

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7059632号

(P7059632)

(45)発行日 令和4年4月26日(2022.4.26)

(24)登録日 令和4年4月18日(2022.4.18)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 79/08 (2006.01)

C 0 8 L 79/08

C 0 8 G 69/26 (2006.01)

C 0 8 G 69/26

C 0 8 G 73/06 (2006.01)

C 0 8 G 73/06

C 0 8 G 73/10 (2006.01)

C 0 8 G 73/10

C 0 8 G 73/14 (2006.01)

C 0 8 G 73/14

請求項の数 26 (全66頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2017-549537(P2017-549537)

(86)(22)出願日 平成29年8月30日(2017.8.30)

(86)国際出願番号 PCT/JP2017/031099

(87)国際公開番号 WO2018/047688

(87)国際公開日 平成30年3月15日(2018.3.15)

審査請求日 令和2年7月29日(2020.7.29)

(31)優先権主張番号 特願2016-176288(P2016-176288)

(32)優先日 平成28年9月9日(2016.9.9)

(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 増田 有希

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 橋本 啓華

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 奥田 良治

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

審査官 古妻 泰一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a)樹脂、(b)酸化防止剤、(d)架橋剤を含有する樹脂組成物であって、
前記(a)樹脂が、ポリイミド前駆体、ポリアミド、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、およびこれらの共重合体から選択される1種類以上の樹脂を含んでなり、
前記(b)酸化防止剤が、ヒンダードフェノール構造を有する酸化防止剤であり、
前記(d)架橋剤が、一分子中にフェノール性水酸基を3つ以上有し、かつ前記フェノール性水酸基の両オルト位に分子量40以上の置換基を有する架橋剤であり、
該分子量40以上の置換基が、アルコキシメチル基であることを特徴とする、樹脂組成物。

【請求項2】

(a)樹脂、(b)酸化防止剤、(d)架橋剤を含有する樹脂組成物であって、
前記(a)樹脂が、少なくともポリアミドとポリイミドの共重合体を含んでなり、
前記(d)架橋剤が、一分子中にフェノール性水酸基を有し、かつ前記フェノール性水酸基の両オルト位に分子量40以上の置換基を有する架橋剤であり、
前記ポリアミドと前記ポリイミドの構造単位合計100モル%に対する、前記ポリイミドの構造単位の含有量が2～50モル%の範囲内であることを特徴とする、樹脂組成物。

【請求項3】

(a)樹脂、(b)酸化防止剤、(d)架橋剤を含有する樹脂組成物であって、
前記(a)樹脂が、少なくともポリアミドとポリイミドの共重合体を含んでなり、
前記(d)架橋剤が、一分子中にフェノール性水酸基を有し、かつ前記フェノール性水酸

基の両オルト位に分子量 40 以上の置換基を有する架橋剤であり、
前記ポリアミドが脂肪族基を有するジアミン由来の構造単位を有し、かつ、全ジアミン由来の構造単位 100 モル%に対する、前記脂肪族基を有するジアミン由来の構造単位の含有量が 5 ~ 40 モル%の範囲内であることを特徴とする、樹脂組成物。

【請求項 4】

前記 (a) 樹脂が、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂であり、さらに、(c) ナフトキノンジアジド化合物を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の樹脂組成物。

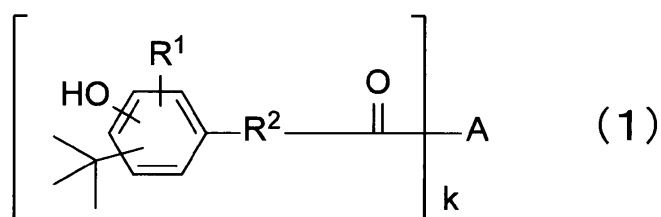
【請求項 5】

前記 (d) 架橋剤が、一分子中にフェノール性水酸基を 3 以上有する架橋剤である、請求項 2 または 3 に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

前記 (b) 酸化防止剤が、一般式 (1) で表される化合物を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【化 1】

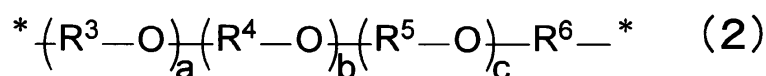


(一般式 (1) 中、R¹ は水素原子または炭素数 2 以上のアルキル基を表し、R² は炭素数 2 以上のアルキレン基を表す。A は、炭素数 2 以上のアルキレン基、O 原子、および N 原子のうち少なくともいずれかを含む 1 ~ 4 価の有機基を示す。k は 1 ~ 4 の整数を示す。)

【請求項 7】

前記 (a) 樹脂が、一般式 (2) で表される構造単位を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【化 2】



(一般式 (2) 中、R³ ~ R⁶ はそれぞれ独立に炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基を示し、a、b、および c はそれぞれ、1 ≤ a ≤ 20、0 ≤ b ≤ 20、0 ≤ c ≤ 20 の範囲内の整数を表し、繰り返し単位の配列はブロック的でもランダム的でもよい。また一般式 (2) 中、* は化学結合を示す。)

【請求項 8】

前記 (a) 樹脂が、少なくともポリアミドとポリイミドの共重合体を含んでなり、
前記ポリアミドが脂肪族基を有するジアミン由来の構造単位を有し、かつ、全ジアミン由来の構造単位 100 モル%に対する、前記脂肪族基を有するジアミン由来の構造単位の含有量が 5 ~ 40 モル%の範囲内である、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

前記 (a) 樹脂が、少なくともポリアミドとポリイミドの共重合体を含んでなり、
前記ポリアミドと前記ポリイミドの構造単位合計 100 モル%に対する、前記ポリイミドの構造単位の含有量が 2 ~ 50 モル%の範囲内である、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 10】

さらに、(e) 一般式 (3) で表される化合物を含有し、前記 (a) 樹脂 100 質量部に対する前記 (e) 一般式 (3) で表される化合物の含有量が 0.5 ~ 15 質量部の範囲内

10

20

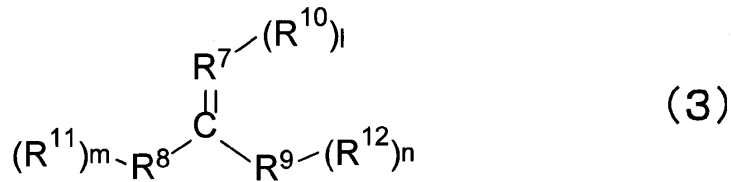
30

40

50

である、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【化 3】



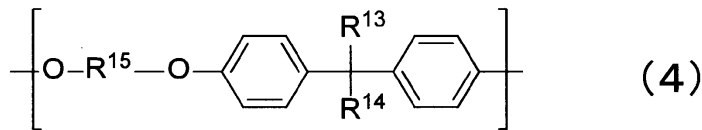
(一般式(3)中、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ は、O原子またはS原子、N原子のいずれかを示し、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ のうち少なくとも1つはS原子を示す。 l は0もしくは1を示し、 m 、 n は0~2の整数を示す。 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{12}$ は、各々独立に、水素原子または炭素数1~20の有機基を示す。)

10

【請求項 11】

さらに、(f)下記一般式(4)で表される構造単位を有する熱架橋剤を含有する、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【化 4】



20

(一般式(4)中、 R^{13} および R^{14} は、各々独立に、水素原子またはメチル基を示す。 R^{15} は炭素数2以上のアルキレン基を有する2価の有機基であり、直鎖状、分岐状、および環状のいずれでも良い。)

【請求項 12】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の樹脂組成物から形成された樹脂シート。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の樹脂組成物を硬化した硬化膜。

30

【請求項 14】

請求項 12 に記載の樹脂シートを硬化した硬化膜。

【請求項 15】

破断点伸度が50%以上である、請求項 13 または 14 に記載の硬化膜。

【請求項 16】

請求項 4 ~ 10 のいずれかに記載の樹脂組成物を基板上に塗布し、または請求項 12 に記載の樹脂シートを基板上にラミネートし、乾燥して樹脂膜を形成する工程と、マスクを介して露光する工程と、照射部をアルカリ溶液で溶出または除去して現像する工程と、および現像後の樹脂膜を加熱処理する工程を含む、硬化膜のレリーフパターンの製造方法。

【請求項 17】

40

前記樹脂組成物を基板上に塗布し、乾燥して樹脂膜を形成する工程が、スリットノズルを用いて基板上に塗布する工程を含む、請求項 16 に記載の硬化膜のレリーフパターンの製造方法。

【請求項 18】

請求項 13 ~ 15 のいずれかに記載の硬化膜が銅金属の再配線間の層間絶縁膜として配置された、半導体電子部品または半導体装置。

【請求項 19】

前記再配線が酸化処理された銅金属配線で構成された、請求項 18 に記載の半導体電子部品または半導体装置。

【請求項 20】

50

前記再配線が銅金属配線であり、銅金属配線の幅と隣り合う配線同士の間隔が $5\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 8 または 1 9 に記載の半導体電子部品または半導体装置。

【請求項 2 1】

請求項 1 3 ~ 1 5 のいずれかに記載の硬化膜が、シリコンチップが配置された封止樹脂基板上に、再配線間の層間絶縁膜として配置された、半導体電子部品または半導体装置。

【請求項 2 2】

前記再配線が銅金属配線であって、更にバンプを介して半導体チップと銅金属配線とを接続している請求項 1 8 ~ 2 1 に記載の半導体電子部品または半導体装置。

【請求項 2 3】

前記再配線層が、半導体チップに近づくにつれ、金属配線の幅と隣り合う配線同士の間隔が狭くなる請求項 1 8 ~ 2 2 に記載の半導体電子部品または半導体装置。

10

【請求項 2 4】

前記層間絶縁膜の厚みが、半導体チップに対して近づくにつれ、薄くなる請求項 1 8 ~ 2 3 に記載の半導体電子部品または半導体装置。

【請求項 2 5】

請求項 1 3 ~ 1 5 のいずれかに記載の硬化膜を具備する有機 EL 表示装置。

【請求項 2 6】

請求項 1 3 ~ 1 5 のいずれかに記載の硬化膜を、仮貼り材料が配置された支持基板上に再配線間の層間絶縁膜として配置する工程と、

その上にシリコンチップと封止樹脂を配置する工程と、

20

その後、仮貼り材料が配置された支持基板と再配線を剥離する工程を含む、半導体電子部品または半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物に関する。より詳しくは、半導体素子等の表面保護膜、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樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、電子機器の半導体素子の表面保護膜や層間絶縁膜等には、耐熱性や機械特性等に優れたポリイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂などが広く使用されている。ポリイミドやポリベンゾオキサゾールを表面保護膜または層間絶縁膜として使用する場合、スルーホール等の形成方法の 1 つは、ポジ型のフォトレジストを用いるエッチングである。しかし、この方法では、フォトレジストの塗布や剥離の工程が必要であり、煩雑であるという問題がある。そこで作業工程の合理化を目的に感光性が付与された耐熱性材料の検討がなされてきた。

30

【0003】

通常、ポリイミドやポリベンゾオキサゾールは、それらの前駆体の塗膜を熱的に脱水閉環させて優れた耐熱性および機械特性を有する薄膜を得る。その場合、通常 350°C 前後の高温焼成を必要とする。ところが、例えば次世代メモリとして有望な MRAM (Magnetoresistive Random Access Memory: 磁気抵抗メモリ) や、封止樹脂は、高温に弱い。そのため、このような素子の表面保護膜や、封止樹脂上に再配線構造を形成するファンアウトウエハレベルパッケージの層間絶縁膜に用いるために、約 250°C 以下の低温での焼成で硬化し、従来の材料を 350°C 前後の高温で焼成した場合と遜色ない、信頼性の高い膜特性が得られるポリイミド樹脂またはポリベンゾオキサゾール樹脂が求められている。

40

【0004】

また、近年の半導体パッケージは、高集積化、小型化および高速度化の要請に伴い、配線の微細化が進んでいる。これに伴い、表面保護膜や層間絶縁膜等においても微細なパターンが形成できる感光性樹脂組成物が求められているが、非感光性の樹脂組成物や、露光部

50

が架橋することで現像液に不溶となるネガ型感光性樹脂組成物では微細なパターンが形成できず、また硬化時の膜収縮が大きいと、面内均一性が悪いという課題があった。

【 0 0 0 5 】

一方で耐熱性樹脂組成物を半導体等の用途に用いる場合、加熱硬化後の膜はデバイス内に永久膜として残る。このため、加熱硬化後の膜の物性が重要であり、実使用の加速試験である信頼性評価後の硬化膜の物性、特に伸度について、要求仕様を満たすことを確認した上で半導体パッケージに供される。また、半導体パッケージにおける信頼性として、半導体チップ表面に形成される材料との密着性が重要である。とりわけウエハレベルパッケージの配線層間の絶縁膜などの用途として用いる場合は、電極や配線などに用いる金属材料との密着性が重要となる。ところが、上記の低温硬化可能な樹脂を含む樹脂組成物はこれら配線材料として用いられる金属との密着性が低いという課題があった。特に、微細なパターンが形成できる感光性樹脂組成物から形成された樹脂硬化膜の場合、組成物を構成する感光剤、増感剤、酸発生剤および溶解調整剤などの添加物が加熱硬化後も硬化膜中に残留しているため、添加物を含有していないものよりも密着強度は低いものであった。

10

【 0 0 0 6 】

これらの課題に対して、感光性樹脂に銅変色防止剤を添加することで、銅腐食を抑制する感光性樹脂組成物（特許文献 1 参照）、脂肪族基を有するポリベンゾオキサゾールに複素環状化合物を添加することで、銅への密着性や高伸度が得られる感光性樹脂組成物（特許文献 2 参照）が開示されている。また、ポリイミド樹脂に酸化防止剤とエポキシ樹脂を加えることで伸度を向上させる検討も行われている（特許文献 3 参照）。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 文献 】特開 2 0 1 1 - 1 6 9 9 8 0 号公報

特開 2 0 1 0 - 9 6 9 2 7 号公報

特開 2 0 1 0 - 7 7 3 8 2 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

しかしながら、感光性樹脂に銅変色防止剤を添加した感光性樹脂組成物や、脂肪族基を有するポリベンゾオキサゾールに複素環状化合物を添加した感光性樹脂組成物の硬化膜は、架橋剤と酸化防止剤を適切に組み合わせて用いられていないため、硬化膜の面内均一性が悪く、また、高温保持試験、恒温高湿試験、熱サイクル試験などの信頼性評価後の伸度が低く、また金属配線からの剥離が起こる課題があった。ポリイミド樹脂に酸化防止剤とエポキシ樹脂を加えた樹脂組成物についても、適切な架橋剤が用いられていないため、硬化後の収縮が大きく面内で膜厚・パターンが不均一であるとともに、伸度の低下が起こる問題あり、微細なパターン形成は困難であった。

30

【 0 0 0 9 】

本発明は上記のような従来技術に伴う課題を鑑みてなされたものであり、微細なパターンが得られ、かつ 2 5 0 以下の低温硬化が可能でありながら、面内均一性に優れ、信頼性評価後も高伸度かつ金属配線と高い密着性を有するパターン硬化膜が得られる樹脂組成物を提供するものである。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

上記課題を解決するため、本発明は次の各構成を特徴とするものである。

【 0 0 1 1 】

[1] (a) 樹脂、(b) 酸化防止剤、(d) 架橋剤を含有する樹脂組成物であって、前記 (a) 樹脂が、ポリイミド前駆体、ポリアミド、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、およびこれらの共重合体から選択される 1 種類以上の樹脂を含んでなり、前記 (b) 酸化防止剤が、ヒンダードフェノール構造を有する酸化防止剤であり、

50

前記 (d) 架橋剤が、一分子中にフェノール性水酸基を 3 つ以上有し、かつ前記フェノール性水酸基の両オルト位に分子量 40 以上の置換基を有する架橋剤であり、
該分子量 40 以上の置換基が、アルコキシメチル基であることを特徴とする、樹脂組成物。

[2] (a) 樹脂、(b) 酸化防止剤、(d) 架橋剤を含有する樹脂組成物であって、
前記 (a) 樹脂が、少なくともポリアミドとポリイミドの共重合体を含んでなり、
前記 (d) 架橋剤が、一分子中にフェノール性水酸基を有し、かつ前記フェノール性水酸基の両オルト位に分子量 40 以上の置換基を有する架橋剤であり、
前記ポリアミドと前記ポリイミドの構造単位合計 100 モル%に対する、前記ポリイミドの構造単位の含有量が 2 ~ 50 モル%の範囲内であることを特徴とする、樹脂組成物。

[3] (a) 樹脂、(b) 酸化防止剤、(d) 架橋剤を含有する樹脂組成物であって、
前記 (a) 樹脂が、少なくともポリアミドとポリイミドの共重合体を含んでなり、
前記 (d) 架橋剤が、一分子中にフェノール性水酸基を有し、かつ前記フェノール性水酸基の両オルト位に分子量 40 以上の置換基を有する架橋剤であり、
前記ポリアミドが脂肪族基を有するジアミン由来の構造単位を有し、かつ、全ジアミン由来の構造単位 100 モル%に対する、前記脂肪族基を有するジアミン由来の構造単位の含有量が 5 ~ 40 モル%の範囲内であることを特徴とする、樹脂組成物。

【 0 0 1 2 】

[4] 前記 (a) 樹脂が、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂であり、さらに、(c) ナフトキノンジアジド化合物を含有する [1] ~ [3] のいずれかに記載の樹脂組成物。

【 0 0 1 3 】

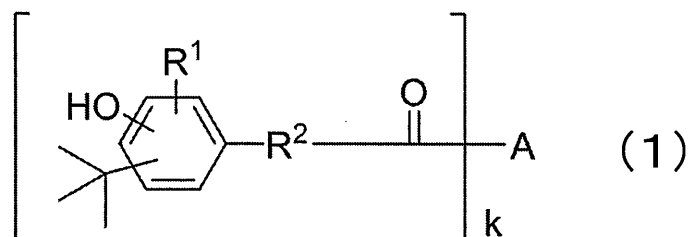
[5] 前記 (d) 架橋剤が、一分子中にフェノール性水酸基を 3 以上有する架橋剤である、[2] または [3] に記載の樹脂組成物。

【 0 0 1 5 】

[6] 前記 (b) 酸化防止剤が、一般式 (1) で表される化合物を含む、[1] ~ [5] のいずれかに記載の樹脂組成物。

【 0 0 1 6 】

【化 1】



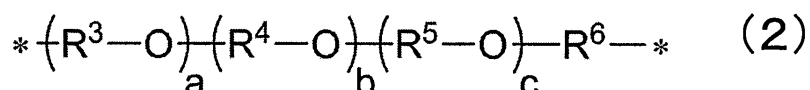
【 0 0 1 7 】

(一般式 (1) 中、R¹ は水素原子または炭素数 2 以上のアルキル基を表し、R² は炭素数 2 以上のアルキレン基を表す。A は、炭素数 2 以上のアルキレン基、O 原子、および N 原子のうち少なくともいずれかを含有 1 ~ 4 価の有機基を示す。k は 1 ~ 4 の整数を示す。)

[7] 前記 (a) 樹脂が、一般式 (2) で表される構造単位を有する、[1] ~ [6] のいずれかに記載の樹脂組成物。

【 0 0 1 8 】

【化 2】



10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

(一般式(2)中、 $R^3 \sim R^6$ はそれぞれ独立に炭素数2～10のアルキレン基を示し、 a 、 b 、および c はそれぞれ、 $1 \leq a \leq 20$ 、 $0 \leq b \leq 20$ 、 $0 \leq c \leq 20$ の範囲内の整数を表し、繰り返し単位の配列はブロック的でもランダム的でもよい。また一般式(2)中、 $*$ は化学結合を示す。)

[8] 前記(a)樹脂が、少なくともポリアミドとポリイミドの共重合体を含んでなり、前記ポリアミドが脂肪族基を有するジアミン由来の構造単位を有し、かつ、全ジアミン由来の構造単位100モル%に対する、前記脂肪族基を有するジアミン由来の構造単位の含有量が5～40モル%の範囲内である、[1]に記載の樹脂組成物。

【 0 0 2 0 】

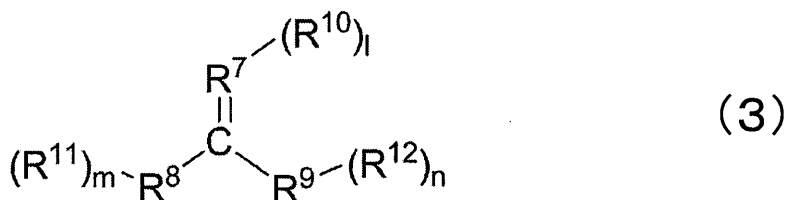
[9] 前記(a)樹脂が、少なくともポリアミドとポリイミドの共重合体を含んでなり、前記ポリアミドと前記ポリイミドの構造単位合計100モル%に対する、前記ポリイミドの構造単位の含有量が2～50モル%の範囲内である、[1]に記載の樹脂組成物。

【 0 0 2 1 】

[10] さらに、(e)一般式(3)で表される化合物を含有し、前記(a)樹脂100質量部に対する前記(e)一般式(3)で表される化合物の含有量が0.5～15質量部の範囲内である、[1]～[9]のいずれかに記載の樹脂組成物。

【 0 0 2 2 】

【化3】



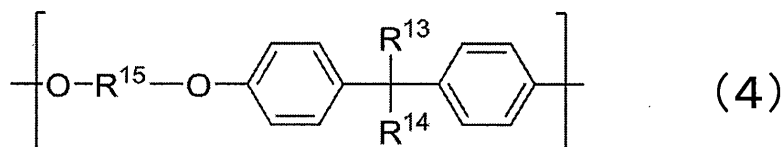
【 0 0 2 3 】

(一般式(3)中、 $R^7 \sim R^9$ は、O原子またはS原子、N原子のいずれかを示し、 $R^7 \sim R^9$ のうち少なくとも1つはS原子を示す。 l は0もしくは1を示し、 m 、 n は0～2の整数を示す。 $R^{10} \sim R^{12}$ は、各々独立に、水素原子または炭素数1～20の有機基を示す。)

[11] さらに、(f)下記一般式(4)で表される構造単位を有する熱架橋剤を含有する、[1]～[10]のいずれかに記載の樹脂組成物。

【 0 0 2 4 】

【化4】



【 0 0 2 5 】

(一般式(4)中、 R^{13} および R^{14} は、各々独立に、水素原子またはメチル基を示す。 R^{15} は炭素数2以上のアルキレン基を有する2価の有機基であり、直鎖状、分岐状、および環状のいずれでも良い。)

[12] [1]～[11]のいずれかに記載の樹脂組成物から形成された樹脂シート。

【 0 0 2 6 】

[13] [1]～[11]のいずれかに記載の樹脂組成物を硬化した硬化膜。

【 0 0 2 7 】

10

20

30

40

50

[1 4] [1 2] に記載の樹脂シートを硬化した硬化膜。

【 0 0 2 8 】

[1 5] 破断点伸度が 5 0 % 以上である、[1 3] または [1 4] に記載の硬化膜。

【 0 0 2 9 】

[1 6] [4] ~ [1 1] のいずれかに記載の樹脂組成物を基板上に塗布し、または [1 2] に記載の樹脂シートを基板上にラミネートし、乾燥して樹脂膜を形成する工程と、マスクを介して露光する工程と、照射部をアルカリ溶液で溶出または除去して現像する工程と、および現像後の樹脂膜を加熱処理する工程を含む、硬化膜のレリーフパターンの製造方法。

【 0 0 3 0 】

[1 7] 前記樹脂組成物を基板上に塗布し、乾燥して樹脂膜を形成する工程が、スリットノズルを用いて基板上に塗布する工程を含む、[1 6] に記載の硬化膜のレリーフパターンの製造方法。

【 0 0 3 1 】

[1 8] [1 3] ~ [1 5] のいずれかに記載の硬化膜が銅金属の再配線間の層間絶縁膜として配置された、半導体電子部品または半導体装置。

【 0 0 3 2 】

[1 9] 前記再配線が酸化処理された銅金属配線で構成された、[1 8] に記載の半導体電子部品または半導体装置。

【 0 0 3 3 】

[2 0] 前記再配線が銅金属配線であり、銅金属配線の幅と隣り合う配線同士の間隔が 5 μ m 以下である、[1 8] または [1 9] に記載の半導体電子部品または半導体装置。

【 0 0 3 4 】

[2 1] [1 3] ~ [1 5] のいずれかに記載の硬化膜が、シリコンチップが配置された封止樹脂基板上に、再配線間の層間絶縁膜として配置された、半導体電子部品または半導体装置。

【 0 0 3 5 】

[2 2] 前記再配線が銅金属配線であって、更にバンプを介して半導体チップと銅金属配線とを接続している [1 8] ~ [2 1] に記載の半導体電子部品または半導体装置。

【 0 0 3 6 】

[2 3] 前記再配線層が、半導体チップに近づくにつれ、金属配線の幅と隣り合う配線同士の間隔が狭くなる [1 8] ~ [2 2] に記載の半導体電子部品または半導体装置。

