

明 細 書

発明の名称：

ネガ型感光性樹脂組成物、ネガ型感光性樹脂組成物被膜、ネガ型感光性樹脂組成物フィルム、硬化膜、およびこれらを用いた電子部品

技術分野

[0001] 本発明は、ネガ型感光性樹脂組成物、ネガ型感光性樹脂組成物被膜、ネガ型感光性樹脂組成物フィルム、硬化膜、およびこれらを用いた半導体装置に関する。より詳しくは、半導体素子や電子部品の表面保護膜、層間絶縁膜、MEMS（マイクロエレクトロメカニカルシステムズ）の構造体や接着部材に好適に用いられる樹脂組成物、樹脂組成物被膜、樹脂組成物フィルム、硬化膜、およびこれらを用いた半導体装置に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子やMEMS等の電子部品において、層間絶縁膜や表面保護膜、構造部材として感光性材料が用いられている。感光性材料はジアゾナフトキノン化合物等を用いたポジ型感光性材料と、光重合性化合物を用いたネガ型感光性材料に分類される。主要なネガ型感光性材料としては、アクリル化合物等のラジカル重合性化合物と光ラジカル重合開始剤を用いた光ラジカル重合系の材料と、エポキシ化合物等のカチオン重合性化合物と光カチオン重合開始剤を用いた光カチオン重合系の材料とがある。特に、光カチオン重合系のネガ型感光性材料はパターン形成に際して、優れた解像性と低収縮性を有していることから、層間絶縁膜や構造部材として好適に用いられる（例えば、特許文献1）。

[0003] 前記電子部品等の作製工程において、感光性材料により、基板上にパターンを形成し、該形成されたパターンに他の基板を対向させ、熱圧着することにより、基板同士を接合する技術が提案されている。その例として、集積回路素子に形成された電極パットの接続方法（特許文献2）、回路基板の接着方法（特許文献3）、半導体パッケージの製造方法（特許文献4）などが挙

げられる。近年は、特にMEMS等の電子部品において、従来、基板同士を接合するために金属材料を用いていたのを、低コスト化と小型低背化のために、感光性材料へ置き換えることが求められている。そのような要求に応えるため、微細なパターン形成が可能な解像性と、良好な接着性を両立した感光性材料が求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特許第5247396号
特許文献2：特許第3050345号
特許文献3：特許第2660943号
特許文献4：特開2003-347357号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、従来公知の感光性樹脂組成物を半導体素子や電子部品の接着用途に用いるには、解像性と接着性の両立に課題があった。ポジ型感光性材料については、解像性は優れているが、熱硬化時にジアゾナフトキノ化合物等の感光剤からガスが発生することから、接着界面にボイドが生じ、接着強度が低下する懸念がある。光ラジカル重合系のネガ型感光性材料においては、解像性が不足しており、また硬化収縮による内部応力が大きいため接着性が低下する懸念がある。さらに、特許文献1等の光カチオン重合系のネガ型感光性材料は、解像性は優れているが、カチオン重合性化合物の光反応性が高いため、パターン形成後の架橋密度が高くなり、基板を熱圧着する際に接着面にボイドが生じるという課題があった。

- [0006] かかる状況に鑑み、本発明は、前記接着用途に好適な、優れた解像性と接着性を両立するネガ型感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 発明者らは鋭意検討した結果、カチオン重合性化合物と光カチオン重合開

始剤を含有するネガ型感光性樹脂組成物において、光カチオン重合反応性を意図的に一定以下に抑制することによって、優れた解像性と接着性を両立できることを見出した。具体的には、ネガ型感光性樹脂組成物にエポキシ当量が特定の範囲の多官能芳香族グリシジルエーテルを一定以上含有させることによって、光カチオン重合反応性を一定以下に抑制でき、半導体素子や電子部品の接着用途に好適な、優れた解像性と接着性を両立するネガ型感光性樹脂組成物を提供可能であることを見出した。

[0008] 本発明は、以下のとおりである。

[0009] <1> (A) 成分としてカチオン重合性化合物、(B) 成分として光カチオン重合開始剤を含有するネガ型感光性樹脂組成物であって、

前記(A)成分が、(A1)成分としてエポキシ当量が80～145 g/e qであり、かつ分子内に少なくとも2つ以上のエポキシ基を有する多官能芳香族グリシジルエーテルを含有し、

前記(A)成分全体に占める前記(A1)成分の含有量が、45～100質量%である、ネガ型感光性樹脂組成物。

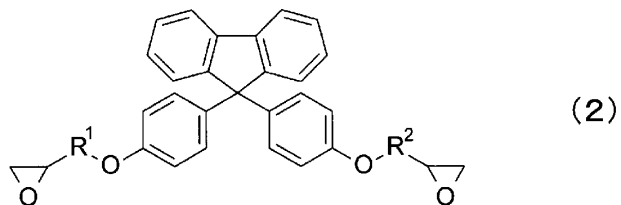
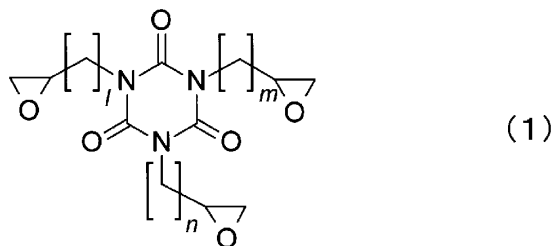
[0010] <2>ネガ型感光性樹脂組成物全体に占める前記(A)成分の含有量が、45～70質量%である、<1>に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[0011] <3>前記(A1)成分が、25℃における粘度が10000～150000 mPa・sである、液状の多官能芳香族グリシジルエーテルを含有する、<1>または<2>に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[0012] <4>前記(A)成分が、下記一般式(1)および(2)で表される化合物から選ばれたカチオン重合性化合物を含有する、<1>～<3>のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物：

[0013]

[化1]



