

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5740915号
(P5740915)

(45) 発行日 平成27年7月1日 (2015.7.1)

(24) 登録日 平成27年5月15日 (2015.5.15)

(51) Int.Cl.

F I

B 3 2 B 27/34 (2006.01)
G 0 3 F 7/004 (2006.01)
G 0 3 F 7/037 (2006.01)
G 0 3 F 7/095 (2006.01)

B 3 2 B 27/34
 G 0 3 F 7/004 5 0 1
 G 0 3 F 7/037 5 0 1
 G 0 3 F 7/004 5 1 2
 G 0 3 F 7/095

請求項の数 3 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2010-241728 (P2010-241728)
 (22) 出願日 平成22年10月28日 (2010.10.28)
 (65) 公開番号 特開2012-91430 (P2012-91430A)
 (43) 公開日 平成24年5月17日 (2012.5.17)
 審査請求日 平成25年10月23日 (2013.10.23)

(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 霞 健一
 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 篠原 英樹
 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 澤村 泰司
 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 横島 隆裕

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィルム積層体

(57) 【特許請求の範囲】

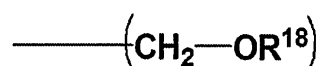
【請求項 1】

基材フィルムおよび感光性樹脂フィルムを有するフィルム積層体であって、感光性樹脂フィルムが (a) アルカリ可溶性ポリイミド、(b) 不飽和結合基含有重合性化合物、(c) 光重合開始剤および (d) 熱架橋剤を含有し、感光性樹脂フィルムが厚み方向に樹脂の組成の異なる2層以上の層から形成されており、基材フィルム側に形成された感光性樹脂フィルムの最内層が、基材フィルムの反対側に形成された感光性樹脂フィルムの最外層と比較して波長405nmにおける吸光度が小さく、感光性樹脂フィルムの最内層の (c) 光重合開始剤量 C1 と感光性樹脂フィルムの最外層の (c) 光重合開始剤量 C2 とが $0.1 \leq C1 / C2 \leq 0.95$ であり、感光性樹脂フィルムの最内層の波長405nmにおける吸光度が $0.5 \sim 1.8$ であり、感光性樹脂フィルムの最外層の波長405nmにおける吸光度が $3.5 \sim 12$ であることを特徴とするフィルム積層体。

【請求項 2】

前記 (d) 熱架橋剤が、下記に示した構造で表される熱架橋性基を有する化合物またはベンゾオキサジン化合物であることを特徴とする請求項1に記載のフィルム積層体。

【化 1】



(式中、 R^{18} は水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 4 ~ 20 の脂環式炭化水素基または $R^{19}CO$ 基を表す。 R^{19} は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。)

【請求項 3】

前記 (d) 熱架橋剤の含有量が、(a) アルカリ可溶性ポリイミド 100 重量部に対して、1 重量部以上 70 重量部以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のフィルム積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、フィルム積層体に関する。特に、熱硬化後に絶縁膜として機能する感光性樹脂フィルムを有するフィルム積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリイミドは、電気特性、機械特性、および耐熱性に優れることから、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜、回路基板の配線保護絶縁膜としての用途に有用である。更に近年、上記のような絶縁膜を形成する際、工程の削減のために感光性が付与された感光性ポリイミド材料の使用が多くなってきている。感光性ポリイミド材料には、液状の材料とフィルム状の材料とがある。フィルム状の材料は、液状の材料と比較して、厚膜作製が可能なことや、生産効率が高いといった利点を備えており、感光性ポリイミドフィルムの実用化

20

【0003】

これまでに、感光性ポリイミドフィルムは提案されている。例えば、ポリイミド前駆体からポリイミドへの閉環反応に伴う膜の硬化収縮のない既閉環ポリイミドを含有し、厚膜で高解像度のパターンと、熱硬化後に優れた耐熱性を有する絶縁膜を形成することが可能な感光性樹脂フィルムがある(例えば、特許文献 1 参照)。

【0004】

感光性樹脂フィルムを層間絶縁膜として使用する場合、作成プロセスは、パターン形成後、配線を形成する。その際、パターン形状が逆テーパ形状であると、配線となる金属の埋まりこみが不十分で導通不良となることがある。そこで、感光性樹脂フィルムにおいては、順テーパ形状または矩形状のパターンを形成することが重要である。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2008 - 281597 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記のような材料を用いてパターン加工をすると、パターン加工マージンが狭く、順テーパ形状または矩形状のパターンを安定して得ることは難しかった。

40

【0007】

かかる状況に鑑み、本発明は、厚膜であっても、高解像度で、順テーパ形状または矩形状のパターンを形成し、優れた耐熱性を有する絶縁膜を形成することができる感光性樹脂フィルムを有するフィルム積層体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

すなわち本発明は、基材フィルムおよび感光性樹脂フィルムを有するフィルム積層体であって、感光性樹脂フィルムが (a) アルカリ可溶性ポリイミド、(b) 不飽和結合基含有重合性化合物、(c) 光重合開始剤および (d) 熱架橋剤を含有し、感光性樹脂フィルムが厚み方向に樹脂の組成の異なる 2 層以上の層から形成されており、基材フィルム側に

50

形成された感光性樹脂フィルムの最内層が、基材フィルムの反対側に形成された感光性樹脂フィルムの最外層と比較して波長 405 nm における吸光度が小さいことを特徴とするフィルム積層体である。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、厚膜であっても、高解像度で順テーパー形状または矩形状のパターンを安定して得ることができ、熱硬化後に優れた耐熱性を有する絶縁膜を形成することができる感光性樹脂フィルムを有するフィルム積層体を得ることができる。本発明の感光性樹脂フィルムから得られる絶縁膜は、電気特性、機械特性、および耐熱性に優れることから、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜、回路基板の配線保護絶縁膜としての用途に有用である。

10

【発明を実施するための形態】

【0010】

基材フィルムおよび感光性樹脂フィルムを有するフィルム積層体であって、感光性樹脂フィルムが (a) アルカリ可溶性ポリイミド、(b) 不飽和結合基含有重合性化合物、(c) 光重合開始剤および (d) 熱架橋剤を含有し、感光性樹脂フィルムが厚み方向に樹脂の組成の異なる 2 層以上の層から形成されており、基材フィルム側に形成された感光性樹脂フィルムの最内層が、基材フィルムの反対側に形成された感光性樹脂フィルムの最外層と比較して波長 405 nm における吸光度が小さいことを特徴とするフィルム積層体である。

