

(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
2017 年 1 月 5 日(05.01.2017)



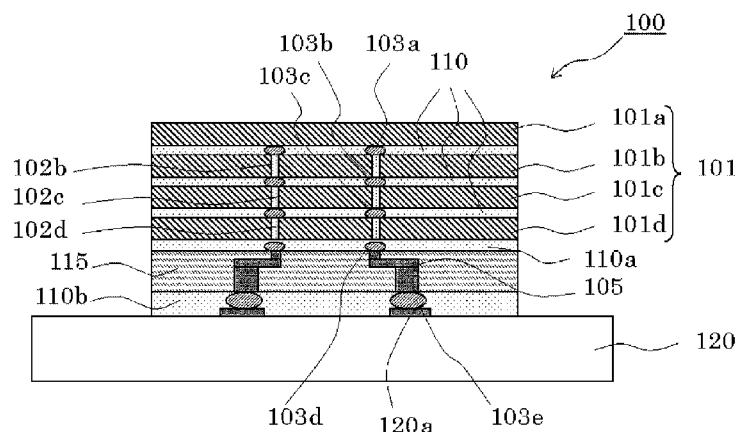
(10) 国際公開番号
WO 2017/002859 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
C08F 290/14 (2006.01) *G03F 7/037* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069275
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 29 日(29.06.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-132105 2015 年 6 月 30 日(30.06.2015) 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 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩井 悠(IWAI Yu); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 小山 一郎(KOYAMA Ichiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 川端 健志(KAWABATA Takeshi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 渋谷 明規(SHIBUYA Akinori); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, CURED FILM, CURED FILM PRODUCTION METHOD AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: ネガ型感光性樹脂組成物、硬化膜、硬化膜の製造方法および半導体デバイス



(57) Abstract: A negative photosensitive resin composition with a wide exposure latitude, a cured film, a cured film production method and a semiconductor device are provided. This negative photosensitive resin composition includes: a polyimide precursor; a radical polymerization initiator; at least one type of first polymerization inhibitor selected from compounds having an aromatic hydroxyl group; and at least one type of second polymerization inhibitor selected from a nitroso compound, an N-oxide compound, a quinone compound, an N-oxyl compound and a phenothiazine compound.

(57) 要約: 露光ラチチュードが広いネガ型感光性樹脂組成物、硬化膜、硬化膜の製造方法および半導体デバイスの提供。ポリイミド前駆体; ラジカル重合開始剤; 芳香族性水酸基を有する化合物から選択される少なくとも 1 種の第 1 の重合禁止剤; 並びに、ニトロソ化合物、N-オキシド化合物、キノン化合物、N-オキシル化合物およびフェノチアジン化合物から選択される少なくとも 1 種の第 2 の重合禁止剤を含む、ネガ型感光性樹脂組成物。

WO 2017/002859 A1



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

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

ネガ型感光性樹脂組成物、硬化膜、硬化膜の製造方法および半導体デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、ネガ型感光性樹脂組成物、硬化膜、硬化膜の製造方法および半導体デバイスに関する。特に、再配線層用層間絶縁膜に適したネガ型感光性樹脂組成物に関する。

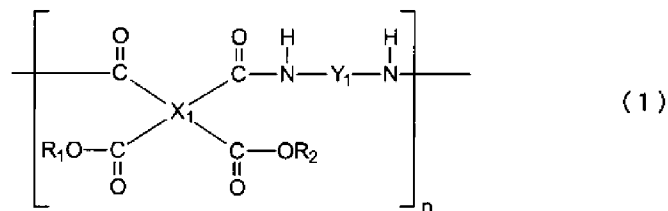
背景技術

[0002] ポリイミドなどの環化して硬化する熱硬化性樹脂は、耐熱性及び絶縁性に優れるため、半導体デバイスの絶縁層などに用いられている。

[0003] ここで、ポリイミドは、溶媒への溶解性が低いため、環化反応前の前駆体（複素環含有ポリマー前駆体）の状態で使用し、基板などに適用した後、加熱して複素環含有ポリマー前駆体を環化して硬化膜を形成することが行われている。

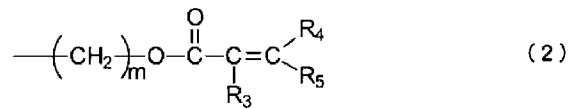
このようなポリイミド前駆体を用いた感光性樹脂組成物として、特許文献1には、(A) 下記一般式(1)：

[化1]



(式(1)中、 X_1 は、4価の有機基であり、 Y_1 は、2価の有機基であり、 n は、2～150の整数であり、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、下記一般式(2)：

[化2]



(式中、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3の有機基であり、そして m は、2～10の整数である。)で表される1価の有機基、又は炭素数1～4の飽和脂肪族基である。但し、 R_{11} 及び R_{22} の両者が同時に水素原子であることはない。)で表される構造を有するポリイミド前駆体：100質量部、

(B) 光重合開始剤：1～20質量部、並びに

(C) ヒドロキシル基、エーテル基及びエステル基からなる群より選ばれる官能基を1つ以上有する炭素数2～30のモノカルボン酸化合物：0.01～10質量部、

を含有する、ネガ型感光性樹脂組成物が開示されている。

[0004] 一方、特許文献2には、好気性重合禁止剤および嫌気性重合禁止剤を含むネガ型感光性材料が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-191749号公報

特許文献2：国際公開WO2010/008514号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ここで、半導体の再配線層用層間絶縁膜に用いる場合など、ネガ型感光性樹脂組成物の解像性の適正露光範囲が広い、すなわち、露光ラチチュードが広いネガ型感光性樹脂組成物が求められている。しかしながら、上記特許文献1および特許文献2に記載のネガ型感光性樹脂組成物は、いずれも、露光ラチチュードが狭い。ここで、特許文献2には、高い解像度 (high image resolution) については記載があるが、幅広い露光エネルギーで良好なエッジ

の鋭さをもつ像が得られることについては、記載も示唆もない。

本発明はかかる課題を解決することを目的としたものであって、露光ラチチュードが広いネガ型感光性樹脂組成物、硬化膜、硬化膜の製造方法および半導体デバイスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

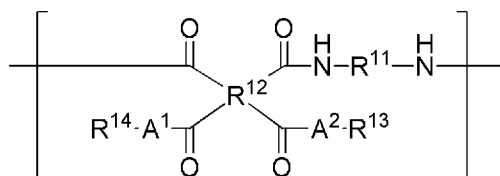
[0007] 上記課題のもと、発明者が検討を行った結果、ネガ型感光性樹脂組成物に、所定の構造を有するポリイミド前駆体を採用することにより、ネガ型感光性樹脂組成物の露光ラチチュードを広くすることが可能であることを見出し、上記課題を解決するに至った。具体的には、下記＜1＞により、好ましくは＜2＞～＜19＞により、上記課題は解決された。

＜1＞ポリイミド前駆体；ラジカル重合開始剤；芳香族性水酸基を有する化合物から選択される少なくとも1種の第1の重合禁止剤；並びに、ニトロソ化合物、N-オキシド化合物、キノン化合物、N-オキシル化合物およびフェノチアジン化合物から選択される少なくとも1種の第2の重合禁止剤を含む、ネガ型感光性樹脂組成物。

＜2＞ポリイミド前駆体が、下記一般式（1）で表される繰り返し単位を含む、＜1＞に記載のネガ型感光性樹脂組成物；

一般式（1）

[化3]



一般式（1）中、A¹およびA²は、それぞれ独立に、酸素原子または-NH-を表し、R¹¹は、2価の有機基を表し、R¹²は、4価の有機基を表し、R¹³およびR¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表す。

＜3＞一般式（1）中、R¹³およびR¹⁴の少なくとも一方が、ラジカル重合性基を含む、＜2＞に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

<4>さらに、ラジカル重合性化合物を含む、<1>～<3>のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

<5>ラジカル重合性化合物が、2つ以上のラジカル重合性基を有する、<4>に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

<6>第2の重合禁止剤が、キノン化合物およびN-オキシル化合物から選択される、<1>～<5>のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

<7>第1の重合禁止剤と、第2の重合禁止剤との質量比率が、10：90～90：10である、<1>～<6>のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

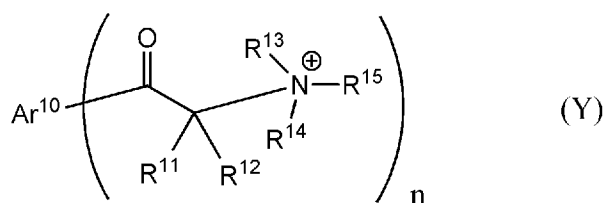
<8>第1の重合禁止剤と、ラジカル重合開始剤との質量比率が、1：99～10：90である、<1>～<7>のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

<9>一般式(1)中、 R^{12} が、芳香環を含む4価の基である、<1>～<8>のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

<10>さらに、熱塩基発生剤を含む、<1>～<9>のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

<11>熱塩基発生剤が、下記一般式(Y)で表されるアンモニウムカチオンを有する、<10>に記載のネガ型感光性樹脂組成物；

[化4]



一般式(Y)中、 Ar^{10} は、芳香族基を表し、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{15}$ 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。

<12>再配線層用層間絶縁膜用である、<1>～<11>のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

<13><1>~<12>のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物を硬化してなる、硬化膜。

<14>再配線層用層間絶縁膜である、<13>に記載の硬化膜。

<15><1>~<12>のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物を用いることを含む、硬化膜の製造方法。

<16>ネガ型感光性樹脂組成物を基板に適用する工程と、
基板に適用されたネガ型感光性樹脂組成物に対して、活性光線または放射線を照射して露光する工程と、

露光されたネガ型感光性樹脂組成物に対して、現像処理を行う工程とを有する、<15>に記載の硬化膜の製造方法。

<17>現像処理を行う工程後に、現像されたネガ型感光性樹脂組成物を50~500℃の温度で加熱する工程を含む、<16>に記載の硬化膜の製造方法。

<18>硬化膜の膜厚が、3~30μmである、<15>~<17>のいずれかに記載の硬化膜の製造方法。

<19><13>または<14>に記載の硬化膜、または、<15>~<18>のいずれかに記載の方法で製造された硬化膜を有する、半導体デバイス。

発明の効果

[0008] 本発明により、露光ラチチュードの広いネガ型感光性樹脂組成物、硬化膜、硬化膜の製造方法および半導体デバイスを提供可能になった。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]半導体デバイスの一実施形態の構成を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0010] 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態様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態様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、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。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）をも包含するものである。

本明細書において、「活性光線」とは、例えば、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、電子線等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線または放射線を意味する。本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、EUV光など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。

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、独立した工程を意味するだけではなく、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（M_w）および数平均分子量（M_n）は、特に述べない限り、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定での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 (M_w) および数平均分子量 (M_n) 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、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) を用いて測定したものとする。また、検出は特に述べない限り、紫外線 (UV) 254 nm 検出器を使用したものとする。

[0011] ネガ型感光性樹脂組成物

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、ポリイミド前駆体；ラジカル重合開始剤；芳香族性水酸基を有する化合物から選択される少なくとも1種の第1の重合禁止剤；並びに、ニトロソ化合物、N-オキシド化合物、キノン化合物、N-オキシル化合物およびフェノチアジン化合物から選択される少なくとも1種の第2の重合禁止剤を含むことを特徴とする。このような構成とすることにより、露光ラチチュードの広いネガ型感光性樹脂組成物が得られる。

ポリイミド前駆体を含むネガ型感光性樹脂組成物は、露光して硬化するが、2種の重合禁止剤を配合することにより、表層に近い側では、主に、第1の重合禁止剤が働き、膜の表層から遠い側では、主に、第2の重合禁止剤が働き、結果として、ネガ型感光性樹脂組成物層全体で、概ね均一に重合禁止効果が働き、露光ラチチュードを広くすることが可能になると考えられる。特に、光の当たり方の差が大きい、膜が厚い場合に有益である。

また、上記特許文献2の実施例で用いられている樹脂は、アクリル樹脂であり、耐熱性の観点からも問題があるが、本発明ではポリイミド前駆体を用いることから耐熱性にも優れたものとすることができる。

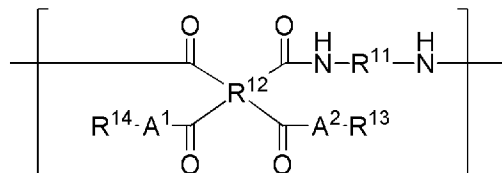
[0012] <ポリイミド前駆体>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、ポリイミド前駆体を含む。ポリイミド前駆体は、1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。

ポリイミド前駆体は、一般式（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。

一般式（１）

[化5]

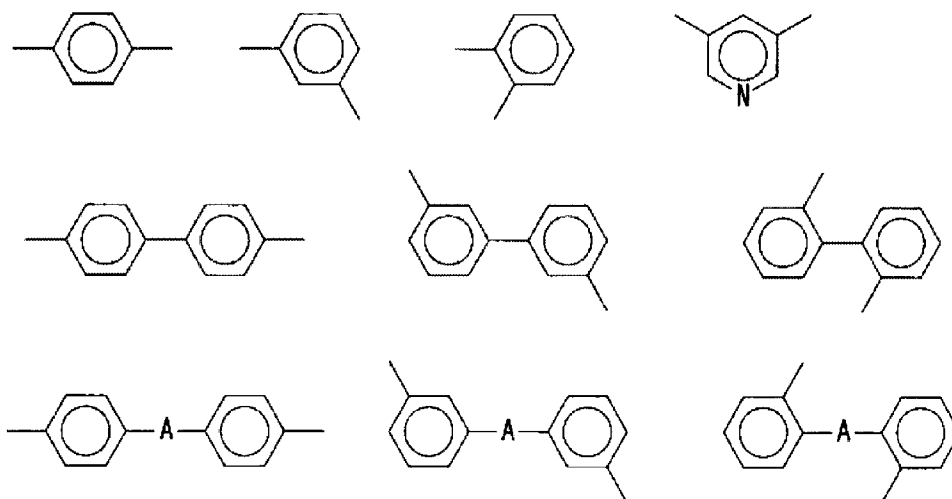


一般式（１）中、 A^1 および A^2 は、それぞれ独立に、酸素原子または $-NH-$ を表し、 R^{11} は、２価の有機基を表し、 R^{12} は、４価の有機基を表し、 R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表す。

[0013] A^1 および A^2 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。

[0014] R^{11} 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６～６０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。

[0015] [化6]



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。

[0016] 具体的には、 R^{11} 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

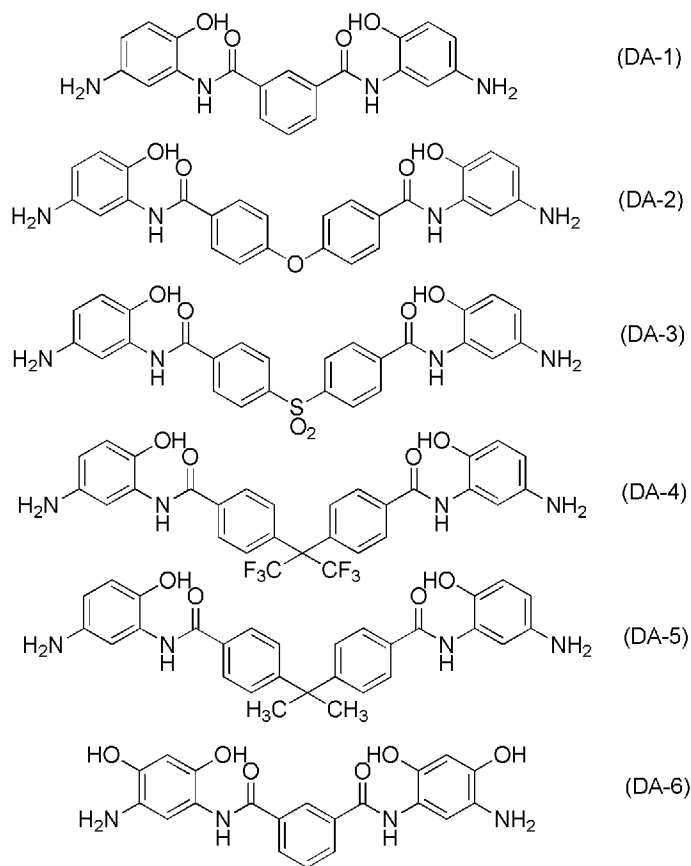
， 2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2， 2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル）スルホン、4， 4'-ジアミノパラテルフェニル、4， 4'-ビス（4-アミノフェノキシ）ビフェニル、ビス[4-（4-アミノフェノキシ）フェニル]スルホン、ビス[4-（3-アミノフェノキシ）フェニル]スルホン、ビス[4-（2-アミノフェノキシ）フェニル]スルホン、1， 4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、9， 10-ビス（4-アミノフェニル）アントラセン、3， 3'-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、1， 4-ビス（4-アミノフェノキシ）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デンおよび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。

[0017] 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R¹¹の例として挙げられる。

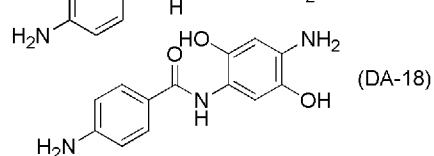
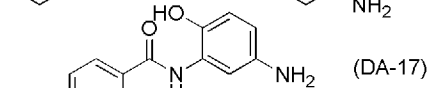
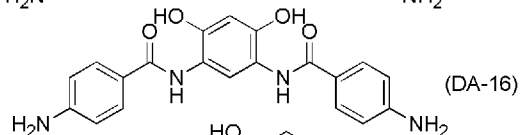
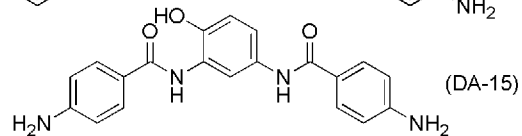
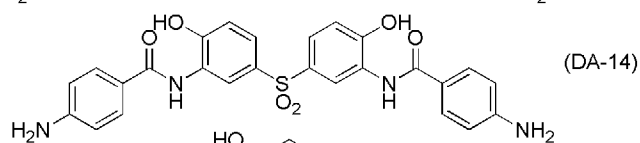
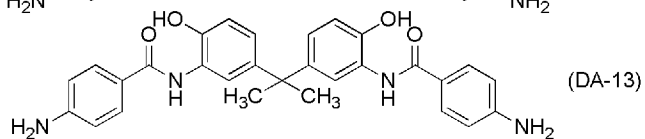
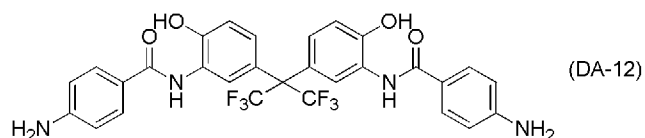
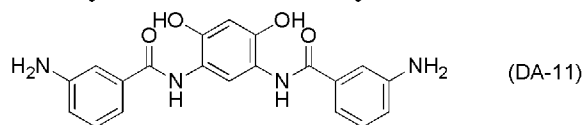
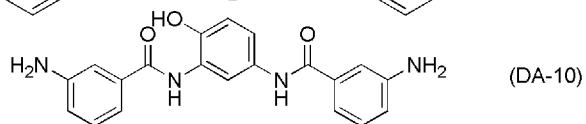
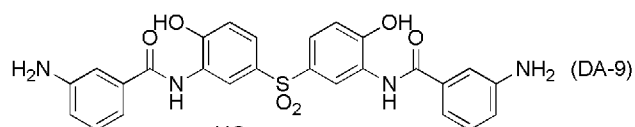
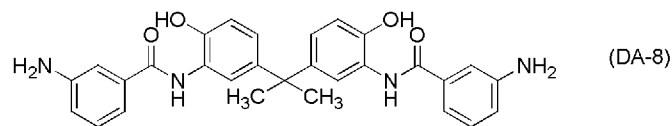
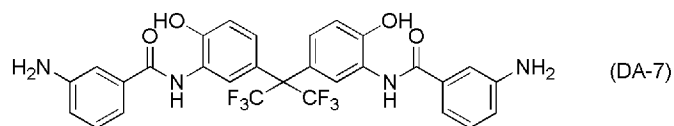
[0018]

