

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7156786号
(P7156786)

(45)発行日 令和4年10月19日(2022.10.19)

(24)登録日 令和4年10月11日(2022.10.11)

(51)国際特許分類

G 0 3 F	7/037(2006.01)	G 0 3 F	7/037	5 0 1
C 0 8 F	290/14 (2006.01)	C 0 8 F	290/14	
C 0 8 F	299/02 (2006.01)	C 0 8 F	299/02	
C 0 8 G	73/12 (2006.01)	C 0 8 G	73/12	
G 0 3 F	7/027(2006.01)	G 0 3 F	7/027	5 1 1

請求項の数 13 (全34頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2017-194038(P2017-194038)
 (22)出願日 平成29年10月4日(2017.10.4)
 (65)公開番号 特開2019-66754(P2019-66754A)
 (43)公開日 平成31年4月25日(2019.4.25)
 審査請求日 令和2年7月13日(2020.7.13)

(73)特許権者 000000033
 旭化成株式会社
 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
 (74)代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 100123582
 弁理士 三橋 真二
 100108903
 弁理士 中村 和広
 100142387
 弁理士 斎藤 都子
 100135895
 弁理士 三間 俊介
 平田 竜也
 東京都千代田区神田神保町一丁目105
 最終頁に続く

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

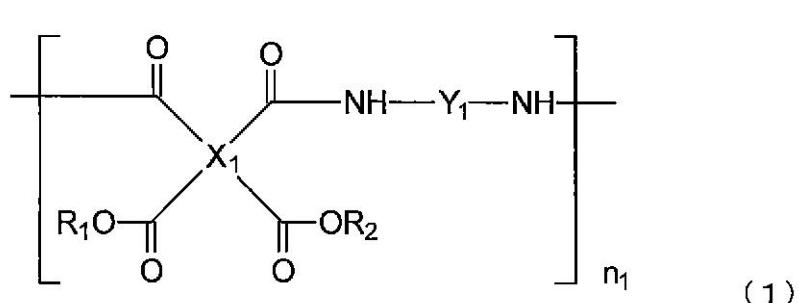
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A)ポリイミド前駆体と、
 (B)光重合開始剤と、
 (C)酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基を含む化合物と、
 を含む、ネガ型感光性樹脂組成物であって、

前記(A)ポリイミド前駆体は、下記一般式(1)：

【化1】



{式(1)中、X1は、炭素数6～40の4価の有機基であり、Y1は、炭素数6～40の

2 倍の有機基であり、 n_1 は、2 ~ 150 の整数であり、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は1 倍の有機基であり、 R_1 及び R_2 の少なくともいずれかは下記一般式(2)：

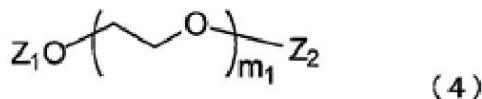


(式(2)中、 R_3 は、アルキレンオキシド基を有する1 倍の有機基である。)で表される基である。}で表される前駆体を含み、そして、

前記(A)ポリイミド前駆体中に含まれる前記一般式(1)で表される前駆体の R_1 、及び R_2 の全てに対する、上記一般式(2)で表される1 倍の有機基の割合が80 モル%を超える、

前記(C)酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基を含む化合物が、下記一般式(4)：

【化2】



(式(4)中、 Z_1 及び Z_2 は(メタ)アクリレート基であり、複数の Z_1 及び Z_2 はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、 m_1 が6 ~ 25である。)で表される化合物を含む、ことを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項2】

前記感光性樹脂組成物中において、前記一般式(4)で表される化合物全ての m_1 の平均値の値が6 ~ 25である、請求項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

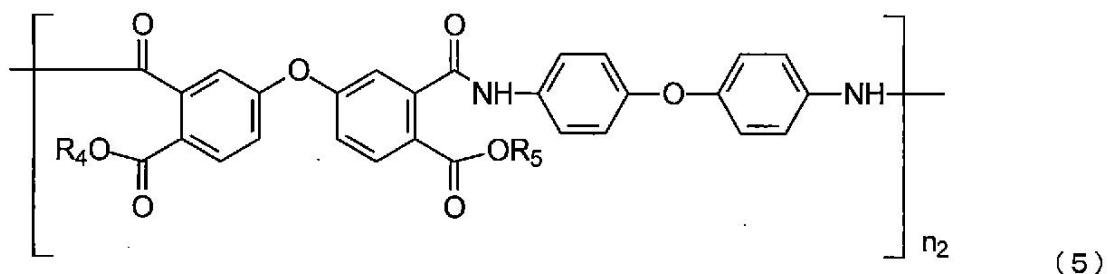
【請求項3】

前記(C)酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基を含む化合物は、少なくとも一方の末端に二重結合を有する、請求項1または2に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項4】

前記(A)ポリイミド前駆体は、下記一般式(5)：

【化3】



{式(5)中、 n_2 は、2 ~ 150 の整数であり、 R_4 及び R_5 は、それぞれ独立に、水素原子、又は1 倍の有機基であり、 R_4 及び R_5 の少なくともいずれかは酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基、又は、前記一般式(2)で表される基を含む。}で表される前駆体を含む、請求項1 ~ 3 のいずれか一項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項5】

前記(A)ポリイミド前駆体は、下記一般式(6)：

10

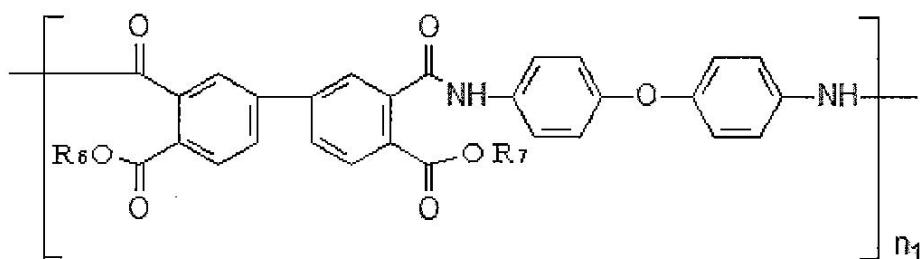
20

30

40

50

【化4】



(6)

10

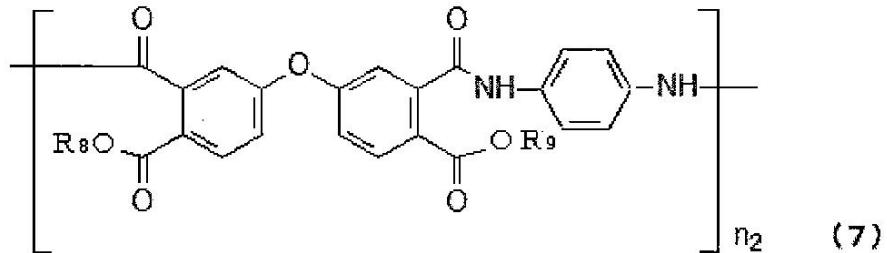
{式(6)中、n₁は、2～150の整数であり、R₆及びR₇は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基であり、R₆及びR₇の少なくともいずれかは酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基、又は、前記一般式(2)で表される基を含む。}で表される前駆体を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項6】

前記(A)ポリイミド前駆体は、

下記一般式(7)：

【化5】



(7)

20

30

{式(7)中、n₂は、2～150の整数であり、R₈及びR₉は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基であり、R₈及びR₉の少なくともいずれかは酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基、又は、前記一般式(2)で表される基を含む。}で表される前駆体を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項7】

前記(A)ポリイミド前駆体は、

前記一般式(1)で表され、且つ、前記R₁及びR₂の少なくともいずれかが前記一般式(2)で表される基を含み、且つ、

前記一般式(2)で表される基を含む前記R₁及びR₂の末端に二重結合を有する前駆体を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項8】

前記ネガ型感光性樹脂組成物中に含まれる全固形分を100質量部としたときに、前記ネガ型感光性樹脂組成物中に含まれる塩基性を示す化合物の量が10質量部以下である、請求項1～7のいずれか一項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項9】

前記ネガ型感光性樹脂組成物中に含まれる前記塩基性を示す化合物の量が5質量部以下である、請求項8に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項10】

40

50

以下の工程：

- (1) 請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布して、感光性樹脂層を該基板上に形成する工程と、
- (2) 該感光性樹脂層を露光する工程と、
- (3) 該露光後の感光性樹脂層を現像して、レリーフパターンを形成する工程と、
- (4) 該レリーフパターンを加熱処理して、硬化レリーフパターンを形成する工程とを含む硬化レリーフパターンの製造方法。

【請求項 1 1】

請求項 1 0 に記載の方法により製造された硬化レリーフパターン。

【請求項 1 2】

半導体素子と、該半導体素子の上部に設けられた硬化膜とを備える半導体装置であって、該硬化膜は、請求項 1 1 に記載の硬化レリーフパターンである、半導体装置。

10

【請求項 1 3】

表示体素子と、該表示体素子の上部に設けられた硬化膜とを備える表示体装置であって、該硬化膜は、請求項 1 1 に記載の硬化レリーフパターンである、表示体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、感光性樹脂組成物、並びに該感光性樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化レリーフパターンを有する半導体装置及び表示体装置などに関する。

20

【背景技術】

【0 0 0 2】

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

【0 0 0 3】

30

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

【0 0 0 4】

さらに、半導体装置の微細化が進むことで、配線遅延の問題が顕在化している。半導体装置の配線抵抗を改善する手段として、これまで使用してきた金又はアルミニウム配線から、より抵抗の低い銅又は銅合金の配線への変更が行われている。さらに、配線間の絶縁性を高めることで配線遅延を防ぐ方法も採用されている。近年、この絶縁性の高い材料として低誘電率材料が半導体装置を構成することが多いが、一方で低誘電率材料は脆く、壊れ易い傾向にあり、例えば半田リフロー工程を経て半導体チップとともに基板上に実装されたときには、温度変化による収縮で低誘電率材料部分が破壊されるという問題が存在している。

40

【0 0 0 5】

この問題を解決する手段として、例えば、特許文献 1 には、末端エチレン結合を有する炭素数 4 以上の感光性基の一部を炭素数 1 ないし 3 の炭化水素基に置換した感光性ポリイミド前駆体が開示されている。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0006】

【文献】特開平6-80776号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1に記載のポリイミド前駆体から成る感光性樹脂組成物は、解像度又は伸度については向上するものの、耐薬品性に改善の余地があった。

耐薬品性を向上させるためには、イミド化率を上げる必要がある。従来は、イミド化促進剤（例えば塩基性を示す化合物）を多く添加していた。しかし、イミド化促進剤が多いと、保存している状態においてもイミド化が進行してしまい、保存安定性が悪くなってしまうという問題があった。

【0008】

従って、本発明は、保存安定性を保ちつつ、高いイミド化率を達成することができ、さらに耐薬品性が高い感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いて硬化レリーフパターンを製造する方法、及び該硬化レリーフパターンを備える半導体装置又は表示体装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記従来技術が有する課題に鑑みて、鋭意検討し実験を重ねた結果、ポリイミド前駆体における側鎖の一部に特定の化学構造を導入することにより、高いイミド化率と保存安定性という、相反する特性の両立を達成することができ、耐薬品性が高い感光性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下の通りである。

