明　細　書

発明の名称 ： 感光性樹脂組成物および感光性樹脂膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物および感光性樹脂膜の製造方法に関する。さらに詳しくは、半導体素子の表面保護膜や層間絶縁膜、有機エレクトロルミネッセンス（Ｅｌｅｃｔｒｏｌｕｍｉｎｅｓｃｅｎｃｅ：以下ＥＬと記す）素子の絶縁膜、有機ＥＬ素子を用いた表示装置の駆動用薄膜トランジスタ（Ｔｈｉｎ　Ｆｉｌｍ　Ｔｒａｎｓｉｓｔｏｒ：以下ＴＦＴと記す）基板の平坦化膜、回路基板の配線保護絶縁膜、固体撮像素子のオンチップマイクロレンズや各種ディスプレイ・固体撮像素子用平坦化膜などの用途に適した感光性樹脂組成物および感光性樹脂膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリイミドやポリベンゾオキサゾールからなる樹脂膜は、半導体素子の表面保護膜や層間絶縁膜、平坦化膜などに広く使用されている。最近では、例えば有機ＥＬ素子の絶縁膜やＴＦＴ基板の平坦化膜などにも使用されている。これらの用途においては、半導体用途に比べて基板サイズが非常に大きいため、スリット塗布により樹脂組成物を塗布することが一般的である。スリット塗布はスリットノズルを用いた塗布方式で、従来のスピン塗布と異なり基板を回転する必要がないことから、樹脂組成物の使用量削減と工程安全性の観点から広く採用されている。スリット塗布において、スリットノズルから吐出された塗布膜は多量の溶媒を含んでいるため、塗布後速やかに減圧乾燥して溶媒を除去し、その後ホットプレートなどを用いて加熱乾燥することが一般的である。

[0003] スリット塗布に適した感光性樹脂組成物として、ポリイミド前駆体またはポリヒドロキシアミドと、感光剤と、大気圧下における沸点が１００℃以上１４０℃以下の有機溶媒とを含有し、当該有機溶媒の含有率が有機溶媒全量に対して５０重量%以上１００重量%以下である感光性樹脂組成物（例えば

、特許文献１参照）が提案されている。また、フェノールノボラック樹脂に代表されるアルカリ可溶性樹脂を含むポジ型レジスト組成物において、スリット塗布後の減圧乾燥工程における塗布膜表面と内部の溶媒蒸発速度の違いに起因するパターン形状不良を改善する技術として、アルカリ可溶性樹脂、感光剤、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと１気圧２０℃における蒸気圧が１５０Ｐａ以下の共溶媒との混合溶媒を含むスリットコーティング用感光性樹脂組成物（例えば、特許文献２参照）が提案されている。また、塗布液の粘度を下げてスリット塗布による高速塗布を可能とし、膜厚の均一性とパターン形状を改良する技術として、アルカリ可溶性樹脂、感光性物質および２０℃における粘度が１．１ｃｐ以下の低粘度溶媒を溶媒中１０重量%以上含有するスリットコーティング用フォトレジスト組成物（例えば、特許文献３参照）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００４－５４２５４号公報

特許文献2：特開２００８－１５８２８１号公報

特許文献3：特開２００８－７０４８０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１記載の技術により、スリットノズルの異物付着や詰まりに起因するスジ引きや、乾燥時に支持具の痕が転写する転写痕などの欠陥を抑制することはできるものの、スリット塗布後に減圧乾燥する際に泡を生じる課題があった。このような泡の発生は、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾールやそれらの前駆体を含む樹脂組成物を用いて、膜厚の厚い感光性樹脂膜、特に膜厚５μｍ以上の感光性樹脂膜を形成する場合に顕著であり、泡の発生を抑制することが求められていた。また、特許文献２～３記載の技術をポリイミド、ポリベンゾオキサゾールやそれらの前駆体を含む感光性樹脂組成物に適

用する場合、これらの樹脂のプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（沸点１４６℃）や粘度が１．１ｃｐ以下の低粘度溶媒に対する溶解性が乏しく、感光性樹脂組成物中に未溶解樹脂が残存したり、スリット塗布により形成した感光性樹脂膜の膜厚が不均一となる課題があった。

[0006] ポリイミド、ポリベンゾオキサゾールまたはそれらの前駆体を含有する感光性樹脂組成物をスリット塗布により厚膜形成する際、減圧乾燥時の泡の発生を抑制し、かつ乾燥後の膜厚均一性も改善することが望まれている。そこで本発明は特定の特性を有する有機溶媒の組み合わせにより、減圧乾燥に伴う泡の発生を抑制し、乾燥後の膜厚均一性に優れた感光性樹脂膜を形成することの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

[0007] 本発明は、（ａ）ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリイミドの前駆体、および、ポリベンゾオキサゾールの前駆体から選択される少なくとも１種以上の樹脂、（ｂ）感光剤、（ｃ）大気圧下における沸点が１００℃以上１３０℃以下の有機溶媒および（ｄ）大気圧下における沸点が１５０℃以上で、２０℃における粘度が１．１ｍＰａ・ｓより大きく１．５ｍＰａ・ｓより小さい有機溶媒を含有し、かつ（ｃ）成分の含有量が有機溶媒全量に対して４０重量%以上９０重量%以下であり、（ｄ）成分の含有量が有機溶媒全量に対して１０重量%以上６０重量%以下であることを特徴とする感光性樹脂組成物である。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、スリット塗布後の減圧乾燥工程における泡の発生を抑制し、乾燥後の膜厚が５μｍ以上の厚膜においても膜厚均一性に優れる感光性樹脂膜を形成することのできる感光性樹脂組成物を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の感光性樹脂組成物は、（ａ）ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリイミドの前駆体、および、ポリベンゾオキサゾールの前駆体から選択される少なくとも１種以上の樹脂、（ｂ）感光剤、（ｃ）大気圧下におけ

る沸点が１００℃以上１３０℃以下の有機溶媒および（ｄ）大気圧下における沸点が１５０℃以上で、２０℃における粘度が１．１ｍＰａ・ｓより大きく１．５ｍＰａ・ｓより小さい有機溶媒を含有し、かつ（ｃ）成分の含有量が有機溶媒全量に対して４０重量%以上９０重量%以下であり、（ｄ）成分の含有量が有機溶媒全量に対して１０重量%以上６０重量%以下であることを特徴とする感光性樹脂組成物である。以下に、各成分について説明する。

[0010] 本発明の感光性樹脂組成物は、（ａ）ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリイミドの前駆体、および、ポリベンゾオキサゾールの前駆体から選択される少なくとも１種以上の樹脂を含有する。これらを２種以上含有してもよいし、これらの２種以上の繰り返し単位を有する共重合体を含有してもよい。

[0011] ポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールは、主鎖構造内にイミド環またはオキサゾール環の環状構造を有する樹脂である。構造単位の繰り返し数は１０～１００，０００が好ましい。

[0012] ポリイミドは、テトラカルボン酸や対応するテトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドなどと、ジアミンや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を反応させることにより得ることができ、テトラカルボン酸残基とジアミン残基を有する。例えば、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させて得られるポリイミド前駆体の１つであるポリアミド酸を、加熱処理により脱水閉環することにより得ることができる。この加熱処理時、ｍ－キシレンなどの水と共沸する溶媒を加えることもできる。あるいは、カルボン酸無水物やジシクロヘキシルカルボジイミド等の脱水縮合剤やトリエチルアミン等の塩基などを閉環触媒として加えて、化学熱処理により脱水閉環することにより得ることもできる。または、弱酸性のカルボン酸化合物を加えて１００℃以下の低温で加熱処理により脱水閉環することにより得ることもできる。ポリイミド前駆体については後述する。

[0013] ポリベンゾオキサゾールは、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸

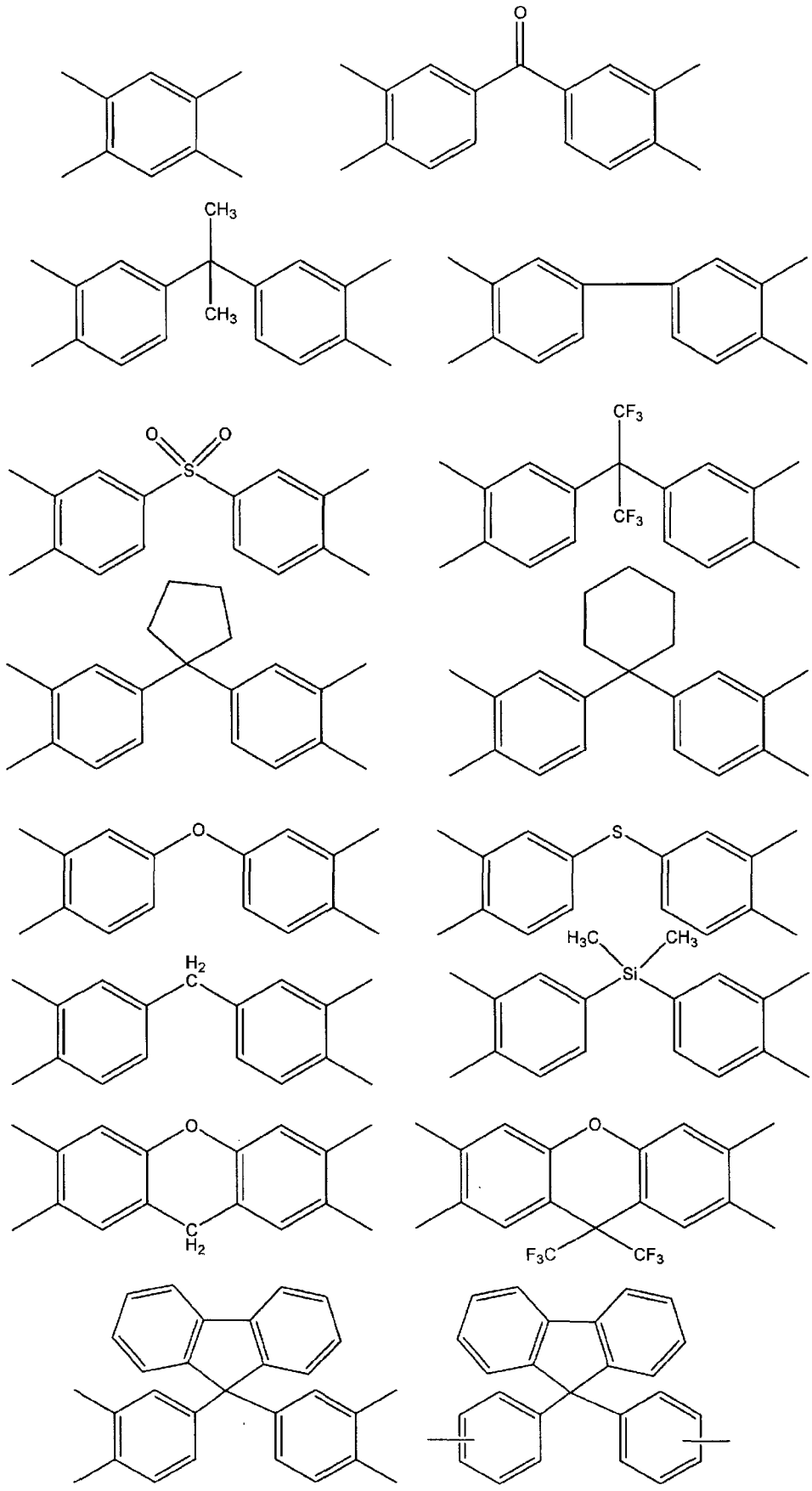
や対応するジカルボン酸クロリド、ジカルボン酸活性エステルなどを反応させて得ることができ、ジカルボン酸残基とビスアミノフェノール残基を有する。例えば、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸を反応させて得られるポリベンゾオキサゾール前駆体の１つであるポリヒドロキシアミドを、加熱処理により脱水閉環することにより得ることができる。あるいは、無水リン酸、塩基、カルボジイミド化合物などを加えて、化学処理により脱水閉環することにより得ることができる。ポリベンゾオキサゾール前駆体については後述する。

[0014] 本発明において、アルカリ水溶液に対する溶解性の観点から、ポリイミドは、テトラカルボン酸残基および／またはジアミン残基にＯＲ^{1}、ＳＯ$_{3}$Ｒ^{1}、ＣＯＮＲ^{1}Ｒ^{2}、ＣＯＯＲ^{1}、ＳＯ$_{2}$ＮＲ^{1}Ｒ^{2}などの酸性基または酸性基誘導体を有することが好ましく、水酸基を有することがより好ましい。また、ポリベンゾオキサゾールは、ジカルボン酸残基および／またはビスアミノフェノール残基にＯＲ^{1}、ＳＯ$_{3}$Ｒ^{1}、ＣＯＮＲ^{1}Ｒ^{2}、ＣＯＯＲ^{1}、ＳＯ$_{2}$ＮＲ^{1}Ｒ^{2}などの酸性基または酸性基誘導体を有することが好ましく、水酸基を有することがより好ましい。ここで、Ｒ^{1}およびＲ^{2}は水素原子または炭素数１～２０の１価の有機基を示す。なお、酸性基とはＲ^{1}またはＲ^{2}が全て水素原子となる場合を指し、酸性基誘導体とはＲ^{1}またはＲ^{2}に炭素数１～２０の１価の有機基が含まれる場合を指す。有機基としては、アルキル基、アルコキシル基、エステル基などが挙げられる。

[0015] 本発明において、ポリイミドのテトラカルボン酸残基およびポリベンゾオキサゾールのジカルボン酸残基（以下、これらをあわせて酸残基という）の好ましい構造として、次のような構造や、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。

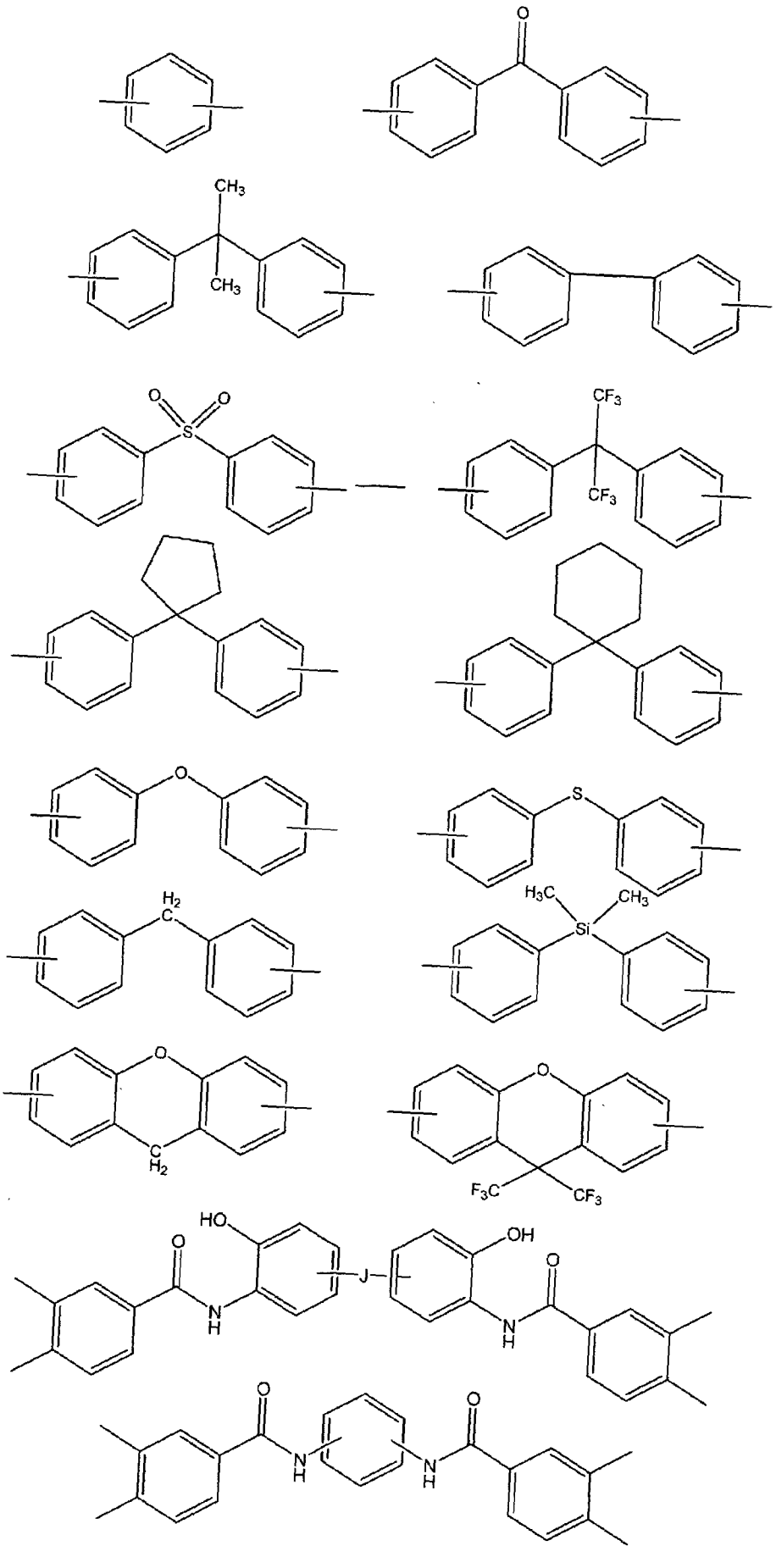
[0016]

