

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2023-86715
(P2023-86715A)

(43)公開日 令和5年6月22日(2023.6.22)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
G 0 3 F	7/027(2006.01)	G 0 3 F	7/027	5 1 4	2 H 1 9 7
G 0 3 F	7/037(2006.01)	G 0 3 F	7/037		2 H 2 2 5
C 0 8 F	290/14 (2006.01)	C 0 8 F	290/14		4 J 1 2 7
H 0 1 L	21/768(2006.01)	H 0 1 L	21/90	S	5 F 0 3 3
H 0 1 L	21/312(2006.01)	H 0 1 L	21/312	B	5 F 0 5 8
審査請求		未請求	請求項の数	17	O L (全46頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2022-197157(P2022-197157)	(71)出願人	000000033
(22)出願日	令和4年12月9日(2022.12.9)		旭化成株式会社
(31)優先権主張番号	特願2021-200818(P2021-200818)		東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号
(32)優先日	令和3年12月10日(2021.12.10)	(74)代理人	100099759
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 青木 篤
		(74)代理人	100123582
			弁理士 三橋 真二
		(74)代理人	100108903
			弁理士 中村 和広
		(74)代理人	100142387
			弁理士 齋藤 都子
		(74)代理人	100135895
			弁理士 三間 俊介
		(74)代理人	100191444
			弁理士 明石 尚久

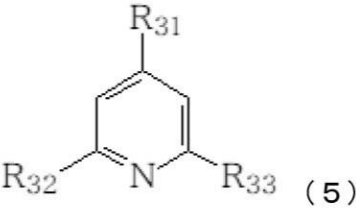
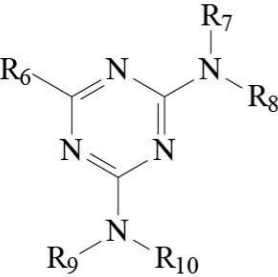
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物、硬化レリーフパターンの製造方法、および半導体装置

(57)【要約】

【課題】銅又は銅合金の上でも高い密着性を有し、マイグレーションが抑制された硬化膜を与える感光性樹脂組成物、これを用いた硬化レリーフパターンの製造方法及び半導体装置を提供すること。

【解決手段】(A) ポリイミド前駆体、ポリイミド、又はこれらの両方を含む樹脂、(B) 光重合開始剤、および(C) 含窒素複素環化合物を含むネガ型感光性樹脂組成物。上記(C) 含窒素複素環化合物は、一般式(4) 及び(5) の化合物から選択される少なくとも一つである。



【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の成分：

(A) ポリイミド前駆体、ポリイミド、又はこれらの両方を含む樹脂、

(B) 光重合開始剤、および

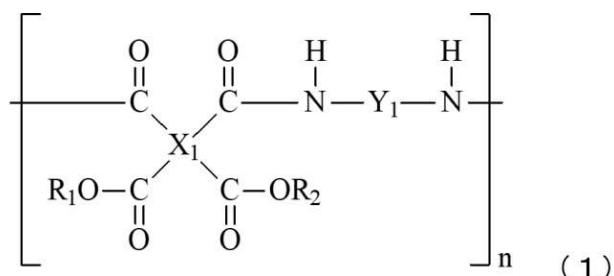
(C) 含窒素複素環化合物

を含むネガ型感光性樹脂組成物であって、

前記 (A) ポリイミド前駆体が、下記一般式 (1)：

【化 1】

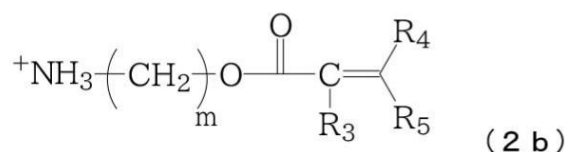
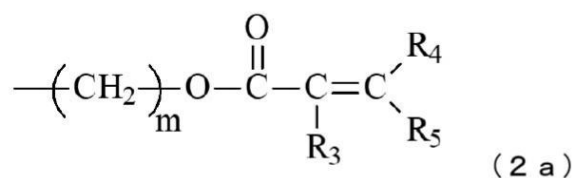
10



{ 式中、 X_1 は、炭素数 6 ~ 40 の 4 価の有機基であり、 Y_1 は、炭素数 6 ~ 40 の 2 価の有機基であり、 n は、2 ~ 50 の整数であり、そして 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 (2a) 若しくは (2b)：

20

【化 2】



30

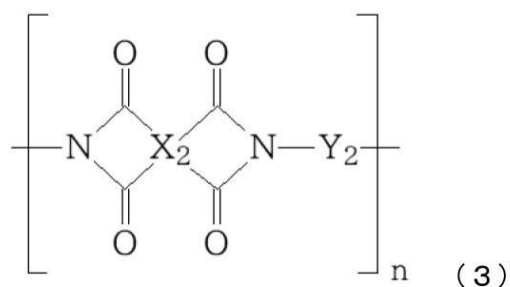
(式中、 R_3 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 3 の有機基であり、 R_4 及び R_5 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 3 の有機基であり、そして、 m は、2 ~ 10 の整数である。) で表される 1 価の有機基、又は炭素数 1 ~ 4 の飽和脂肪族基である。但し、 R_1 及び R_2 の両者は同時に水素原子であることはない。 }

で表されるポリアミド酸エステル又はポリアミド酸塩であり、

前記 (A) ポリイミドが、下記一般式 (3)：

【化 3】

40



{ 式中、 X_2 は、炭素数 6 ~ 40 の 4 価の有機基であり、 Y_2 は、炭素数 6 ~ 40 の 2 価

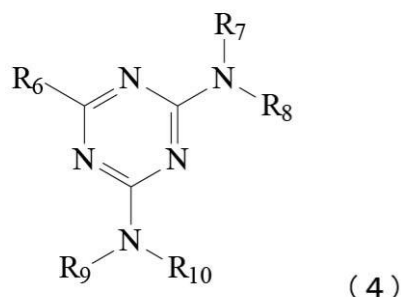
50

の有機基であり、 n は、 $2 \sim 50$ の整数である。}

で表されるポリイミド樹脂であり、

前記(C)含窒素複素環化合物が、下記一般式(4)：

【化4】



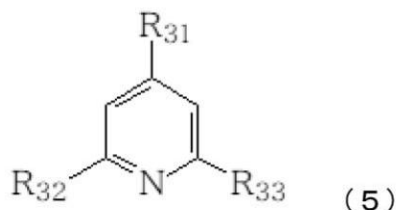
10

{ 式中、 R_6 は、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ケイ素原子含有基、水酸基、アミノ基、炭素数 $1 \sim 25$ のアルキル基、アルコシアルキル基、芳香族基若しくは含窒素複素環を有する基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される1価の有機基であり、 $R_7 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基、アルコシアルキル基若しくは芳香族基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される1価の有機基である。}

20

下記一般式(5)：

【化5】



30

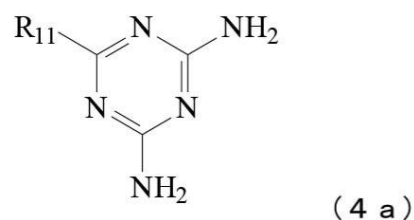
{ 式中、 $R_{31} \sim R_{33}$ は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、アゾ結合含有基、脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、ヒドロシアルキル基、芳香族基、含窒素複素環を有する基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される1価の有機基であり、ただし、 $R_{31} \sim R_{33}$ の少なくとも一つが含窒素複素環を有する基である。}

で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一つである、感光性樹脂組成物。

【請求項2】

前記(C)含窒素複素環化合物が、下記一般式(4a)：

【化6】



40

{ 式中、 R_{11} は水素原子、ハロゲン原子、ケイ素原子含有基、水酸基、アミノ基、及び炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基若しくは芳香族基からなる群から選択される1価の有機基である。}

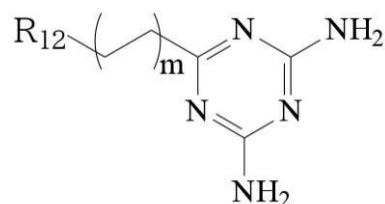
50

で表される化合物を含む、請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記 (C) 含窒素複素環化合物が、下記一般式 (4 b) :

【化 7】



(4 b)

10

{ 式中、R₁₂ は水素原子、ハロゲン原子、(メタ)アクリロイルオキシ基、ケイ素原子含有基、水酸基、アミノ基、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基、芳香族基若しくは含窒素複素環を有する基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される 1 価の有機基であり、そして、m は 1 ~ 10 の整数である。 }

で表される化合物を含む、請求項 1 又は 2 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記一般式 (4 b) において、R₁₂ が、前記含窒素複素環を有する基、または前記ケイ素原子含有基である、請求項 3 に記載の感光性樹脂組成物。

20

【請求項 5】

前記一般式 (4 b) において、R₁₂ がイミダゾール骨格を有する基である、請求項 3 又は 4 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記一般式 (4 b) において、R₁₂ がアルコキシシリル基を有する基である、請求項 3 又は 4 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 7】

前記一般式 (5) で表される含窒素複素環化合物において、R₃₁ ~ R₃₃ の少なくとも二つが含窒素複素環を有する基である、請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 8】

30

(D) テトラゾール化合物をさらに含む、請求項 5 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 9】

前記 (D) テトラゾール化合物が、5 - アミノ - 1 H - テトラゾールである、請求項 8 に記載の感光性樹脂組成物。

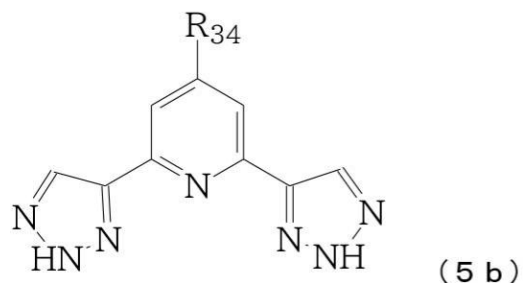
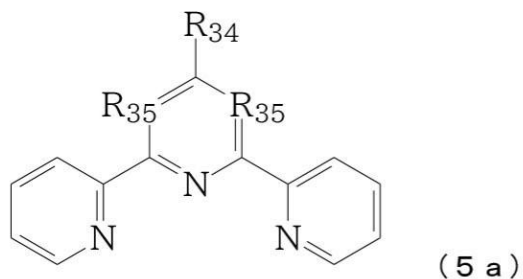
【請求項 10】

前記 (C) 含窒素複素環化合物が、下記一般式 (5 a) 及び (5 b) :

40

50

【化 8】



10

{ 式 (5 a) 及び (5 b) 中、 R_{34} は水素原子、ハロゲン原子、ケイ素原子含有基、リン原子含有基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、芳香族基若しくは含窒素複素環を有する基からなる群から選択される 1 価の有機基であり、式 (5 a) 中、2 つの R_{35} は、それぞれ独立に、C H 又は窒素原子である。 }

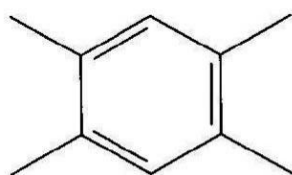
で表される化合物から選択される少なくとも一つを含む、請求項 1 又は 2 に記載の感光性樹脂組成物。

20

【請求項 1 1】

前記一般式 (1) の X_1 及び / 又は前記一般式 (3) の X_2 が、下記一般式 (6) ~ (8) :

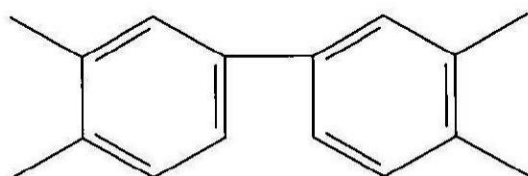
【化 9】



(6)

30

【化 1 0】

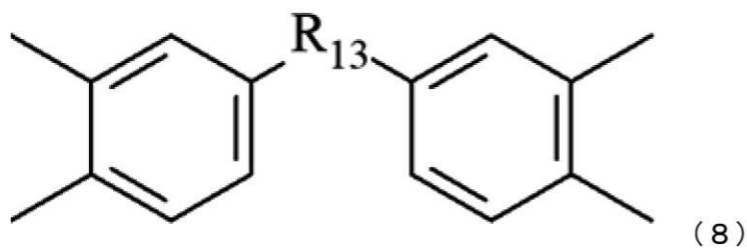


(7)

40

50

【化 1 1】



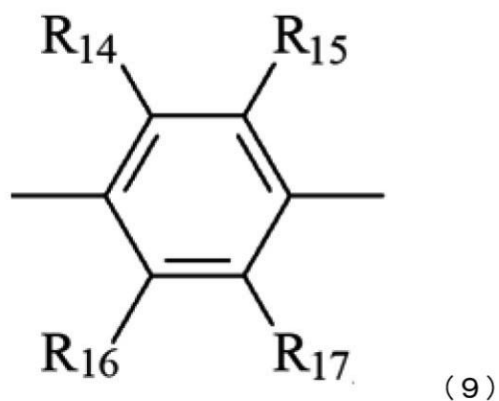
10

{ 一般式 (8) 中、 R_{13} は酸素原子、硫黄原子、または 2 価の有機基である。 }
 からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の有機基である、請求項 1 又は 2 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 1 2】

前記一般式 (1) の Y_1 及び / 又は前記一般式 (3) の Y_2 が、下記一般式 (9) ~ (1 2) :

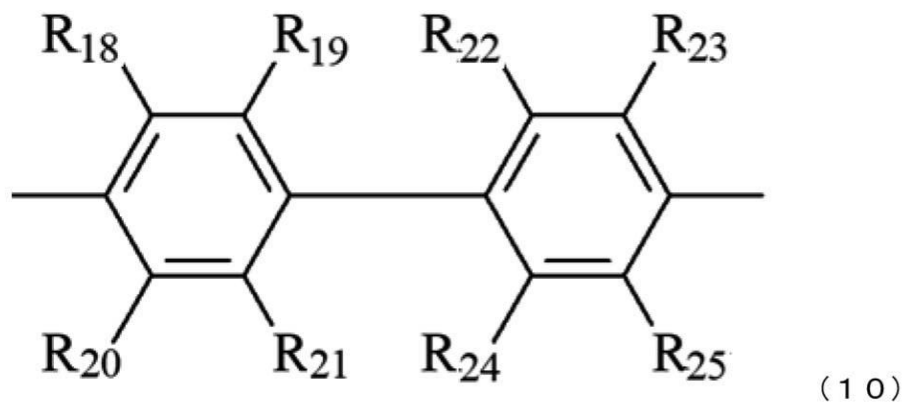
【化 1 2】



20

{ R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 及び R_{17} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数が 1 ~ 5 の 1 30
 価の脂肪族基、又は水酸基であり、互いに同一であっても異なってもよい。 }

