

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年9月29日(29.09.2016)



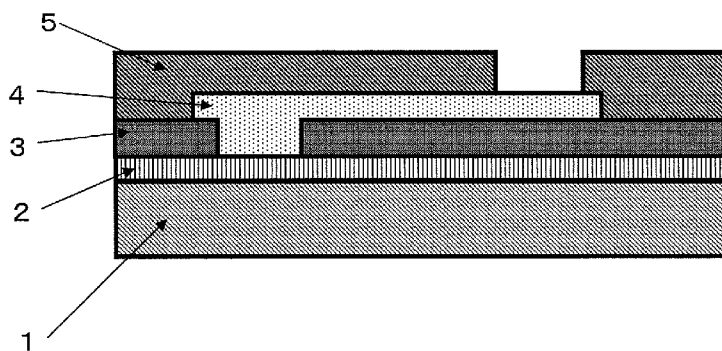
(10) 国際公開番号

WO 2016/152656 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/023 (2006.01) C08G 73/22 (2006.01)
C08G 8/10 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
C08G 73/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058175
- (22) 国際出願日: 2016年3月15日(15.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-064013 2015年3月26日(26.03.2015) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 池田 芳史(IKEDA, Yoshifumi); 〒5208558
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社
滋賀事業場内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 清流国際特許業務法人, 外(SEIRYU
PATENT PROFESSIONAL CORPORATION et al.);
〒1040045 東京都中央区築地1丁目4番5号
第37興和ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物



(57) Abstract: Provided is a photosensitive resin composition that, despite having high sensitivity, can improve cohesion between a pattern curing film and metal wiring subsequent to a reflow process in a pattern curing film of a semiconductor device. This photo-sensitive resin composition is characterized by containing: at least one alkali-soluble resin selected from (a-1) resins principally containing a structure represented by general formula (1), (a-2) polyimides, and copolymers of these; and (c) a compound principally containing a structure represented by general formula (2).

(57) 要約: 半導体装置のパターン硬化膜において、高感度でありながらリフロー処理後のパターン硬化膜と金属配線との密着性を向上させることができる感光性樹脂組成物を提供する。感光性樹脂組成物は(a-1)一般式(1)で表される構造を主成分とする樹脂、(a-2)ポリイミド、およびそれらの共重合体、から選ばれる少なくとも1種類を含むアルカリ可溶性樹脂、および、(c)一般式(2)で表される構造を主成分とする化合物とを含有することを特徴とする。



WO 2016/152656 A1

明 細 書

発明の名称：感光性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物に関する。より詳しくは、半導体素子表面の表面保護膜、層間絶縁膜、有機電界発光素子の絶縁層などに適したポジ型感光性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリイミドやポリベンゾオキサゾールに代表される樹脂は、優れた耐熱性、電気絶縁性を有することから、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜、有機電界発光素子の絶縁層などに用いられている。近年、半導体素子の微細化に伴い、表面保護膜や層間絶縁膜などにも数 μm レベルの解像度が要求されている。このため、このような用途において、微細加工可能なポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物やポジ型感光性ポリベンゾオキサゾール樹脂組成物が多く用いられている。

[0003] 一般的な半導体装置では、基板上に半導体素子を形成させ、これにSiやSiNに代表されるパッシベーション膜を形成させたものに、樹脂膜を形成させて半導体素子表面を保護している。一般的な製造プロセスとしては、上記パッシベーション膜上に樹脂膜が塗布され、その後ホットプレートなどを用いて加熱乾燥され、露光・現像を通してパターン形成される。樹脂膜のパターン形成後に、キュアによる高温処理プロセスを行う。

[0004] バンプ電極を有する半導体装置の一般的な構成は、半導体チップの電極パッド上のパターン樹脂膜上に再配線を行う目的で金属の配線を有し、さらに金属配線間の絶縁層として、パターン樹脂膜により電極パッドを有し、その上にバンプ電極を有している。バンプ電極を形成する方法としては、金属配線の電極パッドにフラックスを塗布後、半田ボールをマウントし、リフロー処理することにより、バンプを融着し、バンプ電極を形成する方法がある。本工程において保護膜、絶縁膜は、フローしたフラックスが触れた状態で、

リフローの高温にさらされるため、フラックスによる薬液ストレスや熱応力などのストレスがかかり、リフロー後に、金属配線と樹脂膜間での剥離が発生し、信頼性を低下させる場合があった。したがって、樹脂膜によるバンプ電極を有する半導体を用いる場合、樹脂組成物と金属配線との密着性は非常に重要となる。特に、近年はコスト面や電気特性の点から銅を金属配線の部材とすることが多くなってきているため銅との密着性を向上させることは非常に重要である。さらに、近年では環境保護の点から鉛を含んでいない鉛フリー半田の使用が進んでいるが、鉛フリー半田は融点が高く、そのためリフロー温度も上がることになり半導体用の樹脂膜にはこれまで以上の高温に耐えうる密着性が求められている。

[0005] 銅との密着性を向上させることを目的として複素環を有する化合物であるトリアゾール化合物を含有するポジ型フォトレジスト組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照）。また、パターン形成工程における露光後放置の感度を安定化させる目的で含窒素化合物を含有したポジ型感光性樹脂組成物（例えば、特許文献2参照）が提案されている。

[0006] また、300℃以下の低温での熱処理でも高い膜特性を発現させる目的で熱酸発生剤として複素環化合物を塩として含有したポジ型感光性樹脂組成物（例えば、特許文献3～5参照）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：日本国特開2014-178471号公報
特許文献2：日本国特開2007-187710号公報
特許文献3：日本国特開2015-26033号公報
特許文献4：日本国特開2013-250566号公報
特許文献5：日本国特開2011-065167号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 前述のとおり、バンプ電極を有する半導体装置を形成する工程では、樹脂組成物から構成されるパターン樹脂膜により形成した金属配線の電極パッド部にフラックスを塗布し、リフロー処理される。したがって、樹脂組成物と金属配線との密着性が求められている。

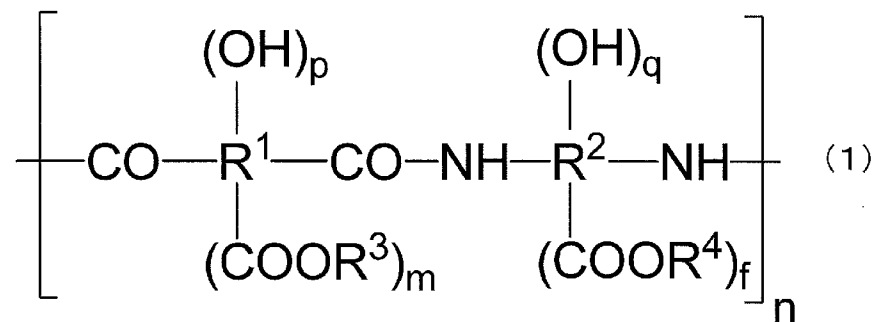
[0009] しかしながら、特許文献1にはフェノール樹脂と複素環化合物を含む樹脂組成物によるリフロー処理に対する耐性の向上について記載があるが、複素環化合物が感光剤を劣化させることによって、パターン加工性が大きく低下するという問題があった。また特許文献2にはポリイミド前駆体と複素環化合物を含む樹脂組成物による、露光後放置後の感度低下防止を実現できることが開示されているが、特許文献1と同じ理由で感度が大きく低下するという問題があった。また、特許文献3～5にはポリベンゾオキサゾール前駆体またはポリイミド前駆体のキュア温度を低下させる目的で複素環化合物と強酸による塩を使用することが開示されているが、金属配線との密着性向上に関する記載はなかった。

[0010] そこで本発明では、半導体装置のパターン硬化膜において、高感度でありながらリフロー処理後のパターン硬化膜と金属配線との密着性を向上させることができる感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

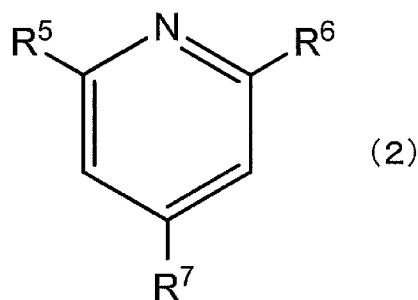
[0011] 上記課題を解決するため、本発明の感光性樹脂組成物は下記の構成を有する。すなわち、(a-1) 下記一般式(1)で表される構造を主成分とする樹脂、(a-2) ポリイミド、およびそれらの共重合体、から選ばれる少なくとも1種類を含むアルカリ可溶性樹脂、および、(c) 下記一般式(2)で表される構造を主成分とする化合物とを含有することを特徴とする感光性樹脂組成物である。

[化1]



(一般式(1)中、 R^1 および R^2 はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数2以上の2～8価の有機基を示す。 R^3 および R^4 はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素または炭素数1～20の有機基を示す。 n は10～100,000の整数、 m および f はそれぞれ独立に0～2の整数、 p および q はそれぞれ独立に0～4の整数を示す。ただし、 $m+q \neq 0$ 、 $p+q \neq 0$ である。)

[化2]



(一般式(2)中、 R^5 、 R^6 および R^7 はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素原子または炭素数1以上の1価の有機基であり、 R^5 、 R^6 および R^7 のうち少なくとも1つは炭素数1以上の1価の有機基を示す。)

発明の効果

[0012] 本発明は、半導体装置のパターン硬化膜において、高感度でありながらリフロー処理後のパターン硬化膜と金属配線との密着性を向上させることができるポジ型感光性樹脂組成物を提供する。

図面の簡単な説明

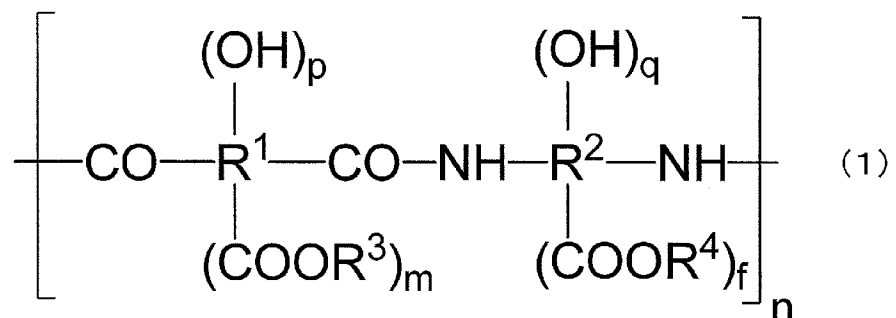
[0013] [図1]図1は、本発明の樹脂膜および金属配線を有する半導体装置の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の感光性樹脂組成物は、後述する（a-1）一般式（1）で表される構造を主成分とする樹脂、（a-2）ポリイミド、およびそれらの共重合体、から選ばれる少なくとも1種類を含むアルカリ可溶性樹脂、および、（c）後述する一般式（2）で表される構造を主成分とする化合物とを含有する。（a-1）一般式（1）で表される構造を主成分とする樹脂、（a-2）ポリイミドは、単独および複数混合して用いられてもよく、共重合して用いられてもよい。

[0015] （a-1）下記一般式（1）で表される構造を主成分とする樹脂は、加熱あるいは適当な触媒により、イミド環、オキサゾール環、その他の環状構造を有するポリマーとなり得るものである。好ましくは、ポリイミド前駆体のポリアミド酸やポリアミド酸エステル、ポリベンゾオキサゾール前駆体のポリヒドロキシアミドなどが挙げられる。環状構造となることで、耐熱性、耐溶剤性が飛躍的に向上する。ここで、主成分とは、一般式（1）で表される構造のうちのn個の構造単位を、ポリマーの構造単位の50モル%以上有することを意味する。耐熱性、耐薬品性、機械特性を保持する点で70モル%以上が好ましく、耐熱性、耐薬品性、機械特性を保持する点で90モル%以上がより好ましい。

[化3]



