(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年3月8日(08.03.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/043262 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/027 (2006.01)　*H01L 21/027* (2006.01)
G03F 7/095 (2006.01)　*H05K 1/03* (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/030218

(22) 国際出願日：　2017年8月24日(24.08.2017)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-170211　2016年8月31日(31.08.2016)　JP

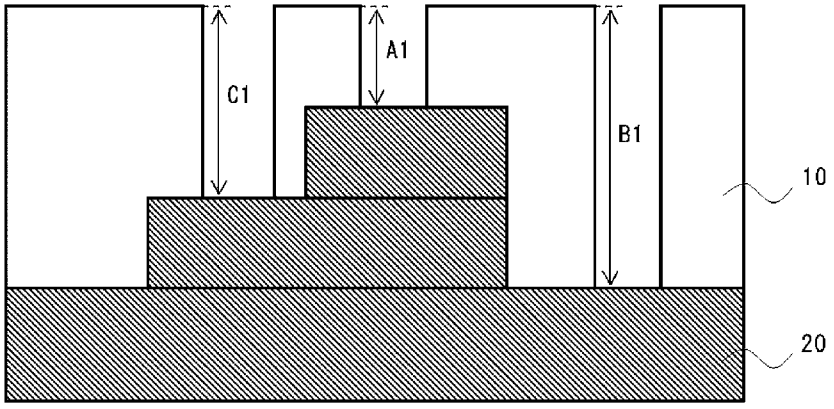
(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 犬島　孝能 (**INUJIMA Takayoshi**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 伊藤 勝志(**ITO Katsuyuki**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ株式会社内 Shizuoka (JP). ヴァンクロースター ステファン(**VANCLOOSTER Stefan**); Ｂ－２０７０ ツヴィンドレハト、ハヴェンマー１０６１、キートベルグラン１Ａ フジフイルム エレクトロニック マテリアルズ（ヨーロッパ） エヌ．ブイ．内 Zwijndrecht (BE). 村山 哲(**MURAYAMA Satoru**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ株式会社内 Shizuoka (JP).

WO 2018/043262 A1

(54) **Title:** PATTERN FORMING METHOD, METHOD FOR PRODUCING LAMINATE AND METHOD FOR PRODUCING ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称： パターン形成方法、積層体の製造方法および電子デバイスの製造方法



(57) **Abstract:** Provided are: a pattern forming method which is capable of forming two or more patterns having different thicknesses with high resolution; a method for producing a laminate; and a method for producing an electronic device. A pattern forming method for forming two or more patterns having different thicknesses at the same time by forming a negative photosensitive resin composition layer with use of a negative photosensitive resin composition containing a resin and a photopolymerization initiator and by subjecting the negative photosensitive resin composition layer to light exposure and development. The thickness of the thickest pattern among the patterns having different thicknesses and formed at the same time is from 1.5 to 10 times the thickness of the thinnest pattern; and a negative photosensitive resin composition having a difference of 600 mJ/cm^2 or more between the maximum value and the minimum value of light exposure amount, with which a pattern having a thickness of 15 μm and a line width of 15 μm or less is able to be resolved, is used in this pattern forming method.

［続葉有］

(74) 代理人:特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目８番７号 京橋日殖ビル８階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：厚さの異なる２種以上のパターンを解像性良く形成できるパターン形成方法、積層体の製造方法および電子デバイスの製造方法を提供する。樹脂および光重合開始剤を含むネガ型感光性樹脂組成物を用いてネガ型感光性樹脂組成物層を形成し、ネガ型感光性樹脂組成物層に対して露光および現像を行って、厚さの異なる２種以上のパターンを同時に形成するパターン形成方法であって、同時に形成する厚さの異なるパターンのうち、最も厚いパターンの厚さは、最も薄いパターンの厚さの１．５～１０倍であり、ネガ型感光性樹脂組成物として、厚さ１５μｍ、線幅１５μｍ以下のパターンを解像可能な露光量の最大値と最小値との差が６００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上であるネガ型感光性樹脂組成物を用いる。

明　細　書

発明の名称 ：

パターン形成方法、積層体の製造方法および電子デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、パターン形成方法、積層体の製造方法および電子デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリイミドは、耐熱性及び絶縁性に優れるため、電子デバイスの絶縁層などに用いられている。また、ポリイミドは溶剤への溶解性が低いため、環化反応前の前駆体（ポリイミド前駆体）の状態で支持体などに適用した後、加熱してポリイミド前駆体を環化して硬化膜を形成することも行われている。

[0003] 例えば、特許文献１、２には、ポリイミド前駆体と光重合開始剤とを含むネガ型感光性樹脂組成物を用いてパターンを形成することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１１－１９１７４９号公報

特許文献2：特開２０１４－２０１６９５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ネガ型感光性樹脂組成物を用いてパターンを形成するにあたって、近年においては、段差を有する支持体上に形成したネガ型感光性樹脂組成物層に対してパターンを形成したり、ネガ型感光性樹脂組成物層を複数積層して２種以上のパターン形成を行うこともある。このような場合、厚みの異なる２種以上のパターンを形成することになる。厚みの異なる２種以上のパターンを形成する場合においては、パターンの厚さ毎にマスクおよび露光量を変えて行う方法が用いられている。しかしながら、この場合、露光工程を複数回行

う必要があり、工程数が嵩んでいた。また、パターン間の厚み差が大きくなるに伴い、所望のパターン形状を形成しにくい傾向にあった。

[0006] なお、特許文献１、２には、厚さの異なるパターンを形成することに関する記載や示唆はない。

[0007] よって、本発明の目的は、厚さの異なる２種以上のパターンを、幅広い露光量にて解像性良く形成できるパターン形成方法、積層体の製造方法および電子デバイスの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題のもと、発明者が検討を行った結果、以下に示すパターン形成方法により上記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。本発明は以下を提供する。

＜１＞ 樹脂および光重合開始剤を含むネガ型感光性樹脂組成物を用いて支持体上にネガ型感光性樹脂組成物層を形成し、ネガ型感光性樹脂組成物層に対して露光および現像を行って、厚さの異なる２種以上のパターンを同時に形成するパターン形成方法であって、

同時に形成する厚さの異なるパターンのうち、最も厚いパターンの厚さは、最も薄いパターンの厚さの１．５～１０倍であり、

ネガ型感光性樹脂組成物として、厚さ１５μｍ、線幅１５μｍ以下のパターンを解像可能な露光量の最大値と最小値との差が６００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上であるネガ型感光性樹脂組成物を用いる、パターン形成方法。

＜２＞ 支持体上にネガ型感光性樹脂組成物層を２層以上積層し、２層以上積層したネガ型感光性樹脂組成物層に対して露光および現像を行って、厚さの異なる２種以上のパターンを同時に形成する、＜１＞に記載のパターン形成方法。

＜３＞ 同時に形成する厚さの異なるパターンのうち、最も厚いパターンの厚さは、最も薄いパターンの厚さの１．７５～８倍である、＜１＞または＜２＞に記載のパターン形成方法。

＜４＞ 同時に形成する厚さの異なるパターンのうち、最も厚いパターンの

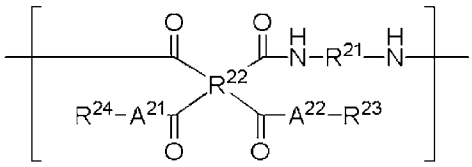
厚さは、最も薄いパターンの厚さの２～６倍である、＜１＞または＜２＞に記載のパターン形成方法。

＜５＞　ネガ型感光性樹脂組成物として、厚さ１５μｍ、線幅１５μｍ以下のパターンを解像可能な露光量の最大値と最小値の差が９００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上であるネガ型感光性樹脂組成物を用いる、＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載のパターン形成方法。

＜６＞　樹脂がポリイミド前駆体である、＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載のパターン形成方法。

＜７＞　ポリイミド前駆体が、下記式（１）で表される、＜６＞に記載のパターン形成方法；

[化1]



式（１）中、Ａ^{21}およびＡ^{22}は、それぞれ独立に、酸素原子または－ＮＨ－を表し、Ｒ^{21}は、２価の有機基を表し、Ｒ^{22}は、４価の有機基を表し、Ｒ^{23}およびＲ^{24}はそれぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表す。

＜８＞　式（１）中、Ｒ^{23}およびＲ^{24}の少なくとも一方が、ラジカル重合性基を含む、＜７＞に記載のパターン形成方法。

＜９＞　式（１）における、Ｒ^{22}は、芳香環を含む４価の基である、＜７＞または＜８＞に記載のパターン形成方法。

＜１０＞　更に、金属層を形成する工程を含む、＜１＞～＜９＞のいずれか１つに記載のパターン形成方法。

＜１１＞　＜１＞～＜１０＞のいずれか１つに記載のパターン形成方法を含む、積層体の製造方法。

＜１２＞　＜１＞～＜１０＞のいずれか１つに記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明により、厚さの異なる２種以上のパターンを、幅広い露光量にて解像性良く形成できるパターン形成方法、積層体の製造方法および電子デバイスの製造方法を提供することが可能になった。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]厚さの異なるパターンを説明する概略図である。

[図2]図１に示すパターンの形成工程を示す図である。

[図3]積層体の一実施形態の構成を示す概略図である。

[図4]電子デバイスの一実施形態の構成を示す概略図である。

[図5]段差を有するＳｉ基板上に、ネガ型感光性樹脂組成物を適用した状態を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に記載する本発明における構成要素の説明は、本発明の代表的な実施形態に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。

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

本明細書において「露光」とは、特に断らない限り、光を用いた露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線を用いた描画も露光に含める。また、露光に用いられる光としては、一般的に、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（ＥＵＶ光）、Ｘ線、電子線等の活性光線または放射線が挙げられる。

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

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

」は、「アリル」および「メタリル」の双方、または、いずれかを表し、「（メタ）アクリル」は、「アクリル」および「メタクリル」の双方、または、いずれかを表し、「（メタ）アクリロイル」は、「アクリロイル」および「メタクリロイル」の双方、または、いずれかを表す。

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

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

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

[0012] ＜パターン形成方法＞

本発明のパターン形成方法は、樹脂および光重合開始剤を含むネガ型感光性樹脂組成物を用いてネガ型感光性樹脂組成物層を形成し、ネガ型感光性樹脂組成物層に対して露光および現像を行って、厚さの異なる２種以上のパターンを同時に形成するパターン形成方法であって、同時に形成する厚さの異なるパターンのうち、最も厚いパターンの厚さは、最も薄いパターンの厚さの１．５～１０倍であり、ネガ型感光性樹脂組成物として、厚さ１５μｍ、

線幅１５μｍ以下のパターンを解像可能な露光量の最大値と最小値との差が６００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上であるネガ型感光性樹脂組成物を用いることを特徴とする。

[0013] 本発明によれば、ネガ型感光性樹脂組成物として、上述の露光量の最大値と最小値との差が６００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上であるネガ型感光性樹脂組成物を用いることで、幅広い露光量にて、上述の厚さの異なる２種以上のパターンを同時にかつ解像性良く形成できる。このため、少ない工程数で、厚みの異なるパターンを解像性良く形成できる。また、幅広い露光量にて上記のパターンを形成できるので、感光性組成物の経時での性能変動（例えば低感度化）や、装置のバラツキなどが生じても、所望のパターンを得られるという効果も期待できる。なお、本発明において、厚さの異なる２種以上のパターンを同時に形成するとは、１回の露光および現像の操作により、厚さの異なる２種以上のパターンを形成することを意味する。

[0014] 本発明において、厚さ１５μｍ、線幅１５μｍ以下のパターンを解像可能な露光量の最大値および最小値は、以下により定義される値である。パターン解像において、露光時における露光量が低すぎるとネガ型感光性樹脂組成物層の硬化が十分に進まず、所望のパターンを解像できない。また、露光量が高すぎるとマスク周縁部の未露光部分の硬化が進んでパターン太りが発生し、所望のサイズのパターンを解像できない。ネガ型感光性樹脂組成物を支持体に適用し、乾燥して厚さ１５μｍのネガ型感光性樹脂組成物層を形成し、厚さ１５μｍのネガ型感光性樹脂組成物層に対して露光量を変動させて露光し、未露光部を現像除去して厚さ１５μｍ、線幅１５μｍ以下（好ましくは線幅１５μｍ）のパターンを形成した際において、露光時における露光量を変動させて露光し、厚さ１５μｍ、線幅１５μｍ以下（好ましくは線幅１５μｍ）のパターンを解像可能な露光量のうち、最も低露光量の値を、露光量の最小値と定義し、最も高露光量の値を露光量の最大値とする。例えば、１００ｍＪ／ｃｍ^{2}までの露光量では上記のパターンを解像できるものの、１００ｍＪ／ｃｍ^{2}を下回ると、硬化が十分に進まず、上記のパターンを解像で

きない場合は、１００ｍＪ／ｃｍ^{2}が露光量の最小値となる。また、例えば、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}までの露光量では上記のパターンを解像できるものの、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}を超えると、パターン太りが発生して上記のパターンを解像できない場合は、１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}が露光量の最大値となる。露光に使用される光（放射線）としては、可視光線、紫外線、遠紫外線、荷電粒子線、Ｘ線等の放射線を適宜に選択して使用することができるが、波長が１９０～４５０ｎｍの範囲にある光（放射線）が好ましい。例えば、ステッパー等の露光装置を用い、１μｍから１５μｍまで、１μｍごとの四方のベイヤーパターンを有するマスクを介してパターン露光することが好ましい。露光に際して用いることができる光（放射線）としては、ｇ線、ｉ線等の紫外線が好ましく、ｉ線がより好ましい。

なお、本発明において、パターンの線幅とは、ネガ型感光性樹脂組成物層の現像除去部（ネガパターン）の線幅のことである。また、本発明において、下地の露出幅が、マスク寸法の０．８～１．２倍である場合を、所望のサイズのパターンを解像できたとする。例えば、１５μｍの線幅のマスクを使用してパターンを形成した場合、下地の露出幅が、１５±３μｍである場合を、線幅１５μｍのパターンを解像できたとする。

[0015] 本発明のパターン形成方法で用いるネガ型感光性樹脂組成物は、上述の露光量の最大値と最小値との差が６００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上であり、７００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上であることが好ましく、８００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上であることがより好ましく、９００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上であることが更に好ましい。上限は、特に限定はないが、各工程に必要な時間を短縮できるという理由から、１８００ｍＪ／ｃｍ^{2}以下であることが好ましく、１７００ｍＪ／ｃｍ^{2}以下であることがより好ましく、１６００ｍＪ／ｃｍ^{2}以下であることが更に好ましい。また、ネガ型感光性樹脂組成物については、上述の露光量の最大値および最小値から選ばれる少なくとも一方（好ましくは上述の露光量の最小値）は、５０～５００ｍＪ／ｃｍ^{2}の範囲（より好ましくは１００～４００ｍＪ／ｃｍ^{2}の範囲）にあることが好ましい。上述の露光量の最大値および最小値の両方

が１０～２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の範囲（より好ましくは５０～１８００ｍＪ／ｃｍ^{2}の範囲）にあることが特に好ましい。

[0016] ネガ型感光性樹脂組成物における上述の露光量の最大値と最小値との差を６００ｍＪ／ｃｍ^{2}に調整する方法としては、樹脂と光重合開始剤の比率を調整する方法が挙げられる。また、樹脂とラジカル重合性化合物とを併用した場合においては、樹脂とラジカル重合性化合物と光重合開始剤との比率を調整することも好ましい。例えば、樹脂とラジカル重合開始剤の比率（質量比）で５：１～１０：１の範囲で調整し、ラジカル重合開始剤と光重合開始剤との比率（質量比）で２：１～８：１の範囲で調整することも好ましい。

[0017] また、本発明において、同時に形成する厚さの異なるパターンにおける、最も厚いパターンの厚さ、および、最も薄いパターンの厚さとは、ネガ型現像によって形成されるパターンの厚さを意味する。例えば、図１における、Ａ１、Ｂ１およびＣ１がパターンの厚みであり、図１におけるＢ１が最も厚いパターンの厚さに相当し、図１におけるＡ１が最も薄いパターンの厚さに相当する。図１における符号１０はネガ型感光性樹脂組成物を用いて形成される樹脂層であり、符号２０は支持体や金属層などの構造物である。図１に示すパターンは、凹凸等の段差を有する支持体２０上にネガ型感光性樹脂組成物層１１を形成し（図２（Ａ））、次いで、パターンを有するマスク５０を介して露光し（図２（Ｂ））、ついで、未露光部分を現像して除去して（図２（Ｃ））、所望のパターンを形成することができる。

[0018] 本発明において、同時に形成する厚さの異なるパターンのうち、最も厚いパターンの厚さは、最も薄いパターンの厚さの１．５～１０倍であり、１．７５～８倍であることが好ましく、２～６倍であることがより好ましい。なお、本発明においてパターンの厚みは、硬化後のパターンの厚みを意味する。

[0019] 本発明のパターン形成方法によって形成されるパターンの厚みは、０．０５～１００μｍであることが好ましい。上限は、９０μｍ以下であることが好ましく、７５μｍ以下であることがより好ましく、５０μｍ以下であるこ

とが更に好ましい。下限は、０．１μｍ以上であることが好ましく、１μｍ以上であることがより好ましく、５μｍ以上であることが更に好ましい。

本発明において、同時に形成する厚さの異なるパターンのうち、最も厚いパターンの厚さは、０．１～１００μｍであることが好ましい。上限は、９０μｍ以下であることが好ましく、７５μｍ以下であることがより好ましく、５０μｍ以下であることが更に好ましい。下限は、０．５μｍ以上であることが好ましく、１μｍ以上であることがより好ましく、５μｍ以上であることが更に好ましい。

本発明において、同時に形成する厚さの異なるパターンのうち、最も薄いパターンの厚さは、０．０５～７５μｍであることが好ましい。上限は、５０μｍ以下であることが好ましく、３０μｍ以下であることがより好ましい。下限は、０．１μｍ以上であることが好ましく、１μｍ以上であることがより好ましく、３μｍ以上であることが更に好ましい。

[0020] 本発明のパターン形成方法は、支持体上に上述のネガ型感光性樹脂組成物層を２層以上積層し、２層以上積層したネガ型感光性樹脂組成物層に対して露光および現像を行って、厚さの異なる２種以上のパターンを同時に形成することが好ましい。ネガ型感光性樹脂組成物層を２層以上積層した場合、下地となる支持体の凹凸などに起因してネガ型感光性樹脂組成物層の厚みにばらつきが生じることがある。このため、より厚み差の大きいパターンを形成することがあるが、本発明によれば、このような場合においても、厚さの異なる２種以上のパターンを同時にかつ解像性良く形成できる。

[0021] 以下、本発明のパターン形成方法について具体的に説明する。

[0022] 本発明のパターンの製造方法は、樹脂および光重合開始剤を含むネガ型感光性樹脂組成物を用いて支持体上にネガ型感光性樹脂組成物層を形成する工程（ネガ型感光性樹脂組成物層形成工程）を含む。本発明では、ネガ型感光性樹脂組成物として、上述の露光量の最大値と最小値との差が６００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上であるネガ型感光性樹脂組成物を用いる。ネガ型感光性樹脂組成物の詳細については後述する。

[0023] 支持体の種類は、用途に応じて適宜定めることができる。例えば、無機基板、樹脂基板、樹脂複合材料基板などが挙げられる。無機基板としては、例えばガラス基板、石英基板、シリコン基板、シリコンナイトライド（窒化シリコン）基板、および、それらのような基板上にモリブデン、チタン、アルミニウム、銅などを蒸着した複合基板が挙げられる。樹脂基板としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、アリルジグリコールカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンズアゾール、ポリフェニレンスルフィド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリクロロトリフルオロエチレン等のフッ素樹脂、液晶ポリマー、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アイオノマー樹脂、シアネート樹脂、架橋フマル酸ジエステル、環状ポリオレフィン、芳香族エーテル、マレイミド、オレフィン、セルロース、エピスルフィド化合物等の合成樹脂からなる基板が挙げられる。これらの基板は、上記の形態のまま用いられる場合は少なく、通常、最終製品の形態によって、例えば薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）素子のような多層積層構造が形成されている。なお、金属層などを有するネガ型感光性樹脂組成物層の表面に、更にネガ型感光性樹脂組成物層を形成する場合においては、金属層やネガ型感光性樹脂組成物層が支持体となる。

[0024] 支持体へのネガ型感光性樹脂組成物の適用方法としては、塗布が好ましい。具体的な適用方法としては、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法、スピンコート方法、スリットスキャン法、およびインクジェット法などが例示される。ネガ型感光性樹脂組成物層の厚さの均一性の観点から、より好ましくはスピンコート法である。スピンコート法の場合、例えば、５００～５０００ｒｐｍの回転数で、１０秒～１分程度適用することができる。

ネガ型感光性樹脂組成物層の厚さは、加熱後の膜厚が０．０５～１００μｍとなるように塗布することが好ましく、１～５０μｍとなるように塗布することがより好ましい。また、形成されるネガ型感光性樹脂組成物層の厚さは、必ずしも均一である必要はない。例えば、図１に示すように、凹凸のある表面上にネガ型感光性樹脂組成物層を形成する場合、厚さの異なるネガ型感光性樹脂組成物層となることがある。

[0025] ネガ型感光性樹脂組成物層形成工程では、支持体上に形成したネガ型感光性樹脂組成物層に対し、乾燥を行ってもよい。乾燥温度は５０～１５０℃が好ましく、７０～１３０℃がより好ましく、９０～１１０℃がさらに好ましい。乾燥時間は、３０秒～２０分が好ましく、１～１０分がより好ましく、３～７分が更に好ましい。

[0026] 本発明のパターン形成方法は、ネガ型感光性樹脂組成物層に対して露光および現像を行ってパターンを形成する工程を含む。具体的には、ネガ型感光性樹脂組成物層に対してパターン状に露光する露光工程、および、露光された樹脂組成物層の未露光部分を現像して除去することによってパターンを形成する現像工程を含む。そして、本発明では、ネガ型感光性樹脂組成物層に対して露光および現像を行って厚さの異なる２種以上のパターンを同時に形成する。厚さの異なる２種以上のパターンを同時に形成するには、凹凸等の段差のある支持体上にネガ型感光性樹脂組成物層を形成し、厚さの異なるネガ型感光性樹脂組成物層に対して、同時に露光および現像を行ってパターンを形成する方法が挙げられる。凹凸等の段差のある支持体としては、表面に金属層などの構造物が形成された支持体などが挙げられる。

[0027] 露光工程において、ネガ型感光性樹脂組成物層への露光は、例えば、波長３６５ｎｍでの露光エネルギー換算で５０～１００００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて行うことが好ましく、１００～８０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて行うことがより好ましい。露光波長は、１９０～１０００ｎｍの範囲で適宜定めることができ、２４０～５５０ｎｍが好ましい。