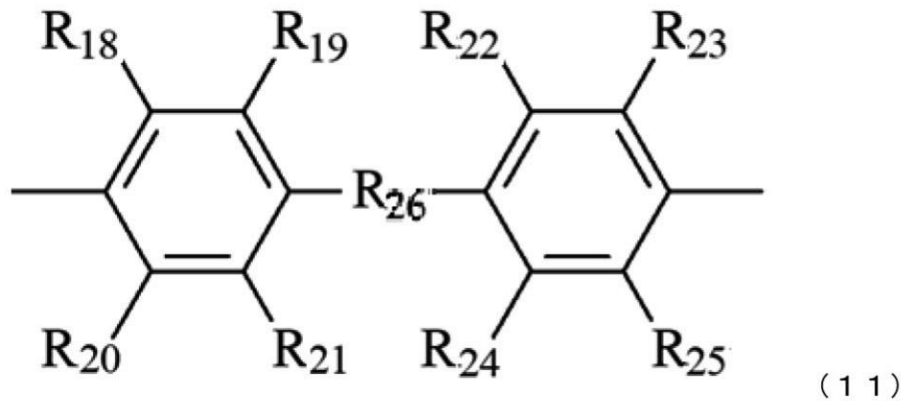
【化 1 3】



40

50

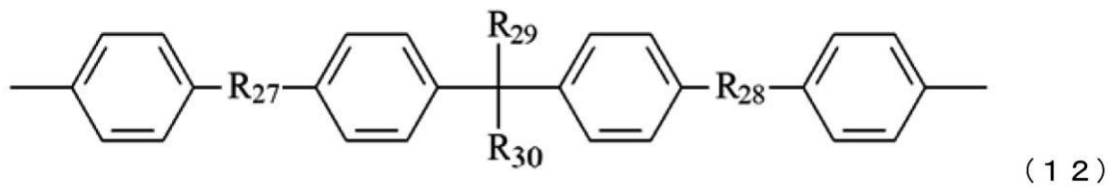
【化 1 4】



10

{ R₂₆ は 2 価の基であり、R₁₈ ~ R₂₅ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が 1 ~ 5 の 1 価の脂肪族基、又は水酸基であり、互いに同一であっても異なっているいてもよい。 }

【化 1 5】



20

{ R₂₇ 及び R₂₈ は 2 価の基であり、R₂₉ 及び R₃₀ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が 1 ~ 5 の 1 価の脂肪族基、又は水酸基であり、互いに同一であっても異なっているいてもよい。 }

からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の有機基である、請求項 1 又は 2 に記載の感光性樹脂組成物。

30

【請求項 1 3】

前記一般式 (1) で表される (A) ポリイミド前駆体を少なくとも 2 種類以上含む、及び / 又は、前記一般式 (3) で表される (A) ポリイミドを少なくとも 2 種類以上含む、請求項 1 又は 2 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 1 4】

前記一般式 (1) において、X₁ を少なくとも 2 種類以上有する、及び / 又は、前記一般式 (3) において、X₂ を少なくとも 2 種類以上有する、請求項 1 又は 2 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 1 5】

(1) 請求項 1 又は 2 に記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布することによって感光性樹脂層を前記基板上に形成する工程と、

40

(2) 前記感光性樹脂層を露光する工程と、

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

(4) 前記レリーフパターンを加熱処理することによって硬化レリーフパターンを形成する工程と、

を含む、硬化レリーフパターンの製造方法。

【請求項 1 6】

前記基板が、銅又は銅合金から形成されている、請求項 1 5 に記載の硬化レリーフパターンの製造方法。

【請求項 1 7】

50

請求項 15 又は 16 に記載の硬化レリーフパターンの製造方法により得られる硬化レリーフパターンを含む、半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、感光性樹脂組成物、硬化レリーフパターンの製造方法、および半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

一方、近年は、集積度及び機能の向上、並びにチップサイズの矮小化の観点から、半導体装置のプリント配線基板への実装方法も変化している。従来の金属ピンと鉛 - スズ共晶ハンダによる実装方法から、より高密度実装が可能な BGA (ボールグリップドアレイ)、CSP (チップサイズパッケージング) 等のように、ポリイミド被膜が、直接ハンダバンプに接触する構造が用いられるようになってきている。このようなバンプ構造を形成するとき、当該被膜には高い耐熱性と耐薬品性が要求される。特許文献 1 には、ポリイミド前駆体又は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、ポリイミド被膜又はポリベンゾオキサゾール被膜の耐熱性を向上させる方法が開示されている。

【0004】

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。したがって、これまで使用されてきた金又はアルミニウム配線から、より抵抗の低い銅又は銅合金の配線への変更が行われている。しかしながら、従来の感光性樹脂組成物では、銅との密着性が悪く、樹脂と銅配線とが剥離してしまうという問題があった。

【0005】

このような金属再配線層について、信頼性試験後にも絶縁特性を発現することが求められる。ここで行なわれる信頼性試験としては、例えば、湿度 5 % の空气中で、150 の条件下で 168 時間保存する、高温保存試験等が挙げられる。しかしながら、従来の感光性樹脂組成物ではこの信頼性試験中に銅がマイグレーションを起こし、再配線層でショートや断線が起こる可能性が高くなる。

【0006】

特許文献 2 及び 3 には、ポリイミド前駆体を含む組成物にテトラゾール又はその誘導体を添加することで、銅又は銅合金との密着性向上や、腐食を防止する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2003 - 287889 号公報

【特許文献 2】特開 2020 - 2281 号公報

【特許文献 3】特許第 3170174 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献 2 及び 3 に記載の組成物はマイグレーション抑制効果あるいは密着性向上効果が十分ではなく、これらの性能を両立することは困難であった。したがって、本開示は、銅又は銅合金の上でも高い密着性を有し、マイグレーションが抑制された硬化膜を与える感光性樹脂組成物、これを用いた硬化レリーフパターンの製造方法、及び半導体装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本開示における実施形態の例を以下の項目 [1] ~ [17] に列記する。

[1]

以下の成分：

(A) ポリイミド前駆体、ポリイミド、又はこれらの両方を含む樹脂、

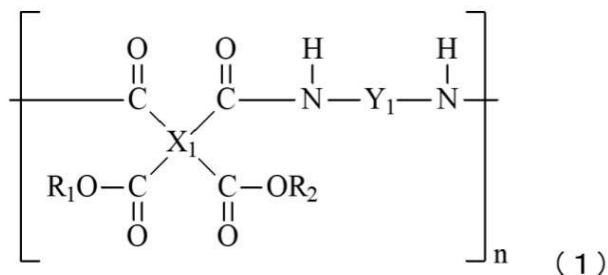
(B) 光重合開始剤、および

(C) 含窒素複素環化合物

を含むネガ型感光性樹脂組成物であって、

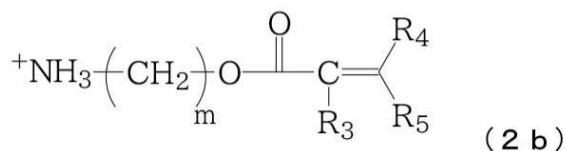
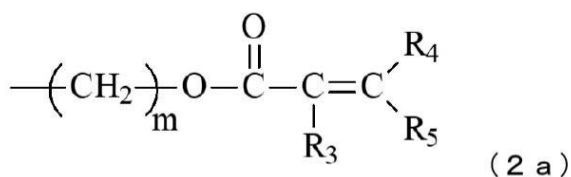
上記 (A) ポリイミド前駆体が、下記一般式 (1)：

【化 1】



{ 式中、 X_1 は、炭素数 6 ~ 40 の 4 価の有機基であり、 Y_1 は、炭素数 6 ~ 40 の 2 価の有機基であり、 n は、2 ~ 50 の整数であり、そして 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 a) 若しくは (2 b)：

【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 1 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。 }

で表されるポリアミド酸エステル又はポリアミド酸塩であり、

上記 (A) ポリイミドが、下記一般式 (3)：

10

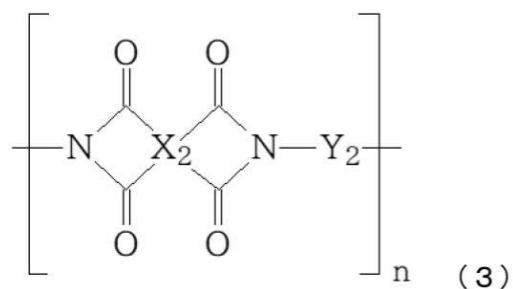
20

30

40

50

【化 3】



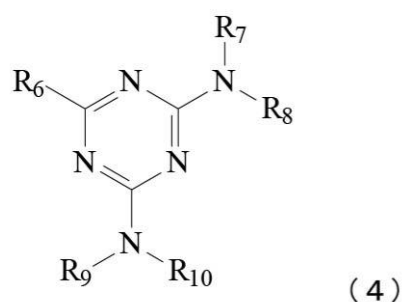
10

{ 式中、 X_2 は、炭素数 6 ~ 40 の 4 価の有機基であり、 Y_2 は、炭素数 6 ~ 40 の 2 価の有機基であり、 n は、2 ~ 50 の整数である。 }

で表されるポリイミド樹脂であり、

上記 (C) 含窒素複素環化合物が、下記一般式 (4) :

【化 4】



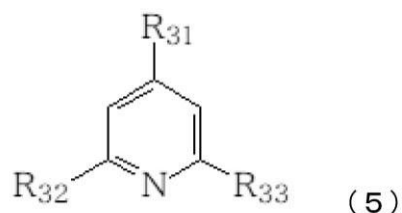
20

{ 式中、 R_6 は、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ケイ素原子含有基、水酸基、アミノ基、炭素数 1 ~ 25 のアルキル基、アルコシアルキル基、芳香族基若しくは含窒素複素環を有する基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される 1 価の有機基であり、 $R_7 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アルコシアルキル基若しくは芳香族基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される 1 価の有機基である。 }

30

下記一般式 (5) :

【化 5】



40

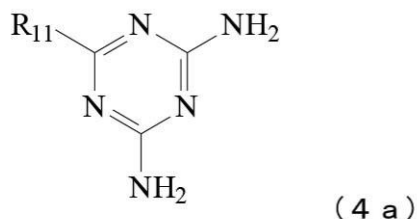
{ 式中、 $R_{31} \sim R_{33}$ は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、アゾ結合含有基、脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、ヒドロシアルキル基、芳香族基、含窒素複素環を有する基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される 1 価の有機基であり、ただし、 $R_{31} \sim R_{33}$ の少なくとも一つが含窒素複素環を有する基である。 }

で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一つである、感光性樹脂組成物。

50

上記 (C) 含窒素複素環化合物が、下記一般式 (4 a) :

【化 6】



10

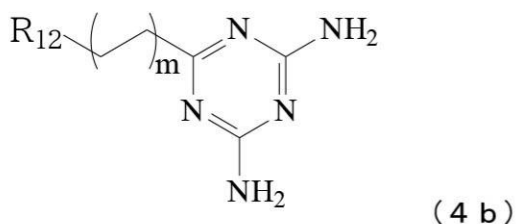
{ 式中、 R_{11} は水素原子、ハロゲン原子、ケイ素原子含有基、水酸基、アミノ基、及び炭素数 1 ~ 10 のアルキル基若しくは芳香族基からなる群から選択される 1 価の有機基である。 }

で表される化合物を含む、項目 1 に記載の感光性樹脂組成物。

[3]

上記 (C) 含窒素複素環化合物が、下記一般式 (4 b) :

【化 7】



20

{ 式中、 R_{12} は水素原子、ハロゲン原子、(メタ)アクリロイルオキシ基、ケイ素原子含有基、水酸基、アミノ基、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基、芳香族基若しくは含窒素複素環を有する基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される 1 価の有機基であり、そして、 m は 1 ~ 10 の整数である。 }

で表される化合物を含む、項目 1 又は 2 に記載の感光性樹脂組成物。

30

[4]

上記一般式 (4 b) において、 R_{12} が、上記含窒素複素環を有する基、または上記ケイ素原子含有基である、項目 3 に記載の感光性樹脂組成物。

[5]

上記一般式 (4 b) において、 R_{12} がイミダゾール骨格を有する基である、項目 3 又は 4 に記載の感光性樹脂組成物。

[6]

上記一般式 (4 b) において、 R_{12} がアルコキシシリル基を有する基である、項目 3 ~ 5 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[7]

上記一般式 (5) で表される含窒素複素環化合物において、 $R_{31} \sim R_{33}$ の少なくとも二つが含窒素複素環を有する基である、項目 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

40

[8]

(D) テトラゾール化合物をさらに含む、項目 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

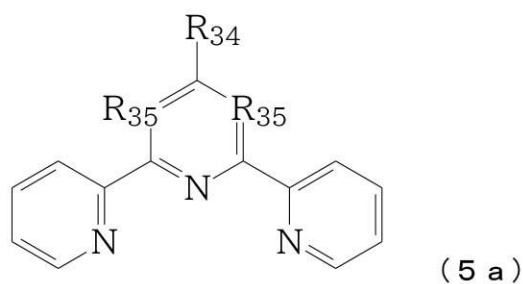
[9]

上記 (D) テトラゾール化合物が、5 - アミノ - 1 H - テトラゾールである、項目 8 に記載の感光性樹脂組成物。

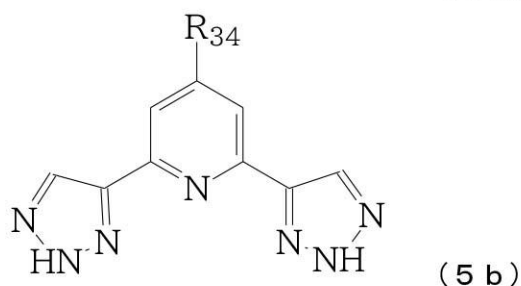
[10]

50

上記 (C) 含窒素複素環化合物が、下記一般式 (5 a) 及び (5 b) :
【化 8】



10



{ 式 (5 a) 及び (5 b) 中、 R_{34} は水素原子、ハロゲン原子、ケイ素原子含有基、リン原子含有基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、芳香族基若しくは含窒素複素環を有する基からなる群から選択される 1 価の有機基であり、式 (5 a) 中、2 つの R_{35} は、それぞれ独立に、CH 又は窒素原子である。 }

