

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6712607号
(P6712607)

(45) 発行日 令和2年6月24日(2020.6.24)

(24) 登録日 令和2年6月3日(2020.6.3)

(51) Int.Cl.	F 1		
G03F 7/027 (2006.01)	G03F	7/027	502
G03F 7/037 (2006.01)	G03F	7/037	501
G03F 7/038 (2006.01)	G03F	7/038	504
G03F 7/004 (2006.01)	G03F	7/004	501
G03F 7/031 (2006.01)	G03F	7/031	

請求項の数 22 (全 63 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-564312 (P2017-564312)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(86) (22) 出願日	平成29年1月25日 (2017.1.25)	(74) 代理人	110000109 特許業務法人特許事務所サイクス
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/002563	(72) 発明者	岩井 悠 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
(87) 国際公開番号	W02017/131037	(72) 発明者	川端 健志 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
(87) 国際公開日	平成29年8月3日 (2017.8.3)	(72) 発明者	渋谷 明規 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
審査請求日	平成30年7月20日 (2018.7.20)		
(31) 優先権主張番号	特願2016-16471 (P2016-16471)		
(32) 優先日	平成28年1月29日 (2016.1.29)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物、硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法、積層体の製造方法、および半導体デバイス

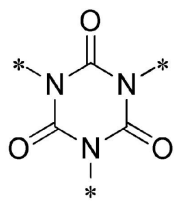
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

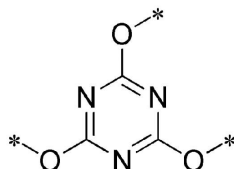
ポリイミド前駆体、および、ポリイミドの少なくとも1種の樹脂と、
ウレタン(メタ)アクリレートの少なくとも1種とを含み、
前記ウレタン(メタ)アクリレートは、一分子中に、式(A)で表される部分構造および式(B)で表される部分構造の少なくとも一方と、4~15個の(メタ)アクリレート基と、ウレタン構造を有し、
前記ポリイミド前駆体が、下記式(2)で表される繰返し単位を含み、
ポリイミド前駆体における全繰返し単位において、下記式(2)で表される繰返し単位の含有量が90モル%を超える、

感光性樹脂組成物；

【化1】



式 (A)

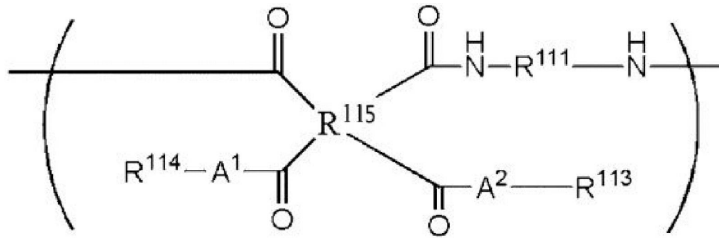


式 (B)

ただし、式中の*は連結手である。

式(2)

【化2】

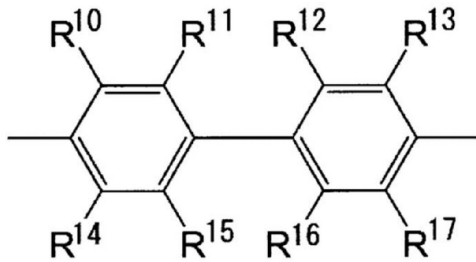


式(2)中、 A^1 および A^2 は、それぞれ独立に酸素原子またはNHを表し、 R^{111} は、 $-Ar-L-Ar-$ で表されるか、または、下記式(51)であり、 Ar は、それぞれ独立に、芳香族基であり、 L は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または $-NHCO-$ 、ならびに、前記の2つ以上の組み合わせからなる基であり、 R^{115} は、芳香環を含む4価の有機基を表し、 R^{113} および R^{114} は、それぞれ独立に、1価の有機基を表す。

10

式(51)

【化3】



(51)

式(51)中、 $R^{10} \sim R^{17}$ は、それぞれ独立に水素原子である；

【請求項2】

前記ウレタン(メタ)アクリレートは、一分子中に、式(A)で表される部分構造と、4~15個の(メタ)アクリレート基と、ウレタン構造を有する、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】

前記樹脂がポリイミド前駆体である、請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】

前記式(2)中、 R^{113} および R^{114} の少なくとも一方が、ラジカル重合性基を含む、請求項1~3のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】

前記式(2)における、 R^{111} は、 $-Ar-L-Ar-$ で表される、請求項1~4のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物；但し、 Ar は、それぞれ独立に、芳香族基であり、 L は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または $-NHCO-$ 、ならびに、前記の2つ以上の組み合わせからなる基である。

40

【請求項6】

前記式(2)における、 R^{111} は、前記式(51)である、請求項1~4のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項7】

前記ウレタン(メタ)アクリレートの含有量が、前記樹脂の含有量に対して5~50質量%である、請求項1~6のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項8】

さらに、マイグレーション抑制剤を含む、請求項1~7のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項9】

50

さらに、重合禁止剤を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 1 0】

さらに、光ラジカル重合開始剤を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 1 1】

光ラジカル重合開始剤が、オキシム化合物である、請求項 1 0 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 1 2】

再配線層用層間絶縁膜用である、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

10

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。

【請求項 1 4】

請求項 1 3 に記載の硬化膜を 2 層以上有する、積層体。

【請求項 1 5】

前記硬化膜の間に、金属層を有する、請求項 1 4 に記載の積層体。

【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物を用いることを含む、硬化膜の製造方法。

【請求項 1 7】

前記感光性樹脂組成物を基板に適用して層状にする、感光性樹脂組成物層形成工程と、前記感光性樹脂組成物層を露光する露光工程と、前記露光された感光性樹脂組成物層に対して、現像処理を行う工程とを有する請求項 1 6 に記載の硬化膜の製造方法。

20

【請求項 1 8】

前記現像処理がネガ型現像処理である、請求項 1 7 に記載の硬化膜の製造方法。

【請求項 1 9】

前記現像処理工程後に、現像された感光性樹脂組成物層を 50 ~ 500 の温度で加熱する工程を含む、請求項 1 7 または 1 8 に記載の硬化膜の製造方法。

【請求項 2 0】

前記硬化膜の膜厚が、1 ~ 30 μm である、請求項 1 6 ~ 1 9 のいずれか 1 項に記載の硬化膜の製造方法。

30

【請求項 2 1】

請求項 1 7 ~ 2 0 のいずれか 1 項に記載の硬化膜の製造方法に従って、硬化膜を形成後、さらに、再度、前記感光性樹脂組成物層形成工程、前記露光工程、および、前記現像処理工程を、前記順に、2 ~ 5 回行う、積層体の製造方法。

【請求項 2 2】

請求項 1 3 に記載の硬化膜、あるいは、請求項 1 4 または 1 5 に記載の積層体を有する半導体デバイス。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性樹脂組成物ならびに、これを用いた硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法、積層体の製造方法および半導体デバイスに関する。特に、半導体デバイスの再配線層用層間絶縁膜に用いる感光性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリイミド樹脂などの環化して硬化する熱硬化性樹脂は、耐熱性及び絶縁性に優れるため、半導体デバイスの絶縁層などに用いられている。

また、ポリイミド樹脂は、溶剤への溶解性が低いため、環化反応前の前駆体（ポリイミ

50

ド前駆体)の状態で使用し、基板などに適用した後、加熱してポリイミド前駆体を環化して硬化膜を形成することも行われている。

ここで、例えば、特許文献1には、(A)所定の式で表される構造を有するアルカリ可溶性のポリアミック酸と、(B)分子内にウレタン結合及びエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と、(C)光重合開始剤と、を含む、半導体素子の層間絶縁膜用感光性樹脂組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2008-197160号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記特許文献1に記載の感光性樹脂組成物では、接着性が劣ることが分かった。本発明はかかる課題を解決することを目的とするものであって、接着性に優れた感光性樹脂組成物、ならびに、これを用いた硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法、積層体の製造方法および半導体デバイス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】

【0005】

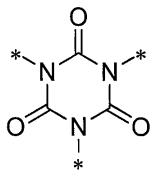
上記課題のもと、本発明者が検討を行った結果、下記手段<1>により、好ましくは<2>~<23>により、上記課題は解決された。

20

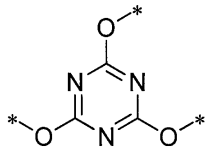
<1>ポリイミド前駆体、および、ポリイミドの少なくとも1種の樹脂と、ウレタン(メタ)アクリレート(少なくとも1種)を含む、

上記ウレタン(メタ)アクリレートは、一分子中に、式(A)で表される部分構造および式(B)で表される部分構造の少なくとも一方と、4~15個の(メタ)アクリレート基と、ウレタン構造を有する、感光性樹脂組成物；

【化1】



式(A)



式(B)

30

ただし、式中の*は連結手である。

<2>上記ウレタン(メタ)アクリレートは、一分子中に、式(A)で表される部分構造と、4~15個の(メタ)アクリレート基と、ウレタン構造を有する、<1>に記載の感光性樹脂組成物。

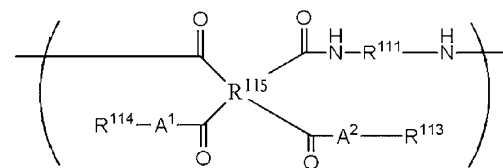
<3>上記樹脂がポリイミド前駆体である、<1>または<2>に記載の感光性樹脂組成物。

<4>ポリイミド前駆体が、下記式(2)で表される繰り返し単位を含む、<3>に記載の感光性樹脂組成物；

40

式(2)

【化2】



式(2)中、A¹およびA²は、それぞれ独立に酸素原子またはNHを表し、R¹¹¹は、2価の有機基を表し、R¹¹⁵は、4価の有機基を表し、R¹¹³およびR¹¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表す。

50

< 5 > 上記式 (2) 中、 R^{113} および R^{114} の少なくとも一方が、ラジカル重合性基を含む、< 4 > に記載の感光性樹脂組成物。

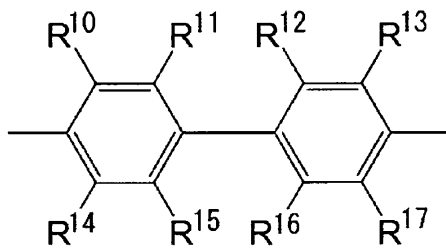
< 6 > 上記式 (2) における、 R^{115} は、芳香環を含む 4 価の有機基である、< 4 > または < 5 > に記載の感光性樹脂組成物。

< 7 > 上記式 (2) における、 R^{111} は、 $-Ar-L-Ar-$ で表される、< 1 > ~ < 6 > のいずれかに記載の感光性樹脂組成物；但し、Ar は、それぞれ独立に、芳香族基であり、L は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または $-NHCO-$ 、ならびに、上記の 2 つ以上の組み合わせからなる基である。

< 8 > 上記式 (2) における、 R^{111} は、下記式 (5 1) または式 (6 1) である、< 1 > ~ < 6 > のいずれかに記載の感光性樹脂組成物；

式 (5 1)

【化 3】

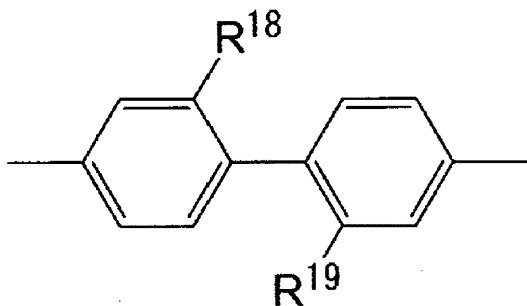


(5 1)

式 (5 1) 中、 $R^{10} \sim R^{17}$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子または 1 価の有機基であり、 $R^{10} \sim R^{17}$ の少なくとも 1 つはフッ素原子、メチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基またはトリフルオロメチル基である；

式 (6 1)

【化 4】



(6 1)

式 (6 1) 中、 R^{18} 及び R^{19} は、それぞれ独立にフッ素原子、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基またはトリフルオロメチル基である。

< 9 > さらに、マイグレーション抑制剤を含む、< 1 > ~ < 8 > のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

< 10 > さらに、重合禁止剤を含む、< 1 > ~ < 9 > のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

< 11 > さらに、光ラジカル重合開始剤を含む、< 1 > ~ < 10 > のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

< 12 > 光ラジカル重合開始剤が、オキシム化合物である、< 11 > に記載の感光性樹脂組成物。

< 13 > 再配線層用層間絶縁膜用である、< 1 > ~ < 12 > のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

< 14 > < 1 > ~ < 13 > のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。

< 15 > < 14 > に記載の硬化膜を 2 層以上有する、積層体。

< 16 > 上記硬化膜の間に、金属層を有する、< 15 > に記載の積層体。

10

20

30

40

50

< 17 > < 1 > ~ < 13 > のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を用いることを含む、硬化膜の製造方法。

< 18 > 上記感光性樹脂組成物を基板に適用して層状にする、感光性樹脂組成物層形成工程と、

上記感光性樹脂組成物層を露光する露光工程と、

上記露光された感光性樹脂組成物層に対して、現像処理を行う工程とを有する < 17 > に記載の硬化膜の製造方法。

< 19 > 上記現像処理がネガ型現像処理である、< 18 > に記載の硬化膜の製造方法。

< 20 > 上記現像処理工程後に、現像された感光性樹脂組成物層を 50 ~ 500 の温度で加熱する工程を含む、< 18 > または < 19 > に記載の硬化膜の製造方法。

< 21 > 上記硬化膜の膜厚が、1 ~ 30 μm である、< 17 > ~ < 20 > のいずれかに記載の硬化膜の製造方法。

< 22 > < 18 > ~ < 21 > のいずれかに記載の硬化膜の製造方法に従って、硬化膜を形成後、さらに、再度、上記感光性樹脂組成物層形成工程、上記露光工程、および、上記現像処理工程を、上記順に、2 ~ 5 回行う、積層体の製造方法。

< 23 > < 14 > に記載の硬化膜、あるいは、< 15 > または < 16 > に記載の積層体を有する半導体デバイス。

【発明の効果】

【0006】

本発明により、接着性に優れた感光性樹脂組成物、ならびに、これを用いた硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法、積層体の製造方法および半導体デバイスを提供可能になった。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】半導体デバイスの一実施形態の構成を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下に記載する本発明における構成要素の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

本明細書における基（原子団）の表記に於いて、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本明細書において、「活性光線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、電子線等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線または放射線を意味する。本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、EUV光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

本明細書において、「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において、「(メタ)アクリレート」は、「アクリレート」および「メタクリレート」の双方、または、いずれかを表し、「(メタ)アリル」は、「アリル」および「メタリル」の双方、または、いずれかを表し、「(メタ)アクリル」は、「アクリル」および「メタクリル」の双方、または、いずれかを表し、「(メタ)アクリロイル」は、「アクリロイル」および「メタクリロイル」の双方、または、いずれかを表す。

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

本明細書において、固形分濃度とは、組成物の総質量に対する、溶剤を除く他の成分の質量の質量百分率である。また、固形分濃度は、特に述べない限り 25 における濃度をいう。

10

20

30

40

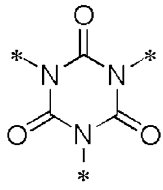
50

本明細書において、重量平均分子量（ M_w ）・数平均分子量（ M_n ）は、特に述べない限り、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC測定）によるポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量（ M_w ）および数平均分子量（ M_n ）は、例えば、HLC-8220（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてガードカラムHZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000、TSKgel Super HZ2000（東ソー（株）製）を用いることによって求めることができる。溶離液は特に述べない限り、THF（テトラヒドロフラン）を用いて測定したものとする。また、検出は特に述べない限り、UV線（紫外線）の波長254nm検出器を使用したものとする。

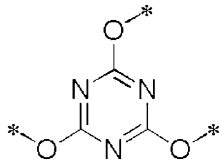
【0009】

本発明の感光性樹脂組成物は、ポリイミド前駆体、および、ポリイミドの少なくとも1種の樹脂と、ウレタン（メタ）アクリレートの少なくとも1種とを含み、上記ウレタン（メタ）アクリレートは、一分子中に、式（A）で表される部分構造および式（B）で表される部分構造の少なくとも一方と、4～15個の（メタ）アクリレート基と、ウレタン構造を有することを特徴とする。

【化5】



式（A）



式（B）

ただし、式中の*は連結手である。

このような構成とすることにより、他層（特に、基板）との接着性に優れた硬化膜が得られる。このメカニズムは、ポリイミド前駆体等とウレタン（メタ）アクリレートとの分子間相互作用性が強まり、ウレタン（メタ）アクリレートによる3次元架橋構造にポリイミドが組み込まれた均一な硬化膜が得られるとともに、ウレタン構造およびイミド環構造が他層と強く相互作用して、相乗効果を発現しているためと推定される。

さらに、本発明では、式（A）で表される部分構造および式（B）で表される部分構造の少なくとも一方を有することにより、耐熱性に優れた感光性樹脂組成物が得られる。さらに、ポリイミド前駆体等とウレタン（メタ）アクリレートとの相溶性が高まったことにより、露光ラチチュードに優れた感光性樹脂組成物が得られる。

【0010】

<樹脂>

本発明の感光性樹脂組成物（以下、「本発明の組成物」ということがある）は、ポリイミド前駆体、および、ポリイミドの少なくとも1種の樹脂（以下、「ポリイミド前駆体等」ということがある）を含み、少なくともポリイミド前駆体を含むことが好ましい。

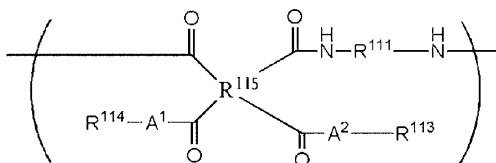
【0011】

<<ポリイミド前駆体>>

本発明で用いるポリイミド前駆体はその種類等特に定めるものではないが、下記式（2）で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。

式（2）

【化6】



式（2）中、 A^1 および A^2 は、それぞれ独立に酸素原子またはNHを表し、 R^{111} は、2価の有機基を表し、 R^{115} は、4価の有機基を表し、 R^{113} および R^{114} は

10

20

30

40

50

、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表す。

【0012】

式(2)における A^1 および A^2 は、酸素原子またはNHが好ましく、酸素原子がより好ましい。

式(2)における R^{111} は、2価の有機基を表す。2価の有機基としては、直鎖または分岐の脂肪族基、環状の脂肪族基および芳香族基を含む基が例示され、炭素数2~20の直鎖または分岐の脂肪族基、炭素数6~20の環状の脂肪族基、炭素数6~20の芳香族基、または、これらの組み合わせからなる基が好ましく、炭素数6~20の芳香族基からなる基がより好ましい。

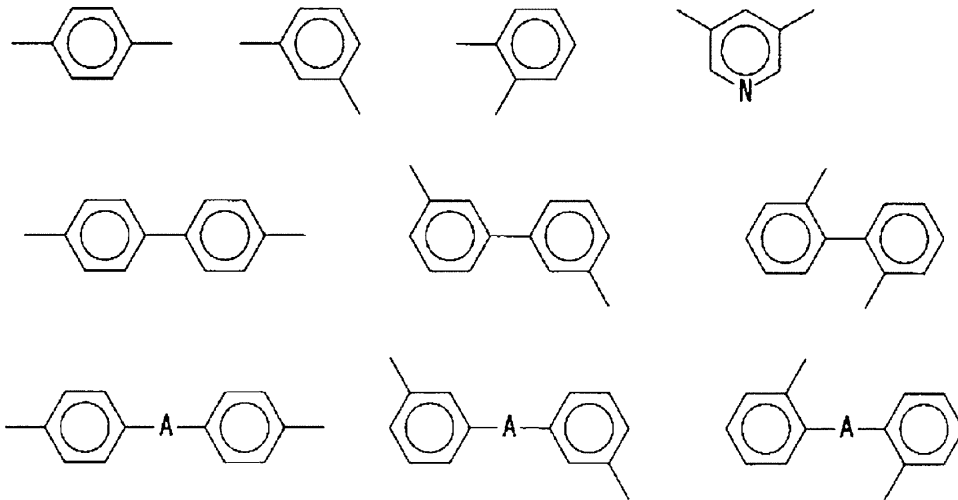
【0013】

R^{111} は、ジアミンから誘導されることが好ましい。ポリイミド前駆体の製造に用いられるジアミンとしては、直鎖または分岐の脂肪族、環状の脂肪族または芳香族ジアミンなどが挙げられる。ジアミンは、1種のみ用いても良いし、2種以上用いても良い。

具体的には、炭素数2~20の直鎖または分岐の脂肪族基、炭素数6~20の環状の脂肪族基、炭素数6~20の芳香族基、または、これらの組み合わせからなる基を含むジアミンであることが好ましく、炭素数6~20の芳香族基からなる基を含むジアミンであることがより好ましい。芳香族基の例としては、下記が挙げられる。

【0014】

【化7】



式中、Aは、単結合、または、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~10の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NHCO-$ ならびに、これらの組み合わせから選択される基であることが好ましく、単結合、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~3のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ から選択される基であることがより好ましく、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、および、 $-C(CH_3)_2-$ からなる群から選択される2価の基であることがさらに好ましい。

【0015】

ジアミンとしては、具体的には、1,2-ジアミノエタン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタンおよび1,6-ジアミノヘキサン；1,2-または1,3-ジアミノシクロペンタン、1,2-、1,3-または1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,2-、1,3-または1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス-(3-アミノシクロヘキシル)メタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルシクロヘキシルメタンおよびイソホロンジアミン；m-およびp-フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、4,4'-および3,3'-ジアミノビフェニル、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エーテル、4,4'-および3,3'-ジアミノジフェニルメタ

