

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7552360号
(P7552360)

(45)発行日 令和6年9月18日(2024.9.18)

(24)登録日 令和6年9月9日(2024.9.9)

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 F	7/027(2006.01)	G 0 3 F	7/027	5 1 4
G 0 3 F	7/20 (2006.01)	G 0 3 F	7/027	5 0 2
C 0 8 G	73/10 (2006.01)	G 0 3 F	7/20	5 2 1
C 0 8 G	73/12 (2006.01)	C 0 8 G	73/10	
C 0 8 F	290/14 (2006.01)	C 0 8 G	73/12	

請求項の数 14 (全41頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-542921(P2020-542921)
 (86)(22)出願日 令和2年7月27日(2020.7.27)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2020/028701
 (87)国際公開番号 WO2021/020344
 (87)国際公開日 令和3年2月4日(2021.2.4)
 審査請求日 令和5年6月26日(2023.6.26)
 (31)優先権主張番号 特願2019-141963(P2019-141963)
 (32)優先日 令和1年8月1日(2019.8.1)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72)発明者 荒木 斉
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ
 株式会社滋賀事業場内
 (72)発明者 小笠原 央
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ
 株式会社滋賀事業場内
 (72)発明者 壽慶 将也
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ
 株式会社滋賀事業場内
 (72)発明者 富川 真佐夫
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ
 株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

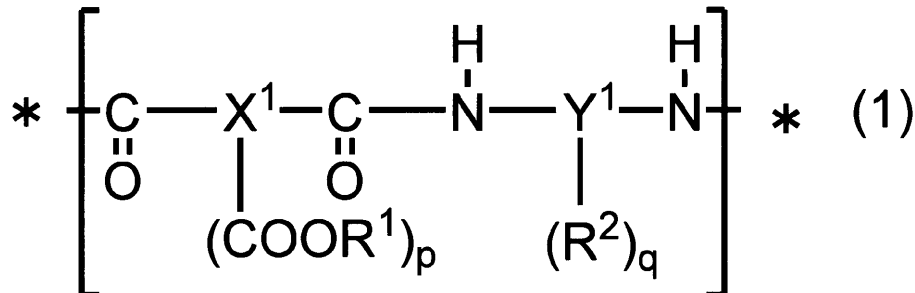
(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物、感光性シート、硬化膜、硬化膜の製造方法、層間絶縁膜および電子部品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A)ポリイミド前駆体、および(B)光重合開始剤を含有し、該(A)ポリイミド前駆体が、一般式(1)で表される構造単位を有する樹脂を含む、感光性樹脂組成物。

【化1】



10

(一般式(1)中、X¹は4~6価の有機基を示し、Y¹は2~6価の有機基を示す。ただし、X¹およびY¹のうちの少なくともいずれかは、不飽和結合を有してもよい炭素数4~8の脂環式炭化水素の構造を有する。該脂環式炭化水素の構造中、少なくとも4つ以上の水素原子が、不飽和結合を有してもよい炭素数4~12の炭化水素基で置換される。

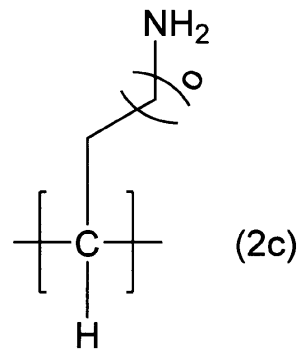
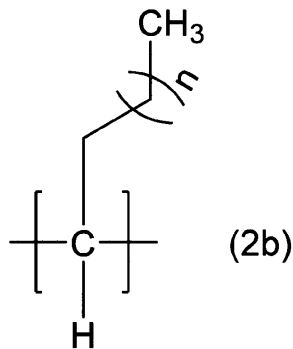
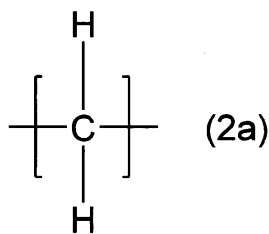
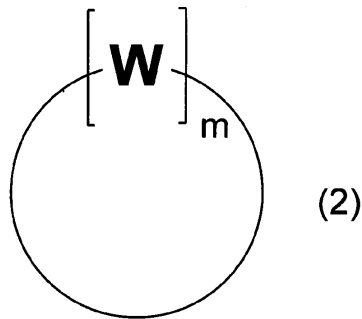
20

複数の R^1 は同じでも異なってもよく、エチレン性不飽和結合を有する 1 価の有機基または水素原子を示す。ただし、すべての R^1 が水素原子ではない。p は 2 ~ 4 の整数を示す。複数の R^2 は同じでも異なってもよく、カルボキシル基、水酸基またはエチレン性不飽和結合を有する 1 価の有機基を示す。q は 0 ~ 4 の整数を示す。* は結合点を示す。)

【請求項 2】

前記一般式 (1) において、 Y^1 が一般式 (2) で表される多価アミンの残基である請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【化 2】



(一般式 (2) 中、m は 4 ~ 8 のいずれかの整数を示す。W は、それぞれ独立に、一般式 (2a)、(2b) または (2c) で表される構造単位の内いずれかを示す。m 個の W のうち、(2c) の構造単位を 2 個以上含有し、(2b) と (2c) の数の和は 4 以上 8 以下である。n および o は、それぞれ独立に 3 ~ 11 のいずれかの整数を示す。)

【請求項 3】

前記一般式 (1) において、 Y^1 が式 (4) で表されるジアミンの残基である請求項 1 または 2 に記載の感光性樹脂組成物。

10

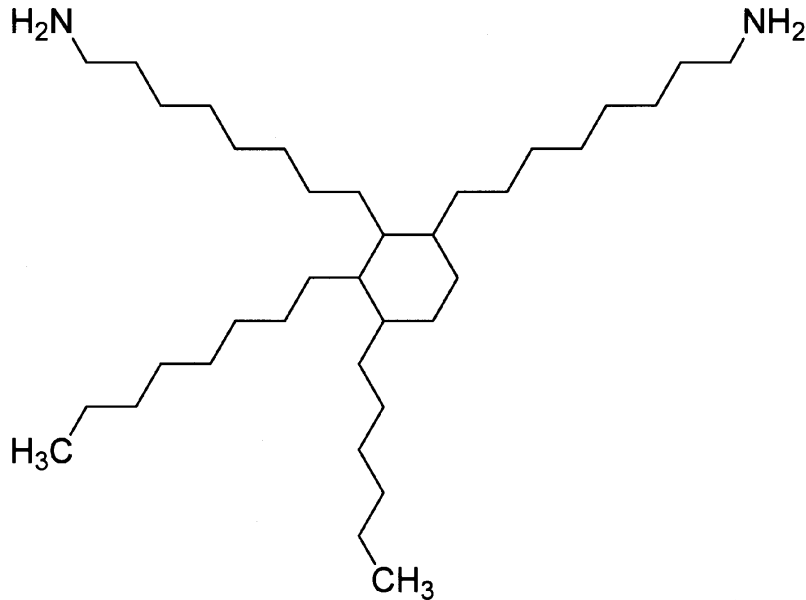
20

30

40

50

【化3】



(4)

10

【請求項4】

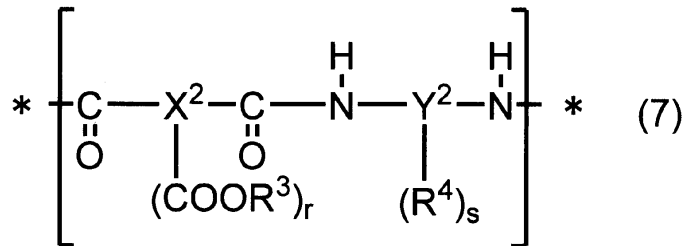
前記一般式(1)において、 R^1 が不飽和脂肪酸変性アルコールの残基である請求項1～3のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

20

【請求項5】

前記(A)ポリイミド前駆体が、前記一般式(1)および一般式(7)で表される構造単位を有する樹脂を含む請求項1～4のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【化4】



30

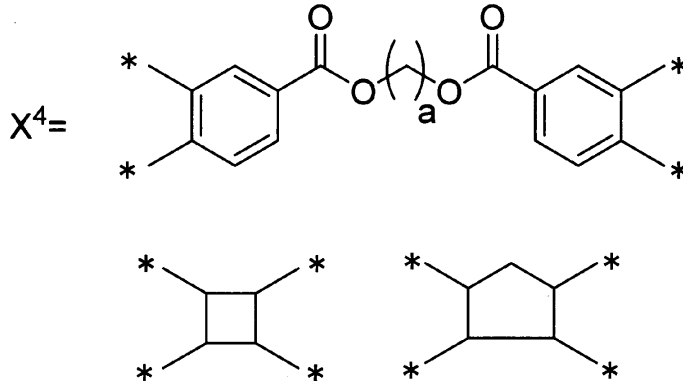
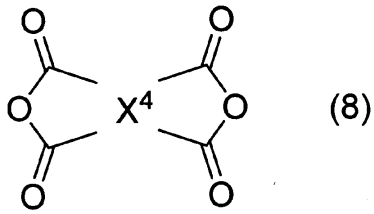
(一般式(7)中、 X^2 は4～6価の有機基を示し、 Y^2 は2～6価の有機基を示す。ただし、少なくとも X^2 が X^3 であるか、 Y^2 が Y^3 である。 X^3 は、ビスフェノールA骨格、ビフェニル骨格若しくはヘキサフルオロイソプロピリデン骨格のいずれか一つ以上を含有する2～6価の有機基または下記一般式(8)で表される酸無水物の残基から選ばれる。 Y^3 はビスフェノールA骨格、ビフェニル骨格若しくはヘキサフルオロイソプロピリデン骨格のいずれか一つ以上を含有する2～6価の有機基または下記式(9)で表されるジ

アミンの残基から選ばれる。複数の R^3 は同じでも異なってもよく、エチレン性不飽和結合を有する1価の有機基または水素原子を示す。ただし、すべての R^3 が水素原子ではない。 r は2～4の整数を示す。複数の R^4 は同じでも異なってもよく、カルボキシル基、水酸基またはエチレン性不飽和結合を有する1価の有機基を示す。 s は0～4の整数を示す。*は結合点を示す。)

40

50

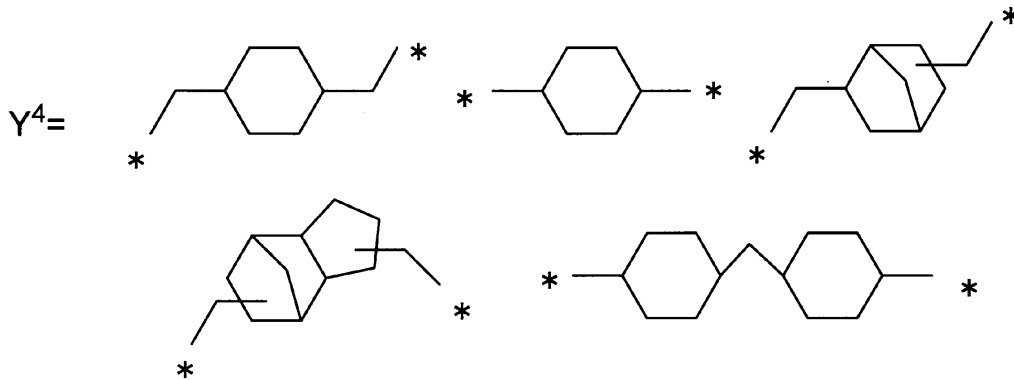
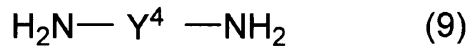
【化5】



10

(一般式(8)中、aは6~20の整数を示す。*は結合点を示す。)

【化6】



20

(一般式(9)中、*は結合点を示す。)

【請求項6】

さらに、(C) 2以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有し、該(C)成分が分子量100以上2000以下である、請求項1~5のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

30

【請求項7】

前記(C)成分が、脂環構造を有する化合物である、請求項6に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項8】

請求項1~7のいずれかに記載の感光性樹脂組成物から形成された感光性シート。

【請求項9】

請求項1~7のいずれかに記載の感光性樹脂組成物、または請求項8に記載の感光性シートを硬化した硬化膜。

【請求項10】

請求項1~7のいずれかに記載の感光性樹脂組成物、または請求項8に記載の感光性シートを用いて硬化膜を製造する方法であって、

40

50

前記感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、または前記感光性シートを基板上にラミネートし、乾燥して感光性樹脂膜を形成する工程と、該感光性樹脂膜を露光する工程と、露光後の感光性樹脂膜を現像する工程と、現像後の感光性樹脂膜を加熱処理する工程とを含む、硬化膜の製造方法。

【請求項 1 1】

請求項 9 に記載の硬化膜が配置された、層間絶縁膜。

【請求項 1 2】

請求項 9 に記載の硬化膜を有する、電子部品。

【請求項 1 3】

少なくとも、1以上のアンテナ配線、請求項 9 に記載の硬化膜を具備するアンテナ素子を含む電子部品であって、該アンテナ配線がミアンダ状ループアンテナ、コイル状ループアンテナ、ミアンダ状モノポールアンテナ、ミアンダ状ダイポールアンテナまたは平面アンテナからなる群から選ばれるいずれか一種以上を含み、該アンテナ配線におけるアンテナ部一つあたりの専有面積が 1000 mm^2 以下であり、該硬化膜はグラウンドとアンテナ配線間を絶縁する絶縁膜である、請求項 1 2 に記載の電子部品。

10

【請求項 1 4】

少なくとも、半導体素子、再配線層、封止樹脂、アンテナ配線を具備する半導体パッケージを含む電子部品であって、該再配線層の絶縁層および/または該封止樹脂が請求項 9 に記載の硬化膜を含み、該封止樹脂はグラウンドとアンテナ配線間を絶縁する絶縁膜としての機能も併せ持つ、請求項 1 2 または 1 3 に記載の電子部品。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性樹脂組成物、感光性シート、硬化膜、硬化膜の製造方法、層間絶縁膜および電子部品に関する。より詳しくは、半導体素子などの電子部品の表面保護膜や層間絶縁膜、有機電界発光素子の絶縁層などに好適に用いられる感光性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体素子の表面保護膜や層間絶縁膜、有機電解素子の絶縁層や T F T 基板の平坦化膜の代表的な材料として、耐熱性や電気絶縁性等に優れたポリイミド系樹脂が挙げられる。さらに、その生産性向上のためにネガ型の感光性を付与した感光性ポリイミドおよびその前駆体の検討も行われている。

30

【0003】

近年は、半導体の用途拡大、性能向上に伴い、製造工程の効率化によるコスト削減および高集積化の取り組みながされている。そこで、多層の金属再配線を形成する半導体デバイスに注目が集められている。このような多層金属再配線の絶縁膜には、多層化に伴う応力に対する耐クラック性、高集積化に伴う低誘電率化が求められている。さらに、高速無線通信のための高周波通信デバイス用途においては、伝送損失を低減するために絶縁膜に低誘電正接が求められている。