20

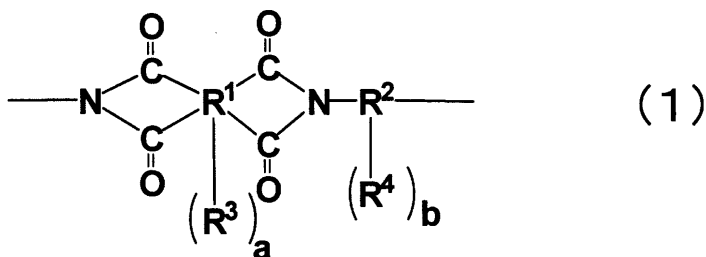
【0011】

本発明における (a) アルカリ可溶性ポリイミドは、アルカリ水溶液で現像するためにアルカリ可溶性の官能基を有することが望ましい。アルカリ可溶性の官能基とは酸性を有する官能基であり、具体的には、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、チオール基などが挙げられる。ここで言うアルカリ可溶性とは、水酸化テトラメチルアンモニウム 2.38% 水溶液 100 g に対して、25℃ で 0.1 g 以上溶解するものを指す。上記、アルカリ可溶性基の中でも、感光性樹脂フィルムの保存安定性や、導体である銅配線への腐食等の問題から、アルカリ可溶性基はフェノール性水酸基であることが好ましい。ポリイミドへのアルカリ可溶性基の導入は、ジアミン、テトラカルボン酸二無水物、または末端封止剤にアルカリ可溶性基を持たせることにより行うことができる。なお、ポリイミドのイミド化率が 100% 未満である場合には、テトラカルボン酸二無水物に由来するカルボキシル基が残るが、そのカルボキシル基はここでいうアルカリ可溶性基には含めない。このようなポリイミドとしては、特に限定されるものではないが、下記一般式 (1) の構造単位を有し、かつ主鎖末端の少なくとも一方に一般式 (2) および / または (3) 構造を有することが好ましい。

30

【0012】

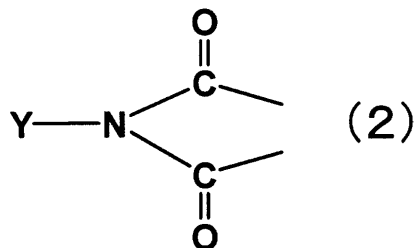
【化 1】



40

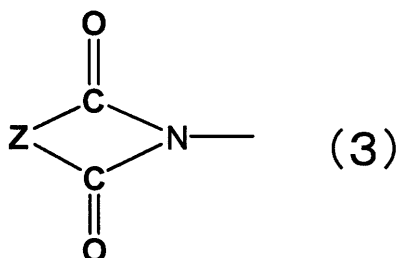
【0013】

【化 2】



【 0 0 1 4 】

【化 3】



【 0 0 1 5 】

一般式(1)中、 R^1 は4～14価の有機基を表し、 R^2 は2～12価の有機基を表す。 R^3 、 R^4 は、それぞれ単一のものであっても異なるものが混在していても良く、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、およびチオール基からなる群より選ばれる少なくとも一つの基を表す。また、 a 、 b はそれぞれ独立に0～10の整数を表す。

20

【 0 0 1 6 】

一般式(2)中、 Y はカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する1価の有機基を表し、好ましくは芳香族基であり、中でも、フェノール性水酸基またはチオール基を有することが好ましい。

【 0 0 1 7 】

一般式(3)中、 Z はカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する2価の有機基を表し、好ましくは芳香族基および/または炭素-炭素二重結合を有する基であり、中でも、フェノール性水酸基またはチオール基を有することが好ましい。

30

【 0 0 1 8 】

本発明において、(a)アルカリ可溶性ポリイミドの重量平均分子量は、10,000以上100,000以下であることが好ましい。可溶性ポリイミドが2種以上含まれる場合、そのうちの少なくとも1種の重量平均分子量が上記範囲であればよい。重量平均分子量が10,000以上だと、硬化膜の機械強度が向上し、接着強度が高くなる。一方、重量平均分子量が100,000以下であると、アルカリ水溶液での現像残渣の発生が抑制される。さらに、現像性が向上する点から、好ましくは50,000以下であることが好ましい。なお、本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC法)によって測定し、ポリスチレン換算で算出する。

40

【 0 0 1 9 】

本発明の(a)アルカリ可溶性ポリイミドのガラス転移温度(T_g)は、好ましくは160以上である。 T_g はより好ましくは180以上であり、さらに好ましくは200以上である。 T_g がこの範囲であると、硬化後の絶縁膜の耐熱性が優れる。なお、本発明における T_g は、示差走査熱量測定法(DSC法)によって測定されるものであり、ポリイミド粉体について測定した時の熱量変化曲線を微分した曲線が最大値を示すときの温度を T_g とする。

【 0 0 2 0 】

50

(a) アルカリ可溶性ポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応により得られる。

【0021】

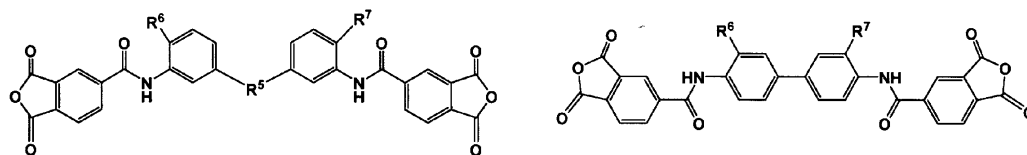
一般式(1)において、 R^1 はテトラカルボン酸二無水物の残基である。 R^1 は、芳香族基または環状脂肪族基を含有する炭素原子数8～40の有機基であることが好ましい。

【0022】

テトラカルボン酸二無水物としては具体的には、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や、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などの脂肪族のテトラカルボン酸二無水物、および下記に示した構造の酸二無水物などを挙げるができる。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。

【0023】

【化4】



【0024】

ここで、 R^5 は酸素原子、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 CO 、 COO および SO_2 より選ばれる基を、 R^6 、 R^7 は、それぞれ単一のものであっても異なるものが混在していても良く、水素原子、水酸基およびチオール基より選ばれる基を表す。

【0025】

一般式(1)において、 R^2 はジアミンの残基である。 R^2 は、芳香族基または環状脂肪族基を含有する炭素原子数5～40の有機基であることが好ましい。

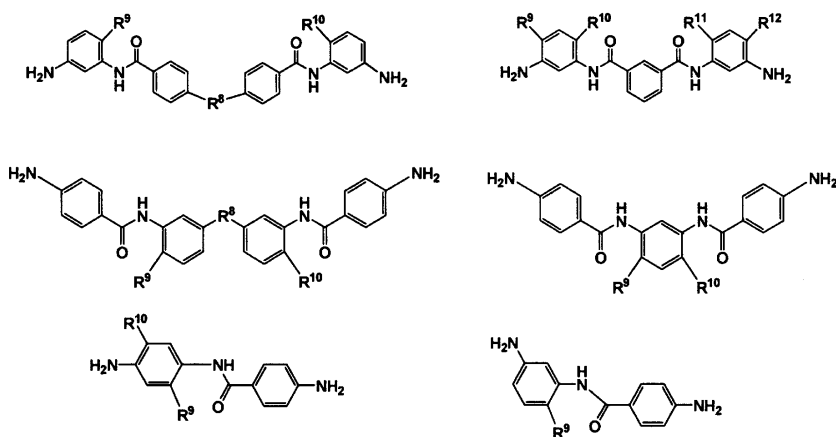
【0026】

ジアミンの具体的な例としては、3,3'-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、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、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、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルヒド、4,4'-ジアミノジフェニルスルヒド、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、ベンジジン、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'-ジ(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノピフェニル、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンあるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物や、脂肪族のシクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンおよび下記に示した構造のジアミンなどが挙げられる。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。

【0027】

【化5】



【0028】

ここで、 R^8 は酸素原子、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 CO 、 COO および SO_2 より選ばれる基を、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ単一のものであっても異なるものが混在していても良く、水酸基およびチオール基より選ばれる基を表す。