10

20

30

40

50

ン、4, 4' - および 3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - および 3, 3' - ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4' - および 3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、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' - ジメトキシ - 4, 4' - ジアミノビフェニル、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(3 - ヒドロキシ - 4 - アミノフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - ヒドロキシ - 4 - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、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、ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル)スルホン、4, 4' - ジアミノパラテルフェニル、4, 4' - ビス(4 - 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]スルホン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4 - (2 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 10 - ビス(4 - アミノフェニル)アントラセン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、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、1, 3 - ビス(4 - アミノフェニル)ベンゼン、3, 3' - ジエチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノオクタフルオロビフェニル、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、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、9, 9 - ビス(4 - アミノフェニル) - 10 - ヒドロアントラセン、3, 3', 4, 4' - テトラアミノビフェニル、3, 3', 4, 4' - テトラアミノジフェニルエーテル、1, 4 - ジアミノアントラキノン、1, 5 - ジアミノアントラキノン、3, 3 - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジアミノビフェニル、9, 9' - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン、4, 4' - ジメチル - 3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、2, 4 - および 2, 5 - ジアミノクメン、2, 5 - ジメチル - p - フェニレンジアミン、アセトグアナミン、2, 3, 5, 6 - テトラメチル - p - フェニレンジアミン、2, 4, 6 - トリメチル - m - フェニレンジアミン、ビス(3 - アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、2, 7 - ジアミノフルオレン、2, 5 - ジアミノピリジン、1, 2 - ビス(4 - アミノフェニル)エタン、ジアミノベンズアニリド、ジアミノ安息香酸のエステル、1, 5 - ジアミノナフタレン、ジアミノベンゾトリフルオライド、1, 3 - ビス(4 - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェニル)オクタフルオロプロタン、1, 5 - ビス(4 - アミノフェニル)デカフルオロペンタン、1, 7 - ビス(4 - アミノフェニル)テトラデカフルオロヘプタン、2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[4 - (2 - アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル]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) - 3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、p - ビス(4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチルフェノキシ)ベンゼン、4, 4' - ビス(4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、4, 4' - ビス(4 - アミノ - 3 - トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、4, 4' - ビス(4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチルフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4' - ビス(3 - アミノ - 5 - トリフルオロメチルフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノ - 3 - トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2, 2', 5, 5', 6, 6' - ヘキサフルオロトリジンおよび 4, 4' - ジアミノクアテルフェニルから選ばれる少なくとも1種のジアミンが挙げられる。

【0016】

10

20

30

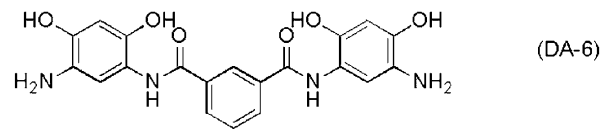
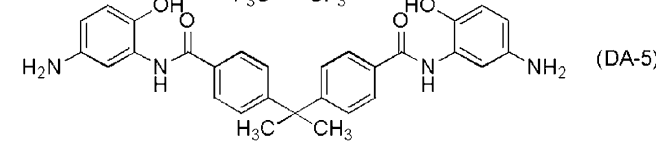
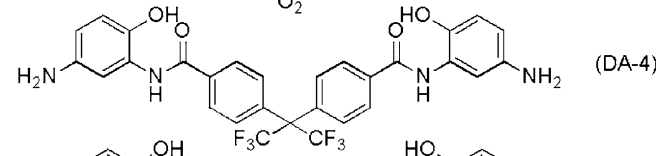
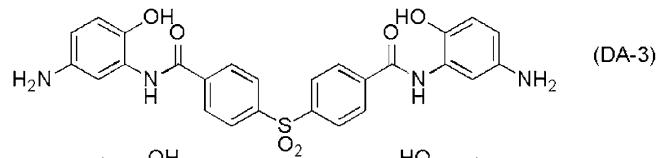
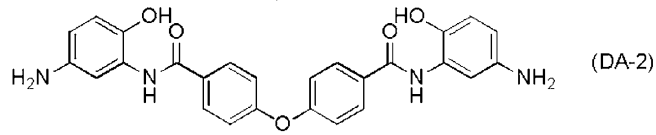
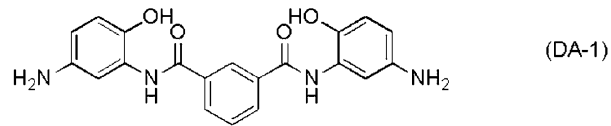
40

50

また、下記に示すジアミン (DA-1) ~ (DA-18) も好ましい。

【 0 0 1 7 】

【 化 8 】

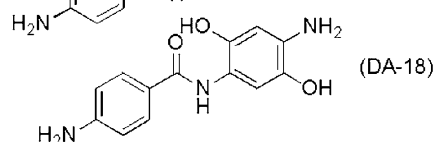
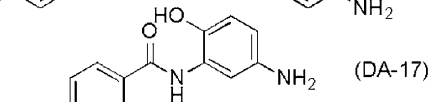
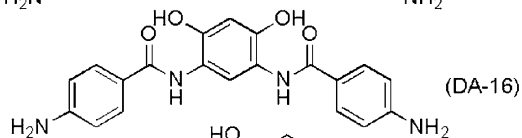
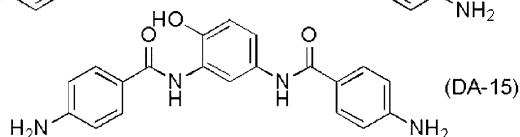
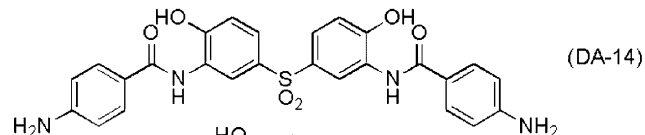
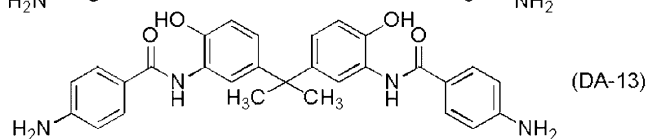
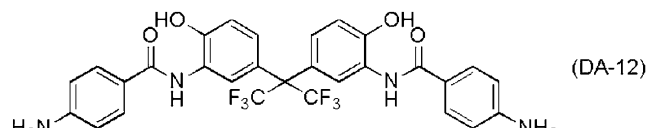
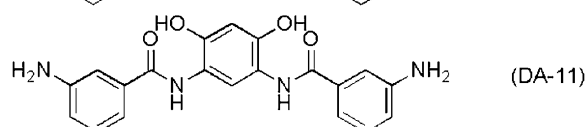
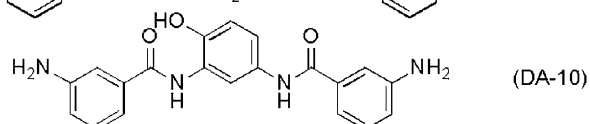
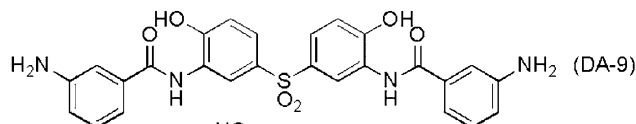
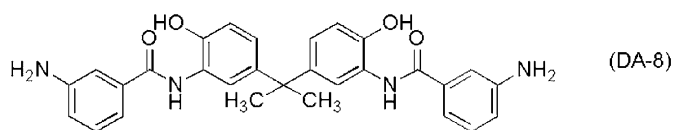
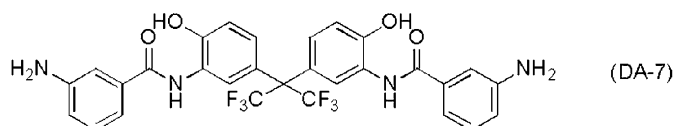


【 0 0 1 8 】

10

20

【化9】



【0019】

また、少なくとも2つ以上のアルキレングリコール単位を主鎖にもつジアミンも好ましい例として挙げられる。好ましくは、エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖のいずれかまたは両方を一分子中にあわせて2つ以上含むジアミン、より好ましくは芳香環を含まないジアミンである。具体例としては、ジェファーミン（登録商標）KH-511、ジェファーミン（登録商標）ED-600、ジェファーミン（登録商標）ED-900、ジェファーミン（登録商標）ED-2003、ジェファーミン（登録商標）EDR-148、ジェファーミン（登録商標）EDR-176、D-200、D-400、D-20

10

20

30

40

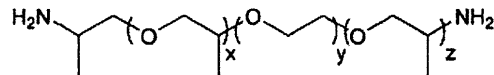
50

00、D-4000(以上商品名、HUNTSMAN(株)製)、1-(2-(2-(2-アミノプロポキシ)エトキシ)プロポキシ)プロパン-2-アミン、1-(1-(1-(2-アミノプロポキシ)プロパン-2-イル)オキシ)プロパン-2-アミンなどが挙げられるが、これに限定されない。

ジェファーミン(登録商標)KH-511、ジェファーミン(登録商標)ED-600、ジェファーミン(登録商標)ED-900、ジェファーミン(登録商標)ED-2003、ジェファーミン(登録商標)EDR-148、ジェファーミン(登録商標)EDR-176の構造を以下に示す。

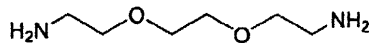
【0020】

【化10】

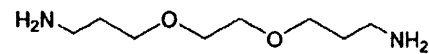


KH-511(y = 2.0, x+z = 1.2)
ED-600(y = 9.0, x+z = 3.6)
ED-900(y = 12.5, x+z = 6.0)
ED-2003(y = 39.0, x+z = 6.0)

10



EDR-148



EDR-176

20

【0021】

上記において、x、y、zは平均値である。

【0022】

R¹¹¹は、得られる硬化膜の柔軟性の観点から、-Ar-L-Ar-で表されることが好ましい。但し、Arは、それぞれ独立に、芳香族基であり、Lは、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-または-NHCO-、ならびに、上記の2つ以上の組み合わせからなる基である。Arは、フェニレン基が好ましく、Lは、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1または2の脂肪族炭化水素基、-O-、-CO-、-S-または-SO₂-がさらに好ましい。ここでの脂肪族炭化水素基は、アルキレン基が好ましい。

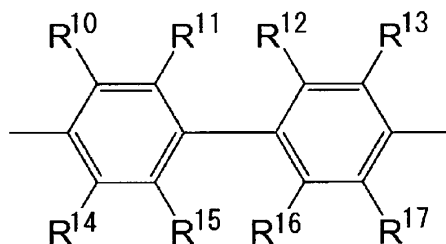
30

【0023】

R¹¹¹は、i線透過率の観点から下記式(51)または式(61)で表わされる2価の有機基であることが好ましい。特に、i線透過率、入手のし易さの観点から式(61)で表わされる2価の有機基であることがより好ましい。

式(51)

【化11】



(51)

40

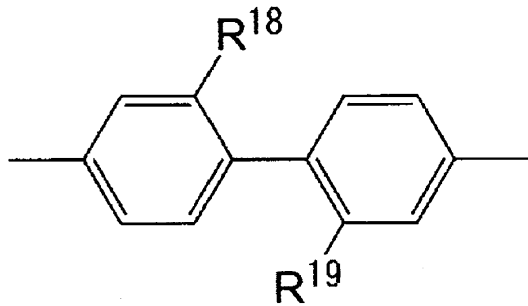
式(51)中、R¹⁰~R¹⁷は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子または1価の有機基であり、R¹⁰~R¹⁷の少なくとも1つはフッ素原子、メチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基またはトリフルオロメチル基であり、少なくとも1つはフッ素原子、メチル基、またはトリフルオロメチル基であることが好ましい。

50

$R^{10} \sim R^{17}$ の 1 価の有機基として、炭素数 1 ~ 10 (好ましくは炭素数 1 ~ 6) の無置換のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 (好ましくは炭素数 1 ~ 6) のフッ化アルキル基等が挙げられる。

式 (61)

【化 12】



(61)

10

式 (61) 中、 R^{18} 及び R^{19} は、それぞれ独立にフッ素原子、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基またはトリフルオロメチル基であり、少なくとも 1 つはフッ素原子、メチル基、またはトリフルオロメチル基であることが好ましい。式 (51) 又は (61) の構造を与えるジアミン化合物としては、2, 2'-ジメチルベンジジン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノピフェニル、2, 2'-ビス(フルオロ)-4, 4'-ジアミノピフェニル、4, 4'-ジアミノオクタフルオロピフェニル等

20

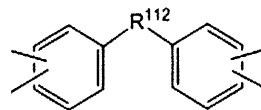
が挙げられる。これらは 1 種でまたは 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0024】

式 (2) における R^{115} は、4 価の有機基を表す。4 価の有機基としては、芳香環を含む 4 価の有機基が好ましく、下記式 (5) または式 (6) で表される基がより好ましい。

式 (5)

【化 13】



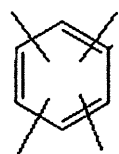
30

式 (5) 中、 R^{112} は、単結合、または、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NHCO-$ ならびに、これらの組み合わせから選択される基であることが好ましく、単結合、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ および $-SO_2-$ から選択される基であることがより好ましく、 $-CH_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ および $-SO_2-$ からなる群から選択される 2 価の基がさらに好ましい。

【0025】

式 (6)

【化 14】



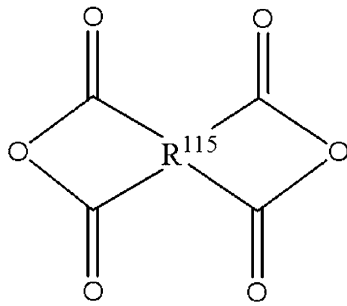
【0026】

R^{115} は、具体的には、テトラカルボン酸二無水物から無水物基の除去後に残存するテトラカルボン酸残基などが挙げられる。テトラカルボン酸二無水物は、1 種のみ用いても良いし、2 種以上用いても良い。

50

テトラカルボン酸二無水物は、下記式(0)で表されることが好ましい。
式(0)

【化15】



(0)

10

式(0)中、 R^{115} は、4価の有機基を表す。 R^{115} の好ましい範囲は式(2)における R^{115} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0027】

テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物(PMDA)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルフィド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、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ジフェニルメタン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、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,7-ナフタ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)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、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、1,3-ジフェニルヘキサフルオロプロパン-3,3,4,4-テトラカルボン酸二無水物、1,4,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ジフェニル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、1,2,4,5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,8,9,10-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、ならびに、これらの炭素数1~6のアルキル誘導体および/または炭素数1~6のアルコキシ誘導体から選ばれる少なくとも1種が例示される。

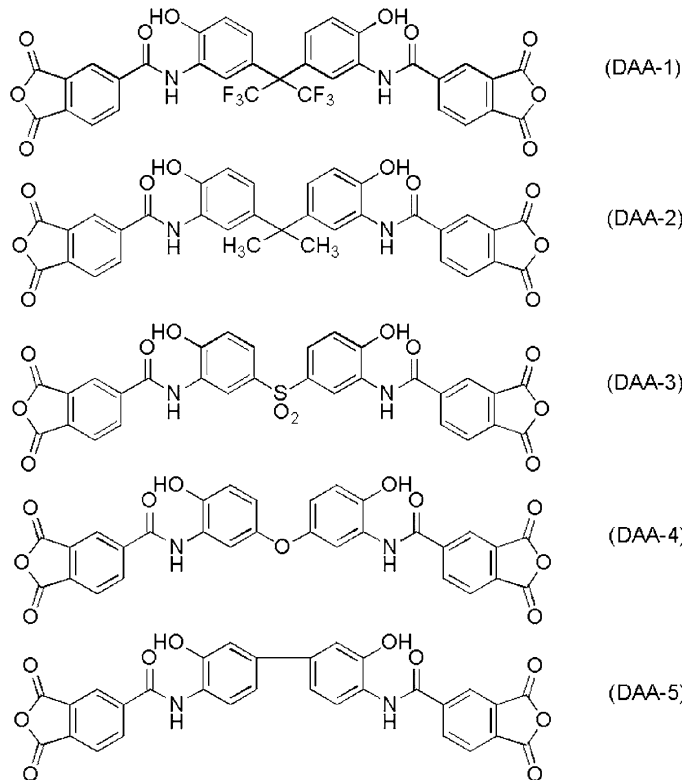
20

30

【0028】

また、下記に示すテトラカルボン酸二無水物(DAA-1)~(DAA-5)も好ましい例として挙げられる。

【化16】



10

20

【0029】

また、 R^{111} と R^{115} の少なくとも一方にOH基を有することも好ましい。より具体的には、 R^{111} として、ビスアミノフェノール誘導体の残基が挙げられる。

【0030】

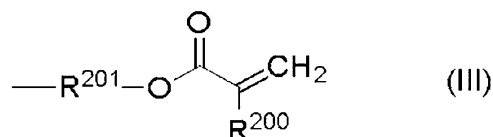
R^{113} および R^{114} は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、 R^{113} および R^{114} の少なくとも一方がラジカル重合性基を含むことが好ましく、両方がラジカル重合性基を含むことが好ましい。ラジカル重合性基としては、ラジカル作用により、架橋反応することが可能な基であって、好ましい例として、エチレン性不飽和結合を有する基が挙げられる。

30

エチレン性不飽和結合を有する基としては、ビニル基、(メタ)アリル基、下記式(III)で表される基などが挙げられる。

【0031】

【化17】



【0032】

式(III)において、 R^{200} は、水素原子またはメチル基を表し、メチル基がより好ましい。

40

式(III)において、 R^{201} は、炭素数2~12のアルキレン基、 $-CH_2CH(OH)CH_2-$ または炭素数4~30のポリオキシアルキレン基を表す。

好適な R^{201} の例は、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、1,2-ブタンジイル基、1,3-ブタンジイル基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、ドデカメチレン基、 $-CH_2CH(OH)CH_2-$ が挙げられ、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、 $-CH_2CH(OH)CH_2-$ がより好ましい。

特に好ましくは、 R^{200} がメチル基で、 R^{201} がエチレン基である。

50

R^{113} または R^{114} が表す 1 価の有機基としては、現像液の溶解度を向上させる置換基が好ましく用いられる。

【0033】

水性現像液への溶解度の観点からは、1 価の有機基としては、アリアル基を構成する炭素に結合している 1、2 または 3 つの、好ましくは 1 つの酸性基を有する、芳香族基およびアラルキル基などが挙げられる。具体的には、酸性基を有する炭素数 6 ~ 20 の芳香族基、酸性基を有する炭素数 7 ~ 25 のアラルキル基が挙げられる。より具体的には、酸性基を有するフェニル基および酸性基を有するベンジル基が挙げられる。酸性基は、OH 基が好ましい。

R^{113} または R^{114} が、水素原子、2 - ヒドロキシベンジル、3 - ヒドロキシベンジルおよび 4 - ヒドロキシベンジルであることが、水性現像液に対する溶解性の点からは、より好ましい。

【0034】

有機溶剤への溶解度の観点からは、 R^{113} または R^{114} は、1 価の有機基であることが好ましい。1 価の有機基としては、直鎖または分岐のアルキル基、環状アルキル基、芳香族基を含むことが好ましく、芳香族基で置換されたアルキル基がより好ましい。

アルキル基の炭素数は 1 ~ 30 が好ましい。アルキル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよい。直鎖または分岐のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、1 - エチルペンチル基、及び 2 - エチルヘキシル基が挙げられる。環状のアルキル基は、単環の環状のアルキル基であってもよく、多環の環状のアルキル基であってもよい。単環の環状のアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基及びシクロオクチル基が挙げられる。多環の環状のアルキル基としては、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基、カンフェニル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、カンホロイル基、ジシクロヘキシル基及びピネニル基が挙げられる。中でも、高感度化との両立の観点から、シクロヘキシル基が最も好ましい。また、芳香族基で置換されたアルキル基としては、後述する芳香族基で置換された直鎖アルキル基が好ましい。

芳香族基としては、具体的には、置換または無置換のベンゼン環、ナフタレン環、ペントレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、インダセン環、ペリレン環、ペンタセン環、アセナフテン環、フェナントレン環、アントラセン環、ナフタセン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオレン環、ピフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチン環、フェノチアジン環又はフェナジン環である。ベンゼン環が最も好ましい。

【0035】

式 (2) において、 R^{113} が水素原子である場合、または、 R^{114} が水素原子である場合、ポリイミド前駆体は、エチレン性不飽和結合を有する 3 級アミン化合物と対塩を形成していてもよい。このようなエチレン性不飽和結合を有する 3 級アミン化合物の例としては、N, N - ジメチルアミノプロピルメタクリレートが挙げられる。

【0036】

また、ポリイミド前駆体は、構造単位中にフッ素原子を有することも好ましい。ポリイミド前駆体中のフッ素原子含有量は 10 質量% 以上が好ましく、20 質量% 以下が好ましい。

10

20

30

40

50

【0037】

また、基板との密着性を向上させる目的で、シロキサン構造を有する脂肪族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が挙げられる。

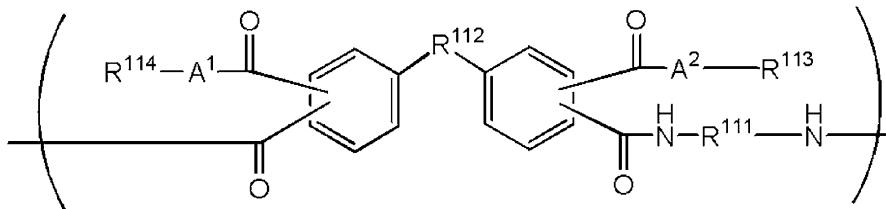
【0038】

式(2)で表される繰り返し単位は、式(2-A)で表される繰り返し単位であることが好ましい。すなわち、本発明で用いるポリイミド前駆体等の少なくとも1種が、式(2-A)で表される繰り返し単位を有する前駆体であることが好ましい。このような構造とすることにより、露光ラチチュードの幅をより広げることが可能になる。

10

式(2-A)

【化18】



式(2-A)中、 A^1 および A^2 は、酸素原子を表し、 R^{111} および R^{112} は、それぞれ独立に、2価の有機基を表し、 R^{113} および R^{114} は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、 R^{113} および R^{114} の少なくとも一方は、重合性基を含む基であり、重合性基であることが好ましい。

20

【0039】

A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} および R^{114} は、それぞれ、独立に、式(2)における A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} および R^{114} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R^{112} は、式(5)における R^{112} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0040】

ポリイミド前駆体に含まれる式(2)で表される繰り返し構造単位は1種であってもよいが、2種以上であってもよい。また、式(2)で表される繰り返し単位の構造異性体を含んでいてもよい。また、ポリイミド前駆体は、上記の式(2)の繰り返し単位のほかに、他の種類の繰り返し構造単位も含んでもよい。