【 0 0 3 7 】

[2 4] 前記層間絶縁膜の厚みが、半導体チップに対して近づくにつれ、薄くなる [1 8] ~ [2 3] に記載の半導体電子部品または半導体装置。

【 0 0 3 8 】

[2 5] [1 3] ~ [1 5] のいずれかに記載の硬化膜を具備する有機 E L 表示装置。

【 0 0 3 9 】

[2 6] [1 3] ~ [1 5] のいずれかに記載の硬化膜を、仮貼り材料が配置された支持基板上に再配線間の層間絶縁膜として配置する工程と、その上にシリコンチップと封止樹脂を配置する工程と、その後、仮貼り材料が配置された支持基板と再配線を剥離する工程を含む、半導体電子部品または半導体装置の製造方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 4 0 】

微細なパターンが得られ、かつ 2 5 0 以下の低温硬化が可能でありながら面内均一性に優れ、信頼性評価後も高伸度かつ金属配線と高い密着性を有するパターン硬化膜が得られる樹脂組成物を提供する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 1 】

10

20

30

40

50

【図 1】 バンプを有する半導体装置のパッド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】 本発明の実施例を示す半パッド部分の拡大断面図である。

【図 4】 本発明の実施例を示すインダクタ装置のコイル部品の断面図である。

【図 5】 RDLファーストにおける半導体装置作製方法を示した図である。

【図 6】 TFT基板の一例の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0042】

本発明の樹脂組成物は、(a)樹脂、(b)酸化防止剤(d)架橋剤を含有する樹脂組成物であって、

前記(a)樹脂が、ポリイミド前駆体、ポリアミド、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、およびこれらの共重合体から選択される1種類以上の樹脂を含んでなり、

前記(d)架橋剤が、一分子中にフェノール性水酸基を有し、かつ前記フェノール性水酸基の両オルト位に分子量40以上の置換基を有する架橋剤であることを特徴とする。

【0043】

本発明の樹脂組成物は、(b)酸化防止剤と(d)架橋剤を適切に用いることにより、微細なパターンが得られ、かつ250以下の低温硬化が可能でありながら、面内均一性に優れ、信頼性評価後も高伸度かつ金属配線と高い密着性を有するパターン硬化膜を得ることができる。

【0044】

また、前記(a)樹脂が、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂であり、さらに、(c)ナフトキノンジアジド化合物を含有する場合、さらに微細なパターンが得られるとともに、煩雑な工程を省くことができ、作業の合理化が可能となり、好ましい。

【0045】

本発明において、アルカリ可溶性樹脂とは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、トリエチルアミン、ジメチルアミノピリジン、モノエタノールアミン、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、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液に溶解する樹脂である。

【0046】

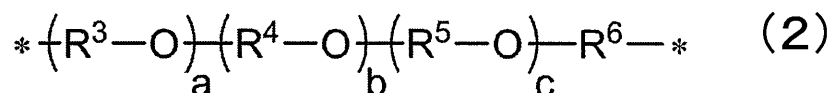
前記のポリアミド構造は、2組のアミノ基とヒドロキシル基が互いにオルト位にあるベンゾオキサゾール前駆体や、他のポリヒドロキシアミド、ポリアミド、またはそれらの共重合構造である。また、前記のポリイミド前駆体構造は、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、樹脂末端や樹脂側鎖がアミド酸またはおよびアミド酸エステルで封止された構造である。

【0047】

また、前記(a)樹脂は、一般式(2)で表される構造単位を有することが好ましい。

【0048】

【化5】



【0049】

(一般式(2)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ はそれぞれ独立に炭素数2~10のアルキレン基を示し、 a 、 b 、および c はそれぞれ、 $1 \leq a \leq 20$ 、 $0 \leq b \leq 20$ 、 $0 \leq c \leq 20$ の範囲内の整数を表し、繰り返し単位の配列はブロック的でもランダム的でもよい。また一般式(2)中、*は化学結合を示す。)

一般式(2)で表される構造単位において、エーテル基のもつ伸縮性により、硬化膜としたときに高伸度性を付与することができる。また、前記エーテル基の存在により、金属と

10

20

30

40

50

錯形成や水素結合することができ、金属との高い密着性を得ることができる。

【0050】

さらに、前記(a)樹脂は、少なくともポリアミドとポリイミドの共重合体を含んでなり、前記ポリアミドが脂肪族基を有するジアミン由来の構造単位を有し、かつ、全ジアミンに由来する構造単位100モル%に対する、脂肪族基を有するジアミン由来の構造単位の含有量が5～40モル%の範囲内であることが好ましい。

【0051】

本発明において、脂肪族基を有するジアミン残基は、前記ポリアミド構造、イミド前駆体およびポリイミドの少なくともいずれかの構造に含まれることが好ましい。いずれか1つの構造に含まれていても、全ての構造に含まれていてもよいが、ポリアミド構造に含まれている方が、金属密着と高伸度化の効果が大きいため、好ましい。また、全ジアミンに由来する構造単位100モル%に対して、脂肪族基を有するジアミン由来の構造単位の含有量が5モル%以上含有することで脂肪族基を有するジアミン残基による高金属密着の効果が得られ、また、40モル%以下含有することで、脂肪族基の酸化劣化が起こりにくいいため、金属基板からの剥離を防ぎ、高い信頼性をもつ硬化膜を得ることができるため好ましい。

10

【0052】

また、ポリイミド構造を有することで、ポリアミド構造単体の場合よりも、金属との相互作用が高められ、硬化膜としたときの金属との密着性を向上させることができる。

【0053】

さらに、前記(a)樹脂の前記ポリアミドと前記ポリイミドの構造単位合計100モル%に対する、前記ポリイミドの構造単位の含有量が2～50モル%の範囲内であることが好ましい。2モル%以上のポリイミド構造を有することで、ポリアミド構造単体の場合よりも、金属との相互作用が高められ、硬化膜としたときの金属との密着性を向上させることができ、50%モル%以下であればポリアミドによる高伸度性を得ることができるため好ましい。

20

【0054】

本発明において、前記(a)樹脂は、前記ポリアミドが一般式(5)で表される構造であって、前記ポリイミド前駆体およびポリイミドが一般式(6)および一般式(7)で表される構造から選ばれる少なくとも1種類以上の構造、前記ポリベンゾオキサゾールが一般式(8)で表される構造を有する樹脂であることが好ましい。

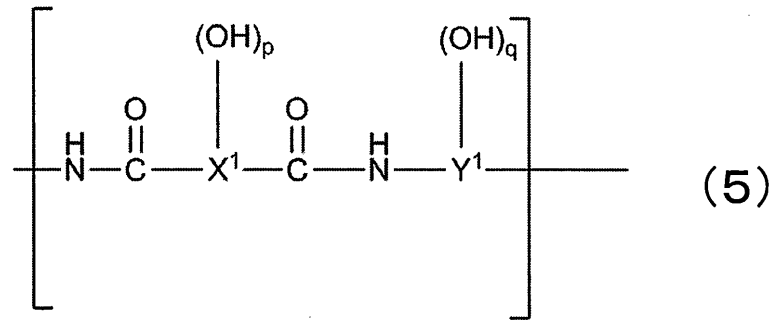
30

【0055】

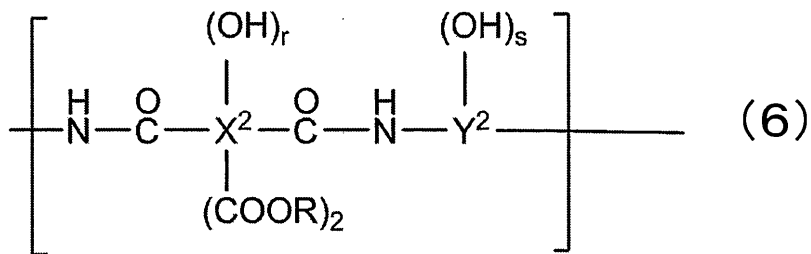
40

50

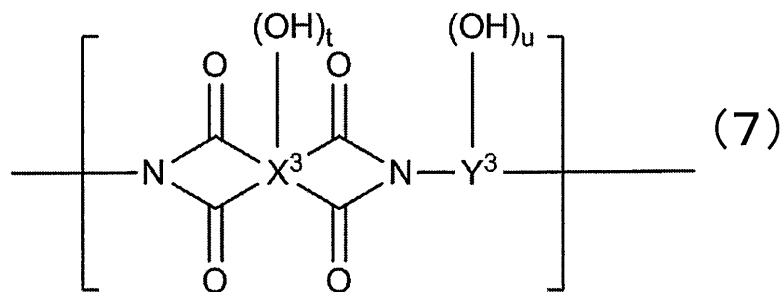
【化 6】



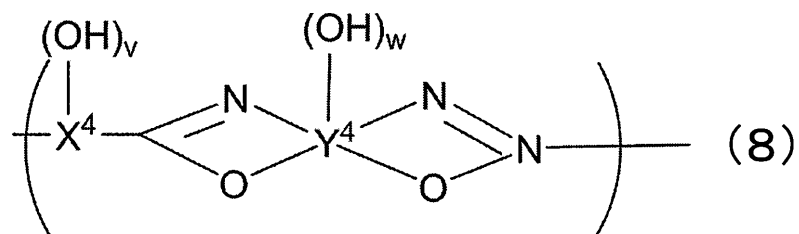
10



20



30



40

【 0 0 5 6 】

(一般式(5)～(8)中、 X^1 は2～6価の有機基を示し、 X^2 および X^3 はそれぞれ独立に4～10価の有機基を示し、 X^4 は2～6価の有機基を示し、 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ はそれぞれ独立に2～4価の有機基を示し、 Y^4 は4～6価の有機基を示し、Rは水素原子または炭素数1～20の有機基を示す。 p, q, r, s, t, u, v, w はそれぞれ独立には0～4の整数である。

【 0 0 5 7 】

上記一般式(5)中、 X^1 、 X^4 は炭素数2以上の2価～6価の有機基を示し、酸の構造成分を表している。 X^1 、 X^4 は、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス(カルボキシフェニル)プロパンなどの芳香

50

族ジカルボン酸、シクロブタンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、エチルマロン酸、イソプロピルマロン酸、ジ - n - ブチルマロン酸、スクシン酸、テトラフルオロスクシン酸、メチルスクシン酸、2, 2 - ジメチルスクシン酸、2, 3 - ジメチルスクシン酸、ジメチルメチルスクシン酸、グルタル酸、ヘキサフルオログルタル酸、2 - メチルグルタル酸、3 - メチルグルタル酸、2, 2 - ジメチルグルタル酸、3, 3 - ジメチルグルタル酸、3 - エチル - 3 - メチルグルタル酸、アジピン酸、オクタフルオロアジピン酸、3 - メチルアジピン酸、オクタフルオロアジピン酸、ピメリン酸、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピメリン酸、スベリン酸、ドデカフルオロスベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサデカフルオロセバシン酸、1, 9 - ノナン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、エイコサン二酸、ヘンエイコサン二酸、ドコサン二酸、トリコサン二酸、テトラコサン二酸、ペンタコサン二酸、ヘキサコサン二酸、ヘプタコサン二酸、オクタコサン二酸、ノナコサン二酸、トリアコンタン二酸、ヘントリアコンタン二酸、ドトリアコンタン二酸、ジグリコール酸などの脂肪族ジカルボン酸や、さらに下記一般式で示されるジカルボン酸や、トリメリット酸、トリメシン酸などのトリカルボン酸、これらの芳香族環や炭化水素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されているものや、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-NCH_3-$ 、 $-N(CH_2CH_3)-$ 、 $-N(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-N(CH(CH_3)_2)-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-OCONH-$ 、または $-NHCONH-$ などの結合を含んでいるものを由来とする構造である。

【0058】

10

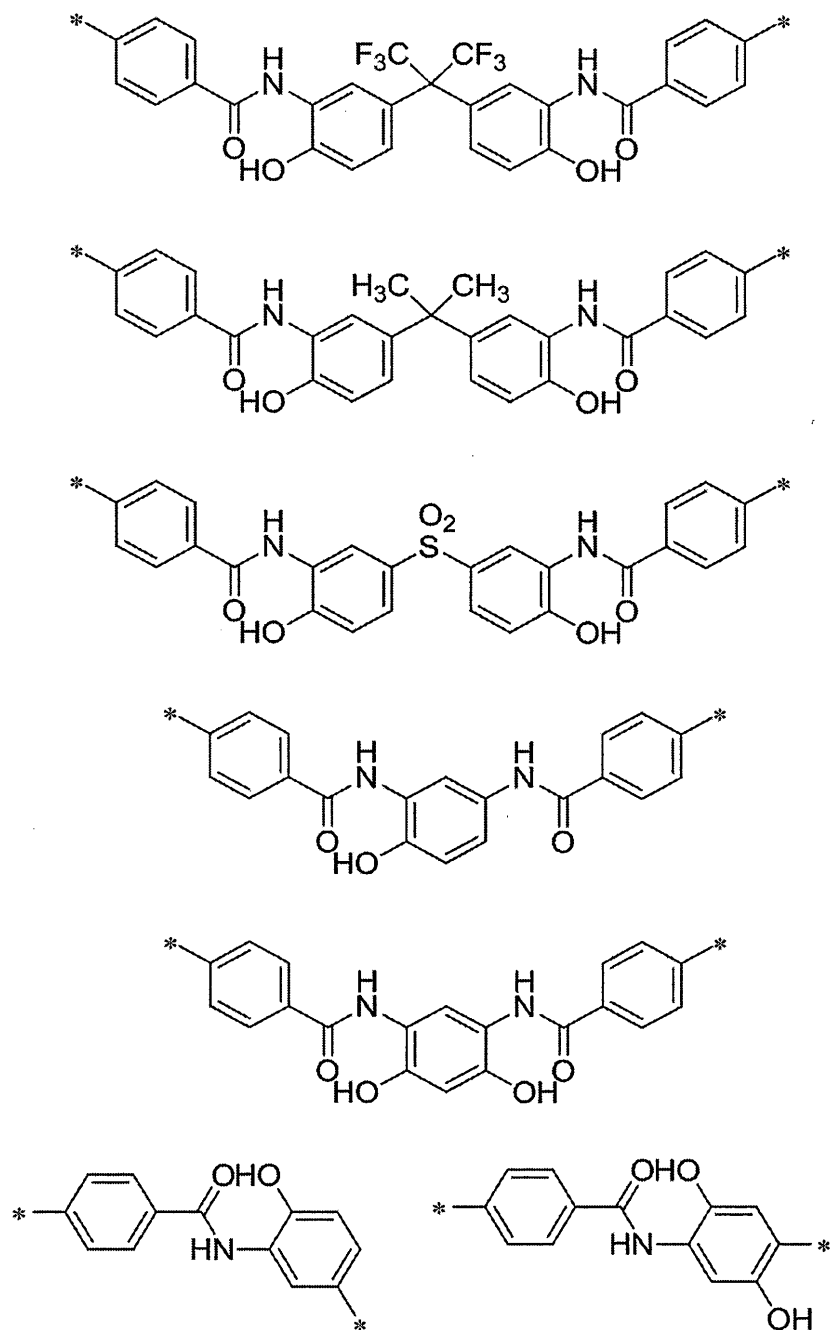
20

30

40

50

【化 7】



【 0 0 5 9 】

この中でも、X 1、X 4 が、芳香族を有するジカルボン酸を由来とする構造は、熱硬化時に閉環が起こりにくいため、膜収縮による応力上昇を抑え、密着性を高められるため好ましい。

【 0 0 6 0 】

樹脂を製造するにあたり、重縮合を行う際には、たとえば X 1、X 4 のカルボン酸基を下記一般式に示すような活性カルボン酸基で置換した化合物が用いられる。

【 0 0 6 1 】

10

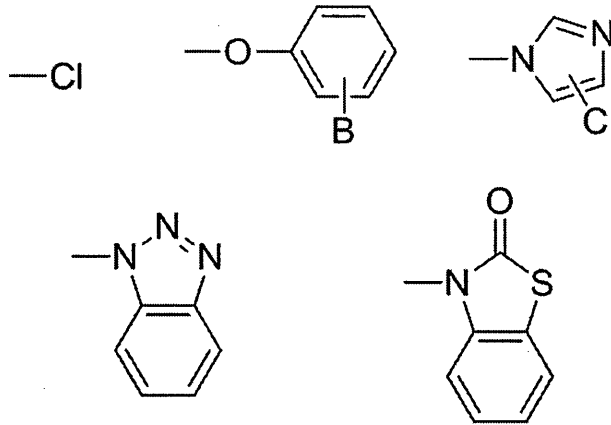
20

30

40

50

【化 8】



10

【 0 0 6 2】

式中、B 及び C は、それぞれ独立に、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、ニトロ基などが挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 6 3】

この中でも、クロライド化合物以外の活性カルボン酸基を用いることが好ましい。クロライド化合物以外の活性カルボン酸基を用いることで、得られる樹脂中の塩素イオンを低減し、塩素イオンの存在に起因する金属基板からの剥離を防ぐことができる。また、活性カルボン酸基としては、ジイミダゾリド化合物を用いることがさらに好ましい。ジイミダゾリド化合物の脱離基は、水溶性のイミダゾールとなることから、得られた樹脂の再沈殿や洗浄を水で行うことができる。さらには、脱離したイミダゾールは塩基性であることから、重合時にポリイミド前駆体構造の閉環促進剤として作用し、ポリアミド樹脂を製造した段階で、イミド化の閉環率を高くすることが可能である。その結果、熱処理により硬化膜を作製するときの閉環率を低くすることができる。

20

【 0 0 6 4】

一般式(5)～(7)中のY¹～Y³は2価～4価の有機基を示し、Y⁴は4～6価の有機基を示し、ジアミン由来の有機基を表している。

30

【 0 0 6 5】

一般式(5)～(7)中のY¹～Y⁴は、フェノール性水酸基を有するジアミン残基を含有することが好ましい。フェノール性水酸基を有するジアミン残基を含有させることで、樹脂のアルカリ現像液への適度な溶解性が得られるため、露光部と未露光部の高いコントラストが得られ、所望のパターンが形成できる。

【 0 0 6 6】

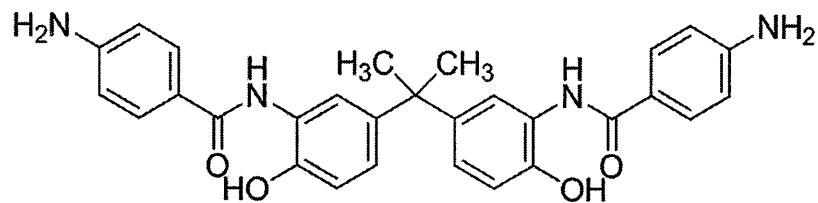
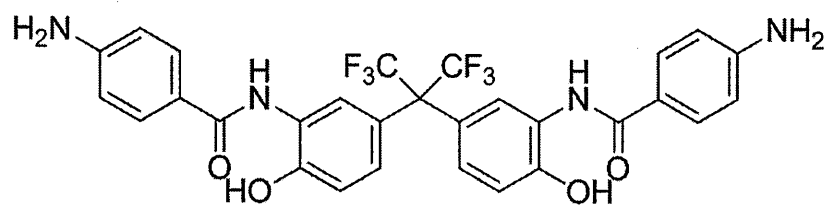
フェノール性水酸基を有するジアミンの具体的な例としては、例えば、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メチレン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ)ビフェニル、2,2'-ジトリフルオロメチル-5,5'-ジヒドロキシル-4,4'-ジアミノビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-5,5'-ジヒドロキシベンジジンなどの芳香族ジアミンや、これらの芳香族環や炭化水素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、また、下記に示す構造を有するジアミンなどを挙げることができるが、これらに限定されない。共重合させる他のジアミンは、そのまま、あるいは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して用いることができる。また、これら2種以上のジアミン成分を組み合わせ用いてもよい。

40

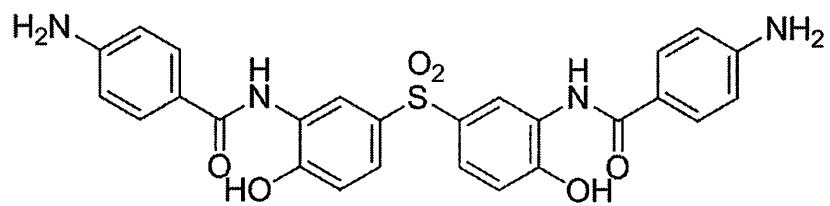
50

【 0 0 6 7 】

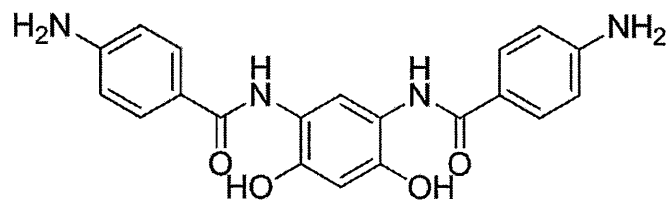
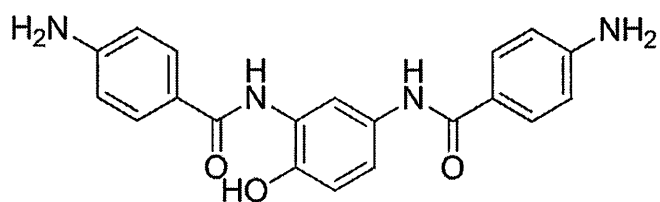
【 化 9 】



10



20



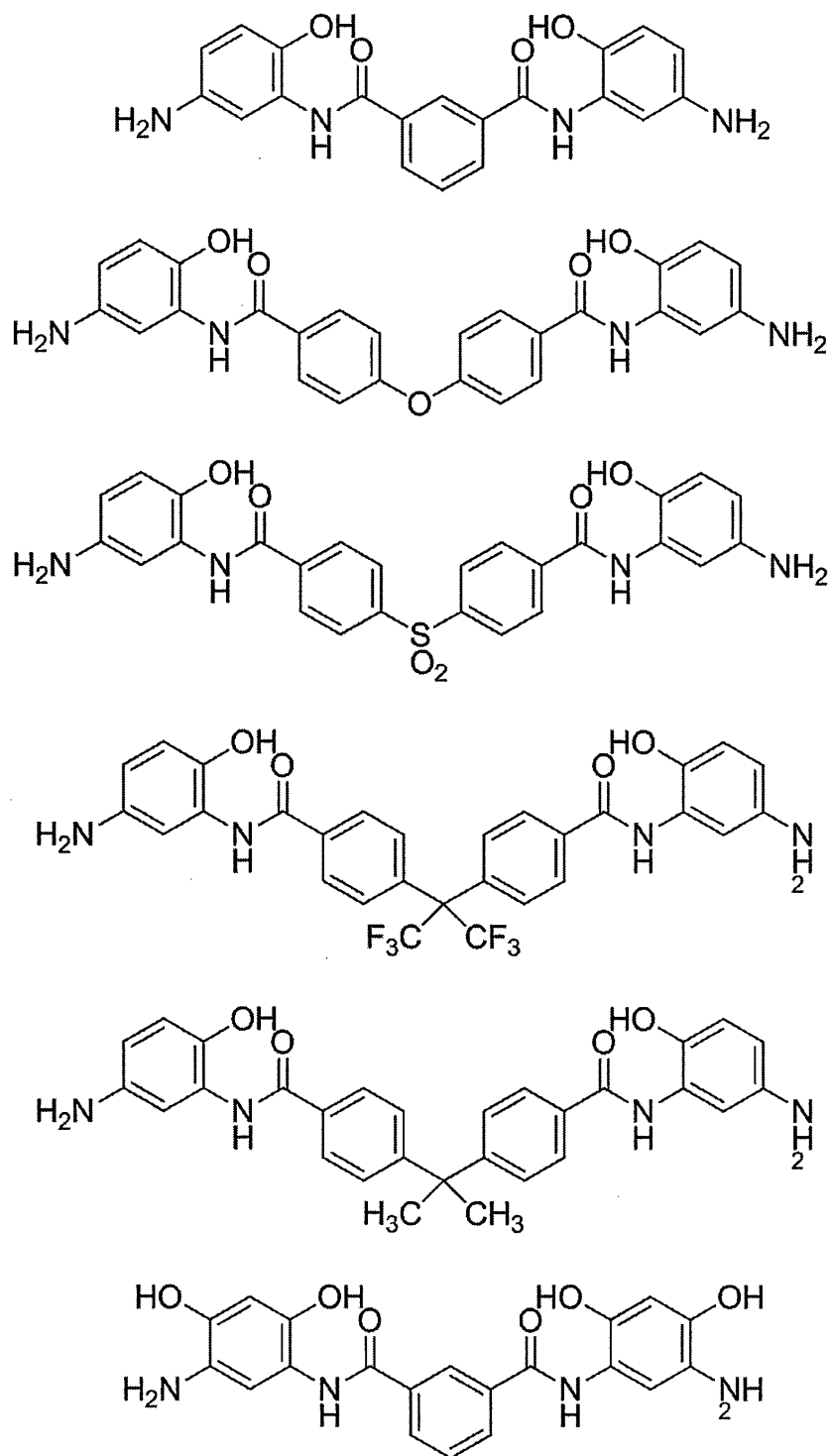
30

【 0 0 6 8 】

40

50

【化 10】



【0069】

Y 1 ~ Y 4 は、前記以外の芳香族を有するジアミン残基を含んでもよい。これらを共重合することで、耐熱性が向上できる。芳香族を有するジアミン残基の具体的な例としては、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, 4'-ジアミノジフェニルメタン、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スルホン、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フィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ベンジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシ

10

20

30

40

50

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(4-アミノフェノキシ)ピフェニル、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、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノピフェニル、2,2'-ジエチル-4,4'-ジアミノピフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノピフェニル、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノピフェニル、2,2',3,3'-テトラメチル-4,4'-ジアミノピフェニル、3,3',4,4'-テトラメチル-4,4'-ジアミノピフェニル、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノピフェニルなどの芳香族ジアミンや、これらの芳香族環や炭化水素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ことができるが、これらに限定されない。共重合させる他のジアミンは、そのまま、あるいは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して用いることができる。また、これら2種以上のジアミン成分を組み合わせてもよい。

【0070】

また、Y¹~Y⁴は脂肪族基を有するジアミン残基を含むことが好ましい。脂肪族基を有するジアミン残基は、金属と親和性が高いため、金属密着性が高い樹脂とすることができる。また、脂肪族ジアミンは塩基性が高いことから、重合時に閉環促進剤として作用することで、ポリアミド樹脂を製造した段階で、イミド骨格の閉環率を高くすることが可能である。その結果、熱硬化時の閉環率を下げることができ、硬化膜の収縮とそれによって生じる硬化膜の応力の上昇を抑えることが可能となる。これより、応力起因の密着力低下が抑制できる。さらに、柔軟な脂肪族ジアミン残基がポリアミドの高伸度化に寄与することから、金属との密着性を高め、低応力性、高伸度性を有する硬化膜を得ることができる。

【0071】

本発明において、脂肪族基を含有するジアミンは、アルキル基およびアルキルエーテル基の少なくともいずれかの有機基を有することが好ましい。具体的には、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルエーテル基、シクロアルキルエーテル基の少なくともひとつから選ばれるジアミンであって、これらの炭化水素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されていてもよく、—S—、—SO—、—SO₂—、—NH—、—NCH₃—、—N(CH₂CH₃)—、—N(CH₂CH₂CH₃)—、—N(CH(CH₃)₂)—、—COO—、—CONH—、—OCO—、—CONH—、または—NHCONH—などの結合を含んでいてもよく、またこれらの有機基は不飽和結合や脂環構造を有していてもよい。

【0072】

また、本発明において、脂肪族基を有するジアミンと呼称する場合、シロキサン構造を含有しないジアミンを意味する。ジアミンにシロキサン構造を有する場合、シリコン基板への密着性を向上させることはできるものの、本発明の目的である高伸度性や高金属密着性を付与する効果は低いためである。シリコン基板との密着性を向上させる目的でシロキサン構造を含有させる場合、本発明では後述のごとく、一般式(5)~(8)中のY¹~Y⁴にシロキサン構造を含有させることができる。

【0073】

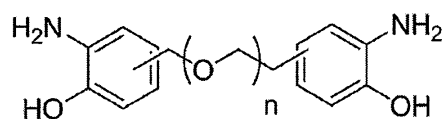
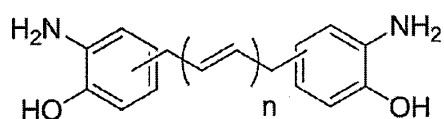
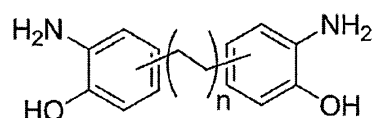
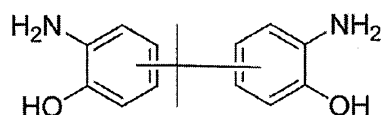
脂肪族基を有するジアミンの具体的な化合物としては、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、2-メチル-1,3-プロパンジアミン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、2-メチル-1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデカン、1,12-ジアミノドデカン、1,2-シクロヘキサレンジアミン、1,3-シクロヘキサレンジアミン、1,4-シクロヘキサレンジアミン、1,2-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4,4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキシルアミン)、1,2-ビス(2-アミノエトキシ)エタン、KH-511、ED-6

00、ED-900、ED-2003、EDR-148、EDR-176、D-200、D-400、D-2000、THF-100、THF-140、THF-170、RE-600、RE-900、RE-2000、RP-405、RP-409、RP-2005、RP-2009、RT-1000、HE-1000、HT-1100、HT-1700、（以上商品名、HUNTSMAN（株）製）、さらに、以下の化合物が挙げられ、これらの芳香族環や炭化水素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されていてもよく、—S—、—SO—、—SO₂—、—NH—、—NCH₃—、—N(CH₂CH₃)—、—N(CH₂CH₂CH₃)—、—N(CH(CH₃)₂)—、—COO—、—CONH—、—OCONH—、または—NHCONH—などの結合を含んでいてもよい。

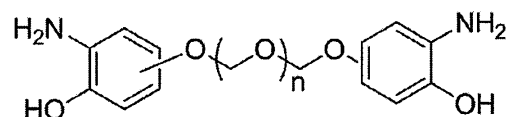
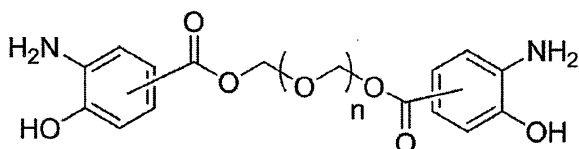
10

【0074】

【化11】



20



【0075】

30

（式中nは1～20の整数である。）

本発明において、肪族基を有するジアミンは、アルキル基、およびアルキルエーテル基から選ばれる少なくともひとつを有する有機基であって、これらは、主鎖が直鎖となっている非環化構造である方が、柔軟性および伸縮性が得られ、硬化膜としたときに低応力化、高伸度化を達成できるため好ましい。

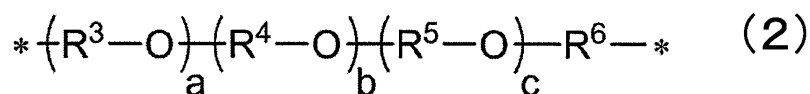
【0076】

また、脂肪族基を有するジアミン残基は、一般式（2）で表される構造単位を有することがさらに好ましい。

【0077】

【化12】

40



【0078】

（一般式（2）中、R³～R⁶は、各々独立に、炭素数2～10のアルキレン基を示し、a、b、cはそれぞれ、1 a 20、0 b 20、0 c 20の範囲内の整数を表し、繰り返し単位の配列は、ブロック的でもランダム的でもよい。一般式（2）中、*は化学結合を示す。）

50

一般式(2)で表される構造単位において、エーテル基のもつ伸縮性により、硬化膜としたときに高伸度性を付与することができる。また、前記エーテル基の存在により、金属と錯形成や水素結合することができ、金属との高い密着性を得ることができる。

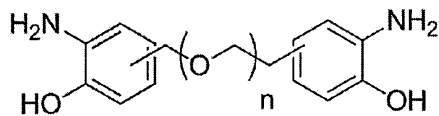
【0079】

一般式(2)で表される構造単位を有する化合物としては、1,2-ビス(2-アミノエトキシ)エタン、KH-511、ED-600、ED-900、ED-2003、EDR-148、EDR-176、D-200、D-400、D-2000、THF-100、THF-140、THF-170、RE-600、RE-900、RE-2000、RP-405、RP-409、RP-2005、RP-2009、RT-1000、HE-1000、HT-1100、HT-1700、(以上商品名、HUNTSMAN(株)製)や、以下の式で示される化合物が挙げられ、これらの芳香族環や炭化水素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されていてもよく、—S—、—SO—、—SO₂—、—NH—、—NCH₃—、—N(CH₂CH₃)—、—N(CH₂CH₂CH₃)—、—N(CH(CH₃)₂)—、—COO—、—CONH—、—OCONH—、または—NHCONH—などの結合を含んでいてもよいが、これに限定されない。

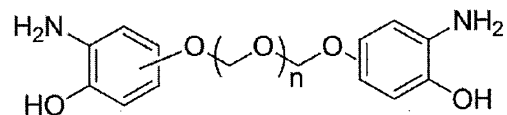
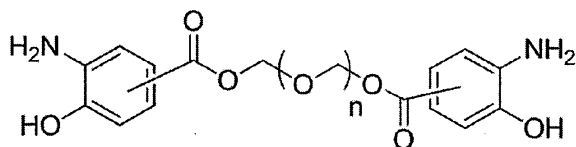
10

【0080】

【化13】



20



【0081】

(式中nは1~20の整数である。)

30

また、一般式(2)で表される構造単位の数平均分子量は、150以上2,000以下が好ましい。一般式(2)で表される構造単位の数平均分子量は、柔軟性および伸縮性が得られるため、150以上が好ましく、600以上がより好ましく、900以上がさらに好ましい。また、一般式(2)で表される構造単位の数平均分子量は、アルカリ溶液への溶解性を維持することができるため、2,000以下が好ましく、1,800以下がより好ましく、1,500以下がさらに好ましい。

【0082】

また、アルキルエーテルの中でも、テトラメチレンエーテル基は耐熱性に優れるため、信頼性評価後の金属密着性を付与するため好ましい。例としては、RT-1000、HE-1000、HT-1100、HT-1700、(以上商品名、HUNTSMAN(株)製)などが上げられるが、これに限定されない。

40

【0083】

また、脂肪族基を有するジアミンは、芳香族基を有さない構造であることが好ましい。芳香族基を有さないことで、十分な柔軟性を付与できるため、高伸度性を付与することができる。

【0084】

このような脂肪族基を有するジアミンを用いることで、アルカリ溶液への溶解性を維持しながら、得られる硬化膜に、低応力性、高伸度性、および高金属密着性を付与することができる。

【0085】

50

本発明において、脂肪族基を有するジアミン残基の含有量は、全ジアミン残基中 5 ~ 40 モル%であることが好ましい。5 モル%以上含有することで脂肪族基を有するジアミン残基による高金属密着の効果が得られ、また、40 モル%以下含有することで、樹脂の吸湿性が低くなるため、金属基板からの剥離を防ぎ、高い信頼性をもつ硬化膜を得ることができるため好ましい。

【0086】

脂肪族基を有するジアミン残基の繰り返し単位の配列は、ブロック的でもランダム的でもよいが、ポリアミド構造に高金属密着性と低応力化を付与できることに加えて、伸度が向上するため、一般式(5)で表されるポリアミド構造に含まれることが好ましい。

【0087】

さらに、シリコン基板との密着性を向上させるために、一般式(5)~(7)中の $Y^1 \sim Y^3$ は、シロキサン構造を有する脂肪族の基を共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、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などを1~10モル%共重合したものなどが挙げられる。

【0088】

また、ポリイミド前駆体構造である上記一般式(6)やポリイミド構造である一般式(7)中、 $X^2 \sim X^3$ は酸二無水物の残基を表しており、4価~10価の有機基である。

【0089】

前記酸二無水物として具体的には、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-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリレ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)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、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシ-2-シクロペンタン酢酸二無水物、ビスシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、3,5,6-トリカルボキシ-2-ノルボルナン酢酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオンおよび下記式に示した構造の酸二無水物や、これらの芳香族環や炭化水素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ことができるが、これらに限定されない。

【0090】

10

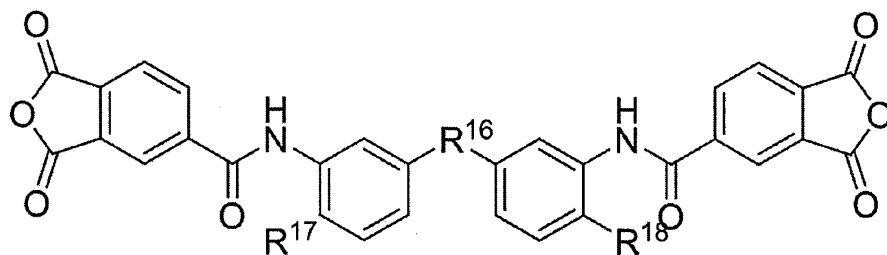
20

30

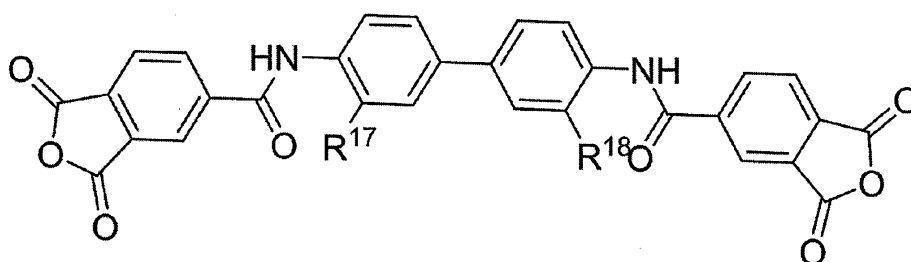
40

50

【化 1 4】



10



20

【0091】

R¹⁶は酸素原子、C(CF₃)₂、C(CH₃)₂またはSO₂を、R¹⁷およびR¹⁸は水素原子、水酸基またはチオール基を表す。

【0092】

これらのうち、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、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、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、9, 9 - ビス(3, 4 - ジ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、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 5(テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル)ナフト[1, 2 - c]フラン - 1, 3 - ジオンが好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用される。

30

40

【0093】

一般式(6)のRは、水素原子または炭素数1~20の1価の有機基を示す。アルカリ現像液に対する溶解性と、得られる樹脂組成物の溶液安定性の点から、Rの10モル%~90モル%が水素原子であることが好ましい。さらに、Rが炭素数1~16の1価の炭化水素基を少なくとも1つ以上含有し、その他は水素原子であることがより好ましい。

【0094】

また、高伸度性、高金属密着性の硬化膜を得るためには、前記(a)樹脂の前記ポリアミ

50

ドと前記ポリイミドの構造単位合計 100 モル%に対する、前記ポリイミドの構造単位の含有量が 2 ~ 50 モル%の範囲内であることが好ましい。2 モル%以上のポリイミド構造を有することで、ポリアミド構造単体の場合よりも、金属との相互作用が高められ、硬化膜としたときの金属との密着性を向上させることができ、50 モル%以内であればポリアミドによる高伸度性を得ることができる。

【0095】

本発明における一般式(5)~(8)で表される構造のモル比は、重合する際に用いるモノマーのモル比から算出する方法や、核磁気共鳴装置(NMR)を用いて、得られた樹脂、樹脂組成物、硬化膜におけるポリアミド構造やイミド前駆体構造、イミド構造のピークを検出する方法において確認できる。

10

【0096】

本発明において、(a)樹脂は、重量平均分子量で 3,000 ~ 200,000 が好ましい。この範囲では、アルカリ現像液への適度な溶解性が得られるため、露光部と未露光部の高いコントラストが得られ、所望のパターンが形成できる。アルカリ現像液への溶解性の面から、100,000 以下がより好ましく、50,000 以下がより好ましい。また、伸度向上の面から、1.0000 以上が好ましい。ここで分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)により測定し、標準ポリスチレン検量線より換算して得ることができる。

【0097】

本発明の樹脂組成物の保存安定性を向上させるため、前記ポリアミド樹脂は主鎖末端をモノアミン、モノカルボン酸、酸無水物、モノ活性エステル化合物などの他の末端封止剤で封止してもよい。

20

【0098】

また、前記ポリアミド樹脂の末端を水酸基、カルボキシル基、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、前記ポリアミド樹脂のアルカリ溶液に対する溶解速度や得られる硬化膜の機械特性を好ましい範囲に容易に調整することができる。

【0099】

末端封止剤の導入割合は、ポリアミド樹脂の重量平均分子量が高くなりアルカリ溶液への溶解性が低下することを抑制するため、全アミン成分に対して好ましくは 0.1 モル%以上、より好ましくは 5 モル%以上である。また、ポリアミド樹脂の重量平均分子量が低くなることで得られる硬化膜の機械特性が低下することを抑制するため、好ましくは 60 モル%以下、より好ましくは 50 モル%以下である。また、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。

30

【0100】

末端封止剤としてのモノアミンとして具体的には、M-600, M-1000, M-2005, M-2070(以上商品名、HUNTSMAN(株)製)、アニリン、2-エチニルアニリン、3-エチニルアニリン、4-エチニルアニリン、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-カルボキシ-7-アミノナフタレン、2-カルボキシ-6-アミノナフタレン、2-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、2-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノ-4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、2-アミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノールなどを用いることができる。これらを2種以上用いてもよ

40

50

い。

【 0 1 0 1 】

末端封止剤としてのモノカルボン酸、モノ活性エステル化合物は、3 - カルボキシフェノール、4 - カルボキシフェノール、3 - カルボキシチオフェノール、4 - カルボキシチオフェノール、1 - ヒドロキシ - 7 - カルボキシナフタレン、1 - ヒドロキシ - 6 - カルボキシナフタレン、1 - ヒドロキシ - 5 - カルボキシナフタレン、1 - メルカプト - 7 - カルボキシナフタレン、1 - メルカプト - 6 - カルボキシナフタレン、1 - メルカプト - 5 - カルボキシナフタレン、3 - カルボキシベンゼンスルホン酸、4 - カルボキシベンゼンスルホン酸などのモノカルボン酸類およびこれらのカルボキシル基がエステル化した活性エステル化合物、無水フタル酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物、シクロヘキサン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、ジカルボン酸であるフタル酸、マレイン酸、ナジック酸、シクロヘキサンジカルボン酸、3 - ヒドロキシフタル酸、5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸や、トリカルボン酸である、トリメリット酸、トリメシン酸、ジフェニルエーテルトリカルボン酸、テレフタル酸、フタル酸、マレイン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、1, 5 - ジカルボキシナフタレン、1, 6 - ジカルボキシナフタレン、1, 7 - ジカルボキシナフタレン、2, 6 - ジカルボキシナフタレンなどのジカルボン酸類の一方のカルボキシル基とN - ヒドロキシベンゾトリアゾールやイミダゾール、N - ヒドロキシ - 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボキシイミドとの反応により得られる活性エステル化合物、これらの芳香族環や炭化水素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用いることができる。これらを2種以上用いてもよい。

10

20

【 0 1 0 2 】

また、本発明における(a)樹脂の樹脂末端や樹脂側鎖はアミド酸またはアミド酸エステルなどのイミド前駆体やイミドで封止された構造が好ましい。(a)樹脂末端は、(a)樹脂の主鎖よりも他成分や基板に接する部位が多いため、密着性を高め、樹脂組成物の保存安定性を向上させることができる。このため、イミド前駆体構造やイミド前駆体構造を有することが好ましく、ポリイミド前駆体構造である上記一般式(6)やポリイミド構造である一般式(7)が、(a)樹脂の末端付近に存在することがより好ましい。これにより、密着性を高め、(a)樹脂の保存安定性をさらに高めることができる。このためには、前記ポリアミド構造を重合後、ポリイミド前駆体構造およびポリイミド構造の少なくともいずれかの構造と共重合することが好ましい。

30

【 0 1 0 3 】

(a)樹脂の樹脂末端や樹脂側鎖がアミド酸またはアミド酸エステルなどのイミド前駆体やイミドで封止された構造は、無水フタル酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物、シクロヘキサン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、ジカルボン酸であるフタル酸、マレイン酸、ナジック酸、シクロヘキサンジカルボン酸、3 - ヒドロキシフタル酸、5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸や、トリカルボン酸である、トリメリット酸、トリメシン酸、ジフェニルエーテルトリカルボン酸、テレフタル酸、フタル酸、マレイン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、1, 5 - ジカルボキシナフタレン、1, 6 - ジカルボキシナフタレン、1, 7 - ジカルボキシナフタレン、2, 6 - ジカルボキシナフタレンなどのジカルボン酸類の一方のカルボキシル基とN - ヒドロキシベンゾトリアゾールやイミダゾール、N - ヒドロキシ - 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボキシイミドとの反応により得られる活性エステル化合物、これらの芳香族環や炭化水素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から得られるが、これらに限定されない。

40

【 0 1 0 4 】

本発明で用いることのできる末端封止剤は、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(a)樹脂を、酸性溶液に溶解し、構成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により、本発明に使用された末端封止剤を容易に検出できる。これとは別に、末端封止剤が導入された樹

50

脂成分を直接、熱分解ガスクロマトグラフ（PGC）や赤外スペクトルおよび ^{13}C -NMRスペクトルで測定することによっても、容易に検出できる。

【0105】

本発明において、（a）樹脂は、たとえば、次の方法により合成されるがこれに限定はされない。

【0106】

ポリアミド構造は、まず、ジカルボン酸を活性カルボン酸基で置換した化合物、脂肪族基を有するジアミン、他の共重合成分を室温で、場合によっては高めた温度で、有機溶剤中に溶解し、次いで加熱して重合させる。反応時の溶液の安定性の観点から、溶解させる順番は溶解性の高いジアミン化合物を先に行うことが好ましい。ポリイミド前駆体またはポリイミドと共重合する場合は、その後、酸二無水物、場合によっては他の共重合成分を加え、末端封止剤となる酸、または酸無水物を加えて重合させる。

10

【0107】

脂肪族基を有するジアミンを導入する際、ジカルボン酸を活性カルボン酸基で置換した化合物とジアミン化合物との反応は $70 \sim 200^\circ\text{C}$ で行うことが好ましい。

【0108】

ポリイミド前駆体構造は、上記重合法において、酸無水物に由来する構造であり、アミド酸エステルの場合は、上記の重合後、カルボン酸をエステル化剤で反応させることなどによって得られる。

【0109】

本発明に用いられるポリイミドは、例えば、一般式（2）で表される構造を作製する方法を利用してイミド前駆体を得て、これを $70 \sim 200^\circ\text{C}$ で重合する方法、公知のイミド化反応法を用いてイミド前駆体のイミド環を全て閉環させる方法、また、途中でイミド化反応を停止し、イミド構造を一部導入する方法、さらには、イミド前駆体のイミド環を全て閉環させた既閉環のイミドポリマーと前記ポリイミド前駆体を混合することによってイミド構造を一部導入する方法、を利用して合成することができる。

20

【0110】

本発明に用いられるベンゾオキサゾール構造は、例えば、ポリアミドを得て、これを $150 \sim 250^\circ\text{C}$ で重合する方法、酸性触媒を加えて閉環させる方法、を利用して合成することができる。樹脂の重合に用いる有機溶剤としては、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、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、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 α -メチル- γ -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、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチルなどが挙げられるがこれらに限定されない。

30

40

【0111】

本発明において、（a）樹脂は、上記の方法で重合させた後、多量の水またはメタノールおよび水の混合液などに投入し、沈殿させて濾別乾燥し、単離することが好ましい。乾燥温度は $40 \sim 100^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $50 \sim 80^\circ\text{C}$ である。この操作によって未反応のモノマーや、2量体や3量体などのオリゴマー成分が除去され、熱硬化後の膜特性を向上させることができる。

【0112】

本発明における、イミド化率は、例えば以下の方法で容易に求めることができる。まず、ポリマーの赤外吸収スペクトルを測定し、ポリイミドに起因するイミド構造の吸収ピーク（ 1780 cm^{-1} 付近、 1377 cm^{-1} 付近）の存在を確認する。次に、そのポリマ

50

ーを350 で1時間熱処理したもののイミド化率を100%のサンプルとして赤外吸収スペクトルを測定し、熱処理前後の樹脂の1377 cm⁻¹付近のピーク強度を比較することによって、熱処理前樹脂中のイミド基の含量を算出し、イミド化率を求める。熱硬化時の閉環率の変化を抑制し、低応力化の効果が得られるため、イミド化率は50%以上が好ましく、80%以上がさらに好ましい。

【0113】

本発明の樹脂組成物は、前記(a)樹脂がフェノール性水酸基を有するアルカリ可要請樹脂であり、(c)ナフトキノンジアジド化合物を含有することで、ポジ型樹脂組成物として使用することができる。光により酸を発生するナフトキノンジアジド化合物、即ち光酸発生剤を用いる場合に得られる樹脂組成物は、光によって可溶化するポジ型である。ナフトキノンジアジド化合物を用いることで、別途ポジ型のフォトレジストでエッチングする非感光性樹脂組成物や、光により樹脂や架橋剤と反応することで不溶化するネガ型より微細なパターンが得られるため好ましい。