[1]

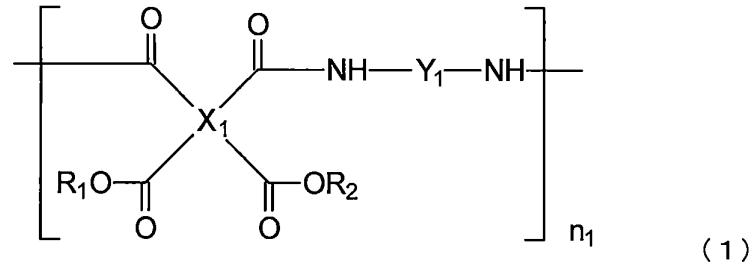
(A) ポリイミド前駆体と、

(B) 光重合開始剤と、

(C) 酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基を含む化合物と、
を含む、ネガ型感光性樹脂組成物であって、

前記(A)ポリイミド前駆体は、下記一般式(1)：

【化1】



{式(1)中、X₁は、炭素数6～40の4価の有機基であり、Y₁は、炭素数6～40の2価の有機基であり、n₁は、2～150の整数であり、R₁及びR₂は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基であり、R₁及びR₂の少なくともいずれかは下記一般式(2)：

-R₃ (2)

{式(2)中、R₃は、アルキレンオキシド基を有する1価の有機基である。}で表される基である}で表される前駆体を含み、そして、

前記(A)ポリイミド前駆体中に含まれる前記一般式(1)で表される前駆体のR₁、及びR₂の全てに対する、上記一般式(2)で表される1価の有機基の割合が80%を超

10

20

30

40

50

える、ことを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物。

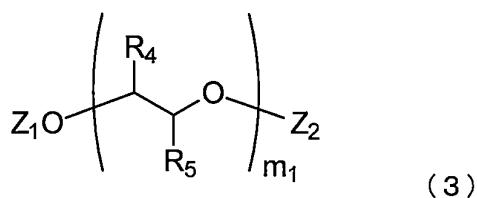
[2]

前記 (C) 酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基を含む化合物は、アルキレンオキシド基を有する、[1] に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[3]

前記 (C) 酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基を含む化合物が、下記一般式 (3) :

【化 2】

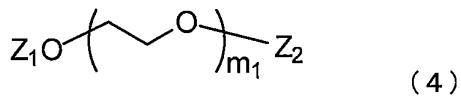


(式 (3) 中、R₄ 及び R₅ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 の 1 値の有機基であり、Z₁ 及び Z₂ はそれぞれ独立に 1 値の基であり、複数の Z₁ 及び Z₂ はそれ同一でも異なっていてもよく、m₁ は 2 ~ 200 の整数である。) で表される化合物を含む [1] 又は [2] に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[4]

(C) 酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基を含む化合物が、下記一般式 (4) :

【化 3】



(式 (4) 中、Z₁ 及び Z₂ はそれぞれ独立に 1 値の基であり、複数の Z₁ 及び Z₂ はそれ同一でも異なっていてもよく、m₁ は 2 ~ 200 の整数である。) で表される化合物を含む [3] に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[5]

前記 m₁ が 6 ~ 25 である、[3] 又は [4] に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[6]

前記感光性樹脂組成物中において、前記一般式 (3) 又は前記一般式 (4) で表される化合物全ての m₁ の平均値の値が 6 ~ 25 である、[3] ~ [5] に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[7]

前記 (C) 酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基を含む化合物は、少なくとも一方の末端に二重結合を有する、[2] ~ [6] のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[8]

前記 (A) ポリイミド前駆体は、下記一般式 (5) :

10

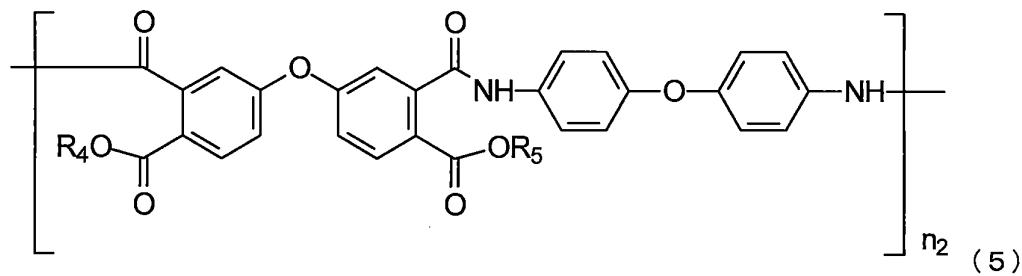
20

30

40

50

【化4】



10

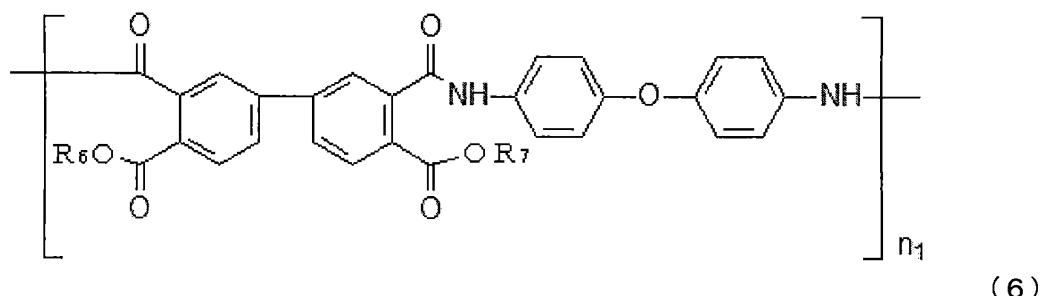
{式(5)中、 n_2 は、2~150の整数であり、 R_4 及び R_5 は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基であり、 R_4 及び R_5 の少なくともいずれかは酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基、又は、前記一般式(2)で表される基を含む。}で表される前駆体を含む、[1]~[7]のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[9]

前記（A）ポリイミド前駆体は、下記一般式（6）：

【化 5】

20



30

{式(6)中、 n_1 は、2~150の整数であり、 R_6 及び R_7 は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基であり、 R_6 及び R_7 の少なくともいずれかは酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基、又は、前記一般式(2)で表される基を含む。}で表される前駆体を含む、「8」に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

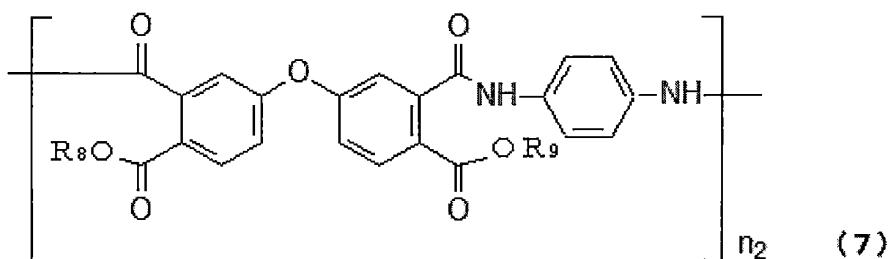
[10]

前記(A)ポリイミド前駆体は、

下記一般式(7)：

【化 6】

40



式(7)中、 n_2 は、2~150の整数であり、 R_8 及び R_9 は、それぞれ独立に、水素

50

原子、又は1価の有機基であり、R₈及びR₉の少なくともいずれかは酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基、又は、前記一般式(2)で表される基を含む。}で表される前駆体を含む、[8]又は[9]に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[11]

前記(A)ポリイミド前駆体は、

前記一般式(1)で表され、且つ、前記R₁及びR₂の少なくともいずれかが前記一般式(2)で表される基を含み、且つ、

前記一般式(2)で表される基を含む前記R₁及びR₂の末端に二重結合を有する前駆体を含む、[1]～[10]のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[12]

10

前記ネガ型感光性樹脂組成物中に含まれる全固形分を100質量部としたときに、前記ネガ型感光性樹脂組成物中に含まれる塩基性を示す化合物の量が10質量部以下である、[1]～[11]のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[13]

前記ネガ型感光性樹脂組成物中に含まれる前記塩基性を示す化合物の量が5質量部以下である、[12]に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[14]

20

ポリイミド前駆体、光重合開始剤、及び溶剤を含むネガ型感光性樹脂組成物であって、該樹脂組成物を温度23、湿度50%RHで4週間保存した際の樹脂組成物の粘度変化率が初期と比較して5%以内であり、かつ、

該樹脂組成物を180で2時間加熱して硬化塗膜を得た際に、該硬化塗膜のイミド化率が70%以上である、ネガ型感光性樹脂組成物。

[15]

前記樹脂組成物を180で2時間加熱して硬化塗膜を得た際に、該硬化塗膜のイミド化率が85%以上である、[14]に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[16]

前記ネガ型感光性樹脂組成物中に含まれる全固形分を100質量部としたときに、塩基性を示す化合物の量が10質量部以下である、[14]又は[15]に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[17]

30

前記塩基性を示す化合物の量が5質量部以下である、[16]に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[18]

以下の工程：

(1)[1]～[17]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布して、感光性樹脂層を該基板上に形成する工程と、

(2)該感光性樹脂層を露光する工程と、

(3)該露光後の感光性樹脂層を現像して、レリーフパターンを形成する工程と、

(4)該レリーフパターンを加熱処理して、硬化レリーフパターンを形成する工程とを含む硬化レリーフパターンの製造方法。

40

[19]

[18]に記載の方法により製造された硬化レリーフパターン。

[20]

半導体素子と、該半導体素子の上部に設けられた硬化膜とを備える半導体装置であって、該硬化膜は、[19]に記載の硬化レリーフパターンである、半導体装置。

[21]

表示体素子と、該表示体素子の上部に設けられた硬化膜とを備える表示体装置であって、該硬化膜は、[19]に記載の硬化レリーフパターンである、表示体装置。

【発明の効果】

【0010】

50

本発明によれば、保存安定性を保ちつつ、高いイミド化率を達成することができ、さらに耐薬品性が高い感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いて硬化レリーフパターンを製造する方法、及び該硬化レリーフパターンを備える半導体装置又は表示体装置を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「実施の形態」と略記する。）について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0012】

本実施の形態では、感光性樹脂組成物は、（A）ポリイミド前駆体と、（B）光重合開始剤と、（C）酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基を含む化合物と、を含む、ネガ型感光性樹脂組成物である。所望により、その他の成分を含む。各成分を以下に順に説明する。

【0013】

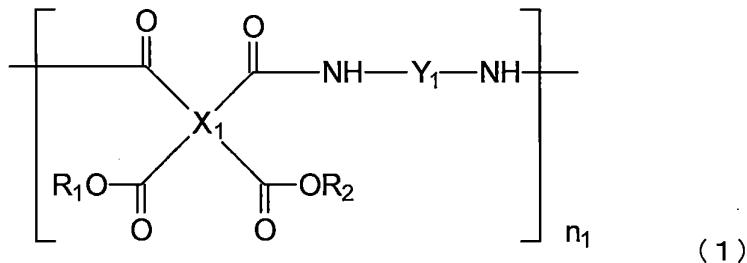
なお、本明細書を通じ、一般式において同一符号で表されている構造は、分子中に複数存在する場合に、互いに同一であるか、又は異なっていてもよい。

