

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7431241号
(P7431241)

(45)発行日 令和6年2月14日(2024.2.14)

(24)登録日 令和6年2月5日(2024.2.5)

(51)国際特許分類		F I	
G 0 3 F	7/038(2006.01)	G 0 3 F	7/038 5 0 4
G 0 3 F	7/031(2006.01)	G 0 3 F	7/031
G 0 3 F	7/20 (2006.01)	G 0 3 F	7/20 5 2 1
C 0 8 G	73/10 (2006.01)	G 0 3 F	7/20 5 0 1
		C 0 8 G	73/10

請求項の数 18 (全86頁)

(21)出願番号	特願2021-535397(P2021-535397)	(73)特許権者	000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(86)(22)出願日	令和2年7月29日(2020.7.29)	(74)代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/029122	(74)代理人	100123582 弁理士 三橋 真二
(87)国際公開番号	WO2021/020463	(74)代理人	100108903 弁理士 中村 和広
(87)国際公開日	令和3年2月4日(2021.2.4)	(74)代理人	100142387 弁理士 齋藤 都子
審査請求日	令和3年10月12日(2021.10.12)	(74)代理人	100135895 弁理士 三間 俊介
(31)優先権主張番号	特願2019-138776(P2019-138776)	(74)代理人	100190137 弁理士 大谷 仁郎
(32)優先日	令和1年7月29日(2019.7.29)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2020-36961(P2020-36961)		
(32)優先日	令和2年3月4日(2020.3.4)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
前置審査			

最終頁に続く

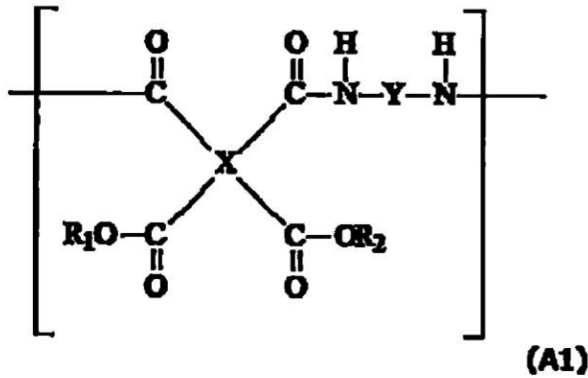
(54)【発明の名称】 ネガ型感光性樹脂組成物、ポリイミドの製造方法、硬化レリーフパターンの製造方法、及び半導体装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A)側鎖に不飽和二重結合を有するポリイミド前駆体と、(B)オキシム構造を有する光重合開始剤、とを含むネガ型感光性樹脂組成物であって、
前記(A)を230で加熱硬化させた時のIRスペクトルの(1380cm⁻¹付近の吸収ピーク値)/(1500cm⁻¹付近の吸収ピーク値)が0.1~0.56であり、
前記(B)の100μMジメチルスルホキシド溶液に100mJ/cm²を照射した際のラジカル発生量が8.0~30.0μMであり、
前記(A)側鎖に不飽和二重結合を有するポリイミド前駆体が、下記一般式(A1)：

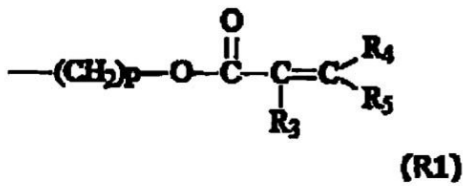
【化 1】



10

〔式中、Xは4価の有機基であり、Yは2価の有機基であり、そしてR₁及びR₂は、それぞれ独立に、水素原子、下記一般式(R1)：

【化 2】

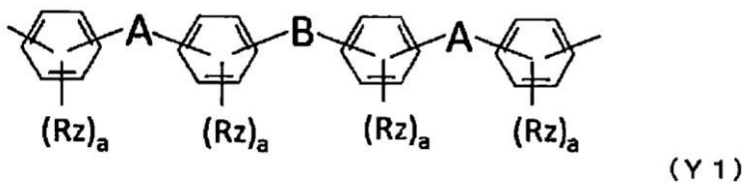


20

〔一般式(R1)中、R₃、R₄、及びR₅は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3の有機基であり、そしてpは2～10から選ばれる整数である。〕で表される1価の有機基、又は炭素数1～4の飽和脂肪族基である。但し、R₁及びR₂の両者が同時に水素原子であることはない。〕で表される構造を含み、

前記一般式(A1)において、Yは下記一般式(Y1)：

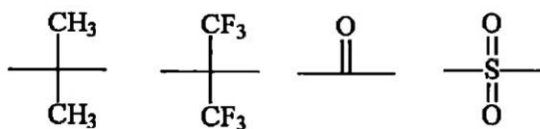
【化 3】



30

〔式中、R_zはそれぞれ独立にハロゲン原子を含んでもよい炭素数1～10の1価の有機基を表し、aは0～4の整数を表し、Aはそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子であり、そしてBは下記式：

【化 4】



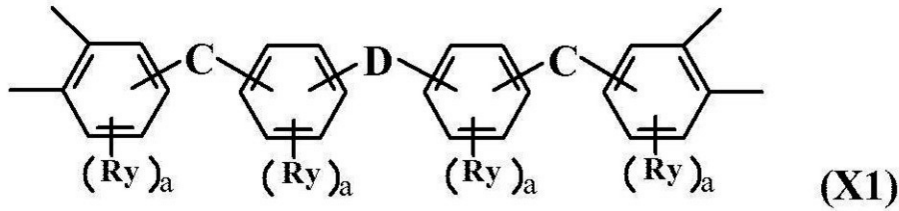
40

中の1種である。〕で表される構造を含み、

前記一般式(A1)におけるXは、下記一般式(X1)：

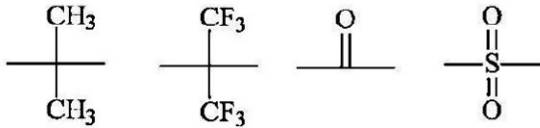
50

【化5】



(式中、Ryはそれぞれ独立にハロゲン原子を含んでもよい炭素数1～10の1価の有機基を表し、aは0～4の整数を表し、Cは単結合、エステル結合、酸素原子、および硫黄原子からなる群から選択される少なくとも1種であり、そしてDは単結合、または下記式：

【化6】



中の1種である。)】で表される構造を含むことを特徴とする、ネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項2】

前記(1380 cm⁻¹付近の吸収ピーク値) / (1500 cm⁻¹付近の吸収ピーク値)が、0.3～0.54である、請求項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項3】

前記ラジカル発生量が10.0～30.0 μMである、請求項1又は2に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項4】

更に(C)溶媒を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

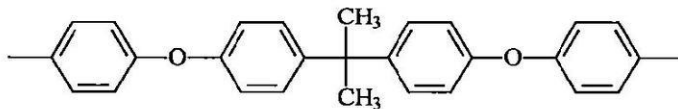
【請求項5】

前記(A)の重量平均分子量(Mw)が15,000～38,000である、請求項1～4のいずれか1項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項6】

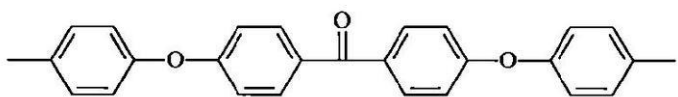
前記一般式(A1)において、Yが、下記式：

【化7】



または下記式：

【化8】



で表される構造である、請求項1～5のいずれか1項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項7】

10

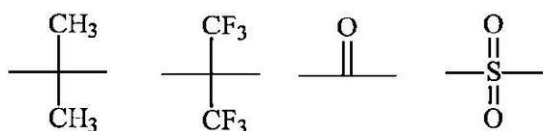
20

30

40

50

一般式 (X 1) において、 C が酸素原子または硫黄原子であり、 D が下記式：
【化 9】



中の少なくとも 1 種を含む、請求項 6 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

10

【請求項 8】

前記一般式 (R 1) における p が、 3 ~ 10 である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項 9】

230 で 2 時間加熱硬化させた硬化膜を、 350 で加熱した時の重量減少率が 0 . 5 ~ 3 . 0 % であって、該重量減少成分中の、前記一般式 (A 1) における R 1、R 2 に由来する割合が 60 ~ 80 % である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項 10】

前記 (C) 溶媒が、 - ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフルフリルアルコール、アセト酢酸エチル、こはく酸ジメチル、マロン酸ジメチル、N, N - ジメチルアセトアセトアミド、 - カプロラクトン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、3 - メトキシ - N, N - ジメチルプロパンアミド、3 - ブトキシ - N, N - ジメチルプロパンアミドからなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 4 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

20

【請求項 11】

前記 (C) 溶媒が、 - ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフルフリルアルコール、アセト酢酸エチル、こはく酸ジメチル、マロン酸ジメチル、N, N - ジメチルアセトアセトアミド、 - カプロラクトン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、3 - メトキシ - N, N - ジメチルプロパンアミド、3 - ブトキシ - N, N - ジメチルプロパンアミドからなる群から選択される少なくとも 2 種である、請求項 4 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

30

【請求項 12】

更に (D) 重合禁止剤を含有する、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のネガ型感光性樹脂組成物を硬化することを含む、ポリイミドの製造方法。

【請求項 14】

以下の工程：

40

(1) 請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のネガ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、該基板上に感光性樹脂層を形成する塗布工程と、

(2) 該感光性樹脂層を露光する露光工程と、

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

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

を含むことを特徴とする、硬化レリーフパターンの製造方法。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の製造方法により得られる硬化レリーフパターンを有してなることを特徴とする、半導体装置。

50

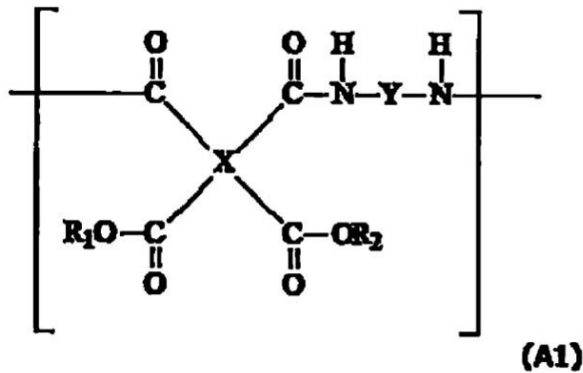
【請求項 16】

(A) 側鎖に不飽和二重結合を有するポリイミド前駆体と、(B) オキシム構造を有する光重合開始剤、とを含むネガ型感光性樹脂組成物であって、

前記(A)を230℃で加熱硬化させた時のIRスペクトルの(1380 cm⁻¹付近の吸収ピーク値)/(1500 cm⁻¹付近の吸収ピーク値)が0.1~0.56であり、

前記(B)の100 μMジメチルスルホキシド溶液に100 mJ/cm²を照射した際のラジカル発生量が3.0~30.0 μMであり、

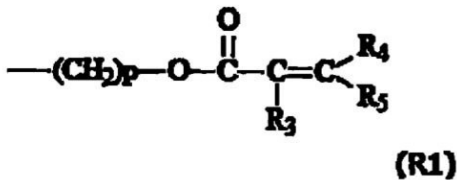
前記(A)側鎖に不飽和二重結合を有するポリイミド前駆体が、下記一般式(A1)：
【化10】



10

〔式中、Xは4価の有機基であり、Yは2価の有機基であり、そしてR₁及びR₂は、それぞれ独立に、水素原子、下記一般式(R1)：

【化11】

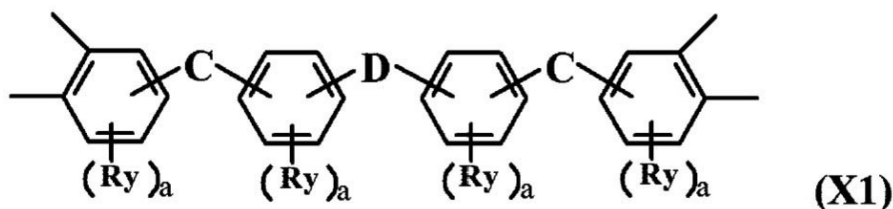


20

{一般式(R1)中、R₃、R₄、及びR₅は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~3の有機基であり、そしてpは2~10から選ばれる整数である。}で表される1価の有機基、又は炭素数1~4の飽和脂肪族基である。但し、R₁及びR₂の両者が同時に水素原子であることはない。〕で表される構造を含み、

前記一般式(A1)におけるXは、下記一般式(X1)：

【化12】



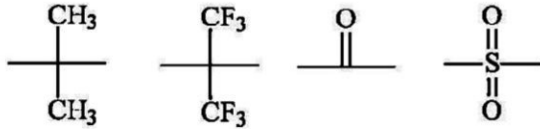
30

40

〔式中、R_yはそれぞれ独立にハロゲン原子を含んでもよい炭素数1~10の1価の有機基を表し、aは0~4の整数を表し、Cは単結合、エステル結合、酸素原子、および硫黄原子からなる群から選択される少なくとも1種であり、そしてDは単結合、または下記式：

50

【化 1 3】



中の 1 種である。) で表される構造を含む、ネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項 1 7】

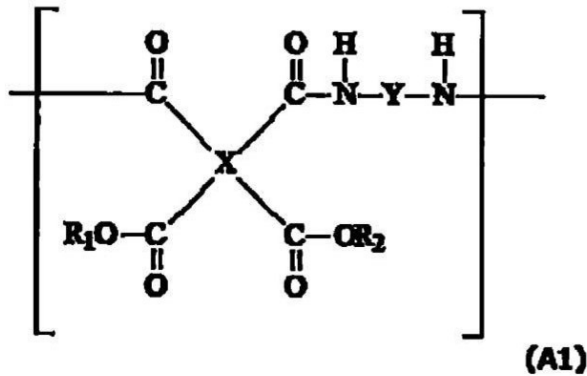
(A) 側鎖に不飽和二重結合を有するポリイミド前駆体と、(B) オキシム構造を有する光重合開始剤、とを含むネガ型感光性樹脂組成物であって、

前記 (A) を 230 で加熱硬化させた時の IR スペクトルの (1380 cm^{-1} 付近の吸収ピーク値) / (1500 cm^{-1} 付近の吸収ピーク値) が 0.1 ~ 0.56 であり、

前記 (B) の 100 μM ジメチルスルホキシド溶液に 100 mJ/cm^2 を照射した際のラジカル発生量が 8.0 ~ 30.0 μM であり、

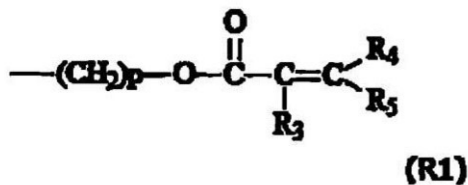
前記 (A) 側鎖に不飽和二重結合を有するポリイミド前駆体が、下記一般式 (A 1) :

【化 1 4】



{ 式中、X は 4 価の有機基であり、Y は 2 価の有機基であり、そして R₁ 及び R₂ は、それぞれ独立に、水素原子、下記一般式 (R 1) :

【化 1 5】



{ 一般式 (R 1) 中、R₃、R₄、及び R₅ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 3 の有機基であり、そして p は 2 ~ 10 から選ばれる整数である。} で表される 1 価の有機基、又は炭素数 1 ~ 4 の飽和脂肪族基である。但し、R₁ 及び R₂ の両者が同時に水素原子であることはない。} で表される構造を含み、

前記一般式 (A 1) において、Y は下記一般式 (Y 1) :

10

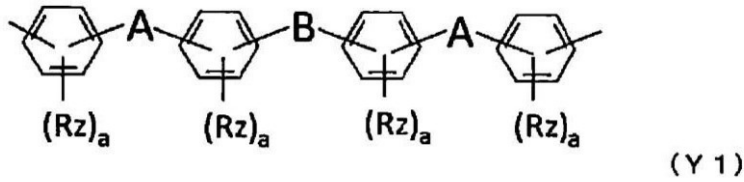
20

30

40

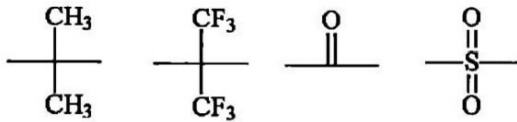
50

【化 1 6】



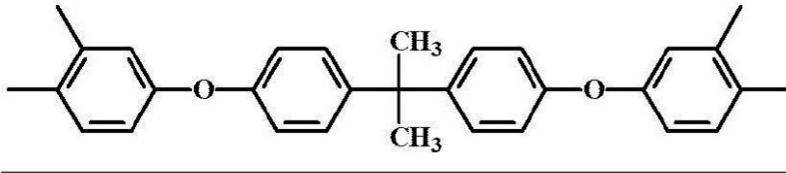
(式中、Rz はそれぞれ独立にハロゲン原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 10 の 1 価の有機基を表し、a は 0 ~ 4 の整数を表し、A はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子であり、そして B は下記式：

【化 1 7】



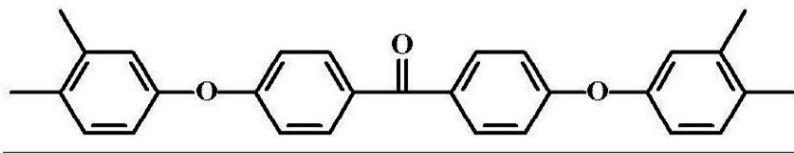
中の 1 種である。) で表される構造を含み、
前記 X が、下記式：

【化 1 8】



または下記式：

【化 1 9】



で表される構造である、ネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項 1 8】

(A) 側鎖に不飽和二重結合を有するポリイミド前駆体と、(B) オキシム構造を有する光重合開始剤、とを含むネガ型感光性樹脂組成物であって、
前記 (A) を 2.30 で加熱硬化させた時の IR スペクトルの (1380 cm⁻¹ 付近の吸収ピーク値) / (1500 cm⁻¹ 付近の吸収ピーク値) が 0.1 ~ 0.56 であり、
前記 (B) の 100 μM ジメチルスルホキシド溶液に 100 mJ / cm² を照射した際のラジカル発生量が 8.0 ~ 30.0 μM であり、
前記 (A) 側鎖に不飽和二重結合を有するポリイミド前駆体が、下記一般式 (A 1) :

10

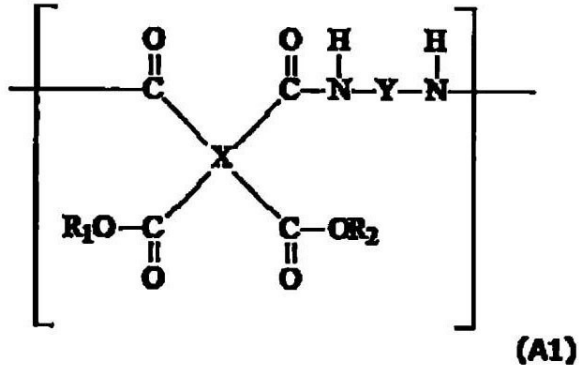
20

30

40

50

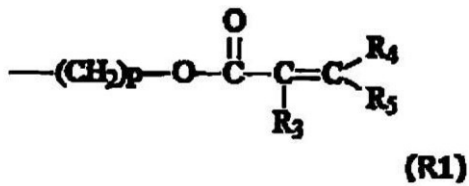
【化 2 0】



10

〔式中、Xは4価の有機基であり、Yは2価の有機基であり、そしてR₁及びR₂は、それぞれ独立に、水素原子、下記一般式(R1)：

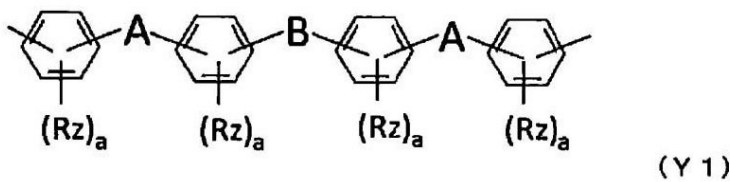
【化 2 1】



20

〔一般式(R1)中、R₃、R₄、及びR₅は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3の有機基であり、そしてpは2～10から選ばれる整数である。〕で表される1価の有機基、又は炭素数1～4の飽和脂肪族基である。但し、R₁及びR₂の両者が同時に水素原子であることはない。〕で表される構造を含み、前記一般式(A1)において、Yは下記一般式(Y1)：

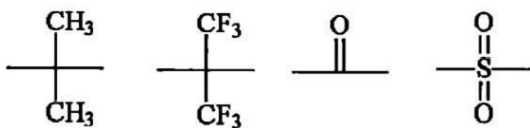
【化 2 2】



30

〔式中、Rzはそれぞれ独立にハロゲン原子を含んでもよい炭素数1～10の1価の有機基を表し、aは0～4の整数を表し、Aはそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子であり、そしてBは下記式：

【化 2 3】

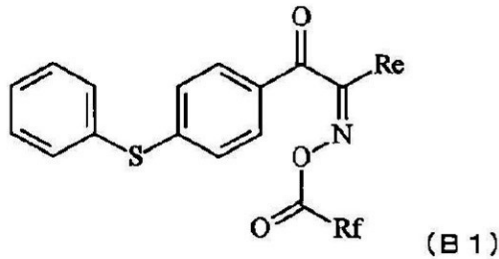


中の1種である。〕で表される構造を含み、前記(B)オキシム構造を有する光重合開始剤が、

50

一般式 (B 1) :

【化 2 4】



10

(式中、 R e は炭素数 1 ~ 2 0 の 1 価の有機基を表し、 R f は炭素数 1 ~ 1 0 の有機基を表す。)

で表される構造を含む、ネガ型感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1】

本発明は、例えば電子部品の絶縁材料、及び半導体装置におけるパッシベーション膜、バッファコート膜、層間絶縁膜等のレリーフパターンの形成に用いられるネガ型感光性樹脂組成物、それをを用いたポリイミドの製造方法、硬化レリーフパターンの製造方法、及び半導体装置に関するものである。

20

【背景技術】

【 0 0 0 2】

第 1 の背景技術

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

30

【 0 0 0 3】

ところで、半導体装置（以下、「素子」とも言う。）は、目的に合わせて、様々な方法でプリント基板に実装される。従来の素子は、素子の外部端子（パッド）からリードフレームまで細いワイヤで接続するワイヤボンディング法により作製されることが一般的であった。しかし、素子の高速化が進み、動作周波数が GHz まで到達した今日、実装における各端子の配線長さの違いが、素子の動作に影響を及ぼすまでに至った。そのため、ハイエンド用途の素子の実装では、実装配線の長さを正確に制御する必要が生じ、ワイヤボンディングではその要求を満たすことが困難となった。

40

【 0 0 0 4】

そこで、半導体チップの表面に再配線層を形成し、その上にバンプ（電極）を形成した後、該チップを裏返し（フリップ）て、プリント基板に直接実装する、フリップチップ実装が提案されている。このフリップチップ実装では、配線距離を正確に制御できるため、高速な信号を取り扱うハイエンド用途の素子に、あるいは、実装サイズの小ささから携帯電話等に、それぞれ採用され、需要が急拡大している。さらに最近では、前工程済みのウエハをダイシングして個片チップを製造し、支持体上に個片チップを再構築してモールド樹脂で封止し、支持体を剥離した後に再配線層を形成するファンアウトウエハレベルパッケージ（ F O W L P ）と呼ばれる半導体チップ実装技術が提案されている（例えば特許文献 1）。ファンアウトウエハレベルパッケージでは、パッケージの高さを薄型化できるう

50

え、高速伝送や低コスト化できる利点がある。

【0005】

第2の背景技術

【0006】

従来、電子部品の絶縁材料、及び半導体装置のパッシベーション膜、表面保護膜、層間絶縁膜等には、優れた耐熱性、電気特性及び機械特性を併せ持つポリイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂、フェノール樹脂等が用いられている。これらの樹脂の中でも、感光性樹脂組成物の形態で提供されるものは、該組成物の塗布、露光、現像、及びキュアによる熱イミド化処理によって、耐熱性のレリーフパターン皮膜を容易に形成することができる。このような感光性樹脂組成物は、従来の非感光型材料に比べて、大幅な工程短縮を可能にするという特徴を有している。

10

【0007】

ところで、半導体装置（以下、「素子」とも言う。）は、目的に合わせて、様々な方法でプリント基板に実装される。従来の素子は、素子の外部端子（パッド）からリードフレームまで細いワイヤで接続するワイヤボンディング法により作製されることが一般的であった。しかしながら、素子の高速化が進み、動作周波数がGHzまで到達した今日、実装における各端子の配線長さの違いが、素子の動作に影響を及ぼすまでに至った。そのため、ハイエンド用途の素子の実装では、実装配線の長さを正確に制御する必要が生じ、ワイヤボンディングではその要求を満たすことが困難となった。

【0008】

したがって、半導体チップの表面に再配線層を形成し、その上にバンプ（電極）を形成した後、該チップを裏返して、プリント基板に直接実装する、フリップチップ実装が提案されている（例えば特許文献2参照）。このフリップチップ実装では、配線距離を正確に制御できるため、高速な信号を取り扱うハイエンド用途の素子に、又は実装サイズの小ささから携帯電話等に、それぞれ採用され、需要が急拡大している。フリップチップ実装にポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、フェノール樹脂等の材料を使用する場合、該樹脂層のパターンが形成された後に、金属配線層形成工程を経る。金属配線層は、通常、樹脂層表面をプラズマエッチングして表面を粗化した後、メッキのシード層となる金属層を、1μm以下の厚みでスパッタにより形成した後、その金属層を電極として、電解メッキにより形成される。このとき、一般に、シード層となる金属としてはチタン（Ti）が、電解メッキにより形成される再配線層の金属としては銅（Cu）が用いられる。

20

30

【0009】

また、近年、ファンアウト型半導体パッケージが注目されている。ファンアウト型の半導体パッケージでは、半導体チップを封止材（樹脂層）で覆うことにより半導体チップのチップサイズよりも大きいチップ封止体を形成する。更に、半導体チップ及び封止材の領域にまで及ぶ再配線層を形成する。再配線層は、薄い膜厚で形成される。また、再配線層は、封止材の領域まで形成できるため、外部接続端子の数を多くすることができる。

このような金属再配線層について、信頼性試験後に再配線された金属層と樹脂層との密着性が高いことが求められる。特に近年では、再配線層を加熱硬化させる温度がより低温であることが求められている。信頼性試験としては、例えば、空气中、125以上の高温で100時間以上保存する、高温保存試験；配線を組んで電圧を印加しながら、空气中で、125程度の温度で100時間以上に亘る保存下での動作を確認する、高温動作試験；空气中で、-65～-40程度の低温状態と、125～150程度の高温状態とをサイクルで行き来させる、温度サイクル試験；85以上の温度で湿度85%以上の水蒸気雰囲気下で保存する、高温高湿保存試験；高温高湿保存試験と同じ試験を、配線を組んで電圧を印加しながら行なう、高温高湿バイアス試験；並びに空气中又は窒素下で260のはんだリフロー炉を複数回通過させる、はんだリフロー試験等を挙げることができる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 1 0 】

【文献】特開 2 0 0 5 - 1 6 7 1 9 1 号公報

【文献】特開 2 0 0 1 - 3 3 8 9 4 7 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

第 1 の課題

しかしながら、近年パッケージ実装技術が多様化することで、支持体の種類が多様化し、加えて再配線層が多層化するため、感光性樹脂組成物を露光する際に、フォーカス深度にずれが生じて解像度が大きく悪化したり、下地基材の違いによって得られる解像度が著しく異なるという問題があった。また、ファンアウト型パッケージの場合、エポキシ樹脂などから構成されるモールド樹脂との接着性が必要となる場所、従来のネガ型感光性樹脂組成物では、十分な接着性がないために、パッケージとした際に収率が低下するという問題があった。