【0029】

これらのうち、3,3'-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、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、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、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルヒド、4,4'-ジアミノジフェニルスルヒド、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンおよび下記に示した構造のジアミンなどが好ましい。

【0030】

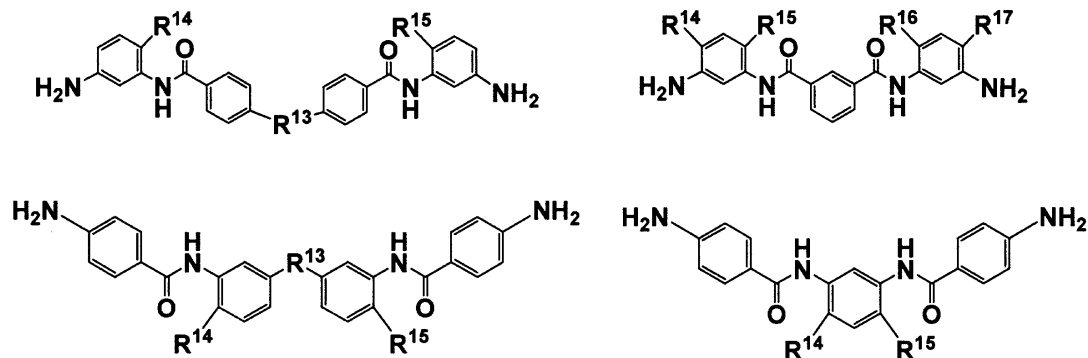
10

20

30

40

【化 6】



10

【 0 0 3 1】

ここで、 R^{13} は酸素原子、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ および SO_2 より選ばれる基を、 $R^{14} \sim R^{17}$ はそれぞれ単一のものであっても異なるものが混在していても良く、水酸基およびチオール基より選ばれる基を表す。

【 0 0 3 2】

さらに、基板との接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲でシロキサン構造を有するジアミンを共重合してもよい。具体的には、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(p-アミノ-フェニル)オクタメチルペンタシロキサンなどを1~10モル%共重合したものなどがあげられる。

20

【 0 0 3 3】

本発明に用いられる(a)アルカリ可溶性ポリイミドは、主鎖末端の少なくとも一部が1級モノアミンまたはジカルボン酸無水物で封止されていることが好ましい。この末端封止剤により、アルカリ可溶性ポリイミドの重量平均分子量を適切な範囲に調整することができる。アルカリ可溶性が向上する点から、末端封止剤がアルカリ可溶性基を有するものがさらに好ましい。

【 0 0 3 4】

一般式(2)において、Yは末端封止剤である1級モノアミンに由来する。末端封止剤の具体的な例としては、1級モノアミンとして、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が好ましい。

30

40

【 0 0 3 5】

また、一般式(3)において、Zは末端封止剤であるジカルボン酸無水物に由来する。ジカルボン酸無水物としては、4-カルボキシフタル酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物、シス-アコニット酸無水物などが好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて使用される。

【 0 0 3 6】

本発明に用いられる(a)アルカリ可溶性ポリイミドは、ジアミンの一部を末端封止剤である1級モノアミンに置き換えて、または、テトラカルボン酸二無水物を、末端封止剤であるジカルボン酸無水物に置き換えて、公知の方法で合成される。例えば、低温中でテ

50

トラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とモノアミンを反応させる方法、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジカルボン酸無水物とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後ジアミンとモノアミンと縮合剤の存在下で反応させる方法などの方法を利用して、ポリイミド前駆体を得る。その後、公知のイミド化反応法を利用してポリイミドを合成することができる。

【0037】

本発明に用いられる(a)アルカリ可溶性ポリイミドとして一般式(1)で表される構造単位を有するものが用いられる場合、そのポリイミドは、一般式(1)で表される構造単位のみからなるものであってもよいし、他の構造単位との共重合体であっても良い。その際、一般式(1)で表される構造単位をポリイミド全体の50mol%以上含有していることが好ましい。共重合あるいは混合に用いられる構造単位の種類および量は、最終加熱処理によって得られるポリイミドの耐熱性を損なわない範囲で選択することが好ましい。

10

【0038】

また、(a)アルカリ可溶性ポリイミドのイミド化率は、例えば、以下の方法で容易に求めることができる。ここで、イミド化率とは、前記のようにポリイミド前駆体を経てポリイミドを合成するにあたって、ポリイミド前駆体のうち、何mol%がポリイミドに転換しているかを意味する。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、そのポリマーについて、350℃で1時間加熱処理した後、再度、赤外吸収スペクトルを測定し、加熱処理前と加熱処理後の1377 cm^{-1} 付近のピーク強度を比較する。加熱処理後のポリマーのイミド化率を100%として、加熱処理前のポリマーのイミド化率を求める。ポリマーのイミド化率は90%以上であることが好ましい。

20

【0039】

(a)成分のアルカリ可溶性ポリイミドに導入された末端封止剤は、以下の方法で検出できる。例えば、末端封止剤が導入されたポリイミドを、酸性溶液に溶解して、ポリイミドの構成単位であるアミン成分とカルボン酸無水物成分に分解し、これをガスクロマトグラフィー(GC)や、NMR測定する。これとは別に、末端封止剤が導入されたポリイミドを直接、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スペクトルを用いて測定しても、検出可能である。

30

【0040】

本発明の感光性樹脂フィルムは、(b)不飽和結合基含有重合性化合物を含有する。重合性化合物としては例えば、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等の不飽和二重結合官能基および/またはプロパギル基等の不飽和三重結合官能基が挙げられ、これらの中でも共役型のビニル基やアクリロイル基、メタクリロイル基が重合性の面で好ましい。また、重合反応による架橋点が多いとパターンにクラックが生じる点から、その官能基が含有される数としては、1~6であることが好ましく、それぞれは同一の基でなくとも構わない。

【0041】

(b)不飽和結合基含有重合性化合物としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリ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、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、1,2-ジヒドロナフタレン、1,3-ジイソプロペニルベンゼン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-ビニルナフタレン、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ネ

40

50

オペンチルグリコールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサ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、1, 10 - デカンジオールジメタクリレート、ジメチロール - トリシクロデカンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、1, 3 - ジアクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロパン、1, 3 - ジメタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロパン、メチレンビスアクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルメタクリレート、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルアクリレート、N - メチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルメタクリレート、N - メチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノール A ジアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノール A ジメタクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノール A ジアクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノール A メタクリレート、プロボキシ化エトキシ化ビスフェノール A ジアクリレート、プロボキシ化エトキシ化ビスフェノール A ジメタクリレート、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム等が挙げられる。これらは単独でまたは2種類以上を組み合わせで使用される。

10

20

【0042】

これらのうち、特に好ましくは、1, 9 - ノナンジオ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、ジメチロール - トリシクロデカンジアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、メチレンビスアクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルメタクリレート、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルアクリレート、N - メチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルメタクリレート、N - メチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノール A ジアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノール A ジメタクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノール A ジアクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノール A メタクリレート、プロボキシ化エトキシ化ビスフェノール A ジアクリレート、プロボキシ化エトキシ化ビスフェノール A ジメタクリレート、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム等が挙げられる。