[0028] 現像工程において、ネガ型感光性樹脂組成物層の現像は現像液を用いて行

うことが好ましい。現像液としては、特に制限なく使用できる。溶剤が好ましい。現像液に用いる溶剤としては、エステル類、エーテル類、ケトン類、芳香族炭化水素類、スルホキシド類などの有機溶剤が挙げられる。これらの詳細については、後述する樹脂組成物の欄で説明する溶剤が挙げられる。なかでも３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、２－ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、γ－ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートが好ましく、シクロペンタノン、γ－ブチロラクトンがより好ましい。

[0029] 現像時間としては、１０秒～５分が好ましい。現像時の温度は、特に定めるものではないが、２０～４０℃で行うことができる。現像液を用いた処理の後、さらに、リンスを行ってもよい。リンスは、現像液とは異なる溶剤で行うことが好ましい。例えば、樹脂組成物に含まれる溶剤を用いてリンスすることができる。リンス時間は、５秒～１分が好ましい。

[0030] 本発明のパターン形成方法は、現像工程により得られたパターンを加熱する加熱工程を含むことが好ましい。加熱工程では、ポリイミド前駆体の環化反応が進行する。また、ネガ型感光性樹脂組成物がラジカル重合性化合物等のラジカル重合性成分を含む場合においては、未反応のラジカル重合性成分の硬化なども進行する。これにより、耐熱性などに優れたパターンを形成することができる。

[0031] 加熱工程における最高加熱温度（加熱時の最高温度）としては、１００～５００℃が好ましく、１４０～４００℃がより好ましく、１６０～３５０℃がさらに好ましい。

加熱は、２０～１５０℃の温度から最高加熱温度まで１～１２℃／分の昇温速度で行うことが好ましく、２～１０℃／分がより好ましく、３～１０℃

／分がさらに好ましい。昇温速度を１℃／分以上とすることにより、高い生産性を確保しつつ、アミンの過剰な揮発を防止することができ、昇温速度を１２℃／分以下とすることにより、得られる膜の残存応力を緩和することができる。

加熱開始時の温度は、２０～１５０℃が好ましく、２０℃～１３０℃がより好ましく、２５℃～１２０℃がさらに好ましい。加熱開始時の温度は、最高加熱温度まで加熱を開始する際の温度のことをいう。例えば、ネガ型感光性樹脂組成物を支持体上に適用した後、乾燥させる場合、この乾燥後の温度が加熱開始温度である。加熱工程では、例えば、ネガ型感光性樹脂組成物に含まれる溶剤の沸点よりも３０～２００℃低い温度から徐々に昇温させることが好ましい。

加熱工程においては、最高加熱温度に到達した後、１０～３６０分間加熱することが好ましく、２０～３００分間加熱することがさらに好ましく、３０～２４０分間加熱することが特に好ましい。

[0032] 加熱工程における加熱は段階的に行ってもよい。例として、２５℃から１８０℃までは３℃／分で昇温し、１８０℃にて６０分置き、１８０℃から２００℃までは２℃／分で昇温し、２００℃にて１２０分置く、といった工程が挙げられる。

[0033] 加熱工程は、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを流す等により、低酸素濃度の雰囲気で行うことがポリイミド前駆体等の分解を防ぐ点で好ましい。酸素濃度は、５０体積ｐｐｍ以下が好ましく、２０体積ｐｐｍ以下がより好ましい。

[0034] 加熱工程を終えたのち、冷却することが好ましい。冷却速度としては、１～５℃／分であることが好ましい。

[0035] 本発明のパターン形成方法は、金属層を形成する工程（金属層形成工程）を含んでいてもよい。金属層としては、特に限定なく、既存の金属種を使用することができる。例えば、銅、アルミニウム、ニッケル、バナジウム、チタン、クロム、コバルト、金およびタングステンが挙げられ、銅およびアル

ミニウムが好ましく、銅がより好ましい。金属層の形成方法は、特に限定なく、既存の方法を適用することができる。例えば、特開２００７－１５７８７９号公報、特表２００１－５２１２８８号公報、特開２００４－２１４５０１号公報、特開２００４－１０１８５０号公報に記載された方法を使用することができる。例えば、フォトリソグラフィ、リフトオフ、電解メッキ、無電解メッキ、エッチング、印刷、及びこれらを組み合わせた方法などが考えられる。より具体的には、スパッタリング、フォトリソグラフィおよびエッチングを組み合わせたパターニング方法、フォトリソグラフィと電解メッキとを組み合わせたパターニング方法が挙げられる。

金属層の厚さとしては、最も厚い部分で０．１～５０μｍが好ましく、１～１０μｍがより好ましい。

[0036] 本発明のパターン形成方法において、金属層形成工程を含む場合、更に、金属層及びネガ型感光性樹脂組成物層の少なくとも一部を表面活性化処理する工程（表面活性化処理工程）を含んでいてもよい。表面活性化処理は、金属層の少なくとも一部のみに行ってもよいし、上記現像工程後（加熱工程をさらに行う場合は加熱工程後）のネガ型感光性樹脂組成物層の少なくとも一部のみに行っても良いし、金属層およびネガ型感光性樹脂組成物層の両方について、それぞれ、少なくとも一部に行ってもよい。

表面活性化処理は、通常、金属層を形成した後に行うが、上記現像工程後（加熱工程をさらに行う場合は加熱工程後）のネガ型感光性樹脂組成物層に表面活性化処理を行ってから、金属層を形成してもよい。

表面活性化処理は、金属層の少なくとも一部について行うことが好ましく、金属層のうち、表面にネガ型感光性樹脂組成物層を形成する領域の一部または全部に表面活性化処理を行うことが好ましい。このように、金属層の表面に表面活性化処理を行うことにより、その表面に設けられるネガ型感光性樹脂組成物層との密着性を向上させることができる。

また、表面活性化処理は、ネガ型感光性樹脂組成物層の一部または全部についても行うことが好ましい。このように、ネガ型感光性樹脂組成物層の表

面に表面活性化処理を行うことにより、表面活性化処理した表面に設けられる金属層やネガ型感光性樹脂組成物層との密着性を向上させることができる。

表面活性化処理としては、各種原料ガス（酸素、水素、アルゴン、窒素、窒素／水素混合ガス、アルゴン／酸素混合ガスなど）のプラズマ処理、コロナ放電処理、CF_4／O_2、NF_3／O_2、SF_6、NF_3、NF_3／O_2によるエッチング処理、紫外線（ＵＶ）オゾン法による表面処理、塩酸水溶液に浸漬して酸化皮膜を除去した後にアミノ基とチオール基を少なくとも一種有する化合物を含む有機表面処理剤への浸漬処理、ブラシを用いた機械的な粗面化処理から選択され、プラズマ処理が好ましく、特に原料ガスに酸素を用いた酸素プラズマ処理が好ましい。コロナ放電処理の場合、エネルギーは、５００～２００００Ｊ／m^2が好ましく、１０００～１００００Ｊ／m^2がより好ましく、１００００～５００００Ｊ／m^2が最も好ましい。

[0037] 本発明のパターン形成方法は、金属層を形成した後、再度、上述したネガ型感光性樹脂組成物層形成工程、上述した露光工程、上述した現像工程および上述した加熱工程を、この順番で行うことが好ましい。また、加熱工程後に、更に上述した金属層形成工程を行うことも好ましい。このようにすることで、樹脂層と金属層とが交互に積層した積層体を形成することができる。

[0038] ＜ネガ型感光性樹脂組成物（樹脂組成物）＞

次に、本発明のパターン形成方法に用いるネガ型感光性樹脂組成物について説明する。以下、ネガ型感光性樹脂組成物を樹脂組成物ともいう。

本発明のパターン形成方法に用いるネガ型感光性樹脂組成物は、樹脂と光重合開始剤とを含む。本発明におけるネガ型感光性樹脂組成物は、樹脂がラジカル重合性基を含むか、あるいは、樹脂以外のラジカル重合性化合物を含むことが好ましい。以下、ネガ型感光性樹脂組成物の各成分について詳細に説明する。

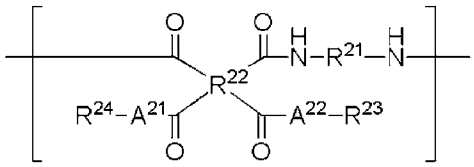
[0039] ＜＜樹脂＞＞

本発明における樹脂組成物は、樹脂を含む。樹脂としては、ポリイミド前

駆体、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などが挙げられる。本発明において樹脂はポリイミド前駆体であることが好ましい。ポリイミド前駆体としては、式（１）で表される繰り返し単位を含むポリイミド前駆体であることが好ましい。

式（１）

[化2]



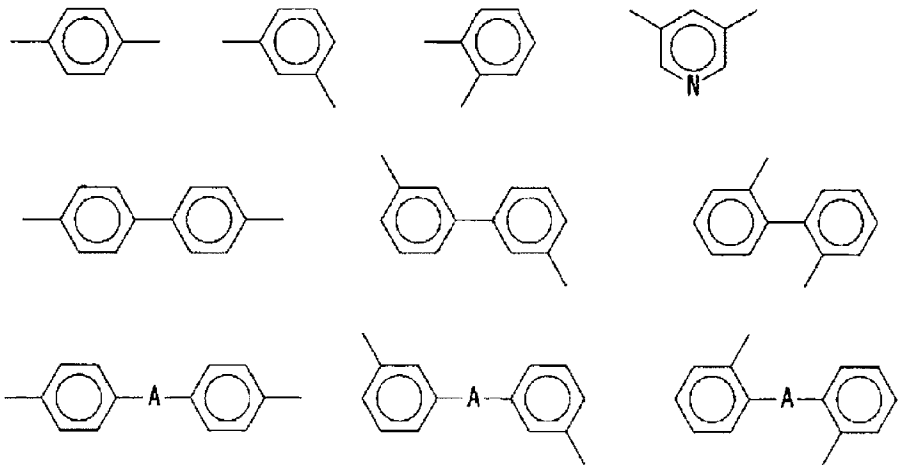
式（１）中、A^{21}およびA^{22}は、それぞれ独立に、酸素原子または－ＮＨ－を表し、R^{21}は、２価の有機基を表し、R^{22}は、４価の有機基を表し、R^{23}およびR^{24}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表す。

[0040] A^{21}およびA^{22}は、それぞれ独立に酸素原子または－ＮＨ－を表し、酸素原子が好ましい。

[0041] R^{21}は、２価の有機基を表す。２価の有機基としては、直鎖または分岐の脂肪族基、環状の脂肪族基およびアリール基を含む基が例示され、炭素数２～２０の直鎖または分岐の脂肪族基、炭素数６～２０の環状の脂肪族基、炭素数６～２０のアリール基、または、これらの組み合わせからなる基が好ましく、炭素数６～２０のアリール基からなる基がより好ましい。アリール基の例としては、下記が挙げられる。

[0042]

[化3]



式中、Ａは、単結合、または、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の炭化水素基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－および－ＮＨＣＯ－、並びにこれらの組み合わせから選択される基であることが好ましく、単結合、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～３のアルキレン基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－ＳＯ$_2$－から選択される基であることがより好ましく、－ＣＨ$_2$－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－から選択される２価の基であることがさらに好ましい。

[0043] 具体的には、Ｒ^{21}は、以下のジアミンのアミノ基の除去後に残存するジアミン残基などが挙げられる。

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

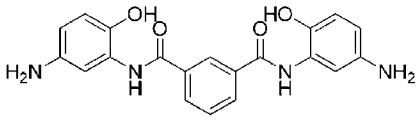
エーテル、４，４’－および３，３’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－および３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－および３，３’－ジアミノジフェニルスルフィド、４，４’－および３，３’－ジアミノベンゾフェノン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジメトキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２－ビス（４－アミノフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（３－ヒドロキシ－４－アミノフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－ヒドロキシ－４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（４－アミノ－３－ヒドロキシフェニル）スルホン、４，４’－ジアミノパラテルフェニル、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［４－（２－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、９，１０－ビス（４－アミノフェニル）アントラセン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェニル）ベンゼン、３，３’－ジエチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノオクタフルオロビフェニル、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）－１０－ヒドロアントラセン、３，３’，４，４’－テトラアミノビフェニル、３，３’，４，４’－テトラアミノジフェニルエーテル、１，４－ジアミノアントラキノン、１，５－ジアミノアントラキノン、３

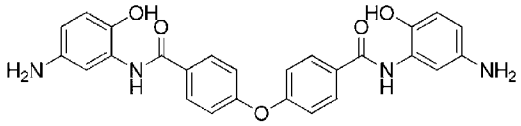
，３－ジヒドロキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、９，９’－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、４，４’－ジメチル－３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、２，４－および２，５－ジアミノクメン、２，５－ジメチル－ｐ－フェニレンジアミン、アセトグアナミン、２，３，５，６－テトラメチル－ｐ－フェニレンジアミン、２，４，６－トリメチル－ｍ－フェニレンジアミン、ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、２，７－ジアミノフルオレン、２，５－ジアミノピリジン、１，２－ビス（４－アミノフェニル）エタン、ジアミノベンズアニリド、ジアミノ安息香酸のエステル、１，５－ジアミノナフタレン、ジアミノベンゾトリフルオライド、１，３－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、１，４－ビス（４－アミノフェニル）オクタフルオロブタン、１，５－ビス（４－アミノフェニル）デカフルオロペンタン、１，７－ビス（４－アミノフェニル）テトラデカフルオロヘプタン、２，２－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス［４－（２－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）－３，５－ジメチルフェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）－３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、ｐ－ビス（４－アミノ－２－トリフルオロメチルフェノキシ）ベンゼン、４，４’－ビス（４－アミノ－２－トリフルオロメチルフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（４－アミノ－３－トリフルオロメチルフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（４－アミノ－２－トリフルオロメチルフェノキシ）ジフェニルスルホン、４，４’－ビス（３－アミノ－５－トリフルオロメチルフェノキシ）ジフェニルスルホン、２，２－ビス［４－（４－アミノ－３－トリフルオロメチルフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジメトキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、４，４’－ジアミノ－２，２’－ビス

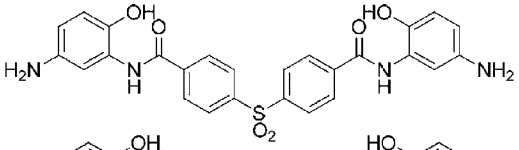
（トリフルオロメチル）ビフェニル、２，２’，５，５’，６，６’－ヘキサフルオロトリジンおよび４，４’’’－ジアミノクアテルフェニルから選ばれる少なくとも１種のジアミン。

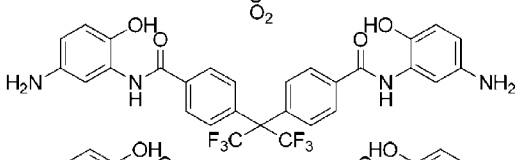
[0044] また、下記に示すジアミン（ＤＡ－１）～（ＤＡ－１８）のアミノ基の除去後に残存するジアミン残基もＲ^{21}の例として挙げられる。

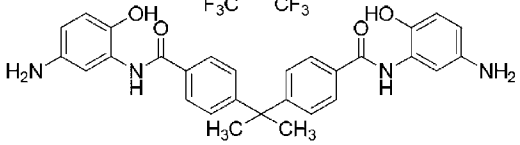
[0045] [化4]

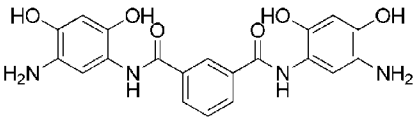

(DA-1)


(DA-2)


(DA-3)

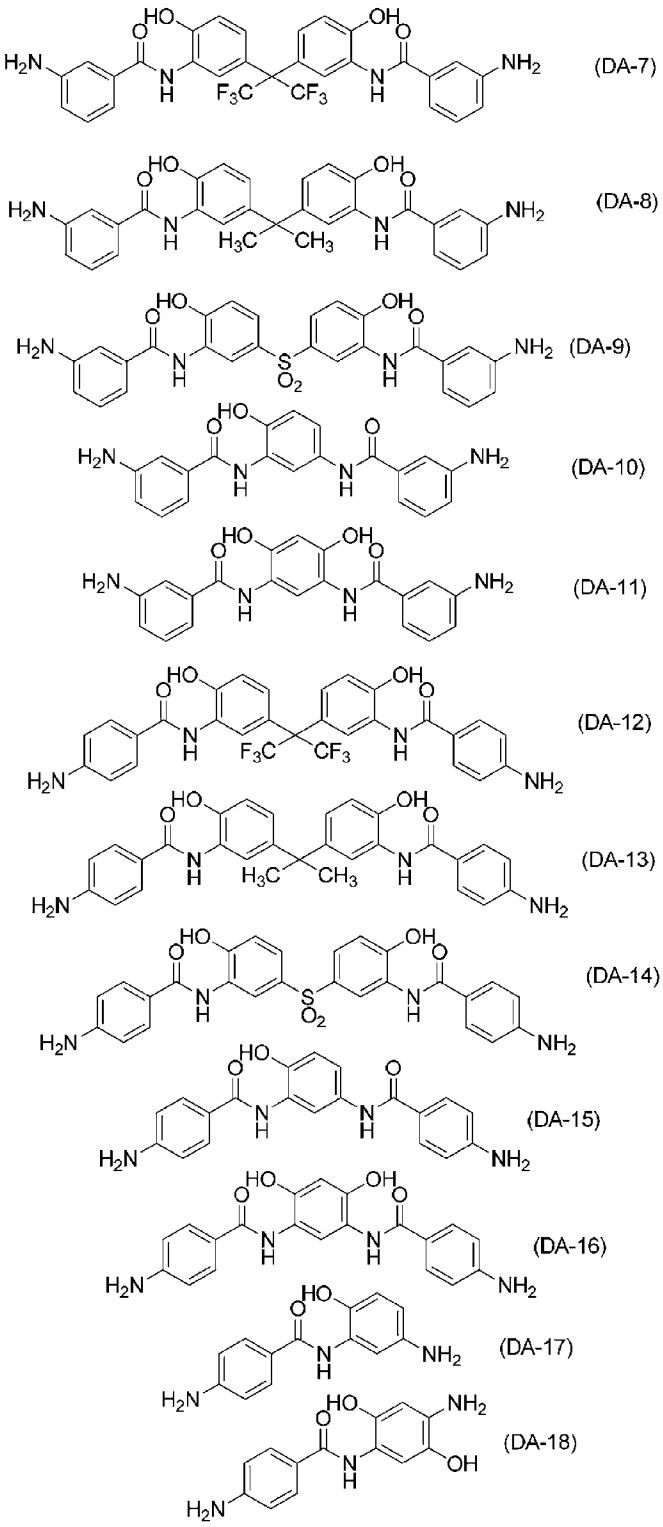

(DA-4)


(DA-5)


(DA-6)

[0046]

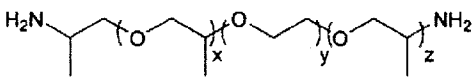
[化5]



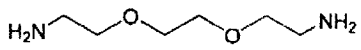
[0047] また、２つ以上のアルキレングリコール単位を主鎖にもつジアミンのアミノ基の除去後に残存するジアミン残基もＲ２１の例として挙げられる。好ましくは、エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖のいずれかまたは両

方を一分子中にあわせて２つ以上含むジアミン残基であり、より好ましくは芳香環を含まないジアミン残基である。例としては、ジェファーミン（登録商標）ＫＨ－５１１、ＥＤ－６００、ＥＤ－９００、ＥＤ－２００３、ＥＤＲ－１４８、ＥＤＲ－１７６、Ｄ－２００、Ｄ－４００、Ｄ－２０００、Ｄ－４０００（以上商品名、ＨＵＮＴＳＭＡＮ（株）製）、１－（２－（２－（２－アミノプロポキシ）エトキシ）プロポキシ）プロパン－２－アミン、１－（１－（１－（２－アミノプロポキシ）プロパン－２－イル）オキシ）プロパン－２－アミンなどが挙げられるが、これらに限定されない。ジェファーミン（登録商標）ＫＨ－５１１、ＥＤ－６００、ＥＤ－９００、ＥＤ－２００３、ＥＤＲ－１４８、ＥＤＲ－１７６の構造を以下に示す。

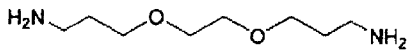
[0048] [化6]



KH－511 (y = 2. 0、x+z = 1. 2)
ED－600 (y = 9. 0、x+z = 3. 6)
ED－900 (y = 12. 5、x+z = 6. 0)
ED－2003(y = 39. 0、 x+z = 6. 0)



EDR-148



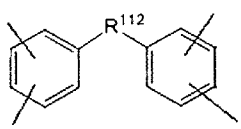
EDR-176

[0049] 上記において、ｘ、ｙ、ｚは平均値である。

[0050] 式（１）中、Ｒ^{22}は４価の有機基を表し、芳香環を含む４価の基であることが好ましく、下記式（１－１）または式（１－２）で表される基がより好ましい。

[0051] 式（１－１）

[化7]

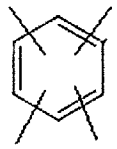


式（１－１）中、Ｒ^{112}は、単結合、または、フッ素原子で置換されていて

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

[0052] 式（１－２）

[化8]



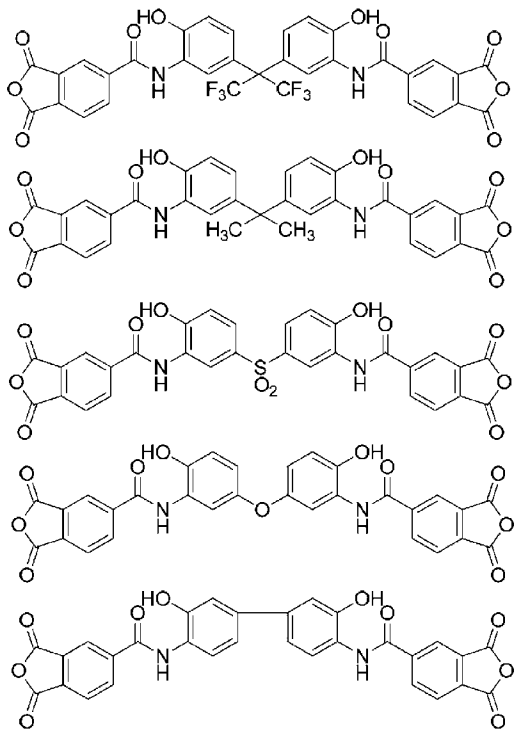
[0053] R^{22}は、テトラカルボン酸二無水物から酸無水物基を除去した後に残存するテトラカルボン酸残基などが挙げられる。具体的には、以下のテトラカルボン酸二無水物から酸無水物基を除去した後に残存しているテトラカルボン酸残基などが挙げられる。

ピロメリット酸二無水物（ＰＭＤＡ）、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ジフェニルスルフィドテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、２，２’，３，３’－ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，３，３’，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、４，４’－オキシジフタル酸二無水物、２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，４，５，７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカル

ボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン二無水物、１，３－ジフェニルヘキサフルオロプロパン－３，３，４，４－テトラカルボン酸二無水物、１，４，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、２，２’，３，３’－ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，４，９，１０－ペリレンテトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，８，９，１０－フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、１，１－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、１，１－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、および１，２，３，４－ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、並びに、これらの炭素数１～６のアルキル誘導体および炭素数１～６のアルコキシ誘導体から選ばれる少なくとも１種のテトラカルボン酸二無水物。