10

また、近年、低誘電率材料が求められるところ、従来の材料にはなお改善の余地があった。

【 0 0 1 2 】

本発明は、フォーカス深度にずれが生じても良好な解像性を示し、モールド樹脂との接着性が良好であり、低誘電率を発現するネガ型感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いたポリイミドの製造方法、硬化レリーフパターンの製造方法、及び該硬化レリーフパターンを有してなる半導体装置を提供することを目的とする。

20

【 0 0 1 3 】

第 2 の課題

しかしながら、従来、上記信頼性試験の中で、高温保存試験の場合、試験後、再配線された Cu 層の、樹脂層に接する界面でボイドが発生する、という問題があった。特に、加熱硬化させる温度が低温の場合、より顕著となる傾向にある。Cu 層と樹脂層との界面でボイドが発生すると、両者の密着性が低下してしまう。

【 0 0 1 4 】

また、ボイドの問題に加えて、金属再配線層には耐薬品性が求められ、また、微細化要求も大きくなっている。このため、特に半導体の再配線層の形成に用いられる感光性樹脂組成物には、ボイドの発生を抑制するとともに、高い耐薬品性と解像性を示すことが求められる。

30

【 0 0 1 5 】

本発明は、このような従来の実情に鑑みて考案されたものであり、高い耐薬品性および解像度が得られ、かつ、高温保存 (high temperature storage) 試験後、Cu 層の、樹脂層に接する界面でボイドの発生を抑制することができるネガ型感光性樹脂組成物 (以下、本明細書において単に「感光性樹脂組成物」ともいう。) を提供することを目的の一つとする。また、本発明のネガ型感光性樹脂組成物を用いた硬化レリーフパターンの形成方法を提供することも目的の一つである。

【課題を解決するための手段】

40

【 0 0 1 6 】

第 1 の課題を解決するための手段

本発明者らは、特定のポリイミド前駆体と、特定の光重合開始剤とを組み合わせることにより、上記の目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下の通りである。

[1]

(A) 側鎖に不飽和二重結合を有するポリイミド前駆体と、(B) オキシム構造を有する光重合開始剤、とを含むネガ型感光性樹脂組成物であって、

前記 (A) を 2 3 0 で加熱硬化させた時の IR スペクトルの (1 3 8 0 cm^{-1} 付近の吸収ピーク値) / (1 5 0 0 cm^{-1} 付近の吸収ピーク値) が 0 . 1 ~ 0 . 5 6 であり、

50

前記 (B) の $100 \mu\text{M}$ ジメチルスルホキシド溶液に $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ を照射した際のラジカル発生量が $3.0 \sim 30.0 \mu\text{M}$ であることを特徴とする、ネガ型感光性樹脂組成物。

[2]

前記 (1380 cm^{-1} 付近の吸収ピーク値) / (1500 cm^{-1} 付近の吸収ピーク値) が、 $0.3 \sim 0.54$ である、[1] に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[3]

前記ラジカル発生量が $5.0 \sim 30.0 \mu\text{M}$ である、[1] または [2] に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[4]

前記ラジカル発生量が $8.0 \sim 30.0 \mu\text{M}$ である、[1] ~ [3] のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[5]

前記ラジカル発生量が $10.0 \sim 30.0 \mu\text{M}$ である、[1] ~ [4] のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

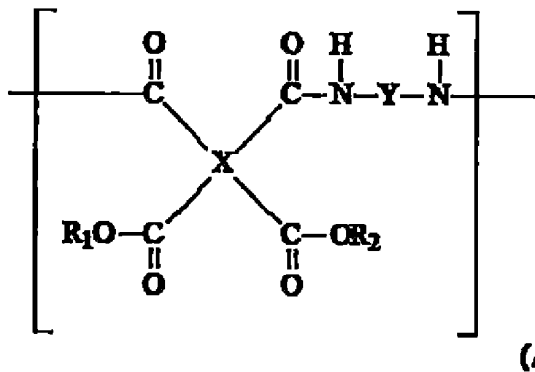
[6]

更に (C) 溶媒を含む、[1] ~ [5] のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[7]

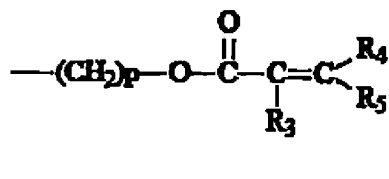
前記 (A) 側鎖に不飽和二重結合を有するポリイミド前駆体が、下記一般式 (A 1) :

【化 1】



{ 式中、X は 4 価の有機基であり、Y は 2 価の有機基であり、そして R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、下記一般式 (R 1) :

【化 2】



{ (一般式 (R 1) 中、 R_3 、 R_4 、及び R_5 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 3 の有機基であり、そして p は 2 ~ 10 から選ばれる整数である。) で表される 1 価の有機基、又は炭素数 1 ~ 4 の飽和脂肪族基である。但し、 R_1 及び R_2 の両者が同時に水素原子であることはない。 } で表される構造を含む、[1] ~ [6] のいずれかに記載のネ

10

20

30

40

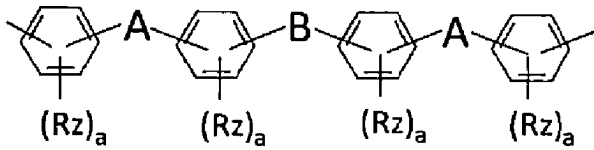
50

ガ型感光性樹脂組成物。

[8]

前記一般式 (A 1) において、 Y は下記一般式 (Y 1) :

【化 3】

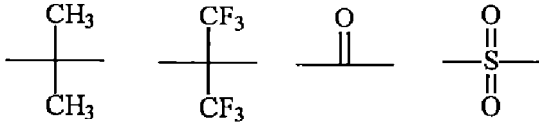


(Y 1)

10

(式中、 R z はそれぞれ独立にハロゲン原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 1 0 の 1 価の有機基を表し、 a は 0 ~ 4 の整数を表し、 A はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子であり、そして B は下記式 :

【化 4】



20

中の 1 種である。) で表される構造を含む、 [[7] に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

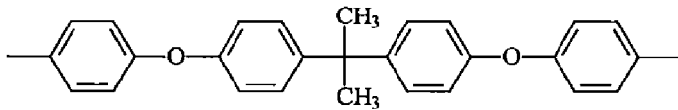
[9]

前記 (A) の重量平均分子量 (M w) が 1 5 , 0 0 0 ~ 3 8 , 0 0 0 である、 [1] ~ [8] のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[1 0]

前記一般式 (A 1) において、 Y が、下記式 :

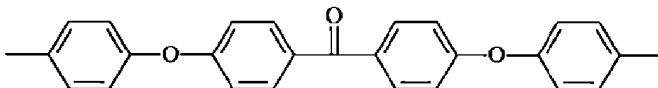
【化 5】



30

または下記式 :

【化 6】



40

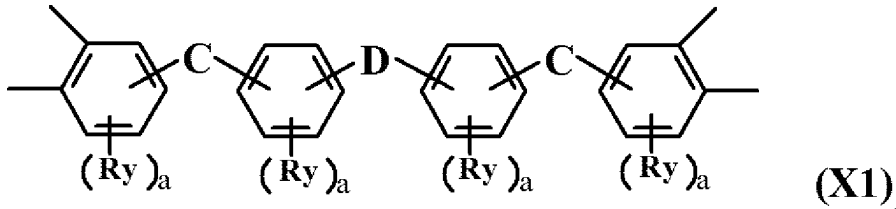
で表される構造である、 [7] ~ [9] のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[1 1]

前記一般式 (A 1) における X は、下記一般式 (X 1) :

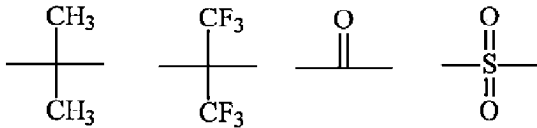
50

【化 7】



(式中、Ryはそれぞれ独立にハロゲン原子を含んでもよい炭素数1～10の1価の有機基を表し、aは0～4の整数を表し、Cは単結合、エステル結合、酸素原子、および硫黄原子からなる群から選択される少なくとも1種であり、そしてDは単結合、または下記式：

【化 8】

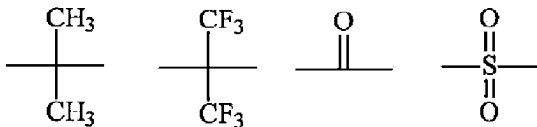


中の1種である。)で表される構造を含む、[7]～[10]のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【12】

一般式(X1)において、Cが酸素原子または硫黄原子であり、Dが下記式：

【化 9】

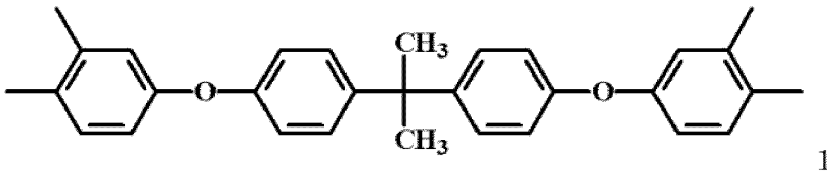


中の少なくとも1種を含む、[11]に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【13】

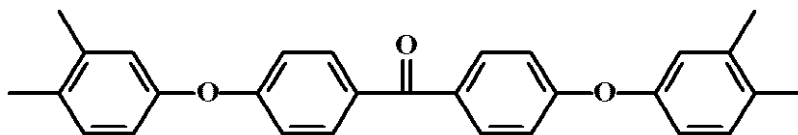
前記Xが、下記式：

【化 10】



または下記式：

【化 11】



で表される構造である、[7]～[12]のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[1 4]

前記一般式 (R 1) における p が、 3 ~ 1 0 である、 [7] ~ [1 3] のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[1 5]

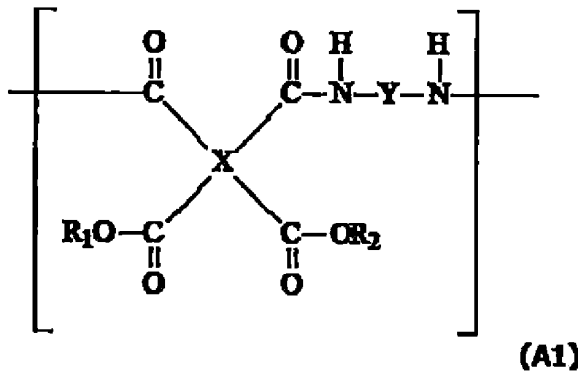
2 3 0 で 2 時間加熱硬化させた硬化膜を、 3 5 0 で加熱した時の重量減少率が 0 . 5 ~ 3 . 0 % であって、該重量減少成分中の、前記一般式 (A 1) における R 1、 R 2 に由来する割合が 6 0 ~ 8 0 % である、 [7] ~ [1 4] のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[1 6]

下記一般式 (A 1) :

10

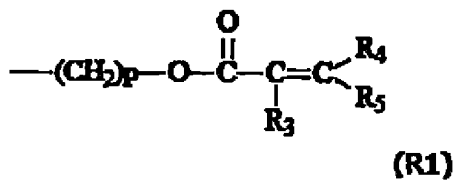
【化 1 2】



20

{ 式中、 X は 4 価の有機基であり、 Y は 2 価の有機基であり、そして R 1 及び R 2 は、それぞれ独立に、水素原子、下記一般式 (R 1) :

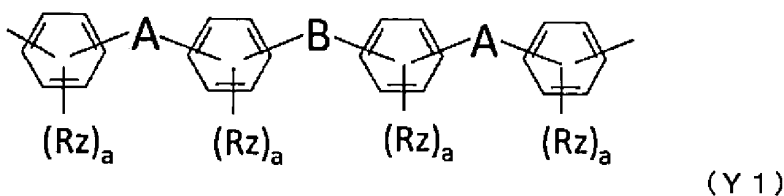
【化 1 3】



30

{ (一般式 (R 1) 中、 R 3、 R 4、 及び R 5 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 3 の有機基であり、そして p は 2 ~ 1 0 から選ばれる整数である。) で表される 1 価の有機基、又は炭素数 1 ~ 4 の飽和脂肪族基である。但し、 R 1 及び R 2 の両者が同時に水素原子であることはない。 } で表される構造であり、 Y は下記一般式 (Y 1) :

【化 1 4】

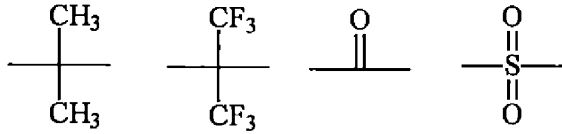


40

50

(式中、R_zはそれぞれ独立にハロゲン原子を含んでもよい炭素数1～10の1価の有機基を表し、aは0～4の整数を表し、Aは酸素原子または硫黄原子であり、そしてBは下記式：

【化15】



10

中の1種である。)で表される構造を含む(A)ポリイミド前駆体と、

(B)オキシム構造を有する光重合開始剤と、(C)溶媒と、を含むことを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物。

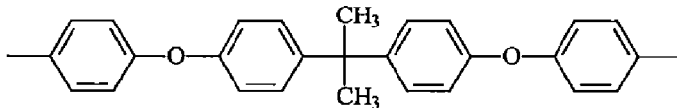
[17]

前記(A)の重量平均分子量(M_w)が15,000～38,000である、[16]に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[18]

前記一般式(A1)において、Yが、下記式：

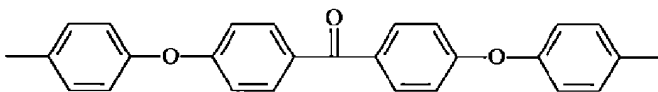
【化16】



20

または下記式：

【化17】



30

表される構造である、[16]または[17]のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[19]

前記(A)を230℃で加熱硬化させた時のIRスペクトルの(1380 cm⁻¹付近の吸収ピーク値)/(1500 cm⁻¹付近の吸収ピーク値)が0.1～0.56であり、前記(B)の100 μMジメチルスルホキシド溶液に100 mJ/cm²を照射した際のラジカル発生量が3.0～30.0 μMである、[16]～[18]のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

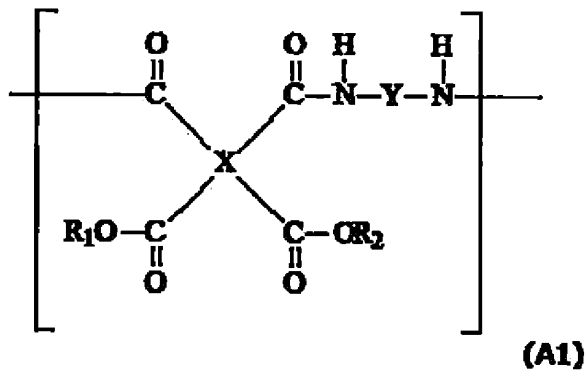
40

[20]

下記一般式(A1)：

50

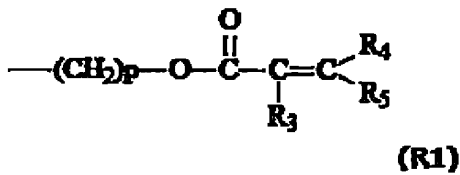
【化 1 8】



10

〔式中、Xは4価の有機基であり、Yは2価の有機基であり、そしてR₁及びR₂は、それぞれ独立に、水素原子、下記一般式(R1)：

【化 1 9】

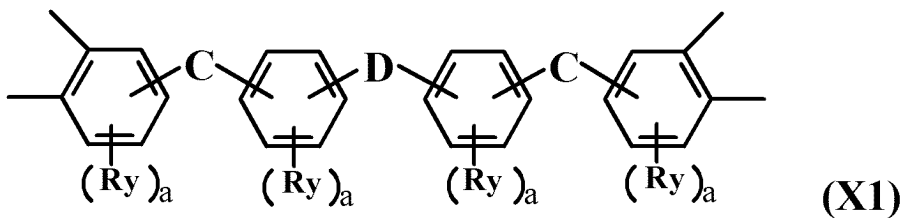


20

{ (一般式(R1)中、R₃、R₄、及びR₅は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3の有機基であり、そしてpは2～10から選ばれる整数である。) で表される1価の有機基、又は炭素数1～4の飽和脂肪族基である。但し、R₁及びR₂の両者が同時に水素原子であることはない。} で表される構造であり、Xは下記一般式(X1)：

30

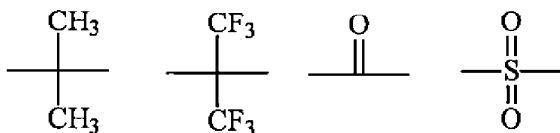
【化 2 0】



〔式中、R_yはそれぞれ独立にハロゲン原子を含んでもよい炭素数1～10の1価の有機基を表し、aは0～4の整数を表し、Cは単結合、エステル結合、酸素原子、および硫黄原子からなる群から選択される少なくとも1種であり、そしてDは単結合、または下記式：

40

【化 2 1】



中の1種である。) で表される構造を含むポリイミド前駆体と、

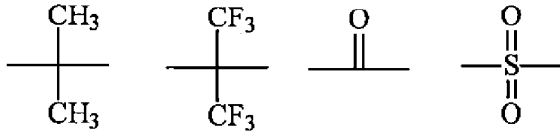
50

(B) オキシム構造を有する光重合開始剤と、(C) 溶媒と、を含有することを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物。

[2 1]

一般式 (X 1) において、C が酸素原子または硫黄原子であり、D が下記式：

【化 2 2】



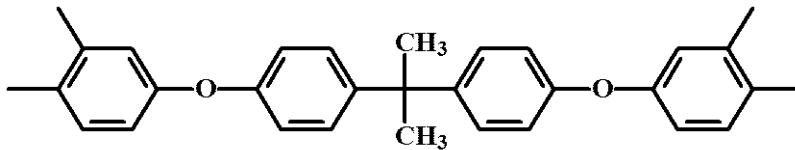
10

中の 1 種である、[2 0] に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[2 2]

前記 X が、下記式：

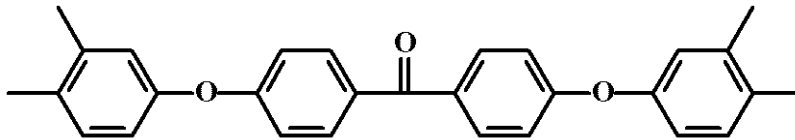
【化 2 3】



20

または下記式：

【化 2 4】



表される構造である、[2 0] または [2 1] に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[2 3]

前記 (A) を 2 3 0 で加熱硬化させた時の IR スペクトルの (1 3 8 0 c m⁻¹ 付近の吸収ピーク値) / (1 5 0 0 c m⁻¹ 付近の吸収ピーク値) が 0 . 1 ~ 0 . 5 6 であり、

前記 (B) の 1 0 0 μ M ジメチルスルホキシド溶液に 1 0 0 m J / c m² を照射した際のラジカル発生量が 3 . 0 ~ 3 0 . 0 μ M である、[2 0] ~ [2 2] のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[2 4]

前記 (B) オキシム構造を有する光重合開始剤が、

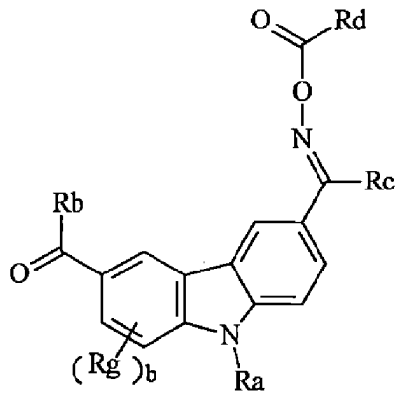
下記一般式 (B) :

30

40

50

【化 2 5】



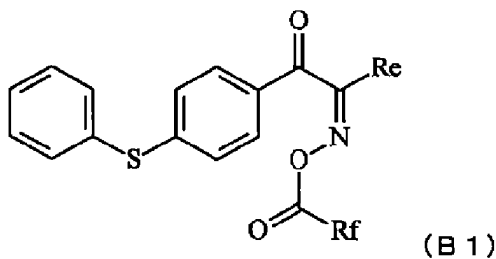
10

(式中、R aは炭素数1～10の1価の有機基を表し、R bは炭素数1～20の有機基を表し、R cは炭素数1～10、R dは炭素数1～10の有機基を表し、そしてbは0～2の整数であり、R gは炭素数1～4の有機基を表し、複数のR gで環を形成していてもよい。)

または一般式(B 1)：

20

【化 2 6】



30

(式中、R eは炭素数1～20の1価の有機基を表し、R fは炭素数1～10の有機基を表す。)

で表される構造を含む、[1]～[2 3]のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[2 5]

前記(C)溶媒が、ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフルフリルアルコール、アセト酢酸エチル、こはく酸ジメチル、マロン酸ジメチル、N,N-ジメチルアセトアセトアミド、カプロラクトン、1,3-ジメチル2-イミダゾリジノン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-プトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミドからなる群から選択される少なくとも1種である、[6]～[2 4]のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

40

[2 6]

前記(C)溶媒が、ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフルフリルアルコール、アセト酢酸エチル、こはく酸ジメチル、マロン酸ジメチル、N,N-ジメチルアセトアセトアミド、カプロラクトン、1,3-ジメチル2-イミダゾリジノン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-プトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミドからなる群から選択される少なくとも2種である、[6]～[2 5]のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[2 7]

更に(D)重合禁止剤を含有する、[1]～[2 6]のいずれかに記載のネガ型感光性

50

樹脂組成物。

[2 8]

[1] ~ [2 7] のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物を硬化することを含む、ポリイミドの製造方法。

[2 9]

以下の工程：

(1) [1] ~ [2 7] のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、該基板上に感光性樹脂層を形成する塗布工程と、

(2) 該感光性樹脂層を露光する露光工程と、

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

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

を含むことを特徴とする、硬化レリーフパターンの製造方法。

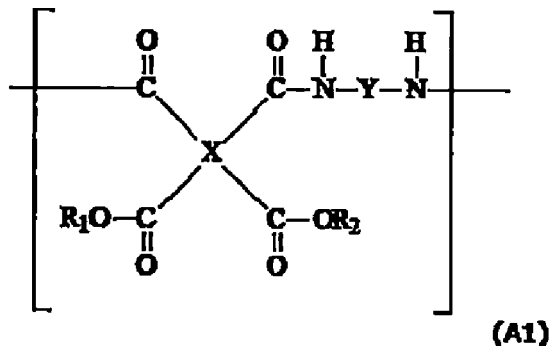
[3 0]

[2 9] に記載の製造方法により得られる硬化レリーフパターンを有してなることを特徴とする、半導体装置。

[3 1]

下記一般式 (A 1) ；

【化 2 7 】

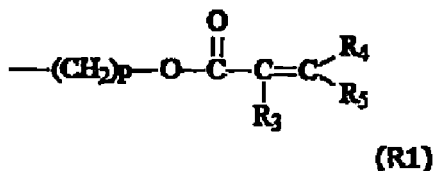


20

30

〔式中、Xは4価の有機基であり、Yは2価の有機基であり、そしてR₁及びR₂は、それぞれ独立に、水素原子、下記一般式 (R 1) ；

【化 2 8 】



40

〔一般式 (R 1) 中、R₃、R₄、及びR₅は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 3 の有機基であり、そしてpは 2 ~ 1 0 から選ばれる整数である。〕で表される 1 価の有機基、又は炭素数 1 ~ 4 の飽和脂肪族基である。但し、R₁及びR₂の両者が同時に水素原子であることはない。〕で表される構造を含むポリイミド前駆体を硬化させて得られる硬化膜であって、

前記硬化膜の 3 5 0 で加熱した時の重量減少率が 0 . 5 ~ 3 . 0 % であり、該重量減少

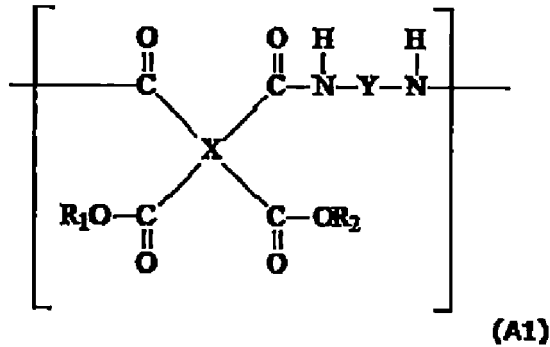
50

成分中の、前記一般式 (A 1) における R_1 、 R_2 に由来する割合が 60 ~ 80 % である硬化膜。

[3 2]

下記一般式 (A 1) ;

【化 2 9】

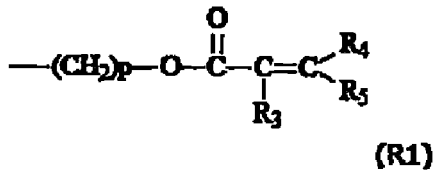


10

〔式中、 X は 4 価の有機基であり、 Y は 2 価の有機基であり、そして R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、下記一般式 (R 1) :

20

【化 3 0】



30

{ 一般式 (R 1) 中、 R_3 、 R_4 、及び R_5 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 3 の有機基であり、そして p は 2 ~ 10 から選ばれる整数である。} で表される 1 価の有機基、又は炭素数 1 ~ 4 の飽和脂肪族基である。但し、 R_1 及び R_2 の両者が同時に水素原子であることはない。〕で表される構造を含むポリイミド前駆体を硬化させて得られる硬化膜であって、

前記硬化膜中のポリイミドのイミド基濃度が、12.0 % ~ 25.0 % であって、前記硬化膜の 350 で加熱した時の重量減少率が 0.5 ~ 3.0 % である、硬化膜。

[3 3]

IR スペクトルの (1380 cm^{-1} 付近の吸収ピーク値) / (1500 cm^{-1} 付近の吸収ピーク値) が、0.3 ~ 0.54 である、[3 1] に記載の硬化膜。

40

[3 4]

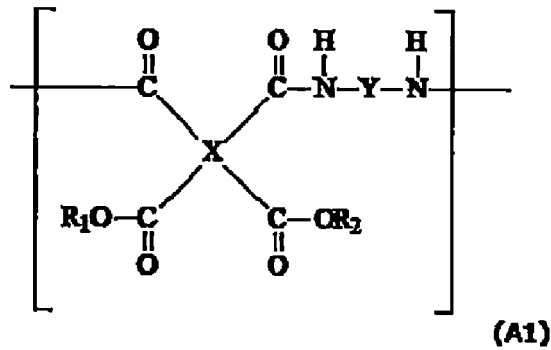
10 GHz の誘電正接が 0.001 ~ 0.009 である、[3 1] ~ [3 3] のいずれかに記載の硬化膜。

[3 5]

下記一般式 (A 1) ;

50

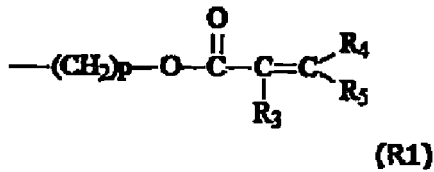
【化 3 1】



10

〔式中、Xは4価の有機基であり、Yは2価の有機基であり、そしてR₁及びR₂は、それぞれ独立に、水素原子、下記一般式(R1)：

【化 3 2】



20

〔一般式(R1)中、R₃、R₄、及びR₅は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3の有機基であり、そしてpは2～10から選ばれる整数である。〕で表される1価の有機基、又は炭素数1～4の飽和脂肪族基である。但し、R₁及びR₂の両者が同時に水素原子であることはない。〕で表される構造を含むポリイミド前駆体を硬化させて得られる硬化膜であって、

30

前記硬化膜中のポリイミドのイミド基濃度が、12.0%～25.0%であって、前記硬化膜の350℃で加熱した時の重量減少率が0.5～3.0%である、硬化膜の製造方法であって、