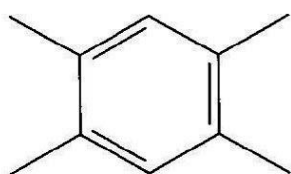
20

で表される化合物から選択される少なくとも一つを含む、項目 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[1 1]

上記一般式 (1) の X_1 及び / 又は上記一般式 (3) の X_2 が、下記一般式 (6) ~ (8) :

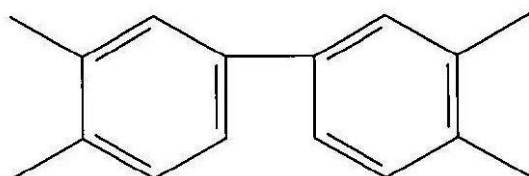
【化 9】



(6)

30

【化 10】

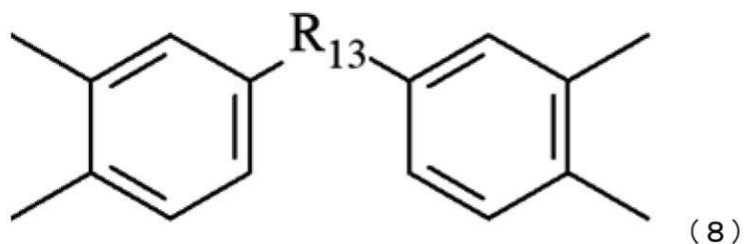


(7)

40

50

【化 1 1】



{ 一般式 (8) 中、 R_{13} は酸素原子、硫黄原子、または 2 価の有機基である。 }

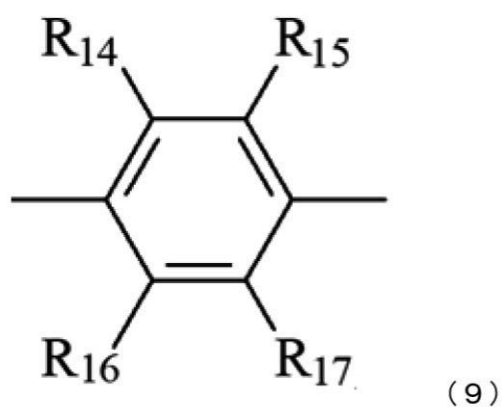
10

からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の有機基である、項目 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[1 2]

上記一般式 (1) の Y_1 及び / 又は上記一般式 (3) の Y_2 が、下記一般式 (9) ~ (1 2) :

【化 1 2】

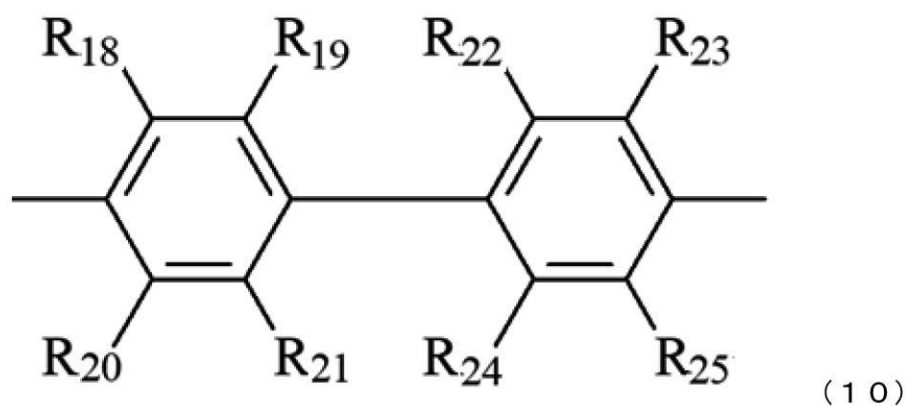


20

{ R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 及び R_{17} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数が 1 ~ 5 の 1 価の脂肪族基、又は水酸基であり、互いに同一であっても異なってもよい。 }

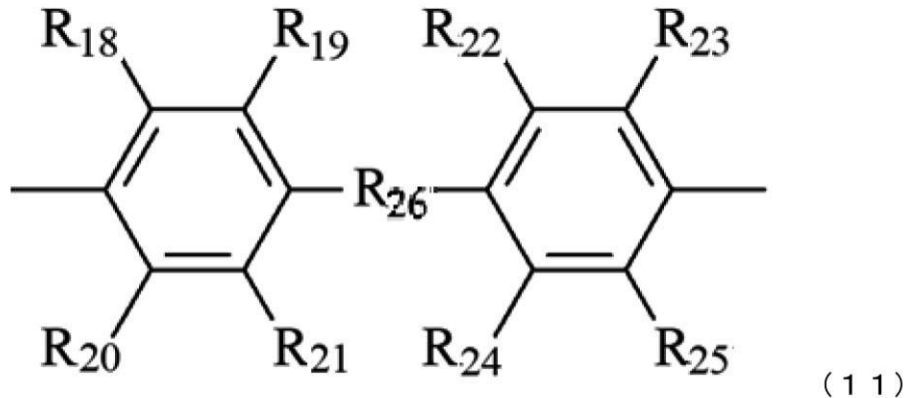
30

【化 1 3】



40

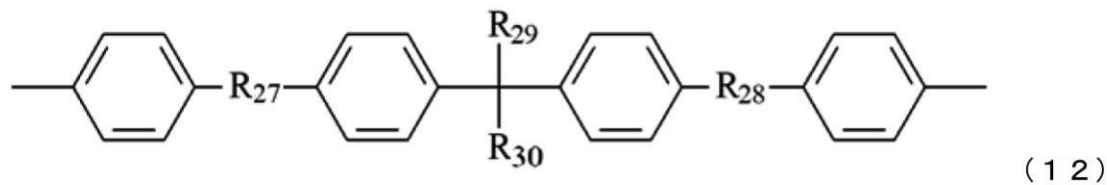
【化 1 4】



10

{ R₂₆ は 2 価の基であり、R₁₈ ~ R₂₅ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が 1 ~ 5 の 1 価の脂肪族基、又は水酸基であり、互いに同一であっても異なってもよい。 }

【化 1 5】



20

{ R₂₇ 及び R₂₈ は 2 価の基であり、R₂₉ 及び R₃₀ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が 1 ~ 5 の 1 価の脂肪族基、又は水酸基であり、互いに同一であっても異なってもよい。 }

からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の有機基である、項目 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[1 3]

30

上記一般式 (1) で表される (A) ポリイミド前駆体を少なくとも 2 種類以上含む、及び / 又は、上記一般式 (3) で表される (A) ポリイミドを少なくとも 2 種類以上含む、項目 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[1 4]

上記一般式 (1) において、X₁ を少なくとも 2 種類以上有する、及び / 又は、上記一般式 (3) において、X₂ を少なくとも 2 種類以上有する、項目 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[1 5]

(1) 項目 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布することによって感光性樹脂層を上記基板上に形成する工程と、

40

(2) 上記感光性樹脂層を露光する工程と、

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

(4) 上記レリーフパターンを加熱処理することによって硬化レリーフパターンを形成する工程と、

を含む、硬化レリーフパターンの製造方法。

[1 6]

上記基板が、銅又は銅合金から形成されている、項目 15 に記載の硬化レリーフパターンの製造方法。

[1 7]

項目 15 又は 16 に記載の硬化レリーフパターンの製造方法により得られる硬化レリー

50

フパターンを含む、半導体装置。

【発明の効果】

【0010】

本開示によれば、銅又は銅合金の上でも密着性に優れ、マイグレーションを抑制することが可能な感光性樹脂組成物、これを用いた硬化レリーフパターンの形成方法、及び半導体装置を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

<感光性樹脂組成物>

本開示の感光性樹脂組成物は、(A)樹脂成分として、ポリイミド前駆体、ポリイミド、又はこれらの両方を含む(本開示において、これらを総称して単に「(A)樹脂」ともいう。)。感光性樹脂組成物は、(B)光重合開始剤、および(C)含窒素複素環化合物を更に含む。(A)ポリイミド前駆体は、後述の一般式(1)で表されるポリアミド酸エステル又はポリアミド酸塩であり、(A)ポリイミドは、後述の一般式(3)で表されるポリイミド樹脂である。そして、(C)含窒素複素環化合物は、後述の一般式(4)及び(5)で表される化合物から選択される少なくとも一つである。本開示の感光性樹脂組成物は、上記構成を有することにより、銅又は銅合金の上でも密着性に優れ、マイグレーションを抑制することが可能な感光性樹脂組成物を提供することができる。

【0012】

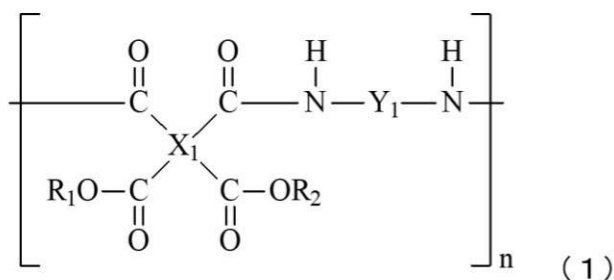
以下、各成分について詳述する。なお、本明細書を通じ、一般式において同一符号で表されている構造は、分子中に複数存在する場合に、互いに同一であるか、又は異なってもよい。

【0013】

(A)ポリイミド前駆体

(A)ポリイミド前駆体は、下記一般式(1)で表される構造単位を有するポリアミド酸エステル又はポリアミド酸塩である。(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。

【化16】

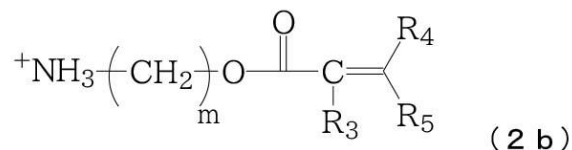
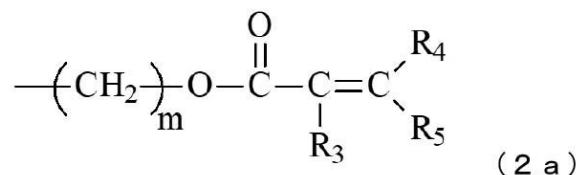


{式(1)中、X₁は、炭素数6～40の4価の有機基であり、Y₁は、炭素数6～40の2価の有機基であり、nは、2～50の整数であり、そしてR₁及びR₂は、それぞれ独立に、水素原子、後述する一般式(2a)若しくは(2b)で表される1価の有機基、又は炭素数1～4の飽和脂肪族基である。但し、R₁及びR₂の両者は同時に水素原子であることはない。}

【0014】

式(1)中のR₁及びR₂は、それぞれ独立に、下記一般式(2a)若しくは(2b)で表される1価の有機基であってもよい。

【化 17】



10

{ 式 (2a) 及び (2b) 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。} R_1 及び / 又は R_2 が一般式 (2b) である場合、一般式 (1) の対応する部分がカルボン酸イオン ($-\text{COO}^-$) の形態をとり対イオンとなる。 R_3 としては、より具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、及びプロピル基が挙げられ、好ましくはメチル基である。 R_4 及び R_5 としては、より具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、及びプロピル基が挙げられ、好ましくは水素原子である。 m は、より好ましくは 2 ~ 5 の整数、更に好ましくは 2 又は 3 である。式 (2a) 及び (2b) に共通する $R_3 \sim R_5$ 及び m は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。

20

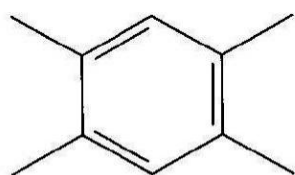
【0015】

上記一般式 (1) 中、 X_1 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、より好ましくは炭素数 6 ~ 30、更に好ましくは炭素数 6 ~ 20 の有機基である。 X_1 で表される 4 価の有機は、さらに好ましくは、 $-\text{COOR}_1$ 基又は $-\text{COOR}_2$ 基と $-\text{CONH}-$ 基とが互いにオルト位置にある芳香族基、又は脂環式脂肪族基である。

【0016】

一般式 (1) において、 X_1 が下記一般式 (6) ~ (8) :

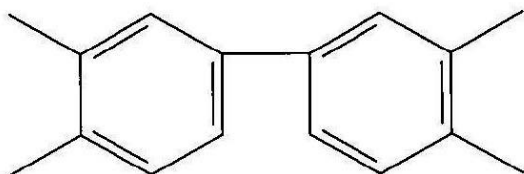
【化 18】



(6)

30

【化 19】

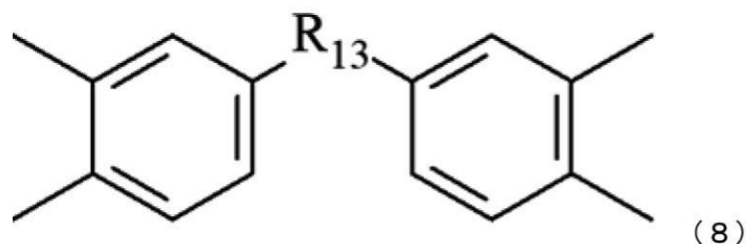


(7)

40

50

【化 2 0】



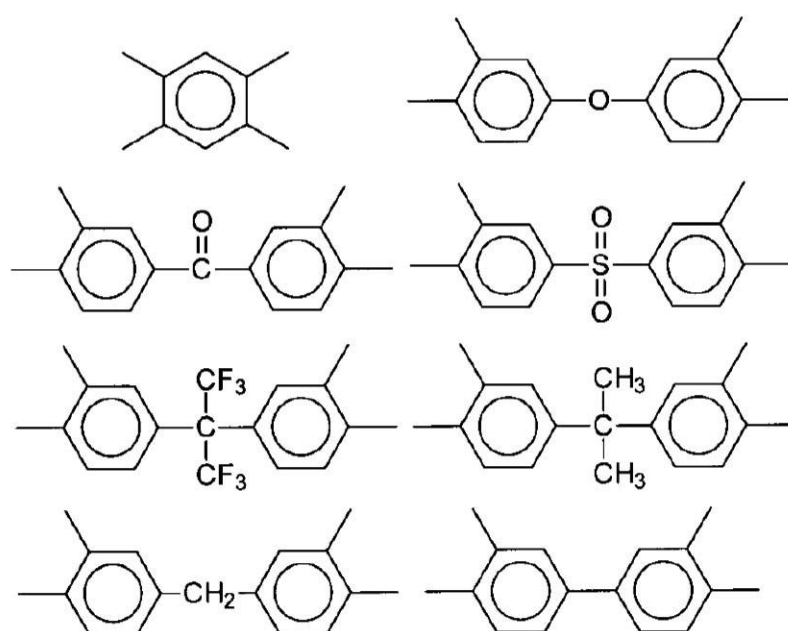
{ 一般式 (8) 中、 R_{13} は酸素原子、硫黄原子、または 2 価の有機基である。 }
 から選ばれる少なくとも 1 種以上の有機基であることが好ましい。