[0014] 一般式（１）中、 l 、 m 、 n は、それぞれ独立に１～６の整数である；

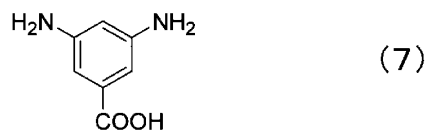
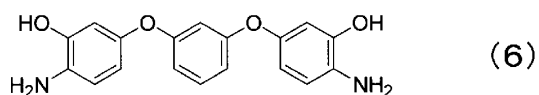
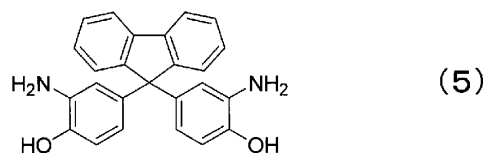
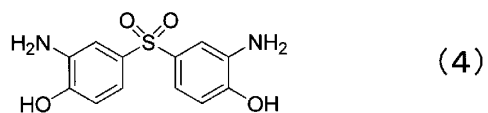
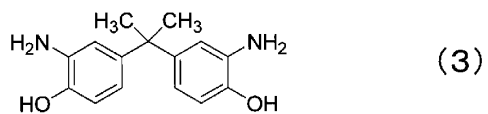
一般式（２）中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に２価の有機基である。

[0015] ＜５＞さらに、（Ｃ）成分としてポリアミド、ポリイミドおよびポリアミドイミドから選ばれる少なくとも１つの高分子化合物を含有する、＜１＞～＜４＞のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[0016] ＜６＞前記（Ｃ）成分が、下記一般式（３）～（７）のいずれかのジアミンに由来するジアミン残基を含有する、＜５＞に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[0017]

[化2]



[0018] <7><1>~<6>のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物からなる、ネガ型感光性樹脂組成物被膜。

[0019] <8><7>に記載のネガ型感光性樹脂組成物被膜、および、支持体を有する、ネガ型感光性樹脂組成物フィルム。

[0020] <9><1>~<6>のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物、または、<7>に記載のネガ型感光性樹脂組成物被膜を硬化した、硬化膜。

[0021] <10><9>に記載の硬化膜を有する、電子部品。

[0022] <11><9>に記載の硬化膜を介して、2つの基板が接合された構造体を有する、電子部品。

発明の効果

[0023] 本発明は、半導体素子や電子部品の接着用途に好適な、優れた解像性と接着性を両立するネガ型感光性樹脂組成物、ネガ型感光性樹脂組成物被膜、ネガ型感光性樹脂組成物フィルム、硬化膜、およびこれらを用いた電子部品を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、(A)成分としてカチオン重合性化合物、(B)成分として光カチオン重合開始剤を含有するネガ型感光性樹脂組成物であって、

前記(A)成分が、(A1)成分としてエポキシ当量が80～145 g/eqであり、かつ分子内に少なくとも2つ以上のエポキシ基を有する多官能芳香族グリシジルエーテルを含有し、

前記(A)成分全体に占める前記(A1)成分の含有量が、45～100質量%である、ネガ型感光性樹脂組成物である。

[0025] <(A)成分>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、(A)成分としてカチオン重合性化合物を含有する(以下、(A)カチオン重合性化合物ということがある。)。
本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、(A)カチオン重合性化合物を含有することで、光カチオン重合が進行し、ネガ型のパターン加工性に優れる。

[0026] (A)カチオン重合性化合物としては、環状エーテル化合物(エポキシ化合物およびオキセタン化合物等)、エチレン性不飽和化合物(ビニルエーテルおよびスチレン類等)、ビスクロオルトエステル、スピロオルトカーボネートおよびスピロオルトエステル等が好ましく挙げられる。

[0027] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物において、前記(A)成分は、(A1)成分としてエポキシ当量が80～145 g/eqであり、かつ分子内に少なくとも2つ以上のエポキシ基を有する多官能芳香族グリシジルエーテルを含有する。前記(A1)成分を含有することで、パターン加工時における前記(A)成分全体のカチオン重合性基の反応率が低下し、樹脂組成物が柔軟と

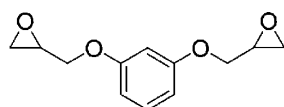
なることで接着性が向上する。その結果、より低温かつ低圧な条件においても、基板と接着する際に、接着面にボイドが生じなくなる。前記（A1）成分を含有することでカチオン重合性基の反応率が低下する原理については、定かではないが、カチオン重合性化合物の求核性と分子運動性が寄与していると推測される。カチオン重合は酸によるカチオン重合性化合物の活性化反応、開始反応および生長反応により重合反応が進行するが、生長反応の反応性にはカチオン重合性化合物の求核性が影響する。エポキシ化合物の求核性には酸素原子の電子密度が影響するため、通常の光カチオン重合系のネガ型感光性材料でよく用いられる脂環式エポキシ化合物等を用いると、脂環式構造の電子供与性により、求核性が高くなると推察される。一方、芳香族グリシジルエーテルを用いると、電子求引性や芳香環の共鳴安定化の効果により、求核性が低くなることから、カチオン重合反応性が低下すると推測される。さらに分子運動性も考慮すると、エポキシ当量が低いエポキシ化合物は、わずかに反応が進行しただけで系の運動性が著しく低下するため、反応率が低くなりやすいと推測される。そのため、（A1）成分のエポキシ当量は145 g／eq以下である。また、エポキシ当量が低すぎると反応率が低下するので、（A1）成分のエポキシ当量は80 g／eq以上である。以上の理由から前記（A1）成分を含有することでカチオン重合性基の反応率が低下すると推測される。

[0028] さらに、本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、前記（A）成分全体に占める前記（A1）成分の含有量が、45～100質量%である。前記（A1）成分の含有量が、下限値以上であることで、前記（A）成分全体のカチオン重合反応率が十分に低下し、樹脂組成物が柔軟となることで接着性が向上し、基板と接着する際に、接着面にボイドが生じなくなる。また、前記（A）成分全体に占める前記（A1）成分の含有量が、45～80質量%であることが好ましい。含有量の下限は、50質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることがさらに好ましい。含有量の上限は、70質量%以下であることがより好ましい。前記（A1）成分の含有量が、好ましい