10

【0114】

ナフトキノンジアジド化合物としては、ポリヒドロキシ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合したもの、ポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がスルホンアミド結合したもの、ポリヒドロキシポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合および/またはスルホンアミド結合したものなどが挙げられる。これらポリヒドロキシ化合物、ポリアミノ化合物、ポリヒドロキシポリアミノ化合物の全ての官能基がキノンジアジドで置換されていなくてもよいが、平均して官能基全体の40モル%以上がキノンジアジドで置換されていることが好ましい。このようなキノンジアジド化合物を用いることで、一般的な紫外線である水銀灯のi線(波長365nm)、h線(波長405nm)、g線(波長436nm)に感光するポジ型の樹脂組成物を得ることができる。

20

【0115】

ポリヒドロキシ化合物として具体的には、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、ジメチロール-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC、TrimL-P、TrimL-35XL、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP(以上、商品名、本州化学工業製)、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A、46DMOC、46DMOEP、TM-BIP-A(以上、商品名、旭有機材工業製)、2,6-ジメトキシメチル-4-t-ブチルフェノール、2,6-ジメトキシメチル-p-クレゾール、2,6-ジアセトキシメチル-p-クレゾール、ナフトール、テトラヒドロキシベンゾフェノン、没食子酸メチルエステル、ビスフェノールA、ビスフェノールE、メチレンビスフェノール、BisP-AP(商品名、本州化学工業製)、ノボラック樹脂などを挙げることができるが、これらに限定されない。

30

40

【0116】

ポリアミノ化合物として具体的には、1,4-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-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フィドなどを挙げることができるが、これらに限定されない。

【0117】

また、ポリヒドロキシポリアミノ化合物として具体的には、2,2-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、3,3'-ジヒドロキシベンジジンな

50

どを挙げることができるが、これらに限定されない。

【0118】

ナフトキノンジアジド化合物の中でも、ポリヒドロキシ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合したものが好ましい。これにより i 線露光で高い感度と、より高い解像度を得ることができる。

【0119】

本発明の樹脂組成物において、用いることのできる (c) ナフトキノンジアジド化合物の含有量は、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂である (a) 樹脂 100 質量部に対して、1 ~ 50 質量部が好ましく、10 ~ 40 質量部がより好ましい。(c) ナフトキノンジアジド化合物の含有量をこの範囲とすることにより、露光部と未露光部のコントラストが得られることでより高感度化を図ることができ、含有量が多い際に発生する残渣がみられないため好ましい。さらに増感剤などを必要に応じて添加してもよい。

10

【0120】

本発明の樹脂組成物は、(b) 酸化防止剤を含有する。(b) 酸化防止剤は、酸化を抑制するために添加される抗酸化物質であるが、本発明においては、(b) 酸化防止剤は、架橋基を有さないものを意味する。(b) 酸化防止剤は架橋基を有さないことで、架橋基が反応可能な部位だけでなく、膜全体に作用することができる。

【0121】

前記 (a) 樹脂 100 質量部に対する前記 (b) 酸化防止剤の含有量は 0.1 ~ 10 質量部の範囲内が好ましい。添加量が 0.1 質量部より多い場合は、信頼性評価後の伸度特性や金属材料に対する密着性向上の効果が得られる。また 10 質量部より少ない場合は、密着性の向上とともに、現像時に残留物として残らないため、解像度低下や、熱特性の低下が起こらない。また、一般式 (1) で表される化合物を含む (b) 酸化防止剤の添加量は、(a) 樹脂に対し、0.2 ~ 5 質量部がより好ましい。

20

【0122】

(b) 酸化防止剤を有することで、(a) 樹脂の加水分解、吸水、フェノール性水酸基や脂肪族基の分解、感光剤による酸の拡散を抑制することができ、樹脂組成物の硬化膜は、膜収縮が抑制され、面内における膜厚・パターン均一性と共に、信頼性評価後も高い伸度を得ることができる。また、(b) 酸化防止剤を含有することで、信頼性評価後の金属配線との剥離や金属配線の金属層と酸化金属層の凝集剥離が抑制できる。金属配線の最表面は、高温保持試験、恒温高湿試験、熱サイクル試験などの信頼性評価により、酸素や酸、水分により金属配線が酸化して発生する酸化金属層が形成される。樹脂組成物の硬化膜が金属基板と接している場合には、酸素の透過が抑制されるため、酸化金属層の形成はやや抑制されるが、硬化膜中のナフトキノンジアジド化合物は、信頼性評価中に分解し酸を発生するため、酸化金属層の形成は徐々に進む。この結果、硬化膜と金属層や酸化金属層の剥離、酸化金属層と金属層の剥離が生じる。酸化防止剤は、発生した酸を補足することで、酸化金属層の形成を抑制することができるため、信頼性評価後も金属配線と高い密着性を有する硬化膜が得られる。

30

【0123】

本発明で用いられる (b) 酸化防止剤としては、ベンゾトリアゾール、有機リン、ヒンダードフェノール構造を有する酸化防止剤が挙げられる。この中でも、ヒンダードフェノール構造を有する酸化防止剤は、現像時の溶解性や保存安定性に優れ、面内における膜厚・パターン均一性と共に、高解像度の樹脂組成物が得られるため好ましい。

40

【0124】

ベンゾトリアゾール構造を有する酸化防止剤としては、具体的には、1, 2, 3 - ベンゾトリアゾール (1H - ベンゾトリアゾール)、1H - ベンゾトリアゾールナトリウム塩、4 - メチル - 1H - ベンゾトリアゾール、5 - メチル - 1H - ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール (4 - メチル - 1H - ベンゾトリアゾールと 5 - メチル - 1H - ベンゾトリアゾールの混合物)、4 - メチル - 1H - ベンゾトリアゾールカリウム塩、5 - メチル - 1H - ベンゾトリアゾールカリウム塩、4 - メチル - 1H - ベンゾトリアゾールアミン

50

塩、5 - メチル - 1 H - ベンゾトリアゾールアミン塩、2 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3 , 5 - ジ - t - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール等が挙げられるが、これに限定されない。

【 0 1 2 5 】

有機リンを有する酸化防止剤としては、具体的にはトリス (2 , 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル) ホスファイト、3 , 9 - ジ (2 , 4 - ジ - t e r t - ブチルフェノキシ) - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラオキサ - 3 , 9 - ジホスファスピロ [5 . 5] ウンデカン、3 , 9 - ジ (2 , 4 - ジクミルフェノキシ) - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラオキサ - 3 , 9 - ジホスファスピロ [5 . 5] ウンデカン、トリス (p - ノニルフェニル) ホスファイト、
2 , 2 ' , 2 ' ' - ニトリロ [トリエチル - トリス [3 , 3 ' , 5 , 5 ' - テトラ - t e r t - ブチル - 1 , 1 ' - ピフェニル - 2 ' - ジイル] ホスファイト]、3 , 9 - ジステアリルオキシ - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラオキサ - 3 , 9 - ジホスファスピロ [5 . 5] ウンデカン、ジラウリルホスファイト、3 , 9 - ジ [2 , 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ] - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラオキサ - 3 , 9 - ジホスファスピロ [5 . 5] ウンデカン、テトラキス (2 , 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル) 4 , 4 ' - ビス (ジフェニレン) ホスホナイト、ジステアリルペンタエリトリールジホスファイト、ジイソデシルペンタエリトリールジホスファイト、2 , 4 , 6 - トリ - t e r t - ブチルフェニル - 2 - ブチル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオールホスファイト、トリスステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス (2 , 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル) 4 , 4 ' - ビフェニレンジホスホナイト、(2 , 4 , 6 - トリ - t e r t - ブチルフェニル) - 2 - ブチル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオールホスファイト、トリ - イソデシルホスファイトが挙げられるが、これに限定されない。

【 0 1 2 6 】

ヒンダードフェノール構造を有する酸化防止剤としては、例えば、2 , 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - (4 , 6 - ビス (オクチルチオ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イルアミノ) フェノール、モノ - t - ブチル - p - クレゾール、モノ - t - ブチル - m - クレゾール、4 - t - ブチルカテコール、2 , 5 - ジ - t - ブチルハイドロキノン、2 , 5 - ジ - t - アミルハイドロキノン、プロピルガレド、4 , 4 ' - メチレンビス (2 , 6 - t - ブチルフェノール)、4 , 4 ' - イソプロピリデンビス (2 , 6 - ジ - 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)、ブチルヒドロキシアニソール、2 , 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール、2 , 6 - ジ - t - ブチルフェノール、2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - エチルフェノール、2 , 4 , 6 - トリ - t - ブチルフェノール、4 - ハイドロキシメチル - 2 , 6 - ジ - t - ブチル、オクタデシル - 3 - (4 - ハイドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチルフェニル) プロピオネート、ジステアリル (4 - ハイドロキシ - 3 - メチル - 5 - t - ブチル) ベンジルマロネート、6 - (4 - ハイドロキシ - 3 , 5 - ジ - t - ブチルアニリノ) 2 , 4 - ビスオクチルチオ - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 6 - ジフェニル - 4 - オクタデカノキシフェノール、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)、2 , 2 ' - イソブチリデンビス (4 , 6 - ジメチルフェノール)、2 , 2 ' - ジハイドロキシ - 3 , 3 ' - ジ - (α - メチルシクロヘキシル) - 5 , 5 ' - ジメチルジフェニルメタン、2 , 2 ' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - シクロヘキシルフェノール)、トリス [β - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ハイドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、1 , 3 , 5 - トリス (2 , 6 - ジメチル - 3 - ハイドロキシ - 4 - t - ブチルベンジル) イソシアヌレート、トリス (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ハイドロキシフェノール) イソシアヌレート、1 , 1 , 3 ' - トリス (2 - メチル - 4 - ハイドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル) ブタン、2 , 6 - ビス (2 ' - ハイドロキシ - 3 ' - t - ブチル - 5 ' - メチルベンジル) 4 - メチルフェノール、N , N ' - ヘキサメチレンビス (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ハイドロキシハイドロシンナメート)、ヘキサメチレングルコールビス [β - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ハ

イドロキシフェニル)プロピオネート]、2',3-ビス[[3-[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオニル]]プロピオノヒドラジド、トリエチレングリコールビス[β-(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、テトラキス[メチレン-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]メタン、1,3,5-トリス[(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-キシリル)メチル]-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン等が挙げられるがこれらに限定されない。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

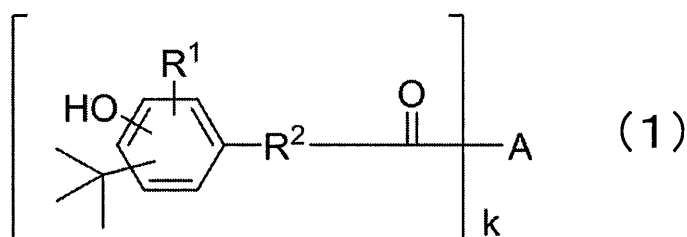
10

【0127】

ヒンダードフェノール構造を有する酸化防止剤の中でも、下記一般式(1)で表される化合物を含有することで、硬化後の膜の収縮が抑制できるため、面内における膜厚・パターン均一性と共に、信頼性評価後の硬化後の膜の伸度特性や、金属材料との密着性が向上される。

【0128】

【化15】



20

【0129】

一般式(1)中、R¹は水素原子または炭素数2以上のアルキル基を表し、R²は炭素数2以上のアルキレン基を表す。Aは、炭素数2以上のアルキレン基、O原子、およびN原子のうち少なくともいずれかを含む1~4価の有機基を示す。kは1~4の整数を示す。一般式(1)で表される化合物は、R²が柔軟なアルキレン基を有するため、ヒンダードフェノール構造がフレキシブルに動くことができ、このため硬化膜全体の酸化劣化を抑制しやすい。また、金属材料への防錆作用により、金属材料の金属酸化を抑制させることができる。また、R²が柔軟なアルキレン基を有する場合、塗布時の面内膜厚均一性を向上できる点でも好ましい。

30

【0130】

また、一般式(1)中、kが2~4の整数である場合、樹脂組成物と金属材料の両方に作用するためより好ましい。Aとしては、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルエーテル基、アルキルシリル基、アルコキシシリル基、アリール基、アリールエーテル基、カルボキシ基、カルボニル基、アリル基、ビニル基、複素環基、-O-、-NH-、-NHNH-、それらを組み合わせたものなど挙げられ、さらに置換基を有していてもよい。この中でも、現像液への溶解性や金属密着性の点から、アルキルエーテル、-NH-を有することが好ましく、(a)樹脂との相互作用と、金属錯形成による金属密着性の点から-NH-を有することがより好ましい。

40

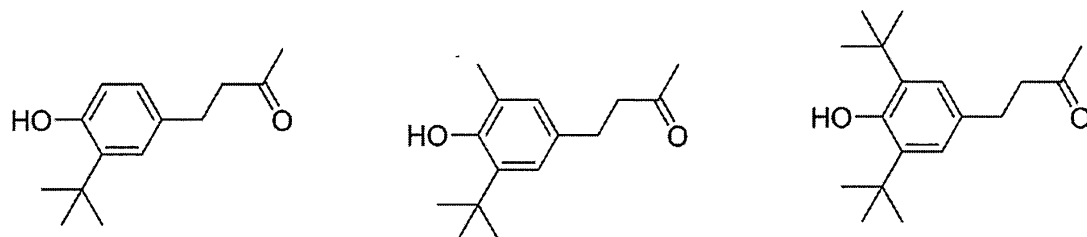
【0131】

一般式(1)で表される化合物は、例としては以下のものが挙げられるが、下記構造に限らない。

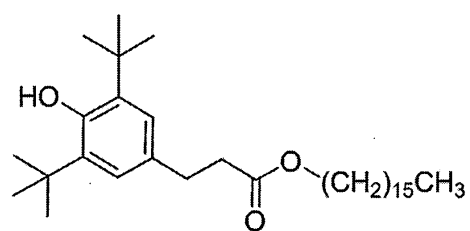
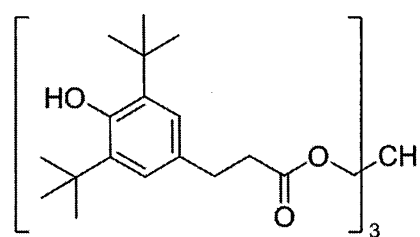
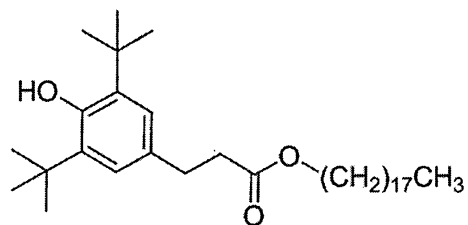
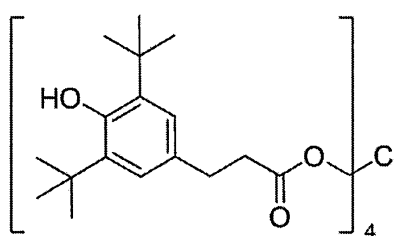
【0132】

50

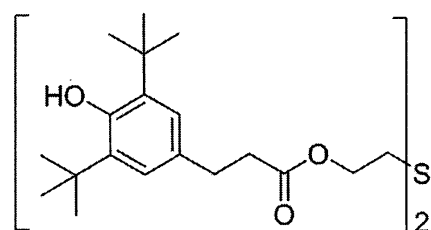
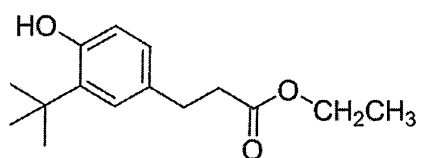
【化 1 6】



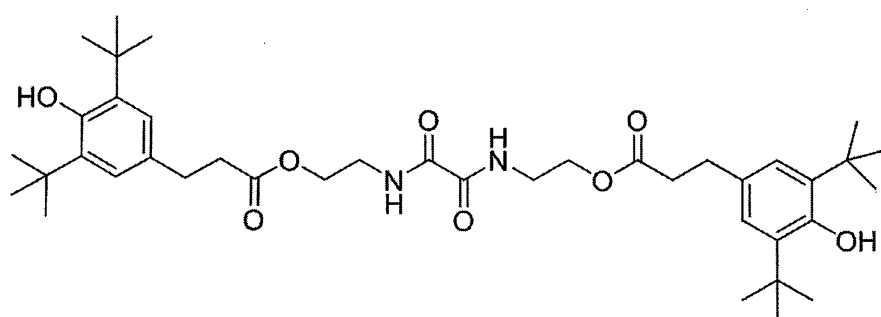
10



20



30

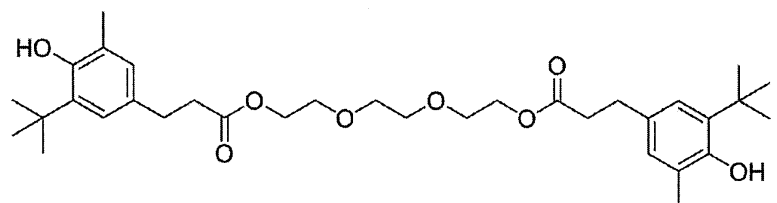
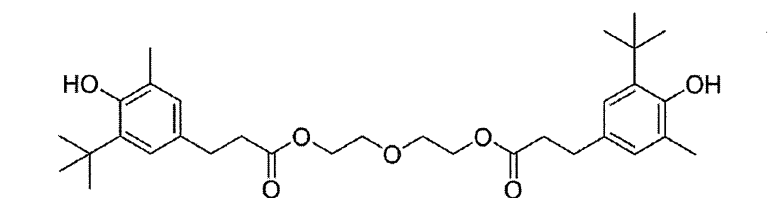


40

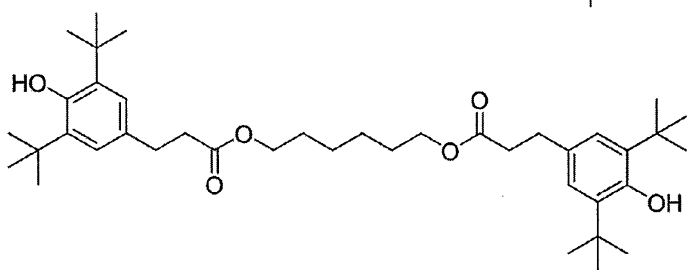
【 0 1 3 3】

50

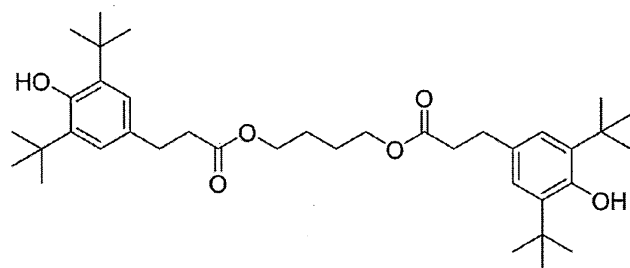
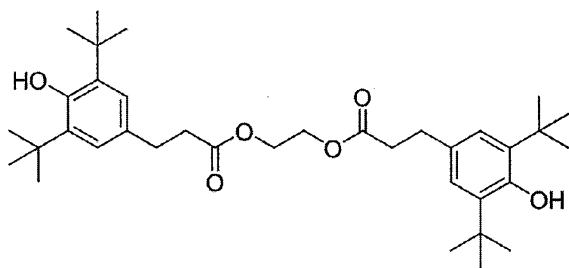
【化 1 7】



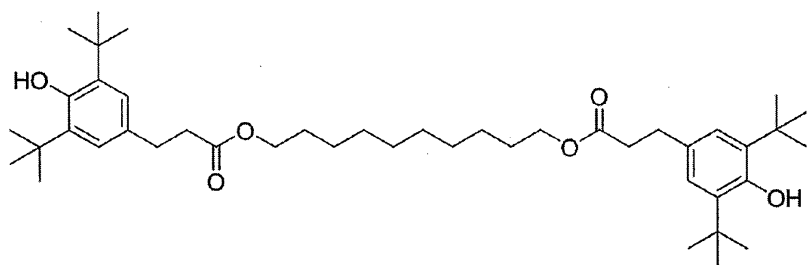
10



20



30

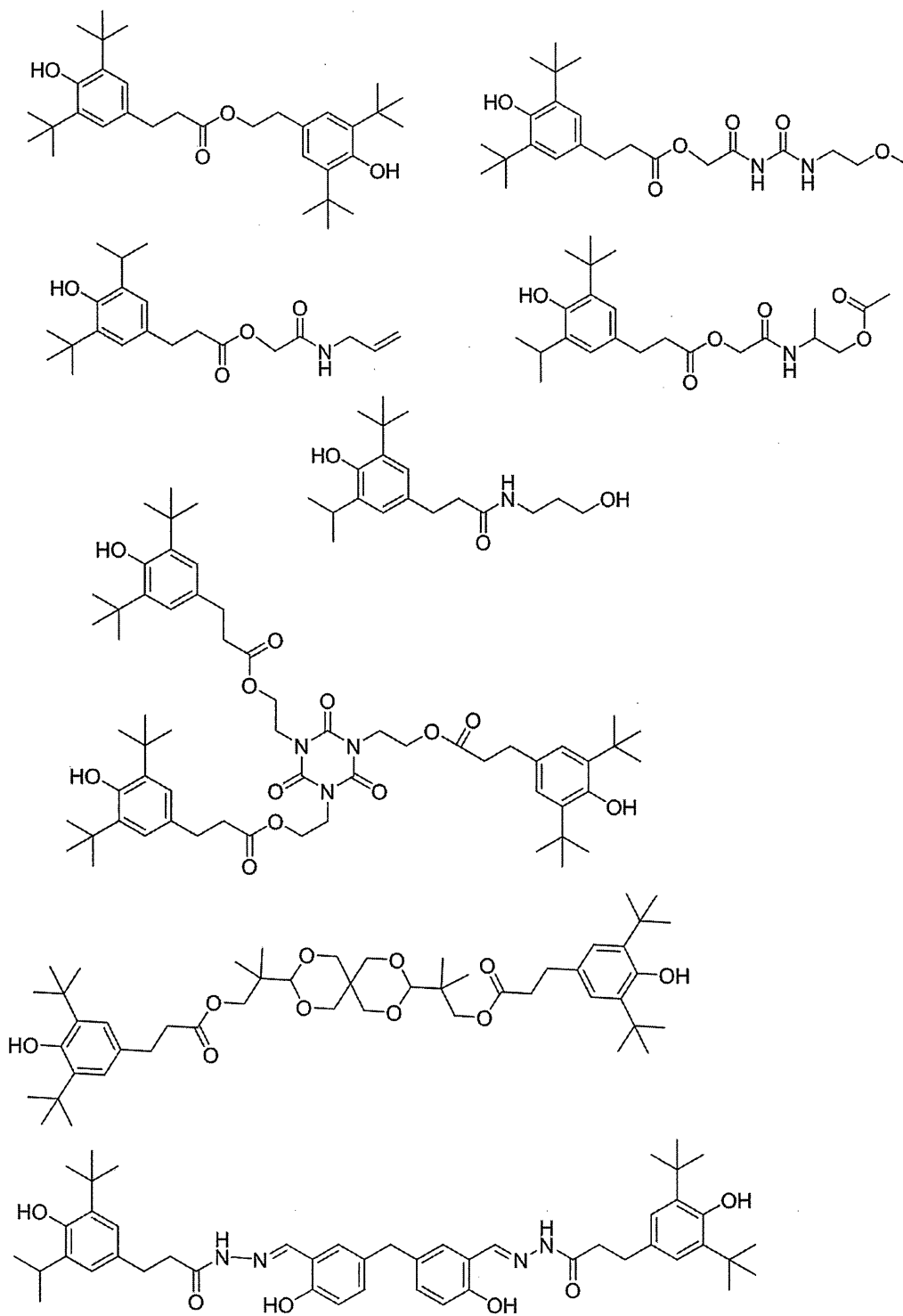


40

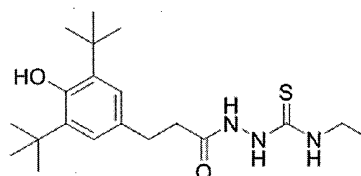
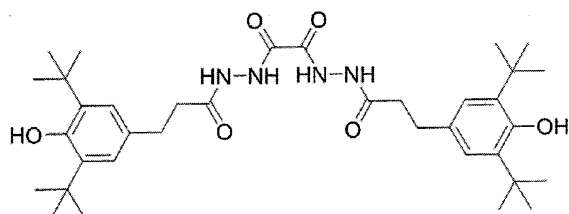
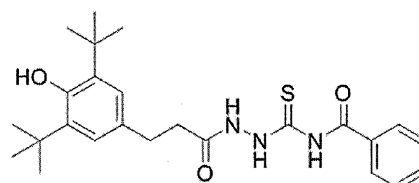
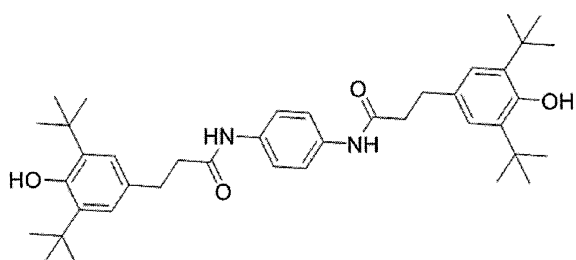
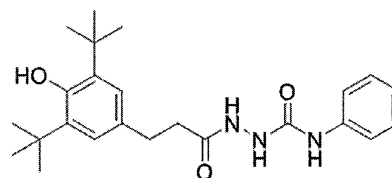
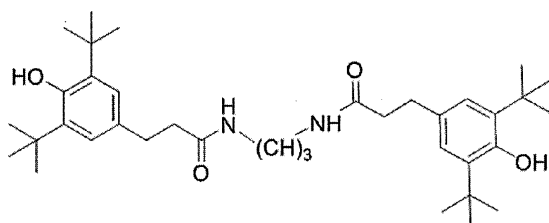
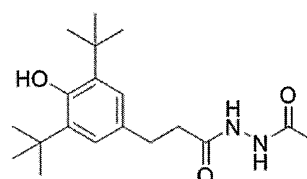
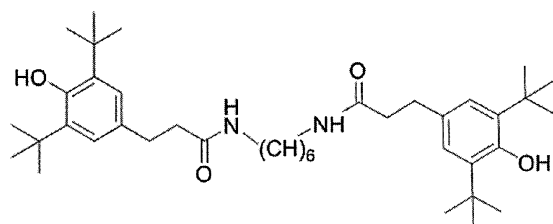
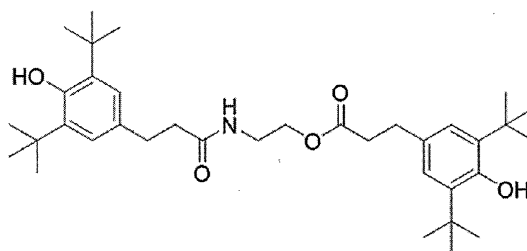
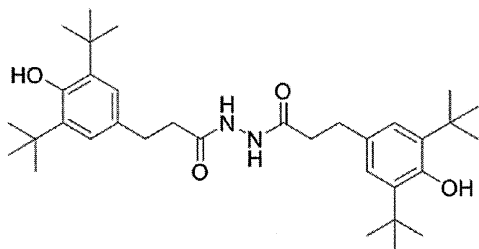
【 0 1 3 4 】