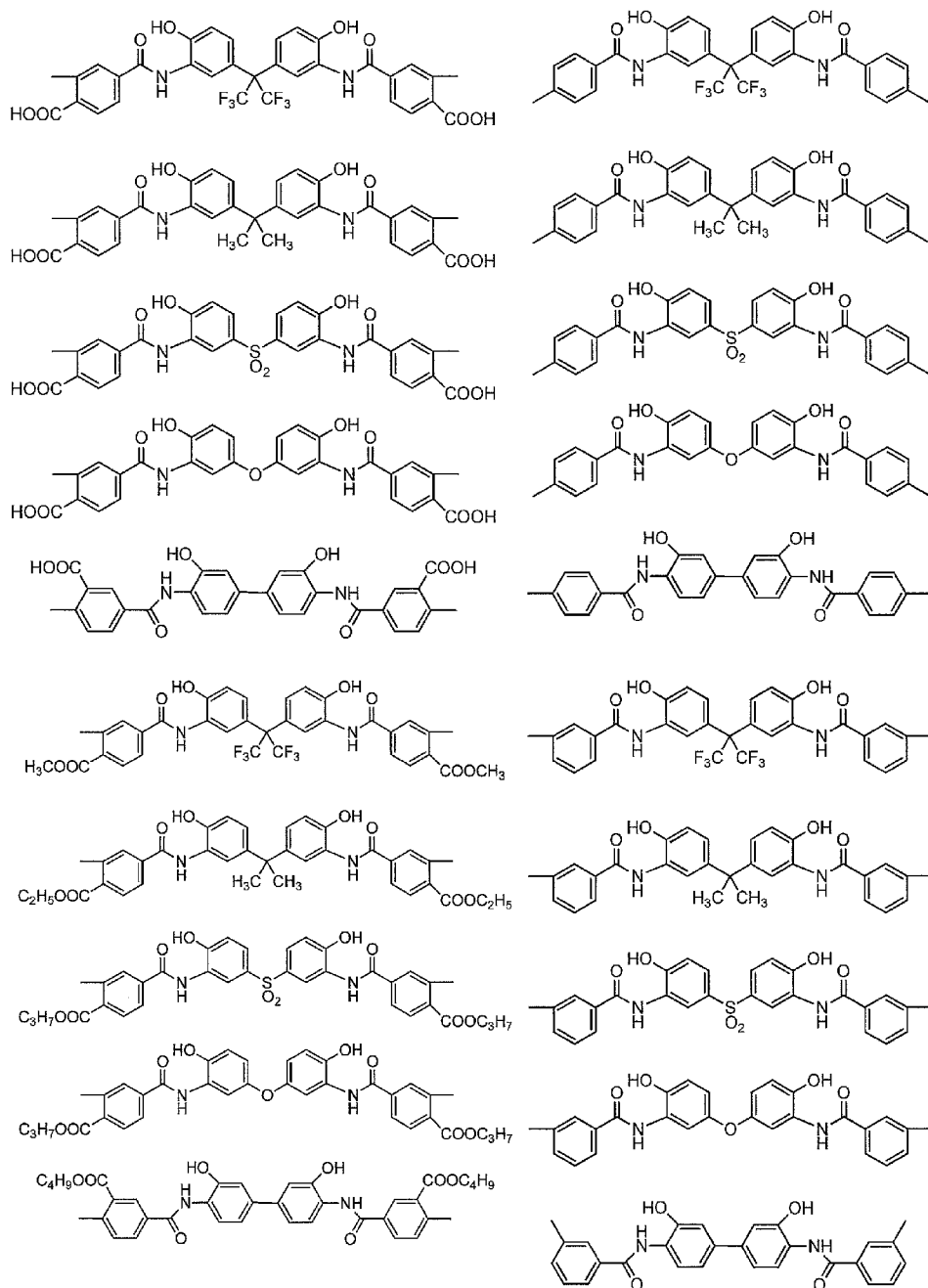
（一般式（1）中、 R^1 および R^2 はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭

素数 2 以上の 2 ～ 8 価の有機基を示す。R³および R⁴はそれぞれ同じでも異な
っていてもよく、水素または炭素数 1 ～ 20 の有機基を示す。n は 10 ～ 1
00, 000 の整数、m および f はそれぞれ独立に 0 ～ 2 の整数、p および
q はそれぞれ独立に 0 ～ 4 の整数を示す。ただし、m + q ≠ 0、p + q ≠ 0
である。)

[0016] 上記一般式 (1) 中、R¹は炭素数 2 以上の 2 ～ 8 価の有機基を示し、酸の
構造成分を表している。R¹が 2 価となる酸としては、テレフタル酸、イソフ
タル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス
(カルボキシフェニル) プロパンなどの芳香族ジカルボン酸、シクロヘキサ
ンジカルボン酸、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸などを挙げることが
できる。R¹が 3 価となる酸としては、トリメリット酸、トリメシン酸などの
トリカルボン酸を挙げることができる。R¹が 4 価となる酸としては、ピロメ
リット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸
、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸などのテトラカルボン酸を挙げるこ
とができる。また、ヒドロキシフタル酸、ヒドロキシトリメリット酸などの
水酸基を有する酸も挙げることができる。R¹からなる酸として、これら酸成
分を 2 種以上用いてもよいが、パターン加工性の点でジカルボン酸を 40 モ
ル%以上含むことが好ましい。

[0017] R¹は耐熱性の面から芳香族環を含有することが好ましく、パターン加工性
の観点から炭素数 6 ～ 30 の 2 価または 3 価の有機基がさらに好ましい。具
体的には、一般式 (1) の R¹ (COOR³)_m (OH)_p として、フェニレン (—C₆H₄—)、2 価のビフェニル (—C₆H₄C₆H₄—)、2 価のジフェニルエー
テル (—C₆H₄OC₆H₄—)、2 価のジフェニルヘキサフルオロプロパン (—
C₆H₄C (CF₃)₂C₆H₄—)、2 価のジフェニルプロパン (—C₆H₄C (CH₃)₂C₆H₄—)、2 価のジフェニルスルホン (—C₆H₄SO₂C₆H₄—)、これら
にカルボキシル基が 2 個まで置換したものなどを挙げられる。そのほか、下
記構造があげられるがこれらに限定されない。

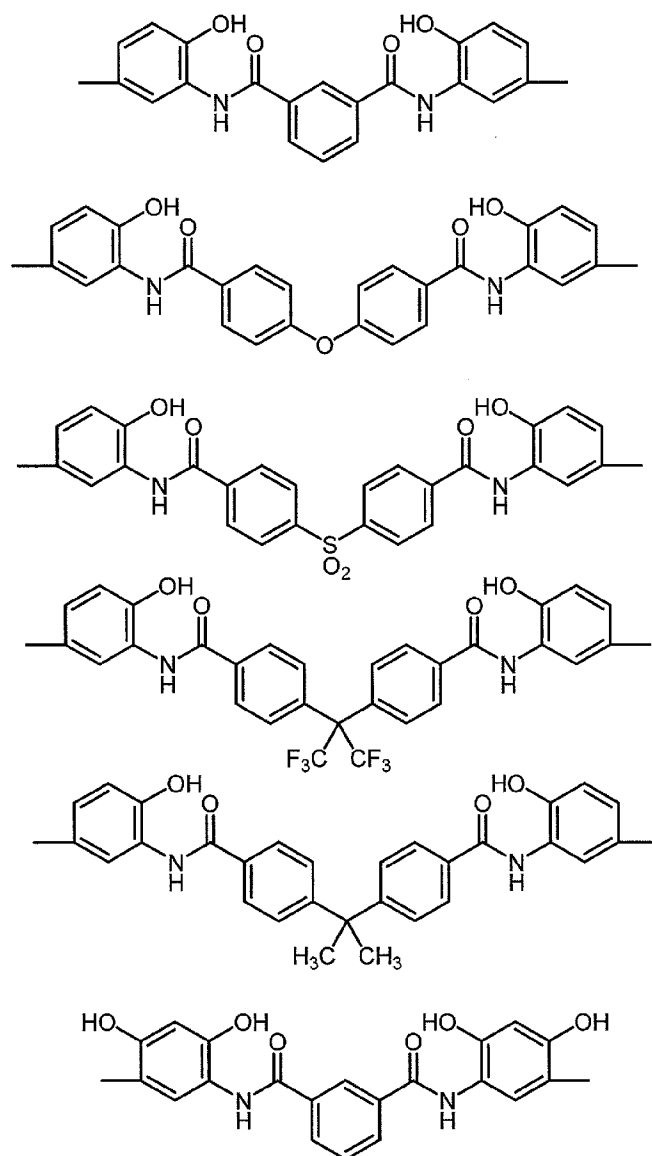
[化4]



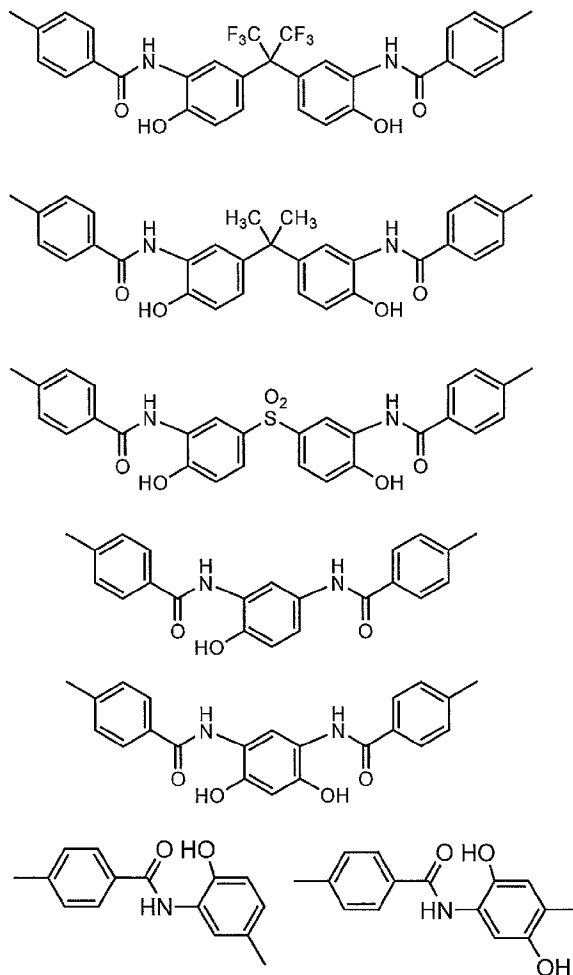
[0018] 一般式(1)中、 R^2 は炭素数2以上の2～8価の有機基を示し、ジアミンの構造成分を表している。この中で、得られる樹脂の耐熱性の点より、芳香族環を有するものが好ましい。 R^2 を含むジアミンの具体的な例としては、フッ素原子を有する、ビス(アミノーヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、フッ素原子を有さない、ジアミノジヒドロキシピリミジン、ジア

ミノジヒドロキシピリジン、ヒドロキシジアミノピリミジン、ジアミノフェノール、ジヒドロキシベンチジン、ジアミノ安息香酸、ジアミノテレフタル酸などの化合物や、一般式(1)の $R^2(COOR^4)_f(OH)_q$ が下記に示す構造であるものなどが挙げられるが、これらに限定されない。これらジアミンを2種以上用いてもよい。

[化5]



[化6]



[0019] 一般式(1)で表される構造は、上記ジアミンにかえて、他のジアミンを用いてもよいし、他のジアミンを共重合することもできる。このような他のジアミンの例として、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、アミノフェノキシベンゼン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ビス(トリフルオロメチル)ベンチジン、ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(アミノフェノキシフェニル)スルホンや、これらの芳香族環の水素原子の少なくとも一部をアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物、脂肪族のシクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミン、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。これら他のジアミンの残基の含有量は、アルカリ現像液に対する溶解性の観点から、ジアミン残基の1～40モル%が好ましい。

[0020] 一般式(1)の R^3 および R^4 は、各々同じでも異なってもよく、水素または炭素数1～20の1価の有機基を示す。得られるポジ型感光性樹脂組成物の溶液安定性の観点からは、 R^3 および R^4 は有機基が好ましいが、アルカリ水溶液に対する溶解性の観点からは、水素が好ましい。本発明においては、水素原子と有機基を混在させることができる。この R^3 および R^4 の水素と有機基の量を調整することで、アルカリ水溶液に対する溶解速度が変化するので、この調整により適度な溶解速度を有した感光性樹脂組成物を得ることができる。好ましい範囲は、 R^3 および R^4 の各々10～90モル%が水素原子である。 R^3 および R^4 の炭素数が20以内であればアルカリ水溶液への溶解性を維持できる。以上より R^3 および R^4 は、炭素数1～16の炭化水素基を少なくとも1つ以上含有し、その他は水素原子であることが好ましい。

[0021] また、一般式(1)の m および f はカルボキシル基およびエステル基の数を示しており、それぞれ独立に0～2の整数を示す。 m および f は、パターン加工性の観点から好ましくは0である。一般式(1)の p および q はそれぞれ独立に0～4の整数を示し、 $m+q \neq 0$ 、かつ、 $p+q \neq 0$ である。熱処理により樹脂組成物を閉環させ硬化させ、耐熱性および機械特性を向上させる観点から、 $m+q \neq 0$ であることが必要である。アルカリ水溶液に対する溶解性の観点から、 $p+q \neq 0$ であることが必要である。

[0022] 一般式(1)の n は樹脂の構造単位の繰り返し数を示し、10～100,000の整数である。 n が10以上であれば、樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性が過大とならず、露光部と未露光部のコントラストが良好となり、所望のパターンを形成できる。一方、 n が100,000以下であれば、樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性の低下が抑えられ、露光部の溶解により、所望のパターンを形成できる。樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性の面から、 n は1,000以下が好ましく、100以下がより好ましい。また、伸度向上の面から、 n は20以上が好ましい。

[0023] 一般式(1)の n は、一般式(1)で表される構造を主成分とする樹脂の重量平均分子量(M_w)をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GP

