

明 細 書

発明の名称：

アルカリ可溶性樹脂、感光性樹脂組成物、感光性シート、硬化膜、層間絶縁膜または半導体保護膜、硬化膜のレリーフパターンの製造方法、電子部品または半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ可溶性樹脂およびそれを含有する感光性樹脂組成物に関する。より詳しくは、半導体素子等の表面保護膜、層間絶縁膜、有機電界発光素子の絶縁層などに好適に用いられるアルカリ可溶性樹脂およびそれを含有する感光性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、半導体素子の表面保護膜や層間絶縁膜、有機電解素子の絶縁層やＴＦＴ基板の平坦化膜には、耐熱性や電気絶縁性等に優れたポリイミド系樹脂、ポリベンゾオキサゾール系樹脂が広く使用されている。さらに、生産性の向上のために感光性を付与した感光性ポリイミドや、感光性ポリベンゾオキサゾールが検討されている。

[0003] 近年、半導体の高集積化に伴い、絶縁材料の多層化や厚膜化が進み、生産工程における半導体デバイスへの熱負荷の低減や、基盤ウエハに対する応力の低減のため、２００℃前後の低温硬化後において高い耐熱性、機械特性を有する硬化膜が求められている。

[0004] これに対し、耐熱性および機械特性の高い硬化膜が得られる手法として、ベンゾオキサゾール前駆体のジカルボン酸に脂肪族基を導入し、熱処理時のベンゾオキサゾール閉環率を高めたポリベンゾオキサゾール前駆体が提案されている（特許文献１）。また、ベンゾオキサゾールとイミド構造を共重合させることで、密着性を向上させる検討がされている。（特許文献２）。

[0005] しかしながら、熱処理時の閉環率が高いポリベンゾオキサゾール前駆体においては、閉環による膜収縮が大きいことから低応力性が不十分となりやす

く、また、閉環したベンゾオキサゾール構造は金属との相互作用が弱く、金属密着性が不十分であった。

[0006] ベンゾオキサゾールとイミド構造を共重合させる場合においても、低温硬化時の金属への密着性、低応力性が不十分であることがあった。

[0007] これに対し、熱処理時の閉環率が低いポリアミド酸-ポリアミド共重合体のジアミン残基に脂肪族鎖を導入することで、金属との高い密着性を有しながら、高伸度、低応力の硬化膜が得られる樹脂が報告されている。（特許文献3）

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第5953796号公報

特許文献2：特許第5446203号公報

特許文献3：国際公開第2017/064984号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、特許文献3のような材料は、硬化膜の弾性率が高いために低応力化が不十分であった。

[0010] 本発明は上記のような従来技術に伴う課題を鑑みてなされたものであり、高伸度、及び金属との高い密着性を有しながら、低弾性と低収縮性による低応力性、高耐熱性を有する硬化膜を得ることができるアルカリ可溶性樹脂およびそれを含有する感光性樹脂組成物を提供するものである。

課題を解決するための手段

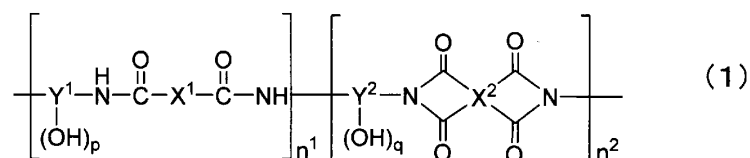
[0011] 上記課題を解決するため、本発明は次のものに関する。

[0012] 一般式（1）で表される構造を有し、かつ次の（I）と（II）を満たすことを特徴とする、（A）アルカリ可溶性樹脂。

（I）一般式（1）のX¹として炭素数8～30の脂肪族鎖を有する有機基を、X¹とX²の総量100モル%に対し30～70モル%含有する

(I I) 一般式 (1) の Y^1 としてジフェニルエーテル構造を有する有機基を、 Y^1 と Y^2 の総量 100 モル% に対し 1 ～ 30 モル% 含有する

[0013] [化1]



[0014] (一般式 (1) 中の X^1 は炭素数 2 ～ 100 個の 2 価の有機基を表し、 Y^1 および Y^2 は炭素数 2 ～ 100 個の 2 ～ 6 価の有機基を表し、 X^2 は炭素数 2 ～ 100 個の 4 価の有機基を表し、 p および q は 0 ～ 4 の範囲の整数を表し、 n^1 および n^2 は 5 から 100, 000 の範囲の整数を表す。)

発明の効果

[0015] 本発明は、高伸度、高金属密着、低応力、高耐熱性の硬化膜を得ることができるアルカリ可溶性樹脂およびそれを含有する感光性樹脂組成物を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0016] [図1] バンプを有する半導体装置のパッド部分の拡大断面を示した図である。

[図2] バンプを有する半導体装置の詳細な作製方法を示した図である。

[図3] 本発明の絶縁膜を有する半導体装置のパッド部分の拡大断面図である。

[図4] 本発明の絶縁膜を有するコイル部品の断面図である。

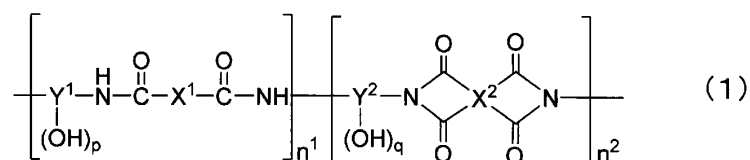
発明を実施するための形態

[0017] 本発明は一般式 (1) で表される構造を有し、かつ次の (I) と (I I) を満たすことを特徴とする、(A) アルカリ可溶性樹脂である。

(I) 一般式 (1) の X^1 として炭素数 8 ～ 30 の脂肪族鎖を有する有機基を、 X^1 と X^2 の総量 100 モル% に対し 30 ～ 70 モル% 含有する

(I I) 一般式 (1) の Y^1 としてジフェニルエーテル構造を有する有機基を、 Y^1 と Y^2 の総量 100 モル% に対し 1 ～ 30 モル% 含有する

[0018] [化2]



[0019] (一般式(1)中の X^1 は炭素数2～100個の2価の有機基を表し、 Y^1 および Y^2 は炭素数2～100個の2～6価の有機基を表し、 X^2 は炭素数2～100個の4価の有機基を表し、 p および q は0～4の範囲の整数を表し、 n^1 および n^2 は5から100,000の範囲の整数を表す。)

本発明においてアルカリ可溶性とは、溶解速度が50nm/分以上であることをいう。詳細には、 γ -ブチロラクトンに樹脂を溶解した溶液をシリコンウエハ上に塗布し、120℃で4分間プリベークを行って膜厚10 μm ±0.5 μm のプリベーク膜を形成し、前記プリベーク膜を23±1℃の2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に1分間浸漬した後、純水でリンス処理したときの膜厚減少から求められる溶解速度が50nm/分以上であることをいう。

[0020] 本発明の一般式(1)で表される(A)アルカリ可溶性樹脂は、ポリアミド構造とポリイミド構造を共重合した樹脂である。前記ポリアミド構造は、2組のアミノ基とヒドロキシ基が互いにオルト位にあるベンゾオキサゾール前駆体や、他のポリヒドロキシアミド、ポリアミド、またはそれらの共重合体である。また、前記ポリイミド構造は、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステルを脱水閉環させて得られるポリイミド、あるいは樹脂末端がイミドで封止された構造である。

[0021] ポリアミド構造を有することで、硬化膜としたときの伸度を向上させることができる。

また、ポリイミド構造を有することで、ポリアミド構造単体の場合よりも、金属との相互作用が高められ、硬化膜としたときの金属との密着性を向上させることができる。

- [0022] 本発明の（Ａ）アルカリ可溶性樹脂が（Ⅰ）のみを満たす場合、ポリアミド構造中の柔軟な脂肪族基により高伸度、低弾性の硬化膜を得ることができる。しかしながら、ポリアミドがポリベンゾオキサゾール前駆体構造を有するポリヒドロキシアミドである場合、すなわち、（Ａ）アルカリ可溶性樹脂がポリベンゾオキサゾール前駆体構造を有するポリヒドロキシアミドを含む場合、同時に熱処理時のポリベンゾオキサゾール構造の閉環率が上昇し、膜収縮が大きくなることから硬化膜の低応力性が不十分となりやすい。（Ａ）アルカリ可溶性樹脂が（ⅠⅠ）のみを満たす場合、ジフェニルエーテル構造により高金属密着、高耐熱の硬化膜が得られるが、低弾性が得られず、低応力性が不十分となりやすい。（Ａ）アルカリ可溶性樹脂が（Ⅰ）および（ⅠⅠ）を満たす範囲にあることで、閉環による膜収縮を抑えながら、低弾性化による大幅な低応力化が可能になる。これはジフェニルエーテルの剛直な構造が脂肪族鎖の柔軟な動きを抑制しているためと考えられる。
- [0023] 炭素数８～３０の脂肪族基を有する有機基は、高伸度、低弾性の硬化膜が得られる観点から、一般式（１）の X^1 と X^2 の総量１００モル％に対して３０モル％以上であり、４０モル％以上が好ましく、４５モル％以上がより好ましい。現像後の残膜率が高く、耐熱性のある硬化膜が得られる観点から、７０モル％以下であり、６５モル％以下が好ましく、６０モル％以下がより好ましい。
- [0024] ジフェニルエーテル構造を有する有機基の含有量は、一般式（１）の Y^1 と Y^2 の総量１００モル％に対して、閉環率抑制、金属密着性、耐熱性の高い硬化膜が得られる観点から、１モル％以上であり、５％以上が好ましく、１０％以上がより好ましい。アルカリ可溶性が得られ、高伸度、低弾性の硬化膜が得られる観点から、３０モル％以下であり、２５％以下が好ましく、２０％以下がより好ましい。
- [0025] 一般式（１）における n^1 、 n^2 は、一般式（１）で表される構造中のモル比を示し、 n^1 、 n^2 はそれぞれポリアミド構造、ポリイミド構造のモル比を表す。良好な加工性を有する樹脂組成物と、高伸度、低弾性率、高密着性、

耐熱性を有する硬化膜を得るために、 n^1 、 n^2 は次の(111)の範囲にあることが好ましい。

(111) 一般式(1)の n^1 と n^2 が、 $n^1/n^2=10\sim20$ を満たすポリアミド構造による適度なアルカリ可溶性と、高い伸度と低い弾性率を有する硬化膜が得られる観点から、 $n^1/n^2=10$ 以上が好ましく、15以上であることがより好ましい。ポリイミド構造による高い金属密着性、耐熱性を有する硬化膜を得ることができる観点から、 $n^1/n^2=20$ 以下であることが好ましい。

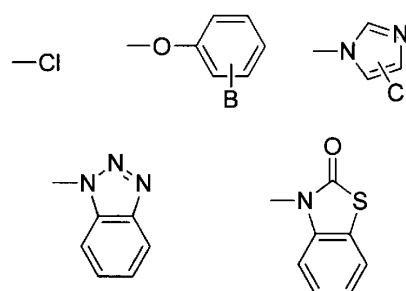
[0026] n^1 、 n^2 は、核磁気共鳴装置(NMR)を用いて、得られた樹脂、樹脂組成物、硬化膜におけるポリアミド構造やイミド構造のピークを検出する方法において確認できる。樹脂単体から分析する場合は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルで各モノマー成分に固有のピークについて面積比を算出することで確認できる。樹脂組成物や硬化膜から分析する場合は、有機溶媒により抽出、濃縮し、同様にNMRピーク面積比を算出する。有機溶剤で抽出できない場合は赤外吸収スペクトルからポリアミド構造やイミド構造のピーク強度比を算出することで確認できる。なお、重合する際に用いるモノマーのモル比が既知の場合は、モノマーの配合モル比から算出することができる。

[0027] 一般式(1)における繰り返し単位の配列はブロック的でもランダム的でもよいが、ポリアミド単位とポリイミド単位をブロック共重合とすると、ポリアミドによる高伸度、低弾性の特性とポリイミドによる金属密着の特性が得られやすいため、より好ましい。

[0028] 本発明の(A)アルカリ可溶性樹脂に含有される炭素数8～30の脂肪族鎖は低弾性化と耐熱性の観点から直鎖アルキル基であることが好ましい。このような直鎖アルキル基を有するカルボン酸またはカルボン酸誘導体の具体的な例としては、スベリン酸、ドデカフルオロスベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサデカフルオロセバシン酸、1,9-ノナン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、エイコ

サン二酸、ヘンエイコサン二酸、ドコサン二酸、トリコサン二酸、テトラコサン二酸、ペンタコサン二酸、ヘキサコサン二酸、ヘプタコサン二酸、オクタコサン二酸、ノナコサン二酸、トリアコンタン二酸、などの脂肪族ジカルボン酸やこれらのカルボン酸基を下記一般式に示すような活性カルボン酸基で置換した化合物が用いられる。

[0029] [化3]



[0030] 式中、B及びCは、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、トリフルオロメチル基、ハロゲン基、フェノキシ基、ニトロ基などが挙げられるが、これらに限定されない。

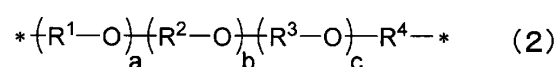
[0031] この中でも、クロライド化合物以外の活性カルボン酸基を用いることが好ましい。クロライド化合物以外の活性カルボン酸基を用いることで、得られる樹脂中の塩素イオンを低減し、塩素イオンの存在に起因する金属基板からの剥離を防ぐことができる。また、活性カルボン酸基としては、ジイミダゾリド化合物を用いることがさらに好ましい。ジイミダゾリド化合物の脱離基は、水溶性のイミダゾールとなることから、得られた樹脂の再沈殿や洗浄を水で行うことができる。さらには、脱離したイミダゾールは塩基性であることから、ポリイミド前駆体構造を共重合させた場合、重合時にポリイミド前駆体構造の閉環促進剤として作用し、重合反応による樹脂の製造時に、一部のポリイミド前駆体をイミド化することが可能である。

[0032] また、(A) アルカリ可溶性樹脂に使用されるジフェニルエーテル構造を有するジアミンとしては、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、ビス {4- (4-アミノフェノキシ) フェニル} エーテルやこれらにヒドロキシ基を導入したものが挙げられるが、これらのなかでも特に4, 4-ジアミノジフェニルエーテルが好ましい。

[0033] 本発明における一般式(1)で表される(A)アルカリ可溶性樹脂は、Y¹またはY²として、一般式(2)で表されるポリエーテル構造を、Y¹とY²の総量100モル%に対し、1~20モル%含有することが好ましい。

[0034] [化4]



[0035] 一般式(2)中、R¹~R⁴はそれぞれ独立に炭素数2~10のアルキレン基を示し、a、bおよびcはそれぞれ、1 ≤ a ≤ 20、0 ≤ b ≤ 20、0 ≤ c ≤ 20の範囲内の整数を表し、繰り返し単位の配列はブロック的でもランダム的でもよい。また一般式(2)中、*は化学結合を示す。

[0036] 一般式(2)で表されるポリエーテル構造は、硬化膜の高伸度化および低弾性率化の観点から、一般式(1)のY¹とY²の総量100モル%に対し、1モル%以上であることが好ましく、5モル%以上であることがより好ましい。耐熱性の高い硬化膜を得られる観点から、20モル%以下であることが好ましい。

[0037] ポリエーテル構造を有するジアミンの具体的な例としては、1, 2-ビス(2-アミノエトキシ)エタン、“ジェファーミン”(登録商標)HK-511、ED-600、ED-900、ED-2003、EDR-148、EDR-176、D-200、D-400、D-2000、D-4000、“エラストミン”(登録商標)RP-409、RP-2009、RT-1000、HT-1100、HE-1000、HT-1700(以上、HUNTSMAN(株)製)が挙げられる。この中でも、テトラメチレンエーテル基は耐熱性に優れるため、信頼性後の金属密着性を付与できるため好ましい。例としては、RT-1000、HE-1000、HT-1100、HT-1700が挙げられる。