30

【0041】

本発明におけるポリイミド前駆体の一実施形態として、全繰り返し単位の50モル%以上、さらには70モル%以上、特に90モル%以上が式(2)で表される繰り返し単位であるポリイミド前駆体が例示される。

【0042】

ポリイミド前駆体の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは2000~500000であり、より好ましくは5000~100000であり、さらに好ましくは10000~50000である。また、数平均分子量(Mn)は、好ましくは800~250000であり、より好ましくは、2000~50000であり、さらに好ましくは、4000~25000である。

40

上記ポリイミド前駆体の分散度は、2.5以上が好ましく、2.7以上がより好ましく、2.8以上であることがさらに好ましい。ポリイミド前駆体の分散度の上限値は特定のものではないが、例えば、4.5以下が好ましく、4.0以下がより好ましく、3.8以下がさらに好ましく、3.2以下が一層好ましく、3.1以下がより一層好ましく、3.0以下がさらに一層好ましく、2.95以下が特に一層好ましい。

【0043】

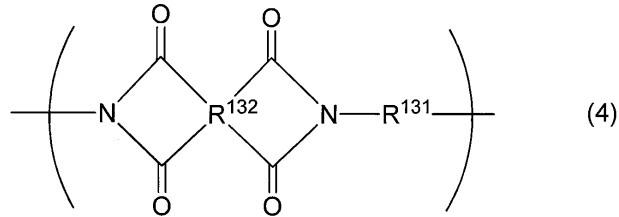
<<ポリイミド>>

50

本発明で用いるポリイミドとしては、イミド環を有する高分子化合物であれば、特に限定されないが、重合性基を有する高分子化合物であることが好ましい。特に限定はないが、下記式(4)で表される化合物であることが好ましく、重合性基を有する化合物であることがより好ましい。

式(4)

【化19】



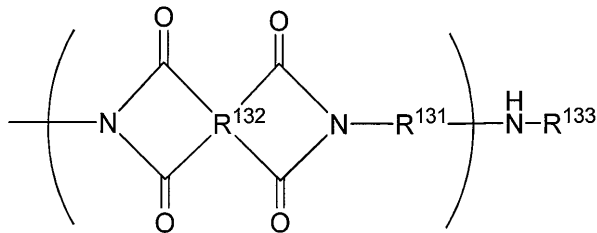
10

式(4)中、 R^{131} は、2価の有機基を表し、 R^{132} は、4価の有機基を表す。

重合性基は、 R^{131} および R^{132} の少なくとも一方に位置していても良いし、下記式(4-1)または式(4-2)に示すようにポリイミドの末端に重合性基を有していてもよい。

式(4-1)

【化20】

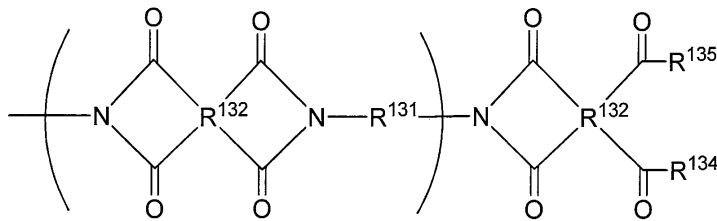


20

式(4-2)中、 R^{133} は重合性基であり、他の基は式(4)と同義である。

式(4-2)

【化21】



30

R^{134} および R^{135} の少なくとも一方は重合性基であり、他方は有機基であり、他の基は式(4)と同義である。

【0044】

重合性基は、上記のポリイミド前駆体等が有している重合性基で述べた重合性基と同義である。

40

R^{131} は、2価の有機基を表す。2価の有機基としては、式(2)における R^{111} と同様のものが例示され、好ましい範囲も同様である。

また、 R^{131} としては、ジアミンのアミノ基の除去後に残存するジアミン残基が挙げられる。ジアミンとしては、脂肪族、環式脂肪族または芳香族ジアミンなどが挙げられる。具体的な例としては、ポリイミド前駆体の式(2)中の R^{111} の例が挙げられる。

【0045】

R^{131} は、少なくとも2つ以上のアルキレングリコール単位を主鎖にもつジアミン残基であることが、焼成時における反りの発生をより効果的に抑制する点で好ましい。より好ましくは、エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖のいずれかまたは両方を一

50

分子中にあわせて2つ以上含むジアミン残基であり、さらに好ましくは芳香環を含まないジアミン残基である。

【0046】

エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖のいずれかまたは両方を一分子中にあわせて2つ以上含むジアミンとしては、ジェファーミン(登録商標)KH-511、ジェファーミン(登録商標)ED-600、ジェファーミン(登録商標)ED-900、ジェファーミン(登録商標)ED-2003、ジェファーミン(登録商標)EDR-148、ジェファーミン(登録商標)EDR-176、D-200、D-400、D-2000、D-4000(以上商品名、HUNTSMAN(株)製)、1-(2-(2-(2-アミノプロポキシ)エトキシ)プロポキシ)プロパン-2-アミン、1-(1-(1-(2-アミノプロポキシ)プロパン-2-イル)オキシ)プロパン-2-アミン、1-(2-(2-(2-アミノプロポキシ)エトキシ)プロポキシ)プロパン-2-アミンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

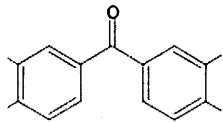
10

【0047】

R^{132} は、4価の有機基を表す。4価の有機基としては、式(2)における R^{115} と同様のものが例示され、好ましい範囲も同様である。

例えば、 R^{115} として例示される4価の有機基の4つの結合子が、上記式(4)中の4つの-C(=O)-の部分と結合して縮合環を形成する。例えば、 R^{132} が、下記有機基である場合、本願実施例で採用する、PI-Cで表される構造を形成する。

【化22】



20

【0048】

R^{132} は、また、テトラカルボン酸二無水物から無水物基の除去後に残存するテトラカルボン酸残基などが挙げられる。具体的な例としては、ポリイミド前駆体の式(2)中の R^{115} の例が挙げられる。硬化膜の強度の観点から、 R^{132} は1~4つの芳香環を有する芳香族ジアミン残基であることが好ましい。

【0049】

R^{131} と R^{132} の少なくとも一方にOH基を有することも好ましい。より具体的には、 R^{131} として、2,2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、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、上記の(DA-1)~(DA-18)が好ましい例として挙げられ、 R^{132} として、上記の(DAA-1)~(DAA-5)が好ましい例として挙げられる。

30

【0050】

また、基板との密着性を向上させる目的で、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が挙げられる。

40

【0051】

また、組成物の保存安定性を向上させるため、ポリイミドは主鎖末端をモノアミン、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物などの末端封止剤で封止することが好ましい。これらのうち、モノアミンを用いることがより好ましく、モノアミンの好ましい化合物としては、アニリン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、4-エチルアニリン、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

50

- 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挙げられる。これらを2種以上用いてもよく、複数の末端封止剤を反応させることにより、複数の異なる末端基を導入してもよい。

10

【0052】

ポリイミドはイミド化率が85%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。イミド化率が85%以上であることにより、加熱によりイミド化される時に起こる閉環による膜収縮が小さくなり、反りの発生を抑えることができる。

【0053】

ポリイミドは、すべてが1種の R^{131} または R^{132} に基づく上記式(4)の繰り返し構造単位に加え、2つ以上の異なる種類の R^{131} または R^{132} を含む上記式(4)で表される繰り返し単位を含んでもよい。また、ポリイミドは、上記の式(4)の繰り返し単位のほかに、他の種類の繰り返し構造単位も含んでよい。

20

【0054】

ポリイミドは、例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物(一部をモノアミンである末端封止剤に置換)を反応させる方法、低温中でテトラカルボン酸二無水物(一部を酸無水物またはモノ酸クロリド化合物又はモノ活性エステル化合物である末端封止剤に置換)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て、その後ジアミン(一部をモノアミンである末端封止剤に置換)と縮合剤の存在下で反応させる方法、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て、その後残りのジカルボン酸を酸クロリド化し、ジアミン(一部をモノアミンである末端封止剤に置換)と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て、これを、既知のイミド化反応法を用いて完全イミド化させる方法、または、途中でイミド化反応を停止し、一部イミド構造を導入する方法、さらには、完全イミド化したポリマーと、そのポリイミド前駆体をブレンドする事によって、一部イミド構造を導入する方法を利用して合成することができる。

30

ポリイミドの市販品としては、Durimide(登録商標)284、富士フイルム社製、Matrimide5218、HUNTSMAN製が例示される。

【0055】

ポリイミドの重量平均分子量(Mw)は、5,000~70,000が好ましく、8,000~50,000がより好ましく、10,000~30,000が特に好ましい。重量平均分子量を5,000以上とすることにより、硬化後の膜の耐折れ性を向上させることができる。機械特性に優れた硬化膜を得るため、重量平均分子量は、20,000以上

40

【0056】

本発明の組成物はポリイミド前駆体およびポリイミドのうち、1種のみ含んでいても良いし、2種以上含んでいても良い。また、ポリイミド前駆体を2種等、同じ種類の樹脂であって、構造の異なる樹脂を2種以上含んでいても良い。

本発明の組成物における、ポリイミド前駆体等の含有量は、20~90質量%であることが好ましく、30~80質量%であることがより好ましく、40~75質量%であることがさらに好ましく、50~70質量%であることが特に好ましい。

以下、本発明の組成物が含む成分について説明する。本発明はこれら以外の成分を

50

含んでいてもよく、また、これらの成分を必須とするわけではないことは言うまでもない。

【0057】

<<ポリイミド前駆体等の製造方法>>

ポリイミド前駆体等は、ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体とジアミンを反応させて得られる。好ましくは、ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体を、ハロゲン化剤を用いてハロゲン化させた後、ジアミンと反応させて得られる。

ポリイミド前駆体等の製造方法では、反応に際し、有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤は1種でもよいし、2種以上でもよい。

有機溶剤としては、原料に応じて適宜定めることができるが、ピリジン、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)、N-メチルピロリドンおよびN-エチルピロリドンが例示される。

ポリイミドは、ポリイミド前駆体を合成してから、加熱して環化させて製造してもよいし、直接に、ポリイミドを合成してもよい。

【0058】

<<<末端封止剤>>>

ポリイミド前駆体等の製造方法に際し、保存安定性をより向上させるため、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物などの末端封止剤で封止することが好ましい。これらのうち、モノアミンを用いることがより好ましく、モノアミンの好ましい化合物としては、アニリン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、4-エチルアニリン、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挙げられる。これらを2種以上用いてもよく、複数の末端封止剤を反応させることにより、複数の異なる末端基を導入してもよい。

【0059】

<<<固体析出>>>

ポリイミド前駆体等の製造に際し、固体を析出する工程を含んでいても良い。具体的には、反応液中のポリイミド前駆体等を、水中に沈殿させ、テトラヒドロフラン等のポリイミド前駆体等が可溶性な溶剤に溶解させることによって、固体析出することができる。

その後、ポリイミド前駆体等を乾燥して、粉末状のポリイミド前駆体等を得ることができる。

【0060】

<ウレタン(メタ)アクリレート>

本発明の感光性樹脂組成物は、ウレタン(メタ)アクリレートの少なくとも1種を含む。本発明で用いるウレタン(メタ)アクリレートは、一分子中に、式(A)で表される部分構造および式(B)で表される部分構造の少なくとも一方と、4~15個の(メタ)アクリレート基と、ウレタン構造を有する。

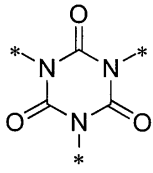
10

20

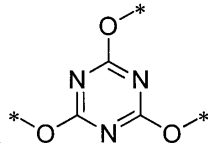
30

40

【化 2 3】



式 (A)



式 (B)

ただし、式中の*は連結手である。

上記ウレタン(メタ)アクリレートは、式(A)で表される部分構造を少なくとも含むことが好ましい。本発明におけるウレタン(メタ)アクリレートは、一分子中に、式(A)で表される部分構造および式(B)で表される部分構造から選択される部分構造(以下、単に「部分構造」ということがある)を1つ有することが好ましい。

10

上記ウレタン(メタ)アクリレートに含まれる(メタ)アクリレート基の数は、一分子中に、5~15個がより好ましく、6~15個がさらに好ましい。このような範囲とすることにより、密着性がより効果的に向上する傾向にある。

上記ウレタン(メタ)アクリレートに含まれる(メタ)アクリレート基は、アクリレート基であることが好ましい。このような構成とすることにより、露光ラチチュードがより効果的に向上する傾向にある。また、上記ウレタン(メタ)アクリレートに含まれる(メタ)アクリレート基は、(メタ)アクリロイルオキシ基であることが好ましい。

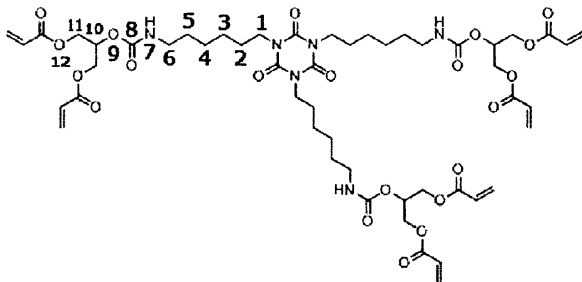
本発明では特に、一分子中に、1つの式(A)で表される部分構造と、4~15個の(メタ)アクリレート基と、1つ以上のウレタン構造を有する、ウレタン(メタ)アクリレートが好ましい。

20

本発明で用いるウレタン(メタ)アクリレートは、一分子中に、ウレタン結合を2~8個有することが好ましく、3~6個有することがより好ましい。このような範囲とすることにより、密着性がより効果的に発揮される傾向にある。

また、上記部分構造と、上記部分構造と最も近い(メタ)アクリレート基を繋ぐ原子数が4~15個であることが好ましく、9~13個であることがより好ましい。ここで、上記部分構造と、上記部分構造と最も近い(メタ)アクリレート基を繋ぐ原子数とは、上記部分構造と(メタ)アクリレート基の間をつなぐ最短原子数をいい、例えば、下記化合物の場合12個となる。

【化 2 4】



(B-1)

また、上記部分構造と(メタ)アクリレート基を繋ぐ基は、-CH₂-、-N(H)-、-O-および-C(=O)-から選択される基の組み合わせであることが好ましい。さらに好ましくは、上記部分構造と(メタ)アクリレート基を繋ぐ基が、-CH₂-とウレタン結合との組み合わせから構成されている態様である。このような構成とすることにより、得られる硬化膜がより柔軟性に優れ、膜強度に優れた硬化膜とすることが可能になる。

40

【0061】

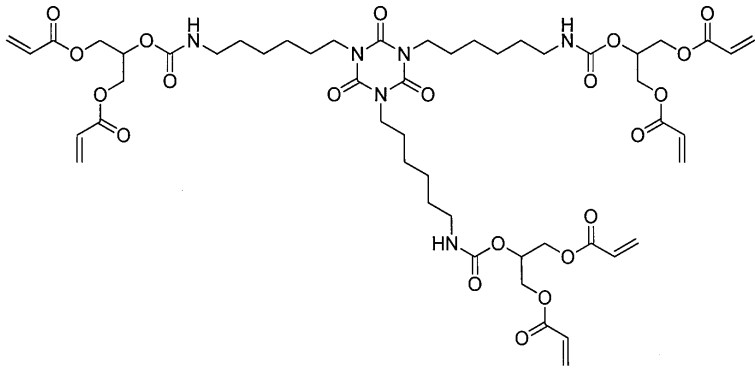
本発明におけるウレタン(メタ)アクリレートの分子量は、500~5000が好ましく、800~3000がより好ましい。このような範囲とすることにより、質量あたりの官能基の数が多くなり、本発明の効果がより効果的に発揮される。

【0062】

50

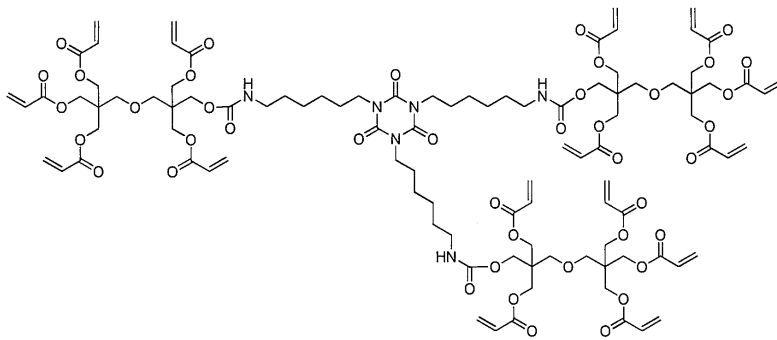
以下に、本発明で用いられるウレタン(メタ)アクリレート of 具体例を示す。本発明がこれらに限定されるものではないことは言うまでもない。

【化25-1】



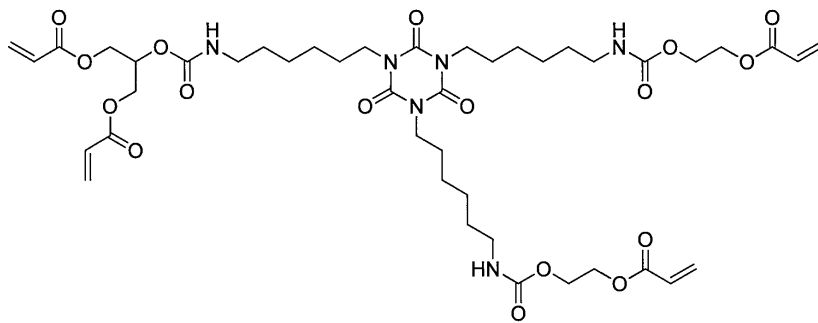
10

(B-1)



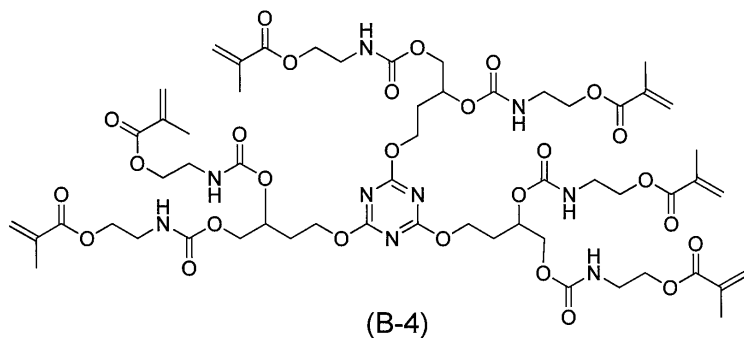
20

(B-2)



30

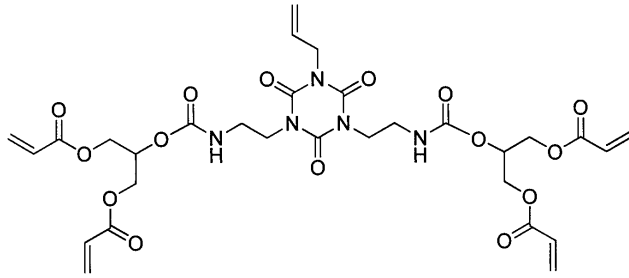
(B-3)



40

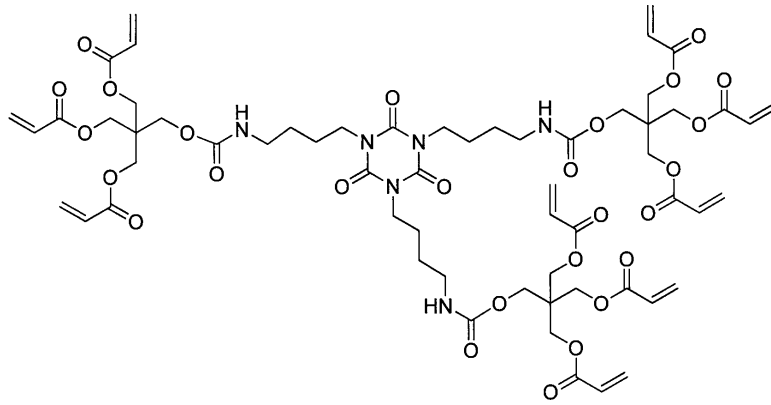
(B-4)

【化 2 5 - 2】



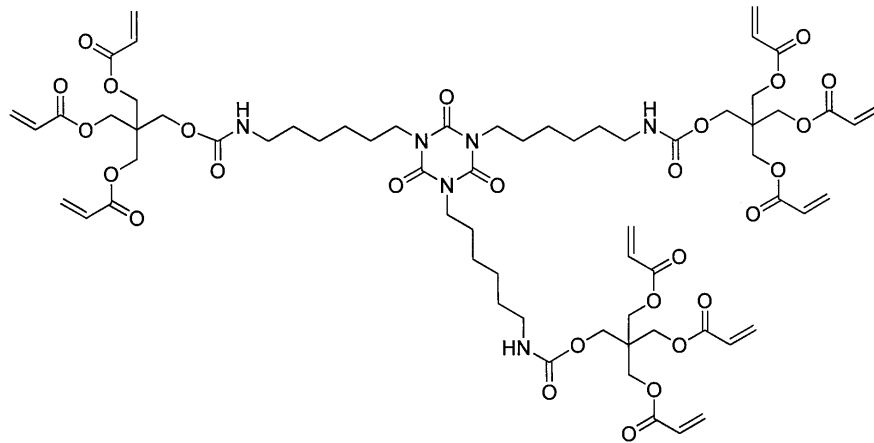
(B-5)

10



(B-6)