[0054] また、下記に示すテトラカルボン酸二無水物（ＤＡＡ－１）～（ＤＡＡ－５）から酸無水物基を除去した後に残存しているテトラカルボン酸残基も、R^{22}の例として挙げられる。

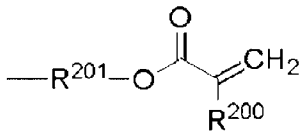
[化9]



[0055] アルカリ現像液への溶解度の観点からは、R^{22}はＯＨ基を有することが好ましい。より具体的には、R^{22}として、上記（ＤＡＡ－１）～（ＤＡＡ－５）から無水物基の除去後に残存しているテトラカルボン酸残基が挙げられる。

[0056] 式（１）において、R^{23}およびR^{24}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表す。R^{23}およびR^{24}が表す１価の有機基としては、直鎖または分岐のアルキル基、環状アルキル基、芳香族基を含む基、ラジカル重合性基などが挙げられる。本発明において、R^{23}およびR^{24}の少なくとも一方は、ラジカル重合性基を含む基であることが好ましい。この態様によれば、本発明の効果がより顕著に得られる傾向にある。また、このポリイミド前駆体を含む感光性樹脂組成物は、ネガ型感光性樹脂組成物として好ましく用いることができる。ラジカル重合性基としては、エチレン性不飽和結合を有する基などが挙げられる。ラジカル重合性基の具体例としては、ビニル基、（メタ）アリル基、下記式（ＩＩＩ）で表される基などが挙げられる。

[0057] [化10]



(III)

[0058] 式（ＩＩＩ）において、R^{200}は、水素原子またはメチル基を表し、メチル基がより好ましい。

式（ＩＩＩ）において、R^{201}は、炭素数２～１２のアルキレン基、－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＯＨ）ＣＨ$_2$－または炭素数４～３０のポリオキシアルキレン基を表す。好適なR^{201}の例としては、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、１，２－ブタンジイル基、１，３－ブタンジイル基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、ドデカメチレン基、－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＯＨ）ＣＨ$_2$－が挙げられ、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＯＨ）ＣＨ$_2$－がより好ましい。R^{200}がメチル基で、R^{201}がエチレン基である組み合わせが特に好ましい。

[0059] 直鎖または分岐のアルキル基の炭素数は１～３０が好ましい。具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、１－エチルペンチル基、および２－エチルヘキシル基が挙げられる。

環状のアルキル基は、単環の環状アルキル基であってもよく、多環の環状アルキル基であってもよい。単環の環状アルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基およびシクロオクチル基が挙げられる。多環の環状アルキル基としては、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基、カンフェニル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、カンホロイル基、ジシクロヘキシル基およびピネニル基が挙げられる。中でも、高感度化との両立の観点から、シクロヘキシル基が好ましい。

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

ンゼン環基が好ましい。

[0060] 式（１）において、A^{22}が酸素原子であってR^{23}が水素原子である場合、および／またはA^{21}が酸素原子であってR^{24}が水素原子である場合、ポリイミド前駆体はエチレン性不飽和結合を有する３級アミン化合物と対塩を形成していてもよい。このようなエチレン性不飽和結合を有する３級アミン化合物の例としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルメタクリレートが挙げられる。

[0061] また、アルカリ現像の場合、解像性を向上させる点から、ポリイミド前駆体は、構造単位中にフッ素原子を有することが好ましい。フッ素原子により、アルカリ現像の際に膜の表面に撥水性が付与され、表面からの浸み込みなどを抑えることができる。ポリイミド前駆体中のフッ素原子含有量は１０質量％以上が好ましく、また、アルカリ水溶液に対する溶解性の点から２０質量％以下が好ましい。

[0062] また、基板との密着性を向上させる目的で、ポリイミド前駆体はシロキサン構造を有する脂肪族基を共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、ビス（ｐ－アミノフェニル）オクタメチルペンタシロキサンなどが挙げられる。

[0063] また、樹脂組成物の保存安定性を向上させるため、ポリイミド前駆体の主鎖末端をモノアミン、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物などの末端封止剤で封止することが好ましい。これらのうち、モノアミンを用いることがより好ましい。モノアミンの好ましい化合物としては、アニリン、２－エチニルアニリン、３－エチニルアニリン、４－エチニルアニリン、５－アミノ－８－ヒドロキシキノリン、１－ヒドロキシ－７－アミノナフタレン、１－ヒドロキシ－６－アミノナフタレン、１－ヒドロキシ－５－アミノナフタレン、１－ヒドロキシ－４－アミノナフタレン、２－ヒドロキシ－７－アミノナフタレン、２－ヒドロキシ－６－アミノナフタレン、２－ヒドロキシ－５－アミノナフタレン、１－カルボキシ－７－アミノナフタレン、１－カルボキシ－６－アミノナフタレン、１－カ

ルボキシ－５－アミノナフタレン、２－カルボキシ－７－アミノナフタレン、２－カルボキシ－６－アミノナフタレン、２－カルボキシ－５－アミノナフタレン、２－アミノ安息香酸、３－アミノ安息香酸、４－アミノ安息香酸、４－アミノサリチル酸、５－アミノサリチル酸、６－アミノサリチル酸、２－アミノベンゼンスルホン酸、３－アミノベンゼンスルホン酸、４－アミノベンゼンスルホン酸、３－アミノ－４，６－ジヒドロキシピリミジン、２－アミノフェノール、３－アミノフェノール、４－アミノフェノール、２－アミノチオフェノール、３－アミノチオフェノール、４－アミノチオフェノールなどが挙げられる。これらを２種以上用いてもよく、複数の末端封止剤を反応させることにより、複数の異なる末端基を導入してもよい。

[0064] ポリイミド前駆体は、式（１）で表される繰り返し単位と、他のポリイミド前駆体である他の繰り返し単位とからなっていてもよい。

他の繰り返し単位を含む場合、ポリイミド前駆体における、他の繰り返し単位の割合は、１～６０モル％であることが好ましく、５～５０モル％であることがより好ましい。

[0065] 本発明におけるポリイミド前駆体は、式（１）で表される繰り返し単位を含むポリイミド前駆体以外の、他のポリイミド前駆体を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、例えば、樹脂組成物に含まれる上記の他のポリイミド前駆体の含有量が、ポリイミド前駆体の含有量の３質量％以下であることをいう。

[0066] ポリイミド前駆体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは２００００～２８０００であり、より好ましくは２２０００～２７０００であり、さらに好ましくは２３０００～２５０００である。ポリイミド前駆体の分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は、特に定めるものではないが、１．０以上であることが好ましく、２．５以上であることがより好ましく、２．８以上であることがさらに好ましい。ポリイミド前駆体の分散度の上限値は特に定めるものではないが、例えば、４．５以下が好ましく、３．４以下とすることもできる。

[0067] 樹脂組成物における樹脂の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し２０～

１００質量％が好ましく、５０～９９質量％がより好ましく、６０～９９質量％がさらに好ましく、７０～９９質量％が特に好ましい。

樹脂組成物におけるポリイミド前駆体の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し２０～１００質量％が好ましく、５０～９９質量％がより好ましく、６０～９９質量％がさらに好ましく、７０～９９質量％が特に好ましい。

また、本発明では、ポリイミド前駆体以外の樹脂を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、例えば、樹脂組成物に含まれるポリイミド前駆体以外の樹脂の含有量が、ポリイミド前駆体の含有量の３質量％以下であることをいう。

[0068] ＜＜ラジカル重合性化合物＞＞

本発明における樹脂組成物は、更に、ラジカル重合性化合物を含有していてもよい。ラジカル重合性化合物を含有させることにより、ネガ型感光性樹脂組成物として好ましく用いることができる。更には、より耐熱性に優れた硬化膜を形成することができる。ラジカル重合性化合物としては、エチレン性不飽和結合を有する化合物が好ましく、エチレン性不飽和結合を有する基を２個以上含む化合物であることがより好ましい。ラジカル重合性化合物は、例えば、モノマー、プレポリマー、オリゴマーおよびそれらの混合物並びにそれらの多量体などの化学的形態のいずれであってもよい。エチレン性不飽和結合を有する基としては、スチリル基、ビニル基、（メタ）アクリロイル基および（メタ）アリル基が好ましく、（メタ）アクリロイル基がより好ましい。なお、本発明におけるラジカル重合性化合物は、上述した樹脂とは異なる成分である。

[0069] 本発明において、モノマータイプのラジカル重合性化合物（以下、ラジカル重合性モノマーともいう）は、高分子化合物とは異なる化合物である。ラジカル重合性モノマーは、典型的には、低分子化合物であり、分子量２０００以下の低分子化合物であることが好ましく、分子量１５００以下の低分子化合物であることがより好ましく、分子量９００以下の低分子化合物であることがさらに好ましい。なお、ラジカル重合性モノマーの分子量は、通常、

１００以上である。

また、オリゴマータイプのラジカル重合性化合物は、典型的には比較的低い分子量の重合体であり、１０個から１００個のラジカル重合性モノマーが結合した重合体であることが好ましい。分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法でのポリスチレン換算の重量平均分子量が、２０００～２００００であることが好ましく、２０００～１５０００がより好ましく、２０００～１００００であることがさらに好ましい。

[0070] 本発明におけるラジカル重合性化合物の官能基数は、１分子中におけるラジカル重合性基の数を意味する。樹脂組成物は、解像性の観点から、ラジカル重合性基を２個以上含む２官能以上のラジカル重合性化合物を少なくとも１種含むことが好ましく、２～４官能のラジカル重合性化合物を少なくとも１種含むことがより好ましい。

[0071] ラジカル重合性化合物としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、および不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類である。また、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可

能である。具体例としては、特開２０１６－０２７３５７号公報の段落０１１３～０１２２の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

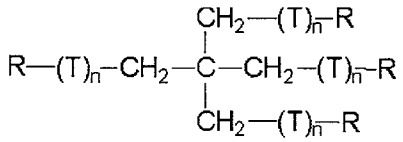
[0072] ラジカル重合性化合物としては、常圧下で１００℃以上の沸点を持つ化合物も好ましい。その例としては、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後、（メタ）アクリレート化した化合物、特公昭４８－４１７０８号公報、特公昭５０－６０３４号公報、特開昭５１－３７１９３号各公報に記載されているようなウレタン（メタ）アクリレート類、特開昭４８－６４１８３号、特公昭４９－４３１９１号、特公昭５２－３０４９０号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートおよびこれらの混合物を挙げることができる。また、特開２００８－２９２９７０号公報の段落０２５４～０２５７に記載の化合物も好適である。

[0073] ラジカル重合性化合物としては、特開２０１０－１６０４１８号公報、特開２０１０－１２９８２５号公報、特許第４３６４２１６号公報等に記載される、フルオレン環を有し、エチレン性不飽和結合を有する基を２個以上有する化合物、カルド樹脂も使用することが可能である。さらに、その他の例としては、特公昭４６－４３９４６号公報、特公平１－４０３３７号公報、特公平１－４０３３６号公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平２－２

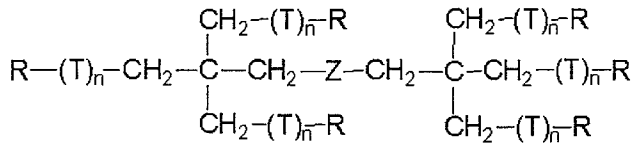
５４９３号公報に記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、特開昭６１－２２０４８号公報に記載のペルフルオロアルキル基を含む化合物を用いることもできる。さらに日本接着協会誌　ｖｏｌ．２０、Ｎｏ．７、３００～３０８ページ（１９８４年）に光重合性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

[0074] 上記のほか、下記一般式（ＭＯ－１）～（ＭＯ－５）で表される化合物も好適に用いることができる。なお、式中、Ｔがオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端がＲに結合する。

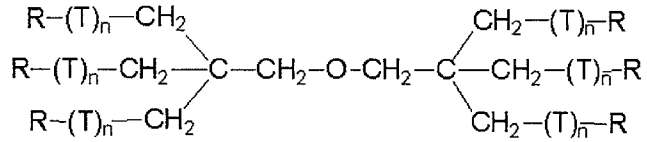
[0075] [化11]



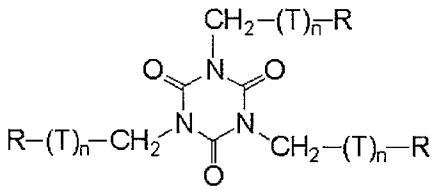
(MO-1)



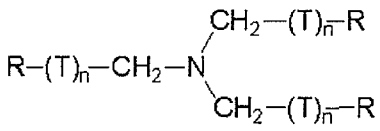
(MO-2)



(MO-3)



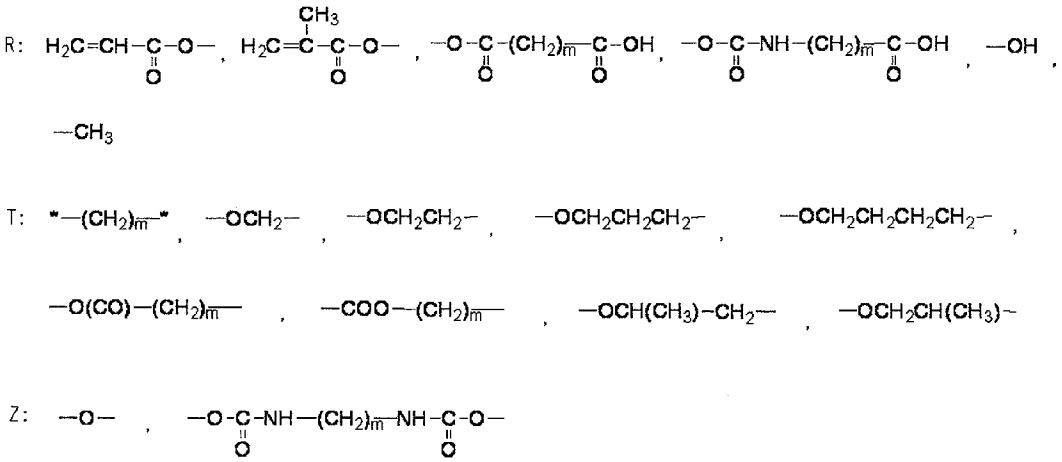
(MO-4)



(MO-5)

[0076]

[化12]



[0077] 上記の各式において、ｎは０～１４の整数であり、ｍは０～８の整数である。分子内に複数存在するＲ、Ｔ、は、各々同一であっても、異なっていてもよい。

上記式（ＭＯ－１）～（ＭＯ－５）で表される化合物の各々において、複数のＲの内の少なくとも１つは、－ＯＣ（＝Ｏ）ＣＨ＝ＣＨ$_2$、または、－ＯＣ（＝Ｏ）Ｃ（ＣＨ$_3$）＝ＣＨ$_2$で表される基を表す。

上記式（ＭＯ－１）～（ＭＯ－５）で表される化合物の具体例としては、特開２００７－２６９７７９号公報の段落０２４８～０２５１に記載されている化合物が挙げられる。

[0078] また、特開平１０－６２９８６号公報において式（１）および式（２）としてその具体例と共に記載の、多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に（メタ）アクリレート化した化合物も、ラジカル重合性化合物として用いることができる。さらに、特開２０１５－１８７２１１号公報の段落０１０４～０１３１に記載の化合物もラジカル重合性化合物として用いることができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0079] ラジカル重合性化合物としては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としては　ＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３３０；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては　ＫＡＹＡＲ

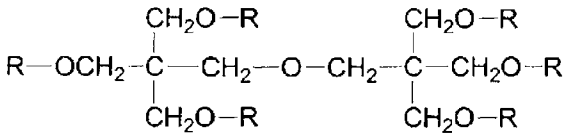
ＡＤ　Ｄ－３２０；日本化薬（株）製、Ａ－ＴＭＭＴ：新中村化学工業社製）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としては　ＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３１０；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としては　ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ；日本化薬（株）製、Ａ－ＤＰＨ；新中村化学工業製）、およびこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介して結合している構造が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。また、上記式（ＭＯ－１）、式（ＭＯ－２）のペンタエリスリトール誘導体および／またはジペンタエリスリトール誘導体も好ましい例として挙げられる。また、サートマー社製のＳＲ２０９を用いることもできる。

[0080] ラジカル重合性化合物は、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基等の酸基を有していてもよい。市販品としては、例えば、東亞合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーである、Ｍ－５１０、Ｍ－５２０などが挙げられる。酸基を有するラジカル重合性化合物の好ましい酸価としては、０．１～４０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、特に好ましくは５～３０ｍｇＫＯＨ／ｇである。上記化合物の酸価が上記範囲であれば、製造や取扱性に優れ、さらには、現像性に優れる。また、ラジカル重合性が良好である。

[0081] ラジカル重合性化合物としては、カプロラクトン構造を有する化合物を用いることもできる。カプロラクトン構造を有する化合物としては、分子内にカプロラクトン構造を有する限り特に限定されるものではないが、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、（メタ）アクリル酸およびε－カプロラクトンをエステル化することにより得られる、ε－カプロラクトン変性多官能（メタ）アクリレートを挙げることができる。なかでも下記式（Ｃ）で表される化合物が好ましい。

[0082] 式（Ｃ）

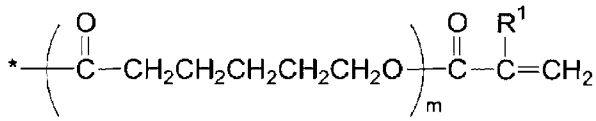
[化13]



[0083] 式中、６個のＲは全てが下記式（Ｄ）で表される基であるか、または６個のＲのうち１～５個が下記式（Ｄ）で表される基であり、残余が下記式（Ｅ）で表される基である。

[0084] 式（Ｄ）

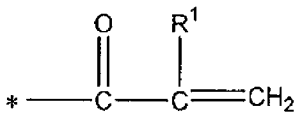
[化14]



[0085] 式中、Ｒ[1]は水素原子またはメチル基を示し、ｍは１または２を示し、「＊」は結合手であることを示す。

[0086] 式（Ｅ）

[化15]

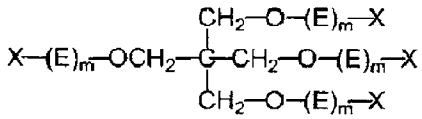


[0087] 式中、Ｒ[1]は水素原子またはメチル基を示し、「＊」は結合手であることを示す。

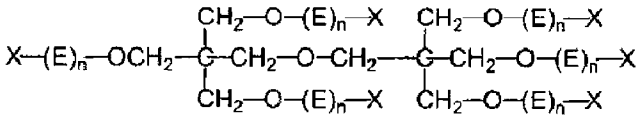
[0088] このようなカプロラクトン構造を有する化合物は、例えば、日本化薬（株）からＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＣＡシリーズとして市販されており、ＤＰＣＡ－２０（上記式（Ｃ）～（Ｅ）においてｍ＝１、式（Ｄ）で表される基の数＝２、Ｒ[1]が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－３０（同式、ｍ＝１、式（Ｄ）で表される基の数＝３、Ｒ[1]が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－６０（同式、ｍ＝１、式（Ｄ）で表される基の数＝６、Ｒ[1]が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－１２０（同式においてｍ＝２、式（Ｄ）で表される基の数＝６、Ｒ[1]が全て水素原子である化合物）等を挙げることができる。

[0089] ラジカル重合性化合物としては、下記一般式（ｉ）または（ｉｉ）で表される化合物の群から選択される少なくとも１種であることも好ましい。

[0090] [化16]



(i)



(ii)

[0091] 式（ｉ）および式（ｉｉ）中、Ｅは、各々独立に、－（（ＣＨ$_2$）$_y$ＣＨ$_2$Ｏ）－、または－（（ＣＨ$_2$）$_y$ＣＨ（ＣＨ$_3$）Ｏ）－を表し、ｙは、各々独立に０～１０の整数を表し、Ｘは、各々独立に、（メタ）アクリロイル基、水素原子、またはカルボキシル基を表す。

式（ｉ）中、（メタ）アクリロイル基の合計は３個または４個であり、ｍは各々独立に０～１０の整数を表し、各ｍの合計は０～４０の整数である。但し、各ｍの合計が０の場合、Ｘのうちいずれか１つはカルボキシル基である。

式（ｉｉ）中、（メタ）アクリロイル基の合計は５個または６個であり、ｎは各々独立に０～１０の整数を表し、各ｎの合計は０～６０の整数である。但し、各ｎの合計が０の場合、Ｘのうちいずれか１つはカルボキシル基である。

[0092] 式（ｉ）中、ｍは、０～６の整数が好ましく、０～４の整数がより好ましい。また、各ｍの合計は、２～４０の整数が好ましく、２～１６の整数がより好ましく、４～８の整数が特に好ましい。

式（ｉｉ）中、ｎは、０～６の整数が好ましく、０～４の整数がより好ましい。また、各ｎの合計は、３～６０の整数が好ましく、３～２４の整数がより好ましく、６～１２の整数が特に好ましい。

式（ｉ）または式（ｉｉ）中の－（（ＣＨ$_2$）$_y$ＣＨ$_2$Ｏ）－または－（（ＣＨ$_2$）$_y$ＣＨ（ＣＨ$_3$）Ｏ）－は、酸素原子側の末端がＸに結合する形態が好ま

しい。特に、式（ｉｉ）において、６個のＸ全てがアクリロイル基である形態が好ましい。

[0093] 式（ｉ）および式（ｉｉ）で表される化合物の市販品としては、例えばサートマー社製のエチレンオキシ鎖を４個有する４官能アクリレートであるＳＲ－４９４、日本化薬株式会社製のペンチレンオキシ鎖を６個有する６官能アクリレートであるＤＰＣＡ－６０、イソブチレンオキシ鎖を３個有する３官能アクリレートであるＴＰＡ－３３０などが挙げられる。

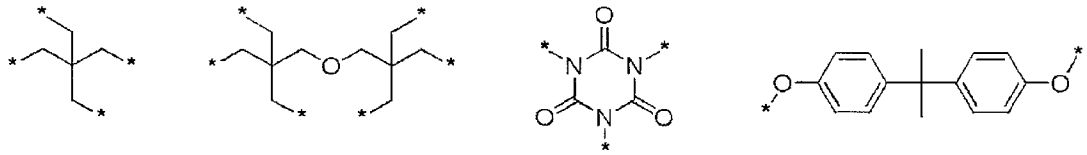
[0094] ラジカル重合性化合物としては、特公昭４８－４１７０８号公報、特開昭５１－３７１９３号公報、特公平２－３２２９３号公報、特公平２－１６７６５号公報に記載されているウレタンアクリレート類や、特公昭５８－４９８６０号公報、特公昭５６－１７６５４号公報、特公昭６２－３９４１７号公報、特公昭６２－３９４１８号公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。また、特開昭６３－２７７６５３号公報、特開昭６３－２６０９０９号公報、特開平１－１０５２３８号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性モノマー類を用いることもできる。