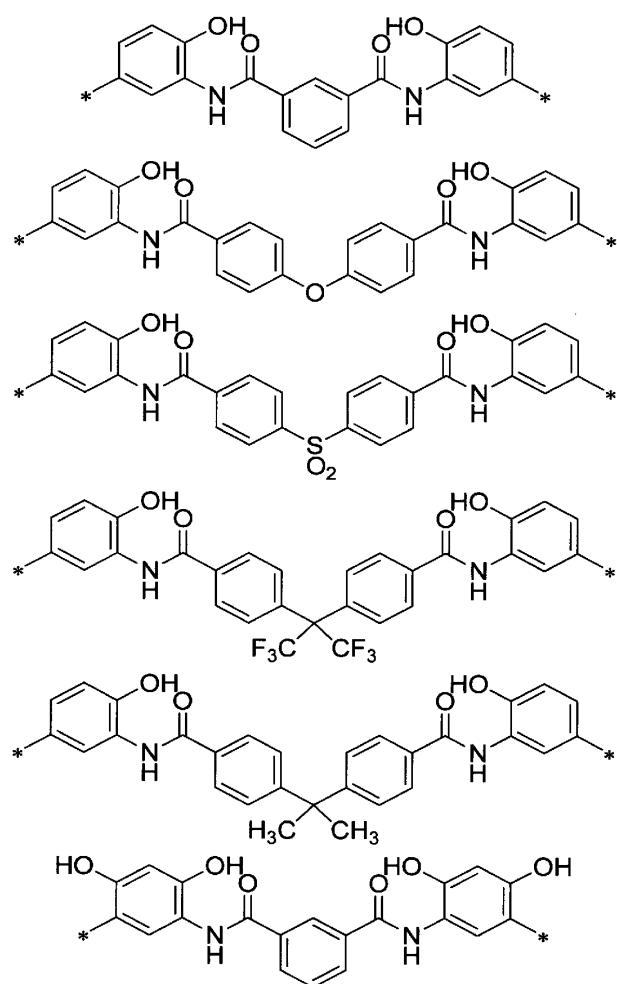
本発明の（Ａ）アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量（ M_w ）はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算で、展開溶媒をN-メチル-2-ピロリドン99.3質量%、塩化リチウム0.2質量%、リン酸0.5質量%としたとき、 M_w は3,000以上であれば加熱処理によって硬化膜を得られやすく、高い伸度、耐熱性を有する硬化膜を得るために、より好ましくは10,000以上、さらには30,000以上であることが好ましい。また、200,000以下であれば感光性樹脂として加工が可能であり、良好なパターン加工性を得るために、より好ましくは100,000以下、さらには70,000以下であることが好ましい。

[0038] 本発明の（Ａ）アルカリ可溶性樹脂に用いることができる上記以外のジカルボン酸、ジカルボン酸誘導体、酸二無水物およびジアミンについては公知の物を使用することができる。

[0039] 酸二無水物としては、具体的には、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）スルホン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物あるいはこれらの化合物の水素原子をアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物や、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物の様な脂環式、半脂環式テトラカルボン酸二無水物などが挙げられるがこれらに限らない。

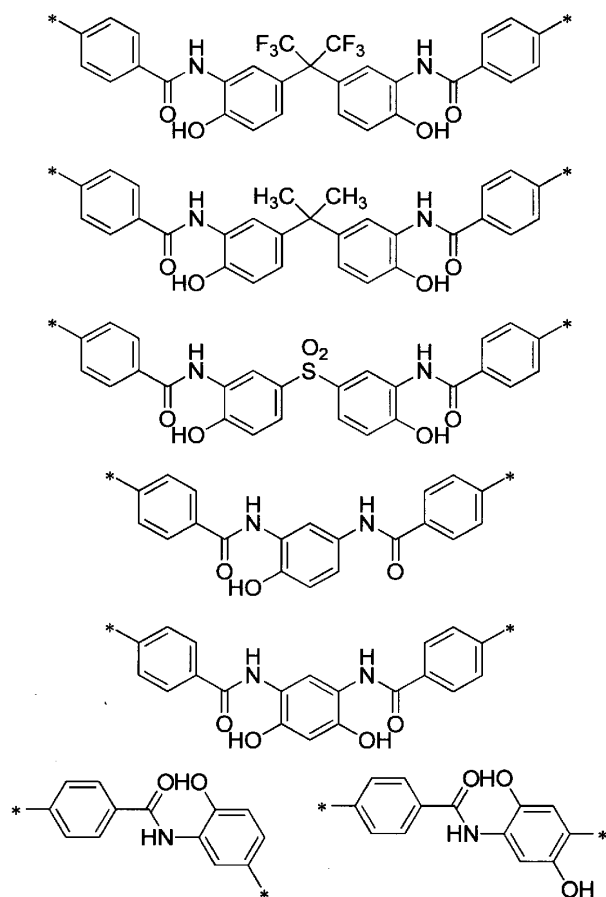
[0040] ジカルボン酸としては上記の酸二無水物から得られる重合体の酸二無水物残基と同じ構造の他、下記の構造を有するジカルボン酸またはこれらのジカルボン酸のカルボン酸基を前記活性カルボン酸基で置換した化合物をジカルボン酸誘導体として用いることができる。

[0041] [化5]



[0042]

[化6]

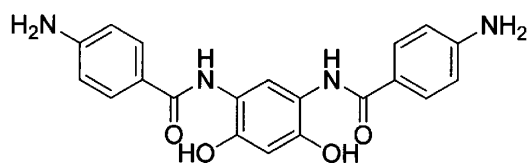
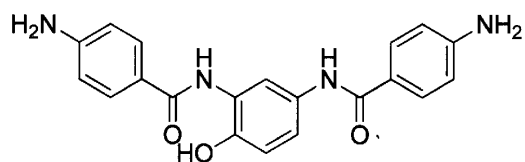
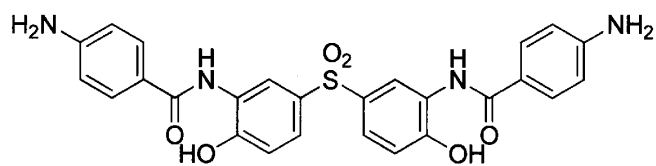
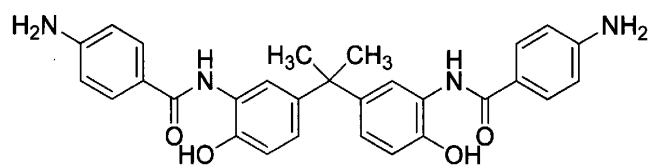
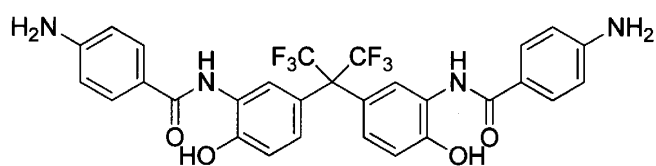


[0043] *は結合を表す。

[0044] ジアミンとしては、具体的には、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）ビフェニルなどのヒドロキシ基含有ジアミン、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、あるいは下記に示す構造を有する芳香族ジアミンや、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、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などの脂環式ジアミンなどを挙げることができるがこれらに限定されない。これらのジアミンは、

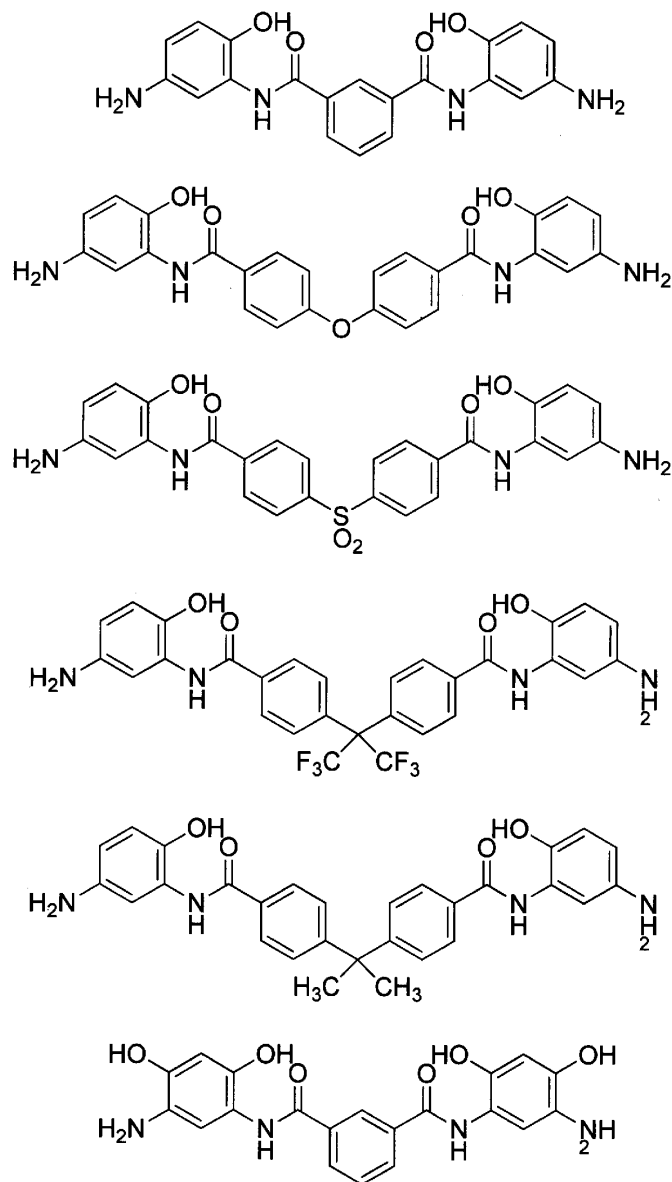
そのまま、あるいは対応するジイソシアネート化合物、トリメチルシリル化ジアミンとして使用できる。高いアルカリ可溶性を得られる点で、前記ヒドロキシ基含有ジアミンを、ジアミン総量のうち50モル%以上使用することが好ましい。

[0045] [化7]



[0046]

[化8]



[0047] また、耐熱性を低下させない範囲で、シロキサン構造を有する脂肪族のジアミンを共重合してもよく、シリコン基板との接着性を向上させることができる。具体的には、ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、ビス（p-アミノフェニル）オクタメチルペンタシロキサンなどを全ジアミン中1～15モル%共重合したものなどが挙げられる。

- [0048] 本発明の（Ａ）アルカリ可溶性樹脂は、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。末端を封止することで、感光性樹脂組成物として使用する場合の保存安定性を向上させることができる。また、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、エチニル基またはアリル基を有する末端封止剤により封止することで、感光性樹脂組成物として使用する場合の（Ａ）アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶液に対する溶解速度や得られる硬化膜の機械特性を好ましい範囲に容易に調整することができる。末端封止剤の導入割合は、全アミン成分に対して０．１～５０モル％であることが好ましく、この範囲にあることで樹脂の分子量を低下させずに、保存安定性、機械特性を向上させることができる。
- [0049] 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としては、公知のものをを用いることができる。
- [0050] 本発明に用いる末端封止剤は、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、構成単位であるアミン成分と酸無水物成分に分解し、これをガスクロマトグラフィー（ＧＣ）や、ＮＭＲにより、本発明に使用の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成分を直接、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スペクトルで測定することによっても、容易に検出できる。
- [0051] 本発明に用いられる（Ａ）アルカリ可溶性樹脂は、例として次の方法により合成されるがこれに限定はされない。
- [0052] まず、ジカルボン酸またはジカルボン酸を活性カルボン酸基で置換した化合物とジアミンを室温で、場合によっては高めた温度で有機溶剤中に溶解し、次いで加熱して重合させる。反応時の溶液の安定性の観点から、溶解させる順番は溶解性の高いジアミン化合物を先に行うことが好ましい。その後、酸二無水物、場合によっては他の共重合成分を加え、末端封止剤となる酸、または酸無水物を加えて重合させる。

- [0053] 脂肪族基を有するジアミンを導入する場合、ジカルボン酸を活性カルボン酸基で置換した化合物とジアミン化合物との反応は70～100℃で行うことが好ましい。
- [0054] ポリアミド構造については上記重合法においてジカルボン酸またはジカルボン酸を活性カルボン酸基で置換した化合物に由来する構造である。
- [0055] ポリイミド構造については、上記重合法において、酸二無水物に由来する構造であり、重合中にポリアミド酸またはカルボン酸をエステル化剤で反応させたポリアミド酸エステル構造を得て、これをさらに反応系中で脱水閉環させることでポリイミドを得る方法や、イミド構造を有するモノマーを反応させる方法、ポリイミドポリマーを混合することによってイミド構造を導入する方法、を利用して合成することができる。
- [0056] 本発明に用いられる（A）アルカリ可溶性樹脂は、上記の方法で重合させた後、多量の水またはメタノールおよび水の混合液などに投入し、沈殿させて濾別乾燥し、単離することが好ましい。乾燥温度は40～100℃が好ましく、より好ましくは50～80℃である。この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、熱硬化後の膜特性を向上させることができる。
- [0057] （A）アルカリ可溶性樹脂の重合に用いる有機溶剤としては有機溶剤としては、例えば、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチル－2－ピロリドン、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン、N，N’－ジメチルプロピレン尿素、N，N－ジメチルイソ酪酸アミド、N，N－ジメチルラクタアミド、N，N－ジメチルプロパンアミド、メトキシ－N，N－ジメチルプロパンアミドのアミド類、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、δ－バレロラクトン、γ－カプロラクトン、ε－カプロラクトン、α－メチル－γ－ブチロラクトンなどの環状エステル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート類、トリエチレングリコールなどのグリコール類、m－クレゾール、p－クレゾールなどのフェノール類、アセトフェノン、スルホラン、ジメチルスルホキシド

、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチルなどが挙げられるがこれらに限定されない。

[0058] 本発明の（Ａ）アルカリ可溶性樹脂は、（Ｂ）感光剤と（Ｃ）溶剤と混合することで感光性樹脂組成物として使用することができる。

[0059] （Ｂ）感光剤として光酸発生剤を含有した感光性樹脂組成物は、ポジ型感光性樹脂組成物として使用することができる。また、感光剤として光重合性化合物および光重合開始剤を含有した感光性樹脂組成物は、ネガ型感光性樹脂組成物として使用することができる。

[0060] ネガ型感光性樹脂組成物よりも、ポジ型感光性組成物の方が、解像度に優れるため、微細な加工パターンを形成する用途には適している。

[0061] ポジ型感光性樹脂組成物の光酸発生剤としては、キノンジアジド化合物を含有することが好ましい。キノンジアジド化合物としては、ポリヒドロキシ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合したもの、ポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がスルホンアミド結合したもの、ポリヒドロキシポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合および／またはスルホンアミド結合したものなどが挙げられる。これらポリヒドロキシ化合物、ポリアミノ化合物、ポリヒドロキシポリアミノ化合物の全ての官能基がキノンジアジドで置換されていなくてもよいが、平均して官能基全体の４０モル％以上がキノンジアジドで置換されていることが好ましい。このようなキノンジアジド化合物を含有させることで、一般的な紫外線である水銀灯のｉ線（波長３６５ｎｍ）、ｈ線（波長４０５ｎｍ）、ｇ線（波長４３６ｎｍ）に感光するポジ型の感光性樹脂組成物を得ることができる。

[0062] ポリヒドロキシ化合物として具体的には、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-C

P、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、メチレン
トリス-FR-CR、BisRS-26X、DML-MBPC、DML-M
BOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-P
TBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、ジメチロール-
BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTris
PC、TriML-P、TriML-35XL、TML-BP、TML-H
Q、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-T
PPHBA、HML-TPHAP（以上、商品名、本州化学工業製）、B
IR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PC
HP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-B
IP-A、46DMOC、46DMOEP、TM-BIP-A（以上、商品
名、旭有機材工業製）、2，6-ジメトキシメチル-4-tert-ブチルフェノ
ール、2，6-ジメトキシメチル-p-クレゾール、2，6-ジアセトキシ
メチル-p-クレゾール、ナフトール、テトラヒドロキシベンゾフェノン、
没食子酸メチルエステル、ビスフェノールA、ビスフェノールE、メチレン
ビスフェノール、BisP-AP（商品名、本州化学工業製）、ノボラック
樹脂などを挙げることができるが、これらに限定されない。

[0063] ポリアミノ化合物として具体的には、1，4-フェニレンジアミン、1，
3-フェニレンジアミン、4，4'-ジアミノジフェニルエーテル、4，4'
'-ジアミノジフェニルメタン、4，4'-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フィドなどを挙げることができるが、こ
れらに限定されない。

[0064] また、ポリヒドロキシポリアミノ化合物として具体的には、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、3，3'
'-ジヒドロキシベンジジンなどを挙げることができるが、これらに限定さ
れない。

[0065] これらの中でも、キノンジアジド化合物が、フェノール化合物および4-
ナフトキノンジアジドスルホニル基とのエステルを含むことが好ましい。こ

れにより i 線露光で高い感度と、より高い解像度を得ることができる。

[0066] 本発明の感光性樹脂組成物に用いるキノンジアジド化合物の含有量は、樹脂 100 質量部に対して、1～50 質量部が好ましく、10～40 質量部がより好ましい。キノンジアジド化合物の含有量をこの範囲とすることにより、露光部と未露光部のコントラストが得られることでより高感度化を図ることができるため好ましい。さらに増感剤などを必要に応じて添加してもよい。