【0014】

（A）ポリイミド前駆体

本実施形態では、（A）ポリイミド前駆体は、ネガ型感光性樹脂組成物に含まれる樹脂成分であり、下記一般式（1）で表される構造を有するポリアミドである。

【化7】



{式（1）中、X₁は、炭素数6～40の4価の有機基であり、Y₁は、炭素数6～40の2価の有機基であり、n₁は、2～150の整数であり、R₁及びR₂は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基であり、R₁及びR₂の少なくともいずれかは下記一般式（2）：



{式（2）中、R₃は、アルキレンオキシド基を有する1価の有機基である。}で表される基である。}で表される前駆体を含む。

そして、（A）ポリイミド前駆体中に含まれる一般式（1）で表される前駆体のR₁、及びR₂の全てに対する、上記一般式（2）で表される1価の有機基の割合が80%を超える。

（A）ポリイミド前駆体において、R₁及びR₂の少なくともいずれかは一般式（2）で表される1価の有機基を含み、その割合が80%を超えることで、反応性が向上し、本実施形態の感光性樹脂組成物は、高いイミド化率と保存安定性という、相反する特性の両立を達成することができ、ひいては耐薬品性の高いものとなる。

【0015】

上記一般式（1）中、X₁は、炭素数6～40の4価の有機基であれば限定されないが、耐熱性と感光特性とを両立するという観点で、好ましくは、-COOR₁基及び-COO

10

20

30

40

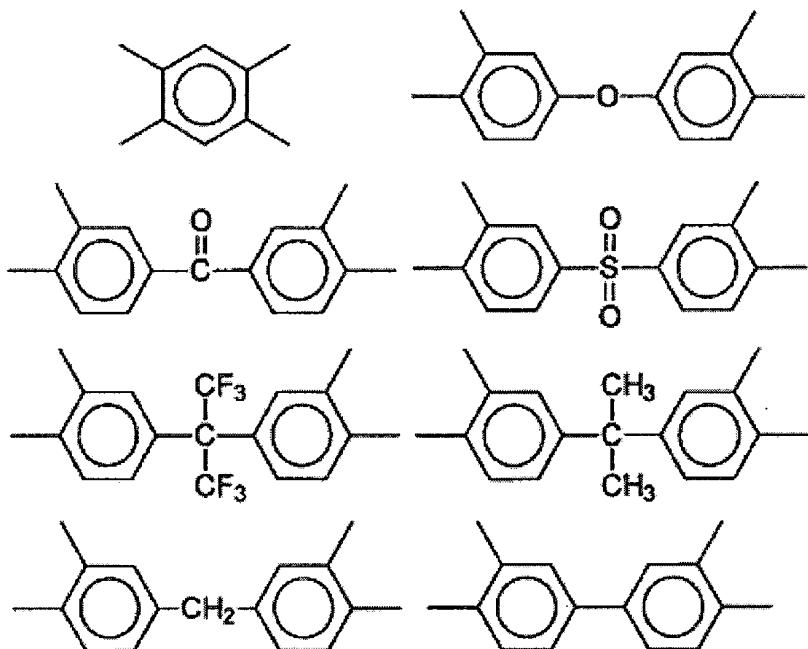
50

R_2 基と -CONH- 基とが互いにオルト位置にある芳香族基、又は脂環式脂肪族基である。また、 X_1 で表される 4 値の有機基は、芳香族環を含有する炭素原子数 6 ~ 40 の有機基であることがより好ましい。

【0016】

さらに好ましくは、 X_1 は、下記一般式(8)で表される 4 値の有機基である。

【化 8】



10

20

(8)

【0017】

また、 X_1 の構造は 1 種でも 2 種以上の組み合わせでもよい。

30

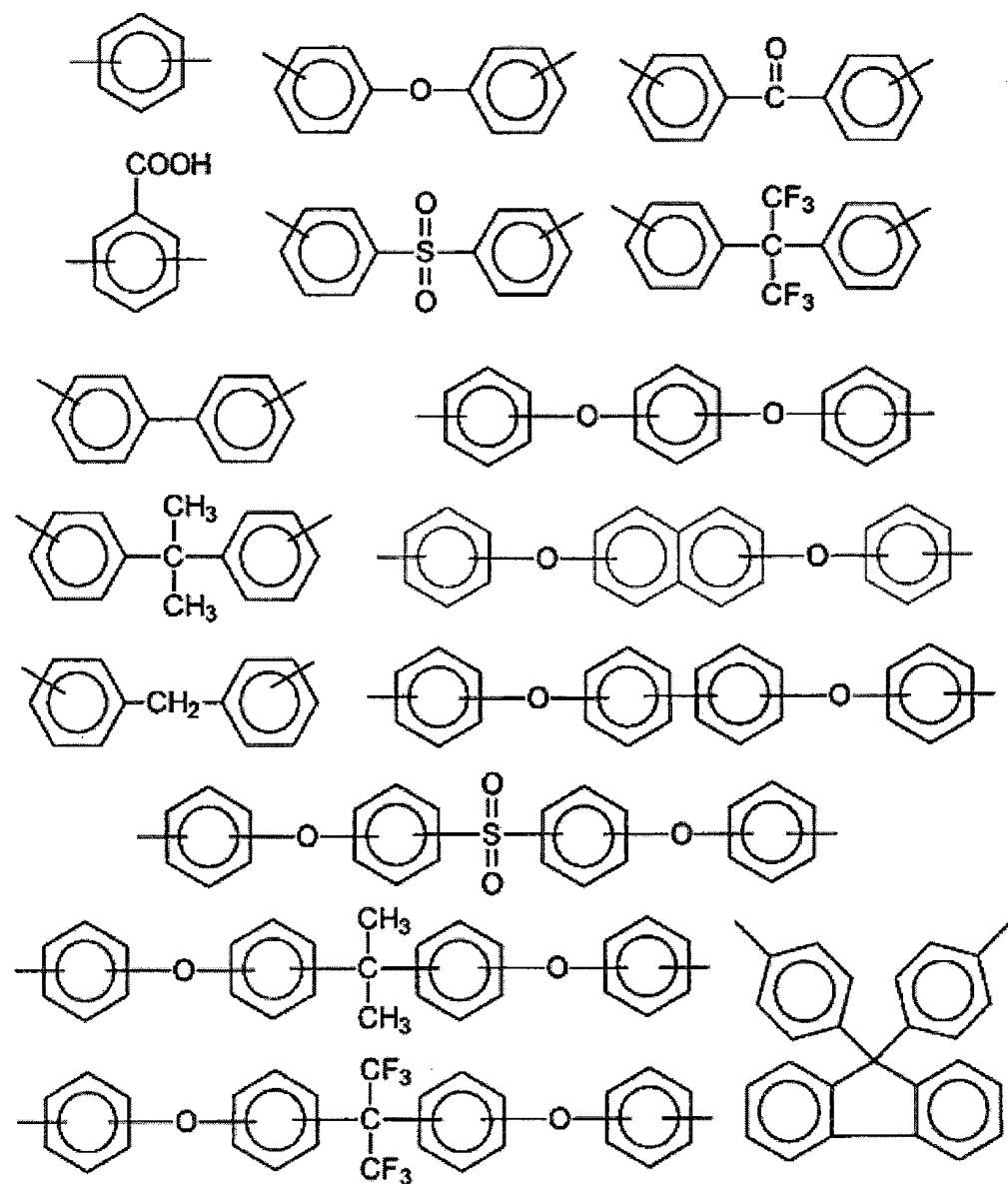
【0018】

上記一般式(1)中、 Y_1 は、炭素数 6 ~ 40 の 2 値の有機基であれば限定されないが、耐熱性と感光特性とを両立するという観点で、置換されていてもよい芳香族環又は脂肪族環を 1 ~ 4 個有する環状有機基、又は環状構造を持たない脂肪族基又はシロキサン基であることが好ましい。より好ましくは、 Y_1 は、下記一般式(9)又は(10)で表される構造である。

40

50

【化 9】

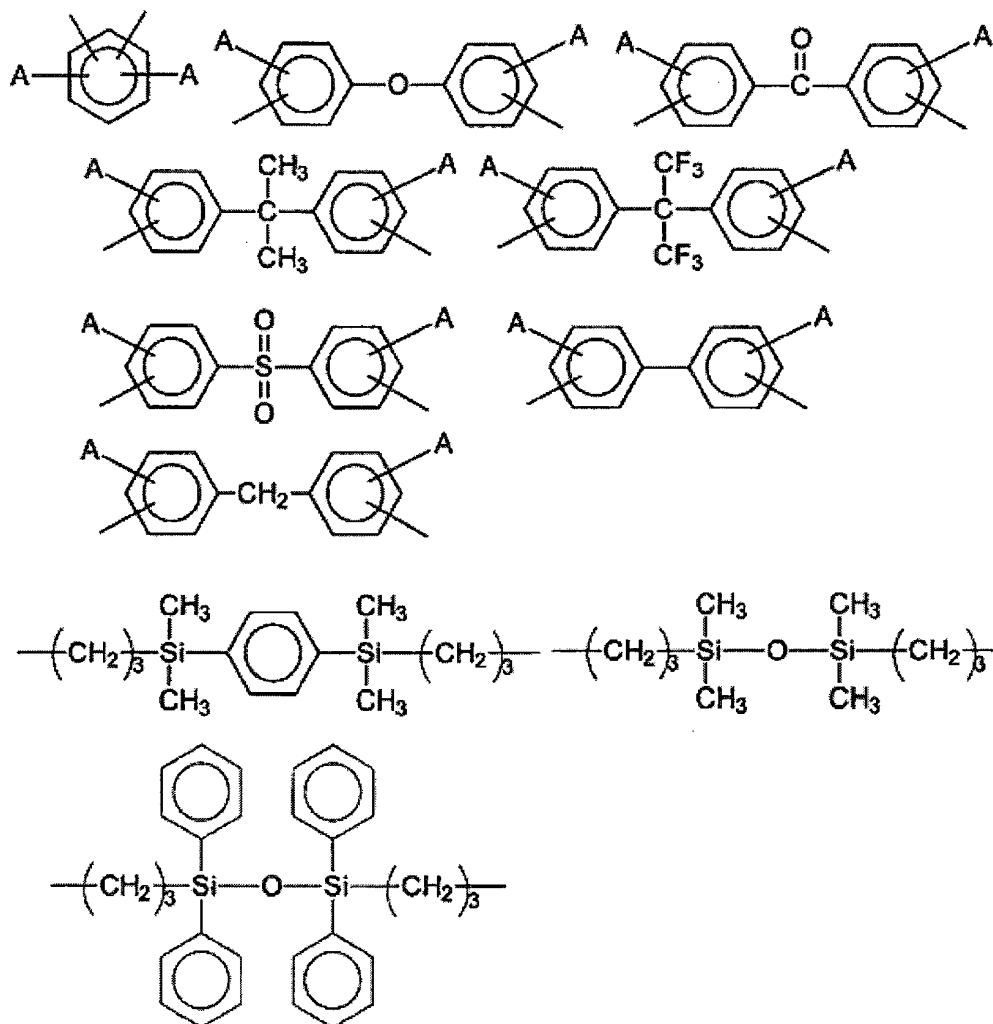


(9)