【0004】

耐クラック性を向上させる手段としては、ポリイミドの主鎖に柔軟のアルキレンオキサイド骨格を導入する手法が提案されている（特許文献 1）。低誘電率化させる手段としては、脂環式のポリイミドを用いる手法が提案されている（特許文献 2）。低誘電正接化させる手段としては、ダイマージアミンを用いた可溶性ポリイミドが接着層として提案されている（特許文献 3）。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開 2012 - 208360 号公報

【文献】特開 2009 - 186861 号公報

50

【文献】特開 2018 - 203959 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

高速無線通信のための高周波通信デバイス用の多層配線絶縁膜として従来の技術を適用した場合、例えば特許文献 1 ではアルキレンオキサイド基が吸水性を向上させるため誘電率が悪く、特許文献 2 では伸度が低いため耐クラック性が不足し、特許文献 3 では十分な露光感度が得られない課題があった。

【課題を解決するための手段】

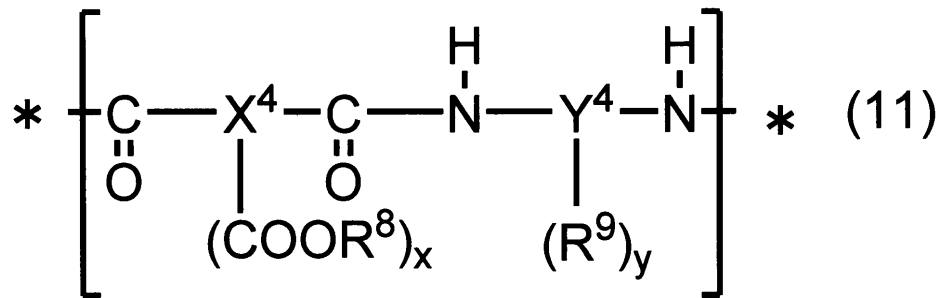
【0007】

前記課題を解決するため、本発明は次のものに関する。

(A) ポリイミド前駆体、および (B) 光重合開始剤を含有し、該 (A) ポリイミド前駆体が、一般式 (11) で表される構造単位を有する樹脂を含む、感光性樹脂組成物。

【0008】

【化 1】



【0009】

一般式 (11) 中、 X^4 は 4 ~ 6 価の有機基を示し、 Y^4 は 2 ~ 6 価の有機基を示す。ただし、 X^4 および Y^4 のうちの少なくともいずれかは、一以上の脂環構造および複数の炭素数 4 以上の炭化水素構造を含む有機基を示す。複数の R^8 はそれぞれ独立に、エチレン性不飽和結合を有する 1 価の有機基または水素原子を示す。ただし、複数の R^8 のうち少なくとも一つはエチレン性不飽和結合を有する 1 価の有機基である。 x は 2 ~ 4 の整数を示す。複数の R^9 はそれぞれ独立に、カルボキシル基、水酸基またはエチレン性不飽和結合を有する 1 価の有機基を示す。 y は 0 ~ 4 の整数を示す。 $*$ は結合点を示す。

【0010】

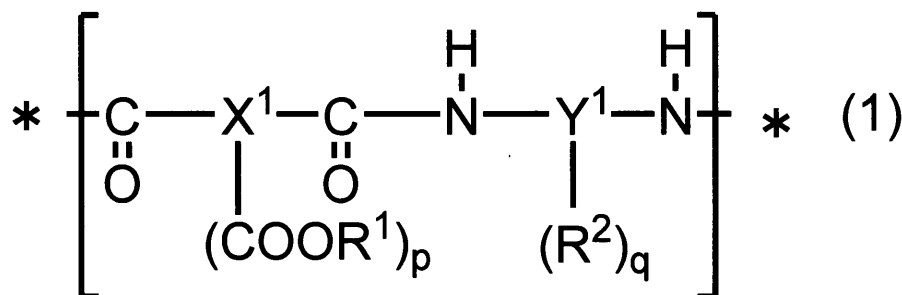
本発明の別の態様は次のとおりである。

【0011】

(A) ポリイミド前駆体、および (B) 光重合開始剤を含有し、該 (A) ポリイミド前駆体が、一般式 (1) で表される構造単位を有する樹脂を含む、感光性樹脂組成物。

【0012】

【化 2】



【0013】

一般式(1)中、 X^1 は4～6価の有機基を示し、 Y^1 は2～6価の有機基を示す。ただし、 X^1 および Y^1 のうちの少なくともいずれかは、不飽和結合を有してもよい炭素数4～8の脂環式炭化水素の構造を有する。該脂環式炭化水素の構造中、少なくとも4つ以上の水素原子が、不飽和結合を有してもよい炭素数4～12の炭化水素基で置換される。複数の R^1 は同じでも異なってもよく、エチレン性不飽和結合を有する1価の有機基または水素原子を示す。ただし、すべての R^1 が水素原子ではない。 p は2～4の整数を示す。複数の R^2 は同じでも異なってもよく、カルボキシル基、水酸基またはエチレン性不飽和結合を有する1価の有機基を示す。 q は0～4の整数を示す。 $*$ は結合点を示す。

【発明の効果】

【0014】

本発明の感光性樹脂組成物は、優れた露光感度を有する。また、それを硬化した硬化膜は伸度、低誘電率、低誘電正接に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】バンプを有する半導体装置のバンプ部分の拡大断面を示した図である。

【図2】バンプを有する半導体装置の詳細な作製方法を示した図である。

【図3】共面給電型マイクロストリップアンテナの概略図である。

【図4】ICチップ(半導体素子)、再配線層、封止樹脂およびアンテナ素子を具備する半導体パッケージの断面に関する概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

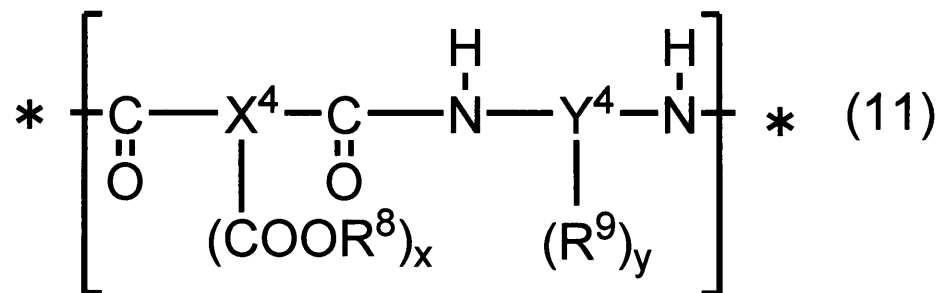
本発明は、(A)ポリイミド前駆体、(B)光重合開始剤を含有する、感光性樹脂組成物を提供する。以下に、各成分について説明する。

【0017】

本発明の感光性樹脂組成物は、(A)ポリイミド前駆体(以下、「(A)成分」と省略する場合がある)を含有する。(A)成分を含むことにより、該感光性組成物を硬化した硬化膜は低誘電率、低誘電正接となる。(A)ポリイミド前駆体は下記一般式(11)の構造単位を含有する。

【0018】

【化3】



【0019】

一般式(11)中、 X^4 は4～6価の有機基を示し、 Y^4 は2～6価の有機基を示す。ただし、 X^4 および Y^4 のうちの少なくともいずれかは、一以上の脂環構造および複数の炭素数4以上の炭化水素構造を含む有機基を示す。複数の R^8 はそれぞれ独立に、エチレン性不飽和結合を有する1価の有機基または水素原子を示す。ただし、複数の R^8 のうち少なくとも一つはエチレン性不飽和結合を有する1価の有機基である。 x は2～4の整数を示す。複数の R^9 はそれぞれ独立に、カルボキシル基、水酸基またはエチレン性不飽和結合を有する1価の有機基を示す。 y は0～4の整数を示す。 $*$ は結合点を示す。

【0020】

本発明の別の態様においては、(A)ポリイミド前駆体は下記一般式(1)の構造を含

10

20

30

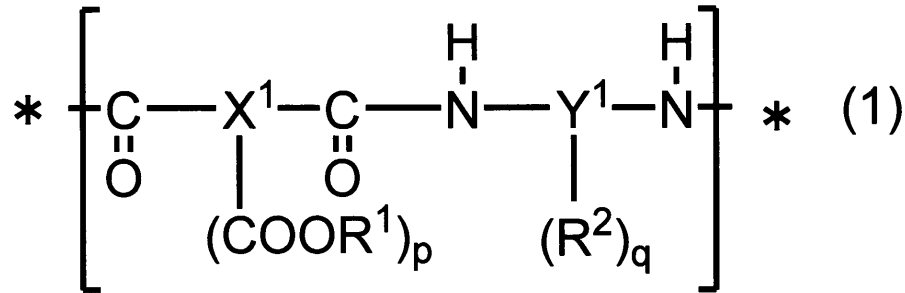
40

50

有する。

【 0 0 2 1 】

【 化 4 】



10

【 0 0 2 2 】

一般式(1)中、 X^1 は4～6価の有機基を示し、 Y^1 は2～6価の有機基を示す。ただし、 X^1 および Y^1 のうちの少なくともいずれかは、不飽和結合を有してもよい炭素数4～8の脂環式炭化水素の構造を有する。該脂環式炭化水素の構造中、少なくとも4つ以上の水素原子が、不飽和結合を有してもよい炭素数4～12の炭化水素基で置換される。複数の R^1 は同じでも異なってもよく、エチレン性不飽和結合を有する1価の有機基または水素原子を示す。ただし、すべての R^1 が水素原子ではない。 p は2～4の整数を示す。複数の R^2 は同じでも異なってもよく、カルボキシル基、水酸基またはエチレン性不飽和結合を有する1価の有機基を示す。 q は0～4の整数を示す。 $*$ は結合点を示す。

20

【 0 0 2 3 】

一般式(1)中、 X^1 は4～6価の有機基を示し、多価カルボン酸の残基を示す。多価カルボン酸としては、テトラカルボン酸、テトラカルボン酸二無水物またはテトラカルボン酸ジエステルジクロリドなどが挙げられる。ここで、本明細書において「～」と表記した場合、特に断りが無い限りその上限および下限の数字を含むことを意味する。 Y^1 は2～6価の有機基を示し、多価アミンの残基を示す。 X^1 および Y^1 のうちの少なくともいずれかは、不飽和結合を有してもよい炭素数4～8の脂環式炭化水素の構造(以下、「構造(a)」と省略する場合がある)を有する。ただし、前記脂環式炭化水素の構造中、少なくとも4つ以上の水素原子が、不飽和結合を有してもよい炭素数4～12の炭化水素基で置換される。

30

【 0 0 2 4 】

すなわち、 X^1 が構造(a)を有する多価カルボン酸残基を示す場合、 Y^1 が構造(a)を有する多価アミン残基を示す場合、 X^1 と Y^1 がそれぞれ構造(a)を有する多価カルボン酸残基と構造(a)を有する多価アミン残基を示す場合がある。かかる構造を含有することで、樹脂組成物を硬化した硬化膜は、高伸度、低誘電率、低誘電正接を有する。

【 0 0 2 5 】

前記構造(a)について、具体例を説明する。不飽和結合を有してもよい炭素数4～8の脂環式炭化水素としては、シクロブチル基、シクロシクロブテニル基、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプチル基、シクロヘプテニル基、シクロオクチル基、シクロオクテニル基などが挙げられる。これらの中から、熱安定性の観点から、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプチル基、シクロヘプテニル基が好ましい。

40

【 0 0 2 6 】

不飽和結合を有してもよい炭素数4～12の炭化水素基としては、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、 n -ペンチル基、 i -ペンチル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、 n -ヘキシル基、 i -ヘキシル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、 n -ヘプチル基、 i -ヘプチル基、1-ヘプテニル基

50

、2-ヘプテニル基、n-オクチル基、i-オクチル基、1-オクテニル基、2-オクテニル基、ノニル基、1-ノネニル基、デカニル基、1-デセニル基、ウンデカニル基、1-ウンデセニル基、ドデカニル基、1-ドデセニル基などが挙げられる。

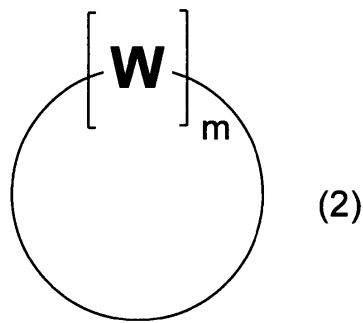
【0027】

前記構造(a)を有するY¹は多価アミン残基であり、構造(a)を有するジアミン、トリアミンまたはその誘導体の残基に由来する。また、この多価アミン残基に対応するアミノ化合物を重合時に用いることによって、これらの多価アミン残基を構造単位に含ませることができる。構造(a)を有する多価アミン類としては、下記一般式(2)または下記一般式(3)に示す多価アミンが挙げられる。中でも、得られる硬化膜の信頼性の観点から、2重結合を含有しない一般式(2)に挙げられる多価アミンが好ましい。さらに下記式(4)で表される多価アミンが、経済性や得られる硬化膜の伸度などの観点からより好ましい。

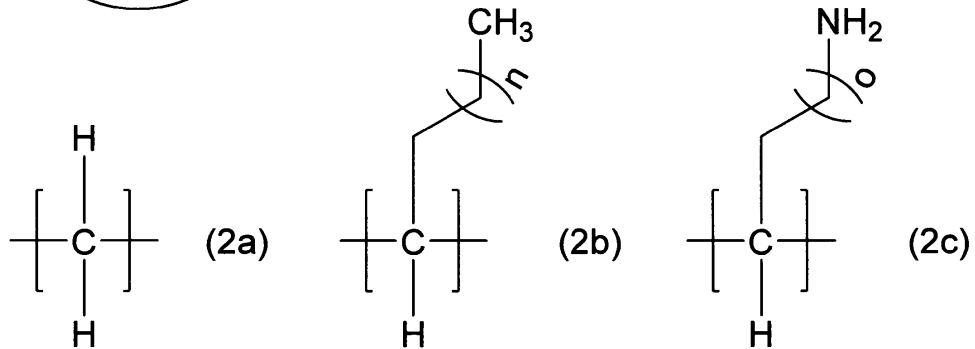
10

【0028】

【化5】



20



30

【0029】

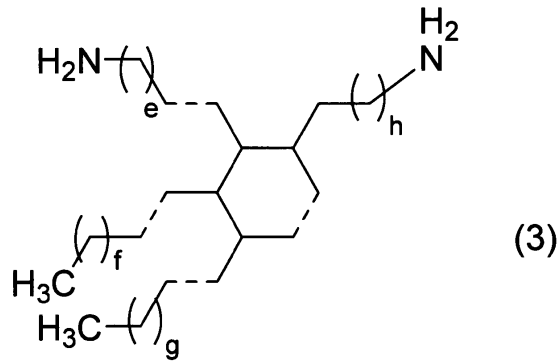
一般式(2)中、mは4~8のいずれかの整数を示す。Wは、それぞれ独立に、一般式(2a)、(2b)または(2c)で表される構造単位のいずれかを示す。m個のWのうち、(2c)の構造単位を2個以上含有し、(2b)と(2c)の数の和は4以上8以下である。nまたはoは、それぞれ独立に3~11のいずれかの整数を示す。