感光性のポリイミド前駆体を含む組成物を膜状とする塗膜工程

前記ポリイミド前駆体を含む膜をポリイミド化するキュア工程

を少なくとも有し、

前記キュア工程は、150～250℃での加熱工程を含む、ポリイミド硬化膜の製造方法。

【0017】

40

第2の課題を解決するための手段

本発明者らは、特定のポリイミド前駆体と、特定の構造を有するシランカップリング剤、および特定の有機溶媒を組み合わせることにより、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1]

以下の成分：

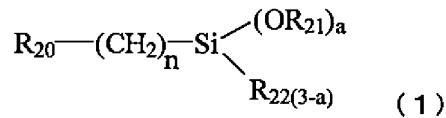
(A) ポリイミド前駆体；

(B) 光重合開始剤；

(C) 下記一般式(1)：

50

【化 3 3】



{ 式中、 a は 1 ~ 3 の整数であり、 n は 1 ~ 6 の整数であり、 R_{21} はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、 R_{22} はヒドロキシル基又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、そして R_{20} はエポキシ基、フェニルアミノ基、ウレイド基、及びイソシアネート基を含む置換基からなる群から選択される少なくとも 1 種である。 }

で表されるシランカップリング剤；及び

(D) ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフルフリルアルコール、アセト酢酸エチル、こはく酸ジメチル、マロン酸ジメチル、及び カプロラクトンからなる群から選択される少なくとも 1 種を含有する、有機溶媒；を含む、ネガ型感光性樹脂組成物。

[2]

前記一般式 (1) において、 R_{20} がフェニルアミノ基、及びウレイド基を含む置換基からなる群から選択される少なくとも 1 種である、[1] に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[3]

前記一般式 (1) において、 R_{20} がフェニルアミノ基を含む置換基である、[1] または [2] に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[4]

(E) 熱塩基発生剤を更に含む、[1] ~ [3] のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

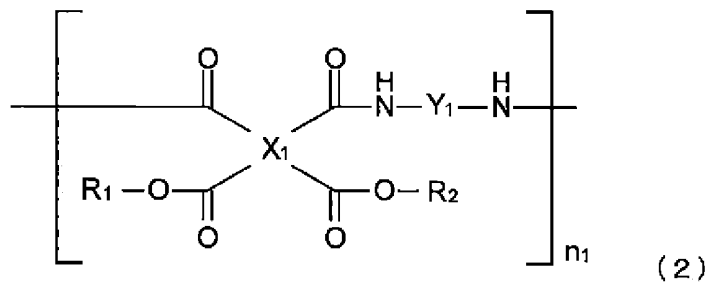
[5]

前記 (D) 有機溶媒が、ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフルフリルアルコール、アセト酢酸エチル、こはく酸ジメチル、マロン酸ジメチル、及び カプロラクトンからなる群から選択される少なくとも 2 種を含有する、[1] ~ [4] のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[6]

前記 (A) ポリイミド前駆体が、下記一般式 (2) :

【化 3 4】



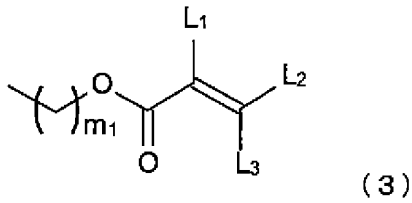
{ 式中、 X_1 は 4 価の有機基であり、 Y_1 は 2 価の有機基であり、 n_1 は 2 ~ 150 の整数であり、そして R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は 1 価の有機基であり、そして R_1 及び R_2 の少なくとも一方は、1 価の有機基である。 }

で表される構造単位を有する、[1] ~ [5] のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[7]

前記一般式(2)において、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方は、下記一般式(3)：

【化35】



10

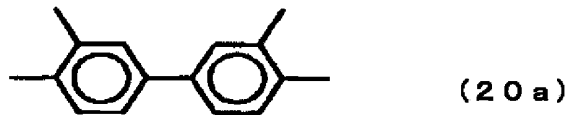
{式中、 L_1 、 L_2 及び L_3 は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1~3の有機基であり、そして m_1 は、2~10の整数である。}

で表される1価の有機基である、[6]に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[8]

前記一般式(2)において、 X_1 が、下記一般式(20a)：

【化36】



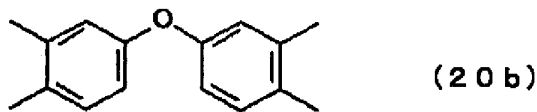
20

で表される構造を有する、[6]又は[7]に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[9]

前記一般式(2)において、 X_1 が、下記一般式(20b)：

【化37】



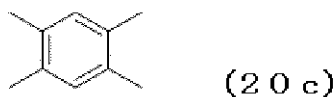
30

で表される構造を有する、[6]又は[7]に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[10]

前記一般式(2)において、 X_1 が、下記一般式(20c)：

【化38】



40

で表される構造を有する、[6]又は[7]に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[11]

前記一般式(2)において、 Y_1 が、下記一般式(21b)：

50

【化 3 9】



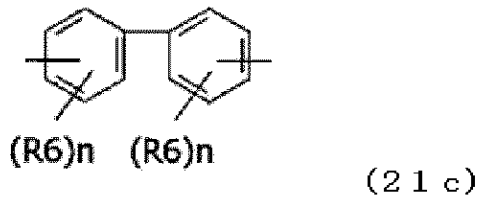
で表される構造を含む、[6] ~ [1 0] のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[1 2]

前記一般式 (2) において、 Y_1 が、下記一般式 (2 1 c) :

10

【化 4 0】



{ 式中、 R_6 は、水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 1 0 の炭化水素基、及び炭素数 1 ~ 1 0 の含フッ素炭化水素基から成る群から選ばれる 1 価の基であり、そして n は、0 ~ 4 から選ばれる整数である。 }

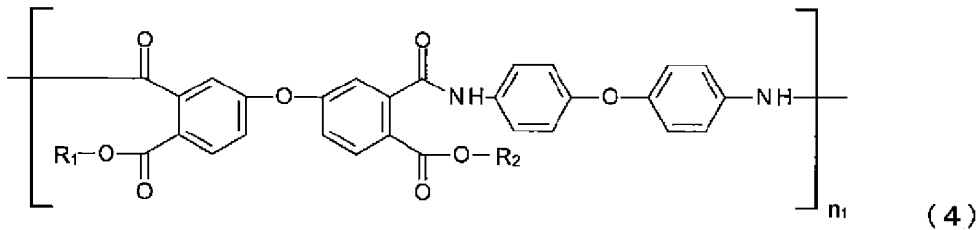
20

で表される構造を含む、[6] ~ [1 0] のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[1 3]

前記 (A) ポリイミド前駆体が、下記一般式 (4) :

【化 4 1】



30

{ 式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は 1 価の有機基であり、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方は、1 価の有機基であり、そして n_1 は 2 ~ 1 5 0 の整数である。 }

で表される構造単位を有する、[6] 又は [7] に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

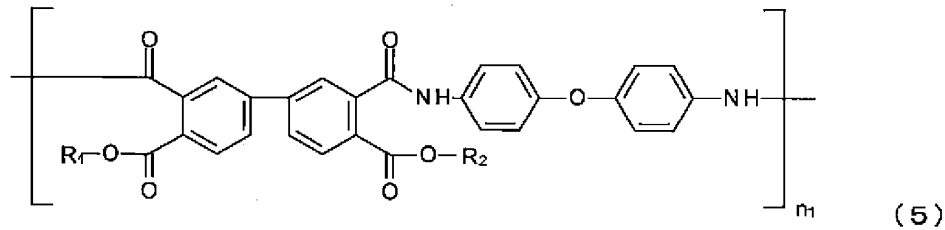
[1 4]

40

前記 (A) ポリイミド前駆体が、下記一般式 (5) :

50

【化 4 2】



10

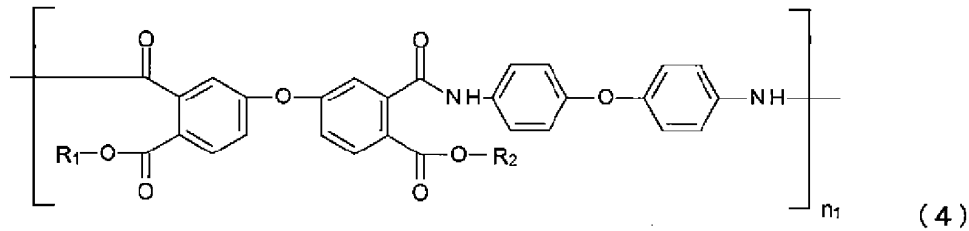
{ 式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基であり、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方は、1価の有機基であり、そして n_1 は2~150の整数である。}

で表される構造単位を有する、[6]又は[7]に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[1 5]

前記(A)ポリイミド前駆体が、下記一般式(4)：

【化 4 3】



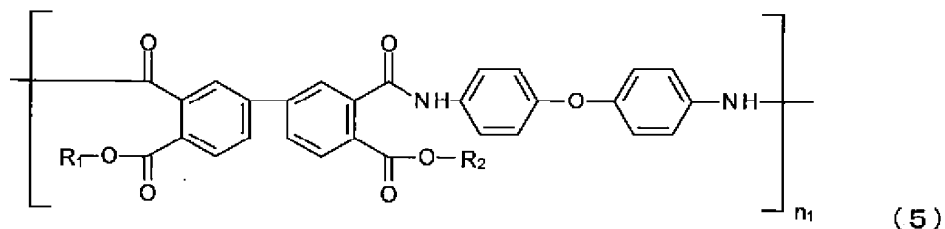
20

{ 式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基であり、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方は、1価の有機基であり、そして n_1 は2~150の整数である。}

で表される構造単位と、

下記一般式(5)：

【化 4 4】



30

{ 式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基であり、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方は、1価の有機基であり、そして n_1 は2~150の整数である。これらは、一般式(4)中の R_1 、 R_2 、及び n_1 と同じであっても、又は異なってもよい。}

40

で表される構造単位を同時に含む、[6]又は[7]に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[1 6]

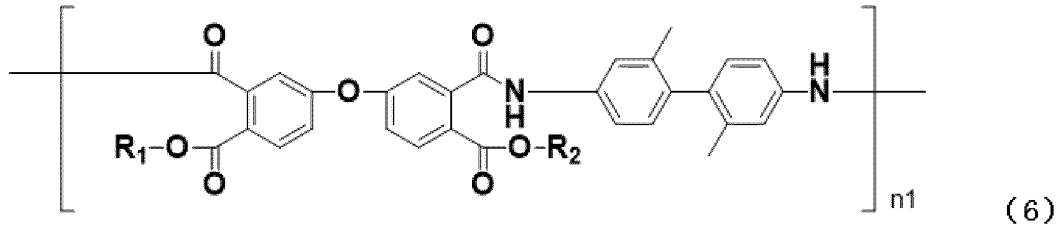
前記(A)ポリイミド前駆体が、前記一般式(4)と(5)で表される構造単位の共重合体である、[1 5]に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[1 7]

前記(A)ポリイミド前駆体が、下記一般式(6)：

50

【化 4 5】



{ 式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基であり、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方は、1価の有機基であり、そして n_1 は2～150の整数である。} で表される構造単位を有する、[6]又は[7]に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[18]

100質量部の前記(A)ポリイミド前駆体と、

前記(A)ポリイミド前駆体100質量部を基準として0.1～20質量部の前記(B)光重合開始剤と、

前記(A)ポリイミド前駆体100質量部を基準として0.1～20質量部の前記(C)シランカップリング剤と、

を含む、[1]～[17]のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[19]

[1]～[18]のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物をポリイミドに変換する工程を含むポリイミドの製造方法。

[20]

以下の工程：

(1) [1]～[18]のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布して、感光性樹脂層を前記基板上に形成する工程；

(2) 前記感光性樹脂層を露光する工程；

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

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

を含む、硬化レリーフパターンの製造方法。

【発明の効果】

【0018】

第1の発明の効果

本発明によれば、フォーカス深度にずれが生じても良好な解像性を示し、モールド樹脂との接着性が良好であり、低誘電率を発現するネガ型感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いたポリイミドの製造方法、硬化レリーフパターンの製造方法、及び該硬化レリーフパターンを有してなる半導体装置を提供することができる。

【0019】

第2の発明の効果

本発明によれば、高い耐薬品性と解像度が得られ、高温保存(high temperature storage)試験後、Cu層の、樹脂層に接する界面でボイドの発生を抑制するネガ型感光性樹脂組成物およびポリイミドの製造方法を提供することができ、また該ネガ型感光性樹脂組成物を用いた硬化レリーフパターンの形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

第1の発明を実施するための形態

本実施の形態について、以下に具体的に説明する。なお本明細書を通じ、一般式において同一符号で表されている構造は、分子中に複数存在する場合、互いに同一でも異なってもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 1 】

<感光性樹脂組成物>

本実施の形態にかかる感光性樹脂組成物は、(A)特定の構造のポリイミド前駆体と、(B)特定の構造の光重合開始剤と、(C)溶媒と、を含有する。

また、本発明の感光性樹脂組成物は、上記の成分以外に、(D)重合禁止剤を更に含有することが好ましい。

このような感光性樹脂組成物によれば、フォーカスマージン、解像性が良好で、モールド樹脂との接着性が良好で、低誘電率を発現する硬化レリーフパターンを得ることができる。

【 0 0 2 2 】

[(A) ポリイミド前駆体]

本実施の形態にかかる(A)ポリイミド前駆体について説明する。

本実施の形態にかかる(A)ポリイミド前駆体は、側鎖に不飽和二重結合を有し、2300で加熱硬化させた硬化膜のIRスペクトルにおいて、 $(1380\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピーク値) / $(1500\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピーク値) = 0.1 ~ 0.56であれば限定されない。このようなポリイミド前駆体とすることで、解像性が良好で、モールド樹脂との接着性に優れ、低誘電率を発現するネガ型感光性樹脂組成物を得ることができる。

【 0 0 2 3 】

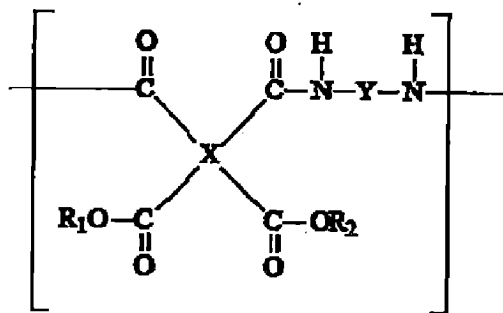
IRスペクトルの測定条件は、後述する実施例に記載の方法で行い、ピーク値は、それぞれの波数の $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ の範囲の中で、一番大きなピークの値をピーク値とする。

この中で、低誘電率を発現する観点から、0.54以下がより好ましく、0.50以下が特に好ましい。また、現像性の観点から、0.2以上が好ましく、0.3以上がより好ましい。

【 0 0 2 4 】

本実施の形態にかかる(A)ポリイミド前駆体は、下記一般式(A1)

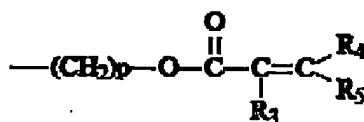
【化46】



(A1)

[式中、Xは4価の有機基であり、Yは2価の有機基であり、R₁及びR₂は、それぞれ独立に、水素原子、下記一般式(R1) :

【化47】



(R1)

10

20

30

40

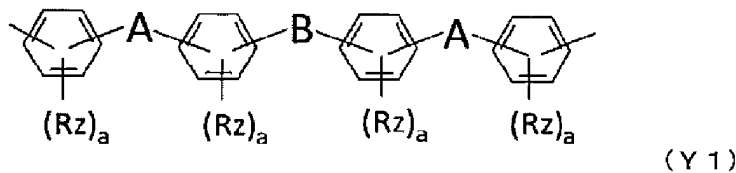
50

{ (一般式 (R 1) 中、 R ₃、 R ₄、 及び R ₅ は、 それぞれ独立に、 水素原子又は炭素数 1 ~ 3 の有機基であり、 そして p は 2 ~ 1 0 から選ばれる整数である。) で表される 1 価の有機基、 又は炭素数 1 ~ 4 の飽和脂肪族基である。 但し、 R ₁ 及び R ₂ の両者が同時に水素原子であることはない。 } で表される構造を含むことが好ましい。

【 0 0 2 5 】

Y は、 2 価の有機基であれば限定されないが、 炭素数 6 ~ 6 0 の有機基であることが好ましく、 炭素数 1 8 ~ 6 0 の芳香族環を含むことがより好ましく、 下記一般式 (Y 1) :

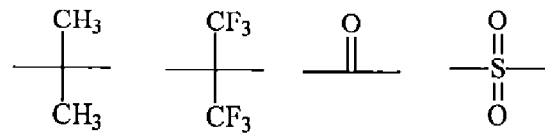
【 化 4 8 】



10

(式中、 R z はそれぞれ独立にハロゲン原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 1 0 の 1 価の有機基を表し、 a は 0 ~ 4 の整数を表す。 A はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子であり、 B は下記式 :

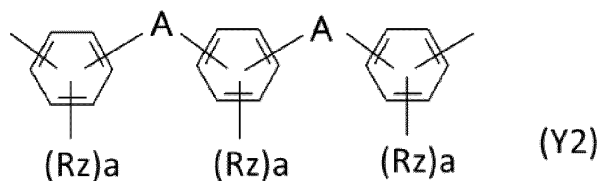
【 化 4 9 】



20

中の 1 種である。) } で表される構造または下記一般式 (Y 2) :

【 化 5 0 】



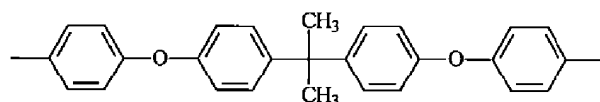
30

(式中、 R z はそれぞれ独立にハロゲン原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 1 0 の 1 価の有機基を表し、 a は 0 ~ 4 の整数を表す。 A はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子である。) を含むことがより好ましい。

【 0 0 2 6 】

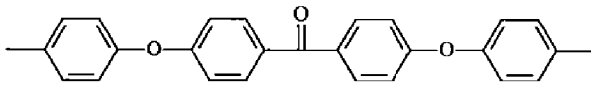
低誘電率を発現する観点から、 Y は、 一般式 (Y 1) で表される構造が好ましく、 フォーカスマージン、 モールド樹脂との接着性の観点から、 下記構造のいずれかであることが好ましい。

【 化 5 1 】

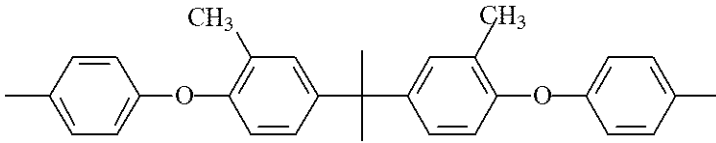


50

【化 5 2】



【化 5 3】

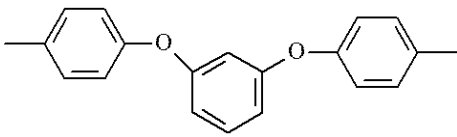


10

【0027】

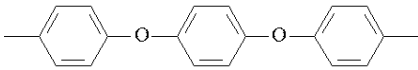
一般式 (Y 2) で表される構造として、下記構造を挙げるができる。

【化 5 4】

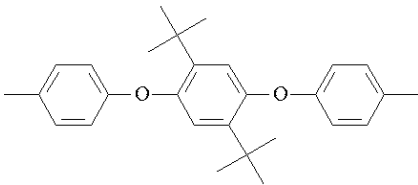


20

【化 5 5】

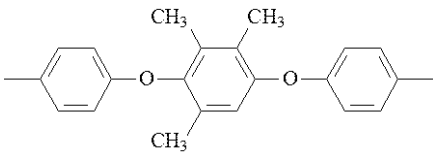


【化 5 6】



30

【化 5 7】



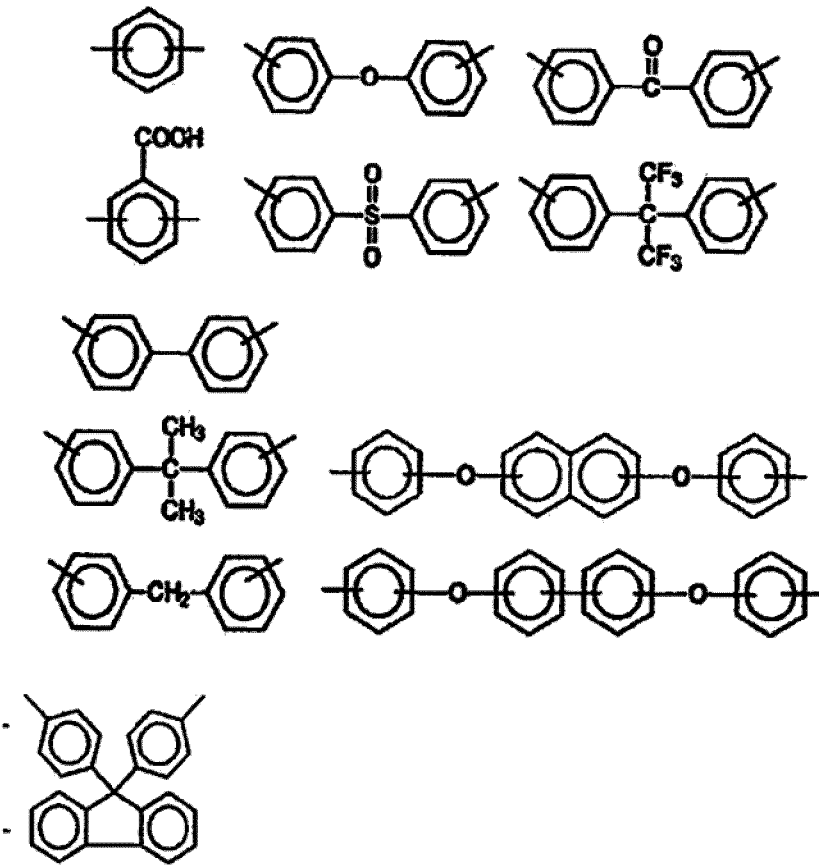
【0028】

また、上記一般式 (Y 1) には、下記構造を含むこともできる。

40

50

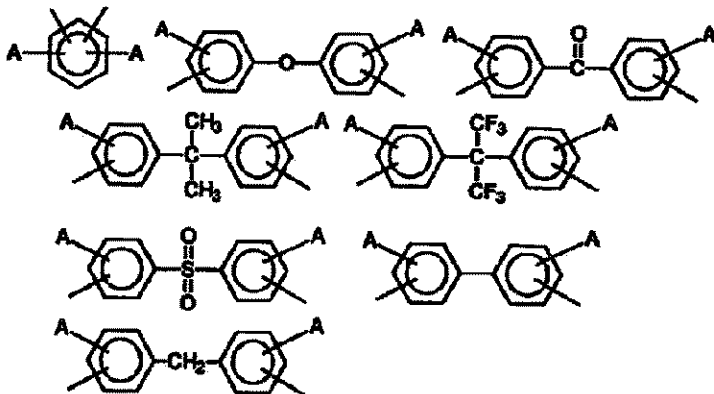
【化58】



10

20

【化59】



30

40

{上記式中、Aは、メチル基(-CH₃)、エチル基(-C₂H₅)、プロピル基(-C₃H₇)、又はブチル基(-C₄H₉)である。}のそれぞれで表される構造を含むことができる。

【0029】

上記一般式(R1)中のR₃は、水素原子又はメチル基であることが好ましく、R₄及びR₅は、感光特性の観点からそれぞれ水素原子であることが好ましい。pは、感光特性の観点から2以上10以下の整数であることが好ましく、より好ましくは2以上4以下の整数である。

【0030】

上記一般式(A1)中、Xで表される4個の有機基は、好ましくは炭素数6~40の有

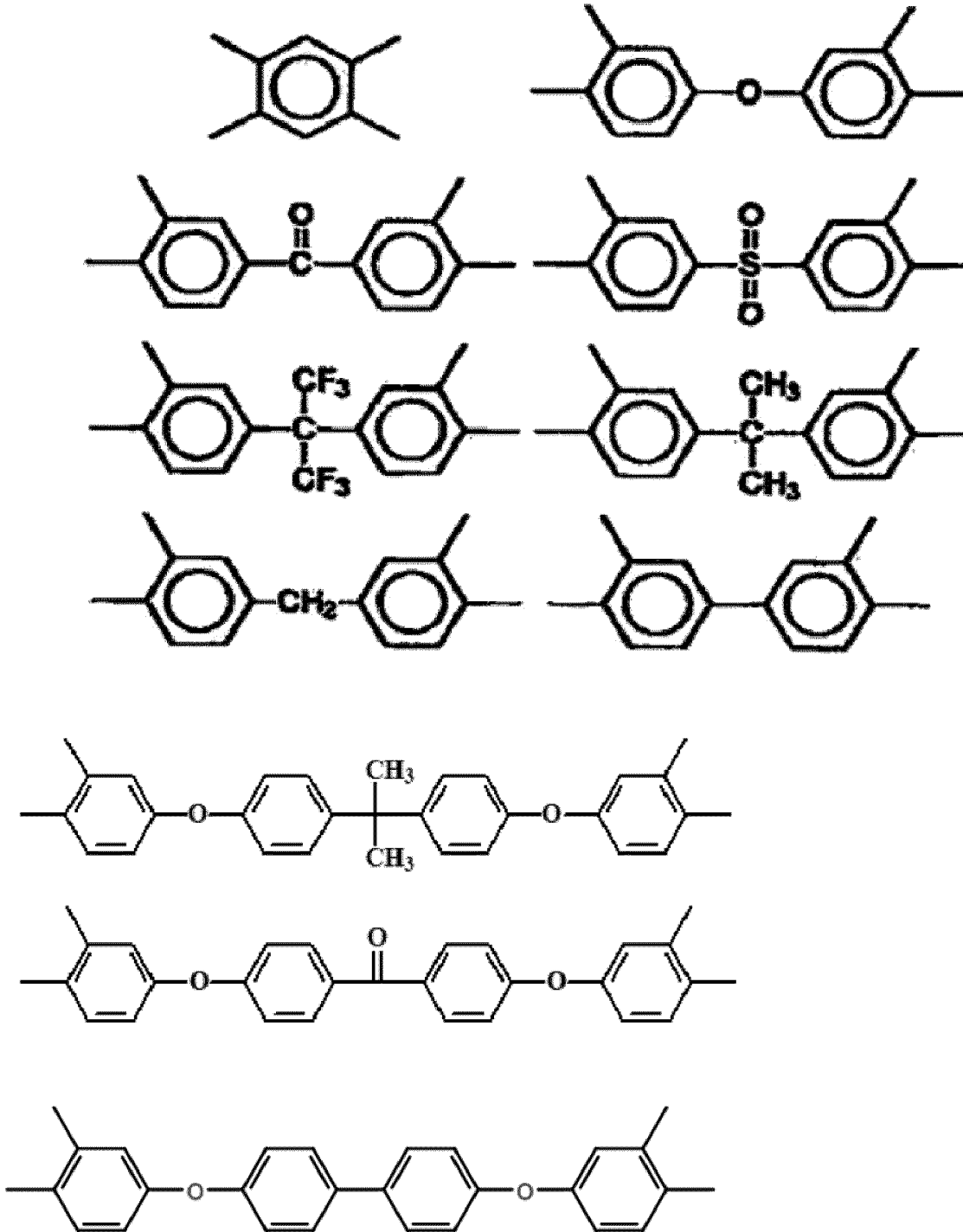
50

機基であり、更に好ましくは、 $-COOR_1$ 基及び $-CONH-$ 基のうち的一方が同一の芳香環に結合し、両者が互いにオルト位置にある、4価の芳香族基であるか、或いは脂環式脂肪族基である。前者の場合、 $-COOR_1$ 基が結合している芳香環と、 $-COOR_2$ 基が結合している芳香環とは、同一の芳香環であってもよいし、異なる芳香環であってもよい。この文脈における芳香環は、ベンゼン環であることが好ましい。