30

【0043】

本発明の感光性樹脂フィルムにおける (b) 不飽和結合基含有重合性化合物の含有量は、(a) アルカリ可溶性ポリイミド100重量部に対して、現像後に十分な残膜が得られる点から、40重量部以上が好ましく、さらに好ましくは50重量部以上である。一方、硬化膜の耐熱性が向上する点から、この含有量は、150重量部以下が好ましく、さらに好ましくは100重量部以下である。

40

本発明の感光性樹脂フィルムは (c) 光重合開始剤を含有する。(c) 光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、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、3, 3, 4, 4, - テトラ(t - ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、3, 5 - ビス(ジエチルアミノベンジリデン) - N - メチル - 4 - ピペリドン、3, 5 - ビス(ジエチルアミノベンジリデン) - N - エチル - 4 - ピペリドンなどのベンジリデン類、7 - ジエチルアミノ - 3 - ノニルクマリン、4, 6 - ジメチル - 3 - エチルアミノクマリン、3, 3 - カルボニルビス(7 - ジエチルアミノクマリン)、7 - ジエチルアミノ - 3 - (1 - メチルメチルベンゾイミダゾリル)クマ

50

リン、3 - (2 - ベンゾチアゾリル) - 7 - ジエチルアミノクマリンなどのクマリン類、2 - t - ブチルアントラキノン、2 - エチルアントラキノン、1 , 2 - ベンズアントラキノンなどのアントラキノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾイン類、2 , 4 - ジメチルチオキサントン、2 , 4 - ジエチルチオキサントン、2 , 4 - ジイソプロピルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類、エチレングリコールジ (3 - メルカプトプロピオネート) 、2 - メルカプトベンズチアゾール、2 - メルカプトベンゾキサゾール、2 - メルカプトベンズイミダゾールなどのメルカプト類、N - フェニルグリシン、N - メチル - N - フェニルグリシン、N - エチル - N - (p - クロロフェニル) グリシン、N - (4 - シアノフェニル) グリシンなどのグリシン類、1 - フェニル - 1 , 2 - ブタンジオン - 2 - (o - メトキシカルボニル) オキシム、1 - フェニル - 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、ビス (- イソニトロソプロピオフェノンオキシム) イソフタル、1 , 2 - オクタンジオン - 1 - [4 - (フェニルチオ) フェニル] - 2 - (o - ベンゾイルオキシム) などのオキシム類、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタン - 1 - オン、2 - メチル - 1 [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モリフォリノプロパン - 1 - オンなどの - アミノアルキルフェノン類、2 , 2 ' - ビス (o - クロロフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニルビイミダゾールなどが挙げられる。これらの中で、上記のベンゾフェノン類、グリシン類、メルカプト類、オキシム類、 - アミノアルキルフェノン類および 2 , 2 ' - ビス (o - クロロフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニルビイミダゾールから選択される化合物の組み合わせが光反応の点から好適である。これらの光重合開始剤は、単独でまたは二種類以上を組み合わせ使用される。オキシム類がより好ましく、特に好ましくは、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、ビス (- イソニトロソプロピオフェノンオキシム) イソフタル、OXE01、OXE02 (商品名、チパスベシャリティケミカルズ社製) 、N - 1919 およびNCI - 831 (商品名、(株) ADEKA 製) から選ばれた化合物である。

【 0044 】

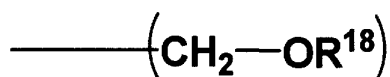
(c) 光重合開始剤の好ましい含有量は、(a) アルカリ可溶性ポリイミド 100 重量部に対して 0 . 1 ~ 40 重量部である。光重合開始剤を二種類以上組み合わせ用いる場合は、その総量がこの範囲である。(c) 光重合開始剤の含有量が 0 . 1 重量部以上であると、露光時の重合性化合物の重合反応が十分進行する。また、40 重量部以下であると、厚膜でも十分な光線透過率を保つことができ、パターン形成が可能である。また、この含有量の最も好ましい量は、選択する光重合開始剤の種類によって、適宜選択される。

【 0045 】

本発明の感光性樹脂フィルムは、さらに (d) 熱架橋剤を含有することが好ましい。(d) 熱架橋剤を含有することで、熱処理時に熱架橋反応が起きるため、硬化膜の耐熱性が向上する。(d) 熱架橋剤の例としては、下記に示した構造で表される熱架橋性基を有する化合物、およびベンゾオキサジン化合物があげられる。

【 0046 】

【 化 7 】



【 0047 】

式中、 R^{18} は水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 4 ~ 20 の脂環式炭化水素基または R^{19} CO 基を表す。また、 R^{19} は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。

【 0048 】

熱架橋性基を有する化合物としては、熱架橋性基を少なくとも2つ含有するものが好ましい。特に好ましくは、熱架橋性基を2つ有するものとして、46DMOC、46DMOE P（商品名、旭有機材工業（株）製）、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PC、DML-PCHP、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、ジメチロール-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC、DMOM-PTBP（商品名、本州化学工業（株）製）、“ニカラック”（登録商標）MX-290（商品名、（株）三和ケミカル製）、B-a型ベンゾオキサジン、B-m型ベンゾオキサジン（商品名、四国化成工業（株）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-クレゾールなど、3つ有するものとしてTr i M L - P、Tr i M L - 35XL（商品名、本州化学工業（株）製）など、4つ有するものとしてTM-BIP-A（商品名、旭有機材工業（株）製）、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP（商品名、本州化学工業（株）製）、ニカラックMX-280、ニカラックMX-270（商品名、（株）三和ケミカル製）など、6つ有するものとしてHML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP（商品名、本州化学工業（株）製）などが挙げられる。