[化1]



[0017]

[化2]

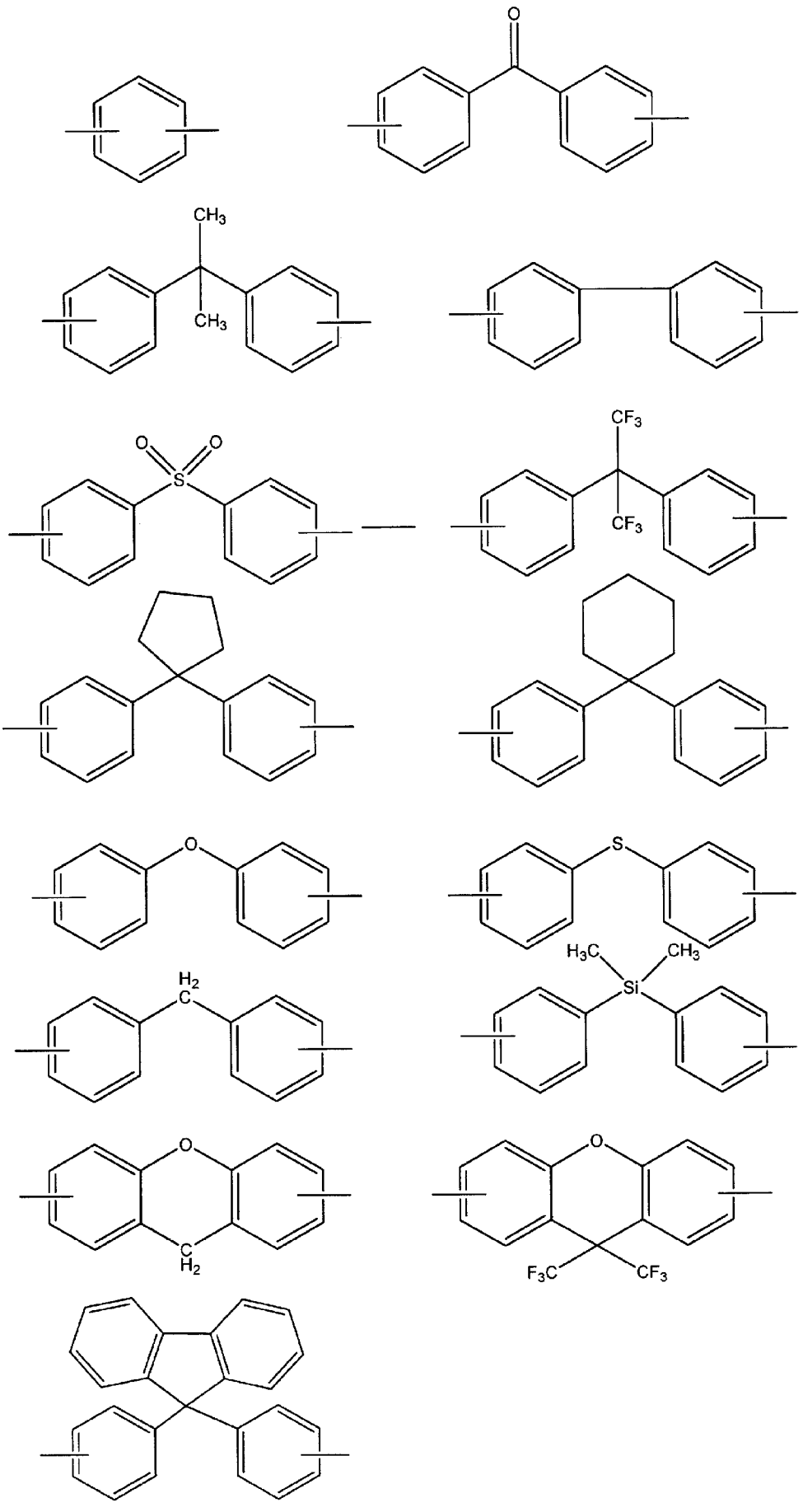

O
CH3
CH3
O
S
O
CF3
CF3
O
S
H2
C
H3C
CH3
Si
O
C
H2
O
F3C
CF3
HO
O
N
H
J
OH
O
N
H
O
N
H
O
N
H

[0018] ただし、Ｊは直接結合、－ＣＯＯ－、－ＣＯＮＨ－、－CH_2－、－C_2H_4－、－Ｏ－、－C_3H_6－、－C_3F_6－、－SO_2－、－Ｓ－、－Ｓｉ（CH_3）$_2$－、－Ｏ－Ｓｉ（CH_3）$_2$－Ｏ－、－C_6H_4－、－C_6H_4－Ｏ－C_6H_4－、－C_6H_4－C_3H_6－C_6H_4－または－C_6H_4－C_3F_6－C_6H_4－を示す。

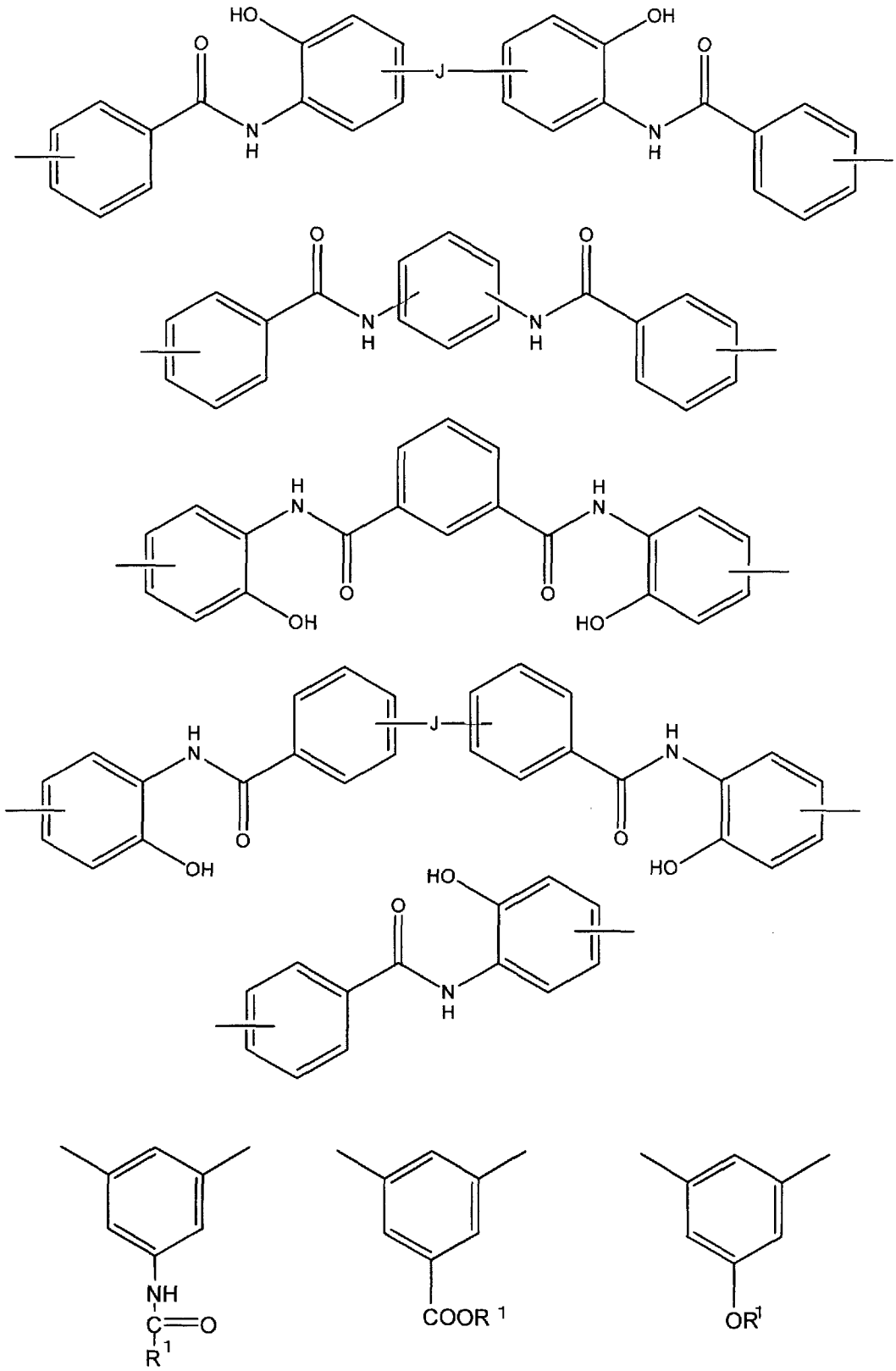
[0019] 本発明において、ポリイミドのジアミン残基およびポリベンゾオキサゾールのビスアミノフェノール残基（以下、これらをあわせてジアミン残基という）の好ましい構造として、次のような構造や、これらの水素原子の一部を炭素数１～２０のアルキル基、フルオロアルキル基、アルコキシル基、エステル基、ニトロ基、シアノ基、フッ素原子、塩素原子により１～４個置換した構造などが挙げられる。

[0020]

[化3]


O
CH3
CH3
O
S
O
CF3
CF3
O
S
H3C
CH3
Si
H2
C
O
C
H2
O
F3C
CF3

[0021] [化4]



[0022] ただし、Ｊは直接結合、－ＣＯＯ－、－ＣＯＮＨ－、－CH_2－、－C_2H_4

－、－Ｏ－、－C_3H_6－、－C_3F_6－、－SO_2－、－Ｓ－、－Ｓｉ（CH_3）$_2$－、－Ｏ－Ｓｉ（CH_3）$_2$－Ｏ－、－C_6H_4－、－C_6H_4－Ｏ－C_6H_4－、－C_6H_4－C_3H_6－C_6H_4－または－C_6H_4－C_3F_6－C_6H_4－を示す。R^1は水素原子または炭素数１～２０の１価の有機基を示す。

[0023] 本発明に用いられる（ａ）成分のうち、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール前駆体は、主鎖にアミド結合を有する樹脂であり、加熱処理や化学処理により脱水閉環することにより、前述のポリイミド、ポリベンゾオキサゾールとなる。構造単位の繰り返し数は１０～１００，０００が好ましい。ポリイミド前駆体としては、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリアミド酸アミド、ポリイソイミドなどを挙げることができ、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステルが好ましい。ポリベンゾオキサゾール前駆体としては、ポリヒドロキシアミド、ポリアミノアミド、ポリアミド、ポリアミドイミドなどを挙げることができ、ポリヒドロキシアミドが好ましい。

[0024] ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体は、アルカリ水溶液に対する溶解性の観点から、酸残基またはジアミン残基にOR^1、SO_3R^1、$CONR^1R^2$、$COOR^1$、$SO_2NR^1R^2$などの酸性基または酸性基誘導体を有することが好ましく、水酸基を有することがより好ましい。R^1およびR^2は水素原子または炭素数１～２０の１価の有機基を示す。なお、酸性基とはR^1またはR^2が全て水素原子となる場合を指し、酸性基誘導体とはR^1またはR^2に炭素数１～２０の１価の有機基が含まれる場合を指す。

[0025] ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体の酸残基を構成する酸成分としては、ジカルボン酸の例としてテレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ビス（カルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、トリフェニルジカルボン酸など、トリカルボン酸の例としてトリメリット酸、トリメシン酸、ジフェニルエーテルトリカルボン酸、ビフェニルトリカルボン酸など、テトラカルボン酸の例として、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や、ブタンテトラカルボン酸、シクロブタンテトラカルボン酸、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸、ビシクロ［２．２．１．］ヘプタンテトラカルボン酸、ビシクロ［３．３．１．］テトラカルボン酸、ビシクロ［３．１．１．］ヘプト－２－エンテトラカルボン酸、ビシクロ［２．２．２．］オクタンテトラカルボン酸、アダマタンテトラカルボン酸、２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸などの脂肪族テトラカルボン酸などを挙げることができる。また、上に例示したジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸の水素原子の一部を、OR^1、SO_3R^1、$CONR^1R^2$、$COOR^1$、$SO_2NR^1R^2$などの酸性基または酸性基誘導体、好ましくは水酸基やスルホン酸基、スルホン酸アミド基、スルホン酸エステル基などで１～４個置換したものがより好ましい。

[0026] これらの酸は、そのまま、あるいは酸無水物や活性エステルとして使用できる。また、これらを２種以上用いてもよい。

[0027] また、ジメチルシランジフタル酸、１，３－ビス（フタル酸）テトラメチルジシロキサンなどのシリコン原子含有テトラカルボン酸を用いることにより、基板に対する接着性や、洗浄などに用いられる酸素プラズマ、ＵＶオゾ

ン処理に対する耐性を高めることができる。これらシリコン原子含有テトラカルボン酸は、全酸成分の１～３０モル%用いることが好ましい。

[0028] ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体のジアミン残基を構成するジアミン成分の例としては、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、３，５－ジアミノ安息香酸、３－カルボキシ－４，４’－ジアミノジフェニルエーテルなどのカルボ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、ジチオヒドロキシフェニレンジアミン、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ヒド、４，４’－ジアミノジフェニルスルヒド、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、ベンジン、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、１，５－ナフタレンジアミン、２，６－ナフタレンジアミン、ビス（４－アミノフェノキシフェニル）スルホン、ビス（３－アミノフェノキシフェニル）スルホン、ビス（４－アミノフェノキシ）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’－

ジ（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノビフェニル、あるいはこれらの芳香族環の水素原子の一部をアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物や、１，４－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肪族ジアミンなどを挙げることができる。さらにこれらのジアミンは、水素原子の一部がメチル基、エチル基などの炭素数１～１０のアルキル基、トリフルオロメチル基などの炭素数１～１０のフルオロアルキル基、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉなどの基で置換されていてもよい。また、上に例示したジアミンは、OR^1、SO_3R^1、$CONR^1R^2$、$COOR^1$、$SO_2NR^1R^2$などの酸性基または酸性基誘導体を有することが好ましく、水酸基を有することがより好ましい。

[0029] 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、これらを２種以上用いてもよい。耐熱性が要求される用途では、芳香族ジアミンをジアミン全体の５０モル%以上使用することが好ましい。

[0030] また、ジアミン成分として、１，３－ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、１，３－ビス（４－アニリノ）テトラメチルジシロキサンなどのシリコン原子含有ジアミンを用いることにより、基板に対する接着性や、洗浄などに用いられる酸素プラズマ、ＵＶオゾン処理に対する耐性を高めることができる。これらシリコン原子含有ジアミンは、全ジアミン成分の１～３０モル%用いることが好ましい。

[0031] また、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、それらの前駆体の末端を、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基またはチオール基を有するモノアミン、酸無水物、酸クロリドまたはモノカルボン酸により封止することが好ましい。これらを２種以上用いてもよい。樹脂末端に前述の基を有することにより、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容易に調整することができる。

[0032] モノアミンの好ましい例としては、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－ヒドロキシー５－アミノナフタレン、１－ヒドロキシー４－アミノナフタレン、２－ヒドロキシー７－アミノナフタレン、２－ヒドロキシー６－アミノナフタレン、２－ヒドロキシー５－アミノナフタレン、２－ヒドロキシー３－アミノナフタレン、１－カルボキシー７－アミノナフタレン、１－カルボキシー６－アミノナフタレン、１－カルボキシー５－アミノナフタレン、２－カルボキシー７－アミノナフタレン、２－カルボキシー６－アミノナフタレン、２－カルボキシー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－アミノー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－アミノー４－ｔｅｒブチルフェノール、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を挙げることができる。

[0033] 酸無水物、酸クロリド、モノカルボン酸の好ましい例としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、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などの酸無水物、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－ヒドロキシー７－カルボキシナフタレン、１－ヒドロキシー６－カルボキシナフタレン、１－ヒドロキシー５－カルボキシナフタレン、１－メルカプトー７－カルボキシナフタレン、１－メルカプトー６－カルボキシナフタレン、１－メルカプトー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など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などのジカルボン酸類の１つの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を挙げることができる。

[0034] 上記したモノアミン、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、酸成分モノマーまたはジアミン成分モノマーの仕込みモル数の０．１～６０モル%の範囲が好ましく、５～５０モル%がより好ましい。このような範囲とすることで、樹脂組成物を塗布する際の溶液の粘性が適度で、かつ優れた膜物性を有した樹脂組成物を得ることができる。

[0035] また、樹脂の末端に重合性官能基を有してもよい。重合性官能基の例としては、エチレン性不飽和結合基、アセチレン基、メチロール基、アルコキシメチル基などが挙げられる。

[0036] 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ジアミン成分と酸成分に分解し、これをガスクロマトグラフィー（ＧＣ）や、ＮＭＲ測定することにより、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スペクトル測定することにより検出することが可能である。