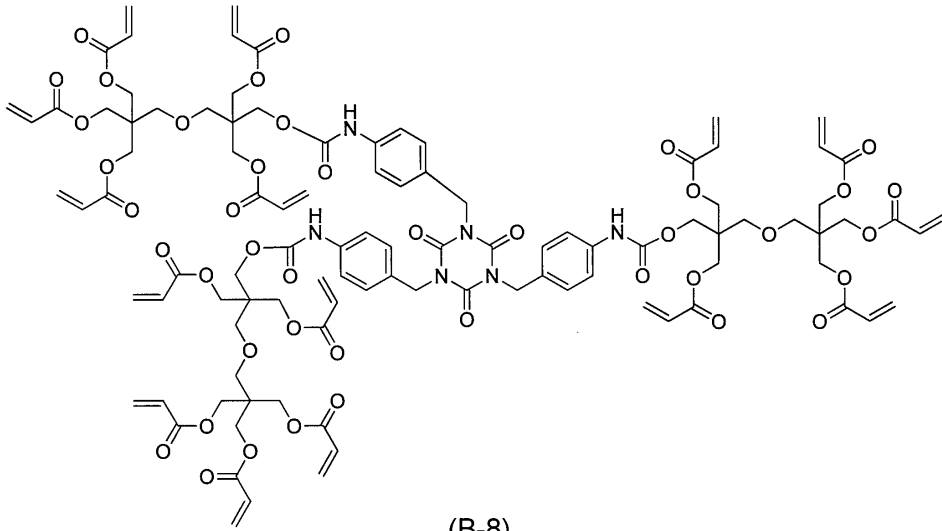
20



(B-7)

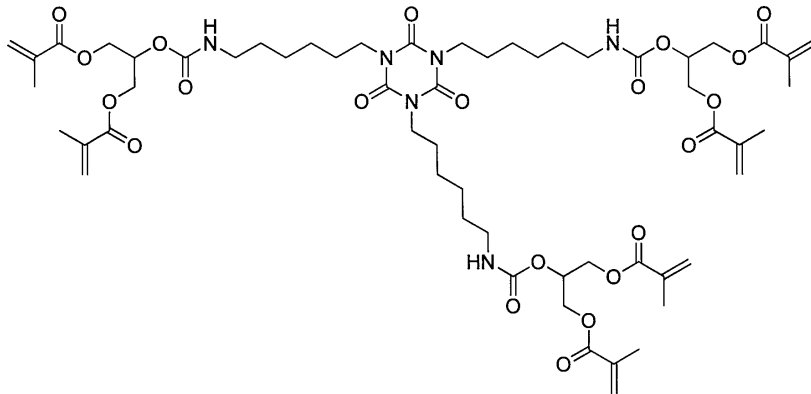
30

【化 2 5 - 3】



10

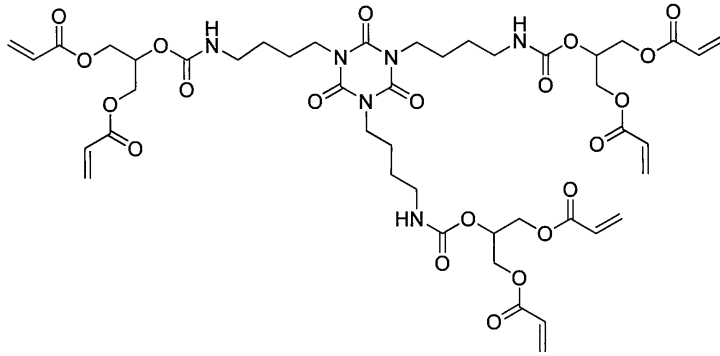
(B-8)



20

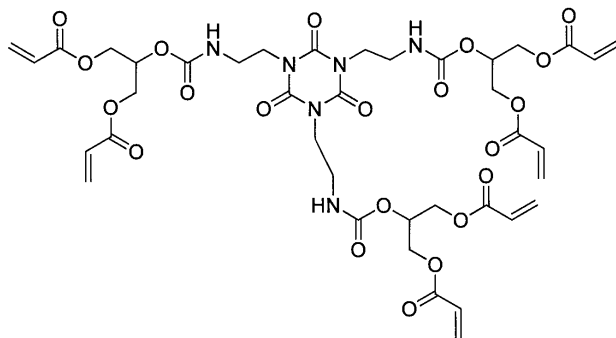
(B-9)

【化 25 - 4】



(B-10)

10



(B-11)

20

【0063】

本発明の組成物は、上記ウレタン（メタ）アクリレートと、上記ポリイミド前駆体等（樹脂）に対し、5～50質量部含むことが好ましく、10～30質量部含むことがさらに好ましい。このような範囲とすることにより、より耐熱性と接着性に優れた硬化膜が得られる。

30

上記ウレタン（メタ）アクリレートは、1種のみ含んでいても、2種以上含んでいても良い。2種以上含む場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0064】

本発明の組成物は、上記ポリイミド前駆体等およびウレタン（メタ）アクリレートを含むが、さらに、用途等に応じて、適宜、他の成分を配合することができる。具体的には、本発明の組成物は、マイグレーション抑制剤、重合禁止剤及び光ラジカル重合開始剤の少なくとも1種を含むことが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物は、ネガ型感光性樹脂組成物として好ましく用いられる。

【0065】

<マイグレーション抑制剤>

40

本発明の感光性樹脂組成物は、さらにマイグレーション抑制剤を含むことが好ましい。マイグレーション抑制剤を含むことにより、金属層（金属配線）由来の金属イオンが感光性樹脂組成物内へ移動することを効果的に抑制可能となる。

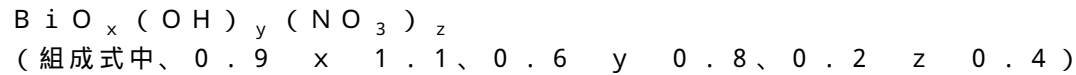
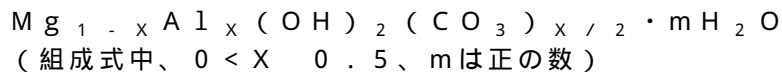
マイグレーション抑制剤としては、特に制限はないが、複素環（ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、イソチアゾール環、テトラゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、2H-ピラン環及び6H-ピラン環、トリアジン環）を有する化合物、チオ尿素類及びメルカプト基を有する化合物、ヒンダードフェノール系化合物、サリチル酸誘導体系化合物、ヒドラジド誘導体系化合物が挙げられる。特に、トリアゾール、ベンゾトリアゾール等のトリアゾール系

50

化合物、テトラゾール、ベンゾテトラゾール等のテトラゾール系化合物が好ましく使用できる。

【0066】

また、ハロゲンイオンなどの陰イオンを補足するイオントラップ剤を使用することもできる。イオントラップ剤としては特に制限は無く、従来公知のものを用いることができる。特に、下記組成式で表されるヒドロタルサイト又は下記組成式で表されるビスマスの含水酸化物が好ましい。



なお、上記ヒドロタルサイトは、市販品として協和化学工業株式会社製、商品名：DHT-4Aとして入手可能である。また、上記ビスマスは、市販品として東亜合成株式会社製、商品名：IXE500として入手可能である。また、必要に応じてその他のイオントラップ剤を用いてもよい。例えば、マグネシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、アンチモン等から選ばれる元素の含水酸化物などが挙げられる。これらのイオントラップ剤は、単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0067】

組成物がマイグレーション抑制剤を有する場合、マイグレーション抑制剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01～5.0質量%が好ましく、0.05～2.0質量%がより好ましく、0.1～1.0質量%がさらに好ましい。

マイグレーション抑制剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。マイグレーション抑制剤が2種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

【0068】

<重合禁止剤>

本発明の感光性樹脂組成物は、重合禁止剤を含むことが好ましい。重合禁止剤を含むことにより、感光性樹脂組成物塗布液や、感光性樹脂組成物の保存安定性が効果的に達成される。

重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、p-tert-ブチルカテコール、p-ベンゾキノン、ジフェニル-p-ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、フェノチアジン、N-ニトロソジフェニルアミン、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-4-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-(1-ナフチル)ヒドロキシアミンアンモニウム塩、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-tert-ブチル)フェニルメタンなどが好適に用いられる。また、特開2015-127817号公報の段落0060に記載の重合禁止剤、および、国際公開2015/125469号の段落0031～0046に記載の化合物を用いることもできる。

組成物が重合禁止剤を有する場合、重合禁止剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01～5質量%が好ましい。

重合禁止剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。重合禁止剤が2種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

【0069】

<光ラジカル重合開始剤>

本発明の感光性樹脂組成物は、光ラジカル重合開始剤(以下、単に、「光重合開始剤」ということがある。)を含むことが好ましい。光ラジカル重合開始剤を含むことにより、

10

20

30

40

50

組成物を半導体ウエハなどに適用して組成物層を形成した後、光を照射することで、発生するラジカルによる硬化が起こり、光照射部における溶解性を低下させることができる。このため、例えば、電極部のみをマスクしたパターンを持つフォトマスクを介して上記組成物層を露光することで、電極のパターンにしたがって、溶解性の異なる領域を簡単に作製できるという利点がある。

【0070】

光重合開始剤としては、重合性化合物の重合反応（架橋反応）を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、公知の光重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視領域の光線に対して感光性を有するものが好ましい。また、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよい。

10

光重合開始剤は、約300～800nm（好ましくは330～500nm）の範囲内に少なくとも約50のモル吸光係数を有する化合物を、少なくとも1種含有していることが好ましい。化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができるが、具体的には、例えば、紫外可視分光光度計（Varian社製Cary-5 spectrophotometer）にて、酢酸エチル溶剤を用い、0.01g/Lの濃度で測定することが好ましい。

【0071】

光重合開始剤としては、公知の化合物を制限なく使用できるが、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの、トリハロメチル基を有するものなど）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノン、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ素化合物、鉄アレーン錯体などが挙げられる。

20

【0072】

トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (1969)記載の化合物、英国特許1388492号明細書記載の化合物、特開昭53-133428号公報に記載の化合物、独国特許3337024号明細書記載の化合物、F. C. SchaeferなどによるJ. Org. Chem.; 29, 1527 (1964)記載の化合物、特開昭62-58241号公報に記載の化合物、特開平5-281728号公報に記載の化合物、特開平5-34920号公報に記載の化合物、米国特許第4212976号明細書に記載されている化合物などが挙げられる。

30

【0073】

米国特許第4212976号明細書に記載されている化合物としては、例えば、オキサジアゾール骨格を有する化合物（例えば、2-トリクロロメチル-5-フェニル-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-クロロフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(2-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリプロモメチル-5-フェニル-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリプロモメチル-5-(2-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール；2-トリクロロメチル-5-スチリル-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-クロロスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-メトキシスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリプロモメチル-5-スチリル-1,3,4-オキサジアゾールなど）などが挙げられる。

40

【0074】

また、上記以外の光重合開始剤として、特開2015-087611号公報の段落0086に記載の化合物、特開昭53-133428号公報、特公昭57-1819号公報、同57-6096号公報、及び米国特許第3615455号明細書に記載された化合物な

50

どが例示され、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

【0075】

ケトン化合物としては、例えば、特開2015-087611号公報の段落0087に記載の化合物が例示され、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

市販品では、カヤキュア-DETX（日本化薬製）も好適に用いられる。

【0076】

光重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、及び、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第4225898号公報に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤も用いることができる。

ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、IRGACURE-184（IRGACUREは登録商標）、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959、IRGACURE-127（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。

アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE-907、IRGACURE-369、及び、IRGACURE-379（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。

アミノアセトフェノン系開始剤として、365nmまたは405nm等の波長光源に吸収極大波長がマッチングされた特開2009-191179号公報に記載の化合物も用いることができる。

アシルホスフィン系開始剤としては、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイドなどが挙げられる。また、市販品であるIRGACURE-819やIRGACURE-TPO（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。

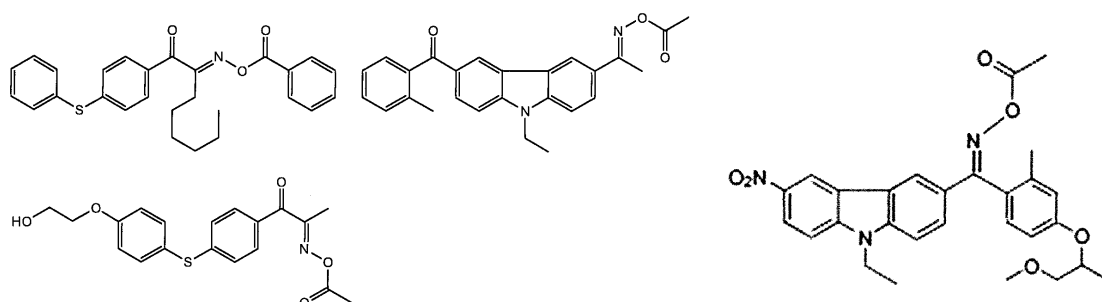
メタロセン化合物としては、IRGACURE-784（BASF社製）などが例示される。

【0077】

光重合開始剤として、より好ましくはオキシム化合物が挙げられる。オキシム化合物を用いることにより、露光ラチチュードをより効果的に向上させることが可能になる。オキシム化合物の具体例としては、特開2001-233842号公報に記載の化合物、特開2000-80068号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物を用いることができる。

好ましいオキシム化合物としては、例えば、下記化合物や、3-ベンゾイルオキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-トルエンシルホニルオキシ)イミノブタン-2-オン、及び2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。

【化26】



【0078】

オキシム化合物としては、J. C. S. Perkin II (1979年) p p. 1653 - 1660、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 156 - 162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年) pp. 202 - 232の各文献に記載の化合物、特開2000 - 66385号公報に記載の化合物、特開2000 - 80068号公報、特表2004 - 534797号公報、特開2006 - 342166号公報の各公報に記載の化合物等が挙げられる。

市販品ではIRGACURE OXE - 01 (BASF社製)、IRGACURE OXE - 02 (BASF社製)、N - 1919 (ADEKA社製)も好適に用いられる。また、TR - PBG - 304 (常州強力電子新材料有限公司製)、アデカアークルズNCI - 831およびアデカアークルズNCI - 930 (ADEKA社製)も用いることができる。また、TR - PBG - 304 (常州強力電子新材料有限公司製)、アデカアークルズNCI - 831およびアデカアークルズNCI - 930 (ADEKA社製)も用いることができる。また、DFI - 091 (ダイトーケミックス株式会社製)も用いることができる。

【0079】

また、カルバゾール環のN位にオキシムが連結した特表2009 - 519904号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許7626957号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開2010 - 15025号公報および米国特許公開2009 - 292039号記載の化合物、国際公開WO2009 - 131189号公報に記載のケトオキシム化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含む米国特許7556910号公報に記載の化合物、405nmに吸収極大を有しg線光源に対して良好な感度を有する特開2009 - 221114号公報に記載の化合物などを用いてもよい。

また、特開2007 - 231000号公報、及び、特開2007 - 322744号公報に記載される環状オキシム化合物も好適に用いることができる。環状オキシム化合物の中でも、特に特開2010 - 32985号公報、特開2010 - 185072号公報に記載されるカルバゾール色素に縮環した環状オキシム化合物は、高い光吸収性を有し高感度化の観点から好ましい。

また、オキシム化合物の特定部位に不飽和結合を有する化合物である、特開2009 - 242469号公報に記載の化合物も好適に使用することができる。

さらに、また、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることも可能である。そのようなオキシム化合物の具体例としては、特開2010 - 262028号公報に記載されている化合物、特表2014 - 500852号公報の0345段落に記載されている化合物24、36 ~ 40、特開2013 - 164471号公報の0101段落に記載されている化合物(C - 3)などが挙げられる。また、具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

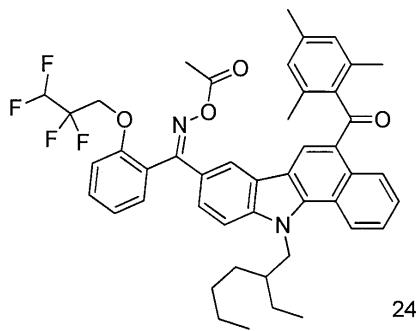
。

10

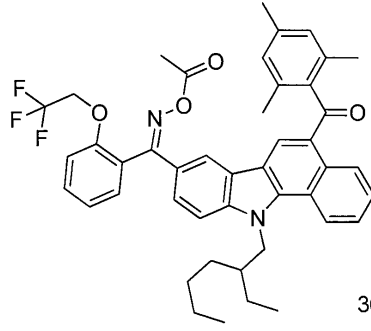
20

30

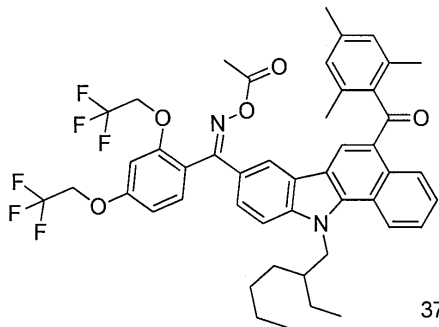
【化 27】



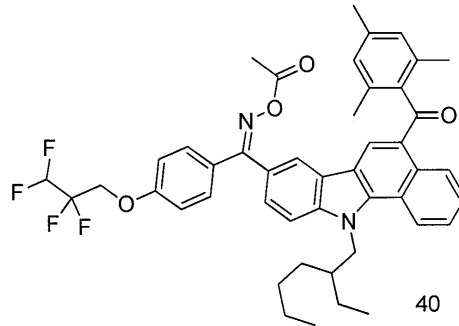
24



36



37



40

最も好ましいオキシム化合物は、特開2007-269779号公報に示される特定置換基を有するオキシム化合物や、特開2009-191061号公報に示されるチオアリール基を有するオキシム化合物などが挙げられる。

【0080】

光重合開始剤は、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、ホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、オニウム塩化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体及びその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3-アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

さらに好ましくは、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、ホスフィンオキサイド化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、オニウム塩化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物であり、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、ベンゾフェノン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が最も好ましく、オキシム化合物を用いるのが最も好ましい。

また、光重合開始剤は、ベンゾフェノン、N,N-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)等のN,N-テトラアルキル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルホルノフェニル)-プロパノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパノン-1等の芳香族ケトン、アルキルアントラキノン等の芳香環と縮環したキノン類、ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、ベンゾイン、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体などを用いることもできる。また、下記式(I)で表される化合物を用いることもできる。

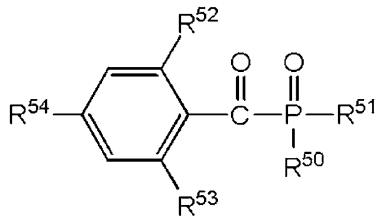
10

20

30

40

【化28】

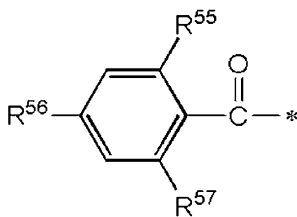


式(1)

式(I)中、R⁵⁰は、炭素数1~20のアルキル基；1個以上の酸素原子によって中断された炭素数2~20のアルキル基；炭素数1~12のアルコキシ基；フェニル基；炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基、ハロゲン原子、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、炭素数2~12のアルケニル基、1個以上の酸素原子によって中断された炭素数2~18のアルキル基および炭素数1~4のアルキル基の少なくとも1つで置換されたフェニル基；又はピフェニルであり、R⁵¹は、式(II)で表される基であるが、R⁵⁰と同じ基であり、R⁵²~R⁵⁴は各々独立に炭素数1~12のアルキル、炭素数1~12のアルコキシ又はハロゲンである。

10

【化29】



式(II)

20

式中、R⁵⁵~R⁵⁷は、上記式(I)のR⁵²~R⁵⁴と同じである。

【0081】

また、光重合開始剤は、国際公開2015/125469号の段落0048~0055に記載の化合物を用いることもできる。

【0082】

組成物が光重合開始剤を含む場合、光重合開始剤の含有量は、組成物の全固形分に対し0.1~30質量%が好ましく、より好ましくは0.1~20質量%であり、さらに好ましくは0.1~10質量%である。

30

光重合開始剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。光重合開始剤が2種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

【0083】

<他の重合性化合物>

本発明の組成物は、上記ウレタン(メタ)アクリレート以外の他の重合性化合物を含有していてもよい。他の重合性化合物は、重合性基を有する化合物であって、ラジカル、酸、塩基などにより架橋反応が可能な公知の化合物を用いることができる。重合性基とは、上記ポリイミド前駆体等の所で述べた重合性基などが例示される。

40

本発明で用いるエチレン性不飽和結合を有する化合物としては、エチレン性不飽和基を2個以上含む化合物であることがより好ましい。

重合性化合物は、例えば、モノマー、プレポリマー、オリゴマー又はそれらの混合物並びにそれらの多量体などの化学的形態のいずれであってもよい。

【0084】

本発明において、モノマータイプの重合性化合物(以下、重合性モノマーともいう)は、高分子化合物とは異なる化合物である。重合性モノマーは、典型的には、低分子化合物であり、分子量2000以下の低分子化合物であることが好ましく、1500以下の低分子化合物であることがより好ましく、分子量900以下の低分子化合物であることがさらに好ましい。なお、重合性モノマーの分子量は、通常、100以上である。

50

また、オリゴマータイプの重合性化合物は、典型的には比較的低い分子量の重合体であり、10個から100個の重合性モノマーが結合した重合体であることが好ましい。オリゴマータイプの重合性化合物の重量平均分子量は、2000~20000であることが好ましく、2000~15000がより好ましく、2000~10000であることが最も好ましい。

【0085】

本発明における重合性化合物の官能基数は、1分子中における重合性基の数を意味する

。重合性化合物は、解像性の観点から、重合性基を2個以上含む2官能以上の重合性化合物を少なくとも1種含むことが好ましく、3官能以上の重合性化合物を少なくとも1種含むことがより好ましい。

10

また、本発明における重合性化合物は、三次元架橋構造を形成して耐熱性を向上できるという点から、3官能以上の重合性化合物を少なくとも1種含むことが好ましい。また、2官能以下の重合性化合物と3官能以上の重合性化合物との混合物であってもよい。

他の重合性化合物としては、エチレン性不飽和結合を有する化合物、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基またはアシルオキシメチル基を有する化合物、エポキシ化合物（エポキシ基を有する化合物）、オキセタン化合物（オキセタニル基を有する化合物）、ベンゾオキサジン化合物（ベンゾオキサゾリル基を有する化合物）が挙げられる。

他の重合性化合物を配合する場合、本発明の組成物の固形分の1~30質量%が好ましい。これらの他の重合性化合物は、1種のみ用いてもよいし、2種以上用いてもよい。2種以上用いる場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