【0031】

Xで表される4価の有機基として、更に好ましくは、下記式：

【化60】



10

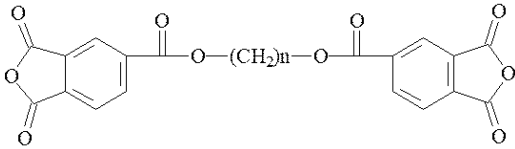
20

30

40

50

【化 6 1】



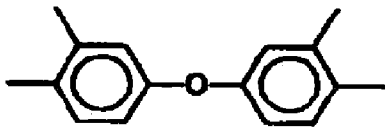
{ 式中、 n は 5 以上 20 以下の整数を表す。 }

のそれぞれで表される構造が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、 X の構造は、1 種でも 2 種以上の組み合わせでも構わない。

【 0 0 3 2】

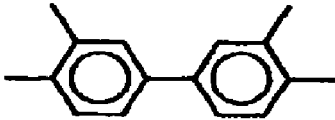
特に本発明の感光性樹脂組成物において、上記一般式 (A 1) 中、 X で表される 4 価の有機基として、下記構造：

【化 6 2】



又は下記構造：

【化 6 3】



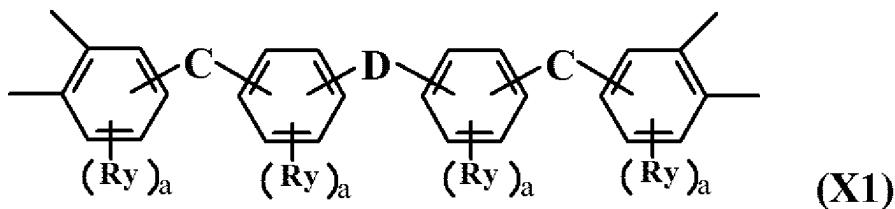
を含むことが特に好ましい。

(A) ポリイミド前駆体がこのような構造を有することにより、ネガ型感光性樹脂組成物の耐熱性および感光性が向上し、得られる硬化レリーフパターンにおいて、フォーカスマージンおよび耐薬品性を向上させることができる。

【 0 0 3 3】

また、(A) ポリイミド前駆体は、上記一般式 (Y 1) 中、 X は下記一般式 (X 1)：

【化 6 4】



(式中、 Ry はそれぞれ独立にハロゲン原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 10 の 1 価の有機基を表し、 a は 0 ~ 4 の整数を表し、 C は単結合、エステル結合、酸素原子、および硫黄原子からなる群から選択される少なくとも 1 種であり、そして D は単結合、または下記式：

10

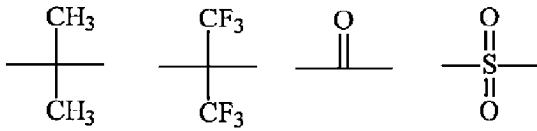
20

30

40

50

【化 6 5】



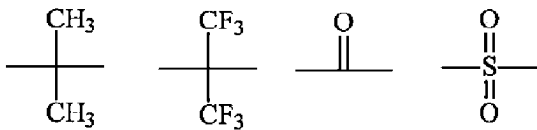
中の 1 種である。))
 ことが、より好ましい。

10

【 0 0 3 4】

中でも、一般式 (X 1) において、C が酸素原子または硫黄原子であり、D が下記式：

【化 6 6】



20

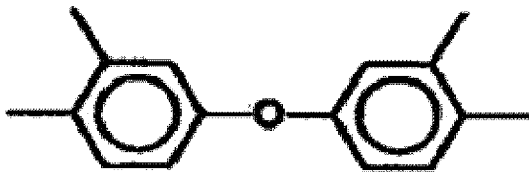
中の 1 種であることがさらに好ましい。

【 0 0 3 5】

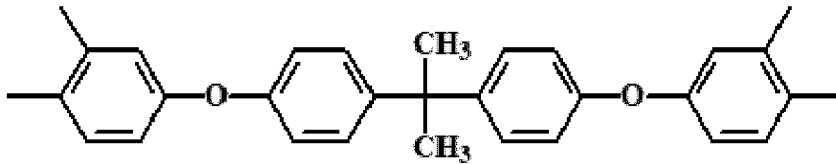
本発明のネガ型感光性樹脂組成物において、上記一般式 (A 1) 中、

X は下記構造：

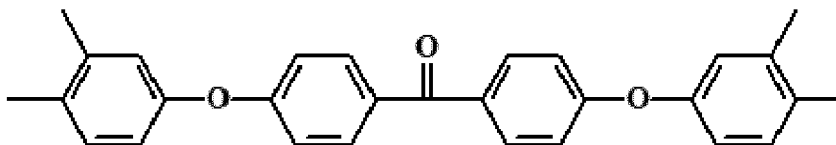
【化 6 7】



30



40

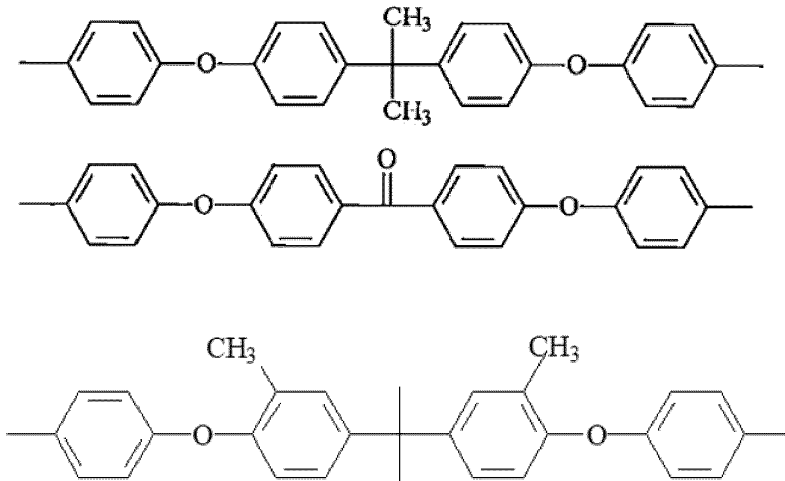


を含み、

Y は下記構造：

50

【化 6 8】



10

を含むことが最も好ましい。

(A) ポリイミド前駆体がこのような構造を有することにより、ネガ型感光性樹脂組成物の耐熱性および感光性がさらに向上し、得られる硬化レリーフパターンにおいて、フォーカスマージンを向上させ、低誘電率を発現する。

20

【0036】

特に、本発明では、(A) ポリイミド前駆体において、ジアミン由来の骨格成分である Y が、上述したような一般式 (Y1) で示される構造、すなわち 4 つのフェニル環を結合した構造を有することで、得られる硬化レリーフパターンの低い誘電正接 (Df) を実現することができる。

得られる硬化レリーフパターンにおいて誘電正接 (Df) は、10 GHz において 0.009 未満であることが好ましく、0.0085 未満であることがより好ましく、0.008 未満であることがより好ましい。

【0037】

〔(A) ポリイミド前駆体の調製方法〕

上記エステル結合型のポリイミド前駆体は、例えば、先ず、所望の 4 価の有機基 X を有するテトラカルボン酸二無水物と、光重合性基 (例えば不飽和二重結合) を有するアルコール類とを反応させて、部分的にエステル化したテトラカルボン酸 (以下、アシッド/エステル体ともいう) を調製する。その後、このアシッド/エステル体と、2 価の有機基 Y を有するジアミン類とをアミド重縮合させることにより得られる。上記光重合性基を有するアルコール類とともに、任意に飽和脂肪族アルコール類を併用してもよい。

30

【0038】

(アシッド/エステル体の調製)

本発明において、エステル結合型のポリイミド前駆体を調製するために好適に用いられる、4 価の有機基 X を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、無水ピロメリット酸、ジフェニルエーテル - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノン - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸二無水物、ピフェニル - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホン - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸二無水物、ジフェニルメタン - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸二無水物、2, 2 - ビス (3, 4 - 無水フタル酸) プロパン、2, 2 - ビス (3, 4 - 無水フタル酸) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、4, 4' - (4, 4' - イソプロピリデンジフェノキシ) 二無水フタル酸、4, 4' - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) ベンゾフェノン二酸無水物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独で用いることができるのは勿論のこと、2 種以上を混合して用いてもよい。

40

50

【 0 0 3 9 】

本発明で、エステル結合型のポリイミド前駆体を調製するために好適に用いられる、光重合性基を有するアルコール類としては、例えば、2 - アクリロイルオキシエチルアルコール、1 - アクリロイルオキシ - 3 - プロピルアルコール、2 - アクリルアミドエチルアルコール、メチロールビニルケトン、2 - ヒドロキシエチルビニルケトン、2 - ヒドロキシ - 3 - メトキシプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - ブトキシプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - ブトキシプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - t - ブトキシプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - シクロヘキシルオキシプロピルアクリレート、2 - メタクリロイルオキシエチルアルコール、1 - メタクリロイルオキシ - 3 - プロピルアルコール、2 - メタクリルアミドエチルアルコール、2 - ヒドロキシ - 3 - メトキシプロピルメタクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - ブトキシプロピルメタクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルメタクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - ブトキシプロピルメタクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - t - ブトキシプロピルメタクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - シクロヘキシルオキシプロピルメタクリレート等を挙げることができる。

10

【 0 0 4 0 】

上記光重合性基を有するアルコール類とともに、任意的に使用できる飽和脂肪族アルコール類としては、炭素数 1 ~ 4 の飽和脂肪族アルコールが好ましい。その具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、tert - ブタノール等を挙げることができる。

20

【 0 0 4 1 】

上記の本発明に好適なテトラカルボン酸二無水物と上記のアルコール類とを、好ましくはピリジン等の塩基性触媒の存在下、好ましくは適当な反応溶媒中、温度 20 ~ 50 で 4 ~ 10 時間攪拌、混合することにより、酸無水物のエステル化反応が進行し、所望のアシッド/エステル体を得ることができる。

【 0 0 4 2 】

上記反応溶媒としては、原料のテトラカルボン酸二無水物及びアルコール類、並びに生成物であるアシッド/エステル体を完全に溶解するものが好ましい。より好ましくは、更に、該アシッド/エステル体とジアミンとのアミド重縮合生成物であるポリイミド前駆体も完全に溶解する溶媒である。例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ケトン類、エステル類、ラクトン類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類等を挙げることができる。これらの具体例としては、

30

ケトン類として、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等を；

エステル類として、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル等を；

【 0 0 4 3 】

ラクトン類として、例えば、 ϵ - ブチロラクトン等を；

エーテル類として、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等を；

40

ハロゲン化炭化水素類として、例えば、ジクロロメタン、1, 2 - ジクロロエタン、1, 4 - ジクロロブタン、クロロベンゼン、o - ジクロロベンゼン等を；

炭化水素類として、例えば、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等を、それぞれ挙げることができる。これらは必要に応じて、単独で用いても 2 種以上混合して用いてもよい。

【 0 0 4 4 】

(ポリイミド前駆体の調製)

上記アシッド/エステル体(典型的には上記反応溶媒中に溶解された溶液状態にある)に、好ましくは氷冷下、適当な脱水縮合剤を投入混合してアシッド/エステル体をポリ酸

50

無水物とする。次いでこれに、本発明で好適に用いられる 2 価の有機基 Y を有するジアミン類を別途溶媒に溶解又は分散させたものを滴下投入し、両者をアミド重縮合させることにより、目的のポリイミド前駆体を得ることができる。上記 2 価の有機基 Y を有するジアミン類とともに、ジアミノシロキサン類を併用してもよい。

上記脱水縮合剤としては、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1 - エトキシカルボニル - 2 - エトキシ - 1, 2 - ジヒドロキノリン、1, 1 - カルボニルジオキシ - ジ - 1, 2, 3 - ベンゾトリアゾール、N, N' - ジスクシンイミジルカーボネート等が挙げられる。

以上のようにして、中間体であるポリ酸無水化物が得られる。

【0045】

本発明において、上記のようにして得られるポリ酸無水化物との反応に好適に用いられる 2 価の有機基 Y を有するジアミン類としては、例えば、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、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 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル}ケトン、2, 2 - ビス[4 - {4 - アミノ - 2 - (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、などが挙げられる。

また、上記以外に、悪影響を及ぼさない範囲で、下記ジアミンを用いることができる。

p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、4, 4 - ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3' - ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフェニル、3, 4' - ジアミノジフェニル、3, 3' - ジアミノジフェニル、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、

【0046】

1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ピフェニル、4, 4 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ピフェニル、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 4 - ビス(4 - アミノフェニル)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェニル)ベンゼン、9, 10 - ビス(4 - アミノフェニル)アントラセン、2, 2 - ビス(4 - アミノフェニル)プロパン、1, 4 - ビス(3 - アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、オルト - トリジンスルホン、9, 9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン等；

及びこれらのベンゼン環上の水素原子の一部が、メチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ハロゲン原子等で置換されたもの；

並びにその混合物等が挙げられる。

【0047】

ジアミノシロキサン類は、本発明の感光性樹脂組成物から形成される塗膜と各種基板との間の密着性の向上を目的として、(A)感光性ポリイミド前駆体の調製に際して、上記 2 価の有機基 Y を含むジアミン類と併用される。このようなジアミノシロキサン類の具体例としては、例えば、1, 3 - ビス(3 - アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 3 - ビス(3 - アミノプロピル)テトラフェニルジシロキサン等を挙げることができる。

【0048】

アミド重縮合反応終了後、当該反応液中に共存している脱水縮合剤の吸水副生物を、必

10

20

30

40

50

要に応じて濾別した後、重合体成分を含有する溶液に適切な貧溶媒、例えば水、脂肪族低級アルコール、その混合液等)を投入し、重合体成分を析出させ、更に必要に応じて、再溶解及び再沈析出操作等の操作を繰り返して重合体を精製した後、真空乾燥を行うことにより、目的のポリイミド前駆体を単離する。精製度を向上させるために、陰イオン及び/又は陽イオン交換樹脂を適当な有機溶媒で膨潤させて充填したカラムに、この重合体の溶液を通し、イオン性不純物を除去してもよい。

【0049】

エステル結合型のポリイミド前駆体の重量平均分子量は、熱処理後に得られる膜の耐熱性及び機械特性の観点から、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算値として、1,000以上であることが好ましい。5,000以上であることがより好ましい。上限は100,000以下であることが好ましい。現像液に対する溶解性の観点から、重量平均分子量は50,000以下であることがより好ましい。(A)ポリイミド前駆体の重量平均分子量(M_w)は、15,000~38,000であることが、さらに好ましい。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの展開溶媒としては、テトラヒドロフラン又はN-メチル-2-ピロリドンが推奨される。分子量は標準単分散ポリスチレンを用いて作成した検量線から求める。標準単分散ポリスチレンとしては、昭和電工社製 有機溶媒系標準試料 STANDARD SM-105から選ぶことが推奨される。

10

【0050】

[(B)光重合開始剤]

本実施の形態にかかる(B)光重合開始剤は、ジメチルスルホキシド(DMSO)の100µM溶液に波長365nmのUVランプを100mJ/cm²照射した際のラジカル発生量が3.0~30.0µMである。本実施の形態にかかるラジカル発生量は、後述する実施例に記載の方法において算出することができる。

20

本実施の形態にかかる(B)光重合開始剤は、ラジカル発生量が、3.0~30.0µMであれば限定されない。本範囲にあることで、モールド樹脂の劣化がなく、モールド樹脂と、硬化レリーフパターンとの密着性に優れる。フォーカスマージンの観点から、5.0~30.0µMが好ましく、8.0~30.0µMがより好ましく、10.0~30.0µMがさらに好ましい。

【0051】

本実施の形態において、ラジカル発生量が上記範囲内にあると、モールド樹脂と硬化レリーフパターンとの密着性が良好となる理由は明らかではないが、本発明者らは下記のように推定している。

30

本実施の形態は、側鎖に不飽和二重結合を有するポリイミド前駆体と、オキシム構造を有する光重合開始剤とを含有するネガ型感光性樹脂組成物であり、開始剤から発生するラジカルにより、側鎖の二重結合が反応することにより現像性を発現し、その後熱硬化によりポリイミドへと変換される。

【0052】

ここで、側鎖の二重結合が反応すると、230のような低温の場合は、ポリイミドへの変換が完結しない傾向にあり、一部側鎖が残るために、モールド樹脂のエポキシ基が一部開環して生じる水酸基とエステル交換等の反応を形成するために、密着性が向上すると推定している。特に5µM以上であれば、側鎖の二重結合の反応が十分に起こるため、密着性が向上する。

40

また、ラジカル発生量が30µMを超える場合には、ラジカルの発生量が多いために、開始剤同士の再結合が起こるため、側鎖同士の架橋も進行せず、生成した開始剤の再結合分子がモールド樹脂とポリイミドの界面に脆弱層となるために、密着性が低下すると推定している。

本実施の形態では、ラジカル発生量が上記範囲に入りうる光重合開始剤については、化合物の構造を適切に選択することにより、達成することができる。

光重合開始剤は、一般的に照射された光(本実施の形態では、波長365nm)を吸収し、励起状態となった後に、化合物自体が開裂してラジカルを発生する、または他の分子

50

から水素を引き抜いてラジカルを発生する、と考えられている。

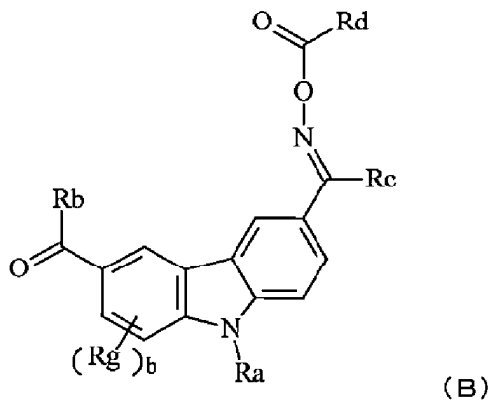
従って、上記の範囲内とするためには、例えば、ラジカル発生量を高めたい場合には、365 nmでのモル吸光係数を高めることによって、365 nmでの光吸収量を高め、ラジカル発生量を多く調整することができる。化学構造としては、ヘテロ原子を含む構造とすることにより、吸収極大を長波長側にシフトさせ、モル吸光係数を高める手法などが挙げられ、特にヘテロ原子を含む複素環化合物とすることが効果的である。

また、ラジカル発生量を低めたい場合には、365 nmでのモル吸光係数を低めることによって、365 nmでの光吸収量を低め、ラジカル発生量を少なく調整することができる。化学構造としては、化学構造中に含まれるヘテロ原子を含む置換基などを除くことが効果的である。

【0053】

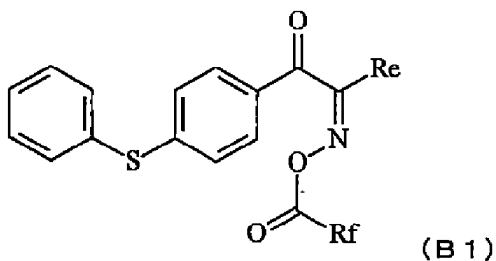
本実施の形態では、(B)光重合開始剤は、オキシム構造を有しさらにヘテロ原子を含む構造であることが好ましく、具体的には、下記一般式(B)または一般式(B1)で表される構造を含むことがより好ましい。

【化69】



(式中、 R_a は炭素数1~10の1価の有機基を表し、 R_b は炭素数1~20の有機基を表し、 R_c は炭素数1~10、 R_d は炭素数1~10の有機基を表し、そして b は0~2の整数であり、 R_g は炭素数1~4の有機基を表し、複数の R_g で環を形成していてもよい。)

【化70】



(式中、 R_e は炭素数1~20の1価の有機基を表し、 R_f は炭素数1~10の1価有機基を表す。)

【0054】

一般式(B)において、 R_a は炭素数1~10の1価の有機基であれば限定されないが、耐熱性の観点から、炭素数1~5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基がより好ましい。

R bは炭素数1～20の有機基であれば限定されないが、解像度の観点から、炭素数6～20の芳香族基、炭素数5～20の複素環化合物に由来する1価の有機基が好ましい。

R cは炭素数1～10の有機基であれば限定されない。その中で、解像性の観点から炭素数3～10の飽和脂環構造を含有する1価の有機基がより好ましい。

R dは、炭素数1～10の有機基であれば限定されない。その中で、解像性の観点から、炭素数1～3の有機基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基がより好ましい。

【0055】

一般式(B1)において、R eは炭素数1～20の1価の有機基であれば限定されない。この中で、耐薬品性の観点から、飽和炭化水素基を含むことが好ましい。

R fは、炭素数1～10の有機基であれば限定されない。その中で、解像性の観点から、炭素数1～3の有機基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基がより好ましい。

【0056】

本実施の形態にかかるネガ型感光性樹脂組成物において、(B)光重合開始剤が上記(B)または(B1)の構造を含むことにより、得られる硬化レリーフパターン(ポリイミド樹脂)とモールド樹脂との接着性が向上する。その理由は明らかではないが、本発明者らは下記のように考えている。

すなわち、モールド樹脂は一般的にはエポキシ樹脂等が使用されており、一部エポキシ樹脂のエポキシ部位が開環した水酸基の形で残存している。本実施の形態にかかる(A)ポリイミド前駆体には、酸素原子または硫黄原子を2個以上有しており、上記構造の(B)光重合開始剤を含むことで、光重合開始剤のラジカル発生後に残存する窒素原子や硫黄原子が、モールド樹脂中に残存する水酸基と、ポリイミド樹脂との接着性を向上させていると考えている。

【0057】

(C)溶媒

本実施の形態にかかる(C)溶媒は、本実施の形態にかかる(A)ポリイミド前駆体、(B)光重合開始剤、を均一に溶解または懸濁させる溶媒であれば限定されない。そのような溶媒として、ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフルフリルアルコール、アセト酢酸エチル、こはく酸ジメチル、マロン酸ジメチル、N,N-ジメチルアセトアセトアミド、カプロラクトン、1,3-ジメチル2-イミダゾリジノン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、などを例示することができる。

これらの中で、低誘電率の観点から、ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフルフリルアルコール、アセト酢酸エチル、こはく酸ジメチル、マロン酸ジメチル、N,N-ジメチルアセトアセトアミド、カプロラクトン、1,3-ジメチル2-イミダゾリジノン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミドからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、ブチロラクトン、ジメチルスルホキシドが特に好ましい。これらの溶媒は一種単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0058】

上記溶媒は、感光性樹脂組成物の所望の塗布膜厚及び粘度に応じて、(A)ポリイミド前駆体100質量部に対して、例えば30～1500質量部の範囲、好ましくは100～1,000質量部の範囲で用いることができる。溶媒が、オレフィン系二重結合を有さないアルコールを含有する場合、全溶媒中に占める、オレフィン系二重結合を有さないアルコールの含量は、5～50質量%であることが好ましく、より好ましくは10～30質量%である。オレフィン系二重結合を有さないアルコールの上記含量が5質量%以上の場合、感光性樹脂組成物の保存安定性が良好になり、50質量%以下の場合、(A)ポリイミド前駆体の溶解性が良好になる。

【0059】

[(D)重合禁止剤]

本実施の形態においては、重合禁止剤を添加することが好ましい。重合禁止剤を添加することで、ネガ型感光性樹脂組成物は、特に下地基材によらず良好な解像性を得ることができる。

本実施の形態に係る重合禁止剤としては、芳香族性水酸基を含有する化合物、ニトロソ化合物、N - オキシド化合物、キノン化合物、N - オキシル化合物、フェノチアジン化合物を例示することができる。

【0060】

芳香族性水酸基を含有する化合物としては、4 - メトキシフェノール、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール、ペンタエリスリトールテトラキス [3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、チオジエチレンビス [3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、N, N' - ヘキサン - 1, 6 - ジイルビス [3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオンアמיד]、3, 3', 3'', 5, 5', 5'' - ヘキサ - tert - ブチル - a, a', a'' - (メシチレン - 2, 4, 6 - トリイル) トリ - p - クレゾール、4, 6 - ビス (オクチルチオメチル) - o - クレゾール、エチレンビス (オキシエチレン) ビス [3 - (5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - m - トリル) プロピオネート]、ヘキサメチレンビス [3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) - トリオン、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - (4, 6 - ビス (オクチルチオ) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イルアミノ) フェノール、カテコール、tert - ブチル - カテコール、4, 4', 4'' - (1 - メチルプロパニル - 3 - イリデン) トリス (6 - tert - ブチル - m - クレゾール)、6, 6' - ジ - tert - ブチル - 4, 4' - ブチリデン - m - クレゾール、3, 9 - ビス [2 - [3 - (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ] - 1, 1 - ジメチルエチル] - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、t - ブチルヒドロキノン、ジ - t - ブチル - p - クレゾール、ピロガロール、4, 4 - チオビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、フェノール樹脂類、及びクレゾール樹脂類が例示される。

【0061】

ニトロソ化合物としては、ニトロソベンゼン、2 - ニトロソトルエン、1, 2, 4, 5 - テトラメチル - 3 - ニトロソベンゼン、4 - ニトロソフェノール、1 - ニトロソ - 2 - ナフトール、2 - ニトロソ - 1 - ナフトール、4 - ニトロソ - ジフェニルアミン、3, 5 - ジブromo - 4 - ニトロソベンゼンスルホン酸、N - ニトロソピロリジン、N - t - ブチル - N - ニトロソアニリン、N - ニトロソジメチルアミン、N - ニトロソジエチルアミン、1 - ニトロソペリジン、4 - ニトロソモルホリン、N - ニトロソ - N - メチルブチルアミン、N - ニトロソ - N - エチルウレア、N - ニトロソヘキサメチレンイミン、N - ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩及びN - ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、2, 4, 6 - Tris - t - ブチル - ニトロソベンゼン、N - ニトロソジフェニルアミンが例示される。

【0062】

N - オキシド化合物としては、フェニル - t - ブチルニトロソ、3, 3, 5, 5 - テトラメチル - 1 - ピロリン - N - オキシド、5, 5 - ジメチル - 1 - ピロリン N - オキシド、4 - メチルモルホリン N - オキシド、ピリジン N - オキシド、4 - ニトロピリジン N - オキシド、3 - ヒドロキシピリジン N - オキシド、ピコリン酸 N - オキシド、ニコチン酸 N - オキシド、およびイソニコチン酸 N - オキシドが例示される。

【0063】

キノン化合物としては、p - ベンゾキノン、p - キシロキノン、p - トルキノン、2,

6 - ジメチル - 1 , 4 - ベンゾキノ、テトラメチル - 1 , 4 - ベンゾキノ、2 - tert - ブチル - p - ベンゾキノ、2 , 5 - ジ - tert - ブチル - 1 , 4 - ベンゾキノ、2 , 6 - ジ - tert - 1 , 4 - ベンゾキノ、チモキノ、2 , 5 - ジ - tert - アミルベンゾキノ、2 - プロモ - 1 , 4 - ベンゾキノ、2 , 5 - ジプロモ - 1 , 4 - ベンゾキノ、2 , 5 - ジクロロ - 1 , 4 - ベンゾキノ、2 , 6 - ジクロロ - 1 , 4 - ベンゾキノ、2 - プロモ - 5 - メチル - 1 , 4 - ベンゾキノ、テトラフルオロ - 1 , 4 - ベンゾキノ、テトラプロモ - 1 , 4 - ベンゾキノ、2 - クロロ - 5 - メチル - 1 , 4 - ベンゾキノ、テトラクロロ - 1 , 4 - ベンゾキノ、メトキシ - 1 , 4 - ベンゾキノ、2 , 5 - ジヒドロキシ - 1 , 4 - ベンゾキノ、2 , 5 - ジメトキシ - 1 , 4 - ベンゾキノ、2 , 6 - ジメトキシ - 1 , 4 - ベンゾキノ、2 , 3 - ジメトキシ - 5 - メチル - 1 , 4 - ベンゾキノ、テトラヒドロキシ - 1 , 4 - ベンゾキノ、2 , 5 - ジフェニル - 1 , 4 - ベンゾキノ、1 , 4 - ナフトキノ、1 , 4 - アントラキノ、2 - メチル - 1 , 4 - ナフトキノ、5 , 8 - ジヒドロキシ - 1 , 4 - ナフトキノ、2 - ヒドロキシ - 1 , 4 - ナフトキノ、5 - ヒドロキシ - 1 , 4 - ナフトキノ、5 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 , 4 - ナフトキノ、1 - ニトロアントラキノ、アントラキノ、1 - アミノアントラキノ、1 , 2 - ベンゾアントラキノ、1 , 4 - ジアミノアントラキノ、2 , 3 - ジメチルアントラキノ、2 - エチルアントラキノ、2 - メチルアントラキノ、5 , 12 - ナфтаセンキノが例示される。