10

【0 0 1 7】

X_1 は、より具体的には、下記式 (1 3) :

【化 2 1】



20

30

(1 3)

で表される構造であることが、さらに好ましい。また、 X_1 の構造は 1 種でも 2 種以上の組み合わせでもよい。

【0 0 1 8】

上記一般式 (1) 中、 X_1 で表される 4 価の有機基としては 4, 4' - オキシジフタル酸無水物 (O D P A)、ピロメリット酸二無水物 (P M D A)、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物 (B P D A) のうち少なくとも 1 種から選択されることが耐熱性及び感光特性を両立するという点で特に好ましい。

40

【0 0 1 9】

また、 X_1 の構造は 1 種でも 2 種以上の組み合わせでも構わないが、解像性を向上させる観点から 2 種以上の組み合わせであることがより好ましい。

【0 0 2 0】

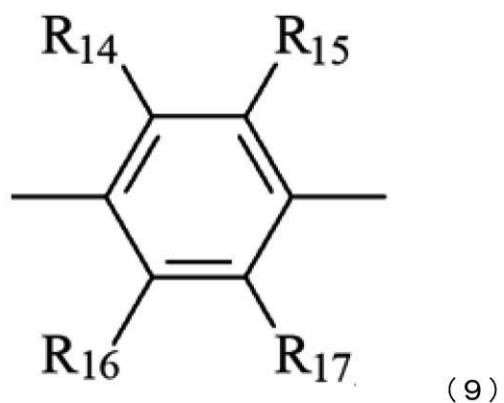
上記一般式 (1) 中、 Y_1 で表される 2 価の有機基は、耐熱性と感光特性とを両立するという点で、好ましくは炭素数 6 ~ 4 0、より好ましくは炭素数 6 ~ 3 0、更に好ましくは炭素数 6 ~ 2 0 の芳香族基である。

【0 0 2 1】

一般式 (1) において、 Y_1 が下記一般式 (9) ~ (1 2) から選ばれる少なくとも 1 種以上の有機基であることが好ましい。

50

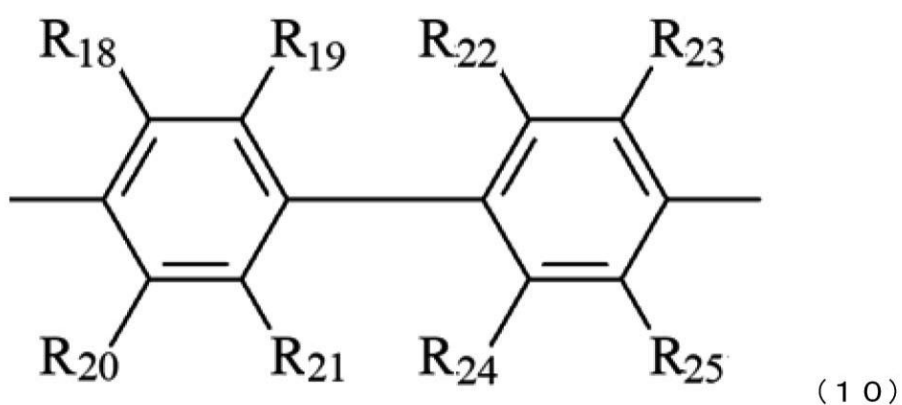
【化 2 2】



10

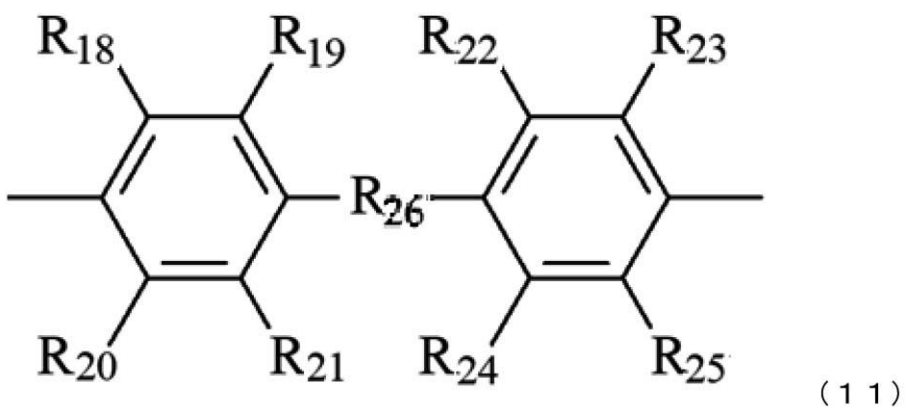
{ R₁₄、R₁₅、R₁₆ 及び R₁₇ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数が 1 ~ 5 の 1 価の脂肪族基又は水酸基であり、互いに同一であっても異なってもよい。 }

【化 2 3】



20

【化 2 4】



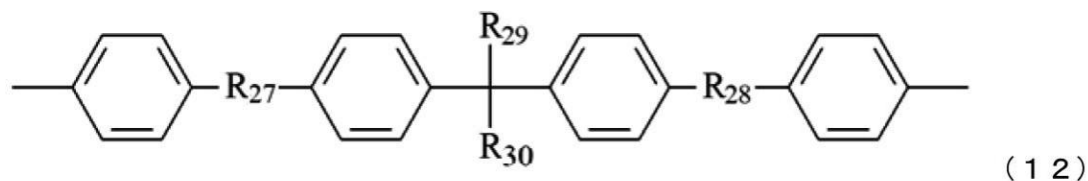
30

40

{ R₂₆ は 2 価の基であり、R₁₈ ~ R₂₅ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が 1 ~ 5 の 1 価の脂肪族基又は水酸基であり、互いに同一であっても異なってもよい。 }

50

【化 2 5】



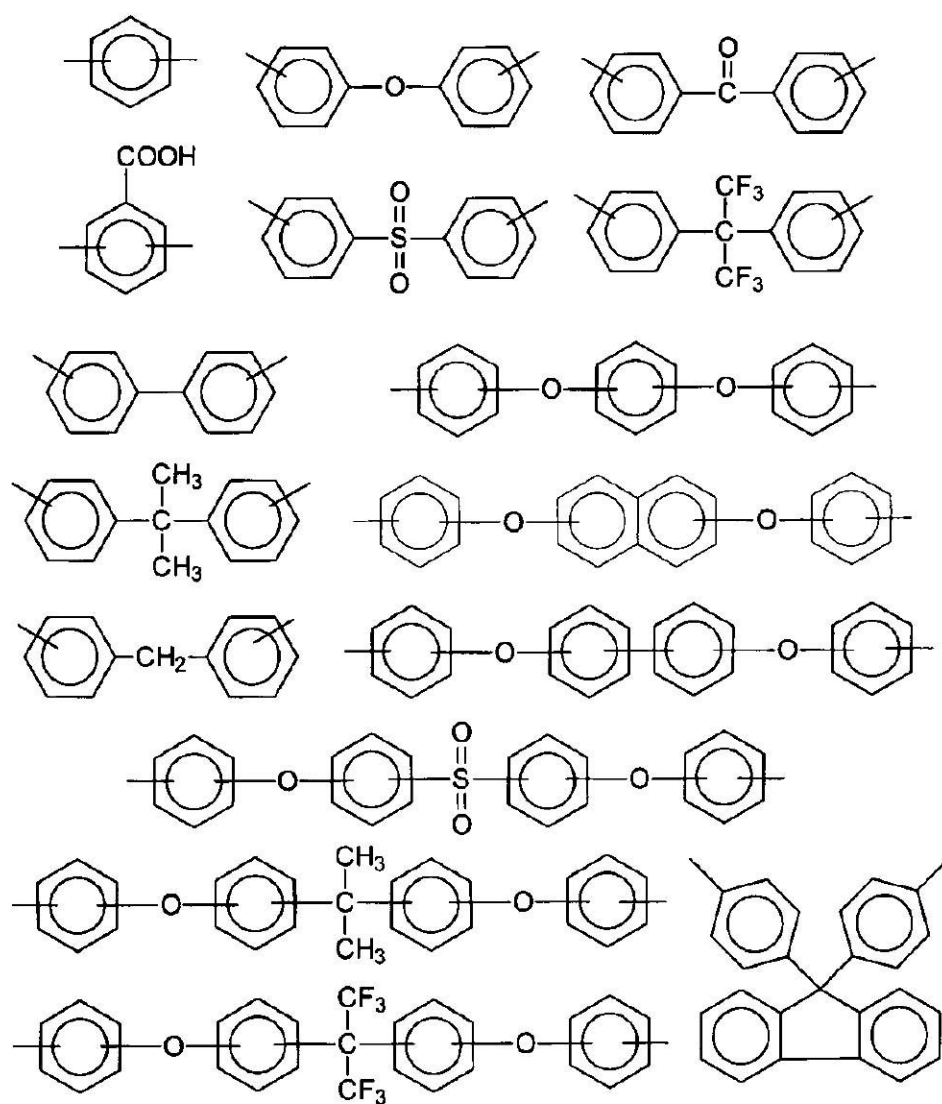
{ R₂₇ 及び R₂₈ は 2 価の基であり、R₂₉ 及び R₃₀ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が 1 ~ 5 の 1 価の脂肪族基又は水酸基であり、互いに同一であっても異なってもよい。}

10

【0022】

Y₁ で表される 2 価の有機基は、より具体的には、下記式 (1 4) :

【化 2 6】



20

30

40

(1 4)

で表される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、Y₁ の構造は 1 種でも 2 種以上の組み合わせでもよい。

【0023】

50

上記一般式(1)中、 Y_1 で表される2価の有機基としてはジアミノジフェニルエーテル(DADPE)、p-フェニレンジアミン(pPD)、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルピフェニル(mTB)のうち少なくとも1種から選択されることが耐熱性及び感光特性を両立するという点で特に好ましい。

【0024】

(A)ポリイミド前駆体は、一般式(1)の R_1 及び R_2 の少なくともいずれかが一般式(2a)又は(2b)で表される基を有することが好ましい。且つ、一般式(2a)又は(2b)で表される基を含む R_1 及び R_2 の末端に二重結合を有する前駆体を含むことがより好ましい。

10

【0025】

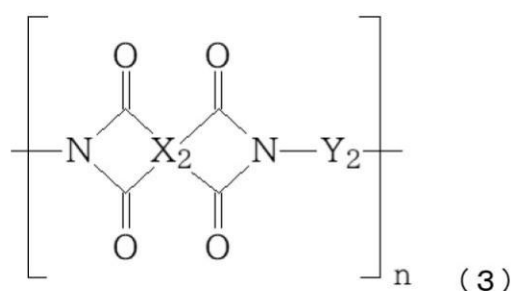
(A)ポリイミド前駆体は、加熱(例えば200以上)環化処理を施すことによってポリイミドに変換される。

【0026】

(A)ポリイミド

ポリイミドは、下記一般式(3)で表される構造単位を有するポリイミド樹脂である。

【化27】



20

{式中、 X_2 は、炭素数6~40の4価の有機基であり、 Y_2 は、炭素数6~40の2価の有機基であり、 n は、2~50の整数である。}感光性樹脂組成物が一般式(3)で表される樹脂を含有することは、熱処理の工程で化学変化を要せずに十分な膜特性を発現することができるので、より低温での熱処理に好適である点で特に好ましい。

30

【0027】

X_2 の2価の有機基および/または Y_2 の4価の有機基は、耐熱性の観点から芳香環構造を含むことが好ましく、ベンゼン環構造を含むことがより好ましい。有機溶剤溶解性の観点から、 X_2 及び Y_2 の少なくとも一方がフッ素原子含有基であることが好ましく、 X_2 および Y_2 の両方がフッ素原子含有基であることが好ましい。 X_2 の4価の有機基および/または Y_2 の2価の有機基は、好ましくは、2~6個のベンゼン環が、単結合または2価の連結基を介して結合した構造を有する。ここでの2価の連結基としては、アルキレン基、フッ化アルキレン基、エーテル基などを挙げることができる。アルキレン基およびフッ化アルキレン基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

【0028】

X_2 は、ポリイミド前駆体の一般式(1)の説明において上述した X_1 の構造と同一でよく、異なってもよい。 X_2 は、好ましくは炭素数6~40、より好ましくは炭素数6~30、更に好ましくは炭素数6~20の有機基である。 X_2 は、さらに好ましくは、-COOR₁基又は-COOR₂基と-CONH-基とが互いにオルト位置にある芳香族基、又は脂環式脂肪族基である。 X_2 は、ポリイミド前駆体の一般式(1)の説明において上述した一般式(6)~(8)から選ばれる少なくとも1種以上の有機基が好ましく、具体的には上述した式(13)で表される構造であることがさらに好ましい。

40

【0029】

Y_2 は、ポリイミド前駆体の一般式(1)の説明において上述した Y_1 の構造と同一でよく、異なってもよい。 Y_2 は、好ましくは炭素数6~40、より好ましくは炭素数

50

6 ~ 30、更に好ましくは炭素数 6 ~ 20 の芳香族基である。Y₂ は、ポリイミド前駆体の一般式 (1) の説明において上述した一般式 (9) ~ (12) から選ばれる少なくとも 1 種以上の有機基が好ましく、具体的には上述した式 (14) で表される構造であることがさらに好ましい。

【0030】

(A) 樹脂は、ポリイミド前駆体及びポリイミドからなる群から選択される少なくとも 1 種の樹脂であることが好ましい。(A) 樹脂としては、ポリイミド前駆体のみを用いてもよく、ポリイミドのみを用いてもよい。(A) 樹脂がポリイミド前駆体とポリイミドの混合物である場合には、これらの合計質量を 100 質量部として、例えば、ポリイミド前駆体は 50 質量部 ~ 90 質量部、ポリイミドは 10 質量部 ~ 50 質量部であってよい。(A) 樹脂がポリイミド前駆体を含有すると、より感光性の観点で好ましい。 10