20

また、本発明の組成物は、実質的に他の重合性化合物を含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、本発明の組成物に含まれる所定のウレタン（メタ）アクリレート量の5質量%以下、好ましくは1質量%以下であることをいう。

【0086】

<熱塩基発生剤>

本発明の組成物は、熱塩基発生剤を含んでもよい。

熱塩基発生剤としては、その種類等は特に定めるものではないが、40以上に加熱すると塩基を発生する酸性化合物、および、 pK_a が0~4のアニオンとアンモニウムカチオンとを有するアンモニウム塩から選ばれる少なくとも一種を含む熱塩基発生剤を含むことが好ましい。ここで、 pK_a とは、多価の酸の第一のプロトンの解離定数（ K_a ）の対数表示（ $-\log_{10} K_a$ ）を示す。

30

このような化合物を配合することにより、ポリイミド前駆体の環化反応を低温で行うことができ、また、より安定性に優れた組成物とすることができる。また、熱塩基発生剤は、加熱しなければ塩基を発生しないので、ポリイミド前駆体と共存させても、保存中におけるポリイミド前駆体の環化を抑制でき、保存安定性に優れている。

【0087】

本発明における熱塩基発生剤は、40以上に加熱すると塩基を発生する酸性化合物（A1）、および、 pK_a が0~4のアニオンとアンモニウムカチオンとを有するアンモニウム塩（A2）から選ばれる少なくとも一種を含む。

40

上記酸性化合物（A1）および上記アンモニウム塩（A2）は、加熱すると塩基を発生するので、これらの化合物から発生した塩基により、ポリイミド前駆体の環化反応を促進でき、ポリイミド前駆体の環化を低温で行うことができる。また、これらの化合物は、塩基により環化して硬化するポリイミド前駆体と共存させても、加熱しなければポリイミド前駆体の環化が殆ど進行しないので、安定性に優れたポリイミド前駆体組成物を調製することができる。

なお、本明細書において、酸性化合物とは、化合物を容器に1g採取し、イオン交換水とテトラヒドロフランとの混合液（質量比は水/テトラヒドロフラン=1/4）を50mL加えて、室温で1時間攪拌する。その溶液をpHメーターを用いて、20にて測定した値が7未満である化合物を意味する。

50

【0088】

本発明において、酸性化合物(A1)およびアンモニウム塩(A2)の塩基発生温度は、40以上が好ましく、120~200がより好ましい。塩基発生温度の上限は、190以下が好ましく、180以下がより好ましく、165以下がさらに好ましい。塩基発生温度の下限は、130以上が好ましく、135以上がより好ましい。

酸性化合物(A1)およびアンモニウム塩(A2)の塩基発生温度が120以上であれば、保存中に塩基が発生しにくいので、安定性に優れたポリイミド前駆体組成物を調製することができる。酸性化合物(A1)およびアンモニウム塩(A2)の塩基発生温度が200以下であれば、ポリイミド前駆体の環化温度を低減できる。塩基発生温度は、例えば、示差走査熱量測定を用い、化合物を耐圧カプセル中5 /分で250まで加熱し、最も温度が低い発熱ピークのピーク温度を読み取り、ピーク温度を塩基発生温度として測定することができる。

10

【0089】

本発明において、熱塩基発生剤により発生する塩基は、2級アミンまたは3級アミンが好ましく、3級アミンがより好ましい。3級アミンは、塩基性が高いので、ポリイミド前駆体の環化温度をより低下できる。また、熱塩基発生剤により発生する塩基の沸点は、80以上であることが好ましく、100以上であることが好ましく、140以上であることが最も好ましい。また、発生する塩基の分子量は、80~2000が好ましい。下限は100以上がより好ましい。上限は500以下がより好ましい。なお、分子量の値は、構造式から求めた理論値である。

20

【0090】

本発明において、上記酸性化合物(A1)は、アンモニウム塩から選ばれる1種以上を含むことが好ましい。

【0091】

本発明において、上記アンモニウム塩(A2)は、酸性化合物であることが好ましい。なお、上記アンモニウム塩(A2)は、40以上(好ましくは120~200)に加熱すると塩基を発生する酸性化合物を含む化合物であってもよいし、40以上(好ましくは120~200)に加熱すると塩基を発生する酸性化合物を除く化合物であってもよい。

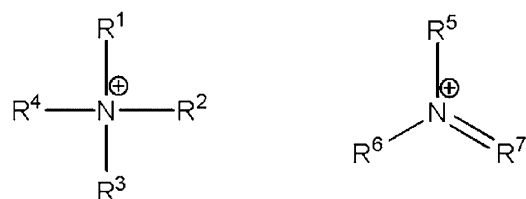
【0092】

<<アンモニウム塩>>

本発明において、アンモニウム塩とは、下記式(101)または式(102)で表されるアンモニウムカチオンと、アニオンとの塩を意味する。アニオンは、アンモニウムカチオンのいずれかの一部と共有結合を介して結合していてもよく、アンモニウムカチオンの分子外に有していてもよいが、アンモニウムカチオンの分子外に有していることが好ましい。なお、アニオンが、アンモニウムカチオンの分子外に有するとは、アンモニウムカチオンとアニオンが共有結合を介して結合していない場合をいう。以下、カチオン部の分子外のアニオンを対アニオンともいう。

式(101) 式(102)

【化30】



式中R¹~R⁶は、それぞれ独立に、水素原子または炭化水素基を表し、式R⁷は炭化水素基を表す。R¹とR²、R³とR⁴、R⁵とR⁶、R⁵とR⁷はそれぞれ結合して環を形成してもよい。

【0093】

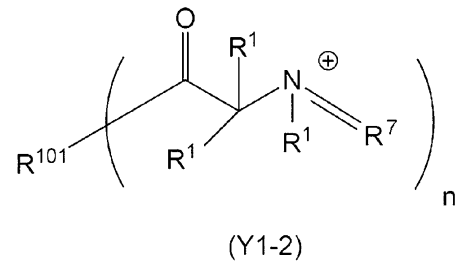
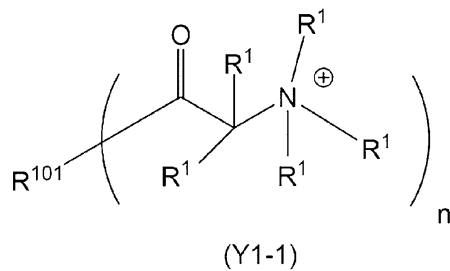
30

40

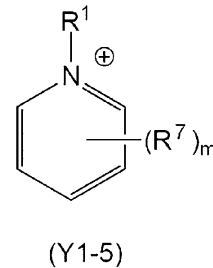
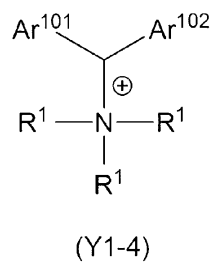
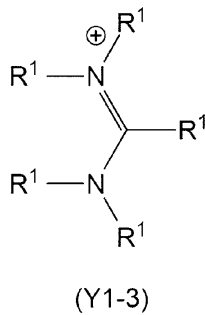
50

アンモニウムカチオンは、下記式 (Y 1 - 1) ~ (Y 1 - 5) のいずれかで表されることが好ましい。

【化 3 1】



10



20

【 0 0 9 4 】

上記式において、 R^{101} は、 n 価の有機基を表し、 R^1 および R^7 は、式 (1 0 1) または式 (1 0 2) における R^1 および R^7 と同義である。

Ar^{101} および Ar^{102} は、それぞれ独立に、アリアル基を表し、

n は、1 以上の整数を表し、

m は、0 ~ 5 の整数を表す。

【 0 0 9 5 】

本発明において、アンモニウム塩は、 $pK_a 1$ が 0 ~ 4 のアニオンとアンモニウムカチオンとを有することが好ましい。アニオンの $pK_a 1$ の上限は、3.5 以下がより好ましく、3.2 以下が一層好ましい。下限は、0.5 以上が好ましく、1.0 以上がより好ましい。アニオンの $pK_a 1$ が上記範囲であれば、ポリイミド前駆体を低温で環化でき、さらには、ポリイミド前駆体組成物の安定性を向上できる。 $pK_a 1$ が 4 以下であれば、熱塩基発生剤の安定性が良好で、加熱なしに塩基が発生することを抑制でき、ポリイミド前駆体組成物の安定性が良好である。 $pK_a 1$ が 0 以上であれば、発生した塩基が中和されにくく、ポリイミド前駆体の環化効率が良好である。

30

アニオンの種類は、カルボン酸アニオン、フェノールアニオン、リン酸アニオンおよび硫酸アニオンから選ばれる 1 種が好ましく、塩の安定性と熱分解性を両立させられるという理由からカルボン酸アニオンがより好ましい。すなわち、アンモニウム塩は、アンモニウムカチオンとカルボン酸アニオンとの塩がより好ましい。

40

カルボン酸アニオンは、2 個以上のカルボキシ基を持つ 2 価以上のカルボン酸のアニオンが好ましく、2 価のカルボン酸のアニオンがより好ましい。この態様によれば、ポリイミド前駆体組成物の安定性、硬化性および現像性をより向上できる熱塩基発生剤とすることができる。特に、2 価のカルボン酸のアニオンを用いることで、ポリイミド前駆体組成物の安定性、硬化性および現像性をさらに向上できる。

本発明において、カルボン酸アニオンは、 $pK_a 1$ が 4 以下のカルボン酸のアニオンであることが好ましい。 $pK_a 1$ は、3.5 以下がより好ましく、3.2 以下が一層好ましい。この態様によれば、ポリイミド前駆体組成物の安定性をより向上できる。

ここで $pK_a 1$ とは、酸の第一解離定数の逆数の対数を表し、Determination of Organic Structures by Physical Met

50

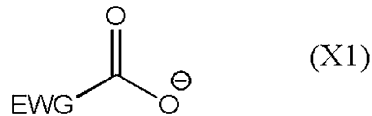
hods (著者: Brown, H. C., McDaniel, D. H., Haffliger, O., Nachod, F. C.; 編纂: Braude, E. A., Nachod, F. C.; Academic Press, New York, 1955) や、Data for Biochemical Research (著者: Dawson, R. M. C. et al; Oxford, Clarendon Press, 1959) に記載の値を参照することができる。これらの文献に記載の無い化合物については、ACD/pKa (ACD/Labs製) のソフトを用いて構造式より算出した値を用いることとする。

【0096】

本発明において、カルボン酸アニオンは、下記式(X1)で表されることが好ましい。

10

【化32】



式(X1)において、EWGは、電子求引性基を表す。

【0097】

本発明において電子求引性基とは、ハメットの置換基定数 m が正の値を示すものを意味する。ここで m は、都野雄甫による総説、有機合成化学協会誌第23巻第8号(1965) P. 631-642 に詳しく説明されている。なお、本発明の電子求引性基は、上記文献に記載された置換基に限定されるものではない。

20

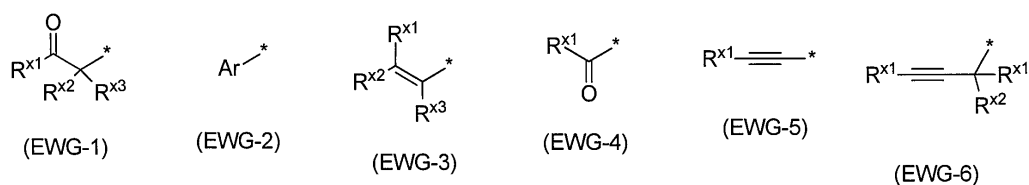
m が正の値を示す置換基の例としては例えば、 CF_3 基 ($m = 0.43$)、 CF_3CO 基 ($m = 0.63$)、 $HC=C$ 基 ($m = 0.21$)、 $CH_2=CH$ 基 ($m = 0.06$)、 Ac 基 ($m = 0.38$)、 $MeOCO$ 基 ($m = 0.37$)、 $MeCOCH=C$ 基 ($m = 0.21$)、 $PhCO$ 基 ($m = 0.34$)、 H_2NCOCH_2 基 ($m = 0.06$) などが挙げられる。なお、 Me はメチル基を表し、 Ac はアセチル基を表し、 Ph はフェニル基を表す。

【0098】

本発明において、EWGは、下記式(EWG-1)~(EWG-6)で表される基を表すことが好ましい。

30

【化33】



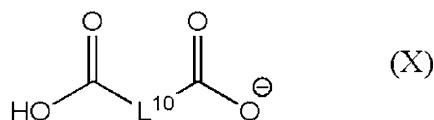
式中、 $R^{x1} \sim R^{x3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヒドロキシ基またはカルボキシ基を表し、 Ar は芳香族基を表す。

【0099】

本発明において、カルボン酸アニオンは、下記式(X)で表されることが好ましい。

40

【化34】



式(X)において、 L^{10} は、単結合、または、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-NR^x-$ およびこれらの組み合わせから選ばれる2価の連結基を表し、 R^x は、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。

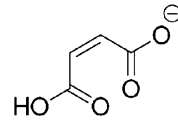
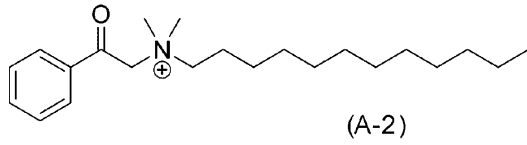
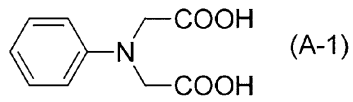
【0100】

カルボン酸アニオンの具体例としては、マレイン酸アニオン、フタル酸アニオン、 $N-$

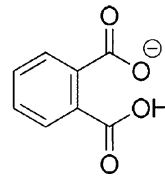
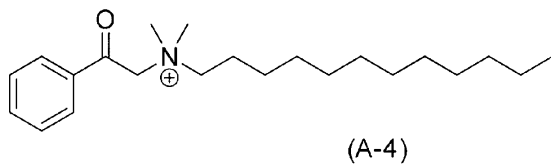
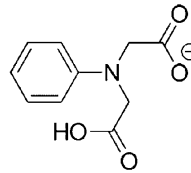
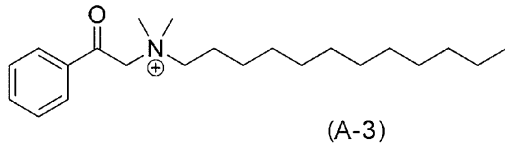
50

フェニルイミノ酢酸アニオンおよびシュウ酸アニオンが挙げられる。これらを好ましく用いることができる。

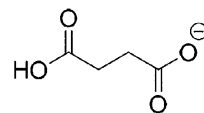
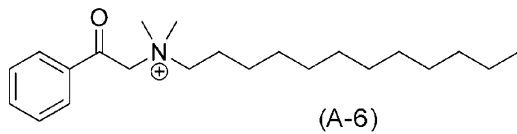
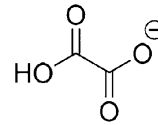
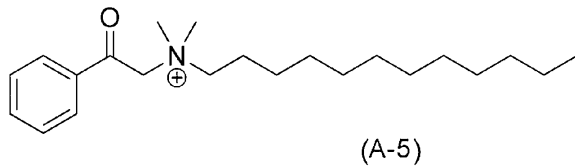
【化 3 5】



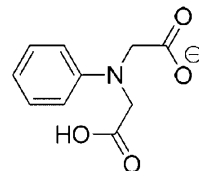
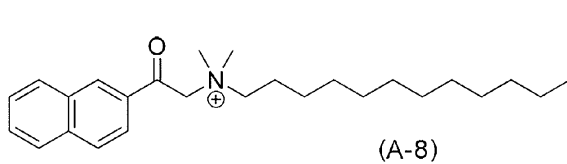
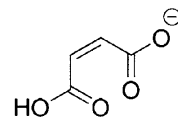
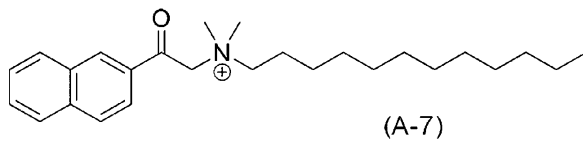
10



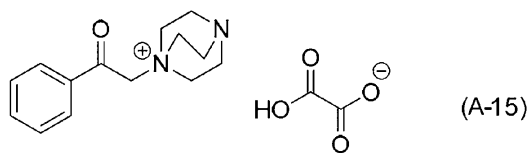
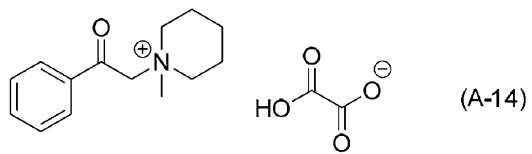
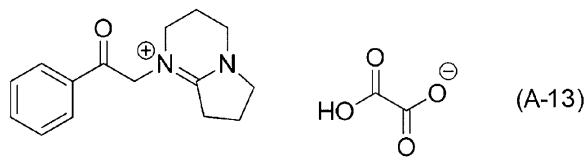
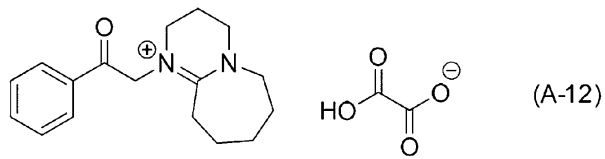
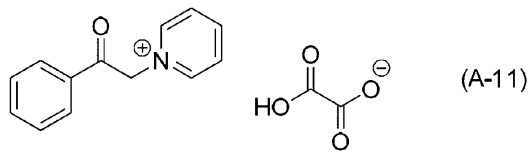
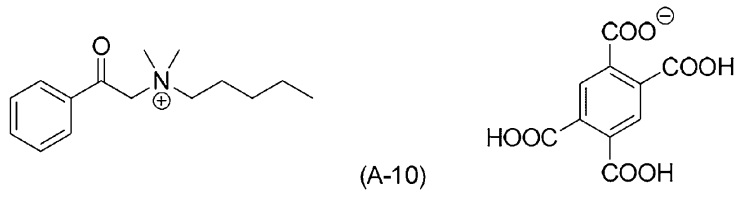
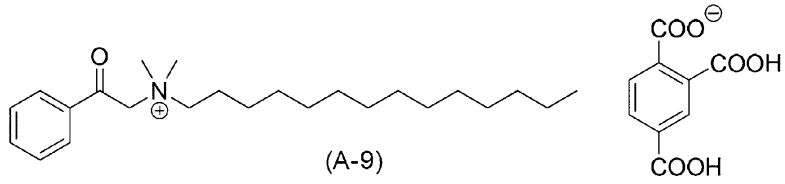
20



30



【化 3 6】



【 0 1 0 1 】

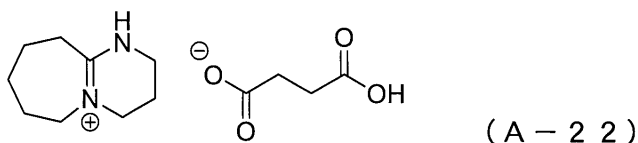
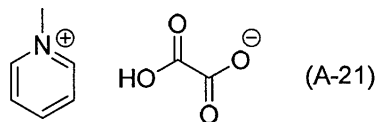
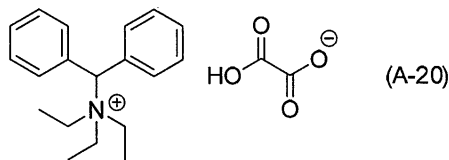
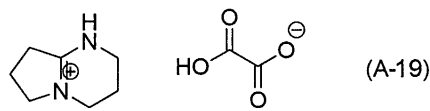
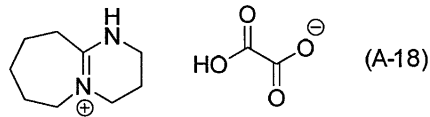
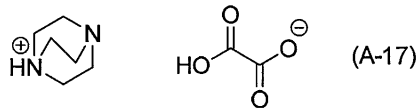
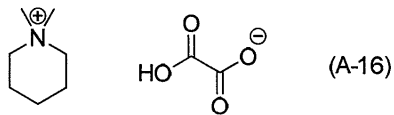
10

20

30

40

【化 3 7】



【0102】

熱塩基発生剤を用いる場合、組成物における熱塩基発生剤の含有量は、組成物の全固形分に対し、0.1～50質量%が好ましい。下限は、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上が更に好ましい。上限は、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下が更に好ましい。

熱塩基発生剤は、1種または2種以上を用いることができる。2種以上を用いる場合は、合計量が上記範囲であることが好ましい。

<光塩基発生剤>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、光塩基発生剤を含んでいてもよい。光塩基発生剤とは、露光により塩基を発生するものであり、常温常圧の通常の条件下では活性を示さないが、外部刺激として電磁波の照射と加熱が行なわれると、塩基（塩基性物質）を発生するものであれば特に限定されるものではない。露光により発生した塩基はポリイミド前駆体を加熱により硬化させる際の触媒として働くため、ネガ型において好適に用いることができる。

【0103】

光塩基発生剤の含有量としては、所望のパターンを形成できるものであれば特に限定さ

10

20

30

40

50

れるものではなく、一般的な含有量とすることができる。光塩基発生剤が、樹脂100質量部に対して、0.01質量部以上30質量部未満の範囲内であることが好ましく、0.05質量部～25質量部の範囲内であることがより好ましく、0.1質量部～20質量部の範囲内であることがさらに好ましい。

【0104】

本発明においては、光塩基発生剤として公知のものを用いることができる。例えば、M. Shirai, and M. Tsunooka, Prog. Polym. Sci., 21, 1 (1996); 角岡正弘, 高分子加工, 46, 2 (1997); C. Kutal, Coord. Chem. Rev., 211, 353 (2001); Y. Kaneko, A. Sarker, and D. Neckers, Chem. Mater., 11, 170 (1999); H. Tachi, M. Shirai, and M. Tsunooka, J. Photopolym. Sci. Technol., 13, 153 (2000); M. Winkle, and K. Graziano, J. Photopolym. Sci. Technol., 3, 419 (1990); M. Tsunooka, H. Tachi, and S. Yoshitaka, J. Photopolym. Sci. Technol., 9, 13 (1996); K. Suyama, H. Araki, M. Shirai, J. Photopolym. Sci. Technol., 19, 81 (2006)に記載されているように、遷移金属化合物錯体や、アンモニウム塩などの構造を有するものや、アミジン部分がカルボン酸と塩形成することで潜在化されたもののように、塩基成分が塩を形成することにより中和されたイオン性の化合物や、カルバメート誘導体、オキシムエステル誘導体、アシル化合物などのウレタン結合やオキシム結合などにより塩基成分が潜在化された非イオン性の化合物を挙げることができる。