10

【0064】

N - オキシル化合物としては、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン 1 - オキシル、4 - シアノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン 1 - オキシル、4 - アミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン 1 - オキシル、4 - カルボキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン 1 - オキシル、4 - メトキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン 1 - オキシル、4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン 1 - オキシル、4 - メタクリロイルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン 1 - オキシル、ピペリジン 1 - オキシルフリーラジカル、4 - オキソ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン 1 - オキシルフリーラジカル、4 - アセトアミド - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン 1 - オキシルフリーラジカル、4 - マレイミド - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン 1 - オキシルフリーラジカル、及び 4 - ホスホノキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン 1 - オキシルフリーラジカル、ピロリジン 1 - オキシルフリーラジカル化合物類、3 - カルボキシプロキシルフリーラジカル (3 - カルボキシ - 2 , 2 , 5 , 5 - テトラメチルピロリジン 1 - オキシルフリーラジカル) が例示される。

20

30

【0065】

フェノチアジン化合物としては、フェノチアジン、10 - メチルフェノチアジン、2 - メチルチオフェノチアジン、2 - クロロフェノチアジン、2 - エチルチオフェノチアジン、2 - (トリフルオロメチル) フェノチアジン、2 - メトキシフェノチアジンが例示される。

【0066】

現像残膜率および解像性の観点から、芳香族性水酸基を含有する化合物、ニトロソ化合物が好ましく、芳香族性水酸基を含有する化合物が特に好ましい。

40

芳香族性水酸基を含有する化合物としては、4 - メトキシフェノール、2 , 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノールが好ましく、4 - メトキシフェノールが特に好ましい。

【0067】

また、本発明の感光性樹脂組成物において、(B) 光重合開始剤及び(D) 重合禁止剤の合計含有量は、(A) ポリイミド前駆体成分 100 質量部に対して、0 . 1 ~ 20 質量部であることが好ましい。

【0068】

[(E) その他の成分]

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、上記(A) ~ (D) 成分以外の成分を更に含有し

50

てもよい。

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、典型的には、上記各成分及び必要に応じて更に使用される任意成分を（C）溶媒に溶解してワニス状にした液状の感光性樹脂組成物として使用される。そのため、（E）その他成分としては、例えば上記（A）感光性ポリイミド前駆体以外の樹脂、増感剤、架橋剤、光重合性の不飽和結合を有するモノマー、接着助剤、アゾール化合物、ヒンダードフェノール化合物等を挙げることができる。

前記架橋剤としては、分子内に複数の官能基を有する任意の化合物を挙げることができる。ここで官能基としては、例えばアクリル基、メタクリル基、エポキシ基、メチロール基、アリル基、ビニル基、マレイミド基等を挙げることができる。

【0069】

本実施の形態にかかるネガ型感光性樹脂組成物は、上述した（A）ポリイミド前駆体以外の樹脂成分を更に含有してもよい。含有できる樹脂成分としては、例えば、ポリイミド、ポリオキサゾール、ポリオキサゾール前駆体、フェノール樹脂、ポリアミド、エポキシ樹脂、シロキサン樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。これらの樹脂成分の配合量は、（A）ポリイミド前駆体100質量部に対して、好ましくは0.01～20質量部の範囲である。

【0070】

本実施の形態にかかるネガ型感光性樹脂組成物には、光感度を向上させるために増感剤を任意に配合することができる。該増感剤としては、例えば、ミヒラズケトン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、2,5-ビス（4'-ジエチルアミノベンザル）シクロペンタン、2,6-ビス（4'-ジエチルアミノベンザル）シクロヘキサノン、2,6-ビス（4'-ジエチルアミノベンザル）-4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）カルコン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）カルコン、p-ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-(p-ジメチルアミノフェニルピフェニレン)-ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニルピニレン)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニルピニレン)イソナフトチアゾール、1,3-ビス（4'-ジメチルアミノベンザル）アセトン、1,3-ビス（4'-ジエチルアミノベンザル）アセトン、

【0071】

3,3'-カルボニル-ビス（7-ジエチルアミノクマリン）、3-アセチル-7-ジメチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンジロキシカルボニル-7-ジメチルアミノクマリン、3-メトキシカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン、N-フェニル-N'-エチルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-p-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、4-ホルホルノベンゾフェノン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、2-メルカプトベンズイミダゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ナフト（1,2-d）チアゾール、2-(p-ジメチルアミノベンゾイル)スチレン、ジフェニルアセトアミド、ベンズアニリド、N-メチルアセトアニリド、3',4'-ジメチルアセトアニリド等が挙げられる。これらは単独で又は例えば2～5種類の組合せで用いることができる。

【0072】

光感度を向上させるための増感剤をネガ型感光性樹脂組成物が含有する場合の配合量は、（A）ポリイミド前駆体100質量部に対して、0.1～25質量部であることが好ましい。

【0073】

本発明のネガ型感光性樹脂組成物には、レリーフパターンの解像性を向上させるために、光重合性の不飽和結合を有するモノマーを任意に配合することができる。このようなモ

10

20

30

40

50

ノマーとしては、光重合開始剤によりラジカル重合反応する（メタ）アクリル化合物が好ましい。以下に限定されるものではないが、特に、ジエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレートをはじめとする、エチレングリコール又はポリエチレングリコールのモノ又はジ（メタ）アクリレート；プロピレングリコール又はポリプロピレングリコールのモノ又はジ（メタ）アクリレート；グリセロールのモノ、ジ又はトリ（メタ）アクリレート；シクロヘキサンジ（メタ）アクリレート；1, 4 - ブタンジオールのジアクリレート及びジメタクリレート、1, 6 - ヘキサジオールのジ（メタ）アクリレート；

【0074】

ネオペンチルグリコールのジ（メタ）アクリレート；
 ビスフェノールAのモノ又はジ（メタ）アクリレート；
 ベンゼントリメタクリレート；
 イソボルニル（メタ）アクリレート；
 アクリルアミド及びその誘導体；
 メタクリルアミド及びその誘導体；
 トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート；
 グリセロールのジ又はトリ（メタ）アクリレート；
 ペンタエリスリトールのジ、トリ、又はテトラ（メタ）アクリレート；
 並びにこれら化合物のエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物等の化合物を挙げることができる。

【0075】

本実施の形態にかかるネガ型感光性樹脂組成物から形成されるレリーフパターンの解像性を向上させるために、上記の光重合性の不飽和結合を有するモノマーを含有する場合の配合量は、（A）ポリイミド前駆体100質量部に対して、0.01～50質量部であることが好ましい。

【0076】

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

【0077】

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

【0078】

本実施の形態にかかるネガ型感光性樹脂組成物を適用する基板が、例えば銅又は銅合金からなる基板を用いる場合には、銅表面の変色を抑制するためにアゾール化合物を任意に

10

20

30

40

50

配合することができる。アゾール化合物としては、例えば 1 H - トリアゾール、5 - メチル - 1 H - トリアゾール、5 - エチル - 1 H - トリアゾール、4 , 5 - ジメチル - 1 H - トリアゾール、5 - フェニル - 1 H - トリアゾール、4 - t - ブチル - 5 - フェニル - 1 H - トリアゾール、5 - ヒドロキシフェニル - 1 H - トリアゾール、フェニルトリアゾール、p - エトキシフェニルトリアゾール、5 - フェニル - 1 - (2 - ジメチルアミノエチル) トリアゾール、5 - ベンジル - 1 H - トリアゾール、ヒドロキシフェニルトリアゾール、1 , 5 - ジメチルトリアゾール、4 , 5 - ジエチル - 1 H - トリアゾール、1 H - ベンゾトリアゾール、2 - (5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ビス (, ジメチルベンジル) フェニル] - ベンゾトリアゾール、2 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3 , 5 - ジ - t - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - t - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、5 - メチル - 1 H - ベンゾトリアゾール、4 - メチル - 1 H - ベンゾトリアゾール、4 - カルボキシ - 1 H - ベンゾトリアゾール、5 - カルボキシ - 1 H - ベンゾトリアゾール、1 H - テトラゾール、5 - メチル - 1 H - テトラゾール、5 - フェニル - 1 H - テトラゾール、5 - アミノ - 1 H - テトラゾール、1 - メチル - 1 H - テトラゾール等が挙げられる。特に好ましくは、トリルトリアゾール、5 - メチル - 1 H - ベンゾトリアゾール、及び 4 - メチル - 1 H - ベンゾトリアゾールから選ばれる 1 種以上である。これらアゾール化合物は、1 種で用いても 2 種以上の混合物で用いても構わない。

10

20

【 0 0 7 9 】

本実施の形態にかかるネガ型感光性樹脂組成物が上記アゾール化合物を含有する場合の配合量は、(A) ポリイミド前駆体 1 0 0 質量部に対し、0 . 1 ~ 2 0 質量部である事が好ましく、光感度特性の観点から 0 . 5 ~ 5 質量部がより好ましい。アゾール化合物の (A) ポリイミド前駆体 1 0 0 質量部に対する配合量が 0 . 1 質量部以上である場合、本実施の形態にかかるネガ型感光性樹脂組成物からなる膜 (感光性樹脂層) を銅又は銅合金の上に形成した場合に、銅又は銅合金表面の変色が抑制され、一方、1 0 質量部以下である場合、該ネガ型感光性樹脂組成物の優れた光感度が維持される。

【 0 0 8 0 】

銅表面の変色を抑制するために、前記のアゾール化合物に代えて、或いは前記のアゾール化合物とともに、ヒンダードフェノール化合物を任意に配合することができる。ヒンダードフェノール化合物としては、例えば、2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2 , 5 - ジ - t - ブチル - ハイドロキノン、オクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、イソオクチル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、4 , 4 ' - メチレンビス (2 , 6 - ジ - t - ブチルフェノール) 、4 , 4 ' - チオ - ビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール) 、4 , 4 ' - ブチリデン - ビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール) 、トリエチレングリコール - ビス [3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] 、1 , 6 - ヘキサンジオール - ビス [3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] 、2 , 2 - チオ - ジエチレンビス [3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] 、

30

40

【 0 0 8 1 】

N , N ' ヘキサメチレンビス (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシナマミド) 、2 , 2 ' - メチレン - ビス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール) 、2 , 2 ' - メチレン - ビス (4 - エチル - 6 - t - ブチルフェノール) 、ペンタエリスリチル - テトラキス [3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] 、トリス - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - イソシアヌレイト、1 , 3 , 5 - トリメチル - 2 , 4 , 6 - トリス (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、1 , 3 , 5 - トリス (3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - ジメチル - 4 -

50

イソプロピルベンジル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) - トリオン、1, 3, 5 - トリス(4 - t - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) - トリオン、1, 3, 5 - トリス(4 - s - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) - トリオン、1, 3, 5 - トリス[4 - (1 - エチルプロピル) - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル] - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) - トリオン、

【0082】

1, 3, 5 - トリス[4 - トリエチルメチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル] - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) - トリオン、1, 3, 5 - トリス(3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチル - 4 - フェニルベンジル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) - トリオン、1, 3, 5 - トリス(4 - t - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 5, 6 - トリメチルベンジル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) - トリオン、1, 3, 5 - トリス(4 - t - ブチル - 5 - エチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) - トリオン、1, 3, 5 - トリス(4 - t - ブチル - 6 - エチル - 3 - ヒドロキシ - 2 - メチルベンジル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) - トリオン、1, 3, 5 - トリス(4 - t - ブチル - 6 - エチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチルベンジル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) - トリオン、1, 3, 5 - トリス(4 - t - ブチル - 5, 6 - ジエチル - 3 - ヒドロキシ - 2 - メチルベンジル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) - トリオン、

【0083】

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

【0084】

ヒンダードフェノール化合物の配合量は、(A)ポリイミド前駆体100質量部に対し、0.1~20質量部であることが好ましく、光感度特性の観点から0.5~10質量部であることがより好ましい。ヒンダードフェノール化合物の(A)ポリイミド前駆体100質量部に対する配合量が0.1質量部以上である場合、例えば銅又は銅合金の上に本発明のネガ型感光性樹脂組成物を形成した場合に、銅又は銅合金の変色・腐食が防止され、一方、20質量部以下である場合、該ネガ型感光性樹脂組成物の優れた光感度が維持される。

【0085】

本実施の形態にかかるネガ型感光性樹脂組成物は、230 で2時間硬化させた硬化膜を、350 で加熱した時の重量減少率が0.5~3.0%であることが好ましい。なお、重量減少率の測定は、後述する実施例に記載の方法で行った。

重量減少率を0.5%以上とすることで、封止材劣化試験が良好となる傾向にある。0.6%以上が好ましく、0.7%以上がより好ましい。

重量減少率を3.0%以下とすることで、封止材密着性が良好となる傾向にある。2.9%以下が好ましく、2.8%以下がより好ましい。

【0086】

本実施の形態にかかるネガ型感光性樹脂組成物は、230 で2時間硬化させた硬化膜

10

20

30

40

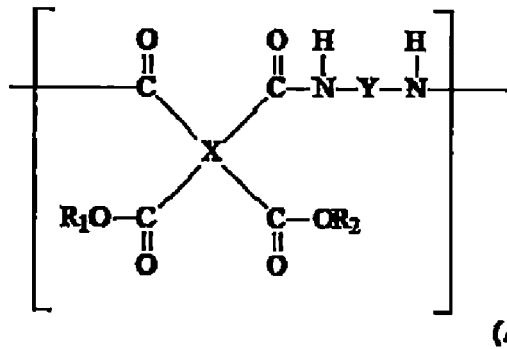
50

を、350 で加熱した時の重量減少成分中の、前記一般式(A1)におけるR1、R2に由来する割合が60~80%であることが好ましい。60%以上とすることで、硬化膜の誘電率や誘電正接が良好な傾向にある。62%以上がより好ましく、65%以上が特に好ましい。80%以下とすることで、現像性が良好な傾向となる。78%以下がより好ましく、75%以下が特に好ましい。

【0087】

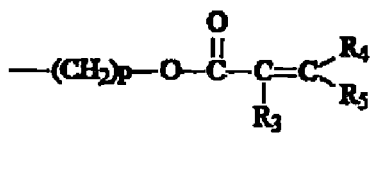
本実施の形態では、下記一般式(A1)で表されるポリイミド前駆体を硬化させて得られる硬化膜であって、前記硬化膜の350 で加熱した時の重量減少率が0.5~3.0%であり、該重量減少成分中の、下記一般式(A1)におけるR1、R2に由来する割合が60~80%である硬化膜を提供することができる。

【化71】



〔式中、Xは4価の有機基であり、Yは2価の有機基であり、そしてR1及びR2は、それぞれ独立に、水素原子、下記一般式(R1)：

【化72】



{(一般式(R1)中、R3、R4、及びR5は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~3の有機基であり、そしてpは2~10から選ばれる整数である。)で表される1価の有機基、又は炭素数1~4の飽和脂肪族基である。但し、R1及びR2の両者が同時に水素原子であることはない。}

重量減少率を0.5%以上とすることで、封止材劣化試験が良好となる傾向にある。0.6%以上が好ましく、0.7%以上がより好ましい。

重量減少率を3.0%以下とすることで、封止材密着性が良好となる傾向にある。2.9%以下が好ましく、2.8%以下がより好ましい。

【0088】

前記一般式(A1)におけるR1、R2に由来する割合が60~80%であることが好ましい。60%以上とすることで、硬化膜の誘電率や誘電正接が良好な傾向にある。62%以上がより好ましく、65%以上が特に好ましい。80%以下とすることで、現像性が良好な傾向となる。78%以下がより好ましく、75%以下が特に好ましい。

【0089】

10

20

30

40

50

前記硬化膜は、硬化膜のIRスペクトルにおいて、 $(1380\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピーク値) $/ (1500\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピーク値) $= 0.3 \sim 0.54$ であることが好ましい。

この中で、低誘電率を発現する観点から、 0.54 以下がより好ましく、 0.5 以下が特に好ましい。また、現像性の観点から、 0.3 以上が好ましく、 0.35 以上がより好ましい。

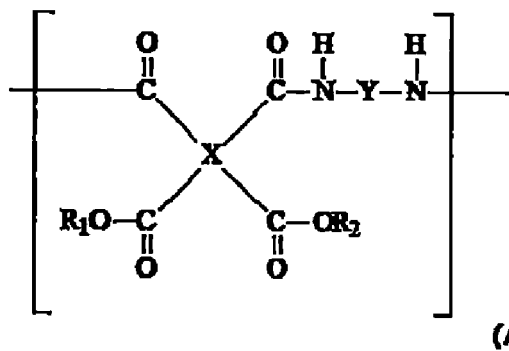
【0090】

更に前記硬化膜は、 10 GHz における誘電正接が $0.001 \sim 0.009$ であることが好ましい。この範囲とすることで、A i Pなどのパッケージとした際に、信号遅延などが減少する傾向にある。

【0091】

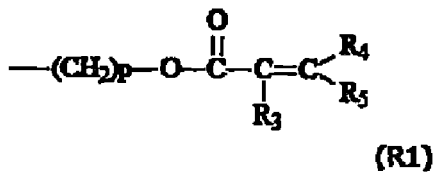
本実施の形態では、下記一般式(A1)で表される構造を含むポリイミド前駆体を硬化させて得られる硬化膜であって、前記硬化膜中のポリイミドのイミド基濃度が、 $12.0\% \sim 25.0\%$ であって、前記硬化膜の 350°C で加熱した時の重量減少率が $0.5 \sim 3.0\%$ である、硬化膜を提供することができる。

【化73】



〔式中、Xは4価の有機基であり、Yは2価の有機基であり、そして R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、下記一般式(R1)：

【化74】



〔一般式(R1)中、 R_3 、 R_4 、及び R_5 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 $1 \sim 3$ の有機基であり、そして p は $2 \sim 10$ から選ばれる整数である。〕で表される1価の有機基、又は炭素数 $1 \sim 4$ の飽和脂肪族基である。但し、 R_1 及び R_2 の両者が同時に水素原子であることはない。〕

【0092】

ここで、イミド基濃度は、本実施の形態にかかるポリイミド硬化膜の繰り返し単位あたりにイミド基が占める割合のことである。

イミド基濃度が 12% 以上であることで、モールド樹脂と、硬化レリーフパターンの密着性が良好な傾向にある。 12.5% 以上がより好ましく、 13.5% 以上が特に好ましい。イミド基濃度が 25.0% 以下であることで、得られるポリイミド硬化膜の誘電正接

が良好な傾向にある。24.0%以下がより好ましく、23.0%以下がさらに好ましく、21.0%以下が特に好ましい。

【0093】

また、重量減少率を0.5%以上とすることで、封止材劣化試験が良好となる傾向にある。0.6%以上が好ましく、0.7%以上がより好ましい。

重量減少率を3.0%以下とすることで、封止材密着性が良好となる傾向にある。2.9%以下が好ましく、2.8%以下がより好ましい。

【0094】

前記硬化膜は、硬化膜のIRスペクトルにおいて、 $(1380\text{ cm}^{-1}\text{付近の吸収ピーク値}) / (1500\text{ cm}^{-1}\text{付近の吸収ピーク値}) = 0.3 \sim 0.54$ であることが好ましい。 10

この中で、低誘電正接を発現する観点から、0.54以下がより好ましく、0.5以下が特に好ましい。また、現像性の観点から、0.3以上が好ましく、0.35以上がより好ましい。

【0095】

更に、前記硬化膜は、10GHzにおける誘電正接が0.001~0.009であることが好ましい。この範囲とすることで、A i Pなどのパッケージとした際に、信号遅延などが減少する傾向にある。

【0096】

前記硬化膜は、該硬化膜中のポリイミド以外の固形成分の比率が30%以下であることが好ましい。ポリイミド以外の固形成分としては、例えば、架橋性モノマーや2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)の重合成分等が挙げられる。この範囲とすることで、低誘電正接化することが可能である。また、封止剤密着性の観点から、ポリイミド以外の固形成分の比率は、27%以下であることがより好ましい。 20

【0097】

更に、前記硬化膜は、該硬化膜中の、水酸基を有する分子量200以下の化合物が1000ppm以下であることが好ましい。水酸基を有する分子量200以下の化合物としては、例えば、モノマーやHEMAの重合成分等が挙げられる。この範囲とすることで、膜の極性を低下させ、低誘電正接化することが可能である。また、さらなる低誘電正接化の観点から、水酸基を有する分子量200以下の化合物の比率は、500ppm以下であることがより好ましい。 30

【0098】

このような本実施形態の硬化膜の製造方法は、感光性のポリイミド前駆体を含む組成物を膜状とする塗膜工程、前記ポリイミド前駆体を含む膜をポリイミド化するキュア工程、を少なくとも有し、

前記キュア工程は、150~250 での加熱工程を含み、

前記硬化膜中のポリイミドのイミド基濃度が、12.0%~25.0%であって、

前記硬化膜の350 で加熱した時の重量減少率が0.5~3.0%である。

加熱硬化工程において、150~250 と、比較的低温で加熱することで、加熱硬化後の反りを軽減し、信頼性の高い半導体装置が得られる。

【0099】

本実施形態の硬化膜の製造方法において、硬化膜中のポリイミド以外の固形成分の比率が30%以下であることが好ましい。 40

【0100】

本実施形態の硬化膜の製造方法において、硬化膜中の、ポリイミド前駆体の感光性基の由来成分が1000ppm以下であることが好ましい。ポリイミド前駆体の感光性基の由来成分は、例えば、水酸基を有する分子量200以下の化合物である。

【0101】

<ポリイミドの製造方法およびポリイミド>

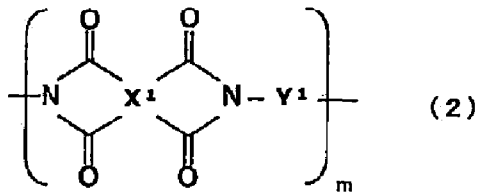
本発明はまた、ポリイミドの製造方法も提供するものである。

本発明におけるポリイミドの製造方法は、上述したネガ型感光性樹脂組成物を硬化する 50

ことを含む。

上記ネガ型感光性樹脂組成物（ポリイミド前駆体組成物）から形成されるポリイミドの構造は、下記一般式（2）で表される。

【化75】



10

{一般式（2）中、X¹、及びY¹は、一般式（A1）中のX、及びYと同じである。}
一般式（A1）中の好ましいX、Yは、同じ理由により、一般式（2）のポリイミドにおいても好ましい。繰返し単位数mは、特に限定は無いが、2～150の整数であってもよい。

【0102】

<硬化レリーフパターンの製造方法>

本発明はまた、硬化レリーフパターンの製造方法も提供するものである。

本発明における硬化レリーフパターンの製造方法は、例えば以下の工程：

（1）上述した本発明のネガ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、該基板上に感光性樹脂層を形成する塗布工程と、

（2）該感光性樹脂層を露光する露光工程と、

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

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

を上記に記載の順で経由することを特徴とする。

以下、各工程の典型的な態様について説明する。

【0103】

（1）塗布工程

本工程では、本発明のネガ型感光性樹脂組成物を基材上に塗布し、必要に応じてその後乾燥させて感光性樹脂層を形成する。

基板としては、例えばシリコン、アルミニウム、銅、銅合金等から成る金属基板；

エポキシ、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール等の樹脂基板；

前記樹脂基板に金属回路が形成された基板；

複数の金属、又は金属と樹脂とが多層に積層された基板

等を使用することができる。

塗布方法としては、従来から感光性樹脂組成物の塗布に用いられていた方法、例えば、スピンコーター、バーコーター、ブレードコーター、カーテンコーター、スクリーン印刷機等で塗布する方法、スプレーコーターで噴霧塗布する方法等を用いることができる。

40

【0104】

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

【0105】

（2）露光工程

50

本工程では、上記で形成した感光性樹脂層を露光する。露光装置としては、例えばコンタクトライナー、ミラープロジェクション、ステッパー等の露光装置が用いられる。露光は、パターンを有するフォトマスク又はレチクルを介して、又は直接に行うことができる。露光に使用する光線は、例えば、紫外線光源等である。

【0106】

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

【0107】

（3）現像工程

本工程では、露光後の感光性樹脂層のうち未露光部を現像除去する。露光（照射）後の感光性樹脂層を現像する現像方法としては、従来知られているフォトレジストの現像方法を選択して使用することができる。例えば回転スプレー法、パドル法、超音波処理を伴う浸漬法等である。また、現像の後、レリーフパターンの形状を調整する等の目的で、必要に応じて任意の温度及び時間の組合せによる現像後ベークを施してもよい。現像後ベークの温度は、例えば80～130とすることができ、時間は例えば0.5～10分とすることができる。

【0108】

現像に使用される現像液としては、感光性樹脂組成物に対する良溶媒、又は該良溶媒と貧溶媒との組合せが好ましい。良溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -アセチル- γ -ブチロラクトン等が好ましく、貧溶媒としてはトルエン、キシレン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、乳酸エチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート及び水等が好ましい。良溶媒と貧溶媒とを混合して用いる場合には、ネガ型感光性樹脂組成物中のポリマーの溶解性に応じて、良溶媒に対する貧溶媒の割合を調整することが好ましい。また、各溶媒を2種以上、例えば数種類組合せて用いることもできる。

【0109】

（4）加熱工程

本工程では、上記現像により得られたレリーフパターンを加熱して感光成分を希散させるとともに、（A）ポリイミド前駆体をイミド化させて、ポリイミドからなる硬化レリーフパターンに変換する。

加熱硬化の方法としては、ホットプレートによるもの、オープンを用いるもの、温度プログラムを設定できる昇温式オープンを用いるもの等種々の方法を選ぶことができる。加熱は、例えば160～400で30分～5時間の条件で行うことができる。加熱硬化の際の雰囲気気体としては空気をを用いてもよいし、窒素、アルゴン等の不活性ガスをを用いてもよい。

以上のようにして、硬化レリーフパターンを製造することができる。

【0110】

<半導体装置>

本発明はまた、上述した本発明の硬化レリーフパターンの製造方法により得られる硬化レリーフパターンを有して成る、半導体装置を提供する。

上記の半導体装置は、例えば、半導体素子である基材と、該基材上に、上述した硬化レリーフパターン製造方法により形成された硬化レリーフパターンとを有する半導体装置であることができる。

上記半導体装置は、例えば、基材として半導体素子を用い、上述した硬化レリーフパターンの製造方法を工程の一部として含む方法によって製造することができる。本発明の半導体装置は、上記硬化レリーフパターン製造方法で形成される硬化レリーフパターンを、例えば表面保護膜、層間絶縁膜、再配線用絶縁膜、フリップチップ装置用保護膜、又はバ