【0031】

(A) ポリイミド前駆体の調製方法

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

【0032】

(アシッド/エステル体の調製) 20

炭素数 6 ~ 40 の 4 価の有機基 X₁ を含むテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、無水ピロメリット酸、ジフェニルエーテル - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸二無水物、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、4, 4' - (4, 4' - イソプロピリデンジフェノキシ) ジフタル酸無水物、ジフェニルメタン - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - 無水フタル酸)プロパン、2, 2 - ビス(3, 4 - 無水フタル酸) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン等を挙げることができる。また、これらは、1 種を単独で、又は 2 種以上を混合して、使用されることができる。

【0033】

(a) 上記一般式 (2a) で表される 1 価の有機基と水酸基とが結合して成る、炭素数 5 ~ 30 の脂肪族又は炭素数 6 ~ 30 の芳香族アルコール類として、例えば、1 - ペタノール、2 - ペタノール、3 - ペタノール、ネオペンチルアルコール、1 - ヘプタノール、2 - ヘプタノール、3 - ヘプタノール、1 - オクタノール、2 - オクタノール、3 - オクタノール、1 - ノナノール、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、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、ベンジルアルコール等を挙げることができる。 30

【0034】

ネガ型感光性樹脂組成物中の上記 (a) 成分の含有量は、R₁ 及び R₂ の全ての含有量に対し、80 モル%を超えることが好ましい。(a) 成分の含有量が 80 モル%を超えると、所望の感光特性を得ることができるので好ましい。ネガ型感光性樹脂組成物中の上記 (a) 成分の含有量は、R₁ 及び R₂ の全ての含有量に対し、85 モル%以上であることがより好ましく、90 モル%以上であることがさらに好ましく、95 モル%以上であることが特に好ましい。 40

【0035】

上記のテトラカルボン酸二無水物と上記のアルコール類とを、ピリジン等の塩基性触媒の存在下、反応溶媒中、反応温度 20 ~ 50 で 4 ~ 10 時間に亘って攪拌、溶解及び混合することにより、酸二無水物のハーフエステル化反応が進行し、所望のアシッド/エステル体を得ることができる。 50

【 0 0 3 6 】

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

10

【 0 0 3 7 】

(ポリイミド前駆体の調製)

上記アシッド／エステル体（典型的には上記反応溶媒中の溶液）に、氷冷下、既知の脱水縮合剤を投入混合してアシッド／エステル体をポリ酸無水物とすることができる。その後、これに、2価の有機基Y₁を含むジアミン化合物を別途溶媒に溶解又は分散させたものを滴下投入し、重縮合させることにより、ポリイミド前駆体を得ることができる。脱水縮合剤としては、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1 - エトキシカルボニル - 2 - エトキシ - 1 , 2 - ジヒドロキノリン、1 , 1 - カルボニルジオキシ - ジ - 1 , 2 , 3 - ベンゾトリアゾール、N , N' - ジスクシンイミジルカーボネート等が挙げられる。

20

【 0 0 3 8 】

本開示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 - 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、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 - (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、及び9 , 9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン等、並びに、これらのベンゼン環上の水素原子の一部が、メチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ハロゲン等で置換されたもの、例えば3 , 3' - ジメチル - 4 , 4' - ジアミノビフェニル、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' - ジメトキシ - 4 , 4' - ジアミノビフェニル、及び3 , 3' - ジクロロ - 4 , 4' - ジアミノビフェニル、並びにその混合物等を用いることができる。これらの中でも、4 , 4' - ジ

30

40

50

アミノジフェニルエーテル、p - フェニレンジアミン、4 , 4 - ジメチル - 2 , 2 ' - ジアミノビフェニル、2 , 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパンを用いることが好ましく、4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル、p - フェニレンジアミン、2 , 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパンを用いることがさらに好ましい。

【 0 0 3 9 】

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。

【 0 0 4 0 】

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ることができる。次いで、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ことができる。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。

【 0 0 4 1 】

(A) ポリイミド前駆体の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量で測定した場合に、8 , 0 0 0 ~ 1 5 0 , 0 0 0 であることが好ましく、9 , 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 であることがより好ましく、2 0 , 0 0 0 ~ 4 0 , 0 0 0 であることが特に好ましい。重量平均分子量が8 , 0 0 0 以上である場合には、機械物性が良好であるため好ましく、一方で、1 5 0 , 0 0 0 以下である場合には、現像液への分散性及びレリーフパターンの解像性能が良好であるため好ましい。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、及び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 S T A N D A R D S M - 1 0 5 から選ぶことが推奨される。感光性樹脂組成物は、一般式 (1) で表される (A) ポリイミド前駆体が少なくとも2種類以上含まれたものであってもよい。

【 0 0 4 2 】

(A) ポリイミドの調製方法

(A) ポリイミドは、テトラカルボン酸、対応するテトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドなどと、ジアミン、対応するジイソシアネート化合物、トリメチルシリル化ジアミンとを反応させて得ることができる。ポリイミドは、一般にテトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させて得られるポリイミド前駆体の1つであるポリアミド酸を、加熱又は酸若しくは塩基などによる化学処理で脱水閉環することで得ることができる。

【 0 0 4 3 】

好適なテトラカルボン酸二無水物としては、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 , 3 , 3 ' , 4 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2 , 2 ' , 3 , 3 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2 , 2 ' , 3 , 3 ' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2 , 2 - ビス (3 , 4 - ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、2 , 2 - ビス (2 , 3 - ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、1 , 1 - ビス (3 , 4 - ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、1 , 1 - ビス (2 , 3 - ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、ビス (3 , 4 - ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス (2 , 3 - ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス (3 , 4 - ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物、ビス (3 , 4 - ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、1 , 2 , 5 , 6 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、9 , 9 - ビス (3 , 4 - ジ

10

20

30

40

50

カルボキシフェニル)フルオレン酸二無水物、9,9-ビス{4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}フルオレン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5,6-ピリジントトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリント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-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などの芳香族テトラカルボン酸二無水物、又はブタントトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタントトラカルボン酸二無水物などの脂肪族のテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホントトラカルボン酸二無水物で表される化合物等が挙げられる。

【0044】

10

中でも、ピロメリット酸無水物(PMDA)、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(ODPA)、ベンゾフェノン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物(BTDA)、ビフェニル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物(BPDA)、3,3',4,4'-ジフェニルスルホントトラカルボン酸二無水物(DSDA)、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(6FDA)を用いることが好ましい。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

【0045】

好適なジアミンとしては、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(3,4'-ODA) 20
、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル(TFMB)、
3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-
フェニレンジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジメチルベンジジン、
3,3'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、2,2'-ビス(p-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、
ビス(トリフルオロメトキシ)ベンジジン(TFMOB) 30
、2,2'-ビス(ペンタフルオロエトキシ)ベンジジン(TFEOB)、2,2'-トリフルオロメチル-4,4'-オキシジアニリン(OBABTF)、2-フェニル-2-トリフルオロメチル-ビス(p-アミノフェニル)メタン、2-フェニル-2-トリフルオロメチル-ビス(m-アミノフェニル)メタン、2,2'-ビス(2-ヘプタフルオロイソプロポキシ-テトラフルオロエトキシ)ベンジジン(DFPOB)、2,2-ビス(m-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン(6-FmDA)、2,2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3,6-ビス(トリフルオロメチル)-1,4-ジアミノベンゼン(2TFMPDA)、1-(3,5-ジアミノフェニル)-2,2-ビス(トリフルオロメチル)-3,3,4,4,5,5,5-ヘプタフルオロペンタン、3,5-ジアミノベンゾトリフルオリド(3,5-DABTF)、3,5-ジアミノ-5-(ペンタフルオロエチル)ベンゼン、3,5-ジアミノ-5-(ヘプタフルオロプロピル)ベンゼン、2,2'-ジメチルベンジジン(DMBZ)、2,2',6,6'-テトラメチルベンジジン(TMBZ)、3,6-ジアミノ-9,9-ビス(トリフルオロメチル)キサンテン(6FCDA) 40
、3,6-ジアミノ-9-トリフルオロメチル-9-フェニルキサンテン(3FCDA)、3,6-ジアミノ-9,9-ジフェニルキサンテンで表される化合物等が挙げられる。

【0046】

ジアミンと酸二無水物との使用比率は、基本的にはモル比で1:1であってよい。ただし、所望の末端構造を得るために、一方を過剰に用いてもよい。具体的には、ジアミンを過剰に用いることで、ポリイミド(A)の末端(両末端)はアミノ基となりやすい。一方、酸二無水物を過剰に用いることで、ポリイミド(A)の末端(両末端)は酸無水物基となりやすい。前述のように、本開示において、ポリイミド(A)は、その末端に酸無水物基を有することが好ましい。よって、本開示において、ポリイミド(A)の合成の際には、酸二無水物を過剰に用いることが好ましい。

【0047】

50

縮重合により得られたポリイミドの末端のアミノ基および/または酸無水物基に、何らかの試薬を反応させて、ポリイミド末端が所望の官能基を有するようにしてもよい。

【0048】

(A) ポリイミドの分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量で測定した場合に、5,000~150,000であることが好ましく、7,000~100,000であることがより好ましく、10,000~50,000であることが特に好ましい。重量平均分子量が5,000以上である場合には、機械物性が良好であるため好ましく、一方で、150,000以下である場合には、現像液への分散性及びレリーフパターンの解像性能が良好であるため好ましい。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、及び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。

10

【0049】

(B) 光重合開始剤

(B) 光重合開始剤としては、UV硬化用の光重合開始剤として従来用いられている化合物を任意に選択できる。(B) 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、及びフルオレノン等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、及び2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン等のアセトフェノン誘導体、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、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、及びジエチルチオキサントン等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及び、ベンジル-メトキシエチルアセタール等のベンジル誘導体、ベンゾインメチルエーテル等のベンゾイン誘導体、2,6-ジ(4'-ジアジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、及び2,6'-ジ(4'-ジアジドベンザル)シクロヘキサノン等のアジド類、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)オキシム等のオキシム類、N-フェニルグリシンなどのN-アリールグリシン類、ベンゾイルパーオキシドなどの過氧化物類、芳香族ビイミダゾール類、並びにチタノセン類などが用いられる。これらのうち、光感度の点で上記オキシム類が好ましい。

20

30

【0050】

(B) 光重合開始剤の配合量は、(A) 樹脂100質量部に対し、好ましくは0.1質量部~20質量部、光感度特性の観点から、より好ましくは2質量部~15質量部である。感光性樹脂組成物は、(B) 光重合開始剤を(A) 樹脂100質量部に対し0.1質量部以上含有することで光感度に優れ、一方で、20質量部以下含有することで厚膜硬化性に優れる。

40

【0051】

(C) 含窒素複素環化合物

含窒素複素環化合物は、後述の一般式(4)で表される2,4,6-置換-1,3,5-トリアジン誘導体、および後述の一般式(5)で表される2,4,6-置換-ピリジン誘導体からなる群から選択される少なくとも一つである。これらの(C)含窒素複素環化合物を用いることにより、銅または銅合金上での密着性およびマイグレーション抑制効果に優れた感光性樹脂組成物を提供することができる。銅または銅合金上での密着性およびマイグレーション抑制効果が優れることの化学メカニズムは定かではないが、特定の含窒素複素環化合物を用いることで、樹脂や添加剤と比較して表面自由エネルギーが相対的に銅と近づき、周囲の樹脂および添加剤よりも銅界面近傍で安定に存在できると推定してい

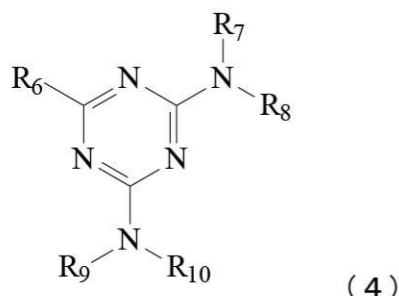
50

る。共役系複素環は銅のもつ d 軌道の電子と相互作用するため、銅密着性を発現し、かつ銅イオンの拡散を防ぐため銅マイグレーションを抑制できると推察される。

【 0 0 5 2 】

2, 4, 6 - 置換 - 1, 3, 5 - トリアジン誘導体は、以下の一般式 (4) で表すことができる。

【 化 2 8 】



10

{ 式中、 R_6 は、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ケイ素原子含有基、水酸基、アミノ基、炭素数 1 ~ 25 のアルキル基、アルコシアルキル基、芳香族基若しくは含窒素複素環を有する基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される 1 価の有機基であり、 $R_7 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アルコシアルキル基若しくは芳香族基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される 1 価の有機基である。 }

20

【 0 0 5 3 】

一般式 (4) において、 R_6 のアルキル基、アルコシアルキル基、芳香族基若しくは含窒素複素環を有する基の炭素数は 1 ~ 25 であり、例えば 1 ~ 20、1 ~ 15 又は 1 ~ 10 であってよい。一般式 (4) の R_6 として、より好ましくは、合計炭素数 1 ~ 25 の含窒素複素環を有する基；合計炭素数 4 ~ 25、4 ~ 20、4 ~ 15 又は 4 ~ 10 の、アルコシシリル基を有するアルキル基；合計炭素数 5 ~ 25、5 ~ 20、5 ~ 15 又は 5 ~ 10 の、(メタ)アクリロイルオキシ基を有するアルキル基；及び、合計炭素数 4 ~ 25、4 ~ 20、4 ~ 15 又は 4 ~ 10 の、1 又は 2 つのアルコシアルキル基を有するアミノ基等が挙げられる。含窒素複素環を有する基としては、置換又は非置換の、ピロリル基、イミダゾリル基、トリアゾール基、ピリジニル基、トリアジニル基、チアゾリル基、ピラジニル基、及びこれらの組み合わせ等が挙げられる。含窒素複素環が有してもよい置換基としては、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルコシシリル基、水酸基、及びアミノ基等が挙げられる。アルコシアルキル基としては、例えば、合計炭素数 2 ~ 10 のアルコシアルキル基、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、及びエトキシエチル基等が挙げられる。

30

【 0 0 5 4 】

一般式 (4) の $R_7 \sim R_{10}$ として、より好ましくは、水素原子、及びアルコシアルキル基である。アルコシアルキル基としては、例えば、合計炭素数 2 ~ 10 のアルコシアルキル基、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、及びエトキシエチル基等が挙げられる。

40

【 0 0 5 5 】

一般式 (4) で表される 2, 4, 6 - 置換 - 1, 3, 5 - トリアジン誘導体の具体例としては、2, 4 - ジアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - メチル - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - ヒドロキシ - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - ビニル - 4, 6 - ジアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - メトキシ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - クロロ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - ジメチルアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - (シクロプロピルアミノ