【0030】

40

50

【化6】



10

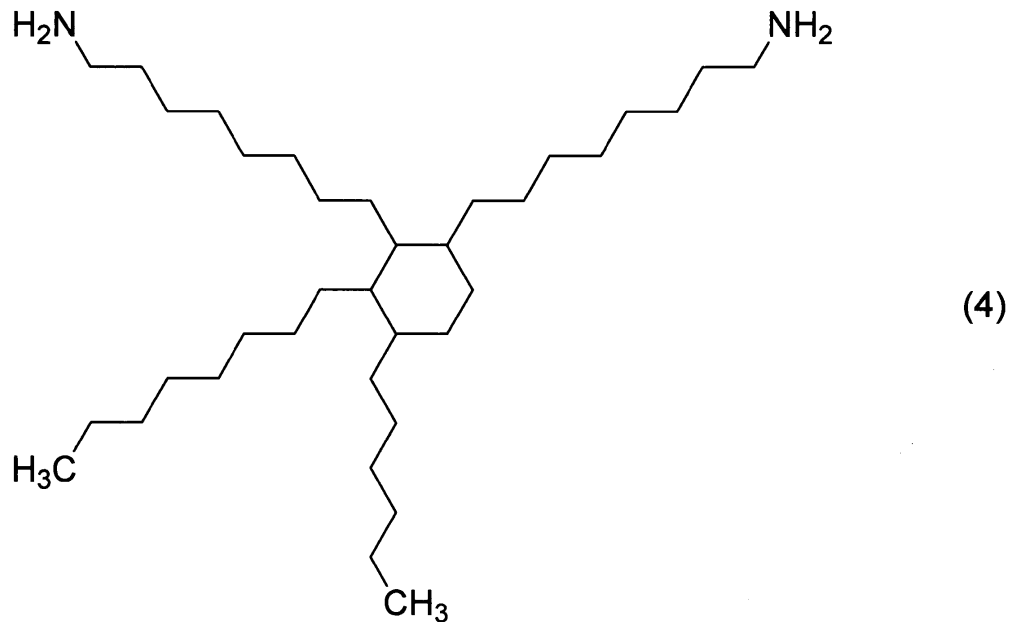
【0031】

一般式(3)中、 e 、 f 、 g 、 h は自然数であり、 $e + f = 6 \sim 17$ 、 $g + h = 8 \sim 19$ である。波線部は炭素-炭素単結合または炭素-炭素二重結合を意味する。ただし、1分子中少なくとも一つは二重結合を示す。

【0032】

【化7】

20



30

【0033】

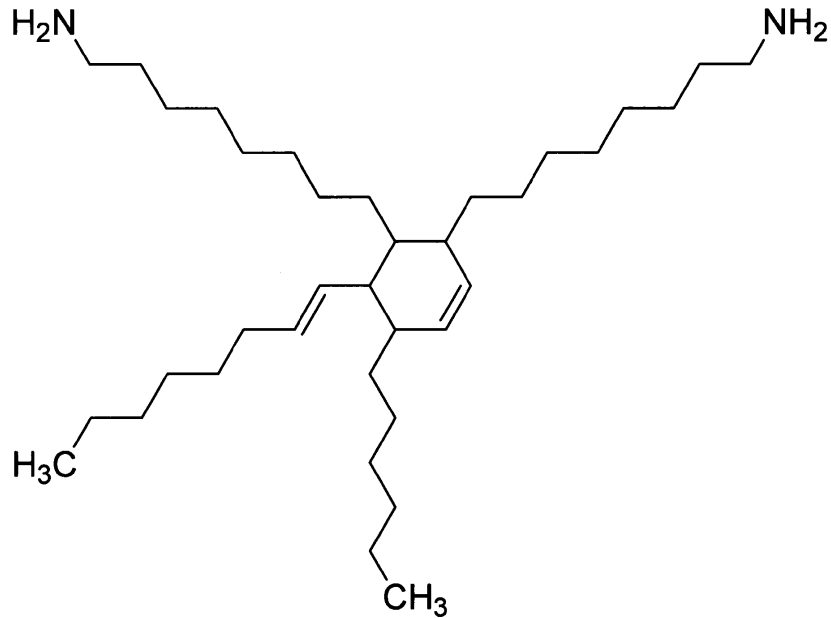
構造(a)を有する多価アミンの具体例は、ダイマージアミン、トリマートリアミンの市販品としては、「パーサミン551」、「パーサミン552」(以上、商品名(BASF(株)製))、「プリアミン1071」、「プリアミン1073」、「プリアミン1074」、「プリアミン1075」(以上、商品名(クロダジャパン(株)製))などが挙げられる。ここで、「パーサミン551」、「プリアミン1074」はいずれも下記式(5)で表される化合物を含むダイマージアミン化合物であり、「パーサミン552」、「プリアミン1073」、「プリアミン1075」はいずれも、前記式(4)で表される化合物を含むダイマージアミン化合物である。「プリアミン1071」はダイマージアミンとトリマートリアミンの混合物である。

40

【0034】

50

【化 8】



10

20

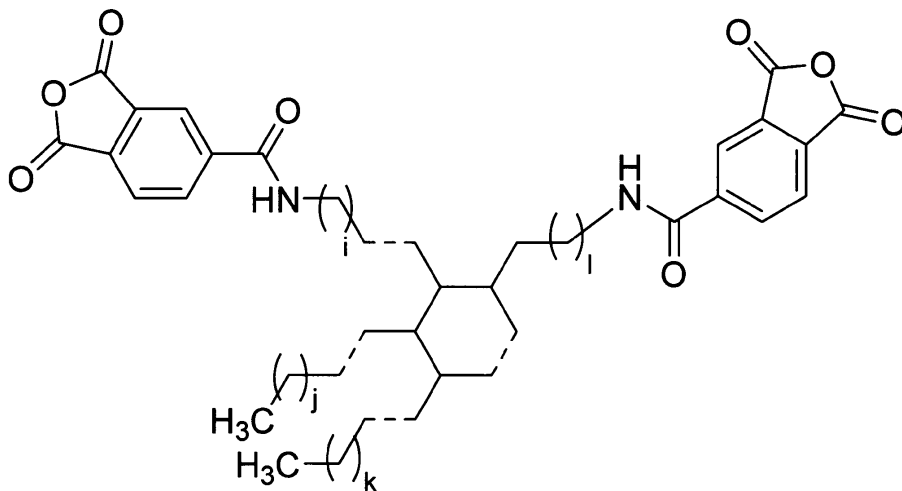
【 0 0 3 5】

前記構造 (a) を有する X^1 は多価カルボン酸残基であり、構造 (a) を有する多価カルボン酸残基またはその誘導体の残基に由来する。多価カルボン酸残基となる多価カルボン酸化合物としては、テトラカルボン酸、ヘキサカルボン酸オクタカルボン酸が挙げられる。また、この多価カルボン酸残基に対応する多価カルボン酸成分を重合時に用いることによって、これらの多価カルボン酸残基を構造単位に含ませることができる。構造 (a) を有する多価カルボン酸としては、前述した構造 (a) を有する Y^1 で例示した多価アミン類と無水トリメリット酸クロライドとの反応物が挙げられる。より具体的には下記一般式 (6) が挙げられる。

30

【 0 0 3 6】

【化 9】



40

【 0 0 3 7】

一般式 (6) 中、 i 、 j 、 k 、 l は自然数であり、 $i + j = 6 \sim 17$ 、 $k + l = 8 \sim 1$

50

9である。波線部は炭素 - 炭素単結合または炭素 - 炭素二重結合を意味する。

【0038】

前記一般式(11)中、 X^4 は4～6価の有機基を示し、多価カルボン酸成分の残基を示す。多価カルボン酸成分としては、テトラカルボン酸、テトラカルボン酸二無水物またはテトラカルボン酸ジエステルジクロリドなどが挙げられる。 Y^4 は2～6価の有機基を示し、多価アミン残基を示す。 X^4 および Y^4 のうちの少なくともいずれかは、一以上の脂環構造および複数の炭素数4以上の炭化水素構造を含む有機基(以下、「構造(b)」と省略する場合がある)を示す。すなわち、 X^4 が構造(b)を有する多価カルボン酸残基を示す場合、 Y^4 が(b)を有する多価アミン残基を示す場合、 X^4 と Y^4 がそれぞれ構造(b)を有する多価カルボン酸残基および構造(b)を有する多価アミン残基を示す場合がある。かかる構造を含有することで、樹脂組成物を硬化した硬化膜は、高伸度、低誘電率、低誘電正接を有する。

10

【0039】

前記構造(b)について、具体例を説明する。脂環構造としては、任意の構造を用いることが出来るが、複数の環状構造を有するビスシクロ環、トリシクロ環が耐熱性の観点から好ましい。脂環構造の具体例としては、前記構造(a)の脂環式炭化水素の具体例として例示した有機基に加え、ノルボルニル基、ノルボネル基、トリシクロデカニル基などが挙げられ、耐熱性の観点から、ノルボルニル基、ノルボネル基、トリシクロデカニル基が好ましい。

【0040】

炭素数4以上の炭化水素構造としては、前記構造(a)の不飽和結合を有してもよい炭素数4～12の炭化水素基の具体例として例示した有機基に加え、テトラデカニル基、ヘキサデカニル基、オクタデカニル基、イコサニル基が挙げられる。

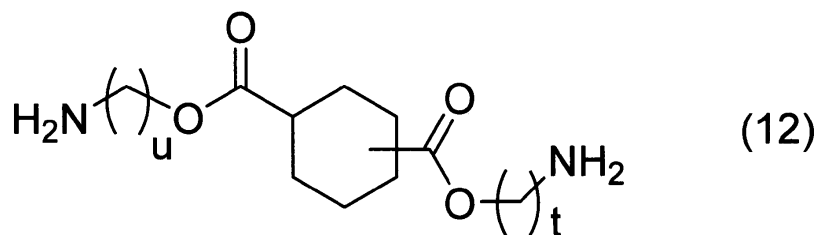
20

【0041】

前記構造(b)を有する Y^4 は多価アミン残基であり、多価アミン化合物としては、前記構造(a)で例示した多価アミンに加え、下記一般式(12)で表される多価アミンが挙げられる。

【0042】

【化10】



30

【0043】

一般式(12)中、 u および t はそれぞれ4～16の整数を示す。

【0044】

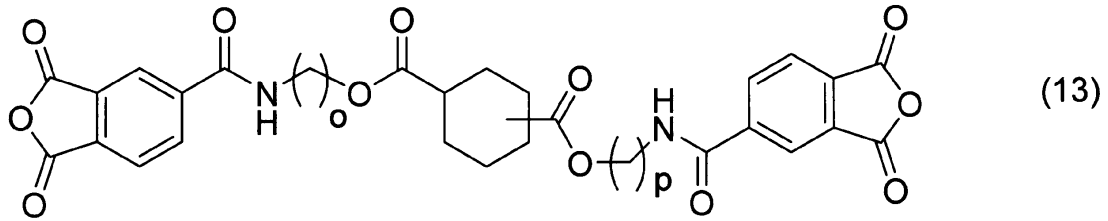
前記構造(b)を有する X^4 は多価カルボン酸残基であり、多価カルボン酸としては、前記構造(a)で例示した多価カルボン酸に加え、下記一般式(13)で表される多価カルボン酸が挙げられる。

40

【0045】

50

【化 1 1】



【0046】

一般式(13)中、 o および p はそれぞれ4~16の整数を示す。

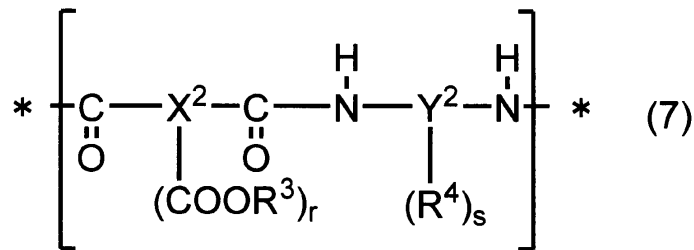
10

【0047】

前記(A)成分は、前記一般式(1)および下記一般式(7)で表される構造単位を有する樹脂であることが好ましい。また、前記一般式(11)および下記一般式(7)で表される構造単位を有する樹脂であることが好ましい。これらの構造単位を有することで、低誘電率、低誘電正接を維持しつつ、耐熱性および有機溶媒溶解性を付与することが出来る。

【0048】

【化 1 2】



20

【0049】

一般式(7)中、 X^2 は4~6価の有機基を示し、 Y^2 は2~6価の有機基を示す。ただし、少なくとも X^2 が X^3 であるか、 Y^2 が Y^3 である。 X^3 は、ビスフェノールA骨格、ビフェニル骨格若しくはヘキサフルオロイソプロピリデン骨格のいずれか一つ以上を含有する2~6価の有機基、または下記一般式(8)で表される酸無水物の残基のいずれか一つ以上を示す。 Y^3 はビスフェノールA骨格、ビフェニル骨格若しくはヘキサフルオロイソプロピリデン骨格のいずれか一つ以上を含有する2~6価の有機基または下記式(9)で表されるジアミンの残基のいずれか一つ以上を示す。複数の R^3 は同じでも異なってもよく、エチレン性不飽和結合を有する1価の有機基または水素原子を示す。ただし、すべての R^3 が水素原子ではない。 r は2~4の整数を示す。複数の R^4 は同じでも異なってもよく、カルボキシル基、水酸基またはエチレン性不飽和結合を有する1価の有機基を示す。 s は0~4の整数を示す。 $*$ は結合点を示す。

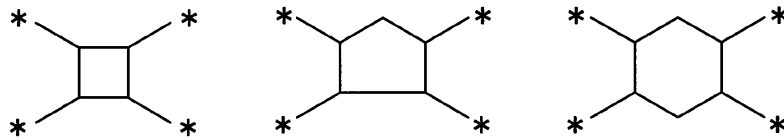
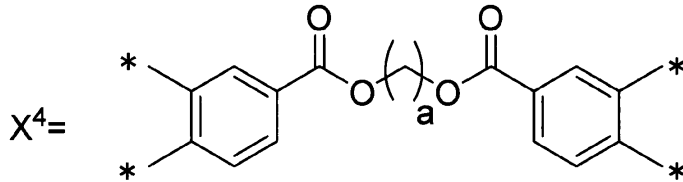
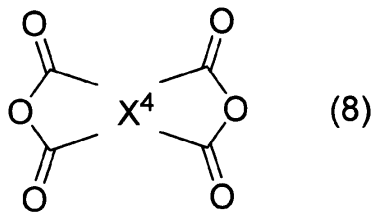
30

40

【0050】

50

【化 1 3】

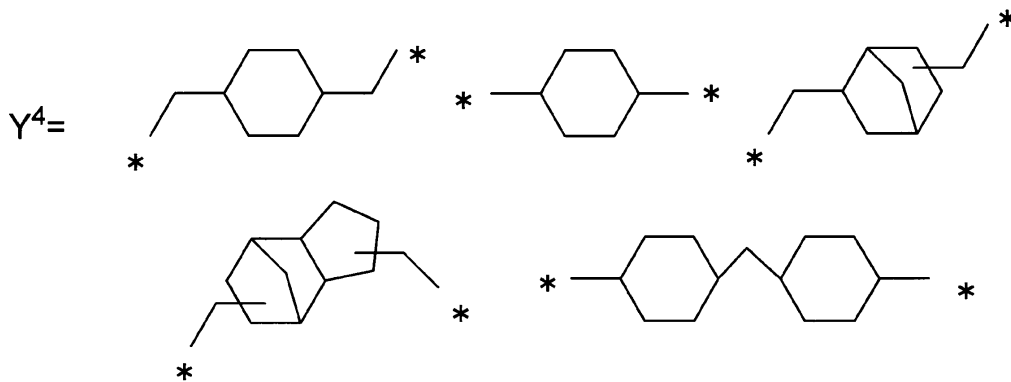
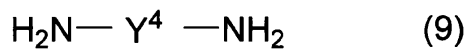