[0037] 本発明において、（ａ）成分としては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が好ましく、より好ましくはポリイミド前駆体である。ポリイミド前駆体は約２００℃における焼成によりアミド酸部位が閉環するイミド化反応を進行し、ポリベンゾオキサゾール前駆体は約３００℃における焼成によりヒドロキシアミド部位が閉環するオキサゾール化反応を進行し、体積収縮する性質を有する。これら前駆体樹脂を用いた感光性樹脂組成物は、露光・現像工程により微細パターンを得た後、焼成することにより、順テーパー形状のパターンを得ることができる。この順テーパー形状パターンは、有機ＥＬ素子の絶縁膜として用いる際に上部電極の被覆性に優れ、断線

を防止し素子の信頼性を高めることができる。

[0038] また本発明の感光性樹脂組成物は、（ａ）成分に加えて他のアルカリ可溶性樹脂を含有してもよい。アルカリ可溶性樹脂とは、アルカリに可溶となる酸性基を有する樹脂を言い、具体的にはアクリル酸を有するラジカル重合性ポリマー、フェノールーノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリシロキサンなどが挙げられる。また、これら樹脂の酸性基を保護してアルカリ溶解性を調節してもよい。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以外に、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水溶液に溶解するものである。これらの樹脂を２種以上含有してもよいが、（ａ）成分を含む樹脂全体に占める割合は５０重量%以下が好ましい。

[0039] 本発明の感光性樹脂組成物は（ｂ）感光剤を含有する。感光剤としては、（ｂ－１）光酸発生剤や、（ｂ－２）光重合開始剤および（ｂ－３）エチレン性不飽和結合を２個以上有する化合物の組み合わせが挙げられる。（ｂ－１）光酸発生剤を含有することで、光照射部に酸が発生して光照射部のアルカリ水溶液に対する溶解性が増大し、光照射部が溶解するポジ型のレリーフパターンを得ることができる。また、（ｂ－１）光酸発生剤とエポキシ化合物または後述する熱架橋剤を含有することで、光照射部に発生した酸がエポキシ化合物や熱架橋剤の架橋反応を促進し、光照射部が不溶化するネガ型のレリーフパターンを得ることができる。また、（ｂ－２）光重合開始剤および（ｂ－３）エチレン性不飽和結合を２個以上有する化合物を含有することで、光照射部に発生した活性ラジカルがエチレン性不飽和結合のラジカル重合を進行させ、光照射部が不溶化するネガ型のレリーフパターンを得ることができる。本発明の感光性樹脂組成物は、（ｂ）感光剤として（ｂ－１）光酸発生剤を含みポジ型の感光性を示すものが好ましい。ポジ型感光性樹脂組成物は、露光・現像工程により微細パターンを得た後、焼成することにより、順テーパー形状のパターンを容易に得ることができる。この順テーパー形

状パターンは、有機ＥＬ素子の絶縁膜として用いる際に上部電極の被覆性に優れ、断線を防止し素子の信頼性を高めることができる。

[0040] （ｂ－１）光酸発生剤としては、キノンジアジド化合物、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩などが挙げられる。

[0041] 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で結合したもの、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やポリアミノ化合物の官能基全体の５０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。また、（ｂ－１）光酸発生剤を２種以上含有することが好ましく、高感度な感光性樹脂組成物を得ることができる。

[0042] 本発明において、キノンジアジドは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有するナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を含有してもよいし、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含有してもよい。

[0043] （ｂ－１）光酸発生剤のうち、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩は、露光によって発生した酸成分を適度に安定化させるため好ましい。中でもスルホニウム塩が好ましい。さらに増感剤などを必要に応じて含有することもできる。

[0044] （ｂ－２）光重合開始剤としては、ジエトキシアセトフェノン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、ベンジルジメチルケタール、１－（４－イソプロピルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル－（２－ヒドロキシ－２－プロピル）ケトン、１－ヒドロキシシクロヘキシル－フェニルケトン、１－フェニル－１，２－プロパンジオン－２－（ｏ－エトキシカルボニル）オキシム、２－メチル－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルフォリノプロパン－１－オン、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）－ブタノン－１、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾフェノン、ｏ－ベンゾイル安息香酸メチル、４－フェニルベンゾフェノン、４，４－ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、４－ベンゾイル－４’－メチル－ジフェニルサルファイド、アルキル化ベンゾフェノン、３，３’，４，４’－テトラ（ｔ－ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、４－ベンゾイル－Ｎ，Ｎ－ジメチル－Ｎ－［２－（１－オキソ－２－プロペニルオキシ）エチル］ベンゼンメタナミニウムブロミド、（４－ベンゾイルベンジル）トリメチルアンモニウムクロリド、２－ヒドロキシ－３－（４－ベンゾイルフェノキシ）－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチル－１－プロペンアミニウムクロリド－水塩、２－イソプロピルチオキサントン、２，４－ジメチルチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、２，４－ジクロロチオキサントン、２－ヒドロキシ－３－（３，４－ジメチル－９－オキソ－９Ｈ－チオキサンテン－２－イロキシ）－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチル－１－プロパナミニウムクロリド、２，４，６－トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイド、１，２－オクタンジオン－１－［４－（フェニルチオ）－２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）］、エタノン，１－［９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル］－，１－（Ｏ－アセチルオキシム）、２，２’－ビス（ｏ－クロロフェニル）－４，５，４’，５’－テトラフ

ェニルー１，２－ビイミダゾール、１０－ブチルー２－クロロアクリドン、２－エチルアンスラキノン、ベンジル、９，１０－フェナンスレンキノン、カンファーキノン、メチルフェニルグリオキシエステル、η５－シクロペンタジエニルーη６－クメニルーアイアン（１＋）－ヘキサフルオロフォスフェイト（１－）、ジフェニルスルフィド誘導体、ビス（η５－２，４－シクロペンタジエン－１－イル）－ビス（２，６－ジフルオロ－３－（１Ｈ－ピロールー１－イル）－フェニル）チタニウム、４，４－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、４，４－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、チオキサントン、２－メチルチオキサントン、２－クロロチオキサントン、４－ベンゾイルー４－メチルフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、２，３－ジエトキシアセトフェノン、２，２－ジメトキシー２－フェニルー２－フェニルアセトフェノン、２－ヒドロキシー２－メチルプロピオフェノン、ｐ－ｔ－ブチルジクロロアセトフェノン、ベンジルメトキシエチルアセタール、アントラキノン、２－ｔ－ブチルアントラキノン、２－アミノアントラキノン、β－クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンズスベロン、メチレンアントロン、４－アジドベンザルアセトフェノン、２，６－ビス（ｐ－アジドベンジリデン）シクロヘキサン、２，６－ビス（ｐ－アジドベンジリデン）－４－メチルシクロヘキサノン、２－フェニルー１，２－ブタジオンー２－（ｏ－メトキシカルボニル）オキシム、１，３－ジフェニルプロパントリオンー２－（ｏ－エトキシカルボニル）オキシム、ナフタレンスルフォニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、Ｎ－フェニルチオアクリドン、４，４－アゾビスイソブチロニトリル、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホスフィン、四臭素化炭素、トリブロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾイルおよびエオシン、メチレンブルーなどの光還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミンなどの還元剤の組み合わせなどが挙げられる。これらを２種以上含有してもよい。

[0045] （ｂ－３）エチレン性不飽和結合を２個以上有する化合物として、エチレ

ングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化ビスフェノールＡジメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、グリセリントリアクリレート、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、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化イソシアヌール酸トリアクリレートなどのアクリルモノマーを挙げることができる。これらを２種以上含有してもよい。

[0046] 本発明において、（ｂ）感光剤の含有量は、（ａ）成分の樹脂１００重量部に対して０．０５～５０重量部が好ましい。（ｂ－１）光酸発生剤の含有量は、高感度化の観点から、（ａ）成分の樹脂１００重量部に対して０．０１～５０重量部が好ましい。このうち、キノンジアジド化合物は３～４０重量部が好ましい。また、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩の総量は０．５～２０重量部が好ましい。（ｂ－２）光重合開始剤の含有量は、（ａ）成分の樹脂１００重量部に対して０．１～２０重量部が好ましい。０．１重量部以上であれば、光照射により十分なラジカルが発生し、感度が向上する。また、２０重量部以下であれば、過度なラジカルの発生による光未照射部の硬化がなく、アルカリ現像性が向上する。（ｂ－３）エチレン性不飽和結合を２個以上有する化合物の含有量は、（ａ）成分の樹脂１００重量部に対して５～５０重量部が好ましい。

[0047] また、溶解性の調整などのためにエチレン性不飽和結合を１個だけ有する化合物を、（ａ）成分の樹脂１００重量部に対して１～５０重量部含有してもよい。このような化合物の例として、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ジメチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、アクリロイルモロフォリン、１－ヒドロキシエチルα－クロロアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレ

ート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルα－クロロアクリレート、１－ヒドロキシプロピルメタクリレート、１－ヒドロキシプロピルアクリレート、１－ヒドロキシプロピルα－クロロアクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルα－クロロアクリレート、３－ヒドロキシプロピルメタクリレート、３－ヒドロキシプロピルアクリレート、３－ヒドロキシプロピルα－クロロアクリレート、１－ヒドロキシ－１－メチルエチルメタクリレート、１－ヒドロキシ－１－メチルエチルアクリレート、１－ヒドロキシ－１－メチルエチルα－クロロアクリレート、２－ヒドロキシ－１－メチルエチルメタクリレート、２－ヒドロキシ－１－メチルエチルアクリレート、２－ヒドロキシ－１－メチルエチルα－クロロアクリレート、１－ヒドロキシブチルメタクリレート、１－ヒドロキシブチルアクリレート、１－ヒドロキシブチルα－クロロアクリレート、２－ヒドロキシブチルメタクリレート、２－ヒドロキシブチルアクリレート、２－ヒドロキシブチルα－クロロアクリレート、３－ヒドロキシブチルメタクリレート、３－ヒドロキシブチルアクリレート、３－ヒドロキシブチルα－クロロアクリレート、４－ヒドロキシブチルメタクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレート、４－ヒドロキシブチルα－クロロアクリレート、１－ヒドロキシ－１－メチルプロピルメタクリレート、１－ヒドロキシ－１－メチルプロピルアクリレート、１－ヒドロキシ－１－メチルプロピルα－クロロアクリレート、２－ヒドロキシ－１－メチルプロピルメタクリレート、２－ヒドロキシ－１－メチルプロピルアクリレート、２－ヒドロキシ－１－メチルプロピルα－クロロアクリレート、１－ヒドロキシ－２－メチルプロピルメタクリレート、１－ヒドロキシ－２－メチルプロピルアクリレート、１－ヒドロキシ－２－メチルプロピルα－クロロアクリレート、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピルメタクリレート、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピルアクリレート、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピルα－クロロアクリレート、２－ヒドロキシ－１，１－ジメチルエチルメタクリレート、２－ヒドロキシ－１，１－ジ

メチルエチルアクリレート、２－ヒドロキシー１，１－ジメチルエチルα－クロロアクリレート、１，２－ジヒドロキシプロピルメタクリレート、１，２－ジヒドロキシプロピルアクリレート、１，２－ジヒドロキシプロピルα－クロロアクリレート、２，３－ジヒドロキシプロピルメタクリレート、２，３－ジヒドロキシプロピルアクリレート、２，３－ジヒドロキシプロピルα－クロロアクリレート、２，３－ジヒドロキシブチルメタクリレート、２，３－ジヒドロキシブチルアクリレート、２，３－ジヒドロキシブチルα－クロロアクリレート、ｐ－ヒドロキシスチレン、ｐ－イソプロペニルフェノール、フェネチルメタクリレート、フェネチルアクリレート、フェネチルα－クロロアクリレート、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－メチロールメタクリルアミド、α－クロロアクリル酸、クロトン酸、４－ペンテン酸、５－ヘキセン酸、６－ヘプテン酸、７－オクテン酸、８－ノナン酸、９－デカン酸、１０－ウンデシレン酸、ブラシジン酸、リシノール酸、２－（メタクリロイロキシ）エチルイソシアネート、２－（アクリロイロキシ）エチルイソシアネート、２－（α－クロロアクリロイロキシ）エチルイソシアネートなどを挙げることができる。

[0048] 本発明の感光性樹脂組成物は、（ｃ）大気圧下における沸点が１００℃以上１３０℃以下の有機溶媒を含有する。大気圧下における沸点が１００℃未満であると、前記（ａ）および（ｂ）成分の溶解性が低下し、固形分が析出する場合がある。このため、スリットノズルに付着した異物に起因する塗布膜のスジ引き（スジ状の厚みムラ）が発生し、感光性樹脂膜の膜厚均一性が低下する。一方、大気圧下における沸点が１３０℃以下であることにより、高い揮発性を有するため、塗布膜から有機溶媒を短時間で除去することができる。さらに、減圧乾燥工程や加熱乾燥工程において、ピン痕等の転写痕の発生を抑制することができる。

[0049] 本発明において、（ｃ）成分の含有量は有機溶媒全量に対して４０重量%以上９０重量%以下である。（ｃ）成分の含有量が４０重量%未満であると、塗布膜や乾燥後の感光性樹脂膜にスジ引きや転写痕が発生する場合があり

、感光性樹脂膜の膜厚均一性が低下する。また、減圧乾燥処理時間が長引きやすい。好ましくは６０重量%以上である。一方、（ｃ）成分の含有量が９０重量%を超えると、後述する（ｄ）成分の含有量が相対的に低下し、減圧乾燥に伴う泡の発生を抑制する効果が不十分となる。好ましくは８０重量%以下である。

[0050] （ｃ）大気圧下における沸点が１００℃以上１３０℃以下の有機溶媒としては、前記（ａ）成分の樹脂を溶解するものが好ましい。具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２４℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピルアセテート（沸点１０２℃）、ブチルアセテート（沸点１２５℃）、イソブチルアセテート（沸点１１８℃）等のアルキルアセテート類、メチルブチルケトン（沸点１１６℃）、メチルイソブチルケトン（沸点１１６℃）、メチルプロピルケトン（沸点１０２℃）などのケトン類、ｎ－ブチルアルコール（沸点１１７℃）、イソブチルアルコール（沸点１０８℃）などのアルコール類などが挙げられる。感光性樹脂組成物の保存安定性および粘度安定性の観点から、プロピレングリコールモノメチルエーテルがより好ましい。

[0051] 本発明の感光性樹脂組成物は、（ｄ）大気圧下における沸点が１５０℃以上で、２０℃における粘度が１．１ｍＰａ・ｓより大きく１．５ｍＰａ・ｓより小さい有機溶媒を含有する。（ｃ）大気圧下における沸点が１００℃以上１３０℃以下の有機溶媒に加えて、大気圧下における沸点が１５０℃以上の有機溶媒を含有することにより、パターン加工において感光性樹脂膜の現像が容易になる。さらに、減圧乾燥に伴う泡の発生を抑制することができる。一方、焼成後の膜への有機溶媒の残存を抑制するため、沸点は２３０℃以下が好ましい。また、（ｄ）成分の有機溶媒は、２０℃における粘度が１．１ｍＰａ・ｓより大きく１．５ｍＰａ・ｓより小さいものである。２０℃における粘度が１．１ｍＰａ・ｓ以下の場合、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾールやそれらの前駆体樹脂の溶解性が不十分となる場合があり、感光性樹

脂膜の膜厚均一性や感光性樹脂組成物の安定性が低下する。一方、１．５ｍＰａ・ｓ以上の場合、感光性樹脂組成物の粘度が上昇し、特に膜厚５μｍ以上の厚膜をスリット塗布する場合、口金からの塗出が不安定になりやすい。また、減圧乾燥工程において泡が発生しやすくなる。減圧乾燥工程においては、沸点の低い（ｃ）成分から除去されやすく、相対的に（ｄ）成分の割合が増加するが、ここで２０℃における粘度が１．５ｍＰａより小さいものを用いることにより、適度な流動性を付与し、泡の発生を抑制しながら、膜厚均一性に優れた感光性樹脂膜を得ることができる。特に、感光性樹脂膜の膜厚が厚い場合には、塗液の量を増やす必要があり、膜厚均一性が低下する傾向にある。また、減圧乾燥時により多くの有機溶媒を除去する必要があるため、泡を発生しやすくなるが、有機溶媒として（ｃ）成分と（ｄ）成分を特定量組み合わせることにより、減圧乾燥に伴う泡の発生を抑制し、感光性樹脂膜の膜厚均一性を向上させる効果が顕著に奏される。なお、減圧乾燥に伴う泡は、乾燥後の感光性樹脂膜に直径１ｍｍ以下の泡として残存し、感光性樹脂膜表面をナトリウムランプ照射下で目視観察することにより確認することができる。

[0052] 本発明において用いる有機溶媒全量に対する（ｄ）成分の割合は、１０重量%以上６０重量%以下である。（ｄ）成分の含有量が１０重量%未満であると、減圧乾燥に伴う泡の発生を抑制する効果が不十分となる。一方、６０重量%を超えると、感光性樹脂膜に転写痕が発生したり、感光性樹脂膜の膜厚均一性が低下する。好ましくは４０重量%以下、より好ましくは２０重量%以下である。