50

) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - イソプロポキシ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - ブチルアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - ジエチルアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - フェニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - ジアリルアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - クロロ - 4 - エチルアミノ - 6 - イソプロピルアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - [2 - (2 - ウンデシル - 1 - イミダゾリル) エチル] - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - [2 - (2 - メチル - 1 - イミダゾリル) エチル] - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - [2 - (2 - エチル - 4 - メチル - 1 - イミダゾリル) エチル] - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - (トリエトキシシリル) エチル - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - メタクリロイルオキシエチル - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス (クロロアミノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、N, N' - ジイソプロピル - 6 - (メチルチオ) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジアミン、2 - (tert - ブチルアミノ) - 4 - (シクロプロピルアミノ) - 6 - (メチルチオ) - 1, 3, 5 - トリアジン、4 - (4, 6 - ジモルホリノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) アニリン、2, 4, 6 - トリス [ビス (メトキシメチル) アミノ] - 1, 3, 5 - トリアジン、N, N', N'' - トリ (m - トリル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - トリアミン、3, 9 - ビス [2 - (3, 5 - ジアミノ - 2, 4, 6 - トリアザフェニル) エチル] - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン、2, 4, 6 - トリ (9 H - カルバゾール - 9 - イル) - 1, 3, 5 - トリアジン、4, 4', 4'' - (1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - トリイルトリイミノ) トリス安息香酸トリス (2 - エチルヘキシル) などが挙げられる。

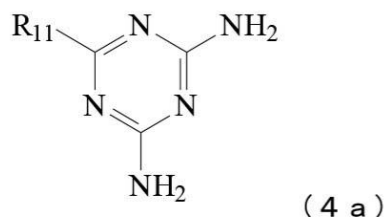
10

20

【 0 0 5 6 】

2, 4, 6 - 置換 - 1, 3, 5 - トリアジン誘導体は、下記一般式 (4 a) :

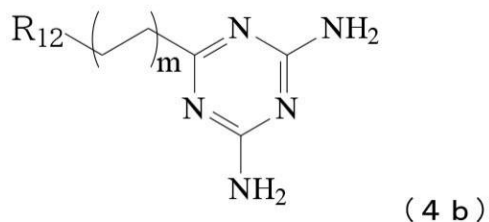
【 化 2 9 】



30

{ 式中、R₁₁ は水素原子、ハロゲン原子、ケイ素原子含有基、水酸基、アミノ基、及び炭素数 1 ~ 10 のアルキル基若しくは芳香族基からなる群から選択される 1 価の有機基である。 } で表される化合物、または下記一般式 (5) :

【 化 3 0 】



40

{ 式中、R₁₂ は水素原子、ハロゲン原子、(メタ) アクリロイルオキシ基、ケイ素原子含有基、水酸基、アミノ基、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基、芳香族基若しくは含窒素複素環を有する基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される 1 価の有機基であり、そして、m は 1 ~ 10 の整数である。 }

で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のトリアジン誘導体であること

50

が、銅又は銅合金の上での密着性の観点から好ましい。

【 0 0 5 7 】

一般式 (4 b) において、 R_{12} のアルキル基、芳香族基若しくは含窒素複素環を有する基の炭素数は 1 ~ 15 であり、例えば 1 ~ 10 であってもよい。一般式 (4 b) の R_{12} として、より好ましくは、合計炭素数 1 ~ 15 又は 1 ~ 10 の、含窒素複素環を有する基；合計炭素数 3 ~ 15 又は 3 ~ 10 の、アルコキシシリル基；及び、(メタ)アクリロイルオキシ基等が挙げられる。含窒素複素環を有する基としては、置換又は非置換の、ピロリル基、イミダゾリル基、トリアゾール基、ピリジニル基、トリアジニル基、チアゾリル基、ピラジニル基、及びこれらの組み合わせ等が挙げられる。これらの置換基としては、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシシリル基、水酸基、及びアミノ基等が挙げられる。

10

【 0 0 5 8 】

一般式 (4 b) において、 R_{12} は、含窒素複素環を有する基、またはケイ素原子含有基を有する基であることがより好ましい。 R_{12} が含窒素複素環構造またはケイ素原子含有基を有することにより、さらに強固な銅密着性を発現し、かつ湿熱耐久試験後にも良好な破断伸度を保つことができる。

【 0 0 5 9 】

一般式 (4 b) において、 R_{12} は、イミダゾール骨格を有する基であることがより好ましい。 R_{12} がイミダゾール骨格を有することにより、窒素原子数が増加して銅との配位力が高まるため、より強固な銅密着性を発現する。かつ、イミダゾール基のもつ塩基性により高温下でのイミド化反応が効率的に進行し、より強固な膜が形成されるため、湿熱耐久試験後にも良好な破断伸度を保つことができる。イミダゾール骨格を有する基としては、例えば置換又は非置換のイミダゾリル基であり、置換基としては、例えば、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であることが好ましい。

20

【 0 0 6 0 】

一般式 (4 b) において、 R_{12} は、アルコキシシリル基を有する基であることがより好ましい。 R_{12} がアルコキシシリル基を有することにより、アルコキシシリル基が重合反応によりポリマーなどの他成分と共有結合を形成するため、銅基板との間でさらに強固な密着力が発現し、かつ湿熱耐久試験後にも良好な破断伸度を保つことができる。

【 0 0 6 1 】

上記一般式 (4 a) または (4 b) で表される化合物としては、具体的には、2, 4 - ジアミノ - 6 - [2 - (2 - ウンデシル - 1 - イミダゾリル) エチル] - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - [2 - (2 - メチル - 1 - イミダゾリル) エチル] - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - [2 - (2 - エチル - 4 - メチル - 1 - イミダゾリル) エチル] - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - (トリエトキシシリル) エチル - 1, 3, 5 - トリアジンなどが挙げられる。

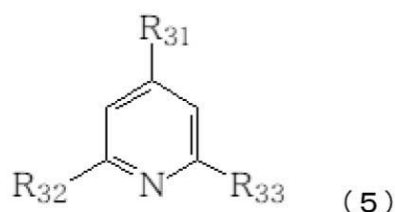
30

【 0 0 6 2 】

2, 4, 6 - 置換 - ピリジン誘導体は、以下の一般式 (5) で表すことができる。

【 化 3 1 】

40



{ 式中、 $R_{31} \sim R_{33}$ は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、アゾ結合含有基、脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、芳香族基、含窒素複素環を有する基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される 1 価の

50

有機基であり、ただし、 $R_{31} \sim R_{33}$ の少なくとも一つが含窒素複素環を有する基である。}

【0063】

一般式(5)において、 $R_{31} \sim R_{33}$ の少なくとも一つは、合計炭素数が好ましくは1~25、例えば1~20の、含窒素複素環を有する基であることが好ましい。含窒素複素環を有する基としては、置換又は非置換の、ピロリル基、イミダゾリル基、トリアゾール基、ピリジニル基、トリアジニル基、チアゾリル基、ピラジニル基、及びこれらの組み合わせ等が挙げられる。含窒素複素環の組み合わせとしては、例えば、ピリジニル基を有するピラジニル基、及び、1又は2つのピリジニル基を有するトリアジニル基等が挙げられる。含窒素複素環が有してもよい置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシシリル基、水酸基、及びアミノ基等が挙げられる。

10

【0064】

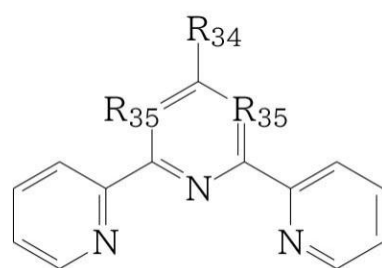
一般式(5)において、 $R_{31} \sim R_{33}$ の少なくとも二つが含窒素複素環を有する基であることがより好ましい。上述のように、含窒素複素環としては、合計炭素数が好ましくは1~25、例えば1~20の、含窒素複素環を有する基であることが好ましい。含窒素複素環を有する基としては、置換又は非置換の、ピロリル基、イミダゾリル基、トリアゾール基、ピリジニル基、トリアジニル基、チアゾリル基、ピラジニル基、及びこれらの組み合わせ等が挙げられる。含窒素複素環が有してもよい置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシシリル基、水酸基、及びアミノ基等が挙げられる。

20

【0065】

2, 4, 6 - 置換 - ピリジン誘導体としては、以下の一般式(5a)及び(5b)で表される化合物が、マイグレーション抑制効果が高いためより好ましい。

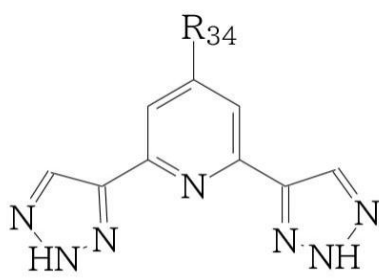
【化32】



(5a)

30

【化33】



(5b)

40

{ 式(5a)及び(5b)中、 R_{34} は水素原子、ハロゲン原子、ケイ素原子含有基、リン原子含有基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、炭素数1~20のアルキル基、芳香族基若しくは含窒素複素環を有する基からなる群から選択される1価の有機基であり、式(5a)中、2つの R_{35} は、それぞれ独立に、CH又は窒素原子である。 }

【0066】

式(5a)及び(5b)の R_{34} としては、より好ましくは、水素原子、又は炭素数1~20の含窒素複素環を有する基である。窒素複素環を有する基としては、置換又は非置

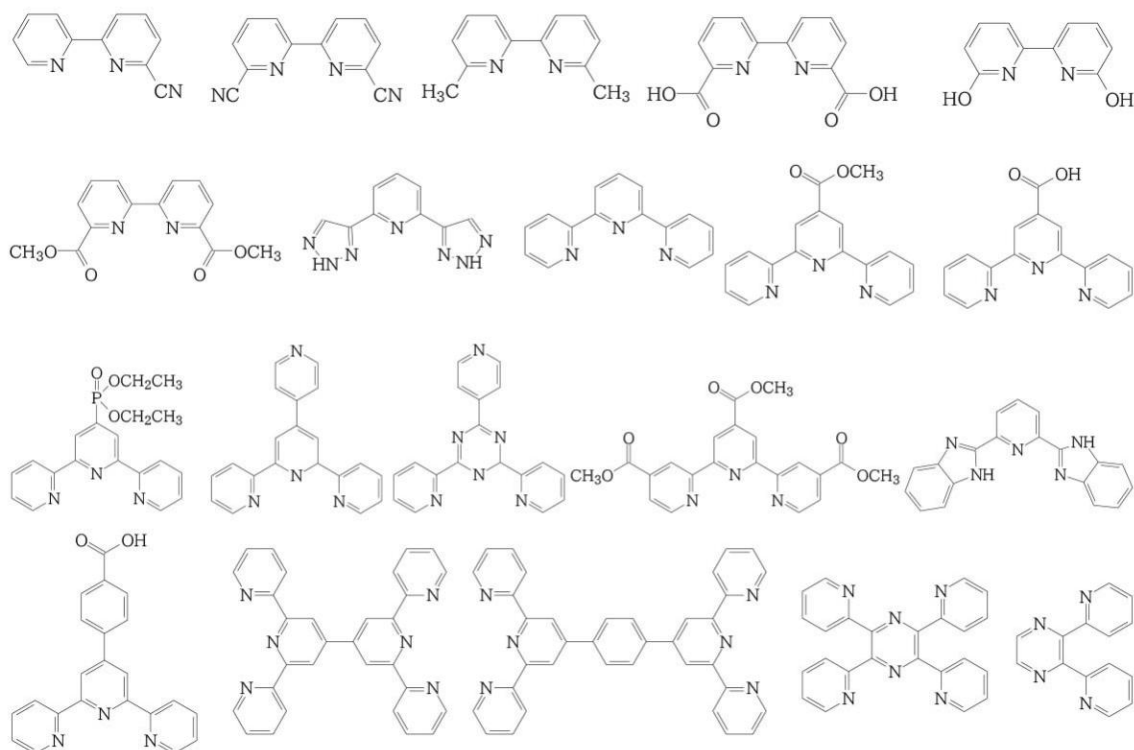
50

10

20

30

40



50

50

50

50

50

50

50

50

(D) テトラゾール化合物の配合量は、(A) 樹脂 100 質量部に対し、0.1 質量部 ~ 20 質量部であることが好ましく、光感度特性の観点から 0.5 ~ 10 質量部がより好ましい。テトラゾール化合物の (A) 樹脂 100 質量部に対する配合量が 0.1 質量部以

上である場合、感光性樹脂組成物を銅又は銅合金の上に形成し高温環境下に晒しても、銅又は銅合金との密着性に優れ、一方、20質量部以下である場合には保存安定性に優れる。

【0072】

(その他の成分)

ネガ型感光性樹脂組成物は、上記(A)～(D)成分以外の成分をさらに含有してもよい。その他の成分としては、例えば、(A)樹脂以外の樹脂成分、増感剤、光重合性の不飽和結合を有するモノマー、接着助剤、熱重合禁止剤、ヒンダードフェノール化合物、有機チタン化合物、溶剤などが挙げられる。

【0073】

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

【0074】

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

【0075】

ネガ型感光性樹脂組成物は、光感度を向上させるために増感剤をさらに含有してもよい。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ピフェニレン)-ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニルピニレン)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニルピニレン)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-ホルホルノベンゾフェノン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、2-メルカプトベンズイミダゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ナフト(1,2-d)チアゾール、2-(p-ジメチルアミノベンゾイル)スチレン等が挙げられる。これらは単独で、又は複数(例えば2～5種類)の組合せで用いることができる。

【0076】

増感剤の配合量は、(A)樹脂100質量部に対し、0.1質量部～25質量部であることが好ましい。

【0077】

ネガ型感光性樹脂組成物は、レリーフパターンの解像性を向上させるために、光重合性の不飽和結合を有するモノマーをさらに含有してもよい。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

10

20

30

40

50

ールのモノ又はジアクリレート及びメタクリレート、プロピレングリコール又はポリプロピレングリコールのモノ又はジアクリレート及びメタクリレート、グリセロールのモノ、ジ又はトリアクリレート及びメタクリレート、シクロヘキサジアカリレート及びジメタクリレート、1, 4 - ブタンジオールのジアクリレート及びジメタクリレート、1, 6 - ヘキサジオー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。