【0051】

一般式(8)中、aは6~20の整数を示す。*は結合点を示す。

【0052】

【化 1 4】



【0053】

一般式(9)中、*は結合点を示す。

【0054】

一般式(7)中、 X^2 および X^3 はカルボン酸残基またはその誘導体の残基に由来する。 X^2 が X^3 である場合、 X^3 を酸残基とするカルボン酸化合物としては例えば、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(フタル酸)、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシカルボニル)ビス(フタル酸)および、前記一般式(7)で挙げられるカルボン酸無水物、およびそれらの誘導体が挙げられる。これらの中でも、有機溶媒への溶解性、透明性、低誘電率性の観点か

10

20

30

40

50

ら、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4' - (4, 4' - イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(フタル酸)が好ましい。

【0055】

一般式(7)中、 Y^2 および Y^3 はアミン残基またはその誘導体の残基に由来する。 Y^2 が Y^3 である場合、 Y^3 をアミン残基とするアミノ化合物としては例えば、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、2, 2' - ジエチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、3, 3' - ジエチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、2, 2', 3, 3' - テトラメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、3, 3', 4, 4' - テトラメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル、ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシ)ビフェニル、4, 4' - ジアミノ - 6, 6' - ビス(トリフルオロメチル) - [1, 1' - ビフェニル] - 3, 3' - ジオール、ビス(4 - アミノフェノキシ)ビフェニル、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、ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2' - ビス[N - (3 - アミノベンゾイル) - 3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2' - ビス[N - (4 - アミノベンゾイル) - 3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル]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]プロパンまたは、前記一般式(8)で挙げられるジアミン化合物、またはそれらの誘導体が挙げられる。これらの中でも、有機溶媒への溶解性、透明性、低誘電率性の観点から、2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル、ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)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]プロパンなどの芳香族ジアミンおよび、一般式(9)中の1, 4 - シクロヘキサンジアミン、1, 2 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサンおよび1, 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサンが好ましい。

【0056】

X^1 は一般式(1)の要件を満たす限り、構造(a)を有する多価カルボン酸残基以外のその他の酸残基でもよい。また、 X^2 は一般式(7)の要件を満たす限り、 X^3 以外のその他の酸残基でもよい。

【0057】

また、 X^4 は一般式(11)の要件を満たす限り、構造(b)を有する多価カルボン酸残基以外のその他の酸残基でもよい。

【0058】

その他の酸残基となるカルボン酸化合物としては例えば、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸、1, 1 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エタン、1, 1 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)エタン、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)チオエーテル、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エーテル、1, 3 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン、トリメリット酸(3, 4 - ジカルボキシフェニル)、1, 2, 5, 6 - ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 5, 6 - ピリジントテトラカルボン酸若しくは3, 4, 9, 10 - ペリレントテトラカルボン酸等の芳香族テトラカルボン酸又はビシクロ[3.1.1.]ヘプト - 2 - エンテトラカルボン酸、ビシクロ[2.2.2.]オクタントテトラカルボン酸若しくはアダマタンテトラカルボン酸等の脂肪族テトラカルボン酸等が挙げられる。

【0059】

これらの酸は、そのまま、又は、酸無水物、酸クロリド若しくは活性エステルとして使用できる。活性化エステル基としては以下の構造が挙げられるが、これらに限定されない。

【0060】

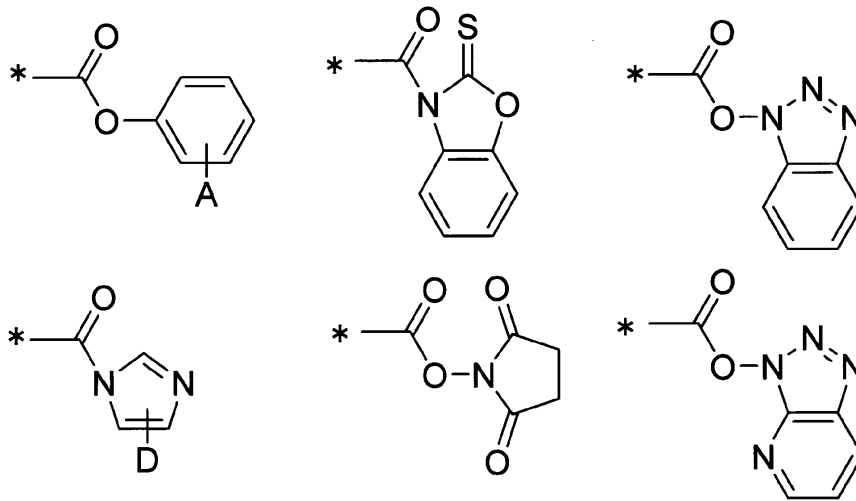
20

30

40

50

【化 1 5】



10

【0061】

式中、A 及び D は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、トリフルオロメチル基、ハロゲン基、フェノキシ基、ニトロ基を示す。* は結合点を示す。

20

【0062】

また、ジメチルシランジフタル酸又は 1, 3 - ビス (フタル酸) テトラメチルジシロキサン等のシリコン原子含有テトラカルボン酸を用いることにより、基板に対する接着性や、洗浄等に用いられる酸素プラズマ、UV オゾン処理に対する耐性を高めることができる。これらシリコン原子含有のテトラカルボン酸は、全酸成分の 1 ~ 30 mol % 用いることが好ましい。

【0063】

Y^1 は一般式 (1) の要件を満たす限り、構造 (a) を有する多価アミン残基以外のその他のアミン残基でもよい。また、 Y^2 は、一般式 (7) の要件を満たす限り、 Y^3 以外のその他のアミン残基でもよい。

30

【0064】

また、 Y^4 は、一般式 (11) の要件を満たす限り、構造 (a) を有する多価アミン残基以外のその他のアミン残基でもよい。

【0065】

その他のアミン残基となる多価アミン化合物としては、例えば、芳香族ジアミンとしては、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、3, 5 - ジアミノ安息香酸、1, 5 - ナフタレンジアミン、2, 6 - ナフタレンジアミン、9, 10 - アントラセンジアミン、4, 4' - ジアミノベンズアニリド、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3 - カルボキシ - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3 - スルホン酸 - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、1, 4 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3 - ビス (3 - 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、ビス (3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル) エーテル、3, 4' - ジアミノジフェニルメタン、ビス (3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル) メチレン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - 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、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、ビス [N - (3 - アミノベンゾイル) - 3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル] スルホン、ビス [N - (4 - アミノベンゾイル) - 3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル] スルホン、ビス (3 - アミノ - 4 - ヒ

40

50

ドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス[N-(3-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、2,2'-ビス[N-(4-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、9,9-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、2,7-ジアミノフルオレン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス[N-(3-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]フルオレン、9,9-ビス[N-(4-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]フルオレン、2-(4-アミノフェニル)-5-アミノベンゾオキサゾール、2-(3-アミノフェニル)-5-アミノベンゾオキサゾール、2-(4-アミノフェニル)-6-アミノベンゾオキサゾール、2-(3-アミノフェニル)-6-アミノベンゾオキサゾール、1,4-ビス(5-アミノ-2-ベンゾオキサゾリル)ベンゼン、1,4-ビス(6-アミノ-2-ベンゾオキサゾリル)ベンゼン、1,3-ビス(5-アミノ-2-ベンゾオキサゾリル)ベンゼン、1,3-ビス(6-アミノ-2-ベンゾオキサゾリル)ベンゼン、2,6-ビス(4-アミノフェニル)ベンゾビスオキサゾール、2,6-ビス(3-アミノフェニル)ベンゾビスオキサゾール、ビス[(3-アミノフェニル)-5-ベンゾオキサゾリル]、ビス[(4-アミノフェニル)-5-ベンゾオキサゾリル]、ビス[(3-アミノフェニル)-6-ベンゾオキサゾリル]、ビス[(4-アミノフェニル)-6-ベンゾオキサゾリル]、N、N'-ビス(3-アミノベンゾイル)-2,5-ジアミノ-1,4-ジヒドロキシベンゼン、N、N'-ビス(4-アミノベンゾイル)-2,5-ジアミノ-1,4-ジヒドロキシベンゼン、N、N'-ビス(4-アミノベンゾイル)-4,4'-ジアミノ-3,3-ジヒドロキシビフェニル、N、N'-ビス(3-アミノベンゾイル)-3,3'-ジアミノ-4,4-ジヒドロキシビフェニル、N、N'-ビス(4-アミノベンゾイル)-3,3'-ジアミノ-4,4-ジヒドロキシビフェニル、3,4'-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フィド、4-アミノ安息香酸4-アミノフェニルエステル、1,3-ビス(4-アニリノ)テトラメチルジシロキサン、などの芳香族ジアミン、およびこれらの芳香族環の水素原子の一部を、炭素数1~10のアルキル基やフルオロアルキル基、ハロゲン原子などで置換した化合物などを挙げるができるが、これらに限定されない。

【0066】

前記の多価アミン化合物は、そのまま、あるいはアミン部位がイソシアネート化またはトリメチルシリル化された化合物として使用できる。また、これら2種以上の多価アミン化合物を組み合わせて用いてもよい。

【0067】

脂肪族ジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、2-メチル-1,3-プロパンジアミン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、2-メチル-1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデカン、1,12-ジアミノドデカン、シロキサン構造を有するジアミンとしては、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(p-アミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサンが挙げられ、基板との接着性を向上させることができるため、好ましい。

【0068】

前記の一般式(1)中の複数のR¹、一般式(7)中の複数のR³および一般式(11)中の複数のR⁸はそれぞれ、少なくとも一つはエチレン性不飽和結合を有する1価の有機基である。エチレン性不飽和結合を有する有機基の導入方法は、例えば、テトラカルボン酸二無水物とエチレン性不飽和結合を有するアルコール類を反応させてテトラカルボン酸ジエステルを生成後、これと多価アミン化合物とのアミド重縮合反応によって得られる。その他の方法としては例えば、酸二無水物とジアミンよりポリアミド酸を得たのち、トリフルオロ酢酸およびエチレン性不飽和結合を有するアルコール類を、該アミド酸と反応

10

20

30

40

50

させる方法などが挙げられる。

【0069】

前述のテトラカルボン酸ジエステルの生成方法としては、そのまま前述の酸二無水物およびアルコールを溶媒中にて反応させることもできるが、反応性の観点から反応活性化剤を用いることが好ましい。反応活性化剤としてはピリジン、ジメチルアミノピリジン、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、1,8-ジアザビシクロウンデセンなどの3級アミンがあげられる。反応活性化剤の添加量としては、反応させる酸無水物基に対して3mol%以上300mol%以下が好ましく、より好ましくは20mol%以上150mol%以下である。また、反応中にエチレン性不飽和結合部位が架橋することを防ぐ目的で、重合禁止剤を少量用いてもよい。これにより反応性が低いエチレン性不飽和結合を有するアルコール類とテトラカルボン酸二無水物との反応において、120以下の範囲で加熱し、反応を促進することができる。重合禁止剤としては、ヒドロキノン、4-メトキシフェノール、t-ブチルピロカテコール、ビス-t-ブチルヒドロキシトルエンなどのフェノール化合物が挙げられる。重合禁止剤の添加量としては、アルコール類のエチレン性不飽和結合に対して、重合禁止剤のフェノール性水酸基が0.1mol%以上5mol%以下が好ましい。

10

【0070】

前述のアミド重縮合反応としては種々の方法があげられる。テトラカルボン酸ジエステルを酸クロライド化した後にジアミンと反応させる方法、カルボジイミド系脱水縮合剤を用いる方法、および活性化エステル化した後にジアミンと反応させる方法が挙げられる。中でも、活性化エステルを中間体とする方法は芳香族ジアミンおよび脂肪族ジアミンいずれをモノマーとして選択しても反応性が良好なため、好ましい。

20

【0071】

前述のエチレン性不飽和結合を有するアルコール類としては、水酸基を有する(メタ)アクリレートまたは不飽和脂肪酸変性アルコールが挙げられる。水酸基を有する(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1-(メタ)アクリロイルオキシ-2-プロピルアルコール、2-(メタ)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(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-t-ブトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルアルコキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-シクロヘキシロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレートなどの、エチレン性不飽和結合と水酸基を1ずつ有するアルコール、グリセリン-1,3-ジ(メタ)アクリレート、グリセリン-1,2-ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、グリセリン-1-アリロキシ-3-メタクリレート、グリセリン-1-アリロキシ-2-メタクリレート、2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)プロパン-1,3-ジイルビス(2-メタクリレート)、2-(アクリロイロキシ)-2-(ヒドロキシメチル)ブチルメタクリレートなどの、エチレン性不飽和結合を2以上と水酸基を1有するアルコールなどが挙げられる。ここで、「(メタ)アクリレート」とは、メタクリレートまたはアクリレートを示す。類似の表記についても同様である。

30

40

【0072】

不飽和脂肪酸変性アルコールとしては、炭素数6以上の不飽和脂肪酸変性アルコールが挙げられる。露光感度の観点から、末端に不飽和基を有するか、シス構造の二重結合を有するアルコールが好ましく、誘電率、誘電正接の観点からは、炭素数12以上が好ましい。不飽和脂肪酸変性アルコールの具体例としては、5-ヘキセン-1-オール、3-ヘキセン-1-オール、6-ヘプテン-1-オール、cis-5-オクテン-1-オール、c

50

i s - 3 - オクテン - 1 - オール、*c i s* - 3 - ノネン - 1 - オール、*c i s* - 6 - ノネン - 1 - オール、9 - デカン - 1 - オール、*c i s* - 4 - デカン - 1 - オール、10 - ウンデセン - 1 - オール、11 - ドデカン - 1 - オール、エライドリノレイルアルコール、オレイルアルコール、リノレイルアルコール、リノレニルアルコール およびエルシルアルコールなどが挙げられる。これらの中から、得られる硬化膜の誘電特性と露光感度の観点から、オレイルアルコール、リノレイルアルコール、リノレニルアルコールが好ましい。

【0073】

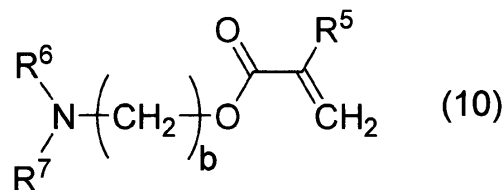
酸無水物とエチレン性不飽和結合を有すアルコール類を反応させる際に、その他のアルコールを同時に用いてもよい。その他のアルコールは、露光感度の調整、有機溶媒への溶解性の調整など様々な目的に合わせて適宜選択できる。具体的にはメタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、*i* - ブタノール、*t* - ブタノール、1 - ペタノール、2 - ペタノール、3 - ペタノール、*i* - ペタノールなどの脂肪族アルコールまたは、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルなどのアルキレンオキサイド由来のモノアルコールなどが挙げられる。