[0067] 本発明の感光性樹脂組成物は、(B) 感光剤として光重合性化合物および光重合開始剤を含有する場合は、光によって不溶化するネガ型感光性樹脂組成物として使用することができる。光重合性化合物は、重合性不飽和官能基を含有するものである。重合性不飽和官能基としては例えば、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等の不飽和二重結合官能基やプロパルギル等の不飽和三重結合官能基が挙げられる。これらの中でも共役型のビニル基、アクリロイル基およびメタクリロイル基から選ばれた基が重合性の面で好ましい。

[0068] またその官能基が含有される数としては安定性の点から 1～4 であることが好ましく、それぞれの基は同一でなくとも構わない。また、光重合性化合物は、数平均分子量が 30～800 のものが好ましい。数平均分子量が 30～800 の範囲であれば、ポリアミドとの相溶性がよく、樹脂組成物溶液の安定性がよい。

[0069] 光重合性化合物としては公知のものを用いることができる。特に好ましく使用できるものとして、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、1, 10-デカンジオールジメタクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、メチレンビスアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルアクリレート、N-メチル-2, 2, 6

、6-テトラメチルピペリジニルアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジメタクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0070] 本発明の感光性樹脂組成物における光重合性化合物の含有量は、樹脂100質量部に対して、5～200質量部とすることが好ましく、相溶性の点から5～150質量部とすることがより好ましい。光重合性化合物の含有量を5質量部以上とすることで、現像時の露光部の溶出を防ぎ、現像後の残膜率の高い樹脂組成物を得ることができる。また、光重合性化合物の含有量を200質量部以下とすることで、膜形成時の膜の白化を抑えることができる。

[0071] 本発明の感光性樹脂組成物をネガ型感光性樹脂組成物として使用する場合の光重合開始剤としては公知のものを用いることができる。例えば、ベンゾフェノン、ミヒラズケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類や3,5'-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ピペリドンなどのベンジリデン類、7-ジエチルアミノ-3-テノニルクマリンなどのクマリン類、2-tert-ブチルアントラキノンなどのアントラキノン類、ベンゾインメチルエーテルなどのベンゾイン類、エチレングリコールジ(3-メルカプトプロピオネート)などのメルカプト類、N-フェニルグリシンなどのグリシン類、1-フェニル-1,2-ブタンジオン-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、ビス(α -イソニトロソプロピオフェノンオキシム)イソフタル、1,2-オクタンジオン-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-(o-ベンゾイルオキシム)、OXE02(商品名、チバススペシャルティケミカルズ(株)製)、NCI-831(商品名、株式会社ADEKA製)などのオキシム類、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンなどの α -アミノアルキルフェノン類などが挙げられる。これらのうち上記オキシム類が好ましく、特に好ましくは、1-フェニル-

1, 2-プロパンジオン-2-(α -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-(α -ベンゾイル)オキシム、ビス(α -イソニトロソプロピオフェノンオキシム)イソフタル、1, 2-オクタンジオン-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-(α -ベンゾイルオキシム)、OXE02、NCI-831である。これらは単独でまたは2種類以上を組み合わせ使用される。

[0072] これらの中で、上記のベンゾフェノン類、グリシン類、メルカプト類、オキシム類、 α -アミノルキルフェノン類、2, 2'-ビス(α -クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾールから選択される組み合わせが光反応の点から好ましい。

[0073] 光重合開始剤の含有量は、(A)アルカリ可溶性樹脂の総量100質量部に対して、0.1~60質量部が好ましく、より好ましくは0.2~40質量部である。0.1質量部以上であると、光照射により十分なラジカルが発生し、感度が向上する点で好ましく、60質量部以下であると、過度なラジカルの発生によって光未照射部が硬化することなくアルカリ現像性が向上する。

[0074] 本発明の感光性樹脂組成物は(C)溶剤を含有する。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、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、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,N'-ジメチルプロピレン尿素、N,N-ジメチルラクタアミドなどの非プロトン性極性溶媒、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、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテートなどのエステル類、乳酸エチル、乳酸メチル、ジアセトンアルコール、3-メチル-

3-メトキシブタノールなどのアルコール類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類等が挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。

[0075] (C) 溶剤の含有量は(A) アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、組成物を溶解させるため、100質量部以上含有することが好ましく、膜厚1 μm 以上の塗膜を形成させるため、1,500質量部以下含有することが好ましい。

[0076] 本発明の感光性樹脂組成物は、前記(C) 溶剤のうち、沸点が150~250℃かつ融点が-30℃以下の(D) 化合物を含有することが好ましい。さらに、(D) 化合物は、分子量が100以上であることが好ましい。融点が-30℃以下であることで、氷点下以下の低温下での硬化膜の機械特性が向上し、半導体デバイスなどの信頼性試験における、熱サイクル試験に対する耐性を向上させることができる。より高い信頼性試験耐性向上のため、融点が-45℃以下であることがより好ましい。沸点が150~250℃であることで、耐熱性や耐薬品性を低下させない範囲で熱処理後の硬化膜中に残留するため、低温下での硬化膜の機械特性向上を得ることができる。また、分子量が100以上であることも、熱処理後の硬化膜中に残留する観点で好ましい。

[0077] すなわち、(D) 化合物としては、沸点が150~250℃かつ融点が-45℃を超え、-30℃以下であり、分子量が100以上である(D-1) 化合物が好ましく、沸点が150~250℃かつ融点が-45℃以下であり、分子量が100以上である(D-2) 化合物がより好ましい。

[0078] 低温下での硬化膜の機械特性向上効果を得られる観点から、(C) 溶剤100質量部のうち、(D) 化合物は0.1質量部以上であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ましい。良好な塗布性と、現像後の高い残膜率を得ることができる観点から、(C) 溶剤100質量部のうち、(D) 化合物は50質量部以下であることが好ましく30質量部以下であることがより好ましい。

[0079] また、熱処理後の硬化膜中の(D) 化合物の含有量は0.05~5000

ppmであることが好ましい。0.05 ppm以上であることで、低温下での硬化膜の機械特性向上効果を得ることができ、より好ましくは0.1 ppm以上である。硬化膜中の(D)化合物の含有量が5000 ppm以下であることで、良好な耐熱性を得ることができる。

[0080] (D-1) 化合物としては、具体的には、ダイアセトンアルコール（沸点167℃、融点-44℃、分子量116.16）、N,N-ジメチルイソブチルアミド（沸点176℃、融点-34℃、分子量115.18）などが挙げられる。この中でも、N,N-ジメチルイソブチルアミドが特に好ましい。

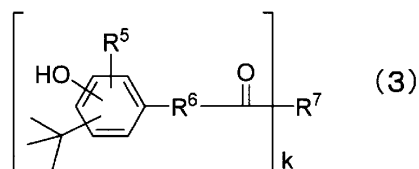
[0081] (D-2) 化合物としては、具体的には、イソプロピルシクロヘキサン（沸点155℃、融点-89℃、分子量126.24）、N-エチルアニリン（沸点206℃、融点-64℃、分子量121.18）、メタエチルトルエン（沸点161℃、融点-96℃、分子量120.19）、パラエチルトルエン（沸点162℃、融点-62℃、分子量120.19）、3-メトキシトルエン（沸点177℃、融点-56℃、分子量122.16）、酢酸ヘキシル（沸点171℃、融点-81℃、分子量144.21）、酢酸ベンジル（沸点215℃、融点-52℃、分子量150.18）、エチレングリコールモノブチルエーテル（沸点171℃、融点-70℃、分子量118.18）、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（沸点156℃、融点-62℃、分子量132.16）、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（沸点192℃、融点-64℃、分子量160.21）、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル（沸点176℃、融点-72℃、分子量148.21）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点193℃、融点-70℃、分子量120.20）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（沸点231℃、融点-68℃、分子量162.23）、3-エトキシプロピオン酸エチル（沸点166℃、融点-75℃、分子量146.19）、N,N-ジメチルオルトトルイジン（沸点185℃、融点-61℃、分子量135.21）、N,N-ジメチルプロパンアミド（沸点174

℃、融点−45℃、分子量101.15)、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド(沸点215℃、融点−49℃、分子量131.17)、2-エチル1-ヘキサノール(沸点183℃、融点−76℃、分子量130.23)、1-ヘキサノール(沸点157℃、融点−52℃、分子量102.17)、ノナン(沸点151℃、融点−54℃、分子量128.26)、3-メチルシクロヘキサノン(沸点170℃、融点−74℃、分子量112.17)、ヘキサン酸エチル(沸点168℃、融点−68℃、分子量144.21)、ヘプタン酸エチル(沸点186℃、融点−66℃、分子量158.24)、マロン酸ジメチル(沸点181℃、融点−62℃、分子量132.12)、マロン酸ジエチル(沸点199℃、融点−51℃、分子量160.17)、3-メチルシクロヘキサノン(沸点169℃、融点−74℃、分子量112.17)などが挙げられる。これらの中でも機械特性向上効果の高さや塗布性の良さから、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(沸点231℃、融点−68℃、分子量162.23)、N,N-ジメチルプロパンアミド(沸点174℃、融点−45℃、分子量101.15)、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド(沸点215℃、融点−49℃、分子量131.17)が好ましい。

[0082] 本発明の感光性樹脂組成物は、(A)アルカリ可溶性樹脂、(B)感光剤、(C)溶剤以外に、下記の添加剤を含有してもよい。

[0083] 添加剤として酸化防止剤を含有することで、信頼性評価後の硬化後の膜の伸度特性や、金属材料との密着性を向上させることができる。酸化防止剤としては一般式(3)で表される化合物が挙げられる。

[0084] [化9]



[0085] 一般式(3)中、R⁵は水素原子または炭素数2以上のアルキル基を表し、

R^6 は炭素数2以上のアルキレン基を表す。 R^7 は、炭素数2以上のアルキレン基、O原子、およびN原子のうち少なくともいずれかを含む1～4価の有機基を示す。 k は1～4の整数を示す。

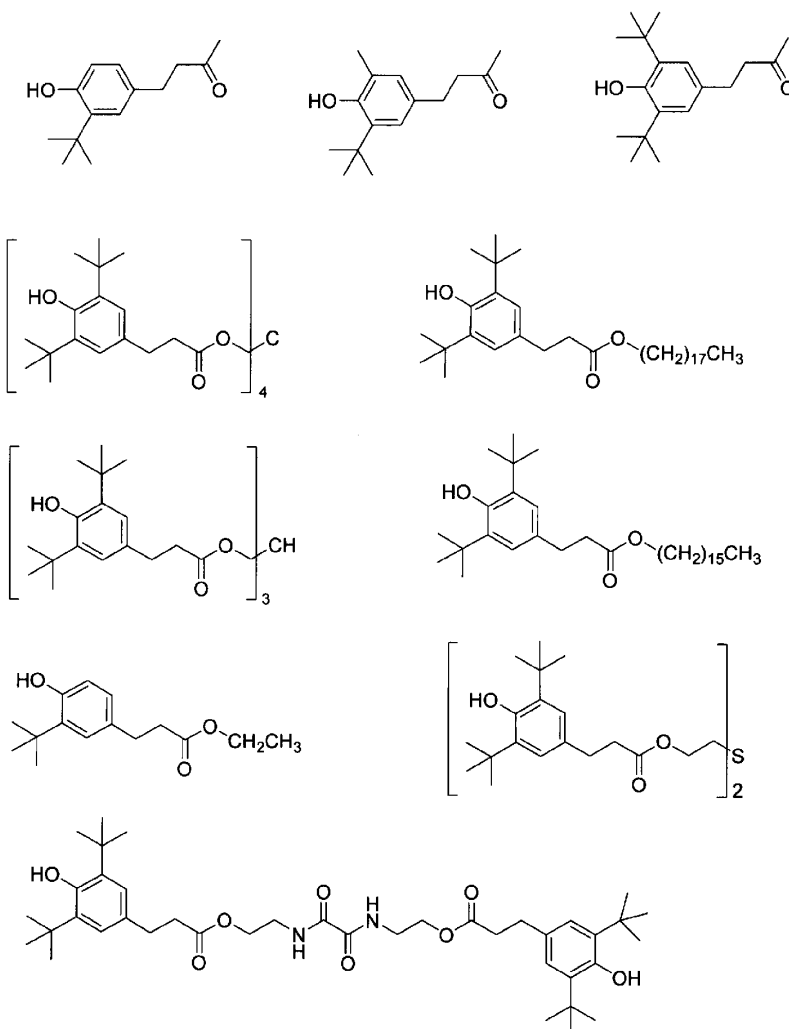
[0086] 一般式(3)で表される化合物は、(A)アルカリ可溶性樹脂の脂肪族基やフェノール性水酸基の酸化劣化を抑制する。また、金属材料への防錆作用により、金属酸化を抑制することができる。

[0087] (A)アルカリ可溶性樹脂と金属材料に同時に作用できるため、 k は2～4の整数がより好ましい。 R^7 としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルエーテル基、アルキルシリル基、アルコキシシリル基、アリール基、アリールエーテル基、カルボキシ基、カルボニル基、アリル基、ビニル基、複素環基、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NHNH-$ 、それらを組み合わせたものなどが挙げられ、さらに置換基を有していてもよい。この中でも、現像液への溶解性や金属密着性の点から、アルキルエーテル、 $-NH-$ を有することが好ましく、樹脂との相互作用と金属錯形成による金属密着性の点から $-NH-$ がより好ましい。

[0088] 下記一般式(3)で表される化合物は、例としては以下のものが挙げられるが、下記構造に限らない。

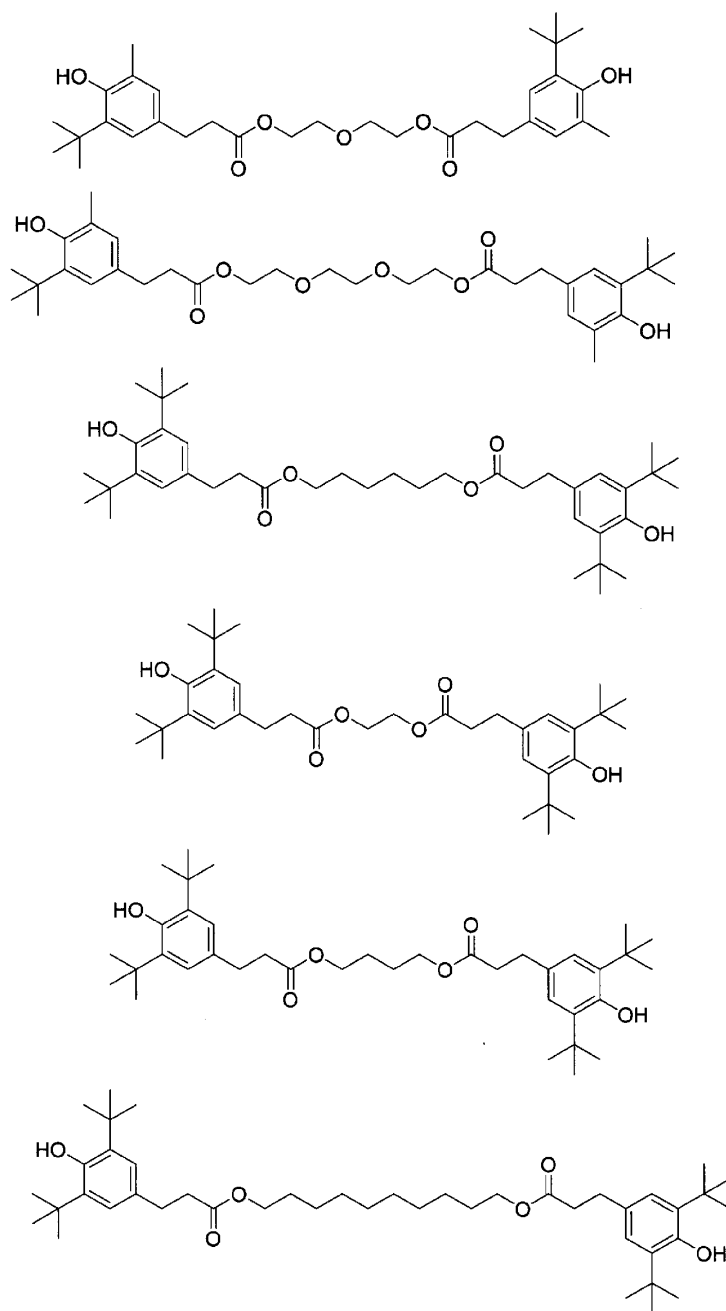
[0089]

[化10]