40

50

【化10】



10

20

30

(10)

(式中、Aは、それぞれ独立に、メチル基(-CH₃)、エチル基(-C₂H₅)、プロピル基(-C₃H₇)又はブチル基(-C₄H₉)を表す。)

【0019】

また、Y₁の構造は1種でも2種以上の組み合わせでもよい。

【0020】

一般式(1)におけるR₁及びR₂は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基であり、R₁及びR₂の少なくともいずれかは下記一般式(2)：

-R₃ (2)

(式(2)中、R₃は、アルキレンオキシド基を有する1価の有機基である。)で表される基である。

【0021】

一般式(1)におけるnは、2~150の整数であれば限定されないが、感光性樹脂組成物の感光特性及び機械特性の観点から、3~100の整数が好ましく、5~70の整数がより好ましい。

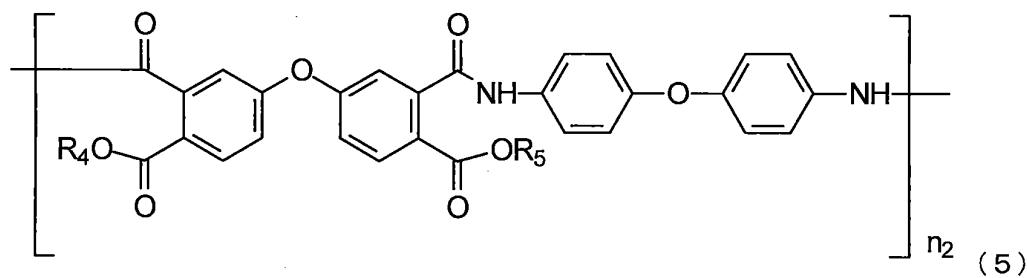
【0022】

具体的に、(A)ポリイミド前駆体は、下記一般式(5)：

40

50

【化11】



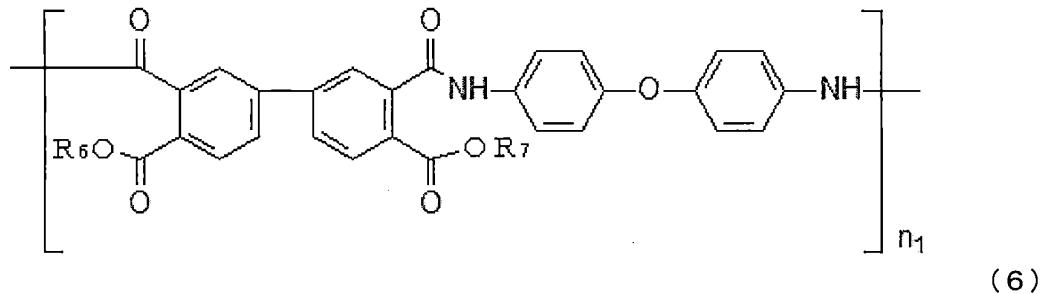
{式(5)中、 n_2 は、2～150の整数であり、R₄及びR₅は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基であり、R₄及びR₅の少なくともいずれかは酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基、又は、前記一般式(2)で表される基を含む。}で表される前駆体を含むことが好ましい。

(A)ポリイミド前駆体が、一般式(5)で表される前駆体を含むことにより、特に保存安定性とイミド化率(耐薬品性)の効果が高くなる。

【0023】

さらに、(A)ポリイミド前駆体は、下記一般式(6)：

【化12】



30

{式(6)中、 n_1 は、2～150の整数であり、R₆及びR₇は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基であり、R₆及びR₇の少なくともいずれかは酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基、又は、前記一般式(2)で表される基を含む。}で表される前駆体を含むことが好ましい。

(A)ポリイミド前駆体が、一般式(5)で表される前駆体に加えて、一般式(5)で表される前駆体を含むことにより、保存安定性とイミド化率(耐薬品性)の効果がさらに高くなる。

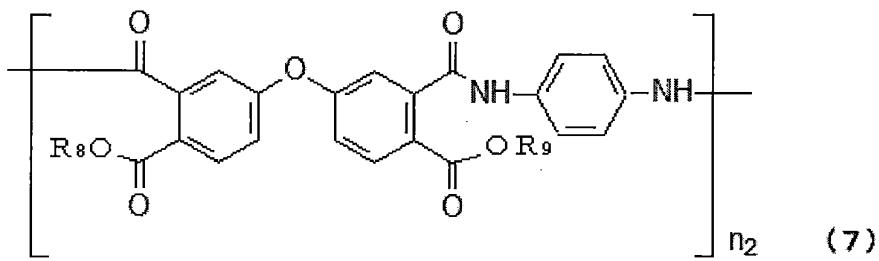
【0024】

さらに、(A)ポリイミド前駆体は、下記一般式(7)：

40

50

【化13】



{式(7)中、 n_2 は、2～150の整数であり、 R_8 及び R_9 は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基であり、 R_8 及び R_9 の少なくともいずれかは酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基、又は、前記一般式(2)で表される基を含む。}で表される前駆体を含むことが好ましい。

(A)ポリイミド前駆体が、一般式(5)で表される前駆体に加えて、一般式(7)で表される前駆体を含むことにより、保存安定性とイミド化率(耐薬品性)の効果がさらに高くなる。

【0025】

さらに、(A)ポリイミド前駆体は、一般式(1)で表され、且つ、 R_1 及び R_2 の少なくともいずれかが前記一般式(2)で表される基を含み、且つ、一般式(2)で表される基を含む R_1 及び R_2 の末端に二重結合を有する前駆体を含むことが好ましい。一般式(2)で表される R_3 の末端に二重結合を有することで、更に高い効果を奏するものとなる。

【0026】

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

【0027】

[(A)ポリイミド前駆体の調製方法]

本実施形態における上記一般式(1)で表されるポリイミド前駆体は、例えば、前述の炭素数6～40の4価の有機基 X_1 を含むテトラカルボン酸二無水物と、(a)上記一般式(2)で表される1価の有機基と水酸基とが結合して成るアルコール類を反応させて、部分的にエステル化したテトラカルボン酸(以下、アシッド/エステル体ともいう)を調製し、続いて前述の炭素数6～40の2価の有機基 Y_1 を含むジアミン類と重縮合することにより得られる。

【0028】

(アシッド/エステル体の調製)

本実施形態において、炭素数6～40の4価の有機基 X_1 を含むテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、無水ピロメリット酸、ジフェニルエーテル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、ビフェニル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、ジフェニルメタン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-無水フタル酸)プロパン、2,2-ビス(3,4-無水フタル酸)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン等を挙げることができる。また、これらは、1種を単独で、又は2種以上を混合して、使用されることができる。

【0029】

(a)上記一般式(2)で表される炭素数5～30の脂肪族又は炭素数6～30の芳香族アルコール類として、例えば、1-ペントノール、2-ペントノール、3-ペントノー

ル、ネオペンチルアルコール、1 - ヘプタノール、2 - ヘプタノール、3 - ヘプタノール、1 - オクタノール、2 - オクタノール、3 - オクタノール、1 - ノナノール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、ベンジルアルコール等を挙げることができる。

【 0 0 3 0 】

ネガ型感光性樹脂組成物中の上記 (a) 成分の含有量は、R₁ 及び R₂ の全ての含有量に対し、80 モル%を超えることが好ましい。(a) 成分の含有量が 80 モル%を超えると、所望の感光特性を得ることができるので好ましい。

ネガ型感光性樹脂組成物中の上記 (a) 成分の含有量は、R₁ 及び R₂ の全ての含有量に対し、85 モル%以上であることが好ましく、90 モル%以上であることが好ましく、95 モル%以上であることが好ましい。

【 0 0 3 1 】

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

【 0 0 3 2 】

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

【 0 0 3 3 】

(ポリイミド前駆体の調製)

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

【 0 0 3 4 】

炭素数 6 ~ 40 の 2 倍の有機基 Y₁ を含むジアミン類としては、例えば、p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、4 , 4 - ジアミノジフェニルエーテル、3 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル、3 , 3 ' - ジアミノジフェニルエーテル、4 , 4 ' - ジアミノジフェニルスルフィド、3 , 4 ' - ジアミノジフェニルスルフィド、3 , 3 ' - ジアミノジフェニルスルフィド、4 , 4 ' - ジアミノジフェニルスルホン、3 , 4 ' - ジアミノジフェニルスルホン、3 , 3 ' - ジアミノジフェニルスルホン、4 , 4 ' - ジアミノビフェニル、3 , 4 ' - ジアミノビフェニル、3 , 3 ' - ジアミノビフェニル、4 , 4 ' - ジアミノベンゾフェノン、3 , 4 ' - ジアミノベンゾフェノン、3 , 3 ' - ジアミノベンゾフェノン、4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン、3 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン、3 , 3 ' - ジアミノジフェニルメタン、1 , 4 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1 , 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1 , 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、ビ

10

20

30

40

50

ス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、4 , 4 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ビフェニル、4 , 4 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、1 , 4 - ビス (4 - アミノフェニル) ベンゼン、1 , 3 - ビス (4 - アミノフェニル) ベンゼン、9 , 10 - ビス (4 - アミノフェニル) アントラセン、2 , 2 - ビス (4 - アミノフェニル) プロパン、2 , 2 - ビス (4 - アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2 , 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2 , 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、1 , 4 - ビス (3 - アミノプロピルジメチルシリル) ベンゼン、オルト - トリジンスルホン、9 , 9 - ビス (4 - アミノフェニル) フルオレン、及びこれらのベンゼン環上の水素原子の一部が、メチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ハロゲン等で置換されたもの、例えば 3 , 3 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニル、2 , 2 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニル、3 , 3 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン、2 , 2 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン、3 , 3 ' - ジメチトキシ - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニル、3 , 3 ' - ジクロロ - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニル、及びその混合物等が挙げられるが、これに限定されるものではない。 10

【 0 0 3 5 】

実施の形態では、ネガ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布することによって基板上に形成される感光性樹脂層と各種の基板との密着性を向上させるために、(A) ポリイミド前駆体の調製時に、1 , 3 - ビス (3 - アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン、1 , 3 - ビス (3 - アミノプロピル) テトラフェニルジシロキサン等のジアミノシロキサン類を共重合することもできる。 20

【 0 0 3 6 】

上記重縮合反応終了後、当該反応液中に共存している脱水縮合剤の吸水副生物を、必要に応じて濾別した後、水、脂肪族低級アルコール、又はその混合液等の貧溶媒を、反応液に投入して重合体成分を析出させ、さらに、再溶解、再沈析操作等を繰り返すことにより、重合体を精製し、真空乾燥を行い、実施の形態で用いることのできるポリイミド前駆体を単離する。精製度を向上させるために、陰イオン及び / 又は陽イオン交換樹脂を適当な有機溶媒で膨潤させて充填したカラムに、この重合体の溶液を通し、イオン性不純物を除去してもよい。 30