10

20

30

40

50

ンプ構造を有する半導体装置の保護膜等として形成し、公知の半導体装置の製造方法と組み合わせることにより、製造することができる。

【0111】

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

【0112】

第2の発明を実施するための形態

【0113】

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

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

【0114】

<ネガ型感光性樹脂組成物>

本実施形態に係るネガ型感光性樹脂組成物は、以下の成分：

(A) ポリイミド前駆体；

(B) 光重合開始剤；

(C) 特定の構造を有するシランカップリング剤；および

(D) 特定の有機溶媒；

を含む。

【0115】

ネガ型感光性樹脂組成物は、高い解像度を得るという観点から、100質量部の(A)ポリイミド前駆体と、(A)ポリイミド前駆体100質量部を基準として0.1~20質量部の(B)光重合開始剤と、(A)ポリイミド前駆体100質量部を基準として0.1~20質量部の(C)特定の構造を有するシランカップリング剤とを含むことが好ましい。

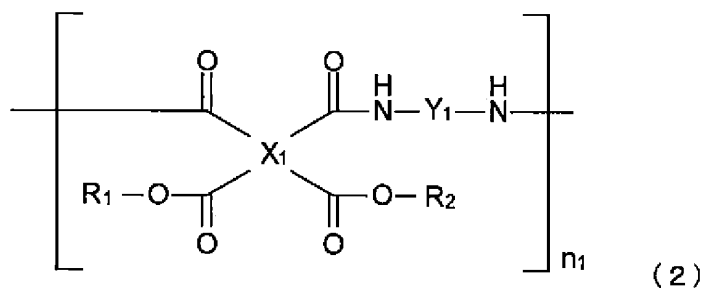
【0116】

(A) ポリイミド前駆体

本実施形態における(A)ポリイミド前駆体は、ネガ型感光性樹脂組成物に含まれる樹脂成分であり、加熱環化処理を施すことによってポリイミドに変換される。

ポリイミド前駆体は、下記一般式(2)：

【化76】



{式中、X₁は4価の有機基であり、Y₁は2価の有機基であり、n₁は2~150の整数であり、そしてR₁及びR₂は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基である。}で表される構造単位を有するポリアミドであることが好ましい。

【0117】

R₁及びR₂の少なくとも一方は、好ましくは、下記一般式(3)：

10

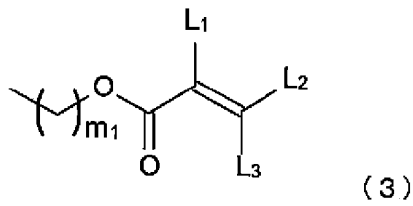
20

30

40

50

【化 7 7】



{ 式中、 L_1 、 L_2 及び L_3 は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数 1 ~ 3 の有機基であり、そして m_1 は、2 ~ 10 の整数である。 }

で表される 1 価の有機基である。

【 0 1 1 8】

一般式 (2) における n_1 は、2 ~ 150 の整数であれば限定されないが、ネガ型感光性樹脂組成物の感光特性及び機械特性の観点から、3 ~ 100 の整数が好ましく、5 ~ 70 の整数がより好ましい。

【 0 1 1 9】

一般式 (2) 中、 X_1 で表される 4 価の有機基は、耐熱性と感光特性とを両立するという観点で、好ましくは炭素数 6 ~ 40 の有機基であり、より好ましくは、 $-COOR_1$ 基及び $-COOR_2$ 基と $-CONH-$ 基とが互いにオルト位置にある芳香族基、又は脂環式脂肪族基である。 X_1 で表される 4 価の有機基として、具体的には、芳香族環を含有する炭素原子数 6 ~ 40 の有機基、例えば、下記一般式 (2 0) :

10

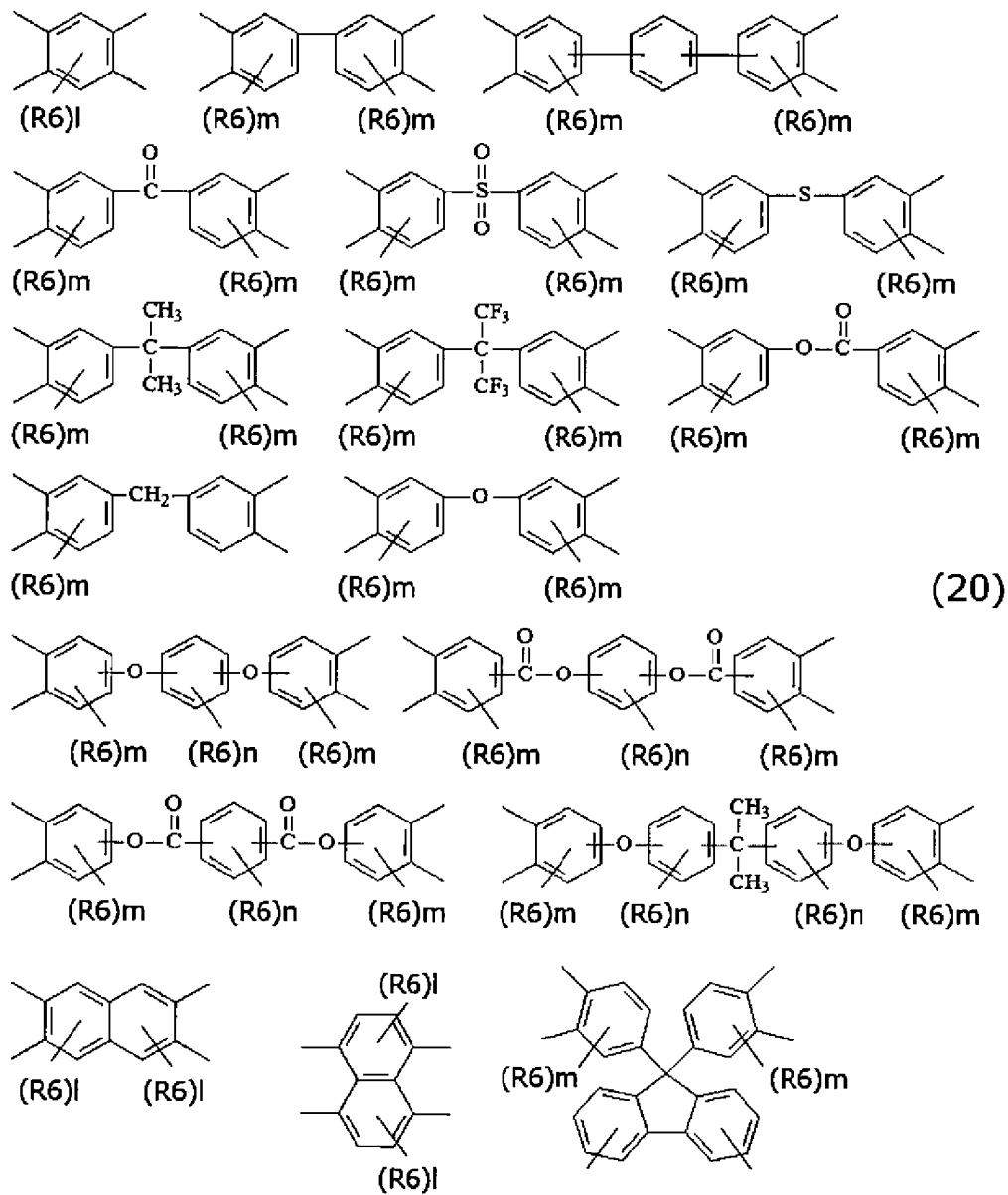
20

30

40

50

【化 7 8】



10

20

30

{式中、 R_6 は、水素原子、フッ素原子、炭素数1～10の炭化水素基、及び炭素数1～10の含フッ素炭化水素基から成る群から選ばれる1個の基であり、 l は、0～2から選ばれる整数であり、 m は0～3から選ばれる整数であり、そして n は0～4から選ばれる整数である。}で表される構造を有する基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、 X_1 の構造は1種でも2種以上の組み合わせでもよい。上記式(20)で表される構造を有する X_1 基は、耐熱性と感光特性とを両立するという観点から好ましい。

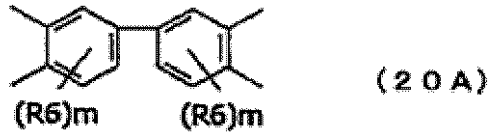
40

【0120】

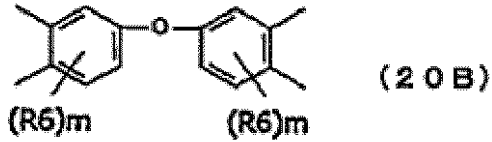
X_1 基としては、上記式(20)で表される構造のなかでも、下記式(20A)、(20B)、または(20C)：

50

【化 7 9】

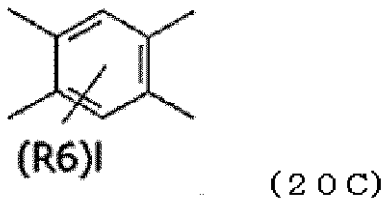


【化 8 0】



10

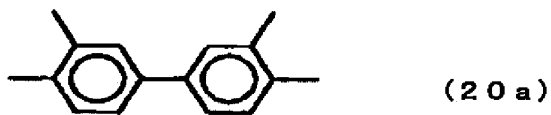
【化 8 1】



20

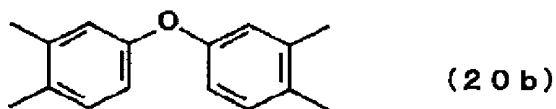
で表される構造は、耐薬品性、解像度、及び高温保存試験後のボイド抑制の観点から、より好ましく、下記式(20a)、(20b)または(20c)：

【化 8 2】



30

【化 8 3】



【化 8 4】



40

で表される構造が特に好ましい。

【0121】

上記一般式(2)中、 Y_1 で表される2価の有機基は、耐熱性と感光特性とを両立するという観点で、好ましくは炭素数6~40の芳香族基であり、例えば、下記式(21)：

50

【化 8 6】

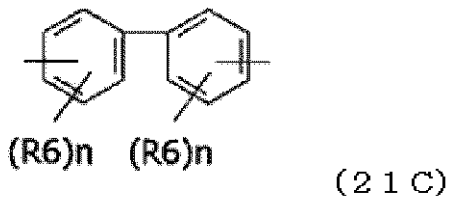


【化 8 7】



10

【化 8 8】



20

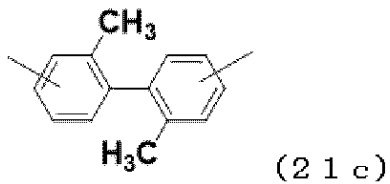
で表される構造は、耐薬品性、解像度、及び高温保存試験後のボイド抑制の観点から好ましく、下記式(21b)または(21c)：

【化 8 9】



30

【化 9 0】



で表される構造が特に好ましい。

40

【0123】

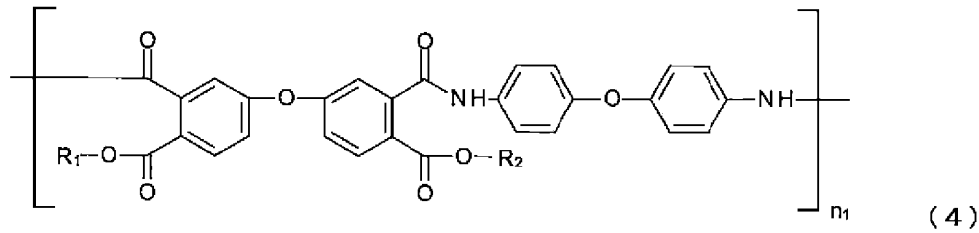
上記一般式(3)中の L_1 は、水素原子又はメチル基であることが好ましく、 L_2 及び L_3 は、感光特性の観点から水素原子であることが好ましい。また、 m_1 は、感光特性の観点から2以上10以下の整数、好ましくは2以上4以下の整数である。

【0124】

一実施形態において、(A)ポリイミド前駆体は、下記一般式(4)：

50

【化 9 1】



10

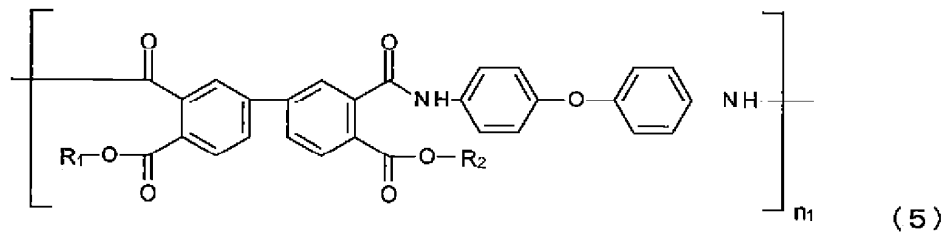
{ 式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は 1 価の有機基であり、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方は、1 価の有機基であり、そして n_1 は 2 ~ 150 の整数である。 }
で表される構造単位を有するポリイミド前駆体であることが好ましい。

一般式 (4) において、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方は、上記一般式 (3) で表される 1 価の有機基であることがより好ましい。(A) ポリイミド前駆体が、一般式 (4) で表されるポリイミド前駆体を含むことで、特に解像性の効果が高くなる。

【0125】

一実施形態において、(A) ポリイミド前駆体は、下記一般式 (5) :

【化 9 2】



20

{ 式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は 1 価の有機基であり、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方は、1 価の有機基であり、そして n_1 は 2 ~ 150 の整数である。 }
で表される構造単位を有するポリイミド前駆体であることが好ましい。

30

一般式 (5) において、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方は、上記一般式 (3) で表される 1 価の有機基であることがより好ましい。(A) ポリイミド前駆体が、一般式 (4) で表されるポリイミド前駆体に加えて、一般式 (5) で表されるポリイミド前駆体を含むことにより、特に解像性の効果がさらに高くなる。

【0126】

これらの中で、(A) ポリイミド前駆体は、上記一般式 (4) と (5) で表される構造単位を同時に含むか、又は、上記一般式 (4) と (5) で表される構造単位の共重合体であることが、耐薬品性、解像度、及び高温保存試験後のボイド抑制の観点から特に好ましい。(A) ポリイミド前駆体が一般式 (4) と (5) で表される構造単位の共重合体である場合には、一方の式中の R_1 、 R_2 、及び n_1 が、それぞれ、他方の式中の R_1 、 R_2 、及び n_1 とは同じであるか、又は異なってよい。

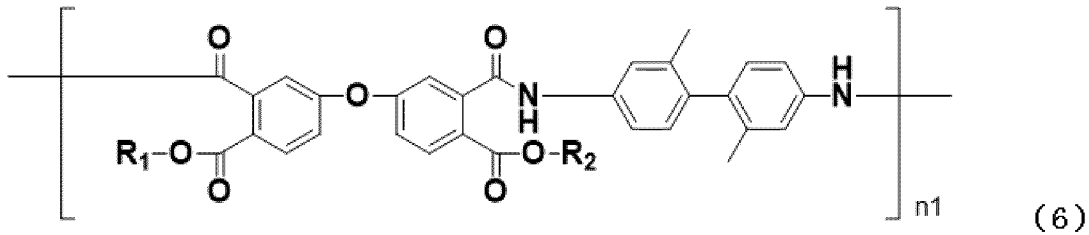
40

【0127】

一実施形態において、(A) ポリイミド前駆体は、下記一般式 (6) :

50

【化 9 3】



{ 式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基であり、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方は、1価の有機基であり、そして n_1 は2～150の整数である。 }

で表される構造単位を有するポリイミド前駆体であることが好ましい。

一般式(6)において、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方は、上記一般式(3)で表される1価の有機基であることがより好ましい。(A)ポリイミド前駆体が、一般式(6)で表されるポリイミド前駆体を含むことで、特に耐薬品性の効果が高くなる。

【0128】

(A)ポリイミド前駆体の調製方法

(A)ポリイミド前駆体は、まず前述の一般式(2)中の4価の有機基 X_1 を含むテトラカルボン酸二無水物と、光重合性の不飽和二重結合を有するアルコール類及び任意に不飽和二重結合を有さないアルコール類とを反応させて、部分的にエステル化したテトラカルボン酸(以下、アシッド/エステル体ともいう)を調製した後、これと、前述の一般式(2)中の2価の有機基 Y_1 を含むジアミン類とをアミド重縮合させることにより得られる。

【0129】

(アシッド/エステル体の調製)

本実施形態では、(A)ポリイミド前駆体を調製するために好適に用いられる、4価の有機基 X_1 を含むテトラカルボン酸二無水物としては、上記一般式(20)に示される構造を有するテトラカルボン酸二無水物をはじめ、例えば、無水ピロメリット酸、ジフェニルエーテル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、ピフェニル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、ジフェニルメタン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-無水フタル酸)プロパン、2,2-ビス(3,4-無水フタル酸)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン等を、好ましくは無水ピロメリット酸、ジフェニルエーテル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、ピフェニル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独で用いることができるのは勿論のこと2種以上を混合して用いてもよい。

【0130】

本実施形態では、(A)ポリイミド前駆体を調製するために好適に用いられる、光重合性の不飽和二重結合を有するアルコール類としては、例えば、2-アクリロイルオキシエチルアルコール、1-アクリロイルオキシ-3-プロピルアルコール、2-アクリルアミドエチルアルコール、メチロールビニルケトン、2-ヒドロキシエチルビニルケトン、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-t-ブトキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルオキシプロピルアクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルアルコール、1-メタクリロイルオキシ-3-プロピルアルコール、2-メタクリルアミドエチルアルコール、メチロールビニルケトン、2-ヒドロキシエチルビニルケトン、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピルメタクリレート、2-

10

20

30

40

50

ヒドロキシ - 3 - ブトキシプロピルメタクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルメタクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - ブトキシプロピルメタクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - t - ブトキシプロピルメタクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - シクロヘキシルオキシプロピルメタクリレート等を挙げることができる。

【0131】

上記光重合性の不飽和二重結合を有するアルコール類に、例えば、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、tert - ブタノール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、3 - ペンタノール、ネオペンチルアルコール、1 - ヘプタノール、2 - ヘプタノール、3 - ヘプタノール、1 - オクタノール、2 - オクタノール、3 - オクタノール、1 - ノナノール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、ベンジルアルコールなどの不飽和二重結合を有さないアルコール類を一部混合して用いることもできる。

10

【0132】

また、ポリイミド前駆体として、上記不飽和二重結合を有さないアルコール類のみで調製された非感光性ポリイミド前駆体を、感光性ポリイミド前駆体と混合して用いてもよい。解像性の観点から、非感光性ポリイミド前駆体は、感光性ポリイミド前駆体100質量部を基準として、200質量部以下であることが好ましい。

【0133】

上記の好適なテトラカルボン酸二無水物と上記のアルコール類とを、ピリジン等の塩基性触媒の存在下、後述するような溶剤中、温度20～50で4～10時間攪拌溶解し、混合することにより、酸無水物のエステル化反応が進行し、所望のアシッド/エステル体を得ることができる。

20

【0134】

(ポリイミド前駆体の調製)

上記アシッド/エステル体(典型的には後述する溶剤中の溶液)に、氷冷下、適当な脱水縮合剤、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1 - エトキシカルボニル - 2 - エトキシ - 1, 2 - ジヒドロキノリン、1, 1 - カルボニルジオキシ - ジ - 1, 2, 3 - ベンゾトリアゾール、N, N' - ジスクシンイミジルカーボネート等を投入混合してアシッド/エステル体をポリ酸無水物とした後、これに、本実施形態で好適に用いられる2価の有機基Y₁を含むジアミン類を別途溶媒に溶解又は分散させたものを滴下投入し、アミド重縮合させることにより、目的のポリイミド前駆体を得ることができる。代替的には、上記アシッド/エステル体を、塩化チオニル等を用いてアシッド部分を酸クロライド化した後に、ピリジン等の塩基存在下に、ジアミン化合物と反応させることにより、目的のポリイミド前駆体を得ることができる。

30

【0135】

本実施形態で好適に用いられる2価の有機基Y₁を含むジアミン類としては、上記一般式(21)に示される構造を有するジアミンをはじめ、例えば、p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、4, 4 - ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3' - ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノビフェニル、3, 4' - ジアミノビフェニル、3, 3' - ジアミノビフェニル、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、4, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4 - ビス(3

40

50

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

【0136】

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

【0137】

上記(A)ポリイミド前駆体の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量で測定した場合に、8,000~150,000であることが好ましく、9,000~50,000であることがより好ましい。重量平均分子量が8,000以上である場合、機械物性が良好であり、150,000以下である場合、現像液への分散性が良好で、レリーフパターン of 解像性能が良好である。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの展開溶媒としては、テトラヒドロフラン、及びN-メチル-2-ピロリドンが推奨される。また重量平均分子量は標準単分散ポリスチレンを用いて作成した検量線から求める。標準単分散ポリスチレンとしては、昭和電工社製 有機溶媒系標準試料 STANDARD SM-105から選ぶことが推奨される。

【0138】

(B) 光重合開始剤

本実施形態に用いられる(B)光重合開始剤について説明する。光重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤であることが好ましく、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレン等のベンゾフェノン誘導体、2,2'-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン誘導体、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン等のチオキサントン誘導体、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジル- -メトキシエチルアセタール等のベンジル誘導体、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等のベンゾイン誘導体、1-フェニル-1,2-ブタンジオン-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム、1,3-ジフェニルプロパントリオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシプロパントリオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム等のオキシム類、N-フェニルグリシン等のN-アリアルグリシ

ン類、ベンゾイルパークロライド等の過酸化物類、芳香族ビイミダゾール類、チタノセン類、 β -(n-オクタンスルフォニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド等の光酸発生剤類等が好ましく挙げられるが、これらに限定されるものではない。上記の光重合開始剤の中では、特に光感度の観点で、オキシム類がより好ましい。

【0139】

ネガ型感光性樹脂組成物中の(B)光重合開始剤の配合量は、(A)ポリイミド前駆体100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上20質量部以下であり、より好ましくは1質量部以上8質量部以下である。上記配合量は、光感度又はパターンニング性の観点で0.1質量部以上であり、ネガ型感光性樹脂組成物の硬化後の感光性樹脂層の物性の観点から20質量部以下である。

10

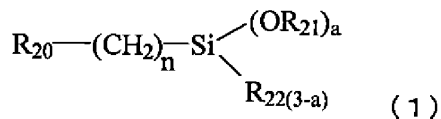
【0140】

(C)特定の構造を有するシランカップリング剤

本実施形態に用いられる(C)特定の構造を有するシランカップリング剤について説明する。

本実施の形態にかかる(C)特定の構造を有するシランカップリング剤は下記一般式(1)で表される構造を有する。

【化94】



20

{式中、aは1~3の整数であり、nは1~6の整数であり、R₂₁はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基であり、R₂₂はヒドロキシル基または炭素数1~4のアルキル基であり、そしてR₂₀はエポキシ基、フェニルアミノ基、及びウレイド基を含む置換基からなる群から選択される少なくとも1種である。}

一般式(1)において、aは、1~3の整数であれば限定されないが、金属再配線層との接着性などの観点から、2または3が好ましく、3がより好ましい。

nは1~6の整数であれば限定されないが、金属再配線層との接着性の観点から、1以上4以下が好ましい。現像性の観点から、2以上5以下が好ましい。

30

R₂₁は炭素数1~4のアルキル基であれば限定されない。メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基などを例示することができる。

R₂₂は、ヒドロキシル基、または炭素数1~4のアルキル基であれば限定されない。炭素数1~4のアルキル基としては、R₂₁と同様のアルキル基を例示することができる。

R₂₀は、エポキシ基、フェニルアミノ基、ウレイド基、イソシアネート基を含む置換基であれば限定されない。これらの中で、現像性や金属再配線層の接着性の観点から、フェニルアミノ基を含む置換基、およびウレイド基を含む置換基からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、フェニルアミノ基を含む置換基がより好ましい。

40

エポキシ基を含有するシランカップリング剤としては、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、などを例示することができる。

フェニルアミノ基を含有するシランカップリング剤としては、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランを例示することができる。

ウレイド基を含有するシランカップリング剤としては、3-ウレイドプロピルトリアルコキシシランを例示することができる

イソシアネート基を含有するシランカップリング剤としては、3-イソシアネートプロ

50

ピルトリエトキシシランを例示することができる。

【0141】

(D) 特定の構造を有する有機溶媒

本実施の形態にかかる有機溶媒は、ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフルフリルアルコール、アセト酢酸エチル、こはく酸ジメチル、マロン酸ジメチル、及びカプロラクトンからなる群から選択される少なくとも1種を含有すれば限定されない。上記有機溶媒を含むことにより、封止材との密着性を十分に発現しうる。その中で、(A) ポリイミド前駆体の溶解性の観点から、ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフルフリルアルコール、アセト酢酸エチル、カプロラクトンが好ましく、銅表面ポイド抑制の観点から、上記群から選択される有機溶媒を少なくとも2種含むことがより好ましい。

10

【0142】

本実施の形態にかかる特定の構造を有する有機溶媒が、封止材との密着性が良好である理由は定かではないが、本発明者らは下記のように推定している。

従来、ポリイミド前駆体を含む感光性樹脂組成物を溶解させる有機溶媒は、N-メチル-2-ピロリドンやN,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒が用いられてきた。これらの溶媒は、ポリイミド前駆体の溶解能は極めて高いものの、近年求められている加熱硬化温度が低温(例えば200未満)の場合には、生成するポリイミドとの親和性が高いためにフィルム中に多量に残存する傾向にある。そのため、上記(C) 特定の構造を有するシランカップリング剤との相互作用などにより、性能を低下させてしまう。一方で、上記の溶媒を含むことにより、加熱硬化温度が低温となっても、加熱硬化後にフィルムに残存する溶媒を十分に低減することができるために、封止材との密着性が良好である傾向にある。

20

【0143】

本実施形態のネガ型感光性樹脂組成物において、有機溶媒の使用量は、(A) ポリイミド前駆体100質量部に対して、好ましくは100~1000質量部であり、より好ましくは120~700質量部であり、さらに好ましくは125~500質量部の範囲である。

【0144】

(E) 熱塩基発生剤

本実施形態のネガ型感光性樹脂組成物は、上記(A)~(D)成分以外の成分をさらに含有していてもよい。特に、加熱硬化温度の低温化に対応するため、(E)熱塩基発生剤を含むことがより好ましい。

30

塩基発生剤とは、加熱することで塩基を発生する化合物をいう。熱塩基発生剤を含有することで、感光性樹脂組成物のイミド化をさらに促進することができる。

【0145】

熱塩基発生剤としては、その種類を特に定めるものではないが、tert-ブトキシカルボニル基によって保護されたアミン化合物や、国際公開第2017/038598号公報に開示された熱塩基発生剤等が挙げられる。しかしながら、これらに限定されず、その他にも公知の熱塩基発生剤を用いることができる。

【0146】

tert-ブトキシカルボニル基によって保護されたアミン化合物としては、エタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、1-アミノ-2-ブタノール、3-アミノ-2,2-ジメチル-1-プロパノール、4-アミノ-2-メチル-1-ブタノール、バリノール、3-アミノ-1,2-プロパンジオール、2-アミノ-1,3-プロパンジオール、チラミン、ノルエフェドリン、2-アミノ-1-フェニル-1,3-プロパンジオール、2-アミノシクロヘキサノール、4-アミノシクロヘキサノール、4-アミノシクロヘキサンエタノール、4-(2-アミノエチル)シクロヘキサノール、N-メチルエタノールアミン、3-(メチルアミノ)-1-プロパノール、3-(イソプロピルアミノ)プロパノール、N-シクロヘキシルエタノールアミン、