C) や光散乱法、X線小角散乱法などで求め、その値から容易に算出できる。

[0024] さらに、基板との接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲で一般式(1)の R^1 および/または R^2 に、シロキサン構造を有する脂肪族の基を共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(p-アミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサンなどを1~10モル%共重合したものなどが挙げられる。

[0025] また、一般式(1)で表される構造を主成分とする樹脂の末端に末端封止剤を反応させることができる。樹脂の末端を水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、チオール基、ビニル基、エチニル基、アリル基などの官能基を有するモノアミン、酸無水物、酸クロリド、モノカルボン酸などにより封止することで、樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解速度を好ましい範囲に調整することができる。モノアミン、酸無水物、酸クロリド、モノカルボン酸などの末端封止剤の含有量は、全アミン成分に対して5~50モル%が好ましい。

[0026] 樹脂中に導入された末端封止剤は、以下の方法で容易に検出できる。例えば、末端封止剤が導入された樹脂を酸性溶液に溶解し、樹脂の構成単位であるアミン成分と酸無水成分に分解し、これをガスクロマトグラフ(GC)や、NMR測定することにより、末端封止剤を容易に検出できる。これとは別に、末端封止剤が導入された樹脂を直接、熱分解ガスクロマトグラフ(PGC)や赤外スペクトルおよび ^{13}C -NMRスペクトル測定で検出することが可能である。

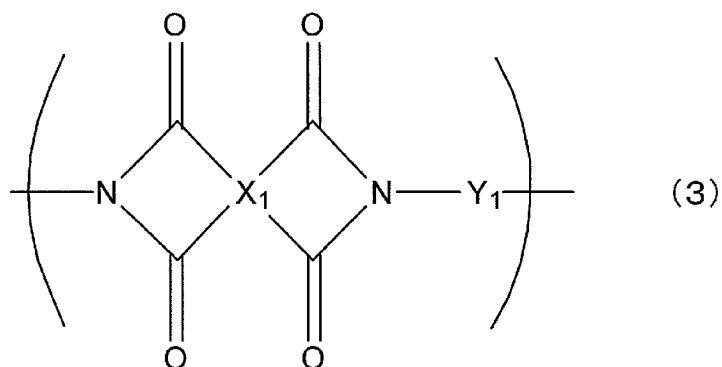
[0027] 一般式(1)で表される構造を主成分とする樹脂は次の方法により合成される。一般式(1)で表される構造を主成分とする樹脂が、ポリアミド酸またはポリアミド酸エステルの場合、例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物、末端封止に用いるモノアミノ化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その

後ジアミン化合物、モノアミノ化合物と縮合剤の存在下で反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後残りのジカルボン酸を酸クロリド化し、ジアミン化合物、モノアミノ化合物と反応させる方法などがある。一般式（１）で表される構造を主成分とする樹脂が、ポリヒドロキシアミドの場合、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸、モノアミノ化合物を縮合反応させる方法が挙げられる。具体的には、ジシクロヘキシルカルボジイミド（ＤＣＣ）などの脱水縮合剤と酸を反応させ、ここにビスアミノフェノール化合物、モノアミノ化合物を加える方法や、ピリジンなどの３級アミンを加えたビスアミノフェノール化合物、モノアミノ化合物の溶液にジカルボン酸ジクロリドの溶液を滴下する方法などがある。

[0028] 一般式（１）で表される構造を主成分とする樹脂は、上記の方法で重合させた後、多量の水やメタノール／水の混合液などに投入し、沈殿させて濾別乾燥し、単離することが望ましい。この沈殿操作によって未反応のモノマーや、２量体や３量体などのオリゴマー成分が除去され、熱硬化後の膜特性が向上する。

[0029] 本発明の（ａ－２）ポリイミドはポリイミド前駆体を加熱あるいは適当な触媒により、イミド環を有するポリマーとなったものである。環状構造となることで、耐熱性、耐溶剤性が飛躍的に向上する。（ａ－２）ポリイミドとしては下記一般式（３）で表される構造単位を有する。

[化7]

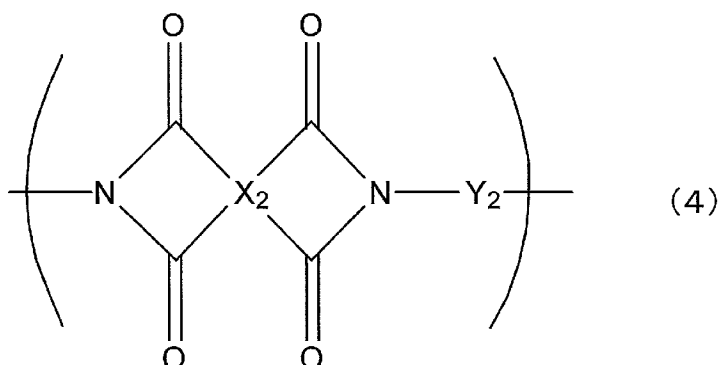


[0030] 一般式(3)中、 Y_1 は1～4個の芳香族環を有する芳香族ジアミン残基を示す。 Y_1 を構成するジアミン残基の好ましい構造として、以下の化合物の2価の残基を例示することができる；ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メチレン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ)ビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどのヒドロキシル基含有ジアミン、3-スルホン酸-4,4'-ジアミノジフェニルエーテルなどのスルホン酸含有ジアミン、ジメルカプトフェニレンジアミンなどのチオール基含有ジアミン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ベンジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}エーテル、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジエチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2',3,3'-テトラメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3',4,4'-テトラメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルなどの芳香族ジアミンや、これらの芳香族環の水素原子の一部を、炭素数1～10のアルキル基やフルオロアルキル基、ハロゲン原子などで置換した化合物などを挙げるこ

とができる。これらのジアミンは、そのまま、あるいは対応するジイソシアネート化合物、トリメチルシリル化ジアミンとして使用できる。また、これら2種以上のジアミン成分を組み合わせ用いてもよい。

[0031] 本発明の(a-2)ポリイミドは、下記一般式(4)で表される構造単位を有する。

[化8]



[0032] 一般式(4)中、Y₂は少なくとも2つ以上のアルキレングリコール単位を主鎖に持つジアミン残基を示す。好ましくは、エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖のいずれかまたは両方を一分子中にあわせて2つ以上含むジアミン化合物残基であり、より好ましくは芳香族環を含まない構造のジアミン化合物残基である。

[0033] エチレングリコール鎖とプロピレングリコール鎖を含有するジアミンとしては、ジェファーマミンKH-511、ジェファーマミンED-600、ジェファーマミンED-900、ジェファーマミンED-2003、エチレングリコール鎖を含有するジアミンとしてはジェファーマミンEDR-148、ジェファーマミンEDR-176（以上商品名、HUNTSMAN製）などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0034] (a-2)ポリイミドにおいて、一般式(3)中、X₁は1~4個の芳香族環を有するテトラカルボン酸残基を示す。また一般式(4)中、X₂は1~4個の芳香族環を有するテトラカルボン酸残基を示す。X₁、X₂は同じでも異なっても良く、これらの好ましい構造として、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニル

テトラカルボン酸、2, 2', 3, 3' -ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸などの芳香族テトラカルボン酸からカルボキシル基を除いた構造や、これらの水素原子の一部を炭素数1~20のアルキル基、フルオロアルキル基、アルコキシル基、エステル基、ニトロ基、シアノ基、フッ素原子、塩素原子により1~4個置換した構造などが挙げられる。

[0035] 本発明の(a-2)ポリイミドは、上記 X_1 、 X_2 で示すテトラカルボン酸残基となるテトラカルボン酸および上記 Y_1 、 Y_2 で示すジアミン残基となるジアミンを反応させて得たポリアミド酸を、加熱あるいは酸や塩基などの化学処理で脱水閉環することで得ることができる。

[0036] 本発明の(a-2)ポリイミドは、一部閉環していなくてもよく、イミド化率が85%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。イミド化率が85%以上であることにより、加熱によりイミド化される時におこる脱水閉環による膜収縮や、反りの発生を抑制出来る。

[0037] 本発明の(a-2)ポリイミドは、一般式(3)と一般式(4)の構造単位のみからなるものであってもよいし、他の構造単位との共重合体あるいは混合体であってもよいが、一般式(3)で表される構造単位と一般式(4)で表される構造単位の比が30:70~90:10であり、50:50~90:10であることが好ましく、60:40~80:20であることがより

好ましい。一般式（３）の構造単位をこの比の範囲とすることで、ポジ型感光性樹脂組成物としての機能を満たすアルカリ溶解性に調整できる。また一般式（４）の構造単位をこの比の範囲とすることで、低反り、高感度、高伸度となる。一般式（３）と一般式（４）で表される構造単位の部分の含有量は、樹脂全体の５０質量％以上であることが好ましく、７０質量％以上であることがより好ましい。

[0038] 本発明の（a-2）ポリイミドは、構造単位中にフッ素原子を有することが好ましい。フッ素原子により、アルカリ現像の際に膜の表面に撥水性が付与され、表面からのしみこみなどを抑えることができる。（a-2）成分中のフッ素原子含有量は１０質量％以上が好ましく、また、アルカリ水溶液に対する溶解性を維持する点から２０質量％以下が好ましい。

[0039] 基板との密着性を向上させる目的で、シロキサン構造を有する脂肪族の基を共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス（３-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、ビス（p-アミノフェニル）オクタメチルペンタシロキサンなどが挙げられる。

[0040] 樹脂組成物の保存安定性を向上させるため、（a-2）成分の樹脂は主鎖末端をモノアミン、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物などの末端封止剤で封止することが好ましい。

[0041] 末端封止剤として用いられる酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物は、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ナジック酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、３-ヒドロキシフタル酸無水物等の酸無水物、２-カルボキシフェノール、３-カルボキシフェノール、４-カルボキシフェノール、２-カルボキシチオフェノール、３-カルボキシチオフェノール、４-カルボキシチオフェノール、１-ヒドロキシ-８-カルボキシナフタレン、１-ヒドロキシ-７-カルボキシナフタレン、１-ヒドロキシ-６-カルボキシナフタレン、１-ヒドロキシ-５-カルボキシナフタレン、１-ヒドロキシ-４-カルボキシナフタレン、１-ヒドロキシ-３-カルボキシナフタレン、１-ヒドロキシ-２-カルボキシナフタ

レン、1-メルカプト-8-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-7-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-6-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-5-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-4-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-3-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-2-カルボキシナフタレン、2-カルボキシベンゼンスルホン酸、3-カルボキシベンゼンスルホン酸、4-カルボキシベンゼンスルホン酸、2-エチニル安息香酸、3-エチニル安息香酸、4-エチニル安息香酸、2,4-ジエチニル安息香酸、2,5-ジエチニル安息香酸、2,6-ジエチニル安息香酸、3,4-ジエチニル安息香酸、3,5-ジエチニル安息香酸、2-エチニル-1-ナフトエ酸、3-エチニル-1-ナフトエ酸、4-エチニル-1-ナフトエ酸、5-エチニル-1-ナフトエ酸、6-エチニル-1-ナフトエ酸、7-エチニル-1-ナフトエ酸、8-エチニル-1-ナフトエ酸、3-エチニル-2-ナフトエ酸、4-エチニル-2-ナフトエ酸、5-エチニル-2-ナフトエ酸、6-エチニル-2-ナフトエ酸、7-エチニル-2-ナフトエ酸、8-エチニル-2-ナフトエ酸等のモノカルボン酸類およびこれらのカルボキシル基が酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、およびテレフタル酸、フタル酸、マレイン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、3-ヒドロキシフタル酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸、1,2-ジカルボキシナフタレン、1,3-ジカルボキシナフタレン、1,4-ジカルボキシナフタレン、1,5-ジカルボキシナフタレン、1,6-ジカルボキシナフタレン、1,7-ジカルボキシナフタレン、1,8-ジカルボキシナフタレン、2,3-ジカルボキシナフタレン、2,6-ジカルボキシナフタレン、2,7-ジカルボキシナフタレン等のジカルボン酸類のモノカルボキシル基だけが酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、モノ酸クロリド化合物とN-ヒドロキシベンゾトリアゾールやN-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドとの反応により得られる活性エステル化合物などが挙げられる。