【 0 0 3 7 】

(A) ポリイミド前駆体の分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量で測定した場合に、8 , 0 0 0 ~ 1 5 0 , 0 0 0 であることが好ましく、9 , 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 であることがより好ましく、2 0 , 0 0 0 ~ 4 0 , 0 0 0 であることが特に好ましい。重量平均分子量が8 , 0 0 0 以上である場合には、機械物性が良好であるため好ましく、一方で、1 5 0 , 0 0 0 以下である場合には、現像液への分散性及びレリーフパターンの解像性能が良好であるため好ましい。ゲルバーミエーションクロマトグラフィーの展開溶媒としては、テトラヒドロフラン、及びN - メチル - 2 - ピロリドンが推奨される。また分子量は、標準单分散ポリスチレンを用いて作成した検量線から求める。標準单分散ポリスチレンとしては、昭和電工社製 有機溶媒系標準試料 S T A N D A R D S M - 1 0 5 から選ぶことが推奨される。 40

【 0 0 3 8 】

(B) 光重合開始剤

本実施形態における(B) 光重合開始剤について説明する。(B) 光重合開始剤としては、UV硬化用の光重合開始剤として従来用いられている化合物を任意に選択できる。例えば、(B) 光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、o - ベンゾイル安息香酸メチル、4 - ベンゾイル - 4 ' - メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン等のベンゾフェノン誘導体；2 , 2 ' - ジエトキシアセトフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオフェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン誘 50

導体；チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-1-メトキシエチルアセタール等のベンジル誘導体；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等のベンゾイン誘導体；1-フェニル-1,2-ブタンジオン-2-(O-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(O-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(O-ベンゾイル)オキシム、1,3-ジフェニルプロパントリオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシプロパントリオン-2-(O-ベンゾイル)オキシム等のオキシム類；N-フェニルグリシン等のN-アリールグリシン類；ベンゾイルパークロライド等の過酸化物類；芳香族ビイミダゾール類等が好ましく挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは、1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。上記の(B)光重合開始剤の中では、特に光感度の点で、オキシム類がより好ましい。

【0039】

(B)光重合開始剤の配合量は、(A)ポリイミド前駆体100質量部に対し、0.1質量部～20質量部であり、光感度特性の観点から2質量部～15質量部が好ましい。(B)光重合開始剤を(A)ポリイミド前駆体100質量部に対し0.1質量部以上配合することで感光性樹脂組成物は光感度に優れ、一方で、20質量部以下配合することで感光性樹脂組成物は厚膜硬化性に優れる。

【0040】

(C)酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基を含む化合物

本実施形態における(C)酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基を含む化合物、について説明する。

なお、以下の説明では、「酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基を含む化合物」を「反応性のモノマー」と称する。

本実施形態の感光性樹脂組成物は、反応性のモノマーを含有することにより、保存安定性とイミド化率(耐薬品性)の効果が高くなる。

【0041】

このような(C)反応性のモノマーとは、特に限定されるものではないが、少なくとも一つの末端に二重結合を有する化合物が好ましく、全ての末端に二重結合を有する化合物より好ましい。

【0042】

(C)反応性のモノマーとしては、例えばポリエチレングリコールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、1,10-デカンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エトキシ化ポリプロピレングリコールジメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、9,9-ビス[4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン、プロポキシ化ビスフェノールAジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、1,10-デカンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリテトラメチレンジアクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、-カブロラクトン変性トリス-(2-アクリロキシエチル)イソシアネヌレート、エトキシ化グリセリントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサクリレート、トリメ

10

20

30

40

50

チロールプロパントリメタクリレート及びその混合物等が挙げられるが、これに限定されるものではない。これらの中でも、ポリエチレングリコールジメタクリレートが好ましい。

【0043】

このような(C)反応性のモノマーは、一般式(1)で表される(A)ポリイミド前駆体が、R₁やR₂の末端に二重結合を有する場合は、そこに反応して重合する。または、(C)反応性のモノマーの、酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基同士が反応して重合する。

(A)ポリイミド前駆体が、一般式(1)におけるR₁やR₂の末端に二重結合を有していないなくても、光により、(C)酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基同士が反応して重合するため、感光性を発現することができる。

10

【0044】

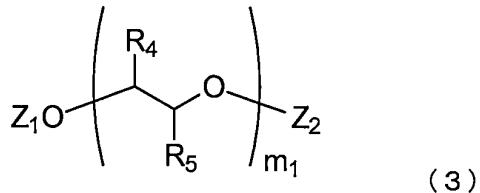
さらに、(C)反応性のモノマーは、アルキレンオキシド基を有することが好ましい。

【0045】

具体的に、(C)反応性のモノマーが、

下記一般式(3)：

【化14】



20

(式(3)中、R₄及びR₅はそれぞれ独立に炭素数1～6の1価の有機基であり、Z₁及びZ₂はそれぞれ独立に1価の基であり、複数のZ₁及びZ₂はそれ同一でも異なっていてもよく、m₁は2～200の整数である。)で表される化合物を含むことが好ましい。これにより保存安定性とイミド化率(耐薬品性)の効果が高くなる。

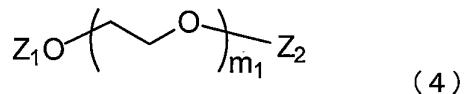
m₁は3以上であってもよく、4以上であってもよく、5以上であってもよく、6以上であってもよく、7以上であってもよく、8以上であってもよく、9以上であってもよく、10以上であってもよく、12以上であってもよく、14以上であってもよい。m₁の上限は150以下でもよく、100以下でもよく、50以下でも良い。

30

【0046】

さらに、(C)反応性のモノマーが、下記一般式(4)：

【化15】



40

(式(4)中、Z₁及びZ₂はそれぞれ独立に1価の基であり、複数のZ₁及びZ₂はそれ同一でも異なっていてもよく、m₁は2～200の整数である。)で表される化合物を含むことがより好ましい。これにより保存安定性とイミド化率(耐薬品性)の効果がより高くなる。

m₁は3以上であってもよく、4以上であってもよく、5以上であってもよく、6以上であってもよく、7以上であってもよく、8以上であってもよく、9以上であってもよく、10以上であってもよく、12以上であってもよく、14以上であってもよい。m₁の上限は150以下でもよく、100以下でもよく、50以下でも良い。

50

【 0 0 4 7 】

一般式(3)または(4)において、 m_1 の値(すなわちアルキレンオキシド基の数)は、6~25であるときに高い効果を得ることができるため、好ましい。 m_1 の値は好ましくは7以上であり、より好ましくは8以上であり、より好ましくは9以上であり、より好ましくは10以上であり、より好ましくは11以上である。

m_1 の値は好ましくは24以下であり、より好ましくは22以下であり、より好ましくは20以下であり、より好ましくは18以下である。

また、感光性樹脂組成物中において、一般式(3)又は一般式(4)で表される化合物全ての m_1 の平均値の値が6~25であることが好ましい。

m_1 の平均値の好ましい値は m_1 の好ましい値と同じである。

10

【 0 0 4 8 】**その他の成分**

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

【 0 0 4 9 】

溶剤としては、(A)ポリイミド前駆体に対する溶解性の点から、極性の有機溶剤を用いることが好ましい。具体的には、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、シクロペニタノン、-ブチロラクトン、-アセチル-ブチロラクトン、テトラメチル尿素、1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン、N-シクロヘキシリ-2-ピロリドン等が挙げられ、これらは単独又は2種以上の組合せで用いることができる。

20

【 0 0 5 0 】

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

【 0 0 5 1 】

30

更に、ネガ型感光性樹脂組成物の保存安定性を向上させる観点から、アルコール類を含む溶剤が好ましい。好適に使用できるアルコール類は、典型的には、分子内にアルコール性水酸基を持ち、オレフィン系二重結合を有さないアルコールであり、具体的な例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルキルアルコール類；乳酸エチル等の乳酸エステル類；プロピレングリコール-1-メチルエーテル、プロピレングリコール-2-メチルエーテル、プロピレングリコール-1-エチルエーテル、プロピレングリコール-2-エチルエーテル、プロピレングリコール-1-(n-プロピル)エーテル、プロピレングリコール-2-(n-プロピル)エーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール-n-プロピルエーテル等のモノアルコール類；2-ヒドロキシイソ酪酸エステル類；エチレングリコール、及びプロピレングリコール等のジアルコール類を挙げることができる。これらの中では、乳酸エステル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、2-ヒドロキシイソ酪酸エステル類、及びエチルアルコールが好ましく、特に乳酸エチル、プロピレングリコール-1-メチルエーテル、プロピレングリコール-1-エチルエーテル、及びプロピレングリコール-1-(n-プロピル)エーテルがより好ましい。

40

【 0 0 5 2 】

溶剤が、オレフィン系二重結合を有さないアルコールを含有する場合、全溶剤中のオレフィン系二重結合を有さないアルコールの含有量は、全溶剤の質量を基準として、5質量

50

%～50質量%であることが好ましく、より好ましくは10質量%～30質量%である。オレフィン系二重結合を有さないアルコールの上記含有量が5質量%以上の場合、ネガ型感光性樹脂組成物の保存安定性が良好になり、一方で、50質量%以下の場合、(A)ポリイミド前駆体の溶解性が良好になるため好ましい。

【0053】

実施の形態では、ネガ型感光性樹脂組成物は、前記(A)ポリイミド前駆体以外の樹脂成分をさらに含有してもよい。ネガ型感光性樹脂組成物に含有させることができる樹脂成分としては、例えば、ポリイミド、ポリオキサゾール、ポリオキサゾール前駆体、フェノール樹脂、ポリアミド、エポキシ樹脂、シロキサン樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。これらの樹脂成分の配合量は、(A)ポリイミド前駆体100質量部に対して、好ましくは0.01質量部～20質量部の範囲である。10

【0054】

実施の形態では、ネガ型感光性樹脂組成物には、光感度を向上させるために増感剤を任意に配合することができる。該増感剤としては、例えば、ミヒラーズケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2,5-ビス(4'-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタン、2,6-ビス(4'-ジエチルアミノベンザル)シクロヘキサン、2,6-ビス(4'-ジエチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、p-ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-(p-ジメチルアミノフェニルビフェニレン)-ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)イソナフトチアゾール、1,3-ビス(4'-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1,3-ビス(4'-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3,3'-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3-アセチル-7-ジメチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンジロキシカルボニル-7-ジメチルアミノクマリン、3-メトキシカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン、N-フェニル-N'-エチルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-p-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、4-モルホリノベンゾフェノン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、2-メルカプトベンズイミダゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズチアゾール、2-(p-ジメチルアミノベンゾイル)スチレン等が挙げられる。これらは単独で、又は複数(例えば2～5種類)の組合せで用いることができる。20