【0078】

光重合性の不飽和結合を有するモノマーの配合量は、(A)樹脂100質量部に対し、1質量部～50質量部であることが好ましい。

【0079】

ネガ型感光性樹脂組成物は、これを用いて形成される膜と基材との接着性を向上させるために、接着助剤をさらに含有してもよい。接着助剤としては、例えば、
 - アミノプロピルジメトキシシラン、N - (- アミノエチル) - - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 - 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。これらの接着助剤のなかでも、接着力の点からシランカップリング剤がより好ましい。

【0080】

接着助剤の配合量は、(A)樹脂100質量部に対し、0.5質量部～25質量部の範囲が好ましい。

【0081】

ネガ型感光性樹脂組成物は、特に溶剤を含む溶液の状態では保存した時の粘度及び光感度の安定性を向上させるために、熱重合禁止剤をさらに含有してもよい。熱重合禁止剤としては、例えば、
 ヒドロキノン、
 N - ニトロソジフェニルアミン、
 p t e r t - 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 - t e r t - 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。

【0082】

熱重合禁止剤の配合量としては、(A)樹脂100質量部に対し、0.005質量部～12質量部の範囲が好ましい。

【0083】

ネガ型感光性樹脂組成物は、銅上の変色を抑制するためにヒンダードフェノール化合物をさらに含有してもよい。

ヒンダードフェノール化合物としては、例えば、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2, 5 - ジ - t - ブチル - ハイドロキノン、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、イソオクチル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、4, 4' - メチレンビス (2, 6 - ジ - t - ブチルフェノール)、4, 4' - チオ - ビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4' - ブチリデン - ビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、トリエチレングリコール - ビス [3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6 - ヘキサンジオール - ビス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 2 - チオ - ジエチレンビス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、N, N' - ヘキサメチレンビス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシナマミド)、2, 2' - メチレン - ビス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレン - ビス (4 - エチル - 6 - t - ブチルフェノール)、ペンタエリスリチル - テトラキス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、トリス - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - イソシアヌレート、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、1, 3, 5 - トリス (3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチル - 4 - イソプロピルベンジル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - (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, 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 - 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 - (1 H, 3 H, 5 H) - 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 - (1 H, 3 H, 5 H) - 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 - (1 H, 3 H, 5 H) - 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 - (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, 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 - 5 - 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、1, 3, 5 - トリス (4 - t - ブチル - 5 - 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) - トリオンが特に好ましい。

【 0 0 8 4 】

ヒンダードフェノール化合物の配合量は、(A) 樹脂 1 0 0 質量部に対し、0 . 1 質量 50

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

【0085】

ネガ型感光性樹脂組成物は、湿熱耐久試験後の伸度を向上させる目的で有機チタン化合物をさらに含有してもよい。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あるい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。

10

【0086】

有機チタン化合物の具体例を以下の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、ネガ型感光性樹脂組成物の保存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、具体的な例は、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(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。

【0087】

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-ブトキサイド)、チタニウムテトラエトキサイド、チタニウムテトラ(2-エチルヘキソキサイド)、チタニウムテトライソブトキサイド、チタニウムテトライソプロポキサイド、チタニウムテトラメトキサイド、チタニウムテトラメトキシプロポキサイド、チタニウムテトラメチルフェノキサイド、チタニウムテトラ(n-ノニロキサイド)、チタニウムテトラ(n-プロポキサイド)、チタニウムテトラステアリロキサイド、チタニウムテトラキス[ビス{2,2-(アリロキシメチル)ブトキサイド}]等である。

20

【0088】

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(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(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。

30

【0089】

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ホネート)イソプロポキサイド等である。

【0090】

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。

40

【0091】

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。

【0092】

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ホニルチタネート等である。

【0093】

上記I)～VII)の中でも、有機チタン化合物が、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成る群から選

50

ばれる少なくとも 1 種の化合物であることが、より良好な耐薬品性を奏するという観点から好ましい。特に、チタニウムジイソプロポキシジシドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムテトラ(n-ブトキシジシド)、及びビス(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)チタニウムが好ましい。

【0094】

これらの有機チタン化合物の添加量は、(A)成分として使用するポリアミド酸エステル100質量部に対し、0.01質量部~10質量部であることが好ましく、更に好ましくは0.1質量部~2質量部である。添加量が0.01質量部以上であると密着性に優れ、また10質量部以下であると保存安定性に優れる。

10

【0095】

本開示の感光性樹脂組成物は、典型的には、上記各成分及び必要に応じてさらに使用される任意成分を溶剤に溶解してワニス状にした感光性樹脂組成物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)樹脂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、 γ -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

20

【0096】

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

【0097】

更に、感光性樹脂組成物の保存安定性を向上させる観点から、アルコール類を含む溶剤が好ましい。好適に使用できるアルコール類は、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、及びプロピレングリコール等のジアルコール類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、及び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、及び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。

30

40

【0098】

溶剤が、オレフィン系二重結合を有さないアルコールを含有する場合、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上記含量が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、50質量%以下の場合、(A)樹脂の溶解性が良好になる。

【0099】

50

< 硬化レリーフパターンの製造方法 >

硬化レリーフパターンの製造方法は、以下の工程（１）～（４）：

（１）上述したネガ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布して、感光性樹脂層を該基板上に形成する工程、

（２）該感光性樹脂層を露光する工程、

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

（４）該レリーフパターンを加熱処理して、硬化レリーフパターンを形成する工程を含む、硬化レリーフパターンの製造方法を提供することができる。

【０１００】

以下、各工程について説明する。

10

（１）ネガ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布して、感光性樹脂層を該基板上に形成する工程

本工程では、ネガ型感光性樹脂組成物を基材上に塗布し、必要に応じて、その後に乾燥させて、感光性樹脂層を形成する。基板としては、少なくとも表面（感光性樹脂層が形成される面）が、銅又は銅合金から形成されたものを用いることができる。特に、本開示の感光性樹脂組成物を用いることで、銅又は銅合金の上でも高い密着性を有し、マイグレーションが抑制された硬化膜および硬化レリーフパターンを与えることができる。

【０１０１】

感光性樹脂組成物の基板上への塗布方法としては、従来から感光性樹脂組成物の塗布に用いられていた方法、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。

20

【０１０２】

必要に応じて、ネガ型感光性樹脂組成物から成る塗膜を乾燥させることができる。乾燥方法としては、例えば、風乾、オープン又はホットプレートによる加熱乾燥、真空乾燥等の方法が用いられる。また、塗膜の乾燥は、ネガ型感光性樹脂組成物中の（Ａ）ポリイミド前駆体のイミド化が起こらないような条件で行うことが望ましい。具体的には、風乾又は加熱乾燥を行う場合、 $20 \sim 140$ で１分～１時間の条件で乾燥を行うことができる。以上により基板上に感光性樹脂層を形成できる。

【０１０３】

30

（２）該感光性樹脂層を露光する工程

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

【０１０４】

この後、光感度の向上等の目的で、必要に応じて、任意の温度及び時間の組合せによる露光後ベーク（ＰＥＢ）及び／又は現像前ベークを施してもよい。ベーク条件の範囲は、温度は $40 \sim 120$ であることが好ましく、時間は 10 秒～ 240 秒であることが好ましいが、ネガ型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。

40

【０１０５】

（３）該露光後の感光性樹脂層を現像して、レリーフパターンを形成する工程

本工程では、露光後の感光性樹脂層のうち未露光部を現像除去する。露光（照射）後の感光性樹脂層を現像する現像方法としては、従来知られているフォトレジストの現像方法、例えば、回転スプレー法、パドル法、超音波処理を伴う浸漬法等の中から任意の方法を選択して使用することができる。また、現像の後、レリーフパターンの形状を調整する等の目的で、必要に応じて、任意の温度及び時間の組合せによる現像後ベークを施してもよい。現像に使用される現像液としては、例えば、ネガ型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、例えば、 N -メチル- 2 -ピロリドン、 N -シクロヘキシル- 2 -ピロリドン、 N,N -ジメチルアセトアミド

50

、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン、 γ -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、例えば、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、ネガ型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。

【0106】

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

本工程では、上記現象により得られたレリーフパターンを加熱して感光成分を希散させるとともに、(A)ポリイミド前駆体をイミド化させることによって、ポリイミドから成る硬化レリーフパターンに変換する。加熱硬化の方法としては、例えば、ホットプレートによるもの、オープンを用いるもの、温度プログラムを設定できる昇温式オープンを用いるもの等種々の方法を選ぶことができる。加熱は、例えば、200～400で30分～5時間の条件で行うことができる。加熱硬化時の雰囲気気体としては空気を用いてもよく、窒素、アルゴン等の不活性ガスを用いることもできる。

10

【0107】

<半導体装置>

上述した硬化レリーフパターンの製造方法により得られる硬化レリーフパターンを有して成る、半導体装置も提供される。したがって、半導体素子である基材と、上述した硬化レリーフパターン製造方法により該基材上に形成されたポリイミドの硬化レリーフパターンとを有する半導体装置が提供されることができ。また、本開示は、基材として半導体素子を用い、上述した硬化レリーフパターンの製造方法を工程の一部として含む半導体装置の製造方法にも適用できる。本開示の半導体装置は、上記硬化レリーフパターン製造方法で形成される硬化レリーフパターンを、表面保護膜、層間絶縁膜、再配線用絶縁膜、フリップチップ装置用保護膜、又はパンプ構造を有する半導体装置の保護膜等として形成し、既知の半導体装置の製造方法と組合せることで製造することができる。

20

【0108】

<表示体装置>

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

30

【0109】

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

【実施例】

【0110】

以下、本開示の実施例を具体的に説明するが、本開示はこれに限定されるものではない。実施例、比較例、及び製造例においては、ポリマー又はネガ型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を行った。

40

【0111】

《測定及び評価方法》

(1) 銅マイグレーション評価

6インチのシリコンウェハー(フジミ電子工業株式会社製、厚み $625 \pm 25 \mu\text{m}$)上に、スパッタ装置(L-440S-FHL型、キヤノンアネルバ社製)を用いて200nm厚のTi、400nm厚の銅をこの順にスパッタした。続いて、このウェハー上に、後述の方法により調製した感光性ポリアミド酸エステル組成物を、コーターデベロッパー(

50

D - S p i n 6 0 A 型、S O K U D O 社製)を用いて回転塗布し、乾燥することにより 10 μ m 厚の塗膜を形成した。この塗膜に、テストパターン付マスクを用いて、平行光マスクアライナー (P L A - 5 0 1 F A 型、キヤノン社製)により 3 0 0 m J / c m 2 のエネルギーを照射した。次いで、この塗膜を、現像液としてシクロペンタノンを用いて、コーターデベロッパ (D - S p i n 6 0 A 型、S O K U D O 社製)でスプレー現像した。そして、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により、銅上のレリーフパターンを得た。

【0112】

銅上に該レリーフパターンを形成したウェハーを、昇温プログラム式キュア炉 (V F - 2 0 0 0 型、光洋リンドバーグ社製)を用いて、窒素雰囲気下、2 0 0 において2時間加熱処理した。このようにして、銅上に約 6 ~ 7 μ m 厚のポリイミド樹脂からなる硬化レリーフパターンを得た。得られた硬化レリーフパターンを以下の高温保存試験により銅マイグレーションの発生を確認した。まず、銅上に該硬化レリーフパターンを形成したウェハーを、昇温プログラム式キュア炉 (V F - 2 0 0 0 型、光洋リンドバーグ社製)を用いて、湿度 5 % の空气中で、1 5 0 で 1 6 8 時間加熱した。続いて、集束イオンビーム加工観察装置 J I B 4 0 0 0 (日本電子株式会社製)を用いて、銅上のポリイミド樹脂層を切削し、ポリイミド樹脂と銅界面との断面を得た。得られたポリイミド樹脂層と銅界面との断面を F E - S E M (S - 4 8 0 0 型、日立ハイテクノロジーズ社製)によって観察した。F E - S E M 上の測長プログラムを用いて、界面に発生しているマイグレーション層の厚みを測定した。

「A」：銅マイグレーションの厚みが 0 n m 以上 2 5 n m 未満

「B」：銅マイグレーションの厚みが 2 5 n m 以上 5 0 n m 未満

「C」：銅マイグレーションの厚みが 5 0 n m 以上 7 5 n m 未満

「D」：銅マイグレーションの厚みが 7 5 n m 以上

【0113】

(2) 銅密着性評価

後述の方法により調製した感光性樹脂組成物を、上述の硬化レリーフパターンの作成と同様に、予め T i 及び C u をスパッタしておいた 6 インチシリコンウェハー上に塗布、プリベークした後、昇温プログラム式キュア炉 (V F - 2 0 0 0 型、光洋リンドバーグ社製)を用いて、窒素雰囲気下、2 0 0 において2時間加熱処理することにより、C u 上に約 1 0 μ m 厚の樹脂から成る硬化レリーフパターンを得た。加熱処理後の膜に J I S K 5 6 0 0 - 5 - 6 規格のクロスカット法に準じて、銅基板 / 硬化樹脂塗膜間の接着特性を以下の基準に基づき、評価した。

「A」：基板に接着している硬化樹脂塗膜の格子数が 1 0 0

「B」：基板に接着している硬化樹脂塗膜の格子数が 7 0 ~ 1 0 0 未満

「C」：基板に接着している硬化樹脂塗膜の格子数が 4 0 ~ 7 0 未満

「D」：基板に接着している硬化樹脂塗膜の格子数が 4 0 未満

【0114】

(3) 湿熱試験後の破断伸度測定

6 インチシリコンウェハー上に、硬化後の膜厚が約 7 μ m となるように感光性樹脂組成物を回転塗布乾燥した後、全面に露光し、昇温プログラム式キュア炉 (V F - 2 0 0 0 型、日本国、光洋リンドバーグ社製)を用いて、窒素雰囲気下、2 0 0 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、高温加速試験 (平山製作所製 P C - 4 4 2 R 8 D、1 3 0 、8 5 % R H、1 6 8 時間)を行った後、ダイシングソー (D A D 3 3 5 0 型、D I S C O 社製)を用いて 3 m m 幅の短冊状にカットした後、4 6 % フッ化水素酸を用いてシリコンウェハーから剥がして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 (U T M - I I - 2 0 型、オリエンテック社製)を用いて、A S T M D 8 8 2 - 0 9 に従って測定した。

「A」：破断伸度が 2 5 % 以上

「B」：破断伸度が 2 0 % 以上 2 5 % 未満

10

20

30

40

50

「C」：破断伸度が15%以上20%未満

「D」：破断伸度が15%未満

【0115】

《(A)樹脂の製造例》

<製造例1>((A)樹脂としてのポリマーA-1の合成)