[化7]



[0019]

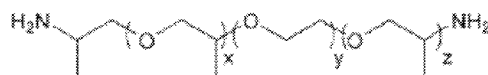
[化8]



[0020] 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R¹¹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、ジェファーマミン（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、これに限定されない。ジェファーマミン（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。

[0021] [化9]



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



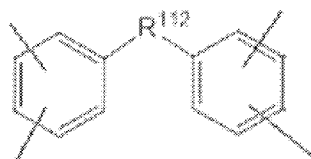
EDR-176

[0022] 上記において、 x 、 y 、 z は平均値である。

[0023] 一般式（1）中、 R^{12} 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、下記一般式（1-1）または一般式（1-2）で表される基がより好ましい。

[0024] 一般式（1-1）

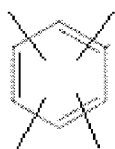
[化10]



一般式（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。

[0025] 一般式（１－２）

[化11]



[0026] R^{12} は、テトラカルボン酸二無水物から無水物基の除去後に残存するテトラカルボン酸残基などが挙げられる。

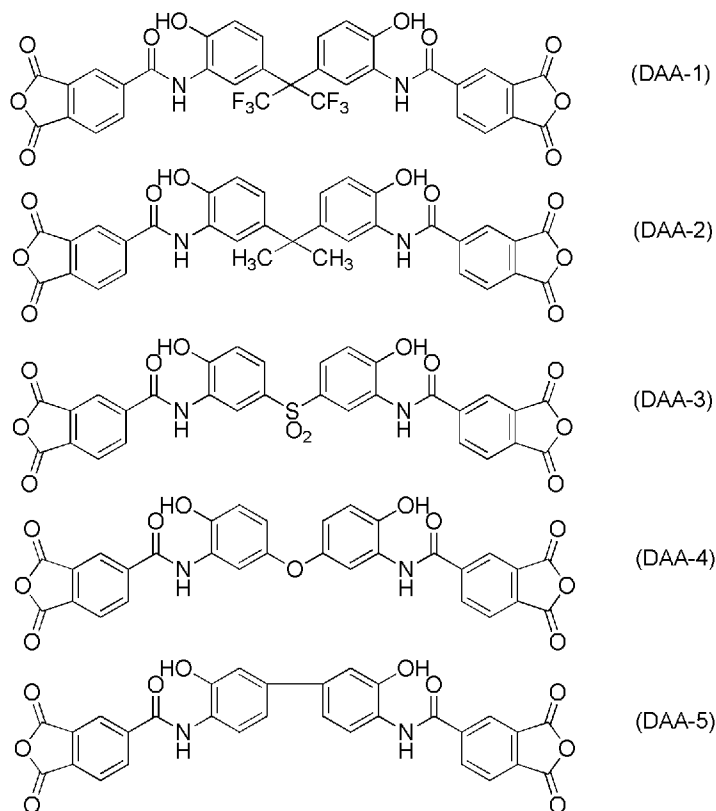
具体的には、以下のテトラカルボン酸二無水物から無水物基の除去後に残存しているテトラカルボン酸残基などが挙げられる。

ピロメリト酸二無水物（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。

[0027] また、 下記に示すテトラカルボン酸二無水物（D A A - 1）～（D A A - 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も、 R¹²の例として挙げられる。

[化12]



[0028] アルカリ現像液への溶解度の観点からは、 R^{12} がOH基を有することが好ましい。より具体的には、 R^{12} 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。

[0029] 一般式（1）において、 R^{13} および R^{14} 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^{13} および R^{14} が表す1価の有機基としては、現像液への溶解度を向上させる置換基が好ましく用いられる。

[0030] 水性現像液への溶解度の観点からは、 R^{13} および R^{14} は、水素原子または1価の有機基であり、1価の有機基としては、アリール基の炭素原子に結合している1、2または3つの、好ましくは1つの酸性基を有する、アリール基およびアラルキル基などが挙げられる。具体的には、酸性基を有する炭素数6～20のアリール基、酸性基を有する炭素数7～25のアラルキル基が

挙げられる。より具体的には、酸性基を有するフェニル基および酸性基を有するベンジル基が挙げられる。酸性基は、OH基が好ましい。

R¹³およびR¹⁴が、水素原子、2-ヒドロキシベンジル、3-ヒドロキシベンジルおよび4-ヒドロキシベンジルであることが、水性現像液に対する溶解性の点で好ましい。

[0031] 有機溶剤への溶解度の観点からは、R¹³およびR¹⁴は、1価の有機基であることが好ましい。1価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基を含むことが好ましく、アリール基で置換されたアルキル基がより好ましい。

アルキル基の炭素数は1～30が好ましい。アルキル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよい。直鎖または分岐のアルキル基としては、例えば、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、tert-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（シクロアルキル基）は、単環のシクロアルキル基であってもよく、多環のシクロアルキル基であってもよい。単環のシクロ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。多環のシクロ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最も好ましい。また、アリール基で置換されたアルキル基としては、後述するアリール基で置換された直鎖アルキル基が好ましい。

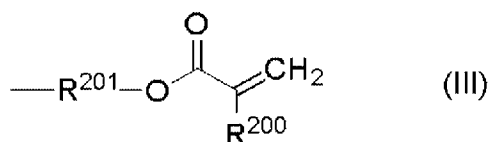
アリール基としては、具体的には、置換または無置換の、ベンゼン環、ナフタレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、イン

デセン環、ペリレン環、ペンタセン環、アセナフテセン環、フェナントレン環、アントラセン環、ナフタセン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオレン環、ビフェニル環、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、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環またはフェナジン環である。ベンゼン環が最も好ましい。

[0032] R^{13} および R^{14} が有する重合性基としては、エポキシ基、オキセタニル基、エチレン性不飽和結合を有する基、ブロックイソシアネート基、アルコキシメチル基、メチロール基、アミノ基などが挙げられる。

本発明では、 R^{13} および R^{14} の好ましい実施形態として、ラジカル重合性基を含む態様が例示され、エチレン性不飽和結合を有する基がより好ましい。エチレン性不飽和結合を有する基としては、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。

[0033] [化13]



[0034] 式(III)において、 R^{200} は、水素またはメチルを表し、メチルがより好ましい。

式(III)において、 R^{201} は、炭素数2~12のアルキレン基、 $\text{---}CH_2CH(OH)CH_2\text{---}$ 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} の例は、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレ

ン、1, 2-ブタンジイル、1, 3-ブタンジイル、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ドデカメチレン、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ が挙げられ、エチレン、プロピレン、トリメチレン、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ がより好ましい。

特に好ましくは、 R^{200} がメチルで、 R^{201} がエチレンである。

[0035] 一般式(1)中の R^{13} および R^{14} が、重合性基(好ましくは、ラジカル重合性基)を含む場合、重合性基：重合性基非含有のモル比は、好ましくは100：0～5：95であり、より好ましくは100：0～20：80であり、さらに好ましくは100：0～50：50である。

[0036] 一般式(1)において、 A^2 が酸素原子であって R^{13} が水素原子である場合、または／および A^1 が酸素原子であって R^{14} が水素原子である場合、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。

[0037] 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、表面からのしみこ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。

[0038] 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。

[0039] また、ネガ型感光性樹脂組成物の保存安定性を向上させるため、ポリイミド前駆体は主鎖末端をモノアミン、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物などの末端封止剤で封止することが好ましい。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-エチルアニリン、3-エチルアニリン、4-エチルアニリン、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。

[0040] 本発明で用いるポリイミド前駆体は、一般式(1)で表される繰り返し単位と、他のイミド前駆体である他の繰り返し単位とからなってもよい。

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。

[0041] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、一般式(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、本発明のネガ型感光性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。

[0042] ポリイミド前駆体の重量平均分子量 (M_w) 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 (M_w/M_n) 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。

[0043] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物における、ポリイミド前駆体の含有量は、ネガ型感光性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。

[0044] <その他の樹脂成分>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、他の樹脂成分を含んでいてもよい。他の樹脂成分としては、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリイミド樹脂が例示される。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、本発明のネガ型感光性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。

[0045] <ラジカル重合開始剤>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、ラジカル重合開始剤を含む。ラジカル重合開始剤が、ポリイミド前駆体が有し得るラジカル重合性基、または、後述するラジカル重合性化合物の重合を開始させることによって、ネガ型現像を行うことができる。ラジカル重合開始剤は、光ラジカル重合開始剤であっても、熱ラジカル重合開始剤であってもよいが、好ましくは、光ラジカル重合開始剤である。より具体的には、ネガ型感光性樹脂組成物を半導体ウエハなどに適用して層状の組成物層を形成した後、光を照射することで、ラジ

カルによる硬化が起こり、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したパターンを持つフォトマスクを介して上記組成物層を露光することで、電極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。

[0046] 光ラジカル重合開始剤としては、ラジカル重合性化合物等の重合反応（架橋反応）を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、公知の光ラジカル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ものが好ましい。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。

光ラジカル重合開始剤は、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、酢酸エチル溶媒を用い、0.01g/Lの濃度で測定することが好ましい。

[0047] 光ラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を制限なく使用できるが、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もの、オキサジアゾール骨格を有するもの、トリハロメチル基を有するものなど）、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、ヘキサアリアルビミダゾール、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。

[0048] トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素誘導体としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (19

69) に記載の化合物、英国特許1388492号明細書に記載の化合物、特開昭53-133428号公報に記載の化合物、独国特許3337024号明細書に記載の化合物、F. C. SchaeferなどによるJ. Org. Chem. ; 29、1527 (1964) に記載の化合物、特開昭62-58241号公報に記載の化合物、特開平5-281728号公報に記載の化合物、特開平5-34920号公報に記載の化合物、米国特許第4212976号明細書に記載されている化合物などが挙げられる。

[0049] 米国特許第4212976号明細書に記載されている化合物としては、例えば、オキサジアゾール骨格を有する化合物（例えば、2-トリクロロメチル-5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-クロロフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(2-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリブromoメチル-5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリブromoメチル-5-(2-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-クロルスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-メトキシスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-n-ブトキシスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリブromoメチル-5-スチリル-1, 3, 4-オキサジアゾールなど）などが挙げられる。

[0050] また、上記以外の光ラジカル重合開始剤として、アクリジン誘導体（例えば、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタンなど）、N-フェニルグリシンなど、ポリハロゲン化合物（例えば、四臭化炭素、フェニルトリブromoメチルスルホン、フェニルトリクロロメチルケトンなど）、クマリン類（例えば、3-(2-ベンゾフラノイル)-7

ージエチルアミノクマリン、3-（2-ベンゾフロイル）-7-（1-ピロリジニル）クマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、3-（2-メトキシベンゾイル）-7-ジエチルアミノクマリン、3-（4-ジメチルアミノベンゾイル）-7-ジエチルアミノクマリン、3, 3'-カルボニルビス（5, 7-ジ-*n*-プロポキシクマリン）、3, 3'-カルボニルビス（7-ジエチルアミノクマリン）、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-（2-フロイル）-7-ジエチルアミノクマリン、3-（4-ジエチルアミノシンナモイル）-7-ジエチルアミノクマリン、7-メトキシ-3-（3-ピリジルカルボニル）クマリン、3-ベンゾイル-5, 7-ジプロポキシクマリン、7-ベンゾトリアゾール-2-イルクマリン、また、特開平5-19475号公報、特開平7-271028号公報、特開2002-363206号公報、特開2002-363207号公報、特開2002-363208号公報、特開2002-363209号公報などに記載のクマリン化合物など）、アシルホスフィンオキサイド類（例えば、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキサイド、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフェニルホスフィンオキサイド、Lucirin TPOなど）、メタロセン類（例えば、特開2011-13602号公報の段落番号0076に記載のチタノセン化合物、ビス（ η^5 -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル）-ビス（2, 6-ジフロロ-3-（1*H*-ピロール-1-イル）-フェニル）チタニウム、 η^5 -シクロペンタジエニル- η^6 -クメニル-アイアン（1+）-ヘキサフロロホスフェート（1-）など）、特開昭53-133428号公報、特公昭57-1819号公報、同57-6096号公報、および米国特許第3615455号明細書に記載された化合物などが挙げられる。

[0051] ケトン化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-メトキシベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン

、4-ブロモベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン、2-エトキシカルボニルベンゾフェノン、ベンゾフェノンテトラカルボン酸又はそのテトラメチルエステル、4, 4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン類(例えば、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジシクロヘキシルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジヒドロキシエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジメチルアミノアセトフェノン、ベンジル、アントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-メチルアントラキノン、フェナントラキノン、キサントン、チオキサントン、2-クロルーチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、フルオレノン、2-ベンジルージメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ブタノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノールオリゴマー、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類(例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンジルジメチルケタール)、アクリドン、クロロアクリドン、N-メチルアクリドン、N-ブチルアクリドン、N-ブチルクロロアクリドンなどが挙げられる。

市販品では、カヤキュアーDET X(日本化薬(株)製)も好適に用いられる。

[0052] 光ラジカル重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、および、アシルホスフィ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号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第4225898号公報に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤も用いることができる。

ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、IRGACURE-184

、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。

アミノアセトフェノン系開始剤としては、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。IRGACUREは登録商標である。

アミノアセトフェノン系開始剤として、365nmまたは405nm等の光源に吸収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。

アシルホスフィン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE-819やDAROCUR-TPO（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。

[0053] 光ラジカル重合開始剤として、より好ましくはオキシム化合物が挙げられる。オキシム系開始剤の具体例としては、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2006-342166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-ベンゾイル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。

[0054] オキシム化合物としては、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 1653-1660、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 156-162、およびJournal of Photopolymer Science and Technology (1995年

) p p. 202-232に記載の化合物、並びに、特開2000-66385号、特開2000-80068号、特表2004-534797号、および特開2006-342166号の各公報に記載の化合物等が挙げられる。

市販品ではIRGACURE-OXE01 (BASF社製)、IRGACURE-OXE02 (BASF社製)、N-1919 (ADEKA社製)も好適に用いられる。

[0055] また、カルバゾール環のN位にオキシムが連結した特表2009-519904号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許7626957号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開2010-15025号公報および米国特許公開2009-292039号公報に記載の化合物、国際公開WO2009/131189号公報に記載のケトオキシム系化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含む米国特許7556910号公報に記載の化合物、405 nmに吸収極大を有し、g線光源に対して良好な感度を有する、特開2009-221114号公報に記載の化合物などを用いてもよい。

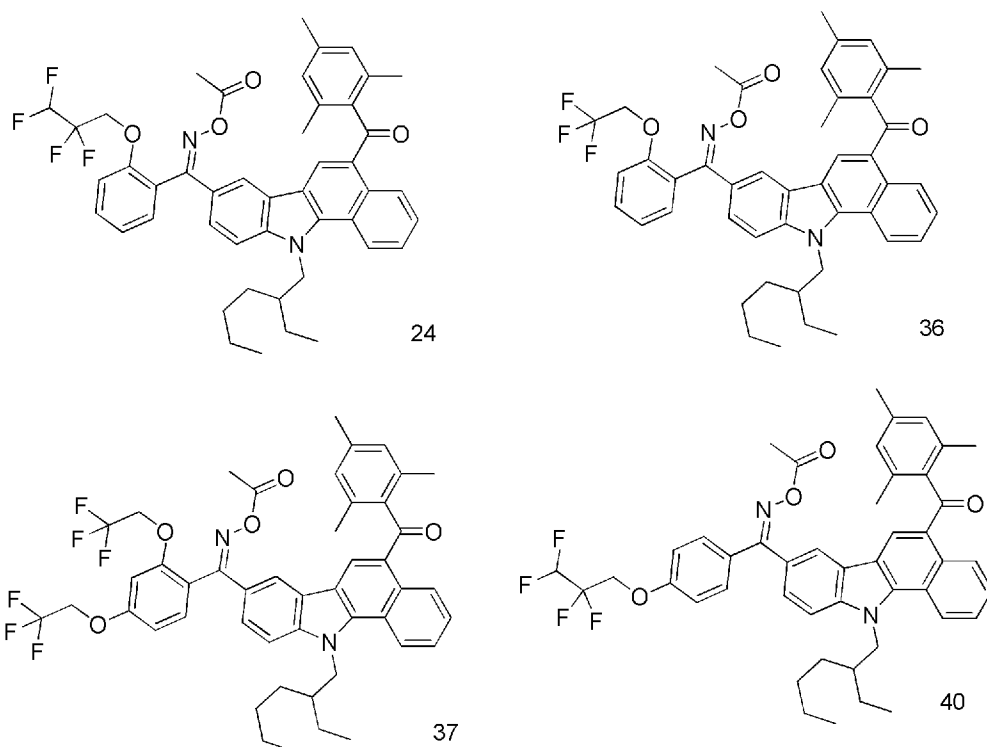
また、特開2007-231000号公報、および、特開2007-322744号公報に記載される環状オキシム化合物も好適に用いることができる。環状オキシム化合物の中でも、特に特開2010-32985号公報、特開2010-185072号公報に記載される、カルバゾール色素に縮環した環状オキシム化合物は、高い光吸収性を有し、高感度化の観点から好ましい。

また、オキシム化合物の特定部位に不飽和結合を有する化合物である、特開2009-242469号公報に記載の化合物も好適に使用することができる。

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。そのような開始剤の具体例としては、特開2010-262028号公報に記載されている化合物、特表2014-500852号公報の段落番号0345に記載されている化合物24、36~40、特開2013-164471

号公報の段落番号 0101 に記載されている化合物 (C-3) などが挙げられる。具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

[化14]



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。

[0056] 光ラジカル重合開始剤は、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、フォ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、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、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、3-アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