【0074】

一般式(1)中の R^1 、一般式(7)中の R^3 、および一般式(11)中の複数の R^8 にエチレン性不飽和結合を有する有機基を導入する方法として、イオン結合を介してもよい。イオン結合によるエチレン性不飽和結合を有する有機基の導入方法としては例えば、酸二無水物とジアミンとの反応により得られたポリアミド酸と、エチレン性不飽和結合を有する三級アミンを反応させる方法が挙げられる。エチレン性不飽和結合を有する三級アミンとしては、下記一般式(10)で表される化合物が挙げられる。

【0075】

【化16】



【0076】

一般式(10)中、 R^5 は水素原子またはメチル基を示す。 R^6 および R^7 はそれぞれ独立に、メチル基、エチル基、*n* - プロピル基、*i* - プロピル基、*n* - ブチル基、*s* - ブチル基、*t* - ブチル基またはフェニル基のいずれかを示す。 b は1 ~ 10の整数を示す。

【0077】

これらの中から、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレートが、露光感度を高めやすく、好ましい。

【0078】

また、本発明の感光性樹脂組成物の保存安定性向上や様々な機能を発現させるため、(A)成分は主鎖末端を末端封止剤で封止してもよい。末端封止剤としては、モノアミン、

10

20

30

40

50

酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物などが挙げられる。また、前述のアミド重縮合の反応後期において、モノアルコールを末端封止剤として用いることもできる。また、樹脂の末端を水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基、チオール基、ビニル基、エチニル基またはアリル基を有する末端封止剤により封止することで、露光感度、得られる硬化膜の機械特性などを好ましい範囲に容易に調整することができる。

【0079】

末端封止剤の導入割合は、現像液への溶解性および得られる硬化膜の機械特性の観点から、0.1mol%以上60mol%以下が好ましく、特に好ましくは5mol%以上50mol%以下である。複数の末端封止剤を反応させ、複数の異なる末端基を導入してもよい。

10

【0080】

末端封止剤に用いるモノアミンとしては公知の化合物を用いることができるが、アニリン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、4-エチルアニリン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、3-アミノ安息香酸、3-アミノフェノール、3-アミノチオフェノール、などが好ましい。これらを2種以上用いてもよい。

【0081】

酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物としては、公知の化合物を用いることができるが、無水フタル酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物、シクロヘキサジカルボン酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物などの酸無水物、イタコン酸無水物などが好ましい。これらを2種以上用いてもよい。

20

【0082】

末端封止剤に用いるモノアルコールとしては、前述の酸無水物と反応するアルコール類として例示したものが挙げられる。

【0083】

また、本発明に用いる(A)成分に導入された構造(a)を含むモノマ や末端封止剤は、以下の方法で容易に検出できる。例えば、末端封止剤が導入された樹脂を、酸性溶液に溶解し、構造単位であるアミン成分と酸無水物成分に分解し、これをガスクロマトグラフィー(GC)や、NMR測定することにより、本発明に使用の末端封止剤を容易に検出できる。また、GC測定を各成分とピークの重ならない外部標準物質と同時に測定を行い、クロマトグラムの各ピークの積分値を外部標準物質と比較することで、末端封止剤を含めた各モノマーのモル比を見積もることができる。これとは別に、末端封止剤が導入された樹脂成分を直接、熱分解ガスクロマトグラフ(PGC)や赤外スペクトル、¹H-NMRスペクトル、¹³C-NMRスペクトルおよび2次元NMRスペクトルで測定することによっても、容易に検出可能である。この場合、赤外スペクトル、¹H-NMRスペクトルまたは2次元NMRの積分値より各モノマーのモル比を分析可能である。

30

【0084】

本発明における(A)成分は、重量平均分子量5,000以上100,000以下であることが好ましい。重量平均分子量は、GPC(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で5,000以上とすることにより、硬化後の伸度、破断点強度、弾性率といった機械特性を向上させることができる。一方、重量平均分子量を100,000以下とすることにより、現像性を向上させることができる。機械特性を得るため、20,000以上がより好ましい。また、(A)成分が2種以上の樹脂を含有する場合、少なくとも1種の重量平均分子量が上記範囲であればよい。

40

【0085】

また、本発明に用いる(A)成分は溶媒を用いて重合することが好ましい。重合溶媒は、原料モノマーである酸成分、アミン成分、アルコール類、触媒が溶解できればよく、その種類は特に限定されない。例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン

50

、N, N' - ジメチルプロピレン尿素、N, N - ジメチルイソ酪酸アミド、メトキシ - N, N - ジメチルプロピオンアミドのアミド類、 - ブチロラクトン、 - バレロラクトン、 - バレロラクトン、 - カプロラクトン、 - カプロラクトン、 - メチル - - ブチロラクトンなどの環状エステル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート類、トリエチレングリコールなどのグリコール類、m - クレゾール、p - クレゾールなどのフェノール類、アセトフェノン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、スルホラン、ジメチルスルホキシドなどを挙げることができる。

【0086】

本発明の感光性樹脂組成物は、(B)光重合開始剤を含有する。(B)光重合開始剤を含有することで、露光および現像工程を経て、パターン加工が可能となる。(B)光重合開始剤は、露光によりラジカルを発生する化合物であれば特に制限はないが、アルキルフェノン化合物、アミノベンゾフェノン化合物、ジケトン化合物、ケトエステル化合物、ホスフィンオキサイド化合物、オキシムエステル化合物および安息香酸エステル化合物が感度、安定性、合成容易性に優れたため好ましい。中でも、感度の観点からアルキルフェノン化合物、オキシムエステル化合物が好ましく、オキシムエステル化合物が特に好ましい。また、加工膜厚が5 μm以上の厚膜の場合、解像度の観点からホスフィンオキサイド化合物が好ましい。

10

【0087】

アルキルフェノン化合物としては、例えば、2 - メチル - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - ジメチルアミノ - 2 - (4 - メチルベンジル) - 1 - (4 - モルフォリン - 4 - イル - フェニル) - ブタン - 1 - オン又は2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1 などの - アミノアルキルフェノン化合物、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、1 - (4 - イソプロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル - (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル)ケトン、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、1 - ヒドロキシシクロヘキシル - フェニルケトン、ベンゾインなどの - ヒドロキシアルキルフェノン化合物、4 - ベンゾイル - 4 - メチルフェニルケトン、2, 3 - ジエトキシアセトフェノン、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニル - 2 - フェニルアセトフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオフェノン、p - t - ブチルジクロロアセトフェノン、ベンジルメトキシエチルアセタール、2, 3 - ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、などの - アルコキシアルキルフェノン化合物、アセトフェノン、p - t - ブチルジクロロアセトフェノンなどのアセトフェノン化合物が挙げられる。これらの中でも、2 - メチル - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - ジメチルアミノ - 2 - (4 - メチルベンジル) - 1 - (4 - モルフォリン - 4 - イル - フェニル) - ブタン - 1 - オン又は2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1 などの - アミノアルキルフェノン化合物が、感度が高いため好ましい。

20

30

40

【0088】

ホスフィンオキサイド化合物としては、例えば、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、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、ビス(2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - (2, 4, 4 - トリメチルペンチル) - ホスフィンオキサイドが挙げられる。

【0089】

オキシムエステル化合物としては、例えば、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 - メトキシカルボニル)オキシム、1 - フェニル - 2 - (ベンゾイルオキシムイミノ) - 1 - プロパノン、2 - オクタンジオン、1 - [4 - (フェニルチオ) - 2 - (O - ベ

50

ンゾイルオキシム)]、1 - フェニル - 1, 2 - ブタジオン - 2 - (o - メトキシカルボニル) 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、エタノン、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 - 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、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] - , 1 - (0 - 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] - , 1 - (0 - アセチルオキシム)、NCI - 831、NCI - 930 (以上、ADEKA 製)、OXE - 03、OXE - 04 (以上、BASF 製) などが挙げられる。これらの中でも、感度の観点から、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] - , 1 - (0 - アセチルオキシム)、2 - オクタンジオン、1 - [4 - (フェニルチオ) - 2 - (O - ベンゾイルオキシム)]、NCI - 831、NCI - 930、OXE - 03、OXE - 04 が好ましい。

10

【0090】

アミノベンゾフェノン化合物としては、例えば、4, 4 - ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、4, 4 - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノンが挙げられる。

ジケトン化合物としては、ベンジルが挙げられる。

ケトエステル化合物としては、ベンゾイルギ酸メチル、ベンゾイルギ酸エチルが挙げられる。

【0091】

安息香酸エステル化合物としては、o - ベンゾイル安息香酸メチル、p - ジメチルアミノ安息香酸エチル、4 - (ジメチルアミノ) 安息香酸 2 - エチルヘキシル、p - ジエチルアミノ安息香酸エチルが挙げられる。

20

【0092】

前記 (B) 光重合開始剤の、その他の具体例としてはベンゾフェノン、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、4 - フェニルベンゾフェノン、4, 4 - ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4' - メチル - ジフェニルサルファイド、アルキル化ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ (t - ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - N, N - ジメチル - N - [2 - (1 - オキソ - 2 - プロペニルオキシ) エチル] ベンゼンメタナミニウムプロミド、(4 - ベンゾイルベンジル) トリメチルアンモニウムクロリド、2 - ヒドロキシ - 3 - (4 - ベンゾイルフェノキシ) - N, N, N - トリメチル - 1 - プロペンアミニウムクロリド水塩、チオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2, 4 - ジクロロチオキサントン、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、2, 4 - ジメチルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2 - ヒドロキシ - 3 - (3, 4 - ジメチル - 9 - オキソ - 9 H - チオキサントン - 2 - イロキシ) - N, N, N - トリメチル - 1 - プロパナミニウムクロリド、アントラキノン、2 - t - ブチルアントラキノン、2 - アミノアントラキノン、- クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンズスベロン、メチレンアントロン、4 - アジドベンザルアセトフェノン、2, 6 - ビス (p - アジドベンジリデン) シクロヘキサン、2, 6 - ビス (p - アジドベンジリデン) - 4 - メチルシクロヘキサノン、ナフタレンスルフォニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、N - フェニルチオアクリドン、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホスフィン、四臭素化炭素、トリプロモフェニルスルホンなどが挙げられる。

30

40

【0093】

(B) 光重合開始剤の含有量としては、(A) 成分と必要に応じて含有する後述の (D) 2 以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物の和を 100 質量部とした場合、0.5 質量部以上 20 質量部以下が、十分な感度を得られ、かつ熱硬化時の脱ガス量が抑えられるため、好ましい。中でも、1.0 質量部以上 10 質量部以下がより好ましい。

【0094】

50

本発明の感光性樹脂組成物は、(B)光重合開始剤の機能を高める目的で増感剤を含んでもよい。増感剤を含有することで、感度の向上や感光波長の調整が可能となる。増感剤としては、ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ジエチルチオキサントン、N-フェニルジエタノールアミン、N-フェニルグリシン、7-ジエチルアミノ-3-ベンゾイルクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、N-フェニルモルホリンおよびこれらの誘導体などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0095】

本発明の感光性樹脂組成物は、さらに、(C)2以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物(以下、「(C)成分」と省略する場合がある)を含有することが好ましい。ただし、(C)成分は分子量100以上2000以下である。(C)成分を含有することで、露光時の架橋密度が向上するため露光感度がさらに向上し、露光量および現像膜減りの低減に寄与する。

10

【0096】

(C)成分としては公知の(メタ)アクリレート化合物を含有することができ、特に脂環構造を含有する多官能(メタ)アクリレートが低誘電率、低誘電正接と露光感度を高いレベルで両立できるため好ましい。

【0097】

脂環構造を含有する多官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジメタアクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ジメチロール-トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、1,3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3,5-アダマンタントリオールジ(メタ)アクリレート、1,3,5-アダマンタントリオールトリ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ(メタ)アクリレート、テトラペンタエリスリトールノナ(メタ)アクリレート、テトラペンタエリスリトールデカ(メタ)アクリレート、ペンタペンタエリスリトールウンデカ(メタ)アクリレート、ペンタペンタエリスリトールドデカ(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、9,9-ビス[4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン、(2-(メタ)アクリロイルオキシプロポキシ)-3-メチルフェニル]フルオレンまたは9,9-ビス[4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)-3,5-ジメチルフェニル]フルオレンが挙げられる。中でも、ジメチロール-トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、1,3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3,5-アダマンタントリオールジ(メタ)アクリレート、1,3,5-アダマンタントリオールトリ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

20

30

40

【0098】

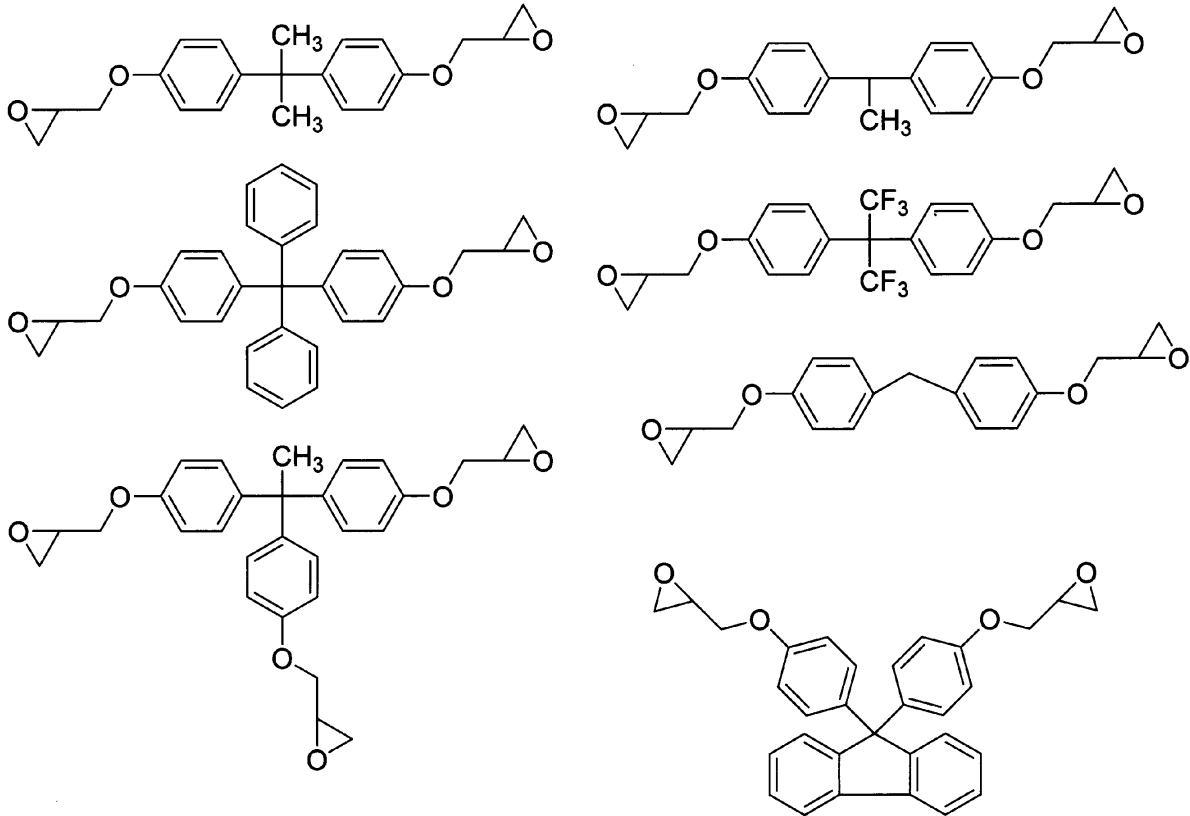
その他の(C)成分の化合物としては、例えば、多官能エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸とを反応して得られるエポキシ(メタ)アクリレートが挙げられる。エポキシ(メタ)アクリレートは親水性を付加するため、アルカリ現像性の向上目的で用いることができる。多官能エポキシ化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。これらの多