4,4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)155g(0.5mol)を2リットル容量のセパラブルフラスコに入れ、次いで2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)135g(1.04mol)とγ-ブチロラクトン400mlを入れた。室温下で攪拌し、攪拌しながらピリジン79.1gを加え、16時間攪拌した。

【0116】

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)203gをγ-ブチロラクトン200ml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た。続いてジアミノジフェニルエーテル(DADPE)89g(0.44mol)をγ-ブチロラクトン280ml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4時間攪拌した後、エチルアルコール40mlを加えて1時間攪拌し、次に、γ-ブチロラクトン1リットルを加えた。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。

【0117】

得られた反応液を4リットルのエチルアルコールに加えて粗ポリマーから成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2.5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30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(ポリマーA-1)を得た。ポリマーA-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24,000であった。

【0118】

<製造例2>((A)樹脂としてのポリマーA-2の合成)

製造例1のODPA155g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(BPDA)147g(0.5mol)を用いた以外は、前述の製造例1に記載の方法と同様にして反応を行い、ポリマーA-2を得た。ポリマーA-2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20,000であった。

【0119】

<製造例3>((A)樹脂としてのポリマーA-3の合成)

製造例1のDADPE89gに代えて2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル(mTB)94g(0.44mol)を用いた以外は、前述の製造例1に記載の方法と同様にして反応を行い、ポリマーA-3を得た。ポリマーA-3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26,000であった。

【0120】

<製造例4>((A)樹脂としてのポリマーA-4の合成)

製造例1のDADPE89gに代えてp-フェニレンジアミン(pPD)46g(0.44mol)を用いた以外は、前述の製造例1に記載の方法と同様にして反応を行い、ポリマーA-4を得た。ポリマーA-4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19,000であった。

【0121】

<製造例5>((A)樹脂としてのポリマーA-5の合成)

製造例1のDADPE89gに代えて2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)176g(0.44mol)を用いた以外は、前述の製造

10

20

30

40

50

例 1 に記載の方法と同様にして反応を行い、ポリマー A - 5 を得た。ポリマー A - 5 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 25,000 であった。

【0122】

<製造例 6>（（A）樹脂としてのポリマー A - 6 の合成）

製造例 1 の ODPA 155 g に代えて ODPA 124 g（0.4 mol）、BPDA 29 g（0.1 mol）を用いた以外は、前述の製造例 1 に記載の方法と同様にして反応を行い、ポリマー A - 6 を得た。ポリマー A - 6 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 20,000 であった。

10

【0123】

<製造例 7>（（A）樹脂としてのポリマー A - 7 の合成）

製造例 1 の ODPA 155 g に代えて ODPA 62 g（0.2 mol）、PMDA 65 g（0.3 mol）を用い、DADPE 89 g に代えて mTB 94 g（0.44 mol）を用いた以外は、前述の製造例 1 に記載の方法と同様にして反応を行い、ポリマー A - 7 を得た。ポリマー A - 7 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 20,000 であった。

【0124】

<製造例 8>（（A）樹脂としてのポリマー A - 8 の合成）

攪拌装置と攪拌翼を備えたガラス製の 3 L のセパラブルフラスコに、2,2'-ビス（トリフルオロメチル）-4,4'-ジアミノビフェニル（TFMB）64.1 g（0.2 mol）、4,4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸二無水物（6FDA）97.7 g（0.22 mol）およびジメチルアセトアミド（DMAc）500 g を入れて攪拌し、TFMB と 6FDA を DMAc に溶解させた。さらに窒素気流下で、12 時間室温で攪拌を続けて重合反応を行い、ポリアミド酸溶液を得た。

20

【0125】

得られたポリアミド酸溶液にピリジン 16 g を添加した後、室温で無水酢酸 82 g を滴下しながら投入した。その後、更に液温を 20 ~ 100 に保って 24 時間攪拌を続けてイミド化反応を行い、ポリイミド溶液を得た。

【0126】

得られたポリイミド溶液を、5 L の容積の容器中で、攪拌しながら 1,000 g のメタノール中に投入して、ポリイミド樹脂を析出させた。その後、吸引濾過装置を用いて固体のポリイミド樹脂を濾別し、さらに 1,000 g のメタノールを用いて洗浄を行った。そして、真空乾燥機を用いて、100 で 24 時間乾燥を行い、更に 200 で 3 時間乾燥させた。以上により、末端に酸無水物基を有するポリイミド粉体であるポリマー（A - 8）を得た。ポリマー A - 8 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 25,000 であった。

30

【0127】

ポリマー A - 1 ~ ポリマー A - 8 の合成に用いた化合物を表 1 にまとめて示す。

【0128】

40

【表 1】

表 1.

ポリマーA	酸無水物 1	酸無水物 2	ジアミン
A- 1	ODPA		DADPE
A- 2	BPDA		DADPE
A- 3	ODPA		m-TB
A- 4	ODPA		pフェニレンジアミン
A- 5	ODPA		BAPP
A- 6	ODPA	BPDA	DADPE
A- 7	ODPA	PMDA	mTB
A- 8	6FDA		TFMB

10

【 0 1 2 9 】

《感光性樹脂組成物の製造例》

20

< 実施例 1 >

ポリマーAを用いて以下の方法でネガ型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。ポリマーA 100 g ((A) ポリイミド前駆体)、TR-PBG-3057 2.0 g ((B) 光重合開始剤)、2,4-ジアミノ-6-[2-(2-ウンデシル-1-イミダゾリル)エチル]-1,3,5-トリアジン ((C) 2,4-置換-1,3,5-トリアジン誘導体、四国化成社製)、テトラエチレングリコールジメタクリレート 8.0 g (NKエステル4G、新中村化学工業社) を、 - ブチロラクトン (以下ではGBL という) 150 g とジメチルスルホキシド (以下ではDMSO という) 40 g に溶解した。得られた溶液の粘度を、少量の該溶媒を更に加えることによって約40ポイズに調整し、ネガ型感光性樹脂組成物とした。該組成物を、前述の方法に従って評価した。

30

【 0 1 3 0 】

< 実施例 2 ~ 29、および比較例 1 >

表2に示す通りの配合比で配合すること以外は実施例1と同様のネガ型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。評価結果を表2に示す。なお、表2中、略号で示す化合物を表3及び表4に示す。

【 0 1 3 1 】

40

50

【 表 2 】

表 2.

	ポリマー1		ポリマー2		光重合開始剤		含窒素複素環化合物		テトラゾール化合物		架橋剤		銅密着性	銅マイグレーション
	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量		
実施例1	A-1	100	-	-	B-1	2	C-1	0.5	-	-	E-1	8	A	B
実施例2	A-1	100	-	-	B-1	2	C-2	0.5	-	-	E-1	8	A	B
実施例3	A-1	100	-	-	B-1	2	C-3	0.5	-	-	E-1	8	A	B
実施例4	A-1	100	-	-	B-1	2	C-4	0.5	-	-	E-1	8	A	B
実施例5	A-1	100	-	-	B-1	2	C-5	0.5	-	-	E-1	8	B	B
実施例6	A-1	100	-	-	B-1	2	C-6	0.5	-	-	E-1	8	C	C
実施例7	A-1	100	-	-	B-1	2	C-7	0.5	-	-	E-1	8	A	B
実施例8	A-1	100	-	-	B-1	2	C-8	0.5	-	-	E-1	8	A	B
実施例9	A-1	100	-	-	B-1	2	C-9	0.5	-	-	E-1	8	A	B
実施例10	A-1	100	-	-	B-1	2	C-10	0.5	-	-	E-1	8	C	C
実施例11	A-1	100	-	-	B-1	2	C-1	0.5	D-1	3	E-1	8	A	A
実施例12	A-1	100	-	-	B-1	2	C-2	0.5	D-1	3	E-1	8	A	A
実施例13	A-1	100	-	-	B-1	2	C-3	0.5	D-1	3	E-1	8	A	A
実施例14	A-1	100	-	-	B-1	2	C-4	0.5	D-1	3	E-1	8	A	A
実施例15	A-1	100	-	-	B-1	2	C-5	0.5	D-1	3	E-1	8	A	B
実施例16	A-1	100	-	-	B-1	2	C-6	0.5	D-1	3	E-1	8	B	B
実施例17	A-1	100	-	-	B-1	2	C-7	0.5	D-1	3	E-1	8	A	A
実施例18	A-1	100	-	-	B-1	2	C-8	0.5	D-1	3	E-1	8	A	A
実施例19	A-1	100	-	-	B-1	2	C-9	0.5	D-1	3	E-1	8	A	A
実施例20	A-1	100	-	-	B-1	2	C-10	0.5	D-1	3	E-1	8	B	B
実施例21	A-1	100	-	-	B-1	2	C-1	0.5	D-2	3	E-1	8	B	A
実施例22	A-1	60	A-2	40	B-1	2	C-1	0.5	-	-	E-1	8	A	A
実施例23	A-2	100	-	-	B-1	2	C-1	0.5	-	-	E-1	8	A	B
実施例24	A-3	100	-	-	B-1	2	C-1	0.5	-	-	E-1	8	A	B
実施例25	A-4	100	-	-	B-1	2	C-1	0.5	-	-	E-1	8	A	B
実施例26	A-5	100	-	-	B-1	2	C-1	0.5	-	-	E-1	8	A	B
実施例27	A-6	100	-	-	B-1	2	C-1	0.5	-	-	E-1	8	A	A
実施例28	A-7	100	-	-	B-1	2	C-1	0.5	-	-	E-1	8	A	A
実施例29	A-8	100	-	-	B-1	2	C-1	0.5	-	-	E-1	8	A	B
比較例1	A-1	100	-	-	B-1	2	-	-	-	-	E-1	8	D	D

【 0 1 3 2 】

10

20

30

40

50

【 表 3 】

表 3.

化合物B	光開始剤
B-1	TR-PBG-3057
化合物D	含窒素複素環式化合物
D-1	5-アミノ-1H-テトラゾール
D-2	1H-テトラゾール
化合物E	架橋剤
F-1	NKエステル4G

10

【 0 1 3 3 】

20

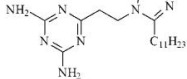
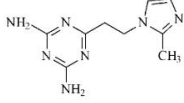
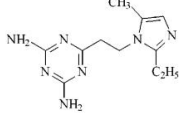
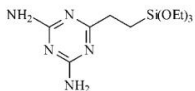
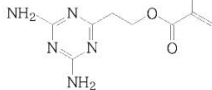
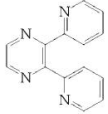
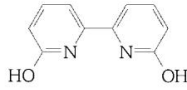
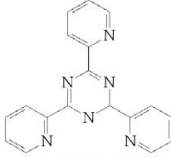
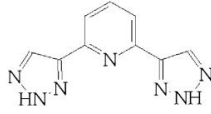
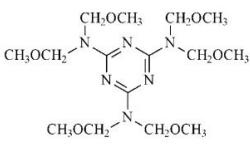
30

40

50

【表 4】

表 4.

化合物C	
C-1	2,4-ジアミノ-6-[2-(2-ウンデシル-1-イミダゾリル)エチル]-1,3,5-トリアジン (四国化成 (株) 製) 
C-2	2,4-ジアミノ-6-[2-(2-メチル-1-イミダゾリル)エチル]-1,3,5-トリアジン (四国化成 (株) 製) 
C-3	2,4-ジアミノ-6-[2-(2-エチル-4-メチル-1-イミダゾリル)エチル]-1,3,5-トリアジン (四国化成 (株) 製) 
C-4	2,4-ジアミノ-6-トリエトキシシリルエチル-1,3,5-トリアジン (四国化成 (株) 製) 
C-5	2,4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-1,3,5-トリアジン (四国化成 (株) 製) 
C-6	2,3-ビス(2-ピリジル)ピラジン (シグマアルドリッチ製) 
C-7	2,2'-ビピリジン-6,6'-ジオール (東京化成工業 (株) 製) 
C-8	2,4,6-トリス(2-ピリジル)-s-トリアジン (富士フイルム和光純薬 (株) 製) 
C-9	2,6-ジ(2H-1,2,3-トリアゾール-4-イル)ピリジン (東京化成工業 (株) 製) 
C-10	2,4,6-トリス[ビス(メトキシメチル)アミノ]-1,3,5-トリアジン (東京化成工業 (株) 製) 

10

20

30

40

【0134】

表 2 から明らかなように、一般式 (4) 又は (5) で表される (C) 含窒素複素環化合物を含有する実施例 1 ~ 29 では、いずれも銅密着、銅マイグレーションおよび湿熱試験後の破断伸度において良好な結果が得られた。しかしながら、(C) 含窒素複素環化合物を含有しない比較例では、銅密着、銅マイグレーションおよび湿熱試験後の破断伸度において十分な結果が得られなかった。

【0135】

以上、本開示の実施形態の例について説明してきたが、本開示はこれに限定されるものではなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

50

【産業上の利用可能性】**【0136】**

本開示による感光性樹脂組成物を用いることで、銅又は銅合金の上でも密着性に優れ、マイグレーションを抑制することが可能なものとなり、硬化レリーフパターンの形成に用いられる感光性組成物、硬化レリーフパターンの形成方法、硬化レリーフパターンを有する半導体装置として広く利用することができる。

10

20

30

40

50

(51) 國際特許分類

FI

テーマコード（参考）

G 0 3 F 7/20 (2006.01)

G 0 3 F 7/20 5 0 1

G 0 3 F 7/004(2006.01)

G 0 3 F	7/20	5 2 1
---------	------	-------

G 0 3 F 7/004 5 0 1

H 0 1 L 21/312 D

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

F ターム (参考) 2H197 AA01 AA04 AA10 CA03 CE01 HA02 HA03

2H225 AC64 AC66 AD06 AE03P AM77P AM99P AN54P AN73P AN82P AN85P

AN86P BA01P CB03 CC01 CC13

4J127 AA03 AA06 BA01 BA041 BA042 BA151 BA152 BB041 BB042 BB081

BB082 BB221 BB222 BC031 BC032 BC131 BC132 BD261 BD262 BE241 BE242

BE24Y BF441 BF442 BF471 BF472 BG161 BG162 BG16X BG251 BG252 CB281

DA25 EA13 FA16

5F033 RR22 RR27 SS22 XX14 XX28

5F058 AA10 AC02 AD04 AF04 AG01