本発明に用いることができる光塩基発生剤は、特に限定されず公知のものを用いることができ、例えば、カルバメート誘導体、アミド誘導体、イミド誘導体、コバルト錯体類、イミダゾール誘導体、桂皮酸アミド誘導体、オキシム誘導体等が挙げられる。

【0105】

光塩基発生剤から発生される塩基性物質としては特に限定されないが、アミノ基を有する化合物、特にモノアミンや、ジアミンなどのポリアミン、また、アミジンなどが挙げられる。

発生される塩基性物質は、より塩基性度の高いアミノ基を有する化合物が好ましい。ポリイミド前駆体のイミド化における脱水縮合反応等に対する触媒作用が強く、より少量の添加で、より低い温度での脱水縮合反応等における触媒効果の発現が可能となるからである。つまりは、発生した塩基性物質の触媒効果が大きい為、ネガ型感光性樹脂組成物としての見た目の感度は向上する。

上記触媒効果の観点からアミジン、脂肪族アミンであることが好ましい。

【0106】

光塩基発生剤としては、構造中に塩を含まない光塩基発生剤であることが好ましく、光塩基発生剤において発生する塩基部分の窒素原子上に電荷がないことが好ましい。光塩基発生剤としては、発生する塩基が共有結合を用いて潜在化されていることが好ましく、塩基の発生機構が、発生する塩基部分の窒素原子と隣接する原子との間の共有結合が切断されて塩基が発生するものであることが好ましい。構造中に塩を含まない光塩基発生剤であると、光塩基発生剤を中性にすることができるため、溶剤溶解性がより良好であり、ポットライフが向上する。このような理由から、本発明で用いられる光塩基発生剤から発生するアミンは、1級アミン又は2級アミンが好ましい。

【0107】

また、上記のような理由から光塩基発生剤としては、上述のように発生する塩基が共有結合を用いて潜在化されていることが好ましく、発生する塩基がアミド結合、カルバメート結合、オキシム結合を用いて潜在化されていることが好ましい。

本発明に係る光塩基発生剤としては、例えば、特開2009-80452号公報及び国際公開第2009/123122号パンフレットで開示されたような桂皮酸アミド構造を

有する光塩基発生剤、特開2006-189591号公報及び特開2008-247747号公報で開示されたようなカルバメート構造を有する光塩基発生剤、特開2007-249013号公報及び特開2008-003581号公報で開示されたようなオキシム構造、カルバモイルオキシム構造を有する光塩基発生剤等が挙げられるが、これらに限定されず、その他にも公知の光塩基発生剤の構造を用いることができる。

【0108】

その他、光塩基発生剤としては、特開2012-93746号公報の段落0185~0188、0199~0200および0202に記載の化合物、特開2013-194205号公報の段落0022~0069に記載の化合物、特開2013-204019号公報の段落0026~0074に記載の化合物、ならびに国際公開WO2010/064631号公報の段落0052に記載の化合物が例として挙げられる。

10

【0109】

<熱酸発生剤>

本発明の組成物は、熱酸発生剤を含んでいてもよい。熱酸発生剤は、加熱により酸を発生し、ポリイミド前駆体等の環化を促進し硬化膜の機械特性をより向上させる他、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基またはアシルオキシメチル基を有する化合物、エポキシ化合物、オキセタン化合物およびベンゾオキサジン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の架橋反応を促進させる効果がある。

【0110】

熱酸発生剤の熱分解開始温度は、50 ~ 270 が好ましく、250 以下がより好ましい。また、組成物を基板に塗布した後の乾燥（プリベーク：約70 ~ 140 ）時には酸を発生せず、その後の露光、現像でパターンニングした後の最終加熱（キュア：約100 ~ 400 ）時に酸を発生するものを選択すると、現像時の感度低下を抑制できるため好ましい。

20

【0111】

熱酸発生剤から発生する酸は強酸が好ましく、例えば、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などのアリールスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ブタンスルホン酸などのアルキルスルホン酸やトリフルオロメタンスルホン酸などのハロアルキルスルホン酸などが好ましい。このような熱酸発生剤の例としては、特開2013-072935号公報の段落0055に記載のものが挙げられる。

30

【0112】

中でも、硬化膜中の残留が少なく硬化膜物性を低下させないという観点から、炭素数1~4のアルキルスルホン酸や炭素数1~4のハロアルキルスルホン酸を発生するものがより好ましく、メタンスルホン酸（4-ヒドロキシフェニル）ジメチルスルホニウム、メタンスルホン酸（4-（（メトキシカルボニル）オキシ）フェニル）ジメチルスルホニウム、メタンスルホン酸ベンジル（4-ヒドロキシフェニル）メチルスルホニウム、メタンスルホン酸ベンジル（4-（（メトキシカルボニル）オキシ）フェニル）メチルスルホニウム、メタンスルホン酸（4-ヒドロキシフェニル）メチル（（2-メチルフェニル）メチル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（4-ヒドロキシフェニル）ジメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（4-（（メトキシカルボニル）オキシ）フェニル）ジメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ベンジル（4-ヒドロキシフェニル）メチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ベンジル（4-（（メトキシカルボニル）オキシ）フェニル）メチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（4-ヒドロキシフェニル）メチル（（2-メチルフェニル）メチル）スルホニウム、3-（5-（（（プロピルスルホニル）オキシ）イミノ）チオフェン-2（5H）-イリデン）-2-（o-トリル）プロパンニトリル、2,2-ビス（3-（メタンスルホニルアミノ）-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパンが好ましい。

40

【0113】

また、特開2013-167742号公報の段落0059に記載の化合物も熱酸発生剤として好ましい。

50

【0114】

熱酸発生剤の含有量は、ポリイミド前駆体等100質量部に対して0.01質量部以上が好ましく、0.1質量部以上がより好ましい。0.01質量部以上含有することで、架橋反応およびポリイミド前駆体等の環化が促進されるため、硬化膜の機械特性および耐薬品性をより向上させることができる。また、硬化膜の電気絶縁性の観点から、20質量部以下が好ましく、15質量部以下がより好ましく、10質量部以下がより好ましい。

熱酸発生剤は、1種のみ用いても、2種以上用いてもよい。2種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0115】

<熱重合開始剤>

本発明の組成物は、熱重合開始剤（好ましくは熱ラジカル重合開始剤）を含んでいてもよい。熱ラジカル重合開始剤としては、公知の熱ラジカル重合開始剤を用いることができる。

熱ラジカル重合開始剤は、熱のエネルギーによってラジカルを発生し、重合性化合物の重合反応を開始又は促進させる化合物である。熱ラジカル重合開始剤を添加することによって、ポリイミド前駆体等の環化反応を進行させる際に、重合性化合物の重合反応を進行させることができる。また、ポリイミド前駆体等がエチレン性不飽和結合を含む場合は、ポリイミド前駆体等の環化と共に、ポリイミド前駆体等の重合反応を進行させることもできるので、より高耐熱化が達成できることとなる。

熱ラジカル重合開始剤としては、芳香族ケトン類、オニウム塩化合物、過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、ポレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物、活性エステル化合物、炭素ハロゲン結合を有する化合物、アゾ系化合物等が挙げられる。中でも、過酸化物又はアゾ系化合物がより好ましく、過酸化物が特に好ましい。

本発明で用いる熱ラジカル重合開始剤は、10時間半減期温度が90～130であることが好ましく、100～120であることがより好ましい。

具体的には、特開2008-63554号公報の段落0074～0118に記載されている化合物が挙げられる。

市販品では、パーブチルZおよびパークミルD（日油（株）製）を好適に用いることができる。

【0116】

組成物が熱ラジカル重合開始剤を有する場合、熱ラジカル重合開始剤の含有量は、組成物の全固形分に対し0.1～50質量%が好ましく、0.1～30質量%がより好ましく、0.1～20質量%が特に好ましい。また、重合性化合物100質量部に対し、熱ラジカル重合開始剤を0.1～50質量部含むことが好ましく、0.5～30質量部含むことが好ましい。この態様によれば、より耐熱性に優れた硬化膜を形成しやすい。

熱ラジカル重合開始剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。熱ラジカル重合開始剤が2種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

【0117】

<腐食防止剤>

本発明の組成物には、腐食防止剤を添加することが好ましい。腐食防止剤は、金属配線からのイオンの流出を防ぐ目的で添加し、化合物としては例えば特開2013-15701号公報の0094段落に記載の防錆剤、特開2009-283711号公報の段落0073～0076に記載の化合物、特開2011-59656号公報の段落0052に記載の化合物、特開2012-194520号公報の段落0114、0116および0118に記載の化合物などを使用することができる。中でも、トリアゾール環を有する化合物またはテトラゾール環を有する化合物を好ましく使用することができ、1,2,4-トリアゾール、1,2,3-ベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、1H-テトラゾール、5-メチル-1H-テトラゾールがより好ましく、1H-テトラゾールがもっとも好ましい。

10

20

30

40

50

腐食防止剤の配合量は、ポリイミド前駆体等 100 質量部に対して好ましくは 0.1 ~ 10 質量部であり、さらに好ましくは 0.2 ~ 5 質量部の範囲である。

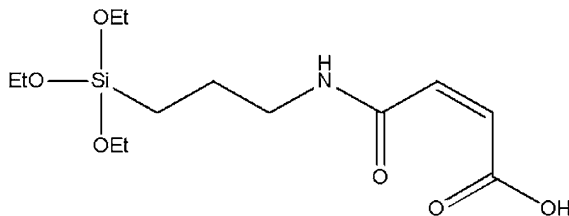
腐食防止剤は、1 種のみ用いても、2 種以上用いてもよい。2 種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0118】

<金属接着性改良剤>

本発明の組成物は、電極や配線などに用いられる金属材料との接着性を向上させるための金属接着性改良剤を含んでいることが好ましい。金属接着性改良剤の例としては、特開 2014-186186 号公報の段落 0046 ~ 0049 や、特開 2013-072935 号公報の段落 0032 ~ 0043 に記載のスルフィド系化合物が挙げられる。金属接着性改良剤としては、また、下記化合物も例示される。

【化 38】



金属接着性改良剤の配合量はポリイミド前駆体等 100 質量部に対して好ましくは 0.1 ~ 30 質量部であり、さらに好ましくは 0.5 ~ 15 質量部の範囲である。0.1 質量部以上とすることで熱硬化後の膜と金属との接着性が良好となり、30 質量部以下とすることで硬化後の膜の耐熱性、機械特性が良好となる。

金属接着性改良剤は 1 種のみでもよいし、2 種以上であってもよい。2 種以上用いるは、その合計が上記範囲であることが好ましい。

【0119】

<シランカップリング剤>

本発明の組成物は、基板との接着性を向上させられる点で、シランカップリング剤を含んでいることが好ましい。シランカップリング剤の例としては、特開 2014-191002 号公報の段落 0062 ~ 0073 に記載の化合物、国際公開 WO 2011/080992 A1 号公報の段落 0063 ~ 0071 に記載の化合物、特開 2014-191252 号公報の段落 0060 ~ 0061 に記載の化合物、特開 2014-41264 号公報の段落 0045 ~ 0052 に記載の化合物、国際公開 WO 2014/097594 号公報の段落 0055 に記載の化合物が挙げられる。また、特開 2011-128358 号公報の段落 0050 ~ 0058 に記載のように異なる 2 種以上のシランカップリング剤を用いることも好ましい。

シランカップリング剤の配合量はポリイミド前駆体等 100 質量部に対して好ましくは 0.1 ~ 20 質量部であり、さらに好ましくは 1 ~ 10 質量部の範囲である。0.1 質量部以上であると、基板とのより十分な密着性を付与することができ、20 質量部以下であると室温保存時において粘度上昇等の問題をより抑制できる。

シランカップリング剤は、1 種のみ用いても、2 種以上用いてもよい。2 種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0120】

<増感色素>

本発明の組成物は、増感色素を含んでも良い。増感色素は、特定の活性放射線を吸収して電子励起状態となる。電子励起状態となった増感色素は、アミン発生剤、熱ラジカル重合開始剤、光重合開始剤などと接触して、電子移動、エネルギー移動、発熱などの作用が生じる。これにより、アミン発生剤、熱ラジカル重合開始剤、光重合開始剤は化学変化を起こして分解し、ラジカル、酸或いは塩基を生成する。

【0121】

10

20

30

40

50

好ましい増感色素の例としては、以下の化合物類に属しており、かつ300nmから450nm域に吸収波長を有するものを挙げるができる。例えば、多核芳香族類（例えば、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、9,10-ジアルコキシアントラセン）、キサンテン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル）、チオキサントン類（例えば、2,4-ジエチルチオキサントン）、シアニン類（例えばチアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリリウム類（例えば、スクアリリウム）、クマリン類（例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン）、スチリルベンゼン類、ジスチリルベンゼン類、カルバゾール類などが挙げられる。

10

【0122】

中でも本発明においては、多核芳香族類（例えば、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン）、チオキサントン類、ジスチリルベンゼン類、スチリルベンゼン類と組み合わせるのが開始効率の観点で好ましく、アントラセン骨格を有する化合物を使用することがより好ましい。特に好ましい具体的な化合物としては9,10-ジエトキシアントラセン、9,10-ジブトキシアントラセンなどが挙げられる。

【0123】

組成物が増感色素を含む場合、増感色素の含有量は、組成物の全固形分に対し、0.01~20質量%が好ましく、0.1~15質量%がより好ましく、0.5~10質量%が更に好ましい。増感色素は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

【0124】

<連鎖移動剤>

本発明の組成物は、連鎖移動剤を含有してもよい。連鎖移動剤は、例えば高分子辞典第三版（高分子学会編、2005年）683-684頁に定義されている。連鎖移動剤としては、例えば、分子内にSH、PH、SiH、GeHを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。特に、チオール化合物（例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール類、2-メルカプトベンズチアゾール類、2-メルカプトベンズオキサゾール類、3-メルカプトトリアゾール類、5-メルカプトテトラゾール類等）を好ましく用いることができる。

30

【0125】

組成物が連鎖移動剤を有する場合、連鎖移動剤の好ましい含有量は、組成物の全固形分100質量部に対し、好ましくは0.01~20質量部、さらに好ましくは1~10質量部、特に好ましくは1~5質量部である。

連鎖移動剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。連鎖移動剤が2種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

【0126】

<界面活性剤>

本発明の組成物には、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

40

特に、フッ素系界面活性剤を含むことで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

フッ素系界面活性剤を含む塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力を低下させることにより、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、少量の液量で数 μm 程度の薄膜を形成した場合であっても

50

、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行える点で有効である。

【0127】

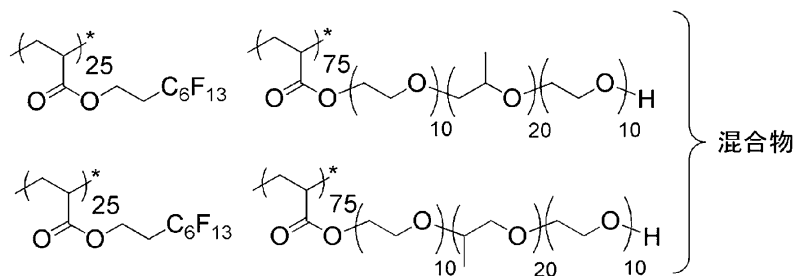
フッ素系界面活性剤のフッ素含有率は、3～40質量%が好適であり、より好ましくは5～30質量%であり、特に好ましくは7～25質量%である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、溶剤溶解性も良好である。

フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F173、同F176、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437、同F475、同F479、同F482、同F554、同F780、同F781（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（OMNOVA社製）等が挙げられる。

フッ素系界面活性剤としてブロックポリマーを用いることもでき、具体例としては、例えば特開2011-89090号公報に記載された化合物が挙げられる。

また、下記化合物も本発明で用いられるフッ素系界面活性剤として例示される。

【化39】



上記の化合物の重量平均分子量は、例えば、14,000である。

【0128】

ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレートおよびプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセロールエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（BASF社製のプルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1）、ソルスパース20000（日本ルーブリゾール（株））等が挙げられる。また、竹本油脂（株）製のパイオニンD-6112-W、和光純薬工業社製の、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002を使用することもできる。

【0129】

カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：EFKA-745、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーであるKP341（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体であるポリフロ-No.75、No.90、No.95（共栄社化学（株）製）、W001（裕商（株）製）等が挙げられる。

【0130】

アニオン系界面活性剤として具体的には、W004、W005、W017（裕商（株）製）等が挙げられる。

【0131】

10

20

30

40

50

シリコン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）製「トーレシリコンDC3PA」、「トーレシリコンSH7PA」、「トーレシリコンDC11PA」、「トーレシリコンSH21PA」、「トーレシリコンSH28PA」、「トーレシリコンSH29PA」、「トーレシリコンSH30PA」、「トーレシリコンSH8400」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」、信越シリコン株式会社製「KP341」、「KF6001」、「KF6002」、ビックケミー社製「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等が挙げられる。

【0132】

組成物が界面活性剤を有する場合、界面活性剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.001～2.0質量%が好ましく、より好ましくは0.005～1.0質量%である。

界面活性剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。界面活性剤が2種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

【0133】

<高級脂肪酸誘導体等>

本発明の組成物には、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で組成物の表面に偏在させてもよい。

組成物が高級脂肪酸誘導体を有する場合、高級脂肪酸誘導体の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1～10質量%が好ましい。

高級脂肪酸誘導体等は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。高級脂肪酸誘導体等が2種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

【0134】

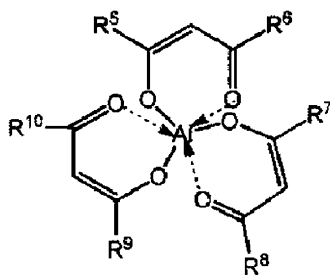
<密着促進剤>

本発明の組成物は、密着促進剤を含んでいてもよい。密着促進剤を含むことにより、密着性をより向上させることができる。

密着促進剤の好ましい例として、下記式(42)で表される化合物が挙げられる。

式(42)

【化40】



(42)

(式(42)中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、それぞれ独立に水素原子または1価の有機基である。)

密着促進剤の好ましい他の一例として、下記式(43)で表される化合物が挙げられる。

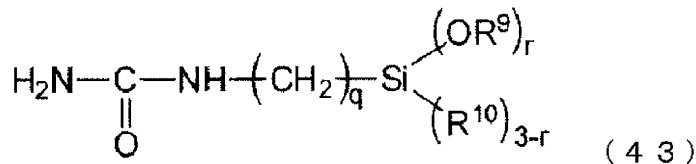
10

20

30

40

【化41】



(式(43)中、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に、炭素数1~5のアルキル基であり、 R^9 が複数存在する場合これらは同じでも異なってもよく、 R^{10} が複数存在する場合これらは同じでも異なってもよく、 q は、1~10の整数であり、 r は、0~3の整数である。)

密着促進剤の具体例としては、アルミキレートA(w)(商品名)(川研ファインケミカル社製、アルミニウムトリスアセチルアセトネート)、アルミキレートD(商品名)(川研ファインケミカル社製、アルミニウムビスエチルアセトアセテート・モノアセチルアセトネート)、TC-401(商品名)(マツモトファインケミカル社製、チタンテトラアセチルアセトネート)、ZC-150(商品名)(マツモトファインケミカル社製、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート)、KBM1003、KBM403、KBM503およびKBM803(以上、商品名、信越シリコン社製)が例示される。

密着促進剤の配合量は、配合する場合、組成物の全固形分の0.01~50質量%が好ましく、0.5~20質量%がより好ましく、0.5~10質量%がさらに好ましい。密着促進剤は、1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0135】

< 溶剤 >

本発明の組成物を塗布によって層状にする場合、溶剤を配合することが好ましい。溶剤は、組成物を層状に形成できれば、公知のものを制限なく使用できる。

エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、-ブチロラクトン、-カプロラクトン、-バレロラクトン、アルキルオキシ酢酸アルキル(例：アルキルオキシ酢酸メチル、アルキルオキシ酢酸エチル、アルキルオキシ酢酸ブチル(例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等))、3-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類(例：3-アルキルオキシプロピオン酸メチル、3-アルキルオキシプロピオン酸エチル等(例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等))、2-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類(例：2-アルキルオキシプロピオン酸メチル、2-アルキルオキシプロピオン酸エチル、2-アルキルオキシプロピオン酸プロピル等(例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル))、2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸メチルおよび2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸エチル(例えば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル等)、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル等、並びに、エーテル類として、例えば、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、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、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、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メチルエーテルアセテート、プロピ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プロピルエーテルアセテート等、並びに、ケトン類とし

10

20

30

40

50

て、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、N-メチル-2-ピロリドン等、並びに、芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン、アニソール、リモネン等、スルホキシド類としてジメチルスルホキシドが好適に挙げられる。

【0136】

溶剤は、塗布面状の改良などの観点から、2種以上を混合する形態も好ましい。なかでも、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される混合溶液が好ましい。ジメチルスルホキシドと γ -ブチロラクトンとの併用が特に好ましい。

10

【0137】

組成物が溶剤を有する場合、溶剤の含有量は、塗布性の観点から、組成物の全固形分濃度が5~80質量%になる量とすることが好ましく、5~70質量%がさらに好ましく、10~60質量%が特に好ましい。

溶剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。溶剤が2種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

また、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およびN,N-ジメチルホルムアミドの含有量は、膜強度の観点から、組成物の全質量に対して5質量%未満が好ましく、1質量%未満がさらに好ましく、0.5質量%未満が一層好ましく、0.1質量%未満が特に好ましい。