50

【化 1 8】



【 0 1 3 5】

CCN(CC)C(=O)CCc1cc(C(C)(C)C)c(O)c(C(C)(C)C)c1

【 0 1 3 8 】

40

(d) 架橋剤は、分子量 40 以上の嵩高い構造がフェノール性水酸基に隣接するため、硬化時に架橋密度の高い緻密な膜が得られる。このため、硬化膜の酸素透過や硬化膜への金属拡散が抑制され、樹脂の酸化劣化や金属腐食が効果的に抑制でき、その結果、信頼性評価後、硬化後の膜の伸度特性や、金属材料との密着性を向上させる。

【0139】

本架橋剤含有により、酸化防止による酸化劣化抑制が図られる。

【0140】

また、分子量 40 以上の嵩高い構造がフェノール性水酸基に隣接することで、ヒンダードフェノール構造を有する酸化防止剤と同様の効果を奏することが可能となる。このため、(b) 酸化防止剤単体では隣接することが困難な、緻密な架橋部位にも酸化防止抑制の効果が得られる。このため、架橋剤としての本来の機能に加え、架橋剤が架橋した部位の酸化劣化や、架橋した部位周辺の(a) 樹脂の脂肪族基やフェノール性水酸基の酸化劣化とともに、金属材料への防錆作用により、金属酸化を抑制することができる。しかし、架橋剤であることから、(d) 架橋剤は、膜中で架橋基が反応可能な部位に偏在しやすいため、架橋部周辺においては、高い酸化劣化抑制効果が得られるが、膜全体で、酸化防止の効果をj得るためには、(b) 酸化防止剤との組み合わせが必須である。

10

【0141】

以上、(b) 酸化防止剤による硬化膜全体への作用、(d) 架橋剤による膜密度向上による酸素透過性抑制、(d) 架橋剤の酸化防止構造による架橋部位周辺への作用により、効果的に酸化劣化、金属腐食を抑制できる。また、(d) 架橋剤は、熱硬化時に、樹脂の未閉環部位と架橋することで、樹脂の急激な閉環による膜厚・パターン収縮を抑制することができ、硬化膜において、良好な面内の膜厚・パターン均一性が得られる。

20

【0142】

分子量 40 以上の置換基としては、イソプロピル基、t - ブチル基、アルコキシメチル基が好ましい。この中でも、アルコキシメチル基は、架橋基として働く一方、低温で硬化した際には、硬化後も残存することで、信頼性評価時の酸化を防止するため好ましい。

【0143】

(d) 架橋剤は、は、例としては以下のものが挙げられるが、下記構造に限らない。

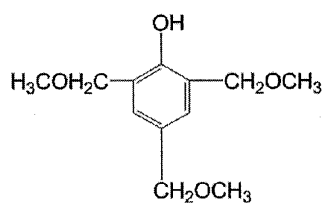
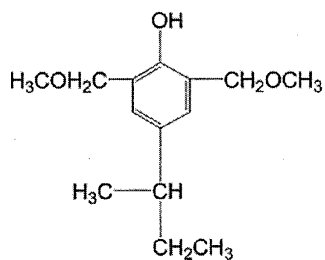
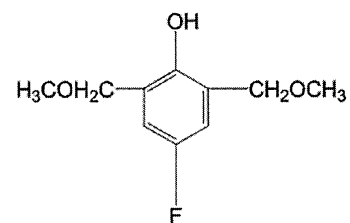
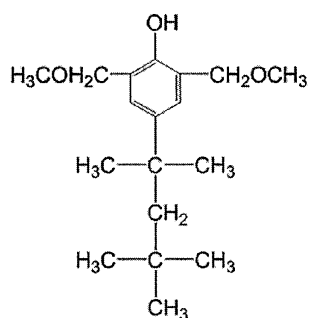
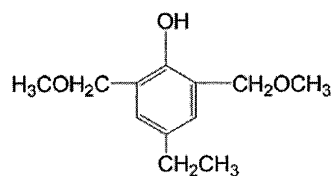
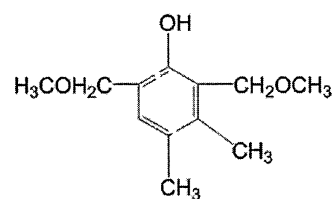
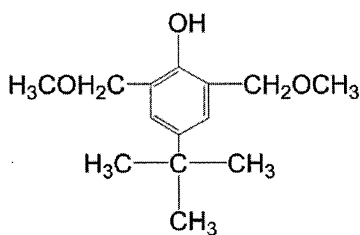
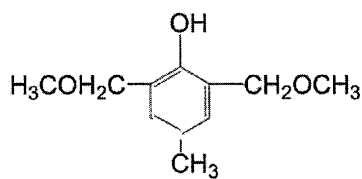
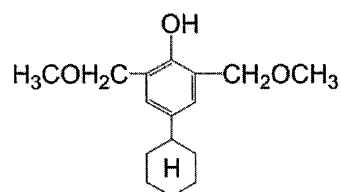
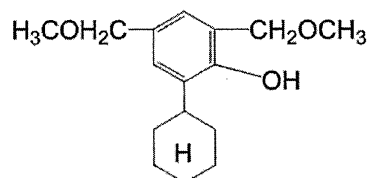
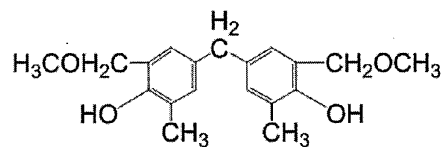
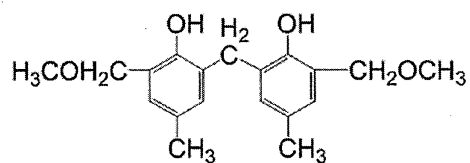
【0144】

30

40

50

【化 2 0】



【 0 1 4 5】

10

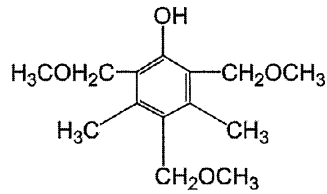
20

30

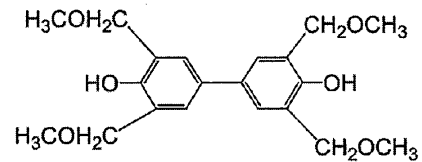
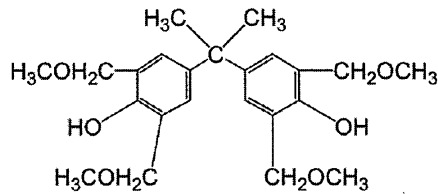
40

50

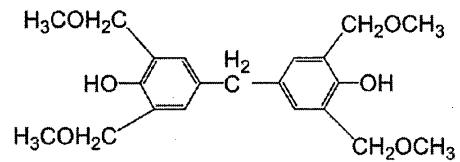
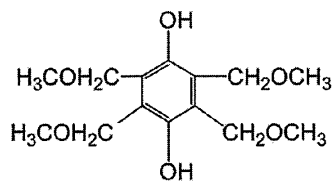
【化 2 1】



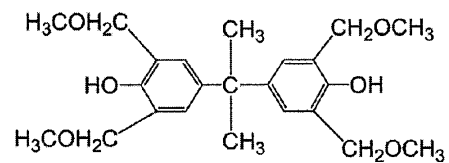
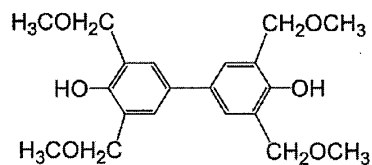
10



20



30



【 0 1 4 6 】

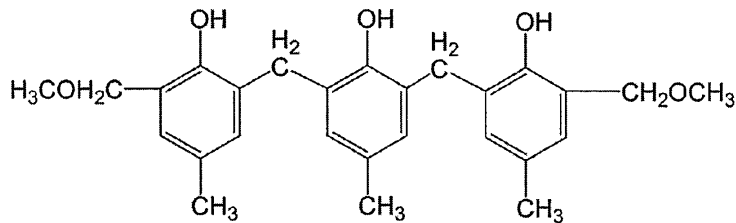
さらに、前記 (d) 架橋剤が、一分子中にフェノール性水酸基を 3 以上有する架橋剤であることが好ましい。酸化防止効果のあるフェノール性水酸基を 3 以上有することで、(a) 樹脂、金属の両方に効果的に作用することができ、信頼性評価後の特性を付与することができる。このような好ましい例としては、以下のものが挙げられるが、下記構造に限らない。

【 0 1 4 7 】

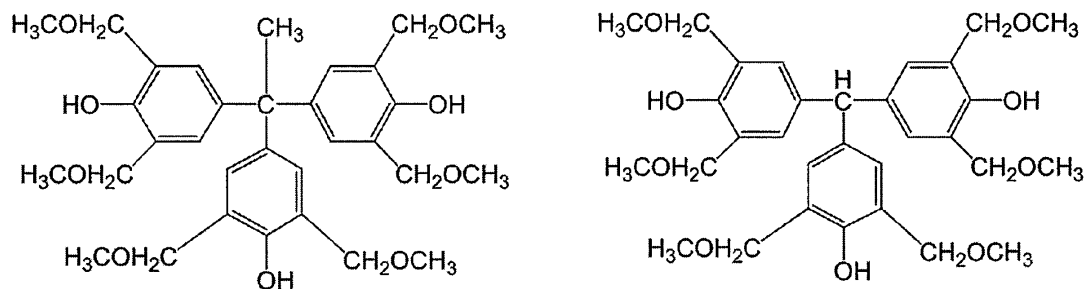
40

50

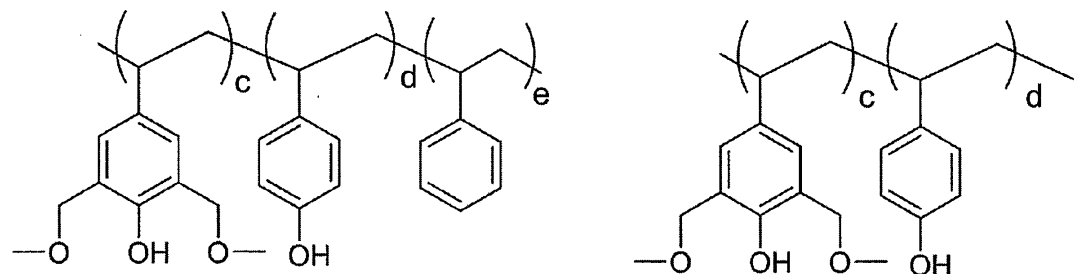
【化 2 2】



10



20



30

【0148】

(式中 c 、 d 、および e はそれぞれ 1 以上の整数を表し、 $3 \leq c \leq 20$ 、 $1 \leq d \leq 30$ 、 $1 \leq e \leq 30$ が好ましい。)

また、前記 (a) 樹脂 100 質量部に対する前記 (d) 架橋剤の含有量は 15 ~ 70 質量部の範囲内であることが好ましい。15 質量部以上の場合、硬化膜の高密度化と酸化防止効果が得られ、信頼性評価後の伸度低下を大きく抑制できる。70 質量部以下であると、硬化膜の伸度向上効果が得られ、膜のクラックを低減し、また、金属配線との密着性も向上させることができる。

【0149】

本発明の樹脂組成物は、(d) 以外にもその他の熱架橋剤を含有してもよい。具体的には、アルコキシメチル基またはメチロール基を少なくとも 2 つ有する化合物が好ましい。これらの基を少なくとも 2 つ有することで、樹脂および同種分子と縮合反応して架橋構造体とすることができる。光酸発生剤と併用することで、感度や硬化膜の機械特性の向上のためにより幅広い設計が可能になる。

【0150】

その他の熱架橋剤の好ましい例としては、例えば、MX-290、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MX-279、NIKALAC MW-100LM、NIKALAC MX-750LM (以上、商品名、(株)三和ケミカル製) が挙げられる。これらを 2 種以上含有してもよい。

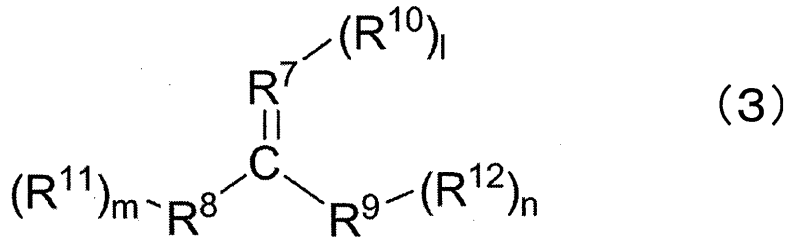
50

【 0 1 5 1 】

本発明の樹脂組成物は、(e)一般式(3)で表される化合物を含有することが好ましい。(e)一般式(3)で表される化合物を含有することで加熱硬化後の膜と金属材料、とりわけ銅との密着性を著しく向上させる。

【 0 1 5 2 】

【化 2 3】



10

【 0 1 5 3 】

これは、一般式(3)で表される化合物のS原子やN原子が金属表面と相互作用することによって由来しており、さらに金属面と相互作用しやすい立体構造となっていることに起因する。これらの効果により、樹脂組成物に感光性を付与し、添加剤を有する組成においても金属材料との接着性に優れた樹脂硬化膜を得ることができる。一般式(3)中、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ は、O原子またはS原子、N原子のいずれかを示し、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ のうち少なくとも1つはS原子を示す。 l は0もしくは1を示し、 m 、 n は0～2の整数を示す。 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{12}$ は、各々独立に、水素原子または炭素数1～20の有機基を示す。 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{12}$ としては、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルエーテル基、アルキルシリル基、アルコキシシリル基、アリール基、アリールエーテル基、カルボキシル基、カルボニル基、アリル基、ビニル基、複素環基、それらを組み合わせたものなど挙げられ、さらに置換基を有していてもよい。

20

【 0 1 5 4 】

また、一般式(3)で表される化合物の添加量は、(a)樹脂に対し、0.1～1.5質量部、より好ましくは0.5～1.5質量部が好ましい。添加量が0.1質量部より少ない場合は、金属材料に対する密着性向上の効果が得られにくく、また1.5質量部より多い場合は、感光剤との相互作用により、樹脂組成物の感度低下を招く恐れがある。

30

【 0 1 5 5 】

本発明に用いられる一般式(3)で表される化合物は、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ は、O原子またはS原子、N原子のいずれかを示し、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ のうち少なくとも1つはS原子であることが好ましい。一般にN原子を含有する化合物を添加する場合、感光剤とN原子含有化合物の相互作用により感度を損なう可能性があるが、S原子を含有することにより相互作用効果が適正に保たれ、感度を低下させることなく密着性向上の効果を得ることができる。また、金属以外の基板への密着性の観点から、トリアルコキシメチル基を有することがより好ましい。

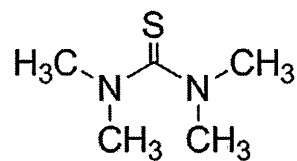
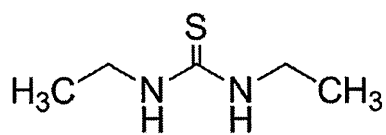
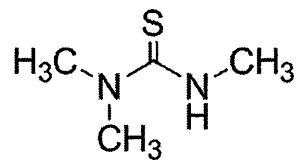
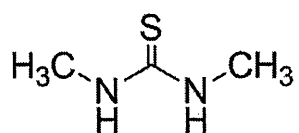
40

【 0 1 5 6 】

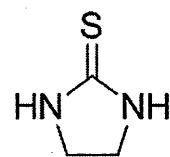
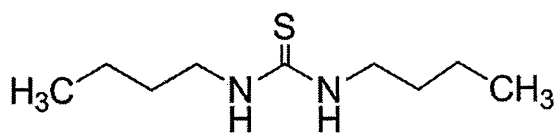
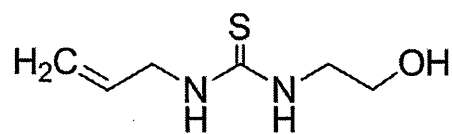
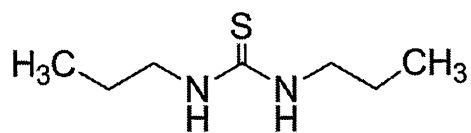
一般式(3)で表される化合物は、例としては以下のものが挙げられるが、下記構造に限らない。

【 0 1 5 7 】

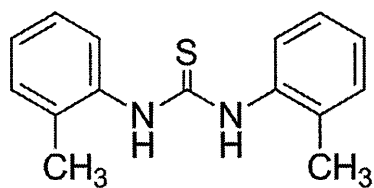
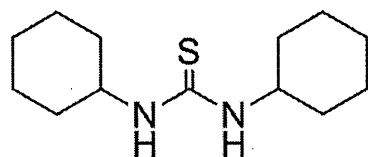
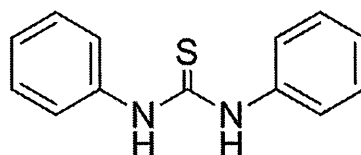
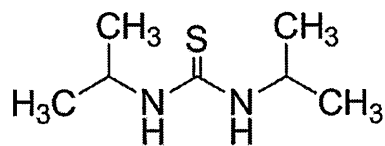
【化 2 4】



10



20



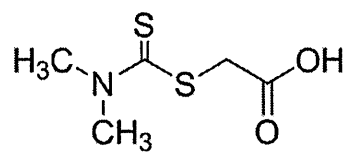
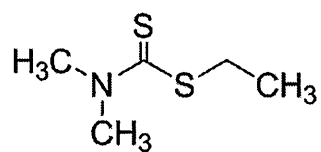
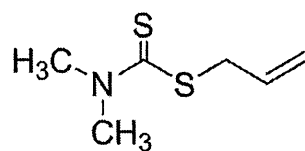
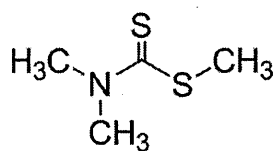
30

【 0 1 5 8】

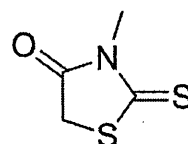
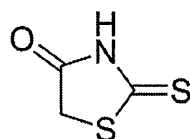
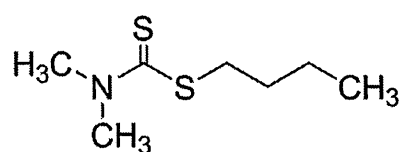
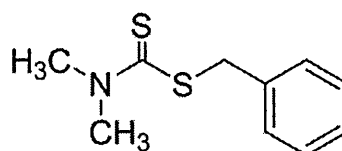
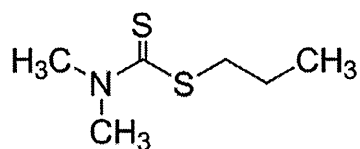
40

50

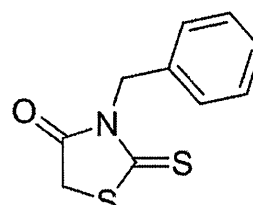
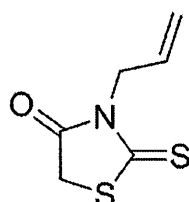
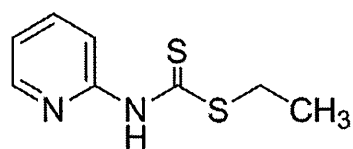
【化 2 5】



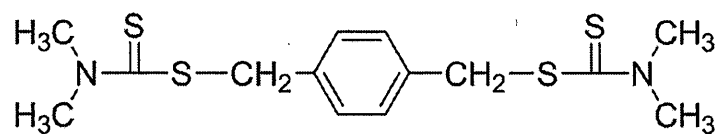
10



20



30

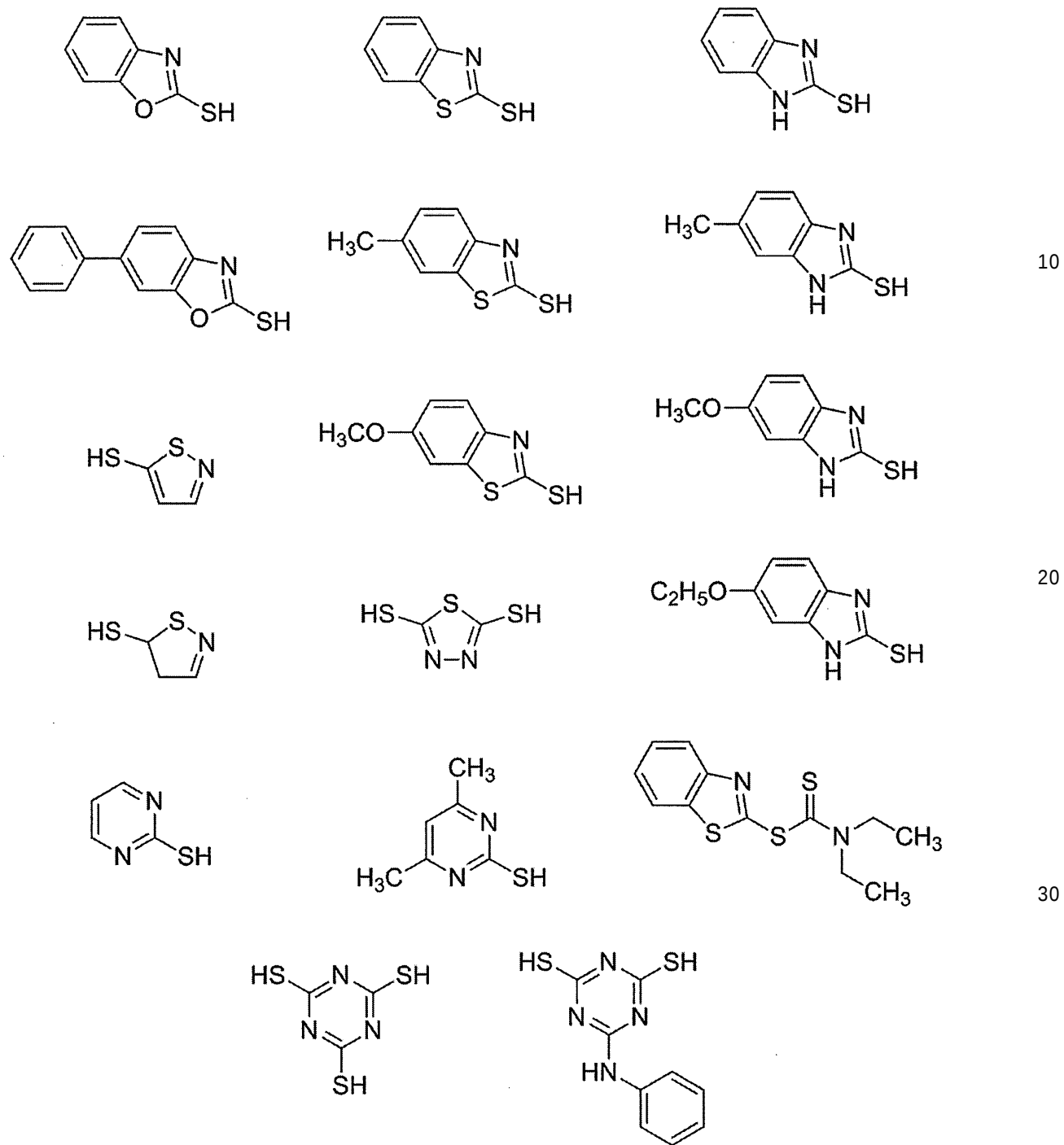


【 0 1 5 9】

40

50

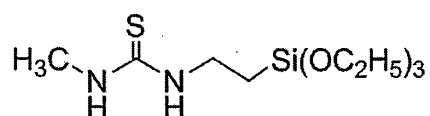
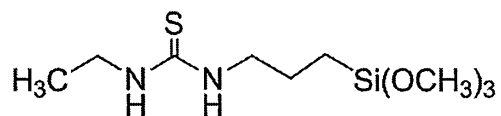
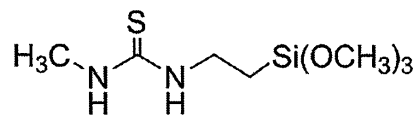
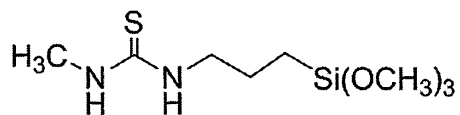
【化 2 6】