市販品としては、ウレタンオリゴマーＵＡＳ－１０、ＵＡＢ－１４０（山陽国策パルプ社製）、ＮＫエステルＭ－４０Ｇ、ＮＫエステル４Ｇ、ＮＫエステルＭ－９３００、ＮＫエステルＡ－９３００、ＵＡ－７２００(新中村化学工業（株）製)、ＤＰＨＡ－４０Ｈ（日本化薬（株）製）、ＵＡ－３０６Ｈ、ＵＡ－３０６Ｔ、ＵＡ－３０６Ｉ、ＡＨ－６００、Ｔ－６００、ＡＩ－６００（共栄社化学（株）製）、ブレンマーＰＭＥ４００（日油（株）製）などが挙げられる。

[0095] ラジカル重合性化合物としては、耐熱性の観点から、下記式で表される部分構造を有することが好ましい。ただし、式中の＊は連結手である。

[0096]

[化17]



[0097] 上記部分構造を有する化合物の具体例としては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0098] 樹脂組成物において、ラジカル重合性化合物の含有量は、良好なラジカル重合性と耐熱性の観点から、樹脂組成物の全固形分に対して、１～５０質量％が好ましい。下限は５質量％以上がより好ましい。上限は、３０質量％以下がより好ましい。

また、ポリイミド前駆体とラジカル重合性化合物との質量割合（ポリイミド前駆体／ラジカル重合性化合物）は、９８／２～１０／９０が好ましく、９５／５～３０／７０がより好ましく、９０／１０～５０／５０がさらに好ましい。ポリイミド前駆体とラジカル重合性化合物との質量割合が上記範囲であれば、硬化性および耐熱性により優れた硬化膜を形成できる。ラジカル重合性化合物は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0099] ＜＜光重合開始剤＞＞

本発明における樹脂組成物は、光重合開始剤を含むことが好ましい。光重合開始剤としては、光カチオン重合開始剤、光ラジカル重合開始剤などが挙げられ、光ラジカル重合開始剤が好ましい。本発明における樹脂組成物が光ラジカル重合開始剤を含むことにより、樹脂組成物を半導体ウエハなどの支

持体に適用して樹脂組成物層を形成した後、光を照射することで、ラジカルに起因する硬化が起こり、光照射部における溶解性を低下させることができる。このため、例えば、電極部のみをマスクするパターンを持つフォトマスクを介して樹脂組成物層を露光することで、電極などのパターンにしたがって、溶解性の異なる領域を簡便に作製できるという利点がある。

[0100] 光重合開始剤としては、特に制限はなく、公知の光重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視領域の光線に対して感光性を有する光重合開始剤が好ましい。また、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよい。光重合開始剤は、約３００～８００ｎｍ（好ましくは３３０～５００ｎｍ）の範囲内に少なくとも約５０のモル吸光係数を有する化合物を、少なくとも１種含有していることが好ましい。化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができる。例えば、紫外可視分光光度計（Ｖａｒｉａｎ社製Ｃａｒｙ－５　ｓｐｅｃｔｒｏｐｈｏｔｏｍｅｔｅｒ）にて、酢酸エチル溶剤を用い、０．０１ｇ／Ｌの濃度で測定することが好ましい。

[0101] 光重合開始剤としては、公知の化合物を任意に使用できる。例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有する化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物、トリハロメチル基を有する化合物など）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノン、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ素化合物、鉄アレーン錯体などが挙げられる。これらの詳細については、特開２０１６－０２７３５７号公報の段落０１６５～０１８２の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。また、ケトン化合物としては、例えば、特開２０１５－０８７６１１号公報の段落００８７に記載の化合物が例示され、この内容は本明細書に組み込まれる。市販品では、カヤキュアーＤＥＴＸ（日本化薬（株）製）も好適に

用いられる。

[0102] 光重合開始剤としては、α－ヒドロキシケトン化合物、α－アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物およびメタロセン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平１０－２９１９６９号公報に記載の光重合開始剤、特許第４２２５８９８号に記載の光重合開始剤も用いることができる。

α－ヒドロキシケトン化合物としては、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１８４（ＩＲＧＡＣＵＲＥは登録商標）、ＤＡＲＯＣＵＲ－１１７３、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－５００、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－２９５９、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１２７（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

α－アミノケトン化合物としては、市販品であるＩＲＧＡＣＵＲＥ－９０７、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３６９、および、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３７９（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。α－アミノケトン化合物としては、３６５ｎｍまたは４０５ｎｍ等の波長光源に吸収極大波長がマッチングされた特開２００９－１９１１７９号公報に記載の化合物も用いることができる。

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

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

[0103] 光重合開始剤として、より好ましくはオキシム化合物が挙げられる。オキシム化合物を用いることにより、露光ラチチュードをより効果的に向上させることが可能になる。オキシム化合物は、露光ラチチュード（露光マージン）が広く、かつ、熱塩基発生剤としても働くため、特に好ましい。

オキシム化合物の具体例としては、特開２００１－２３３８４２号公報に記載の化合物、特開２０００－８００６８号公報に記載の化合物、特開２０

０６－３４２１６６号公報に記載の化合物を用いることができる。好ましいオキシム化合物としては、例えば、３－ベンゾオキシイミノブタン－２－オン、３－アセトキシイミノブタン－２－オン、３－プロピオニルオキシイミノブタン－２－オン、２－アセトキシイミノペンタン－３－オン、２－アセトキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、２－ベンゾイルオキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、３－（４－トルエンスルホニルオキシ）イミノブタン－２－オン、および２－エトキシカルボニルオキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オンなどが挙げられる。

[0104] 市販品ではＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０１、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０２、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０３、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０４（以上、ＢＡＳＦ社製）、アデカオプトマーＮ－１９１９（（株）ＡＤＥＫＡ製、特開２０１２－１４０５２号公報に記載の光重合開始剤２）も好適に用いられる。また、ＴＲ－ＰＢＧ－３０４（常州強力電子新材料有限公司製）、アデカアークルズＮＣＩ－８３１およびアデカアークルズＮＣＩ－９３０（ＡＤＥＫＡ社製）も用いることができる。また、ＤＦＩ－０９１（ダイトーケミックス株式会社製）を用いることができる。さらに、また、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることも可能である。そのようなオキシム化合物の具体例としては、特開２０１０－２６２０２８号公報に記載されている化合物、特表２０１４－５００８５２号公報の段落０３４５に記載されている化合物２４、３６～４０、特開２０１３－１６４４７１号公報の段落０１０１に記載されている化合物（Ｃ－３）などが挙げられる。

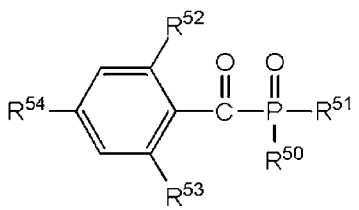
最も好ましいオキシム化合物としては、特開２００７－２６９７７９号公報に示される特定置換基を有するオキシム化合物や、特開２００９－１９１０６１号公報に示されるチオアリール基を有するオキシム化合物などが挙げられる。

[0105] 光重合開始剤としては、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、α－ヒドロキシケトン化合物、α－アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、ホスフィンオキサイド

化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、オニウム塩化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物およびその誘導体、シクロペンタジエン－ベンゼン－鉄錯体およびその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、および、３－アリール置換クマリン化合物から選ばれる少なくとも１種が好ましく、トリハロメチルトリアジン化合物、α－ヒドロキシケトン化合物、α－アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、ホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、オニウム塩化合物、ベンゾフェノン化合物およびアセトフェノン化合物から選ばれる少なくとも１種がより好ましく、トリハロメチルトリアジン化合物、α－ヒドロキシケトン化合物、α－アミノケトン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマーおよびベンゾフェノン化合物から選ばれる少なくとも１種が更に好ましく、メタロセン化合物またはオキシム化合物がより一層好ましく、オキシム化合物が特に好ましい。

[0106] また、光重合開始剤は、ベンゾフェノン、Ｎ，Ｎ’－テトラメチル－４，４’－ジアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）等のＮ，Ｎ’－テトラアルキル－４，４’－ジアミノベンゾフェノン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－ブタノン－１、２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルフォリノ－プロパノン－１等の芳香族ケトン、アルキルアントラキノン等の芳香環と縮環したキノン類、ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、ベンゾイン、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体などを用いることもできる。また、下記式（Ｉ）で表される化合物を用いることもできる。

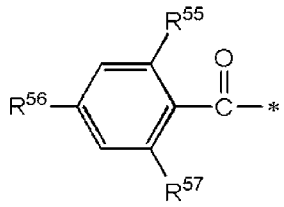
[化18]



式（Ｉ）

式（Ｉ）中、Ｒ^{50}は、炭素数１～２０のアルキル基；１個以上の酸素原子によって中断された炭素数２～２０のアルキル基；炭素数１～１２のアルコキシ基；フェニル基；炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、ハロゲン原子、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、炭素数２～１２のアルケニル基、１個以上の酸素原子によって中断された炭素数２～１８のアルキル基および炭素数１～４のアルキル基の少なくとも１つで置換されたフェニル基；またはビフェニリルであり、Ｒ^{51}は、式（ＩＩ）で表される基であるか、Ｒ^{50}と同じ基であり、Ｒ^{52}～Ｒ^{54}は各々独立に炭素数１～１２のアルキル、炭素数１～１２のアルコキシまたはハロゲンである。

[化19]



式（ＩＩ）

式（ＩＩ）

式中、Ｒ^{55}～Ｒ^{57}は、上記式（Ｉ）のＲ^{52}～Ｒ^{54}と同じである。

[0107] また、光重合開始剤は、国際公開ＷＯ２０１５／１２５４６９号の段落００４８～００５５に記載の化合物を用いることもできる。

[0108] 光重合開始剤の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し０．１～３０質量％が好ましく、より好ましくは０．１～２０質量％であり、さらに好ましくは０．１～１０質量％である。光重合開始剤は１種のみ含有していてもよいし、２種以上含有していてもよい。光重合開始剤を２種以上含有する場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0109] ＜＜重合禁止剤＞＞

本発明における樹脂組成物は、重合禁止剤を含むことが好ましい。重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、ｐ－メトキシフェノール、ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ピロガロール、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、ｐ－ベンゾキノン、ジフェニル－ｐ－ベンゾキノン、４，４′－チ

オビス（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２′－メチレンビス（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、Ｎ－ニトロソ－Ｎ－フェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、フェノチアジン、Ｎ－ニトロソジフェニルアミン、Ｎ－フェニルナフチルアミン、エチレンジアミン四酢酸、１，２－シクロヘキサンジアミン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール、５－ニトロソ－８－ヒドロキシキノリン、１－ニトロソ－２－ナフトール、２－ニトロソ－１－ナフトール、２－ニトロソ－５－（Ｎ－エチル－Ｎ－スルフォプロピルアミノ）フェノール、Ｎ－ニトロソ－Ｎ－（１－ナフチル）ヒドロキシアミンアンモニウム塩、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ｔｅｒｔ－ブチル）フェニルメタンなどが好適に用いられる。また、特開２０１５－１２７８１７号公報の段落００６０に記載の重合禁止剤、および、国際公開ＷＯ２０１５／１２５４６９号の段落００３１～００４６に記載の化合物を用いることもできる。

[0110] 樹脂組成物が重合禁止剤を有する場合、重合禁止剤の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対して、０．０１～５質量％が好ましい。重合禁止剤は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。重合禁止剤が２種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0111] ＜＜光塩基発生剤＞＞

本発明における樹脂組成物は、光塩基発生剤を含んでいてもよい。光塩基発生剤とは、露光により塩基を発生するものであり、常温常圧の通常の条件下では活性を示さないが、外部刺激として電磁波の照射と加熱が行なわれると、塩基（塩基性物質）を発生するものであれば特に限定されるものではない。

[0112] 光塩基発生剤の含有量は、所望のパターンを形成できるものであれば特に限定されるものではなく、一般的な含有量とすることができる。光塩基発生剤の含有量は、樹脂組成物１００質量部に対して、０．０１質量部以上３０質量部未満の範囲内であることが好ましく、０．０５質量部～２５質量部の

範囲内であることがより好ましく、０．１質量部～２０質量部の範囲内であることがさらに好ましい。

[0113] 本発明においては、光塩基発生剤として公知の化合物を用いることができる。例えば、M．Ｓｈｉｒａｉ，ａｎｄ Ｍ．Ｔｓｕｎｏｏｋａ，Ｐｒｏｇ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．，２１，１（１９９６）；角岡正弘，高分子加工，４６，２（１９９７）；Ｃ．Ｋｕｔａｌ，Ｃｏｏｒｄ．Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．，２１１，３５３（２００１）；Ｙ．Ｋａｎｅｋｏ，Ａ．Ｓａｒｋｅｒ，ａｎｄ Ｄ．Ｎｅｃｋｅｒｓ，Ｃｈｅｍ．Ｍａｔｅｒ．，１１，１７０（１９９９）；Ｈ．Ｔａｃｈｉ，Ｍ．Ｓｈｉｒａｉ，ａｎｄ Ｍ．Ｔｓｕｎｏｏｋａ，Ｊ．Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．Ｔｅｃｈｎｏｌ．，１３，１５３（２０００）；Ｍ．Ｗｉｎｋｌｅ，ａｎｄ Ｋ．Ｇｒａｚｉａｎｏ，Ｊ．Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．Ｔｅｃｈｎｏｌ．，３，４１９（１９９０）；Ｍ．Ｔｓｕｎｏｏｋａ，Ｈ．Ｔａｃｈｉ，ａｎｄ Ｓ．Ｙｏｓｈｉｔａｋａ，Ｊ．Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．Ｔｅｃｈｎｏｌ．，９，１３（１９９６）；Ｋ．Ｓｕｙａｍａ，Ｈ．Ａｒａｋｉ，Ｍ．Ｓｈｉｒａｉ，Ｊ．Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．Ｔｅｃｈｎｏｌ．，１９，８１（２００６）に記載されているように、遷移金属化合物錯体や、アンモニウム塩などの構造を有するものや、アミジン部分がカルボン酸と塩を形成することで潜在化されたもののように、塩基成分が塩を形成することにより中和されたイオン性の化合物や、カルバメート誘導体、オキシムエステル誘導体、アシル化合物などのウレタン結合やオキシム結合などにより塩基成分が潜在化された非イオン性の化合物を挙げることができる。また、ＷＰＢＧ－２６６（和光純薬工業（株）製）を用いることも好ましい。

[0114] 光塩基発生剤から発生する塩基性物質は特に限定されないが、アミノ基を有する化合物、特にモノアミンや、ジアミンなどのポリアミン、また、アミジンなどが挙げられる。

発生する塩基性物質は、より塩基性度の高いアミノ基を有する化合物が好ましい。ポリイミド前駆体のイミド化における脱水縮合反応等に対する触媒

作用が強く、より少量の添加で、より低い温度での脱水縮合反応等における触媒効果の発現が可能となるからである。つまりは、発生した塩基性物質の触媒効果が大きい為、樹脂組成物としての見た目の感度が向上する。上記触媒効果の観点からアミジン、脂肪族アミンであることが好ましい。

[0115] 光塩基発生剤は、構造中に塩を含まない光塩基発生剤であることが好ましい。光塩基発生剤において発生する塩基部分の窒素原子上に電荷がないことが好ましい。光塩基発生剤は、発生する塩基が共有結合を用いて潜在化されていることが好ましく、塩基の発生機構が、発生する塩基部分の窒素原子と隣接する原子との間の共有結合が切断されて塩基が発生する化合物であることがより好ましい。構造中に塩を含まない光塩基発生剤であると、光塩基発生剤を中性にすることができるため、溶剤溶解性が良好であり、ポットライフが向上する。このような理由から、本発明で用いられる光塩基発生剤から発生するアミンは、１級アミンまたは２級アミンが好ましい。

[0116] また、上記のような理由から、光塩基発生剤は、前述のように発生する塩基が共有結合を用いて潜在化されていることが好ましい。また、発生する塩基がアミド結合、カルバメート結合、オキシム結合を用いて潜在化されていることがより好ましい。

[0117] 光塩基発生剤としては、特開２００９－８０４５２号公報および国際公開ＷＯ２００９／１２３１２２号に記載された桂皮酸アミド構造を有する光塩基発生剤、特開２００６－１８９５９１号公報および特開２００８－２４７７４７号公報に記載されたカルバメート構造を有する光塩基発生剤、特開２００７－２４９０１３号公報および特開２００８－００３５８１号公報に記載されたオキシム構造、カルバモイルオキシム構造を有する光塩基発生剤を用いることもできる。

[0118] その他、光塩基発生剤としては、特開２０１２－９３７４６号公報の段落番号０１８５～０１８８、０１９９～０２００および０２０２に記載の化合物、特開２０１３－１９４２０５号公報の段落番号００２２～００６９に記載の化合物、特開２０１３－２０４０１９号公報の段落番号００２６～００

７４に記載の化合物、並びにＷＯ２０１０／０６４６３１号公報の段落番号００５２に記載の化合物が挙げられる。

[0119] ＜＜熱塩基発生剤＞＞

本発明における樹脂組成物は、熱塩基発生剤を含んでいてもよい。熱塩基発生剤としては、４０℃以上に加熱すると塩基を発生する酸性化合物（Ａ１）、および、ｐＫａ１が０～４のアニオンとアンモニウムカチオンとを有するアンモニウム塩（Ａ２）から選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。ここで、ｐＫａ１とは、多価の酸の第一のプロトンの解離定数（Ｋａ）の対数表示（－Ｌｏｇ$_{10}$Ｋａ）を示す。

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

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

[0120] 酸性化合物（Ａ１）およびアンモニウム塩（Ａ２）の塩基発生温度は、４０℃以上が好ましく、１２０～２００℃がより好ましい。塩基発生温度の上限は、１９０℃以下がより好ましく、１８０℃以下がさらに好ましく、１６５℃以下が一層好ましい。塩基発生温度の下限は、１３０℃以上がさらに好ましく、１３５℃以上が一層好ましい。

酸性化合物（Ａ１）およびアンモニウム塩（Ａ２）の塩基発生温度が１２０℃以上であれば、保存中に塩基が発生しにくいので、安定性に優れた樹脂

組成物を調製することができる。酸性化合物（Ａ１）およびアンモニウム塩（Ａ２）の塩基発生温度が２００℃以下であれば、ポリイミド前駆体などの環化温度を低くすることができる。塩基発生温度は、例えば、示差走査熱量測定を用い、化合物を耐圧カプセル中５℃／分で２５０℃まで加熱し、最も温度が低い発熱ピークのピーク温度を読み取り、ピーク温度を塩基発生温度として測定することができる。

[0121] 熱塩基発生剤により発生する塩基は、２級アミンまたは３級アミンが好ましく、３級アミンがより好ましい。３級アミンは、塩基性が高いので、ポリイミド前駆体などの環化温度をより低くすることができる。また、熱塩基発生剤により発生する塩基の沸点は、８０℃以上であることが好ましく、１００℃以上であることがより好ましく、１４０℃以上であることが最も好ましい。また、発生する塩基の分子量は、８０～２０００が好ましい。下限は１００以上がより好ましい。上限は５００以下がより好ましい。なお、分子量の値は、構造式から求めた理論値である。

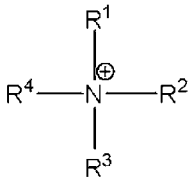
[0122] 上記酸性化合物（Ａ１）は、アンモニウム塩および後述する式（Ａ１）で表される化合物から選ばれる１種以上を含むことが好ましい。

[0123] 上記アンモニウム塩（Ａ２）は、酸性化合物であることが好ましい。なお、上記アンモニウム塩（Ａ２）は、４０℃以上（好ましくは１２０～２００℃）に加熱すると塩基を発生する酸性化合物を含む化合物であってもよいし、４０℃以上（好ましくは１２０～２００℃）に加熱すると塩基を発生する酸性化合物以外の化合物であってもよい。

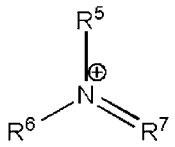
[0124] 本発明において、アンモニウム塩とは、下記式（１０１）、または式（１０２）で表されるアンモニウムカチオンと、アニオンとの塩を意味する。アニオンは、アンモニウムカチオンのいずれかの一部と共有結合を介して結合していてもよく、アンモニウムカチオンの分子外に有ってもよいが、アンモニウムカチオンの分子外に有ることが好ましい。なお、アニオンが、アンモニウムカチオンの分子外に有るとは、アンモニウムカチオンとアニオンが共有結合を介して結合していない場合をいう。以下、カチオン部の分子外のア

ニオンを対アニオンともいう。

[化20]



(101)



(102)

上記式中、Ｒ[1]～Ｒ[6]は、それぞれ独立に、水素原子または炭化水素基を表し、式Ｒ[7]は炭化水素基を表す。Ｒ[1]とＲ[2]、Ｒ[3]とＲ[4]、Ｒ[5]とＲ[6]、Ｒ[5]とＲ[7]はそれぞれ結合して環を形成してもよい。

[0125] 本発明において、アンモニウム塩は、ｐＫａ１が０～４のアニオンとアンモニウムカチオンとを有することが好ましい。アニオンのｐＫａ１の上限は、３．５以下がより好ましく、３．２以下がさらに好ましい。下限は、０．５以上がより好ましく、１．０以上がさらに好ましい。アニオンのｐＫａ１が上記範囲であれば、ポリイミド前駆体などを低温で環化でき、さらには、樹脂組成物の安定性を向上できる。ｐＫａ１が４以下であれば、熱塩基発生剤の安定性が良好で、加熱なしに塩基が発生することを抑制でき、樹脂組成物の安定性が良好である。ｐＫａ１が０以上であれば、発生した塩基が中和されにくく、ポリイミド前駆体などの環化効率が良好である。

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

カルボン酸アニオンは、２個以上のカルボキシル基を持つ２価以上のカルボン酸のアニオンが好ましく、２価のカルボン酸のアニオンがより好ましい。この態様によれば、樹脂組成物の安定性、硬化性および現像性をより向上できる熱塩基発生剤とすることができる。特に、２価のカルボン酸のアニオ

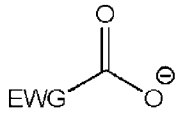
ンを用いることで、樹脂組成物の安定性、硬化性および現像性をさらに向上できる。

本発明において、カルボン酸アニオンは、ｐＫａ１が４以下のカルボン酸のアニオンであることが好ましい。ｐＫａ１は、３．５以下がより好ましく、３．２以下がさらに好ましい。この態様によれば、樹脂組成物の安定性をより向上できる。

ここでｐＫａ１とは、酸の第一解離定数の逆数の対数を表し、Determination of Organic Structures by Physical Methods（著者：Brown, H. C., McDaniel, D. H., Hafliger, O., Nachod, F. C.; 編纂：Braude, E. A., Nachod, F. C.; Academic Press, New York, 1955）や、Data for Biochemical Research（著者：Dawson, R.M.C.et al; Oxford, Clarendon Press, 1959）に記載の値を参照することができる。これらの文献に記載の無い化合物については、ＡＣＤ／ｐＫａ（ＡＣＤ／Ｌａｂｓ製）のソフトを用いて構造式より算出した値を用いることとする。