[0042] これらのうち、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ナジック酸、シクロ

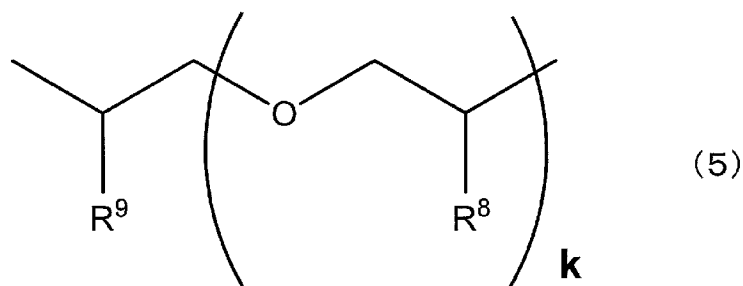
ヘキサンジカルボン酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物等の酸無水物、3-カルボキシフェノール、4-カルボキシフェノール、3-カルボキシチオフェノール、4-カルボキシチオフェノール、1-ヒドロキシ-7-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-5-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-7-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-6-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-5-カルボキシナフタレン、3-カルボキシベンゼンスルホン酸、4-カルボキシベンゼンスルホン酸、3-エチニル安息香酸、4-エチニル安息香酸、3,4-ジエチニル安息香酸、3,5-ジエチニル安息香酸等のモノカルボン酸類、およびこれらのカルボキシル基が酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、テレフタル酸、フタル酸、マレイン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、1,5-ジカルボキシナフタレン、1,6-ジカルボキシナフタレン、1,7-ジカルボキシナフタレン、2,6-ジカルボキシナフタレン等のジカルボン酸類のモノカルボキシル基だけが酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、モノ酸クロリド化合物とN-ヒドロキシベンゾトリアゾールやN-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドとの反応により得られる活性エステル化合物等が好ましい。

[0043] 末端封止剤としてはモノアミンを用いることがより好ましく、モノアミンの好ましい化合物としては、アニリン、2-エチニルアニリン、3-エチニルアニリン、4-エチニルアニリン、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-カルボキシ-7-アミノナフタレン、2-カルボキシ-6-アミノナフタレン、2-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミ

ノ安息香酸、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、2-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノ-4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、2-アミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノールなどが挙げられる。これらを2種以上用いてもよく、複数の末端封止剤を反応させることにより、複数の異なる末端基を導入してもよい。

[0044] また本発明の(a-2)ポリイミドは、一般式(4)で表される構造単位の Y_2 におけるアルキレングリコール単位を主鎖に持つジアミン残基が、下記一般式(5)で表される構造のジアミン残基であることが好ましい。一般式(5)で表される構造のジアミン残基であることにより、弾性率が低く反りが小さく、柔軟性が高い構造であるため伸度も向上し、さらに耐熱性にも優れる点で好ましい。

[化9]



(一般式(5)中、 R^8 、 R^9 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基を示し、同一残基中の複数の R^8 は同一であっても異なってもよい。 k は2~50の整数を示す。)

[0045] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、(b)フェノール樹脂を含有しても良い。

(b)フェノール樹脂は、フェノール類とアルデヒド類とを公知の方法で重縮合することによって得られる。2種以上のフェノール樹脂を組み合わせ含有してもよい。

[0046] 上記フェノール類の好ましい例としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール等を挙げることができる。特に、フェノール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノールまたは2, 3, 5-トリメチルフェノールが好ましい。これらのフェノール類を2種以上組み合わせて用いてもよい。アルカリ現像液に対する溶解性の観点から、*m*-クレゾールが好ましく、*m*-クレゾールおよび*p*-クレゾールの組み合わせもまた好ましい。すなわち、フェノール性水酸基を有する樹脂として、*m*-クレゾール残基、または、*m*-クレゾール残基と*p*-クレゾール残基を含むクレゾールノボラック樹脂を含むことが好ましい。このとき、クレゾールノボラック樹脂中の*m*-クレゾール残基と*p*-クレゾール残基のモル比（*m*-クレゾール残基／*p*-クレゾール残基、*m*／*p*）は1．8以上が好ましい。この範囲であればアルカリ現像液への適度な溶解性を示し、良好な感度を得られる。より好ましくは4以上である。

[0047] また、上記アルデヒド類の好ましい例としては、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒド、サリチルアルデヒド等を挙げることができる。これらのうち、ホルマリンが特に好ましい。これらのアルデヒド類を2種以上組み合わせて用いてもよい。このアルデヒド類の使用量は、パターン加工性の点より、フェノール類1．0モルに対し、0．6モル以上が好ましく、0．7モル以上がより好ましく、3．0モル以下が好ましく、1．5モル以下がより好ましい。

[0048] フェノール類とアルデヒド類との重縮合の反応には、通常、酸性触媒が使用される。この酸性触媒としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸、*p*-トルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの酸性触媒の使用量は、通常、フェノール類1モルに対し、 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$

モルである。重縮合の反応においては、通常、反応媒質として水が使用されるが、反応初期から不均一系になる場合は、反応媒質として親水性溶媒または親油性溶媒が用いられる。親水性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類が挙げられる。親油性溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類が挙げられる。これらの反応媒質の使用量は、通常、反応原料100質量部当り20～1,000質量部である。

[0049] 重縮合の反応温度は、原料の反応性に応じて適宜調整することができるが、通常10～200℃である。重縮合の反応方法としては、フェノール類、アルデヒド類、酸性触媒等を一括して仕込み、反応させる方法、または酸性触媒の存在下にフェノール類、アルデヒド類等を反応の進行とともに加えていく方法等を適宜採用することができる。重縮合の反応終了後、系内に存在する未反応原料、酸性触媒、反応媒質等を除去するために、一般的には、反応温度を130～230℃に上昇させ、減圧下で揮発分を除去し、フェノール性水酸基を有する樹脂を回収する。

[0050] 本発明において、(b)フェノール樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は、好ましくは2,000以上、15,000以下、より好ましくは3,000以上10,000以下である。この範囲になれば、高感度・高解像度でありながらキュア後のパターン寸法ばらつきを低減することができる。

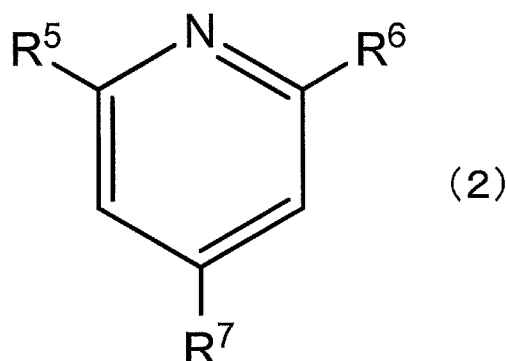
[0051] (a-1)一般式(1)で表される構造を主成分とする樹脂、(a-2)ポリイミド、およびそれらの共重合体、から選ばれる少なくとも1種類を含むアルカリ可溶性樹脂と、(b)フェノール樹脂との含有量比はパターン加工性の点から $((a-1) + (a-2)) / (b) = 95/5 \sim 5/95$ (質量比)であるとよい。また、フラックス処理後の金属配線との密着性の点で $((a-1) + (a-2)) / (b) = 90/10 \sim 45/55$ 質量部が

さらに好ましい。

[0052] 本発明において、(b) フェノール樹脂としてはレゾール樹脂、ノボラック樹脂などが挙げられるが、高感度化および保存安定性の観点からノボラック樹脂であることが好ましい。

[0053] また本発明の感光性樹脂組成物は、(c) 下記一般式(2)で表される構造を主成分とする化合物を含有する。従来、含窒素化合物は、感光性樹脂前駆体組成物に不純物として含有されるものである。しかし、(c) 一般式(2)で表される構造を主成分とする化合物を含有することで、銅に対する密着性、およびパターン加工性が向上する。

[化10]



(上記一般式(2)中、R⁵、R⁶およびR⁷はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素原子または炭素数1以上の1価の有機基であり、R⁵、R⁶およびR⁷のうち少なくとも1つは炭素数1以上の1価の有機基を示す。)

[0054] また、一般式(2)中、R⁵、R⁶およびR⁷はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素原子または炭素数1以上の1価の有機基であり、R⁵、R⁶およびR⁷のうち少なくとも1つは炭素数1以上の1価の有機基である。窒素原子を含む複素環化合物は一般的に感光剤を失活させ、パターン加工性を低下させるが、R⁵、R⁶およびR⁷のうち少なくとも1つは炭素数1以上の1価の有機基であることにより、感度の低下を抑制できる。具体的な一般式(2)で表される化合物としては、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジ

ン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、2-メチル-6-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0055] (c) 一般式(2)で表される構造を主成分とする化合物の含有量は、(a-1) 一般式(1)で表される構造を主成分とする樹脂、(a-2) ポリイミド、およびそれらの共重合体、から選ばれる少なくとも1種類を含むアルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、銅との密着性をより向上させる観点から、0.01質量部以上が好ましく、0.05質量部以上がより好ましい。また、パターン加工性の点で5質量部以下が好ましく、3質量部以下がより好ましい。さらに、銅との密着性とパターン加工性を両立させるためには0.42質量部以上、0.68質量部以下がさらに好ましい。

[0056] 本発明において感光性を付与する目的で(d) キノンジアジド化合物を含有することができる。キノンジアジド化合物は5-ナフトキノンジアジドスルホニル基、4-ナフトキノンジアジドスルホニル基のいずれも好ましく用いられる。4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物は水銀灯のi線領域に吸収を持っており、i線露光に適している。5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物は水銀灯のg線領域まで吸収が伸びており、g線露光に適している。本発明においては、露光する波長によって4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物、5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を選択することが好ましい。また、同一分子中に4-ナフトキノンジアジドスルホニル基、5-ナフトキノンジアジドスルホニル基を併用した、ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を得ることもできるし、4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物と5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を混合して使用すること

もできる。

[0057] また、キノンジアジド化合物の分子量が1500以下の場合には、その後の熱処理においてキノンジアジド化合物が十分に熱分解し、得られる膜の耐熱性、機械的特性、および接着性を維持できる。また、分子量が300以上の場合には、塗布後の加熱処理においてキノンジアジドの分解が抑制され、パターン加工性を維持することができる。このような観点から、好ましいキノンジアジド化合物の分子量は300～1500である。より好ましくは、350～1200であり、この範囲であれば耐熱性、機械的特性、接着性に優れた膜を形成することができる。

[0058] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物において、(d)キノンジアジド化合物の含有量は、(a-1)一般式(1)で表される構造を主成分とする樹脂、(a-2)ポリイミド、およびそれらの共重合体、から選ばれる少なくとも1種類を含むアルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、現像後における未露光部の膜厚を維持する点で1質量部以上が好ましく、3質量部以上がより好ましい。また、パターン加工性の点で50質量部以下が好ましく、40質量部以下がより好ましい。

[0059] 本発明で用いるキノンジアジド化合物は特定のフェノール化合物から、次の方法により合成される。例えば5-ナフトキノンジアジドスルホニルクロライドとフェノール化合物をトリエチルアミン存在下で反応させる方法などがある。フェノール化合物の合成方法は、酸触媒下で、 α -(ヒドロキシフェニル)スチレン誘導体を多価フェノール化合物と反応させる方法などがある。

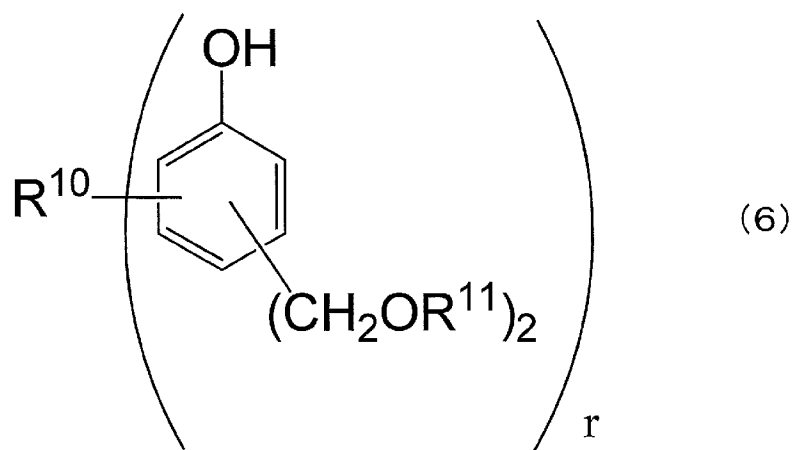
[0060] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、(e)溶剤を含有しても良い。溶剤としては、 γ -ブチロラクトンなどの極性の非プロトン性溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、などのエーテル類、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、などのジアルキレングリコールジアルキルエーテル類、アセトン、メチルエチル

ケトン、ジイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミドなどのケトン類、3－メトキシブチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどのアセテート類、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などの溶剤を単独、または混合して使用することができる。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物において、（e）溶剤の含有量は、ポジ型感光性樹脂膜のパターン加工性が機能する膜厚となる樹脂膜が得られる点で、（a－1）一般式（1）で表される構造を主成分とする樹脂、（a－2）ポリイミド、およびそれらの共重合体、から選ばれる少なくとも1種類を含むアルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、50質量部以上が好ましく、100質量部以上がより好ましい。また、保護膜として機能する膜厚となる樹脂膜が得られる点で2000質量部以下が好ましく、1500質量部以下がより好ましい。