10

【0049】

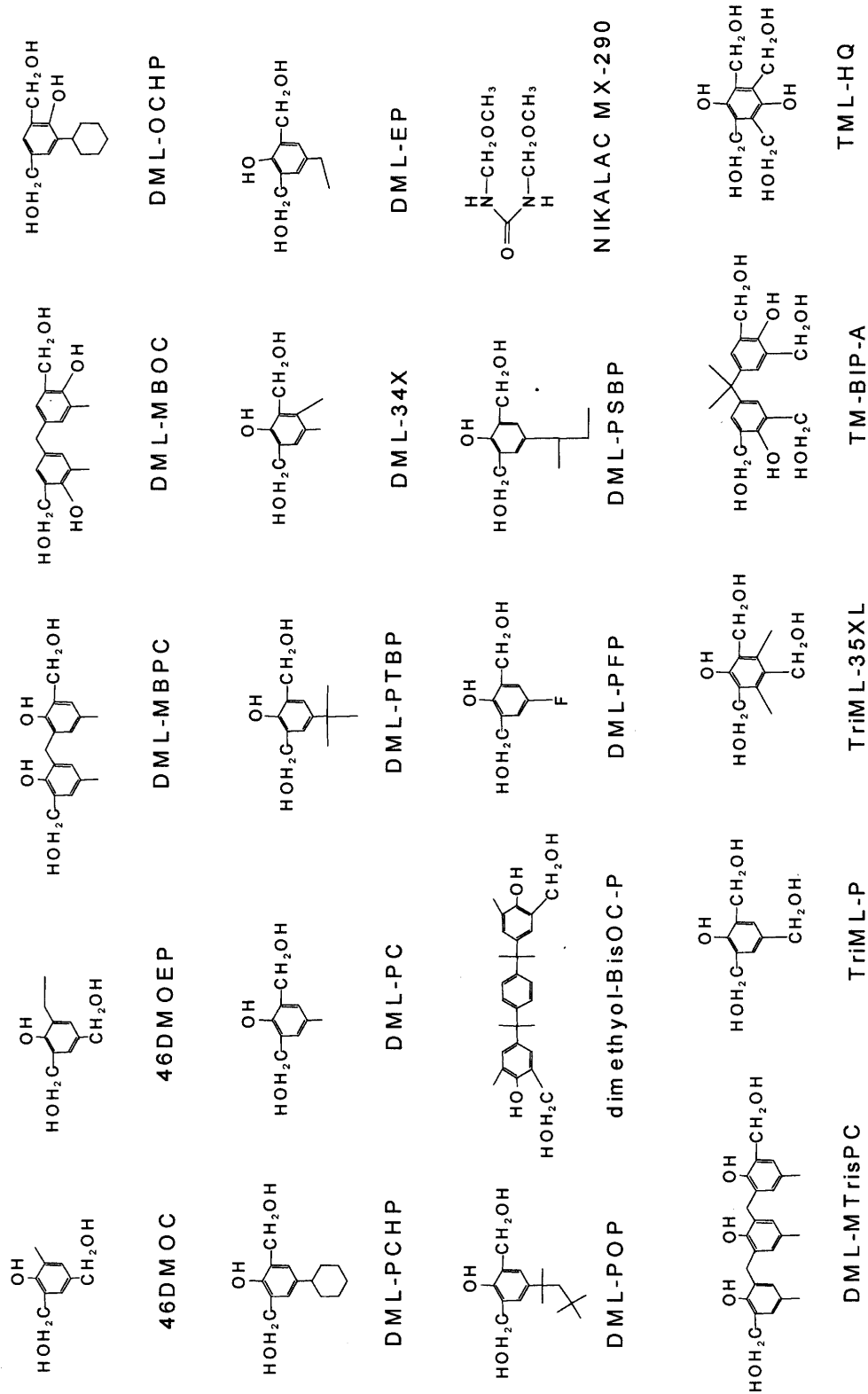
下記に本発明で使用するのに特に好ましい代表的な熱架橋剤の構造を示した。

【0050】

20

【化 8】

【 0 0 5 1 】



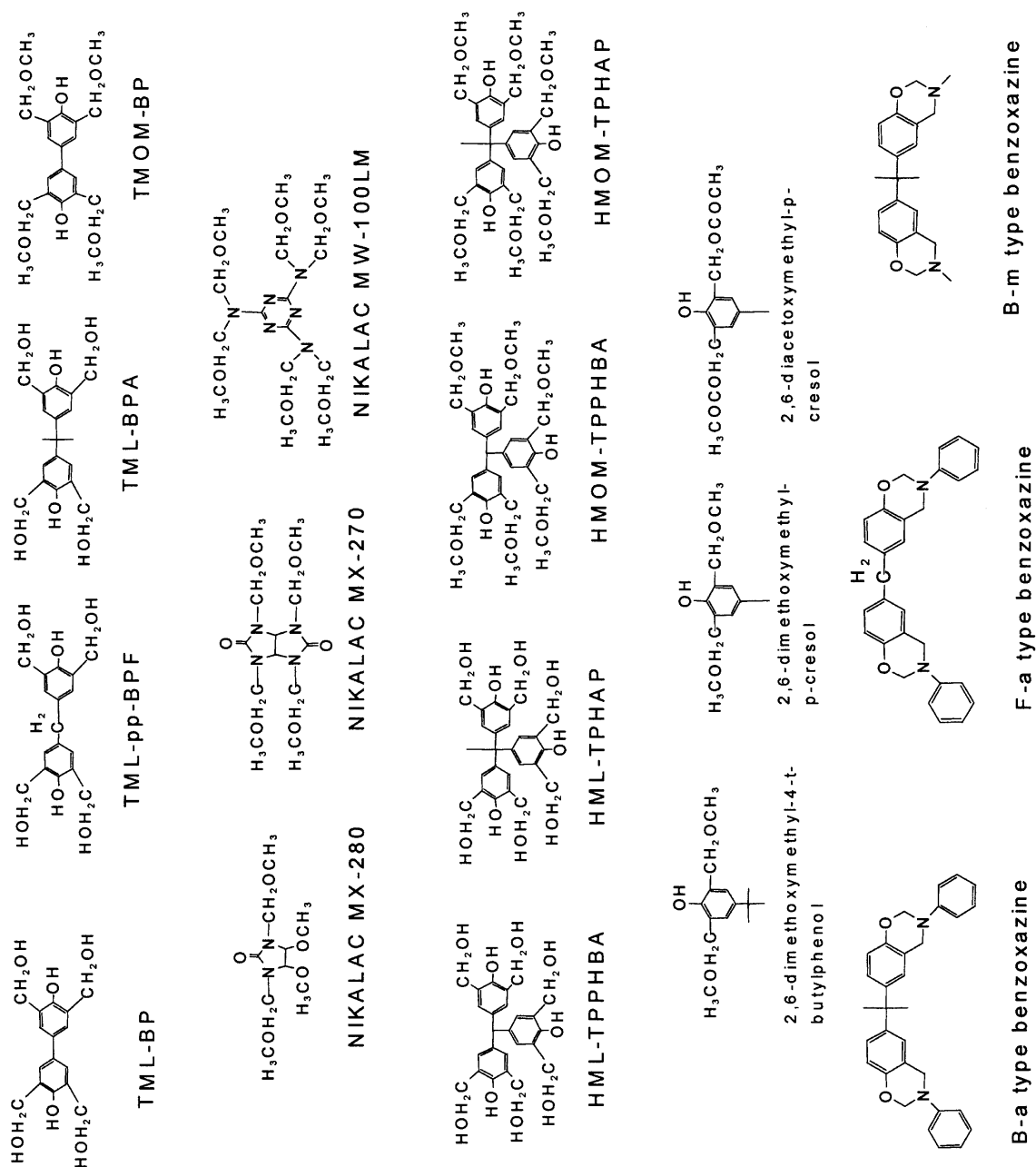
10

20

30

40

【化 9】



【 0 0 5 2 】

このような熱架橋剤の含有量としては、硬化膜の耐熱性が向上する点から、(a)成分のアルカリ可溶性ポリイミド100重量部に対して、好ましくは1重量部以上であり、さらに好ましくは5重量部以上である。また、現像後の残膜率の点から、この含有量は、70重量部以下が好ましく、さらに好ましくは50重量部以下である。

【 0 0 5 3 】

また、本発明の感光性樹脂フィルムは着色剤をさらに含有することもできる。着色剤を含有することで、有機電界発光素子の絶縁層に用いた場合は、発光エリアからの迷光を防止する作用があり、回路基板用のソルダーレジストに用いた場合は、基板上の回路配線を隠す目隠しの作用がある。本発明に用いられる着色剤としては、染料、熱発色性染料、無機顔料、有機顔料などがあげられる。