[0126] 本発明において、カルボン酸アニオンは、下記式（Ｘ１）で表されることが好ましい。

[化21]



(X1)

式（Ｘ１）において、ＥＷＧは、電子求引性基を表す。

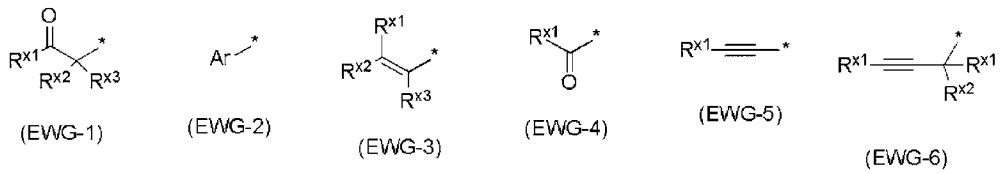
[0127] 本発明において電子求引性基とは、ハメットの置換基定数σｍが正の値を示すものを意味する。ここでσｍは、都野雄甫による総説、有機合成化学協会誌第２３巻第８号（１９６５）Ｐ．６３１－６４２に詳しく説明されている。なお、本発明の電子求引性基は、上記文献に記載された置換基に限定されるものではない。

σｍが正の値を示す置換基の例としては、例えば、CF_3基（σｍ＝０．４３）、CF_3CO基（σｍ＝０．６３）、ＨＣ≡Ｃ基（σｍ＝０．２１）、CH_2＝ＣＨ基（σｍ＝０．０６）、Ａｃ基（σｍ＝０．３８）、ＭｅＯＣＯ基

（σｍ＝０．３７）、ＭｅＣＯＣＨ＝ＣＨ基（σｍ＝０．２１）、ＰｈＣＯ基（σｍ＝０．３４）、H_2NCOCH_2基（σｍ＝０．０６）などが挙げられる。なお、Ｍｅはメチル基を表し、Ａｃはアセチル基を表し、Ｐｈはフェニル基を表す。

[0128] 本発明において、ＥＷＧは、下記式（ＥＷＧ－１）～（ＥＷＧ－６）で表される基であることが好ましい。

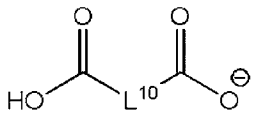
[化22]



式中、R^{x1}～R^{x3}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、水酸基またはカルボキシル基を表し、Ａｒはアリール基を表す。

[0129] 本発明において、カルボン酸アニオンは、下記式（Ｘ）で表されるものも好ましい。

[化23]



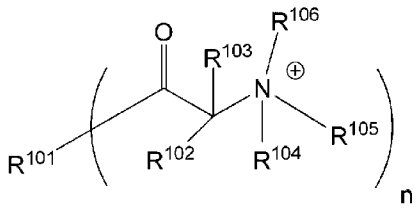
(X)

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

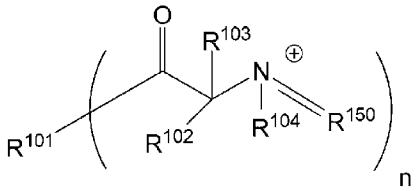
[0130] カルボン酸アニオンの具体例としては、マレイン酸アニオン、フタル酸アニオン、Ｎ－フェニルイミノ二酢酸アニオンおよびシュウ酸アニオンが挙げられる。これらを好ましく用いることができる。

[0131] アンモニウムカチオンは、下記一般式（Ｙ１－１）～（Ｙ１－６）のいずれかで表されることが好ましい。

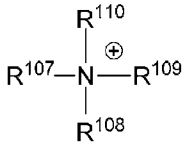
[化24]



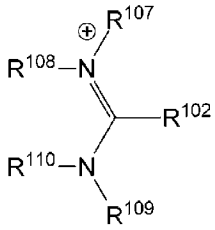
(Y1-1)



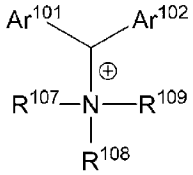
(Y1-2)



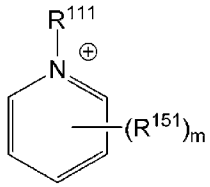
(Y1-3)



(Y1-4)



(Y1-5)



(Y1-6)

[0132] 上記一般式において、R^{101}は、ｎ価の有機基を表し、

R^{102}～R^{111}は、それぞれ独立に、水素原子、または、炭化水素基を表し、

R^{150}およびR^{151}は、それぞれ独立に、炭化水素基を表し、

R^{104}とR^{105}、R^{104}とR^{150}、R^{107}とR^{108}、および、R^{109}とR^{110}は、互いに結合して環を形成していてもよく、

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

ｎは、１以上の整数を表し、

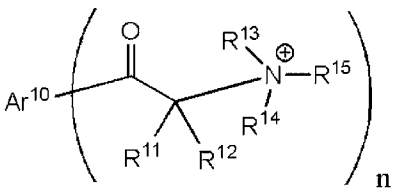
ｍは、０～５の整数を表す。

[0133] R^{104}とR^{105}、R^{104}とR^{150}、R^{107}とR^{108}、および、R^{109}とR^{110}は、互いに結合して環を形成していてもよい。環としては、脂肪族環（非芳香性の炭化水素環）、芳香環、複素環などが挙げられる。環は単環であってもよく、多環であってもよい。上記の基が結合して環を形成する場合の連結基としては、－ＣＯ－、－Ｏ－、－ＮＨ－、２価の脂肪族基、２価のアリール基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる２価の連結基が挙げられる。形成される環の具体例としては、例えば、ピロリジン環、ピロール環、ピペリジン環、ピリジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾ

ール環、チアゾール環、ピラジン環、モルホリン環、チアジン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾイミダゾール環、プリン環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、シンノリン環、カルバゾール環などが挙げられる。

[0134] 本発明において、アンモニウムカチオンは、式（Ｙ１－１）または式（Ｙ１－２）で表される構造が好ましく、式（Ｙ１－１）または式（Ｙ１－２）で表され、Ｒ^{101}がアリール基である構造がより好ましく、式（Ｙ１－１）で表され、Ｒ^{101}がアリール基である構造が特に好ましい。すなわち、本発明において、アンモニウムカチオンは、下記式（Ｙ）で表されることがより好ましい。

[化25]



(Y)

式（Ｙ）中、Ａｒ^{10}は、芳香族基を表し、Ｒ^{11}～Ｒ^{15}は、それぞれ独立に、水素原子または炭化水素基を表し、Ｒ^{14}とＲ^{15}は互いに結合して環を形成していてもよく、ｎは、１以上の整数を表す。

[0135] Ｒ^{11}およびＲ^{12}は、それぞれ独立に、水素原子または炭化水素基を表す。炭化水素基としては、特に限定はないが、アルキル基、アルケニル基またはアリール基が好ましい。

Ｒ^{11}およびＲ^{12}は、水素原子が好ましい。

[0136] Ｒ^{13}～Ｒ^{15}は、水素原子または炭化水素基を表す。

炭化水素基としては、上述したＲ^{11}、Ｒ^{12}で説明した炭化水素基が挙げられる。Ｒ^{13}～Ｒ^{15}は、特にアルキル基が好ましく、好ましい態様もＲ^{11}、Ｒ^{12}で説明したものと同じである。

[0137] Ｒ^{14}とＲ^{15}は、互いに結合して環を形成していてもよい。環としては、環状脂肪族（非芳香性の炭化水素環）、芳香環、複素環などが挙げられる。環は単環であってもよく、多環であってもよい。Ｒ^{14}とＲ^{15}が結合して環を形

成する場合の連結基としては、－ＣＯ－、－Ｏ－、－ＮＨ－、２価の脂肪族基、２価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる２価の連結基が挙げられる。形成される環の具体例としては、例えば、ピロリジン環、ピロール環、ピペリジン環、ピリジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラジン環、モルホリン環、チアジン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾイミダゾール環、プリン環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、シンノリン環、カルバゾール環などが挙げられる。

[0138] R^{13}～R^{15}は、R^{14}とR^{15}が互いに結合して環を形成しているか、あるいは、R^{13}が、炭素数５～３０（より好ましくは炭素数６～１８）の直鎖アルキル基であり、R^{14}およびR^{15}が、それぞれ独立に炭素数１～３（より好ましくは炭素数１または２）のアルキル基であることが好ましい。この態様によれば、沸点の高いアミン種を発生しやすくすることができる。

また、発生するアミン種の塩基性や沸点の観点から、R^{13}とR^{14}とR^{15}の炭素原子の総数が７～３０であることが好ましく、１０～２０であることがより好ましい。

また、沸点の高いアミン種を発生しやすいという理由から、式（Ｙ）における「－Ｎ$R^{13}R^{14}R^{15}$」の化学式量は、８０～２０００が好ましく、１００～５００がより好ましい。

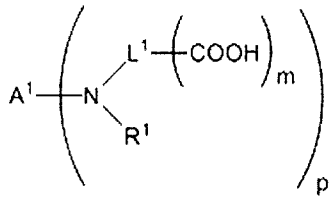
[0139] また、銅などの金属層との密着性をより向上させるための実施形態として、式（Ｙ）において、R^{13}およびR^{14}がメチル基またはエチル基であり、R^{15}が炭素数５以上の直鎖、分岐または環状のアルキル基であるか、アリール基である形態が挙げられる。R^{13}およびR^{14}がメチル基であり、R^{15}が炭素数５～２０の直鎖アルキル基、炭素数６～１７の分岐アルキル基、炭素数６～１０の環状アルキル基またはフェニル基であることが好ましく、R^{13}およびR^{14}がメチル基であり、R^{15}が炭素数５～１０の直鎖アルキル基、炭素数６～１０の分岐アルキル基、炭素数６～８の環状アルキル基またはフェニル基であることがより好ましい。このようにアミン種の疎水性を低くすることで

、銅などの金属層上にアミンが付着した場合であっても、金属層とポリイミドなどとの親和性を高めることができる。

[0140] 本発明において、酸性化合物は、下記式（Ａ１）で表される化合物であることも好ましい。この化合物は、室温では酸性であるが、加熱により、カルボキシル基が脱炭酸または、脱水環化して失われることで、それまで中和され不活性化していたアミン部位が活性となることにより、塩基性となる。以下、式（Ａ１）について説明する。

[0141] 式（Ａ１）

[化26]



式（Ａ１）において、Ａ^{1}はｐ価の有機基を表し、Ｒ^{1}は１価の有機基を表し、Ｌ^{1}は（ｍ＋１）価の連結基を表し、ｍは１以上の整数を表し、ｐは１以上の整数を表す。

[0142] 式（Ａ１）中、Ａ^{1}はｐ価の有機基を表す。有機基としては、脂肪族基、芳香族基などが挙げられ、芳香族基が好ましい。Ａ^{1}を芳香族基とすることにより、より低温で、沸点の高い塩基を発生しやすくできる。発生する塩基の沸点を高くすることにより、ポリイミド前駆体などの硬化時の加熱による揮発または分解を抑制し、ポリイミド前駆体などの環化をより効果的に進行させることができる。

１価の脂肪族基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基等が挙げられる。

アルキル基の炭素数は、１～３０が好ましく、１～２０がより好ましく、１～１０がさらに好ましい。アルキル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよい。アルキル基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ｔｅｒｔ－ブチル

基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、アダマンチル基等が挙げられる。

アルケニル基の炭素数は、２～３０が好ましく、２～２０がより好ましく、２～１０がさらに好ましい。アルケニル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよい。アルケニル基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。アルケニル基としては、ビニル基、（メタ）アリル基等が挙げられる。

２価以上の脂肪族基としては、上記の１価の脂肪族基から水素原子を１個以上除いた基が挙げられる。

芳香族基は、単環であってもよく、多環であってもよい。芳香族基は、ヘテロ原子を含む芳香族複素環基であってもよい。芳香族基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。無置換が好ましい。芳香族基の具体例としては、ベンゼン環基、ナフタレン環基、ペンタレン環基、インデン環基、アズレン環基、ヘプタレン環基、インダセン環基、ペリレン環基、ペンタセン環基、アセナフテン環基、フェナントレン環基、アントラセン環基、ナフタセン環基、クリセン環基、トリフェニレン環基、フルオレン環基、ビフェニル環基、ピロール環基、フラン環基、チオフェン環基、イミダゾール環基、オキサゾール環基、チアゾール環基、ピリジン環基、ピラジン環基、ピリミジン環基、ピリダジン環基、インドリジン環基、インドール環基、ベンゾフラン環基、ベンゾチオフェン環基、イソベンゾフラン環基、キノリジン環基、キノリン環基、フタラジン環基、ナフチリジン環基、キノキサリン環基、キノキサゾリン環基、イソキノリン環基、カルバゾール環基、フェナントリジン環基、アクリジン環基、フェナントロリン環基、チアントレン環基、クロメン環基、キサンテン環基、フェノキサチイン環基、フェノチアジン環基、および、フェナジン環基が挙げられ、ベンゼン環基が最も好ましい。

芳香族基は、複数の芳香環が、単結合または後述する連結基を介して連結していてもよい。連結基としては、例えば、アルキレン基が好ましい。アル

キレン基は、直鎖、分岐のいずれも好ましい。複数の芳香環が単結合または連結基を介して連結した基の具体例としては、ビフェニル基、ジフェニルメタン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルイソプロパン基、トリフェニルメタン基、テトラフェニルメタン基などが挙げられる。

[0143] A^1が表す有機基が有していてもよい置換基の例としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基およびｔｅｒｔ－ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基およびｐ－トリルオキシ基等のアリールオキシ基；メトキシカルボニル基及びブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基およびベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；アセチル基、ベンゾイル基、イソブチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基およびメトキサリル基等のアシル基；メチルスルファニル基およびｔｅｒｔ－ブチルスルファニル基等のアルキルスルファニル基；フェニルスルファニル基およびｐ－トリルスルファニル基等のアリールスルファニル基；メチル基、エチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基およびドデシル基等のアルキル基；フッ化アルキル基等のハロゲン化アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基およびアダマンチル基等のシクロアルキル基；フェニル基、ｐ－トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基、アンスリル基およびフェナントリル基等のアリール基；水酸基；カルボキシル基；ホルミル基；スルホ基；シアノ基；アルキルアミノカルボニル基；アリールアミノカルボニル基；スルホンアミド基；シリル基；アミノ基；モノアルキルアミノ基；ジアルキルアミノ基；アリールアミノ基；ジアリールアミノ基；チオキシ基；またはこれらの組み合わせが挙げられる。

[0144] L^1は（ｍ＋１）価の連結基を表す。連結基としては特に限定されず、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、アルキレン基（好ましくは炭素数１～１０の直鎖または分岐アルキレン基）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数３～１０のシクロアルキレン基）、

アルケニレン基（好ましくは炭素数２１０の直鎖または分岐アルケニレン基）、またはこれらの複数が連結した連結基などを挙げることができる。連結基の総炭素数は、３以下が好ましい。連結基は、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基が好ましく、直鎖または分岐アルキレン基がより好ましく、直鎖アルキレン基がさらに好ましく、エチレン基またはメチレン基が特に好ましく、メチレン基が最も好ましい。

[0145] R^1は１価の有機基を表す。１価の有機基としては、脂肪族基、芳香族基などが挙げられる。脂肪族基、芳香族基については、上述したA^1で説明したものが挙げられる。R^1が表す１価の有機基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、上述したものが挙げられる。

R^1は、カルボキシル基を有する基であることが好ましい。すなわち、R^1は、下記式で表される基が好ましい。

$-L^2-(COOH)_n$

式中、L^2は（ｎ＋１）価の連結基を表し、ｎは１以上の整数を表す。

L^2が表す連結基は、上述したL^1で説明した基が挙げられ、好ましい範囲も同様であり、エチレン基またはメチレン基が特に好ましく、メチレン基が最も好ましい。

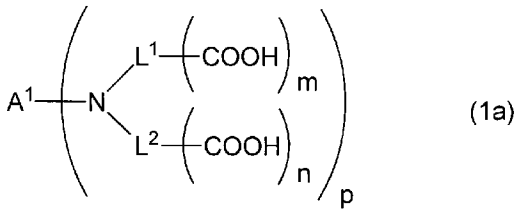
ｎは１以上の整数を表し、１または２が好ましく、１がより好ましい。ｎの上限は、L^2が表す連結基が取り得る置換基の最大数である。ｎが１であれば、２００℃以下の加熱により、沸点の高い３級アミンを発生しやすい。更には、樹脂組成物の安定性を向上できる。

[0146] ｍは１以上の整数を表し、１または２が好ましく、１がより好ましい。ｍの上限は、L^1が表す連結基が取り得る置換基の最大数である。ｍが１であれば、２００℃以下の加熱により、沸点の高い３級アミンを発生しやすい。さらには、樹脂組成物の安定性を向上できる。

ｐは、１以上の整数を表し、１または２が好ましく、１がより好ましい。ｐの上限は、A^1が表す有機基が取り得る置換基の最大数である。ｐが１であれば、２００℃以下の加熱により、沸点の高い３級アミンを発生しやすい。

[0147] 本発明において、式（Ａ１）で表される化合物は、下記式（１ａ）で表される化合物であることが好ましい。

[化27]



(1a)

式（１ａ）中、Ａ^{1}はｐ価の有機基を表し、Ｌ^{1}は（ｍ＋１）価の連結基を表し、Ｌ^{2}は（ｎ＋１）価の連結基を表し、ｍは１以上の整数を表し、ｎは１以上の整数を表し、ｐは１以上の整数を表す。

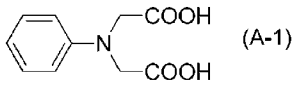
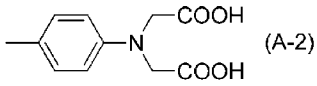
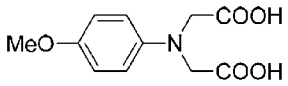
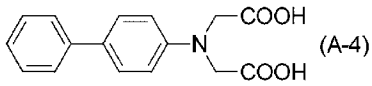
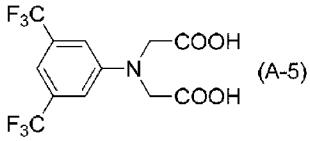
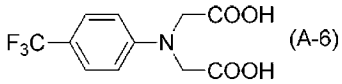
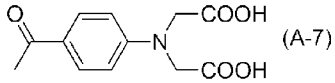
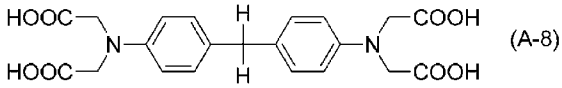
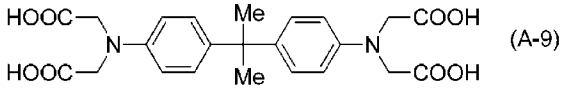
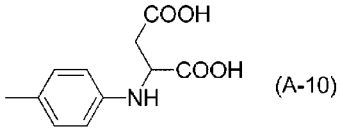
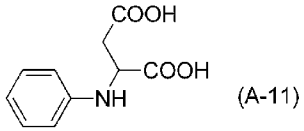
一般式（１ａ）のＡ^{1}、Ｌ^{1}、Ｌ^{2}、ｍ、ｎおよびｐは、一般式（Ａ１）で説明した範囲と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0148] 本発明において、式（Ａ１）で表される化合物は、Ｎ－アリールイミノ二酢酸であることが好ましい。Ｎ－アリールイミノ二酢酸は、一般式（Ａ１）におけるＡ^{1}が芳香族基であり、Ｌ^{1}およびＬ^{2}がメチレン基であり、ｍが１であり、ｎが１であり、ｐが１である化合物である。Ｎ－アリールイミノ二酢酸は、１２０～２００℃にて、沸点の高い３級アミンを発生しやすい。

[0149] 以下に、熱塩基発生剤の具体例を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。これらは、それぞれ単独でまたは２種以上を混合して用いることができる。以下の式中におけるＭｅは、メチル基を表す。以下に示す化合物のうち、（Ａ－１）～（Ａ－１１）、（Ａ－１８）、（Ａ－１９）が、上記式（Ａ１）で表される化合物である。以下に示す化合物のうち、（Ａ－１）～（Ａ－１１）、（Ａ－１８）～（Ａ－２６）がより好ましく、（Ａ－１）～（Ａ－９）、（Ａ－１８）～（Ａ－２１）、（Ａ－２３）、（Ａ－２４）がさらに好ましい。

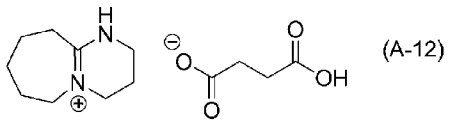
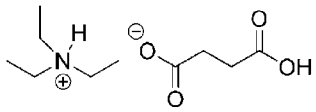
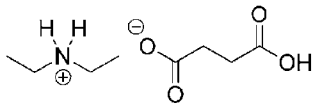
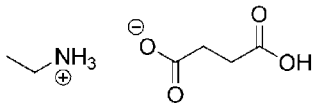
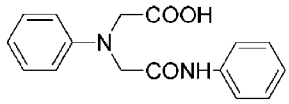
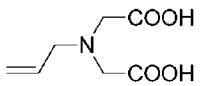
[0150]

[表1]

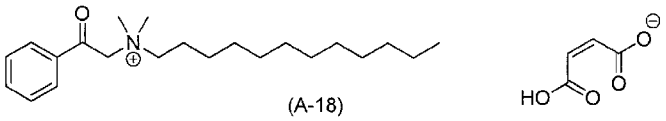
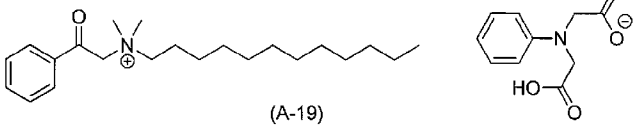
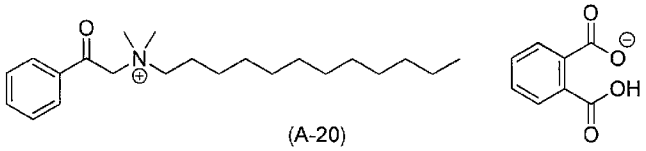
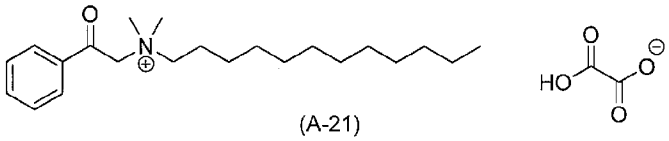
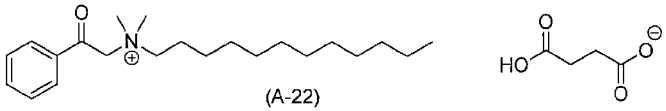
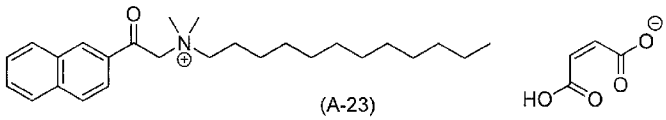
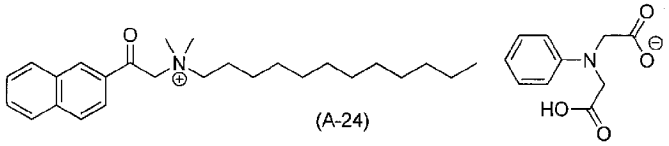
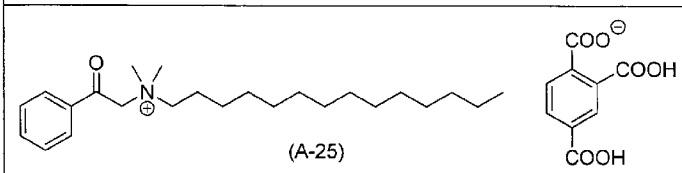
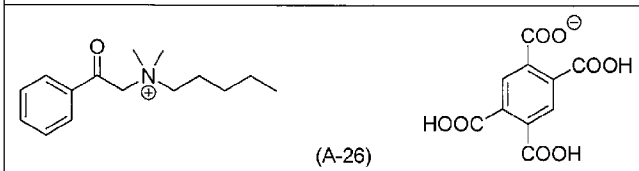
構造	塩基発生温度
 (A-1)	１４５℃
 (A-2)	１４０℃
 (A-3)	１４０℃
 (A-4)	１５０℃
 (A-5)	１５５℃
 (A-6)	１５５℃
 (A-7)	１５５℃
 (A-8)	１４５℃
 (A-9)	１４０℃
 (A-10)	２００℃
 (A-11)	２００℃