[0053] （ｄ）大気圧下における沸点が１５０℃以上で、２０℃における粘度が１．１ｍＰａ・ｓより大きく１．５ｍＰａ・ｓより小さい有機溶媒としては、前記（ａ）成分の樹脂を溶解するものが好ましい。具体的には、ジプロピレングリコールジメチルエーテル（沸点１７１℃、粘度１．２７ｍＰａ・ｓ）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（沸点１６２℃、粘度１．１７ｍＰａ・ｓ）、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル（沸点１７６℃、

粘度１．２７ｍＰａ・ｓ）、ジエチレングリコールジエチルエーテル（沸点１８９℃、粘度１．４７ｍＰａ・ｓ）などのジアルキレングリコールジアルキルエーテル類、３－メトキシブチルアセテート（沸点１７１℃、粘度１．２１ｍＰａ・ｓ）、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１６０℃、粘度１．２５ｍＰａ・ｓ）などのアセテート類が挙げられる。これらの中でも、感光性樹脂組成物の保存安定性および粘度安定性の観点から、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、ジエチレングリコールジエチルエーテルが好ましく、より好ましくはジエチレングリコールジメチルエーテルとジエチレングリコールエチルメチルエーテルである。

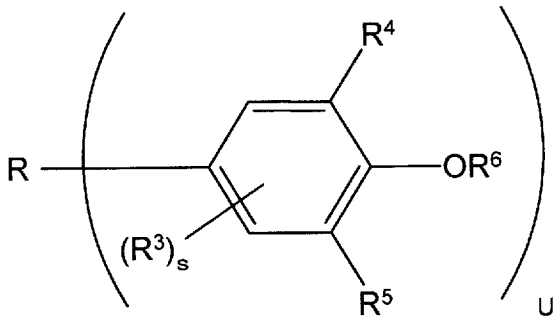
[0054] なお、有機溶媒の大気圧下における沸点は、「ＣＲＣ Ｈａｎｄｂｏｏｋ ｏｆ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ａｎｄ Ｐｈｙｓｉｃｓ」や「Ａｌｄｒｉｃｈ Ｈａｎｄｂｏｏｋ ｏｆ Ｆｉｎｅ Ｃｈｅｍｉｃａｌ ａｎｄ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｙ Ｅｑｕｉｐｍｅｎｔ」などの文献に記載されている。公知の文献に記載のない有機溶媒の沸点は、市販の沸点測定装置、例えば、ＦＰ８１ＨＴ／ＦＰ８１Ｃ（メトラー・トレド（株）製）により測定できる。また、有機溶媒の２０℃における粘度は、ウベローデ型粘度計を用いて測定することができる。

[0055] 本発明の感光性樹脂組成物の２５℃における粘度は、前記（ｃ）成分と（ｄ）成分を用いることでスリット塗布に適した範囲に調整することができるが、例えば固形分濃度が１５重量%の時に１０ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、スリット塗布時のスジ引きをより抑制することができる。より好ましくは８ｍＰａ・ｓ以下であり、５μｍ以上の厚膜塗布時の膜厚均一性をより向上させることができる。なお、感光性樹脂組成物溶液の粘度は、Ｅ型粘度計を用いて測定することができる。

[0056] 本発明の感光性樹脂組成物は、（ｅ）下記一般式（１）で表される構造を有する熱架橋剤または下記一般式（２）で表される基を有する熱架橋剤（以下、あわせて（ｅ）熱架橋剤という）を含有してもよい。これらの（ｅ）熱

架橋剤は、（ａ）ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリイミドの前駆体、および、ポリベンゾオキサゾールの前駆体から選択される少なくとも１種以上の樹脂同士またはその他添加成分を架橋し、焼成後または硬化後の膜の耐薬品性および硬度を高めることができる。

[0057] [化5]

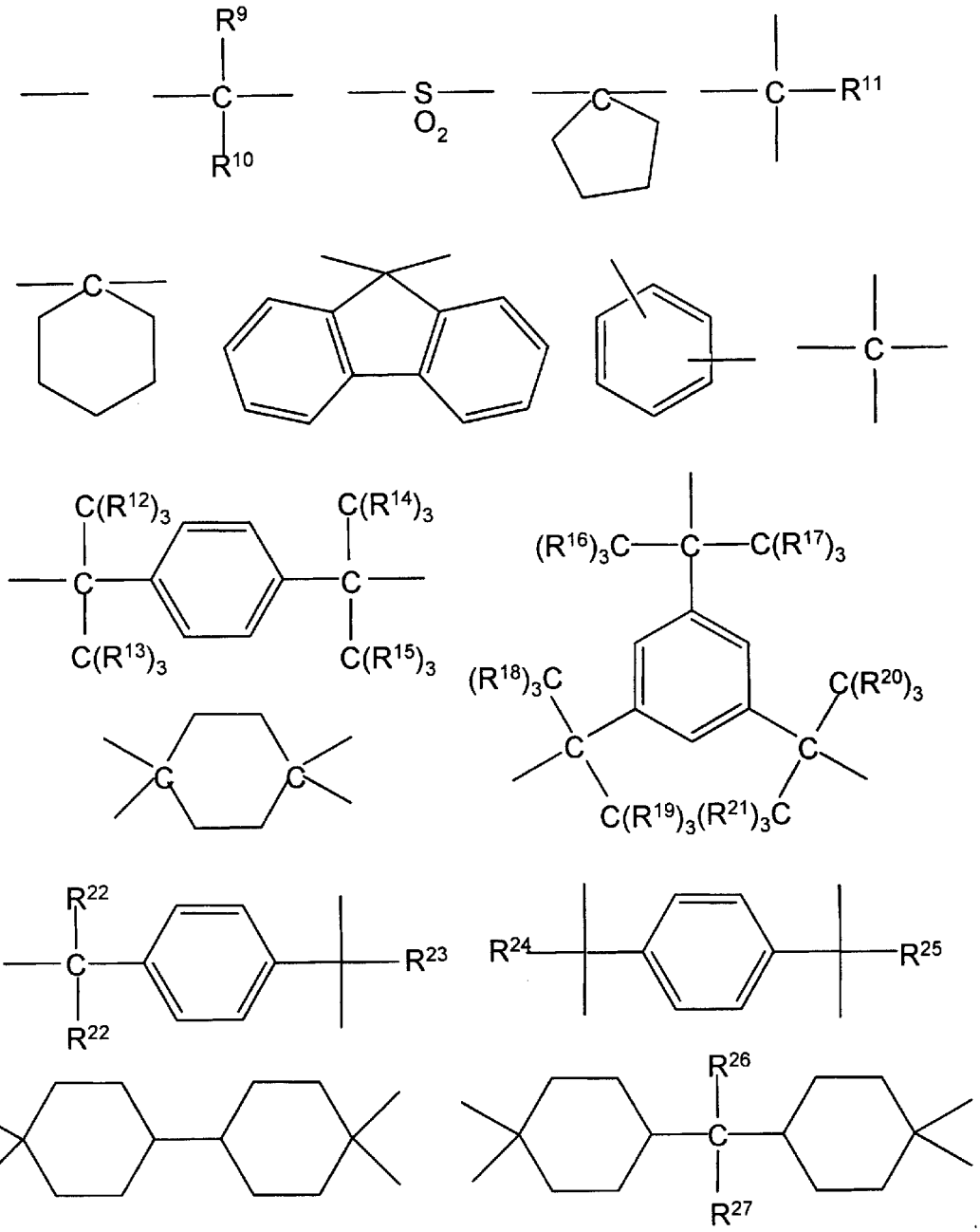


(1)

[0058] 上記一般式（１）中、Ｒは２～４価の連結基を示す。R^3は炭素数１～２０の１価の有機基、Ｃｌ、Ｂｒ、ＩまたはＦを示す。R^4およびR^5は、CH_2OR^7（R^7は水素原子または炭素数１～６の１価の炭化水素基）を示す。R^6は水素原子、メチル基またはエチル基を示す。ｓは０～２の整数、ｕは２～４の整数を示す。複数のR^3～R^6はそれぞれ同じでも異なってもよい。連結基Ｒの例を下に示す。

[0059]

[化6]



[0060] 上記式中、R^9～R^{27}は水素原子、炭素数１～２０の１価の有機基、Ｃｌ、Ｂｒ、ＩまたはＦを示す。

[0061] $-N(CH_2OR^8)_t(H)_v$ （２）

上記一般式（２）中、R^8は水素原子または炭素数１～６の１価の炭化水素基を示す。ｔは１または２、ｖは０または１を示す。ただし、ｔ＋ｖは１または２である。

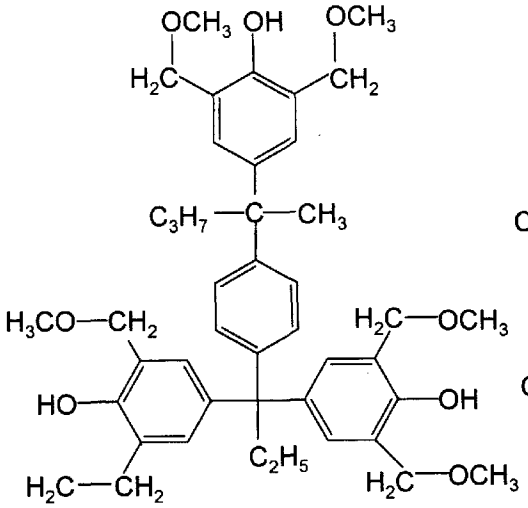
[0062] 上記一般式（１）中、R^4およびR^5は、熱架橋基であるCH_2OR^7（R^7は水素原子または炭素数１～６の１価の炭化水素基）を表している。適度な反応性を残し、保存安定性に優れることから、R^7は炭素数１～４の１価の炭化水素基が好ましい。また、光酸発生剤や光重合開始剤などを含む感光性樹脂組成物においては、R^7はメチル基またはエチル基がより好ましい。

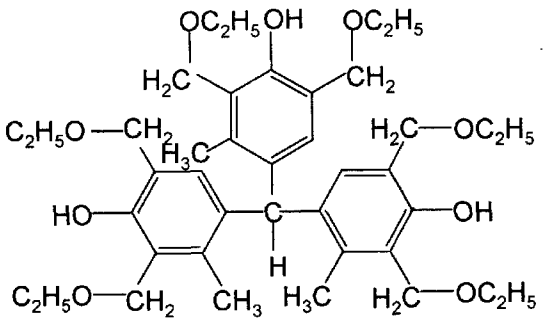
[0063] 一般式（１）で表される構造を有する熱架橋剤において、化合物の純度は８５％以上が好ましい。純度が８５％以上であれば、保存安定性に優れ、吸水性基となる未反応基を少なくすることができるため、感光性樹脂組成物の吸水性を小さくすることができる。高純度の熱架橋剤を得る方法としては、再結晶、蒸留などが挙げられる。熱架橋剤の純度は液体クロマトグラフィー法により求めることができる。

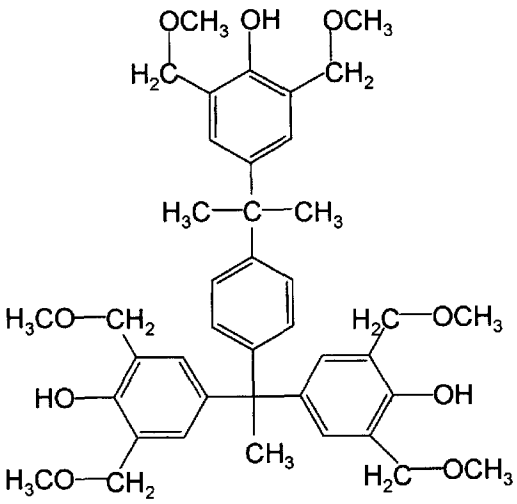
[0064] 一般式（１）で表される構造を有する熱架橋剤の好ましい例を下記に示す。

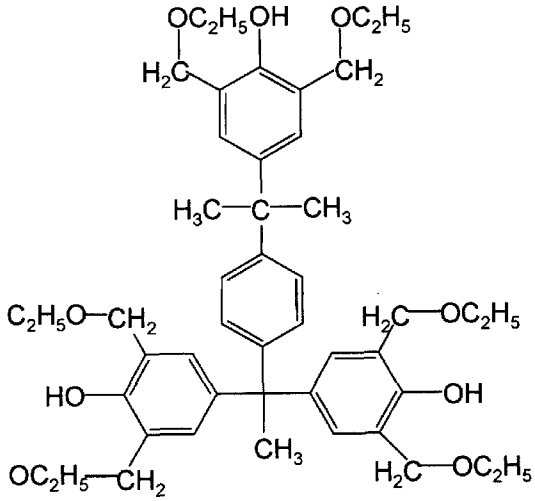
[0065]

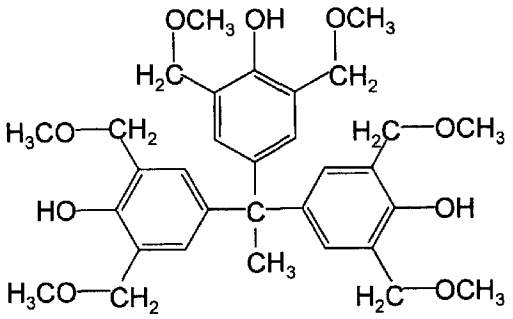
[化7]

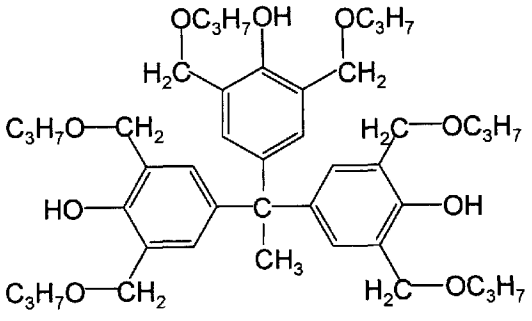


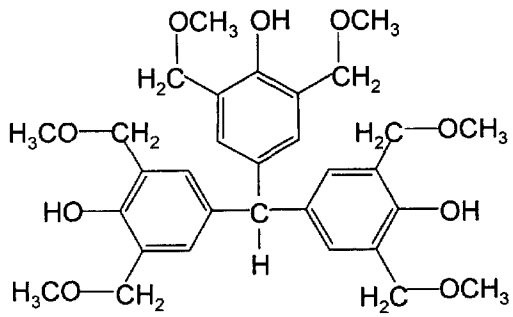


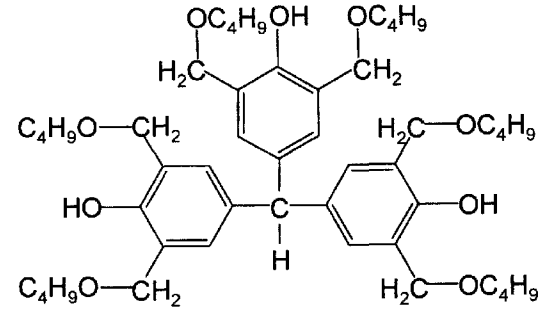








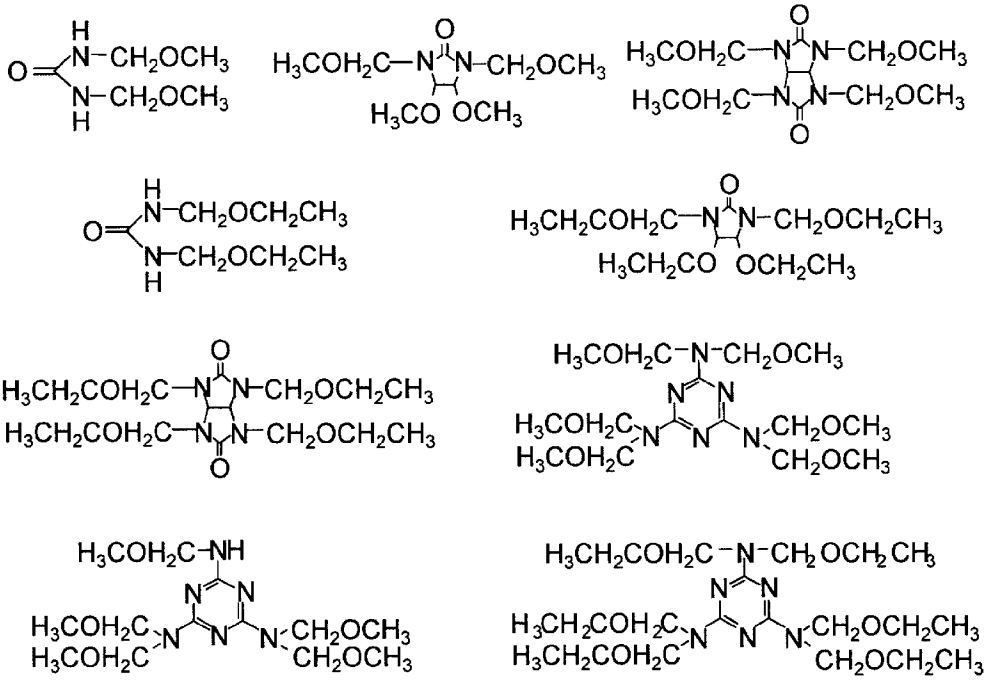




[0066] 一般式（２）中、Ｒ[8]は水素原子または炭素数１～６の１価の炭化水素基であるが、炭素数１～４の１価の炭化水素基が好ましい。また、化合物の安定性や樹脂組成物における保存安定性の観点から、光酸発生剤や光重合開始剤などを含む感光性樹脂組成物においては、Ｒ[8]はメチル基またはエチル基が好ましく、化合物中に含まれる（CH_2OR^8）基の数が８以下であることが好ましい。