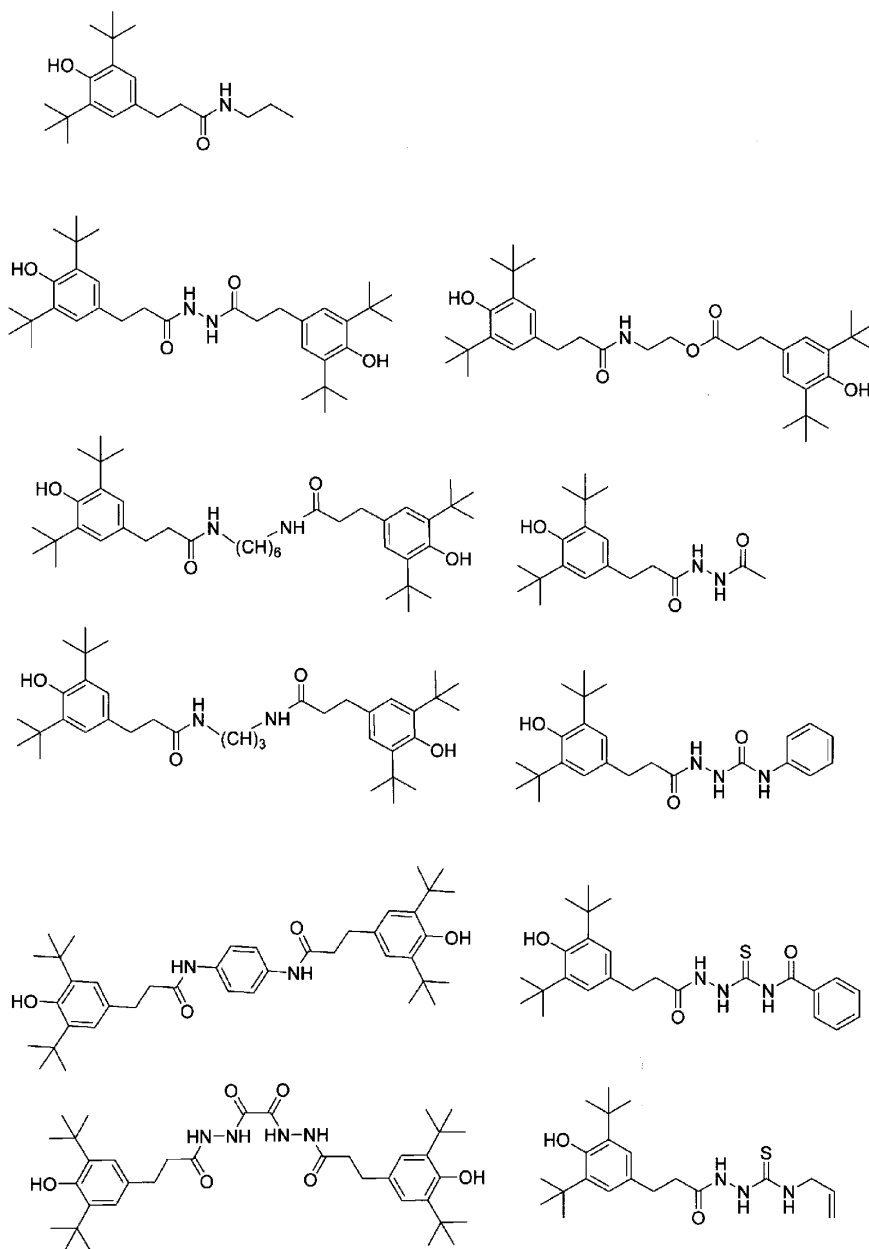
[0090]

[化11]



[0091]

[化13]

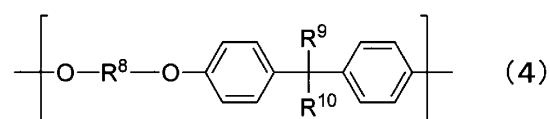


[0093] また、一般式（３）で表される化合物の添加量は、（Ａ）アルカリ可溶性樹脂に対し、０．１～１０質量部が好ましく、０．５～５質量部がより好ましい。添加量が０．１質量部より少ない場合は、信頼性後の伸度特性や金属材料に対する密着性向上の効果が得られにくく、また１０質量部より多い場

合は、感光剤との相互作用により、樹脂組成物の感度低下を招く恐れがある。

[0094] 本発明の感光性樹脂組成物の添加剤として熱架橋剤を含有することで、さらに伸度向上と低応力化が可能である。熱架橋剤としては一般式（４）で表される化合物が挙げられる。

[0095] [化14]



[0096] 一般式（４）中、 R^9 および R^{10} は、各々独立に、水素原子またはメチル基を示す。 R^8 は炭素数２以上のアルキレン基を有する２価の有機基であり、直鎖状、分岐状、および環状のいずれでも良い。

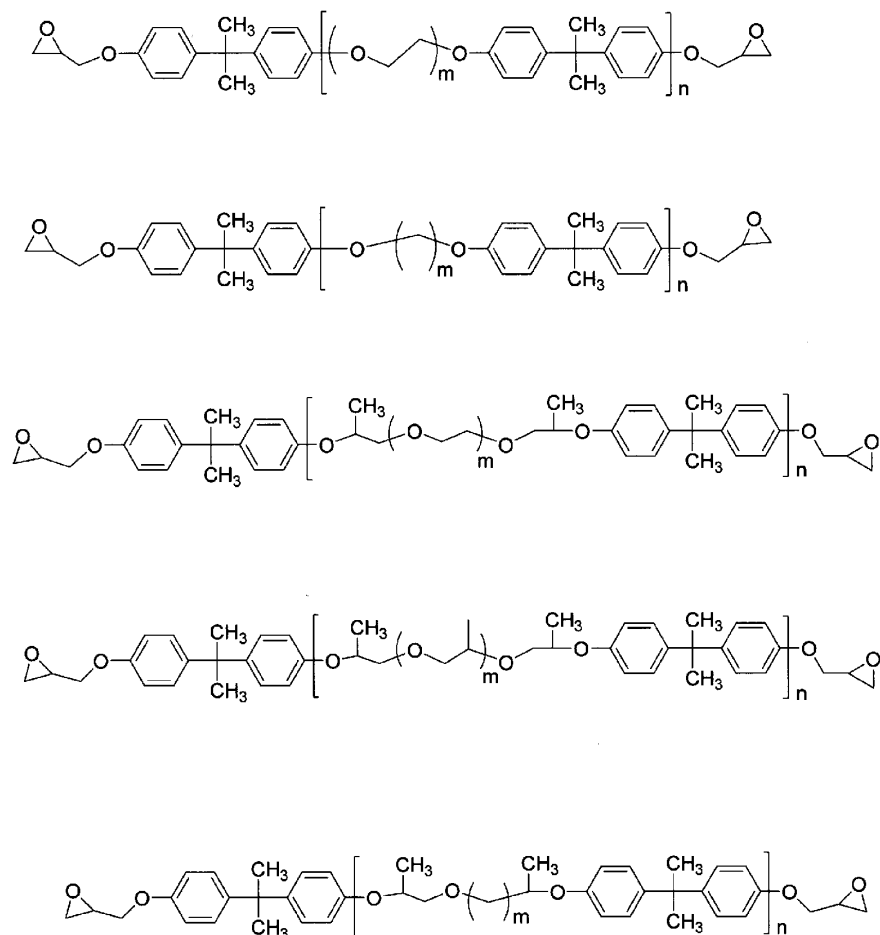
[0097] R^8 は、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルエーテル基、アルキルシリル基、アルコキシシリル基、アリール基、アリールエーテル基、カルボキシ基、カルボニル基、アリル基、ビニル基、複素環基、それらを組み合わせたものなど挙げられ、さらに置換基を有していてもよい。

[0098] 熱架橋剤自体に、柔軟なアルキレン基と剛直な芳香族基を有するため、耐熱性を有しながら、伸度向上と低応力化が可能である。架橋基としては、アクリル基やメチロール基、アルコキシメチル基、エポキシ基が上げられるがこれに限定されない。この中でも、樹脂のフェノール性水酸基と反応し、硬化膜の耐熱性を向上することができる点と、脱水せずに反応することができる点から、エポキシ基が好ましい。

[0099] 上記一般式（４）で表される化合物は、例えば、例としては以下のものが挙げられるが、下記構造に限らない。

[0100]

[化15]



[0101] 式中 n は 1 ～ 5 の整数、 m は 1 ～ 20 の整数である。

[0102] 上記構造の中でも、耐熱性と伸度向上を両立する点から、 n は 1 ～ 2、 m は 3 ～ 7 であることが好ましい。

[0103] また、一般式 (4) で表される化合物の添加量は、(A) アルカリ可溶性樹脂に対し、2 ～ 35 質量部が好ましく、5 ～ 25 質量部がより好ましい。添加量が 5 質量部より少ない場合は、伸度向上と低応力化の効果が得られにくく、また 35 質量部より多い場合は、樹脂組成物の感度低下を招く恐れがある。

[0104] 本発明の感光性樹脂組成物は、上記以外の熱架橋剤を含有しても良い。具

体的には、アルコキシメチル基またはメチロール基を少なくとも2つ有する化合物が好ましい。これらの基を少なくとも2つ有することで、樹脂および同種分子と縮合反応して架橋構造体とすることができる。光酸発生剤、または光重合開始剤と併用することで、感度や硬化膜の機械特性の向上のためにより幅広い設計が可能になる。

[0105] このような化合物の好ましい例としては、例えば、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-POCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DMLBisOCHP-Z、DML-BPC、DML-BisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、NIKALAC（登録商標）MX-290、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MX-279、NIKALAC MW-100LM、NIKALAC MX-750LM（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）が挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。この中でも、HMOM-TPHAP、MW-100LMを添加した場合、キュア時のリフローが起こりにくくなり、パターンが高矩形になるためより好ましい。

[0106] 本発明の感光性樹脂組成物の添加剤として、フェノール性水酸基を有する低分子化合物を含有してもよい。フェノール性水酸基を有する低分子化合物を含有することで、現像時間を短縮することができる。

[0107] これらの化合物としては、例えば、Bis-Z、BisP-EZ、Tek

P-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F（以上、商品名、旭有機材工業（株）製）等が挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。

- [0108] フェノール性水酸基を有する低分子化合物の含有量は、樹脂100質量部に対して、1質量部以上であることで現像時間短縮効果が得られ、40質量部以下とすることでキュア後の収縮残膜率を小さくしないため好ましい。
- [0109] 本発明の感光性樹脂組成物の添加剤として界面活性剤、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することで基板との濡れ性を向上させることができる。
- [0110] また、基板との接着性を高めるために、保存安定性を損なわない範囲で本発明の感光性樹脂組成物にシリコン成分として、トリメトキシアミノプロピルシラン、トリメトキシエポキシシラン、トリメトキシビニルシラン、トリメトキシチオールプロピルシランなどのシランカップリング剤を含有してもよい。シランカップリング剤の好ましい含有量は、ポリアミド樹脂成分100質量部に対して0.01～5質量部である。
- [0111] 本発明の感光性樹脂組成物は、高伸度、高密着性、低弾性、低応力性、高耐熱性といった特性を低下させない範囲で、他のアルカリ可溶性樹脂を含有してもよい。具体的には、ポリイミド前駆体、ポリイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド樹脂、シロキサン樹脂、アクリル酸を共重合したアクリルポリマー、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂、またそれらにメチロール基、アルコキシメチル基やエポキシ基などの架橋基を導入した変性体、それらの共重

合ポリマーなどが挙げられる。このような樹脂は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、トリエチルアミン、ジメチルアミノピリジン、モノエタノールアミン、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、炭酸ナトリウムなどのアルカリの溶液に溶解するものである。これらのアルカリ可溶性樹脂を含有することにより、硬化膜の密着性や優れた感度を保ちながら、各アルカリ可溶性樹脂の特性を付与することができる。

[0112] この中でも、感度を向上させる点に加えて、硬化前後の収縮変化率が低いことから低応力化が可能であるため、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂、またそれらにメチロール基、アルコキシメチル基やエポキシ基などの架橋基を導入した変性体などのフェノール樹脂が好ましい。

[0113] これらの樹脂の好ましい含有量としては、本発明の（A）アルカリ可溶性樹脂 100 質量部に対して、5～200 質量部より好ましくは 15～150 質量部である。

[0114] 本発明の感光性樹脂組成物の粘度は、2～5, 000 mPa・s が好ましい。粘度は、E 型回転粘度計を用いて測定することができる。粘度が 2 mPa・s 以上となるように固形分濃度を調整することにより、所望の膜厚を得ることが容易になる。一方、粘度が 5, 000 mPa・s 以下であれば、均一性の高い塗布膜を得ることが容易になる。このような粘度を有する感光性樹脂組成物は、例えば固形分濃度を 5～60 質量%にすることで容易に得ることができる。

[0115] 次に、本発明の感光性樹脂組成物を用いた硬化膜のレリーフパターンを形成する方法について説明する。

[0116] まず、本発明の感光性樹脂組成物を基板に塗布する。基板としては、シリコンウエハ、セラミックス類、ガリウムヒ素、有機系回路基板、無機系回路基板、シリコンウエハとエポキシ樹脂などの封止樹脂の複合基板、およびこれらの基板に回路の構成材料が配置されたものなどが挙げられるが、これら

に限定されない。有機系回路基板の例としては、ガラス布・エポキシ銅張積層板などのガラス基板銅張積層板、ガラス不織布・エポキシ銅張積層板などのコンポジット銅張積層板、仮張りキャリア基板、ポリエーテルイミド樹脂基板、ポリエーテルケトン樹脂基板、ポリサルフォン系樹脂基板などの耐熱・熱可塑性基板、ポリエステル銅張フィルム基板、ポリイミド銅張フィルム基板などのフレキシブル基板が挙げられる。また、無機系回路基板の例は、ガラス基板、アルミナ基板、窒化アルミニウム基板、炭化ケイ素基板などのセラミック基板、アルミニウムベース基板、鉄ベース基板などの金属系基板が挙げられる。回路の構成材料の例は、銀、金、銅などの金属を含有する導体、無機系酸化物などを含有する抵抗体、ガラス系材料および／または樹脂などを含有する低誘電体、樹脂や高誘電率無機粒子などを含有する高誘電体、ガラス系材料などを含有する絶縁体などが挙げられる。塗布方法としてはスピナーを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スクリーン印刷、ブレードコーター、ダイコーター、カレンダーコーター、メニスカスコーター、バーコーター、ロールコーター、コンマロールコーター、グラビアコーター、スクリーンコーター、スリットダイコーターなどの方法が挙げられる。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が0.1～150 μm になるように塗布される。

[0117] 本発明の感光性樹脂組成物を感光性シートとして使用する場合は、感光性樹脂組成物を基材上に塗布し、有機溶剤を除去し、感光性シートを製造する。

[0118] 感光性樹脂組成物を塗布する基材にはポリエチレンテレフタレート（PET）などを用いることができる。感光性シートをシリコンウエハなどの基板に貼り合わせて用いる際に、基材であるPETフィルムを剥離除去する必要がある場合は、表面にシリコーン樹脂などの離型剤がコーティングされているPETフィルムを用いると、容易に感光性シートとPETフィルムを剥離できるので好ましい。

- [0119] 感光性樹脂組成物をPETフィルム上へ塗布する方法としては、スクリーン印刷、スプレーコーター、バーコーター、ブレードコーター、ダイコーター、スピンコーターなどを用いることができる。有機溶媒を除去する方法としては、オーブンやホットプレートによる加熱の他、真空乾燥、赤外線やマイクロ波などの電磁波による加熱などが挙げられる。ここで、有機溶媒の除去が不十分である場合、次の硬化処理により得られる硬化物が未硬化状態となったり、熱機械特性が不良となったりすることがある。PETフィルムの厚みは特に限定されないが、作業性の観点から、30～80 μ mの範囲であることが好ましい。また、感光性シートの表面を大気中のゴミ等から保護するために、表面にカバーフィルムを貼り合わせてもよい。また、感光性樹脂組成物の固形分濃度が低く、所望する膜厚の感光性シートを作製できない場合は、有機溶媒除去後の感光性シートを2枚以上貼り合わせても良い。
- [0120] 上記の方法にて製造した感光性シートを別の基板上に貼り合わせる場合は、ロールラミネーターや真空ラミネーターなどのラミネート装置を使用しても、ホットプレート上で加熱した基板にゴムローラーを用いて手で貼り合わせても良い。基板へ貼り合わせた後、十分に冷却してからPETフィルムを剥離する。
- [0121] シリコンウエハなどの基板と感光性樹脂組成物との接着性を高めるために、基板を前述のシランカップリング剤で前処理することもできる。例えば、シランカップリング剤をイソプロパノール、エタノール、メタノール、水、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、アジピン酸ジエチルなどの溶媒に0.5～20質量%溶解させた溶液を、スピンコート、浸漬、スプレー塗布、蒸気処理などにより表面処理をする。場合によっては、その後50℃～300℃までの熱処理を行い、基板とシランカップリング剤との反応を進行させる。次に感光性樹脂組成物を基板上に塗布または感光性シートをラミネートした基板を乾燥して、感光性樹脂組成物被膜を得る。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。