[0151]

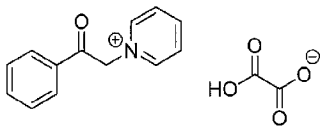
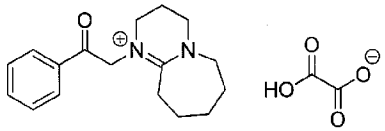
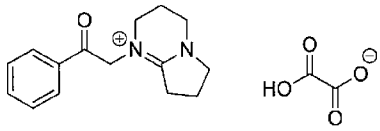
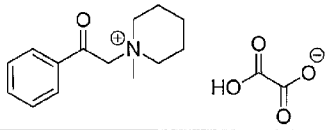
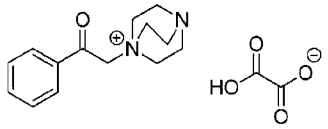
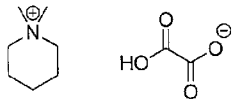
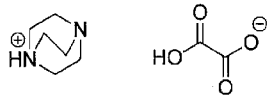
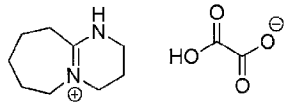
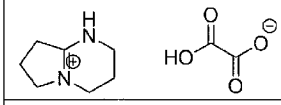
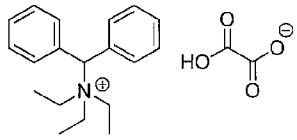
[表2]

構造	塩基発生温度
 (A-12)	１５０℃
 (A-13)	１７０℃
 (A-14)	１７０℃
 (A-15)	１７０℃
 (A-16)	１３０℃
 (A-17)	１９０℃

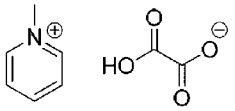
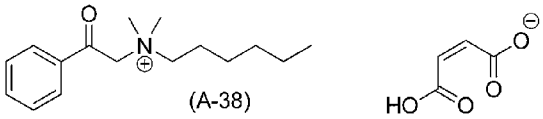
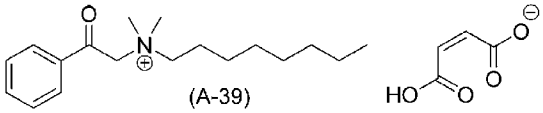
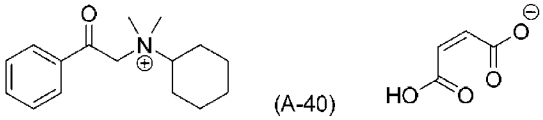
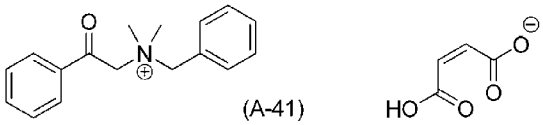
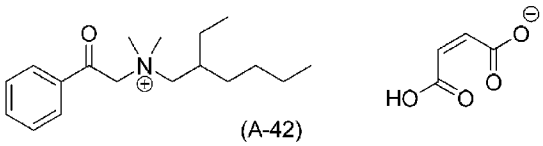
[表3]

構造	塩基発生温度 アニオンのｐＫａ１
 (A-18)	塩基発生温度＝１５０℃ ｐＫａ１＝１．９
 (A-19)	塩基発生温度＝１５０℃ ｐＫａ１＝２．０
 (A-20)	塩基発生温度＝１５０℃ ｐＫａ１＝３．０
 (A-21)	塩基発生温度＝１５０℃ ｐＫａ１＝１．２
 (A-22)	塩基発生温度＝１３０℃ ｐＫａ１＝４．２
 (A-23)	塩基発生温度＝１４０℃ ｐＫａ１＝１．９
 (A-24)	塩基発生温度＝１４０℃ ｐＫａ１＝２．０
 (A-25)	塩基発生温度＝１５０℃ ｐＫａ１＝３．０以下
 (A-26)	塩基発生温度＝１５０℃ ｐＫａ１＝３．０以下

[表4]

構造	塩基発生温度 アニオンのｐＫａ１
 (A-27)	塩基発生温度＝１４０℃ ｐＫａ１＝１．２
 (A-28)	塩基発生温度＝１４０℃ ｐＫａ１＝１．２
 (A-29)	塩基発生温度＝１４０℃ ｐＫａ１＝１．２
 (A-30)	塩基発生温度＝１４０℃ ｐＫａ１＝１．２
 (A-31)	塩基発生温度＝１４０℃ ｐＫａ１＝１．２
 (A-32)	塩基発生温度＝１９０℃ ｐＫａ１＝１．２
 (A-33)	塩基発生温度＝７０℃ ｐＫａ１＝１．２
 (A-34)	塩基発生温度＝８０℃ ｐＫａ１＝１．２
 (A-35)	塩基発生温度＝８０℃ ｐＫａ１＝１．２
 (A-36)	塩基発生温度＝１７０℃ ｐＫａ１＝１．２

[表5]

構造	塩基発生温度 アニオンのｐＫａ１
 (A-37)	塩基発生温度＝１８０℃ ｐＫａ１＝１．２
 (A-38)	塩基発生温度＝１５０℃ ｐＫａ１＝１．９
 (A-39)	塩基発生温度＝１５０℃ ｐＫａ１＝１．９
 (A-40)	塩基発生温度＝１５０℃ ｐＫａ１＝１．９
 (A-41)	塩基発生温度＝１５０℃ ｐＫａ１＝１．９
 (A-42)	塩基発生温度＝１５０℃ ｐＫａ１＝１．９

[0152] 本発明で用いる熱塩基発生剤としては、特願２０１５－０３４３８８号明細書の段落番号００１５～００５５に記載の化合物も好ましく用いられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0153] 熱塩基発生剤を用いる場合、樹脂組成物における熱塩基発生剤の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し、０．１～５０質量％が好ましい。下限は、０．５質量％以上がより好ましく、１質量％以上がさらに好ましい。上限は、３０質量％以下がより好ましく、２０質量％以下がさらに好ましい。

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

[0154] ＜＜熱ラジカル重合開始剤＞＞

本発明における樹脂組成物は、熱ラジカル重合開始剤を含んでいてもよい。熱ラジカル重合開始剤としては、公知の熱ラジカル重合開始剤を用いるこ

とができる。熱ラジカル重合開始剤は、熱のエネルギーによってラジカルを発生し、重合性化合物などの重合反応を開始または促進させる化合物である。熱ラジカル重合開始剤を添加することによって、ポリイミド前駆体などの環化反応を進行させる際に、重合性化合物などの重合反応を進行させることができる。また、ポリイミド前駆体がラジカル重合性基を含む場合は、ポリイミド前駆体の環化と共に、ポリイミド前駆体の重合反応を進行させることもできるので、より高耐熱化が達成できることとなる。

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

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

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

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

[0155] 樹脂組成物が熱ラジカル重合開始剤を含有する場合、熱ラジカル重合開始剤の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し０．１～５０質量％が好ましく、０．１～３０質量％がより好ましく、０．１～２０質量％が特に好ましい。また、重合性化合物１００質量部に対し、熱ラジカル重合開始剤を０．１～５０質量部含むことが好ましく、０．５～３０質量部含むことがより好ましい。この態様によれば、より耐熱性に優れた硬化膜を形成しやすい。熱ラジカル重合開始剤は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。熱ラジカル重合開始剤が２種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ま

しい。

[0156] ＜＜防錆剤＞＞

本発明における樹脂組成物には、防錆剤を含有することが好ましい。樹脂組成物が防錆剤を含むことにより、金属層（金属配線）由来の金属イオンが樹脂組成物層内へ移動することを効果的に抑制できる。防錆剤としては、特開２０１３－１５７０１号公報の段落００９４に記載の防錆剤、特開２００９－２８３７１１号公報の段落００７３～００７６に記載の化合物、特開２０１１－５９６５６号公報の段落００５２に記載の化合物、特開２０１２－１９４５２０号公報の段落０１１４、０１１６および０１１８に記載の化合物などを使用することができる。具体的には、複素環（ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、イソチアゾール環、テトラゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、２Ｈ－ピラン環および６Ｈ－ピラン環、トリアジン環）を有する化合物、チオ尿素類およびメルカプト基を有する化合物、ヒンダードフェノール系化合物、サリチル酸誘導体系化合物、ヒドラジド誘導体系化合物が挙げられる。なかでも、トリアゾール、ベンゾトリアゾール等のトリアゾール系化合物、テトラゾール、ベンゾテトラゾール等のテトラゾール系化合物が好ましく、１，２，４－トリアゾール、１，２，３－ベンゾトリアゾール、５－メチル－１Ｈ－ベンゾトリアゾール、１Ｈ－テトラゾール、５－メチル－１Ｈ－テトラゾール、５－フェニル－１Ｈ－テトラゾールがより好ましく、１Ｈ－テトラゾールが最も好ましい。市販品としては、ＫＥＭＩＴＥＣ　ＢＴ－Ｃ（ケミプロ化成（株）製、１，２，３－ベンゾトリアゾール）、１ＨＴ（東洋紡（株）製、１Ｈ－テトラゾール）、Ｐ５Ｔ（東洋紡（株）製、５－フェニル－１Ｈ－テトラゾール）などが挙げられる。また、ＫＥＭＩＮＯＸ　１７９（ケミプロ化成（株）製）を用いることも好ましい。

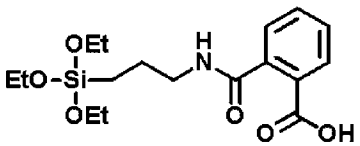
[0157] 樹脂組成物が防錆剤を含有する場合、防錆剤の含有量は樹脂１００質量部

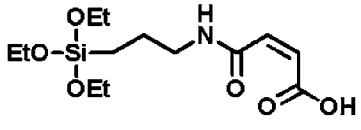
に対して０．１～１０質量部が好ましく、０．２～５質量部がより好ましい。防錆剤は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。２種以上用いる場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

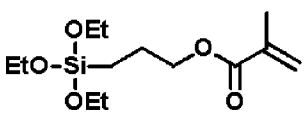
[0158] ＜＜シランカップリング剤＞

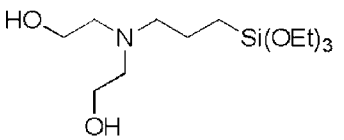
本発明における樹脂組成物は、電極や配線などに用いられる金属材料との接着性を向上させるためシランカップリング剤を含んでいることが好ましい。シランカップリング剤の例としては、特開２０１４－１９１００２号公報の段落００６２～００７３に記載の化合物、国際公開ＷＯ２０１１／０８０９９２Ａ１号の段落００６３～００７１に記載の化合物、特開２０１４－１９１２５２号公報の段落００６０～００６１に記載の化合物、特開２０１４－４１２６４号公報の段落００４５～００５２に記載の化合物、国際公開ＷＯ２０１４／０９７５９４号の段落００５５に記載の化合物が挙げられる。また、特開２０１１－１２８３５８号公報の段落００５０～００５８に記載のように異なる２種以上のシランカップリング剤を用いることも好ましい。また、シランカップリング剤は、２－（（３－（トリエトキシシリル）プロピル）カルバモイル）安息香酸、トリエトキシシリルプロピルマレインアミド酸、下記化合物を用いることも好ましい。以下の式中、Ｅｔはエチル基を表す。市販品としては、ＫＢＭ－６０２（信越化学工業（株）製、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン）などを用いることもできる。

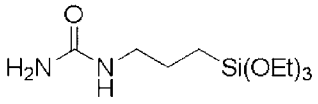
[化28]











[0159] シランカップリング剤の含有量は、樹脂１００質量部に対して０．１～３０質量部であることが好ましく、０．５～１５質量部であることがより好ましい。シランカップリング剤の含有量を０．１質量部以上とすることで得られる膜の金属層との接着性が良好となり、シランカップリング剤の含有量を３０質量部以下とすることで得られる膜の耐熱性、機械特性が良好となる。シランカップリング剤は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。２種以上用いる場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0160] ＜＜溶剤＞＞

本発明において、樹脂組成物を塗布によって層状にする場合、樹脂組成物に溶剤を配合することが好ましい。溶剤としては、公知の溶剤を任意に使用できる。例えば、エステル類、エーテル類、ケトン類、芳香族炭化水素類、スルホキシド類などの化合物が挙げられる。

エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸－ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、γ－ブチロラクトン、ε－カプロラクトン、δ－バレロラクトン、アルキルオキシ酢酸アルキル（例えば、アルキルオキシ酢酸メチル、アルキルオキシ酢酸エチル、アルキルオキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、３－アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば３－アルキルオキシプロピオン酸メチル、３－アルキルオキシプロピオン酸エチル等（例えば、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル等））、２－アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、２－アルキルオキシプロピオン酸メチル、２－アルキルオキシプロピオン酸エチル、２－アルキルオキシプロピオン酸プロピル等（例えば、２－メトキシプロピオン酸メチル、２－メトキシプロピオン酸エチル、２－メトキシプロピオン酸プロピル、２－エトキシプロピオン酸メチル、２－エトキシプロピオン

酸エチル））、２－アルキルオキシ－２－メチルプロピオン酸メチルおよび２－アルキルオキシ－２－メチルプロピオン酸エチル（例えば、２－メトキシ－２－メチルプロピオン酸メチル、２－エトキシ－２－メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、２－オキソブタン酸メチル、２－オキソブタン酸エチル等が好適に挙げられる。

エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等が好適に挙げられる。

ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン等が好適に挙げられる。

芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン、アニソール、リモネン等が好適に挙げられる。

スルホキシド類としてジメチルスルホキシド等が好適に挙げられる。

[0161] 溶剤は、塗布面性状の改良などの観点から、２種以上を混合する形態も好ましい。なかでも、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、２－ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、γ－ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、およびプロピレ

ングリコールメチルエーテルアセテートから選択される２種以上で構成される混合溶液が好ましい。ジメチルスルホキシドとγ－ブチロラクトンとの併用が特に好ましい。

[0162] 樹脂組成物が溶剤を有する場合、溶剤の含有量は、塗布性の観点から、樹脂組成物の全固形分濃度が５～８０質量％になる量とすることが好ましく、５～７０質量％がさらに好ましく、１０～６０質量％が特に好ましい。溶剤含有量は、所望の厚さと塗布方法によって調節すればよい。例えば塗布方法がスピンコートやスリットコートであれば上記範囲の固形分濃度となる溶剤の含有量が好ましい。スプレーコートであれば０．１質量％～５０質量％になる量とすることが好ましく、１．０質量％～２５質量％とすることが好ましい。塗布方法によって溶剤量を調節することで、所望の厚さの樹脂組成物層を均一に形成することができる。

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

また、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドおよびＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドの含有量は、膜強度の観点から、樹脂組成物の全質量に対して５質量％未満が好ましく、１質量％未満がより好ましく、０．５質量％未満がさらに好ましく、０．１質量％未満が一層好ましい。

[0163] ＜＜増感色素＞＞

本発明における樹脂組成物は、増感色素を含んでいてもよい。増感色素は、特定の活性放射線を吸収して電子励起状態となる。電子励起状態となった増感色素は、熱塩基発生剤、光塩基発生剤、熱ラジカル重合開始剤、光重合開始剤などと接触して、電子移動、エネルギー移動、発熱などの作用が生じる。これにより、熱塩基発生剤、光塩基発生剤、熱ラジカル重合開始剤、光重合開始剤は化学変化を起こして分解し、ラジカル、酸或いは塩基を生成する。増感色素の詳細については、特開２０１６－０２７３５７号公報の段落０１６１～０１６３の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる

。樹脂組成物が増感色素を含む場合、増感色素の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し、０．０１～２０質量％が好ましく、０．１～１５質量％がより好ましく、０．５～１０質量％がさらに好ましい。増感色素は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

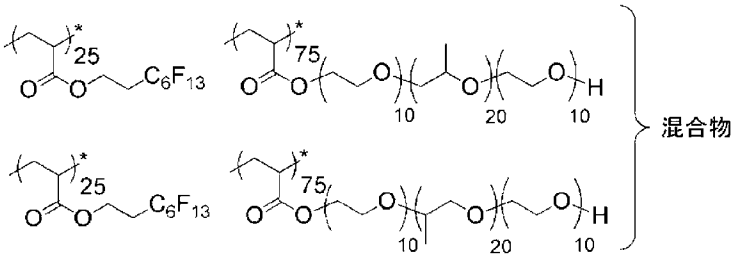
[0164] ＜＜連鎖移動剤＞＞

本発明における樹脂組成物は、連鎖移動剤を含有してもよい。連鎖移動剤は、例えば高分子辞典第三版（高分子学会編、２００５年）６８３－６８４頁に定義されている。連鎖移動剤としては、例えば、分子内にＳＨ、ＰＨ、ＳｉＨ、ＧｅＨを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成し得る。特に、チオール化合物（例えば、２－メルカプトベンズイミダゾール類、２－メルカプトベンズチアゾール類、２－メルカプトベンズオキサゾール類、３－メルカプトトリアゾール類、５－メルカプトテトラゾール類等）を好ましく用いることができる。樹脂組成物が連鎖移動剤を含有する場合、連鎖移動剤の含有量は、樹脂組成物の全固形分１００質量部に対し、好ましくは０．０１～２０質量部、より好ましくは１～１０質量部、さらに好ましくは１～５質量部である。連鎖移動剤は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。連鎖移動剤が２種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0165] ＜＜界面活性剤＞＞

本発明における樹脂組成物には、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。また、下記界面活性剤も好ましい。

[化29]



[0166] 樹脂組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対して、０．００１～２．０質量％が好ましく、より好ましくは０．００５～１．０質量％である。界面活性剤は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。界面活性剤を２種以上含有する場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0167] ＜＜高級脂肪酸誘導体＞＞

本発明における樹脂組成物には、酸素に起因する重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体を添加して、塗布後の乾燥の過程で組成物の表面に偏在させてもよい。樹脂組成物が高級脂肪酸誘導体を有する場合、高級脂肪酸誘導体の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対して、０．１～１０質量％が好ましい。高級脂肪酸誘導体は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。高級脂肪酸誘導体が２種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0168] ＜＜その他の添加剤＞＞

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

[0169] ＜＜＜その他の含有物質についての制限＞＞＞

本発明における樹脂組成物の水分含有量は、塗布面性状の観点から、５質量％未満が好ましく、１質量％未満がさらに好ましく、０．６質量％未満が

特に好ましい。

[0170] 本発明における樹脂組成物の金属含有量は、絶縁性の観点から、５質量ｐｐｍ（ｐａｒｔｓ　ｐｅｒ　ｍｉｌｌｉｏｎ）未満が好ましく、１質量ｐｐｍ未満がさらに好ましく、０．５質量ｐｐｍ未満が特に好ましい。金属としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、クロム、ニッケルなどが挙げられる。金属を複数含む場合は、これらの金属の合計が上記範囲であることが好ましい。

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

[0171] 本発明における樹脂組成物は、ハロゲン原子の含有量が、配線腐食性の観点から、５００質量ｐｐｍ未満が好ましく、３００質量ｐｐｍ未満がより好ましく、２００質量ｐｐｍ未満が特に好ましい。中でも、ハロゲンイオンの状態で存在するものは、５質量ｐｐｍ未満が好ましく、１質量ｐｐｍ未満がさらに好ましく、０．５質量ｐｐｍ未満が特に好ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子および臭素原子が挙げられる。塩素原子および臭素原子、あるいは塩化物イオンおよび臭化物イオンの合計がそれぞれ上記範囲であることが好ましい。

[0172] ＜樹脂組成物の調製＞

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

また、樹脂組成物中のゴミや微粒子等の異物を除去する目的で、フィルターを用いたろ過を行うことが好ましい。フィルター孔径は、１μｍ以下が好ましく、０．５μｍ以下がより好ましく、０．１μｍ以下がさらに好ましい。フィルターの材質は、ポリテトラフロロエチレン、ポリエチレンまたはナイロンが好ましい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものを用

いてもよい。フィルターろ過工程では、複数種のフィルターを直列または並列に接続して用いてもよい。複数種のフィルターを使用する場合は、孔径および／または材質が異なるフィルターを組み合わせて使用しても良い。また、各種材料を複数回ろ過してもよい。複数回ろ過する場合は、循環ろ過であっても良い。また、加圧してろ過を行ってもよい。加圧してろ過を行う場合、加圧する圧力は０．０５ＭＰａ以上０．３ＭＰａ以下が好ましい。

フィルターを用いたろ過の他、吸着材を用いた不純物の除去処理を行っても良い。フィルターろ過と吸着材を用いた不純物除去処理とを組み合わせても良い。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができる。例えば、シリカゲル、ゼオライトなどの無機系吸着材、活性炭などの有機系吸着材が挙げられる。

[0173] ＜積層体の製造方法＞

次に、本発明の積層体の製造方法について説明する。本発明の積層体の製造方法は、上述した本発明のパターン形成方法を含む。

[0174] 本発明の積層体の製造方法は、ネガ型感光性樹脂組成物層形成工程、露光工程、現像工程および加熱工程を行って支持体上に樹脂層のパターンを形成した後、金属層形成工程と、ネガ型感光性樹脂組成物層形成工程、露光工程、現像工程および加熱工程をこの順で行うパターン形成工程とを、交互に２～７回行うことが好ましく、２～５回行うことがより好ましい。このようにすることで、ネガ型感光性樹脂組成物層から形成される樹脂層と金属層とが交互に複数積層した多層配線構造の積層体を製造することができる。また、このような多層配線構造の積層体においては、厚み差の大きいパターンを形成することが多い。特に、樹脂層の積層数が多くなるに伴い、より厚み差の大きいパターンを形成することが多くなる。また、従来の方法では工程数が大幅に増えて手間を要する傾向がある。また、樹脂層の積層数が多くなるに伴い、支持体などに反りが生じやすく、従来の方法ではパターンの均一性を保つことが難しい傾向にあった。これに対し、本発明によれば、このような多層配線構造の積層体においても、樹脂層（ネガ型感光性樹脂組成物層）に