40

50

- [2 - (メチルアミノ)エチル]ベンジルアルコール、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、3 - ピロリジノール、2 - ピロリジンメタノール、4 - ヒドロキシピペリジン、3 - ヒドロキシピペリジン、4 - ヒドロキシ - 4 - フェニルピペリジン、4 - (3 - ヒドロキシフェニル)ピペリジン、4 - ピペリジンメタノール、3 - ピペリジンメタノール、2 - ピペリジンメタノール、4 - ピペリジンエタノール、2 - ピペリジンエタノール、2 - (4 - ピペリジル) - 2 - プロパノール、1, 4 - ブタノールビス(3 - アミノプロピル)エーテル、1, 2 - ビス(2 - アミノエトキシ)エタン、2, 2' - オキシビス(エチルアミン)、1, 14 - ジアミノ - 3, 6, 9, 12 - テトラオキサテトラデカン、1 - アザ - 15 - クラウン 5 - エーテル、ジエチレングリコールビス(3 - アミノプロピル)エーテル、1, 11 - ジアミノ - 3, 6, 9 - トリオキサウンデカン、又は、アミノ酸及びその誘導体のアミノ基をtert - ブトキシカルボニル基によって保護した化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0147】

(E) 熱塩基発生剤の配合量は、(A) ポリイミド前駆体100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上30質量部以下であり、より好ましくは1質量部以上20質量部以下である。上記配合量は、イミド化促進効果の観点で0.1質量部以上であり、ネガ型感光性樹脂組成物の硬化後の感光性樹脂層の物性の観点から20質量部以下であることが好ましい。

【0148】

本実施形態のネガ型感光性樹脂組成物は、上記(A) ~ (E) 成分以外の成分をさらに含有していてもよい。

20

(A) ~ (E) 成分以外の成分としては、限定されないが、含窒素複素環化合物、ヒンダードフェノール化合物、有機チタン化合物、増感剤、光重合性不飽和モノマー、熱重合禁止剤等が挙げられる。

【0149】

<含窒素複素環化合物>

本実施形態のネガ型感光性樹脂組成物を用いて銅又は銅合金から成る基板上に硬化膜を形成する場合には、銅上の変色を抑制するために、ネガ型感光性樹脂組成物は、含窒素複素環化合物を任意に含んでよい。具体的には、アゾール化合物、及びプリン誘導体等が挙げられる。

30

【0150】

アゾール化合物としては、1H - トリアゾール、5 - メチル - 1H - トリアゾール、5 - エチル - 1H - トリアゾール、4, 5 - ジメチル - 1H - トリアゾール、5 - フェニル - 1H - トリアゾール、4 - t - ブチル - 5 - フェニル - 1H - トリアゾール、5 - ヒドロキシフェニル - 1H - トリアゾール、フェニルトリアゾール、p - エトキシフェニルトリアゾール、5 - フェニル - 1 - (2 - ジメチルアミノエチル)トリアゾール、5 - ベンジル - 1H - トリアゾール、ヒドロキシフェニルトリアゾール、1, 5 - ジメチルトリアゾール、4, 5 - ジエチル - 1H - トリアゾール、1H - ベンゾトリアゾール、2 - (5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ビス(, - ジメチルベンジル)フェニル] - ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - t - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - t - オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、5 - メチル - 1H - ベンゾトリアゾール、4 - メチル - 1H - ベンゾトリアゾール、4 - カルボキシ - 1H - ベンゾトリアゾール、5 - カルボキシ - 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、5 - フェニル - 1H - テトラゾール、5 - アミノ - 1H - テトラゾール、1 - メチル - 1H - テトラゾール等が挙げられる。

40

【0151】

50

特に好ましくは、トリルトリアゾール、5 - メチル - 1 H - ベンゾトリアゾール、及び 4 - メチル - 1 H - ベンゾトリアゾールが挙げられる。また、これらのアゾール化合物は、1 種で用いても 2 種以上の混合物で用いても構わない。

【0152】

プリン誘導体の具体例としては、プリン、アデニン、グアニン、ヒポキサンチン、キサントシン、テオブロミン、カフェイン、尿酸、イソグアニン、2, 6 - ジアミノプリン、9 - メチルアデニン、2 - ヒドロキシアデニン、2 - メチルアデニン、1 - メチルアデニン、N - メチルアデニン、N, N - ジメチルアデニン、2 - フルオロアデニン、9 - (2 - ヒドロキシエチル)アデニン、グアニンオキシム、N - (2 - ヒドロキシエチル)アデニン、8 - アミノアデニン、6 - アミノ 8 - フェニル 9 H - プリン、1 - エチルアデニン、6 - エチルアミノプリン、1 - ベンジルアデニン、N - メチルグアニン、7 - (2 - ヒドロキシエチル)グアニン、N - (3 - クロロフェニル)グアニン、N - (3 - エチルフェニル)グアニン、2 - アザアデニン、5 - アザアデニン、8 - アザアデニン、8 - アザグアニン、8 - アザプリン、8 - アザキサントシン、8 - アザヒポキサントシン等及びその誘導体が挙げられる。

10

【0153】

ネガ型感光性樹脂組成物が上記アゾール化合物又はプリン誘導体を含有する場合の配合量は、(A) ポリイミド前駆体 100 質量部に対し、0.1 ~ 20 質量部であることが好ましく、光感度特性の観点から 0.5 ~ 5 質量部がより好ましい。アゾール化合物の(A) ポリイミド前駆体 100 質量部に対する配合量が 0.1 質量部以上である場合、本実施形態のネガ型感光性樹脂組成物を銅又は銅合金の上に形成した場合に、銅又は銅合金表面の変色が抑制され、一方、20 質量部以下である場合には光感度に優れる。

20

【0154】

<ヒンダードフェノール化合物>

また、銅表面上の変色を抑制するために、ネガ型感光性樹脂組成物は、ヒンダードフェノール化合物を任意に含んでもよい。ヒンダードフェノール化合物としては、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2, 5 - ジ - t - ブチル - ハイドロキノン、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート、イソオクチル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - t - ブチルフェノール)、4, 4' - チオ - ビス(3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4' - ブチリデン - ビス(3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、トリエチレングリコール - ビス[3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6 - ヘキサンジオール - ビス[3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2 - チオ - ジエチレンビス[3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N, N' - ヘキサメチレンビス(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシナマミド)、2, 2' - メチレン - ビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレン - ビス(4 - エチル - 6 - t - ブチルフェノール)、ペンタエリスリチル - テトラキス[3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリス - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - イソシアヌレート、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1, 3, 5 - トリス(3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチル - 4 - イソプロピルベンジル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) - トリオン、1, 3, 5 - トリス(4 - t - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) - トリオン、1, 3, 5 - トリス(4 - s - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) - トリオン、1, 3, 5 - トリス[4 - (1 - エチルプロピル) - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル] - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) - トリオン、1, 3, 5 - トリス[4 - トリエチルメチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメ

30

40

50

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

10

20

【0155】

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

【0156】

<有機チタン化合物>

本実施形態のネガ型感光性樹脂組成物は、有機チタン化合物を含有してもよい。有機チタン化合物を含有することにより、低温で硬化した場合であっても耐薬品性に優れる感光性樹脂層を形成できる。

【0157】

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

有機チタン化合物の具体的例を以下のI)~VII)に示す：

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

40

【0158】

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

50

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

【0159】

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

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

【0160】

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

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

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

【0161】

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

【0162】

有機チタン化合物を配合する場合の配合量は、(A)ポリイミド前駆体100質量部に
対し、0.05~10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1~2質量部である。該配合量が0.05質量部以上である場合、良好な耐熱性及び耐薬品性が発現し、一方では10質量部以下である場合、保存安定性に優れる。

【0163】

<増感剤>

本実施形態のネガ型感光性樹脂組成物は、光感度を向上させるために、増感剤を任意に含んでもよい。該増感剤としては、例えば、ミヒラーズケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2,5-ビス(4'-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタン、2,6-ビス(4'-ジエチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4'-ジエチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、p-ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-(p-ジメチルアミノフェニルピフェニレン)-ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニルピニレン)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニルピニレン)イソナフトチアゾール、1,3-ビス(4'-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1,3-ビス(4'-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3,3'-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3-アセチル-7-ジメチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンジロキシカルボニル-7-ジメチルアミノクマリン、3-メトキシカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン、N-フェニル-N'-エチルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-p-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールア

10

20

30

40

50

ミン、4 - モルホリノベンゾフェノン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、2 - メルカプトベンズイミダゾール、1 - フェニル - 5 - メルカプトテトラゾール、2 - メルカプトベンゾチアゾール、2 - (p - ジメチルアミノスチリル) ベンズオキサゾール、2 - (p - ジメチルアミノスチリル) ベンズチアゾール、2 - (p - ジメチルアミノスチリル) ナフト (1 , 2 - d) チアゾール、2 - (p - ジメチルアミノベンゾイル) スチレン等が挙げられる。これらは単独で又は例えば2 ~ 5 種類の組合せで用いることができる。

【 0 1 6 4 】

光感度を向上させるための増感剤をネガ型感光性樹脂組成物が含有する場合の配合量は、(A) ポリイミド前駆体 1 0 0 質量部に対し、0 . 1 ~ 2 5 質量部であることが好ましい。

10

【 0 1 6 5 】

< 光重合性不飽和モノマー >

ネガ型感光性樹脂組成物は、レリーフパターンの解像性を向上させるために、光重合性の不飽和結合を有するモノマーを任意に含んでもよい。このようなモノマーとしては、光重合開始剤によりラジカル重合反応する(メタ)アクリル化合物が好ましく、特に以下に限定するものではないが、ジエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレートなどの、エチレングリコール又はポリエチレングリコールのモノ又はジアクリレート及びメタクリレート、プロピレングリコール又はポリプロピレングリコールのモノ又はジアクリレート及びメタクリレート、グリセロールのモノ、ジ又はトリアクリレート及びメタクリレート、シクロヘキサジアカクリレート及びジメタクリレート、1 , 4 - ブタンジオールのジアクリレート及びジメタクリレート、1 , 6 - ヘキサジオーールのジアクリレート及びジメタクリレート、ネオペンチルグリコールのジアクリレート及びジメタクリレート、ビスフェノール A のモノ又はジアクリレート及びメタクリレート、ベンゼントリメタクリレート、イソボルニルアクリレート及びメタクリレート、アクリルアミド及びその誘導体、メタクリルアミド及びその誘導体、トリメチロールプロパントリアクリレート及びメタクリレート、グリセロールのジ又はトリアクリレート及びメタクリレート、ペンタエリスリトールのジ、トリ、又はテトラアクリレート及びメタクリレート、並びにこれら化合物のエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物等の化合物を挙げることができる。

20

30

【 0 1 6 6 】

レリーフパターンの解像性を向上させるための上記の光重合性の不飽和結合を有するモノマーを感光性樹脂組成物が含有する場合、光重合性の不飽和結合を有するモノマーの配合量は、(A) ポリイミド前駆体 1 0 0 質量部に対し、1 ~ 5 0 質量部であることが好ましい。

【 0 1 6 7 】

< 熱重合禁止剤 >

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

40

【 0 1 6 8 】

< 硬化レリーフパターンの製造方法及び半導体装置 >

また、本発明は、(1) 上述した本実施形態のネガ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布

50

して、感光性樹脂層を上記基板上に形成する工程と、(2)上記感光性樹脂層を露光する工程と、(3)露光後の上記感光性樹脂層を現像してレリーフパターンを形成する工程と、(4)上記レリーフパターンを加熱処理して、硬化レリーフパターンを形成する工程とを含む、硬化レリーフパターンの製造方法を提供する。

【0169】

(1)感光性樹脂層形成工程

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

10

【0170】

必要に応じて、ネガ型感光性樹脂組成物を含む塗膜を乾燥させることができる。乾燥方法としては、風乾、オープン又はホットプレートによる加熱乾燥、真空乾燥等の方法が用いられる。具体的には、風乾又は加熱乾燥を行う場合、20～140で1分～1時間の条件下で乾燥を行うことができる。以上のとおり、基板上に感光性樹脂層(ネガ型感光性樹脂層)を形成できる。

【0171】

(2)露光工程

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

20

【0172】

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

【0173】

(3)レリーフパターン形成工程

本工程では、露光後の感光性樹脂層のうち未露光部を現像除去する。露光(照射)後の感光性樹脂層を現像する現像方法としては、従来知られているフォトリソの現像方法、例えば、回転スプレー法、パドル法、超音波処理を伴う浸漬法等の中から任意の方法を選択して使用することができる。また、現像の後、レリーフパターンの形状を調整する等の目的で、必要に応じて、任意の温度及び時間の組合せによる現像後ベークを施してもよい。

30

【0174】

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

40

【0175】

(4)硬化レリーフパターン形成工程

本工程では、上記現像により得られたレリーフパターンを加熱して感光成分を希散させるとともに、(A)ポリイミド前駆体をイミド化させることによって、ポリイミドから成

50

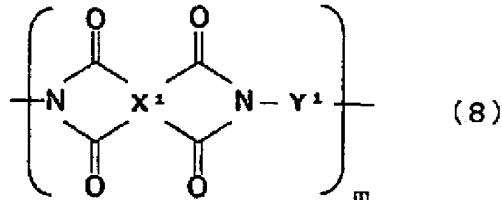
る硬化レリーフパターンに変換する。加熱硬化の方法としては、例えば、ホットプレートによるもの、オープンを用いるもの、温度プログラムを設定できる昇温式オープンを用いるもの等種々の方法を選ぶことができる。加熱は、例えば、170 ~ 400 で30分 ~ 5時間の条件で行うことができる。加熱硬化時の雰囲気気体としては、空気を用いてもよく、窒素、アルゴン等の不活性ガスを用いることもできる。

【0176】

<ポリイミド>

上記ポリイミド前駆体組成物から形成される硬化レリーフパターンに含まれるポリイミドの構造は、下記一般式(8)で表される。

【化95】



{式中、X¹及びY¹は、一般式(2)中のX₁及びY₁と同じであり、mは正の整数である。}

一般式(2)中の好ましいX₁とY₁は、同じ理由により、一般式(8)のポリイミドにおいても好ましい。一般式(8)の繰り返し単位数mは、正の整数であればよく、特に限定は無いが、2 ~ 150の整数、又は3 ~ 140の整数であってもよい。

【0177】

また、上記で説明されたネガ型感光性樹脂組成物をポリイミドに変換する工程を含むポリイミドの製造方法も本発明の一態様である。

【0178】

<半導体装置>

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

【0179】

<表示体装置>

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

【0180】

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

10

20

30

40

50

等の用途にも有用である。

【実施例】

【0181】

第1の発明の実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例、比較例、及び製造例における感光性樹脂組成物の物性は、以下の方法に従って測定及び評価した。

【0182】

(1) 重量平均分子量

各感光性樹脂の重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(標準ポリスチレン換算)により測定した。測定に用いたカラムは昭和電工社製 商標名 Shodex 805M/806M直列であり、標準単分散ポリスチレンは、昭和電工(株)製 Shodex STANDARD SM-105を選び、展開溶媒はN-メチル-2-ピロリドンであり、検出器は昭和電工製 商標名 Shodex RI-930を使用した。

10

【0183】

(2) フォーカスマージン評価

6インチシリコンウエハ(フジミ電子工業株式会社製、厚み $625 \pm 25 \mu\text{m}$)上に、スパッタ装置(L-440S-FHL型、キヤノンアネルバ社製)を用いて200nm厚のTi、400nm厚のCuをこの順にスパッタし、スパッタCuウエハ基板を準備した。

20

ネガ型感光性樹脂組成物を、スピコート装置(D-spin60A型、SOKUDO社製)を使用して上記スパッタCuウエハ基板にスピコートし、110℃で180秒間加熱乾燥して、膜厚 $10 \mu\text{m} \pm 0.2 \mu\text{m}$ のスピコート膜を作製した。

【0184】

このスピコート膜にマスクサイズが直径 $15 \mu\text{m}$ の円形パターンを有するテストパターン付レチクルを用いて等倍投影露光装置PrismaGHI S/N5503(ウルトラテック社製)により、露光を実施した。この際、各々の露光量に対してフォーカスをスピコート膜表面を基準として膜底部方向に向けて、 $2 \mu\text{m}$ ずつ移動させ露光した。

次いで、スパッタCuウエハ上に形成した塗膜を、シクロペンタノンを用いて現像機(D-SPIN636型、大日本スクリーン社製)でスプレー現像し、プロピレングリコールメチルエーテルアセートでリンスしてポリアミド酸エステルの丸抜き凹型レリーフパターンを得た。なお、スプレー現像の現像時間は、上記 $10 \mu\text{m}$ のスピコート膜において、未露光部の樹脂組成物が現像する最小時間の1.4倍の時間と定義した。

30

【0185】

上記で得られたマスクサイズが $15 \mu\text{m}$ の丸抜き凹型レリーフパターンの開口可否は、以下の基準(I)及び(II)をいずれも満たすパターンを合格と判断し、合格のパターンを与えるフォーカスマージンの厚みを結果に記載した。

(I) パターン開口部の面積が、対応するパターンマスク開口面積の1/2以上である。

(II) パターン断面がすそびきしておらず、アンダーカットや膨潤、ブリッジングが起こっていない。

40

【0186】

(3) 封止材劣化試験

エポキシ系封止材として、長瀬ケムテックス社製のR4000シリーズを用意した。次いで、アルミスパッタしたシリコンウエハ上に封止材を厚みが約 $150 \mu\text{m}$ になるようにスピコートし、130℃で熱硬化させてエポキシ系封止材を硬化させた。上記エポキシ系硬化膜上に、各実施例、及び各比較例で作製したネガ型感光性樹脂組成物を最終膜厚が $10 \mu\text{m}$ になるように塗布した。塗布した感光性樹脂組成物膜を、 $300 \text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光条件で全面を露光した。その後、230℃、2時間にて熱硬化させて、厚み $10 \mu\text{m}$ の1層目の硬化膜を作製した。

【0187】

50

上記1層目の硬化膜上に、1層目の硬化膜形成で使用したネガ型感光性樹脂組成物を塗布し、1層目の硬化膜作製時と同じ条件で全面を露光した後、熱硬化させて、厚み10 μ mの2層目の硬化膜を作製した。

【0188】

2層目の硬化膜形成後の試験片を、FIB装置（日本電子社製、JIB-4000）で断面を切断した後に、エポキシ部分のポイドの有無を確認することにより、劣化の程度を評価した。ポイドが見られないものを○、ポイドが1つでも見られたものを×とした。

【0189】

(4) 封止材との密着性試験

封止材劣化試験で作製したサンプルにピンを立て、引取試験機（クウッドグループ社製、セバスチャン5型）を用いて密着性試験を行った。即ち、エポキシ系封止材と各実施例、及び各比較例で作製した感光性樹脂組成物から作製された硬化レリーフパターンとの密着性を試験した。

評価：接着強度70MPa以上・・・密着力

50MPa以上 - 70MPa未満・・・密着力

30MPa以上 - 50MPa未満・・・密着力

30MPa未満・・・密着力×

【0190】

(5) 誘電率、誘電正接測定

6インチシリコンウエハ（フジミ電子工業株式会社製、厚み625 \pm 25 μ m）上に、スパッタ装置（L-440S-FHL型、キヤノンアネルパ社製）を用いて100nm厚のアルミニウム（Al）をスパッタし、スパッタAlウエハ基板を準備した。

ネガ型感光性樹脂組成物を、スピコート装置（D-spin60A型、SOKUDO社製）を使用して上記スパッタAlウエハ基板にスピコートし、110 $^{\circ}$ Cで180秒間加熱乾燥して、膜厚10 μ m \pm 0.2 μ mのスピコート膜を作製した。その後、アライナ（PLA-501F、キヤノン社製）を用いて露光量600mJ/cm²のghi線で全面露光し、縦型キュア炉（光洋リンドバーグ製、形式名VF-2000B）を用いて、窒素雰囲気下、230 $^{\circ}$ Cで2時間の加熱硬化処理を施し、硬化膜を作製した。この硬化膜を、ダイシングソー（ディスコ製、型式名DAD-2H/6T）を用いて縦80mm、横60mmにカットし、10%塩酸水溶液に浸漬してシリコンウエハ上から剥離し、フィルムサンプルとした。

【0191】

フィルムサンプルを共振器摂動法にて10GHzにおける比誘電率、誘電正接を算出した。測定方法の詳細は以下の通りである。

(測定方法)

摂動方式スプリットシリンダ共振器法

(装置構成)

ネットワークアナライザ：PNA Network analyzer E5224B（Agilent technologies社製）

スプリットシリンダ共振器：CR-710（関東電子応用開発社製）

測定周波数：約10GHz

【0192】

(6) IR測定

IR測定は、上記(5)で得られたフィルムを、Scientific Nicolet iN10を用いて、ATR法にて700~4000cm⁻¹の範囲をスキャン数50回で測定を行った。1380cm⁻¹付近の吸収ピーク値、および1500cm⁻¹付近の吸収ピーク値をそれぞれ求めることにより、(1380cm⁻¹付近の吸収ピーク値)/(1500cm⁻¹付近の吸収ピーク値)の値を算出した。

なお、それぞれのピーク値は、1380cm⁻¹、1500cm⁻¹の \pm 10cm⁻¹の中で最も大きいピークとした。

10

20

30

40

50

【0193】

(7) 重量減少率測定

6インチシリコンウエハ上に、硬化後の膜厚が約10 μ mとなるように感光性樹脂組成物を回転塗布し、110 $^{\circ}$ Cで180秒間ホットプレートにてプリベークを行った後、昇温プログラム式キュア炉(VF-2000型、光洋リンドバーグ社製)を用いて、窒素雰囲気下、230 $^{\circ}$ Cで2時間加熱して硬化ポリイミド塗膜を得た。膜厚は膜厚測定装置、ラムダエース(大日本スクリーン社製)にて測定した。得られたポリイミド塗膜を削り取り、熱重量測定装置(島津社製、TGA-50)を用いて、室温から10 $^{\circ}$ C/minで昇温した際に、230 $^{\circ}$ Cに到達した際の膜の重量をW₂₃₀、350 $^{\circ}$ Cに到達した際の膜の重量をW₃₅₀として、重量減少率は下記式で求められる。

$$\text{重量減少率(\%)} = (W_{230} - W_{350}) \times 100 / W_{230}$$

10

【0194】

(8) 重量減少成分中のR1、R2に由来する割合の算出

6インチシリコンウエハ上に、硬化後の膜厚が約10 μ mとなるように感光性樹脂組成物を回転塗布し、110 $^{\circ}$ Cで180秒間ホットプレートにてプリベークを行った後、昇温プログラム式キュア炉(VF-2000型、光洋リンドバーグ社製)を用いて、窒素雰囲気下、230 $^{\circ}$ Cで2時間加熱して硬化ポリイミド塗膜を得た。得られたポリイミド塗膜を短冊状に取り出し、熱脱着GC/MS測定を行った。

熱脱着GC/MSクロマトグラム中のCO₂、H₂Oを除いたすべてのピークの面積の和を100%とし、R1、R2に由来するピーク面積の割合を算出した。測定方法の詳細は下記の通りである。

20

【0195】

(熱分解)

測定装置：FRONTIER LAB PY2020iD(フロンティア・ラボ株式会社製)

熱脱着条件：350 $^{\circ}$ C x 30分

【0196】

(GC/MS)

測定装置：Agilent 6890/JEOL AM-SUN

カラム：DB-1(0.25mm i.d. x 30m)

カラム温度：300 $^{\circ}$ C x 12分(昇温20 $^{\circ}$ C/分)

カラム流量：1.0mL/分

注入口温度：300 $^{\circ}$ C

インターフェース温度：300 $^{\circ}$ C

イオン化法：電子イオン化法

試料量：約0.1mg

30

【0197】

(9) 開始剤の露光後ラジカル発生量の算出

開始剤の濃度が100 μ M、スピントラップ剤である5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide(DMPO)が100mMになるようDMSO溶媒に溶かした。それらを2mm石英試料管に50 μ l入れ、UVを照射した後すぐに以下の条件でESR測定を実施した。UVランプは下記フィルタを用いて照射した。詳細は下記に示した。

40

【0198】

(ESR測定条件)

装置：Bruker社製E500

マイクロ波周波数：9.87GHz(X-band)

マイクロ波パワー：10.0mW

中心磁場：3517G

掃引磁場範囲：120G

50

変調周波数 : 1 0 0 k H z

変調磁場振幅 : 1 . 0 G

測定温度 : 2 5

掃引時間 : 3 0 s

積算回数 : 4 回

【 0 1 9 9 】

(U V 露光条件)

装置 : 浜松ホトニクス社製 L 9 5 6 6 - 0 1 A

仕様フィルタ : A 9 6 1 6 - 0 5

照射時間 : 1 s

出力照射強度 : 4 0 %

照射距離 : 2 4 m m

照射面積 : 0 . 4 c m ²

【 0 2 0 0 】

< 製造例 1 > ((A) ポリイミド前駆体 (ポリマー A - 1) の合成)

4 , 4 ' - オキシジフタル酸二無水物 (O D P A) 1 5 5 . 1 g を 2 リットル容量のセパ
ラブルフラスコに入れ、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート (H E M A) 1 3 4 . 0 g
及び ブチロラクトン 4 0 0 m l を加えて室温下で攪拌しながらピリジン 7 9 . 1 g を
加えて、反応混合物を得た。反応による発熱の終了後、室温まで放冷し、更に 1 6 時間静
置した。

【 0 2 0 1 】

次に、氷冷下において、反応混合物に、ジシクロヘキシルカルボジイミド (D C C) 2
0 6 . 3 g を - ブチロラクトン 1 8 0 m l に溶解した溶液を、攪拌しながら 4 0 分か
けて加え、続いて 2 , 2 - ビス { 4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル } プロパン (B A
P P) 1 7 5 . 9 g を - ブチロラクトン 3 5 0 m l に懸濁した懸濁液を、攪拌しながら
6 0 分かけて加えた。更に室温で 2 時間攪拌した後、エチルアルコール 3 0 m l を加えて
1 時間攪拌した後に、 - ブチロラクトン 4 0 0 m l を加えた。反応混合物に生じた沈殿
物をろ過により取り除き、反応液を得た。

【 0 2 0 2 】

得られた反応液を 3 リットルのエチルアルコールに加えて、粗ポリマーからなる沈殿物
を生成した。生成した粗ポリマーを濾取し、テトラヒドロフラン 1 . 5 リットルに溶解し
て粗ポリマー溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液を 2 8 リットルの水に滴下してポリマ
ーを沈殿させ、得られた沈殿物を濾取した後に真空乾燥することにより、粉末状のポリマ
ー A - 1 を得た。

このポリマー A - 1 の重量平均分子量 (M w) を測定したところ、2 2 , 0 0 0 であり
、イミド基濃度は、1 9 . 4 % であった。

【 0 2 0 3 】

< 製造例 2 > (ポリイミド前駆体 (ポリマー A - 2) の合成)

上記製造例 1 において、B A P P 1 7 5 . 9 g に代えて、ビス { 4 - (4 - アミノフェ
ノキシ) フェニル } ケトン 1 6 9 . 9 g を用いた以外は、製造例 1 に記載の方法と同様に
して反応を行うことにより、ポリマー A - 2 を得た。

このポリマー A - 2 の重量平均分子量 (M w) を測定したところ、2 1 , 0 0 0 であり
、イミド基濃度は、1 9 . 9 % であった。

【 0 2 0 4 】

< 製造例 3 > (ポリイミド前駆体 (ポリマー A - 3) の合成)