[0067] 一般式（２）で表される基を有する熱架橋剤の好ましい例を下記に示す。

[0068] [化8]

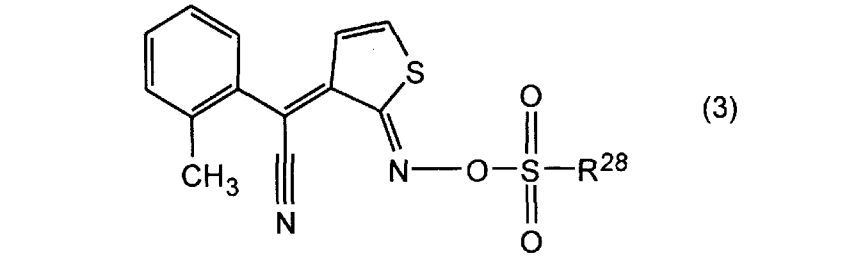


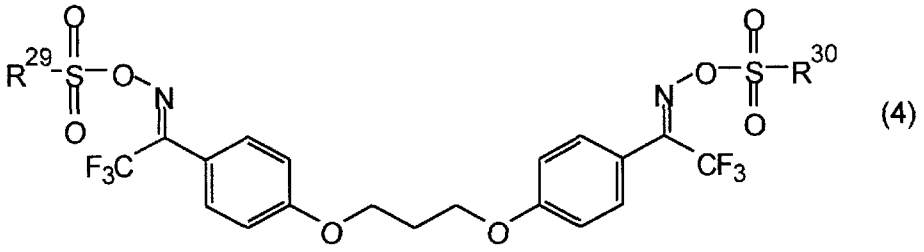
[0069] （ｅ）熱架橋剤の含有量は、（ａ）成分の樹脂１００重量部に対して１０重量部以上１００重量部以下が好ましい。（ｅ）熱架橋剤の含有量が１０重量部以上１００重量部以下であれば、焼成後または硬化後の膜の強度が高く、感光性樹脂組成物の保存安定性にも優れる。

[0070] 本発明の樹脂組成物は、さらに（ｆ）熱酸発生剤を含有してもよい。（ｆ）熱酸発生剤は、後述する現像後加熱により酸を発生し、（ａ）成分の樹脂と（ｅ）成分の熱架橋剤との架橋反応を促進するほか、（ａ）成分の樹脂のイミド環、オキサゾール環の環化を促進する。このため、焼成後の膜の耐薬品性が向上し、膜減りを低減することができる。（ｆ）熱酸発生剤から発生

する酸は強酸が好ましく、例えば、ｐ－トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などのアリールスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ブタンスルホン酸などのアルキルスルホン酸などが好ましい。本発明において、熱酸発生剤は一般式（３）または（４）で表される脂肪族スルホン酸化合物が好ましく、これらを２種以上含有してもよい。

[0071] [化9]


(3)

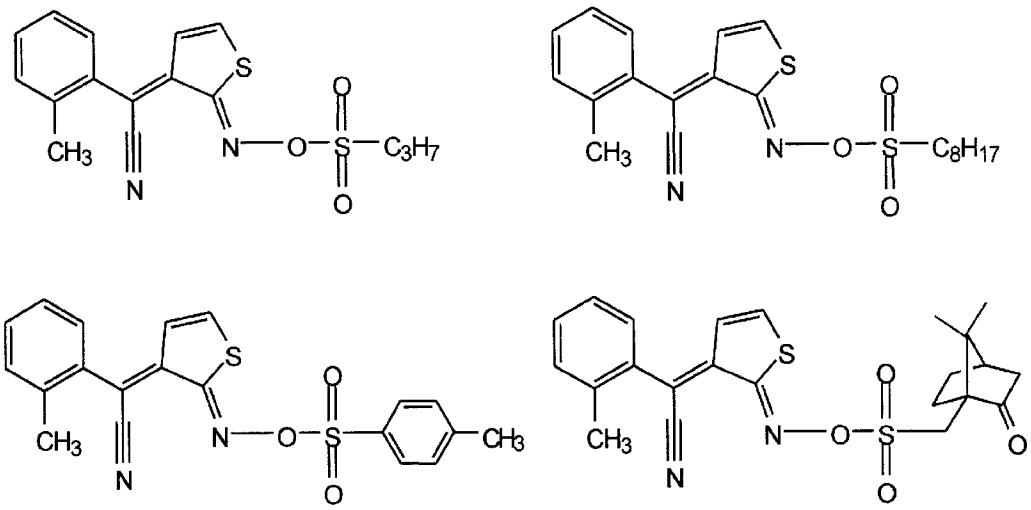

(4)

[0072] 上記一般式（３）および（４）中、R^{28}～R^{30}は炭素数１～１０のアルキル基または炭素数７～１２の１価の芳香族基を示す。アルキル基および芳香族基は置換されていてもよく、置換基としては、アルキル基、カルボニル基などが挙げられる。

[0073] 一般式（３）で表される化合物の具体例としては以下の化合物を挙げることができる。

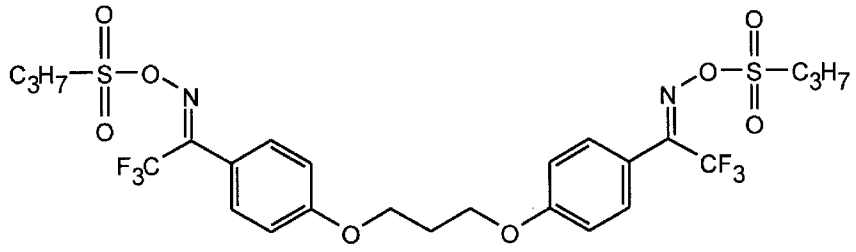
[0074]

[化10]



[0075] 一般式（４）で表される化合物の具体例としては以下の化合物を挙げることができる。

[0076] [化11]



[0077] （ｆ）熱酸発生剤の含有量は、架橋反応をより促進する観点から、（ａ）成分の樹脂１００重量部に対して、０．５重量部以上が好ましく、１０重量部以下が好ましい。

[0078] 必要に応じて、感光性樹脂組成物のアルカリ現像性を補う目的で、フェノール性水酸基を有する化合物を含有してもよい。フェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば、Ｂｉｓ－Ｚ、ＢｉｓＯＣ－Ｚ、ＢｉｓＯＰＰ－Ｚ、ＢｉｓＰ－ＣＰ、Ｂｉｓ２６Ｘ－Ｚ、ＢｉｓＯＴＢＰ－Ｚ、ＢｉｓＯＣＨＰ－Ｚ、ＢｉｓＯＣＲ－ＣＰ、ＢｉｓＰ－ＭＺ、ＢｉｓＰ－ＥＺ、Ｂｉｓ２６Ｘ－ＣＰ、ＢｉｓＰ－ＰＺ、ＢｉｓＰ－ＩＰＺ、ＢｉｓＣＲ－ＩＰＺ、ＢｉｓＯＣＰ－ＩＰＺ、ＢｉｓＯＩＰＰ－ＣＰ、Ｂｉｓ２６Ｘ－ＩＰＺ、ＢｉｓＯＴＢＰ－ＣＰ、ＴｅｋＰ－４ＨＢＰＡ（テトラキスＰ－ＤＯ－ＢＰＡ

）、ＴｒｉｓＰ－ＨＡＰ、ＴｒｉｓＰ－ＰＡ、ＴｒｉｓＰ－ＰＨＢＡ、ＴｒｉｓＰ－ＳＡ、ＴｒｉｓＯＣＲ－ＰＡ、ＢｉｓＯＦＰ－Ｚ、ＢｉｓＲＳ－２Ｐ、ＢｉｓＰＧ－２６Ｘ、ＢｉｓＲＳ－３Ｐ、ＢｉｓＯＣ－ＯＣＨＰ、ＢｉｓＰＣ－ＯＣＨＰ、Ｂｉｓ２５Ｘ－ＯＣＨＰ、Ｂｉｓ２６Ｘ－ＯＣＨＰ、ＢｉｓＯＣＨＰ－ＯＣ、Ｂｉｓ２３６Ｔ－ＯＣＨＰ、メチレントリス－ＦＲ－ＣＲ、ＢｉｓＲＳ－２６Ｘ、ＢｉｓＲＳ－ＯＣＨＰ、（商品名、本州化学工業（株）製）、ＢＩＲ－ＯＣ、ＢＩＰ－ＰＣ、ＢＩＲ－ＰＣ、ＢＩＲ－ＰＴＢＰ、ＢＩＲ－ＰＣＨＰ、ＢＩＰ－ＢＩＯＣ－Ｆ、４ＰＣ、ＢＩＲ－ＢＩＰＣ－Ｆ、ＴＥＰ－ＢＩＰ－Ａ（商品名、旭有機材工業（株）製）、１，４－ジヒドロキシナフタレン、１，５－ジヒドロキシナフタレン、１，６－ジヒドロキシナフタレン、１，７－ジヒドロキシナフタレン、２，３－ジヒドロキシナフタレン、２，６－ジヒドロキシナフタレン、２，７－ジヒドロキシナフタレン、２，４－ジヒドロキシキノリン、２，６－ジヒドロキシキノリン、２，３－ジヒドロキシキノキサリン、アントラセン－１，２，１０－トリオール、アントラセン－１，８，９－トリオール、８－キノリノールなどが挙げられる。これらの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。そのため、感度が向上しやすくなる。

[0079] このようなフェノール性水酸基を有する化合物の含有量は、（ａ）成分の樹脂１００重量部に対して、好ましくは３重量部以上４０重量部以下である。

[0080] 本発明の感光性樹脂組成物には、加熱により発色し、３５０ｎｍ以上７００ｎｍ以下に吸収極大を示す熱発色性化合物や、３５０ｎｍ以上５００ｎｍ未満に吸収極大を持たず５００ｎｍ以上７５０ｎｍ以下に吸収極大を有する有機顔料または染料を含有することができる。熱発色性化合物の発色温度は１２０℃以上が好ましく、１５０℃以上が好ましい。熱発色性化合物の発色

温度が高いほど、高温条件下での耐熱性に優れ、また長時間の紫外－可視光照射により退色することなく耐光性に優れる。

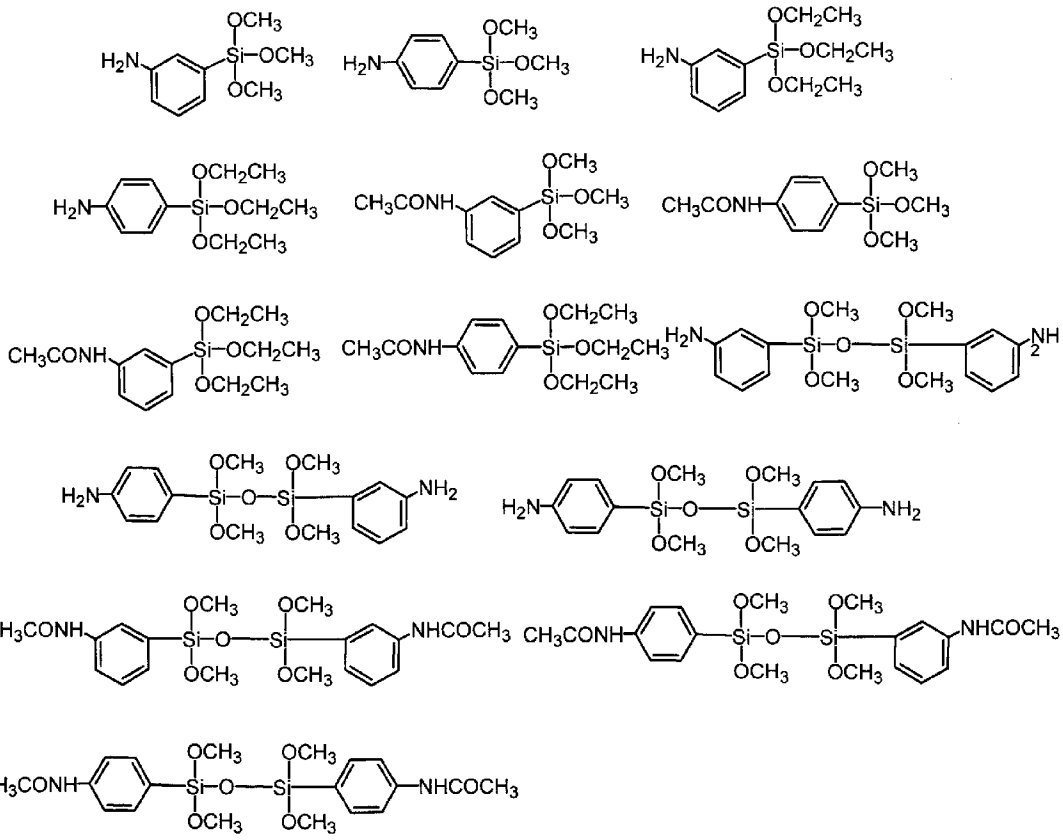
[0081] 熱発色性化合物としては、感熱色素、感圧色素や、トリアリールメタン骨格を有する水酸基含有化合物などが挙げられる。

[0082] 本発明の感光性樹脂組成物は、密着改良剤を含有してもよい。密着改良剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、ｐ－スチリルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、チタンキレート剤、アルミキレート剤などが挙げられる。これらを２種以上含有してもよい。これらの密着改良剤を含有することにより、感光性樹脂膜を現像する場合などに、シリコンウエハ、ＩＴＯ、SiO_2、窒化ケイ素などの下地基材との密着性を高めることができる。また、洗浄などに用いられる酸素プラズマ、ＵＶオゾン処理に対する耐性を高めることができる。密着改良剤の含有量は、（ａ）成分の樹脂１００重量部に対して、０．１～１０重量部が好ましい。

[0083] 本発明の感光性樹脂組成物は、接着改良剤を含有してもよい。接着改良剤としては、アルコキシシラン含有芳香族アミン化合物、芳香族アミド化合物または芳香族非含有シラン化合物などが挙げられる。これらを２種以上含有してもよい。これらの化合物を含有することにより、焼成後または硬化後の膜と基材との接着性を向上させることができる。アルコキシシラン含有芳香族アミン化合物および芳香族アミド化合物の具体例を以下に示す。この他に、芳香族アミン化合物とアルコキシル基含有ケイ素化合物を反応させて得られる化合物であってもよく、例えば、芳香族アミン化合物と、エポキシ基、クロロメチル基などのアミノ基と反応する基を有するアルコキシシラン化合物を反応させて得られる化合物などが挙げられる。

[0084]

[化12]



[0085] 接着改良剤の総含有量は、（ａ）成分の樹脂１００重量部に対して、０．０１～１５重量部が好ましい。

[0086] 本発明の感光性樹脂組成物は、界面活性剤を含有してもよく、基板との塗れ性を向上させることができる。

[0087] 界面活性剤としては、フロラード（商品名、住友３Ｍ（株）製）、“メガファック（登録商標）”（ＤＩＣ（株）製）、スルフロン（商品名、旭硝子（株）製）などのフッ素系界面活性剤、ＫＰ３４１（商品名、信越化学工業（株）製）、ＤＢＥ（商品名、チッソ（株）製）、グラノール（商品名、共栄社化学（株）製）、ＢＹＫ（ビックケミー（株）製）などの有機シロキサン界面活性剤、ポリフロー（商品名、共栄社化学（株）製）などのアクリル重合物界面活性剤などが挙げられる。

[0088] 次に、本発明の感光性樹脂組成物の製造方法について説明する。例えば、前記（ａ）～（ｄ）成分と、必要により（ｅ）～（ｆ）成分、溶解調整剤、

熱発色成分、密着改良剤、接着改良剤または界面活性剤などを溶解させることにより、感光性樹脂組成物を得ることができる。溶解方法としては、撹拌や加熱が挙げられる。加熱する場合、加熱温度は感光性樹脂組成物の性能を損なわない範囲で設定することが好ましく、通常、室温～８０℃である。また、各成分の溶解順序は特に限定されず、例えば、溶解性の低い化合物から順次溶解させる方法がある。また、界面活性剤や一部の密着改良剤など、撹拌溶解時に気泡を発生しやすい成分については、他の成分を溶解してから最後に添加することで、気泡の発生による他成分の溶解不良を防ぐことができる。

[0089] 得られた感光性樹脂組成物は、濾過フィルターを用いて濾過し、ゴミや粒子を除去することが好ましい。フィルター孔径は、例えば０．５μｍ、０．２μｍ、０．１μｍ、０．０７μｍ、０．０５μｍなどがあるが、これらに限定されない。濾過フィルターの材質には、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリエチレン（ＰＥ）、ナイロン（ＮＹ）、ポリテトラフルオロエチエレン（ＰＴＦＥ）などがあるが、ポリエチレンやナイロンが好ましい。