20

【0138】

<その他の添加剤>

本発明の組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、各種添加物、例えば、無機粒子、硬化剤、硬化触媒、充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することができる。これらの添加剤を配合する場合、その合計配合量は組成物の固形分の3質量%以下とすることが好ましい。

【0139】

本発明の組成物の水分含有量は、塗布面状の観点から、5質量%未満が好ましく、1質量%未満がさらに好ましく、0.6質量%未満が特に好ましい。

30

【0140】

本発明の組成物の金属含有量は、絶縁性の観点から、5質量ppm未満が好ましく、1質量ppm未満がさらに好ましく、0.5質量ppm未満が特に好ましい。金属としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、クロム、ニッケルなどが挙げられる。金属を複数含む場合は、これらの金属の合計が上記範囲であることが好ましい。

また、組成物に意図せずに含まれる金属不純物を低減する方法としては、組成物を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する、組成物を構成する原料に対してフィルター濾過を行う、装置内をポリテトラフルオロエチレン等でライニングしてコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う等の方法を挙げることができる。

40

【0141】

本発明の組成物は、ハロゲン原子の含有量が、配線腐食性の観点から、500質量ppm未満が好ましく、300質量ppm未満が好ましく、200質量ppm未満が特に好ましい。中でも、ハロゲンイオンの状態で存在するものは、5質量ppm未満が好ましく、1質量ppm未満がさらに好ましく、0.5質量ppm未満が特に好ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子および臭素原子が挙げられる。塩素原子および臭素原子、あるいは塩化物イオンおよび臭化物イオンの合計がそれぞれ上記範囲であることが好ましい。

【0142】

<組成物の調製>

50

本発明の組成物は、上記各成分を混合して調製することができる。混合方法は特に限定はなく、従来公知の方法で行うことができる。

また、組成物中のゴミや微粒子等の異物を除去する目的で、フィルターを用いたろ過を行うことが好ましい。フィルター孔径としては、 $1\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。フィルターの材質としては、ポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のフィルターが好ましい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものをを用いてもよい。フィルター濾過工程では、複数種のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種のフィルターを使用する場合は、孔径及び/又は材質が異なるフィルターを組み合わせ使用しても良い。また、各種材料を複数回濾過してもよく、複数回濾過する工程が循環濾過工程であっても良い。また、加圧してろ過を行ってもよく、加圧する圧力は $0.05\ \text{MPa}$ 以上 $0.3\ \text{MPa}$ 以下が好ましい。

10

フィルターを用いたろ過の他、吸着材による不純物の除去を行っても良く、フィルターろ過と吸着材を組み合わせ使用しても良い。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル、ゼオライトなどの無機系吸着材、活性炭などの有機系吸着材を使用することができる。

【0143】

本発明で用いる組成物の収納容器としては従来公知の収納容器を用いることができる。また、収納容器としては、原材料や組成物中への不純物混入を抑制することを目的に、容器内壁を6種6層の樹脂で構成された多層ボトルや、6種の樹脂を7層構造にしたボトルを使用することも好ましい。このような容器としては例えば特開2015-123351号公報に記載の容器が挙げられる。

20

【0144】

次に、本発明の硬化膜及び硬化膜の製造方法、ならびに、半導体デバイスについて説明する。

本発明の硬化膜は、本発明の組成物を硬化してなる。本発明の硬化膜の厚さは、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上とすることができ、 $5\ \mu\text{m}$ 以上とすることができる。また、上限値としては、 $100\ \mu\text{m}$ 以下とすることができ、 $30\ \mu\text{m}$ 以下とすることもできる。また、本発明の積層体は、本発明の硬化膜を2層以上有する。このような積層体は、硬化膜の間に金属層を有する態様が好ましい。このような金属層は、詳細を後述する金属配線として好ましく用いられる。

30

本発明の硬化膜または積層体の適用可能な分野には、半導体デバイスの絶縁膜、再配線層用層間絶縁膜などが挙げられる。特に、解像性が良好であるため、3次元実装デバイスにおける再配線層用層間絶縁膜などに好ましく用いることができる。

また、本発明における硬化膜は、エレクトロニクス用のフォトレジスト(ガルバニック(電解)レジスト(galvanic resist)、エッチングレジスト、ソルダートップレジスト(solder top resist))などに用いることもできる。

また、本発明における硬化膜は、オフセット版面またはスクリーン版面などの版面の製造、成形部品のエッチングへの使用、エレクトロニクス、特にマイクロエレクトロニクスにおける保護ラッカーおよび誘電層の製造などに用いることもできる。

40

【0145】

本発明の硬化膜の製造方法は、本発明の組成物を用いることを含み、好ましくは、感光性樹脂組成物を基板に適用して層状にする、感光性樹脂組成物層形成工程と、感光性樹脂組成物層を露光する露光工程と、露光された感光性樹脂組成物層に対して、現像処理を行う工程とを有する。本発明の製造方法は、特に、ネガ型現像処理を行う場合に優れている。さらに、本発明の製造方法では、現像処理工程後に、現像された感光性樹脂組成物層を $50\sim 500$ の温度で加熱する工程を含む態様とすることもできる。本発明の硬化膜は耐熱性に優れるため、 $150\sim 500$ で加熱しても良好な性能を維持可能である。

本発明の積層体の製造方法は、本発明の硬化膜の製造方法に従って、硬化膜を形成後、さらに、再度、感光性樹脂組成物層形成工程、露光工程、および、現像処理工程を、上記

50

順に再度行うことを含む。特に、感光性樹脂組成物層形成工程、露光工程、および、現像処理工程を、さらに、上記順に2～5回（すなわち、合計で3～6回）行うことが好ましい。このように硬化膜を積層することにより、積層体とすることができる。本発明では特に、硬化膜を設けた後、現像した後、現像除去された部分に金属層を設けることが好ましい。

本発明は、本発明の硬化膜および積層体の少なくとも一方を含む半導体デバイスも開示する。

【0146】

次に、上記組成物を再配線層用層間絶縁膜に用いた半導体デバイスの一実施形態について説明する。

図1に示す半導体デバイス100は、いわゆる3次元実装デバイスであり、複数の半導体素子（半導体チップ）101a～101dが積層した積層体101が、配線基板120に配置されている。

なお、この実施形態では、半導体素子（半導体チップ）の積層数が4層である場合を中心に説明するが、半導体素子（半導体チップ）の積層数は特に限定されるものではなく、例えば、2層、8層、16層、32層等であってもよい。また、1層であってもよい。

【0147】

複数の半導体素子101a～101dは、いずれもシリコン基板等の半導体ウエハからなる。

最上段の半導体素子101aは、貫通電極を有さず、その一方の面に電極パッド（図示せず）が形成されている。

半導体素子101b～101dは、貫通電極102b～102dを有し、各半導体素子の両面には、貫通電極に一体に設けられた接続パッド（図示せず）が設けられている。

【0148】

積層体101は、貫通電極を有さない半導体素子101aと、貫通電極102b～102dを有する半導体素子101b～101dとをフリップチップ接続した構造を有している。

すなわち、貫通電極を有さない半導体素子101aの電極パッドと、これに隣接する貫通電極102bを有する半導体素子101bの半導体素子101a側の接続パッドが、半田バンプ等の金属バンプ103aで接続され、貫通電極102bを有する半導体素子101bの他側の接続パッドが、それに隣接する貫通電極102cを有する半導体素子101cの半導体素子101b側の接続パッドと、半田バンプ等の金属バンプ103bで接続されている。同様に、貫通電極102cを有する半導体素子101cの他側の接続パッドが、それに隣接する貫通電極102dを有する半導体素子101dの半導体素子101c側の接続パッドと、半田バンプ等の金属バンプ103cで接続されている。

【0149】

各半導体素子101a～101dの間隙には、アンダーフィル層110が形成されており、各半導体素子101a～101dは、アンダーフィル層110を介して積層している。

【0150】

積層体101は、配線基板120に積層されている。

配線基板120としては、例えば樹脂基板、セラミックス基板、ガラス基板等の絶縁基板を基材として用いた多層配線基板が使用される。樹脂基板を適用した配線基板120としては、多層銅張積層板（多層プリント配線板）等が挙げられる。

【0151】

配線基板120の一方の面には、表面電極120aが設けられている。

配線基板120と積層体101との間には、再配線層105が形成された絶縁層115が配置されており、配線基板120と積層体101とは、再配線層105を介して電氣的に接続されている。絶縁層115は、本発明における組成物を用いて形成してなるものである。

10

20

30

40

50

すなわち、再配線層 105 の一端は、半田バンプ等の金属バンプ 103d を介して、半導体素子 101d の再配線層 105 側の面に形成された電極パッドに接続されている。また、再配線層 105 の他端は、配線基板の表面電極 120a と、半田バンプ等の金属バンプ 103e を介して接続している。

そして、絶縁層 115 と積層体 101 との間には、アンダーフィル層 110a が形成されている。また、絶縁層 115 と配線基板 120 との間には、アンダーフィル層 110b が形成されている。

【0152】

上記の他、本発明における硬化膜は、ポリイミドを用いる各種用途に広く採用できる。

また、ポリイミドは熱に強いため、本発明における硬化膜等は、液晶ディスプレイ、電子ペーパーなどの表示装置用の透明プラスチック基板、自動車部品、耐熱塗料、コーティング剤、フィルム用途としても好適に利用できる。

【実施例】

【0153】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。「部」、「%」は特に述べない限り、質量基準である。

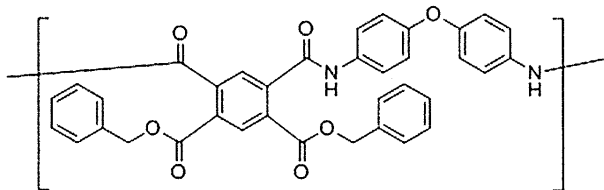
【0154】

<合成例 1>

[ピロメリット酸二無水物、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよびベンジルアルコールからのポリイミド前駆体(A-1:ラジカル重合性基を有さないポリイミド前駆体)の合成]

14.06g(64.5ミリモル)のピロメリット酸二無水物(140 で12時間乾燥)と、14.22g(131.58ミリモル)のベンジルアルコールを、50mlのN-メチルピロリドンに懸濁させ、モレキュラーシーブで乾燥させた。懸濁液を100 で3時間加熱した。加熱してから数分後に透明な溶液が得られた。反応混合物を室温に冷却し、21.43g(270.9ミリモル)のピリジンおよび90mlのN-メチルピロリドンを加えた。次いで、反応混合物を-10 に冷却し、温度を-10±4 に保ちながら16.12g(135.5ミリモル)のSOCl₂を10分かけて加えた。SOCl₂を加えている間、粘度が増加した。50mlのN-メチルピロリドンで希釈した後、反応混合物を室温で2時間攪拌した。次いで、100mlのN-メチルピロリドンに11.08g(58.7ミリモル)の4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを溶解させた溶液を、20~23 で20分かけて反応混合物に滴下した。次いで、反応混合物を室温で1晩攪拌した。次いで、5リットルの水の中でポリイミド前駆体を沈殿させ、水-ポリイミド前駆体混合物を5000rpmの速度で15分間攪拌した。ポリイミド前駆体を濾過して除き、4リットルの水の中で再度30分間攪拌し再び濾過した。次いで、得られたポリイミド前駆体を減圧下で、45 で3日間乾燥した。

【化42】



【0155】

<合成例 2>

[ピロメリット酸二無水物、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレートとからのポリイミド前駆体(A-2:ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体)の合成]

10

20

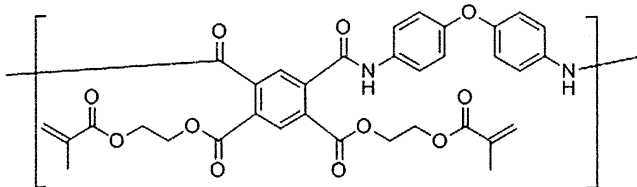
30

40

50

14.06 g (64.5ミリモル)のピロメリット酸二無水物(140 で12時間乾燥した)と、18.6 g (129ミリモル)の2-ヒドロキシエチルメタクリレートと、0.05 gのハイドロキノンと、10.7 gのピリジンと、140 gのダイグライム(ジエチレングリコールジメチルエーテル)とを混合し、60 の温度で18時間攪拌して、ピロメリット酸と2-ヒドロキシエチルメタクリレートのジエステルを製造した。次いで、得られたジエステルをSOCl₂により塩素化した後、合成例1と同様の方法で4,4'-ジアミノジフェニルエーテルでポリイミド前駆体に変換し、合成例1と同様の方法でポリイミド前駆体を得た。

【化43】



10

【0156】

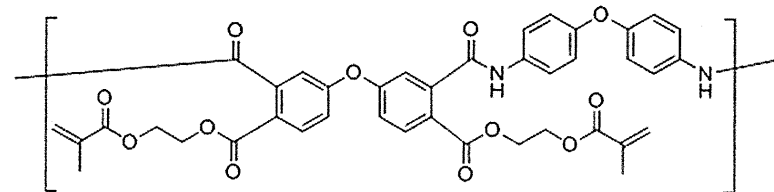
<合成例3>

[4,4'-オキシジフタル酸無水物、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレートとからのポリイミド前駆体(A-3:ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体)の合成]

20

20.0 g (64.5ミリモル)の4,4'-オキシジフタル酸無水物(140 で12時間乾燥した)と、18.6 g (129ミリモル)の2-ヒドロキシエチルメタクリレートと、0.05 gのハイドロキノンと、10.7 gのピリジンと、140 gのダイグライムとを混合し、60 の温度で18時間攪拌して、4,4'-オキシジフタル酸と2-ヒドロキシエチルメタクリレートのジエステルを製造した。次いで、得られたジエステルをSOCl₂により塩素化した後、合成例1と同様の方法で4,4'-ジアミノジフェニルエーテルでポリイミド前駆体に変換し、合成例1と同様の方法でポリイミド前駆体を得た。

【化44】



30

【0157】

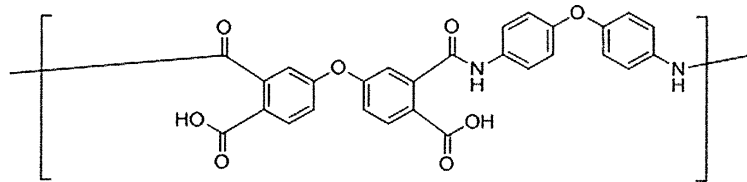
<合成例4>

[4,4'-オキシジフタル酸無水物、および4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとからのポリイミド前駆体(A-4:カルボキシ基を有するポリイミド前駆体)の合成]

40

20.0 g (64.5ミリモル)の4,4'-オキシジフタル酸無水物(140 で12時間乾燥した)を180 mlのNMP(N-メチル-2-ピロリドン)に溶解させて、さらに21.43 g (270.9ミリモル)のピリジンを加えて、反応液を-10 に冷却し、温度を-10 ± 4 に保ちながら、11.08 g (58.7ミリモル)の4,4'-ジアミノジフェニルエーテルをNMP 100 mlに溶解させた溶解液を30分かけて滴下し、次いで反応混合液を室温で1晩攪拌した。次いで、5リットルの水の中でポリイミド前駆体を沈殿させ、水-ポリイミド前駆体混合物を5000 rpmの速度で15分間攪拌した。ポリイミド前駆体を濾過して除き、4リットルの水の中で再度30分間攪拌し再び濾過した。次いで、得られたポリイミド前駆体を減圧下で、45 で3日間乾燥した。

【化45】



【0158】

<合成例5>

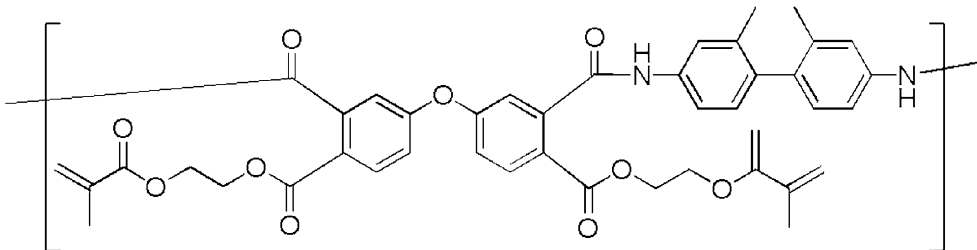
[4,4'-オキシジフタル酸無水物、オルトトリジンおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレートとからのポリイミド前駆体(A-5:ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体)の合成]

10

20.0g(64.5ミリモル)の4,4'-オキシジフタル酸無水物(140℃で12時間乾燥した)と、18.6g(129ミリモル)の2-ヒドロキシエチルメタクリレートと、0.05gのヒドロキノンと、10.7gのピリジンと、140gのダイグライムとを混合し、60℃の温度で18時間攪拌して、4,4'-オキシジフタル酸と2-ヒドロキシエチルメタクリレートのジエステルを製造した。次いで、得られたジエステルをSOCl₂により塩素化した後、合成例1と同様の方法で4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルピフェニルでポリイミド前駆体に変換し、合成例1と同様の方法でポリイミド前駆体を得た。

【化46】

20



【0159】

<合成例6>

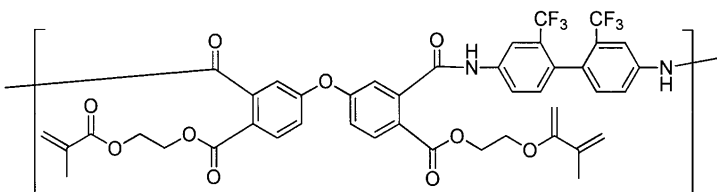
30

[4,4'-オキシジフタル酸二無水物、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレートとからのポリイミド前駆体(A-7:ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体)の合成]

20.0g(64.5ミリモル)の4,4'-オキシジフタル酸無水物(140℃で12時間乾燥した)と、18.6g(129ミリモル)の2-ヒドロキシエチルメタクリレートと、0.05gのヒドロキノンと、10.7gのピリジンと、140gのダイグライムとを混合し、60℃の温度で18時間攪拌して、4,4'-オキシジフタル酸と2-ヒドロキシエチルメタクリレートのジエステルを製造した。次いで、得られたジエステルをSOCl₂により塩素化した後、合成例1と同様の方法で2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンでポリイミド前駆体に変換し、合成例1と同様の方法でポリイミド前駆体を得た。

40

【化47】



【0160】

<合成例7>

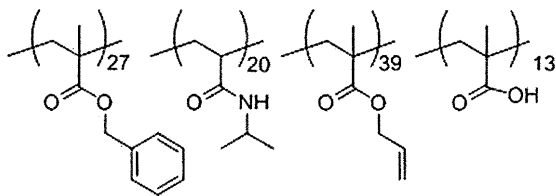
50

【比較例用ポリマー（RA-1）の合成】

27.0 g (153.2ミリモル)のベンジルメタクリレート、20 g (157.3ミリモル)のN-イソプロピルメタクリルアミド、39 g (309.2ミリモル)のメタクリル酸アリル、13 g (151.0ミリモル)のメタクリル酸、重合開始剤(V-601、和光純薬工業社製)3.55 g (15.4ミリモル)、および3-メトキシ-2-プロパノール 300 gを混合させた。混合液を、窒素雰囲気下、75 に加熱した、3-メトキシ-2-プロパノール300 gの中に、2時間掛けて滴下した。滴下終了後、さらに窒素雰囲気下、75 で2時間攪拌した。反応終了後、5リットルの水の中で、ポリマーを沈殿させて、5000 rpmの速度で15分間攪拌した。アクリル樹脂を濾過して除き、4リットルの水の中で再度30分間攪拌し再び濾過した。次いで、得られたアクリル樹脂を減圧下で、45 で3日間乾燥した。

10

【化48】



【0161】

<実施例および比較例>

20

下記記載の成分を混合し、均一な溶液として、感光性樹脂組成物の塗布液を調製した。上記で得られた感光性樹脂組成物を、細孔の幅が0.8 μmのフィルターを通して加圧ろ過した。

【0162】

<<感光性樹脂組成物の組成>>

(A)樹脂：表1に記載の質量部

(B)ウレタン(メタ)アクリレートまたはその比較化合物：表1に記載の質量部

(C)光ラジカル重合開始剤：表1に記載の質量部

(D)重合禁止剤：表1に記載の質量部

(その他の成分)：全ての実施例、比較例において下記の量を添加した

30

テトラゾール(マイグレーション抑制剤)：0.100質量部

N-メチル-2-ピロリドン(溶剤)：60.0質量部

【0163】

【表 1】

	(A)樹脂		(B)ウレタン(メタ)アクリレートまたはその比較化合物		(C)光ラジカル重合開始剤		(D)重合禁止剤		膜厚
	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	μm
実施例1	A-1	32	B-1	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
実施例2	A-2	32	B-1	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
実施例3	A-3	32	B-1	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
実施例4	A-4	32	B-1	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
実施例5	A-5	32	B-1	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
実施例6	A-6	32	B-1	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
実施例7	A-7	32	B-1	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
実施例8	A-3	32	B-2	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
実施例9	A-3	32	B-3	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
実施例10	A-3	32	B-4	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
実施例11	A-3	32	B-5	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
実施例12	A-3	32	B-6	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
実施例13	A-3	32	B-9	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
実施例14	A-3	32	B-10	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
実施例15	A-3	32	B-11	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
実施例16	A-3	32	B-1	6.88	C-2	1.04	D-1	0.08	16
実施例17	A-3	32	B-1	6.88	C-3	1.04	D-1	0.08	16
実施例18	A-3	32	B-1	6.88	C-1	1.04	D-2	0.08	16
比較例1	RA-1	32	B-1	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
比較例2	RA-2	32	B-1	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
比較例3	A-1	32	RB-1	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
比較例4	A-1	32	RB-2	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
比較例5	A-1	32	RB-3	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
比較例6	A-1	32	RB-4	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16

