32) 優先日 平成21年8月13日 (2009. 8. 13)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 309002329
 旭化成イーマテリアルズ株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番
 地
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100108903
 弁理士 中村 和広
 (74) 代理人 100139022
 弁理士 小野田 浩之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型感光性樹脂組成物、硬化レリーフパターン形成・製造方法、並びに半導体装置

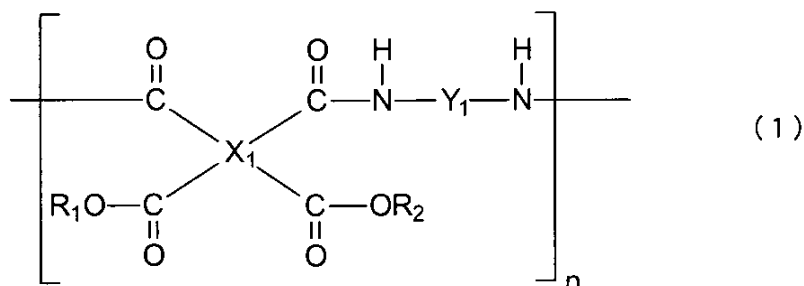
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の：

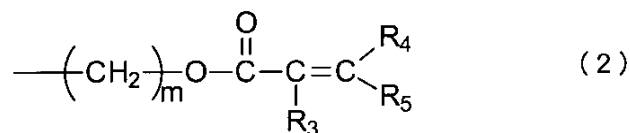
(A) 下記一般式 (1)：

【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、nは、2～150の整数であり、R₁及びR₂は、それぞれ独立に、水素原子又は下記一般式(2)：

【化 2】



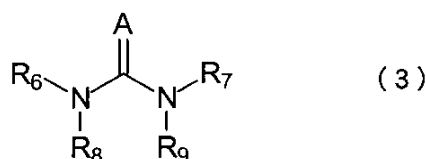
(式中、 R_3 は、水素原子又は炭素数1～3の有機基であり、 R_4 及び R_5 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3の有機基であり、そして m は、2～10の整数である。)
)で表される一価の有機基、又は炭素数1～4の飽和脂肪族基である。但し、 R_1 及び R_2 の両者は同時に水素原子であることはない。}で表される構造単位を有するポリイミド前駆体：100質量部、

10

(B) 光重合開始剤：1～20質量部、及び

(C) 下記一般式(3)：

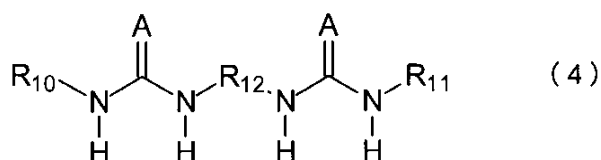
【化 3】



20

{式中、Aは酸素原子または硫黄原子であり、 R_6 及び R_7 は、それぞれ独立に、アルコキシ基若しくはヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基である。 R_8 及び R_9 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10の直鎖若しくは分岐のアルキル基、又はアルコキシ基若しくはヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基である。}で表される化合物、若しくはその重合体及び下記一般式(4)：

【化 4】



30

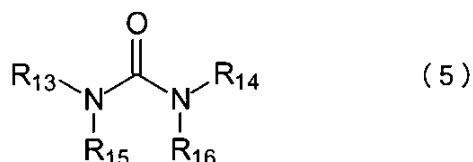
{式中、Aは酸素原子または硫黄原子であり、 R_{10} 及び R_{11} は、それぞれ独立に、アルコキシ基若しくはヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基である。 R_{12} は、アルキレン若しくはアルキレンエーテル基、又は、アルコキシ基で置換された炭素数1～10のアルキレン基である。}で表される化合物、若しくはその重合体からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物、若しくはその重合体：0.1～30質量部、を含むネガ型感光性樹脂組成物。

40

【請求項 2】

上記(C)化合物、若しくはその重合体が、下記一般式(5)：

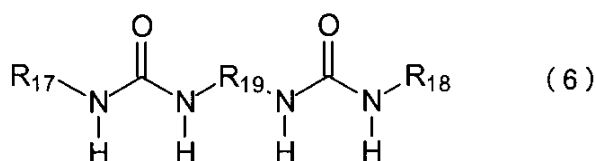
【化 5】



{式中、 R_{13} 及び R_{14} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基である。 R_{15} 及び R_{16} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10の直鎖若しくは分岐のアルキル基、又はアルコキシ基若しくはヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基である。} で表される化合物、若しくはその重合体及び下記一般式(6)：

10

【化 6】



20

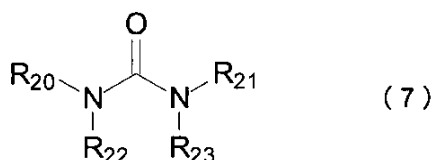
{式中、 R_{17} 及び R_{18} は、それぞれ独立に、アルコキシ基若しくはヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基である。 R_{19} は、炭素数1～10のアルキレン若しくはアルキレンエーテル基、又は、アルコキシ基で置換された炭素数1～10のアルキレン基である。} で表される化合物、若しくはその重合体からなる群より選ばれる、請求項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

上記(C)化合物、若しくはその重合体が、下記一般式(7)：

30

【化 7】



{式中、 R_{20} 及び R_{21} は、ヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基である。 R_{20} 、 R_{21} は、互いに異なっても同じであってもよい。 R_{22} 及び R_{23} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10の直鎖若しくは分岐のアルキル基、又はアルコキシ基若しくはヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基である。} で表される、請求項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

40

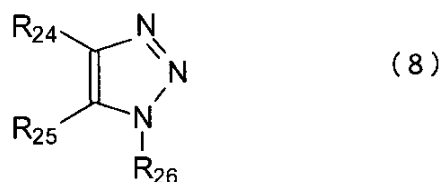
【請求項 4】

上記(C)化合物、若しくはその重合体が、1, 3-ジメチロール尿素、若しくはその重合体である、請求項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記ネガ型感光性樹脂組成物が、(D) 下記一般式(8)：

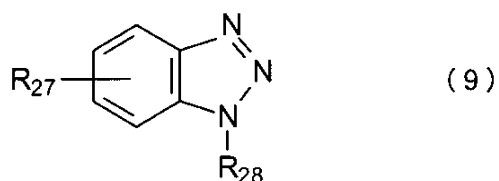
【化 8】



{式中、 R_{24} 及び R_{25} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～40の直鎖若しくは分岐のアルキル基、又はカルボキシル基、ヒドロキシ基、アミノ基若しくはニトロ基で置換された炭素数1～40のアルキル基若しくは芳香族基である。 R_{26} は、水素原子、フェニル基、アミノ基若しくはシリル基で置換された炭素数1～40のアルキル基若しくは芳香族基である。} 及び下記一般式(9)：

10

【化 9】



20

{式中、 R_{27} は、水素原子、カルボキシル基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、炭素数1～40の直鎖若しくは分岐のアルキル基、又はカルボキシル基、ヒドロキシ基、アミノ基若しくはニトロ基で置換された炭素数1～40のアルキル基若しくは芳香族基であり、 R_{28} は、水素原子、フェニル基、アミノ基若しくはシリル基で置換された炭素数1～40のアルキル基若しくは芳香族基である。} 及び下記一般式(10)：

【化 10】



30

{式中、 R_{29} は、水素原子、炭素数1～40の直鎖若しくは分岐のアルキル基、又はカルボキシル基、ヒドロキシ基、アミノ基若しくはニトロ基で置換された炭素数1～40のアルキル基若しくは芳香族基であり、 R_{30} は、水素原子、フェニル基、アミノ基若しくはシリル基で置換された炭素数1～40のアルキル基若しくは芳香族基である。} で表されるアゾール化合物0.1～20質量部をさらに含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

40

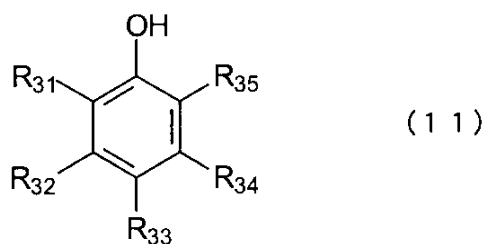
【請求項 6】

前記ネガ型感光性樹脂組成物が、(E) ヒンダードフェノール化合物0.1～20質量部をさらに含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項 7】

(E) ヒンダードフェノール化合物が、下記一般式(11)：

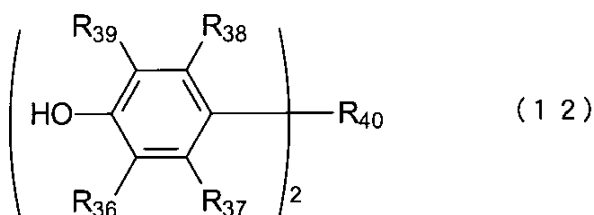
【化 1 1】



{式中、 R_{31} は、*t*-ブチル基であり、 R_{32} 及び R_{34} は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基であり、 R_{33} は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、ジアルキルアミノアルキル基、ヒドロキシ基、又はカルボキシ基で置換されたアルキル基であり、 R_{35} は、水素原子、又はアルキル基である。} で表される化合物；

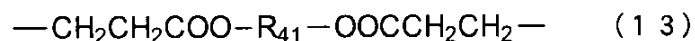
下記一般式 (1 2)：

【化 1 2】



{式中、 R_{36} は、*t*-ブチル基であり、 R_{37} 、 R_{38} 及び R_{39} は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基であり、 R_{40} は、アルキレン基、硫黄原子、ジメチレンチオエーテル基、又は下記一般式 (1 3)：

【化 1 3】



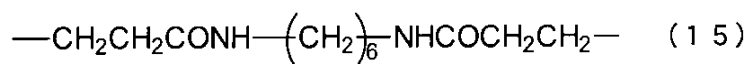
(式中、 R_{41} は、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、ジエチレンチオエーテル基、又は下記式 (1 4)：

【化 1 4】



で表される基である。) 若しくは下記式 (1 5)：

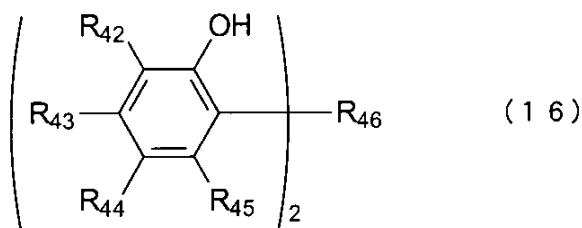
【化 1 5】



で表される基である。} で表される化合物；

下記一般式（１６）：

【化１６】

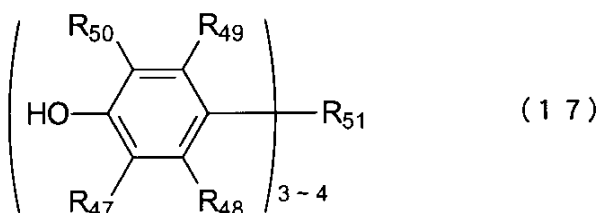


10

{式中、 R_{42} は、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、又はメチルシクロヘキシル基であり、 R_{43} 、 R_{44} 、及び R_{45} は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基であり、そして R_{46} は、アルキレン基、硫黄原子、又はテレフタル酸エステルである。} で表される化合物；

下記一般式（１７）：

【化１７】

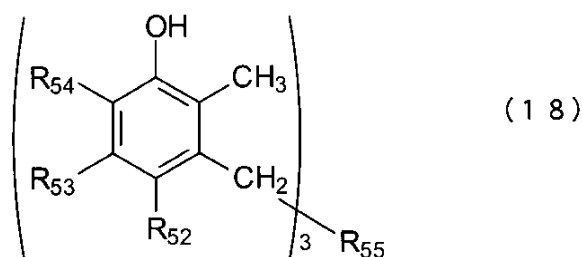


20

{式中、 R_{47} は、*t*-ブチル基であり、 R_{48} 、 R_{49} 及び R_{50} は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基であり、そして R_{51} は、アルキル基、フェニル基、イソシアヌレート基又はプロピオネート基である。} で表される化合物；並びに

下記一般式（１８）：

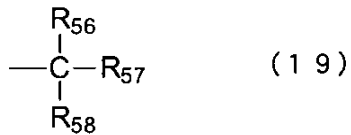
【化１８】



40

{式中、 R_{52} 及び R_{53} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～６の１価の有機基であり、 R_{55} は、アルキル基、フェニル基、イソシアヌレート基又はプロピオネート基であり、 R_{54} は、下記一般式（１９）：

【化 1 9】



(式中、 R_{56} 、 R_{57} 及び R_{58} は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～6の1価の有機基である。但し、 R_{56} 、 R_{57} 及び R_{58} のうち少なくとも2つは炭素数1～6の1価の有機基である。)で表される基、又はフェニル基である。}で表される化合物からなる群から選ばれる、請求項6に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

10

【請求項8】

前記ネガ型感光性樹脂組成物が、(F)有機チタン化合物0.05～10質量部をさらに含有する、請求項1～7のいずれか1項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項9】

前記有機チタン化合物が、チタンキレート化合物、テトラアルコキシチタン化合物、及びチタノセン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項8に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項10】

20

以下のステップ：

- (1) 請求項1～9のいずれか1項に記載のネガ型感光性樹脂組成物を基材に塗布し、
 - (2) 該ネガ型感光性樹脂組成物に活性光線を照射し、
 - (3) 該照射後のネガ型感光性樹脂組成物を現像してレリーフパターンを形成し、そして
 - (4) 該レリーフパターンを加熱する、
- を含む、硬化レリーフパターンの形成方法。

【請求項11】

以下の：

- (1) 請求項1～9のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を基板上に形成する工程と、
 - (2) 前記感光性樹脂層を露光する工程と、
 - (3) 前記露光後の未露光部を除去してレリーフパターンを形成する工程と、
 - (4) 前記レリーフパターンを加熱処理する工程と
- を含む、硬化レリーフパターンの製造方法。