[0090] 次に、本発明の感光性樹脂組成物を用いた感光性樹脂膜製造方法について説明する。感光性樹脂組成物の塗布方法としては、スピン塗布法、スリット塗布法、ディップ塗布法、スプレー塗布法、印刷法などが挙げられ、これらを組み合わせてもよいが、本発明の感光性樹脂組成物が最も効果を奏するのはスリット塗布法である。スリット塗布法では、転写痕やスジ引き等の外観不良を生じやすく、乾燥後の感光性樹脂膜の膜厚均一性が低い課題があったが、本発明の感光性樹脂組成物を用いれば、スリット塗布法を用いて塗布しても、外観良好で膜厚均一性に優れた感光性樹脂膜を得ることができる。また、減圧乾燥に伴う泡の発生を抑制することができる。本発明の感光性樹脂膜の製造方法は、（１）本発明の感光性樹脂組成物を、スリットノズルを用いて基板に塗布し、塗布膜を形成する工程および（２）塗布膜を減圧乾燥する工程を含む。

[0091] まず、（１）本発明の感光性樹脂組成物を、スリットノズルを用いて基板

に塗布し、塗布膜を形成する。塗布に用いるスリットノズルについては特に制限はなく、複数の製造メーカーから上市されているものを用いることができる。具体的には、大日本スクリーン製造（株）製「リニアコーター」、東京応化工業（株）製「スピンレス」、東レエンジニアリング（株）製「ＴＳコーター」、中外炉工業（株）製「テーブルコータ」、東京エレクトロン（株）製「ＣＳシリーズ」「ＣＬシリーズ」、サーマトロニクス貿易（株）製「インライン型スリットコーター」、平田機工（株）製「ヘッドコーターＨＣシリーズ」などが挙げられる。塗布速度は１０ｍｍ／秒～４００ｍｍ／秒の範囲が一般的である。塗布膜の膜厚は、感光性樹脂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０．１～２０μｍ、好ましくは０．３～１０μｍになるように塗布される。本発明の感光性樹脂組成物を用いれば、５μｍ以上の感光性樹脂膜厚においても、良好な膜厚均一性を得ることができる。

[0092] 塗布に先立ち、基板を予め前述した密着改良剤で前処理してもよい。例えば、密着改良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重量%溶解させた溶液を用いて、スピンコート、スリットダイコート、バーコート、ディップコート、スプレーコート、蒸気処理などの方法で基板表面を処理する方法が挙げられる。必要に応じて、減圧乾燥処理を施し、その後５０℃～３００℃の熱処理により基板と密着改良剤との反応を進行させることができる。

[0093] 次に（２）塗布膜を減圧乾燥して感光性樹脂膜を得る。塗布膜を形成した基板ごと減圧乾燥することが一般的である。例えば、真空チャンバー内に配置されたプロキシピン上に塗布膜を形成した基板を置き、真空チャンバー内を減圧することで減圧乾燥する。この時基板と真空チャンバー天板との間隔が離れていると、基板と真空チャンバー天板との間に位置する空気が、減圧乾燥に伴い多量に流動しモヤムラを発生しやすくなる。そのため間隔を狭め

るようにプロキシピン高さを調整することが好ましい。基板と真空チャンバー天板との距離は２～２０ｍｍ程度が好ましく、２～１０ｍｍがより好ましい。

[0094] 減圧乾燥速度は、真空チャンバー容積、真空ポンプ能力やチャンバーとポンプ間の配管径等にもよるが、例えば塗布基板のない状態で、真空チャンバー内が６０秒経過後４０Ｐａまで減圧される条件等に設定して使用される。一般的な減圧乾燥時間は、６０秒から１００秒程度であることが多く、減圧乾燥終了時の真空チャンバー内到達圧力は塗布基板のある状態で通常６０Ｐａ以下である。到達圧を６０Ｐａ以下にすることで塗布膜表面をべた付きの無い乾燥状態にすることができ、これにより続く基板搬送において表面汚染やパーティクルの発生を抑制することができる。一方で到達圧力が低いほど塗膜表面に泡を発生しやすくもなる。本発明の感光性樹脂組成物を用いれば、５μｍ以上の感光性樹脂膜厚においても、減圧乾燥時に泡の発生を抑制することができる。

[0095] 減圧乾燥の後、塗布膜を加熱乾燥することが一般的である。この工程をプリベークとも言う。乾燥はホットプレート、オーブン、赤外線などを使用する。ホットプレートを用いる場合、プレート上に直接、もしくは、プレート上に設置したプロキシピン等の治具上に塗布膜を保持して加熱する。プロキシピンの材質としては、アルミニウムやステンレス等の金属材料、あるいはポリイミド樹脂や“テフロン（登録商標）”等の合成樹脂があり、耐熱性があればいずれの材質のプロキシピンを用いてもかまわない。プロキシピンの高さは、基板のサイズ、塗布膜の種類、加熱の目的等により様々であるが、０．１～１０ｍｍ程度が好ましい。加熱温度は塗布膜の種類や目的により様々であり、室温から１８０℃の範囲で１分間～数時間行うことが好ましい。

[0096] 次に、得られた感光性樹脂膜からパターンを形成する方法について説明する。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（３６５ｎｍ）、ｈ線（４０

５ｎｍ）、ｇ線（４３６ｎｍ）を用いることが好ましい。ポジ型の感光性を有する場合、露光部が現像液に溶解する。ネガ型の感光性を有する場合、露光部が硬化し、現像液に不溶化する。

[0097] 露光後、現像液を用いてポジ型の場合は露光部を、またネガ型の場合は非露光部を除去することによって所望のパターンを形成する。現像液としては、ポジ型・ネガ型いずれの場合も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。またネガ型においては、アルカリ水溶液を含まない上記極性溶媒やアルコール類、エステル類、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用いることもできる。現像後は水にてリンス処理をすることが一般的である。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。

[0098] 得られた感光性樹脂膜のパターンを加熱処理することにより、感光性樹脂膜を焼成する。例えば、２３０℃で６０分間加熱処理する方法、１２０～４００℃で１分間～１０時間加熱処理する方法、硬化触媒などを加えて室温～

１００℃程度の低温で加熱処理する方法、超音波や電磁波処理により室温～１００℃程度の低温で硬化する方法などが挙げられる。

[0099] 本発明の感光性樹脂組成物を焼成して得られる膜は、ＬＳＩなど半導体デバイスの表面保護膜や層間絶縁膜、有機ＥＬ素子の絶縁膜、表示素子用ＴＦＴ基板の平坦化膜、回路基板の配線保護膜、固体撮像素子のオンチップマイクロレンズや各種ディスプレイ・固体撮像素子用平坦化膜などの用途に好ましく用いることができる。

実施例

[0100] 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、実施例中の感光性樹脂組成物の評価は以下の方法により行った。

[0101] （１）感光性樹脂膜の作製

１１００ｍｍ×９６０ｍｍのクロム成膜基板に感光性樹脂組成物を乾燥後の膜厚が４μｍ、５μｍまたは６μｍとなるようにスリットコーター（東レエンジニアリング（株）製ＴＳコーター）を用いて塗布した。塗布速度は５０ｍｍ／秒とした。塗布後、真空チャンバーに投入し１００秒間減圧乾燥を行った。１００秒後のチャンバー内圧力が３０Ｐａとなるように調整した。減圧乾燥時のプロキシピンの高さは３０ｍｍ、基板とチャンバー天板の間隔は６ｍｍとした。この後、ホットプレートを用いて１２０℃で１２０秒間プリベークし感光性樹脂膜を得た。プリベーク時のプロキシピンの高さは０．５ｍｍとした。

[0102] （２）感光性樹脂膜の外観評価

（１）の方法により得られた感光性樹脂膜をナトリウムランプ下で目視にて観察し、スリットノズル由来のスジ引き、減圧乾燥プロキシピン痕（ＶＣＤピン痕）、ホットプレートプロキシピン痕（ＨＰピン痕）、モヤムラ、泡のそれぞれについて３段階評価した。明確に見えるものを１、僅かに見えるものを２、見えないものを３とした。

[0103] （３）感光性樹脂膜の膜厚均一性評価

東レエンジニアリング（株）製膜厚測定装置ＦＴＭを用いて、（１）に記載の方法により作製した感光性樹脂膜の膜厚を測定した。測定箇所は、基板外周から各辺１０ｍｍずつ除外した残りの部分を１００分割し、１００箇所とした。膜厚均一性は次の式により算出した。３．５％以下のものが良好であり、より好ましくは３％以下である。

[0104] 膜厚平均値＝１００箇所の膜厚の総和／１００

膜厚均一性（％）＝［｛（最大膜厚－最小膜厚）÷２｝／膜厚平均値］×１００　。

[0105] （４）有機溶媒の沸点の算出方法

本発明の実施例および比較例に用いた有機溶媒の沸点は文献「ＣＲＣ　Ｈａｎｄｂｏｏｋ　ｏｆ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　ａｎｄ　Ｐｈｙｓｉｃｓ」および「Ａｌｄｒｉｃｈ　Ｈａｎｄｂｏｏｋ　ｏｆ　Ｆｉｎｅ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　ａｎｄ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｙ　Ｅｑｕｉｐｍｅｎｔ」から引用した。

[0106] （５）粘度の算出方法

本発明の実施例および比較例に用いた有機溶媒の粘度は、ウベローデ型粘度計を用いて２０℃で測定した。また本発明の実施例および比較例の感光性樹脂組成物のワニスの粘度は、Ｅ型粘度計を用いて２５℃で測定した。

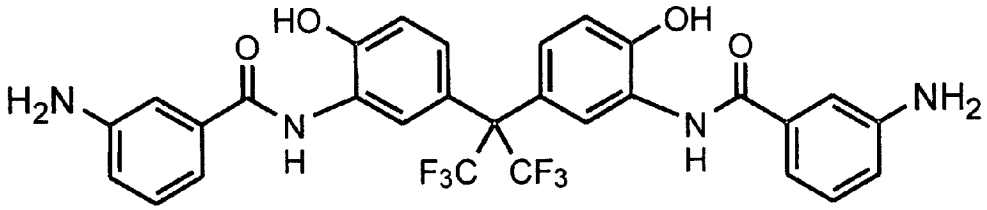
[0107] 合成例１　ヒドロキシル基含有ジアミン化合物（ＨＦＨＡ）の合成

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（セントラル硝子（株）製、ＢＡＨＦ）１８．３ｇ（０．０５モル）をアセトン１００ｍＬ、プロピレンオキシド（東京化成（株）製）１７．４ｇ（０．３モル）に溶解させ、－１５℃に冷却した。ここに３－ニトロベンゾイルクロリド（東京化成（株）製）２０．４ｇ（０．１１モル）をアセトン１００ｍＬに溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、－１５℃で４時間撹拌し、その後室温に戻した。析出した白色固体を濾別し、５０℃で真空乾燥した。

[0108] 得られた白色固体３０ｇを３００ｍＬのステンレスオートクレーブに入れ

、メチルセルソルブ２５０ｍＬに分散させ、５％パラジウム－炭素（和光純薬（株）製）を２ｇ加えた。ここに水素を風船で導入して、還元反応を室温で行った。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、濾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（ＨＦＨＡ）を得た。

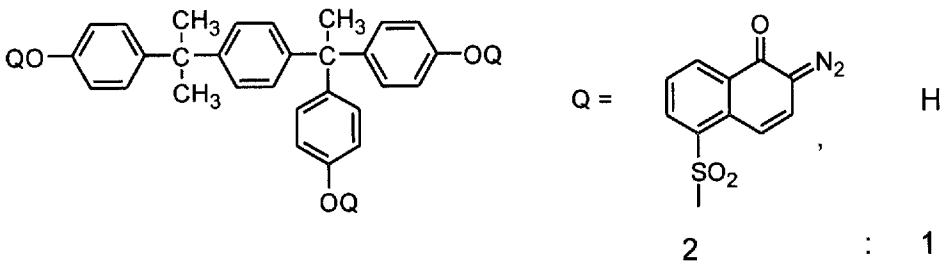
[0109] [化13]



[0110] 合成例２　キノンジアジド化合物の合成

乾燥窒素気流下、ＴｒｉｓＰ－ＰＡ（商品名、本州化学工業（株）製）、２１．２２ｇ（０．０５モル）と５－ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド（東洋合成（株）製、ＮＡＣ－５）２６．８ｇ（０．１モル）を１，４－ジオキサン４５０ｇに溶解させ、室温にした。ここに、１，４－ジオキサン５０ｇと混合したトリエチルアミン１２．６５ｇを、系内が３５℃以上にならないように滴下した。滴下後４０℃で２時間撹拌した。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、さらに１％塩酸水１Ｌで洗浄した。その後、さらに水２Ｌで２回洗浄した。この沈殿を真空乾燥機で乾燥し、下記式で表されるキノンジアジド化合物を得た。

[0111] [化14]



2 : 1

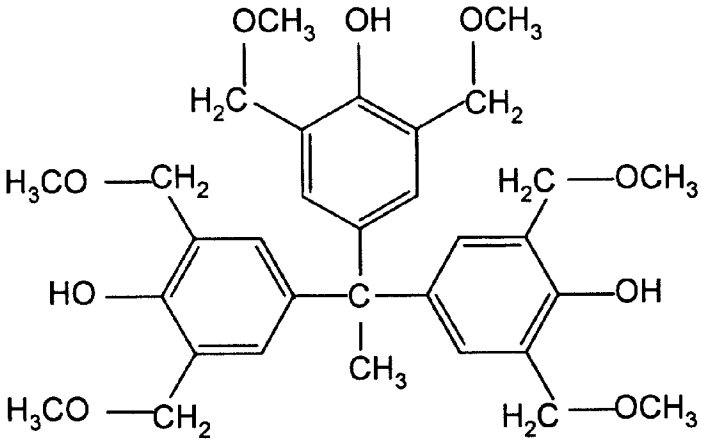
[0112] 合成例３　アルコキシメチル基含有化合物（Ａ－１）の合成

１，１，１－トリス（４－ヒドロキシフェニル）エタン（本州化学工業（株）製、ＴｒｉｓＰ－ＨＡＰ）１０３．２ｇ（０．４モル）を、水酸化ナトリウム８０ｇ（２．０モル）を純水８００ｇに溶解させた溶液に溶解させた。完全に溶解させた後、２０～２５℃で３６～３８重量%のホルマリン水溶液６８６ｇを２時間かけて滴下した。その後２０～２５℃で１７時間撹拌した。これに硫酸９８ｇと水５５２ｇを加えて中和を行い、そのまま２日間放置した。放置後に溶液に生じた針状の白色結晶を濾過で集め、水１００ｍＬで洗浄した。この白色結晶を５０℃で４８時間真空乾燥した。乾燥した白色結晶を島津製作所（株）製の高速液体クロマトグラフィーで、カラムにＯＤＳを、展開溶媒にアセトニトリル／水＝７０／３０を用い、２５４ｎｍで分析したところ、出発原料は完全に消失し、純度９２%であることがわかった。さらに、重溶媒にＤＭＳＯ－ｄ６を用いてＮＭＲ（日本電子（株）製、ＧＸ－２７０）により分析したところ、ヘキサメチロール化したＴｒｉｓＰ－ＨＡＰであることがわかった。

[0113] 次に、このようにして得た化合物をメタノール３００ｍＬに溶解させ、硫酸２ｇを加えて室温で２４時間撹拌した。この溶液にアニオン型イオン交換樹脂（Ｒｏｈｍ　ａｎｄ　Ｈａａｓ社製、アンバーリストＩＲＡ９６ＳＢ）１５ｇを加え１時間撹拌し、濾過によりイオン交換樹脂を除いた。その後、乳酸エチル５００ｍＬを加え、ロータリーエバポレーターでメタノールを除き、乳酸エチル溶液にした。この溶液を室温で２日間放置したところ、白色結晶が生じた。得られた白色結晶を高速液体クロマトグラフィー法により分析したところ、下記式で表される純度９９%のＴｒｉｓＰ－ＨＡＰのヘキサメトキシメチル化合物（アルコキシメチル基含有化合物（Ａ－１））であることがわかった。

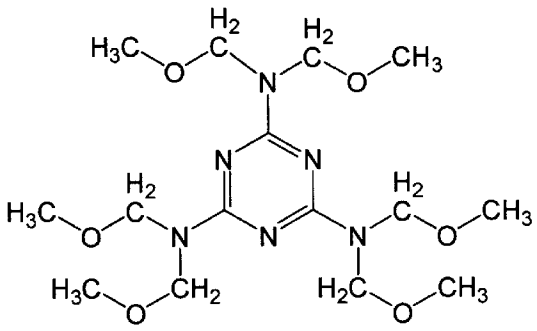
[0114]

[化15]

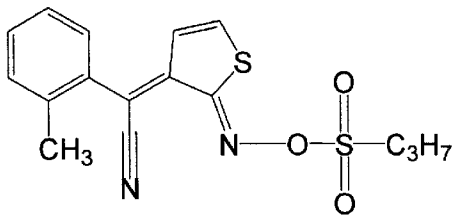


[0115] 実施例で使用したその他の熱架橋剤および酸発生剤は以下のとおりである。

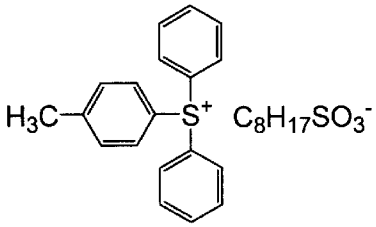
[0116] [化16]