より好ましくは、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化

合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物であり、さらに好ましくは、トリハロメチルトリアジン化合物、 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、ベンゾフェノン化合物であり、最も好ましくは、オキシム化合物である。

[0057] ラジカル重合開始剤の含有量は、ネガ型感光性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。また、100質量部に対し、ラジカル重合開始剤を1～20質量部含むことが好ましく、3～10質量部含むことがより好ましい。

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。ラジカル重合開始剤が2種以上の場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

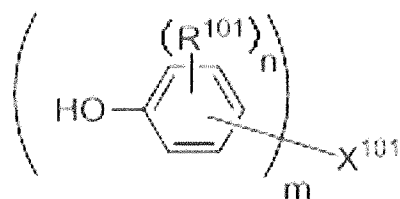
[0058] <第1の重合禁止剤>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、芳香族性水酸基を有する化合物から選択される少なくとも1種の第1の重合禁止剤を含む。このような重合禁止剤は、主に、酸素存在下で、ラジカル重合性基を有する化合物の重合禁止効果が強い。

[0059] 芳香族性水酸基を有する化合物は、式(101)に示す化合物であることが好ましい。

式(101)

[化15]



式(101)において、 m は1～5の整数を表し、 n は1～4の整数を表

し、 n 個の R^{101} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、水酸基、炭素数1～20の分岐を有していてもよいアルキル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～5のアルケニル基、または、炭素数1～5のアルキニル基を表し、これらの基は式(101)に示すベンゼン環と連結基を介して結合していてもよく、連結基としては、カルボニル基、カルボニルオキシ基（ $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ）、オキシカルボニル基（ $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-$ ）、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、イミノ基（ $-\text{NH}-$ ）、アミド基、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数6～12のアリーレン基、ホスホン酸エステル基、リン酸エステル基、トリアジンおよびジオキサン等の複素環から2個以上の水素原子を除いた3～8員環の多価の複素環基、アルキルアミノ基並びにこれらの連結基の組合せから選択される多価の連結基が挙げられる。さらに、2つ以上の R^{101} で表される基が互いに結合して環構造を形成していてもよい。

[0060] R^{101} で表される基は導入可能な炭素原子に置換基を有していてもよい。導入することができる置換基としては、炭素数1～6のアルキル基、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基および（メタ）アクリロイル基等が例示できる。

[0061] X^{101} は、 m が1のときは存在せず、 m が2以上である場合に m 価の連結基を表し、具体的には単結合、カルボニル基、カルボニルオキシ基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、ホスホン酸エステル基、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数6～12のアリーレン基、イミノ基、水素原子を m 個除いた炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、水素原子を m 個除いた m 価の炭素数6～12の芳香族炭化水素基、トリアジンおよびジオキサン等の複素環から水素原子を m 個除いた6～12員環の複素環基、並びに、これらの連結基の組合せ等が挙げられ、導入可能な炭素原子に置換基を有していてもよい。置換基は、 R^{101} と同じ置換基が好ましい。

[0062] 式(101)においてmが1である場合、連結基 X^{101} を有しないことはいうまでもない。この場合、 X^{101} の代わりに一価の置換基を有してもよく、一価の置換基としては、 R^{101} と同様の基が例示され、ベンゼン環に置換した R^{101} と結合して環構造を形成してもよく、ベンゼン環と連結基を介して結合してもよい。

[0063] 第1の重合禁止剤として具体的には、4-メトキシフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサ-1, 6-ジイルビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、3, 3', 3'', 5, 5', 5''-ヘキサ-tert-ブチル-a, a', a''-(メシチレン-2, 4, 6-トリイル)トリ-p-クレゾール、4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、ヘキサメチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4, 6-ビス(オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール、カテコール、tert-ブチル-カテコール、4, 4', 4''-(1-メチルプロパニル-3-イリデン)トリス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、6, 6'-ジ-tert-ブチル-4, 4'-ブチリデン-m-クレゾール、3, 9-ビス[2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]

ウンデカン、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、*t*-ブチルハイドロキノン、ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ピロガロール、4,4-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、フェノール樹脂類、及びクレゾール樹脂類が例示される。

また、3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステルも好ましい例として挙げられる。ここでのアルキルエステルが有するアルキル鎖の部分の炭素数は7~9が好ましい。

ネガ型感光性樹脂組成物における第1の重合禁止剤の含有量は、ネガ型感光性樹脂組成物の全固形分に対して、0.01~5質量%が好ましい。第1の重合禁止剤の含有量の下限値は、0.02質量%以上がより好ましく、0.03質量%以上がさらに好ましい。上限値としては、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましい。

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

[0064] <第2の重合禁止剤>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、ニトロソ化合物、*N*-オキシド化合物、キノン化合物、*N*-オキシル化合物およびフェノチアジン化合物から選択される少なくとも1種の第2の重合禁止剤を含む。このような重合禁止剤は、主に、非酸素存在下でラジカル重合性基を有する化合物の重合禁止効果が強い。

[0065] 第2の重合禁止剤のニトロソ化合物としては、ニトロソベンゼン、2-ニトロソトルエン、1,2,4,5-テトラメチル-3-ニトロソベンゼン、4-ニトロソフェノール、1-ニトロソ-2-ナフトール、2-ニトロソ-1-ナフトール、4-ニトロソジフェニルアミン、3,5-ジブromo-4-ニトロソベンゼンスルホン酸、*N*-ニトロソピロリジン、*N*-*t*-ブチル-*N*-ニトロソアニリン、*N*-ニトロソジメチルアミン、*N*-ニトロソジエ

チルアミン、1-ニトロソピペリジン、4-ニトロソモルホリン、N-ニトロソ-N-メチルブチルアミン、N-ニトロソ-N-エチルウレア、N-ニトロソヘキサメチレンイミン、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩及びN-ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、2, 4, 6-Tris-tert-ブチル-ニトロソベンゼン、N-ニトロソジフェニルアミンが例示される。

[0066] N-オキシド化合物としては、フェニル-tert-ブチルニترون、3, 3, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリン-N-オキシド、5, 5-ジメチル-1-ピロリン-N-オキシド、4-メチルモルホリン-N-オキシド、ピリジン-N-オキシド、4-ニトロピリジン-N-オキシド、3-ヒドロキシピリジン-N-オキシド、ピコリン酸-N-オキシド、ニコチン酸-N-オキシド、およびイソニコチン酸-N-オキシドが例示される。

[0067] キノン化合物としては、p-ベンゾキノン、p-キシロキノン、p-トルキノン、2, 6-ジメチル-1, 4-ベンゾキノン、テトラメチル-1, 4-ベンゾキノン、2-tert-ブチル-p-ベンゾキノン、2, 5-ジ-tert-ブチル-1, 4-ベンゾキノン、2, 6-ジ-tert-1, 4-ベンゾキノン、チモキノン、2, 5-ジ-tert-アミルベンゾキノン、2-ブロモ-1, 4-ベンゾキノン、2, 5-ジブロモ-1, 4-ベンゾキノン、2, 5-ジクロロ-1, 4-ベンゾキノン、2, 6-ジクロロ-1, 4-ベンゾキノン、2-ブロモ-5-メチル-1, 4-ベンゾキノン、テトラフルオロ-1, 4-ベンゾキノン、テトラブロモ-1, 4-ベンゾキノン、2-クロロ-5-メチル-1, 4-ベンゾキノン、テトラクロロ-1, 4-ベンゾキノン、メトキシ-1, 4-ベンゾキノン、2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゾキノン、2, 5-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノン、2, 6-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノン、2, 3-ジメトキシ-5-メチル-1, 4-ベンゾキノン、テトラヒドロキシ-1, 4-ベンゾキノン、2, 5-ジフェニル-1, 4-ベンゾキノン、1, 4-ナフトキノン、1, 4-アントラキノン、2-メチル-1, 4-ナフトキノン、5, 8-ジヒド

ロキシー 1, 4-ナフトキノン、2-ヒドロキシー 1, 4-ナフトキノン、5-ヒドロキシー 1, 4-ナフトキノン、5-ヒドロキシー 2-メチル-1, 4-ナフトキノン、1-ニトロアントラキノン、アントラキノン、1-アミノアントラキノン、1, 2-ベンゾアントラキノン、1, 4-ジアミノアントラキノン、2, 3-ジメチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-メチルアントラキノン、5, 12-ナフタセンキノンが例示される。

[0068] N-オキシル化合物としては、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル、4-シアノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル、4-カルボキシー-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル、4-ヒドロキシー-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル、4-メタクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル、ピペリジン 1-オキシルフリーラジカル、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシルフリーラジカル、4-アセトアミド-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシルフリーラジカル、4-マレイミド-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシルフリーラジカル、及び 4-ホスホノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシルフリーラジカル、ピロリジン 1-オキシルフリーラジカル化合物類、3-カルボキシプロキシルフリーラジカル（3-カルボキシー-2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジン 1-オキシルフリーラジカル）が例示される。

[0069] フェノチアジン化合物としては、フェノチアジン、10-メチルフェノチアジン、2-メチルチオフェノチアジン、2-クロロフェノチアジン、2-エチルチオフェノチアジン、2-(トリフルオロメチル)フェノチアジン、2-メトキシフェノチアジンが例示される。

[0070] 尚、第1の重合禁止剤と第2の重合禁止剤のいずれの構造にも属す化合物

は、膜の表層付近および膜の内部のいずれでも重合禁止をすることができるため、第2の重合禁止剤とみなす。

[0071] 第2の重合禁止剤としては、キノン化合物およびN-オキシル化合物から選択されることが好ましい。

ネガ型感光性樹脂組成物における第2の重合禁止剤の含有量は、ネガ型感光性樹脂組成物の全固形分に対して、0.01～5質量%が好ましい。第2の重合禁止剤の含有量の下限値は、0.02質量%以上がより好ましく、0.03質量%以上がさらに好ましい。上限値としては、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましい。

第2の重合禁止剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。第2の重合禁止剤が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。

[0072] <重合禁止剤の比率>

第1の重合禁止剤と、第2の重合禁止剤との質量比率は特に定めるものではないが、1：99～99：1であることが好ましく、90：10～10：90であることがより好ましく、70：30～30：70であることがさらに好ましい。このような範囲とすることにより、露光ラチチュードがより広くなる傾向にある。

また、本発明では、上記第1の重合禁止剤および第2の重合禁止剤以外の重合禁止剤を含んでいてもよい。また、本発明では、上記第1の重合禁止剤および第2の重合禁止剤以外の重合禁止剤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、本発明の感光性樹脂組成物に含まれる重合禁止剤のうち、他の重合禁止剤の量が、全重合性禁止剤の量の5質量%以下であることをいう。

また、第1の重合禁止剤と、ラジカル重合開始剤との質量比率は、0.01：99.99～20：80であることが好ましく、1：99～10：90がより好ましい。このような範囲とすることにより、露光ラチチュードがより広くなる傾向にある。

[0073] <ラジカル重合性化合物>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、上記ポリイミド前駆体以外の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、より耐熱性に優れた硬化膜を形成することができる。更には、フォトリソグラフィ法にてパターン形成を行うこともできる。

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。

[0074] 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。

[0075] 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。

ラジカル重合性化合物は、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。

[0076] <<エチレン性不飽和結合を有する化合物>>

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。

[0077] エチレン性不飽和結合を有する化合物の具体例としては、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)およびそのエステル類、アミド類、並びにこれらの多量体が挙げられ、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、並びにこれらの多量体である。また、水酸基、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のエステルまたはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類またはエポキシ類との付加反応物、あるいは、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のエステルまたはアミド類と、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のエステルまたはアミド類と、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。

[0078] 多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコ

ールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、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、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

[0079] メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

[0080] イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライ

タコネート等がある。

[0081] クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

[0082] イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

[0083] マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

[0084] その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926号公報、特公昭51-47334号公報、特開昭57-196231号公報に記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号公報、特開昭59-5241号公報、特開平2-226149号公報に記載の芳香族系骨格を有する化合物、特開平1-165613号公報に記載のアミノ基を含む化合物等も好適に用いられる。

[0085] また、多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

[0086] その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号公報に記載のシクロヘキシレン構造を有するモノマーを挙げることができる。

[0087] また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性モノマーも好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報に記載されている1分子に2個以上のイソシア

ネート基を有するポリイソシアネート化合物に、水酸基を含むビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含むビニルウレタン化合物等が挙げられる。

また、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ような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号公報に記載された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。

[0088] また、エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、特開2009-288705号公報の段落番号0095～0108に記載されている化合物を、本発明においても好適に用いることができる。

[0089] また、エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、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モノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等の、単官能のアクリレートおよびメタクリレート；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もの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号の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号の各公報に記載され

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およびメタクリレート、並びにこれらの混合物を挙げることができる。また、特開2008-292970号公報の段落番号0254～0257に記載の化合物も好適である。また、多官能カルボン酸にグリシジル（メタ）アクリレート等の環状エーテル基とエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させ得られる多官能（メタ）アクリレートなども挙げることができる。

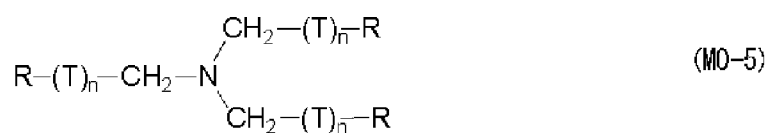
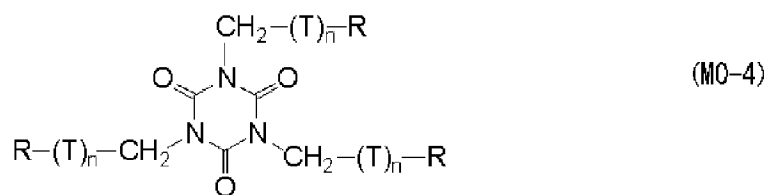
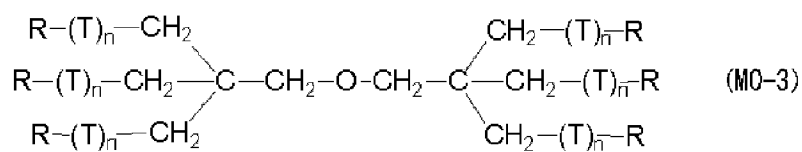
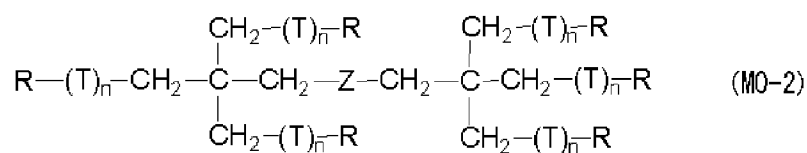
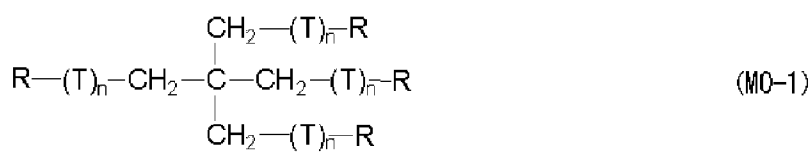
また、その他の好ましいエチレン性不飽和結合を有する化合物として、特開2010-160418号公報、特開2010-129825号公報、特許第4364216号公報等に記載される、フルオレン環を有し、エチレン性不飽和結合を有する基を2個以上有する化合物、カルド樹脂も使用することが可能である。

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2-25493号公報に記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、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構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300～308ページ（1984年）にラジカル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。

[0090] 上記のほか、下記一般式（MO-1）～（MO-5）で表される、エチレン性不飽和結合を有す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。

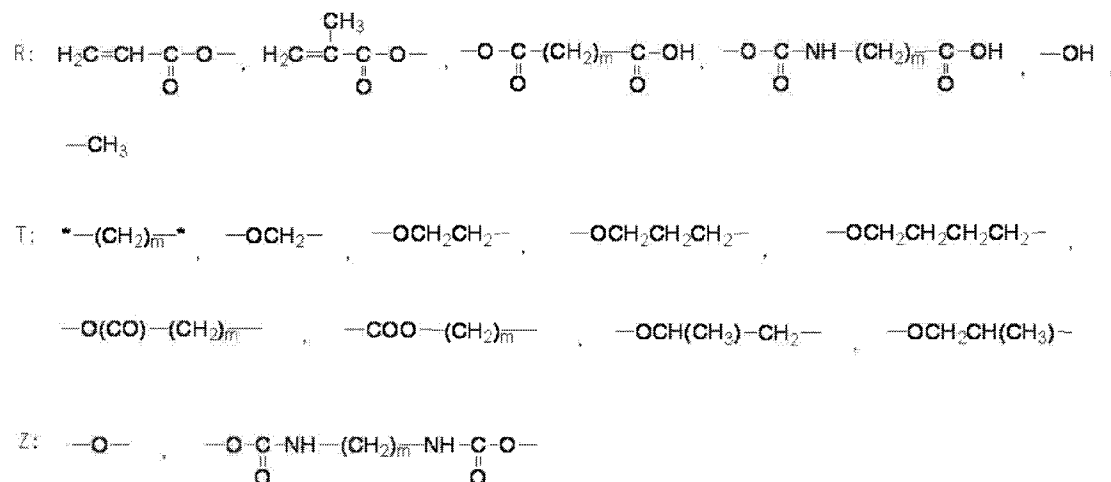
[0091]

[化16]



[0092]

[化17]



[0093] 一般式において、 n は0～14の整数であり、 m は1～8の整数である。
一分子内に複数存在するR、Tは、各々同一であっても、異なってもよい。

上記一般式(MO-1)～(MO-5)で表される重合性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、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、または、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表される基を表す。

上記一般式(MO-1)～(MO-5)で表される、エチレン性不飽和結合を有する化合物の具体例としては、特開2007-269779号公報の段落番号0248～0251に記載されている化合物を本発明においても好適に用いることができる。

[0094] また、特開平10-62986号公報において、一般式(1)および(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、重合性化合物として用いることができる。

[0095] エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、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; 日本化薬株式会社製)、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、KAYARAD D-320; 日本化薬株式会社製)、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；日本化薬株式会社製）、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；日本化薬株式会社製）、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。

[0096] エチレン性不飽和結合を有する化合物は、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有する多官能モノマーであっても良い。酸基を有する多官能モノマーは、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルが好ましく、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応の水酸基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能モノマーがより好ましく、特に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトールおよび／またはジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東亜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。

酸基を有する多官能モノマーは、1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。また、必要に応じて酸基を有しない多官能モノマーと酸基を有する多官能モノマーを併用してもよい。

酸基を有する多官能モノマーの好ましい酸価としては、0.1～40mg KOH/gであり、特に好ましくは5～30mg KOH/gである。多官能モノマー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。

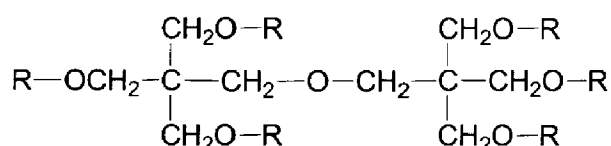
[0097] エチレン性不飽和結合を有する化合物は、カプロラクトン構造を有する化合物を用いることもできる。