[0122] 次に、この感光性樹脂組成物被膜上に所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射し、露光する。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X線などがあるが、本発明では水銀灯のi線(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)を用いることが好ましい。

[0123] パターンを形成するには、露光後、現像液を用いて、ポジ型の場合は露光部を、ネガ型の場合は未露光部を除去する。現像液としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、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溶液が好ましい。また場合によっては、これらのアルカリ溶液にN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを単独あるいは数種を組み合わせたものを添加してもよい。現像は上記の現像液を被膜面にスプレーする、現像液中に浸漬する、あるいは浸漬しながら超音波をかける、基板を回転させながら現像液をスプレーする方法などによって行うことができる。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。

[0124] 現像後、150℃～500℃の温度を加えて熱架橋反応を進行させる。本発明での硬化膜とはこの加熱処理を行った膜を表す。架橋により、耐熱性お

よび耐薬品性を向上することができる。この加熱処理の方法は、温度を選び、段階的に昇温する方法や、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分間～5時間実施する方法を選択できる。前者の一例として、130℃、200℃で各30分ずつ熱処理する方法が挙げられる。後者の一例として室温より400℃まで2時間かけて直線的に昇温するなどの方法が挙げられる。本発明においてのキュア条件としては150℃以上350℃以下が好ましいが、本発明は特に低温硬化時において優れた硬化膜を提供するものであるため、150℃以上230℃以下がより好ましい。

[0125] 本発明の感光性樹脂組成物または感光性シートを上記の方法により200℃の温度で加熱処理した硬化膜において、(A)アルカリ可溶性樹脂がポリベンゾオキサゾール前駆体構造を有するポリヒドロキシアミドを含む場合、ポリヒドロキシアミドのベンゾオキサゾール前駆体構造の閉環率は、低応力性の観点から0～60%であることが好ましく、0～20%であることがより好ましい。閉環率がこの範囲にあることで、低応力の硬化膜が得られる。

[0126] 閉環率の算出は以下のように行う。シリコンウエハ上に塗布した感光性樹脂組成物を、120℃で3分間乾燥し、さらにこの塗布膜を200℃で10分、または320℃で10分加熱して硬化膜(200℃で加熱した硬化膜を(A)、320℃で加熱した硬化膜を(B)とする)を形成する。これらの硬化膜(A)、および硬化膜(B)の赤外吸収スペクトルを測定し、1570 cm^{-1} 付近のC=C(C=N)伸縮振動に起因するピークの吸光度を求め、硬化膜(B)のポリベンゾオキサゾール前駆体構造を有するポリヒドロキシアミド(以下、単にポリヒドロキシアミドという場合がある。)の閉環率を100%として、硬化膜(A)の閉環率を算出する。

[0127] 本発明の感光性樹脂組成物によれば、脂肪族鎖を有することにより低弾性率の硬化膜が得られ、脂肪族鎖により上昇しやすくなるポリヒドロキシアミドの閉環率をジフェニルエーテル構造を有することで抑制することができる。

[0128] 弾性率の低下と、ポリヒドロキシアミド閉環反応に伴う膜の収縮を抑える

ことで、低応力性が得られる。

[0129] 本発明の感光性樹脂組成物または感光性シートから形成された硬化膜は、耐熱性樹脂被膜であり、半導体装置や、多層配線板等の電子部品、中でも半導体電子部品に使用することができる。具体的には、半導体のパッシベーション膜、半導体素子の表面保護膜（半導体保護膜）や層間絶縁膜、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が、これに制限されず、様々な構造をとることができる。

[0130] 次に、本発明の感光性樹脂組成物を用いた、バンプを有する半導体装置への応用例について図面を用いて説明する（応用例１）。図１は、本発明のバンプを有する半導体装置のパット部分の拡大断面図である。図１に示すように、シリコンウエハ１には入出力用のアルミニウム（以下、Ａｌ）パッド２上にパッシベーション膜３が形成され、そのパッシベーション膜３にビアホールが形成されている。更に、この上に本発明の感光性樹脂組成物によるパターンとして絶縁膜４が形成され、更に、金属（Ｃｒ、Ｔｉ等）膜５がＡｌパッド２と接続されるように形成され、電解めっき等で金属配線（Ａｌ、Ｃｕ等）６が形成されている。金属膜（Ｃｒ、Ｔｉ等）５はハンダバンプ１０の周辺をエッチングして、各パッド間を絶縁する。絶縁されたパッドにはバリアメタル８とハンダバンプ１０が形成されている。絶縁膜７の感光性樹脂組成物はスクライブライン９において、厚膜加工を行うことができる。また、本発明の樹脂は高伸度性に優れるため、樹脂自体が変形することで、実装時も封止樹脂からの応力を緩和することできるため、バンプや配線、low-k層のダメージを防ぎ、高信頼性の半導体装置を提供できる。

[0131] 次に、半導体装置の詳細な作製方法について図２に記す。図２の２aに示すように、シリコンウエハ１に入出力用のＡｌパッド２、さらにパッシベーション膜３を形成させ、本発明の感光性樹脂組成物によるパターンとして絶縁膜４を形成させる。続いて、図２の２bに示すように、金属（Ｃｒ、Ｔｉ等）膜５をＡｌパッド２と接続されるように形成させ、図２の２cに示すように、金属配線（Ａｌ、Ｃｕ等）６をメッキ法で成膜する。次に、図２の２

d' に示すように、本発明の感光性樹脂組成物を塗布し、フォトリソ工程を経て図2の2dに示すようなパターンとして絶縁膜7を形成する。絶縁膜7の上にさらに配線（いわゆる再配線）を形成することができる。2層以上の多層配線構造を形成する場合は、上記の工程を繰り返して行うことにより、2層以上の再配線が、本発明の樹脂組成物から得られた層間絶縁膜により分離された多層配線構造を形成することができる。この際、形成された絶縁膜は複数回にわたり各種薬液と接触することになるが、本発明の樹脂組成物から得られた絶縁膜は密着性に優れているために、良好な多層配線構造を形成することができる。多層配線構造の層数には上限はないが、10層以下のものが多く用いられる。

[0132] 次いで、図2の2eおよび2fに示すように、バリアメタル8、ハンダバンプ10を形成する。そして、最後のスクライブライン9に沿ってダイシングしてチップ毎に切り分ける。

[0133] 次に、本発明の感光性樹脂組成物を用いた、バンプを有する半導体装置への応用例2について図面を用いて説明する。図3は、本発明の絶縁膜を有する半導体装置のパット部分の拡大断面図であり、ファンアウトウエハレベルパッケージ（ファンアウトWLP）とよばれる構造である。上記の応用例1と同様にA1パッド2、パッシベーション膜3が形成されたシリコンウエハ1はダイシングされチップごとに切り分けられた後、封止樹脂11で封止される。この封止樹脂11とチップ上に渡り、本発明の感光性樹脂組成物によるパターンとして絶縁膜4が形成され、更に、金属（Cr、Ti等）膜5、金属配線（Al、Cu等）6が形成される。その後、チップ外の封止樹脂上に形成された絶縁膜7の開口部にバリアメタル8とハンダバンプ10が形成される。ファンアウトWLPは、半導体チップの周辺にエポキシ樹脂等の封止樹脂を用いて拡張部分を設け、半導体チップ上の電極から該拡張部分まで再配線を施し、拡張部分にもはんだボールを搭載することで必要な端子数を確保した半導体パッケージである。ファンアウトWLPにおいては、半導体チップの主面と封止樹脂の主面とが形成する境界線を跨ぐように配線が設置

される。すなわち、金属配線が施された半導体チップおよび封止樹脂という2種以上の材料からなる基材の上に層間絶縁膜が形成され、該層間絶縁膜の上に配線が形成される。

[0134] 次に、本発明の感光性樹脂組成物を再配線間の層間絶縁膜として配置し、その上にシリコンチップと封止樹脂を配置する、RDL（再配線層）ファースト方式のファンアウトWLPの製造方法を説明する。

[0135] 支持基板として、ガラス基板やシリコンウエハ、セラミック基板を用いる。その上に仮貼り材料を配置する。仮貼り材料としては、ポリイミドやポリシロキサンなどが好適に用いられ、ロールラミネーターや真空ラミネーターなどのラミネート装置、または手動で貼り合わせることで配置する。その上に本発明の感光性樹脂組成物または感光性シートから得られる絶縁膜を層間絶縁膜とした再配線層を形成し、シリコンチップと封止樹脂を配置後、仮貼り材料が配置された支持基板と再配線層を剥離する。

[0136] このタイプのパッケージでは、支持基板として、シリコンウエハよりも反りやすいガラス基板などが使用されることが多いため、絶縁膜が低応力であることが好ましく、本発明の感光性樹脂組成物が好適に用いられる。

[0137] これ以外にも、半導体チップをガラスエポキシ樹脂基板に形成された凹部に埋め込んだタイプの半導体パッケージでは、半導体チップの主面とプリント基板の主面との境界線を跨ぐように配線が設置される。この態様においても、2種以上の材料からなる基材の上に層間絶縁膜が形成され、該層間絶縁膜の上に配線が形成される。本発明の樹脂組成物を硬化してなる硬化膜は、高伸度と、金属配線が施された半導体チップに高い密着力を有するとともに、エポキシ樹脂等へ封止樹脂にも高い密着力を有するため、2種以上の材料からなる基材の上に設ける層間絶縁膜として好適に用いられる。

[0138] また、ファンアウトWLPにおいては、再配線の微細化が進んでいる。本発明の感光性樹脂組成物の硬化膜は、金属配線の幅と隣り合う配線同士の間隔が5 μm 以下の配線にも高い金属密着性を有するため、微細な再配線にも好適に用いられる。

[0139] 次に、本発明の感光性樹脂組成物を用いた、インダクタ装置のコイル部品への応用例3について図面を用いて説明する。図4は本発明の絶縁膜を有するコイル部品の断面図である。図4に示すように、基板12には絶縁膜13、その上にパターンとして絶縁膜14が形成される。基板12としてはフェライト等が用いられる。本発明の感光性樹脂組成物は絶縁膜13と絶縁膜14のどちらに使用してもよい。このパターンの開口部に金属(Cr、Ti等)膜15が形成され、この上に金属配線(Ag、Cu等)16がめっき形成される。金属配線16(Ag、Cu等)はスパイラル上に形成されている。13～16の工程を複数回繰り返し、積層させることでコイルとしての機能を持たせることができる。最後に金属配線16(Ag、Cu等)は金属配線17(Ag、Cu等)によって電極18に接続され、封止樹脂19により封止される。

実施例

[0140] 以下、実施例を挙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。

[0141] まず、各実施例および比較例における評価方法について説明する。評価には、あらかじめ1 μ mのポリテトラフルオロエチレン製のフィルター（住友電気工業（株）製）で濾過した感光性樹脂組成物（以下ワニスと呼ぶ）を用いた。

[0142] (1) 分子量測定、モノマー比分析

合成した(A)アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量(Mw)は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）装置Waters 2690-996（日本ウォーターズ（株）製）を用いて確認した。展開溶媒をN-メチル-2-ピロリドン（以降NMPと呼ぶ）99.3質量%、塩化リチウム0.2質量%、リン酸0.5質量%として測定し、ポリスチレン換算で重量平均分子量(Mw)を計算した。

また、(A)アルカリ可溶性樹脂中のモノマー比率、 n^1/n^2 については、重ジメチルスルホキシドに樹脂を溶解させ、 $^1\text{H-NMR}$ 分析を行った。各モ

ノマー成分に固有のピークの面積比からモノマー比率、 n^1/n^2 を算出した。得られたピーク面積から分析した。

[0143] (2) 現像残膜率の評価

8インチシリコンウエハ上にワニスを回転塗布し、次いで、120℃のホットプレート（東京エレクトロン（株）製 ACT-8 使用）で3分間ベークし、厚さ10 μ mのプリベーク膜を作製した。この膜を、i線ステッパー（NIKON NSR i9）を用いて0~1000mJ/cm²の露光量にて10mJ/cm²ステップで露光した。露光後、2.38質量%のテトラメチルアンモニウム（TMAH）水溶液（三菱ガス化学（株）製、ELM-D）で90秒間現像し、ついで純水でリンスして、10 μ mの孤立パターンを有する現像膜を得た。

[0144] プリベーク膜に対する現像膜の膜厚の割合を残膜率とした（残膜率＝（現像膜の膜厚）／（プリベーク膜の膜厚）×100）。残膜率はパターン加工の安定性を高める点で70%以上が好ましく、80%以上がより好ましい。また、感度の点で90%以下が好ましい。

[0145] (3) パターン加工性の評価

(2) 10 μ mの孤立パターンが得られたものを良好、現像液への溶解性が低くパターンが形成できなかったものや、溶解性が高くパターンが流れてしまったものを不可とした。

[0146] (4) 加熱処理によるプリベーク膜の硬化

120℃で3分間プリベークを行った後の膜厚が10 μ mとなるように、塗布現像装置ACT-8（東京エレクトロン（株）製）を使用し、ワニスをシリコンウエハ上にスピコート法で塗布した（塗布現像装置ACT-8を使用）。プリベークした後、イナートオープンCLH-21CD-S（光洋サーモシステム（株）製）を用いて、窒素気流下において酸素濃度20ppm以下で毎分3.5℃の昇温速度で170℃まで昇温し、170℃で1時間加熱処理を行なった。温度が50℃以下になったところでシリコンウエハを取り出し、硬化膜を得た。

[0147] (5) ポリヒドロキシアミド閉環率の評価

ワニスをシリコンウエハ上にスピンコートして、 120°C で3分間乾燥し、膜厚 $5\mu\text{m}$ の塗布膜を得た。この塗布膜をホットプレートにて 200°C で10分加熱したもの（硬化膜A）と、 320°C で10分加熱したもの（硬化膜B）を作製した。硬化膜A、および硬化膜Bの赤外吸収スペクトルを測定し、 1570cm^{-1} 付近の $\text{C}=\text{C}$ ($\text{C}=\text{N}$) 伸縮振動に起因するピークの吸光度を求めた。硬化膜Bのポリヒドロキシアミドの閉環率を100%として、硬化膜Aの閉環率を算出した。低応力化の点から、閉環率は60%以下が好ましく、40%以下がより好ましく、さらに20%以下であることが好ましい。

[0148] (6) 硬化膜中の(D)化合物含有量測定

塗布現像装置ACT-8を用いて、8インチシリコンウエハ上にスピンコート法で感光性樹脂組成物を塗布し、 120°C で3分間ホットプレートにてベークをして膜厚 $11.0\mu\text{m}$ のプリベーク膜を作製した。その後、前記ACT-8を用いて、2.38% TMAH水溶液を用いて現像時の膜減りが $1.0\mu\text{m}$ になる時間で現像した後、純水でリンス後、振り切り乾燥し、現像後ベタ膜を(4)の条件下のイナータオープン中で加熱処理し、硬化膜を得た。

[0149] 得られた硬化膜の膜厚を測定し、そのうち $1\times 5\text{cm}$ を切り出し、ページ・アンド・トラップ法にて吸着捕捉した。具体的には、採取した硬化膜をページガスとしてヘリウムを用いて 250°C で60分間加熱し、脱離した成分を吸着管に捕集した。

[0150] 捕集した成分を熱脱離装置を用い、一次脱離条件 260°C で15分、二次吸着脱離条件 -27°C および 320°C 5分で熱脱離させ、次いで、GC-MS装置7890/5975C (Agilent社製)を用い、カラム温度： $40\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、キャリアガス：ヘリウム ($1.5\text{mL}/\text{min}$)、スキャン範囲： $m/Z 29\sim 600$ の条件で、GC-MS分析を実施した。(D)化合物の各成分で上記と同一条件でGC-MS分析して検量線を作成するこ

とで、ガス発生量を算出した。

[0151] 得られた値 (μg) を面積 5 cm^2 で割り、 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ にした。その値を (A) アルカリ可溶性樹脂の密度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$) に膜厚 (cm) を掛けた値で割り 100 万倍し、硬化膜中における化合物 (D) の総含有量 (ppm) を算出した。