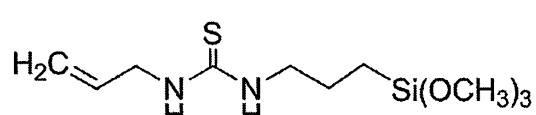
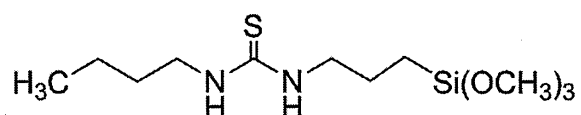
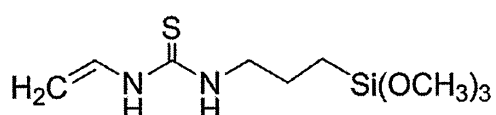
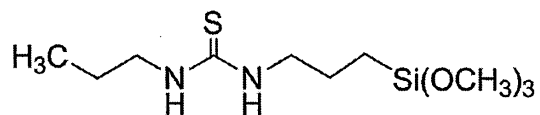
【 0 1 6 0】

40

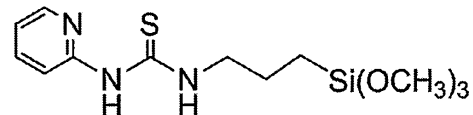
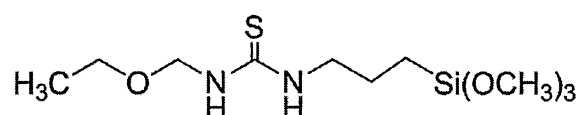
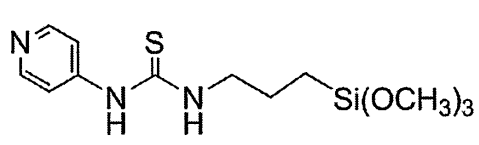
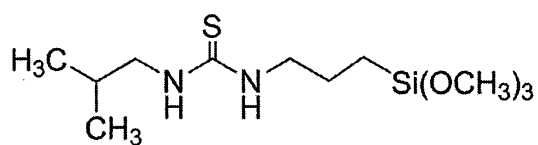
【化 2 7】



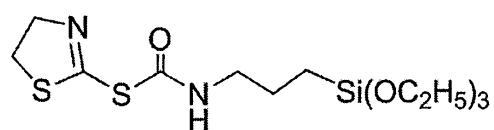
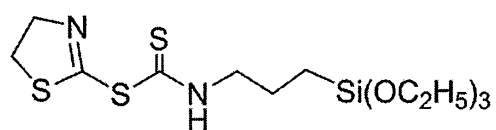
10



20



30

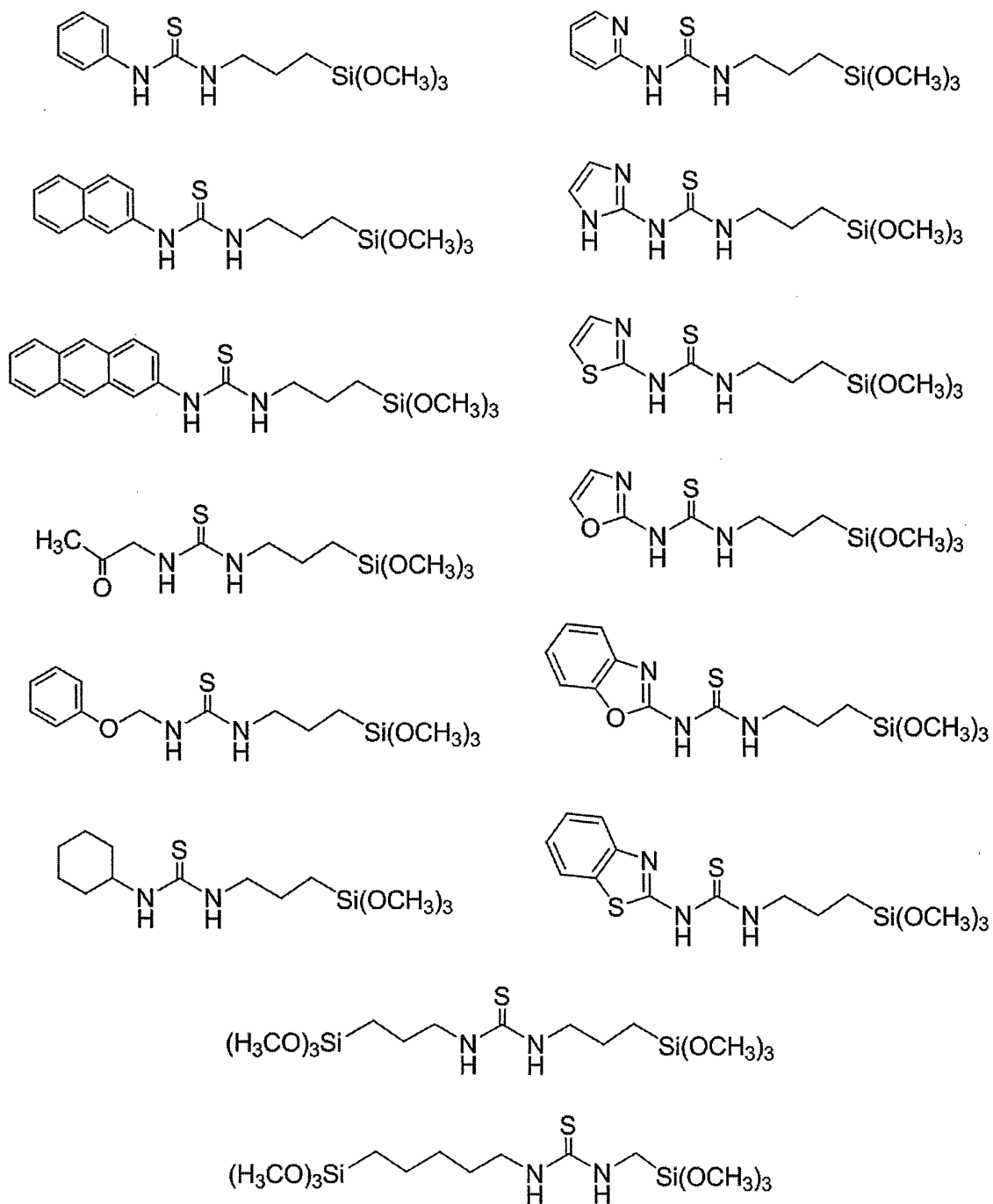


【 0 1 6 1】

40

50

【化 2 8】

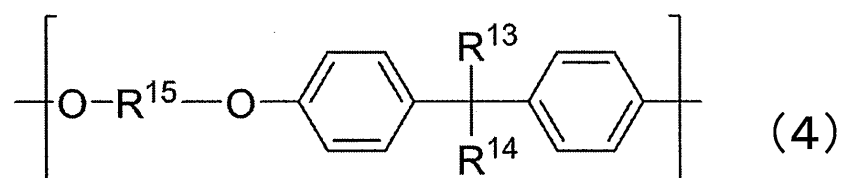


【 0 1 6 2】

本発明の樹脂組成物は、(f) 下記一般式(4)で表される構造単位を有する熱架橋剤を含有することで、さらに伸度向上と低応力化が可能である。

【 0 1 6 3】

【化 2 9】



10

20

30

40

50

【 0 1 6 4 】

一般式 (4) 中、 R^{13} および R^{14} は、各々独立に、水素原子またはメチル基を示す。 R^{15} は炭素数 2 以上のアルキレン基を有する 2 価の有機基であり、直鎖状、分岐状、および環状のいずれでも良い。 R^{15} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルエーテル基、アルキルシリル基、アルコキシシリル基、アリール基、アリールエーテル基、カルボキシ基、カルボニル基、アリル基、ビニル基、複素環基、それらを組み合わせたものなど挙げられ、さらに置換基を有していてもよい。

【 0 1 6 5 】

熱架橋剤自体に、柔軟なアルキレン基と剛直な芳香族基を有するため、耐熱性を有しながら、伸度向上と低応力化が可能である。架橋基としては、アクリル基やメチロール基、アルコキシメチル基、エポキシ基が上げられるがこれに限定されない。この中でも、(a) 樹脂のフェノール性水酸基と反応し、硬化膜の耐熱性を向上することができる点と、脱水せずに反応することができる点から、さらに低収縮率化による面内均一性向上が可能になるため、エポキシ基が好ましい。

10

【 0 1 6 6 】

一般式 (4) で表される化合物は、例えば、例としては以下のものが挙げられるが、下記構造に限らない。

【 0 1 6 7 】

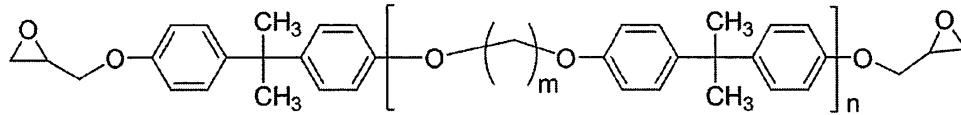
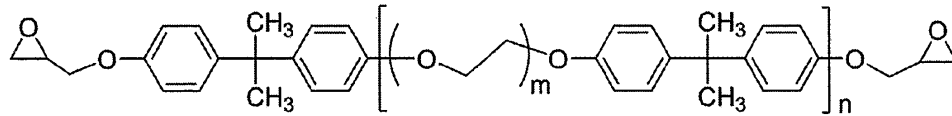
20

30

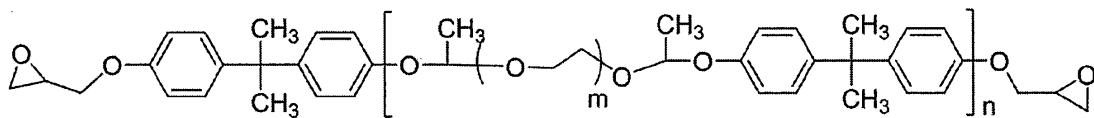
40

50

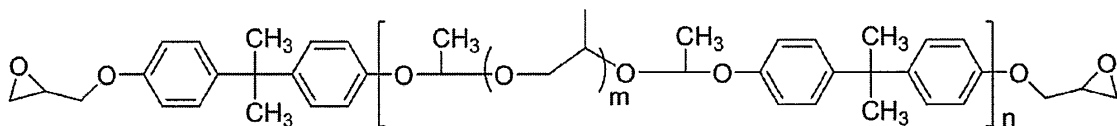
【化 3 0】



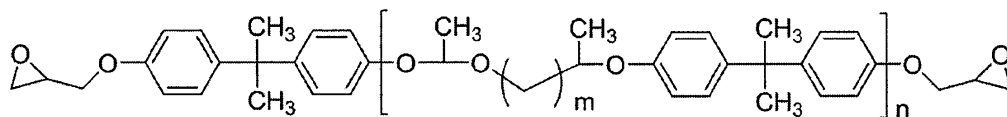
10



20



30



【 0 1 6 8】

(式中 n は 1 ~ 5 の整数、 m は 1 ~ 20 の整数である。)

上記構造の中でも、耐熱性と伸度向上を両立する点から、 n は 1 ~ 2、 m は 3 ~ 7 であることが好ましい。

【 0 1 6 9】

また、一般式(4)で表される化合物の添加量は、(a)樹脂に対し、2 ~ 35 質量部が好ましく、5 ~ 25 質量部がより好ましい。添加量が2 質量部より少ない場合は、伸度向上と低応力化の効果が得られにくく、また35 質量部より多い場合は、樹脂組成物の感度低下を招く恐れがある。

40

【 0 1 7 0】

また、一般式(4)で表される構造単位を有する熱架橋剤100 質量部に対する前記一般式(1)で表される化合物の含有量が10 質量部 ~ 50 質量部の範囲内であることで、信頼性後評価後の硬化膜の伸度特性を著しく向上することができる。この範囲であれば、硬化膜においては、一般式(4)で表される構造単位を有する熱架橋剤の架橋を促進し、信頼性評価後には、アルキレン基の酸化劣化を抑制するためである。また、必要に応じて、硬化後の収縮残膜率を小さくしない範囲でフェノール性水酸基を有する低分子化合物を含

50

有してもよい。これにより、現像時間を短縮することができる。

【0171】

これらの化合物としては、例えば、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F（以上、商品名、旭有機材工業（株）製）等が挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。

【0172】

フェノール性水酸基を有する低分子化合物の含有量は、（a）樹脂100質量部に対して、1～40質量部含有することが好ましい。

【0173】

本発明の樹脂組成物は、溶剤を含有することが好ましい。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。

【0174】

溶剤の含有量は（a）樹脂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。

【0175】

本発明の樹脂組成物は、基板との濡れ性を向上させる目的で、界面活性剤、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、ジオキサンなどのエーテル類を含有してもよい。

【0176】

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樹脂組成物にシリコン成分として、トリメトキシアミノプロピルシラン、トリメトキシエポキシシラン、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などのシランカップリング剤を含有してもよい。

【0177】

シランカップリング剤の好ましい含有量は、（a）樹脂100質量部に対して0.01～5質量部である。

【0178】

本発明の樹脂組成物は、他の樹脂を有してもよい。具体的には、ポリイミド前駆体、ポリイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド樹脂、シロキサン樹脂、アクリル酸を共重合したアクリルポリマー、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂、またそれらにメチロール基、アルコキシメチル基やエポキシ基などの架橋基を導入した変性体、それらの共重合ポリマーなどが挙げられる。このような樹脂は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、トリエチルアミン、ジメチルアミノピリジン、モノエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸

10

20

30

40

50

化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリの溶液に溶解するものである。これらのアルカリ可溶性樹脂を含有することにより、硬化膜の密着性や優れた感度を保ちながら、各アルカリ可溶性樹脂の特性を付与することができる。

【0179】

この中でも、感度を向上させる点に加えて、硬化前後の収縮変化率が低いことから低応力化が可能であるため、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、またそれらにメチロール基、アルコキシメチル基やエポキシ基などの架橋基を導入した変性体などのフェノール樹脂が好ましい。

【0180】

これらの樹脂の好ましい含有量としては、本発明の(a)樹脂100質量部に対して、5~200質量部、より好ましくは15~150質量部である。

10

【0181】

さらに、本発明の樹脂組成物には、キュア後の収縮率を大きくしない範囲で溶解調整剤を含有してもよい。溶解調整剤としては、ポリヒドロキシ化合物、スルホンアミド化合物、ウレア化合物など、一般にポジ型レジストに対して溶解調整剤として用いられる化合物であれば、いずれの化合物でも好ましく用いることができる。特に、キノンジアジド化合物を合成する際の原料であるポリヒドロキシ化合物が好ましく用いられる。

【0182】

本発明の樹脂組成物の粘度は、2~5,000mPa・sが好ましい。粘度は、E型回転粘度計を用いて測定することができる。粘度が2mPa・s以上となるように固形分濃度を調整することにより、所望の膜厚を得ることが容易になる。一方、粘度が5,000mPa・s以下であれば、均一性の高い塗布膜を得ることが容易になる。このような粘度を有する樹脂組成物は、例えば固形分濃度を5~60質量%にすることで容易に得ることができる。

20

【0183】

次に、本発明の樹脂組成物を用いた硬化膜としての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。

【0184】

まず、本発明の樹脂組成物を基板に塗布する。基板としては、シリコンウエハ、セラミックス類、ガリウムヒ素、有機系回路基板、無機系回路基板、シリコンウエハとエポキシ樹脂などの封止樹脂の複合基板、およびこれらの基板に回路の構成材料が配置されたものなどが挙げられるが、これらに限定されない。有機系回路基板の例としては、ガラス布・エポキシ銅張積層板などのガラス基板銅張積層板、ガラス不織布・エポキシ銅張積層板などのコンポジット銅張積層板、仮張りキャリア基板、ポリエーテルイミド樹脂基板、ポリエーテルケトン樹脂基板、ポリサルフォン系樹脂基板などの耐熱・熱可塑性基板、ポリエステル銅張フィルム基板、ポリイミド銅張フィルム基板などのフレキシブル基板が挙げられる。また、無機系回路基板の例は、ガラス基板、アルミナ基板、窒化アルミニウム基板、炭化ケイ素基板などのセラミック基板、アルミニウムベース基板、鉄ベース基板などの金属系基板が挙げられる。回路の構成材料の例は、銀、金、銅などの金属を含有する導体、無機系酸化物などを含有する抵抗体、ガラス系材料および/または樹脂などを含有する低誘電体、樹脂や高誘電率無機粒子などを含有する高誘電体、ガラス系材料などを含有する絶縁体などが挙げられる。

30

40

【0185】

金属配線については、空気酸化することで表面状態が変化するため、あらかじめ酸素プラズマ処理や過酸化水素水などで酸化処理しておくことが好ましい。

【0186】

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、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、メニスカスコーター、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

50

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。感光性未硬化シートとする場合は、その後乾燥させて剥離する。

【0187】

シリコンウエハなどの基板と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、スピンコート、浸漬、スプレー塗布、蒸気処理などにより表面処理をする。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。

10

【0188】

次に樹脂組成物または感光性未硬化シートを基板上に塗布またはラミネートした基板を乾燥して、樹脂組成物被膜を得る。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。

【0189】

次に、この樹脂組成物被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(365 nm)、h線(405 nm)、g線(436 nm)を用いることが好ましい。

20

【0190】

パターンを形成するには、露光後、現像液を用いて、ポジ型の場合は露光部を、ネガ型の場合は未露光部を除去する。現像液としては、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のアルカリ性を示す化合物の溶液が好ましい。また場合によっては、これらのアルカリ溶液に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添加してもよい。現像は上記の現像液を被膜面にスプレーする、現像液中に浸漬する、あるいは浸漬しながら超音波をかける、基板を回転させながら現像液をスプレーするなどの方法によって行うことができる。現像後は水にてリンス処理することが好ましい。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。

30

【0191】

現像後、150～500 の温度を加えて熱架橋反応を進行させる。架橋により、耐熱性および耐薬品性を向上させることができる。この加熱処理の方法は、温度を選び、段階的に昇温する方法や、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分間～5時間実施する方法を選択できる。前者の一例として、130、200 で各30分ずつ熱処理する方法が挙げられる。後者の一例として室温より400 まで2時間かけて直線的に昇温する方法が挙げられる。本発明においてのキュア条件としては150 以上350 以下が好ましいが、本発明は特に低温硬化性において優れた硬化膜を提供するものであるため、160 以上250 以下がより好ましい。

40

【0192】

本発明においての加熱処理、すなわち硬化条件としては170 以上400 以下が好ま

50

しい。低応力の効果を得るためには、170 以上250 以下がより好ましい。

【0193】

本発明の樹脂組成物を硬化した硬化膜の破断点伸度は、30%以上が好ましく、50%以上がより好ましい。多種の材料と接する層間絶縁膜は、熱膨張係数差による負荷がかかりやすいため、より高伸度の材料が必要となる。本発明の樹脂組成物を硬化してなる硬化膜は高伸度性を有するため、信頼性評価時にも硬化膜のクラックや金属配線との剥離が起こりにくい。信頼性評価としては、衝撃試験、高温保持試験、恒温高湿試験、熱サイクル試験が挙げられる。本発明の樹脂組成物を硬化してなる硬化膜は、半導体装置や多層配線板等の電子部品に使用することができる。具体的には、半導体のパッシベーション膜、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜、高密度実装用多層配線の層間絶縁膜、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。

10

【0194】

次に、本発明の樹脂組成物を用いた、バ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(応用例1)。図1は、本発明のバンプを有する半導体装置のパット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)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。更に、この上に本発明の樹脂組成物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(A1、Cu等)6が形成されている。金属膜5はハンダバンプ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とハンダバンプ10が形成されている。絶縁膜7の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ができる。樹脂組成物に柔軟成分を導入した場合は、ウエハの反りが小さいため、露光やウエハの運搬を高精度に行うことができる。また、本発明の樹脂は高伸度性にも優れるため、樹脂自体が変形することで、実装時も封止樹脂からの応力を緩和することできるため、バンプや配線、low-k層のダメージを防ぎ、高信頼性の半導体装置を提供できる。

20

【0195】

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、本発明の樹脂組成物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。絶縁膜7の上にさらに配線(いわゆる再配線)を形成することができる。2層以上の多層配線構造を形成する場合は、上記の工程を繰り返して行うことにより、2層以上の再配線が、本発明の樹脂組成物から得られた層間絶縁膜により分離された多層配線構造を形成することができる。この際、形成された絶縁膜は複数回にわたり各種薬液と接触することになるが、本発明の樹脂組成物から得られた絶縁膜は密着性に優れているために、良好な多層配線構造を形成することができる。多層配線構造の層数には上限はないが、10層以下のものが多く用いられる。この際に、絶縁膜7の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。3層以上の多層配線構造を形成する場合は、上記の工程を繰り返して行い各層を形成することができる。

30

40

【0196】

次いで、図2の2eおよび2fに示すように、バリアメタル8、ハンダバンプ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。

【0197】

次に、本発明の樹脂組成物を用いた、バンプを有する半導体装置への応用例2について図面を用いて説明する。図3は、本発明の絶縁膜を有する半導体装置のパット部分の拡大断面図であり、ファンアウトウエハレベルパッケージ(ファンアウトWLP)とよばれる構

50

造である。上記の応用例 1 と同様に A 1 パッド 2、パッシベーション膜 3 が形成されたシリコンウエハ 1 はダイシングされチップごとに切り分けられた後、樹脂 1 1 で封止される。この封止樹脂 1 1 とチップ上に渡り、本発明の樹脂組成物によるパターンとして絶縁膜 4 が形成され、更に、金属 (C r、T i 等) 膜 5、金属配線 6 が形成される。その後、チップ外の封止樹脂上に形成された絶縁膜 7 の開口部にバリアメタル 8 とハンダバンプ 1 0 が形成される。ファンアウト W L P は、半導体チップの周辺にエポキシ樹脂等の封止樹脂を用いて拡張部分を設け、半導体チップ上の電極から該拡張部分まで再配線を施し、拡張部分にもはんだボールを搭載することで必要な端子数を確保した半導体パッケージである。ファンアウト W L P においては、半導体チップの主面と封止樹脂の主面とが形成する境界線を跨ぐように配線が設置される。すなわち、金属配線が施された半導体チップおよび封止樹脂という 2 種以上の材料からなる基材の上に層間絶縁膜が形成され、該層間絶縁膜の上に配線が形成される。

10

【 0 1 9 8 】

また、ファンアウト W L P は、仮貼り材料が配置された支持基板上に再配線間の層間絶縁膜として配置し、その上にシリコンチップと封止樹脂を配置後、仮貼り材料が配置された支持基板と再配線を剥離する R D L - ファーストと呼ばれる工程で作成されるタイプのパッケージが存在する。この工程においては、大量生産によるコスト面のメリットを狙い大面積のパネルを使用するため、層間絶縁膜の膜収縮による反りや膜厚・パターンの面内均一性が課題となっている。