[0061] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、（f）アルコキシメチル基を含む化合物を含有してもよい。（f）アルコキシメチル基を含む化合物としては、下記一般式（6）で表される化合物が好ましい。一般式（6）で表される化合物はアルコキシメチル基を有しているが、アルコキシメチル基は150℃以上の温度領域で架橋反応が生じる。そのため該化合物を含有することで、ポリイミド前駆体またはポリベンゾオキサゾール前駆体を熱により閉環させ硬化させる熱処理により架橋し、より良好なパターン形状を得ることができる。また、架橋密度を上げるためにアルコキシメチル基を2個以上有する化合物が好ましく、架橋密度を上げ、耐薬品性をより向上させる点から、アルコキシメチル基を4個以上有する化合物がより好ましい。また、キュア後のパターン寸法ばらつきを低減するという観点からは、アルコキシメチル基を6個以上有する化合物を少なくとも1種類以上有することが好ましい。

[化11]

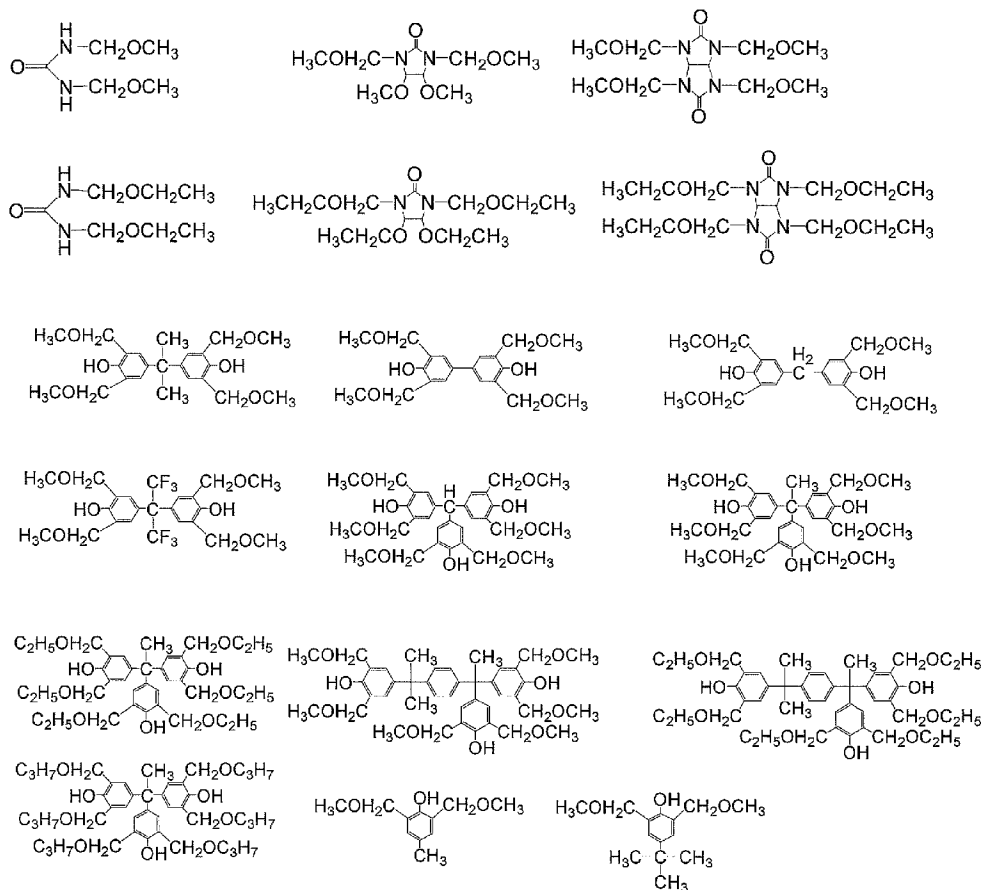


(一般式(6)中、 R^{10} は1～10価の有機基を示す。 R^{11} は同じでも異なってもよく、炭素数1～4のアルキル基を示す。 r は1～10の整数を示す。)

[0062] 化合物(f)の具体例としては以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されない。また、これらを2種以上含有してもよい。

[0063]

[化12]

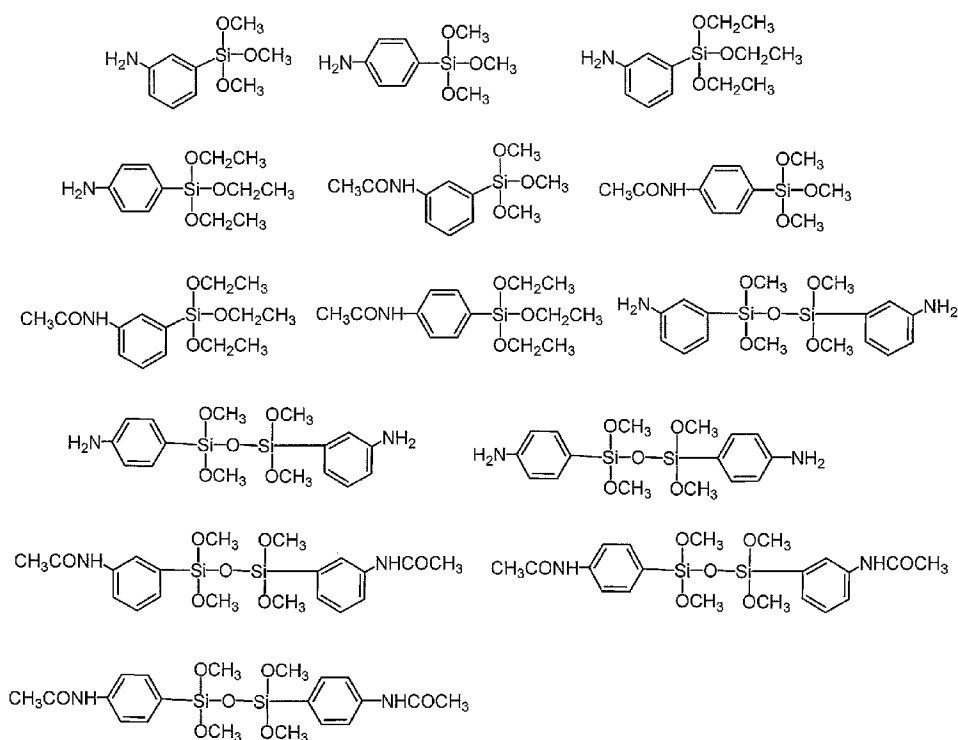


[0064] 化合物（f）の含有量は、架橋密度を上げ、耐薬品性および機械特性をより向上させる観点から、（a-1）一般式（1）で表される構造を主成分とする樹脂、（a-2）ポリイミド、およびそれらの共重合体、から選ばれる少なくとも1種類を含むアルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、1質量部以上が好ましい。また、熱処理後のクラックを抑制できるという観点から、20質量部以下が好ましい。

[0065] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、（g）シラン化合物を含有することができ、下地基板との接着性を向上させることができる。（g）シラン化合物の具体例としては、N-フェニルアミノエチルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノエチルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノブチルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノブチルトリ

エトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、
 ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、
 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピ
 ルトリメトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロ
 キシ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メチル
 ジエトキシシランや、以下に示す構造を有するシラン化合物を挙げることが
 できるが、これらに限定されない。これらを2種以上含有してもよい。

[0066] [化,13]



[0067] (g) シラン化合物の含有量は、接着助剤として十分な効果を得る観点から (a-1) 一般式 (1) で表される構造を主成分とする樹脂、(a-2) ポリイミド、およびそれらの共重合体、から選ばれる少なくとも 1 種類を含むアルカリ可溶性樹脂 100 質量部に対して、0.01 質量部以上が好ましい。また、ポジ型感光性樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から 15 質量部以下が好ましい。

[0068] また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、(h) フェノール性水酸基を

有する化合物を含有することができる。フェノール性水酸基を有する化合物を含有することで、得られるポジ型感光性樹脂組成物は、露光前はアルカリ現像液にほとんど溶解せず、露光すると容易にアルカリ現像液に溶解するために、現像による膜減りが少なく、かつ短時間で現像が容易になる。(h) フェノール性水酸基を有する化合物として特に好ましい化合物は、B i s - Z、T e k P - 4 H B P A、T r i s P - H A P、T r i s P - P A、B i s R S - 2 P、B i s R S - 3 P (以上、商品名、本州化学工業(株)から入手可能)、B I R - P C、B I R - P T B P、B I R - B I P C - F (以上、商品名、旭有機材工業(株)から入手可能)などである。

[0069] (h) フェノール性水酸基を有する化合物の含有量は、(a-1)一般式(1)で表される構造を主成分とする樹脂、(a-2)ポリイミド、およびそれらの共重合体、から選ばれる少なくとも1種類を含むアルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、耐熱性および機械特性の点で3質量部以上40質量部以下が好ましい。

[0070] また、必要に応じて上記、ポジ型感光性樹脂組成物と基板との濡れ性を向上させる目的で、乳酸エチルやプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、エタノールなどのアルコール類、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類を含有してもよい。また、二酸化ケイ素、二酸化チタンなどの無機粒子、あるいはポリイミドの粉末などを含有することもできる。

[0071] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物の製造方法を例示する。例えば、(a-1)一般式(1)で表される構造を主成分とする樹脂、(a-2)ポリイミド、およびそれらの共重合体、から選ばれる少なくとも1種類を含むアルカリ可溶性樹脂、(b)フェノール樹脂、(c)一般式(2)で表される構造を主成分とする化合物、(d)キノンジアジド化合物、(e)溶剤、および必要によりその他成分をガラス製のフラスコやステンレス製の容器に入れてメカニカルスターラーなどによって攪拌溶解させる方法、超音波で溶解させ

る方法、遊星式攪拌脱泡装置で攪拌溶解させる方法などが挙げられる。組成物の粘度は200～10,000 mPa・sが好ましい。また、異物を除去するために0.1 μm～5 μmのポアサイズのフィルターで濾過してもよい。

[0072] 次に、本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いて耐熱性を有するパターン樹脂膜を形成する方法について説明する。

[0073] ポジ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布する。基板はシリコンウエハ、セラミックス類、ガリウムヒ素、金属、ガラス、金属酸化絶縁膜、窒化ケイ素、酸化インジウムスズ（ITO）などが用いられるが、これらに限定されない。塗布方法はスピコート法による塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スリットダイコーティングなどの方法がある。本発明はスピコート法による塗布において特に目的とする効果が得られる。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が、5～30 μmになるように塗布される。フラックス処理における耐薬品性の点より2 μm以上であることが好ましい。また、フラックス処理後の金属配線との密着性の点より15 μm以下であることが好ましい。

[0074] 次に、ポジ型感光性樹脂組成物を塗布した基板を乾燥して、感光性樹脂膜を得る。乾燥はオーブン、ホットプレート、赤外線などを使用し、50～150℃の範囲で1分間～数時間行うことが好ましい。

[0075] 次に、この感光性樹脂膜上に所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射し、露光する。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X線などがあるが、本発明では水銀灯のi線（365 nm）、h線（405 nm）、g線（436 nm）を用いることが好ましい。

[0076] 感光性樹脂膜から耐熱性を有するパターン樹脂膜のパターンを形成するには、露光後、現像液を用いて露光部を除去すればよい。現像液は、テトラメチルアンモニウムの水溶液、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸

ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。また場合によっては、これらのアルカリ水溶液にN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを1種以上添加してもよい。現像後は水にてリンス処理をすることが好ましい。ここでもエタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などを水に加えてリンス処理をしてもよい。

[0077] パターン樹脂膜を現像した後、200～500℃の温度を加えて耐熱性を有するパターン硬化膜に変換する。この加熱処理は温度を選び、段階的に昇温するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分間～5時間実施することが一般的である。一例としては、130℃、200℃、350℃で各30分間ずつ熱処理する方法、室温から320℃まで2時間かけて直線的に昇温する方法、200℃の高温にて投入し2時間かけて直線的に昇温する方法などが挙げられる。

[0078] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物により形成した耐熱性を有するパターン硬化膜は、半導体装置の表面保護膜層、半導体装置の再配線層の形成に用いられる絶縁膜、半導体のパッシベーション膜、半導体素子の保護膜、高密度実装用多層配線の層間絶縁膜、有機電界発光素子の絶縁層などの用途に好適に用いられる。

[0079] 本発明における好適な構造を以下図1に示す。

一般的には半導体素子1上にパッシベーション膜2が形成されている。パ

ッシベーション膜2上に本発明による感光性樹脂組成物をスピンコートで塗布し、ホットプレートなどを用いて加熱乾燥し、露光・現像を通してパターン形成する。樹脂膜のパターン形成後に、キュアによる高温処理プロセスを行い、樹脂膜（パターン硬化膜）3を形成する。樹脂膜3上にスパッタ、蒸着、無電解めっき、電解めっきなどの手法で金属配線4を形成する。さらに、金属配線4を保護するために本発明による感光性樹脂組成物をスピンコートで塗布し、ホットプレートなどを用いて加熱乾燥し、露光・現像を通してパターン形成する。樹脂膜のパターン形成後に、キュアによる高温処理プロセスを行い、樹脂膜（パターン硬化膜）5を形成する。上記の手法にて樹脂膜3，5を形成することにより、樹脂膜3，5同士の高い密着性および樹脂膜3，5と金属配線4の高い密着性を有する半導体装置を提供することができる。