[0152] (7) 応力評価

(6) で得た硬化膜をストレス装置 FLX2908 (KLA Tencor 社製) にて測定した。応力は 25 MPa 以下であることが好ましく、20 MPa であることがより好ましい。

[0153] (8) 弾性率・伸度評価

ワニス を 8 インチ の シリコン ウエハ 上 に、120℃ で 3 分間の プリベーク 後の膜厚が $11\text{ }\mu\text{m}$ となる ように 塗布 現像 装置 ACT-8 を用いて スピンコート 法で 塗布 および プリベーク した 後、イナート オープン CLH-21CD-S (光洋サーモシステム (株) 製) を用いて (4) の条件で 加熱処理 を行なった。温度が 50℃ 以下になった ところで ウエハ を取り出し、45 質量% のフッ化水素酸に 5 分間 浸漬 することで、ウエハ から 樹脂 組成物 の膜を 剥がした。この膜を 幅 1 cm、長さ 9 cm の短冊状に 切断 し、テンシロン RTM-100 ((株) オリエンテック 製) を用いて、室温 23.0℃、湿度 45.0% RH 下で 引張速度 50 mm/分 で 引っ張り、破断点 伸度、引っ張り 弾性率 の測定を行なった。測定は 1 検体につき 10 枚の短冊について行ない、結果から 上位 5 点の 平均値 を求めた。破断点 伸度は 40% 以上であることが好ましく、50% 以上であることがより好ましく、70% 以上であることがさらに好ましい。また、弾性率は 2.5 MPa 以下であることが好ましく、2.0 MPa 以下であることがより好ましい。

[0154] (9) 高温試験後の伸度性評価 (耐熱性の評価)

(8) で得られた硬化膜を高温保存試験機を用いて、大気中、150℃ で 500 時間 保存試験 を行った。ウエハ を取り出し、45 質量% のフッ化水素酸に 5 分間 浸漬 することで、ウエハ から 樹脂 組成物 の膜を 剥がした。この膜

を幅 1 c m、長さ 9 c mの短冊状に切断し、テンシロン R T M-1 0 0（（株）オリエンテック製）を用いて、室温 2 3 . 0℃、湿度 4 5 . 0 % R H 下で引張速度 5 0 m m / 分で引っ張り、破断点伸度の測定を行なった。測定は 1 検体につき 1 0 枚の短冊について行ない、結果から上位 5 点の平均値を求めた。高温試験後の破断点伸度は 3 0 % 以上であることが好ましく、5 0 % 以上であることがより好ましい。

[0155] （ 1 0 ） 低温での伸度評価

（ 8 ） で得られた短冊状の硬化膜を用いて、- 5 5℃の雰囲気下で引張速度 5 0 m m / 分で引っ張り、破断点伸度の測定を行なった。測定は 1 検体につき 1 0 枚の短冊について行ない、結果から上位 5 点の平均値を求めた。低温での破断点伸度は 1 5 % 以上であることが好ましく、2 0 % 以上であることがより好ましい。

[0156] （ 1 1 ） C u 密着性評価

シリコンウエハ上にチタン、銅を 1 0 0 n m スパッタリングし、その後電解めっきにて銅めっき膜を 2 μ m の厚みで形成された金属材料層を表面に有する基板（銅めっき基板）を用意した。この基板上にワニス（ミカサ（株）製）を用いてスピンコート法で塗布し、次いでホットプレート（大日本スクリーン製造（株）製 D - S P I N）を用いて 1 2 0℃で 3 分ベークし、最終的に厚さ 8 μ m のプリベーク膜を作製した。これらの膜をクリーンオープン（光洋サーモシステム（株）製 C L H - 2 1 C D - S）を用いて、窒素気流下（酸素濃度 2 0 p p m 以下）、1 4 0℃で 3 0 分、次いでさらに昇温して 2 0 0℃にて 1 時間キュアし、感光性樹脂硬化膜を得た。硬化膜に片刃を使用して 2 m m 間隔で 1 0 行 1 0 列の碁盤目状の切り込みをいれた後、高温保存試験機を用いて、大気中、1 5 0℃で 5 0 0 時間保存試験を行った。セロテープ（登録商標）による引き剥がしによって 1 0 0 マスのうち何マス剥がれたかを計数し、金属材料／樹脂硬化膜間の密着特性の評価を行なった。剥がれ個数は 2 0 個以下であることが好ましく、0 個であることがより好ましい。

[0157] 以下の実施例、比較例に示す酸二無水物、ジアミンの略称の名称は下記の通りである。

ODPA : 3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物

SIDA : 1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン

BAHF : 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

DMIB : N, N-ジメチルイソブチルアミド (沸点 176℃、融点 -34℃、分子量 115.18)

DMPA : N, N-ジメチルプロパンアミド (沸点 : 174℃ 融点 : -45℃、分子量 101.15)

MDMPA : 3-メトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド (沸点 : 215℃ 融点 : -49℃、分子量 131.17)

BC : ジエチレングリコールモノブチルエーテル (沸点 : 231℃ 融点 : -68℃、分子量 162.23)

KBM-1003 : ビニルトリメトキシシラン

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

NA : 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸

GBL : γ-ブチロラクトン (沸点 : 204℃ 融点 : -44℃)

ジアミンA : 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル

ジアミンB : 3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル

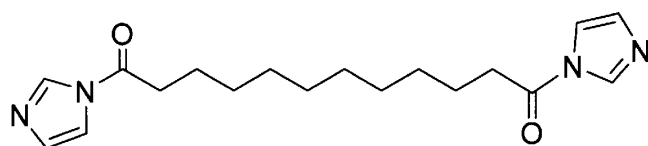
ジアミンC : ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}エーテル。

[0158] 合成例A ジカルボン酸誘導体Aの合成

窒素気流下、250mlの三頸フラスコ中にイミダゾール27.2g(0.4mol)を入れ、NMP100gに室温で攪拌溶解させた。これを-5℃以下に冷却し、ドデカン二酸ジクロリド(26.72g、0.1mol)を100gのNMPに溶解させた液体を、反応溶液の温度が0℃を越えないよう

にして1時間かけて滴下した。滴下後、室温にて反応溶液をさらに3時間攪拌し、1 Lの純水に投入して沈殿物を濾過した。濾過した沈殿物を純水で数回洗浄し、50℃の真空オーブンで100時間乾燥して、下記式で示されるジカルボン酸誘導体Aを得た。

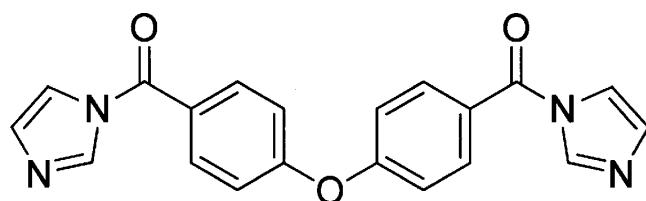
[0159] [化16]



[0160] 合成例B ジカルボン酸誘導体Bの合成

窒素気流下、250 mlの三頸フラスコ中にイミダゾール27.2 g (0.4 mol)を入れ、塩化メチレン100 gを入れて室温で攪拌した。これを-5℃以下に冷却し、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロリド29.5 g (0.1 mol)を100 gの塩化メチレンに分散させた液体を、反応溶液の温度が0℃を越えないようにして1時間かけて滴下した。滴下後、室温にて反応溶液をさらに3時間攪拌し、反応中に生じた沈殿物を濾過した。濾過した沈殿物を純水で数回洗浄し、50℃の真空オーブンで100時間乾燥して、下記式で示されるジカルボン酸誘導体Bを得た。

[0161] [化17]



[0162] 実施例1

[樹脂(a)の合成]

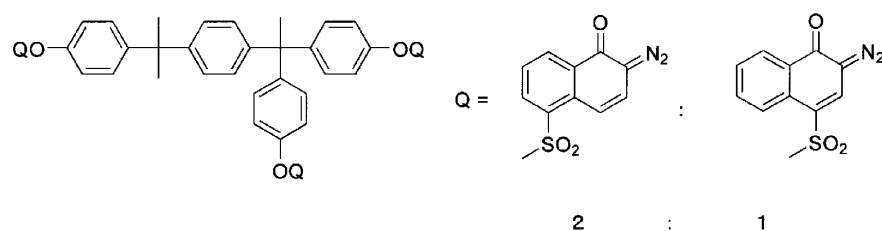
乾燥窒素気流下、ジアミンA (2.00 g、0.010 mol)、BAHF (12.82 g、0.035 mol)、SiDA (0.62 g、0.0025

モル)をNMP 100 gに溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体A (4.96 g、0.015モル)、ジカルボン酸誘導体B (10.75 g、0.030モル)、ODPA (0.78 g、0.0025モル)、NA (0.82 g、0.0050モル)をNMP 25 gとともに加えて、85℃で3時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸 (13.20 g、0.25モル)をNMP 25 gとともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水 1.5 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、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、樹脂(a)の粉末を得た。樹脂の¹H-NMRスペクトルの各成分のピーク比から酸成分中の脂肪族鎖のモル比は32モル%、ジアミン成分中のジフェニルエーテル構造のモル比は21モル%、 n^1/n^2 は18.0であった。樹脂成分のモル比等を表1、2に示す。

[0163] [ワニスの作製と評価]

得られた樹脂(a) 10 gに下記式で表される光酸発生剤を2.0 g、H MOM-TPHAPを0.5 g、MW-100LMを0.5 g、KBM-1003を0.1 g、溶剤としてγ-ブチロラクトンを20 g加えてワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表3、4に示す。

[0164] [化18]



[0165] 実施例 2

[樹脂(b)の合成]

乾燥窒素気流下、ジアミンA (2.00 g、0.010モル)、BAHF (13.73 g、0.038モル)をNMP 100 gに溶解させた。ここに

、ジカルボン酸誘導体A（7.43 g、0.023 mol）、ジカルボン酸誘導体B（8.06 g、0.023 mol）をNMP 25 gとともに加えて、85℃で3時間反応させた。次に、SiDA（0.62 g、0.0025 mol）、ODPA（0.78 g、0.0025 mol）、NA（0.82 g、0.0050 mol）をNMP 25 gとともに加えて、85℃で1時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸（13.20 g、0.25 mol）をNMP 25 gとともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水1.5 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、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、樹脂（b）の粉末を得た。樹脂の¹H-NMRスペクトルの各成分のピーク比から酸成分中の脂肪族鎖のモル比は47 mol%、ジアミン成分中のジフェニルエーテル構造のモル比は20 mol%、 n^1/n^2 は18.0であった。樹脂成分のモル比等を表1、2に示す。

[0166] [ワニスの作製と評価]

得られた樹脂（b）10 gを使用して実施例1と同様にワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表3、4に示す。

[0167] 実施例3

 [樹脂（c）の合成]

乾燥窒素気流下、ジアミンA（2.00 g、0.010 mol）、BAHF（12.82 g、0.038 mol）をNMP 100 gに溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体A（9.91 g、0.030 mol）、ジカルボン酸誘導体B（5.38 g、0.015 mol）をNMP 25 gとともに加えて、85℃で3時間反応させた。次に、SiDA（0.62 g、0.0025 mol）、ODPA（0.78 g、0.0025 mol）、NA（0.82 g、0.0050 mol）をNMP 25 gとともに加えて、85℃で1時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸（13.20 g、0.25 mol）をNMP 25 gとともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水1.5 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、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、樹脂(c)の粉末を得た。樹脂の¹H-NMRスペクトルの各成分のピーク比から酸成分中の脂肪族鎖のモル比は63モル%、ジアミン成分中のジフェニルエーテル構造のモル比は21モル%、 n^1/n^2 は18.0であった。樹脂成分のモル比等を表1、2に示す。

[0168] [ワニスの作製と評価]

得られた樹脂(c)10gを使用して実施例1と同様にワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表3、4に示す。

[0169] 実施例4

[樹脂(d)の合成]

乾燥窒素気流下、ジアミンA(0.50g、0.0025モル)、BAHF(15.57g、0.043モル)をNMP100gに溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体A(7.43g、0.023モル)、ジカルボン酸誘導体B(8.06g、0.023モル)をNMP25gとともに加えて、85℃で3時間反応させた。次に、SiDA(0.62g、0.0025モル)、ODPA(0.78g、0.0025モル)、NA(0.82g、0.0050モル)をNMP25gとともに加えて、85℃で1時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸(13.20g、0.25モル)をNMP25gとともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水1.5L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、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、樹脂(d)の粉末を得た。樹脂の¹H-NMRスペクトルの各成分のピーク比から酸成分中の脂肪族鎖のモル比は47モル%、ジアミン成分中のジフェニルエーテル構造のモル比は5モル%、 n^1/n^2 は18.0であった。樹脂成分のモル比等を表1、2に示す。

[0170] [ワニスの作製と評価]

得られた樹脂(d)10gを使用して実施例1と同様にワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表3、4に示す。

[0171] 実施例 5

[樹脂 (e) の合成]

乾燥窒素気流下、ジアミン A (2.50 g、0.013 モル)、BAHF (12.82 g、0.035 モル) を NMP 100 g に溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体 A (7.43 g、0.023 モル)、ジカルボン酸誘導体 B (8.06 g、0.023 モル) を NMP 25 g とともに加えて、85℃で3時間反応させた。次に、SiDA (0.62 g、0.0025 モル)、ODPA (0.78 g、0.0025 モル)、NA (0.82 g、0.0050 モル) を NMP 25 g とともに加えて、85℃で1時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸 (13.20 g、0.25 モル) を NMP 25 g とともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水 1.5 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、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、樹脂 (e) の粉末を得た。樹脂の¹H-NMR スペクトルの各成分のピーク比から酸成分中の脂肪族鎖のモル比は47モル%、ジアミン成分中のジフェニルエーテル構造のモル比は25モル%、 n^1/n^2 は18.0であった。樹脂成分のモル比等を表1、2に示す。

[0172] [ワニスの作製と評価]

得られた樹脂 (e) 10 g を使用して実施例 1 と同様にワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表3、4に示す。

[0173] 実施例 6

[樹脂 (f) の合成]

乾燥窒素気流下、ジアミン A (2.00 g、0.010 モル)、BAHF (12.82 g、0.035 モル) を NMP 100 g に溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体 A (5.29 g、0.016 モル)、ジカルボン酸誘導体 B (9.85 g、0.028 モル) を NMP 25 g とともに加えて、85℃で3時間反応させた。次に、SiDA (0.62 g、0.0025 モル)、ODPA (1.24 g、0.0040 モル)、NA (0.82 g、0.