30

【請求項12】

請求項11に記載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なる半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、電子部品の絶縁材料や半導体装置におけるパッシベーション膜、バッファークコート膜、層間絶縁膜などのレリーフパターンの形成に用いられる感光性樹脂組成物、それを用いたレリーフパターン形成・製造方法、並びに半導体装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、電子部品の絶縁材料や、半導体装置のパッシベーション膜、表面保護膜、層間絶縁膜などには、優れた耐熱性と電気特性、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で供されるものは、これらを塗布、露光、現像、熱イミド化処理を施すことによって、耐熱性のレリーフ

50

パターン皮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組成物は、従来の非感光型ポリイミドを用いる場合に比べて、大幅な工程短縮が可能となる特徴を有している。

【0003】

一方、近年は、集積度、機能の向上、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-錫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（ボールグリップドアレイ）、CSP（チップサイズパッケージング）など、ポリイミド皮膜が、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際、当該皮膜には高い耐熱性と耐薬品性が要求されるが、ポリイミド前駆体やポリベンゾオキサゾール前駆体を含む組成物に熱架橋剤を添加することによって、ポリイミド皮膜やポリベンゾオキサゾール皮膜の耐熱性を向上させる方法が開示されている（特許文献1参照）。

10

【0004】

さらに、半導体装置の微細化が進むことで、半導体装置の配線抵抗が無視できなくなってきた。よって、これまで使用されてきた金や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。しかしながら、従来の感光性樹脂組成物では、組成物中の化合物が銅又は銅合金と反応しやすい為に、銅又は銅合金の変色や腐食が発生するという問題があった。上記を解決する手段としてポリイミド前駆体を含む組成物にトリアゾール又はその誘導体を添加することで、銅又は銅合金に発生する変色や腐食を抑制する方法が開示されている（特許文献2参照）。しかし、高いリソグラフィ性能を保ちながら銅又は銅合金の変色を抑制し、さらに感光性樹脂組成物の安定性を同時に満足させることは困難であった。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2003-287889号公報

【特許文献2】特開2005-10360号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

30

本発明は、銅又は銅合金の上でも変色を起こさず、感度、及び安定性に優れたネガ型感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いてポリイミドパターンを形成するパターン形成・製造方法、並びに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】

本発明者らは、特定の構造を有する化合物、若しくはその重合体を用いることにより、銅又は銅合金の上でも変色を起こさず、安定性と感度の両者に優れた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。すなわち、本発明は以下の通りである。

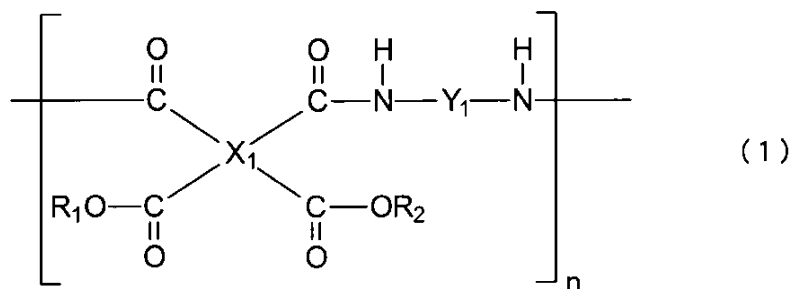
【0008】

40

[1] 以下の：

(A) 下記一般式(1)：

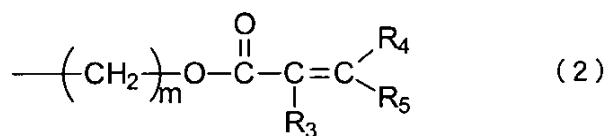
【化 1】



10

{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、 n は、2～150の整数であり、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子又は下記一般式(2)：

【化 2】



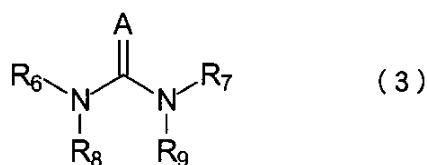
20

(式中、 R_3 は、水素原子又は炭素数1～3の有機基であり、 R_4 及び R_5 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3の有機基であり、そして m は、2～10の整数である。)で表される一価の有機基、又は炭素数1～4の飽和脂肪族基である。但し、 R_1 及び R_2 の両者は同時に水素原子であることはない。}で表される構造単位を有するポリイミド前駆体：100質量部、

(B) 光重合開始剤：1～20質量部、及び

(C) 下記一般式(3)：

【化 3】

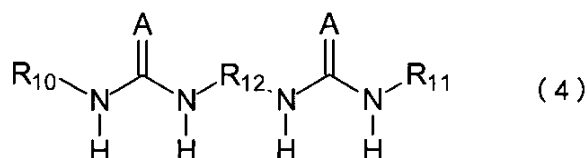


30

{式中、 A は酸素原子または硫黄原子であり、 R_6 及び R_7 は、それぞれ独立に、炭素数1～10の直鎖若しくは分岐のアルキル基、アルコキシ基若しくはヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数6～15の芳香族基、又はアルコキシ基で置換された炭素数6～15の芳香族基である。 R_8 及び R_9 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10の直鎖若しくは分岐のアルキル基、アルコキシ基若しくはヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数6～15の芳香族基、又はアルコキシ基で置換された炭素数6～15の芳香族基である。}で表される化合物、若しくはその重合体及び下記一般式(4)：

40

【化 4】

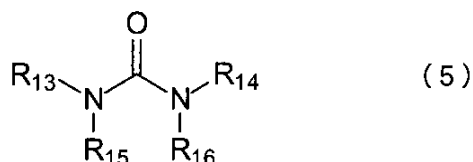


{式中、Aは酸素原子または硫黄原子であり、R₁₀及びR₁₁は、それぞれ独立に、炭素数1～10の直鎖若しくは分岐のアルキル基、アルコキシ基若しくはヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数6～15の芳香族基、又はアルコキシ基で置換された炭素数6～15の芳香族基である。R₁₂は、炭素数1～10のアルキル基若しくは芳香族基、若しくはアルキルエーテル基、又は、アルコキシ基で置換された炭素数1～10のアルキル基である。} で表される化合物、若しくはその重合体からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物、若しくはその重合体：0.1～30質量部、を含むネガ型感光性樹脂組成物。

【0009】

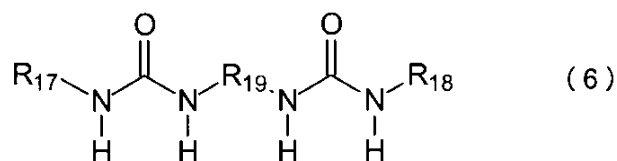
[2] (C) 上記一般式(3)、(4)で表される化合物、若しくはその重合体が、
下記一般式(5)：

【化 5】



{式中、R₁₃及びR₁₄は、それぞれ独立に、炭素数1～10の直鎖若しくは分岐のアルキル基、ヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数6～15の芳香族基、又はアルコキシ基で置換された炭素数6～15の芳香族基である。R₁₅及びR₁₆は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10の直鎖若しくは分岐のアルキル基、アルコキシ基若しくはヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数6～15の芳香族基、又はアルコキシ基で置換された炭素数6～15の芳香族基である。} で表される化合物、若しくはその重合体及び下記一般式(6)：

【化 6】



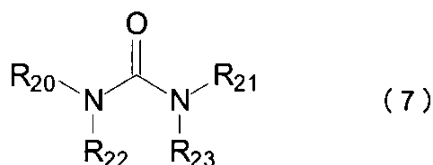
{式中、R₁₇及びR₁₈は、それぞれ独立に、炭素数1～10の直鎖若しくは分岐のアルキル基、アルコキシ基若しくはヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数6～15の芳香族基、又はアルコキシ基で置換された炭素数6～15の芳香族基である。R₁₉は、炭素数1～10のアルキル基若しくは芳香族基、若しくはアルキルエーテル基、又は、アルコキシ基で置換された炭素数1～10のアルキル基である。} で表され

る化合物、若しくはその重合体からなる群より選ばれる、前記〔１〕に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【００１０】

〔３〕（Ｃ）上記一般式（３）、（４）で表される化合物、若しくはその重合体が、下記一般式（７）：

【化７】



10

{式中、 R_{20} は、炭素数１～１０の直鎖若しくは分岐のアルキル基、ヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数６～１５の芳香族基、又はアルコキシ基で置換された炭素数６～１５の芳香族基である。 R_{21} は、炭素数１～１０の直鎖若しくは分岐のアルキル基、ヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基である。 R_{20} 、 R_{21} は、互いに異なっても同じであってもよい。 R_{22} 及び R_{23} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～１０の直鎖若しくは分岐のアルキル基、アルコキシ基若しくはヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数６～１５の芳香族基、又はアルコキシ基で置換された炭素数６～１５の芳香族基である。} で表される、前記〔１〕に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

20

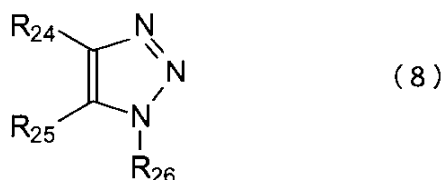
【００１１】

〔４〕（Ｃ）上記一般式（３）、（４）で表される化合物、若しくはその重合体が、１，３－ジメチロール尿素、若しくはその重合体である、請求項１に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【００１２】

〔５〕前記ネガ型感光性樹脂組成物が、（Ｄ）下記一般式（８）：

【化８】

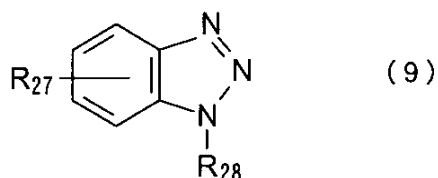


30

{式中、 R_{24} 及び R_{25} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～４０の直鎖若しくは分岐のアルキル基、又はカルボキシル基、ヒドロキシ基、アミノ基若しくはニトロ基で置換された炭素数１～４０のアルキル基若しくは芳香族基である。 R_{26} は、水素原子、フェニル基、アミノ基若しくはシリル基で置換された炭素数１～４０のアルキル基若しくは芳香族基である。} 及び下記一般式（９）：

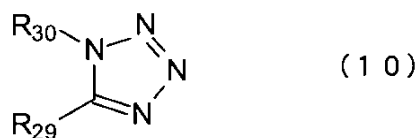
40

【化 9】



{式中、 R_{27} は、水素原子、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、炭素数1～40の直鎖若しくは分岐のアルキル基、又はカルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基若しくはニトロ基で置換された炭素数1～40のアルキル基若しくは芳香族基であり、 R_{28} は、水素原子、フェニル基、アミノ基若しくはシリル基で置換された炭素数1～40のアルキル基若しくは芳香族基である。} 及び下記一般式(10)：

【化 10】



{式中、 R_{29} は、水素原子、炭素数1～40の直鎖若しくは分岐のアルキル基、又はカルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基若しくはニトロ基で置換された炭素数1～40のアルキル基若しくは芳香族基であり、 R_{30} は、水素原子、フェニル基、アミノ基若しくはシリル基で置換された炭素数1～40のアルキル基若しくは芳香族基である。} で表されるアゾール化合物0.1～20質量部をさらに含有する、前記[1]～[4]のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

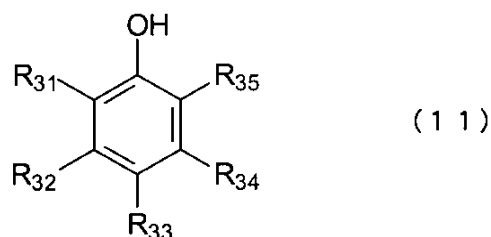
【0013】

[6] 前記ネガ型感光性樹脂組成物が、(E)ヒンダードフェノール化合物0.1～20質量部をさらに含有する、前記[1]～[5]のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【0014】

[7] (E)ヒンダードフェノール化合物が、下記一般式(11)：

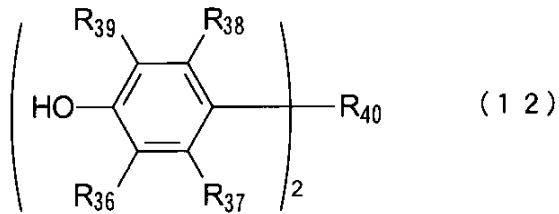
【化 11】



{式中、 R_{31} は、t-ブチル基であり、 R_{32} 及び R_{34} は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基であり、 R_{33} は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、ジアルキルアミノアルキル基、ヒドロキシ基、又はカルボキシ基で置換されたアルキル基であり、 R_{35} は、水素原子、又はアルキル基である。} で表される化合物；

下記一般式（１２）：

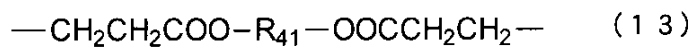
【化１２】



10

{式中、 R_{36} は、*t*-ブチル基であり、 R_{37} 、 R_{38} 及び R_{39} は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基であり、 R_{40} は、アルキレン基、硫黄原子、ジメチレンチオエーテル基、又は下記一般式（１３）：

【化１３】



20

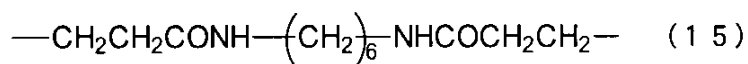
（式中、 R_{41} は、炭素数１～６のアルキル基、ジエチレンチオエーテル基、又は下記式（１４）：

【化１４】



で表される基である。）若しくは下記式（１５）：

【化１５】

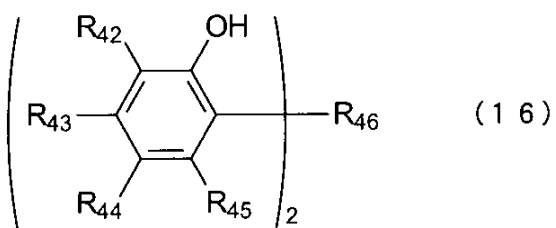


30

で表される基である。} で表される化合物；

下記一般式（１６）：

【化１６】

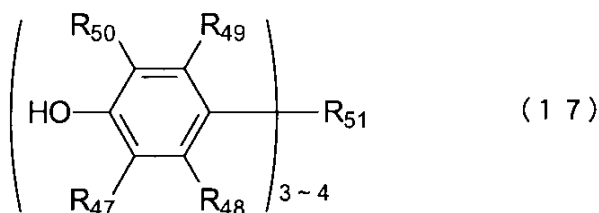


40

{式中、 R_{42} は、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、又はメチルシクロヘキシル基であり、 R_{43} 、 R_{44} 、及び R_{45} は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基であり、そして R_{46} は、アルキレン基、硫黄原子、又はテレフタル酸エステルである。} で表される化合物