対して効率よくパターンを形成できる。このため、このような積層体の製造において本発明のパターン形成方法を用いることで、本発明の効果がより顕著に発揮されやすい。

[0175] 図３は、多層配線構造の積層体の一例を示した図である。図中の符号５００は、積層体を示し、符号２０１～２０４は樹脂層を示し、符号３０１～３０３は金属層を示している。また、図２における符号Ａが本発明のパターン形成方法により形成された、同時に形成する厚さの異なるパターンのうち最も薄いパターンの厚さであり、符号Ｂが、同時に形成する厚さの異なるパターンのうち最も厚いパターンの厚さである。

[0176] 図３に示す積層体について説明する。樹脂層２０１には所望のパターンが形成されている。このパターンはネガ型現像によって形成されている。樹脂層２０１の表面には金属層３０１が形成されている。この金属層３０１は樹脂層２０１に形成された溝４０１の表面の一部を覆うように形成されている。

金属層３０１上には、樹脂層２０２が形成されている。樹脂層２０２には所望のパターンが形成されて金属層３０１の一部が樹脂層２０２から露出している。このパターンはネガ型現像によって形成されている。樹脂層２０２の表面には金属層３０２が形成されている。この金属層３０２は樹脂層２０２に形成された溝４０２の表面の一部を覆うように形成され、樹脂層２０２から露出した金属層３０１と電気的に接続している。

金属層３０２上には、樹脂層２０３が形成されている。樹脂層２０３には所望のパターンが形成されて、金属層３０２の一部が樹脂層２０３から露出している。このパターンはネガ型現像によって形成されている。樹脂層２０３の表面には金属層３０３が形成されている。この金属層３０３は樹脂層２０３に形成された溝４０３の表面の一部を覆うように形成されており、樹脂層２０３から露出した金属層３０２と電気的に接続している。

金属層３０３上には、樹脂層２０４が形成されている。樹脂層２０４には所望のパターンが形成されて、金属層３０３の一部が樹脂層２０４から露出

している。また、図３では金属層３０２の一部も樹脂層２０４から露出している。

この積層体は、樹脂層２０１～２０４が絶縁膜として働き、金属層３０１～３０３が配線層として機能する。このような積層体は、電子デバイスにおける再配線層として好ましく用いることができる。

[0177] ＜電子デバイスの製造方法＞

次に、本発明の電子デバイスの製造方法を説明する。本発明の電子デバイスの製造方法は、上述した本発明のパターン形成方法を含む。本発明のパターン形成方法を適用して得られる電子デバイスの一実施形態について図面を用いて説明する。図４に示す電子デバイス１００は、いわゆる３次元実装デバイスであり、複数の半導体素子（半導体チップ）１０１ａ～１０１ｄが積層した積層体１０１が、配線基板１２０上に配置されている。なお、この実施形態では、半導体素子（半導体チップ）の積層数が４層である場合を中心に説明するが、半導体素子（半導体チップ）の積層数は特に限定されるものではなく、例えば、２層、８層、１６層、３２層等であってもよい。また、１層であってもよい。

[0178] 複数の半導体素子１０１ａ～１０１ｄは、いずれもシリコン基板等の半導体ウエハからなる。

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

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

[0179] 積層体１０１は、貫通電極を有さない半導体素子１０１ａと、貫通電極１０２ｂ～１０２ｄを有する半導体素子１０１ｂ～１０１ｄとをフリップチップ接続した構造を有している。

すなわち、貫通電極を有さない半導体素子１０１ａの電極パッドと、これに隣接する貫通電極１０２ｂを有する半導体素子１０１ｂの半導体素子１０

１ａ側の接続パッドが、半田バンプ等の金属バンプ１０３ａで接続され、貫通電極１０２ｂを有する半導体素子１０１ｂの他側の接続パッドが、それに隣接する貫通電極１０２ｃを有する半導体素子１０１ｃの半導体素子１０１ｂ側の接続パッドと、半田バンプ等の金属バンプ１０３ｂで接続されている。同様に、貫通電極１０２ｃを有する半導体素子１０１ｃの他側の接続パッドが、それに隣接する貫通電極１０２ｄを有する半導体素子１０１ｄの半導体素子１０１ｃ側の接続パッドと、半田バンプ等の金属バンプ１０３ｃで接続されている。

[0180] 各半導体素子１０１ａ～１０１ｄの間隙には、アンダーフィル層１１０が形成されており、各半導体素子１０１ａ～１０１ｄは、アンダーフィル層１１０を介して積層している。

[0181] 積層体１０１は、配線基板１２０上に積層されている。

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

[0182] 配線基板１２０の一方の面には、表面電極１２０ａが設けられている。

配線基板１２０と積層体１０１との間には、再配線層１０５が形成された絶縁層１１５が配置されており、配線基板１２０と積層体１０１とは、再配線層１０５を介して電気的に接続されている。絶縁層１１５は、本発明のパターン形成方法を用いて形成してなるものである。絶縁層１１５は、図３に示すような多層配線構造の積層体であってもよい。

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

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

アンダーフィル層１１０ｂが形成されている。

実施例

[0183] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「％」および「部」は質量基準である。ＮＭＲは、核磁気共鳴の略称である。

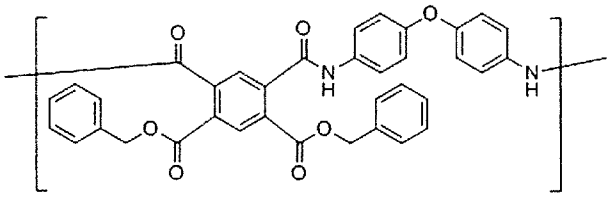
[0184] （合成例１）

［ピロメリット酸二無水物、４，４’－オキシジアニリンおよびベンジルアルコールからのポリイミド前駆体（Ｐ－１：ラジカル重合性基を有さないポリイミド前駆体）の合成］

１４．０６ｇ（６４．５ミリモル）のピロメリット酸二無水物（１４０℃で１２時間乾燥）と、１４．２２ｇ（１３１．５８ミリモル）のベンジルアルコールとを、５０ｍｌのＮ－メチルピロリドンに懸濁させ、モレキュラーシーブで乾燥させた。懸濁液を１００℃で３時間加熱した。加熱を開始してから数分後に透明な溶液が得られた。反応混合物を室温に冷却し、２１．４３ｇ（２７０．９ミリモル）のピリジンおよび９０ｍｌのＮ－メチルピロリドンを加えた。次いで、反応混合物を－１０℃に冷却し、温度を－１０±４℃に保ちながら１６．１２ｇ（１３５．５ミリモル）の$SOCl_2$を１０分かけて加えた。$SOCl_2$を加えている間、粘度が増加した。５０ｍｌのＮ－メチルピロリドンで希釈した後、反応混合物を室温で２時間撹拌した。次いで、１００ｍｌのＮ－メチルピロリドンに１１．０８ｇ（５８．７ミリモル）の４，４’－オキシジアニリンを溶解させた溶液を、２０～２３℃で２０分かけて反応混合物に滴下した。次いで、反応混合物を室温で１晩撹拌した。次いで、５リットルの水の中でポリイミド前駆体を沈殿させ、水－ポリイミド前駆体混合物を５０００ｒｐｍの速度で１５分間撹拌した。ポリイミド前駆体を濾取し、再度４リットルの水に投入してさらに３０分間撹拌し再び濾過した。次いで、得られたポリイミド前駆体を減圧下で、４５℃で３日間乾燥し、下記式で表される繰り返し単位を含むポリイミド前駆体（Ｐ－１）を

得た。

[化30]

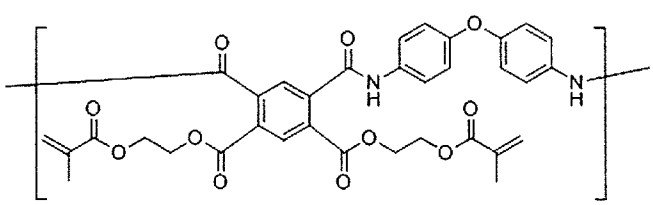


[0185] （合成例２）

［ピロメリット酸二無水物、４，４’－オキシジアニリンおよび２－ヒドロキシエチルメタクリレートからのポリイミド前駆体（Ｐ－２：ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体）の合成］

１４．０６ｇ（６４．５ミリモル）のピロメリット酸二無水物（１４０℃で１２時間乾燥した）と、１８．６ｇ（１２９ミリモル）の２－ヒドロキシエチルメタクリレートと、０．０５ｇのハイドロキノンと、１０．７ｇのピリジンと、１４０ｇのダイグライム（ジエチレングリコールジメチルエーテル）とを混合し、６０℃の温度で１８時間撹拌して、ピロメリット酸と２－ヒドロキシエチルメタクリレートとのジエステルを製造した。次いで、得られたジエステルを$SOCl_2$により塩素化した後、合成例１と同様の方法で４，４’－オキシジアニリンでポリイミド前駆体に変換し、合成例１と同様の方法で、下記式で表される繰り返し単位を含むポリイミド前駆体（Ｐ－２）を得た。

[化31]



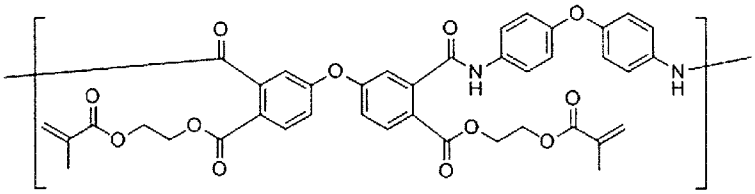
[0186] （合成例３）

［４，４’－オキシジフタル酸無水物、４，４’－オキシジアニリンおよび２－ヒドロキシエチルメタクリレートからのポリイミド前駆体（Ｐ－３：ラ

ジカル重合性基を有するポリイミド前駆体）の合成]

２０．０ｇ（６４．５ミリモル）の４，４’－オキシジフタル酸無水物（１４０℃で１２時間乾燥した）と、１８．６ｇ（１２９ミリモル）の２－ヒドロキシエチルメタクリレートと、０．０５ｇのハイドロキノンと、１０．７ｇのピリジンと、１４０ｇのダイグライムとを混合し、６０℃の温度で１８時間撹拌して、４，４’－オキシジフタル酸と２－ヒドロキシエチルメタクリレートとのジエステルを製造した。次いで、得られたジエステルを$SOCl_2$により塩素化した後、合成例１と同様の方法で４，４’－オキシジアニリンでポリイミド前駆体に変換し、合成例１と同様の方法で、下記式で表される繰り返し単位を含むポリイミド前駆体（Ｐ－３）を得た。

[化32]



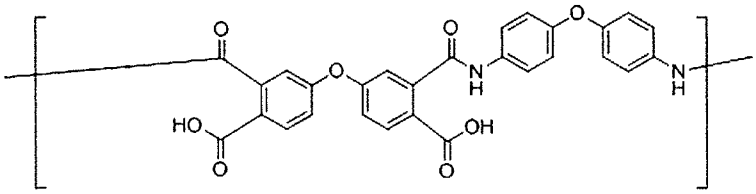
[0187]（合成例４）

［４，４’－オキシジフタル酸無水物、および４，４’－オキシジアニリンからのポリイミド前駆体（Ｐ－４：カルボキシル基を有するポリイミド前駆体）の合成]

２０．０ｇ（６４．５ミリモル）の４，４’－オキシジフタル酸無水物（１４０℃で１２時間乾燥した）を１８０ｍｌのＮＭＰ（Ｎ－メチル－２－ピロリドン）に溶解させて、さらに２１．４３ｇ（２７０．９ミリモル）のピリジンを加えて、反応液を－１０℃に冷却し、温度を－１０±４℃に保ちながら、１１．０８ｇ（５８．７ミリモル）の４，４’－オキシジアニリンをＮＭＰ１００ｍｌに溶解させた溶解液を３０分かけて滴下し、次いで反応混合液を室温で１晩撹拌した。次いで、５リットルの水に投入してポリイミド前駆体を沈殿させ、水－ポリイミド前駆体混合物を５０００ｒｐｍの速度で１５分間撹拌した。ポリイミド前駆体を濾取し、再度４リットルの水に投入し

てさらに３０分間撹拌し、再び濾取した。次いで、得られたポリイミド前駆体を減圧下、４５℃で３日間乾燥して、下記式で表される繰り返し単位を含むポリイミド前駆体（Ｐ－４）を得た。

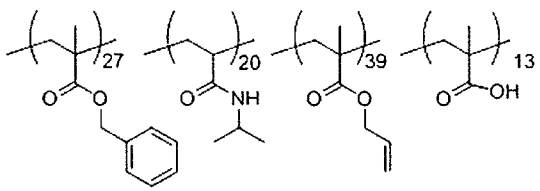
[化33]



[0188] （合成例５）[アクリル系ポリマー（Ｐ－６）の合成]

２７．０ｇ（１５３．２ミリモル）のベンジルメタクリレート、２０ｇ（１５７．３ミリモル）のＮ－イソプロピルメタクリルアミド、３９ｇ（３０９．２ミリモル）のメタクリル酸アリル、１３ｇ（１５１．０ミリモル）のメタクリル酸、重合開始剤（Ｖ－６０１、和光純薬工業製）３．５５ｇ（１５．４ミリモル）、および３－メトキシ－２－プロパノール３００ｇを混合した。混合液を、窒素雰囲気下、７５℃に加熱した３－メトキシ－２－プロパノール３００ｇの中に、２時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに窒素雰囲気下、７５℃で２時間撹拌した。反応終了後、５リットルの水に投入してポリマーを沈殿させて、５０００ｒｐｍの速度で１５分間撹拌した。アクリル樹脂を濾取し、再度４リットルの水に投入してさらに３０分間撹拌し、再び濾取した。次いで、得られたアクリル樹脂を減圧下、４５℃で３日間乾燥して、下記式で表されるアクリル系ポリマー（Ｐ－６）を得た。

[化34]



[0189] ＜ネガ型感光性樹脂組成物の調製＞

下記記載の成分を混合し、均一な溶液として、ネガ型感光性樹脂組成物の

塗布液を調製した。

（組成）

樹脂：下記表に記載の質量部

ラジカル重合性化合物：下記表に記載の質量部

光ラジカル重合開始剤：下記表に記載の質量部

シランカップリング剤：下記表に記載の質量部

防錆剤：下記表に記載の質量部

重合禁止剤：下記表に記載の質量部

塩基発生剤：下記表に記載の質量部

溶剤１（ジメチルスルホキシド）：１００質量部

溶剤２（γ－ブチロラクトン）：２５質量部

[0190] ＜ネガ型感光性組成物の解像性の評価＞

Ｓｉ基板上に、ネガ型感光性樹脂組成物を塗布して、塗布膜を形成した。次いで、１００℃のホットプレートを用いて２４０秒間加熱処理を行い膜厚１５μｍのネガ型感光性樹脂組成物層を形成した。次いで、ネガ型感光性樹脂組成物層に対し、ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を使用して、１５μｍ四方のベイヤーを有するパターンマスクを介してｉ線（３６５ｎｍの波長の光）を１００～１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて１００ｍＪ／ｃｍ^{2}ずつ露光量を変化させて照射し、次いで、露光後のネガ型感光性樹脂組成物層が形成されているＳｉ基板をスピン・シャワー現像機（ＤＷ－３０型；（株）ケミトロニクス製）の水平回転テーブル上に載置し、シクロペンタノンを用いて２３℃で６０秒間現像を行なって未露光部を現像除去してパターンを形成した。ネガ型感光性組成物の解像性を以下の基準で評価した。なお、下地基板の露出幅が１５μｍ±３μｍである場合を、線幅１５μｍのパターン（１５μｍ四方のパターン）を解像可能であるとした。

Ａ：厚さ１５μｍ、線幅１５μｍのパターンを解像可能な露光量の最大値と最小値との差が９００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上である。

Ｂ：厚さ１５μｍ、線幅１５μｍのパターンを解像可能な露光量の最大値

と最小値との差が６００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上９００ｍＪ／ｃｍ^{2}未満である。

Ｃ：厚さ１５μｍ、線幅１５μｍのパターンを解像可能な露光量の最大値と最小値との差が６００ｍＪ／ｃｍ^{2}未満である。

[0191] [表6]

	組成																解像性
	樹脂		ラジカル重合性化合物		光ラジカル重合開始剤		シランカップリング剤		防錆剤		重合禁止剤		塩基発生剤				
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部			
組成物1	P-3	82.62	B-1	12.4	C-2	2.89	D-3	1.65	E-1	0.27	F-2	0.17	-	-			C
組成物2	P-2	82.62	B-4	12.4	C-4	2.89	D-1	1.65	E-1	0.27	F-2	0.17	A-21	0.17			B
組成物3	P-3	82.62	B-1	12.4	C-1	2.89	D-3	1.65	E-1	0.27	F-1	0.17	-	-			B
組成物4	P-3	82.62	B-4	12.4	C-1	2.89	D-2	1.65	E-1	0.27	F-2	0.17	-	-			B
組成物5	P-3	82.62	B-1	12.4	C-3	2.89	D-3	1.65	E-1	0.27	F-2	0.17	-	-			C
組成物6	P-3	82.62	B-1	12.4	C-1	2.89	D-3	1.65	E-1	0.27	F-3	0.17	-	-			B
組成物7	P-3	82.62	B-1	12.4	C-1	2.89	D-3	1.65	E-1	0.27	F-2	0.17	-	-			A
組成物8	P-1	82.62	B-1	12.4	C-1	2.89	D-3	1.65	E-1	0.27	F-2	0.17	A-1	0.17			B
組成物9	P-3	82.62	B-1	12.4	C-1	2.89	D-3	1.65	E-1	0.27	F-2	0.17	A-1	0.17			B
組成物10	P-2	82.62	B-1	12.4	C-1	2.89	D-3	1.65	E-1	0.27	F-2	0.17	-	-			B
組成物11	P-3	82.62	B-1	12.4	C-1	2.89	D-3	1.65	E-1	0.27	F-2	0.17	-	-			B
組成物12	P-3	82.62	B-4	12.4	C-1	2.89	D-3	1.65	E-1	0.27	F-2	0.17	A-21	0.17			B
組成物13	P-3	82.62	B-2	12.4	C-1	2.89	D-3	1.65	E-1	0.27	F-2	0.17	-	-			B
組成物14	P-3	82.62	B-1	12.4	C-1	2.89	D-3	1.65	E-2	0.27	F-2	0.17	-	-			B
組成物15	P-1	82.62	B-1	12.4	C-1	2.89	D-3	1.65	E-1	0.27	F-2	0.17	-	-			B
組成物16	P-4	82.62	B-1	12.4	C-1	2.89	D-3	1.65	E-1	0.27	F-2	0.17	-	-			B
組成物17	P-3	82.62	B-1	12.4	C-1	2.89	D-3	1.65	E-1	0.27	F-2	0.17	A-40	0.17			A
組成物18	P-3	82.62	B-3	12.4	C-1	2.89	D-3	1.65	E-2	0.27	F-1	0.17	A-40	0.17			B
組成物19	P-3	82.62	B-3	12.4	C-1	2.89	D-3	1.65	E-1	0.27	F-2	0.17	-	-			B
組成物20	P-3	82.62	B-1	12.4	C-1	2.89	D-3	1.65	E-3	0.27	F-2	0.17	-	-			B
組成物21	P-3	82.62	B-1	12.4	C-1	2.89	D-3	1.65	E-1	0.27	F-2	0.17	A-43	0.17			B
組成物22	P-3	82.62	B-4	12.4	C-1	2.89	D-1	1.65	E-1	0.27	F-2	0.17	-	-			B
組成物23	P-3	82.62	B-1	12.4	C-4	2.89	D-3	1.65	E-1	0.27	F-2	0.17	-	-			C
組成物24	P-5	82.62	B-1	12.4	C-1	2.89	D-3	1.65	E-1	0.27	F-2	0.17	-	-			D
組成物25	P-6	60.5	B-1	12.4	C-1	2.89	D-3	1.65	E-1	0.27	F-2	0.17	-	-			D
組成物26	P-7	50.2	B-1	12.4	C-1	2.89	D-3	1.65	E-1	0.27	F-2	0.17	-	-			D

[0192] 表に記載した略称は以下の通りである。

（樹脂）

Ｐ－１～Ｐ－４：合成例１～４で合成したポリイミド前駆体（Ｐ－１）～（Ｐ－４）

Ｐ－５：Ｍａｔｒｉｍｉｄ５２１８（Ｈｕｎｔｓｍａｎ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ製、閉環型ポリイミド）

Ｐ－６：合成例５で合成したアクリル系ポリマー（Ｐ－６）

Ｐ－７：ポリメタクリル酸メチル（Ｍｗ＝１５０００、シグマアルドリッチジャパン合同会社製）

[0193]（ラジカル重合性化合物）

Ｂ－１：ＳＲ２０９（サートマー社製、テトラエチレングリコールジアクリレート）

Ｂ－２：ＮＫエステルＡ－９３００（新中村化学工業（株）製、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート）

Ｂ－３：Ａ－ＴＭＭＴ（新中村化学工業（株）製、ペンタエリスリトールテトラアクリレート）

Ｂ－４：Ａ－ＤＰＨ（新中村化学工業（株）製、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート）

[0194]（光ラジカル重合開始剤）

Ｃ－１：ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０１（ＢＡＳＦ社製、オキシム化合物）

Ｃ－２：ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０２（ＢＡＳＦ社製、オキシム化合物）

Ｃ－３：ＩＲＧＡＣＵＲＥ－７８４（ＢＡＳＦ製、メタロセン化合物）

Ｃ－４：アデカアークルズＮＣＩ－８３１（（株）ＡＤＥＫＡ製、オキシム化合物）

[0195]（シランカップリング剤）

Ｄ－１：ＫＢＭ－６０２（信越化学工業（株）製、アミノ基を有するシラン化合物）

Ｄ－２：２－（（３－（トリエトキシシリル）プロピル）カルバモイル）安

息香酸（Ａｑｕｉｌａ　Ｐｈａｒｍａｔｅｃｈ　ＬＬＣ製、カルボキシル基を有するシラン化合物）

Ｄ－３：トリエトキシシリルプロピルマレインアミド酸（Ｇｅｌｅｓｔ，Ｉｎｃ製、カルボキシル基を有するシラン化合物）

[0196]（防錆剤）

Ｅ－１：ＫＥＭＩＴＥＣ　ＢＴ－Ｃ（ケミプロ化成（株）製、１，２，３－ベンゾトリアゾール）

Ｅ－２：１ＨＴ（東洋紡（株）製、１Ｈ－テトラゾール）

Ｅ－３：Ｐ５Ｔ（東洋紡（株）製、５－フェニル－１Ｈ－テトラゾール）

[0197]（重合禁止剤）

Ｆ－１：４－メトキシフェノール

Ｆ－２：ｐ－ベンゾキノン

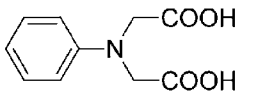
Ｆ－３：１－ニトロソ－２－ナフトール

[0198]（塩基発生剤）

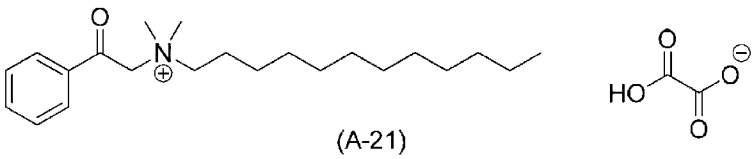
Ａ－１、Ａ－２１、Ａ－４０：下記構造の化合物（熱塩基発生剤）

Ａ－４３：ＷＰＢＧ－２６６（和光純薬工業（株）製、光塩基発生剤。加熱によって分解して塩基を発生する化合物でもある）

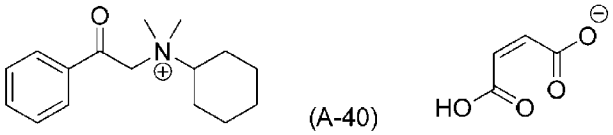
[化35]