50

官能エポキシ化合物は耐熱性、耐薬品性に優れるため好ましい。

【0099】

【化17】



10

20

【0100】

(C)成分の含有量としては、好ましくは(A)成分100質量部に対し、5質量部以上100質量部以下が好ましく、10質量部以上40質量部以下がより好ましい。かかる範囲である場合に、露光感度と低誘電率、低誘電正接の向上効果が得やすくなる。

30

【0101】

本発明の感光性樹脂組成物は、酸化防止剤を含有してもよい。酸化防止剤を含有することで、後工程の加熱処理における硬化膜の黄変および伸度などの機械特性の低下を抑えられる。また、金属材料への防錆作用により、金属材料の酸化を抑制することができるため、好ましい。

【0102】

酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系酸化防止剤またはヒンダードアミン系酸化防止剤が好ましい。

40

ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えば、Irganox 245、Irganox 3114、Irganox 1010、Irganox 1098、Irganox 1135、Irganox 259、Irganox 1035、(以上、商品名、BASF(株)製)、または、2,6-ジ(t-ブチル)-p-クレゾール、が挙げられるが、これらに限定されない。

【0103】

ヒンダードアミン系酸化防止剤としては、例えば、TINUVIN 144、TINUVIN 292、TINUVIN 765、TINUVIN 123(以上、商品名、BASF(株)製)、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート、又はテトラキス(1,2,2

50

, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピリジル) ブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボキシレートが挙げられる。

【0104】

その他の酸化防止剤としては、フェノール、カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、4 - t - ブチルカテコール、2, 6 - ジ (t - ブチル) - p - クレゾール、フェノチアジン、4 - メトキシフェノールが挙げられる。酸化防止剤の添加量としては、好ましくは (A) 成分 100 質量部に対し、0.1 質量部以上 10.0 質量部以下が好ましく、0.3 質量部以上 5.0 質量部以下がより好ましい。かかる範囲である場合に、現像性および加熱処理による変色抑制効果を適度に保つことができる。

【0105】

本発明の感光性樹脂組成物は、窒素原子を含む複素環化合物を有してもよい。窒素原子を含む複素環化合物を有することで、銅、アルミ、銀などの酸化されやすい金属の下地において高い密着性が得られる。そのメカニズムは明らかでないが、窒素原子の金属配位能により金属表面と相互作用し、複素環の嵩高さによりその相互作用が安定化するためと推測される。

【0106】

窒素原子を含む複素環化合物としてはイミダゾール、ピラゾール、インダゾール、カルバゾール、ピラゾリン、ピラゾリジン、トリアゾール、テトラゾール、ピリジン、ピペリジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、シアヌル酸、イソシアヌル酸およびこれらの誘導体が挙げられる。

【0107】

窒素原子を含む複素環化合物としては、金属との反応性などの観点から、1H - ベンゾトリアゾール、4 - メチル - 1H - メチルベンゾトリアゾール、5 - メチル - 1H - メチル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 - テトラゾールなどが好ましい。

【0108】

窒素原子を含む複素環化合物の添加量としては、好ましくは (A) 成分 100 質量部に対し、0.01 質量部以上 5.0 質量部以下が好ましく、0.05 質量部以上 3.0 質量部以下がより好ましい。かかる範囲である場合に、現像性および下地金属の安定化効果を適度に保つことができる。

【0109】

本発明の感光性樹脂組成物は、溶剤を含有してもよい。溶剤としては、N - メチル - 2 - ピロリドン、 γ - ブチロラクトン、 γ - バレロラクトン、 δ - バレロラクトン、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、N, N' - ジメチルプロピレン尿素、N, N - ジメチルイソ酪酸アミド、メトキシ - N, N - ジメチルプロピオンアミドなどの極性の非プロトン性溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサソラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテートなどのエステル類、乳酸エチル、乳酸メチル、ジアセトンアルコール、3 - メチル - 3 - メトキシブタノールなどのアルコール類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類等が挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。

【0110】

溶剤の含有量は、(A) 成分 100 質量部に対して、組成物を溶解させるため、100 質量部以上含有することが好ましく、膜厚 1 μ m 以上の塗布膜を形成させるため、1, 500 質量部以下含有することが好ましい。

【0111】

本発明の感光性樹脂組成物は、必要に応じて基板との濡れ性を向上させる目的で界面活

10

20

30

40

50

性剤、乳酸エチルやプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、エタノールなどのアルコール類、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンのエーテル類を含有してもよい。

【0112】

また、基板との接着性を高めるために、保存安定性を損なわない範囲で本発明の感光性樹脂組成物にシリコン成分として、シランカップリング剤を含有してもよい。シランカップリング剤としては、トリメトキシアミノプロピルシラン、トリメトキシシクロヘキシルエポキシエチルシラン、トリメトキシビニルシラン、トリメトキシチオールプロピルシラン、トリメトキシグリシジルオキシプロピルシラン、トリス(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、トリエトキシアミノプロピルシラン、トリエトキシシクロヘキシルエポキシエチルシラン、トリエトキシビニルシラン、トリエトキシチオールプロピルシラン、トリエトキシグリシジルオキシプロピルシラン、トリス(トリエトキシシリルプロピル)イソシアヌレートおよび、トリメトキシアミノプロピルシランまたはトリエトキシアミノプロピルシランと酸無水物との反応物が挙げられる。該反応物は、アミド酸の状態またはイミド化した状態で用いることができる。反応させる酸無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物が挙げられる。シランカップリング剤の好ましい含有量は、(A)成分100質量部に対して0.01~10質量部である。

10

20

【0113】

次に、本発明の感光性樹脂組成物の形状について説明する。

【0114】

本発明の感光性樹脂組成物は、前記(A)成分および(B)光重合開始剤が含まれていればその形状に制限はなく、例えばペースト状であってもシート状であってもよい。

【0115】

また、本発明の感光性シートとは、本発明の感光性樹脂組成物を支持体上に塗布し、溶媒を揮発させることが可能な範囲の温度および時間で乾燥することで得られる、完全に硬化されていないシート状のもので、有機溶媒またはアルカリ水溶液に可溶である状態のものを指す。

30

【0116】

支持体は特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリイミドフィルムなど、通常市販されている各種のフィルムが使用可能である。支持体と感光性樹脂組成物との接合面には、密着性と剥離性を向上させるために、シリコーン、シランカップリング剤、アルミキレート剤、ポリ尿素などの表面処理を施してもよい。また、支持体の厚みは特に限定されないが、作業性の観点から、10~100 μm の範囲であることが好ましい。さらに塗布で得られた感光性組成物の膜表面を保護するために、膜表面上に保護フィルムを有してもよい。これにより、大気中のゴミやチリ等の汚染物質から感光性樹脂組成物の表面を保護することができる。

40

【0117】

感光性樹脂組成物を支持体に塗布する方法としてはスピナーを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スクリーン印刷、ブレードコーター、ダイコーター、カレンダーコーター、メナスカスコーター、バーコーター、ロールコーター、コンマロールコーター、グラビアコーター、スクリーンコーター、スリットダイコーターなどの方法が挙げられる。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が、塗膜均一性などの観点から0.5 μm 以上100 μm 以下であることが好ましい。

【0118】

乾燥には、オープン、ホットプレート、赤外線などを使用することができる。乾燥温度

50

および乾燥時間は、溶媒を揮発させることが可能な範囲であればよく、感光性樹脂組成物が未硬化または半硬化状態となるような範囲を適宜設定することが好ましい。具体的には、40 から 150 の範囲で1分から数十分行うことが好ましい。また、これらの温度を組み合わせることで段階的に昇温してもよく、例えば、80、90 で各2分ずつ熱処理してもよい。

【0119】

次に、本発明の感光性樹脂組成物または感光性シートを用いて硬化膜のレリーフパターンを形成する方法について説明する。

【0120】

本発明の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する、または前記感光性シートを基板上にラミネートする。基板としては金属銅めっき基板、シリコンウエハ、また材質としてはセラミックス類、ガリウムヒ素、などが用いられるが、これらに限定されない。塗布方法としてはスピナーを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティングなどの方法がある。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が0.1 ~ 150 μmになるように塗布される。

10

【0121】

基板と感光性樹脂組成物との接着性を高めるために、基板を前述のシランカップリング剤で前処理することもできる。例えば、シランカップリング剤をイソプロパノール、エタノール、メタノール、水、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、アジピン酸ジエチルなどの溶媒に0.5 ~ 20質量%溶解させた溶液を作製する。次に作製した溶液を、スピコート、浸漬、スプレー塗布、蒸気処理などにより基板に表面処理をする。場合によっては、その後50 ~ 300 までの熱処理を行い、基板とシランカップリング剤との反応を進行させる。

20

【0122】

次に感光性樹脂組成物を塗布、または本発明の感光性シートをラミネートした基板を乾燥して、感光性樹脂組成物膜を得る。乾燥はオープン、ホットプレート、赤外線などを使用し、50 ~ 150 の範囲で1分間~数時間行うことが好ましい。なお、感光性シートの場合は必ずしも乾燥工程を経なくてもよい。

【0123】

次に、この感光性樹脂組成物膜上に所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射し、露光する。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X線などがあるが、本発明では水銀灯のi線(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)を用いることが好ましい。

30

【0124】

次に、この露光された感光性樹脂組成物膜を、必要に応じて露光後ベーク(PEB)工程を経てもよい。PEB工程はオープン、ホットプレート、赤外線などを使用し、50 ~ 150 の範囲で1分間~数時間行うことが好ましい。

【0125】

次に、露光後の感光性樹脂膜を現像する。樹脂のパターンを形成するには、露光後、現像液を用いて、未露光部を除去する。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。例えば良溶媒としては、N-メチルピロリドン、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、 ϵ -アセチル- γ -ブチロラクトン等が好ましい。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2種以上、例えば数種類組合せて用いることもできる。

40

【0126】

50

また、感光性樹脂組成物がアルカリ水溶液に溶解する場合、アルカリ水溶液現像を行っても良い。現像に使用される現像液は、アルカリ水溶液可溶性重合体を溶解除去するものであり、典型的にはアルカリ化合物を溶解したアルカリ性水溶液である。アルカリ化合物としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。また場合によっては、これらのアルカリ水溶液にN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを単独あるいは数種を組み合わせたものを含有させてもよい。

【0127】

現像後は、有機溶媒または水にてリンス処理をすることが好ましい。有機溶媒を用いる場合、上記の現像液に加え、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが挙げられる。水を用いる場合、ここでもエタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などを水に加えてリンス処理をしてもよい。

【0128】

次に、現像後の感光性樹脂膜を加熱処理する。現像後、150 ~ 400 の温度を加えて熱架橋反応を進行させ、硬化させる。この加熱処理はある温度を選び、段階的に昇温するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分間~5時間実施する。一例としては、130、200 で各30分ずつ熱処理する。本発明におけるキュア条件の下限としては170以上が好ましいが、十分に硬化を進行させるために180以上であることがより好ましい。また、キュア条件の上限に特に制限はないが、膜収縮や応力を抑える観点から280以下が好ましく、250以下がより好ましく、230以下がさらに好ましい。また、ガラス転移点または熱分解温度を上げる目的においては、下限としては250以上が好ましく、上限としては350以下が好ましい。

【0129】

本発明の感光性樹脂組成物により形成した硬化膜は、電子部品を構成する絶縁膜、保護膜として使用することができる。

【0130】

ここで、電子部品としては、トランジスタ、ダイオード、集積回路(IC)、メモリなどの半導体を有する能動部品、抵抗、キャパシタ、インダクタ、アンテナ素子などの受動部品が挙げられる。また、半導体を用いた電子部品を半導体装置とも称する。

【0131】

電子部品内の硬化膜の具体例としては、半導体のパッシベーション膜、半導体素子、TFT(Thin Film Transistor)などの表面保護膜、2~10層の高密度実装用多層配線における再配線間の層間絶縁膜などの層間絶縁膜、タッチパネルディスプレイの絶縁膜、保護膜、有機電界発光素子の絶縁層などの用途に好適に用いられるが、これに制限されず、様々な構造をとることができる。

【0132】

また、硬化膜を形成する基板表面は用途、工程によって適宜選択できるが、シリコン、セラミックス、ガラス、金属、エポキシ樹脂などが挙げられ、同一面内にこれらが複数配置されていてもよい。

【0133】

10

20

30

40

50

次に、本発明の感光性樹脂組成物を硬化した硬化膜を用いた、パンプを有する半導体装置への応用例について図面を用いて説明する。図1は、本発明のパンプを有する半導体装置のパッド部分の拡大断面図である。図1に示すように、シリコンウエハ1には入出力用のアルミニウム（以下、A1と略す）パッド2上にパッシベーション膜3が形成され、そのパッシベーション膜3にビアホールが形成されている。この上に本発明の感光性樹脂組成物を硬化した硬化膜によるパターンとして絶縁膜4が形成され、更に、金属（Cr、Ti等）膜5がA1パッド2と接続されるように形成され、電解めっき等で金属配線（Al、Cu等）6が形成されている。金属膜5はハンダパンプ10の周辺をエッチングして、各パッド間を絶縁する。絶縁されたパッドにはバリアメタル8とハンダパンプ10が形成されている。絶縁膜7の感光性樹脂組成物を硬化した硬化膜はスクライブライン9において、厚膜加工を行うことができる。

10

【0134】

次に、半導体装置の詳細な作製方法について図2に記す。図2の2aに示すように、シリコンウエハ1に入出力用のA1パッド2、さらにパッシベーション膜3を形成させ、本発明の感光性樹脂組成物を硬化した硬化膜によるパターンとして絶縁膜4を形成させる。続いて、図2の2bに示すように、金属（Cr、Ti等）膜5をA1パッド2と接続されるように形成させ、図2の2cに示すように、金属配線6をメッキ法で成膜する。次に、図2の2d'に示すように、本発明の硬化前の感光性樹脂組成物を塗布し、フォトリソ工程を経て図2の2dに示すようなパターンとして絶縁膜7を形成する。この際に、絶縁膜7の硬化前の感光性樹脂組成物はスクライブライン9において、厚膜加工を行うことになる。