【 0 1 9 9 】

20

R D L ファーストにおける半導体装置の作成法について図 5 を用いて説明する。図 5 の 3 a において支持基板 2 0 上に T i などのバリアメタルをスパッタリング法で形成し、更にその上に C u シード (シード層) をスパッタリング法で形成後、メッキ法によって電極パッド 2 1 を形成する。ついで 3 b の工程において本発明の感光性樹脂組成物を塗布し、フォトリソ工程を経て、パターン形成された絶縁膜 2 2 を形成する。ついで 3 c の工程において再びシード層をスパッタリング法で形成し、メッキ法によって金属配線 2 3 (再配線層) を形成する。以降半導体チップの導通部ピッチと金属配線のピッチを合わせるため、3 b および 3 c の工程を繰り返し行い、3 d に示すような多層配線構造を形成する。ついで 3 e の工程において再び本発明の感光性樹脂組成物を塗布し、フォトリソ工程を経て、パターン形成された絶縁膜を形成後、C u ポスト 2 4 をメッキ法にて形成する。ここで C u ポストのピッチと半導体チップの導通部ピッチは等しくなる。すなわち、金属配線ピッチを狭化しながら再配線層を多層化するため、図 3 の 3 e に示すように、層間絶縁膜の膜厚は、層間絶縁膜 1 > 層間絶縁膜 2 > 層間絶縁膜 3 > 層間絶縁膜 4 > となる。ついで 3 f の工程においてハンダバンプ 2 5 を介して半導体チップ 2 6 を接続し、多層配線構造を有する R D L ファーストでの半導体装置を得ることができる。これ以外にも、半導体チップをガラスエポキシ樹脂基板に形成された凹部に埋め込んだタイプの半導体パッケージでは、半導体チップの主面とプリント基板の主面との境界線を跨ぐように配線が設置される。この態様においても、2 種以上の材料からなる基材の上に層間絶縁膜が形成され、該層間絶縁膜の上に配線が形成される。本発明の樹脂組成物を硬化してなる硬化膜は、高伸度と、金属配線が施された半導体チップに高い密着力を有するとともに、エポキシ樹脂等へ封止樹脂にも高い密着力を有するため、2 種以上の材料からなる基材の上に設ける層間絶縁膜として好適に用いられる。

30

40

【 0 2 0 0 】

また、ファンアウト W L P においては、再配線の微細化が進んでいる。本発明の樹脂組成物の硬化膜は、金属配線の幅と隣り合う配線同士の間隔が 5 μ m 以下の配線にも高い金属密着性を有するため、微細な再配線にも好適に用いられる。

【 0 2 0 1 】

この構造では、層間絶縁膜の厚みが、半導体チップに対して近づくにつれ、薄くなり、また、再配線層が、半導体チップに近づくにつれ、金属配線の幅と隣り合う配線同士の間隔が狭くなることで、チップの高集積化に対応している。このため、高解像度化とともに、

50

段差のある再配線上での面内均一性は重要な課題となっている。

【 0 2 0 2 】

次に、本発明の樹脂組成物を用いた、インダクタ装置のコイル部品への応用例 3 について図面を用いて説明する。図 4 は本発明の絶縁膜を有するコイル部品の断面図である。図 4 に示すように、基板 1 2 には絶縁膜 1 3、その上にパターンとして絶縁膜 1 4 が形成される。基板 1 2 としてはフェライト等が用いられる。本発明の樹脂組成物は絶縁膜 1 3 と絶縁膜 1 4 のどちらに使用してもよい。このパターンの開口部に金属 (C r、T i 等) 膜 1 5 が形成され、この上に金属配線 (A g、C u 等) 1 6 がめっき形成される。金属配線 1 6 (A g、C u 等) はスパイラル上に形成されている。1 3 ~ 1 6 の工程を複数回繰り返し、積層させることでコイルとしての機能を持たせることができる。最後に金属配線 1 6 (A g、C u 等) は金属配線 1 7 (A g、C u 等) によって電極 1 8 に接続され、封止樹脂 1 9 により封止される。

10

【 0 2 0 3 】

本発明の樹脂組成物は有機 E L 表示装置にも好適に用いられる。該有機 E L 表示装置は、基板上に、駆動回路、平坦化層、第 1 電極、絶縁層、発光層および第 2 電極を有し、平坦化層および / または絶縁層が本発明の硬化膜からなる。近年、有機 E L 表示装置は 1 0 0 程度の高温保持、あるいは熱サイクル試験といった信頼性評価での耐久性が求められるようになっている。本発明の硬化膜は、これらの信頼性評価後も高伸度かつ金属配線や金属電極と高い密着性を有するため、安定した駆動および発光特性が得られる。アクティブマトリックス型の表示装置を例に挙げると、ガラスや各種プラスチックなどの基板上に、T F T と、T F T の側方部に位置し T F T と接続された配線とを有し、その上に凹凸を覆うようにして平坦化層を有し、さらに平坦化層上に表示素子が設けられている。表示素子と配線とは、平坦化層に形成されたコンタクトホールを介して接続される。

20

【 0 2 0 4 】

図 6 に T F T 基板の一例の断面図を示す。基板 3 2 上に、ボトムゲート型またはトップゲート型の T F T (薄膜トランジスタ) 1 が行列状に設けられており、この T F T 2 7 を覆う状態で絶縁層 2 9 が形成されている。また、この絶縁層 2 9 上に T F T 2 7 接続された配線 2 8 が設けられている。さらに絶縁層 2 9 上には、配線 2 8 を埋め込む状態で平坦化層 3 0 が設けられている。平坦化層 3 0 には、配線 2 8 に達するコンタクトホール 3 3 が設けられている。そして、このコンタクトホール 3 3 を介して、配線 2 8 に接続された状態で、平坦化層 3 0 上に I T O (透明電極) 3 1 が形成されている。ここで、I T O 3 1 は、表示素子 (例えば有機 E L 素子) の電極となる。そして I T O 3 1 の周縁を覆うように絶縁層 3 4 が形成される。有機 E L 素子は、基板 3 2 と反対側から発光光を放出するトップエミッション型でもよいし、基板 3 2 側から光を取り出すボトムエミッション型でもよい。このようにして、各有機 E L 素子にこれを駆動するための T F T 2 7 を接続したアクティブマトリックス型の有機 E L 表示装置が得られる。

30

【 0 2 0 5 】

かかる絶縁層 2 9、平坦化層 3 0 および / または絶縁層 3 4 は、前述の通り本発明の樹脂組成物または樹脂シートからなる感光性樹脂膜を形成する工程、前記感光性樹脂膜を露光する工程、露光した感光性樹脂膜を現像する工程および現像した感光性樹脂膜を加熱処理する工程により形成することができる。これらの工程を有する製造方法より、有機 E L 表示装置を得ることができる。

40

【実施例】

【 0 2 0 6 】

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 1 μ 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) で濾過した各実施例、比較例で作製された樹脂組成物 (以下ワニスと呼ぶ) を用いた。

【 0 2 0 7 】

(1) 分子量測定、イミド化率測定

50

(a) 樹脂の重量平均分子量 (M_w) は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 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 (M_w) 及び分散度 ($PDI = M_w / M_n$) を計算した。

【0208】

また、樹脂のイミド化率については、樹脂を γ -ブチルラクトンに溶解した溶液をシリコンウエハ上にスピンコートして、120 で3分間乾燥し、膜厚 5 μm の塗布膜とし、赤外吸収スペクトルを測定し、イミド構造の吸収ピーク (1780 cm^{-1} 付近、1377 cm^{-1} 付近) の存在を確認した。次に、その塗布膜を 350 で1時間熱処理したもののイミド化率を 100% のサンプルとして赤外吸収スペクトルを測定し、熱処理前後の樹脂の 1377 cm^{-1} 付近のピーク強度を比較することによって、熱処理前樹脂中のイミド基の含量を算出し、イミド化率を求めた。赤外吸収スペクトルの測定は、測定装置として「FT-720」(商品名、株式会社堀場製作所製) を使用した。

10

【0209】

(2) - 1 解像度の評価

ワニスを、8 インチのシリコンウエハ上に塗布現像装置 ACT-8 (東京エレクトロン (株) 製) を用いてスピンコート法で膜厚が 10.5 $\mu m \sim 12 \mu m$ となるように塗布し、120 で3分間のプリベークを行なった。露光機 i 線ステッパー DS-8000 (GCA 社製) に円形のビアパターンの切られたレチクルをセットし、1500 mJ/cm^2 の露光量で露光した。露光後、ACT-8 の現像装置を用いて、2.38 質量% のテトラメチルアンモニウム水溶液 (以下 TMAH、多摩化学工業 (株) 製) を用いてパドル法で現像液の吐出時間 10 秒、パドル時間 40 秒の現像を2回繰り返し、その後純水でリンス後、振り切り乾燥し、膜厚 10 μm のパターンを得た。パターンをフラットパネルディスプレイ顕微鏡 MX61 (オリンパス (株) 製) を用い、倍率 20 倍で観察し、ビアパターンが解像している最小寸法を解像度とした。

20

【0210】

また、(c) ナフトキノンジアジド化合物、重合開始剤、光重合性化合物の感光剤が添加されていない非感光の樹脂組成物については、ワニスを、8 インチのシリコンウエハ上に塗布現像装置 ACT-8 (東京エレクトロン (株) 製) を用いてスピンコート法で膜厚が 10.5 $\mu m \sim 12 \mu m$ となるように塗布し、さらに、ポジ型レジスト OFPR-800 (東京応化 (株) 製) を 120 で塗布し3分間のプリベークを行なった。露光機 i 線ステッパー DS-8000 (GCA 社製) に円形のビアパターンの切られたレチクルをセットし、1500 mJ/cm^2 の露光量で露光した。露光後、ACT-8 の現像装置を用いて、2.38 質量% のテトラメチルアンモニウム水溶液 (以下 TMAH、多摩化学工業 (株) 製) を用いてパドル法で現像液の吐出時間 10 秒、パドル時間 40 秒の現像を2回繰り返し、その後純水でリンス後、振り切り乾燥し、未露光部のレジストはアセトンで剥離後、膜厚 10 μm のポジ型のパターンを得た。パターンをフラットパネルディスプレイ顕微鏡 MX61 (オリンパス (株) 製) を用い、倍率 20 倍で観察し、ビアパターンが解像している最小寸法を解像度とした。

30

【0211】

(2) - 2 面内均一性 (膜厚) の評価

ワニスを8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 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、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 20 ppm 以下で 3.5 /分 で 190 まで昇温し、190 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、徐冷した後、8 インチウエハを中央から左右 2 cm 間隔で 9 点の膜厚をフラットパネルディスプレイ顕微鏡 MX61 (オリンパス (株) 製) を用いて測定し、膜厚の最小値と最大値の差を膜厚の面内均一性とした。膜厚の面内均一性の値が 0.15 μm 未満のものをきわめて良好 (A)、0.15 ~ 0.4 μm 未満のものを良好 (B)、0.4 ~ 0.8 μm 未満のもの

40

50

を可 (C)、 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以上のものを不良 (D) とした。

【0212】

(2) - 3 面内均一性 (パターン) の評価

(2) - 2 と同様のパターンを8インチウエハの中央から左右 2 cm 間隔で9ショット作成し、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 20 ppm 以下で 3.5 /分で 190 まで昇温し、 190 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、徐冷した後、9ショットにおいて、それぞれ解像度のパターン寸法を走査型レーザー顕微鏡1LM21 (レーザーテック (株) 製) を用いて測定し、寸法の最小値と最大値の差をパターンの面内均一性とした。パターンの面内均一性の値が $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 未満のものをきわめて良好 (A)、 $0.8\sim 1.2\text{ }\mu\text{m}$ 未満のものを良好 (B)、 $1.2\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満のものを可 (C)、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上のものを不良 (D) とした。

10

【0213】

(3) - 1 伸度性評価

ワニスを8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 $11\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布現像装置ACT-8を用いてスピコート法で塗布およびプリベークした後、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 20 ppm 以下で 3.5 /分で 190 まで昇温し、 190 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、徐冷した後、 45 質量%のフッ化水素酸に5分間浸漬することで、ウエハから樹脂組成物の膜を剥がした。この膜を幅 1 cm 、長さ 9 cm の短冊状に切断し、テンシロンRTM-100 ((株) オリエンテック製) を用いて、室温 23.0 、湿度 $45.0\% \text{ RH}$ 下で引張速度 50 mm/分 で引っ張り、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、結果から上位5点の平均値を求めた。破断点伸度の値が 80% 以上のものをきわめて良好 (A)、 50% 以上 80% 未満のものを良好 (B)、 25% 以上 50% 未満のものを可 (C)、 25% 未満のものを不良 (D) とした。

20

【0214】

(3) - 2 熱サイクル試験 (TC) 後の伸度性評価

ワニスを8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 $11\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布現像装置ACT-8を用いてスピコート法で塗布およびプリベークした後、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 20 ppm 以下で 3.5 /分で 190 まで昇温し、 190 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、徐冷した後、次に、熱サイクル試験機 (以下TC装置) (タバイ・エスベック (株) 製) を用いて、 -45 で15分間、 125 で15分間を1サイクルとして500サイクルの処理を行った。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、ウエハから樹脂組成物の膜を剥がした。この膜を幅 1 cm 、長さ 9 cm の短冊状に切断し、テンシロンRTM-100 ((株) オリエンテック製) を用いて、室温 23.0 、湿度 $45.0\% \text{ RH}$ 下で引張速度 50 mm/分 で引っ張り、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、結果から上位5点の平均値を求めた。破断点伸度の値が 50% 以上のものをきわめて良好 (A)、 30% 以上 50% 未満のものを良好 (B)、 15% 以上 30% 未満のものを可 (C)、 15% 未満のものを不良 (D) とした。

30

40

【0215】

(4) 金属密着性評価

シリコンウエハ上にチタン、銅をそれぞれ 100 nm の厚みでスパッタリングし、その後電解めっきにて銅めっき膜を施し、 $2\text{ }\mu\text{m}$ の厚みで形成された金属材料層を表面に有する基板 (銅めっき基板) とした。この基板上にワニスをスピナ (ミカサ (株) 製) を用いてスピコート法で塗布し、次いでホットプレート (大日本スクリーン製造 (株) 製D-SPIN) を用いて 120 で3分ベークし、最終的に厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ のプリベーク膜を作製した。これらの膜をクリーンオープン (光洋サーモシステム (株) 製CLH-21CD

50

- S) を用いて、窒素気流下 (酸素濃度 20 ppm 以下)、140 で 30 分、次いでさらに昇温して 190 にて 1 時間キュアし、樹脂硬化膜を得た。硬化膜に片刃を使用して 2 mm 間隔で 10 行 10 列の碁盤目状の切り込みをいれた。セロテープ (登録商標) による引き剥がしによって 100 マスのうち何マス剥がれたかを計数し、金属材料 / 樹脂硬化膜間の密着特性の評価を行なった。さらに、次に、TC 装置を用いて、- 45 で 15 分間、125 で 15 分間を 1 サイクルとして 500 サイクルの処理を行った後に、上記の引き剥がしテストを行なった。いずれの基板についても引き剥がしテストで剥がれ個数が 0 をきわめて良好 (A)、1 ~ 20 未満を良好 (B)、20 以上を不良 (D) とした。

【 0 2 1 6 】

(5) TC 後の銅パターン断面評価

10

シリコンウエハ上に、直径 60 μm の銅ビアパターンが 150 μm 間隔で、5 μm の厚みで形成された銅パターンウエハを用意し、プラズマ処理装置 ((株) 日立ハイテクインスツルメンツ製、SPC-100B+H) を用いて、酸素流量 50 sccm、圧力 20 Pa、出力 1200 W、時間 60 秒でプラズマエッチングを行った。

【 0 2 1 7 】

この基板の上にワニスをスピナ (ミカサ (株) 製) を用いてスピンコート法で塗布し、次いでホットプレート (大日本スクリーン製造 (株) 製 D - SPIN) を用いて 120 で 3 分ベークし、最終的に厚さ 10 μm のプリベーク膜を 3 枚作製した。これらの膜をクリーンオープン (光洋サーモシステム (株) 製 CLH - 21CD - S) を用いて、窒素気流下 (酸素濃度 20 ppm 以下)、140 で 30 分、次いでさらに昇温して 190 にて 1 時間キュアし、樹脂硬化膜が形成された銅パターン基板を 3 枚得た。

20

【 0 2 1 8 】

この樹脂硬化膜が形成された銅パターン基板を、それぞれ TC 装置を用いて、- 45 で 15 分間、125 で 15 分間を 1 サイクルとして 500 サイクル処理 (以下 - 45 125)、- 45 で 15 分間、150 で 15 分間を 1 サイクルとして 500 サイクル処理 (以下 - 45 150)、- 60 で 15 分間、150 で 15 分間を 1 サイクルとして 500 サイクル処理 (以下 - 60 150) を行った。3 種類の条件で処理した基板をそれぞれイオンミリング装置 (日立ハイテクノロジー (株) 製 IM4000) で断面切断を行い、走査型電子顕微鏡 (SEM、日立ハイテクノロジーズ社製 S - 3000N) で断面観察した。硬化膜にクラックや、硬化膜と銅ビアパターンとの剥離、銅ビアパターンの凝集剥離 (銅層と酸化銅層の剥離) がないものを合格とし、- 60 150 の処理で合格したものをきわめて良好 (A)、- 45 150 の処理で合格したものを良好 (B) とし、- 45 125 で合格したものを可 (C) とし、いずれの条件でも合格しないものを不可 (D) とした。

30

【 0 2 1 9 】

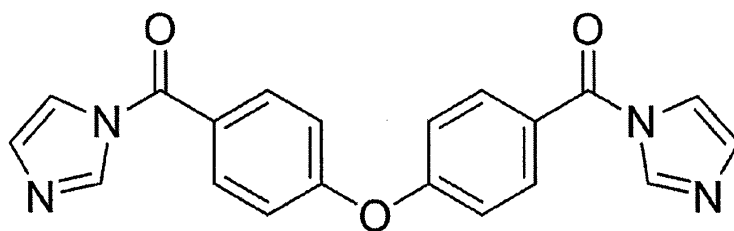
(合成例 1) 酸 A の合成

窒素気流下、250 ml の三頸フラスコ中にイミダゾール 27.2 g (0.4 モル) を入れ、塩化メチレン 100 g を入れて室温で攪拌した。これを - 5 以下に冷却し、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロリド 29.5 g (0.1 モル) を 100 g の塩化メチレンに分散させた液体を、反応溶液の温度が 0 を越えないようにして 1 時間かけて滴下した。滴下後、室温にて反応溶液をさらに 3 時間攪拌し、反応中に生じた沈殿物を濾過した。濾過した沈殿物を純水で数回洗浄し、50 の真空オープンで 100 時間乾燥して、下記式で示される酸 A を得た。

40

【 0 2 2 0 】

【化 3 1】



10

【0 2 2 1】

(合成例 2) ポリイミド樹脂 (A - 1) の合成

乾燥室素気流下、2, 2 - 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 (以降 B A H F と呼ぶ) (18.3 g、0.05 モル)、1, 3 - ビス (3 - アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン (0.62 g、0.0025 モル)、5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸 (0.82 g、0.005 モル)、を NMP 125 g に溶解させた。ここに 4, 4' - オキシジフタル酸無水物 (13.95 g、0.045 モル) を NMP 25 g とともに加えて、60 で 1 時間攪拌し、次いで 180 で 4 時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水 3 L に投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で 3 回洗浄した後、50 の通風乾燥機で 3 日間乾燥し、ポリイミド樹脂 (A - 1) の粉末を得た。このようにして得られた樹脂のイミド化率は 97 % であった。重量平均分子量は 38,800、PDI は 1.9 であった。

20

【0 2 2 2】

(合成例 3) ポリアミド樹脂 (A - 2) の合成

乾燥室素気流下、2, 2 - 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 (以降 B A H F と呼ぶ) (15.6 g、0.043 モル)、RT - 1000 (7.5 g、0.0075 モル)、1, 3 - ビス (3 - アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン (0.62 g、0.0025 モル) を NMP 100 g に溶解させた。ここに、酸 A (13.51 g、0.045 モル)、5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸 (0.82 g、0.005 モル) を NMP 25 g とともに加えて、85 で 3 時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸 (13.20 g、0.25 モル) を NMP 25 g とともに加えて、室温で 1 時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水 1.5 L に投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で 3 回洗浄した後、50 の通風乾燥機で 3 日間乾燥し、ポリアミド樹脂 (A - 2) の粉末を得た。重量平均分子量は 32,600、PDI は 1.9 であった。

30

【0 2 2 3】

(合成例 4) ポリアミド - ポリイミド共重合樹脂 (A - 3)

乾燥室素気流下、B A H F (14.6 g、0.040 モル)、RT - 1000 (7.5 g、0.0075 モル) を NMP 100 g に溶解させた。ここに、酸 A (11.26 g、0.038 モル) を NMP 10 g とともに加えて、85 で 3 時間反応させた。その後、B A H F (1.0 g、0.0025 モル)、1, 3 - ビス (3 - アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン (0.62 g、0.0025 モル)、5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸 (0.82 g、0.005 モル) を NMP 5 g とともに加え 85 で 1 時間反応させた後、4, 4' - オキシジフタル酸無水物 (2.33 g、0.0075 モル) を NMP 5 g とともに加え 85 で 1 時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸 (13.20 g、0.25 モル) を NMP 25 g とともに加えて、室温で 1 時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水 1.5 L に投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で 3 回洗浄した後、50 の通風乾燥機で 3 日間乾燥し、ポリアミド - ポリイミド共重合樹脂 (A - 3) の粉末を得た。このようにして得られた樹脂のイミド化率は 70 % であった。重量平均分子量は 32,600、PDI は 1.9 であった。ポリアミド由来の酸 A と、ポ

40

50

リイミド・ポリイミド前駆体由来由来の4,4'-オキシジフタル酸無水物の仕込み比、イミド化率の値から、ポリアミドとポリイミドの構造単位合計100モル%に対する、前記ポリイミドの構造単位の含有量は12%だった。

【0224】

(合成例5)フェノール樹脂(A-4)の合成

テトラヒドロフラン500ml、開始剤としてsec-ブチルリチウム0.01モルを加えた混合溶液に、p-t-ブトキシスチレンとスチレンをモル比3:1の割合で合計20gを添加し、3時間撹拌しながら重合させた。重合停止反応は反応溶液にメタノール0.1モルを添加して行った。次にポリマーを精製するために反応混合物をメタノール中に注ぎ、沈降した重合体を乾燥させたところ白色重合体を得られた。更に、アセトン400mlに溶解し、60℃で少量の濃塩酸を加えて7時間撹拌後、水に注ぎ、ポリマーを沈澱させ、p-t-ブトキシスチレンを脱保護してヒドロキシスチレンに変換し、洗浄乾燥したところ、精製されたp-ヒドロキシスチレンとスチレンの共重合体であるポリヒドロキシスチレン樹脂としてフェノール樹脂(A-4)を得られた。

10

【0225】

(合成例6)ポリイミド前駆体(A-5)の合成

4,4'-オキシジフタル酸二無水物(155.1g、0.5モル)を2l容量のセパラブルフラスコに入れ、2-ヒドロキシエチルメタクリレート125gとγ-ブチロラクトン400mlを入れて室温下で撹拌し、撹拌しながらピリジン81.5gを加えて反応混合物を得た。反応による発熱の終了後に室温まで放冷し、16時間放置した。

20

【0226】

次に、氷冷下において、ジシクロヘキシルカルボジイミド206.3gをγ-ブチロラクトン180mlに溶解した溶液を撹拌しながら40分かけて反応混合物に加え、続いて4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(95.0g、0.48モル)をγ-ブチロラクトン350mlに懸濁したものを撹拌しながら60分かけて加えた。更に室温で2時間撹拌した後、エチルアルコール30mlを加えて1時間撹拌し、次に、γ-ブチロラクトン400mlを加えた。反応混合物に生じた沈殿物をろ過により取り除き、反応液を得た。得られた反応液を3L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1.5L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28Lの水に滴下してポリマーを沈澱させ、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イミド前駆体(A-5)の粉末を得た。このようにして得られた樹脂のイミド化率は14%であった。重量平均分子量は38,600、PDIは2.1であった。

30

【0227】

(合成例7)ポリアミド-ポリイミド共重合樹脂(A-6)の合成

乾燥窒素気流下、BAHF(14.6g、0.040モル)、RT-1000(7.5g、0.0075モル)をNMP100gに溶解させた。ここに、酸A(13.06g、0.044モル)をNMP10gとともに加えて、85℃で3時間反応させた。その後、BAHF(1.0g、0.0025モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(0.62g、0.0025モル)、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸(0.82g、0.005モル)をNMP5gとともに加え85℃で1時間反応させた後、4,4'-オキシジフタル酸無水物(0.47g、0.0015モル)をNMP5gとともに加え85℃で1時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸(13.20g、0.25モル)をNMP25gとともに加えて、室温で1時間撹拌した。撹拌終了後、溶液を水1.5Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、ポリアミド-ポリイミド共重合樹脂(A-6)の粉末を得た。このようにして得られた樹脂のイミド化率は71%であった。重量平均分子量は32,300、PDIは1.9であった。ポリアミド由来の酸Aと、ポリイミド・ポリイミド前駆体由来由来の4,4'-オキシジフタル酸無水物の仕込み比、イミド化率の値から、ポリアミドとポリイミドの構造単位合計100モル%に対する、前記