50

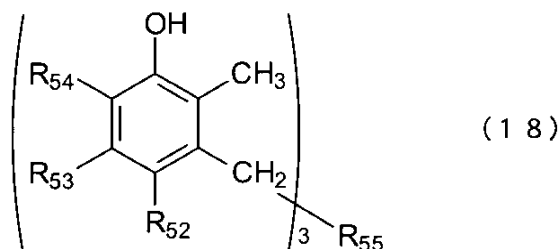
；
下記一般式（１７）：
【化１７】



10

{式中、 R_{47} は、*t*-ブチル基であり、 R_{48} 、 R_{49} 及び R_{50} は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基であり、そして R_{51} は、アルキル基、フェニル基、イソシアヌレート基又はプロピオネート基である。} で表される化合物；並びに
下記一般式（１８）：

【化１８】

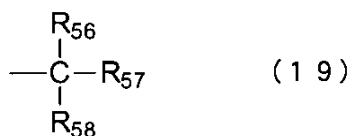


20

{式中、 R_{52} 及び R_{53} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～６の１価の有機基であり、 R_{55} は、アルキル基、フェニル基、イソシアヌレート基又はプロピオネート基であり、 R_{54} は、下記一般式（１９）：

30

【化１９】



（式中、 R_{56} 、 R_{57} 及び R_{58} は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数１～６の１価の有機基である。但し、 R_{56} 、 R_{57} 及び R_{58} のうち少なくとも２つは炭素数１～６の１価の有機基である。）で表される基、又はフェニル基である。} で表される化合物からなる群から選ばれる、前記〔６〕に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

40

【００１５】

〔８〕前記ネガ型感光性樹脂組成物が、（Ｆ）有機チタン化合物０．０５～１０質量部をさらに含有する、前記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【００１６】

〔９〕前記（Ｆ）有機チタン化合物が、チタンキレート化合物、テトラアルコキシチタン化合物、及びチタノセン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種である、前記〔８〕に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【００１７】

50

[10] 以下のステップ：

- (1) 前記 [1] ～ [9] のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物を基材に塗布し、
 (2) 該ネガ型感光性樹脂組成物に活性光線を照射し、
 (3) 該照射後のネガ型感光性樹脂組成物を現像してレリーフパターンを形成し、そして
 (4) 該レリーフパターンを加熱する、
 を含む、硬化レリーフパターンの形成方法。

【0018】

[11] 以下の：

- (1) 前記 [1] ～ [9] のいずれかに記載の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を基板上に形成する工程と、
 (2) 前記感光性樹脂層を露光する工程と、
 (3) 前記露光後の未露光部を除去してレリーフパターンを形成する工程と、
 (4) 前記レリーフパターンを加熱処理する工程と
 を含む、硬化レリーフパターンの製造方法。

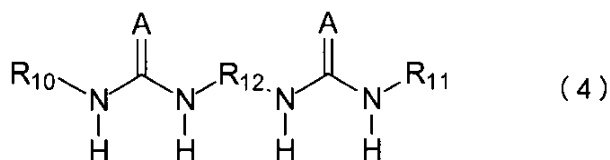
【0019】

[12] 前記 [11] に記載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なる半導体装置。

【0020】

[13] 下記一般式 (4)：

【化20】



{式中、Aは酸素原子または硫黄原子であり、 R_{10} 及び R_{11} は、それぞれ独立に、炭素数1～10の直鎖若しくは分岐のアルキル基、アルコキシ基若しくはヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数6～15の芳香族基、又はアルコキシ基で置換された炭素数6～15の芳香族基である。 R_{12} は、炭素数1～10のアルキル基若しくは芳香族基、若しくはアルキルエーテル基、又は、アルコキシ基で置換された炭素数1～10のアルキル基である。}で表される化合物、若しくはその重合体。

【発明の効果】

【0021】

ネガ型感光性樹脂組成物中に特定の構造を有する化合物、若しくはその重合体を添加することにより、高感度で、非常に安定性に優れ、同時に、銅又は銅合金上での変色を抑制可能なネガ型感光性樹脂組成物を得ることができ、該感光性樹脂組成物を用いてポリイミドパターンを形成するパターン形成・製造方法、並びに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】

【0022】

本発明について、以下に具体的に説明する。

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、必須成分として、(A)下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体(以下、(A)ポリイミド前駆体ともいう)100質量部、(B)光重合開始剤1～20質量部、(C)下記一般式(3)及び(4)で表される化合物、若しくはその重合体からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物

、若しくはその重合体 0.1 ～ 30 質量部からなる。

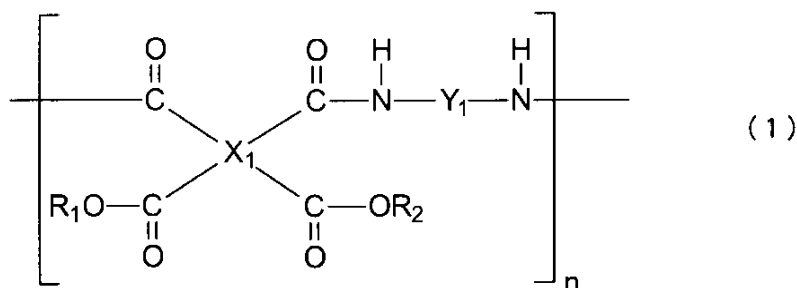
【0023】

(A) ポリイミド前駆体

本発明に用いられる (A) ポリイミド前駆体について説明する。本発明の感光性樹脂組成物における樹脂成分は、下記一般式 (1) で表される構造単位を有するポリアミドである。(A) ポリイミド前駆体は、加熱 (例えば 200℃ 以上) 環化処理を施すことによってポリイミドに変換される。

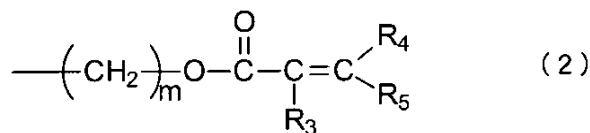
下記一般式 (1) :

【化 2 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、n は、2 ～ 150 の整数であり、R₁及び R₂は、それぞれ独立に、水素原子又は下記一般式 (2) :

【化 2 2】



(式中、R₃は、水素原子又は炭素数 1 ～ 3 の有機基であり、R₄及び R₅は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ～ 3 の有機基であり、そして m は、2 ～ 10 の整数である。) で表される一価の有機基、又は炭素数 1 ～ 4 の飽和脂肪族基である。但し、R₁及び R₂の両者は同時に水素原子であることはない。}

【0024】

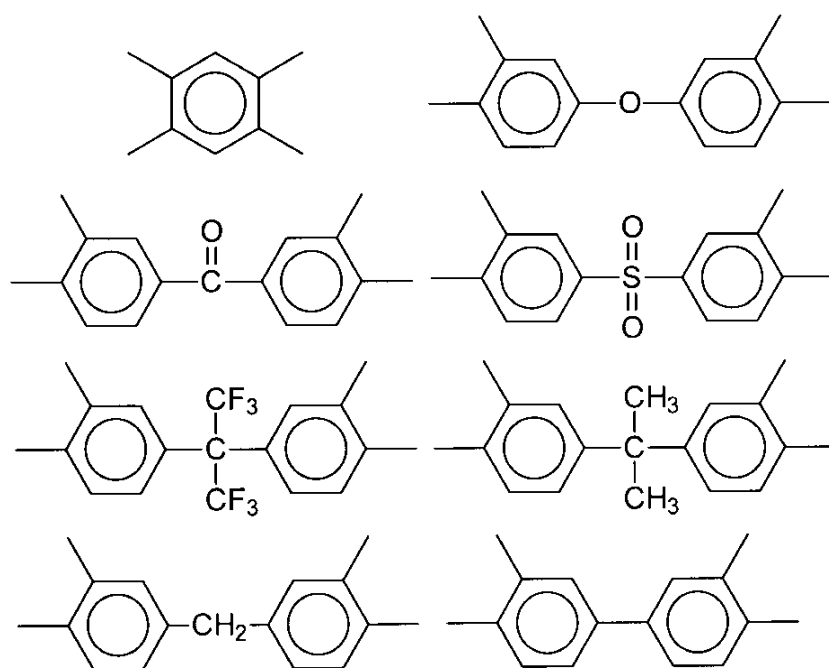
上記一般式 (1) 中、X₁で表される 4 価の有機基としては、好ましくは炭素数 6 ～ 40 の有機基であり、さらに好ましくは、-COOR₁ 基および -COOR₂ 基と -CONH- 基とは互いにオルト位置にある芳香族基、又は脂環式脂肪族基である。さらに好ましくは、下記式 (20) :

10

20

30

【化 2 3】



(20)

10

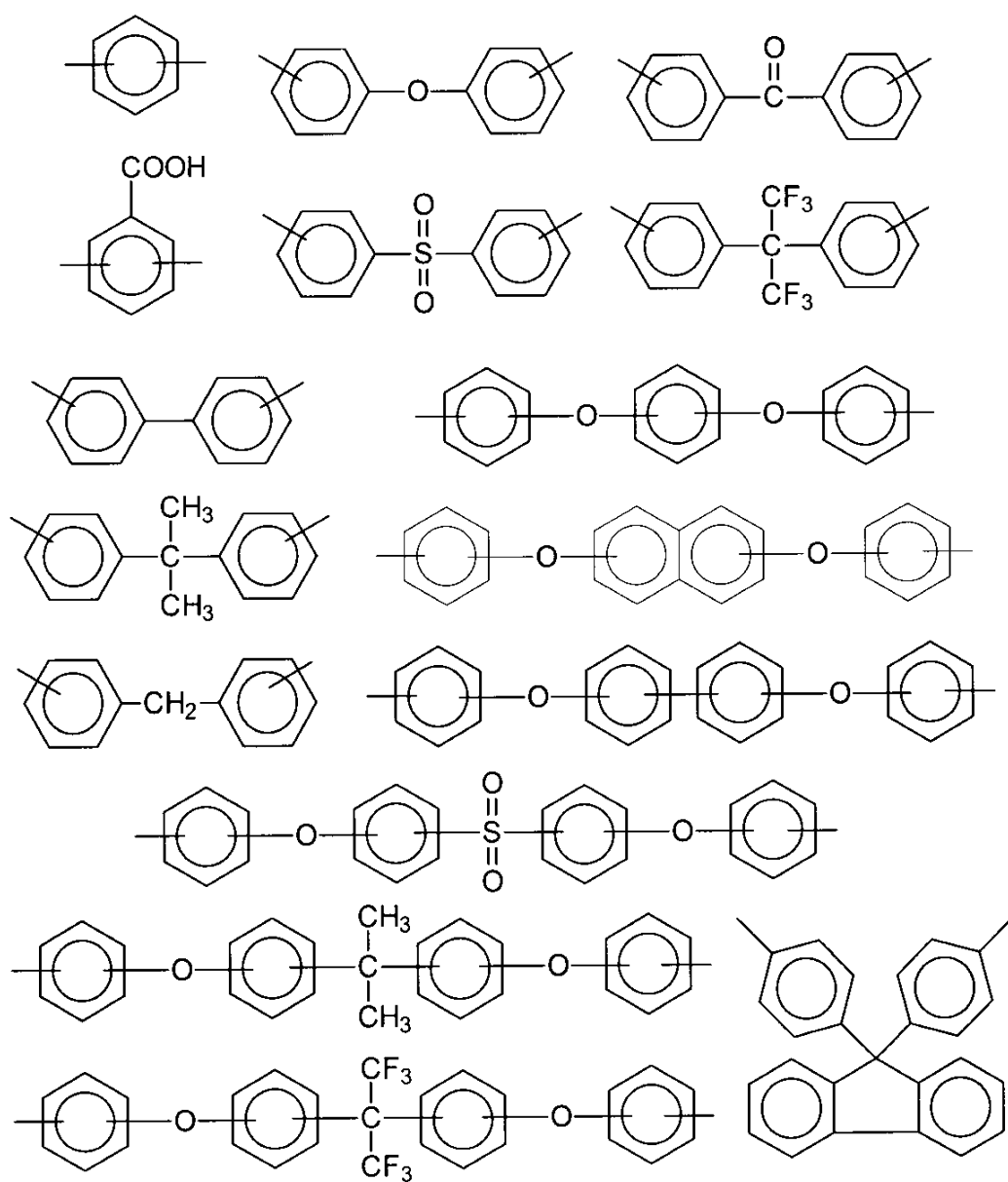
20

の構造が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独でも、二種以上が組み合わせられても構わない。これらの X_1 基は耐熱性と感光特性を両立するという点で好ましい。