20

【0135】

次いで、図2の2eおよび2fに示すように、バリアメタル8、ハンダパンプ10を形成する。そして、最後のスクライブライン9に沿ってダイシングしてチップ毎に切り分ける。絶縁膜7がスクライブライン9においてパターンが形成されていない場合または残渣が残っていた場合は、ダイシングの際クラック等が発生しチップの信頼性評価に影響する。このため、本発明のように、厚膜加工に優れたパターン加工を提供できることは、半導体装置の高信頼性を得るために非常に好ましい。

【0136】

次に、本発明の感光性樹脂組成物を硬化した硬化膜を用いたアンテナ素子について説明する。図3は平面アンテナの一種である共面給電型のマイクロストリップアンテナの概略図である。3aが断面図、3bが上面図を示す。まず、形成方法について説明する。銅箔上に本発明の感光性樹脂組成物を塗布、プリベークし、露光後に銅箔をラミネートし、熱硬化させることで、両面に銅箔を具備する硬化膜を形成する。その後サブストラクト法によるパターンニングを経て、図3に示すマイクロストリップ線路（MSL）の銅配線のアンテナパターンを具備するアンテナ素子が得られる。

30

【0137】

次に、図3のアンテナパターンについて説明する。3aにおいて、35はグラウンド（全面）、36はアンテナの基板となる絶縁膜を示す。その上層の31~33は、前記パターンニングによって得られたアンテナ配線の断面を示す。グラウンド配線厚みJおよびアンテナ配線厚みKはインピーダンスの設計に応じて任意の厚みを取れるが、2~20 μm が一般的である。3bにおいて、31はアンテナ部、32はマッチング回路、33はMSL給電線路、34は給電点を示す。アンテナ部31と給電線路33のインピーダンスの整合を取るために、マッチング回路32の長さMは $1/4$ rの長さを有する（ $r = (\text{伝送電波の波長}) / (\text{絶縁材誘電率})^{1/2}$ ）。また、アンテナ部31の幅Wおよび長さLは $1/2$ rの長さで設計される。アンテナ部長さLはインピーダンスの設計に応じて、 $1/2$ r以下にしてもよい。本発明の硬化膜は、低誘電率、低誘電正接であるため、高効率、高利得のアンテナ素子を提供することが出来る。また、これらの特性から本発明の絶縁膜を用いたアンテナ素子は高周波向けアンテナとして適しており、アンテナ部の面積（ $= L \times W$ ）

40

50

を 1000 mm^2 以下のサイズにすることで、小型のアンテナ素子を形成することが出来る。このようにして、高効率、高利得、小型である、高周波向けアンテナ素子が得られる。

【0138】

次に、ICチップ（半導体素子）、再配線層、封止樹脂およびアンテナ配線を具備する半導体パッケージについて説明する。図4はICチップ（半導体素子）、再配線、封止樹脂およびアンテナ素子を具備する半導体パッケージの断面に関する概略図である。ICチップ401の電極パッド402上に、銅配線409および本発明の硬化膜により形成された絶縁膜410による再配線層（銅2層、絶縁膜3層）が形成されている。再配線層（銅配線409および絶縁膜410）のパッドにはバリアメタル411とハンダバンプ412が形成されている。前記ICチップを封止するため、本発明の硬化膜による第1の封止樹脂408が形成され、さらにその上にアンテナ用のグランドとなる銅配線409を形成されている。第1の封止樹脂408内に形成されたビアホールを介して、グランド406と再配線層（銅配線409および絶縁膜410）を接続する第1のビア配線407が形成されている。第1封止樹脂408およびグランド配線406上に、本発明の硬化膜による第2の封止樹脂405が形成され、その上に平面アンテナ配線404が形成されている。第1の封止樹脂408および第2の封止樹脂405内に形成されたビアホールを介して、平面アンテナ配線404と再配線層（銅配線409および絶縁膜410）を接続する第2のビア配線403が形成されている。絶縁膜410の一層あたりの厚みとしては $10\sim 20\ \mu\text{m}$ が好ましく、第1の封止樹脂および第2の封止樹脂としてはそれぞれ、 $50\sim 200\ \mu\text{m}$ および $100\sim 400\ \mu\text{m}$ が好ましい。本発明の硬化膜は低誘電率、低誘電正接であるため、得られるアンテナ素子を具備する半導体パッケージは、高効率、高利得であり、パッケージ内の伝送損失が小さい。

10

20

【0139】

つまり、本発明の電子部品は、少なくとも、1以上のアンテナ配線、本発明の硬化膜を具備するアンテナ素子を含む電子部品であって、該アンテナ配線がミアンダ状ループアンテナ、コイル状ループアンテナ、ミアンダ状モノポールアンテナ、ミアンダ状ダイポールアンテナまたは平面アンテナからなる群から選ばれるいずれか一種類以上を含み、該アンテナ配線におけるアンテナ部一つあたりの専有面積が 1000 mm^2 以下であり、該硬化膜はグランドとアンテナ配線間を絶縁する絶縁膜であることが好ましい。

【0140】

さらに、本発明の電子部品は、少なくとも、半導体素子、再配線層、封止樹脂、アンテナ配線を具備する半導体パッケージを含む電子部品であって、該再配線層の絶縁層および/または該封止樹脂が本発明の硬化膜を含み、該封止樹脂はグランドとアンテナ配線間を絶縁する絶縁膜としての機能も併せ持つことが好ましい。

30

【実施例】

【0141】

以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。まず、各実施例および比較例における評価方法について説明する。評価には、あらかじめ平均孔径 $1\ \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン製のフィルター（住友電気工業（株）製）で濾過した硬化前の感光性樹脂組成物（以下ワニスと呼ぶ）を用いた。

40

【0142】

(1) 分子量測定

(A) 成分の重量平均分子量 (Mw) は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ) 装置 Waters 2690-996 (日本ウォーターズ (株) 製) を用いて確認した。展開溶媒を N-メチル-2-ピロリドン (以降 NMP と呼ぶ) として測定し、ポリスチレン換算で重量平均分子量 (Mw) 及び分散度 ($PDI = Mw / Mn$) を計算した。

【0143】

(2) パターン加工性

(2) - 1 現像性および感度

ワニスをシリコンウエハにスピンコーター (ミカサ (株) 製 1H-360S) を用いて

50

スピンコートした後、ホットプレート（大日本スクリーン製造（株）製SCW-636）を用いて120で3分間プリベークし、膜厚11μmのプリベーク膜を作製した。得られたプリベーク膜に、平行ライトマスクアライナー（以下PLAという）（キヤノン（株）製PLA-501F）を用いて超高圧水銀灯を光源として（g, h, i線混合）、感度測定用のグレースケールマスク（2μm、3μm、4μm、5μm、6μm、8μm、10μm、12.5μm、15μm、20μm、25μm、30μm、40μmおよび50μmの、1:1のライン&スペースのパターンを有する。それぞれ、1%、5%、10%、12%、14%、16%、18%、20%、22%、25%、30%、35%、40%、50%および60%の透過率となるエリアを有する。）を介してコンタクトで10000mJ/cm²露光した。その後、120で3分間露光後ベークをし、塗布現像装置MARK-7を用いて現像を行った。シクロペンタノン（CP）を用いて2分間シャワー現像し、ついでプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）で30秒間リンスした。現像が過剰または不十分な場合は、適宜現像時間およびリンス時間を調整した。

10

【0144】

現像後に膜厚を測定し、10000mJ露光部の膜厚を100としたときの膜厚が95を超える最小露光量を最適露光量とした。また、最適露光量における膜厚をプリベーク膜厚で割る残膜率を測定した。が90%以上の物を感度A、80%以上90%未満をB、70%以上80%未満をC、50%以上70%未満をD、50%未満をEとして、感度を評価した。また、露光量はI線照度計で測定した。なお、膜厚は大日本スクリーン製造（株）製ラムダエースSTM-602を用いて屈折率1.629で測定した。以下に記載する膜厚も同様である。

20

【0145】

(2) - 2 解像度

(2) - 1で定義した最適露光量における現像後の最小パターン寸法を測定した。

【0146】

(3) 誘電率、誘電性正接の測定

ワニスを6インチのシリコンウエハ上に、120で3分間のプリベーク後の膜厚が11μmとなるように塗布現像装置ACT-8を用いてスピンコート法で塗布およびプリベークした後、PLAを用いて全面に3000mJ/cm²を露光し、イナートオープンCLH-21CD-S（光洋サーモシステム（株）製）を用いて、酸素濃度20ppm以下で3.5/分で320まで昇温し、それぞれの温度で1時間加熱処理を行なった。温度が50以下になったところでシリコンウエハを取り出し、45質量%のフッ化水素酸に5分間浸漬することで、ウエハより樹脂組成物の硬化膜を剥がした。この膜を幅1.5cm、長さ3cmの短冊状に切断し、室温23.0、湿度45.0%RH下で、ASTMD2520準拠の摂動方式空洞共振器法により周波数1GHzにおける誘電率および誘電正接を測定した。誘電特性を以下の表1の通り、5段階で判定した。

30

【0147】

【表1】

誘電特性評価(1GHz)				
誘電正接	誘電率	3.1未満	3.1以上 3.5未満	3.5以上
	0.007未満		A	B
0.007以上0.014未満		B	C	D
0.014以上		C	D	E

40

【0148】

(4) キュア後の硬化膜の破断点伸度の測定

前述の「(3) 誘電率、誘電性正接の測定」と同様にして硬化膜の自立膜を作製し、こ

50

の膜を幅 1.5 cm、長さ 9 cm の短冊状に切断し、テンシロン R T M - 1 0 0 ((株) オリエンテック製) を用いて、室温 23.0、湿度 45.0% R H 下で引張速度 50 mm / 分で引っ張り (チャック間隔 = 2 cm)、破断点伸度 (%) の測定を行なった。測定は 1 検体につき 10 枚の短冊について行ない、結果から数値の高い上位 5 点の平均値を求めた (有効数字 = 2 桁)。

【0149】

(5) 高温保存 (High Temperature Storage、HTS) 後の硬化膜の破断点伸度の評価

ワニス を 6 インチ のシリコンウエハ上に、120 で 3 分間のプリベーク後の膜厚が 11 μm となるように塗布現像装置 MARK - 7 を用いてスピコート法で塗布およびプリベークした後、PLA を用いて全面に 300 mJ / cm² を露光し、PLA を用いてイナートオープン CLH - 21 CD - S (光洋サーモシステム (株) 製) を用いて、酸素濃度 20 ppm 以下で 3.5 / 分で 320 まで昇温し、320 で 1 時間加熱処理を行なった。温度が 50 以下になったところでウエハを取り出し、次に、高温保存試験機を用いて、150 で 250 時間処理を行った。ウエハを取り出し、前述の「(3) 誘電率、誘電性正接の測定」記載の、フッ化水素酸処理以降の手順に従い硬化膜の自立膜を作製し、)「(4) キュア後の硬化膜の破断点伸度の測定」と同様にして破断点伸度 (%) の評価を実施した。測定は 1 検体につき 10 枚の短冊について行ない、結果から数値の高い上位 5 点の平均値を求めた (有効数字 = 2 桁)。

【0150】

以下、合成例、実施例で使用される化合物の略称を記載する。

B P D A : 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

O D P A : 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物

6 F D A : 2 , 2 - ビス (2 , 3 - ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物

B S A A : 4 , 4 ' - (4 , 4 ' - イソプロピリデンジフェノキシ) ビス (フタル酸) 二無水物

H P M D A : 1 , 2 , 4 , 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物

D A E : 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル

T F M B : 2 , 2 ' - ビス (トリフルオロメチル) - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニル、
 プリアミン 1075 : 前記式 (4) で表される化合物を含むダイマージアミン化合物 (商品名、クロージャパン (株) 製) (平均アミン価 : 205)

パーサミン 551 : 前記式 (5) で表される化合物を含むダイマージアミン化合物 (商品名、BASF (株) 製) (平均アミン価 : 205)

6 F A P : ビス (3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン

D A C H : ジアミノシクロヘキサン

M A P : m - アミノフェノール

N C I - 831 : オキシムエステル系光重合開始剤 (商品名、A D E K A (株) 製)

I R G A N O X 3114 : ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (商品名、BASF (株) 製)

4 G : テトラエチレングリコールジメタクリレート (商品名、新中村化学 (株) 製)

D C P - A : ジシクロペンタジエンジメタクリレート (商品名、共栄社化学 (株) 製)

H E M A : 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

O A : オレイルアルコール

D M M : ジメチルアミノエチルメタクリレート

N M P : N - メチル - 2 - ピロリドン

E L : 乳酸エチル

C P : シクロペンタノン

P G M E A : プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

ポリフロー 77 : アクリル系界面活性剤 (商品名、共栄社化学 (株) 製)

10

20

30

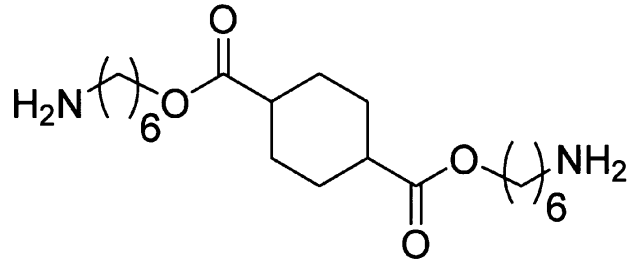
40

50

ジアミン A : 下記構造の化合物

【 0 1 5 1 】

【 化 1 8 】



10

【 0 1 5 2 】

[合成例 1 ポリイミド前駆体 (P - 1) の合成]

ODPA 31.02 g (0.10 mol) を 500 ml 容量のセパラブルフラスコに入れ、HEMA を 26.03 g (0.20 mol) と NMP 123 ml を入れて室温下で、攪拌しながらトリエチルアミン 22.26 g (0.22 mol) 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。

【 0 1 5 3 】

次に、温度を 40 °C まで昇温し、(2,3 - ジヒドロ - 2 - チオキソ - 3 - ベンゾオキサゾリル) ホスホン酸ジフェニル 76.7 g (0.2 mol) を反応混合物に加え、30 分間攪拌した。続いてプリアミン 1075.52.51 g (アミノ基として 0.192 mol) を NMP 130 ml に溶解した溶液を攪拌しながら 10 分かけて滴下した。更に室温で 2 時間攪拌した後、MAPO 0.87 g (0.008 mol) を加えて 1 時間攪拌し、反応液を得た。

20

【 0 1 5 4 】

得られた反応液を室温まで放冷し、3 L の水を加えて粗ポリマーからなる沈殿物を生成した。この沈殿物をろ過で集めて、水で 3 回洗浄した後、イソプロピルアルコール 500 ml で 2 回洗浄し、真空乾燥して粉末状のポリイミド前駆体 (P - 1) を得た。ポリイミド前駆体 (P - 1) 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 18000、PDI は 2.4 であった。

30

【 0 1 5 5 】

[合成例 2 ~ 14、16]

以下の表 2 に示すとおりのもル比で合成例 1 と同様にして実施し、ポリイミド前駆体 (P - 2) ~ (P - 14) および (P - 16) を合成した。