カプロラクトン構造とエチレン性不飽和結合と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톤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。なかでも下記一般式(C)で表されるカプロラクトン構造を有する重合性化合物が好ましい。

[0098] 一般式(C)

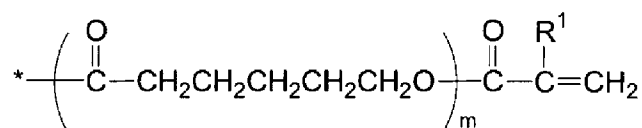
[化18]



[0099] (式中、6個のRは全てが下記一般式(D)で表される基であるか、または6個のRのうち1～5個が下記一般式(D)で表される基であり、残余が下記一般式(E)で表される基である。)

[0100] 一般式(D)

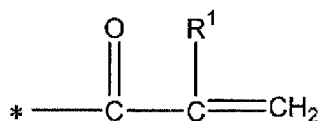
[化19]



[0101] (式中、R¹は水素原子またはメチル基を示し、mは1または2の数を示し、「*」は結合手であることを示す。)

[0102] 一般式(E)

[化20]



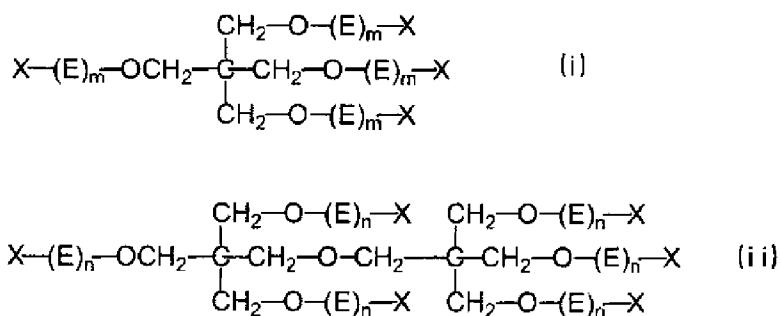
[0103] (式中、R¹は水素原子またはメチル基を示し、「*」は結合手であることを示す。)

[0104] このようなカプロラクトン構造を有する重合性化合物は、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（上記一般式（C）～（E）において $m=1$ 、一般式（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、 $m=1$ 、一般式（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、 $m=1$ 、一般式（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 $m=2$ 、一般式（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。

本発明において、カプロラクトン構造とエチレン性不飽和結合とを有する化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0105] エチレン性不飽和結合を有する化合物は、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。

[0106] [化21]



[0107] 一般式（i）および（ii）中、Eは、各々独立に、 $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O}-$ 、または $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 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。

一般式（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。

一般式 (i i) 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。

[0108] 一般式 (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。

一般式 (i i) 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。

一般式 (i) または一般式 (i i) 中の $-(CH_2)_yCH_2O-$ または $-(CH_2)_yCH(CH_3)O-$ 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、一般式 (i i) 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。

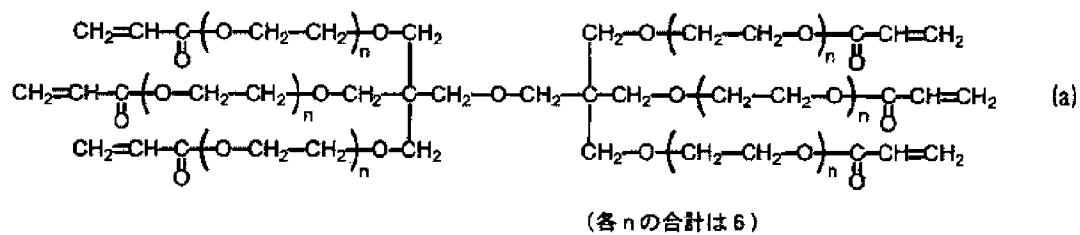
[0109] 一般式 (i) または (i i) で表される化合物は、従来公知の工程である、ペンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトールにエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを開環付加反応させることにより、開環骨格を結合する工程と、開環骨格の末端水酸基に、例えば(メタ)アクリロイルクロライドを反応させて、(メタ)アクリロイル基を導入する工程とから合成することができる。各工程は良く知られた工程であり、当業者は容易に一般式 (i) または (i i) で表される化合物を合成することができる。

[0110] 一般式 (i) および (i i) で表される化合物の中でも、ペンタエリスリトール誘導体およびジペンタエリスリトール誘導体がより好ましい。

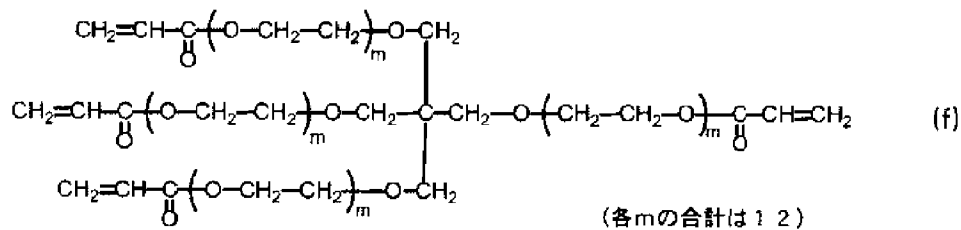
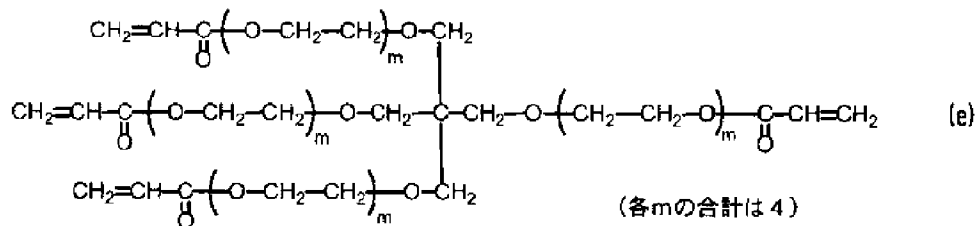
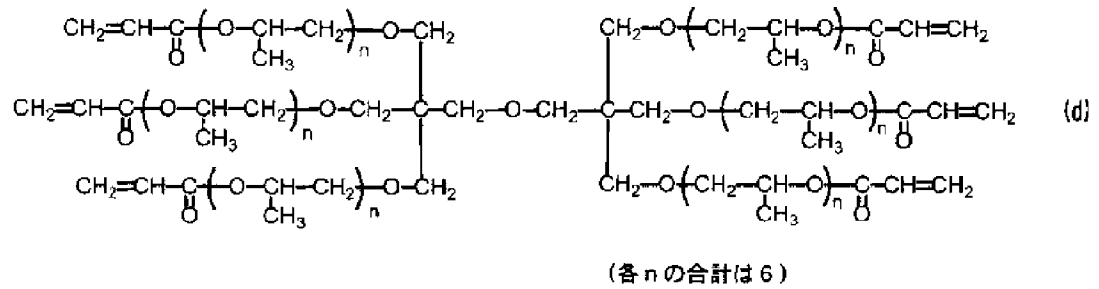
具体的には、下記式 (a) ～ (f) で表される化合物（以下、「例示化合物 (a) ～ (f)」ともいう。）が挙げられ、中でも、例示化合物 (a)、

(b)、(e)、(f) が好ましい。

[0111] [化22]



[化23]



[0113] 一般式 (i)、(ii) で表される重合性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。

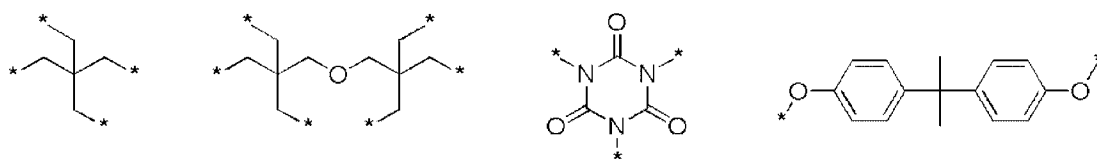
[0114] エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、特公昭 48-41708 号公報、特開昭 51-37193 号公報、特公平 2-32293 号公報、特公平 2-16765 号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭 58-49860 号公報、特公昭 56-17654 号公報、特公昭 62-39417 号公報、特公昭 62-39418 号公報に記載のエチレ

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。さらに、重合性化合物として、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。

エチレン性不飽和結合を有する化合物の市販品としては、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。

[0115] エチレン性不飽和結合を有する化合物は、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。

[0116] [化24]



[0117] 上記部分構造を有するエチレン性不飽和結合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、本発明においてはこれらの重合性化合物を特に好ましく用い

ることができる。

[0118] ネガ型感光性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、ネガ型感光性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。ラジカル重合性化合物は1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。

また、ポリイミド前駆体とラジカル重合性化合物を有する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。

[0119] <光塩基発生剤>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、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。露光により発生した塩基はポリイミド前駆体を加熱により硬化させる際の触媒として働くため、ネガ型において好適に用いることができる。

[0120] 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、ネガ型感光性樹脂組成物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。

[0121] 本発明においては、光塩基発生剤として公知のものをを用いることが出来る

。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、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。

本発明に用いることができる光塩基発生剤は、特に限定されず公知のものをを用いることができ、例えば、カルバメート誘導体、アミド誘導体、イミド誘導体、 α コバルト錯体類、イミダゾール誘導体、桂皮酸アミド誘導体、オキシム誘導体等が挙げられる。

[0122] 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、ネガ型感光性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。

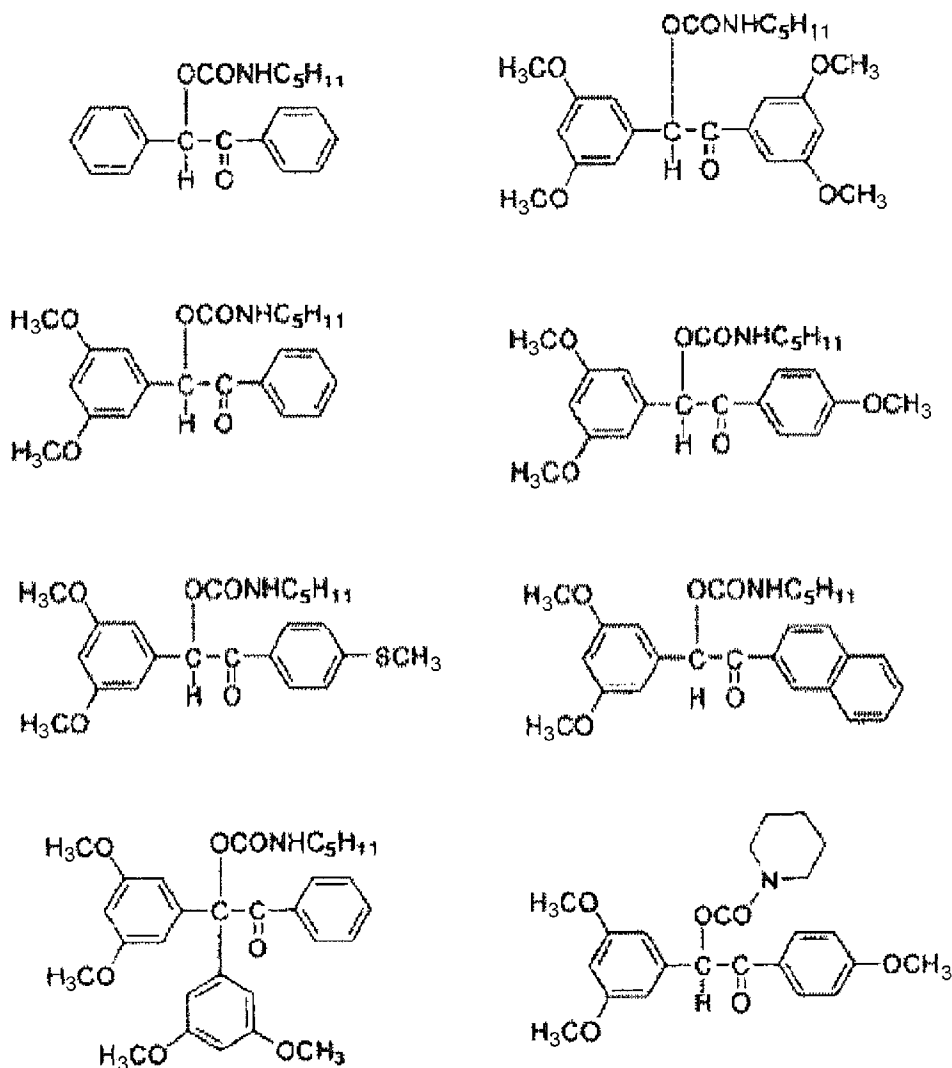
[0123] 光塩基発生剤は、構造中に塩を含まない光塩基発生剤であることが好ましい。光塩基発生剤において発生する塩基部分の窒素原子上に電荷がないことが好ましい。光塩基発生剤は、発生する塩基が共有結合を用いて潜在化されていることが好ましく、塩基の発生機構が、発生する塩基部分の窒素原子と隣接する原子との間の共有結合が切断されて塩基が発生する化合物であることがより好ましい。構造中に塩を含まない光塩基発生剤であると、光塩基発生剤を中性にすることができるため、溶剤溶解性が良好であり、ポットライフが向上する。このような理由から、本発明で用いられる光塩基発生剤から発生するアミンは、1級アミンまたは2級アミンが好ましい。

[0124] 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。

本発明に係る塩基発生剤としては、例えば、特開2009-80452号公報および国際公開WO2009/123122号公報に開示されたような桂皮酸アミド構造を有する塩基発生剤、特開2006-189591号公報および特開2008-247747号公報に開示されたようなカルバメート構造を有する塩基発生剤、特開2007-249013号公報および特開2008-003581号公報に開示されたようなオキシム構造、カルバモイルオキシム構造を有する塩基発生剤等が挙げられるが、これらに限定されず、その他にも公知の塩基発生剤の構造を用いることができる。

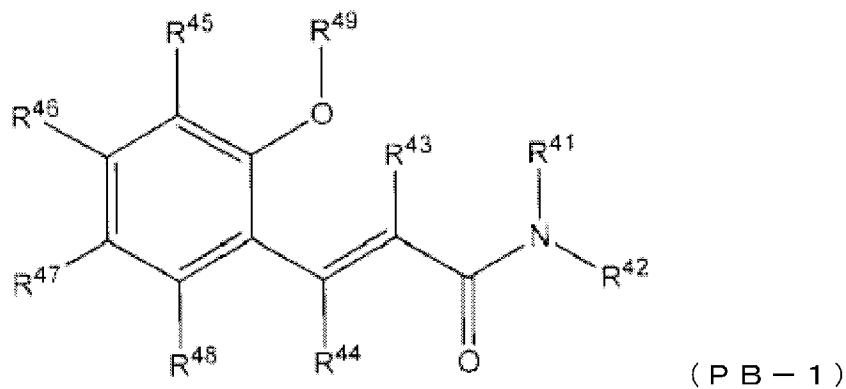
[0125] 以下、本発明に用いることができる光塩基発生剤について具体例を挙げて説明する。

[化26]



[0129] また、光塩基発生剤として、例えば、下記一般式（PB-1）に示す化合物が挙げられる。

[0130] [化27]



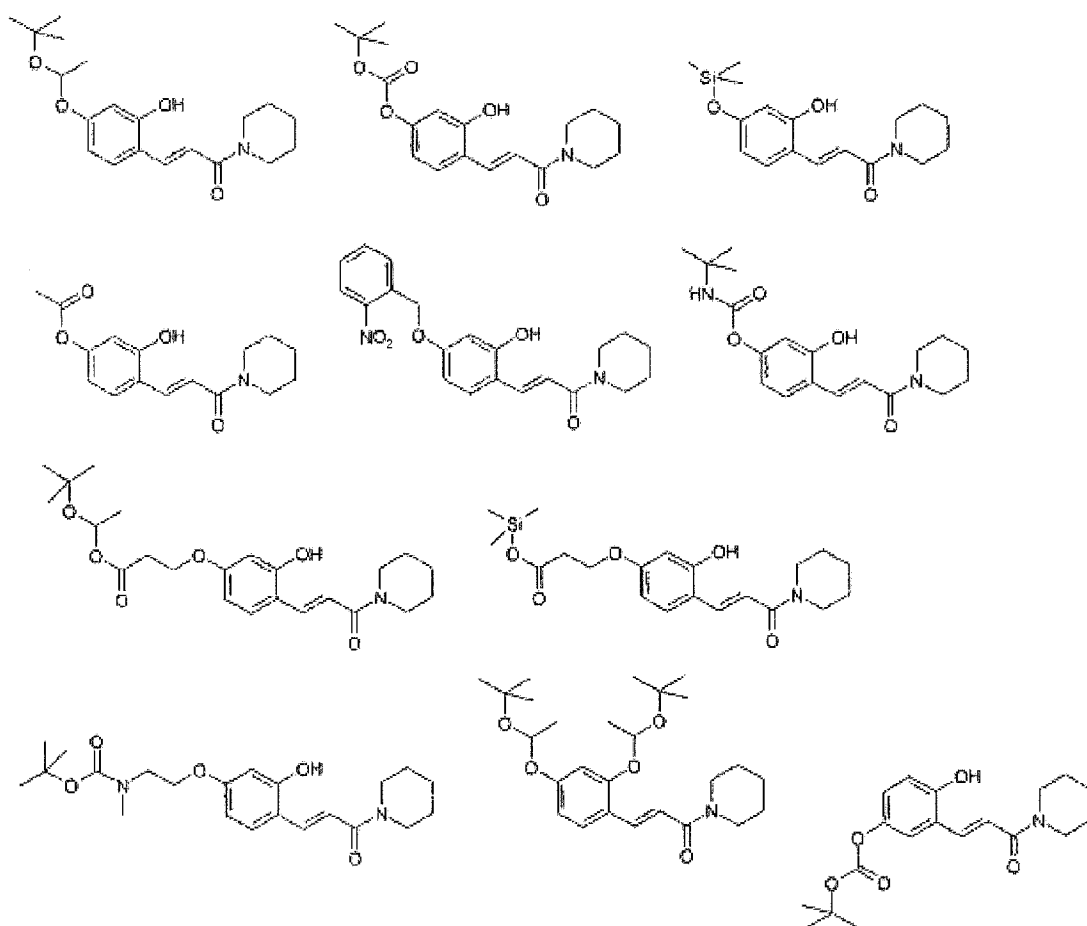
(PB-1)

[0131] (一般式(PB-1)中、 R^{41} および R^{42} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基であり、同一であっても異なっても良い。但し、 R^{41} および R^{42} の少なくとも1つは有機基である。または、 R^{41} および R^{42} は、それらが結合して環構造を形成していても良く、ヘテロ原子の結合を含んでいても良い。 R^{43} および R^{44} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、または有機基であり、同一であっても異なっても良い。 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} および R^{48} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基または有機基であり、同一であっても異なっても良い。または、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} および R^{48} は、それらの2つ以上が結合して環構造を形成していても良く、ヘテロ原子の結合を含んでいても良い。 R^{49} は、水素原子、あるいは、加熱および／または電磁波の照射により脱保護可能な保護基である。)