MW－30HM



PAG-103



WPAG-314

[0117] 実施例１

乾燥窒素気流下、合成例１で得られたヒドロキシル基含有ジアミン５１．３ｇ（０．０８５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、信越化学（株）製）１．２４ｇ（０．００５モル）、３－アミノフェノール（東京化成（株）製）２．１８ｇ（０．０２モル）をＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）２００ｇに溶解した。ここに３，３

’，４，４’－ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物（ＯＤＰＡ、マナック（株）製）３１．０ｇ（０．１モル）を加え、４０℃で２時間撹拌した。その後、ジメチルホルムアミドジメチルアセタール（三菱レーヨン（株）製、ＤＦＡ）７．１４ｇ（０．０６モル）をＮＭＰ５ｇで希釈した溶液を１０分間かけて滴下した。滴下後、４０℃で２時間撹拌を続けた。撹拌終了後、溶液を水２Ｌに投入して、ポリマー固体の沈殿を濾過で集めた。さらに水２Ｌで３回洗浄を行い、集めたポリマー固体を５０℃の真空乾燥機で７２時間乾燥し、ポリイミド前駆体を得た。

[0118] このポリイミド前駆体１０ｇ、合成例２で得られたキノンジアジド化合物３ｇ、溶解調整剤としてＴｒｉｓＰ－ＰＨＢＡ（本州化学工業（株）製）２ｇ、界面活性剤としてＢＹＫ３３３（ビックケミー（株）製）０．０４ｇをプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）６８ｇとジエチレングリコールエチルメチルエーテル（沸点１７６℃、粘度１．２７ｍＰａ・ｓ）１７ｇに加えて撹拌しポジ型感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスを得た。ワニスの粘度は７．３ｍＰａ・ｓであった。得られたワニスを用いて、前記（１）に記載の方法で、乾燥後の膜厚が４μｍとなるようにスリット塗布により感光性樹脂膜を作製した。

[0119] 得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラ、泡はいずれも観察されず３であった。膜厚均一性は１．９％であった。

[0120] 実施例２

実施例１のワニスを用いて、乾燥後の膜厚が５μｍとなるようにスリット塗布により感光性樹脂膜を作製した。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラ、泡はいずれも観察されず３であった。膜厚均一性は２．５％であった。

[0121] 実施例３

実施例１のワニスを用いて、乾燥後の膜厚が６μｍとなるようにスリット

塗布により感光性樹脂膜を作製した。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラはいずれも観察されず３であった。泡は僅かに観察され２であった。膜厚均一性は２．９％であった。

[0122] 実施例４

溶媒をプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）６８ｇとジエチレングリコールジメチルエーテル（沸点１６２℃、粘度１．１７ｍＰａ・ｓ）１７ｇに変更した以外は実施例２と同様にして感光性樹脂膜を作製した。ワニスの粘度は７．１ｍＰａ・ｓであった。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラはいずれも観察されず３であった。泡は僅かに観察され２であった。膜厚均一性は２．４％であった。

[0123] 実施例５

溶媒をプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）６８ｇとジエチレングリコールジエチルエーテル（沸点１８９℃、粘度１．４７ｍＰａ・ｓ）１７ｇに変更した以外は実施例２と同様にして感光性樹脂膜を作製した。ワニスの粘度は７．６ｍＰａ・ｓであった。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラ、泡はいずれも観察されず３であった。膜厚均一性は２．９％であった。

[0124] 実施例６

実施例１で得られたポリイミド前駆体１０ｇ、合成例２で得られたキノンジアジド化合物２．５ｇ、合成例３で得られたアルコキシメチル基含有化合物（Ａ－１）１ｇ、溶解調整剤としてＴｒｉｓＰ－ＰＨＢＡ（本州化学工業（株）製）１．５ｇ、界面活性剤としてＢＹＫ３３３（ビックケミー（株）製）０．０４ｇをプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）５９．５ｇとジエチレングリコールエチルメチルエーテル（沸点１７６℃、粘度１．２７ｍＰａ・ｓ）１７ｇとγ－ブチロラクトン（沸点２０３℃、

粘度１．９０ｍＰａ・ｓ）８．５ｇに加えて撹拌しポジ型感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスを得た。ワニスの粘度は７．４ｍＰａ・ｓであった。得られたワニスを用いて、前記（１）に記載の方法で、乾燥後の膜厚が５μｍとなるようにスリット塗布により感光性樹脂膜を作製した。

[0125] 得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラ、泡はいずれも観察されず３であった。膜厚均一性は２．８％であった。

[0126] 実施例７

溶媒をプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）５１ｇとジエチレングリコールエチルメチルエーテル（沸点１７６℃、粘度１．２７ｍＰａ・ｓ）３４ｇに変更した以外は実施例２と同様にして感光性樹脂膜を作製した。ワニスの粘度は６．８ｍＰａ・ｓであった。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、泡はいずれも観察されず３であった。減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラは僅かに観測され２であった。膜厚均一性は３．５％であった。

[0127] 実施例８

溶媒をプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）５１ｇとジエチレングリコールジメチルエーテル（沸点１６２℃、粘度１．１７ｍＰａ・ｓ）３４ｇに変更した以外は実施例２と同様にして感光性樹脂膜を作製した。ワニスの粘度は６．５ｍＰａ・ｓであった。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラはいずれも観察されず３であった。泡は僅かに観察され２であった。膜厚均一性は３．４％であった。

実施例９

溶媒をプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）５１ｇとジエチレングリコールエチルメチルエーテル（沸点１７６℃、粘度１．２７ｍＰａ・ｓ）１７ｇと、γ－ブチロラクトン（沸点２０３℃、粘度１．９０ｍＰａ・ｓ）１７ｇに変更した以外は実施例２と同様にして感光性樹脂膜

を作製した。ワニスの粘度は７．３ｍＰａ・ｓであった。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラ、泡はいずれも観察されず３であった。膜厚均一性は２．９％であった。

[0128] 実施例１０

溶媒をプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）７６．５ｇとジエチレングリコールエチルメチルエーテル（沸点１７６℃、粘度１．２７ｍＰａ・ｓ）８．５ｇに変更した以外は実施例２と同様にして感光性樹脂膜を作製した。ワニスの粘度は７．９ｍＰａ・ｓであった。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラはいずれも観察されず３であった。泡は僅かに観測され２であった。膜厚均一性は２．９％であった。

[0129] 実施例１１

乾燥窒素気流下、ＢＡＨＦ１８．３ｇ（０．０５モル）をＮＭＰ５０ｇ、グリシジルメチルエーテル２６．４ｇ（０．３モル）に溶解させ、溶液の温度を－１５℃まで冷却した。ここにジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロリド（日本農薬（株）製）７．４ｇ（０．０２５モル）、イソフタル酸クロリド（東京化成（株）製）５．１ｇ（０．０２５モル）をγ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）２５ｇに溶解させた溶液を内部の温度が０℃を越えないように滴下した。滴下終了後、－１５℃で６時間撹拌を続けた。反応終了後、メタノールを１０重量%含んだ水３Ｌに溶液を投入して白色の沈殿を集めた。この沈殿を濾過で集めて、水で３回洗浄した後、５０℃の真空乾燥機で７２時間乾燥し、ポリベンゾオキサゾール前駆体を得た。

[0130] このポリベンゾオキサゾール前駆体１０ｇに合成例２で得られたキノンジアジド化合物３ｇ、溶解調整剤としてＴｒｉｓＰ－ＰＨＢＡ（本州化学工業（株）製）２ｇ、界面活性剤としてＢＹＫ３３３（ビックケミー（株）製）０．０４ｇをプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）５１ｇとジエチレングリコールエチルメチルエーテル（沸点１７６℃、粘度１

．２７ｍＰａ・ｓ）３４ｇに加えて撹拌しポジ型感光性ポリベンゾオキサゾール前駆体組成物のワニスを得た。ワニスの粘度は７．１ｍＰａ・ｓであった。得られたワニスを用いて、前記（１）に記載の方法で、乾燥後の膜厚が５μｍとなるようにスリット塗布により感光性樹脂膜を作製した。

[0131] 得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、泡はいずれも観察されず３であった。減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラは僅かに観測され２であった。膜厚均一性は３．５％であった。

[0132] 実施例１２

乾燥窒素気流下、ＢＡＨＦ３２．９ｇ（０．０９モル）をＮＭＰ５００ｇに溶解させた。ここにＯＤＰＡ３１．０ｇ（０．１モル）をＮＭＰ５０ｇとともに加えて、３０℃で２時間撹拌した。その後、３－アミノフェノール（東京化成（株）製）２．１８ｇ（０．０２モル）を加え、４０℃で２時間撹拌を続けた。さらにピリジン（東京化成（株）製）５ｇをトルエン（東京化成（株）製３０ｇ）に希釈して、溶液に加え、冷却管を付け系外に水をトルエンとともに共沸で除去しながら溶液の温度を１２０℃にして２時間、さらに１８０℃で２時間反応させた。この溶液の温度を室温まで低下させ、水３Ｌに溶液を投入し、白色の粉体を得た。この粉体を濾過で集め、さらに水で３回洗浄を行った。洗浄後、白色粉体を５０℃の真空乾燥機で７２時間乾燥させ、ポリイミドを得た。

[0133] このポリイミド１０ｇ、合成例２で得られたキノンジアジド化合物３ｇ、溶解調整剤としてＴｒｉｓＰ－ＰＨＢＡ（本州化学工業（株）製）２ｇ、界面活性剤としてＢＹＫ３３３（ビックケミー（株）製）０．０４ｇをプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）５１ｇとジエチレングリコールエチルメチルエーテル（沸点１７６℃、粘度１．２７ｍＰａ・ｓ）３４ｇに加えて撹拌しポジ型感光性ポリイミド組成物のワニスを得た。ワニスの粘度は６．５ｍＰａ・ｓであった。得られたワニスを用いて、前記（１）に記載の方法で、乾燥後の膜厚が５μｍとなるようにスリット塗布により

感光性樹脂膜を作製した。

[0134] 得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、泡はいずれも観察されず３であった。減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラは僅かに観測され２であった。膜厚均一性は３．３％であった。

[0135] 実施例１３

実施例１２で得られたポリイミド１０ｇ、合成例３で得られたアルコキシメチル基含有化合物（Ａ－１）２．４ｇ、エチレンオキサイド変性ビスフェノールＡジメタクリレート（新中村化学工業（株）製、ＮＫエステルＢＰＥ－１００）２ｇ、トリメチロールプロパントリアクリレート０．５ｇ、１，２－オクタンジオン－１－［４－（フェニルチオ）－２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）］（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）０．１ｇ、界面活性剤としてＢＹＫ３３３（ビックケミー（株）製）０．０４ｇをプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）６８ｇとジエチレングリコールエチルメチルエーテル（沸点１７６℃、粘度１．２７ｍＰａ・ｓ）１７ｇに加えて撹拌しネガ型感光性ポリイミド組成物のワニスを得た。ワニスの粘度は７．９ｍＰａ・ｓであった。得られたワニスを用いて、前記（１）に記載の方法で、乾燥後の膜厚が５μｍとなるようにスリット塗布により感光性樹脂膜を作製した。

[0136] 得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラ、泡はいずれも観察されず３であった。膜厚均一性は２．８％であった。

[0137] 実施例１４

実施例１１で得られたポリベンゾオキサゾール前駆体１０ｇ、ＷＰＡＧ－３１４（商品名、和光純薬工業（株）製）０．５ｇ、熱酸発生剤として５－プロピルスルホニルオキシイミノ－５Ｈ－チオフェン－２－メチルフェニル－アセトニトリル（商品名ＰＡＧ－１０３、チバスペシャリティケミカルズ（株）製）０．５ｇ、ＭＷ－３０ＨＭ（三和ケミカル（株）製）４ｇ、界面

活性剤としてＢＹＫ３３３（ビックケミー（株）製）０．０４ｇをプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）６８ｇとジエチレングリコールエチルメチルエーテル（沸点１７６℃、粘度１．２７ｍＰａ・ｓ）１７ｇに加えて撹拌しネガ型感光性ポリベンゾオキサゾール前駆体組成物のワニスを得た。ワニスの粘度は７．６ｍＰａ・ｓであった。得られたワニスを用いて、前記（１）に記載の方法で、乾燥後の膜厚が５μｍとなるようにスリット塗布により感光性樹脂膜を作製した。

[0138] 得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラ、泡はいずれも観察されず３であった。膜厚均一性は２．８％であった。

[0139] 実施例１５

溶媒をエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２４℃）６８ｇとジエチレングリコールエチルメチルエーテル（沸点１７６℃、粘度１．２７ｍＰａ・ｓ）１７ｇに変更した以外は実施例２と同様にして感光性樹脂膜を作製した。ワニスの粘度は７．０ｍＰａ・ｓであった。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラ、泡はいずれも観察されず３であった。膜厚均一性は２．３％であった。

[0140] 実施例１６

溶媒をエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２４℃）５１ｇとジエチレングリコールエチルメチルエーテル（沸点１７６℃、粘度１．２７ｍＰａ・ｓ）３４ｇに変更した以外は実施例２と同様にして感光性樹脂膜を作製した。ワニスの粘度は６．８ｍＰａ・ｓであった。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、泡はいずれも観察されず３であった。減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラはわずかに観察され２であった。膜厚均一性は２．５％であった。

[0141] 実施例１７

溶媒をプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）４２．

５ｇとジエチレングリコールエチルメチルエーテル（沸点１７６℃、粘度１．２７ｍＰａ・ｓ）４２．５ｇに変更した以外は実施例２と同様にして感光性樹脂膜を作製した。ワニスの粘度は６．６ｍＰａ・ｓであった。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、泡はいずれも観察されず３であった。減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラはわずかに観察され２であった。膜厚均一性は３．３％であった。

[0142] 実施例１８

溶媒をn-ブチルアルコール（沸点１１７℃）６８ｇとジエチレングリコールエチルメチルエーテル（沸点１７６℃、粘度１．２７ｍＰａ・ｓ）１７ｇに変更した以外は実施例２と同様にして感光性樹脂膜を作製した。ワニスの粘度は７．６ｍＰａ・ｓであった。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラ、泡はいずれも観察されず３であった。膜厚均一性は３．５％であった。

[0143] 実施例１９

溶媒をブチルアセテート（沸点１２５℃）５１ｇとジエチレングリコールエチルメチルエーテル（沸点１７６℃、粘度１．２７ｍＰａ・ｓ）３４ｇに変更した以外は実施例１２と同様にして感光性樹脂膜を作製した。ワニスの粘度は６．１ｍＰａ・ｓであった。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、泡はいずれも観察されず３であった。減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラはわずかに観察され２であった。膜厚均一性は２．５％であった。

[0144] 実施例２０

溶媒をイソブチルアルコール（沸点１０８℃）５１ｇとジエチレングリコールエチルメチルエーテル（沸点１７６℃、粘度１．２７ｍＰａ・ｓ）３４ｇに変更した以外は実施例１２と同様にして感光性樹脂膜を作製した。ワニスの粘度は６．７ｍＰａ・ｓであった。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、泡はいずれも観察されず３であった。減圧乾燥プ

ロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラはわずかに観察され２であった。膜厚均一性は２．７％であった。

[0145] 比較例１

溶媒をプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）６８ｇと乳酸エチル（沸点１５４℃、粘度２．６１ｍＰａ・ｓ）１７ｇに変更した以外は実施例１と同様にして感光性樹脂膜を作製した。ワニスの粘度は１０．２ｍＰａ・ｓであった。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラはいずれも観察されず３であった。泡は僅かに観察され２であった。膜厚均一性は４．１％であった。

[0146] 比較例２

比較例１のワニスを用いて、乾燥後の膜厚が５μｍとなるようにスリット塗布により感光性樹脂膜を作製した。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラはいずれも観察されず３であった。泡は明確に観察され１であった。膜厚均一性は６．４％であった。

[0147] 比較例３

比較例１のワニスを用いて、乾燥後の膜厚が６μｍとなるようにスリット塗布により感光性樹脂膜を作製した。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引きは観察されず３、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラはいずれも僅かに観察され２であった。泡は明確に観察され１であった。膜厚均一性は８．１％であった。

[0148] 比較例４

溶媒をプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）６８ｇとN－メチル－２－ピロリドン（沸点２０４℃、粘度１．６５ｍＰａ・ｓ）１７ｇに変更した以外は実施例２と同様にして感光性樹脂膜を作製した。ワニスの粘度は９．５ｍＰａ・ｓであった。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引きは観察されず３、減圧乾燥プロキシピン痕、ホット

プレートプロキシピン痕、モヤムラ、泡はいずれも僅かに観察され２であった。膜厚均一性は６．８％であった。

比較例５

溶媒をプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）５９．５ｇとγ－ブチロラクトン（沸点２０３℃、粘度１．９０ｍＰａ・ｓ）２５．５ｇに変更した以外は実施例２と同様にして感光性樹脂膜を作製した。ワニスの粘度は９．２ｍＰａ・ｓであった。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引きは観察されず３、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラ、泡はいずれも僅かに観察され２であった。膜厚均一性は５．１％であった。