【 0 1 5 6 】

40

50

【表 2】

【表2】	ジアミン												末端			側鎖		分子量	
	ジアミン						ジアミン						MAP	HEMA	OA	DMM	Mw	PDI	
	BSAA	6FDA	HPMDA	BPDA	ODPA	プリアミン 1075	バーサミン 551	ジアミン A	DAE	TFMB	6FAP	DACH							
合成例1					100	96							8	200			18000	2.4	
合成例2					100		96						8	200			20000	2.5	
合成例3					100	50		46					8	200			22000	2.6	
合成例4					100	30		66					8	200			25000	2.8	
合成例5					100	10		86					8	200			30000	2.9	
合成例6					100	30			66				8	200			27000	2.7	
合成例7					100	30				66			8	200			26000	2.8	
合成例8					100	30					66		8	200			28000	2.8	
合成例9	100					30							8	200			27000	2.9	
合成例10		100				30							8	200			25000	2.7	
合成例11			100			30							8	200			24000	2.6	
合成例12				100		30							8	200			26000	2.9	
合成例13					100			50	46				8	200			23000	2.4	
合成例14					100	30							8		200		30000	2.8	
合成例15	100					30							8				34000	2.8	
合成例16					100				96				8	200			35000	3.2	

合成例15のMwおよびPDIはDMM反応前の値

【0157】

[合成例15 ポリイミド前駆体(P-15)の合成]

乾燥窒素気流下、BSAA 52.05 g (0.10 mol) を NMP 250 g に溶解させた。ここにプリアミン1075 16.41 g (アミノ基として0.06 mol) と TFMB 21.14 (0.066 mol) を NMP 100 g とともに加えて、20 で1時間反応させ、次いで50 で2時間反応させた。次に末端封止剤として3-アミノフェノール0.87 g (0.08 mol) を NMP 30 g とともに加え、50 で2時間反応させた。その後、室温に戻し、DMM 31.44 g を加え30分攪拌し、反応溶液を得た。さらに固形分濃度が25%になるまでNMPで希釈してポリイミド前駆体(P-15

10

20

30

40

50

）の溶液を得た。ポリイミド前駆体（P - 15）の分子量は正確に測定できないため、DMM反応前のポリマー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、Mwは34000、PDIは2.8であった。

【0158】

[実施例1]

黄色灯下にて、ポリイミド前駆体（P - 1） 10.00g、NCI - 831 0.5g、IRGANOX 3114 0.10g、3 - トリメトキシシリルフタルアミド酸 0.30gを、NMP 15.15gおよびEL 3.81gに溶解させ、ポリフロー77の1質量% EL溶液 0.10gを加え、攪拌してワニスを得た。得られたワニスの特性を上記評価方法により、パターン加工性、誘電率、誘電正接、破断点伸度を測定した。

10

【0159】

[実施例2]

P - 1をP - 2に替えた以外は、実施例1と同様に実施した。

【0160】

[実施例3]

P - 1をP - 3に替えた以外は、実施例1と同様に実施した。

【0161】

[実施例4]

P - 1をP - 4に替えた以外は、実施例1と同様に実施した。

【0162】

[実施例5]

P - 1をP - 5に替えた以外は、実施例1と同様に実施した。

【0163】

[実施例6]

P - 1をP - 6に替えた以外は、実施例1と同様に実施した。

【0164】

[実施例7]

P - 1をP - 7に替えた以外は、実施例1と同様に実施した。

【0165】

[実施例8]

P - 1をP - 8に替えた以外は、実施例1と同様に実施した。

【0166】

[実施例9]

P - 1をP - 9に替えた以外は、実施例1と同様に実施した。

【0167】

[実施例10]

P - 1をP - 10に替えた以外は、実施例1と同様に実施した。

【0168】

[実施例11]

P - 1をP - 11に替えた以外は、実施例1と同様に実施した。

【0169】

[実施例12]

P - 1をP - 12に替えた以外は、実施例1と同様に実施した。

【0170】

[実施例13]

黄色灯下にて、合成例13で合成したポリイミド前駆体（P - 13）の溶液 40.0gに、NCI - 831 0.5g、IRGANOX 3114 0.10g、3 - トリメトキシシリルフタルアミド酸 0.30gを溶解させた。次にポリフロー77の1質量% EL溶液 0.10gを加え、攪拌してワニスを得た。得られたワニスの特性を上記評価方法により、パターン加工性、誘電率、誘電正接、破断点伸度を測定した。ただし、現像液

50

としてはNMP / PGMEA / 水 = 8 / 1 / 1 (重量比) の混合溶液を用い、現像後のリンス液としてイソプロピルアルコールを用いた。

【0171】

[実施例14]

P - 1をP - 9に替え、さらに4 G 0.2 gを加えた以外は、実施例1と同様に実施した。

【0172】

[実施例15]

P - 1をP - 9に替え、さらにDCP - A 0.2 gを加えた以外は、実施例1と同様に実施した。

10

【0173】

[比較例1]

P - 1をP - 13に替えた以外は、実施例1と同様に実施した。

【0174】

実施例および比較例の組成および評価結果を以下の表3および表4に示す。

【0175】

20

30

40

50

【表 3】

【表3】

	溶媒を除くワニス組成(質量部)			
	樹脂 (A)ポリイミド 前駆体	(B)感光剤	(C)2以上の エチレン性 不飽和結合を 有する化合物	その他成分
実施例1	P-1(100)	NCI-831(5)	—	IRGANOX3114(1) 3-トリメトキシシリルフタルアミド酸(3) ポリフロ-77(O.01)
実施例2	P-2(100)	NCI-831(5)	—	IRGANOX3114(1) 3-トリメトキシシリルフタルアミド酸(3) ポリフロ-77(O.01)
実施例3	P-3(100)	NCI-831(5)	—	IRGANOX3114(1) 3-トリメトキシシリルフタルアミド酸(3) ポリフロ-77(O.01)
実施例4	P-4(100)	NCI-831(5)	—	IRGANOX3114(1) 3-トリメトキシシリルフタルアミド酸(3) ポリフロ-77(O.01)
実施例5	P-5(100)	NCI-831(5)	—	IRGANOX3114(1) 3-トリメトキシシリルフタルアミド酸(3) ポリフロ-77(O.01)
実施例6	P-6(100)	NCI-831(5)	—	IRGANOX3114(1) 3-トリメトキシシリルフタルアミド酸(3) ポリフロ-77(O.01)
実施例7	P-7(100)	NCI-831(5)	—	IRGANOX3114(1) 3-トリメトキシシリルフタルアミド酸(3) ポリフロ-77(O.01)
実施例8	P-8(100)	NCI-831(5)	—	IRGANOX3114(1) 3-トリメトキシシリルフタルアミド酸(3) ポリフロ-77(O.01)
実施例9	P-9(100)	NCI-831(5)	—	IRGANOX3114(1) 3-トリメトキシシリルフタルアミド酸(3) ポリフロ-77(O.01)
実施例10	P-10(100)	NCI-831(5)	—	IRGANOX3114(1) 3-トリメトキシシリルフタルアミド酸(3) ポリフロ-77(O.01)
実施例11	P-11(100)	NCI-831(5)	—	IRGANOX3114(1) 3-トリメトキシシリルフタルアミド酸(3) ポリフロ-77(O.01)
実施例12	P-12(100)	NCI-831(5)	—	IRGANOX3114(1) 3-トリメトキシシリルフタルアミド酸(3) ポリフロ-77(O.01)
実施例13	P-13(100)	NCI-831(5)	—	IRGANOX3114(1) 3-トリメトキシシリルフタルアミド酸(3) ポリフロ-77(O.01)
実施例14	P-14(100)	NCI-831(5)	—	IRGANOX3114(1) 3-トリメトキシシリルフタルアミド酸(3) ポリフロ-77(O.01)
実施例15	P-15(100)+DMM	NCI-831(5)	—	IRGANOX3114(1) 3-トリメトキシシリルフタルアミド酸(3) ポリフロ-77(O.01)
実施例16	P-9(80)	NCI-831(5)	4G(20)	IRGANOX3114(1) 3-トリメトキシシリルフタルアミド酸(3) ポリフロ-77(O.01)
実施例17	P-9(80)	NCI-831(5)	DCP-A(20)	IRGANOX3114(1) 3-トリメトキシシリルフタルアミド酸(3) ポリフロ-77(O.01)
比較例1	P-16(100)	NCI-831(5)	4G(20)	IRGANOX3114(1) 3-トリメトキシシリルフタルアミド酸(3) ポリフロ-77(O.01)

【 0 1 7 6 】

10

20

30

40

50

【表 4】

【表4】

	現像液	評価結果								
		パターン加工性				誘電特性(1GHz)			破断点伸度(%)	
		最適露光量 (mJ/cm ²)	残膜率	感度	解像度 (μ m)	誘電率	誘電正接	判定	キュア後	HTS後
実施例1	CP	500	60	D	25	2.7	0.001	A	120	100
実施例2	CP	400	70	C	40	2.8	0.002	A	100	60
実施例3	CP	300	75	C	25	3.0	0.005	A	100	80
実施例4	CP	250	80	B	25	3.0	0.007	B	80	70
実施例5	CP	220	85	B	20	3.2	0.01	C	60	50
実施例6	CP	220	85	B	20	3.2	0.006	B	80	70
実施例7	CP	220	85	B	20	3.1	0.006	B	70	60
実施例8	CP	220	85	B	20	3.0	0.006	A	70	60
実施例9	CP	220	85	B	20	3.0	0.004	A	80	70
実施例10	CP	220	85	B	20	3.0	0.006	A	70	60
実施例11	CP	220	85	B	20	2.9	0.006	A	70	60
実施例12	CP	220	85	B	20	3.0	0.005	A	60	50
実施例13	CP	220	85	B	20	3.1	0.007	C	70	50
実施例14	CP	400	75	C	20	2.9	0.004	A	100	80
実施例15	NMP/PGMEA/水 =8/1/1	600	50	D	30	3.0	0.004	A	80	70
実施例16	CP	160	92	A	20	3.4	0.009	C	80	60
実施例17	CP	160	92	A	20	3.2	0.006	B	70	60
比較例1	CP	200	90	A	20	3.5	0.025	E	60	40

【符号の説明】

【 0 1 7 7 】

- 1 シリコンウエハ
- 2 Alパッド
- 3 パッシベーション膜
- 4 絶縁膜
- 5 金属(Cr、Ti等)膜
- 6 金属配線(Al、Cu等)
- 7 絶縁膜

10

20

30

40

50

8	バリアメタル	
9	スクライプライン	
10	ハンダバンプ	
31	アンテナ部	
32	マッチング回路	
33	M S L 給電線路	
34	給電点	
35	グランド	
36	絶縁膜	
J	グランド厚み	10
K	アンテナ配線厚み	
M	マッチング回路長さ	
L	アンテナ部長さ	
W	アンテナ部幅	
401	ICチップ	
402	電極パッド	
403	第2のビア配線	
404	平面アンテナ配線	
405	第2の封止樹脂	
406	グランド	20
407	第1のビア配線	
408	第1の封止樹脂	
409	銅配線	
410	絶縁膜	
411	バリアメタル	
412	ハンダバンプ	

30

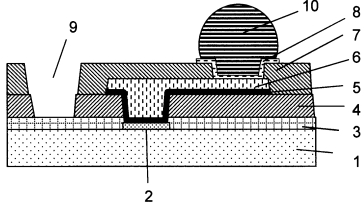
40

50

【図面】

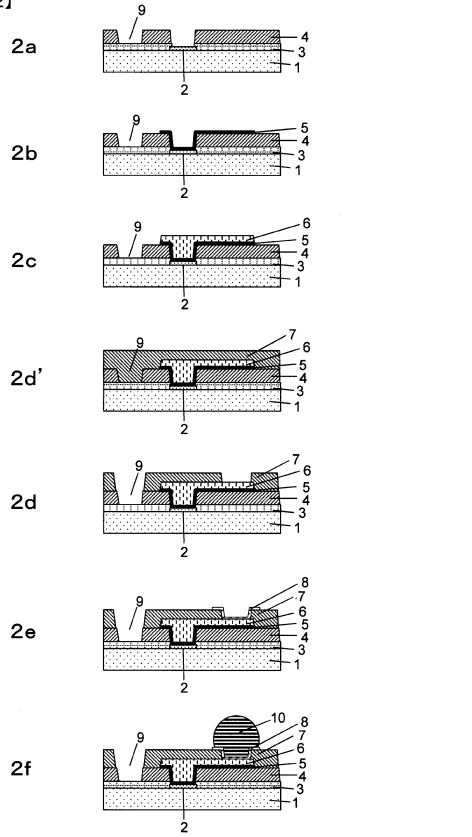
【図1】

【図1】



【図2】

【図2】

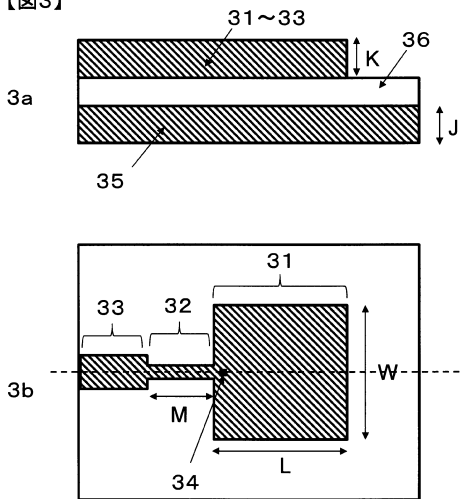


10

20

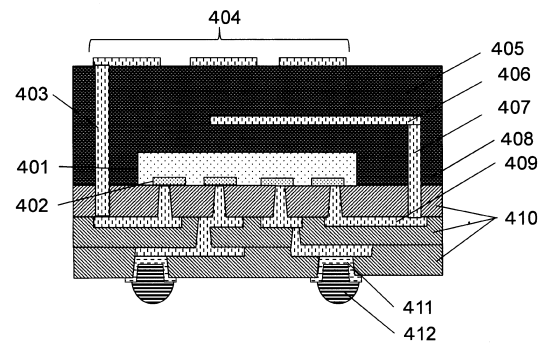
【図3】

【図3】



【図4】

【図4】



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 0 5 K 1/03 (2006.01)
H 0 5 K 3/46 (2006.01)

F I

C 0 8 F 290/14
 H 0 5 K 1/03 6 1 0 N
 H 0 5 K 3/46 T
 H 0 5 K 3/46 Q

審査官 高橋 純平

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 3 4 4 6 2 7 (U S , A 1)

特開平 0 6 - 2 8 2 0 7 1 (J P , A)

特開 2 0 1 9 - 0 3 1 5 9 7 (J P , A)

特開 2 0 2 0 - 0 2 9 5 0 4 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 7 / 0 3 0 0 7 0 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

G 0 3 F 7 / 0 2 7

G 0 3 F 7 / 2 0

C 0 8 G 7 3 / 1 0

C 0 8 G 7 3 / 1 2

C 0 8 F 2 9 0 / 1 4

H 0 5 K 1 / 0 3

H 0 5 K 3 / 4 6

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)