【0025】

上記一般式(1)中、 Y_1 で表される2価の有機基としては、好ましくは炭素数6～40の芳香族基であり、例えば、下記式(21)：

【化 2 4】



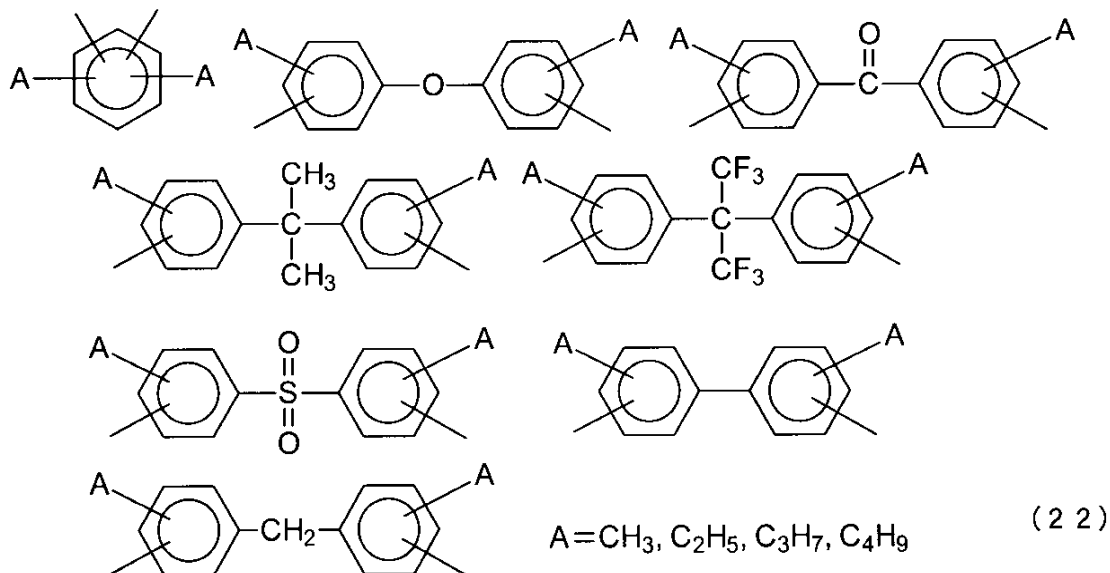
10

20

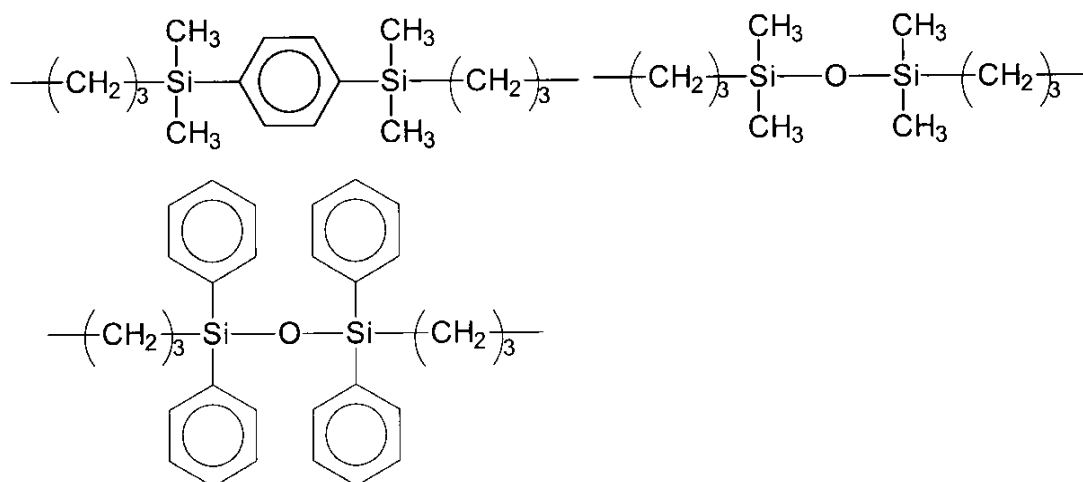
30

や下記一般式 (22) :

【化 2 5】



10



20

30

の構造が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独でも、二種以上が組み合わされても構わない。これらの Y₁ 基は、耐熱性と感光特性を両立するという点で好ましい。

【0026】

本発明の、上記化学式(1)で表されるポリイミド前駆体は、まず、4価の有機基 X₁ を含むテトラカルボン酸二無水物と、光重合性の不飽和二重結合を有するアルコール類及び炭素数1～4の飽和脂肪族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)を調製した後、これと2価の有機基 Y₁ を含むジアミン類との間でアミド重縮合させることにより得られる。

40

【0027】

(アシッド／エステル体の調製)

本発明で好適に用いられる、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、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などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独で用いること

50

ができるのは勿論のこと2種以上を混合して用いてもよい。

【0028】

本発明で好適に用いられる、光重合性の不飽和二重結合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、2-アクリルアミドエチルアルコール、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-フェノ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-ヒドロキシ-3-tert-ブトキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルオ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

10

【0029】

上記アルコール類に、炭素数1~4の飽和脂肪族アルコール、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノールなどを一部混合して用いることもできる。

20

【0030】

上記本発明に好適なテトラカルボン酸二無水物とアルコール類とを、ピリジンなどの塩基性触媒の存在下、適当な溶媒中で温度20~50℃、4~10時間攪拌溶解、混合することにより、酸無水物の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。

【0031】

反応溶媒としては、アシッド/エステル体、及びこれとジアミン成分とのアミド重縮合生成物であるポリイミド前駆体を完全に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等が挙げられる。

30

【0032】

その他の反応溶媒としては、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、炭化水素類として、例えば、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、単独でも又は混合して用いることもできる。

【0033】

(ポリイミド前駆体の調製)

上記アシッド/エステル体溶液に、氷冷下、適当な脱水縮合剤、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-カルボニルジオキジー-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などを投入混合し、アシッド/エステル体をポリ酸無水物とした後に、本発明で好適に用いられる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、アミド重縮合させることにより、目的のポリイミド前駆体を得ることができる。

40

【0034】

本発明で好適に用いられる2価の有機基Y₁を含むジアミン類としては、例えば、p-

50

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、ハロゲンなどで置換されたもの、例えば3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、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'-ジジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、およびその混合物などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0035】

また、各種基板との密着性の向上を目的に、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。

【0036】

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、又はその混合液など貧溶媒を、得られた重合体成分に投入し、重合体成分を析出させ、さらに、再溶解、再沈析出操作などを繰り返すことにより、重合体を精製し、真空乾燥を行い、目的の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。

【0037】

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、8,000~150,000であることが好ましく、9,000~50,000であることがより好ましい。重量平均分子量が8,000以上である場合機械物性が向上し、150,000以下である場合現像液への分散性がよくなり、レリーフパターンの解像性能が向上する。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの展開溶媒としては、テトラヒドロフラン、*N*-メチル-2-ピロリドンが推奨される。また分子量は標準単分散ポリスチレンを用いて作成した検量線から求める。標準単分散ポリスチレンとしては昭和電工社製 有機溶媒系標準試料 STANDARD SM-105から選ぶことが推奨される。

【0038】

(B) 光重合開始剤

10

20

30

40

50

本発明に用いられる（Ｂ）光重合開始剤について説明する。（Ｂ）成分として用いられる光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノンなどのベンゾフェノン誘導体、2, 2'-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどのアセトフェノン誘導体、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントンなどのチオキサントン誘導体、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタールなどのベンジル誘導体、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテルなどのベンゾイン誘導体、1-フェニル-1, 2-ブタンジオン-2-（*o*-メトキシカルボニル）オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-（*o*-メトキシカルボニル）オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-（*o*-エトキシカルボニル）オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-（*o*-ベンゾイル）オキシム、1, 3-ジフェニルプロパントリオン-2-（*o*-エトキシカルボニル）オキシム、1-フェニル-3-エトキシプロパントリオン-2-（*o*-ベンゾイル）オキシムなどのオキシム類、*N*-フェニルグリシン等の*N*-アリアルグリシン類、ベンゾイルパークロライド等の過氧化物類、芳香族ビイミダゾール類などが好ましく挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの使用にあたっては、単独でも２種以上の混合物でもかまわない。上記の光重合開始剤の中では、特に光感度の点で、オキシム類がより好ましい。

【００３９】

これらの光開始剤の添加量は、ポリイミド前駆体１００質量部に対し、１～２０質量部であり、光感度特性の観点から２～１５質量部が好ましい。光開始剤を（Ａ）ポリイミド前駆体１００質量部に対し１質量部以上添加することで光感度に優れ、２０質量部以下添加することで厚膜硬化性に優れる。

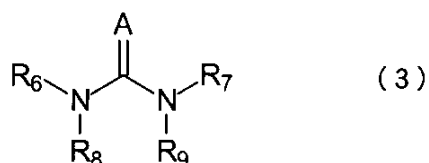
【００４０】

（Ｃ）上記一般式（３）、（４）で表される化合物、若しくはその重合体

本発明に用いられる（Ｃ）成分について説明する。本発明においては、特定の構造を有する化合物、若しくはその重合体、すなわち、下記一般式（３）で表される化合物、若しくはその重合体及び下記一般式（４）で表される化合物、若しくはその重合体からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物、若しくはその重合体を用いることにより、ポリイミド前駆体樹脂組成物の感度、安定性（感光性樹脂組成物を調製後、長期間経過しても高感度なレリーフパターン形成能を維持することができる）に優れ、銅上の変色を防止するという利点が得られる。

一般式（３）：

【化２６】

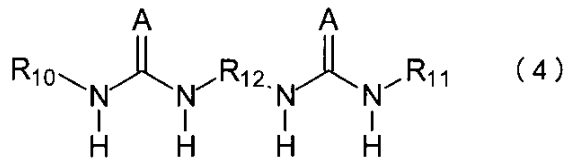


{式中、Aは酸素原子または硫黄原子であり、R₆及びR₇は、それぞれ独立に、炭素数１～１０の直鎖若しくは分岐のアルキル基、アルコキシ基若しくはヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数６～１５の芳香族基、又はアルコキシ基で置換された炭素数６～１５の芳香族基である。R₈及びR₉は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～１０の直鎖若しくは分岐のアルキル基、アルコキシ基若しくはヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数６～１５の芳香族基、又はアルコキシ基で置換された炭素数６～１５の芳香族基である。} で表される化合物、若しくはその重合

体；

一般式（４）：

【化２７】



10

{式中、Aは酸素原子または硫黄原子であり、R₁₀及びR₁₁は、それぞれ独立に、炭素数1～10の直鎖若しくは分岐のアルキル基、アルコキシ基若しくはヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数6～15の芳香族基、又はアルコキシ基で置換された炭素数6～15の芳香族基である。R₁₂は、炭素数1～10のアルキル基若しくは芳香族基、若しくはアルキルエーテル基、又は、アルコキシ基で置換された炭素数1～10のアルキル基である。}。

【0041】

(C)成分としては、例えば、1, 3-ジメチル尿素、1, 3-ジメチルチオ尿素、1, 3-ジメチロール尿素、1, 3-ジメチロールチオ尿素、1, 3-ジメトキシメチル尿素、1, 3-ジメトキシメチルチオ尿素、1, 3-ジエチル尿素、1, 3-ジエチルチオ尿素、1, 3-ジイソプロピル尿素、1, 3-ジイソプロピルチオ尿素、1, 3-ジー-n-プロピル尿素、1, 3-ジー-n-プロピルチオ尿素、1, 3-ジブチル尿素、1, 3-ジブチルチオ尿素、1, 3-ビス(2-メチルプロピル)尿素、1, 3-ビス(2-メチルプロピル)チオ尿素、1, 3-ビス(1-メチルプロピル)尿素、1, 3-ビス(1-メチルプロピル)チオ尿素、1, 3-ジシクロペンチル尿素、1, 3-ジシクロペンチルチオ尿素、1, 3-ジー-n-ペンチル尿素、1, 3-ジー-n-ペンチルチオ尿素、1, 3-ビス(1-メチルブチル)尿素、1, 3-ビス(1-メチルブチル)チオ尿素、1, 3-ビス(2-メチルブチル)尿素、1, 3-ビス(2-メチルブチル)チオ尿素、1, 3-ビス(3-メチルブチル)尿素、1, 3-ビス(3-メチルブチル)チオ尿素、1, 3-ビス(1-エチルプロピル)尿素、1, 3-ビス(1-エチルプロピル)チオ尿素、1, 3-ジシクロヘキシル尿素、1, 3-ジシクロヘキシルチオ尿素、1, 3-ジフェニル尿素、1, 3-ジフェニルチオ尿素、1, 3-ジヒドロキシエチル尿素、1, 3-ジヒドロキシエチルチオ尿素、1, 3-ジ(4-ピリジル)尿素、1, 3-ジ(4-ピリジル)チオ尿素、1, 3-ジ(3-ピリジル)尿素、1, 3-ジ(3-ピリジル)チオ尿素、1, 3-ジ(2-ピリジル)尿素、1, 3-ジ(2-ピリジル)チオ尿素、1-アダマンチル-3-フェニル尿素、1-アダマンチル-3-フェニルチオ尿素、1, 3-ジ(o-トリル)尿素、1, 3-ジ(o-トリル)チオ尿素、1, 3-ジ(p-トリル)尿素、1, 3-ジ(p-トリル)チオ尿素、1-メチル-3-エチル尿素、1-メチル-3-エチルチオ尿素、1-メチル-3-n-プロピル尿素、1-メチル-3-n-プロピルチオ尿素、1-メチル-3-イソプロピル尿素、1-メチル-3-イソプロピルチオ尿素、1-メチル-3-(2-メチルブチル)尿素、1-メチル-3-(2-メチルブチル)チオ尿素、1-メチル-3-(1-メチルブチル)尿素、1-メチル-3-(1-メチルブチル)チオ尿素、1-メチル-3-n-ペンチル尿素、1-メチル-3-n-ペンチルチオ尿素、1-メチル-3-n-ブチル尿素、1-メチル-3-n-ブチルチオ尿素、1-メチル-3-n-ヘキシル尿素、1-メチル-3-n-ヘキシルチオ尿素、1-メチル-3-シクロヘキシル尿素、1-メチル-3-シクロヘキシルチオ尿素、1, 3-ビス(3, 5-ジメチルフェニル)尿素、1, 3-ビス(3, 5-ジメチルフェニル)チオ尿素、1, 3-ビス(3-メトキシプロピル)尿素、1, 3-ビス(3-メトキシプロピル)チオ尿素、1-メチル-3-ベンジル尿素、1-メチル-3-ベンジルチオ尿素、1, 3-ジベンジ

20

30

40

50

ル尿素、1, 3-ジベンジルチオ尿素、1-エチル-3-n-プロピル尿素、1-エチル-3-n-プロピルチオ尿素、1-エチル-3-イソプロピル尿素、1-エチル-3-イソプロピルチオ尿素、1-エチル-3-(2-メチルブチル)尿素、1-エチル-3-(2-メチルブチル)チオ尿素、1-エチル-3-(1-メチルブチル)尿素、1-エチル-3-(1-メチルブチル)チオ尿素、1-エチル-3-n-ペンチル尿素、1-エチル-3-n-ペンチルチオ尿素、1-エチル-3-n-ブチル尿素、1-エチル-3-n-ブチルチオ尿素、1-エチル-3-n-ヘキシル尿素、1-エチル-3-n-ヘキシルチオ尿素、1-エチル-3-シクロヘキシル尿素、1-エチル-3-シクロヘキシルチオ尿素、1-メチル-3-(3, 5-ジメチルフェニル)尿素、1-メチル-3-(3, 5-ジメチルフェニル)チオ尿素、1-エチル-3-(3, 5-ジメチルフェニル)尿素、1-エチル-3-(3, 5-ジメチルフェニル)チオ尿素、1-メチル-3-アセチル尿素、1-メチル-3-アセチルチオ尿素、及び式(23)で表される尿素化合物、若しくはその重合体、及びN-メトキシメチル化ナイロン、及び、メトキシメチル化尿素樹脂(三和ケミカル社製、商標名ニカラック、品番MX-290、重合度1.8、及び日本サイテックインダストリーズ社製、商標名UFR65、重合度2.5)が好ましく挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの使用にあたっては、単独でも2種以上の混合物でも構わない。

【0042】

Chemical structures of 15 poly(amide-imine)s are shown, numbered 1 to 15. The structures are arranged in a grid-like fashion, with some structures sharing space in the bottom rows.