[0132] 一般式(PB-1)の具体例を以下に挙げるが、これに限定されるものではない。

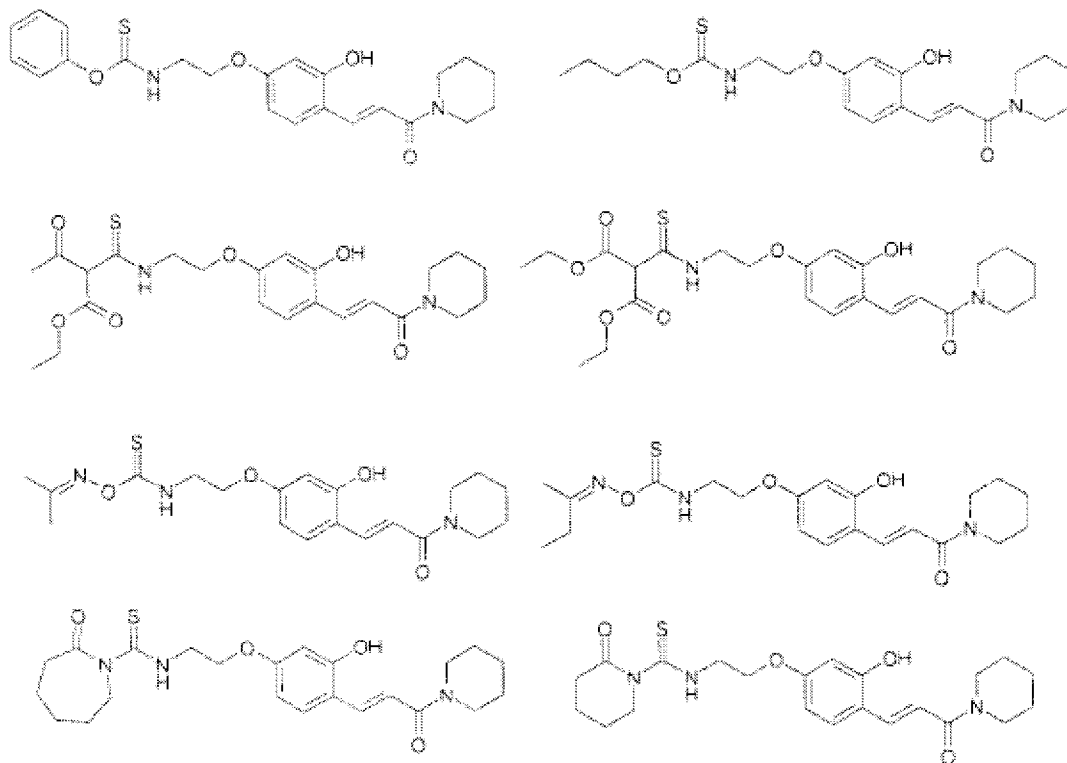
[0133]

[化28]



[0134]

[化30]



[0136] 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0026～0074に記載の化合物、並びにWO2010/064631号公報の段落番号0052に記載の化合物が例として挙げられる。

[0137] <熱塩基発生剤>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、熱塩基発生剤を含んでもよい。

熱塩基発生剤は、その種類等は特に定めるものではないが、40℃以上に加熱すると塩基を発生する酸性化合物、および、 pK_a1 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から選ばれる少なくとも一種を含む熱塩基発生剤を含むことが好ましい。ここで、 pK_a1 とは、多価の酸の第一のプロトンの解離定数(K_a)の対数表示($-\log_{10} K_a$)を示す。

このような化合物を配合することにより、ポリイミド前駆体の環化反応を低温で行うことができ、また、より安定性に優れたネガ型感光性樹脂組成物とすることができる。また、熱塩基発生剤は、加熱しなければ塩基を発生しないので、ポリイミド前駆体と共存させても、保存中におけるポリイミド前駆体の環化を抑制でき、保存安定性に優れている。

[0138] 本発明における熱塩基発生剤は、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、 pK_a 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。

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、ポリイミド前駆体の環化反応を促進でき、ポリイミド前駆体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と共存させても、加熱しなければポリイミド前駆体の環化が殆ど進行しないので、安定性に優れたネガ型感光性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（potential hydrogen）メーターを用いて、20℃にて測定した値が7未満である化合物を意味する。

[0139] 本発明において、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、安定性に優れたネガ

型感光性樹脂組成物を調製することができる。酸性化合物（A 1）およびアンモニウム塩（A 2）の塩基発生温度が200℃以下であれば、ポリイミド前駆体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。

[0140] 本発明において、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。

[0141] 本発明において、上記酸性化合物（A 1）は、アンモニウム塩および後述する一般式（A 1）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。

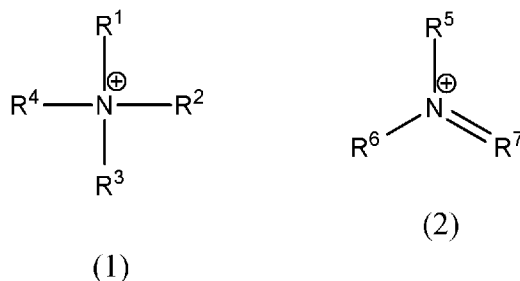
[0142] 本発明において、上記アンモニウム塩（A 2）は、酸性化合物であることが好ましい。なお、上記アンモニウム塩（A 2）は、40℃以上（好ましくは120～200℃）に加熱すると塩基を発生する酸性化合物を含む化合物であってもよいし、40℃以上（好ましくは120～200℃）に加熱すると塩基を発生する酸性化合物以外の化合物であってもよい。

[0143] <<アンモニウム塩>>

本発明において、アンモニウム塩とは、下記一般式（1）、または一般式（2）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31]



上記一般式(1)、(2)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 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。

[0144] 本発明において、アンモニウム塩は、 $\text{pK}_{\text{a}1}$ 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 $\text{pK}_{\text{a}1}$ 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 $\text{pK}_{\text{a}1}$ が上記範囲であれば、ポリイミド前駆体を低温で環化でき、さらには、ネガ型感光性樹脂組成物の安定性を向上できる。 $\text{pK}_{\text{a}1}$ 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、ネガ型感光性樹脂組成物の安定性が良好である。 $\text{pK}_{\text{a}1}$ 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

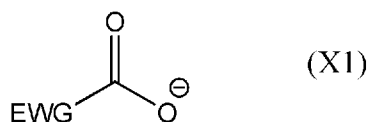
ボン酸のアニオンが好ましく、2価のカルボン酸のアニオンがより好ましい。この態様によれば、ネガ型感光性樹脂組成物の安定性、硬化性および現像性をより向上できる熱塩基発生剤とすることができる。特に、2価のカルボン酸のアニオンを用いることで、ネガ型感光性樹脂組成物の安定性、硬化性および現像性をさらに向上できる。

本発明において、カルボン酸アニオンは、 $pK_a 1$ 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。 $pK_a 1$ 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、ネガ型感光性樹脂組成物の安定性をより向上できる。

ここで $pK_a 1$ 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/ pK_a (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。

[0145] 本発明において、カルボン酸アニオンは、下記一般式(X1)で表されることが好ましい。

[化32]



一般式(X1)において、EWGは、電子吸引性基を表す。

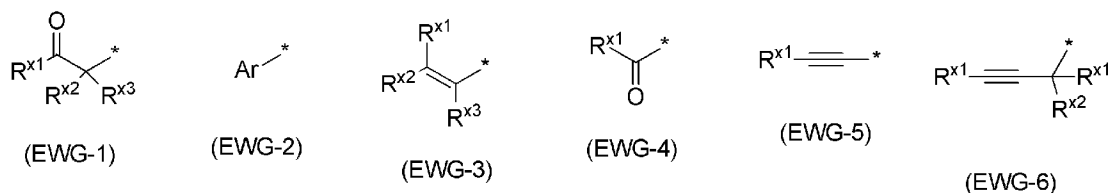
[0146] 本発明において電子吸引性基とは、ハメットの置換基定数 σ_m が正の値を示すものを意味する。ここで σ_m は、都野雄甫による総説、有機合成化学協会誌第23巻第8号(1965)P. 631-642に詳しく説明されている。なお、本発明の電子吸引性基は、上記文献に記載された置換基に限定さ

れるものではない。

σ_m が正の値を示す置換基の例としては、例えば、 CF_3 基 ($\sigma_m=0.43$)、 CF_3CO 基 ($\sigma_m=0.63$)、 $\text{HC}\equiv\text{C}$ 基 ($\sigma_m=0.21$)、 $\text{CH}_2=\text{CH}$ 基 ($\sigma_m=0.06$)、 Ac 基 ($\sigma_m=0.38$)、 MeOCO 基 ($\sigma_m=0.37$)、 $\text{MeCOCH}=\text{CH}$ 基 ($\sigma_m=0.21$)、 PhCO 基 ($\sigma_m=0.34$)、 H_2NCOCH_2 基 ($\sigma_m=0.06$)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。

[0147] 本発明において、EWGは、下記一般式 (EWG-1) ~ (EWG-6) で表される基を表すことが好ましい。

[化33]



式中、 $\text{R}^{\times 1} \sim \text{R}^{\times 3}$ 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。

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く、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。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。置換基としては、後述する A^1 が表す有機基が有していてもよい置換基で説明したものが挙げられる。置換基としては、カルボキシル基が好ましい。

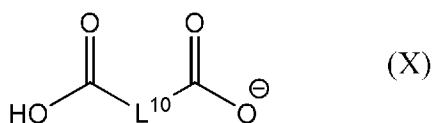
アルケニル基の炭素数は、2~30が好ましく、2~20がより好ましく、2~10がさらに好ましい。アルケニル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。アルケニル基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基として

は、後述する A¹ が表す有機基が有していてもよい置換基で説明したものが挙げられる。置換基としては、カルボキシル基が好ましい。

アリール基の炭素数は、6～30 が好ましく、6～20 がより好ましく、6～12 がさらに好ましい。アリール基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、後述する A¹ が表す有機基が有していてもよい置換基で説明したものが挙げられる。置換基としては、カルボキシル基が好ましい。

[0148] 本発明において、カルボン酸アニオンは、下記一般式 (X) で表されるものも好ましい。

[化34]



一般式 (X) において、L¹⁰ 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。

[0149] L¹⁰ が表すアルキレン基の炭素数は、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。アルキレン基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。アルキレン基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、後述する A¹ が表す有機基が有していてもよい置換基で説明したものが挙げられる。

L¹⁰ が表すアルケニレン基の炭素数は、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。アルケニレン基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。アルケニレン基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、後述する A¹ が表す有機基が有していてもよい置換基で

説明したものが挙げられる。

L¹⁰が表すアリーレン基の炭素数は、6～30が好ましく、6～20がより好ましく、6～12がさらに好ましい。アリーレン基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、後述するA¹が表す有機基が有していてもよい置換基で説明したものが挙げられる。

[0150] R^xが表す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く、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。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。置換基としては、後述するA¹が表す有機基が有していてもよい置換基で説明したものが挙げられる。

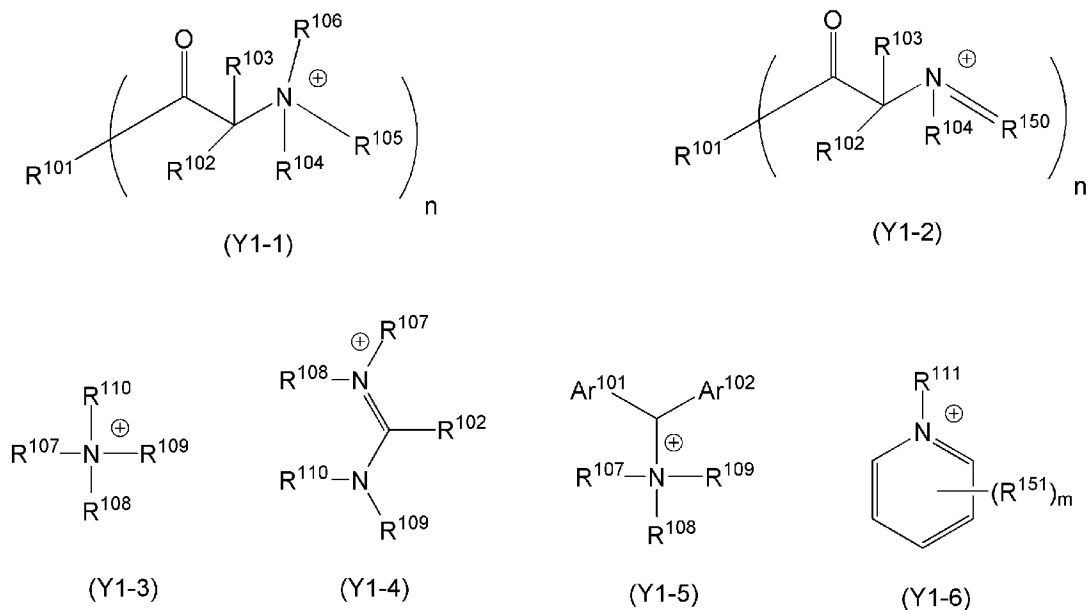
R^xが表すアルケニル基の炭素数は、2～30が好ましく、2～20がより好ましく、2～10がさらに好ましい。アルケニル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。アルケニル基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、後述するA¹が表す有機基が有していてもよい置換基で説明したものが挙げられる。

R^xが表すアリール基の炭素数は、6～30が好ましく、6～20がより好ましく、6～12がさらに好ましい。アリール基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、後述するA¹が表す有機基が有していてもよい置換基で説明したものが挙げられる。

[0151] 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。

[0152] 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35]



- [0153] 上記一般式において、 R^{101} は、 n 価の有機基を表し、
 $R^{102} \sim R^{111}$ 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。

- [0154] R^{101} は、 n 価の有機基を表す。1価の有機基としては、アルキル基、アルキレン基、アリール基などが挙げられる。2価以上の有機基としては、1価の有機基から水素原子を1個以上除いて n 価の基としたものが挙げられる。
 R^{101} は、アリール基であることが好ましい。アリール基の具体例としては、後述する Ar^{10} で説明したものが挙げられる。

- [0155] $R^{102} \sim R^{111}$ 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す。
 $R^{102} \sim R^{111}$ 、 R^{150} および R^{151} が表す炭化水素基としては、アルキル

基、アルケニル基またはアリール基が好ましい。アルキル基、アルケニル基およびアリール基はさらに置換基を有していてもよい。置換基としては、後述するA¹が表す有機基が有していてもよい置換基で説明したものが挙げられる。

[0156] 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く、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。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く、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。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。

アリール基の炭素数は、6～30が好ましく、6～20がより好ましく、6～12がさらに好ましい。アリール基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。

[0157] A^{r101}およびA^{r102}は、それぞれ独立に、アリール基を表す。

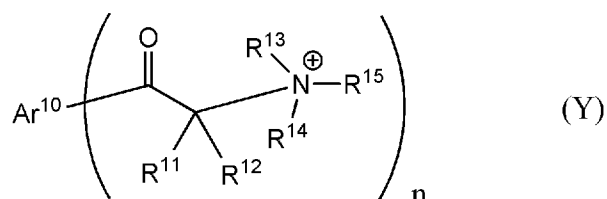
アリール基の炭素数は、6～30が好ましく、6～20がより好ましく、6～12がさらに好ましい。アリール基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。

[0158] R¹⁰⁴とR¹⁰⁵、R¹⁰⁴とR¹⁵⁰、R¹⁰⁷とR¹⁰⁸、および、R¹⁰⁹とR¹¹⁰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、複環であってもよい。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。

[0159] 本発明において、アンモニウムカチオンは、一般式（Y 1－1）または（Y 1－2）で表される構造が好ましく、一般式（Y 1－1）または（Y 1－2）で表され、 R^{101} がアリール基である構造がより好ましく、一般式（Y 1－1）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、下記一般式（Y）で表されることがより好ましい。

[化36]



一般式（Y）中、 Ar^{10} は、芳香族基を表し、 $R^{11} \sim R^{15}$ 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。

[0160] Ar^{10} はアリール基を表す。アリール基としては、具体的には、置換または無置換のベンゼン環、ナフタレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、インデセン環、ペリレン環、ペンタセン環、アセナフテン環、フェナントレン環、アントラセン環、ナフタセン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオレン環、ビフェニル環、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、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサン

テン環、フェノキサチン環、フェノチアジン環、および、フェナジン環が挙げられる。中でも、保存安定性と高感度化の観点から、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェノチアジン環、またはカルバゾール環が好ましく、ベンゼン環またはナフタレン環が最も好ましい。

アリール基が有していてもよい置換基の例としては、後述する A¹ が表す有機基が有していてもよい置換基で説明したものが挙げられる。

[0161] R¹¹ および R¹² 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。

R¹¹ および R¹² は、水素原子が好ましい。

[0162] 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。

直鎖または分岐のアルキル基としては、例えば、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（シクロアルキル基）は、単環のシクロアルキル基であってもよく、多環のシクロアルキル基であってもよい。単環のシクロ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。多環のシクロ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最も好ましい。

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く、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。

アリール基の炭素数は、6～30が好ましく、6～20がより好ましく、6～12がさらに好ましい。

[0163] $R^{13} \sim R^{15}$ 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。 $R^{13} \sim R^{15}$ 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一である。

[0164] 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、複環であってもよい。 R^4 と R^5 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。

[0165] $R^{13} \sim R^{15}$ 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、 $R^{13} \sim R^{15}$ は、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、一般式（Y）

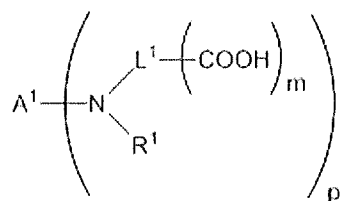
における「 $-NR^{13}R^{14}R^{15}$ 」の化学式量は、 $80 \sim 2000$ が好ましく、 $100 \sim 500$ がより好ましい。

[0166] 一方、銅配線との密着性をより向上させるための実施形態として、一般式 (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。本実施形態においては、 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、銅配線上にアミンが付着した場合にも、銅表面とポリイミドとの親和性が低下してしまうのをより効果的に抑止できる。本実施形態において、 Ar^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および n の好ましい範囲は、上述と同様である。

[0167] <一般式 (A1) で表される化合物>

本発明において、酸性化合物は、下記一般式 (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、一般式 (A1) について説明する。

[0168] [化37]



一般式 (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 $(m+1)$ 価の有機基を表し、 m は1以上の整数を表し、 p は

1 以上の整数を表す。

[0169] 一般式 (A¹) 中、A¹はp 価の有機基を表す。有機基としては、脂肪族基、アリール基などが挙げられ、アリール基が好ましい。A¹をアリール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。