【0055】

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

【0056】

実施の形態では、レリーフパターンの解像性を向上させるために、光重合性の不飽和結合を有するモノマーを任意にネガ型感光性樹脂組成物に配合することができる。このようなモノマーとしては、光重合開始剤によりラジカル重合反応する(メタ)アクリル化合物が好ましく、特に以下に限定するものではないが、ジエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレートをはじめとする、エチレングリコール又はポリエチレングリコールのモノ又はジアクリレート及びメタクリレート、プロピレングリコール又はポリプロピレングリコールのモノ又はジアクリレート及びメタクリレート、グリセロールのモノ、ジ又はトリアクリレート及びメタクリレート、シクロヘキサンジアクリレート及びジメタクリレート、1,4-ブタンジオールのジアクリレート及びジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールのジアクリレート及びジメタクリレート、ネオペンチルグリコールのジアクリレート及びジメタクリレート、ビスフェノールAのモノ又は40

10

20

30

40

50

ジアクリレート及びメタクリレート、ベンゼントリメタクリレート、イソボルニルアクリレート及びメタクリレート、アクリルアミド及びその誘導体、メタクリルアミド及びその誘導体、トリメチロールプロパントリアクリレート及びメタクリレート、グリセロールのジ又はトリアクリレート及びメタクリレート、ペンタエリスリトールのジ、トリ、又はテトラアクリレート及びメタクリレート、並びにこれら化合物のエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物等の化合物を挙げることができる。

【0057】

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

【0058】

実施の形態では、ネガ型感光性樹脂組成物を用いて形成される膜と基材との接着性向上させるために、接着助剤を任意にネガ型感光性樹脂組成物に配合することができる。接着助剤としては、例えば、-アミノプロピルジメトキシシラン、N-(-アミノエチル) - -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジメトキシメチル-3-ビペリジノプロピルシラン、ジエトキシ-3-グリシドキシプロピルメチルシラン、N-(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)スクシンイミド、N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]フタルアミド酸、ベンゾフェノン-3,3'-ビス(N-[3-トリエトキシシリル]プロピルアミド)-4,4'-ジカルボン酸、ベンゼン-1,4-ビス(N-[3-トリエトキシシリル]プロピルアミド)-2,5-ジカルボン酸、3-(トリエトキシシリル)プロピルスクシニックアンハイドライド、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤、及びアルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネット)、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系接着助剤等が挙げられる。

【0059】

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

【0060】

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

【0061】

熱重合禁止剤の配合量としては、(A)ポリイミド前駆体100質量部に対し、0.05質量部～12質量部の範囲が好ましい。

【0062】

例えば、銅又は銅合金から成る基板を用いる場合には、基板変色を抑制するためにアゾール化合物を任意にネガ型感光性樹脂組成物に配合することができる。アゾール化合物としては、例えば、1H-トリアゾール、5-メチル-1H-トリアゾール、5-エチル-1H-トリアゾール、4,5-ジメチル-1H-トリアゾール、5-フェニル-1H-トリアゾール、4-t-ブチル-5-フェニル-1H-トリアゾール、5-ヒドロキシフェ

10

20

30

40

50

ニル - 1 H - トリアゾール、フェニルトリアゾール、p - エトキシフェニルトリアゾール、5 - フェニル - 1 - (2 - ジメチルアミノエチル)トリアゾール、5 - ベンジル - 1 H - トリアゾール、ヒドロキシフェニルトリアゾール、1 , 5 - ジメチルトリアゾール、4 , 5 - ジエチル - 1 H - トリアゾール、1 H - ベンゾトリアゾール、2 - (5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ビス(, ジメチルベンジル)フェニル] - ベンゾトリアゾール、2 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3 , 5 - ジ - t - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - t - オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、5 - メチル - 1 H - ベンゾトリアゾール、4 - メチル - 1 H - ベンゾトリアゾール、4 - カルボキシ - 1 H - ベンゾトリアゾール、5 - カルボキシ - 1 H - ベンゾトリアゾール、1 H - テトラゾール、5 - メチル - 1 H - テトラゾール、5 - フェニル - 1 H - テトラゾール、5 - アミノ - 1 H - テトラゾール、1 - メチル - 1 H - テトラゾール等が挙げられる。特に好ましくは、トリルトリアゾール、5 - メチル - 1 H - ベンゾトリアゾール、及び4 - メチル - 1 H - ベンゾトリアゾールが挙げられる。また、これらのアゾール化合物は、1種で用いても2種以上の混合物で用いてよい。

【0063】

アゾール化合物の配合量は、(A)ポリイミド前駆体100質量部に対し、0 . 1質量部~20質量部であることが好ましく、光感度特性の観点から0 . 5質量部~5質量部であることがより好ましい。アゾール化合物の(A)ポリイミド前駆体100質量部に対する配合量が0 . 1質量部以上である場合には、ネガ型感光性樹脂組成物を銅又は銅合金の上に形成したときに、銅又は銅合金表面の変色が抑制され、一方、20質量部以下である場合には、光感度に優れるため好ましい。

【0064】

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

10

20

30

40

50

, 3 H , 5 H) - トリオン、1 , 3 , 5 - トリス [4 - トリエチルメチル - 3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチルベンジル] - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 - (1 H , 3 H , 5 H) - トリオン、1 , 3 , 5 - トリス (3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチル - 4 - フェニルベンジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 - (1 H , 3 H , 5 H) - トリオン、1 , 3 , 5 - トリス (4 - t - プチル - 3 - ヒドロキシ - 2 , 5 , 6 - トリメチルベンジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 - (1 H , 3 H , 5 H) - トリオン、1 , 3 , 5 - トリス (4 - t - プチル - 5 - エチル - 3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチルベンジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 - (1 H , 3 H , 5 H) - トリオン、1 , 3 , 5 - トリス (4 - t - プチル - 6 - エチル - 3 - ヒドロキシ - 2 - メチルベンジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 - (1 H , 3 H , 5 H) - トリオン、1 , 3 , 5 - トリス (4 - t - プチル - 6 - エチル - 3 - ヒドロキシ - 2 , 5 - ジメチルベンジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 - (1 H , 3 H , 5 H) - トリオン、1 , 3 , 5 - トリス (4 - t - プチル - 5 , 6 - ジエチル - 3 - ヒドロキシ - 2 - メチルベンジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 - (1 H , 3 H , 5 H) - トリオン、1 , 3 , 5 - トリス (4 - t - プチル - 3 - ヒドロキシ - 2 - メチルベンジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 - (1 H , 3 H , 5 H) - トリオン、1 , 3 , 5 - トリス (4 - t - プチル - 3 - ヒドロキシ - 2 , 5 - ジメチルベンジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 - (1 H , 3 H , 5 H) - トリオン等が挙げられるが、これに限定されるものではない。これらの中でも、1 , 3 , 5 - トリス (4 - t - プチル - 3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチルベンジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 - (1 H , 3 H , 5 H) - トリオンが特に好ましい。
10
20

【0065】

ヒンダードフェノール化合物の配合量は、(A) ポリイミド前駆体 100 質量部に対し、0 . 1 質量部 ~ 20 質量部であることが好ましく、光感度特性の観点から 0 . 5 質量部 ~ 10 質量部であることがより好ましい。ヒンダードフェノール化合物の(A) ポリイミド前駆体 100 質量部に対する配合量が 0 . 1 質量部以上である場合、例えば銅又は銅合金の上にネガ型感光性樹脂組成物を形成した場合に、銅又は銅合金の変色・腐食が防止され、一方、20 質量部以下である場合には光感度に優れるため好ましい。
30

【0066】

実施の形態では、ネガ型感光性樹脂組成物には、有機チタン化合物を含有させてもよい。有機チタン化合物を含有することにより、約 250 という低温で硬化した場合であっても耐薬品性に優れる感光性樹脂層を形成できる。

【0067】

使用可能な有機チタン化合物としては、例えば、チタン原子に有機化学物質が共有結合又はイオン結合を介して結合しているものが挙げられる。

【0068】

有機チタン化合物の具体例を以下の I) ~ V I I) に示す：

I) チタンキレート化合物：中でも、アルコキシ基を 2 個以上有するチタンキレートが、ネガ型感光性樹脂組成物の保存安定性及び良好なパターンが得られることからより好ましく、具体的な例は、チタニウムビス (トリエタノールアミン) ジイソプロポキサイド、チタニウムジ (n - プトキサイド) ビス (2 , 4 - ペンタンジオネット) 、チタニウムジイソプロポキサイドビス (2 , 4 - ペンタンジオネット) 、チタニウムジイソプロポキサイドビス (テトラメチルヘプタンジオネット) 、チタニウムジイソプロポキサイドビス (エチルアセトアセテート) 等である。
40

【0069】

I I) テトラアルコキシチタン化合物：例えば、チタニウムテトラ (n - プトキサイド) 、チタニウムテトラエトキサイド、チタニウムテトラ (2 - エチルヘキソキサイド) 、チタニウムテトライソブトキサイド、チタニウムテトライソプロポキサイド、チタニウム
50

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

【0070】

I II) チタノセン化合物：例えば、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキサイド、ビス(⁵-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)ビス(2,6-ジフルオロフェニル)チタニウム、ビス(⁵-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)フェニル)チタニウム等である。10

【0071】

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

【0072】

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

【0073】

V I) チタニウムテトラアセチルアセトネート化合物：例えば、チタニウムテトラアセチルアセトネート等である。20

【0074】

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

【0075】

上記I)～V II)の中でも、有機チタン化合物が、上記I)チタンキレート化合物、I II)テトラアルコキシチタン化合物、及びI III)チタノセン化合物から成る群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることが、より良好な耐薬品性を奏するという観点から好ましい。特に、チタニウムジイソプロポキサイドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムテトラ(*n*-ブトキサイド)、及びビス(⁵-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)フェニル)チタニウムが好ましい。30

【0076】

有機チタン化合物を配合する場合の配合量は、(A)樹脂100質量部に対し、0.05質量部～10質量部であることが好ましく、0.1質量部～2質量部であることがより好ましい。該配合量が0.05質量部以上である場合には良好な耐熱性及び耐薬品性が発現し、一方10質量部以下である場合には保存安定性に優れるため好ましい。

【0077】

本実施形態では、イミド化促進剤(塩基性を示す化合物)が少なくてもイミド化率が高く、保存安定性と耐薬品性を両立したネガ型感光性樹脂組成物を実現することができる。

具体的に、本実施形態のネガ型感光性樹脂組成物は、該ネガ型感光性樹脂組成物中に含まれる全固形分を100質量部としたときに、該ネガ型感光性樹脂組成物中に含まれる塩基性を示す化合物の量が10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましい。

【0078】

本実施の形態に係るネガ型感光性樹脂組成物は、ポリイミド前駆体、光重合開始剤、及び溶剤を含む。

そして、本実施の形態に係る感光性樹脂組成物は、該樹脂組成物を温度23、湿度50%R hで4週間保存した際の樹脂組成物の粘度変化率が初期と比較して5%以内である。

さらに、本実施の形態に係る感光性樹脂組成物は、該樹脂組成物を180で2時間加40

10

20

30

40

50

熱して硬化塗膜を得た際に、該硬化塗膜のイミド化率が70%以上であることが好ましく、該硬化塗膜のイミド化率が85%以上であることがより好ましい。

このように、本実施の形態に係るネガ型感光性樹脂組成物は、イミド化率が高く、保存安定性と耐薬品性を両立したものとなる。

【0079】

硬化レリーフパターンの製造方法

実施の形態では、以下の工程(1)～(4)：

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

(2) 該感光性樹脂層を露光する工程、

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

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

【0080】

以下、各工程について説明する。

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

本工程では、実施の形態のネガ型感光性樹脂組成物を基材上に塗布し、必要に応じて、その後に乾燥させて、感光性樹脂層を形成する。塗布方法としては、従来から感光性樹脂組成物の塗布に用いられていた方法、例えば、スピンドルコーター、バーコーター、ブレードコーター、カーテンコーター、スクリーン印刷機等で塗布する方法、スプレーコーターで噴霧塗布する方法等を用いることができる。