- Structure 1:** A repeating unit consisting of a central $[-CH_2CH_2O-]_2$ chain flanked by two amide-imine groups: $-NH-C(=O)-NH-$ and $-NH-C(=O)-NH-$, each connected to a phenyl ring.
- Structure 2:** A repeating unit consisting of a central benzene ring flanked by two amide-imine groups: $-NH-C(=O)-NH-$ and $-NH-C(=O)-NH-$, each connected to a 2-methoxyethyl group ($CH_3OCH_2CH_2-$).
- Structure 3:** A repeating unit consisting of a central benzene ring flanked by two amide-imine groups: $-NH-C(=O)-NH-$ and $-NH-C(=O)-NH-$, each connected to a phenyl ring.
- Structure 4:** A repeating unit consisting of a central benzene ring flanked by two amide-imine groups: $-NH-C(=O)-NH-$ and $-NH-C(=O)-NH-$, each connected to a 3,5-dimethoxyphenyl group.
- Structure 5:** A repeating unit consisting of a central $[-CH_2-]_6$ chain flanked by two amide-imine groups: $-NH-C(=O)-NH-$ and $-NH-C(=O)-NH-$, each connected to a 2-methoxyethyl group ($CH_3OCH_2CH_2-$).
- Structure 6:** A repeating unit consisting of a central $[-CH_2-]_6$ chain flanked by two amide-imine groups: $-NH-C(=O)-NH-$ and $-NH-C(=O)-NH-$, each connected to a phenyl ring.
- Structure 7:** A repeating unit consisting of a central amide-imine group: $-NH-C(=O)-NH-$, flanked by two 2-methoxyethyl groups ($CH_3OCH_2CH_2-$).
- Structure 8:** A repeating unit consisting of a central amide-imine group: $-NH-C(=O)-NH-$, flanked by two 2-methoxyethyl groups ($CH_3OCH_2CH_2-$).
- Structure 9:** A repeating unit consisting of a central amide-imine group: $-NH-C(=O)-NH-$, flanked by two 2-methoxyethyl groups ($CH_3OCH_2CH_2-$).
- Structure 10:** A repeating unit consisting of a central amide-imine group: $-NH-C(=O)-NH-$, flanked by two 2-methoxyethyl groups ($CH_3OCH_2CH_2-$).
- Structure 11:** A repeating unit consisting of a central amide-imine group: $-NH-C(=O)-NH-$, flanked by two 2-methoxyethyl groups ($CH_3OCH_2CH_2-$).
- Structure 12:** A repeating unit consisting of a central amide-imine group: $-NH-C(=O)-NH-$, flanked by two 2-methoxyethyl groups ($CH_3OCH_2CH_2-$).
- Structure 13:** A repeating unit consisting of a central amide-imine group: $-NH-C(=O)-NH-$, flanked by two 2-methoxyethyl groups ($CH_3OCH_2CH_2-$).
- Structure 14:** A repeating unit consisting of a central amide-imine group: $-NH-C(=O)-NH-$, flanked by two 2-methoxyethyl groups ($CH_3OCH_2CH_2-$).
- Structure 15:** A repeating unit consisting of a central amide-imine group: $-NH-C(=O)-NH-$, flanked by two 2-methoxyethyl groups ($CH_3OCH_2CH_2-$).

(C)成分の添加量は、(A)ポリイミド前駆体100質量部に対し、0.1~30質量部である。(C)成分の(A)ポリイミド前駆体100質量部に対する添加量が0.1質量部以上であれば、本発明の感光性樹脂組成物の安定性が向上し、一方、30質量部以下であれば、例えば銅又は銅合金の上に本発明の感光性樹脂組成物を形成した場合に、良好なレリーフパターンが得られる。(C)成分の添加量は、光感度特性の観点から0.1

～20質量部が好ましく、硬化レリーフパターンの伸度が優れる観点及び銅又は銅合金の変色抑制の観点から0.1～4.8質量部がさらに好ましい。

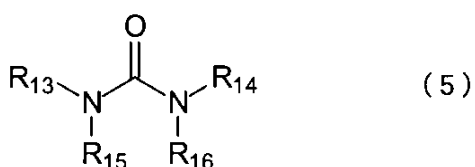
【0044】

前述の(C)成分の中でも、下記一般式(5)又は一般式(6)で表される化合物、若しくはその重合体が好適に用いられ、これらを本発明の感光性樹脂組成物に用いた場合、銅、又は銅合金の変色抑制に、より効果が得られる。さらに、例えば、1,3-ジメチル尿素などの下記一般式(7)で表される尿素化合物が当該樹脂組成物に好適に用いられ、この場合、より高感度なレリーフパターン形成能が得られる。さらに、特に光感度の点で、1,3-ジメトキシメチル尿素及びその重合体、1,3-ジメチロール尿素及びその重合体がより好ましい。

【0045】

一般式(5)：

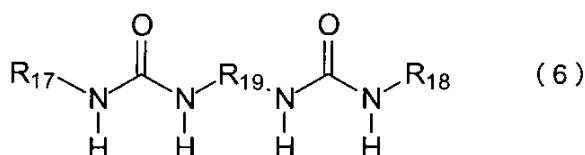
【化29】



{式中、 R_{13} 及び R_{14} は、それぞれ独立に、炭素数1～10の直鎖若しくは分岐のアルキル基、ヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数6～15の芳香族基、又はアルコキシ基で置換された炭素数6～15の芳香族基である。 R_{15} 及び R_{16} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10の直鎖若しくは分岐のアルキル基、アルコキシ基若しくはヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数6～15の芳香族基、又はアルコキシ基で置換された炭素数6～15の芳香族基である。}で表される化合物、若しくはその重合体；

一般式(6)：

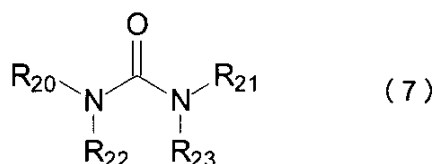
【化30】



{式中、 R_{17} 及び R_{18} は、それぞれ独立に、炭素数1～10の直鎖若しくは分岐のアルキル基、アルコキシ基若しくはヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数6～15の芳香族基、又はアルコキシ基で置換された炭素数6～15の芳香族基である。 R_{19} は、炭素数1～10のアルキル基若しくは芳香族基、若しくはアルキルエーテル基、又は、アルコキシ基で置換された炭素数1～10のアルキル基である。}；

一般式(7)：

【化 3 1】



{式中、 R_{20} は、炭素数1～10の直鎖若しくは分岐のアルキル基、ヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数6～15の芳香族基、又はアルコキシ基で置換された炭素数6～15の芳香族基である。 R_{21} は、炭素数1～10の直鎖若しくは分岐のアルキル基、ヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基である。 R_{20} 、 R_{21} は、互いに異なっても同じであってもよい。 R_{22} 及び R_{23} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10の直鎖若しくは分岐のアルキル基、アルコキシ基若しくはヒドロキシ基で置換された直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数6～15の芳香族基、又はアルコキシ基で置換された炭素数6～15の芳香族基である。}

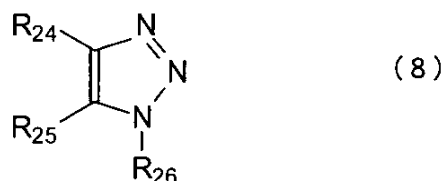
【0046】

(D) アゾール化合物

本発明の感光性樹脂組成物は、上記(A)～(C)成分以外の成分として(D)下記一般式(8)、及び下記一般式(9)及び下記一般式(10)で表されるアゾール化合物を含有してもよい。(D)アゾール化合物は、本発明の感光性樹脂組成物を、例えば銅又は銅合金の上に形成する場合に銅又は銅合金の変色を防止する作用を有する。

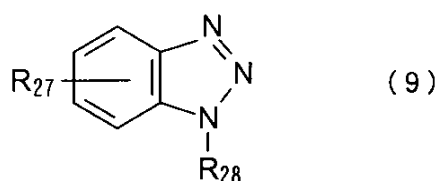
一般式(8)：

【化 3 2】



{式中、 R_{24} 及び R_{25} 、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～40の直鎖若しくは分岐のアルキル基、又はカルボキシル基、ヒドロキシ基、アミノ基若しくはニトロ基で置換された炭素数1～40のアルキル基若しくは芳香族基である。 R_{26} は、水素原子、フェニル基、アミノ基若しくはシリル基で置換された炭素数1～40のアルキル基若しくは芳香族基である。} 及び下記一般式(9)：

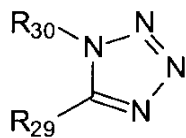
【化 3 3】



{式中、 R_{27} は、水素原子、カルボキシル基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、炭素数1～40の直鎖若しくは分岐のアルキル基、又はカルボキシル基、ヒドロキシ基、アミノ基若しくはニトロ基で置換された炭素数1～40のアルキル基若しくは芳香族基であり

、 R_{28} は、水素原子、フェニル基、アミノ基若しくはシリル基で置換された炭素数1～40のアルキル基若しくは芳香族基である。} 及び下記一般式(10)：

【化34】



(10)

10

{式中、 R_{29} は、水素原子、炭素数1～40の直鎖若しくは分岐のアルキル基、又はカルボキシル基、ヒドロキシ基、アミノ基若しくはニトロ基で置換された炭素数1～40のアルキル基若しくは芳香族基であり、 R_{30} は、水素原子、フェニル基、アミノ基若しくはシリル基で置換された炭素数1～40のアルキル基若しくは芳香族基である。}

【0047】

(D) アゾール化合物は、上記一般式(8)としては、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-tert-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、

20

上記一般式(9)としては、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tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-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tert-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'-tert-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、

30

上記一般式(10)としては、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-テトラゾールなどが挙げられるが、これに限定されるものではない。これらの中でも、銅又は銅合金の変色抑制の観点から、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などが特に好ましい。また、これらアゾール化合物は、単独でも2種以上の混合物で用いても構わない。

【0048】

(D) アゾール化合物の添加量は、(A)ポリイミド前駆体100質量部に対し、0.1～20質量部であり、光感度特性の観点から0.5～5質量部が好ましい。(D)アゾール化合物の(A)ポリイミド前駆体100質量部に対する添加量が0.1質量部以上であれば、本発明の感光性樹脂組成物を銅又は銅合金の上に形成した場合に、銅又は銅合金表面の変色が抑制され、一方、20質量部以下であれば銅又は銅合金の上に本発明の感光性樹脂組成物を形成した場合に、良好なレリーフパターンが得られる。

40

【0049】

(E) ヒンダードフェノール化合物

本発明の感光性樹脂組成物は、例えば銅又は銅合金の上に形成する場合に銅又は銅合金の変色を防止する作用を有する化合物として、さらに(E)ヒンダードフェノール化合物を含有してもよい。ここで、ヒンダードフェノール化合物とは、分子内に下記一般式(1

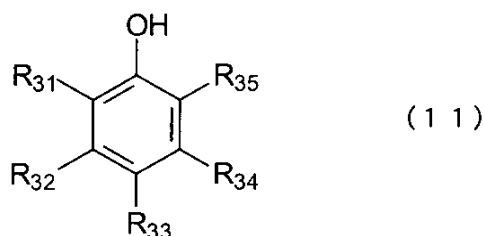
50

1)、一般式(12)、一般式(16)、一般式(17)又は一般式(18)で表される構造を有する化合物であり、本発明の感光性樹脂組成物の成分である(E)ヒンダードフェノール化合物は、下記一般式(11)、一般式(12)、一般式(16)、一般式(17)、及び一般式(18)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のフェノール化合物である。

【0050】

一般式(11)：

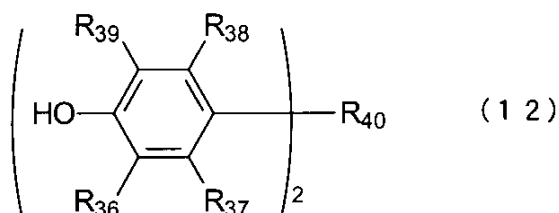
【化35】



{式中、 R_{31} は、*t*-ブチル基であり、 R_{32} 及び R_{34} は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基であり、 R_{33} は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、ジアルキルアミノアルキル基、ヒドロキシ基、又はカルボキシ基で置換されたアルキル基であり、そして R_{35} は、水素原子又はアルキル基である。}

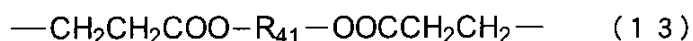
一般式(12)：

【化36】



{式中、 R_{36} は、*t*-ブチル基であり、 R_{37} 、 R_{38} 及び R_{39} は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基であり、 R_{40} は、アルキレン基、硫黄原子、ジメチレンチオエーテル基、又は下記一般式(13)：