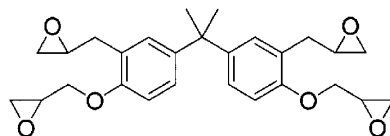
範囲の下限値以上であることで、前述したように接着性が向上し、好ましい範囲の上限値以下であることで、パターン加工時における解像性が向上し、さらに硬化後の内部応力が低下する点で好ましい。

[0029] 前記（A 1）成分に該当する多官能芳香族グリシジルエーテルとしては、例えば、下記化学式（A 1－1）、（A 1－2）、（A 1－3）で表される化合物等を用いることができる。

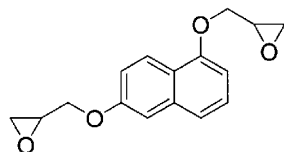
[0030] [化3]



(A1－1)



(A1－2)



(A1－3)

[0031] また、本発明のネガ型感光性樹脂組成物において、前記（A 1）成分が、25℃における粘度が10000～150000 mPa・sである液状の多官能芳香族グリシジルエーテルを含有することが好ましい。前記（A 1）成分が、25℃における粘度が10000 mPa・s以上の液状の多官能芳香族グリシジルエーテルを含有することで、パターン加工時における前記（A）成分全体のカチオン重合反応率がより低下し、樹脂組成物が柔軟となることで、接着性がより向上する点で好ましい。また、前記（A 1）成分が、25℃における粘度が150000 mPa・s以下の液状の多官能芳香族グリシジルエーテルを含有することで、ネガ型感光性樹脂組成物の相溶性が向上し、解像性が向上する点で好ましい。25℃における粘度が10000～150000 mPa・sである液状の多官能芳香族グリシジルエーテルとして

は、例えば、前記化学式（A 1－2）や（A 1－3）で表される化合物等を用いることができる。前記 25℃における粘度が 10000～15000 mPa・s である液状の多官能芳香族グリシジルエーテルの、前記（A 1）成分中における含有量は、接着性が向上する観点から、50～100重量%であることが好ましく、60～100重量%であることがより好ましく、80～100重量%であることがさらに好ましい。

[0032] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、前記（A）成分として、前記（A 1）成分以外のカチオン重合性化合物を含有することができる。そのような前記（A）成分としては、前記（A 1）成分に含まれないエポキシ化合物、オキセタン化合物、エチレン性不飽和化合物（ビニルエーテルおよびスチレン類等）、ビシクロオルトエステル、スピロオルトカーボネートおよびスピロオルトエステル等が好ましく挙げられる。

[0033] エポキシ化合物としては、公知のものが使用でき、芳香族エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物および脂肪族エポキシ化合物などが好ましく挙げられる。

[0034] 芳香族エポキシ化合物としては、少なくとも 1 個の芳香環を有する 1 価または多価のフェノール（フェノール、ビスフェノール A、フェノールノボラックおよびこれらのアルキレンオキシド付加体した化合物）のグリシジルエーテル等が好ましく挙げられる。

[0035] 脂環式エポキシ化合物としては、少なくとも 1 個のシクロヘキセン環やシクロペンテン環を有する化合物を酸化剤でエポキシ化することによって得られる化合物（3，4－エポキシシクロヘキシルメチル－3，4－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等）が好ましく挙げられる。

[0036] 脂肪族エポキシ化合物としては、脂肪族多価アルコールまたはこのアルキレンオキシド付加体のポリグリシジルエーテル（1，4－ブタンジオールジグリシジルエーテル、1，6－ヘキサジオールジグリシジルエーテル等）、脂肪族多塩基酸のポリグリシジルエステル（ジグリシジルテトラヒドロフタレート等）、長鎖不飽和化合物のエポキシ化合物（エポキシ化大豆油およ

びエポキシ化ポリブタジエン等)等が好ましく挙げられる。

- [0037] オキセタン化合物としては、公知のものが使用でき、例えば、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、2-エチルヘキシル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシプロピル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、オキセタニルシルセスキオキセタンおよびフェノールノボラックオキセタン等が好ましく挙げられる。
- [0038] エチレン性不飽和化合物としては、公知のカチオン重合性単量体を使用でき、脂肪族モノビニルエーテル、芳香族モノビニルエーテル、多官能ビニルエーテル、スチレン類およびカチオン重合性窒素含有モノマー等が好ましく挙げられる。
- [0039] 脂肪族モノビニルエーテルとしては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルおよびシクロヘキシルビニルエーテル等が好ましく挙げられる。
- [0040] 芳香族モノビニルエーテルとしては、2-フェノキシエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテルおよびp-メトキシフェニルビニルエーテル等が好ましく挙げられる。
- [0041] 多官能ビニルエーテルとしては、ブタンジオール-1,4-ジビニルエーテルおよびトリエチレングリコールジビニルエーテル等が好ましく挙げられる。
- [0042] スチレン類としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メトキシスチレンおよびp-tert-ブトキシスチレン等が好ましく挙げられる。
- [0043] カチオン重合性窒素含有モノマーとしては、N-ビニルカルバゾールおよびN-ビニルピロリドン等が好ましく挙げられる。
- [0044] ビシクロオルトエステルとしては、1-フェニル-4-エチル-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタンおよび1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタ

ン等が好ましく挙げられる。

[0045] スピロオルトカーボネートとしては、1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンおよび3, 9-ジベンジル-1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン等が好ましく挙げられる。

[0046] スピロオルトエステルとしては、1, 4, 6-トリオキサスピロ[4. 4]ノナン、2-メチル-1, 4, 6-トリオキサスピロ[4. 4]ノナンおよび1, 4, 6-トリオキサスピロ[4. 5]デカン等が好ましく挙げられる。

[0047] これらのカチオン重合性化合物のうち、エポキシ化合物、オキセタン化合物およびビニルエーテルから選ばれた化合物が好ましく、さらに好ましくはエポキシ化合物およびオキセタン化合物から選ばれた化合物である。