【 0 0 5 4 】

さらに、必要に応じて、感光性樹脂フィルムと基板との塗布性を向上させる目的で界面活性剤を含有しても良い。

【0055】

また、シリコンウェハーなどの下地基板との接着性を高めるために、シランカップリング剤、チタンキレート剤などを感光性樹脂フィルムに添加することもできる。

【0056】

さらに、本発明の感光性樹脂フィルムは必要に応じて、架橋剤、架橋促進剤、増感剤、溶解調整剤、安定剤、消泡剤、および、シリカなどの無機フィラー、などの添加剤を含有することもできる。

【0057】

本発明の感光性樹脂フィルムを有するフィルム積層体においては、基材フィルムおよび感光性樹脂フィルムを有するフィルム積層体であって、感光性樹脂フィルムが（a）アルカリ可溶性ポリイミド、（b）不飽和結合基含有重合性化合物、（c）光重合開始剤および（d）熱架橋剤を含有し、感光性樹脂フィルムが厚み方向に樹脂の組成の異なる2層以上の層から形成されており、基材フィルム側に形成された感光性樹脂フィルムの最内層が、基材フィルムの反対側に形成された感光性樹脂フィルムの最外層と比較して波長405nmにおける吸光度が小さいことが重要である。

10

【0058】

感光性樹脂フィルムの最内層が基材フィルムの反対側に形成された感光性樹脂フィルムの最外層と比較して波長405nmにおける吸光度が小さいことにするためには、波長405nmの光に吸収のある化合物を感光性樹脂フィルムの最内層の含有量と基材フィルムの反対側に形成された感光性樹脂フィルムの最外層の含有量とを比較して、感光性樹脂フィルムの最内層の含有量を少なくすることが挙げられる。また、基材フィルムの反対側に形成された感光性樹脂フィルムの最外層に含有する波長405nmの光の吸収の大きな化合物を、感光性樹脂フィルムの最内層には含有しないということが挙げられる。この際には、波長405nmの光の吸収の小さな化合物を代わりに含有させても良い。

20

【0059】

具体的には、波長405nmにおける吸収のある化合物として、アルカリ可溶性ポリイミド、不飽和結合基含有重合性化合物、光重合開始剤、熱架橋剤、着色剤、シランカップリング剤、チタンキレート剤、架橋剤、架橋促進剤、増感剤、溶解調整剤、安定剤、消泡剤、無機フィラーが挙げられ、これらの量を感光性樹脂フィルムの最内層と基材フィルムの反対側に形成された感光性樹脂フィルムの最外層とで量を変えることにより吸光度を調整することができる。

30

【0060】

この中でも、感光性樹脂フィルムの最内層と基材フィルムの反対側に形成された感光性樹脂フィルムの最外層とで、同じ種類の波長405nmに吸収のある（c）光重合開始剤量を感光性樹脂フィルムの最内層において、基材フィルムの反対側に形成された感光性樹脂フィルムの最外層においてよりも少なくすることが好ましい。

【0061】

この際に感光性樹脂フィルムの最内層の（c）光重合開始剤量C1と基材フィルムの反対側に形成された感光性樹脂フィルムの最外層の（c）光重合開始剤量C2とは、 $0.1 \leq C1/C2 \leq 0.95$ であることが好ましく、 $0.2 \leq C1/C2 \leq 0.9$ であることがより好ましい。

40

【0062】

感光性樹脂フィルムの最内層と基材フィルムの反対側に形成された感光性樹脂フィルムの最外層との厚みの比は、任意でよいが、感光性樹脂フィルムの最内層の厚みをT1とし、基材フィルムの反対側に形成された感光性樹脂フィルムの最外層の厚みをT2としたときに、 $0.1 \leq T1/T2 \leq 1.0$ であることが好ましい。

【0063】

次に、本発明の感光性樹脂フィルムを有するフィルム積層体を作製する方法について説明する。本発明の感光性樹脂フィルムを有するフィルム積層体は感光性樹脂組成物溶液（ワニス）を基材フィルムに塗布し、次いでこれを必要により乾燥することにより得られる

50

。ここで感光性樹脂組成物溶液とは、(a)アルカリ可溶性ポリイミド、(b)不飽和結合基含有重合性化合物、(c)光重合開始剤および(d)熱架橋剤および有機溶媒を含む混合物のことを言う。

【0064】

有機溶剤としては、具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、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、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、イソブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどのアセテート類、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、2-ヘプタノンなどのケトン類、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-2-ブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジアセトンアルコ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、その他、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

【0065】

また、感光性樹脂組成物溶液を濾紙やフィルターを用いて濾過しても良い。濾過方法は特に限定されないが、保留粒子径0.4 μ m~10 μ mのフィルターを用いて加圧濾過により濾過する方法が好ましい。

【0066】

本発明のフィルム積層体は基材フィルムと感光性樹脂フィルムを有する。その際用いられる基材フィルムは特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリイミドフィルムなど、通常市販されている各種のフィルムが使用可能である。基材フィルムと感光性樹脂フィルムとの接合面には、密着性と剥離性を向上させるために、シリコーン、シランカップリング剤、アルミキレート剤、ポリ尿素などの表面処理を施してもよい。また、基材フィルムの厚みは特に限定されないが、作業性の観点から、10~100 μ mの範囲であることが好ましい。

【0067】

また、本発明のフィルム積層体は、感光性樹脂フィルムを保護するために、膜上に保護フィルムを有してもよい。これにより、大気中のゴミやチリ等の汚染物質から感光性樹脂フィルム表面を保護することができる。

【0068】

保護フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレン(PP)フィルム、ポリエステルフィルム、ポリビニルアルコールフィルム等が挙げられる。保護フィルムは、感光性樹脂フィルムと保護フィルムが容易に剥離しない程度となるものが好ましい。

【0069】

感光性樹脂組成物溶液を基材フィルムに塗布する方法としては、スピナーを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スクリーン印刷、ブレードコーター、ダイコーター、カレンダーコーター、メニスカスコーター、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、0.5 μ m以上100 μ m以下であることが好ましい。

【0070】

乾燥には、オープン、ホットプレート、赤外線などを使用することができる。乾燥温度および乾燥時間は、有機溶媒を揮発させることが可能な範囲であればよく、感光性樹脂フ

10

20

30

40

50

フィルムが未硬化または半硬化状態となるような範囲を適宜設定することが好ましい。具体的には、40 から 120 の範囲で1分から数十分行うことが好ましい。また、これらの温度を組み合わせる段階的に昇温してもよく、例えば、50、60、70 で各1分ずつ熱処理してもよい。

【0071】

厚み方向に樹脂の組成の異なる2層以上の層を形成する方法としては、第一の感光性樹脂組成物溶液を上記の方法で塗布、乾燥して、第一の層上に、第二の感光性樹脂組成物溶液を上記の方法で塗布乾燥する方法が挙げられる。この際、第三の層以降を形成するには、さらに、第二の層上に、第三の層以降を同様にして形成すればよい。

【0072】

また、フィードブロック、または、マルチマニホールドを用いて2層以上を共押出しにより多層化する方法が挙げられる。

【0073】

さらに、第一の層を基材フィルムに塗布、乾燥し、第二の層を保護フィルムに塗布、乾燥して、第一の層を基材フィルムに、第二の層を保護フィルムにそれぞれ形成した後、両者を張り合わせる方法が挙げられる。