【0081】

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

【0082】

(2) 該感光性樹脂層を露光する工程

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

【0083】

この後、光感度の向上等の目的で、必要に応じて、任意の温度及び時間の組合せによる露光後ベーク(PEB)及び/又は現像前ベークを施してもよい。ベーク条件の範囲は、温度は40～120であることが好ましく、時間は10秒～240秒であることが好ましいが、ネガ型感光性樹脂組成物の諸特性を阻害するものでない限り、この範囲に限らない。

【0084】

(3) 該露光後の感光性樹脂層を現像して、レリーフパターンを形成する工程

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

10

20

30

40

50

、シクロペントナノン、シクロヘキサノン、-ブチロラクトン、-アセチル-ブチロラクトン等が好ましい。貧溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、乳酸エチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート及び水等が好ましい。良溶媒と貧溶媒とを混合して用いる場合には、ネガ型感光性樹脂組成物中のポリマーの溶解性によって良溶媒に対する貧溶媒の割合を調整することが好ましい。また、各溶媒を2種以上、例えば数種類組合せて用いることもできる。

【0085】

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

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

10

【0086】

半導体装置

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

20

【0087】

表示体装置

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

30

【0088】

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

【実施例】

【0089】

以下、実施例により本実施形態を具体的に説明するが、本実施形態はこれに限定されるものではない。実施例、比較例、及び製造例においては、ポリマー又はネガ型感光性樹脂組成物の物性を以下の方法に従って測定及び評価を行った。

40

【0090】

(1) 重量平均分子量

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

50

用した。

(2) 樹脂組成物の保存安定性試験

感光性樹脂組成物を調製後、室温(23.0 ± 0.5、相対湿度50% ± 10%)で3日間攪拌した状態を初期とし、その後室温で4週間静置した際の、樹脂組成物の粘度変化率を測定した。粘度測定は、23.0にて、E型粘度計(REF-80R、東機産業株式会社製)を用いて行った。評価結果として、粘度変化率が5%以内のものを「良好」、5%を超えるものまたは樹脂組成物がゲル化して測定不能だったものを「不良」とした。

【0091】

(3) 硬化ポリイミド塗膜のイミド化率測定

6インチシリコンウェハー(フジミ電子工業株式会社製、厚み625 ± 25 μm)上に、硬化後の膜厚が約10 μmとなるように感光性樹脂組成物を回転塗布し、100で180秒間ホットプレートにてプリベークを行い、アライナ(PLA-501F、キャノン社製)を用いて露光量600 mJ/cm²のgh线で露光した後、昇温プログラム式キュア炉(VF-2000型、光洋リンドバーグ社製)を用いて、窒素雰囲気下、180または390で2時間加熱して硬化ポリイミド塗膜を得た。得られた硬化ポリイミド塗膜をATR-FTIR測定装置(Nicole et Continuum、Thermo Fisher Scientific社製)にてSiプリズムを用いて測定し、1380 cm⁻¹のピーク強度を1500 cm⁻¹のピーク強度で割った値をイミド化指数とし、180で硬化した膜のイミド化指数を390で硬化した膜のイミド化指数で割った値をイミド化率として算出した。

(4) 硬化ポリイミド塗膜の5%重量減少温度測定

6インチシリコンウェハー上に、硬化後の膜厚が約10 μmとなるように感光性樹脂組成物を回転塗布し、100で180秒間ホットプレートにてプリベークを行った後、昇温プログラム式キュア炉(VF-2000型、光洋リンドバーグ社製)を用いて、窒素雰囲気下、180で2時間加熱して硬化ポリイミド塗膜を得た。膜厚は膜厚測定装置、ラムダエース(大日本スクリーン社製)にて測定した。得られたポリイミド塗膜を削り取り、熱重量測定装置(島津社製、TGA-50)を用いて、室温から10 / minで昇温した際に、180に達した際の膜の重量を100%として重量が5%減少する温度(5%重量減少温度)を測定した。

【0092】

(5) 硬化レリーフパターン(ポリイミド塗膜)の耐薬品性評価

6インチシリコンウェハー上に、硬化後の膜厚が約5 μmとなるように感光性樹脂組成物を回転塗布し、100で180秒間ホットプレートにてプリベークを行い、塗膜を形成した。この塗膜に、テストパターン付きレチクルを通して、i線(365 nm)の露光波長を有するステッパーNSR2005i8A(ニコン社製)を用いて露光量300 mJ/cm²のi線を照射することにより露光した。次に、現像機D-SPIN(SOKUDO社製)にて、23で現像液としてシクロペンタノンを用いて、未露光部が完全に溶解消失するまでの時間に1.4を乗じた時間の回転スプレー現像を施し、引き続きプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで10秒間回転スプレーリンスし、樹脂膜からなるレリーフパターンを得た。続いて、縦型キュア炉VF200B(光洋サー モシステム社製)にて窒素雰囲気下で180 2時間硬化を行い、硬化レリーフパターンを得た。これらの硬化レリーフパターンを、レジスト剥離膜(ATM社製、製品名ST-44、主成分は2-(2-アミノエトキシ)エタノール、1-シクロヘキシル-2-ピロリドン)を50に加熱したものに5分間浸漬し、流水で1分間洗浄し、風乾した。その後、膜表面を光学顕微鏡で目視観察し、クラック等の薬液によるダメージの有無や、薬液処理後の膜厚の変化率をもって耐薬品性を評価した。評価基準として、クラック等が発生せず、膜厚変化率が薬品浸漬前の膜厚を基準として5%以内のものを「最良」、5~10%のものを「良」、10~15%のものを「可」とし、クラックが発生したもの、または膜厚変化率が15%を超えるものを「不可」とした。

【0093】

10

20

30

40

50

(6) Cu上の硬化レリーフパターンの高温保存 (high temperature storage) 後のCuボイド面積評価

6インチシリコンウェハー上に、スパッタ装置 (L-440S-FHL型、キヤノンアルバ社製) を用いて200nm厚のTi、400nm厚のCuをこの順にスパッタした。続いて、このウェハー上に、後述の方法により調製した感光性樹脂組成物をコーダーデベロッパー (D-Spin60A型、SOKUDO社製) を用いて回転塗布し、乾燥することにより10μm厚の塗膜を形成した。この塗膜に、テストパターン付マスクを用いて、平行光マスクアライナー (PLA-501FA型、キヤノン社製) により300mJ/cm²のエネルギーを照射した。次いで、この塗膜を、現像液としてシクロペンタノンを用いてコーダーデベロッパー (D-Spin60A型、SOKUDO社製) でスプレー現像し、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートで rinsing することにより、Cu上のレリーフパターンを得た。

【0094】

Cu上に該レリーフパターンを形成したウェハーを、昇温プログラム式キュア炉 (VF-2000型、光洋リンドバーグ社製) を用いて、窒素雰囲気下、180°で2時間加熱処理することにより、Cu上に約6~7μm厚の樹脂からなる硬化レリーフパターンを得た。

【0095】

Cu上に該硬化レリーフパターンを形成したウェハーを、昇温プログラム式キュア炉 (VF-2000型、光洋リンドバーグ社製) を用いて、空気中、150°で168時間加熱した。続いて、プラズマ表面処理装置 (EXAM型、神港精機社製) を用いて、Cu上の樹脂層を全てプラズマエッティングにより除去した。プラズマエッティング条件は下記の通りである。

出力：133W

ガス種・流量：O₂：40ml/min + CF₄：1ml/min

ガス圧：50Pa

モード：ハードモード

エッティング時間：1800秒

【0096】

樹脂層を全て除去したCu表面を、FE-SEM (S-4800型、日立ハイテクノロジーズ社製) によって観察し、画像解析ソフト (A像くん、旭化成社製) を用いて、Cu層の表面に占めるボイドの面積を算出した。比較例1に記載の感光性樹脂組成物を評価した際のボイドの総面積を100%とした際に、ボイドの総面積比率が50%未満のものを「最良」、50%以上75%未満のものを「良」、75%以上100%未満のものを「可」、100%以上のものを「不良」と判定した。

【0097】

< 製造例1 > ((A)樹脂としてのポリマーAの合成)

3,3',4,4' - ピフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) 147g (0.5mol) を2リットル容量のセパラブルフラスコに入れ、トリエチレングリコールモノメチルエーテル 164g (1mol) と - ブチロラクトン 400mlを入れて室温下で攪拌し、攪拌しながらピリジン 79.1g を加え、その後反応溶液をオイルバスで昇温し、60°にて4時間攪拌し、反応混合物を得た。その後室温まで放冷し、16時間放置した。

【0098】

次に、氷冷下において、ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) 206gを - ブチロラクトン 200mlに溶解した溶液を攪拌しながら40分かけて反応混合物に加え、続いてp-フェニレンジアミン 48.7g (0.45mol) を - ブチロラクトン 250mlに懸濁したものを攪拌しながら60分かけて加えた。更に室温で2時間攪拌した後、エチルアルコール 40mlを加えて1時間攪拌し、次に、 - ブチロラクトン 1リットルを加えた。反応混合物に生じた沈殿物をろ過により取り除き、反応液を得た。

【0099】

得られた反応液を4リットルのエチルアルコールに加えて粗ポリマーから成る沈殿物を生成した。生成した粗ポリマーを濾別し、テトラヒドロフラン2.5リットルに溶解して粗ポリマー溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液を30リットルの水に滴下してポリマーを沈殿させ、得られた沈殿物を濾別した後、真空乾燥して粉末状のポリマー(ポリマーA)を得た。ポリマーAの分子量をゲルバーミエーションクロマトグラフィー(標準ポリスチレン換算)で測定したところ、重量平均分子量(M_w)は33,000であった。

【0100】

<製造例2>((A)樹脂としてのポリマーBの合成)

製造例1のトリエチレングリコールモノメチルエーテル164gに代えて2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)19.5g(0.15mol)とトリエチレングリコールモノメチルエーテル140g(0.85mol)をそれぞれ用いた以外は、前述の製造例1に記載の方法と同様にして反応を行い、ポリマーBを得た。ポリマーBの分子量をゲルバーミエーションクロマトグラフィー(標準ポリスチレン換算)で測定したところ、重量平均分子量(M_w)は32,000であった。

10

【0101】

<製造例3>((A)樹脂としてのポリマーCの合成)

製造例1のトリエチレングリコールモノメチルエーテル164gに代えてブレンマーPE-90(日油株式会社製)173g(水酸基価:325mgKOH/g)を用いた以外は、前述の製造例1に記載の方法と同様にして反応を行い、ポリマーCを得た。ポリマーCの分子量をゲルバーミエーションクロマトグラフィー(標準ポリスチレン換算)で測定したところ、重量平均分子量(M_w)は34,000であった。