[0149] 比較例６

溶媒をプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）５１ｇとγ－ブチロラクトン（沸点２０３℃、粘度１．９０ｍＰａ・ｓ）３４ｇに変更した以外は実施例２と同様にして感光性樹脂膜を作製した。ワニスの粘度は９．４ｍＰａ・ｓであった。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引きは観察されず３、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラ、泡はいずれも僅かに観察され２であった。膜厚均一性は５．３％であった。

[0150] 比較例７

溶媒をプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）７６．５ｇとγ－ブチロラクトン（沸点２０３℃、粘度１．９０ｍＰａ・ｓ）８．５ｇに変更した以外は実施例２と同様にして感光性樹脂膜を作製した。ワニスの粘度は８．３ｍＰａ・ｓであった。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕は観察されず３、モヤムラは僅かに観察され２、泡は明確に観察され１であった。膜厚均一性は６．６％であった。

[0151] 比較例８

溶媒をプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）２５．

５ｇとジエチレングリコールエチルメチルエーテル（沸点１７６℃、粘度１．２７ｍＰａ・ｓ）５９．５ｇに変更した以外は実施例２と同様にして感光性樹脂膜を作製した。ワニスの粘度は６．７ｍＰａ・ｓであった。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラ、泡はいずれも僅かに観察され２であった。膜厚均一性は４．０％であった。

[0152] 比較例９

溶媒をプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）２５．５ｇとジエチレングリコールジエチルエーテル（沸点１８９℃、粘度１．４７ｍＰａ・ｓ）５９．５ｇに変更した以外は実施例２と同様にして感光性樹脂膜を作製した。ワニスの粘度は８．１ｍＰａ・ｓであった。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引き、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラ、泡はいずれも僅かに観察され２であった。膜厚均一性は４．３％であった。

[0153] 比較例１０

溶媒をプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）６８ｇとγ－ブチロラクトン（沸点２０３℃、粘度１．９０ｍＰａ・ｓ）１７ｇに変更した以外は実施例１１と同様にして感光性樹脂膜を作製した。ワニスの粘度は８．１ｍＰａ・ｓであった。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、スジ引きは観察されず３、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕、モヤムラは僅かに観察され２、泡は明確に観察され１であった。膜厚均一性は５．５％であった。

[0154] 比較例１１

溶媒をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（沸点１４６℃、１．１８ｍＰａ・ｓ）５９．５ｇとエチレングリコールｎ－ブチルエーテルアセテート（沸点１８８℃、１．７０ｍＰａ・ｓ）２５．５ｇに変更した以外は実施例１と同様にしてポジ型感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスを作製した。ワニスには未溶解の樹脂分が残存し、塗布性評価はできなか

った。

[0155] 比較例１２

ブチルアセテート（沸点１２５℃）５１．０ｇとアセチルアセトン（沸点１４１℃、粘度０．７５ｍＰａ・ｓ）３４．０ｇに変更した以外は実施例１と同様にしてポジ型感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスを作製した。ワニスには未溶解の樹脂分が残存し、塗布性評価はできなかった。

[0156] 比較例１３

溶媒をブチルアセテート（沸点１２５℃）５１．０ｇとアセチルアセトン（沸点１４１℃、粘度０．７５ｍＰａ・ｓ）３４．０ｇに変更した以外は実施例１２と同様にして感光性樹脂膜を作製した。ワニスの粘度は５．２ｍＰａ・ｓであった。得られた感光性樹脂膜の外観評価を行ったところ、減圧乾燥プロキシピン痕、ホットプレートプロキシピン痕は観察されず３、スジ引き、モヤムラは僅かに観察され２、泡は明確に観察され１であった。膜厚均一性は４．８％であった。

[0157] 実施例１～２０および比較例１～１３の組成を表１～３に、評価結果を表４に示す。

[0158]

[表1]

【表1】

	(a)樹脂	(b)感光剤	(c)沸点が100℃以上130℃以下の有機溶媒		(d)沸点が150℃以上、粘度が1.1mPa・sより大きく1.5mPa・sより小さい有機溶媒		他溶媒		その他成分	塗布膜厚
			沸点	含有量	沸点・粘度／粘度	含有量	沸点・粘度	含有量		
実施例1	ポリイミド前駆体	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		ジエチレングリコールエチルメチルエーテル		—		TrisP−PHBA BYK333	4μm
			120℃	80重量%	176℃／1.27mPa・s	20重量%				
実施例2	ポリイミド前駆体	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		ジエチレングリコールエチルメチルエーテル		—		TrisP−PHBA BYK333	5μm
			120℃	80重量%	176℃／1.27mPa・s	20重量%				
実施例3	ポリイミド前駆体	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		ジエチレングリコールエチルメチルエーテル		—		TrisP−PHBA BYK333	6μm
			120℃	80重量%	176℃／1.27mPa・s	20重量%				
実施例4	ポリイミド前駆体	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		ジエチレングリコールジメチルエーテル		—		TrisP−PHBA BYK333	5μm
			120℃	80重量%	162℃／1.17mPa・s	20重量%				
実施例5	ポリイミド前駆体	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		ジエチレングリコールジエチルエーテル		—		TrisP−PHBA BYK333	5μm
			120℃	80重量%	189℃／1.47mPa・s	20重量%				
実施例6	ポリイミド前駆体	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		ジエチレングリコールエチルメチルエーテル		γ−ブチロラクトン		TrisP−PHBA 合成例3 BYK333	5μm
			120℃	70重量%	176℃／1.27mPa・s	20重量%	203℃／1.90mPa・s	10重量%		
実施例7	ポリイミド前駆体	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		ジエチレングリコールエチルメチルエーテル		—		TrisP−PHBA BYK333	5μm
			120℃	60重量%	176℃／1.27mPa・s	40重量%				
実施例8	ポリイミド前駆体	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		ジエチレングリコールジメチルエーテル		—		TrisP−PHBA BYK333	5μm
			120℃	60重量%	162℃／1.17mPa・s	40重量%				
実施例9	ポリイミド前駆体	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		ジエチレングリコールエチルメチルエーテル		γ−ブチロラクトン		TrisP−PHBA BYK333	5μm
			120℃	60重量%	176℃／1.27mPa・s	20重量%	203℃／1.90mPa・s	20重量%		
実施例10	ポリイミド前駆体	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		ジエチレングリコールエチルメチルエーテル		—		TrisP−PHBA BYK333	5μm
			120℃	90重量%	176℃／1.27mPa・s	10重量%				
実施例11	ポリベンゾオキサゾール前駆体	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		ジエチレングリコールエチルメチルエーテル		—		TrisP−PHBA BYK333	5μm
			120℃	60重量%	176℃／1.27mPa・s	40重量%				
実施例12	ポリイミド樹脂	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		ジエチレングリコールエチルメチルエーテル		—		TrisP−PHBA BYK333	5μm
			120℃	60重量%	176℃／1.27mPa・s	40重量%				

[0159]

[表2-1]

【表2－1】

	(a)樹脂	(b)感光剤	(c)沸点が100℃以上130℃以下の有機溶媒		(d)沸点が150℃以上、粘度が1．1mPa・sより大きく1．5mPa・sより小さい有機溶媒		他溶媒		その他成分	塗布膜厚
			沸点	含有量	沸点／粘度	含有量	沸点・粘度	含有量		
実施例13	ポリイミド樹脂	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) BPE-100、トリメチロールプロパントリアクリレート	プロピレングリコールモノメチルエーテル		ジエチレングリコールエチルメチルエーテル		－		合成例3 BYK333	5μm
			120℃	80重量%	176℃／1．27mPa・s	20重量%				
実施例14	ポリベンゾオキサゾール前駆体	WPAG-314	プロピレングリコールモノメチルエーテル		ジエチレングリコールエチルメチルエーテル		－		PAG103、MW-30HM BYK333	5μm
			120℃	80重量%	176℃／1．27mPa・s	20重量%				
実施例15	ポリイミド前駆体	合成例2	エチレングリコールモノメチルエーテル		ジエチレングリコールエチルメチルエーテル		－		TrisP－PHBA BYK333	5μm
			124℃	80重量%	176℃／1．27mPa・s	20重量%				
実施例16	ポリイミド前駆体	合成例2	エチレングリコールモノメチルエーテル		ジエチレングリコールエチルメチルエーテル		－		TrisP－PHBA BYK333	5μm
			124℃	60重量%	176℃／1．27mPa・s	40重量%				
実施例17	ポリイミド前駆体	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		ジエチレングリコールエチルメチルエーテル		－		TrisP－PHBA BYK333	5μm
			120℃	50重量%	176℃／1．27mPa・s	50重量%				
実施例18	ポリイミド前駆体	合成例2	n－ブチルアルコール		ジエチレングリコールエチルメチルエーテル		－		TrisP－PHBA BYK333	5μm
			117℃	80重量%	176℃／1．27mPa・s	20重量%				
実施例19	ポリイミド樹脂	合成例2	ブチルアセテート		ジエチレングリコールエチルメチルエーテル		－		TrisP－PHBA BYK333	5μm
			125℃	60重量%	176℃／1．27mPa・s	40重量%				
実施例20	ポリイミド樹脂	合成例2	iso－ブチルアルコール		ジエチレングリコールエチルメチルエーテル		－		TrisP－PHBA BYK333	5μm
			108℃	60重量%	176℃／1．27mPa・s	40重量%				

[0160]

[表2-2]

【表2－2】

	(a)樹脂	(b)感光剤	(c)沸点が100℃以上130℃以下の有機溶媒		(d)沸点が150℃以上、粘度が1．1mPa・sより大きく1．5mPa・sより小さい有機溶媒		他溶媒		その他成分	塗布膜厚
			沸点	含有量	沸点／粘度	含有量	沸点・粘度	含有量		
比較例1	ポリイミド前駆体	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		－		乳酸エチル		TrisP－PHBA BYK333	4μm
			120℃	80重量%			154℃／2．61mPa・s	20重量%		
比較例2	ポリイミド前駆体	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		－		乳酸エチル		TrisP－PHBA BYK333	5μm
			120℃	80重量%			154℃／2．61mPa・s	20重量%		
比較例3	ポリイミド前駆体	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		－		乳酸エチル		TrisP－PHBA BYK333	6μm
			120℃	80重量%			154℃／2．61mPa・s	20重量%		
比較例4	ポリイミド前駆体	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		－		N－メチル－2－ピロリドン		TrisP－PHBA BYK333	5μm
			120℃	80重量%			204℃／1．65mPa・s	20重量%		
比較例5	ポリイミド前駆体	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		－		γ－ブチロラクトン		TrisP－PHBA BYK333	5μm
			120℃	70重量%			203℃／1．90mPa・s	30重量%		
比較例6	ポリイミド前駆体	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		－		γ－ブチロラクトン		TrisP－PHBA BYK333	5μm
			120℃	60重量%			203℃／1．90mPa・s	40重量%		
比較例7	ポリイミド前駆体	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		－		γ－ブチロラクトン		TrisP－PHBA BYK333	5μm
			120℃	90重量%			203℃／1．90mPa・s	10重量%		
比較例8	ポリイミド前駆体	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		ジエチレングリコールエチルメチルエーテル		－		TrisP－PHBA BYK333	5μm
			120℃	30重量%	176℃／1．27mPa・s	70重量%				

[0161]

[表3]

【表3】

	(a)樹脂	(b)感光剤	(c)沸点が100℃以上130℃以下の有機溶媒		(d)沸点が150℃以上、粘度が1．1mPa・sより大きく1．5mPa・sより小さい有機溶媒		他溶媒		その他成分	塗布膜厚
			沸点	含有量	沸点／粘度	含有量	沸点・粘度	含有量		
比較例9	ポリイミド前駆体	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		ジエチレングリコールジエチルエーテル		－		TrisP－PHBA BYK333	5μm
			120℃	30重量%	189℃／1．47mPa・s	70重量%				
比較例10	ポリベンゾオキサゾール前駆体	合成例2	プロピレングリコールモノメチルエーテル		－		γ－ブチロラクトン		TrisP－PHBA BYK333	5μm
			120℃	80重量%			203℃／1．90mPa・s	20重量%		
比較例11	ポリイミド前駆体	合成例2	－		－		プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート エチレングリコールn－ブチルエーテルアセテート		TrisP－PHBA BYK333	－
							146℃／1．18mPa・s 188℃／1．70mPa・s	70重量% 30重量%		
比較例12	ポリイミド前駆体	合成例2	ブチルアセテート		－		アセチルアセトン		TrisP－PHBA BYK333	－
			125℃	60重量%			141℃／0．75mPa・s	40重量%		
比較例13	ポリイミド樹脂	合成例2	ブチルアセテート		－		アセチルアセトン		TrisP－PHBA BYK333	5μm
			125℃	60重量%			141℃／0．75mPa・s	40重量%		

[0162] [表4]

【表4】

	ワニス粘度(mPa・s)	スジ引き	VCDピン痕	HPピン痕	モヤムラ	泡	膜厚均一性(%)
実施例1	7.3	3	3	3	3	3	1.9
実施例2	7.3	3	3	3	3	3	2.5
実施例3	7.3	3	3	3	3	2	2.9
実施例4	7.1	3	3	3	3	2	2.4
実施例5	7.6	3	3	3	3	3	2.9
実施例6	7.4	3	3	3	3	3	2.8
実施例7	6.8	3	2	2	2	3	3.5
実施例8	6.5	3	3	3	3	2	3.4
実施例9	7.3	3	3	3	3	3	2.9
実施例10	7.9	3	3	3	3	2	2.9
実施例11	7.1	3	2	2	2	3	3.5
実施例12	6.5	3	2	2	2	3	3.3
実施例13	7.9	3	3	3	3	3	2.8
実施例14	7.6	3	3	3	3	3	2.8
実施例15	7.0	3	3	3	3	3	2.3
実施例16	6.8	3	2	2	2	3	2.5
実施例17	6.6	3	2	2	2	3	3.3
実施例18	7.6	3	3	3	3	3	3.5
実施例19	6.1	3	2	2	2	3	2.5
実施例20	6.7	3	2	2	2	3	2.7
比較例1	10.2	3	3	3	3	2	4.1
比較例2	10.2	3	3	3	3	1	6.4
比較例3	10.2	3	2	2	2	1	8.1
比較例4	9.5	3	2	2	2	2	6.8
比較例5	9.2	3	2	2	2	2	5.1
比較例6	9.4	3	2	2	2	2	5.3
比較例7	8.3	3	3	3	2	1	6.6
比較例8	6.7	2	2	2	2	2	4.0
比較例9	8.1	2	2	2	2	2	4.3
比較例10	8.1	3	2	2	2	1	5.5
比較例11	溶解せず	—	—	—	—	—	—
比較例12	溶解せず	—	—	—	—	—	—
比較例13	5.2	2	3	3	2	1	4.8

産業上の利用可能性

[0163] 本発明の感光性樹脂組成物は半導体素子の表面保護膜や層間絶縁膜、有機エ

レクトロルミネッセンス（Ｅｌｅｃｔｒｏｌｕｍｉｎｅｓｃｅｎｃｅ：以下ＥＬと記す）素子の絶縁膜、有機ＥＬ素子を用いた表示装置の駆動用薄膜トランジスタ（Ｔｈｉｎ　Ｆｉｌｍ　Ｔｒａｎｓｉｓｔｏｒ：以下ＴＦＴと記す）基板の平坦化膜、回路基板の配線保護絶縁膜、固体撮像素子のオンチップマイクロレンズや各種ディスプレイ・固体撮像素子用平坦化膜などの用途に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] （ａ）ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリイミドの前駆体、および、ポリベンゾオキサゾールの前駆体から選択される少なくとも１種以上の樹脂、（ｂ）感光剤、（ｃ）大気圧下における沸点が１００℃以上１３０℃以下の有機溶媒および（ｄ）大気圧下における沸点が１５０℃以上で、２０℃における粘度が１．１ｍＰａ・ｓより大きく１．５ｍＰａ・ｓより小さい有機溶媒を含有し、かつ（ｃ）成分の含有量が有機溶媒全量に対して４０重量%以上９０重量%以下であり、（ｄ）成分の含有量が有機溶媒全量に対して１０重量%以上６０重量%以下であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

[請求項2] 前記（ｄ）成分が、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、およびジエチレングリコールジエチルエーテルから選択される少なくとも１種以上であることを特徴とする請求項１記載の感光性樹脂組成物。

[請求項3] 前記（ｄ）成分の含有量が有機溶媒全量に対して１０重量%以上２０重量%以下であることを特徴とする請求項１記載の感光性樹脂組成物。

[請求項4] （１）請求項１～３のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を、スリットノズルを用いて基板に塗布し、塗布膜を形成する工程および（２）塗布膜を減圧乾燥する工程を含む感光性樹脂膜の製造方法。

[請求項5] 請求項４記載の製造方法により得られる膜厚５μｍ以上１０μｍ以下の感光性樹脂膜。