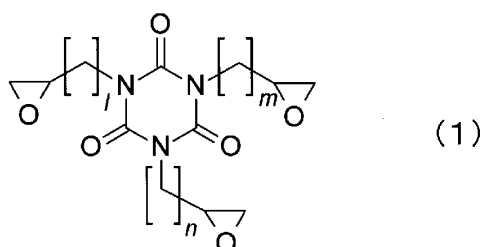
[0048] 前記(A)成分としてイソシアヌレート骨格を有するエポキシ化合物を含むことによって、カチオン重合性を保持したまま、樹脂組成物を硬化させた硬化膜の誘電率や誘電正接を低く抑えることができるので好ましい。イソシアヌレート骨格を有するエポキシ化合物自身はアルカリ水溶液に溶解しないが、アルカリ水溶液で現像を行う際に、樹脂組成物のアルカリ可溶性を阻害することなく、アルカリ水溶液でのパターン加工が可能である。理由は定かではないが、アルカリ可溶性である後述の(C)成分と相溶するためと思われる。

[0049] 前記(A)成分は、下記一般式(1)および(2)で表される化合物から選ばれたカチオン重合性化合物を含有することが好ましい。

[0050] 前記(A)成分として、パターン加工時のアルカリ可溶性と光反応性の観点から、一般式(1)で表されるエポキシ化合物が特に好ましい。

[0051]

[化4]

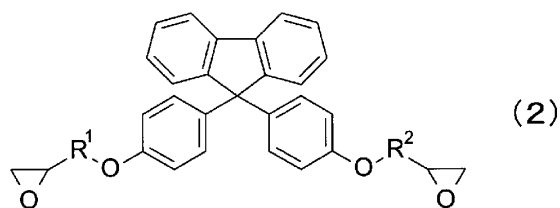


[0052] 一般式（１）中、 l 、 m 、 n は、それぞれ独立に１～６の整数である。

[0053] 一般式（１）で表されるエポキシ化合物としては、例えばトリグリシジルイソシアヌレートであるＴＥＰＩＣ（登録商標）－Ｓ、ＴＥＰＩＣ（登録商標）－Ｌ、ＴＥＰＩＣ（登録商標）－ＶＬ、ＴＥＰＩＣ（登録商標）－ＰＡＳＢ２６Ｌ、ＴＥＰＩＣ（登録商標）－ＰＡＳＢ２２、ＴＥＰＩＣ（登録商標）－ＦＬ、ＴＥＰＩＣ（登録商標）－ＵＣ（商品名、いずれも日産化学（株）製）等が好ましく挙げられる。一般式（１）で表されるエポキシ化合物としては、ＴＥＰＩＣ（登録商標）－Ｓ、ＴＥＰＩＣ（登録商標）－Ｌ、ＴＥＰＩＣ（登録商標）－ＶＬ、ＴＥＰＩＣ（登録商標）－ＦＬ（商品名、いずれも日産化学（株）製）等が好ましく挙げられる。

[0054] 前記（Ａ）成分として、パターン加工時の解像度と光反応性の観点から、一般式（２）で表されるエポキシ化合物を含有することが好ましい。

[0055] [化5]



[0056] 一般式（２）中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に２価の有機基である。

[0057] 一般式（２）で表されるエポキシ化合物としては、例えばＯＧＳＯＬ（登録商標） ＰＧ－１００、ＯＧＳＯＬ（登録商標） ＣＧ－５００、ＯＧＳＯＬ（登録商標） ＥＧ－２００、ＯＧＳＯＬ（登録商標） ＥＧ－２８０（商品名、いずれも大阪ガスケミカル（株）製）等が好ましく挙げられ、相

溶性の観点から、OGSOL（登録商標） EG-200、OGSOL（登録商標） EG-280（商品名、いずれも大阪ガスケミカル（株）製）等が特に好ましい。

[0058] （A）カチオン重合性化合物は単独で使用してもよく、または2種以上を併用してもよい。

[0059] また、本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、ネガ型感光性樹脂組成物全体に占める前記（A）成分の含有量が、45～70質量%であることが好ましい。含有量の下限は、50質量%以上であることがより好ましい。含有量の上限は、60質量%以下であることがより好ましい。前記（A）成分の含有量が、好ましい範囲の下限値以上であることで、パターン形成時に露光部と未露光部の現像液に対する溶解速度のコントラストが大きくなり、解像性が向上する点で好ましい。前記（A）成分の含有量が、好ましい範囲の上限値以下であることで、ネガ型感光性樹脂組成物をフィルム状、つまり樹脂組成物被膜にした際に、樹脂組成物被膜の表面のタックが無く、ハンドリングし易くなる観点と、現像液に対する溶解性が増し、解像性が向上する観点から好ましい。

[0060] なお、本発明において、ネガ型感光性樹脂組成物全体に占める前記（A）成分の含有量とは、溶媒を除いた全ての成分の合計を100質量%とした場合の、前記（A）成分の含有比率のことを指す。他の成分の含有量についても同様である。

[0061] <（B）成分>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、（B）成分として光カチオン重合開始剤を含有する（以下、（B）光カチオン重合開始剤ということがある。）前記（B）成分は、光により酸を発生しカチオン重合を生じさせるものである。

[0062] （B）成分としては、公知の化合物を使用することができるが、前記（B）成分がスルホニウム塩を含有し、前記スルホニウム塩を形成するカウンターアニオンとして、ボレートイオン、ホスフェートイオンおよびガレートイ

オンからなる群より選択される少なくとも1つを含有することが好ましい。
前記(B)成分がこのような化合物を含有することで、パターン加工時に前記(A)成分のカチオン重合が十分に進行し、良好なパターンが得られる点で好ましい。