20

【0102】

<製造例4>((A)樹脂としてのポリマーDの合成)

製造例1のトリエチレングリコールモノメチルエーテル164gに代えてブレンマーPE-200(日油株式会社製)294g(水酸基価:191mgKOH/g)を用いた以外は、前述の製造例1に記載の方法と同様にして反応を行い、ポリマーDを得た。ポリマーDの分子量をゲルバーミエーションクロマトグラフィー(標準ポリスチレン換算)で測定したところ、重量平均分子量(M_w)は38,000であった。

30

【0103】

<製造例5>((A)樹脂としてのポリマーEの合成)

製造例1のトリエチレングリコールモノメチルエーテル164gに代えてブレンマーPE-350(日油株式会社製)452g(水酸基価:124mgKOH/g)を用いた以外は、前述の製造例1に記載の方法と同様にして反応を行い、ポリマーEを得た。ポリマーEの分子量をゲルバーミエーションクロマトグラフィー(標準ポリスチレン換算)で測定したところ、重量平均分子量(M_w)は48,000であった。

40

【0104】

<製造例6>((A)樹脂としてのポリマーFの合成)

製造例5のODA90.1g(0.45mol)に代えてODA66.7g(0.333mol)を用いた以外は、前述の製造例5に記載の方法と同様にして反応を行い、ポリマーFを得た。ポリマーFの分子量をゲルバーミエーションクロマトグラフィー(標準ポリスチレン換算)で測定したところ、重量平均分子量(M_w)は9,500であった。

【0105】

<製造例7>((A)樹脂としてのポリマーGの合成)

製造例4のBPDA147gに代えて4,4'-オキシジタル酸二無水物(ODPA)155g(0.5mol)を用いた以外は、前述の製造例4に記載の方法と同様にして反応を行い、ポリマーGを得た。ポリマーGの分子量をゲルバーミエーションクロマトグラフィー(標準ポリスチレン換算)で測定したところ、重量平均分子量(M_w)は36,000であった。

【0106】

50

< 製造例 8 > ((A)樹脂としてのポリマーHの合成)

製造例4のB P D A 1 4 7 gに代えてO D P A 1 5 5 g(0.5 mol)を、O D A 9 0.1 gに代えてp-フェニレンジアミン48.7 g(0.45 mol)をそれぞれ用いた以外は、前述の製造例4に記載の方法と同様にして反応を行い、ポリマーHを得た。ポリマーHの分子量をゲルパーキュロマトグラフィー(標準ポリスチレン換算)で測定したところ、重量平均分子量(M_w)は27,000であった。

< 製造例 9 > ((D)樹脂としてのポリマーIの合成)

製造例7のトリエチレングリコールモノメチルエーテル164 gに代えてH E M A 1 3 0 g(1 mol)を用いた以外は、前述の製造例7に記載の方法と同様にして反応を行い、ポリマーIを得た。ポリマーIの分子量をゲルパーキュロマトグラフィー(標準ポリスチレン換算)で測定したところ、重量平均分子量(M_w)は30,000であった。

10

< 製造例 10 > (ポリマーJの合成)

製造例1のトリエチレングリコールモノメチルエーテル65.7 g(0.4 mol)に代えて2-ヒドロキシエチルメタクリレート(H E M A)13.0 g(0.1 mol)とトリエチレングリコールモノメチルエーテル49.3 g(0.3 mol)をそれぞれ用いた以外は、前述の製造例1に記載の方法と同様にして反応を行い、ポリマーJを得た。ポリマーJの分子量をゲルパーキュロマトグラフィー(標準ポリスチレン換算)で測定したところ、重量平均分子量(M_w)は31,000であった。

【0107】

20

< 実施例 1 >

ポリマーAを用いて以下の方法でネガ型感光性樹脂組成物を調製し、調製した組成物の評価を行った。ポリマーA 100 g((A)樹脂)、1-フェニル-1,2-ブロパンジオン-2-(O-エトキシカルボニル)-オキシム((B)光重合開始剤)4.0 g、M 9 G:ポリエチレングリコール#400ジメタクリレート(N Kエステル9 G、新中村化学工業社)((C)酸、塩基、またはラジカルの作用により重合可能な基を含む化合物)20.0 gを-ブチロラクトン(以下ではG B Lという)150 gに溶解した。得られた溶液の粘度を、少量の該溶媒を更に加えることによって約30 poiseに調整し、ネガ型感光性樹脂組成物とした。該組成物を、前述の方法に従って評価した。結果を表2に示す。

【0108】

30

< 実施例 2 ~ 14 >

表1に示す通りの配合比で配合すること以外は実施例1と同様のネガ型感光性樹脂組成物を調製し、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0109】

< 比較例 1 >

実施例1の、本発明における(A)樹脂に相当するポリマーAをポリマーIに変えた以外は実施例1と同様のネガ型感光性樹脂組成物を調製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表2に示す。

【0110】

40

< 比較例 2 >

実施例1の、本発明における(A)樹脂に相当するポリマーAをポリマーJに変えた以外は実施例1と同様のネガ型感光性樹脂組成物を調製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表2に示す。

【0111】

< 比較例 3 >

比較例1に、さらにN-フェニルジエタノールアミン4 gを加えた以外は比較例1と同様のネガ型感光性樹脂組成物を調製し、比較例1と同様の評価を行った。結果を表2に示す。

< 比較例 4 >

比較例3の、N-フェニルジエタノールアミン4 gに代えてN-フェニルジエタノール

50

アミン 10 g にえた以外は比較例 3 と同様のネガ型感光性樹脂組成物を調製し、比較例 3 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0112】

【表 1】

	(A) 樹脂			(B) 光重合開始剤			(C) 化合物			(D) 樹脂			その他樹脂			その他添加剤	
	ポリマー A	ポリマー B	ポリマー C	ポリマー D	ポリマー E	ポリマー F	ポリマー G	ポリマー H	M4G	M9G	M23G	ポリマー I	ポリマー J	ポリマー K	N-フェニルジエタノールアミン		
実施例1	100								4	20							
実施例2		100							4	20							
実施例3			100						4	20							
実施例4				100					4	20							
実施例5					100				4	20							
実施例6						100			4	20							
実施例7						100			4	20							
実施例8							100		4	20							
実施例9								100		4	20						
実施例10									100		4	20					
実施例11										50		4	20				
実施例12										50		4	20				
実施例13											50		4	20			
実施例14											50		4	20			
比較例1												4	20	100			4
比較例2												4	20	100			4
比較例3												4	20	100			4
比較例4												4	20	100			10

(単位: g)

M4G: ポリエチレングリコール#200ジメタクリレート (NKエステル4G、新中村化学工業社)

M9G: ポリエチレングリコール#400ジメタクリレート (NKエステル9G、新中村化学工業社)

M23G: ポリエチレングリコール#1000ジメタクリレート (NKエステル23G、新中村化学工業社)

【0113】

【表2】

	保存安定性	イミド化率 [%]	5%重量減少温度 [°C]	耐薬品性	ボイド面積 評価
実施例1	良好	78	287	可	可
実施例2	良好	75	282	可	可
実施例3	良好	81	291	良	良
実施例4	良好	84	305	良	良
実施例5	良好	72	274	可	可
実施例6	良好	85	306	良	良
実施例7	良好	80	282	良	良
実施例8	良好	87	308	良	良
実施例9	良好	88	312	可	可
実施例10	良好	89	309	良	良
実施例11	良好	82	295	最良	最良
実施例12	良好	80	280	最良	最良
実施例13	良好	92	318	最良	最良
実施例14	良好	99	338	最良	最良
比較例1	良好	52	258	不可	不可
比較例2	良好	67	273	不可	可
比較例3	良好	65	267	不可	可
比較例4	不良	72	272	不可	可

10

20

30

【0114】

表2から明らかなように、実施例1の感光性樹脂組成物では、保存安定性試験結果は「良好」であり、イミド化率は78%となり、5%重量減少温度が287となった。耐薬品性試験結果は「可」であった。同様に実施例2～14の感光性樹脂組成物はいずれも、保存安定性は「良好」であり、イミド化率も70%以上と高く、5%重量減少温度も274以上となった。耐薬品性試験の結果、膜にクラックの発生が抑えられ、また膜厚変化率も低く評価は「可」以上となった。またボイド面積評価も「可」以上で良好であった。

特に、一般式(1)で表される(A)ポリイミド前駆体において、一般式(2)で表されるR₃の末端に二重結合を有するポリマーC,Dを用いた実施例3,4,13,14では、R₃の末端に二重結合を有するポリマーA,Bを用いた実施例に比べて、特に優れた保存安定性、イミド化率および耐薬品性を有していることがわかる。

【0115】

これに対し、比較例1では、保存安定性は「良好」であったが、イミド化率は52%となり、5%重量減少温度が258となった。耐薬品性試験の結果、膜にクラックが発生し、また膜厚変化率が35%となり、評価は「不可」となった。またボイド面積評価は「不可」であった。

比較例2では、保存安定性は「良好」であったが、イミド化率は67%となり、5%重量減少温度が273となった。耐薬品性試験の結果、膜にクラックが発生し、また膜厚変化率が19%となり、評価は「不可」となった。またボイド面積評価は「可」であった。

比較例3では、保存安定性は「良好」であったが、イミド化率は65%となり、5%重量減少温度が267となった。耐薬品性試験の結果、膜にクラックが発生し、また膜厚変化率が22%となり、評価は「不可」となった。またボイド面積評価は「可」であった。

比較例4では、樹脂組成物を4週間静置後にゲル化し、粘度測定不能であった為、保存安定性試験結果は「不良」となった。別に調製した感光性樹脂組成物を用いて他の評価を行った所、イミド化率は72%となり、5%重量減少温度が272となった。耐薬品性

40

50

試験の結果、膜にクラックは発生しなかったが、膜厚変化率が 17 % となり、評価は「不可」となった。またボイド面積評価は「可」であった。

【 0 1 1 6 】

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

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 1 7 】

本発明によるネガ型感光性樹脂組成物を用いることで、保存安定性を保ちつつ、高いイミド化率を達成することができ、さらに耐薬品性が高いものとなり、例えば半導体装置、多層配線基板等の電気・電子材料の製造に有用な感光性材料の分野で好適に利用できる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

G 03 F 7/20 (2006.01)

F I

G 03 F 7/027 5 1 4
G 03 F 7/20 5 2 1

番地 旭化成株式会社内

審査官 中山 千尋

(56)参考文献

国際公開第 2013 / 168675 (WO, A1)

特開 2002 - 082436 (JP, A)

特開 2017 - 021113 (JP, A)

国際公開第 2017 / 146152 (WO, A1)

特開 2016 - 199662 (JP, A)

特開 2010 - 090386 (JP, A)

特開 2008 - 083468 (JP, A)

国際公開第 00 / 043439 (WO, A1)

米国特許第 06610815 (US, B1)

米国特許出願公開第 2007 / 0248910 (US, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

G 03 F 7 / 004 - 7 / 18