【0074】

次に、本発明のフィルム積層体の感光性樹脂フィルムをパターン加工し、絶縁膜を形成する方法について、例を挙げて説明する。

【0075】

まず、本発明のフィルム積層体を用いて、基板上に感光性樹脂フィルムの被膜を形成する方法について説明する。フィルム積層体は、保護フィルムを有する場合にはこれを剥離し、感光性樹脂フィルムと基板が対向するように、熱圧着により貼り合わせる。熱圧着は、熱プレス処理、熱ラミネート処理、熱真空ラミネート処理等によって行うことができる。熱圧着温度は、基板への密着性、埋め込み性の点から40以上が好ましい。また、熱圧着時に感光性フィルムが硬化し、露光・現像工程におけるパターン形成の解像度が悪くなることを防ぐために、熱圧着温度は150以下が好ましい。

【0076】

基板としては、例えば、シリコンウェハー、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、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材銅張積層板、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、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、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。

【0077】

次に、上記方法によって形成された感光性樹脂フィルムの被膜上に、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(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)を用いるのが好ましい。感光性樹脂フィルムにおいて、基材フィルムがこれらの光線に対して透明な材質である場合は、感光性樹脂フィルムから基材フィルムを剥離せずに露光を行ってもよい。

【0078】

パターンを形成するには、露光後、現像液を用いて未露光部を除去する。現像液としては、テトラメチルアンモニウムの水溶液、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール

10

20

30

40

50

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水溶液が好ましい。また場合によっては、これらのアルカリ水溶液にN - メチル - 2 - ピロリドン、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 γ - ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを単独あるいは数種を組み合わせ

10

【0079】

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。現像時間や現像ステップ現像液の温度といった、現像時の条件は、未露光部が除去される条件であればよく、微細なパターンを加工するためや、パターン間の残渣を除去するために、未露光部が除去されてからもさらに現像を行うことが好ましい。

【0080】

現像後は水にてリンス処理をしてもよい。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良い。

20

【0081】

現像時のパターンの解像度が向上するなど、現像条件の許容幅が増大する場合には、現像前にバーク処理をする工程を取り入れても差し支えない。この温度としては50 ~ 180 の範囲が好ましく、特に60 ~ 120 の範囲がより好ましい。時間は5秒 ~ 数時間が好ましい。

【0082】

現像後、120 から400 の温度を加えて硬化膜にする。この加熱処理は温度を選び、段階的に昇温するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分から5時間実施する。一例としては、130 、200 で各30分ずつ熱処理する。あるいは室温より250 まで2時間かけて直線的に昇温する方法が挙げられる。この際、加熱温度は150 以上、300 以下の温度が好ましく、180 以上、250 以下であることがさらに好ましい。

30

【0083】

本発明の硬化膜の形態は特に限定されず、膜状、棒状、球状など、用途に合わせて選択することができるが、特に膜状であることが好ましい。ここでいう膜とは、フィルム、シート、板、ペレットなども含まれる。もちろん、導通のためのビアホール形成、インピーダンスや静電容量あるいは内部応力の調整、または、放熱機能付与など、用途にあわせたパターン形成を行うこともできる。

【0084】

硬化膜の膜厚は、任意に設定することができるが、0 . 5 μ m以上100 μ m以下であることが好ましい。

40

【0085】

次に、本発明のフィルム積層体を用いた多層配線基板の製造方法の例について説明する。

【0086】

まず、絶縁基材、もしくは絶縁層の上に回路を形成するが、その形成方法としては、パネルメッキ法、サブトラクティブ法、アディティブ法等、公知の方法が利用できる。この際、本発明の感光性樹脂フィルムを用いて、公知のダマシン法を利用しても良い。その後、配線が形成された基板に、本発明の感光性樹脂フィルムを用いて、公知のダマシンまた

50

はデュアルダマシン法を利用して、ビア穴層／配線層を形成する。その後、必要な配線層の層数に対応するサイクル数を行うことにより、所望の多層配線基板を作製することができる。

【0087】

本発明の感光性樹脂フィルムは、順テーパーまたは矩形状のパターンが得られるため、導体の埋まり込みが十分であり、導体間の接続が十分にとれ、多層配線基板の最外部層と最下層との導通が確認できる。

【0088】

本発明の感光性樹脂フィルムおよびそれらから得られる硬化膜の用途は特に限定されないが、例えば、実装基板やウェハレベルパッケージなどの半導体を用いるシステム用の基板やパッケージに内蔵する表面保護膜、層間絶縁膜、回路基板の配線保護絶縁膜などのレジスト、多種の電子部品、装置への適用が可能である。また、その優れた耐熱性からパターン形成された絶縁膜として好ましく用いられる。

【実施例】

【0089】

以下に本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

<合成したポリイミドのイミド化率>

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)の存在を確認した。次に、そのポリマーについて、 350°C で1時間熱処理した後、再度、赤外吸収スペクトルを測定し、熱処理前と熱処理後の 1377 cm^{-1} 付近のピーク強度を比較した。熱処理後のポリマーのイミド化率を100%として、熱処理前のポリマーのイミド化率を求めた。

【0090】

<解像度の評価>

各実施例および比較例で作製したフィルム積層体の保護フィルムを剥離し、該剥離面を、シリコンウェハー上に、ラミネート装置((株)タカトリ製、VTM-200M)を用いて、ステージ温度 80°C 、ロール温度 80°C 、真空度 150 Pa 、貼付速度 5 mm/s 、貼付圧力 0.2 MPa の条件でラミネートした。そして、基材フィルムを剥離した後、露光装置に $L/S = 100/100$ 、 $50/50$ 、 $40/40$ 、 $30/30\text{ }\mu\text{m}$ のパターンを有するマスクをセットし、マスクとフィルムの露光ギャップ $100\text{ }\mu\text{m}$ の条件下で、超高圧水銀灯の $\text{L}39$ フィルター透過光を、露光量 400 mJ/cm^2 (h線換算)で露光を行った。露光後、ディップ現像にて、水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38%水溶液を用いて未露光部を除去し、水にてリンス処理をした。現像時間は、未露光部が完全に溶解した時間の2倍の時間とした。この様にして得られたパターンを、光学顕微鏡で観察し、パターンのラインにツマリ等の異常のない場合の最小のサイズを解像度の評価とした。

<パターン形状の評価>

上記方法でパターンが形成された基板を、パターンと垂直になるように、シリコンウェハーをカットし、パターン断面を露出させた。その後、光学顕微鏡で、 $L/S = 50/50$ のパターン断面の底端部を観察し、パターン形状の評価を行った。結果は、パターン断面形状が順テーパーであるもの(テーパー角 $<90^\circ$)を○とし、矩形であるもの(テーパー角 $=90^\circ$)を△とし、逆テーパーであるもの(テーパー角 $>90^\circ$)を×とした。また、 $L/S = 50/50\text{ }\mu\text{m}$ が現像できていないもの、または、パターンが残らなかったものについては、 $L/S = 100/100\text{ }\mu\text{m}$ のパターンについて観察し、順テーパーである場合に○とした。