【化37】



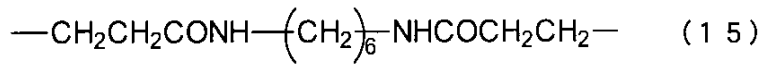
(式中、 R_{41} は、炭素数1～6のアルキル基、ジエチレンチオエーテル基、又は下記式(14)：

【化38】



で表される基である。) 若しくは下記式 (15) :

【化39】

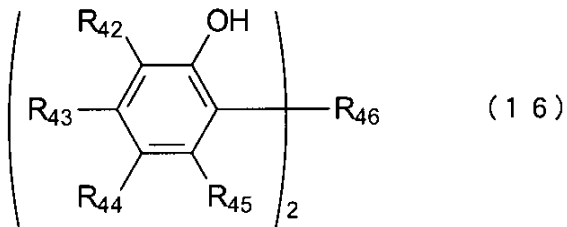


で表される基である。} ;

一般式 (16) :

【化40】

10

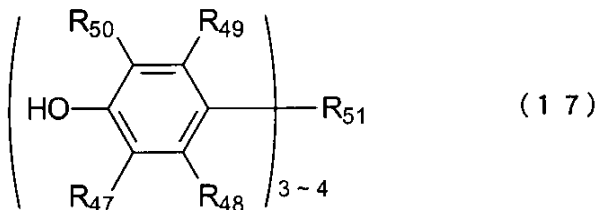


{式中、 R_{42} は、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、又はメチルシクロヘキシル基であり、 R_{43} 、 R_{44} 、及び R_{45} は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基であり、そして R_{46} は、アルキレン基、硫黄原子、又はテレフタル酸エステルである。} ;

20

一般式 (17) :

【化41】



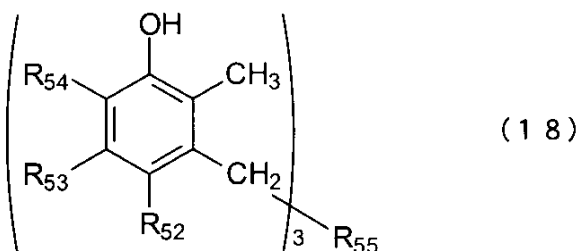
30

{式中、 R_{47} は、*t*-ブチル基であり、 R_{48} 、 R_{49} 及び R_{50} は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基であり、そして R_{51} は、アルキル基、フェニル基、イソシアヌレート基又はプロピオネート基である。} ;

一般式 (18) :

【化42】

40

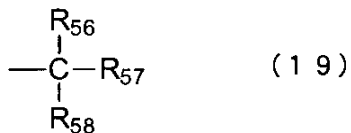


{式中、 R_{52} 及び R_{53} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~6の1価の有機基であり、 R_{55} は、アルキル基、フェニル基、イソシアヌレート基又はプロピオネート基であ

50

り、 R_{54} は、下記一般式(19)：

【化43】



(式中、 R_{56} 、 R_{57} 及び R_{58} は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～6の1価の有機基である。但し、 R_{56} 、 R_{57} 及び R_{58} のうち少なくとも2つは炭素数1～6の1価の有機基である。)で表される基、又はフェニル基である。}

【0051】

(E) ヒンダードフェノール化合物は、本発明の感光性樹脂組成物を例えば銅又は銅合金の上に形成する場合に銅又は銅合金の変色を防止する作用を有する。本発明においては、フェノール化合物のうち特定のもの、すなわち上記一般式(11)、一般式(12)、一般式(16)、一般式(17)、及び一般式(18)で示されるフェノール化合物を用いることにより、銅又は銅合金の上でも変色や腐食を起こさず、高い解像度のポリイミドを得ることが出来るという利点を得られる。

【0052】

(E) ヒンダードフェノール化合物は、上記一般式(11)としては、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,5-ジ-tert-ブチル-ハイドロキノン、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-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-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等が、また、上記一般式(12)としては、例えば、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオービス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-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-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオージエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-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-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)等が、また、上記一般式(16)としては、例えば、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)等が、また、上記一般式(17)としては、例えば、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-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-tert-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-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン等が、また、上記一般式(18)としては、例えば、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-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、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,

3 H, 5 H) -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 - (1 H, 3 H, 5 H) - 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 - (1 H, 3 H, 5 H) - 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 - (1 H, 3 H, 5 H) - 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 - (1 H, 3 H, 5 H) - 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 - (1 H, 3 H, 5 H) - 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 - (1 H, 3 H, 5 H) - 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 - (1 H, 3 H, 5 H) - 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 - 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 - (1 H, 3 H, 5 H) - トリオンなどが特に好ましい。

10

【0053】

20

(E) ヒンダードフェノール化合物の添加量は、(A) ポリイミド前駆体 100 質量部に対し、0.1 ~ 20 質量部であり、光感度特性の観点から 0.5 ~ 10 質量部が好ましい。(E) ヒンダードフェノール化合物の (A) ポリイミド前駆体 100 質量部に対する添加量が 0.1 質量部以上であれば、例えば銅又は銅合金の上に本発明の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 質量部以下であれば光感度に優れる。

【0054】

(F) 有機チタン化合物

本発明の感光性樹脂組成物には、耐薬品性を向上する化合物として、(F) 有機チタン化合物を含有させてもよい。ここで (F) 成分として使用可能な有機チタン化合物としては、チタン原子に有機化学物質が共有結合又はイオン結合を介して結合しているものであれば特に制限はない。

30

【0055】

(F) 有機チタン化合物の具体的例を以下の I) ~ VII) に示す：

I) チタンキレート化合物：中でも、アルコキシ基を 2 個以上有するチタンキレートが、組成物の安定性及び良好なパターンが得られることからより好ましく、具体的には、チタニウムビス (トリエタノールアミン) ジイソプロポキサイド、チタニウムジ (n - ブトキシ) ビス (2, 4 - ペンタンジオネート、チタニウムジイソプロポキサイドビス (2, 4 - ペンタンジオネート)、チタニウムジイソプロポキサイドビス (テトラメチルヘプタンジオネート)、チタニウムジイソプロポキサイドビス (エチルアセトアセテート) 等である。

40

【0056】

II) テトラアルコキシチタン化合物：例えば、チタニウムテトラ (n - ブトキシ) 、チタニウムテトラエトキシ、チタニウムテトラ (2 - エチルヘキソキシ) 、チタニウムテトライソブトキシ、チタニウムテトライソプロポキシ、チタニウムテトラメトキシ、チタニウムテトラメトキシプロポキシ、チタニウムテトラメチルフェノキシ、チタニウムテトラ (n - ノニロキシ) 、チタニウムテトラ (n - プロポキシ) 、チタニウムテトラステアリロキシ、チタニウムテトラキス [ビス {2, 2 - (アリロキシメチル) ブトキシ}] 等である。

【0057】

50

ⅠⅠⅠ) チタノセン化合物：例えば、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキサイド、ビス ($\eta^5-2, 4$ -シクロペンタジエン-1-イル) ビス (2, 6-ジフルオロフェニル) チタニウム、ビス ($\eta^5-2, 4$ -シクロペンタジエン-1-イル) ビス (2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル) フェニル) チタニウム等である。

【0058】

ⅠⅤ) モノアルコキシチタン化合物：例えば、チタニウムトリス (ジオクチルホスフェート) イソプロポキサイド、チタニウムトリス (ドデシルベンゼンスルフォネート) イソプロポキサイド等である。

【0059】

Ⅴ) チタニウムオキサイド化合物：例えば、チタニウムオキサイドビス (ペンタンジオネート)、チタニウムオキサイドビス (テトラメチルヘプタンジオネート)、フタロシアンチタニウムオキサイド等である。

【0060】

ⅤⅠ) チタニウムテトラアセチルアセトネート化合物：例えば、チタニウムテトラアセチルアセトネート等である。

【0061】

ⅤⅠⅠ) チタネートカップリング剤：例えば、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルフォニルチタネート等である。

中でも、上記Ⅰ) チタンキレート化合物、ⅠⅠ) テトラアルコキシチタン化合物、及びⅠⅠⅠ) チタノセン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物であることが、より耐薬品性を奏するという観点から好ましい。

【0062】

これらの有機チタン化合物の添加量は、(A) ポリイミド前駆体 100 質量部に対し、0.05~10 質量部であることが好ましく、より好ましくは 0.1~2 重量部である。添加量が 0.05 重量部以上となると所望の耐熱性あるいは耐薬品性が発現し、一方 10 重量部以下であれば保存安定性に優れる。

【0063】

(G) その他成分

本発明の感光性樹脂組成物は、上記 (A) ~ (F) 成分以外の成分を含有してもよい。

本発明の感光性樹脂組成物は、感光性樹脂組成物の各成分を溶剤に溶解してワニス状にし、ネガ型感光性樹脂組成物の溶液として使用するため、その他成分としては溶剤を挙げることができる。溶剤としては (A) 成分のポリイミド前駆体に対する溶解性の点から、極性の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、 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。

【0064】

上記溶剤は、感光性樹脂組成物の所望の塗布膜厚や粘度に応じて、ポリイミド前駆体 100 質量部に対し、例えば 30~1500 質量部の範囲で用いることができる。

更に感光性樹脂組成物の保存安定性を向上させるため、アルコール類を含む溶剤が好ましい。

【0065】

使用可能なアルコール類は、典型的には、分子内にアルコール性水酸基を持ち、オレフィン系二重結合を有さないアルコールであり、具体的な例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルキルアルコール類、乳酸エチル等の乳酸エステル類、プロピレングリコール-1-メチルエーテル、プロピ

10

20

30

40

50

レングリコール-2-メチルエーテル、プロピレングリコール-1-エチルエーテル、プロピレングリコール-2-エチルエーテル、プロピレングリコール-1-(n-プロピル)エーテル、プロピレングリコール-2-(n-プロピル)エーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール-n-プロピルエーテル等のモノアルコール類、2-ヒドロキシイソ酪酸エステル類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のジアルコール類、を挙げることができる。これらの中では、乳酸エステル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、2-ヒドロキシイソ酪酸エステル類、エチルアルコールが好ましく、特に乳酸エチル、プロピレングリコール-1-メチルエーテル、プロピレングリコール-1-エチルエーテル、プロピレングリコール-1-(n-プロピル)エーテルがより好ましい。

10

【0066】

全溶剤中に占める、オレフィン系二重結合を有さないアルコールの含量は5~50質量%であることが好ましく、より好ましくは10~30質量%である。オレフィン系二重結合を有さないアルコールの含量が5質量%以上の場合、感光性樹脂組成物の保存安定性が良好になり、また50質量%以下の場合、ポリイミド前駆体の溶解性が良好になる。

【0067】

また、光感度を向上させるために増感剤を任意に添加することができる。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例えば2~5種類の組合せで用いることができる。

20

30

40

光感度を向上させるための増感剤は、ポリイミド前駆体100質量部に対し、0.1~2.5質量部を用いるのが好ましい。

【0068】

また、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モノマーを任意に添加することができる。このようなモノマーとしては、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

50

リレート及びメタクリレート、シクロヘキサンジア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-ヘキサンジオール
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。

10

【0069】

レリーフパターンの解像性を向上させるための上記の光重合性の不飽和結合を有するモノ
マーは、(A)成分のポリイミド前駆体100質量部に対し、1～50質量部を用いる
のが好ましい。

【0070】

また、本発明の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向上のために
接着助剤を任意に添加することができる。接着助剤としては、 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。

20

30

【0071】

これらの内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
着助剤の添加量は、(A)成分のポリイミド前駆体100質量部に対し、0.5～25質
量部の範囲が好ましい。

【0072】

また、保存時の感光性樹脂組成物溶液の粘度や光感度の安定性を向上させるために熱重
合禁止剤を任意に添加することができる。熱重合禁止剤としては、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。

40

感光性樹脂組成物に添加する熱重合禁止剤の量としては、ポリイミド前駆体100質量
部に対し、0.005～12質量部の範囲が好ましい。

【0073】

また、架橋剤として、レリーフパターンを加熱硬化する際に、ポリイミド前駆体を架橋
しうるか、又は架橋剤自身が架橋ネットワークを形成しうる架橋剤を添加し、耐熱性及び
耐薬品性を更に強化することができる。架橋剤としては、アミノ樹脂又はその誘導体が好

50

適に用いられ、中でも、グリコール尿素樹脂、ヒドロキシエチレン尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、又はこれらの誘導体が好適に用いられる。特に好ましくは、アルコキシメチル化メラミン化合物であり、例として、ヘキサメトキシメチルメラミンが挙げられる。

【0074】

耐熱性、耐薬品性以外の諸性能との兼ね合いで、架橋剤の添加量は、(A)成分のポリイミド前駆体100質量部に対し、2～40質量部であることが好ましく、より好ましくは5～30質量部である。該添加量が2質量部以上である場合、良好な耐熱性及び耐薬品性が発現し、一方、40質量部以下である場合、保存安定性に優れる。

【0075】

＜パターン形成方法並びに半導体装置及びその製造方法＞

以下、上述した本発明の感光性樹脂組成物を用いて硬化レリーフパターンを形成するパターン形成・製造方法、並びに該パターン形成方法を用いた半導体装置及びその製造方法を説明する。

【0076】

本発明のパターン形成方法は、

- (1) 上記感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を基板上に形成する工程と、
- (2) 前記感光性樹脂層を露光する工程と、
- (3) 前記露光後の未露光部を除去してレリーフパターンを形成する工程と、
- (4) 前記レリーフパターンを加熱処理する工程と、

を含む。

【0077】

本発明に使用する感光性樹脂組成物を基材上に塗布する方法としては、従来から感光性樹脂組成物の塗布に用いられていた方法、例えば、スピンコーター、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。

【0078】

塗膜の乾燥方法としては、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ポリアミド酸エステル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℃～140℃で1分～1時間の条件で行うことができる。

こうして得られた塗膜は、コンタクトライナー、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される。

【0079】

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、時間の組合せによる露光後ベーク(PEB)や、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40～120℃、時間は10秒～240秒が好ましいが、本発明の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。

【0080】

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、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、感光性樹脂組成物に対する良溶媒、又は該良溶媒と貧溶媒との組合せが好ましい。良溶媒としては、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く、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、イソプロピルアルコール、乳酸エチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート及び水等が好ましい。良