実施例

[0080] 以下、実施例等をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、合成したキノンジアジド化合物のエステル化率、実施例中のポジ型感光性樹脂組成物の評価は以下の方法で行った。

<膜厚の測定方法>

[0081] 大日本スクリーン製造（株）製ラムダエースSTM-602を使用し、プリベーク後および現像後の膜は、それぞれの膜厚を、ポリイミドを基準として屈折率1.629で測定した。

[0082] <ポリイミドのイミド化率の測定>

（a-2）ポリイミドのイミド化率は、6インチのシリコンウエハ上に、ポリイミド樹脂の固形分濃度50質量%のN-メチルピロリドン（NMP）溶液をスピンコート法で塗布し、次いで120℃のホットプレート（大日本スクリーン製造（株）製SKW-636）で3分間ベークし、厚さ10μm±1μmのプリベーク膜を作製した。この膜を半分に割り、片方をイナートオープン（光洋サーモシステム製INH-21CD）に投入し、350℃の硬化温度まで30分間かけて上昇させ、350℃で60分間加熱処理を行っ

た。その後、オープン内が50℃以下になるまで徐冷し、硬化膜を得た。得られた硬化膜（A）と硬化前の膜（B）について、フーリエ変換赤外分光光度計FT-720（堀場製作所製）を用いて赤外吸収スペクトルを測定した。イミド環のC-N伸縮振動による 1377 cm^{-1} 付近のピーク強度を求め、「硬化前の膜（B）のピーク強度／硬化膜（A）のピーク強度」の比をイミド化率とした。

[0083] <感光性樹脂膜の作製>

8インチシリコンウエハ上に感光性樹脂組成物のワニスをプリベーク後の膜厚T1（塗布後膜厚）=8.5～9.0 μm となるようにスピンコート法により塗布し、ついでホットプレート（東京エレクトロン（株）製の塗布現像装置ACT8）を用いて、120℃で3分間プリベークすることにより、感光性樹脂膜を得た。

[0084] <露光>

露光機（Nicon社製i線ステッパーNSR2005i9C）に、パターンの切られたレチクルをセットし、365nmの強度で上記感光性樹脂膜を所定の時間、i線で露光した。

[0085] <現像>

東京エレクトロン（株）製ACT8の現像装置を用い、50回転で水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38質量%水溶液を10秒間、露光後の膜に噴霧した。その後、0回転で40秒間静置した。現像液を振り切り、再度水酸化テトラメチルアンモニウムを噴霧、20秒間静置した。その後、400回転で水にてリンス処理し、3,000回転で10秒振り切り乾燥した。

[0086] <パターン加工性の評価>

上記露光および現像において露光時間を変化させることを繰り返し、現像後の50 μm パッドパターンが50 μm に開口する最小露光量（Eth）を求めた。Ethが600 mJ/cm^2 以下であればパターン加工性は良好であり、400 mJ/cm^2 以下がより好ましく、300 mJ/cm^2 以下がさらに好ましい。

[0087] <加熱処理による硬化膜の形成>

上記パターン加工性の評価にて得られたパターン加工膜を縦型キュア炉 VF-1000B（光洋サーモシステム社製）にて窒素雰囲気下で酸素濃度 20 ppm 以下の条件で、350℃で60分間の熱処理を実施し、パターン硬化膜を得た。

[0088] <リフロー処理>

8インチのシリコンウエハ上にタンタル（Ta）を25nmスパッタリングし、銅を100nmスパッタリングし、さらに銅を3μm電解めっきにて積層した銅基板を作製した。銅基板上に上記記載の方法でパターン硬化膜を得た。銅基板上のパターン硬化膜にフラックスWS9160（アレントジャパン社製）を塗布後、当該パターン付きウエハを、リフロー炉RN-SA NUR820iN（パナソニックデバイスSUNX竜野社製）にて、リフロー処理した。リフロー処理条件は、酸素濃度1,000ppm以下で、ヒーター温度、コンベア速度を調整し、ウエハを270℃で60秒以上加熱する条件とした。処理後、50℃の水で洗浄し、風乾後、23℃、50%RH雰囲気下で1時間以上乾燥させた。

[0089] <銅密着性の評価>

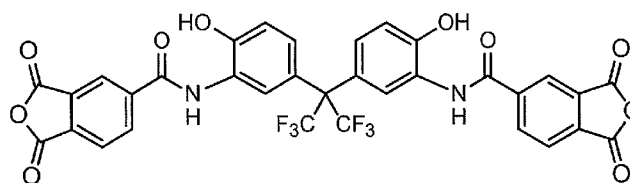
上記リフロー処理後のパターン硬化膜を用いて剥離試験を実施した。ダイシェアテスター、Series4000（DAGE ARCTEK製）を用いて、ダイシェアの条件はシェアテストスピード100μm/secの条件にて実施した。パターン硬化膜の縦120μm、横30μmの長辺より剥離させ、7箇所での剥離最大強度を測定し、平均値を密着強度とした。密着強度は60mN以上であれば良好であり、180mN以上であればより好ましく、420mN以上であればさらに好ましい。

[0090] <合成例1 ヒドロキシル基含有酸無水物（a）の合成>

乾燥窒素気流下、2,2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン（BAHF）18.3g（0.05モル）とアリルグリシジルエーテル34.g（0.3モル）をγ-ブチロラクトン（GBL

) 100 g に溶解させ、 -15°C に冷却した。ここに GBL 50 g に溶解させた無水トリメリット酸クロリド 22.1 g (0.11 モル) を反応液の温度が 0°C を越えないように滴下した。滴下終了後、 0°C で 4 時間反応させた。この溶液をロータリーエバポレーターで濃縮して、トルエン 1 L に投入して、下記式で表されるヒドロキシル基含有酸無水物 (a) を得た。

[化14]



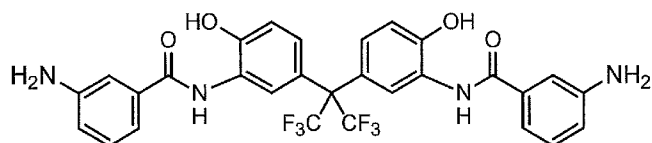
ヒドロキシル基含有酸無水物 (a)

[0091] <合成例 2 ヒドロキシル基含有ジアミン化合物 (b) の合成>

BAHF 18.3 g (0.05 モル) をアセトン 100 mL、プロピレンオキシド 17.4 g (0.3 モル) に溶解させ、 -15°C に冷却した。ここに 3-ニトロベンゾイルクロリド 20.4 g (0.11 モル) をアセトン 100 mL に溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、 -15°C で 4 時間反応させ、その後室温に戻した。析出した白色固体をろ別し、 50°C で真空乾燥した。

[0092] 得られた固体 30 g を 300 mL のステンレスオートクレーブに入れ、メチルセルソルブ 250 mL に分散させ、5%パラジウム-炭素を 2 g 加えた。ここに水素を風船で導入して、激しく攪拌した。約 2 時間後、風船がこれ以上しぼまないことを確認して反応を終了させた。反応終了後、ろ過して触媒であるパラジウム化合物を除き、ロータリーエバポレーターで濃縮し、下記式で表されるヒドロキシル基含有ジアミン化合物 (b) を得た。

[化15]



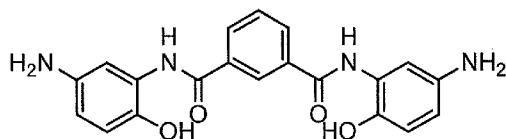
ヒドロキシル基含有ジアミン (b)

[0093] <合成例3 ヒドロキシル基含有ジアミン (c) の合成>

2-アミノ-4-ニトロフェノール 15.4 g (0.1 mol) をアセトン 50 mL、プロピレンオキシド 30 g (0.34 mol) に溶解させ、-15℃に冷却した。ここにイソフタル酸クロリド 11.2 g (0.055 mol) をアセトン 60 mL に溶解させた溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、-15℃で4時間反応させた。その後、室温に戻して生成している沈殿をろ過で集めた。

[0094] この沈殿を GBL 200 mL に溶解させて、5%パラジウム-炭素 3 g を加えて、激しく攪拌した。ここに水素ガスを入れた風船を取り付け、室温で水素ガスの風船がこれ以上縮まない状態になるまで攪拌を続け、さらに2時間水素ガスの風船を取り付けた状態で攪拌した。攪拌終了後、ろ過して触媒であるパラジウム化合物を除き、溶液をロータリーエバポレーターで半量になるまで濃縮した。ここにエタノールを加えて、再結晶を行い、下記式で表されるヒドロキシル基含有ジアミン (c) の結晶を得た。

[化16]



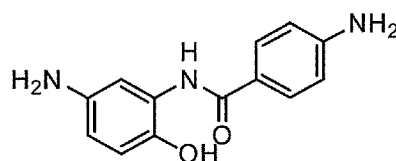
ヒドロキシル基含有ジアミン (c)

[0095] <合成例4 ヒドロキシル基含有ジアミン (d) の合成>

2-アミノ-4-ニトロフェノール 15.4 g (0.1 mol) をアセトン

100 mL、プロピレンオキシド 17.4 g (0.3 モル) に溶解させ、 -15°C に冷却した。ここに 4-ニトロベンゾイルクロリド 20.4 g (0.11 モル) をアセトン 100 mL に溶解させた溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、 -15°C で 4 時間反応させた。その後、室温に戻して生成している沈殿をろ過で集めた。この後、合成例 2 と同様にして、下記式で表されるヒドロキシル基含有ジアミン (d) の結晶を得た。

[化17]

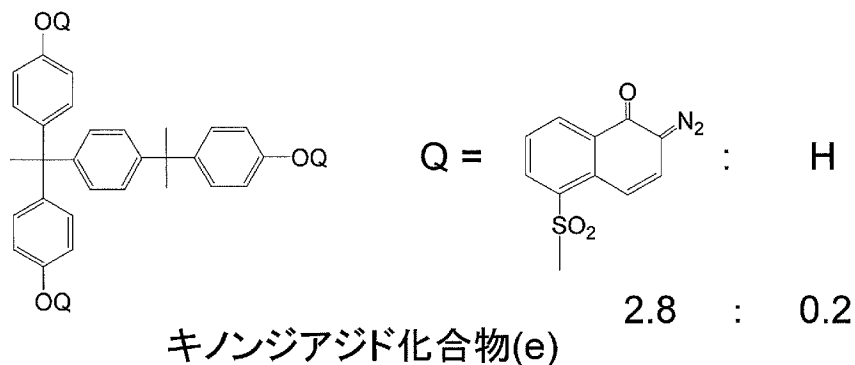


ヒドロキシル基含有ジアミン (d)

[0096] <合成例 5 キノンジアジド化合物 (e) の合成>

TrisP-PA (商品名、本州化学工業 (株) 製) 21.23 g (0.050 モル)、5-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド (NAC5)、37.69 g (0.140 モル) を 2 L フラスコに入れ、1,4-ジオキサン 450 g に溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン 50 g と混合したトリエチルアミン 12.85 g を系内が 35°C 以上にならないように滴下した。滴下後 40°C で 2 時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、濾液を水に投入した。その後、析出した沈殿を濾過で集めた。この沈殿を真空乾燥機で乾燥させ、下記式で表されるキノンジアジド化合物 (e) を得た。

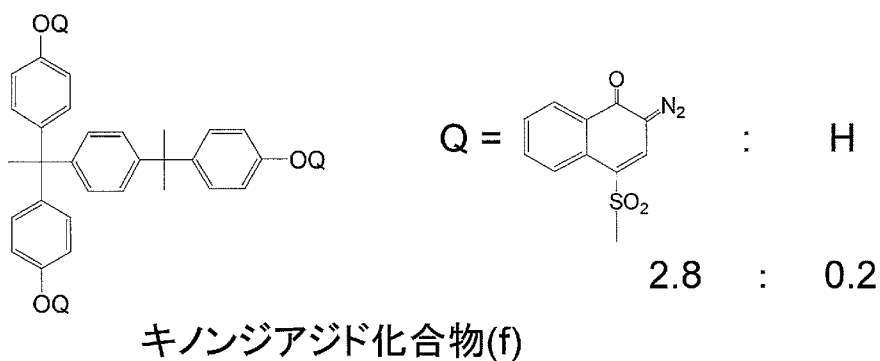
[化18]



[0097] <合成例6 キノンジアジド化合物(f)の合成>

NAC5に代えて4-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド(NAC4)を入れる以外は合成例5と同じようにして下記式で表されるキノンジアジド化合物(f)を得た。

[化19]