【0091】

<残膜率の評価>

上記のようにして、露光、現像を行った後の露光部の残膜率を以下の式によって算出した。

【 0 0 9 2 】

残膜率 (%) = 現像後の膜厚 ÷ 感光性樹脂フィルムの膜厚 × 1 0 0

< 波長 4 0 5 n m における吸光度 >

実施例において調製したワニスガラス板上にスピンコートにより塗布し、75 で10分間乾燥した。厚みは、乾燥後26 μ mとした。

【 0 0 9 3 】

これを、紫外 - 可視分光光度計 M u l t i S p e c - 1 5 0 0 ((株) 島津製作所製) にて、405 n m における吸光度を測定した。

【 0 0 9 4 】

合成例 1

乾燥窒素気流下、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 (以下、BAHFとする) 30.95 g (0.0845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 1.24 g (0.005モル) を N M P 100 g に溶解させた。ここにビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物 31.02 g (0.1モル) を N M P 30 g とともに加えて、20 で1時間攪拌し、次いで50 で4時間攪拌した。ここに、3 - アミノフェノール 2.5 g (0.02モル) を加え、50 で2時間攪拌後、180 で5時間攪拌して樹脂溶液を得た。次に、樹脂溶液を水3 L に投入して白色沈殿を集めた。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80 の真空乾燥機で5時間乾燥してポリイミドを得た。得られたポリイミド樹脂粉体のイミド化率は94%であった。

【 0 0 9 5 】

ワニス 1 の調製

(a) 成分として、合成例 1 で得られたポリイミド 100 g、(b) 成分として B P - 6 E M (商品名、共栄社化学 (株) 製) 60 g、(c) 成分として N C I - 8 3 1 (商品名、(株) アデカ製) 4 g、(d) 成分として H M O M - T P H A P : 15 g をジアセトンアルコール / 乳酸エチル = 40 / 60 の比率である溶媒に溶解した。溶媒以外の添加物を固形分として固形分濃度が45%となるように調整して、ワニス 1 とした。上記の方法で波長 405 n m における吸光度の評価を行った結果を表 1 に示した。

【 0 0 9 6 】

ワニス 2 ~ 6 の調製

(c) 成分の量を表 1 に記載の値に変更した以外はワニス 1 と同様にしてワニス 2 ~ 6 を調製した。上記の方法で波長 405 n m における吸光度の評価を行った結果を表 1 に示した。

【 0 0 9 7 】

【表 1】

【表1】

		ワニス1	ワニス2	ワニス3	ワニス4	ワニス5	ワニス6
(a)成分	合成例1のポリイミド	100	100	100	100	100	100
(b)成分	BP-6EM	60	60	60	60	60	60
(c)成分	NCI-831	4	8	1	0.1	30	50
(d)成分	HMOM-TPHAP	15	15	15	15	15	15
波長405nmにおける吸光度		1.8	3.5	0.5	0.1	12	16

【 0 0 9 8 】

実施例 1

ワニス 1 を、コンマロールコーターを用いて、基材フィルムとして厚み 38 μ m の P E T フィルム上に塗布し、75 で6分間乾燥を行った後、保護フィルムとして厚み 10 μ m の P P フィルムをラミネートして、基材フィルム上に第一の層 (最内層) をコーティングした。第一の層の厚みは 13 μ m であった。次に、P P フィルムを剥離しながら、ワニス 2 を、コンマロールコーターを用いて、第一の層がコーティングされた基材フィルム上に塗布し、75 で6分間乾燥を行った後、保護フィルムとして厚み 10 μ m の P P フィ

ルムをラミネートして、基材フィルム上に第一の層、および第一の層の上に第二の層（最外層）が形成され、保護フィルムでカバーされた感光性樹脂フィルムを得た。第二の層の厚みは13 μm であり、第一の層と第二の層を合わせて26 μm であった。

【0099】

上記の方法で解像度、パターン形状および残膜率の評価を行った結果を表2に示した。

【0100】

比較例1

ワニス1を、コンマロールコーターを用いて、基材フィルムとして厚み38 μm のPETフィルム上に塗布し、75 で6分間乾燥を行った後、保護フィルムとして厚み10 μm のPPフィルムをラミネートして、基材フィルム上に第一の層をコーティングした。第一の層の厚みは26 μm であった。

10

【0101】

上記の方法で解像度、パターン形状、残膜率の評価を行った結果を表2に示した。

【0102】

実施例2～5、比較例2

使用ワニスを表2に示すものに変更した以外は実施例1と同様にして感光性樹脂フィルムを得た。上記の方法で解像度、パターン形状、残膜率の評価を行った結果を表2に示した。

【0103】

実施例6

20

第一の層および第二の層の厚みをいずれも26 μm とした以外は実施例1と同様にして感光性樹脂フィルムを得た。上記の方法で解像度、パターン形状、残膜率の評価を行った結果を表2に示した。

【0104】

実施例7

ワニス1とワニス2とをマルチマニホールドを用いて、同量を共押出しして、基材フィルム上にワニス1とワニス2とが順に積層して塗布し、75 で6分間乾燥を行った後、保護フィルムとして厚み10 μm のPPフィルムをラミネートして、感光性樹脂フィルムを得た。基材フィルム上の第一の層（最内層）13 μm 、第二の層（最外層）が13 μm であり、第一の層と第二の層を合わせて26 μm であった。

30

【0105】

上記の方法で解像度、パターン形状、残膜率、および耐熱性の評価を行った結果を表2に示した。

【0106】

実施例8

ワニス2を、コンマロールコーターを用いて、厚み60 μm のPPフィルムに塗布し、75 で6分間乾燥を行った後、厚み10 μm の保護フィルムをラミネートして第二の層を形成した。厚みは13 μm であった。次に、ワニス1を、コンマロールコーターを用いて、基材フィルムとして厚み38 μm のPETフィルム上に塗布し、75 で乾燥を行った後、先にコーティングした、第二の層（最外層）が形成されたPPフィルムをラミネートした。第一の層（最内層）の厚みは13 μm であり、第一の層と第二の層を合わせて26 μm であった。

40

【0107】

上記の方法で解像度、パターン形状、残膜率の評価を行った結果を表2に示した。

【0108】

【表 2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2
第一の層 (最内層)	使用ワニス	1	3	4	1	1	1	1	1	2
	波長405nmに おける吸光度	1.8	0.5	0.1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	3.5
	厚み	13	13	13	13	26	13	13	26	1.3
第二の層 (最外層)	使用ワニス	2	2	2	5	2	2	2	—	1
	波長405nmに おける吸光度	3.5	3.5	3.5	12	3.5	3.5	3.5	—	1.8
	厚み	13	13	13	13	26	13	13	—	13
パターン加工結果	解像度(L/S)	30/30	30/30	30/30	50/50	50/50	30/30	30/30	30/30	50/50
	パターン形状	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×
	残膜率	94	92	73	94	94	94	94	94	94

10

20

30

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-202066(JP,A)
特開2007-310201(JP,A)
特開2009-258471(JP,A)
特開2008-281597(JP,A)
特開2005-208523(JP,A)
特開2005-331695(JP,A)
特開2005-227398(JP,A)
特開2009-020246(JP,A)
特開2007-133377(JP,A)
特開2009-009107(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00
G03F 7/004、7/037、7/095