[0063] 前記スルホニウム塩を形成するカチオンとしては、例えば、トリフェニルスルホニウム、トリ-p-トリルスルホニウム、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム、1-ナフチルジフェニルスルホニウム、2-ナフチルジフェニルスルホニウム、トリス(4-フルオロフェニル)スルホニウム、トリ-1-ナフチルスルホニウム、トリ-2-ナフチルスルホニウム、トリス(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウム、4-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウム、4-(p-トリルチオ)フェニルジ-p-トリルスルホニウム、4-(4-メトキシフェニルチオ)フェニルビス(4-メトキシフェニル)スルホニウム、4-(フェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウム、4-(フェニルチオ)フェニルビス(4-メトキシフェニル)スルホニウム、4-(フェニルチオ)フェニルジ-p-トリルスルホニウム、[4-(4-ビフェニルチオ)フェニル]-4-ビフェニルフェニルスルホニウム、[4-(2-チオキサントニルチオ)フェニル]ジフェニルスルホニウム、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィド、ビス[4-{ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルホニオ}フェニル]スルフィド、ビス{4-[ビス(4-フルオロフェニル)スルホニオ]フェニル}スルフィド、ビス{4-[ビス(4-メチルフェニル)スルホニオ]フェニル}スルフィド、ビス{4-[ビス(4-メトキシフェニル)スルホニオ]フェニル}スルフィド、4-(4-ベンゾイル-2-クロロフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウム、4-(4-ベンゾイル-2-クロロフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウム、4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウム、4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウム、7-イソプロピル-9-

オキソ-10-チア-9, 10-ジヒドロアントラセン-2-イルジ-*p*-トリルスルホニウム、7-イソプロピル-9-オキソ-10-チア-9, 10-ジヒドロアントラセン-2-イルジフェニルスルホニウム、2-[(ジ-*p*-トリル) スルホニオ] チオキサントン、2-[(ジフェニル) スルホニオ] チオキサントン、4-(9-オキソ-9*H*-チオキサントン-2-イル) チオフェニル-9-オキソ-9*H*-チオキサントン-2-イルフェニルスルホニウム、4-[4-(4-*tert*-ブチルベンゾイル) フェニルチオ] フェニルジ-*p*-トリルスルホニウム、4-[4-(4-*tert*-ブチルベンゾイル) フェニルチオ] フェニルジフェニルスルホニウム、4-[4-(ベンゾイルフェニルチオ)] フェニルジ-*p*-トリルスルホニウム、4-[4-(ベンゾイルフェニルチオ)] フェニルジフェニルスルホニウム、5-(4-メトキシフェニル) チアアンスレニウム、5-フェニルチアアンスレニウム、5-トリルチアアンスレニウム、5-(4-エトキシフェニル) チアアンスレニウム、5-(2, 4, 6-トリメチルフェニル) チアアンスレニウムなどのトリアリールスルホニウム；ジフェニルフェナシルスルホニウム、ジフェニル4-ニトロフェナシルスルホニウム、ジフェニルベンジルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウムなどのジアリールスルホニウム；フェニルメチルベンジルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルメチルベンジルスルホニウム、4-メトキシフェニルメチルベンジルスルホニウム、4-アセトカルボニルオキシフェニルメチルベンジルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニル(2-ナフチルメチル)メチルスルホニウム、2-ナフチルメチルベンジルスルホニウム、2-ナフチルメチル(1-エトキシカルボニル)エチルスルホニウム、フェニルメチルフェナシルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム、4-メトキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム、4-アセトカルボニルオキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム、2-ナフチルメチルフェナシルスルホニウム、2-ナフチルオクタデシルフェナシルスルホニウム、9-アントラセニルメチルフェナシルスルホニウムなどのモノアリールスルホニウム；ジメ

チルフェナシルスルホニウム、フェナシルテトラヒドロチオフェニウム、ジメチルベンジルスルホニウム、ベンジルテトラヒドロチオフェニウム、オクタデシルメチルフェナシルスルホニウム等が好ましく挙げられるが、これらに限定されない。

[0064] (B) 成分である光カチオン重合開始剤がスルホニウム塩を含有する場合、そのスルホニウム塩を形成するカウンターアニオンとしては、ボレートイオン、ホスフェートイオン、ガレートイオン等が好ましく挙げられる。ここで、ボレートイオンはホウ素を中心原子として有する錯イオンであり、ホスフェートイオンはリンを中心原子として有する錯イオンであり、ガレートイオンはガリウムを中心原子として有する錯イオンである。

[0065] ボレートイオンとしては、例えば、ペンタフルオロフェニルボレート、トリフルオロフェニルボレート、テトラフルオロフェニルボレート、トリフルオロメチルフェニルボレート、ビス(トリフルオロメチル)フェニルボレート、ペンタフルオロエチルフェニルボレート、ビス(ペンタフルオロエチル)フェニルボレート、フルオロービス(トリフルオロメチル)フェニルボレート、フルオローペンタフルオロエチルフェニルボレート、フルオロービス(ペンタフルオロエチル)フェニルボレート等が好ましく挙げられるが、これらに限定されない。

[0066] ホスフェートイオンとしては、例えば、ヘキサフルオロホスフェート、トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート等が好ましく挙げられるが、これらに限定されない。

[0067] ガレートイオンとしては、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、テトラキス(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ガレート等が好ましく挙げられるが、これらに限定されない。

[0068] 前記(B)成分の含有量は、樹脂組成物全体を100質量%とした場合、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましい。これにより、カチオン重合性化合物が十分な硬化性を示し、パターン加工性を向上させることができる。一方、樹脂組成物の保存安定性が向上する点から、(B

）成分の含有量は10質量%以下が好ましく、より好ましくは8質量%以下である。

[0069] <（C）成分>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、（C）成分として、ポリアミド、ポリイミドおよびポリアミドイミドから選ばれる少なくとも1つの高分子化合物を含有することが好ましい。なお、本発明においてポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体は、それぞれ、上記のポリアミドに相当する。

[0070] 本発明の樹脂組成物は、前記（C）成分を含有することにより、樹脂組成物をフィルム状の樹脂組成物被膜にする際の製膜性に優れ、また硬化膜とした際に膜の引張強度および引張伸度に優れる点で好ましい。また、前記（C）成分を含有することで、イミド基やアミド基等の官能基により、（A）カチオン重合性化合物の反応性が適度に抑制され、基板と接着する際に、接着性が向上する点で好ましい。前記（C）成分は、単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

[0071] 前記（C）成分の重量平均分子量は特に限定されないが、重量平均分子量が1,000以上200,000以下であることが好ましい。本発明における前記（C）成分の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法（GPC法）によって測定し、ポリスチレン換算で算出することによって求められる。