アリール基は、単環であってもよく、多環であってもよい。アリール基は、ヘテロ原子を含むヘテロアリール基であってもよい。アリール基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。無置換が好ましい。アリール基の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、インデセン環、ペリレン環、ペンタセン環、アセナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環、ナフタセン環

、クリセン環、トリフェニレン環、フルオレン環、ビフェニル環、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、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、および、フェナジン環が挙げられ、ベンゼン環が最も好ましい。

アリール基は、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アリール基の具体例としては、ビフェニル、ジフェニルメタン、ジフェニルプロパン、ジフェニルイソプロパン、トリフェニルメタン、テトラフェニルメタンなどが挙げられる。

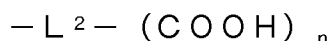
[0170] A¹が表す有機基が有していてもよい置換基の例としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基およびtert-ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基およびp-トリルオキシ基等のアリールオキシ基；メトキシカルボニル基及びブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基およびベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；アセチル基、ベンゾイル基、イソブチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基およびメトキシアリル基等のアシル基；メチルスルファニル基および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。

[0171] 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2～10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。

[0172] 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、アリール基などが挙げられる。脂肪族基、アリール基については、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。



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。

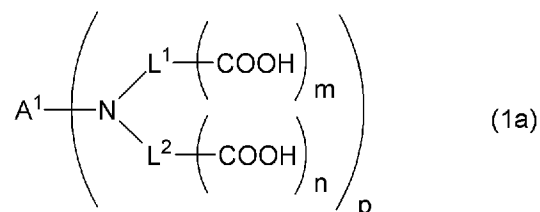
nは1以上の整数を表し、1または2が好ましく、1がより好ましい。nの上限は、L²が表す連結基が取り得る置換基の最大数である。nが1であれば、200℃以下の加熱により、沸点の高い3級アミンを発生しやすい。更には、ネガ型感光性樹脂組成物の安定性を向上できる。

[0173] 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、L¹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、ネガ型感光性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、A¹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。

[0174] 本発明において、一般式(A1)で表される化合物は、下記一般式(1a)で表される化合物であることが好ましい。

[化38]



一般式(1a)中、A¹はp価の有機基を表し、L¹は(m+1)価の連結基を表し、L²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A¹、L¹、L²、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。

[0175] 本発明において、一般式(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A¹がアリール基であり、L¹およびL²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。

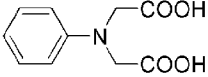
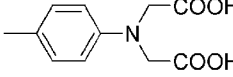
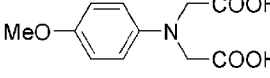
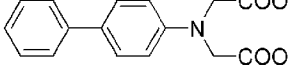
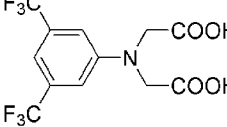
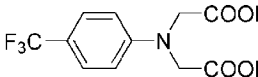
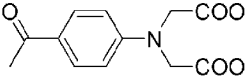
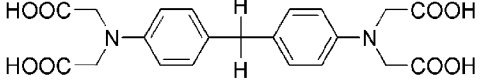
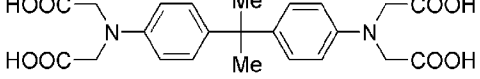
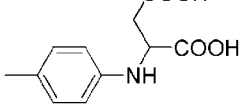
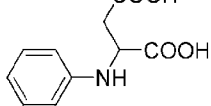
。

[0176] 以下に、本発明における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。

また、銅との密着性を向上させる観点からは、(A-18)～(A-26)、(A-38)～(A-43)が好ましく、(A-26)、(A-38)～(A-43)がより好ましい。

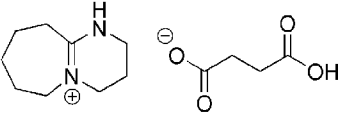
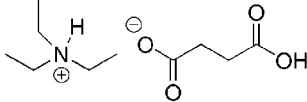
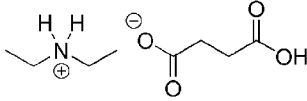
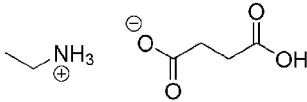
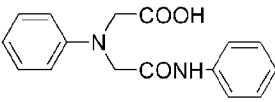
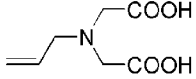
[0177]

[表1]

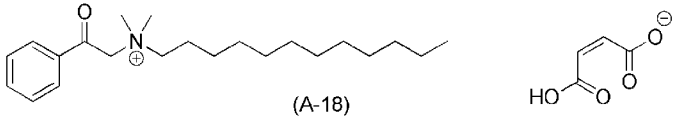
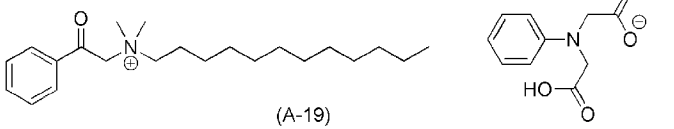
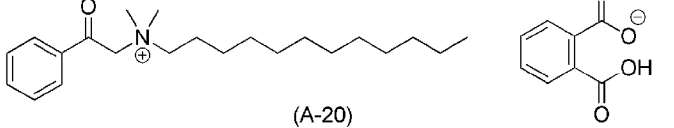
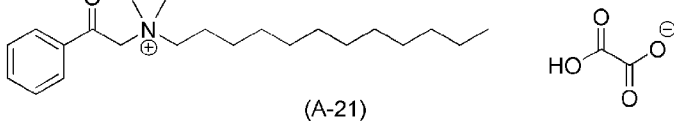
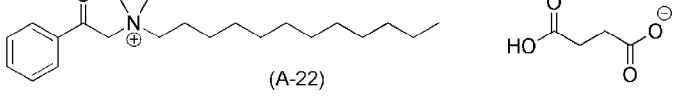
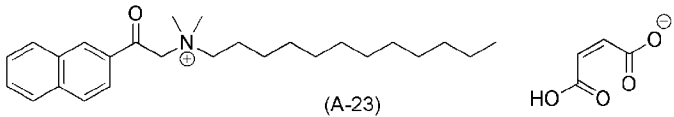
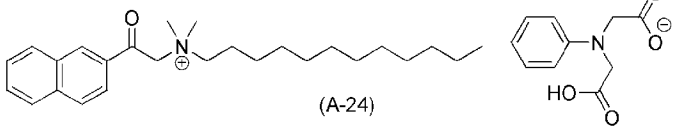
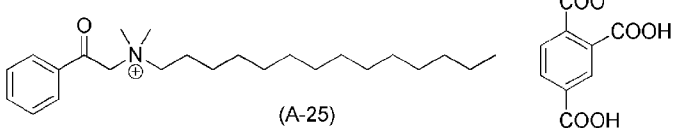
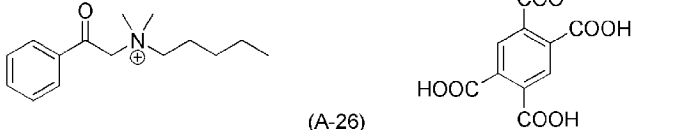
構造	塩基発生温度
 (A-1)	145 °C
 (A-2)	140 °C
 (A-3)	140 °C
 (A-4)	150 °C
 (A-5)	155 °C
 (A-6)	155 °C
 (A-7)	155 °C
 (A-8)	145 °C
 (A-9)	140 °C
 (A-10)	200 °C
 (A-11)	200 °C

[0178]

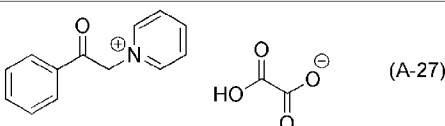
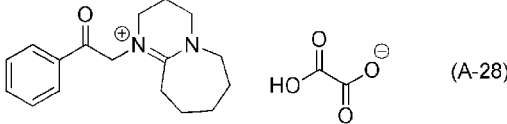
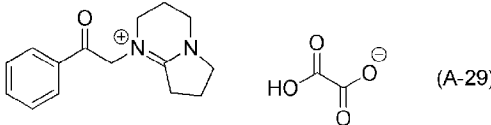
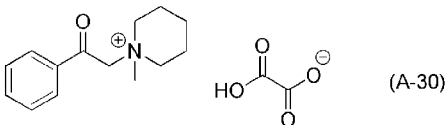
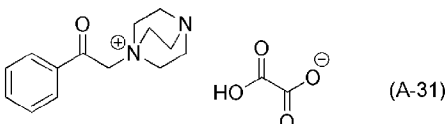
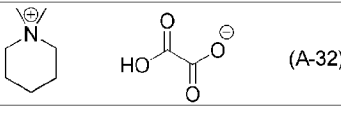
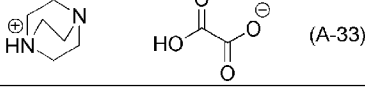
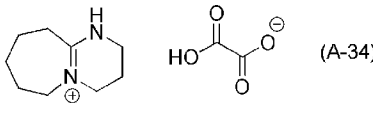
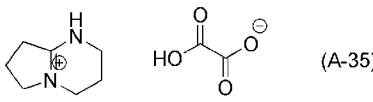
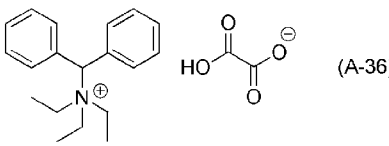
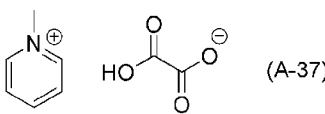
[表2]

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

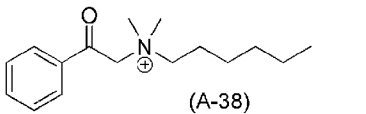
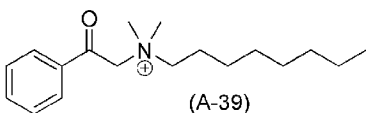
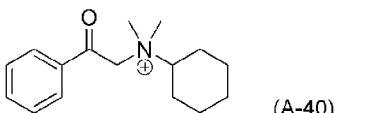
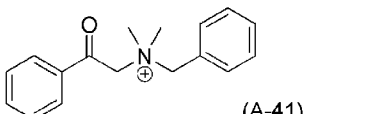
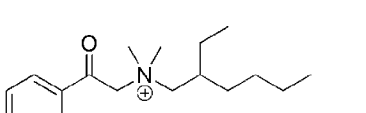
[表3]

構造	塩基発生温度 アニオンの pK_a
 (A-18)	塩基発生温度 = 150℃ pK_a = 1.9
 (A-19)	塩基発生温度 = 150℃ pK_a = 2.0
 (A-20)	塩基発生温度 = 150℃ pK_a = 3.0
 (A-21)	塩基発生温度 = 150℃ pK_a = 1.2
 (A-22)	塩基発生温度 = 130℃ pK_a = 4.2
 (A-23)	塩基発生温度 = 140℃ pK_a = 1.9
 (A-24)	塩基発生温度 = 140℃ pK_a = 2.0
 (A-25)	塩基発生温度 = 150℃ pK_a = 3.0 以下
 (A-26)	塩基発生温度 = 150℃ pK_a = 3.0 以下

[表4]

構造	塩基発生温度 アニオンの pK_a
 (A-27)	塩基発生温度 = 140℃ pK_a = 1.2
 (A-28)	塩基発生温度 = 140℃ pK_a = 1.2
 (A-29)	塩基発生温度 = 140℃ pK_a = 1.2
 (A-30)	塩基発生温度 = 140℃ pK_a = 1.2
 (A-31)	塩基発生温度 = 140℃ pK_a = 1.2
 (A-32)	塩基発生温度 = 190℃ pK_a = 1.2
 (A-33)	塩基発生温度 = 70℃ pK_a = 1.2
 (A-34)	塩基発生温度 = 80℃ pK_a = 1.2
 (A-35)	塩基発生温度 = 80℃ pK_a = 1.2
 (A-36)	塩基発生温度 = 170℃ pK_a = 1.2
 (A-37)	塩基発生温度 = 180℃ pK_a = 1.2

[表5]

構造	塩基発生温度 アニオンの pK_{a1}
 (A-38)	塩基発生温度 = 150℃ $pK_{a1} = 1.9$
 (A-39)	塩基発生温度 = 150℃ $pK_{a1} = 1.9$
 (A-40)	塩基発生温度 = 150℃ $pK_{a1} = 1.9$
 (A-41)	塩基発生温度 = 150℃ $pK_{a1} = 1.9$
 (A-42)	塩基発生温度 = 150℃ $pK_{a1} = 1.9$

[0179] 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。

[0180] 熱塩基発生剤を用いる場合、ネガ型感光性樹脂組成物における熱塩基発生剤の含有量は、ネガ型感光性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。

[0181] <熱ラジカル重合開始剤>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、熱ラジカル重合開始剤を含んでもよい。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、ポリイミド前駆体の環化反応を進行させる際に、重合性化合物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エチレン性不飽和結合を含む場合は、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。

[0182] ネガ型感光性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、ネガ型感光性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。

[0183] <腐食防止剤>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物には、腐食防止剤を添加することが好ましい。腐食防止剤は、金属配線からのイオンの流出を防ぐ目的で添加し、化合物としては、例えば、特開2013-15701号公報の段落番号0094に記載の防錆剤、特開2009-283711号公報の段落番号0073～0076に記載の化合物、特開2011-59656号公報の段落番号0052に記載の化合物、特開2012-194520号公報の段落番号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。中でも、トリアゾール環を有する化合物またはテトラゾール環を有する化合物を好ましく使用することができ、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-テトラゾールがより好ましく、1H-テトラゾールが最も好ましい。

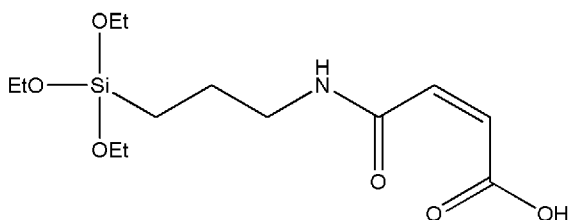
腐食防止剤を添加する場合、腐食防止剤の配合量は、ポリイミド前駆体100質量部に対して好ましくは0.1～10質量部の範囲であり、より好ましくは0.2～5質量部の範囲である。

腐食防止剤は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。

[0184] <金属接着性改良剤>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、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の金属接着性改良剤を含んでいることが好ましい。金属接着性改良剤例としては、特開2014-186186号公報の段落番号0046～0049や、特開2013-072935号公報の段落番号0032～0043に記載のスルフィド系化合物が挙げられる。金属接着性改良剤としては、また、下記化合物も例示される。

[化39]



金属接着性改良剤を用いる場合、金属接着性改良剤の配合量は、ポリイミド前駆体 100 質量部に対して好ましくは 0.1～30 質量部の範囲であり、より好ましくは 0.5～15 質量部の範囲である。0.1 質量部以上とすることで熱硬化後の膜と金属との接着性が良好となり、30 質量部以下とすることで硬化後の膜の耐熱性、機械特性が良好となる。

金属接着性改良剤は 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、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0185] <シランカップリング剤>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、基板との接着性を向上させられる点で、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 号公報の段落番号 0062～0073 に記載の化合物、WO 2011/080992 A1 号公報の段落番号 0063～0071 に記載の化合物、特開 2014-191252 号公報の段落番号 0060～0061 に記載の化合物、特開 2014-41264 号公報の段落番号 0045～0052 に記載の化合物、WO 2014/097594 号公報の段落番号 0055 に記載の化合物が挙げられる。また、特開 2011-128358 号公報の段落番号 0050～0058 に記載されているように異なる 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。

シランカップリング剤を用いる場合、シランカップリング剤の配合量は、ポリイミド前駆体 100 質量部に対して好ましくは 0.1～20 質量部の範囲であり、より好ましくは 1～10 質量部の範囲である。0.1 質量部以上であると、基板とのより充分な密着性を付与することができ、20 質量部以

下であると室温保存時において粘度上昇等の問題をより抑制できる。

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。

[0186] <増感色素>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、増感色素を含んでも良い。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、熱ラジカル重合開始剤、光ラジカル重合開始剤などと接触して、電子移動、エネルギー移動、発熱などの作用を引き起こす。これにより、熱塩基発生剤、熱ラジカル重合開始剤、光ラジカル重合開始剤は化学変化を起こして分解し、ラジカル、酸または塩基を生成する。

[0187] 好ましい増感色素の例としては、以下の化合物類に属しており、かつ300 nmから450 nm域に吸収波長を有するものを挙げることができる。例えば、多核芳香族類（例えば、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、9,10-ジアルコキシアントラセン）、キサントン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル）、チオキサントン類（例えば、2,4-ジエチルチオキサントン）、シアニン類（例えばチアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリリウム類（例えば、スクアリリウム）、クマリン類（例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン）、スチリルベンゼン類、ジスチリルベンゼン類、カルバゾール類等が挙げられる。

[0188] 中でも本発明においては、多核芳香族類（例えば、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン）、チオキサントン類、ジスチリルベンゼン類、スチリルベンゼン類を使用することが開始効率の観点で好ましく、アントラセン骨格を有する化合物を使用することがより好ましい

。特に好ましい具体的な化合物としては、9, 10-ジエトキシアントラセン、9, 10-ジブトキシアントラセンなどが挙げられる。

[0189] ネガ型感光性樹脂組成物が増感色素を含む場合、増感色素の含有量は、ネガ型感光性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。

[0190] <連鎖移動剤>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、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。

[0191] ネガ型感光性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、ネガ型感光性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。

[0192] <界面活性剤>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物には、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。

特に、フッ素系界面活性剤を含むことで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

フッ素系界面活性剤を含む塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力を低下させることにより、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、少量の液量で数 μ m程度の薄膜を形成した場合であっても、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行える点で有効である。

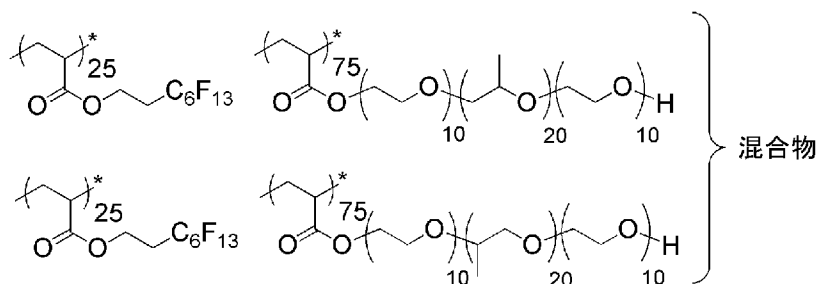
[0193] フッ素系界面活性剤のフッ素含有率は、3～40質量%が好適であり、より好ましくは5～30質量%であり、特に好ましくは7～25質量%である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、溶解性も良好である。

フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F173、同F176、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437、同F475、同F479、同F482、同F554、同F780、同F781（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（OMNIVA社製）等が挙げられる。