上記製造例 1 において、O D P A 1 5 5 . 1 g に代えて、4 , 4 ' - (4 , 4 ' - イソプ
ロピリデンジフェノキシ) 酸二無水物 2 6 0 . 2 g を用いた以外は、製造例 1 に記載の方
法と同様にして反応を行うことにより、ポリマー A - 3 を得た。

このポリマー A - 3 の重量平均分子量 (M w) を測定したところ、2 6 , 0 0 0 であり
、イミド基濃度は、1 5 . 0 % であった。

10

20

30

40

50

【0205】

<製造例4> (ポリイミド前駆体(ポリマーA-4)の合成)

上記製造例2において、ODPA155.1gに代えて、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)酸二無水物260.2gを、BAPP175.9gに代えて、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}ケトン169.9gを用いた以外は、製造例1に記載の方法と同様にして反応を行うことにより、ポリマーA-4を得た。

このポリマーA-4の重量平均分子量(Mw)を測定したところ、25,000であり、イミド基濃度は、15.3%であった。

【0206】

<製造例5> (ポリイミド前駆体(ポリマーA-5)の合成)

上記製造例1において、ODPA155.1gに代えて、ODPA77.6g、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)酸二無水物130.1gを用いた以外は、製造例1に記載の方法と同様にして反応を行うことにより、ポリマーA-5を得た。

このポリマーA-5の重量平均分子量(Mw)を測定したところ、24,000であり、イミド基濃度は、17.0%であった。

【0207】

<製造例6> (ポリイミド前駆体(ポリマーA-6)の合成)

上記製造例1において、ODPA155.1gに代えて、BPDA73.6g、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)酸二無水物130.1gを用いた以外は、製造例1に記載の方法と同様にして反応を行うことにより、ポリマーA-6を得た。

このポリマーA-6の重量平均分子量(Mw)を測定したところ、24,000であり、イミド基濃度は、17.1%であった。

【0208】

<製造例7>

上記製造例1において、HEMA134.0gに代えて、メタクリル酸ヒドロキシプロピル148.43gを用いた以外は、製造例1に記載の方法と同様にして反応を行うことにより、A-7を得た。

このポリマーA-7の重量平均分子量(Mw)を測定したところ、24,000であり、イミド基濃度は、19.4%であった。

【0209】

<製造例8>

上記製造例1において、HEMA134.0gに代えて、メタクリル酸ヒドロキシブチル162.86gを用いた以外は、製造例1に記載の方法と同様にして反応を行うことにより、A-7を得た。

このポリマーA-8の重量平均分子量(Mw)を測定したところ、26,000であり、イミド基濃度は、19.4%であった。

【0210】

<製造例9>

上記製造例1において、BAPP175.9gに代えて、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3-メチルフェニル]プロパン187.92gを用いた以外は、製造例1に記載の方法と同様にして反応を行うことにより、A-9を得た。

このポリマーA-9の重量平均分子量(Mw)を測定したところ、22,000であり、イミド基濃度は、18.7%であった。

【0211】

<製造例10>

上記製造例1において、BAPP175.9gに代えて、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン185.32gを用いた以外は、製造例1に記載の方法と同様にして反応を行うことにより、A-10を得た。

このポリマーA-10の重量平均分子量(Mw)を測定したところ、23,000であり、イミド基濃度は、18.9%であった。

10

20

30

40

50

【0212】

<製造例11>

上記製造例1において、BAPP175.9gに代えて、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222.15gを用いた以外は、製造例1に記載の方法と同様にして反応を行うことにより、A-11を得た。

このポリマーA-11の重量平均分子量(Mw)を測定したところ、23,000であり、イミド基濃度は、16.9%であった。

【0213】

<製造例12>

上記製造例1において、ODPA155.1gに代えて、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)酸二無水物260.2gを用い、BAPP175.9gに代えて1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)-2,3,5-トリメチルベンゼン143.29gに代えた以外は、製造例1に記載の方法と同様にして反応を行うことにより、A-12を得た。

このポリマーA-12の重量平均分子量(Mw)を測定したところ、22,000であり、イミド基濃度は、16.4%であった。

【0214】

<製造例13>

上記製造例1において、ODPA155.1gに代えて、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)酸二無水物260.2gを用い、BAPP175.9gに代えて1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)-2,5-ジ-t-ブチルベンゼン173.34gに代えた以外は、製造例1に記載の方法と同様にして反応を行うことにより、A-13を得た。

このポリマーA-13の重量平均分子量(Mw)を測定したところ、24,000であり、イミド基濃度は、15.1%であった。

【0215】

<製造例14>

上記製造例1において、ODPA155.1gに代えて、デカンジオールビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)268.26gを用いた以外は、製造例1に記載の方法と同様にして反応を行うことにより、A-14を得た。

このポリマーA-14の重量平均分子量(Mw)を測定したところ、22,000であり、イミド基濃度は、14.8%であった。

【0216】

<製造例15>(ポリイミド前駆体(ポリマーA-15)の合成)

上記製造例1において、ODPA155.1gに代えて、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ピフェニル酸二無水物239.2gを用いた以外は、製造例1に記載の方法と同様にして反応を行うことにより、ポリマーA-15を得た。

このポリマーA-15の重量平均分子量(Mw)を測定したところ、27,000であり、イミド基濃度は、15.8%であった。

【0217】

<製造例16>(ポリイミド前駆体(ポリマーA-16)の合成)

上記製造例1において、ODPA155.1gに代えて、BPDA147.1gを用いた以外は、製造例1に記載の方法と同様にして反応を行うことにより、ポリマーA-16を得た。

このポリマーA-16の重量平均分子量(Mw)を測定したところ、23,000であり、イミド基濃度は、19.9%であった。

【0218】

<製造例17>(ポリイミド前駆体(ポリマーA-17)の合成)

上記製造例1において、BAPP175.9gに代えて、BAPP87.8g、BAPB78.8gを用いた以外は、製造例1に記載の方法と同様にして反応を行うことにより

10

20

30

40

50

、ポリマー A - 17 を得た。

このポリマー A - 17 の重量平均分子量 (Mw) を測定したところ、24,000 であり、イミド基濃度は、20.0% であった。

【0219】

<製造例 18> (ポリイミド前駆体 (ポリマー A - 18) の合成)

上記製造例 1 において、ODPA 155.1 g に代えて、BPDA 147.1 g を、BAPP 175.9 g に代えて、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3-メチルフェニル]プロパン 187.92 g を用いた以外は、製造例 1 に記載の方法と同様にして反応を行うことにより、ポリマー A - 18 を得た。

このポリマー A - 18 の重量平均分子量 (Mw) を測定したところ、25,000 であり、イミド基濃度は、19.1% であった。

【0220】

<製造例 19>

上記製造例 1 において、BAPP 175.9 g に代えて、ジアミノジフェニルエーテル 85.8 g を用いて以外は、製造例 1 に記載の方法と同様にして反応を行うことにより、A - 19 を得た。重量平均分子量 (Mw) を測定したところ、22,000 であり、イミド基濃度は、27.4% であった。

【0221】

光重合開始剤 B 1 : 3-シクロペンチル-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]プロパノン-1-(O-アセチルオキシム) (商品名: PBG-304、常州強力電子社製)

ラジカル発生量は、27.9 μM であった。

光重合開始剤 B 2 : 1,2-プロパンジオン-3-シクロペンチル-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-(Oベンゾイルオキシム) (商品名: PBG-305、常州強力電子社製) ラジカル発生量は、8.0 μM であった。

光重合開始剤 B 3 : 1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-3-プロパン-1,2-ジオン-2-(O-アセチルオキシム) (商品名: PBG-3057、常州強力電子社製) ラジカル発生量は、10.6 μM であった。

光重合開始剤 B 4 : 1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(O-エトキシカルボニル)-オキシム。ラジカル発生量は、0.8 μM であった。

溶媒 C 1 : ブチロラクトン

溶媒 C 2 : ジメチルスルホキシド (DMSO)

溶媒 C 3 : N-メチル-2-ピロリドン

その他成分

M4G : テトラエチレングリコールジメタクリレート

【0222】

<実施例 1>

(A) 成分として、ポリマー A - 1 を 100 g 及び (B) 成分として光重合開始剤 B 1 (2 g)、ブチロラクトン及び DMSO からなる混合溶媒 (重量比 75 : 25) に溶解し、粘度が約 35 ポイズになるように溶媒の量を調整することにより、感光性樹脂組成物溶液とした。

この組成物について、上述の方法により評価した。評価結果は表 2 に示した。

【0223】

<実施例 2 ~ 28、比較例 2>

表 1 に記載の割合で樹脂組成物溶液とした以外は、実施例 1 と同様の方法で評価を行った。評価結果は表 2 に示した。

【0224】

10

20

30

40

50

【 表 1 】

	(A)成分		(B)成分		(C)成分		(C)成分		その他成分
	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	
実施例1	A-1	100g	B1	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例2	A-1	100g	B2	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例3	A-1	100g	B3	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例4	A-2	100g	B1	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例5	A-2	100g	B2	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例6	A-3	100g	B1	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例7	A-3	100g	B2	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例8	A-3	100g	B3	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例9	A-4	100g	B1	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例10	A-4	100g	B2	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例11	A-5	100g	B1	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例12	A-5	100g	B2	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例13	A-6	100g	B1	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例14	A-6	100g	B2	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例15	A-6	100g	B3	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例16	A-7	100g	B2	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例17	A-8	100g	B2	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例18	A-9	100g	B2	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例19	A-9	100g	B3	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例20	A-10	100g	B2	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例21	A-11	100g	B2	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例22	A-12	100g	B2	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例23	A-13	100g	B2	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例24	A-14	100g	B2	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例25	A-15	100g	B2	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例26	A-16	100g	B3	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例27	A-17	100g	B3	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例28	A-18	100g	B3	2g	C1	225g	C2	75g	
実施例29	A-1	100g	B1	2g	C1	225g	C2	75g	M4G:2g
比較例1	A-1	100g	B4	2g	C3	300g	-	-	M4G:10g
比較例2	A-19	100g	B4	2g	C3	300g	-	-	M4G:10g

【 0 2 2 5 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	1380cm ⁻¹ /1500cm ⁻¹	重量減少率(%)	R1, R2に由来する割合(%)	フォーカスマージン	誘電率	誘電正接	封止材劣化試験	封止材密着性試験
実施例1	0.524	1.9	73	8μm	3.06	0.0080	○	◎
実施例2	0.524	1.9	73	10μm	3.06	0.0080	○	◎
実施例3	0.524	1.9	73	10μm	3.06	0.0080	○	◎
実施例4	0.531	1.9	74	6μm	3.1	0.0083	○	○
実施例5	0.531	1.9	74	8μm	3.1	0.0083	○	○
実施例6	0.456	1.6	60	8μm	2.96	0.0075	○	◎
実施例7	0.456	1.6	60	10μm	2.96	0.0075	○	◎
実施例8	0.456	1.6	60	10μm	2.96	0.0075	○	◎
実施例9	0.46	1.6	61	6μm	3.01	0.0078	○	○
実施例10	0.46	1.6	61	8μm	3.01	0.0078	○	○
実施例11	0.492	1.7	66	8μm	2.98	0.0078	○	◎
実施例12	0.492	1.7	66	10μm	2.98	0.0078	○	◎
実施例13	0.506	1.7	66	6μm	2.98	0.0079	○	◎
実施例14	0.506	1.7	66	8μm	2.98	0.0079	○	◎
実施例15	0.506	1.7	66	8μm	2.98	0.0079	○	◎
実施例16	0.509	1.7	71	8μm	3.041	0.0072	○	◎
実施例17	0.496	1.4	69	6μm	3.022	0.0064	○	◎
実施例18	0.509	1.8	71	12μm	3.02	0.0060	○	◎
実施例19	0.509	1.8	71	12μm	3.02	0.0060	○	◎
実施例20	0.513	1.9	71	4μm	3.1	0.0083	○	○
実施例21	0.472	1.7	66	4μm	2.91	0.0076	○	○
実施例22	0.553	1.7	64	4μm	3.06	0.0080	○	△
実施例23	0.520	1.6	60	4μm	2.98	0.0068	○	△
実施例24	0.426	1.5	60	6μm	2.92	0.0068	○	○
実施例25	0.449	1.6	62	6μm	2.96	0.0075	○	○
実施例26	0.538	1.9	74	4μm	3.06	0.0080	○	◎
実施例27	0.533	1.9	74	6μm	3.06	0.0080	○	◎
実施例28	0.518	1.8	72	6μm	3.02	0.0060	○	◎
実施例29	0.524	2.1	73	6μm	3.08	0.0082	○	△
比較例1	0.524	1.9	73	0μm	3.13	0.0092	×	×
比較例2	0.65	3.8	40	2μm	3.2	0.02	○	△

10

20

30

40

【0226】

表 2 から明らかなように、実施例では、フォーカスマージンが大きく、封止材（モールド樹脂）との密着性が良好であり、低誘電率を発現しているが、比較例では十分な結果が得られなかった。

【0227】

実施例、比較例で作成した感光性樹脂組成物を用いてファンナウト型のウェハレベルチップサイズパッケージ型の半導体装置とアンテナを一体化したアンテナ一体型モジュールを作成した。実施例、比較例で作製した感光性樹脂組成物は半導体装置の層間絶縁膜として使用した。また、実施例、比較例で作製した感光性樹脂組成物はアンテナとグラウンド

50

(基準電位)の間の絶縁部材としても使用した。この絶縁部材の厚みはアンテナの放射光率に影響を与えるため、最大の放射効率を得られるような厚みとした。

【0228】

また、アンテナ一体型モジュールは300GHzで動作するように設計した。

反射特性(電気特性)を評価し、アンテナ単独である300GHzとの乖離が5GHz未満であるものを、5GHz以上10GHz未満のものを、10GHz以上のものを×とした。尚、ここで反射特性とは、アンテナへ電力を入力する入力ポートへの入力電力に対して、アンテナで反射して入力ポートに戻ってきた電力量の割合を表す。

その結果、実施例1~29ではすべて○であり、比較例1が、比較例2が×となった。

【0229】

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

【0230】

第2の発明の実施例

【0231】

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

【0232】

<測定及び評価方法>

(1)重量平均分子量

各樹脂の重量平均分子量(Mw)を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(標準ポリスチレン換算)を用いて以下の条件下で測定した。

ポンプ: JASCO PU-980

検出器: JASCO RI-930

カラムオープン: JASCO CO-965 40

カラム: 昭和電工(株)製 Shodex KD-806M 直列に2本、又は
昭和電工(株)製 Shodex 805M/806M直列

標準単分散ポリスチレン: 昭和電工(株)製 Shodex STANDARD SM-105

移動相: 0.1mol/L LiBr/N-メチル-2-ピロリドン(NMP)

流速: 1mL/min.

【0233】

(2)Cu上の硬化レリーフパターンの作製

6インチシリコンウェハー(フジミ電子工業株式会社製、厚み $625 \pm 25 \mu\text{m}$)上に、スパッタ装置(L-440S-FHL型、キヤノンアネルバ社製)を用いて200nm厚のTi、400nm厚のCuをこの順にスパッタした。続いて、このウェハー上に、後述の方法により調製したネガ型感光性樹脂組成物をコーターデベロッパー(D-Spin 60A型、SOKUDO社製)を用いて回転塗布し、110で180秒間ホットプレートにてプリベークを行い、約7 μm 厚の塗膜を形成した。この塗膜に、テストパターン付マスクを用いて、プリズマGHI(ウルトラテック社製)により500mJ/cm²のエネルギーを照射した。次いで、この塗膜を、現像液としてシクロペンタノンを用いてコーターデベロッパー(D-Spin 60A型、SOKUDO社製)でスプレー現像し、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートで、リンスすることにより、Cu上のレリーフパターンを得た。

Cu上に該レリーフパターンを形成したウェハーを、昇温プログラム式キュア炉(VF-2000型、光洋リンドバーグ社製)を用いて、窒素雰囲気下、表3に記載のキュア温度で2時間加熱処理することにより、Cu上に約4~5 μm 厚の樹脂から成る硬化レリーフパターンを得た。

【0234】

10

20

30

40

50

(3) Cu上の硬化レリーフパターンの解像性評価

上記の方法で得た硬化レリーフパターンを光学顕微鏡下で観察し、最少開口パターンのサイズを求めた。このとき、得られたパターンの開口部の面積が、対応するパターンマスク開口面積の1/2以上であれば解像されたものとみなし、解像された開口部のうち最小面積を有するものに対応するマスク開口辺の長さを解像度とした。

解像度が10 μm未満のものを「優」、10 μm以上14 μm未満のものを「良」、14 μm以上18 μm未満のものを「可」、18 μm以上のものを「不可」とした。

【0235】

(4) Cu上の硬化レリーフパターンの高温保存 (high temperature storage) 試験と、その後のボイド面積評価

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

出力：133W

ガス種・流量：O₂：40 mL/分 + CF₄：1 mL/分

ガス圧：50 Pa

モード：ハードモード

エッチング時間：1800秒

【0236】

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

【0237】

(5) 硬化レリーフパターン (ポリイミド塗膜) の耐薬品性評価

Cu上に形成した該硬化レリーフパターンを、レジスト剥離液 {ATMI社製、製品名ST-44、主成分：2-(2-アミノエトキシ)エタノール、及び1-シクロヘキシル-2-ピロリドン} を50 に加熱したものに5分間浸漬し、流水で1分間洗浄し、風乾した。その後、膜表面を光学顕微鏡で目視観察し、クラック等の薬液によるダメージの有無、及び/又は薬液処理後の膜厚の変化率に基づいて耐薬品性を評価した。評価基準として、クラック等のダメージが発生せず、膜厚変化率が薬品浸漬前の膜厚を基準として10%以内のものを「優」、10~15%のものを「良」、15~20%のものを「可」とし、クラックが発生したもの、または膜厚変化率が20%を超えるものを「不可」とした。

【0238】

(6) 封止材との密着性試験

エポキシ系封止材として長瀬ケムテックス社製のR4000シリーズを用意した。

次いで、アルミスパッタしたシリコンウエハー上に封止材を厚みが約150ミクロンになるようにスピンコートし、130 で熱硬化させてエポキシ系封止材を硬化させた。上記エポキシ系硬化膜上に実施例、比較例で作製した感光性樹脂組成物を最終膜厚が10ミクロンになるように塗布した。塗布した感光性樹脂組成物を500 mJ/cm²の露光条件で全面を露光した後、180 2時間熱硬化させて、厚み10ミクロンの1層目の硬化膜を作製した。

上記1層目の硬化膜上に1層目の硬化膜形成で使用した感光性樹脂組成物を塗布し、1層目の硬化膜作製時と同じ条件で全面を露光した後、熱硬化させて、厚み10ミクロンの2層目の硬化膜を作製した。

上記サンプルの感光性樹脂硬化膜上にエポキシ樹脂を塗布し、続いてピンを立て、引取

10

20

30

40

50

試験機（クワッドグループ社製、セバスチャン5型）を用いて密着性試験を行った。以下の基準に従い、評価した。

評価：接着強度70MPa以上：密着力 優

50MPa以上 - 70MPa未満：密着力 良

30MPa以上 - 50MPa未満：密着力 可

30MPa未満：密着力 不可

【0239】

製造例1：(A)ポリイミド前駆体としてのポリマーA-1の合成

4,4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)155.1gを2L容量のセパラブルフラスコに入れ、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)131.2gと - 10
ブチロラクトン400mLを入れて室温下で攪拌し、攪拌しながらピリジン81.5gを加えて反応混合物を得た。反応による発熱の終了後に反応混合物を室温まで放冷し、16時間放置した。

次に、氷冷下において、ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)206.3gを - 10
ブチロラクトン180mLに溶解した溶液を攪拌しながら40分掛けて反応混合物に加え、続いて4,4'-オキシジアニリン(ODA)93.0gを - 10
ブチロラクトン350mLに懸濁したものを攪拌しながら60分掛けて加えた。更に室温で2時間攪拌した後、エチルアルコール30mLを加えて1時間攪拌し、次に、 - 10
ブチロラクトン400mLを加えた。反応混合物に生じた沈殿物をろ過により取り除き、反応液を得た。

【0240】

得られた反応液を3Lのエチルアルコールに加えて、粗ポリマーから成る沈殿物を生成した。生成した粗ポリマーを濾別し、テトラヒドロフラン1.5Lに溶解して、粗ポリマー - 10
溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液を28Lの水に滴下してポリマーを沈殿させ、得られた沈殿物を濾別した後、真空乾燥して粉末状のポリマー(ポリマーA-1)を得た。ポリマー(A-1)の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(標準ポリスチレン換算)で測定したところ、重量平均分子量(Mw)は20,000であった。

【0241】

製造例2：(A)ポリイミド前駆体としてのポリマーA-2の合成

製造例1の4,4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)155.1gに代えて、3 - 10
,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)147.1gを用いた以外は、前述の製造例1に記載の方法と同様にして反応を行い、ポリマー(A-2)を得た。ポリマー(A-2)の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(標準ポリスチレン換算)で測定したところ、重量平均分子量(Mw)は22,000であった。

【0242】

製造例3：(A)ポリイミド前駆体としてのポリマーA-3の合成

製造例1の4,4'-オキシジアニリン(ODA)93.0gに代えて、p-フェニレンジアミン50.2gを用いた以外は、前述の製造例1に記載の方法と同様にして反応を行い、ポリマー(A-3)を得た。ポリマー(A-3)の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(標準ポリスチレン換算)で測定したところ、重量平均分子量(Mw)は19,000であった。

【0243】

製造例4：(A)ポリイミド前駆体としてのポリマーA-4の合成

製造例1の4,4'-オキシジフタル酸二無水物をフルオレン酸二無水物(229.2g)、4,4'-オキシジアニリンを2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)(148.5g)に変えた以外は、前述の製造例1に記載の方法と同様にして反応を行い、ポリマー(A-4)を得た。ポリマー(A-4)の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(標準ポリスチレン換算)で測定したところ、重量平均分子量(Mw)は12,000であった。

【0244】

製造例5：(A)ポリイミド前駆体としてのポリマーA-5の合成

10

20

30

40

50

製造例 1 の 4 , 4 ' - オキシジアニリン (O D A) 9 3 . 0 g に代えて、 2 , 2 ' - ジメチルピフェニル - 4 , 4 ' - ジアミン (m - T B) 9 8 . 6 g を用いた以外は、前述の製造例 1 に記載の方法と同様にして反応を行い、ポリマー (A - 5) を得た。ポリマー (A - 5) の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー (標準ポリスチレン換算) で測定したところ、重量平均分子量 (M w) は 2 1 , 0 0 0 であった。

【 0 2 4 5 】

製造例 6 : (E) 熱塩基発生剤 E - 1 の合成

容量 1 L のナス型フラスコ中へ、ジエチレングリコールビス (3 - アミノプロピル) エーテル (東京化成工業株式会社製) 1 0 0 g とエタノール 1 0 0 g を加えてスターラーで混合攪拌して均一溶液とし、氷水で 5 以下に冷却した。これに、二炭酸ジ - t e r t - ブチル (東京化成工業株式会社製) 2 1 5 g をエタノール 1 2 0 g に溶解したものを滴下ポートにより滴下した。この際、反応液温が 5 0 以下を保つように滴下速度を調整しながら滴下を行った。滴下終了から 2 時間後、反応液を 5 0 で 3 時間減圧濃縮することにより、目的の化合物 E - 1 を得た。

10

【 0 2 4 6 】

< 実施例 1 >

ポリマー A - 1 を用いて以下の方法でネガ型感光性樹脂組成物を調製し、調製した組成物の評価を行った。(A) ポリイミド前駆体としてポリマー A - 1 : 1 0 0 g 、 (B) 光重合開始剤として 1 - フェニル - 1 , 2 - プロパンジオン - 2 - (O - エトキシカルボニル) - オキシム (光重合開始剤 B - 1 に該当) : 3 g を、 (C) K B M - 4 0 3 (1 . 5 g) (D) 有機溶剤 - ブチルラクトン (以下では G B L と表記) : 1 5 0 g に溶解した。得られた溶液の粘度を、少量の G B L をさらに加えることによって、約 3 0 ポイズに調整し、ネガ型感光性樹脂組成物とした。該組成物を、前述の方法に従って評価した。結果を表 3 に示す。

20

【 0 2 4 7 】

< 実施例 2 ~ 1 3 、 比較例 1 ~ 3 >

表 3 に示すとおり成分と配合比で調製すること以外は、実施例 1 と同様のネガ型感光性樹脂組成物を調製し、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 3 に示す。表 3 に記載されている、化合物はそれぞれ以下のとおりである。

【 0 2 4 8 】

B - 1 : 1 - フェニル - 1 , 2 - プロパンジオン - 2 - (O - エトキシカルボニル) - オキシム

30

C - 1 : 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (K B M - 4 0 3)

C - 2 : N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン (K B M - 5 7 3)

C - 3 : 3 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン (K B E - 5 8 5)

C - 4 : 3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン (K B E - 9 0 0 7)

C - 5 : 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン (K B M - 9 0 3)

D - 1 : - ブチルラクトン (以下では G B L と表記)

D - 2 : ジメチルスルホキシド (D M S O)

E - 1 : 製造例 5 で表される化合物

40

E - 2 : 1 - (t e r t - ブトキシカルボニル) - 4 - ヒドロキシピペリジン (東京化成工業株式会社製)

【 0 2 4 9 】

50

【表 3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3
A-1	100	100	100	100	100					100	100	100		100	100	
A-2					100				50							
A-3						100			50							
A-4							100									100
A-5								100								
B-1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
C-1	1.5	1.5			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5			
C-2																
C-3			1.5													
C-4				1.5												
C-5																1.5
D-1	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	120	150	150	150	150
D-2												30				
E-1										1						
E-2											20					
キュア温度 (°C)	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
解像性	良	良	可	可	可	良	可	良	良	良	良	良	良	不可	不可	不可
銅ポイド評価	可	良	良	可	可	可	可	可	優	良	良	良	良	不可	不可	不可
耐薬品性評価	可	良	良	可	可	可	可	良	優	優	優	優	優	不可	不可	不可
封止材との密着性評価	良	良	良	良	良	良	可	良	良	良	良	優	良	可	可	不可

(単位: g)

10

20

30

40

【0250】

表 3 から明らかなように、上記一般式 (1) で表される特定構造を有する (C) シランカップリング剤を含む実施例 1 ~ 13 では、上記一般式 (1) で表される特定構造を有する (C) シランカップリング剤を含まない比較例 1 ~ 3 に比べて、高い耐薬品性および解像度が得られた。さらに、高温保存試験後、Cu 層の樹脂層に接する界面でポイドの発生も抑制することができ、封止材との密着性も良好であった。

【産業上の利用可能性】

【0251】

第 1 の発明の産業上の利用可能性

50

本発明の感光性樹脂組成物は、例えば半導体装置、多層配線基板等の電気・電子材料の製造に有用な感光性材料の分野において、好適に利用できる。

【 0 2 5 2 】

第 2 の発明の産業上の利用可能性

本発明によるネガ型感光性樹脂組成物を用いることで、高い耐薬品性と解像性を持つ硬化レリーフパターンを得ることができ、かつ、Cu表面のポイド発生を抑制することができる。本発明は、例えば半導体装置、多層配線基板等の電気・電子材料の製造に有用な感光性材料の分野で好適に利用できる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 清水 建樹
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
- (72)発明者 平田 竜也
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
- (72)発明者 松本 涼香
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
- 審査官 塚田 剛士
- (56)参考文献 国際公開第2020/080207(WO, A1)
国際公開第2018/225676(WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
G03F 7/038
G03F 7/031
G03F 7/20
C08G 73/10
CAplus/REGISTRY(STN)