40

50

ポリイミドの構造単位の含有量は2%だった。

(合成例8) ポリアミド-ポリイミド共重合樹脂(A-7)

乾燥室素気流下、BAHF(14.6g、0.040モル)、RT-1000(7.5g、0.0075モル)をNMP100gに溶解させた。ここに、酸A(6.76g、0.023モル)をNMP10gとともに加えて、85℃で3時間反応させた。その後、BAHF(1.0g、0.0025モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(0.62g、0.0025モル)、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸(0.82g、0.005モル)をNMP5gとともに加え85℃で1時間反応させた後、4,4'-オキシジフタル酸無水物(6.93g、0.023モル)をNMP5gとともに加え85℃で1時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸(13.20g、0.25モル)をNMP25gとともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水1.5Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、ポリアミド-ポリイミド共重合樹脂(A-7)の粉末を得た。このようにして得られた樹脂のイミド化率は82%であった。重量平均分子量は35,300、PDIは1.9であった。ポリアミド由来の酸Aと、ポリイミド・ポリイミド前駆体由来由来の4,4'-オキシジフタル酸無水物の仕込み比、イミド化率の値から、ポリアミドとポリイミドの構造単位合計100モル%に対する、前記ポリイミドの構造単位の含有量は45%だった。

10

【0228】

(合成例9) ポリアミド-ポリイミド共重合樹脂(A-8)の合成

20

乾燥室素気流下、BAHF(14.6g、0.040モル)、RT-1000(7.5g、0.0075モル)をNMP100gに溶解させた。ここに、酸A(9.30g、0.03モル)をNMP10gとともに加えて、85℃で3時間反応させた。その後、BAHF(1.0g、0.0025モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(0.62g、0.0025モル)、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸(0.82g、0.005モル)をNMP5gとともに加え85℃で1時間反応させた後、4,4'-オキシジフタル酸無水物(9.30g、0.03モル)をNMP5gとともに加え85℃で1時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸(13.20g、0.25モル)をNMP25gとともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水1.5Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、ポリアミド-ポリイミド共重合樹脂(A-6)の粉末を得た。このようにして得られた樹脂のイミド化率は80%であった。重量平均分子量は35,500、PDIは1.9であった。ポリアミド由来の酸Aと、ポリイミド・ポリイミド前駆体由来由来の4,4'-オキシジフタル酸無水物の仕込み比、イミド化率の値から、ポリアミドとポリイミドの構造単位合計100モル%に対する、前記ポリイミドの構造単位の含有量は55%だった。

30

【0229】

[実施例1~10、12~14、比較例6~8]

(a)樹脂として、上記樹脂(A-1)~(A-3)を用い、各樹脂(A-1)~(A-3)成分10gに対し、(b)成分、(c)成分、(d)成分、(e)成分、(f)成分を表1に示した所定量にて配合し、γ-ブチロラクトンを20g加えてワニスを作製した。

40

【0230】

[比較例1]

(a)樹脂成分の代わりに上記フェノール樹脂(A-4)を用いて、(A-4)成分10gに対し、(b)成分、(c)成分、(d)成分を表1に示した所定量にて配合し、γ-ブチロラクトンを20gを加えてワニスを作製した。

【0231】

[実施例11]

(a)樹脂として上記樹脂(A-5)を用い、樹脂(A-5)成分10gに対し、(b)成分、(c)成分、(d)成分、を表1に示した所定量にて配合し、(c)ナフトキノン

50

ジアジド化合物の代わりに重合開始剤（C - 2）2 . 0 g と光重合性化合物（C - 3）2 . 0 g を加え、 γ - ブチロラク톤を20 g 加えてワニスを作製した。

【0232】

[実施例 15]

（a）樹脂として上記樹脂（A - 5）を用い、樹脂（A - 5）成分10 g に対し、（b）成分、（d）成分、を表1に示した所定量にて配合し、 γ - ブチロラク톤を20 g 加えてワニスを作製した。

【0233】

[比較例 9]

（a）樹脂として上記樹脂（A - 5）を用い、樹脂（A - 5）成分10 g に対し、（b）成分を表1に示した所定量にて配合し、 γ - ブチロラク톤を20 g 加えてワニスを作製した。

10

【0234】

各実施例、比較例で得られた樹脂組成物の特性結果について表2に示す。

【0235】

20

30

40

50

【表 1】

【 0 2 3 6 】

【表 1】

感光性樹脂組成物 各成分の添加量						
	(a)樹脂 10g	(b)成分	(c)成分	(d)成分	(e)成分	(f)成分
実施例1	A-1	(B-1) 0. 15g	(C-1)2. 0g	(D-1)3. 0g	—	—
実施例2	A-2	(B-1) 0. 15g	(C-1)2. 0g	(D-1)3. 0g	—	—
実施例3	A-2	(B-1) 0. 15g	(C-1)2. 0g	(D-2)3. 0g	—	—
実施例4	A-2	(B-1) 0. 15g	(C-1)2. 0g	(D-3)3. 0g	—	—
実施例5	A-2	(B-2) 0. 15g	(C-1)2. 0g	(D-2)3. 0g	—	—
実施例6	A-2	(B-3) 0. 15g	(C-1)2. 0g	(D-2)3. 0g	—	—
実施例7	A-3	(B-2) 0. 15g	(C-1)2. 0g	(D-2)3. 0g	—	—
実施例8	A-3	(B-2) 0. 15g	(C-1)2. 0g	(D-2)3. 0g	(E-1)0. 15g	—
実施例9	A-3	(B-2) 0. 15g	(C-1)2. 0g	(D-2)3. 0g	(E-2)0. 15g	—
実施例10	A-3	(B-2) 0. 15g	(C-1)2. 0g	(D-2)3. 0g	(E-2)0. 15g	(F)1. 5g
実施例11	A-5	(B-1) 0. 15g	—	(D-1)3. 0g	—	—
実施例12	A-6	(B-2) 0. 15g	(C-1)2. 0g	(D-2)3. 0g	—	—
実施例13	A-7	(B-2) 0. 15g	(C-1)2. 0g	(D-2)3. 0g	—	—
実施例14	A-8	(B-2) 0. 15g	(C-1)2. 0g	(D-2)3. 0g	—	—
実施例15	A-5	(B-2) 0. 15g	—	(D-2)3. 0g	—	—
比較例1	A-4	(B-1) 0. 15g	(C-1)2. 0g	(D-1)3. 0g	—	—
比較例6	A-2	(B-1) 0. 15g	(C-1)2. 0g	(D-4)3. 0g	—	—
比較例7	A-2	(B-1) 0. 15g	(C-1)2. 0g	(D-5)3. 0g	—	—
比較例8	A-1	—	(C-1)2. 0g	(D-2)3. 0g	—	—
比較例9	A-5	(B-1) 0. 15g	—	—	—	—

10

20

30

40

50

【表 2】

【表2】	特性評価結果												
	面内均一性		解像度		伸度性評価（伸度 %、判定）				金属密着性評価			TC後の銅パターンの断面評価	
	膜厚	パターン	μm	判定	%	判定	TC後 %	TC後 判定	剥離数	判定	TC後 剥離数	TC後 判定	判定
実施例1	C	B	7	B	25	C	20	C	5	B	12	B	C
実施例2	B	B	5	B	50	B	30	B	0	A	5	B	C
実施例3	B	B	5	B	50	B	40	B	0	A	5	B	C
実施例4	B	B	5	B	55	B	41	B	0	A	6	B	C
実施例5	A	B	3	A	55	B	50	A	0	A	7	B	B
実施例6	B	B	3	A	55	B	55	A	0	A	0	A	A
実施例7	A	B	3	A	99	A	60	A	0	A	0	A	A
実施例8	A	B	3	A	100	A	63	A	0	A	0	A	A
実施例9	A	B	3	A	102	A	62	A	0	A	0	A	A
実施例10	A	A	3	A	110	A	70	A	0	A	0	A	A
実施例11	C	C	20	D	50	B	50	A	10	B	10	B	B
実施例12	A	A	3	A	70	B	50	A	0	A	0	A	A
実施例13	A	A	3	A	85	A	60	A	0	A	0	A	A
実施例14	A	A	3	A	58	A	50	A	0	A	7	B	B
実施例15	B	C	30	D	50	B	50	A	10	B	10	B	B
比較例1	C	C	7	A	12	D	5	D	5	B	52	D	D
比較例6	D	C	7	B	55	B	15	D	0	A	40	D	D
比較例7	C	D	7	B	50	B	13	D	0	A	50	D	D
比較例8	C	C	7	B	25	C	15	D	5	B	25	D	D
比較例9	D	D	20	D	50	B	45	B	10	B	20	D	C

【0237】

(B-1) ~ (B-3)、(C-1) ~ (C-3)、(D-1) ~ (D-5)、(E-1) ~ (E-2)、(F) は、下記化学式にそれぞれ示す化合物である。

【0238】

10

20

30

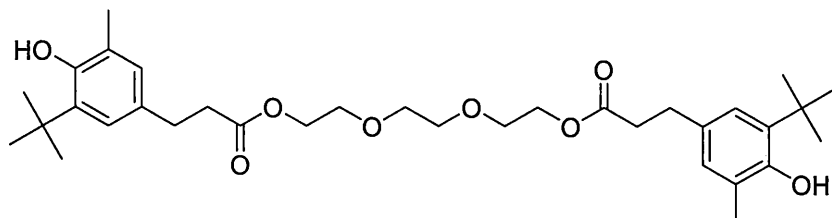
40

50



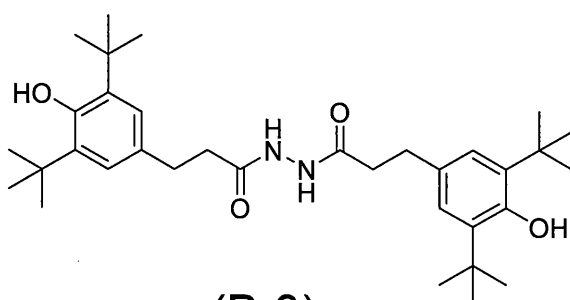
(B-1)

10



(B-2)

20



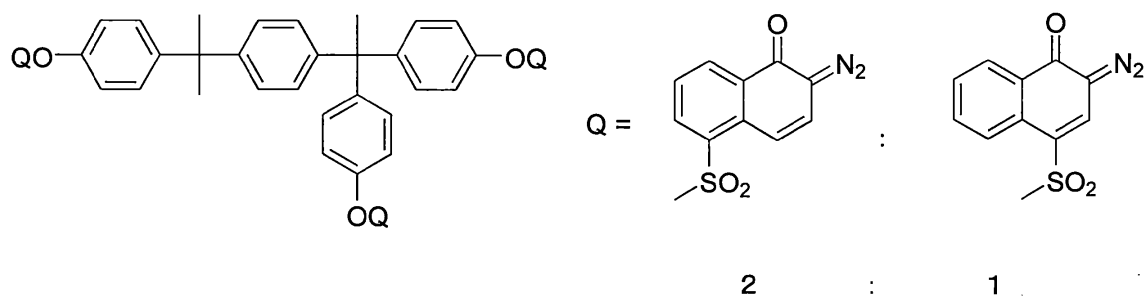
(B-3)

30

40

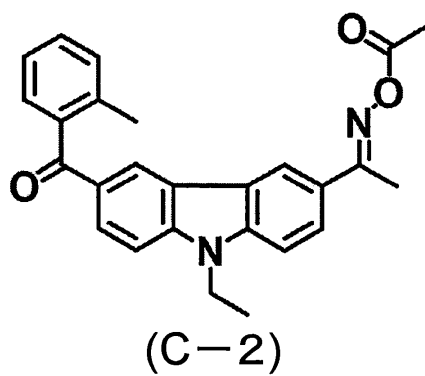
50

【化 3 3】



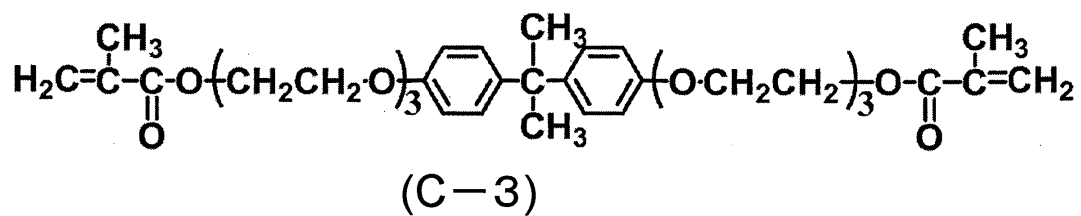
10

(C-1)



20

30

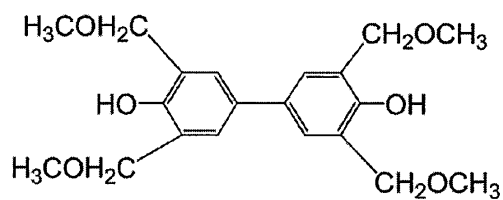


【 0 2 4 0 】

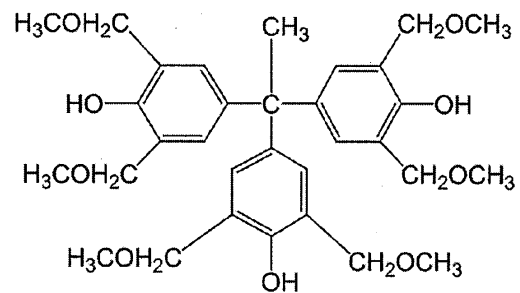
40

50

【化 3 4】

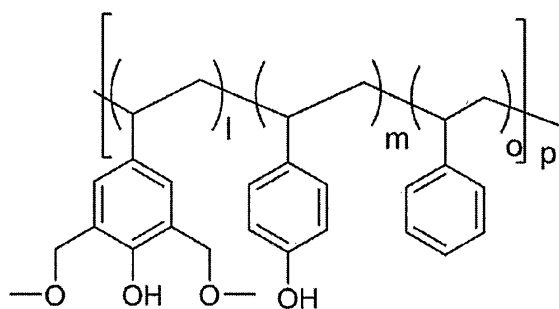


(D-1)



(D-2)

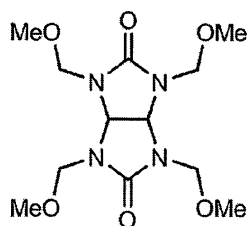
10



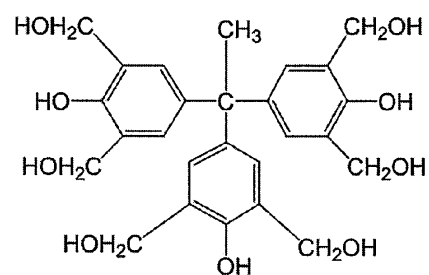
(D-3)

 $l : m : o = 1 : 2 : 1$
 $p = 10 \sim 11$

20



(D-4)



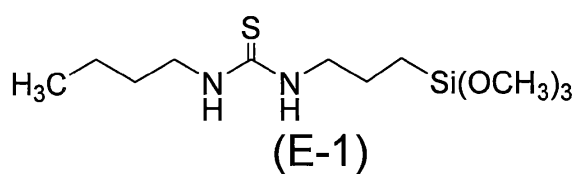
(D-5)

30

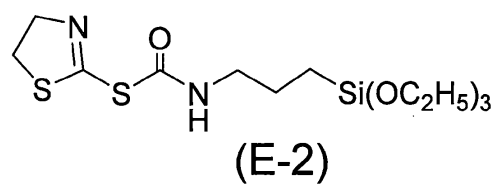
【 0 2 4 1】

【化 3 5】

40



(E-1)

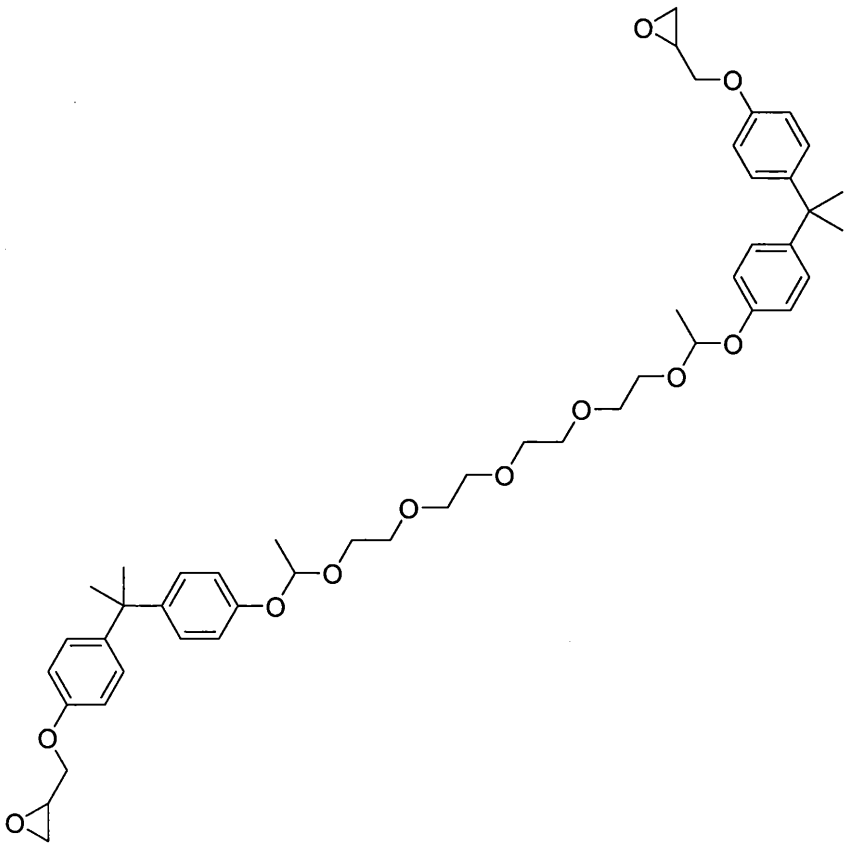


(E-2)

【 0 2 4 2】

50

【化 3 6】



(F)

【符号の説明】

【 0 2 4 3 】

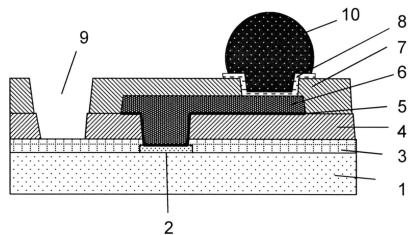
- 1 シリコンウエハ
- 2 A l パッド
- 3 パッシベーション膜
- 4 絶縁膜
- 5 金属 (C r 、 T i 等) 膜
- 6 金属配線 (A l 、 C u 等)
- 7 絶縁膜
- 8 バリアメタル
- 9 スクライブライン
- 1 0 ハンダバンプ
- 1 1 封止樹脂
- 1 2 基板
- 1 3 絶縁膜
- 1 4 絶縁膜
- 1 5 金属 (C r 、 T i 等) 膜
- 1 6 金属配線 (A g 、 C u 等)
- 1 7 金属配線 (A g 、 C u 等)
- 1 8 電極
- 1 9 封止樹脂

- 2 0 支持基板（ガラス基板、シリコンウェハ）
- 2 1 電極パッド（C u ）
- 2 2 絶縁膜
- 2 3 金属配線（C u ）
- 2 4 C u ポスト
- 2 5 ハンダバンプ
- 2 6 半導体チップ
- 2 7 T F T （薄膜トランジスタ）
- 2 8 配線
- 2 9 T F T 絶縁層
- 3 0 平坦化層
- 3 1 I T O （透明電極）
- 3 2 基板
- 3 3 コンタクトホール
- 3 4 絶縁層

【図面】

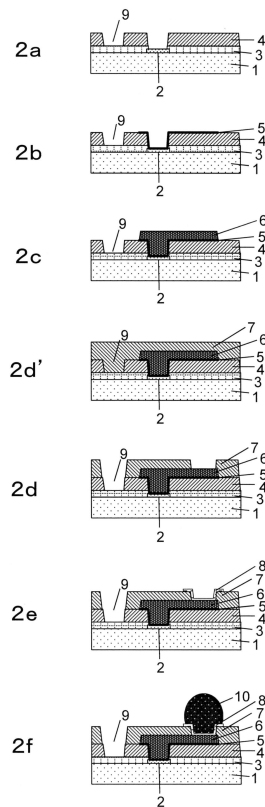
【図 1】

【図1】



【図 2】

【図2】



10

20

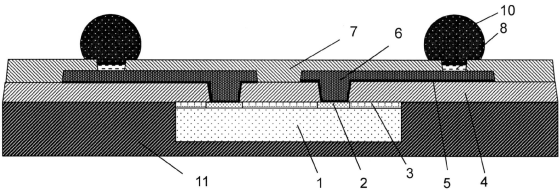
30

40

50

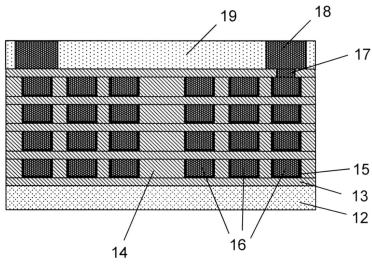
【図3】

【図3】



【図4】

【図4】

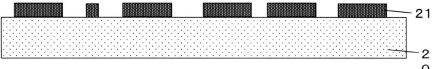


10

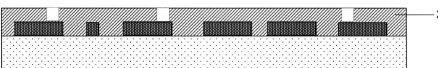
【図5】

【図5】

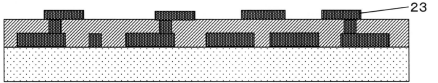
3a



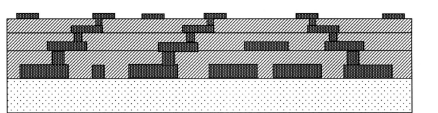
3b



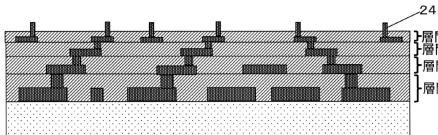
3c



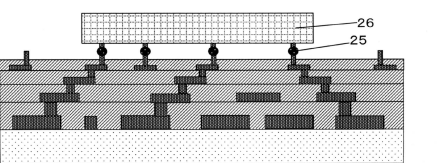
3d



3e

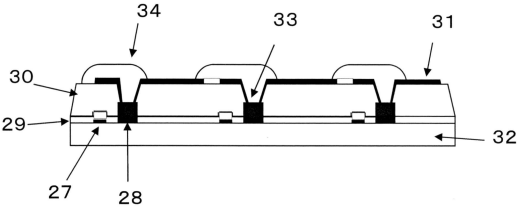


3f



【図6】

【図6】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 J	5/18 (2006.01)	C 0 8 J	5/18		C F G
C 0 8 K	5/13 (2006.01)	C 0 8 K	5/13		
C 0 8 K	5/22 (2006.01)	C 0 8 K	5/22		
C 0 8 L	77/00 (2006.01)	C 0 8 L	77/00		
C 0 8 L	79/04 (2006.01)	C 0 8 L	79/04		B
G 0 3 F	7/004(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 1	
G 0 3 F	7/023(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 2	
G 0 3 F	7/027(2006.01)	G 0 3 F	7/023		
G 0 3 F	7/075(2006.01)	G 0 3 F	7/027	5 1 4	
G 0 3 F	7/085(2006.01)	G 0 3 F	7/075	5 0 1	
G 0 3 F	7/16 (2006.01)	G 0 3 F	7/085		
G 0 3 F	7/20 (2006.01)	G 0 3 F	7/16		
H 0 1 L	21/027(2006.01)	G 0 3 F	7/20	5 0 1	
		G 0 3 F	7/20	5 2 1	
		H 0 1 L	21/30	5 6 4 Z	

(56)参考文献

特開 2 0 1 4 - 1 0 6 3 2 6 (J P , A)
 特開 2 0 1 3 - 2 0 0 3 2 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 0 5 8 8 3 9 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 4 / 1 2 6 0 3 4 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 6 / 0 5 6 4 5 1 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 6 / 1 3 2 9 6 2 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 0 / 1 3 4 2 0 7 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 1 - 1 0 0 4 1 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 3 2 5 9 8 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 3 0 9 0 3 2 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 6 / 0 3 5 5 9 3 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 0 - 2 6 3 5 9 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 8 L 7 9 / 0 8
 C 0 8 G 6 9 / 2 6
 C 0 8 G 7 3 / 0 6
 C 0 8 G 7 3 / 1 0
 C 0 8 G 7 3 / 1 4
 C 0 8 J 5 / 1 8
 C 0 8 K 5 / 1 3
 C 0 8 K 5 / 2 2
 C 0 8 L 7 7 / 0 0
 C 0 8 L 7 9 / 0 4
 G 0 3 F 7 / 0 0 4
 G 0 3 F 7 / 0 2 3
 G 0 3 F 7 / 0 2 7
 G 0 3 F 7 / 0 7 5
 G 0 3 F 7 / 0 8 5
 G 0 3 F 7 / 1 6
 G 0 3 F 7 / 2 0
 H 0 1 L 2 1 / 0 2 7
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)