(A-1)



(A-21)



(A-40)

[0199]＜パターン形成方法＞

図５に示す段差を有するＳｉ基板（ｔ１～ｔ８＝２μｍ、ｔ９＝０．５μｍ、ｔ１０＝０．５μｍ、ｔ１１＝１μｍ）上に、ネガ型感光性樹脂組成物

を塗布し、一番厚い箇所で塗布膜の乾燥後の膜厚Ｔ１が２０μｍになるように、塗布回転数を調整して塗膜を形成し、１００℃のホットプレートを用いて２４０秒間加熱処理を行い、ネガ型感光性樹脂組成物層を形成した。ネガ型感光性樹脂組成物層に対し、ステッパー露光装置ＦＰＡ－３０００ｉ５＋（Ｃａｎｏｎ（株）製）を使用して、１５μｍ四方のベイヤーを有するパターンマスクを介してｉ線（３６５ｎｍの波長の光）を１００～１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて１００ｍＪ／ｃｍ^{2}ずつ露光量を変化させて照射した。次いで、露光後のネガ型感光性樹脂組成物層が形成されているＳｉ基板をスピン・シャワー現像機（ＤＷ－３０型；（株）ケミトロニクス製）の水平回転テーブル上に載置してシクロペンタノンを用いて２３℃で６０秒間現像を行ない、未露光部を現像除去した。次いで、窒素オーブンにて２３０℃で１８０分間加熱処理を実施することで、Ｓｉ基板の各段差上にパターンを形成した。なお、図５において形成されるパターンの厚みは、２μｍ、３μｍ、３．５μｍ、４μｍ、６μｍ、８μｍ、１０μｍ、１２μｍ、１４μｍ、１６μｍ、１８μｍ、２０μｍである。

[0200] ＜解像性の評価＞

以下の基準で解像性を評価した。なお、現像後における下地基板の露出幅が１５μｍ±３μｍである場合を、線幅１５μｍのパターン（１５μｍ四方のパターン）を解像可能であるとした。

Ａ：厚さ２～２０μｍの範囲にて、線幅１５μｍのパターンを形成できた。

Ｂ：厚さ２～１６μｍの範囲にて、線幅１５μｍのパターンを形成できたが、厚さ１６μｍを超える部分において、線幅１５μｍのパターンを形成できなかった。

Ｃ：厚さ２～１２μｍの範囲にて、線幅１５μｍのパターンを形成できたが、厚さ１２μｍを超える部分において、線幅１５μｍのパターンを形成できなかった。

Ｄ：上記Ａ～Ｃのいずれにも該当しない。

厚さ２～２０μｍのいずれにおいても、線幅１５μｍのパターンを形成できなかった。

[0201] [表7]

	ネガ型感光性樹脂組成物	解像性									
		露光量（mJ/cm^2）									
		100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
実施例1	組成物1	B	A	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例2	組成物2	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例3	組成物3	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例4	組成物4	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例5	組成物5	B	A	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例6	組成物6	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例7	組成物7	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例8	組成物8	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例9	組成物9	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例10	組成物10	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例11	組成物11	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例12	組成物12	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例13	組成物13	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例14	組成物14	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例15	組成物15	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例16	組成物16	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例17	組成物17	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例18	組成物18	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例19	組成物19	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例20	組成物20	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例21	組成物21	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例22	組成物22	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例23	組成物23	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B
比較例1	組成物24	C	B	B	B	C	C	C	C	C	D
比較例2	組成物25	C	B	B	B	C	C	C	C	D	D
比較例3	組成物26	C	B	B	B	C	C	C	C	D	D

[0202] 上記表に示す通り実施例は、幅広い露光量にて、厚みの異なるパターンを解像性良く形成することができた。

符号の説明

[0203] １０：樹脂層

１１：ネガ型感光性樹脂組成物層

２０：支持体

５０：マスク

１００：電子デバイス

１０１ａ～１０１ｄ：半導体素子

１０１：積層体

１０２ｂ～１０２ｄ：貫通電極

１０３ａ～１０３ｅ：金属バンプ

１０５：再配線層

１１０、１１０ａ、１１０ｂ：アンダーフィル層

１１５：絶縁層

１２０：配線基板

１２０ａ：表面電極

２０１～２０４：樹脂層

３０１～３０３：金属層

４０１～４０３：溝

５００：積層体

請求の範囲

[請求項1] 樹脂および光重合開始剤を含むネガ型感光性樹脂組成物を用いて支持体上にネガ型感光性樹脂組成物層を形成し、前記ネガ型感光性樹脂組成物層に対して露光および現像を行って、厚さの異なる２種以上のパターンを同時に形成するパターン形成方法であって、

同時に形成する厚さの異なるパターンのうち、最も厚いパターンの厚さは、最も薄いパターンの厚さの１．５～１０倍であり、

前記ネガ型感光性樹脂組成物として、厚さ１５μｍ、線幅１５μｍ以下のパターンを解像可能な露光量の最大値と最小値との差が６００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上であるネガ型感光性樹脂組成物を用いる、パターン形成方法。

[請求項2] 支持体上に前記ネガ型感光性樹脂組成物層を２層以上積層し、前記２層以上積層したネガ型感光性樹脂組成物層に対して露光および現像を行って、厚さの異なる２種以上のパターンを同時に形成する、請求項１に記載のパターン形成方法。

[請求項3] 同時に形成する厚さの異なるパターンのうち、最も厚いパターンの厚さは、最も薄いパターンの厚さの１．７５～８倍である、請求項１または２に記載のパターン形成方法。

[請求項4] 同時に形成する厚さの異なるパターンのうち、最も厚いパターンの厚さは、最も薄いパターンの厚さの２～６倍である、請求項１または２に記載のパターン形成方法。

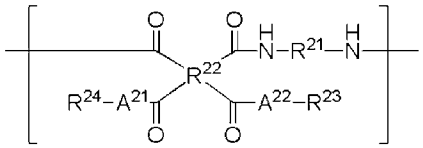
[請求項5] 前記ネガ型感光性樹脂組成物として、厚さ１５μｍ、線幅１５μｍ以下のパターンを解像可能な露光量の最大値と最小値の差が９００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上であるネガ型感光性樹脂組成物を用いる、請求項１～４のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

[請求項6] 前記樹脂がポリイミド前駆体である、請求項１～５のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

[請求項7] 前記ポリイミド前駆体が、下記式（１）で表される、請求項６に記

載のパターン形成方法；

[化1]



式（１）中、Ａ^{21}およびＡ^{22}は、それぞれ独立に、酸素原子または－ＮＨ－を表し、Ｒ^{21}は、２価の有機基を表し、Ｒ^{22}は、４価の有機基を表し、Ｒ^{23}およびＲ^{24}はそれぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表す。

[請求項8] 前記式（１）中、Ｒ^{23}およびＲ^{24}の少なくとも一方が、ラジカル重合性基を含む、請求項７に記載のパターン形成方法。

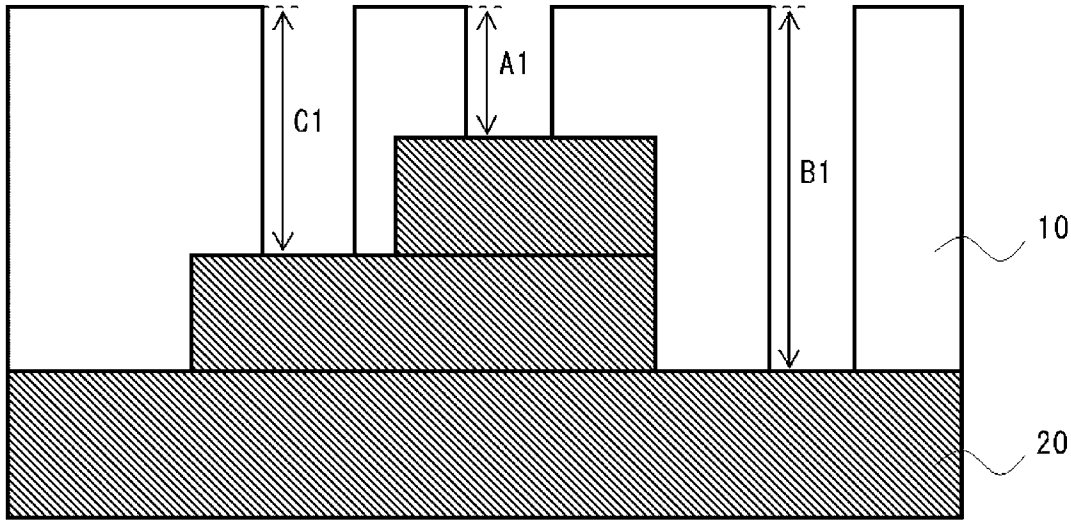
[請求項9] 前記式（１）における、Ｒ^{22}は、芳香環を含む４価の基である、請求項７または８に記載のパターン形成方法。

[請求項10] 更に、金属層を形成する工程を含む、請求項１～９のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

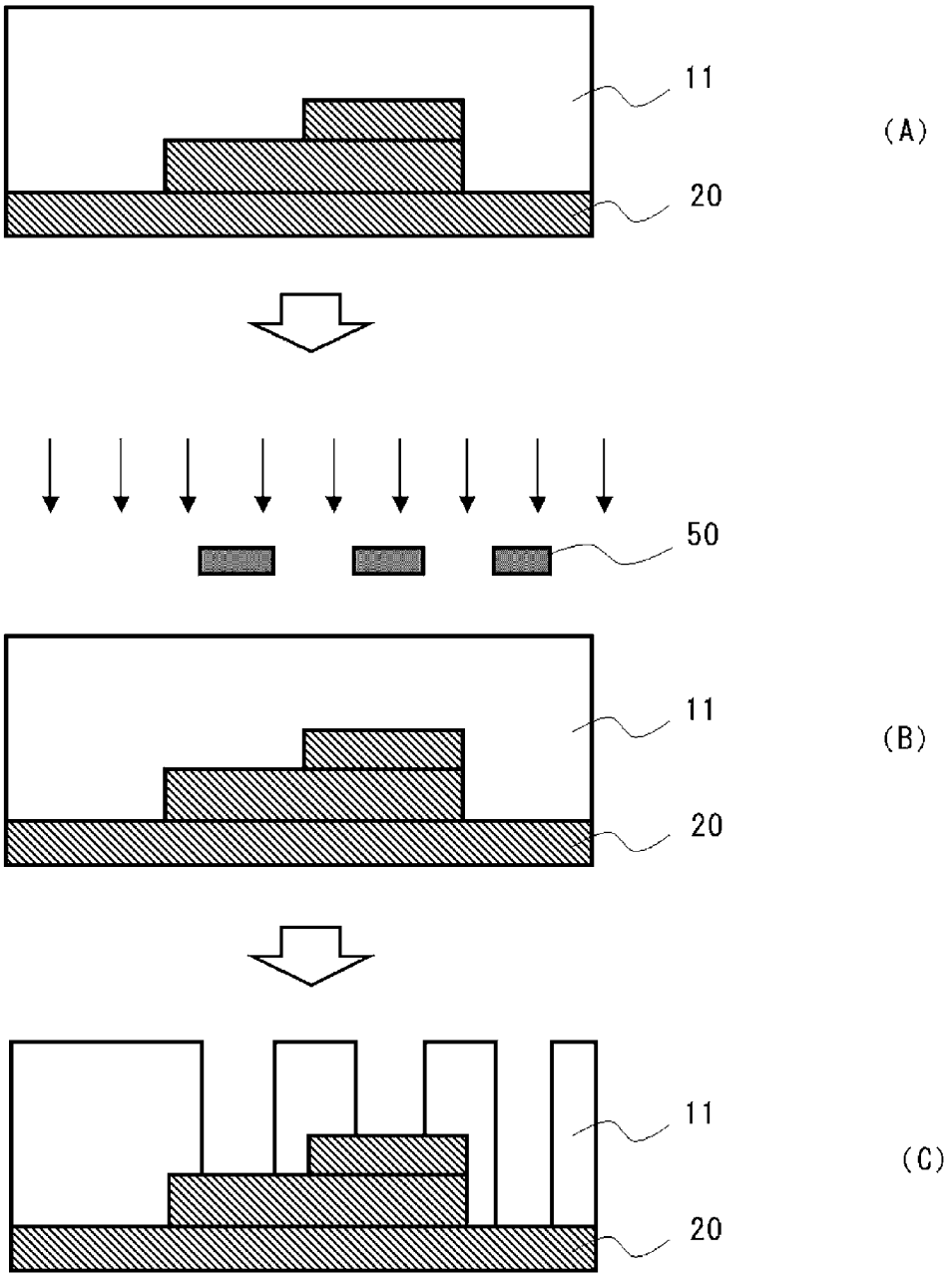
[請求項11] 請求項１～１０のいずれか１項に記載のパターン形成方法を含む、積層体の製造方法。

[請求項12] 請求項１～１０のいずれか１項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

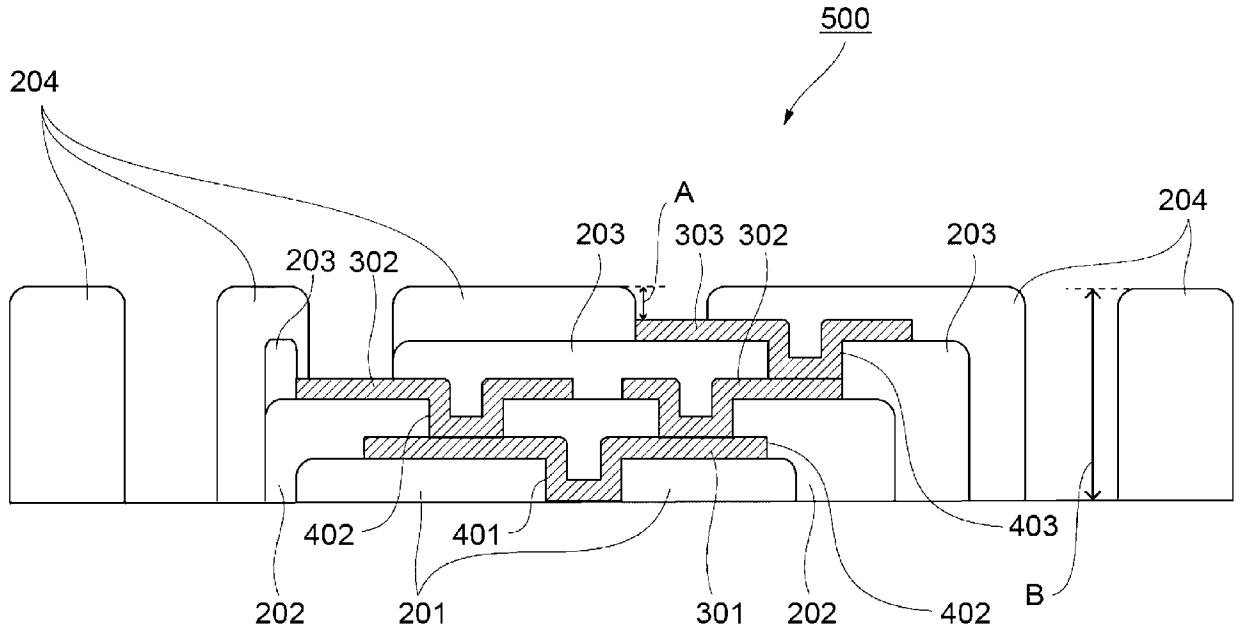
[図1]



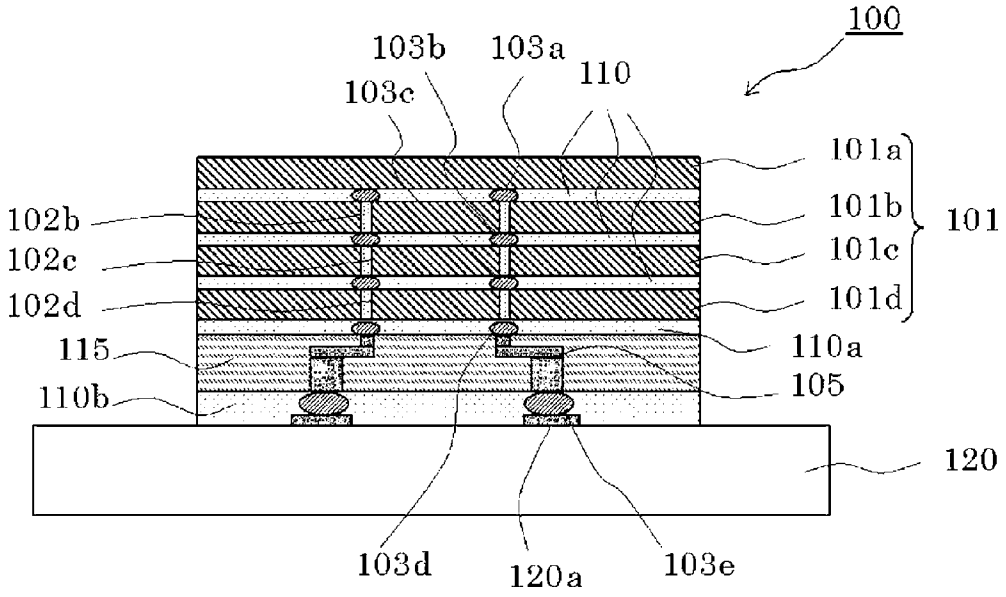
[図2]



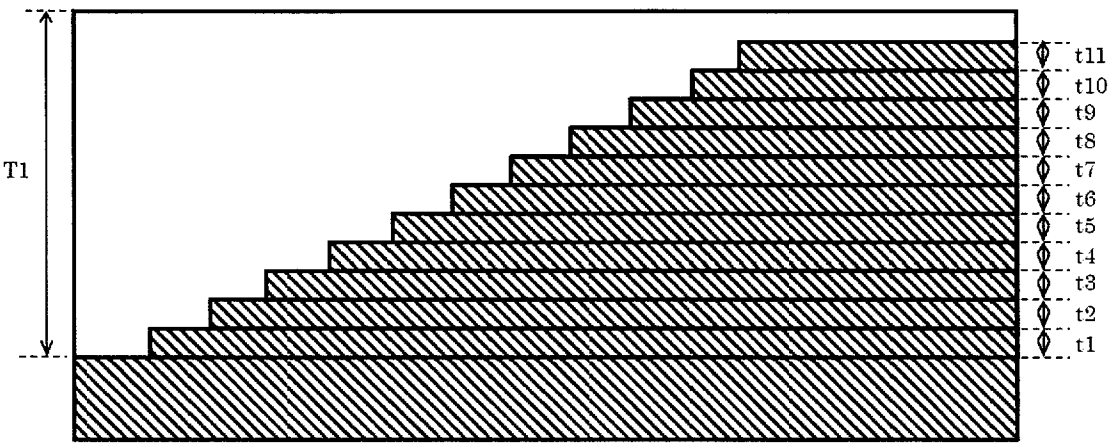
[図3]


500
204
A
203
303
302
203
204
203
302
402
401
403
202
201
301
202
402
B

[図4]


100
103b
103a
110
103c
101a
101b
101
101c
101d
102b
102c
102d
115
110a
105
110b
120
103d
120a
103e

[図5]


T1
t11
t10
t9
t8
t7
t6
t5
t4
t3
t2
t1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/030218

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/027(2006.01)i, G03F7/095(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/027, G03F7/095, G03F7/20, H01L21/027, H05K1/03

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

Japanese Published Examined Utility Model Applications	1922-1996
Japanese Published Unexamined Utility Model Applications	1971-2017
Japanese Examined Utility Model Registrations	1996-2017
Japanese Registered Utility Model Specifications	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2014-146029 A (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 14 August 2014, claims, examples 1-6, table 4, fig. 1, paragraph [0100] & KR 10-2014-0096423 A & CN 103969954 A & TW 201439293 A	1, 3-5, 10-12 2, 6-9
Y	JP 2002-003602 A (ASAHI KASEI CORP.) 09 January 2002, claims, paragraphs [0003], [0017]-[0023] (Family: none)	1-12
Y	JP 06-097023 A (FUJITSU LIMITED) 08 April 1994, claims, paragraphs [0009]. [0014], fig. 2 (Family: none)	1-12
A	JP 10-256149 A (NEC CORPORATION) 25 September 1998, entire text (Family: none)	1-12
A	JP 09-213602 A (NEC CORPORATION) 15 August 1997, entire text (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 15 November 2017	Date of mailing of the international search report 28 November 2017
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/030218

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-033983 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORPORATION) 09 February 2001, entire text (Family: none)	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０３０２１８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/027(2006.01)i, G03F7/095(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/027, G03F7/095, G03F7/20, H01L21/027, H05K1/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2014-146029 A（ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ・コリア・リミテッド）2014.08.14, 特許請求の範囲、実施例１－６、表４、図１、［０１００］ & KR 10-2014-0096423 A & CN 103969954 A & TW 201439293 A	1,3-5,10-12
A		2,6-9
Y	JP 2002-003602 A（旭化成株式会社）2002.01.09, 特許請求の範囲、［０００３］、［００１７］－［００２３］（ファミリーなし）	1-12
Y	JP 06-097023 A（富士通株式会社）1994.04.08, 特許請求の範囲、［０	1-12

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１５．１１．２０１７	２８．１１．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　４４６３
倉本　勝利
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
	００９]、[００１４]、図２（ファミリーなし）	
Ａ	JP 10-256149 A（日本電気株式会社）1998.09.25, 全文（ファミリーなし）	1-12
Ａ	JP 09-213602 A（日本電気株式会社）1997.08.15, 全文（ファミリーなし）	1-12
Ａ	JP 2001-033983 A（三菱電機株式会社）2001.02.09, 全文（ファミリーなし）	1-12