0.050モル)をNMP 25 gとともに加えて、85℃で1時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸(13.20 g、0.25モル)をNMP 25 gとともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水1.5 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、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、樹脂(f)の粉末を得た。樹脂の¹H-NMRスペクトルの各成分のピーク比から酸成分中の脂肪族鎖のモル比は34モル%、ジアミン成分中のジフェニルエーテル構造のモル比は21モル%、 n^1/n^2 は10.9であった。樹脂成分のモル比等を表1、2に示す。

[0174] [ワニスの作製と評価]

得られた樹脂(f) 10 gを使用して実施例1と同様にワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表3、4に示す。

[0175] 実施例7

[樹脂(g)の合成]

乾燥窒素気流下、ジアミンB(2.00 g、0.010モル)、BAHF(13.73 g、0.038モル)をNMP 100 gに溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体A(7.43 g、0.023モル)、ジカルボン酸誘導体B(8.06 g、0.023モル)をNMP 25 gとともに加えて、85℃で3時間反応させた。次に、SiDA(0.62 g、0.0025モル)、ODPA(0.78 g、0.0025モル)、NA(0.82 g、0.0050モル)をNMP 25 gとともに加えて、85℃で1時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸(13.20 g、0.25モル)をNMP 25 gとともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水1.5 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、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、樹脂(g)の粉末を得た。樹脂の¹H-NMRスペクトルの各成分のピーク比から酸成分中の脂肪族鎖のモル比は47モル%、ジアミン成分中のジフェニルエーテル構造のモル比は20モル%、 n^1/n^2 は18.0であった。樹脂成分のモル比等を表1、2

に示す。

[0176] [ワニスの作製と評価]

得られた樹脂 (g) 10 g を使用して実施例 1 と同様にワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表 3、4 に示す。

[0177] 実施例 8

[樹脂 (h) の合成]

乾燥窒素気流下、ジアミン C (3.68 g、0.010 モル)、BAHF (13.73 g、0.038 モル) を NMP 100 g に溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体 A (7.43 g、0.023 モル)、ジカルボン酸誘導体 B (8.06 g、0.023 モル) を NMP 25 g とともに加えて、85℃で3時間反応させた。次に、SiDA (0.62 g、0.0025 モル)、ODPA (0.78 g、0.0025 モル)、NA (0.82 g、0.0050 モル) を NMP 25 g とともに加えて、85℃で1時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸 (13.20 g、0.25 モル) を NMP 25 g とともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水 1.5 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、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、樹脂 (h) の粉末を得た。樹脂の¹H-NMR スペクトルの各成分のピーク比から酸成分中の脂肪族鎖のモル比は47モル%、ジアミン成分中のジフェニルエーテル構造のモル比は20モル%、 n^1/n^2 は18.0であった。樹脂成分のモル比等を表1、2に示す。

[0178] [ワニスの作製と評価]

得られた樹脂 (h) 10 g を使用して実施例 1 と同様にワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表 3、4 に示す。

[0179] 実施例 9

[樹脂 (i) の合成]

乾燥窒素気流下、ジアミン A (1.50 g、0.0075 モル)、BAHF (12.82 g、0.035 モル)、RT-1000 (HUNTSMAN

(株)製) (5.00 g、0.0050 mol) を NMP 100 g に溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体 A (7.43 g、0.023 mol)、ジカルボン酸誘導体 B (8.06 g、0.023 mol) を NMP 25 g とともに加えて、85℃で3時間反応させた。次に、SiDA (0.62 g、0.0025 mol)、ODPA (0.78 g、0.0025 mol)、NA (0.82 g、0.0050 mol) を NMP 25 g とともに加えて、85℃で1時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸 (13.20 g、0.25 mol) を NMP 25 g とともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水 1.5 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、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、樹脂 (i) の粉末を得た。樹脂の¹H-NMR スペクトルの各成分のピーク比から酸成分中の脂肪族鎖のモル比は47 mol%、ジアミン成分中のジフェニルエーテル構造のモル比は15 mol%、 n^1/n^2 は18.0、ジアミン成分中のポリエーテル構造のモル比は10 mol%であった。樹脂成分のモル比等を表1、2に示す。

[0180] [ワニスの作製と評価]

得られた樹脂 (i) 10 g を使用して実施例1と同様にワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表3、4に示す。

[0181] 実施例10

[樹脂 (j) の合成]

乾燥窒素気流下、ジアミン A (1.50 g、0.0075 mol)、BAHF (10.99 g、0.030 mol)、RT-1000 (HUNTSMAN (株) 製) (10.00 g、0.010 mol) を NMP 100 g に溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体 A (7.43 g、0.023 mol)、ジカルボン酸誘導体 B (8.06 g、0.023 mol) を NMP 25 g とともに加えて、85℃で3時間反応させた。次に、SiDA (0.62 g、0.0025 mol)、ODPA (0.78 g、0.0025 mol)、NA (0.82 g、0.0050 mol) を NMP 25 g とともに加えて、85℃で1時間

反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸（13.20g、0.25モル）をNMP25gとともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水1.5L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、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、樹脂（j）の粉末を得た。樹脂の¹H-NMRスペクトルの各成分のピーク比から酸成分中の脂肪族鎖のモル比は47モル%、ジアミン成分中のジフェニルエーテル構造のモル比は15モル%、 n^1/n^2 は18.0、ジアミン成分中のポリエーテル構造のモル比は20モル%であった。樹脂成分のモル比等を表1、2に示す。

[0182] [ワニスの作製と評価]

得られた樹脂（j）10gを使用して実施例1と同様にワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表3、4に示す。

[0183] 実施例11

 [樹脂（k）の合成]

乾燥窒素気流下、ジアミンA（1.50g、0.0075モル）、BAHF（9.16g、0.025モル）、RT-1000（HUNTSMAN（株）製）（15.00g、0.015モル）をNMP100gに溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体A（7.43g、0.023モル）、ジカルボン酸誘導体B（8.06g、0.023モル）をNMP25gとともに加えて、85℃で3時間反応させた。次に、SiDA（0.62g、0.0025モル）、ODPA（0.78g、0.0025モル）、NA（0.82g、0.0050モル）をNMP25gとともに加えて、85℃で1時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸（13.20g、0.25モル）をNMP25gとともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水1.5L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、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、樹脂（k）の粉末を得た。樹脂の¹H-NMRスペクトルの各成分のピーク比から酸成分中の脂肪族鎖のモル比は47モル%、ジアミン成分中のジフェニルエーテル構造の

モル比は15モル%、 n^1/n^2 は18.0、ジアミン成分中のポリエーテル構造のモル比は30モル%であった。樹脂成分のモル比等を表1、2に示す。

[0184] [ワニスの作製と評価]

得られた樹脂(k)10gを使用して実施例1と同様にワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表3、4に示す。

[0185] 実施例12

[ワニスの作製と評価]

実施例2で得られた樹脂(b)10gに実施例1と同じ光酸発生剤を2.0g、HMOM-TPHAPを0.5g、MW-100LMを0.5g、KBM-1003を0.1g、溶剤として γ -ブチロラク톤を16g、(D-1)化合物としてDMIBを4g加えてワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表3、4に示す。

[0186] 実施例13

[ワニスの作製と評価]

実施例10で得られた樹脂(j)10gに実施例1と同じ光酸発生剤を2.0g、HMOM-TPHAPを0.5g、MW-100LMを0.5g、KBM-1003を0.1g、溶剤として γ -ブチロラク톤を16g、(D-1)化合物としてDMIBを4g加えてワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表3、4に示す。

[0187] 実施例14

[ワニスの作製と評価]

実施例10で得られた樹脂(j)10gに実施例1と同じ光酸発生剤を2.0g、HMOM-TPHAPを0.5g、MW-100LMを0.5g、KBM-1003を0.1g、溶剤として γ -ブチロラク톤を16g、(D-2)化合物としてDMPAを4g加えてワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表3、4に示す。

[0188] 実施例15

[ワニスの作製と評価]

実施例 10 で得られた樹脂 (j) 10 g に実施例 1 と同じ光酸発生剤を 2 . 0 g、HMOM-TPHAP を 0. 5 g、MW-100LM を 0. 5 g、KBM-1003 を 0. 1 g、溶剤として γ -ブチロラク톤 を 16 g、(D-2) 化合物として MDMPA を 4 g 加えてワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表 3、4 に示す。

[0189] 実施例 16

[ワニスの作製と評価]

実施例 10 で得られた樹脂 (j) 10 g に実施例 1 と同じ光酸発生剤を 2 . 0 g、HMOM-TPHAP を 0. 5 g、MW-100LM を 0. 5 g、KBM-1003 を 0. 1 g、溶剤として γ -ブチロラク톤 を 16 g、(D-2) 化合物として BC を 4 g 加えてワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表 3、4 に示す。

[0190] 実施例 17

[ワニスの作製と評価]

実施例 10 で得られた樹脂 (j) 10 g に実施例 1 と同じ光酸発生剤を 2 . 0 g、HMOM-TPHAP を 0. 5 g、MW-100LM を 0. 5 g、KBM-1003 を 0. 1 g、溶剤として γ -ブチロラク톤 を 12 g、(D-2) 化合物として MDMPA を 8 g 加えてワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表 3、4 に示す。

[0191] 実施例 18

[ワニスの作製と評価]

実施例 10 で得られた樹脂 (j) 10 g に実施例 1 と同じ光酸発生剤を 2 . 0 g、HMOM-TPHAP を 0. 5 g、MW-100LM を 0. 5 g、KBM-1003 を 0. 1 g、溶剤として γ -ブチロラク톤 を 12 g、(D-2) 化合物として BC を 8 g 加えてワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表 3、4 に示す。

[0192] 実施例 19

[ワニスの作製と評価]

実施例10で得られた樹脂(j)10gに実施例1と同じ光酸発生剤を2.0g、HMOM-TPHAPを0.5g、MW-100LMを0.5g、KBM-1003を0.1g、溶剤としてγ-ブチロラク톤を8g、(D-2)化合物としてBCを12g加えてワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表3、4に示す。

[0193] 比較例1

[樹脂(i)の合成]

乾燥窒素気流下、ジアミンA(1.00g、0.0050mol)、BAHF(13.73g、0.038mol)、RT-1000(5.00g、0.0050mol)、SiDA(0.62g、0.0025mol)をNMP100gに溶解させた。ここに、NA(0.82g、0.0050mol)をNMP25gとともに加えて、85℃で1時間反応させたのち、ジカルボン酸誘導体A(11.57g、0.035mol)、ジカルボン酸誘導体B(5.38g、0.015mol)をNMP25gとともに加えて、85℃で3時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸(13.20g、0.25mol)をNMP25gとともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水1.5L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、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、樹脂(i)の粉末を得た。樹脂(i)はポリアミド構造とポリイミド構造を共重合した樹脂ではなく、ポリアミド樹脂である。樹脂の¹H-NMRスペクトルの各成分のピーク比から酸成分中の脂肪族鎖のモル比は70モル%、ジアミン成分中のジフェニルエーテル構造のモル比は10モル%、ジアミン成分中のポリエーテル構造のモル比は10モル%であった。樹脂成分のモル比等を表1、2に示す。

[0194] [ワニスの作製と評価]

得られた樹脂(i)10gを使用して実施例1と同様にワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表3、4に示す。

[0195] 比較例 2

[樹脂 (m) の合成]

乾燥窒素気流下、ジアミン A (1.00 g、0.0050 モル)、BAHF (13.73 g、0.038 モル)、RT-1000 (5.00 g、0.0050 モル)、SiDA (0.62 g、0.0025 モル) を NMP 100 g に溶解させた。ここに、NA (0.82 g、0.0050 モル) を NMP 25 g とともに加えて、85℃で1時間反応させたのち、ODPA (14.74 g、0.048 モル) を NMP 25 g とともに加えて、85℃で3時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸 (13.20 g、0.25 モル) を NMP 25 g とともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水 1.5 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、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、樹脂 (m) の粉末を得た。樹脂の¹H-NMR スペクトルの各成分のピーク比からジアミン成分中のジフェニルエーテル構造のモル比は10モル%、ジアミン成分中のポリエーテル構造のモル比は10モル%であった。樹脂成分のモル比等を表1、2に示す。

[0196] [ワニスの作製と評価]

得られた樹脂 (m) 10 g を使用して実施例 1 と同様にワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表3、4に示す。

[0197] 比較例 3

[樹脂 (n) の合成]

乾燥窒素気流下、BAHF (15.57 g、0.043 モル)、RT-1000 (5.00 g、0.0050 モル) を NMP 100 g に溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体 B (16.13 g、0.045 モル) を NMP 25 g とともに加えて、85℃で3時間反応させた。次に、SiDA (0.62 g、0.0025 モル)、ODPA (0.78 g、0.0025 モル)、NA (0.82 g、0.0050 モル) を NMP 25 g とともに加えて、85℃で1時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸 (13.2

0 g、0.25 モル) を NMP 25 g とともに加えて、室温で 1 時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水 1.5 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、50℃の通風乾燥機で 3 日間乾燥し、樹脂 (n) の粉末を得た。樹脂の¹H-NMR スペクトルの各成分のピーク比から n^1/n^2 は 18.0、ジアミン成分中のポリエーテル構造のモル比は 10 モル%であった。樹脂成分のモル比等を表 1、2 に示す。

[0198] [ワニスの作製と評価]

得られた樹脂 (n) 10 g を使用して実施例 1 と同様にワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表 3、4 に示す。

[0199] 比較例 4

[樹脂 (o) の合成]

乾燥窒素気流下、BAHF (17.40 g、0.048 モル) を NMP 100 g に溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体 A (7.43 g、0.023 モル)、ジカルボン酸誘導体 B (8.06 g、0.023 モル) を NMP 25 g とともに加えて、85℃で 3 時間反応させた。次に、SiDA (0.62 g、0.0025 モル)、ODPA (0.78 g、0.0025 モル)、NA (0.82 g、0.0050 モル) を NMP 25 g とともに加えて、85℃で 1 時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸 (13.20 g、0.25 モル) を NMP 25 g とともに加えて、室温で 1 時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水 1.5 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、50℃の通風乾燥機で 3 日間乾燥し、樹脂 (o) の粉末を得た。樹脂の¹H-NMR スペクトルの各成分のピーク比から酸成分中の脂肪族鎖のモル比は 47 モル%、 n^1/n^2 は 18.0 であった。樹脂成分のモル比等を表 1、2 に示す。

[0200] [ワニスの作製と評価]

得られた樹脂 (o) 10 g を使用して実施例 1 と同様にワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表 3、4 に示す。

[0201] 比較例 5

〔樹脂（p）の合成〕

乾燥窒素気流下、ジアミンA（1.00g、0.005モル）、BAHF（14.65g、0.040モル）をNMP100gに溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体B（15.23g、0.043モル）をNMP25gとともに加えて、85℃で3時間反応させた。次に、SiDA（0.62g、0.0025モル）、ODPA（0.78g、0.0025モル）、NA（0.82g、0.0050モル）をNMP25gとともに加えて、85℃で1時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸（13.20g、0.25モル）をNMP25gとともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水1.5L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、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、樹脂（p）の粉末を得た。樹脂の¹H-NMRスペクトルの各成分のピーク比からジアミン成分中のジフェニルエーテル構造のモル比は11モル%、 n^1/n^2 は17.0であった。樹脂成分のモル比等を表1、2に示す。

[0202] 〔ワニスの作製と評価〕

得られた樹脂（p）10gを使用して実施例1と同様にワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表3、4に示す。

比較例6

〔樹脂（q）の合成〕

乾燥窒素気流下、ジアミンA（1.00g、0.005モル）、BAHF（13.73g、0.038モル）、RT-1000（5.00g、0.0050モル）をNMP100gに溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体B（15.23g、0.043モル）をNMP25gとともに加えて、85℃で3時間反応させた。次に、SiDA（0.62g、0.0025モル）、ODPA（0.78g、0.0025モル）、NA（0.82g、0.0050モル）をNMP25gとともに加えて、85℃で1時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸（13.20g、0.25モル）をNMP25gとともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水1

． 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、5 0℃の通風乾燥機で 3 日間乾燥し、樹脂（q）の粉末を得た。樹脂の¹H-NMR スペクトルの各成分のピーク比からジアミン成分中のジフェニルエーテル構造のモル比は 1 0 モル％、 n^1/n^2 は 1 7 . 0、ジアミン成分中のポリエーテル構造のモル比は 1 0 モル％であった。樹脂成分のモル比等を表 1、2 に示す。

[0203] 〔ワニスの作製と評価〕

得られた樹脂（q）1 0 g を使用して実施例 1 と同様にワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表 3、4 に示す。

[0204] 比較例 7

〔樹脂（r）の合成〕

乾燥窒素気流下、ジアミン A（2 . 0 0 g、0 . 0 1 0 モル）、BAHF（1 3 . 7 3 g、0 . 0 3 8 モル）を NMP 1 0 0 g に溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体 A（2 . 4 8 g、0 . 0 0 7 5 モル）、ジカルボン酸誘導体 B（1 3 . 4 4 g、0 . 0 3 7 5 モル）を NMP 2 5 g とともに加えて、8 5℃で 3 時間反応させた。次に、SiDA（0 . 6 2 g、0 . 0 0 2 5 モル）、ODPA（0 . 7 8 g、0 . 0 0 2 5 モル）、NA（0 . 8 2 g、0 . 0 0 5 0 モル）を NMP 2 5 g とともに加えて、8 5℃で 1 時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸（1 3 . 2 0 g、0 . 2 5 モル）を NMP 2 5 g とともに加えて、室温で 1 時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水 1 . 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、5 0℃の通風乾燥機で 3 日間乾燥し、樹脂（r）の粉末を得た。樹脂の¹H-NMR スペクトルの各成分のピーク比から酸成分中の脂肪族鎖のモル比は 1 6 モル％、ジアミン成分中のジフェニルエーテル構造のモル比は 2 0 モル％、 n^1/n^2 は 1 8 . 0 であった。樹脂成分のモル比等を表 1、2 に示す。

[0205] 〔ワニスの作製と評価〕

得られた樹脂（r）1 0 g を使用して実施例 1 と同様にワニスを作製した

。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表3、4に示す。

比較例8

〔樹脂(s)の合成〕

乾燥窒素気流下、ジアミンA(2.00g、0.010mol)、BAHF(13.73g、0.038mol)をNMP100gに溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体A(13.22g、0.040mol)、ジカルボン酸誘導体B(1.79g、0.0050mol)をNMP25gとともに加えて、85℃で3時間反応させた。次に、SiDA(0.62g、0.0025mol)、ODPA(0.78g、0.0025mol)、NA(0.82g、0.0050mol)をNMP25gとともに加えて、85℃で1時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸(13.20g、0.25mol)をNMP25gとともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水1.5L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、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、樹脂(s)の粉末を得た。樹脂の¹H-NMRスペクトルの各成分のピーク比から酸成分中の脂肪族鎖のモル比は84モル%、ジアミン成分中のジフェニルエーテル構造のモル比は20モル%、 n^1/n^2 は18.0であった。樹脂成分のモル比等を表1、2に示す。