[0098] <合成例7 フェノール樹脂Aの合成>

乾燥窒素気流下、m-クレゾール70.2g(0.65モル)、p-クレゾール37.8g(0.35モル)、37質量%ホルムアルデヒド水溶液75.5g(ホルムアルデヒド0.93モル)、シュウ酸二水和物0.63g(0.005モル)、メチルイソブチルケトン264gを1Lフラスコに仕込んだ後、1Lフラスコを油浴中に浸し、反応液を還流させながら、4時間重縮合反応を行った。その後、油浴の温度を3時間かけて昇温し、その後に、1Lフラスコ内の圧力を40~67hPaまで減圧して揮発分を除去し、室温まで冷却してフェノール樹脂Aのポリマー固体を得た。GPCから重量

平均分子量は3,500であった。

[0099] <合成例8 フェノール樹脂Bの合成>

乾燥窒素気流下、m-クレゾール70.2g(0.65モル)、p-クレゾール37.8g(0.35モル)、37質量%ホルムアルデヒド水溶液75.5g(ホルムアルデヒド0.93モル)、シュウ酸二水和物0.63g(0.005モル)、メチルイソブチルケトン264gを1Lフラスコに仕込んだ後、1Lフラスコを油浴中に浸し、反応液を還流させながら、6時間重縮合反応を行った。その後、油浴の温度を3時間かけて昇温し、その後に、1Lフラスコ内の圧力を40~67hPaまで減圧して揮発分を除去し、室温まで冷却してフェノール樹脂Bのポリマー固体を得た。GPCから重量平均分子量は6700であった。

[0100] <合成例9 ポリマーCの合成>

乾燥窒素気流下、4,4'-ジアミノフェニルエーテル(DAE)4.60g(0.023モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(SiDA)1.24g(0.005モル)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)50gに溶解させた。ここに合成例1で得られたヒドロキシル基含有酸無水物(a)21.4g(0.030モル)をNMP14gとともに加えて、20℃で1時間攪拌し、次いで40℃で2時間攪拌した。その後、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール7.14g(0.06モル)をNMP5gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、40℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水2Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を50℃の真空乾燥機で72時間乾燥し、ポリイミド前駆体のポリマーCを得た。GPCにより得られたポリマーの重量平均分子量を測定し、 $n=10\sim100,000$ の範囲内にあることを確認した。

[0101] <合成例10 ポリマーDの合成>

乾燥窒素気流下、合成例2で得られたヒドロキシル基含有ジアミン(b)13.90g(0.023モル)をNMP50gに溶解させた。ここに合成

例1で得られたヒドロキシル基含有酸無水物(a) 17.5 g (0.025 mol) をピリジン30 g とともに加えて、40℃で2時間攪拌した。その後、N,N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール7.35 g (0.05 mol) をNMP 5 g で希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、40℃で2時間攪拌した。反応終了後、溶液を水2 L に投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で72時間乾燥しポリイミド前駆体のポリマーDを得た。GPCにより得られたポリマーの重量平均分子量を測定し、 $n = 10 \sim 100,000$ の範囲内にあることを確認した。

[0102] <合成例11 ポリマーEの合成>

乾燥窒素気流下、合成例3で得られたヒドロキシル基含有ジアミン化合物(c) 15.13 g (0.040 mol)、SiDA 1.24 g (0.005 mol) をNMP 50 g に溶解させた。ここに3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸無水物(OPDA) 15.51 g (0.05 mol) をNMP 21 g とともに加えて、20℃で1時間攪拌し、次いで50℃で1時間攪拌した。その後、N,N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール13.2 g (0.09 mol) をNMP 15 g で希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、40℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水2 L に投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で72時間乾燥しポリイミド前駆体のポリマーEを得た。GPCにより得られたポリマーの重量平均分子量を測定し、 $n = 10 \sim 100,000$ の範囲内にあることを確認した。

[0103] <合成例12 ポリマーFの合成>

乾燥窒素気流下、合成例4で得られたヒドロキシル基含有ジアミン化合物(d) 4.37 g (0.018 mol) とDAE 4.51 g (0.0225 mol) とSiDA 0.62 g (0.0025 mol) をNMP 70 g に溶解させた。ここに合成例1で得られたヒドロキシル基含有酸無水物(a) 24.99 g (0.035 mol)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン

酸二無水物（BPDA）4.41 g（0.010モル）を室温でNMP 25 gとともに加え、そのまま室温で1時間、その後40℃で1時間攪拌した。その後、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール13.09 g（0.11モル）をNMP 5 gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、40℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水2 Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で72時間乾燥しポリイミド前駆体のポリマーFを得た。GPCにより得られたポリマーの重量平均分子量を測定し、 $n = 10 \sim 100,000$ の範囲内にあることを確認した。

[0104] <合成例13 ポリマーGの合成>

乾燥窒素気流下、DAE 4.40 g（0.022モル）、SIDA 1.24 g（0.005モル）をNMP 50 gに溶解させた。ここに合成例1で得られたヒドロキシル基含有酸無水物（a）21.4 g（0.030モル）をNMP 14 gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで40℃で2時間攪拌した。その後、末端封止剤として、4-エチルアニリン0.71 g（0.006モル）を加え、さらに40℃で1時間反応させた。その後、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール7.14 g（0.06モル）をNMP 5 gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、40℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水2 Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を50℃の真空乾燥機で72時間乾燥しポリイミド前駆体のポリマーGを得た。GPCにより得られたポリマーの重量平均分子量を測定し、 $n = 10 \sim 100,000$ の範囲内にあることを確認した。

[0105] <合成例14 ポリマーHの合成>

乾燥窒素気流下、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸ジクロライド（DEDC）1モルと1-ヒドロキシベンゾトリアゾール2モルとを反応させて得られたジカルボン酸誘導体19.70 g（0.040モル）とBAHF 18.31 g（0.050モル）をNMP 200 gに溶解させ、75

℃で12時間攪拌し反応を終了した。反応終了後、溶液を水／メタノール＝3／1（体積比）の溶液3Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリベンゾオキサゾール前駆体のポリマーHを得た。GPCにより得られたポリマーの重量平均分子量を測定し、 $n = 10 \sim 100,000$ の範囲内にあることを確認した。

[0106] <合成例15 ポリマーIの合成>

乾燥窒素気流下、DAE48.1g（0.241モル）、SiDA25.6g（0.103モル）をNMP820gに溶解させ、ODPA105g（0.338モル）を加え、10℃以上30℃以下となるよう調節しながら8時間攪拌して、ポリイミド前駆体のポリマー溶液Iを得た。GPCにより得られたポリマーの重量平均分子量を測定し、 $n = 10 \sim 100,000$ の範囲内にあした。

[0107] <合成例16 ポリマーJの合成>

乾燥窒素気流下、SiDA198g（0.797モル）をNMP600gに溶解させ、ODPA123.6g（0.398モル）、無水マレイン酸78.2g（0.798モル）を加え、10℃以上30℃以下となるよう調節しながら8時間攪拌して、ポリイミド前駆体のポリマー溶液Jを得た。GPCにより得られたポリマーの重量平均分子量を測定し、 $n = 10 \sim 100,000$ の範囲内にあることを確認した。

[0108] <合成例17 ポリマーKの合成>

乾燥窒素気流下、セバシン酸ジクロライド1モルと1-ヒドロキシベンゾトリアゾール2モルとを反応させて得られたジカルボン酸誘導体17.47（0.040モル）とBAHF18.31g（0.050モル）をNMP200gに溶解させ、75℃で12時間攪拌し反応を終了した。反応終了後、溶液を水／メタノール＝3／1（体積比）の溶液3Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリベンゾオキサゾール前駆体のポリマーKを得た。GPCにより

得られたポリマーの重量平均分子量を測定し、 $n = 10 \sim 100,000$ の範囲内にあることを確認した。

[0109] <合成例18 ポリマーLの合成>

乾燥窒素気流下、ODPA 15.5 g (0.2モル)をN-メチルピロリドン 250 g に溶解させた。ここにBAHF 11.9 g (0.13モル)、エチレングリコールとプロピレングリコール骨格のジアミンである、1-(2-(2-(2-アミノプロポキシ)エトキシ)プロポキシ)プロパン-2-アミン 3.5 g (0.06モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン 0.6 g (0.01モル)をNMP 250 g とともに加えて、60℃で1時間反応させ、次いで200℃で6時間反応させた。反応終了後、溶液を室温まで冷却した後、溶液を水 2.5 L に投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で40時間乾燥し、目的の樹脂であるポリイミドの共重合体Lを得た。イミド化率は96%であった。

[0110] <合成例19 ポリマーMの合成>

乾燥窒素気流下、ODPA 15.5 g (0.2モル)をNMP 250 g に溶解させた。ここにBAHF 10.1 g (0.11モル)、プロピレングリコール骨格のジアミンである、1-((1-((1-(2-アミノプロポキシ)プロパン-2-イル)オキシ)プロパン-2-イル)オキシ)プロパン-2-アミン 3.9 g (0.07モル)、をNMP 50 g とともに加え、次に末端封止剤として3-アミノフェノール 1.1 g (0.04モル)をNMP 12.5 g とともに加えて、60℃で1時間反応させ、次いで180℃で6時間反応させた。反応終了後、溶液を室温まで冷却した後、溶液を水 2.5 L に投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で40時間乾燥し、目的の樹脂であるポリイミドの共重合体Mを得た。イミド化率は91%であった。

[0111] <合成例20 ポリマーNの合成>

乾燥窒素気流下、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロ

プロパンジクロライド 1 モルと 1-ヒドロキシベンゾトリアゾール 2 モルとを反応させて得られたジカルボン酸誘導体 23.58 g (0.040 モル) と BAHF 18.31 g (0.050 モル) を NMP 200 g に溶解させ、75℃で 12 時間攪拌し反応を終了した。反応終了後、溶液を水／メタノール＝3／1（体積比）の溶液 3 L に投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を 80℃の真空乾燥機で 20 時間乾燥し、ポリベンゾオキサゾール前駆体のポリマー N を得た。GPC により得られたポリマーの重量平均分子量を測定し、 $n = 10 \sim 100,000$ の範囲内にあることを確認した。

- [0112] 表 1, 2 に記載された 18 種類の感光性樹脂組成物（実施例 1～32、比較例 1～6）から構成されるワニス調製し感光性樹脂膜を作製しパターン加工性〔最小露光量（ E_{th} ）〕の評価を行った。またリフロー処理後のパターン硬化膜の銅密着性〔密着強度〕の評価を行った。なお感光性樹脂組成物において、（a-1）一般式（1）で表される構造を主成分とする樹脂として、上記合成例 9～17 および 20 により得られたポリマー C～K および N を用い、表 1, 2 の「樹脂（a-1）」の種類の欄に「C」～「K」および「N」と記載した。（a-2）ポリイミドとして、合成例 18 および 19 により得られたポリマー L および M を用い、表 1, 2 の「樹脂（a-2）」の種類の欄に「L」および「M」と記載した。また（b）フェノール樹脂として、合成例 7 および 8 により得られたフェノール樹脂 A および B を用い、表 1, 2 の「フェノール樹脂（b）」の種類の欄に「A」および「B」と記載した。さらに（c）一般式（2）で表される構造を主成分とする化合物として、トリメチルピリジンまたはトリエチルピリジンを使用し、表 1, 2 の「化合物（c）」の種類の欄に記載した。なお比較例 5 では、化合物（c）の代わりにピリジンを使用した。キノンジアジド化合物として、合成例 5 および 6 により得られたキノンジアジド化合物（e）および（f）を用い、表 1, 2 の「キノンジアジド化合物」の種類の欄に「（e）」および「（f）」と記載した。表 1, 2 において溶剤の種類として γ -ブチロラクトン（G

B L) を使用した。

[0113] [実施例 1]

ポリマー C 7.0 g、フェノール樹脂 A 3.0 g、トリメチルピリジン 0.01 g、キノンジアジド化合物 (f) 1.5 g、を測りとり、GBL 15.0 g に溶解させてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のようにパターン加工性 [最小露光量 (E t h)]、銅との密着性 [密着強度] の評価を行った。

[0114] [実施例 2 ~ 33、比較例 1 ~ 6]

ポリイミド／ノボラックの樹脂比率またはその他添加剤を表 1、表 2 のように変更する以外は実施例 1 と同様の方法でワニスを作製し、パターン加工性および銅密着性の各評価試験を行なった。

[0115]

[表1]