フッ素系界面活性剤としてブロックポリマーを用いることもでき、具体例としては、例えば特開2011-89090号公報に記載された化合物が挙げられる。

また、下記化合物も本発明で用いられるフッ素系界面活性剤として例示される。

[化40]



上記の化合物の重量平均分子量は、例えば、14,000である。

[0194] ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレートおよびプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（BASF社製のプルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1）、ソルスパス20000（日本ルーブリゾール（株））等が挙げられる。また、竹本油脂（株）製のパイオニンD-6112-W、和光純薬工業製の、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002を使用することもできる。

[0195] カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：EFKA-745、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフローN○. 75、N○. 90、N○. 95（共栄社化学（株）製）、W001（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0196] アニオン系界面活性剤として具体的には、W004、W005、W017（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0197] シリコン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）製「トーレシリコンDC3PA」、「トーレシリコンSH7PA」、「トーレシリコンDC11PA」、「トーレシリコンSH21PA」、「トーレシリコンSH28PA」、「トーレシリコンSH29PA」、「トーレシリコンSH30PA」、「トーレシリコンSH8400」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」、信越シリコン株式会社製「KP341」、「KF6001」、「KF6002」、ビックケミー社製「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等が挙げられる。

[0198] ネガ型感光性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、ネガ型感光性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。

[0199] <高級脂肪酸誘導体等>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物には、酸素によ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等を添加して、塗布後の乾燥の過程でネガ型感光性樹脂組成物の表面に偏在させてもよい。

ネガ型感光性樹脂組成物が高級脂肪酸誘導体等を含有する場合、高級脂肪酸誘導体等の含有量は、ネガ型感光性樹脂組成物の全固形分に対して、0.1～10質量%が好ましい。

高級脂肪酸誘導体等は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。高級脂肪酸誘導体等を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。

[0200] <溶剤>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物を塗布によって層状にする場合、溶剤を配合することが好ましい。溶剤は、ネガ型感光性樹脂組成物を層状に形成で

できれば、公知のものを制限なく使用できる。

本発明のネガ型感光性樹脂組成物に用いられる溶剤としては、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、オキシ酢酸アルキル（例えば、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、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-オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、3-オキシプロピオン酸メチル、3-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-オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-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-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチルおよび2-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、および2-オキソブタン酸エチル等、並びに、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、および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、並びに、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、およびN-メチル-2-ピロリドン等、並びに、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、およびリモネン等、並びに、スルホキシド類としてジメチルスルホキシドが好適に挙げられる。

[0201] 溶剤は、塗布面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。

[0202] ネガ型感光性樹脂組成物が溶剤を含有する場合、溶剤の含有量は、塗布性の観点から、ネガ型感光性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%がより好ましく、10～60質量%がさらに好ましい。

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。

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、ネガ型感光性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%未満が特に好ましい。

[0203] <その他の添加剤>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、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、その合計配合量はネガ型感光性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。

[0204] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物の水分含有量は、塗布面状の観点から、5質量%未満が好ましく、1質量%未満がより好ましく、0.6質量%未満が特に好ましい。

[0205] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物の金属含有量は、絶縁性の観点から、5質量ppm未満が好ましく、1質量ppm未満がより好ましく、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、ネガ型感光性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、ネガ型感光性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、ネガ型感光性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ルオ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。

[0206] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、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未満がさらに好ましい。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未満がより好ましく、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、または、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。

[0207] <ネガ型感光性樹脂組成物の調製>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、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、ネガ型感光性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。フィルターの孔径としては、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。フィルターの材質としては、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のフィルターが好ましい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものをを用いてもよい。フィルター濾過工程では、複数種類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。複数種類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使用しても良い。また、各種材料を複数回濾過してもよく、複数回濾過する工程が循環濾過工程であっても良い。また、加圧してろ過を行ってもよく、加圧する圧力は 0.05 MPa 以上 0.3 MPa 以下が好ましい。

フィルターを用いたろ過の他、吸着材を用いて不純物の除去を行っても良い。また、不純物の除去は、フィルターろ過と吸着材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、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を使用することができる。

[0208] <ネガ型感光性樹脂組成物の用途>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は硬化して硬化膜として用いることができる。本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、耐熱性および絶縁性に優れる硬化膜を形成できるので、半導体デバイスの絶縁膜、再配線層用層間絶縁膜などに好ましく用いることができる。特に、3次元実装デバイスにおける再配線層用層間絶縁膜などに好ましく用いることができる。

また、エレクトロニクス用のフォトレジスト（ガルバニック（電解）レジ

スト (galvanic resist)、エッチングレジスト、ソルダー
トップレジスト (solder top resist)) などに用いるこ
ともできる。

また、オフセット版面またはスクリーン版面などの版面の製造、成形部品
のエッチング、エレクトロニクス、特にマイクロエレクトロニクスにおける
保護ラッカーおよび誘電層の製造などに用いることもできる。

[0209] <硬化膜の製造方法>

次に、本発明の硬化膜の製造方法について説明する。硬化膜の製造方法は
、本発明のネガ型感光性樹脂組成物を用いて形成される限り、特に定めるも
のではない。本発明の硬化膜の製造方法は、本発明のネガ型感光性樹脂組成
物を基板に適用する工程と、基板に適用されたネガ型感光性樹脂組成物を硬
化する工程とを有することが好ましい。

[0210] <<ネガ型感光性樹脂組成物を基板に適用する工程>>

ネガ型感光性樹脂組成物の基板への適用方法としては、スピニング、浸漬
、ドクターブレード塗布、懸濁キャストイング (suspended ca
s t i n g) 、塗布、噴霧、静電噴霧、リバーシロール塗布などが挙げられ
、スピニング、静電噴霧およびリバーシロール塗布が基板上に均一に適用で
きるという理由から好ましい。

[0211] 基板としては、無機基板、樹脂、樹脂複合材料などが挙げられる。

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。

- [0212] ネガ型感光性樹脂組成物を適用する量（層の厚さ）および基板の種類（層の担体）は、望まれる用途の分野に依存する。感光性樹脂組成物が広範囲に変化可能な層の厚さで使用できることが特に有利である。層の厚さの範囲は、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、本発明の方法では、 $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらには $5 \sim 30 \mu\text{m}$ としたときに、より効果的である。

ネガ型感光性樹脂組成物を基板へ適用した後、乾燥することが好ましい。乾燥は、例えば、 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ で、 $10 \text{ 秒} \sim 2 \text{ 分}$ 行うことが好ましい。

- [0213] <<加熱する工程>>

基板に適用したネガ型感光性樹脂組成物を加熱することにより、ポリイミド前駆体の環化反応が進み、耐熱性に優れた硬化膜を形成できる。

加熱温度は、 $50 \sim 300^\circ\text{C}$ が好ましく、 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ がより好ましい。

本発明によれば、より環化速度が速い異性体を多く含むため、ポリイミド前駆体の環化反応をより低温で行うこともできる。

- [0214] 加熱速度、加熱時間、および冷却速度から選ばれる少なくとも1種を調整することが、硬化膜の内部応力低減や反り抑制の観点から好ましい。

加熱速度としては、 $20 \sim 150^\circ\text{C}$ を加熱開始温度として、 $3 \sim 5^\circ\text{C}/\text{分}$ であることが好ましい。

加熱温度が $200 \sim 240^\circ\text{C}$ である場合は、加熱時間は、 180 分以上 が好ましい。上限は例えば、 240 分以下 が好ましい。加熱温度が $240 \sim 300^\circ\text{C}$ である場合は、加熱時間は、 90 分以上 が好ましい。上限は例えば、

180分以下が好ましい。加熱温度が300～380である場合は、加熱時間は、60分以上が好ましい。上限は例えば、120分以下が好ましい。

冷却速度は、1～5℃/分であることが好ましい。

加熱は段階的に行ってもよい。例として、20℃から150℃まで5℃/分で昇温し、150℃にて30分置き、150℃から230℃まで5℃/分で昇温し、230℃にて180分置く、といった工程が挙げられる。

[0215] 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、ポリイミドなどのポリイミド前駆体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。

[0216] 本発明では、上記ネガ型感光性樹脂組成物を基板に適用する工程と、上記加熱する工程との間に、パターン形成工程を行ってもよい。パターン形成工程は、例えば、フォトリソグラフィ法により行うことができる。例えば、露光する工程と現像処理を行う工程を経て行う方法が挙げられる。

フォトリソグラフィ法でのパターン形成は、ポリイミド前駆体と、ラジカル重合開始剤とを含む感光性樹脂組成物を用いて行うことが好ましい。

以下、フォトリソグラフィ法によりパターン形成する場合について説明する。

[0217] <<露光する工程>>

露光する工程では、基板に適用されたネガ型感光性樹脂組成物に対して、所定のパターンの活性光線または放射線を照射する。

活性光線または放射線の波長は、ネガ型感光性樹脂組成物の組成により異なるが、200～600nmが好ましく、300～450nmがより好ましい。

光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、LED光源、エキシマレーザー発生装置などを用いることができ、i線(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)などの300nm以上450nm以下の波長を有する活性光線が好ましく使用できる。また、

必要に応じて長波長カットフィルター、短波長カットフィルター、バンドパスフィルターのような分光フィルターを通して照射光を調整することもできる。露光量は好ましくは $1 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$ であり、より好ましくは、 $200 \sim 800 \text{ mJ/cm}^2$ である。このように広い範囲で、高い現像性で現像することができる点で本発明の価値は高い。

露光装置としては、ミラープロジェクションアライナー、ステッパー、スキャナー、プロキシミティ、コンタクト、マイクロレンズアレイ、レンズスキャナ、レーザー露光など、各種方式の露光機を用いることができる。

なお、(メタ)アクリレートおよび類似のオレフィン不飽和化合物を使用する場合、それらの光重合は、公知のとおり、特に薄層中では空気中の酸素により防止される。この効果は、例えばポリビニルアルコールの一時的な被膜層導入や、不活性ガス中での前露光または前調整などの公知の従来法により緩和できる。

[0218] <<現像処理を行う工程>>

現像処理を行う工程では、ネガ型感光性樹脂組成物の未露光の部分を、現像液を用いて現像する。現像液としては、水性アルカリ現像液、有機溶剤などを用いることができる。

水性アルカリ現像液に使用するアルカリ化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、アンモニアまたはアミンなどが挙げられる。アミンとしては、例えば、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、アルカノールアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、四級アンモニウム水酸化物、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) または水酸化テトラエチルアンモニウムなどが挙げられる。なかでも金属を含まないアルカリ化合物が好ましい。好適な水性アルカリ現像液は、一般的にアルカリに関して0.5規定までであるが、使用前に適当に希

釈してもよい。例えば、約0.15～0.4規定、好ましくは0.20～0.35規定の水溶性アルカリ現像液も適切である。アルカリ化合物は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。アルカリ化合物を2種以上使用する場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

有機溶剤としては、上述したネガ型感光性樹脂組成物に用いることができる溶剤と同様のものをを用いることができる。例えば、酢酸-n-ブチル、γ-ブチロラクトン、シクロペンタノン、およびこれらの混合したものが好適に挙げられる。

さらに、現像処理を行う工程後に、現像されたネガ型感光性樹脂組成物を50～500℃の温度で加熱する工程を含むことも好ましい。このような工程を経ることにより、耐熱性や基板との接着性が向上するというメリットがある。

[0219] 本発明の硬化膜の製造方法が適用可能な分野としては、半導体デバイスの絶縁膜、再配線層用層間絶縁膜などに好ましく用いることができる。特に、解像性が良好であるため、3次元実装デバイスにおける再配線層用層間絶縁膜などに好ましく用いることができる。

また、エレクトロニクス用のフォトリソ（ガルバニック（電解）レジスト（galvanic resist）、エッチングレジスト、ソルダートップレジスト（solder top resist））などに用いることもできる。

また、オフセット版面またはスクリーン版面などの版面の製造、成形部品のエッチング、エレクトロニクス、特にマイクロエレクトロニクスにおける保護ラッカーおよび誘電層の製造などに用いることもできる。

[0220] <半導体デバイス>

次に、ネガ型感光性樹脂組成物を再配線層用層間絶縁膜に用いた半導体デバイスの一実施形態について説明する。

図1に示す半導体デバイス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。

[0221] 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。

[0222] 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１０１ａ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。

[0223] 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。

[0224] 積層体 101 は、配線基板 120 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。

[0225] 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 を介して電氣的に接続されている。絶縁層 115 は、本発明のネガ型感光性樹脂組成物を用いて形成してなるものである。

すなわち、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

[0226] 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。

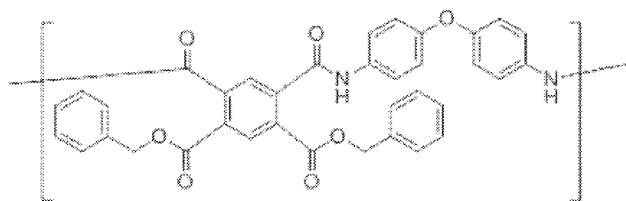
[0227] (合成例 1)

[ピロメリト酸二無水物、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 (A-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]

14.06 g (64.5 ミリモル) のピロメリト酸二無水物 (140℃で 12 時間乾燥) と、14.22 g (131.58 ミリモル) のベンジルアル

コールとを、50 ml 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、21.43 g (270.9 ミリモル) のピリジンおよび 90 ml 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 16.12 g (135.5 ミリモル) の SOCl₂ を 10 分かけて加えた。SOCl₂ を加えている間、粘度が増加した。50 ml 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 時間攪拌した。次いで、100 ml の N-メチルピロリドンに 11.08 g (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 晩攪拌した。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 5000 rpm の速度で 15 分間攪拌した。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 分間攪拌し再び濾過した。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、下記式で表される構造を含むポリイミド前駆体 (A-1) を得た。

[化41]



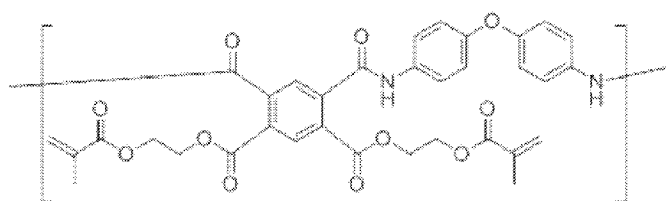
[0228] (合成例 2)

[ピロメリト酸二無水物、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とからのポリイミド前駆体 (A-2 : ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体) の合成]

14.06 g (64.5 ミリモル) のピロメリト酸二無水物 (140℃ で 12 時間乾燥した) と、18.6 g (129 ミリモル) の 2-ヒドロキシエチルメタクリレートと、0.05 g のヒドロキノンと、10.7 g のピリ

ジンと、140 g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時間攪拌して、ピロメリト酸と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、下記式で表される構造を含むポリイミド前駆体（A-2）を得た。

[化42]

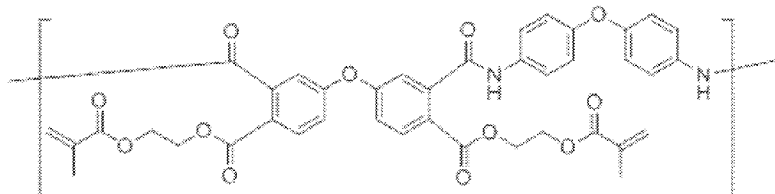


[0229]（合成例3）

[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とからのポリイミド前駆体（A-3：ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体）の合成]

20.0 g（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、18.6 g（129ミリモル）の2-ヒドロキシエチルメタクリレートと、0.05 gのヒドロキノンと、10.7 gのピリジンと、140 gのダイグライムとを混合し、60℃の温度で18時間攪拌して、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、下記式で表される構造を含むポリイミド前駆体（A-3）を得た。

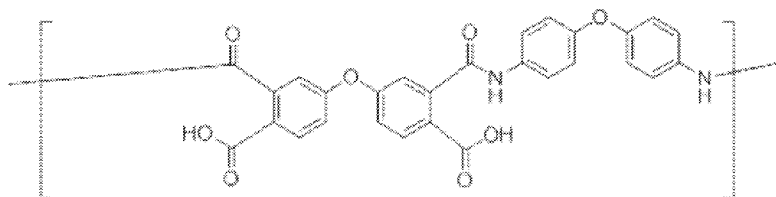
[化43]



[0230] (合成例4) [4, 4'-オキシジフタル酸無水物、および4, 4'-オキシジアニリンとからのポリイミド前駆体 (A-4 : カルボキシル基を有するポリイミド前駆体) の合成]

20.0 g (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180 ml のNMP (N-メチル-2-ピロリドン) に溶解させて、さらに21.43 g (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、11.08 g (58.7ミリモル) の4, 4'-オキシジアニリンをNMP 100 ml 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晩攪拌した。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5000 rpmの速度で15分間攪拌した。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分間攪拌し、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、下記式で表される構造を含むポリイミド前駆体 (A-4) を得た。

[化44]

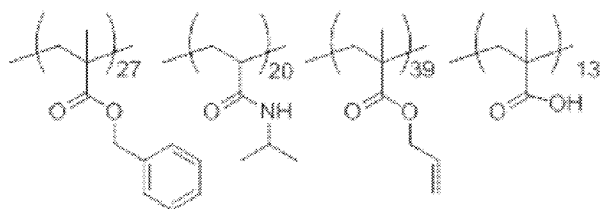


[0231] (合成例5) [比較例用ポリマー (RA-1) の合成]

27.0 g (153.2ミリモル) のベンジルメタクリレート、20 g (157.3ミリモル) のN-イソプロピルメタクリルアミド、39 g (30

9. 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時間掛けて滴下した。滴下終了後、さらに窒素雰囲気下、75℃で2時間攪拌した。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分間攪拌した。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分間攪拌し、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、下記式で表される比較用ポリマー(RA-1)を得た。

[化45]



[0232] <実施例および比較例>

下記記載の成分を混合し、均一な溶液として、感光性樹脂組成物の塗布液を調製した。

<<感光性樹脂組成物の組成>>

ポリイミド前駆体：表6記載の質量部

ラジカル重合開始剤：表6記載の質量部

第1の重合禁止剤：表6記載の質量部

第2の重合禁止剤：表6記載の質量部

ラジカル重合性化合物：表6記載の質量部

熱塩基発生剤：表6記載の質量部

(その他の成分)

γ-ブチロラクトン：60.00質量部

[0233]

[表6]