[0072] 前記（C）成分は、アルカリ可溶性であることが好ましい。アルカリ可溶性であると、パターン加工時の現像で、環境負荷の要因となる有機溶媒を使用することなく、アルカリ水溶液で現像をすることができるため好ましい。ここで言うアルカリ可溶性とは、水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38質量%水溶液100gに対して、25℃で0.1g以上溶解するものを指す。

[0073] アルカリ可溶性を発現するために、前記（C）成分は、アルカリ可溶性の官能基を有することが望ましい。アルカリ可溶性の官能基とは酸性を有する

官能基であり、具体的には、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基などが挙げられる。上記、アルカリ可溶性の官能基の中でも、樹脂組成物の保存安定性や、導体である銅配線への腐食等の問題から、アルカリ可溶性の官能基はフェノール性水酸基であることが好ましい。すなわち、前記（C）成分は、分子鎖内にフェノール性水酸基を有する化合物であることが好ましい。

[0074] さらに、本発明の樹脂組成物は、前記（C）成分の分子鎖末端が、カルボン酸残基に由来する構造であることが好ましい。が、分子鎖末端がカルボン酸残基に由来する構造とはなっていない高分子化合物を含むことも可能である。

[0075] 本発明の樹脂組成物において、分子鎖末端がカルボン酸残基に由来する構造とはなっていない高分子化合物を含む場合には、その含有量は少ないほど好ましく、具体的には、分子鎖末端がカルボン酸残基に由来する構造となった前記（C）成分の合計 100 質量部に対して、分子鎖末端がカルボン酸残基に由来する構造とはなっていない前記（C）成分の含有量は 0 質量部以上 10 質量部以下であることが好ましく、0 質量部以上 5 質量部以下であることがより好ましく、0 質量部以上 2 質量部以下であることが特に好ましい。

[0076] 前記（C）成分の含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物全体を 100 質量%とした場合、20 質量%以上 95 質量%以下が好ましい。含有量の下限は、30 質量%以上がより好ましい。含有量の上限は、85 質量%以下がより好ましく、70 質量%以下が特に好ましい。前記（C）成分を樹脂組成物中に 20 質量%以上含むことによって、樹脂組成物を硬化膜とした際の膜強度が向上する。一方、前記（C）成分の含有量を樹脂組成物中に 95 質量%以下とすることにより、カチオン重合反応が進行し易くなり、硬化膜の耐薬品性が向上する。

[0077] 前記（C）成分の分子鎖末端がカルボン酸残基に由来する構造であることによって、分子鎖末端が、カチオン重合の阻害官能基となり得るアミン末端構造を保有しない分子構造とすることができ、結果として、ポリアミド、ポ

リイミドおよびポリアミドイミドを用いた際においても、十分なカチオン重合性を発現することができる点で好ましい。

[0078] ここで、前記（C）成分の分子鎖末端におけるカルボン酸残基に由来する構造とは、ポリアミド、ポリイミドまたはポリアミドイミドを構成し得る、カルボン酸残基に由来する有機基であり、モノカルボン酸やジカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、ジ酸クロリド化合物、テトラカルボン酸または酸無水物、酸二無水物等に由来する構造を言う。上記の中でも特に、前記（C）成分の分子鎖末端のカルボン酸残基に由来する構造が、テトラカルボン酸二無水物に由来する構造であることが好ましい。

[0079] 分子鎖末端がテトラカルボン酸二無水物に由来する構造であると、熱硬化前の樹脂組成物の保存安定性が向上する点で好ましい。さらに、樹脂組成物を硬化膜とした際に、末端のカルボン酸無水物基が反応性官能基となり、熱硬化後の耐熱性や耐薬品性が向上する点で好ましい。

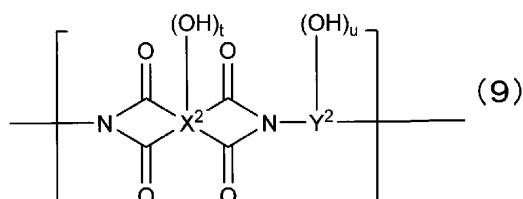
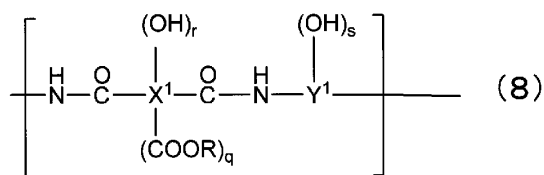
[0080] 前記（C）成分の分子鎖末端におけるカルボン酸残基に由来する構造としては、芳香族ジカルボン酸、芳香族酸二無水物、脂環式ジカルボン酸、脂環式酸二無水物、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族酸二無水物などに由来する構造を挙げることができるが、これらに限定されない。また、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用される。

[0081] これらの中でも、パターンニングの際に使用する波長に対して、透明な樹脂を設計することができ、結果として厚膜で微細なパターン加工性を発現することができる点から、脂環式ジカルボン酸残基に由来する有機基であることが好ましい。

[0082] 本発明において、前記（C）成分は、ポリアミド、ポリイミド、およびポリアミドイミドから選ばれる少なくとも1つの高分子化合物であることが好ましいが、これらが下記に示す一般式（8）および一般式（9）で表される構造から選ばれる少なくとも1種類以上の構造を有する化合物であることがより好ましい。

[0083]

[化6]