[0206] 〔ワニスの作製と評価〕

得られた樹脂(s)10gを使用して実施例1と同様にワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表3、4に示す。

[0207] 比較例9

〔樹脂(t)の合成〕

乾燥窒素気流下、ジアミンA(4.00g、0.020mol)、BAHF(0.07g、0.028mol)をNMP100gに溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体A(7.43g、0.023mol)、ジカルボン酸誘導体B(8.06g、0.023mol)をNMP25gとともに加えて、85℃で3時間反応させた。次に、SiDA(0.62g、0.0025mol)

、ODPA (0.78 g、0.0025 mol)、NA (0.82 g、0.0050 mol) をNMP 25 g とともに加えて、85℃で1時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸 (13.20 g、0.25 mol) をNMP 25 g とともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水 1.5 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、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、樹脂 (t) の粉末を得た。樹脂の¹H-NMRスペクトルの各成分のピーク比から酸成分中の脂肪族鎖のモル比は47 mol%、ジアミン成分中のジフェニルエーテル構造のモル比は40 mol%、 n^1/n^2 は18.0であった。樹脂成分のモル比等を表1、2に示す。

[0208] [ワニスの作製と評価]

得られた樹脂 (t) 10 g を使用して実施例1と同様にワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表3、4に示す。

[0209] 実施例20

[樹脂 (u) の合成]

乾燥窒素気流下、ジアミンA (1.00 g、0.0050 mol)、BAHF (13.73 g、0.038 mol)、RT-1000 (5.00 g、0.0050 mol) をNMP 100 g に溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体A (6.61 g、0.020 mol)、ジカルボン酸誘導体B (7.17 g、0.020 mol) をNMP 25 g とともに加えて、85℃で3時間反応させた。次に、SiDA (0.62 g、0.0025 mol)、ODPA (3.10 g、0.010 mol)、NA (0.82 g、0.0050 mol) をNMP 25 g とともに加えて、85℃で1時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸 (13.20 g、0.25 mol) をNMP 25 g とともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水 1.5 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、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、樹脂 (u) の粉末を得た。樹脂の¹H-NMRスペクトルの各成分のピーク比から酸成分中の脂肪族鎖のモル比は40 mol%、

ジアミン成分中のジフェニルエーテル構造のモル比は10モル%、 n^1/n^2 は4.0、ジアミン成分中のポリエーテル構造のモル比は10モル%であった。樹脂成分のモル比等を表1、2に示す。

[0210] [ワニスの作製と評価]

得られた樹脂(u)10gを使用して実施例1と同様にワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表3、4に示す。

[0211] 実施例21

[樹脂(v)の合成]

乾燥窒素気流下、ジアミンA(1.00g、0.0050モル)、BAHF(13.73g、0.038モル)、RT-1000(5.00g、0.0050モル)をNMP100gに溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体A(9.09g、0.028モル)、ジカルボン酸誘導体B(10.75g、0.030モル)をNMP25gとともに加えて、85℃で3時間反応させた。次に、SiDA(0.62g、0.0025モル)、ODPA(0.62g、0.0020モル)、NA(0.82g、0.0050モル)をNMP25gとともに加えて、85℃で1時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸(13.20g、0.25モル)をNMP25gとともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水1.5L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、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、樹脂(v)の粉末を得た。樹脂の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの各成分のピーク比から酸成分中の脂肪族鎖のモル比は46モル%、ジアミン成分中のジフェニルエーテル構造のモル比は10モル%、 n^1/n^2 は28.8、ジアミン成分中のポリエーテル構造のモル比は10モル%であった。樹脂成分のモル比等を表1、2に示す。

[0212] [ワニスの作製と評価]

得られた樹脂(v)10gを使用して実施例1と同様にワニスを作製した。得られたワニスの感光特性と硬化膜の特性の評価結果を表3、4に示す。

[0213]

[表1]

【表1】

(A)アルカリ 可溶性樹脂	ジアミン(モル比)										酸ジカルボン酸 誘導体 (モル比)		酸二無水物 (モル比)	末端 封止剤 (モル比)
	Ph-O-Ph構造			その他				脂肪族鎖	その他					
	ジアミンA	ジアミンB	ジアミンC	BAHF	RT-1000	SIDA								
								酸A	酸B					
a	20	-	-	70	-	5	30	60	5	10				
b	20	-	-	75	-	5	45	45	5	10				
c	20	-	-	70	-	5	60	30	5	10				
d	5	-	-	85	-	5	45	45	5	10				
e	25	-	-	70	-	5	45	45	5	10				
f	20	-	-	70	-	5	32	55	8	10				
g	-	20	-	75	-	5	45	45	5	10				
h	-	-	20	75	-	5	45	45	5	10				
i	15	-	-	70	10	5	45	45	5	10				
j	15	-	-	60	20	5	45	45	5	10				
k	15	-	-	50	30	5	45	45	5	10				
l	10	-	-	75	10	5	70	30	-	10				
m	10	-	-	75	10	5	-	-	95	10				
n	-	-	-	85	10	5	-	90	5	10				
o	-	-	-	95	-	5	45	45	5	10				
p	10	-	-	80	-	5	-	85	5	10				
q	10	-	-	75	10	5	-	85	5	10				
r	20	-	-	75	-	5	15	75	5	10				
s	20	-	-	75	-	5	80	10	5	10				
t	40	-	-	55	-	5	45	45	5	10				
u	10	-	-	75	10	5	40	40	20	10				
v	10	-	-	75	10	5	55	60	4	10				

[0214]

[表2]

【表2】		(A)アルカリ 可溶性樹脂	酸総量	ジアミン 総量	酸成分中の 脂肪族鎖 (モル%)	ジアミン成分中の ジフェニル エーテル構造 (モル%)	n^1/n^2	ジアミン成分中の ポリエーテル構造 (モル%)
	a	95	95	95	32	21	18.0	-
	b	95	100	100	47	20	18.0	-
	c	95	95	95	63	21	18.0	-
	d	95	95	95	47	5	18.0	-
	e	95	100	100	47	25	18.0	-
	f	95	95	95	34	21	10.9	-
	g	95	100	100	47	20	18.0	-
	h	95	100	100	47	20	18.0	-
	i	95	100	100	47	15	18.0	10
	j	95	100	100	47	15	18.0	20
	k	95	100	100	47	15	18.0	30
	l	100	100	100	70	10	-	10
	m	95	100	100	-	10	-	10
	n	95	100	100	-	-	18.0	10
	o	95	100	100	47	-	18.0	-
	p	90	95	95	-	11	17.0	-
	q	90	100	100	-	10	17.0	10
	r	95	100	100	16	20	18.0	-
	s	95	100	100	84	20	18.0	-
	t	95	100	100	47	40	18.0	-
	u	100	100	100	40	10	4.0	10
	v	119	100	100	46	10	28.8	10

[0215]

[表3]

	(A)アルカリ 可溶性樹脂	(C)溶剤 (含有量)	(D)化合物 (含有量)	感光特性	
				現像残膜率 %	パターン加工性
実施例1	a	GBL(100%)	—	94	良好
実施例2	b	GBL(100%)	—	84	良好
実施例3	c	GBL(100%)	—	76	良好
実施例4	d	GBL(100%)	—	76	良好
実施例5	e	GBL(100%)	—	90	良好
実施例6	f	GBL(100%)	—	95	良好
実施例7	g	GBL(100%)	—	82	良好
実施例8	h	GBL(100%)	—	84	良好
実施例9	i	GBL(100%)	—	83	良好
実施例10	j	GBL(100%)	—	80	良好
実施例11	k	GBL(100%)	—	69	良好
実施例12	b	GBL(80%)	DMIB(20%)	84	良好
実施例13	j	GBL(80%)	DMIB(20%)	80	良好
実施例14	j	GBL(80%)	DMPA(20%)	79	良好
実施例15	j	GBL(80%)	MDMPA(20%)	77	良好
実施例16	j	GBL(80%)	BC(20%)	78	良好
実施例17	j	GBL(60%)	MDMPA(40%)	70	良好
実施例18	j	GBL(60%)	BC(40%)	67	良好
実施例19	j	GBL(40%)	BC(60%)	50	良好
比較例1	i	GBL(100%)	—	77	良好
比較例2	m	GBL(100%)	—	90	良好
比較例3	n	GBL(100%)	—	85	良好
比較例4	o	GBL(100%)	—	76	良好
比較例5	p	GBL(100%)	—	90	良好
比較例6	q	GBL(100%)	—	87	良好
比較例7	r	GBL(100%)	—	88	良好
比較例8	s	GBL(100%)	—	30	不可
比較例9	t	GBL(100%)	—	96	不可
実施例20	u	GBL(100%)	—	88	良好
実施例21	v	GBL(100%)	—	70	良好

[0216]

[表4]

【表4】

	硬化膜の特性							
	ポリヒドロキシ アミド閉環率	(D)化合物 含有量	応力	弾性率	伸度	伸度 [高温試験後]	伸度 [-55℃測定]	高温試験後の Cu密着性
	%	ppm	MPa	GPa	%	%	%	剥がれ数/100個
実施例1	7	0	24	2.3	63	60	17	0/100
実施例2	12	0	21	2.1	70	68	20	0/100
実施例3	28	0	23	2.0	88	75	24	0/100
実施例4	18	0	22	2.1	73	70	22	0/100
実施例5	9	0	21	2.1	66	60	19	0/100
実施例6	8	0	24	2.4	61	58	17	0/100
実施例7	15	0	23	2.1	68	66	20	0/100
実施例8	15	0	23	2.1	69	65	20	0/100
実施例9	14	0	19	2.0	80	75	22	0/100
実施例10	15	0	19	2.0	83	75	24	0/100
実施例11	18	0	20	2.0	85	57	25	0/100
実施例12	12	0.05	21	2.1	70	68	21	0/100
実施例13	15	0.05	19	2.0	83	75	25	0/100
実施例14	15	0.20	19	2.0	83	75	26	0/100
実施例15	15	11	19	2.0	83	75	28	0/100
実施例16	15	14	19	2.0	83	74	31	0/100
実施例17	16	38	19	2.0	84	73	33	0/100
実施例18	17	490	19	2.0	84	70	34	0/100
実施例19	17	580	17	2.0	84	60	36	10/100
比較例1	68	0	28	2.0	70	49	20	78/100
比較例2	-	0	31	2.6	25	20	10	0/100
比較例3	3	0	27	2.6	40	39	15	0/100
比較例4	70	0	29	2.2	65	60	17	40/100
比較例5	3	0	29	2.6	40	38	12	0/100
比較例6	16	0	27	2.5	40	36	11	0/100
比較例7	6	0	28	2.6	44	38	12	0/100
比較例8	40	0	18	1.8	70	30	20	18/100
比較例9	4	0	17	2.3	60	58	15	0/100
実施例20	15	0	25	2.5	58	50	15	0/100
実施例21	20	0	22	1.9	70	57	20	10/100

符号の説明

- [0217] 1 シリコンウエハ
2 A1パッド
3 パッシベーション膜

- 4 絶縁膜
- 5 金属（C r、T i等）膜
- 6 金属配線（A l、C u等）
- 7 絶縁膜
- 8 バリアメタル
- 9 スクライブライン
- 10 ハンダバンプ
- 11 封止樹脂
- 12 基板
- 13 絶縁膜
- 14 絶縁膜
- 15 金属（C r、T i等）膜
- 16 金属配線（A g、C u等）
- 17 金属配線（A g、C u等）
- 18 電極
- 19 封止樹脂

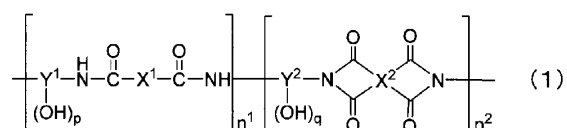
請求の範囲

[請求項1] 一般式(1)で表される構造を有し、かつ次の(Ⅰ)と(Ⅱ)を満たすことを特徴とする、(A)アルカリ可溶性樹脂。

(Ⅰ) 一般式(1)の X^1 として炭素数8～30の脂肪族鎖を有する2価の有機基を、 X^1 と X^2 の総量100モル%に対し30～70モル%含有する

(Ⅱ) 一般式(1)の Y^1 としてジフェニルエーテル構造を有する有機基を、 Y^1 と Y^2 の総量100モル%に対し1～30モル%含有する

[化1]



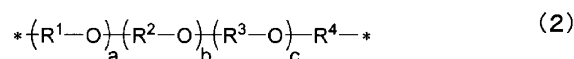
(一般式(1)中の X^1 は炭素数2～100個の2価の有機基を表し、 Y^1 および Y^2 は炭素数2～100個の2～6価の有機基を表し、 X^2 は炭素数2～100個の4価の有機基を表し、 p および q は0～4の範囲の整数を表し、 n^1 および n^2 は5から100,000の範囲の整数を表す。)

[請求項2] さらに次の(Ⅲ)を満たすことを特徴とする、請求項1に記載の(A)アルカリ可溶性樹脂。

(Ⅲ) 一般式(1)の n^1 と n^2 が、 $n^1/n^2 = 10 \sim 20$ を満たす

[請求項3] 前記一般式(1)の Y^1 または Y^2 として、一般式(2)で表されるポリエーテル構造を、 Y^1 と Y^2 の総量100モル%に対し、1～20モル%含有することを特徴とする請求項1または2に記載の(A)アルカリ可溶性樹脂。

[化2]



(一般式(2)中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に炭素数2～10のアルキレン基を示し、 a 、 b および c はそれぞれ、 $1 \leq a \leq 20$ 、 $0 \leq b \leq 20$ 、 $0 \leq c \leq 20$ の範囲内の整数を表し、繰り返し単位の配列はブロック的でもランダム的でもよい。また一般式(2)中、 $*$ は化学結合を示す。)

- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の(A)アルカリ可溶性樹脂と(B)感光剤と(C)溶剤を含有する感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記(C)溶剤100質量部のうち、沸点が150～250℃かつ融点が-30℃以下であり、分子量が100以上の(D)化合物を0.1～50質量部含有することを特徴とする請求項4に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記(D)化合物が、沸点が150～250℃かつ融点が-45℃以下であり、分子量が100以上の(D-2)化合物であることを特徴とする請求項5に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記(A)アルカリ可溶性樹脂がポリベンゾオキサゾール前駆体構造を有するポリヒドロキシアミドを含み、200℃の温度で硬化したときの該ポリヒドロキシアミドの閉環率が0～60%であることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項5～7のいずれかに記載の感光性樹脂組成物から形成された感光性シート。
- [請求項9] 前記(A)アルカリ可溶性樹脂がポリベンゾオキサゾール前駆体構造を有するポリヒドロキシアミドを含み、200℃の温度で硬化したときの該ポリヒドロキシアミドの閉環率が0～60%であることを特徴とする請求項8に記載の感光性シート。
- [請求項10] 請求項4～7のいずれかに記載の感光性樹脂組成物、あるいは請求項

- 8または9に記載の感光性シートを硬化した硬化膜。
- [請求項11] 前記(D)化合物の含有量が、硬化膜中に0.05～5000ppmである請求項8に記載の硬化膜。
- [請求項12] 請求項10または11に記載の硬化膜が配置された層間絶縁膜または半導体保護膜。
- [請求項13] 請求項4～7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、または請求項8または9に記載の感光性シートを基板上にラミネートし、乾燥して基板上に感光性樹脂膜を形成する工程と、マスクを介して感光性樹脂膜を露光する工程と、感光性樹脂膜の露光部または未露光部をアルカリ溶液で除去して現像する工程、および現像後の感光性樹脂膜を加熱処理して硬化膜とする工程とを含む、硬化膜のレリーフパターンの製造方法。
- [請求項14] 請求項8または11のいずれかに記載の硬化膜が配置された層を有する、電子部品または半導体装置。
- [請求項15] 請求項10または11に記載の硬化膜が再配線間の層間絶縁膜として配置された電子部品または半導体装置。
- [請求項16] 前記再配線が銅金属配線であり、銅金属配線の幅と隣り合う配線同士の間隔が5 μ m以下である、請求項15に記載の電子部品または半導体装置。
- [請求項17] 請求項10または11に記載の硬化膜が、シリコンチップが配置された封止樹脂基板上に、再配線間の層間絶縁膜として配置された、電子部品または半導体装置。