	樹脂(a-1)		樹脂(a-2)		フェノール樹脂(b)		化合物(c)		キノンジアジド化合物		溶剤	
	種類	添加量(g)	種類	添加量(g)	種類	添加量(g)	種類	添加量(g)	種類	添加量(g)	種類	添加量(g)
実施例1	C	7.0			A	3.0	トリメチルビリジン	0.01	(f)	1.5	GBL	15
実施例2	D	7.0			A	3.0	トリメチルビリジン	0.01	(f)	1.5	GBL	15
実施例3	E	7.0			A	3.0	トリメチルビリジン	0.01	(f)	1.5	GBL	15
実施例4	F	7.0			A	3.0	トリメチルビリジン	0.01	(f)	1.5	GBL	15
実施例5	G	7.0			A	3.0	トリメチルビリジン	0.01	(f)	1.5	GBL	15
実施例6	H	7.0			B	3.0	トリメチルビリジン	0.1	(e)	1.5	GBL	15
実施例7	I	8.5			B	1.5	トリエチルビリジン	0.01	(e)	1.5	GBL	12
実施例8	J	8.5			B	1.5	トリエチルビリジン	0.01	(e)	1.5	GBL	12
実施例9	N	7.0			B	3.0	トリエチルビリジン	0.1	(e)	1.5	GBL	12
実施例10			L	8.0	A	2.0	トリエチルビリジン	0.01	(e)	1.3	GBL	15
実施例11			M	8.0	A	2.0	トリエチルビリジン	0.01	(e)	1.3	GBL	15
実施例12	H	5.0			B	5.0	トリエチルビリジン	0.1	(f)	1.5	GBL	15
実施例13	H	2.0			B	8.0	トリエチルビリジン	0.1	(f)	1.5	GBL	15
実施例14	D	5.0			B	5.0	トリエチルビリジン	0.005	(f)	1.5	GBL	15
実施例15	D	2.0			B	8.0	トリエチルビリジン	0.005	(f)	1.5	GBL	15
実施例16	H	7.0			B	3.0	トリメチルビリジン	0.025	(e)	1.5	GBL	15
実施例17	H	7.0			B	3.0	トリメチルビリジン	0.03	(e)	1.5	GBL	15
実施例18	H	7.0			B	3.0	トリメチルビリジン	0.045	(e)	1.5	GBL	15
実施例19	H	7.0			B	3.0	トリメチルビリジン	0.05	(e)	1.5	GBL	15
実施例20	C	10.0					トリメチルビリジン	0.005	(f)	1.5	GBL	15
実施例21	D	10.0					トリメチルビリジン	0.005	(f)	1.5	GBL	15
実施例22	E	10.0					トリメチルビリジン	0.005	(f)	1.5	GBL	15
実施例23	F	10.0					トリメチルビリジン	0.005	(f)	1.5	GBL	15
実施例24	G	10.0					トリメチルビリジン	0.005	(f)	1.5	GBL	15
実施例25	H	10.0					トリメチルビリジン	0.1	(e)	1.5	GBL	15
実施例26			L	10.0			トリエチルビリジン	0.01	(e)	1.3	GBL	15
実施例27			M	10.0			トリエチルビリジン	0.0005	(e)	1.3	GBL	15
実施例28	F	7.0			A	3.0	トリメチルビリジン	0.0005	(f)	1.5	GBL	15
実施例29	K	10.0					トリメチルビリジン	0.04	(c)	1.5	GBL	12
実施例30	K	10.0					トリメチルビリジン	0.045	(e)	1.5	GBL	12
実施例31	K	10.0					トリメチルビリジン	0.065	(e)	1.5	GBL	12
実施例32	K	10.0					トリメチルビリジン	0.08	(e)	1.5	GBL	12
実施例33	C	5.0	L	5.0			トリメチルビリジン	0.01	(f)	1.4	GBL	15

[0116] [表2]

	樹脂(a-1)		樹脂(a-2)		フェノール樹脂(b)		化合物(c)		キノンジアジド化合物		溶剤	
	種類	添加量(g)	種類	添加量(g)	種類	添加量(g)	種類	添加量(g)	種類	添加量(g)	種類	添加量(g)
比較例1	C	10.0							(f)	1.5	GBL	15
比較例2			L	10.0					(e)	1.3	GBL	15
比較例3	H	10.0							(e)	1.5	GBL	15
比較例4	K	8.5							(e)	1.5	GBL	12
比較例5	K	8.5					ビリジン	0.1	(e)	1.5	GBL	12
比較例6					A	10.0	トリメチルビリジン	0.01	(f)	1.5	GBL	15

[0117] 評価結果を表3、表4に示す。

[表3]

	最小露光量(Eth) (mJ/cm ²)	密着強度 (mN)
実施例1	200	358
実施例2	180	309
実施例3	195	345
実施例4	185	323
実施例5	185	340
実施例6	165	410
実施例7	245	292
実施例8	240	274
実施例9	170	405
実施例10	280	253
実施例11	300	250
実施例12	120	405
実施例13	100	321
実施例14	150	195
実施例15	115	185
実施例16	155	412
実施例17	155	432
実施例18	160	437
実施例19	160	415
実施例20	340	145
実施例21	400	110
実施例22	355	141
実施例23	390	112
実施例24	365	128
実施例25	315	172
実施例26	450	83
実施例27	480	66
実施例28	230	98
実施例29	300	68
実施例30	305	75
実施例31	305	77
実施例32	310	63
実施例33	330	220

[0118]

[表4]

	最小露光量(Eth) (mJ/cm ²)	密着強度 (mN)
比較例1	350	31
比較例2	620	35
比較例3	330	24
比較例4	310	26
比較例5	630	65
比較例6	80	20

符号の説明

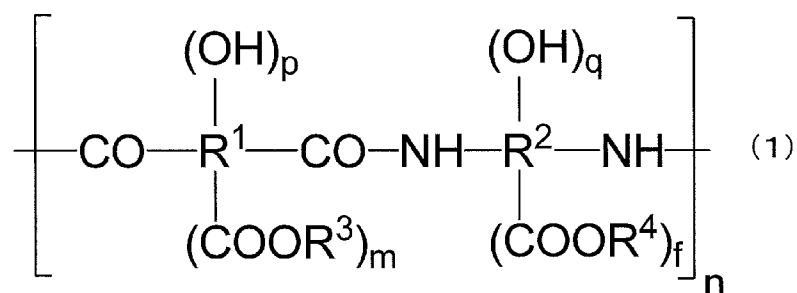
- [0119] 1 半導体素子
2 パッシベーション膜
3 樹脂膜
4 金属配線
5 樹脂膜

請求の範囲

[請求項1]

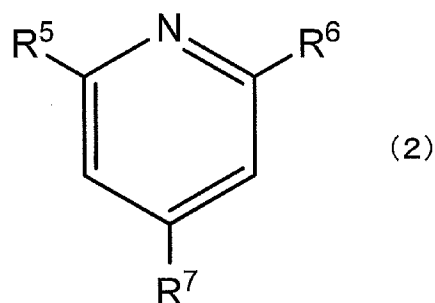
(a-1) 下記一般式(1)で表される構造を主成分とする樹脂、
 (a-2) ポリイミド、およびそれらの共重合体、から選ばれる少なくとも1種類を含むアルカリ可溶性樹脂、および、(c) 下記一般式(2)で表される構造を主成分とする化合物とを含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

[化1]



(上記一般式(1)中、 R^1 および R^2 はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数2以上の2～8価の有機基を示す。 R^3 および R^4 はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素または炭素数1～20の有機基を示す。 n は10～100,000の整数、 m および f はそれぞれ独立に0～2の整数、 p および q はそれぞれ独立に0～4の整数を示す。ただし、 $m+q \neq 0$ 、 $p+q \neq 0$ である。)

[化2]



(上記一般式(2)中、 R^5 、 R^6 および R^7 はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素原子または炭素数1以上の1価の有機基であり、 R^5 、 R^6 および R^7 のうち少なくとも1つは炭素数1以上の1価の有機

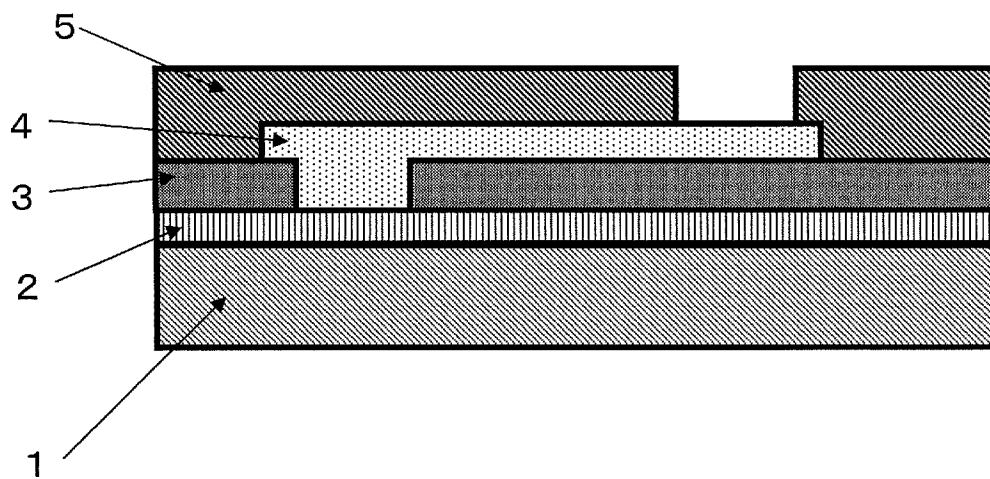
基を示す。)

- [請求項2] 前記 (a-1) 一般式 (1) で表される構造を主成分とする樹脂、
(a-2) ポリイミド、およびそれらの共重合体、から選ばれる少なくとも1種類を含むアルカリ可溶性樹脂100質量部に対し、前記 (c) 一般式 (2) で表される構造を主成分とする化合物を0.42質量部以上0.68質量部以下含有することを特徴とする請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項3] さらに (b) フェノール樹脂を含有する、請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記 (a-1) 一般式 (1) で表される構造を主成分とする樹脂、
(a-2) ポリイミド、およびそれらの共重合体、から選ばれる少なくとも1種類を含むアルカリ可溶性樹脂と (b) フェノール樹脂の含有量比が $((a-1) + (a-2)) / (b) = 95 / 5 \sim 5 / 95$ (質量比) である請求項3に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記 (b) フェノール樹脂の重量平均分子量が2,000~15,000である請求項3または4に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記 (b) フェノール樹脂がノボラック樹脂である請求項3~5のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項1~6のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を硬化したパターン硬化膜。
- [請求項8] 請求項1~6のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布し乾燥して感光性樹脂膜を形成する感光性樹脂膜形成工程と、マスクを通して感光性樹脂膜を露光する露光工程と、露光後の感光性樹脂膜をアルカリ水溶液を用いて現像しパターン樹脂膜を形成する現像工程と、前記パターン樹脂膜を加熱処理して硬化膜を形成する加熱処理工程とを含むことを特徴とするパターン硬化膜の製造方法。
- [請求項9] 請求項7に記載のパターン硬化膜を表面保護膜層として有することを特徴とする半導体装置。

[請求項10] 請求項7に記載のパターン硬化膜を再配線層の形成に用いられる絶縁膜として有することを特徴とする半導体装置。

[請求項11] 請求項9または10に記載の半導体装置であって、請求項7に記載のパターン硬化膜を2～15 μm の膜厚にて基板上に有し、その上に銅の配線を有し、銅配線間の絶縁膜としてさらに請求項7に記載のパターン硬化膜を2～15 μm の膜厚にて有することを特徴とする半導体装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058175

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/023(2006.01)i, C08G8/10(2006.01)i, C08G73/14(2006.01)i, C08G73/22(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/023, C08G8/10, C08G73/14, C08G73/22, G03F7/004

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-186186 A (Toray Industries, Inc.), 02 October 2014 (02.10.2014), claims; paragraphs [0001], [0089]; example 15; varnish O (Family: none)	1-11
X A	JP 2002-258485 A (Asahi Kasei Corp.), 11 September 2002 (11.09.2002), claims; paragraphs [0001], [0002]; example 5 (Family: none)	1-2, 7-11 3-6
X	JP 2014-066764 A (JSR Corp.), 17 April 2014 (17.04.2014), claims; paragraph [0002]; examples 2 to 3 & KR 10-2014-0039986 A	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 June 2016 (06.06.16)

Date of mailing of the international search report
21 June 2016 (21.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058175

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-312066 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 09 November 2001 (09.11.2001), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2005-290194 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 20 October 2005 (20.10.2005), entire text (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/023(2006.01)i, C08G8/10(2006.01)i, C08G73/14(2006.01)i, C08G73/22(2006.01)i,
G03F7/004(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/023, C08G8/10, C08G73/14, C08G73/22, G03F7/004

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-186186 A (東レ株式会社) 2014. 10. 02, 特許請求の範囲, [0001], [0089], 実施例15, ワニスO (ファミリーなし)	1-11
X A	JP 2002-258485 A (旭化成株式会社) 2002. 09. 11, 特許請求の範囲, [0001], [0002], 実施例5 (ファミリーなし)	1-2, 7-11 3-6
X	JP 2014-066764 A (JSR株式会社) 2014. 04. 17,	1-11

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 06. 2016

国際調査報告の発送日

21. 06. 2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

倉本 勝利

2H

4463

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	特許請求の範囲, [0 0 0 2], 実施例 2 - 3 & KR 10-2014-0039986 A	
A	JP 2001-312066 A (東京応化工業株式会社) 2001. 11. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2005-290194 A (関西ペイント株式会社) 2005. 10. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-11