	(A) ポリイミド前駆体		(B) 光ラジカル重合開始剤		(C) 第1の重合禁止剤		(D) 第2の重合禁止剤		(E) ラジカル重合性化合物		(F) 熱塩基発生剤		膜厚 μm
	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	
実施例1	A-1	32	B-1	1.04	C-1	0.04	D-1	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例2	A-2	32	B-1	1.04	C-1	0.04	D-1	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例3	A-3	32	B-1	1.04	C-1	0.04	D-1	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例4	A-4	32	B-1	1.04	C-1	0.04	D-1	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例5	A-2	38.9	B-1	1.04	C-1	0.04	D-1	0.04	—	0.00	—	0.00	16.00
実施例6	A-3	38.9	B-1	1.04	C-1	0.04	D-1	0.04	—	0.00	—	0.00	16.00
実施例7	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-4	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例8	A-3	32	B-1	1.04	C-3	0.04	D-1	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例9	A-3	32	B-1	1.04	C-4	0.04	D-4	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例10	A-3	32	B-1	1.04	C-5	0.04	D-1	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例11	A-3	32	B-1	1.04	C-6	0.04	D-4	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例12	A-3	32	B-1	1.04	C-7	0.04	D-1	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例13	A-3	32	B-1	1.04	C-8	0.04	D-4	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例14	A-3	32	B-1	1.04	C-9	0.04	D-1	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例15	A-3	32	B-1	1.04	C-10	0.04	D-4	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例16	A-3	32	B-1	1.04	C-11	0.04	D-4	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例17	A-3	32	B-1	1.04	C-12	0.04	D-4	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例18	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-1	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例19	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-2	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例20	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-3	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例21	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-5	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例22	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-6	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例23	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-7	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例24	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-8	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例25	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-9	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例26	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-10	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例27	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-11	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例28	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-7	0.04	E-1	6.88	—	0.00	16.00
実施例29	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-7	0.04	E-3	6.88	—	0.00	16.00
実施例30	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.4	D-7	0.04	E-2	6.52	—	0.00	16.00
実施例31	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.16	D-7	0.04	E-2	6.76	—	0.00	16.00
実施例32	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.02	D-7	0.04	E-2	6.90	—	0.00	16.00
実施例33	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.004	D-7	0.04	E-2	6.92	—	0.00	16.00
実施例34	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-7	0.4	E-2	6.52	—	0.00	16.00
実施例35	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-7	0.16	E-2	6.76	—	0.00	16.00
実施例36	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-7	0.02	E-2	6.90	—	0.00	16.00
実施例37	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-7	0.004	E-2	6.92	—	0.00	16.00
実施例38	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-4	0.04	E-2	6.88	—	0.00	3.00
実施例39	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-4	0.04	E-2	6.88	—	0.00	5.00
実施例40	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-4	0.04	E-2	6.88	—	0.00	30.00
実施例41	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-4	0.04	E-2	6.88	—	0.00	50.00
実施例42	A-3	32	B-2	1.04	C-2	0.04	D-4	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例43	A-3	32	B-3	1.04	C-2	0.04	D-4	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
実施例44	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-4	0.04	E-2	6.88	F-1	0.04	16.00
実施例45	A-3	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-4	0.04	E-2	6.88	F-2	0.04	16.00
比較例1	RA-1	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-7	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00
比較例2	A-1	32	B-1	1.04	C-1	0	D-1	0.04	E-2	6.92	—	0.00	16.00
比較例3	A-1	32	B-1	1.04	C-1	0.04	D-1	0	E-2	6.92	—	0.00	16.00
比較例4	A-1	32	B-1	0	C-2	0.04	D-7	0.04	E-2	7.92	—	0.00	16.00
比較例5	RA-2	32	B-1	1.04	C-2	0.04	D-7	0.04	E-2	6.88	—	0.00	16.00

[0234] 表6に記載した略称は以下の通りである。

(A) ポリイミド前駆体または比較用樹脂

A-1～A-4およびRA-1：合成例1～5で合成した樹脂

[0235] (B) 光ラジカル重合開始剤

B-1：Irgacure OXE-01 (BASF社製)

B-2：Irgacure 369 (BASF製)

B-3：Irgacure 784 (BASF製)

[0236] (C) 第1の重合禁止剤

C-1：4-メトキシフェノール (東京化成工業製)

C-2 : 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (東京化成工業製)

C-3 : ペンタエリスリトールテトラキス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (BASF社製、Irganox 1010)

C-4 : チオジエチレンビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (BASF社製、Irganox 1035)

C-5 : オクタデシル-3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (BASF社製、Irganox 1076)

C-6 : N, N'-ヘキサ-1, 6-ジイルビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオンアミド] (BASF社製、Irganox 1098)

C-7 : 3, 3', 3'', 5, 5', 5''-ヘキサ-tert-ブチル-a, a', a''-(メシチレン-2, 4, 6-トリイル) トリーパークレゾール (BASF社製、Irganox 1330)

C-8 : エチレンビス (オキシエチレン) ビス [3- (5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル) プロピオネート] (BASF社製、Irganox 245)

C-9 : ヘキサメチレンビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (BASF社製、Irganox 259)

C-10 : 1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) -トリオン (BASF社製、Irganox 3114)

C-11 : カテコール (東京化成工業製)

C-12 : tert-ブチル-カテコール (東京化成工業製)

[0237] (D) 第2の重合禁止剤

D-1 : 2, 4, 6-Tris-*t*-ブチル-ニトロソベンゼン (東京化成工業製)

D-2 : フェニル-t-ブチルニトロソ (東京化成工業製)

D-3 : 3, 3, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリン-N-オキシド (東京化成工業製) D-4 : p-ベンゾキノン (東京化成工業製)

京化成工業製) D-4 : p-ベンゾキノン (東京化成工業製)

D-5 : p-トルキノン (東京化成工業製)

D-6 : 2-tert-ブチル-p-ベンゾキノン (東京化成工業製)

D-7: 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル (東京化成工業製) D-8: 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル (東京化成工業製)

D-9 : 4-メタクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル (東京化成工業製)

D-10: N-ニトロソジフェニルアミン (東京化成工業製)

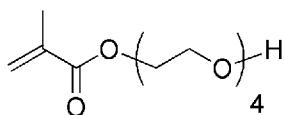
D-11: フェノチアジン (東京化成工業製)

(E) ラジカル重合性化合物

[0238] (E) ラジカル重合性化合物

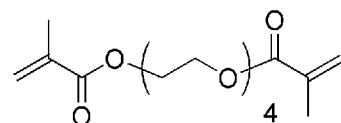
E-1 : NKエステル M-40G (新中村化学工業(株)製 単官能メ
タクリレート 下記構造)

[化,46]



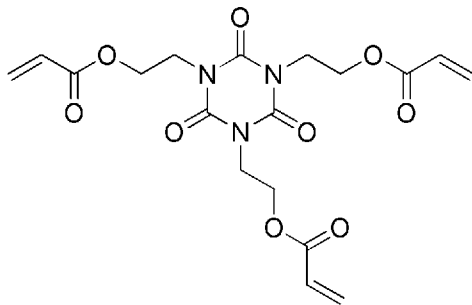
E-2: NKエステル 4G (新中村化学工業(株)製 2官能メタリレート 下記構造)

[化47]



E-3: NKエステル A-9300 (新中村化学工業(株)製 3官能アクリレート 下記構造)

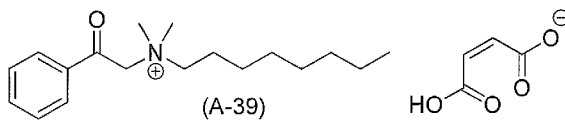
[化48]



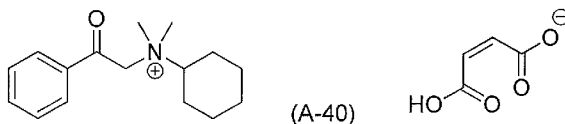
[0239] [化49]

(F) 熱塩基発生剤

F-1 :



F-2 :



[0240] 比較例用ポリマー (RA-2) : ポリメタクリル酸メチル (Mw : 15,000、Aldrich製)

[0241] 各ネガ型感光性樹脂組成物を、細孔の幅が $0.8\mu\text{m}$ のフィルターを通して加圧濾過した後、シリコンウエハ上にスピニングして適用した。ネガ型感光性樹脂組成物を適用したシリコンウエハをホットプレート上で 100°C で5分間乾燥し、シリコンウエハ上に表6記載の厚さの均一なポリマー層を形成した。

[0242] <評価>

[露光ラチチュード]

シリコンウエハ上の感光性樹脂組成物層を、ステッパー (Nikon NSR2005 i9C) を用いて露光した。露光はi線で行い、波長 365nm において、200、300、400、500、600、700、800 mJ/cm^2 の各露光エネルギーで、 $5\mu\text{m}$ ~ $25\mu\text{m}$ まで $1\mu\text{m}$ 刻みのライン

アンドスペースのフォトマスクを使用して、露光を行った。

[0243] 露光した感光性樹脂組成物層を、シクロペンタノンで60秒間現像した。良好なエッジの鋭さを持つことができた線幅を以下の基準で評価した。感光性樹脂組成物層の線幅が小さければ小さいほど光照射部と光非照射部との現像液に対する溶解性の差が大きくなっていることを表し、好ましい結果となる。また、露光エネルギーの変化に対して、線幅の変化が小さければ、露光ラチチュードが広いことを表し、好ましい結果となる。測定限界は5 μm である。結果を表7に示す。

A : 5 μm 以上8 μm 以下

B : 8 μm を超えて10 μm 以下

C : 10 μm を超えて15 μm 以下

D : 15 μm を超えて20 μm 以下

E : 20 μm を超えた。

[0244] [耐熱性]

露光した感光性樹脂組成物層を、窒素雰囲気下、300℃で3時間加熱した後に、露光した感光性樹脂組成物層を掻きとり、窒素中、昇温速度10℃／分の条件で熱質量分析測定を行い、熱分解温度を測定し、以下の基準で評価した。結果を表7に示す。

A : 5%質量減少温度が300℃以上

B : 5%質量減少温度が300℃未満

[0245]

[表7]

	露光ラチチュード							耐熱性
	200	300	400	500	600	700	800	
実施例1	C	C	B	B	B	C	C	A
実施例2	C	B	A	A	B	C	C	A
実施例3	C	B	A	A	B	B	B	A
実施例4	C	B	B	B	B	C	C	A
実施例5	C	B	B	A	B	B	B	A
実施例6	B	B	A	A	B	B	C	A
実施例7	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例8	C	B	A	A	B	B	B	A
実施例9	B	A	A	A	A	A	B	A
実施例10	C	B	A	A	B	B	B	A
実施例11	B	A	A	A	A	A	B	A
実施例12	C	B	A	A	B	B	B	A
実施例13	B	A	A	A	A	A	B	A
実施例14	C	B	A	A	B	B	B	A
実施例15	B	A	A	A	A	A	B	A
実施例16	B	B	A	A	A	B	B	A
実施例17	B	B	A	A	A	B	B	A
実施例18	C	B	A	A	B	B	B	A
実施例19	C	B	A	A	B	B	B	A
実施例20	C	B	A	A	B	B	B	A
実施例21	B	A	A	A	A	A	A	A
実施例22	B	A	A	A	A	A	A	A
実施例23	B	A	A	A	A	A	A	A
実施例24	B	A	A	A	A	A	A	A
実施例25	B	A	A	A	A	A	A	A
実施例26	C	B	A	A	B	B	B	A
実施例27	C	A	A	A	A	B	B	A
実施例28	B	B	B	B	B	B	B	A
実施例29	B	A	A	A	A	B	B	A
実施例30	B	B	A	A	A	A	A	A
実施例31	B	B	A	A	A	A	A	A
実施例32	A	A	A	A	A	A	B	A
実施例33	A	A	A	A	A	B	B	A
実施例34	B	B	A	A	A	A	A	A
実施例35	B	B	A	A	A	A	A	A
実施例36	A	A	A	A	A	A	B	A
実施例37	A	A	A	A	A	B	B	A
実施例38	A	A	A	A	A	B	B	A
実施例39	A	A	A	A	B	B	C	A
実施例40	C	B	A	A	A	A	A	A
実施例41	C	C	B	A	A	A	A	A
実施例42	B	B	A	A	A	B	B	A
実施例43	B	B	A	A	A	B	B	A
実施例44	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例45	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例1	E	B	A	B	E	E	E	B
比較例2	E	E	E	D	B	A	A	A
比較例3	A	A	B	D	E	E	E	A
比較例4	-	-	-	-	-	-	-	B
比較例5	E	E	E	E	C	C	E	B

[0246] 上記表7における、露光ラチチュードの数値は露光エネルギー（単位：mJ/cm²）を示す。

比較例 4 は、シクロペンタノンでの現像処理で全ての成分が溶解してしまったため、測定不能であった。

[0247] <実施例 100>

実施例 1 のネガ型感光性樹脂組成物を、細孔の幅が $0.8\ \mu\text{m}$ のフィルターを通して加圧濾過した後、銅薄層が形成された樹脂基板にスピニング（ $3500\ \text{rpm}$ 、30 秒）して適用した。樹脂基板に適用したネガ型感光性樹脂組成物を、 100°C で 5 分間乾燥した後、アライナー（Karl-Suss MA150）を用いて露光した。露光は高圧水銀ランプで行い、波長 $365\ \text{nm}$ での露光エネルギーを測定した。露光の後、シクロペンタノンで 75 秒間画像を現像した。

次いで、 180°C で 20 分加熱した。このようにして、再配線層用層間絶縁膜を形成した。

この再配線層用層間絶縁膜は、絶縁性に優れていた。

また、この再配線層用層間絶縁膜を使用して半導体デバイスを製造したところ、問題なく動作することを確認した。

符号の説明

[0248] 100：半導体デバイス

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

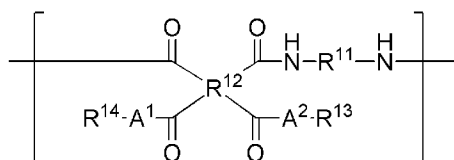
請求の範囲

[請求項1] ポリイミド前駆体；ラジカル重合開始剤；芳香族性水酸基を有する化合物から選択される少なくとも1種の第1の重合禁止剤；並びに、ニトロソ化合物、N-オキシド化合物、キノン化合物、N-オキシル化合物およびフェノチアジン化合物から選択される少なくとも1種の第2の重合禁止剤を含む、ネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項2] 前記ポリイミド前駆体が、下記一般式（1）で表される繰り返し単位を含む、請求項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物；

一般式（1）

[化1]



一般式（1）中、A¹およびA²は、それぞれ独立に、酸素原子または-NH-を表し、R¹¹は、2価の有機基を表し、R¹²は、4価の有機基を表し、R¹³およびR¹⁴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3] 前記一般式（1）中、R¹³およびR¹⁴の少なくとも一方が、ラジカル重合性基を含む、請求項2に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項4] さらに、ラジカル重合性化合物を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項5] 前記ラジカル重合性化合物が、2つ以上のラジカル重合性基を有する、請求項4に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項6] 前記第2の重合禁止剤が、キノン化合物およびN-オキシル化合物から選択される、請求項1～5のいずれか1項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項7] 前記第1の重合禁止剤と、第2の重合禁止剤との質量比率が、10：90～90：10である、請求項1～6のいずれか1項に記載のネガ

型感光性樹脂組成物。

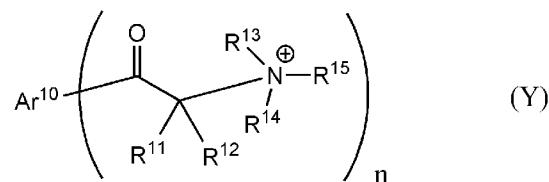
[請求項8] 前記第1の重合禁止剤と、ラジカル重合開始剤との質量比率が、1 : 99 ~ 10 : 90である、請求項1 ~ 7のいずれか1項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項9] 前記一般式(1)中、 R^{12} が、芳香環を含む4価の基である、請求項1 ~ 8のいずれか1項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項10] さらに、熱塩基発生剤を含む、請求項1 ~ 9のいずれか1項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項11] 前記熱塩基発生剤が、下記一般式(Y)で表されるアンモニウムカチオンを有する、請求項10に記載のネガ型感光性樹脂組成物；

[化2]



一般式(Y)中、 Ar^{10} は、芳香族基を表し、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{15}$ 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。

[請求項12] 再配線層用層間絶縁膜用である、請求項1 ~ 11のいずれか1項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項13] 請求項1 ~ 12のいずれか1項に記載のネガ型感光性樹脂組成物を硬化してなる、硬化膜。

[請求項14] 再配線層用層間絶縁膜である、請求項13に記載の硬化膜。

[請求項15] 請求項1 ~ 12のいずれか1項に記載のネガ型感光性樹脂組成物を用いることを含む、硬化膜の製造方法。

[請求項16] 前記ネガ型感光性樹脂組成物を基板に適用する工程と、
前記基板に適用されたネガ型感光性樹脂組成物に対して、活性光線または放射線を照射して露光する工程と、

前記露光されたネガ型感光性樹脂組成物に対して、現像処理を行う工程とを有する、請求項 15 に記載の硬化膜の製造方法。

[請求項17] 前記現像処理を行う工程後に、現像されたネガ型感光性樹脂組成物を 50～500℃の温度で加熱する工程を含む、請求項 16 に記載の硬化膜の製造方法。

[請求項18] 前記硬化膜の膜厚が、3～30 μmである、請求項 15～17 のいずれか 1 項に記載の硬化膜の製造方法。

[請求項19] 請求項 13 または 14 に記載の硬化膜、または、請求項 15～18 のいずれか 1 項に記載の方法で製造された硬化膜を有する、半導体デバイス。

[illegible]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069275

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i, C08F290/14(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/037(2006.01)i, G03F7/20(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)

G03F7/004, C08F290/14, C08G73/10, G03F7/027, G03F7/037, G03F7/20

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-9052 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 14 January 2010 (14.01.2010), claim 1; paragraphs [0019], [0030], [0037], [0047], [0048] to [0075] (Family: none)	1-5, 7-19 6
X A	WO 2013/168675 A1 (Asahi Kasei E-materials Corp.), 14 November 2013 (14.11.2013), claim 1; paragraphs [0036], [0065], [0068], [0069] to [0126] & CN 104285184 A & KR 10-2014-0148451 A & TW 201351047 A	1-5, 7-19 6,

☒ 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
26 September 2016 (26.09.16)

Date of mailing of the international search report
04 October 2016 (04.10.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069275

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 2006-171019 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 June 2006 (29.06.2006), claim 1; paragraph [0423] (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, C08F290/14(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i,
G03F7/037(2006.01)i, G03F7/20(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 (I P C))

Int.Cl. G03F7/004, C08F290/14, C08G73/10, G03F7/027, G03F7/037, G03F7/20

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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 A	JP 2010-9052 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2010.01.14, [請求項 1][0019][0030][0037][0047][0048] - [0075] (ファミリーなし)	1-5, 7-19 6
X A	WO 2013/168675 A1 (旭化成イーマテリアルズ社) 2013.11.14, [請求項 1][0036][0065][0068][0069] - [0126] & CN 104285184 A & KR 10-2014-0148451 A & TW 201351047 A	1-5, 7-19 6,
A	JP 2006-171019 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.06.29, [請求項 1][0423] (ファミリーなし)	1-19

☐ 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

2 6 . 0 9 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 4 . 1 0 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

川口 真隆

2 H

3 8 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1