10

20

【0164】

表に記載した略称は以下の通りである。

(A)樹脂

上記A-1～A-5およびRA-1は、上記各合成例で合成したポリイミド前駆体または比較用樹脂である。

30

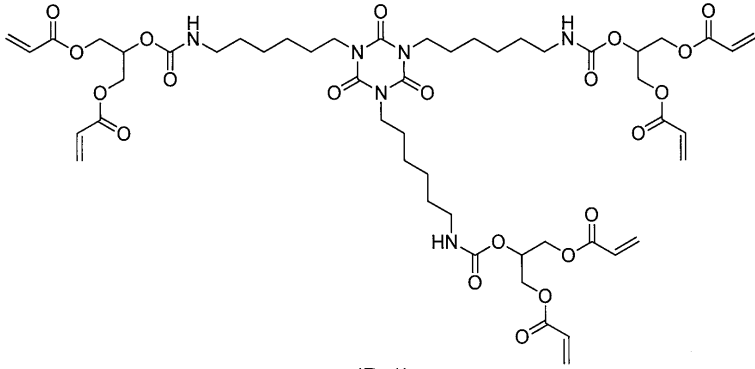
上記A-6はMatrimide 5218 (HUNTSMAN製、ポリイミド)である。

上記RA-2はポリメタクリル酸メチル (Mw: 15,000、Aldrich製)である。

【0165】

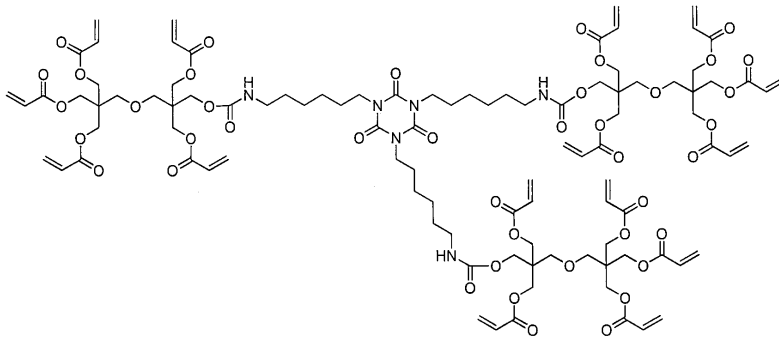
(B)ウレタン(メタ)アクリレートまたはその比較化合物

【化49-1】



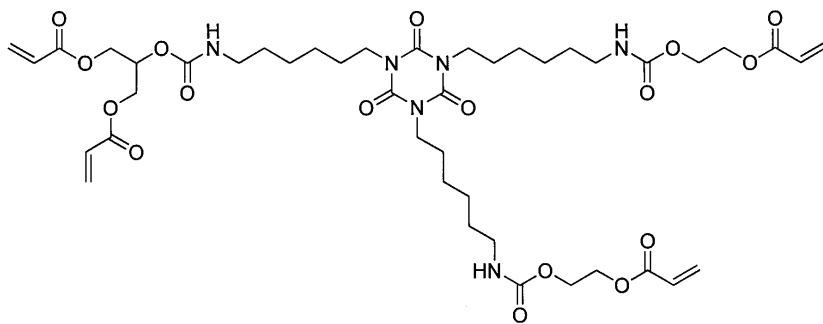
(B-1)

10



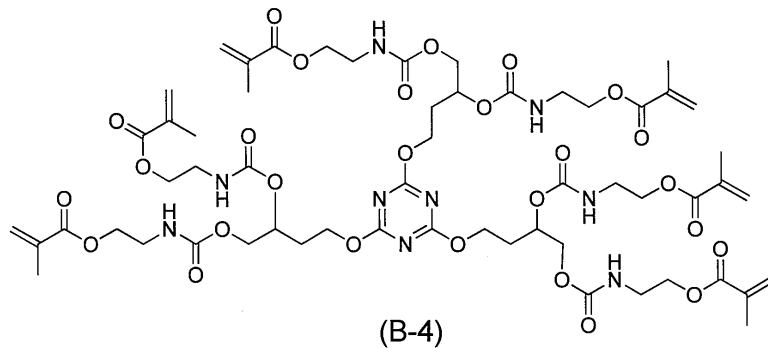
(B-2)

20



(B-3)

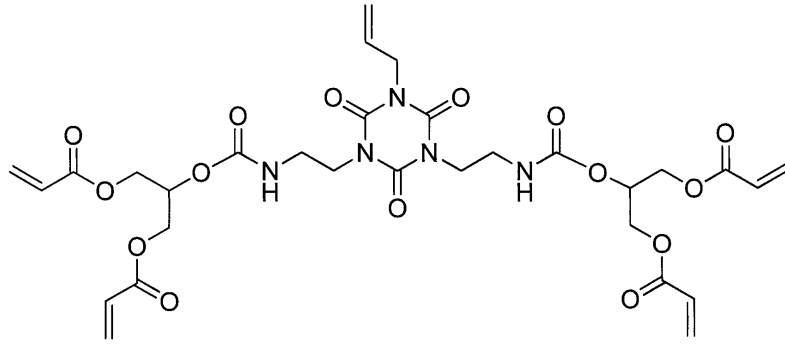
30



(B-4)

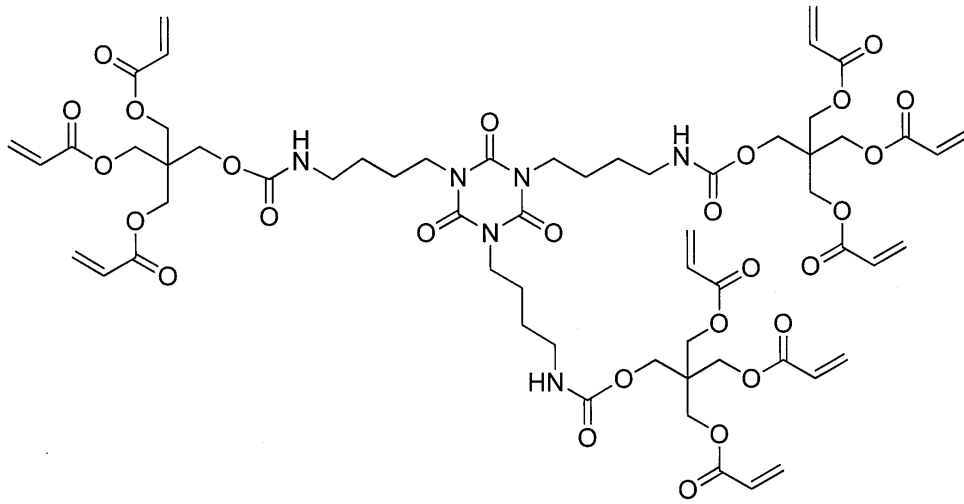
40

【化49-2】



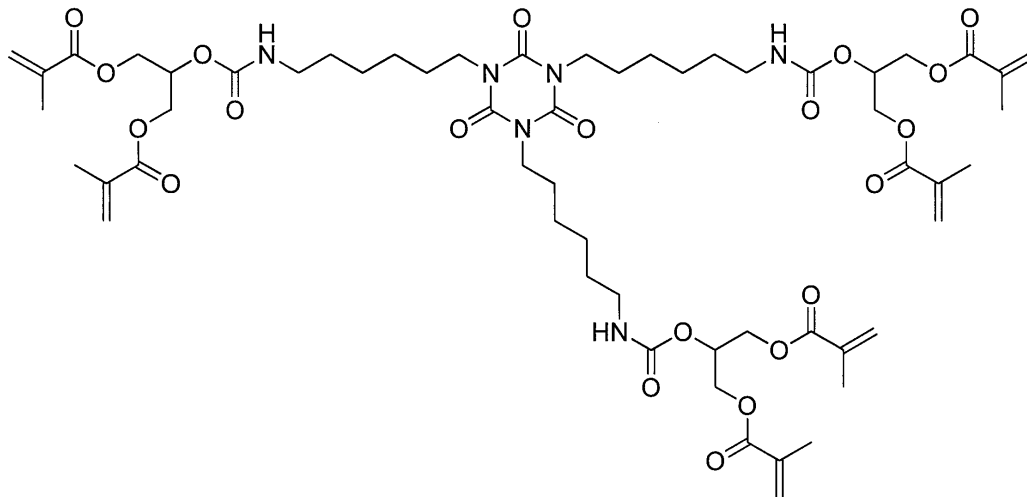
(B-5)

10



(B-6)

20

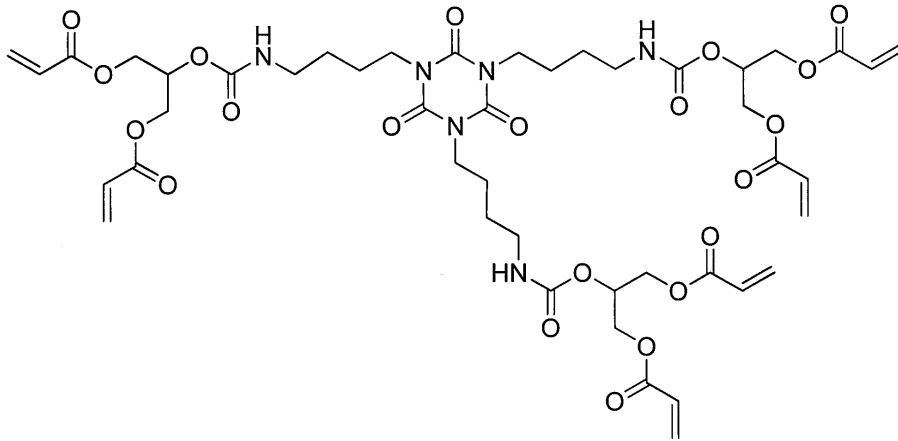


(B-9)

30

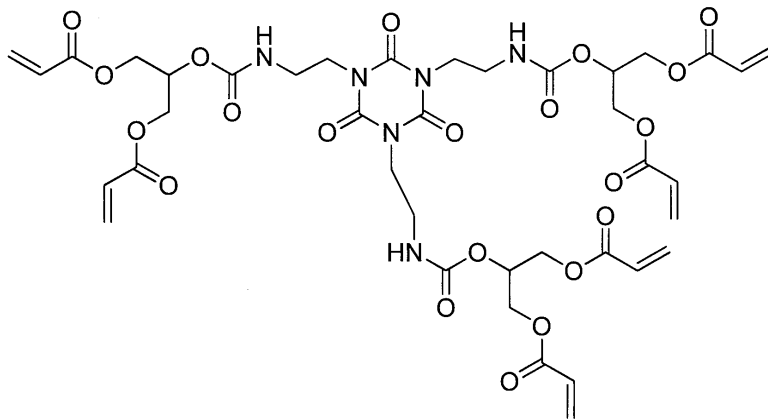
40

【化 4 9 - 3】



10

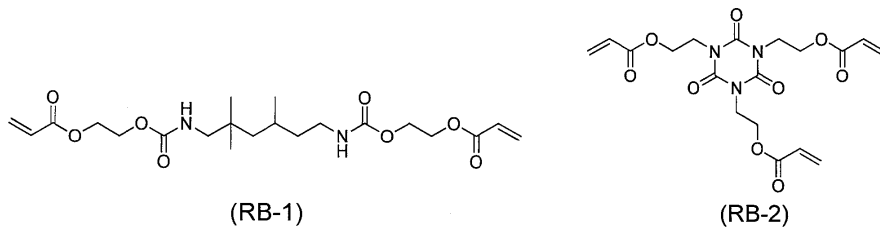
(B-10)



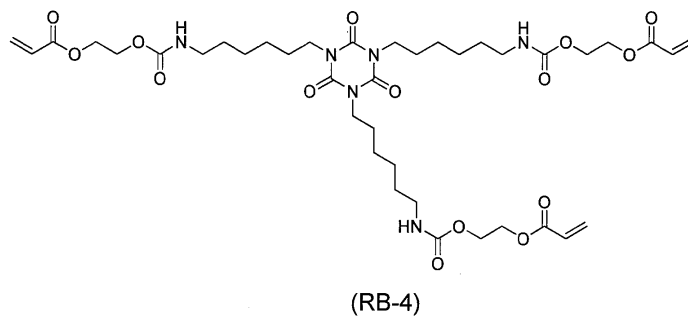
20

(B-11)

【化 5 0】



30



40

【 0 1 6 6】

(C) 光ラジカル重合開始剤

C - 1 : オキシム系光ラジカル重合開始剤、IRGACURE OXE - 0 1 (BAS 50

F社製)

C-2: アミノアセトフェノン系光ラジカル重合開始剤、IRGACURE-369 (BASF社製)

C-3: メタロセン化合物系光ラジカル重合開始剤、IRGACURE-784 (BASF社製)

【0167】

重合禁止剤

D-1: 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(東京化成工業社製)

D-2: p-ベンゾキノン(東京化成工業社製)

【0168】

<評価>

[露光ラチチュード]

各感光性樹脂組成物を、シリコンウエハ上にスピニングして適用した。感光性樹脂組成物を適用したシリコンウエハをホットプレート上で、100で5分間乾燥し、シリコンウエハ上に表1記載の厚さの均一なポリマー層を形成した。シリコンウエハ上の感光性樹脂組成物層を、ステッパー(Nikon NSR 2005 i9C)を用いて露光した。露光はi線で行い、波長365nmにおいて、200、300、400、500、600、700、800mJ/cm²の各露光エネルギーで、5μm~25μmまで1μm刻みのラインアンドスペースのフォトマスクを使用して、露光を行った。

【0169】

露光した感光性樹脂組成物層を、シクロペンタノンで60秒間ネガ型現像した。得られた感光性樹脂組成物層(パターン)の線幅が小さければ小さいほど光照射部と光非照射部との現像液に対する溶解性の差が大きくなっていることを表し、好ましい結果となる。また、露光エネルギーの変化に対して、線幅の変化が小さければ、露光ラチチュードが広いことを表し、好ましい結果となる。測定限界は5μmである。

A: 5μm以上8μm以下

B: 8μmを超えて10μm以下

C: 10μmを超えて15μm以下

D: 15μmを超えて20μm以下

E: 20μmを超えた。

F: エッジの鋭さを持つ線幅を有するパターンが得られなかった。

【0170】

[耐熱性]

シリコンウエハの表面に感光性樹脂組成物をシリコンウエハ上にスピニングして適用した。感光性樹脂組成物を適用したシリコンウエハをホットプレート上で、100で5分間乾燥し、シリコンウエハ上に表1記載の厚さの均一なポリマー層を形成した。シリコンウエハ上の感光性樹脂組成物層を、ステッパー(Nikon NSR 2005 i9C)を用いて露光した。露光はi線で行い、波長365nmにおいて、400mJ/cm²の露光エネルギーで露光を行った。

露光した感光性樹脂組成物層を、窒素雰囲気下、250で3時間加熱した後に、露光した感光性樹脂組成物層を掻きとり、窒素中、昇温速度10/分の条件で熱質量分析測定を行い、熱分解温度を測定し、以下の基準で評価した。

A: 5%質量減少温度が300以上

B: 5%質量減少温度が300未満

【0171】

[接着性]

(シリコンウエハ)

細孔の幅が0.8μmのフィルターを通して加圧濾過した後、シリコンウエハ上にスピニングして適用した。感光性樹脂組成物を適用したシリコンウエハをホットプレート上で、100で5分間乾燥し、シリコンウエハ上に表1記載の厚さの均一なポリマー層を形

10

20

30

40

50

成した。シリコンウエハ上の感光性樹脂組成物層を、ステッパー（N i k o n NSR 2005 i9C）を用いて露光した。露光はi線で行い、波長365nmにおいて、 $400\text{ mJ} / \text{cm}^2$ の露光エネルギーで露光を行った。

露光した感光性樹脂組成物を、窒素雰囲気下250℃で3時間加熱した後に、 $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ の感光性樹脂組成物層とシリコンウエハとの接着力を測定した。接着力測定は、ボンドテスター（XYZTEC社製）を使用して、シリコンウエハに対して水平方向に荷重をかけて、剥離時の最大荷重を測定した。数値が高いほど、良好な接着性を表し、好ましい結果となる。

A：30N以上

B：10N以上30N未満

C：10N未満

【0172】

（銅メッキ処理シリコンウエハ）

上述のシリコンウエハを、シリコンウエハ全面を銅メッキ処理されたシリコンウエハに変更して、同様の方法で接着力を測定した。

数値が高いほど、良好な接着性を表し、好ましい結果となる。

A：30N以上

B：10N以上30N未満

C：10N未満

【0173】

（ガラス基板）

上述のシリコンウエハを、ガラス基板に変更して、同様の方法で接着力を測定した。

数値が高いほど、良好な接着性を表し、好ましい結果となる。

A：30N以上

B：10N以上30N未満

C：10N未満

【0174】

[剥離欠陥]

各感光性樹脂組成物をシリコンウエハ上にスピニングして適用した。感光性樹脂組成物を適用したシリコンウエハをホットプレート上で、100℃で5分間乾燥し、シリコンウエハ上に表1記載の厚さの均一な感光性樹脂組成物層を形成した。シリコンウエハ上の感光性樹脂組成物層を、ステッパー（N i k o n NSR 2005 i9C）を用いて、 $400\text{ mJ} / \text{cm}^2$ の露光エネルギーで露光し、露光した感光性樹脂組成物層を、シクロペンタノンで60秒間を現像して、直径10 μm のホールを形成した。次いで、窒素雰囲気下で250℃で3時間加熱した。室温まで冷却後、銅メッキ処理を行い、感光性樹脂組成物層の表面上に厚さ5 μm の金属層（銅薄膜）を蒸着により形成して、積層体1を形成した。積層体1の銅薄膜に、再度、同じ種類の感光性樹脂組成物を用いて、感光性樹脂組成物の適用、露光、現像、250℃での加熱を繰り返して、積層体2を得た。

【0175】

<評価>

[剥離欠陥評価]

（加熱処理なし）

各積層体2について、30分ごとに80℃の加熱と-40℃の冷却を100回繰り返した後、各積層体2を、露光した感光性樹脂組成物層面に対し、垂直方向に幅5mmとなるように、かつ、感光性樹脂組成物層と感光性樹脂組成物層が接している部分と、金属層と感光性樹脂組成物層が接している部分を、それぞれ、切り出し、その断面を観察して、感光性樹脂組成物層/感光性樹脂組成物層間、及び金属層/感光性樹脂組成物層間での剥がれの有無を確認した。具体的には、幅5mmのサンプルを光学顕微鏡で確認して確認できた剥がれの個数をいう。剥がれの発生がなければ、優れた接着性を有していることを表し、好ましい結果となる。

10

20

30

40

50

- A : 剥がれの発生なし
 B : 剥がれの発生が 1 ~ 2 個
 C : 剥がれの発生が 3 ~ 5 個
 D : 剥がれの発生が 6 個以上

【 0 1 7 6 】

【表 2】

	露光ラチチュード							耐熱性	接着性			剥離欠陥
	200	300	400	500	600	700	800		シリコン	銅	ガラス	
実施例 1	C	B	B	A	A	A	A	A	A	B	A	B
実施例 2	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
実施例 3	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 4	B	B	B	C	C	C	C	A	A	A	A	B
実施例 5	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 6	C	C	B	B	B	B	B	A	A	B	A	B
実施例 7	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 8	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B
実施例 9	B	B	A	A	A	A	B	A	B	B	A	B
実施例 10	C	B	A	A	A	A	B	A	B	B	A	B
実施例 11	C	B	B	B	A	A	B	A	B	B	B	B
実施例 12	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 13	C	B	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B
実施例 14	B	A	A	A	A	A	B	A	A	B	A	B
実施例 15	C	B	A	A	A	B	B	A	B	B	B	B
実施例 16	B	B	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
実施例 17	B	B	B	A	A	A	B	A	A	A	A	A
実施例 18	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例 1	D	C	B	B	A	A	A	B	C	C	B	D
比較例 2	F	F	E	B	B	B	A	B	C	C	B	D
比較例 3	B	A	A	A	A	A	A	B	C	C	B	C
比較例 4	A	A	A	A	B	B	C	A	C	C	C	C
比較例 5	B	A	A	A	A	A	A	B	C	C	B	B
比較例 6	D	C	C	B	A	A	B	A	C	C	B	C

【 0 1 7 7 】

上記表における、露光ラチチュードの数値は露光エネルギー（単位：mJ/cm²）を示す。

【 0 1 7 8 】

< その他の実施例 >

実施例 1 ~ 18 で感光性樹脂組成物層の膜厚を 5 μm とする以外は同様に実験を行い、同様に評価を行った結果、各実施例と同等の耐熱性および剥離欠陥を有していた。

実施例 2、3、12、14 および 18 の各組成物の溶剤以外の各成分比率を変えずに、固形分濃度だけをそれぞれ 10 質量% および 60 質量% とした感光性樹脂組成物を用いて、感光性樹脂組成物層を形成した。露光後の感光性樹脂組成物層の膜厚が変わるものの、それぞれ、実施例 2、3、12、16 および 18 と同様に良好な感光性樹脂組成物層が得られることを確認した。

実施例 1 の (B) ウレタン (メタ) アクリレート の配合量を (A) 樹脂 に対し 3.2 質量% とし、(B) ウレタン (メタ) アクリレート が減った分、溶剤を増やした感光性樹脂組成物を作製し、感光性樹脂組成物層を形成した。同様に良好な感光性樹脂組成物層が得られることを確認した。

実施例 1 の (B) ウレタン (メタ) アクリレート の配合量を (A) 樹脂 に対し 9.6 質量% とし、(B) ウレタン (メタ) アクリレート が増えた分、溶剤を減らした感光性樹脂組成物を作製し感光性樹脂組成物層を形成した。同様に良好な感光性樹脂組成物層が得ら

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>G 0 3 F</i>	<i>7/40</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>G 0 3 F</i>	<i>7/40</i> <i>5 0 1</i>
<i>C 0 8 G</i>	<i>73/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 G</i>	<i>73/10</i>
<i>B 3 2 B</i>	<i>27/34</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 3 2 B</i>	<i>27/34</i>
<i>B 3 2 B</i>	<i>27/30</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 3 2 B</i>	<i>27/30</i> <i>A</i>
<i>B 3 2 B</i>	<i>15/088</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 3 2 B</i>	<i>15/088</i>

審査官 高橋 純平

(56)参考文献 特開2008-197160(JP,A)
 特開2001-005181(JP,A)
 特開平11-024257(JP,A)
 国際公開第2015/072532(WO,A1)
 特開2012-198361(JP,A)
 特開平10-048822(JP,A)
 特開2006-071783(JP,A)
 特開2011-186398(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 1 8
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)