10

20

30

40

50

溶媒と貧溶媒とを混合して用いる場合には、感光性樹脂組成物中のポリマーの溶解性によって良溶媒に対する貧溶媒の割合を調整することが好ましい。また、各溶媒を数種類組合せて用いることもできる。

【0081】

ポリイミド前駆体のパターンは、加熱して感光成分を希散させるとともに、イミド化させることによって、ポリイミドからなる硬化レリーフパターンに変換する。加熱硬化させる方法としては、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、200℃～400℃で30分～5時間の条件で行うことができる。加熱硬化させる際の雰囲気気体としては空気を用いてもよく、窒素、アルゴン等の不活性ガスを用いることもできる。

10

【0082】

本発明は、半導体素子である基材と、該基材上に上述したパターン形成方法により形成されたポリイミドのパターンとを有する半導体装置も提供する。また、本発明は、基材として半導体素子を用い、上述したパターン形成方法を工程の一部として含む半導体装置の製造方法をも提供する。本発明の半導体装置は、上記パターン形成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として、公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。

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、又は液晶配向膜等の用途にも有用である。

20

【実施例】

【0083】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例、比較例、及び参考例においては、感光性樹脂組成物の物性を以下の方法に従って測定及び評価した。

【0084】

(1) 重量平均分子量

30

各ポリイミド前駆体の重量平均分子量(Mw)をゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(標準ポリスチレン換算)で測定した。測定に用いたカラムは昭和電工社製 商標名 Shodex 805M/806M直列であり、標準単分散ポリスチレンは、昭和電工(株)製 Shodex STANDARD SM-105を選び、展開溶媒はN-メチル-2-ピロリドンであり、検出器は昭和電工製 商標名 Shodex RI-930を使用した。

【0085】

(2) 尿素化合物の同定

合成した尿素化合物をゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定とFT-IRスペクトル測定によって同定した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定に用いたカラム昭和電工社製 商標名 Shodex 801/802直列であり、展開溶媒はテトラヒドロフランであり、検出器は昭和電工製 商標名 Shodex RI2031Plusを使用した。FT-IRスペクトル測定は、Thermo Spectra-Tech USA社製 商標名 Centaurusを用いて行った。

40

【0086】

(3) ポリイミドパターンのパターンニング特性評価

感光性樹脂組成物を6インチシリコンウェハー又は銅基板上にスピン塗布し、乾燥して10μm厚の塗膜を形成した。この塗膜にテストパターン付レチクルを用いてi線ステッパーNSR1755i7B(日本国、ニコン社製)により、50mJ/cm²から300mJ/cm²まで25mJ/cm²ステップでエネルギーを照射した。次いで、ウェハー上

50

に形成した塗膜を、シクロペンタノンを用いて現像機（D-S P I N 6 3 6 型、日本国、大日本スクリーン製造社製）でスプレー現像し、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートでリンスしてポリアミド酸エステルのパターンを得た。

【0087】

パターンを形成したウエハーを昇温プログラム式キュア炉（V F - 2 0 0 0 型、日本国、光洋リンドバーク社製）を用いて、窒素雰囲気下、200℃で1時間、続いて350℃で2時間熱処理することにより、5 μm厚のポリイミドのパターンをシリコンウエハー上に得た。膜厚測定は、Tencor P-15型段差計（ケーエルエーテンコール社製）を用いて行った。得られた各パターンについて、パターン形状やパターン部の幅を光学顕微鏡下で観察し、解像度を求めた。解像度に関しては、テストパターン付きレチクルを介して露光することにより複数の異なる面積の開口部を有するパターンを上記の方法で形成し、得られたパターン開口部の面積が、対応するパターンマスク開口面積の1/2以上であれば解像されたものとみなし、解像された開口部のうち最小面積を有するものに対応するマスクの開口辺の長さを解像度とした。解像度は、10 μm以下、すなわちアスペクト比（塗布乾燥後の膜厚／解像度）が1以上であれば良好であり、アスペクト比1を解像する最小露光量を求めた。

10

【0088】

（4）ポリイミドパターンの精度評価

以下の基準に基づき、上記（3）で形成した、ポリイミドパターンの精度を評価した：

「良好」：パターン断面がすそびきしておらず、アンダーカットや膨潤、ブリッジングが起こっていないものであり、且つアスペクト比が1以上であるものであり、加熱硬化時にパターン形状が変動しないもの。更に、銅基板の場合は銅の変色・腐食がないもの；

20

「不良」：上記の条件を少なくとも1つ満足していないもの。

【0089】

（5）銅基板の変色・腐食評価

上記（3）において銅基板で形成したポリイミドパターンを以下の基準に基づき評価した：

「良好」：200倍の光学顕微鏡で観察しても銅基板の変色・腐食が認められないもの；

「やや良好」：200倍の光学顕微鏡で観察したとき銅基板の変色・腐食がわずかに認められるが、目視では認められないもの；

30

「やや不良」：目視において銅基板の変色・腐食がわずかに認められるもの；

「不良」：目視において銅基板の変色・腐食が明らかに認められるもの。

【0090】

（6）感光性樹脂組成物の安定性評価

感光性樹脂組成物を6インチシリコンウエハーにスピン塗布し、乾燥して10 μm厚の塗膜を形成した。次いで、ウエハー上に形成した塗膜を、シクロペンタノンを用いて現像機（D-S P I N 6 3 6 型、日本国、大日本スクリーン製造社製）でスプレー現像し、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートでリンスすることで塗膜が完全に溶解する時間を求めた（初期溶解時間）。その後該感光性樹脂組成物を23℃の条件下に1ヶ月間放置し、放置後に同様の評価を実施した。1ヵ月後の塗膜溶解時間が初期溶解時間に比べ150%以内であれば「良好」とし、150%を超える場合を「不良」とした。

40

【0091】

（7）耐薬品性試験

6インチ窒化膜付きシリコンウエハー上（協同インターナショナル社製）に、上記（3）と同様にしてポリアミド酸エステルのパターンを形成後、昇温プログラム式キュア炉（V F - 2 0 0 0 型、日本国、光洋リンドバーク社製）を用いて、窒素雰囲気下、200℃で1時間、続いて250℃で2時間熱処理することにより、7 μm厚のポリイミドのパターンを得た。得られたポリイミドパターンを水酸化カリウム1wt%、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール39wt%、ジメチルスルホキシド60wt%からなる溶液

50

に110℃で1時間浸漬した。水洗及び風乾の後、膜厚測定と光学顕微鏡下で観察しポリイミド塗膜の評価を行った。塗膜の膜厚変動が±3%以内でありクラックが発生していない場合を「良」、膜厚変動が±3%を超えている、又はクラックが発生しているポリイミド塗膜を「不良」と評価した。

【0092】

(8) 硬化レリーフパターン(ポリイミド塗膜)の伸度

6インチシリコンウエハー又は銅基板上に、硬化後の膜厚が約10μmとなるように感光性樹脂組成物をスピン塗布乾燥した後、昇温プログラム式キュア炉(VF-2000型、日本国、光洋リンドバーグ社製)を用いて、窒素雰囲気下、200℃で1時間、350℃で2時間加熱して硬化レリーフパターン(熱硬化したポリイミドの塗膜)を得た。得られたポリイミド塗膜をダイシングソー(DAD3350型、DISCO社製)を用いて3mm幅の短冊状にカットした後、46%フッ化水素酸を用いてシリコンウエハーから、あるいは塩化第二鉄水溶液を用いて銅基板から剥がしてそれぞれSi上、Cu上のポリイミドテープとした。得られたポリイミドテープの伸度を引張試験機(UTM-II-20型、オリエンテック社製)を用いて、ASTM D882-09に従って測定した。伸度は、20%以上であればやや良好、30%以上であれば良好とした。

10

【0093】

<参考例1>(ポリイミド前駆体Aの合成)

4, 4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)155.1gを2リットル容量のセパラブルフラスコに入れ、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)131.2gとγ-ブチロラクトン400mlを入れて室温下で攪拌し、攪拌しながらピリジン81.5gを加えて反応混合物を得た。反応による発熱の終了後に室温まで放冷し、16時間放置した。

20

【0094】

次に、氷冷下において、ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)206.3gをγ-ブチロラクトン180mlに溶解した溶液を攪拌しながら40分かけて反応混合物に加え、続いて4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(DADPE)93.0gをγ-ブチロラクトン350mlに懸濁したものを攪拌しながら60分かけて加えた。更に室温で2時間攪拌した後、エチルアルコール30mlを加えて1時間攪拌し、次に、γ-ブチロラクトン400mlを加えた。反応混合物に生じた沈殿物をろ過により取り除き、反応液を得た。

30

【0095】

得られた反応液を3リットルのエチルアルコールに加えて粗ポリマーからなる沈殿物を生成した。生成した粗ポリマーを濾別し、テトラヒドロフラン1.5リットル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28リットル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、真空乾燥して粉末状のポリマー(ポリイミド前駆体A)を得た。ポリイミド前駆体Aの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(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20000であった。

【0096】

<参考例2>(ポリイミド前駆体Bの合成)

参考例1の4, 4'-オキシジフタル酸二無水物155.1gに代えて、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物147.1gを用いた以外は、前述の参考例1に記載の方法と同様にして反応を行い、ポリイミド前駆体Bを得た。ポリイミド前駆体Bの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(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22,000であった。

40

【0097】

<参考例3>(尿素化合物U5の合成)

テトラヒドロフラン80gを200ミリリットル容量の三口フラスコに入れ、2-メトキシエチルアミン7.7gを入れて室温下で攪拌し、攪拌しながらフェニルイソシアネー

50

ト 12. 3 g を滴下した。反応による発熱の終了後に室温まで放冷し、16 時間放置した。反応溶液をゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したところ、原料のピーク面積が減少し、新たに生成物のピークが現れたことを確認した。原料と生成物のピーク面積比から反応率を計算したところ、反応率は 99% 以上であった。その後、反応溶液をヘキサンに再沈殿し、得られた生成物をろ過によって回収し、減圧乾燥した。生成物の FT-IR スペクトルを測定し、尿素化合物 U5 であることを確認した (3337 cm^{-1} : N-H 伸縮振動、 1629 cm^{-1} : C=O 伸縮振動、 1567 cm^{-1} : N-H 変角振動、 1120 cm^{-1} : C-O-C 逆対称伸縮振動、 1098 cm^{-1} 、 763 cm^{-1} 、 693 cm^{-1} : モノ置換ベンゼン C-H 面内変角振動)。

【0098】

<参考例 4> (尿素化合物 U6 の合成)

参考例 3 のフェニルイソシアネート 12. 3 g に代えて、n-ブチルイソシアネート 11. 4 g を用い、2-メトキシエチルアミンを 7. 7 g に代えて 8. 6 g 用いた以外は、前述の参考例 3 に記載の方法と同様にして反応を行い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定により、反応率が 99% 以上であることを確認し、再沈殿によって生成物を回収し、減圧乾燥後に、生成物の FT-IR 測定を行い、尿素化合物 U6 の生成を確認した (3333 cm^{-1} : N-H 伸縮振動、 2959 cm^{-1} 、 2871 cm^{-1} : メチル基 C-H 伸縮振動、 2934 cm^{-1} : メチレン基 C-H 伸縮振動、 1622 cm^{-1} : C=O 伸縮振動、 1574 cm^{-1} : N-H 変角振動、 1120 cm^{-1} : C-O-C 逆対称伸縮振動)。

【0099】

<参考例 5> (尿素化合物 U7 の合成)

参考例 3 の 2-メトキシエチルアミン 7. 7 g に代えて、アミノアセトアルデヒドジメチルアセタール 9. 4 g を用い、フェニルイソシアネートを 12. 3 g に代えて 10. 6 g 用いた以外は、前述の参考例 3 に記載の方法と同様にして反応を行い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定により、反応率が 99% 以上であることを確認し、再沈殿によって生成物を回収し、減圧乾燥後に、生成物の FT-IR 測定を行い、尿素化合物 U7 の生成を確認した (3374 cm^{-1} : N-H 伸縮振動、 2934 cm^{-1} : メトキシ基 C-H 伸縮振動、 1644 cm^{-1} : C=O 伸縮振動、 1556 cm^{-1} : N-H 変角振動、 1123 cm^{-1} : C-O-C 逆対称伸縮振動、 1065 cm^{-1} 、 745 cm^{-1} 、 696 cm^{-1} : モノ置換ベンゼン C-H 面内変角振動)。

【0100】

<参考例 6> (尿素化合物 U8 の合成)

参考例 3 の 2-メトキシエチルアミン 7. 7 g に代えて、アミノアセトアルデヒドジメチルアセタール 10. 3 g を用い、フェニルイソシアネート 12. 3 g に代えて、n-ブチルイソシアネート 9. 7 g を用いた以外は、前述の参考例 3 に記載の方法と同様にして反応を行いゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定により、反応率が 99% 以上であることを確認し、反応溶液をヘキサンに再沈殿し、得られた生成物をろ過し、減圧乾燥後に、生成物の FT-IR 測定を行い、尿素化合物 U8 の生成を確認した (3335 cm^{-1} : N-H 伸縮振動、 2931 cm^{-1} : メチレン基 C-H 伸縮振動、 2832 cm^{-1} : メトキシ基 C-H 伸縮振動、 1624 cm^{-1} : C=O 伸縮振動、 1575 cm^{-1} : N-H 変角振動、 1125 cm^{-1} : C-O-C 逆対称伸縮振動、 1052 cm^{-1} : C-N 伸縮振動)。

【0101】

<参考例 7> (尿素化合物 U9 の合成)

参考例 3 のテトラヒドロフランを 80 g に代えて 20 g 用い、2-メトキシエチルアミン 7. 7 g に代えて、3, 5-ジメトキシアニリン 2. 8 g を用い、フェニルイソシアネートを 12. 3 g に代えて 2. 2 g 用いた以外は、前述の参考例 3 に記載の方法と同様にして反応を行い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定により、反応率が 99% 以上であることを確認し、再沈殿によって生成物を回収し、減圧乾燥後に、生成物の FT-

I R測定を行い、尿素化合物U 9の生成を確認した (3317 cm^{-1} : N-H伸縮振動、 2883 cm^{-1} : メチル基C-H伸縮振動、 1635 cm^{-1} : C=O伸縮振動、 1562 cm^{-1} : N-H変角振動、 1141 cm^{-1} : C-O-C逆対称伸縮振動、 1090 cm^{-1} 、 759 cm^{-1} 、 691 cm^{-1} : モノ置換ベンゼンC-H面内変角振動、 732 cm^{-1} : 1, 3, 5-三置換ベンゼンC-H面外変角振動)。

【0102】

<参考例8> (尿素化合物U 10の合成)

参考例3の2-メトキシエチルアミン7.7gに代えて、1, 2-ビス(2-アミノエトキシ)エタン7.9gを用い、フェニルイソシアネートを12.3gに代えて12.7g用いた以外は、前述の参考例3に記載の方法と同様にして反応を行い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定により、反応率が99%以上であることを確認し、反応溶液をヘキサンに再沈殿し、得られた生成物をろ過し、減圧乾燥後に、生成物のFT-I R測定を行い、尿素化合物U 10の生成を確認した (3316 cm^{-1} : N-H伸縮振動、 1633 cm^{-1} : C=O伸縮振動、 1562 cm^{-1} : N-H変角振動、 1141 cm^{-1} : C-O-C逆対称伸縮振動、 1090 cm^{-1} 、 759 cm^{-1} 、 691 cm^{-1} : モノ置換ベンゼンC-H面内変角振動)。

【0103】

<参考例9> (尿素化合物U 11の合成)

参考例3のフェニルイソシアネート12.3gに代えて、m-キシリレンジイソシアネート11.1gを用い、2-メトキシエチルアミンを7.7gに代えて8.9g用いた以外は、前述の参考例3に記載の方法と同様にして反応を行い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定により、反応率が99%以上であることを確認し、反応溶液をヘキサンに再沈殿し、得られた生成物をろ過し、減圧乾燥後に、生成物のFT-I R測定を行い、尿素化合物U 11の生成を確認した (3322 cm^{-1} : N-H伸縮振動、 2888 cm^{-1} : メチル基C-H伸縮振動、 1620 cm^{-1} : C=O伸縮振動、 1573 cm^{-1} : N-H変角振動、 1118 cm^{-1} : C-O-C逆対称伸縮振動、 784 cm^{-1} 、 698 cm^{-1} : m-二置換ベンゼンC-H面外変角振動)。

【0104】

<参考例10> (尿素化合物U 12の合成)

参考例3のテトラヒドロフランを80gに代えて32g用い、2-メトキシエチルアミン7.7gに代えて、3, 5-ジメトキシアニリン5.0gを用い、フェニルイソシアネート12.3gに代えてm-キシリレンジイソシアネート3.1gを用いた以外は、前述の参考例3に記載の方法と同様にして反応を行い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定により、反応率が99%以上であることを確認し、反応溶液をヘキサンに再沈殿し、得られた生成物をろ過し、減圧乾燥後に、生成物のFT-I R測定を行い、尿素化合物U 12の生成を確認した (3317 cm^{-1} : N-H伸縮振動、 2882 cm^{-1} : メチル基C-H伸縮振動、 1632 cm^{-1} : C=O伸縮振動、 1563 cm^{-1} : N-H変角振動、 1119 cm^{-1} : C-O-C逆対称伸縮振動、 759 cm^{-1} 、 691 cm^{-1} : m-二置換ベンゼンC-H面外変角振動、 731 cm^{-1} : 1, 3, 5-三置換ベンゼンC-H面外変角振動)。

【0105】

<実施例1>

ポリイミド前駆体Aを用いて以下の方法で感光性樹脂組成物を調製し、調製した組成物の評価を行った。ポリアミド酸エステルであるポリイミド前駆体A 100gを、1-フェニル-1, 2-プロパンジオール-2-(O-エトキシカルボニル)-オキシム(光開始剤) 6g、1, 3-ジメチロール尿素(尿素化合物U 1) 1g、トリルトリアゾール(ベンゾトリアゾール化合物) 1g、1, 3, 5-トリリス(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(ヒンダードフェノール化合物) 1g、N-フェニルジエタノールアミン 10g、7-ジエチルアミノ-3-エトキシカルボニルクマリン 0.05g、テトラエチ

10

20

30

40

50

レングリコールジメタクリレート 8 g、N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]フタルアミド酸 1.5 g、及び 2-ニトロソ-1-ナフトール 0.05 g と共に、N-メチル-2-ピロリドン（以下では NMP という）80 g と乳酸エチル 20 g からなる混合溶媒に溶解した。得られた溶液の粘度を、少量の該混合溶媒を更に加えることによって約 35 ポイズに調整し、感光性樹脂組成物とした。

【0106】

該組成物を、前述の方法に従って、シリコンウエハ及び銅基板に塗布乾燥、露光、現像、熱処理して得たポリイミド塗膜のアスペクト比 1 以上を満たす最小露光量は $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ と高感度であり、かつパターン精度も良好であり、銅基板上においても変色・腐食は見られず良好であり、 23°C 1 ヶ月放置後の塗膜溶解時間の伸びは 100% と良好であった。

10

【0107】

<実施例 2 ～ 13、及び参考例 14 ～ 23>

実施例 1 の、本発明における A 成分、C 成分、D 成分、E 成分である、ポリイミド前駆体 A、1,3-ジメチロール尿素 (U1)、トリルトリアゾール、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)-トリオンを、以下の表 1 に示す組成内容に代えて感光性樹脂組成物を調製し (U2 ～ U4 については表 1 備考欄を、そして U5 ～ U12 については、以下を参照のこと)、それぞれ実施例 1 と同様の評価を行った。いずれの場合においても、前述の方法に従ってシリコンウエハ及び銅基板に塗布乾燥、露光、現像、熱処理して得たポリイミド塗膜のアスペクト比 1 以上を満たす最小露光量は $200 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下と高感度であり、かつパターン精度も良好であり、銅基板上においても変色・腐食は見られず良好またはやや良好であり、 23°C 1 ヶ月放置後の塗膜溶解時間の伸びも良好であった。

20

【0108】

<実施例 24>

実施例 2 の組成にさらにチタニウムジイソプロポキシジビス(エチルアセトアセテート) 0.5 g を加えた以外は実施例 2 と同様の感光性樹脂組成物を調製した。耐薬品性評価を行った結果、膜の膜厚変動 $\pm 3\%$ 以内であり、クラックも観察されず良好であった。その他評価結果は、実施例 2 と同様であった。

30

【0109】

<実施例 25>

実施例 2 の組成にさらにチタニウムテトラ(n-ブトキシド) 0.5 g を加えた以外は実施例 2 と同様の感光性樹脂組成物を調製した。耐薬品性評価を行った結果、膜の膜厚変動 $\pm 3\%$ 以内であり、クラックも観察されず良好であった。その他評価結果は、実施例 2 と同様であった。

【0110】

<実施例 26>

実施例 2 の組成にさらにビス(η^5 -2,4-シクロペンタジエン-1-イル)ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)フェニル)チタニウム 0.5 g を加えた以外は実施例 2 と同様の感光性樹脂組成物を調製した。耐薬品性評価を行った結果、膜の膜厚変動 $\pm 3\%$ 以内であり、クラックも観察されず良好であった。その他評価結果は、実施例 2 と同様であった。

40

【0111】

<実施例 27 ～ 33>

実施例 2、6、8-12 の各感光性樹脂組成物を前述の方法に従いポリイミドテープとし、硬化レリーフパターンの伸度を測定した。結果を以下の表 2 に示す。実施例 27-31 においては Si 上、Cu 上とも 30% 以上の伸びを示し良好であり、実施例 32、33 においては Si 上では 30% 以上の伸びを示し良好であり、Cu 上では 20% 以上の伸びを示しやや良好であった。

50

【0112】

<比較例1>

実施例2の組成から1, 3-ジメチロール尿素(U1)、トリルトリアゾール、1, 3, 5-トリリス(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)-トリオンを抜いた以外は実施例2と同様の感光性樹脂組成物を調製し、実施例1と同様の評価を行った。前述の方法に従ってシリコンウエハー及び銅基板に塗布乾燥、露光、現像、熱処理して得たポリイミド塗膜は、パターン精度は良好であったが、(C)成分を含まないためアスペクト比1以上を満たす最小露光量は $250\text{ mJ}/\text{cm}^2$ と若干感度が低下しており、銅基板上では目視で変色が観察された。さらに 23°C 1ヶ月放置後の塗膜溶解時間の伸びは160%と不良であった。

10

【0113】

<比較例2>

実施例2の組成から1, 3-ジメチロール尿素(U1)を抜いた以外は実施例2と同様の感光性樹脂組成物を調整し、実施例1と同様の評価を行った。前述の方法に従ってシリコンウエハー及び銅基板に塗布乾燥、露光、現像、熱処理して得たポリイミド塗膜は、パターン精度は良好であったが、(C)成分を含まないためアスペクト比1以上を満たす最小露光量は $250\text{ mJ}/\text{cm}^2$ と若干感度が低下しており、さらに 23°C 1ヶ月放置後の塗膜溶解時間の伸びは160%と不良であった。一方銅基板上での変色は観察されなかった。

20

【0114】

<比較例3>

実施例3の組成から1, 3-ジメチロール尿素(U1) 1gをメトキシメチル化尿素樹脂(三和ケミカル社製、商標名ニカラック、品番MX-290、重合度1.8)(U2) 40gとした以外は実施例3と同様の感光性樹脂組成物を調製し、実施例1と同様の評価を行った。前述の方法に従ってシリコンウエハー及び銅基板に塗布乾燥、露光、現像、熱処理して得たポリイミド塗膜は、パターン精度は良好であり、アスペクト比1以上を満たす最小露光量は $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であったが、銅基板上において目視で変色が観察され不良であった。

【0115】

<比較例4>

実施例9の組成においてメトキシメチル化尿素樹脂(三和ケミカル社製、商標名ニカラック、品番MX-290、重合度1.8)(U2) 1gを40gとした以外は実施例9と同様の感光性樹脂組成物を調製し、実施例1と同様の評価を行った。前述の方法に従ってシリコンウエハー及び銅基板に塗布乾燥、露光、現像、熱処理して得たポリイミド塗膜は、パターン精度は良好であり、アスペクト比1以上を満たす最小露光量は $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であったが、銅基板上において光学顕微鏡で変色が観察されやや不良であった。

30

【0116】

【表 1】

	A成分		C成分		D成分	E成分	最低 露光量 (mJ/cm ²)	一ヵ月後 塗膜溶解時間 増加率(%)	銅変色
	ポリイミド前駆体	質量部	尿素化合物	質量部	質量部	質量部			
実施例1	A	100	U1	1	1	1	100	100	良好
実施例2	A/B	60/40	U1	1	1	1	100	100	良好
実施例3	A/B	60/40	U1	1	0	0	100	100	やや良好
実施例4	A/B	60/40	U1	1	0	1	100	100	良好
実施例5	A/B	60/40	U1	1	1	0	100	100	良好
実施例6	A/B	60/40	U1	0.1	1	1	200	131	良好
実施例7	A/B	60/40	U1	0.5	1	1	150	110	良好
実施例8	A/B	60/40	U1	3	1	1	100	100	良好
実施例9	A/B	60/40	U2	1	1	1	100	100	良好
実施例10	A/B	60/40	U2	4.8	1	1	100	100	良好
実施例11	A/B	60/40	U2	5.7	1	1	100	100	良好
実施例12	A/B	60/40	U2	8	1	1	100	100	良好
実施例13	A/B	60/40	U2	30	1	1	200	100	やや良好
参考例14	A/B	60/40	U3	1	1	1	150	140	良好
参考例15	A/B	60/40	U4	2	1	1	150	114	良好
参考例16	A/B	60/40	U5	3	1	1	150	115	良好
参考例17	A/B	60/40	U6	3	1	1	150	133	良好
参考例18	A/B	60/40	U7	3	1	1	200	100	良好
参考例19	A/B	60/40	U8	3	1	1	200	135	良好
参考例20	A/B	60/40	U9	3	1	1	150	100	良好
参考例21	A/B	60/40	U10	3	1	1	150	117	良好
参考例22	A/B	60/40	U11	3	1	1	150	100	良好
参考例23	A/B	60/40	U12	3	1	1	150	130	良好
比較例1	A/B	60/40	なし	0	0	0	250	160	不良
比較例2	A/B	60/40	なし	0	1	1	250	160	良好
比較例3	A/B	60/40	U2	40	0	0	200	100	不良
比較例4	A/B	60/40	U2	40	1	1	200	100	やや不良

【0117】

【表 2】

	感光性樹脂組成物	Si上伸度(%)	Cu上伸度(%)
実施例27	実施例2	74	69
実施例28	実施例6	73	63
実施例29	実施例8	63	55
実施例30	実施例9	69	58
実施例31	実施例10	63	39
実施例32	実施例11	57	26
実施例33	実施例12	44	25

【産業上の利用可能性】

【0118】

本発明の感光性樹脂組成物は、半導体装置、多層配線基板等の電気・電子材料の製造に有用な感光性材料の分野で好適に利用できる。更に詳しく言えば、本発明の組成物は、銅又は銅合金上で感光性樹脂組成物として好適に利用できる。

フロントページの続き

- (74)代理人 100142387
弁理士 齋藤 都子
- (72)発明者 村山 治美
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成イーマテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 田村 信史
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成イーマテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 藤田 充
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成イーマテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 吉田 雅彦
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成イーマテリアルズ株式会社内

審査官 中村 博之

- (56)参考文献 特開平06-301209 (JP, A)
特開2001-142216 (JP, A)
特開2006-189788 (JP, A)
特開2008-083467 (JP, A)
特表2005-500561 (JP, A)
特開2004-091572 (JP, A)
特開平11-184077 (JP, A)
特開2010-009052 (JP, A)
特開平11-038619 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/004-7/18