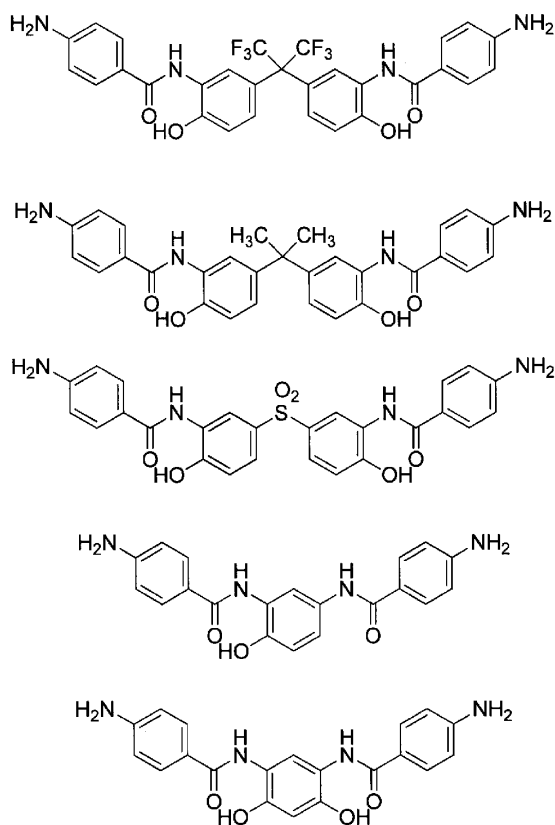
[0084] 一般式(8)および(9)中、 X^1 は2～8価の有機基を示し、 X^2 は4～8価の有機基を示し、 Y^1 および Y^2 はそれぞれ独立に2～6価の有機基を示し、 R は水素原子または炭素数1～20の有機基を示す。 q は0～2の整数であり、 r 、 s 、 t 、 u はそれぞれ独立に0～4の整数である。

[0085] 前記一般式(8)および(9)中のY¹およびY²は、ジアミン残基であり、フェノール性水酸基、またはカルボキシル基を有するジアミン残基を含有することが好ましい。フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するジアミン残基を含有させることで、(C)成分のアルカリ現像液への適度な溶解性が得られるため、露光部と未露光部の高いコントラストが得られ、所望のパターンが形成できる。

[0086] フェノール性水酸基を有するジアミンの具体的な例としては、例えば、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）メチレン、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシ）ビフェニル、２，２’－ジトリフルオロメチル－５，５’－ジヒドロキシル－４，４’－ジアミノビフェニル、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、２，２’－ビス（

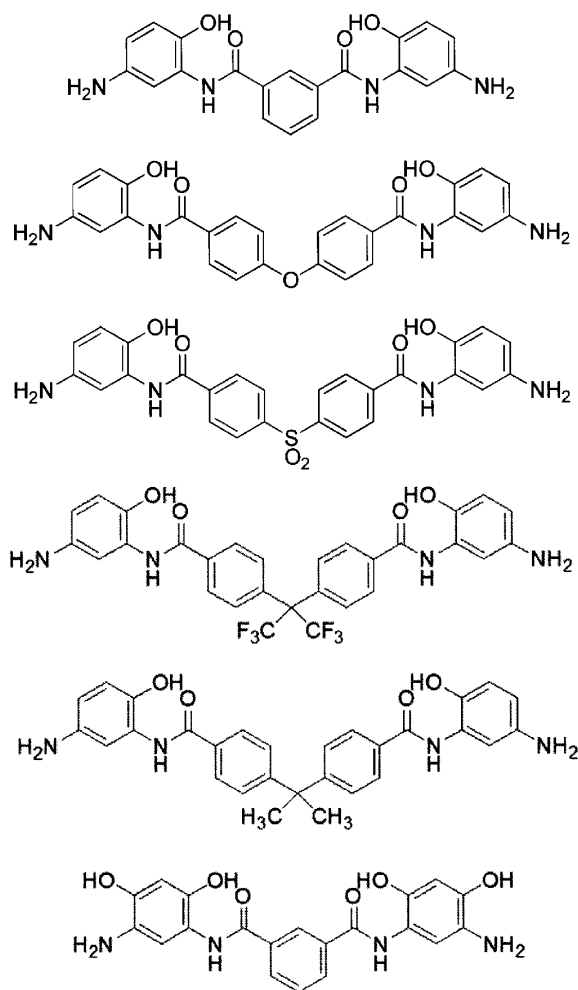
トリフルオロメチル) - 5, 5' - ジヒドロキシベンジジンなどの芳香族ジアミンや、これらの芳香族環や炭化水素の水素原子の一部を、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基やフルオロアルキル基、ハロゲン原子などで置換した化合物、また、下記に示す構造を有するジアミンなどを挙げることができるが、これらに限定されない。共重合させる他のジアミンは、そのまま、あるいは対応するジイソシアネート化合物、トリメチルシリル化ジアミンとして用いることができる。また、これら 2 種以上のジアミン成分を組み合わせることもよい。

[0087] [化7]



[0088]

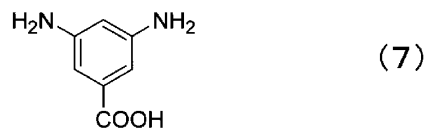
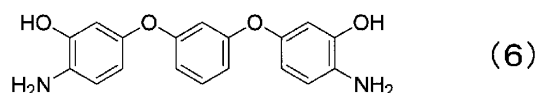
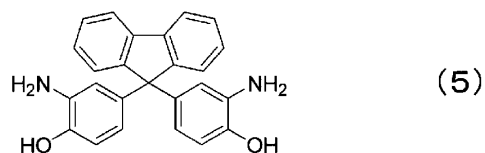
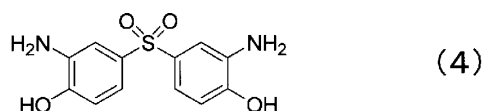
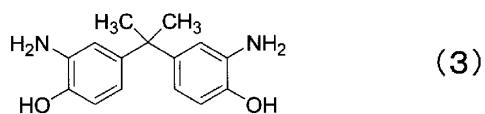
[化8]



[0089] さらに、前記（C）成分はパターン加工性、および接着性の観点から、一般式（3）～（7）で表されるいずれかのジアミンに由来するジアミン残基を含有することが好ましい。なかでも、一般式（5）で表されるジアミンに由来するジアミン残基を含有することで、前記（A）成分の光反応性が適度に抑制され、接着性が向上する点で特に好ましい。

[0090]

[化9]



[0091] 一般式(8)および(9)中の Y^1 および Y^2 は、前記以外の芳香族を有するジアミン残基を含んでもよい。これらを共重合することで、耐熱性が向上できる。前記以外の芳香族を有するジアミンの具体的な例としては、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ベンジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,5

ーナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}エーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2', 3, 3'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3', 4, 4'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルなどの芳香族ジアミンや、これらの芳香族環や炭化水素の水素原子の一部を、炭素数1~10のアルキル基やフルオロアルキル基、ハロゲン原子などで置換した化合物などを挙げることができるが、これらに限定されない。共重合させる他のジアミンは、そのまま、あるいは対応するジイソシアネート化合物、トリメチルシリル化ジアミンとして用いることができる。また、これら2種以上のジアミン成分を組み合わせ用いてもよい。

[0092] 本発明における上記一般式(8)や一般式(9)中、 X^1 および X^2 はカルボン酸残基である。

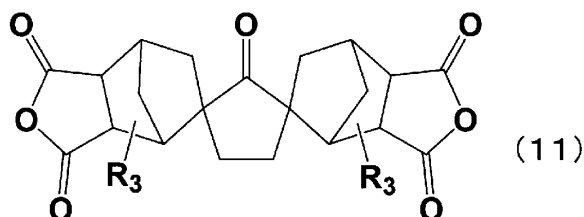
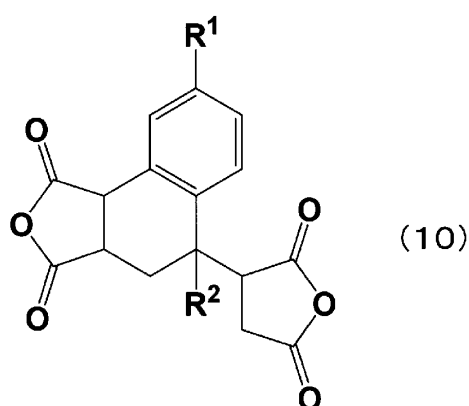
[0093] 前記カルボン酸残基としては、脂環式テトラカルボン酸二無水物に由来する構造を有することが好ましい。つまり前記(C)成分が、ポリアミド、ポリイミド、およびポリアミドイミドからなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物であって、さらに、脂環式テトラカルボン酸二無水物に由来する構造を有することが好ましい。

[0094] カルボン酸残基が、脂環式テトラカルボン酸二無水物に由来する構造を有することにより、露光波長に対する樹脂組成物の光透過率が高くなり、20 μm 以上の厚膜での加工が容易となる。さらに理由は定かではないが、前記(C)成分が脂環式テトラカルボン酸二無水物に由来する構造を有することにより、芳香族酸二無水物と比較して、カチオン重合の反応性が高くなり、

樹脂組成物を硬化膜とした際の膜の耐薬品性が向上する点で好ましい。

[0095] 脂環式テトラカルボン酸二無水物の中でも、硬化物とした際の耐薬品性が向上し、イオンマイグレーション耐性が向上する点から、多環構造を有する脂環式テトラカルボン酸二無水物が好ましい。多環構造を有する脂環式テトラカルボン酸二無水物としては、下記一般式（１０）および（１１）の少なくとも一方で表される化合物が好ましい。

[0096] [化10]



[0097] 式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表す。

[0098] 前記（Ｃ）成分が前記一般式（１０）または（１１）で表される化合物に由来する構造を有することで、樹脂骨格が屈曲性を有するため、硬化前の樹脂組成物の有機溶媒への溶解性が高くなり、樹脂組成物中において樹脂の析出が発生し難く、保存安定性に優れる点から好ましい。

[0099] 多環構造を有する脂環式テトラカルボン酸二無水物の具体的な例としては、４－（２，５－ジオキソテトラヒドロフラン－３－イル）－１，２，３，

4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-4-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-7-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ-2'-シクロペンタノン-5'-スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ-2'-シクロヘキサノン-6'-スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

[0100] 前記カルボン酸残基としては、前記多環構造を有する脂環式テトラカルボン酸二無水物以外の酸二無水物の残基を含んでもよい。そのような酸二無水物としては、具体的には、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノ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、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、9, 9-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン酸二無水物、9, 9-ビス{4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}フルオレン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジン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、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などの芳香族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、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロフリル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸二無水物、２，３，５－トリカルボキシ－２－シクロペンタン酢酸二無水物、２，３，４，５－テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物などを挙げることができるが、これらに限定されない。また、これらは単独でまたは２種以上を組み合わせ使用される。

[0101] 一般式（８）および（９）で表される化合物を構成する各構造のモル比は、重合する際に用いるモノマーのモル比から算出する方法や、核磁気共鳴装置（NMR）を用いて、得られた樹脂、樹脂組成物、硬化膜におけるポリアミド構造やイミド前駆体構造、イミド構造のピークを検出する方法において確認できる。

[0102] 分子鎖末端がカルボン酸残基に由来する構造である前記（Ｃ）成分は、例えば分子鎖末端がカルボン酸残基であるポリイミドの場合には、重合の際に用いるジアミンに対して酸無水物の含有量を多くすることで得ることができる。

[0103] その際、前記（Ｃ）成分のカルボン酸残基の合計を１００モル％とした場合、アミン残基の合計は６０モル％以上９８モル％以下であることが好ましい。つまり前記（Ｃ）成分は、カルボン酸残基の合計を１００モル％とした場合に、アミン残基の合計を６０モル％以上９８モル％以下として重合させて得られる化合物であることが好ましい。アミン残基の合計が６０モル％以上であると、高分子化合物の重量平均分子量が１，０００以上となり易く、樹脂組成物をフィルム状にする際の製膜性に優れ、９８モル％以下であると末端がアミン残基となる高分子化合物が含有される割合が小さくなり、カチオン重合反応が進行し易くなり、解像性が向上する。

- [0104] 分子鎖末端がカルボン酸残基に由来する構造である前記（C）成分を得る別の方法として、一般に末端封止剤として用いられる化合物の中から特定の化合物、具体的には、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を用いることによっても得る事ができる。
- [0105] また、前記（C）成分の分子鎖末端を水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、チオール基、ビニル基、エチニル基、またはアリル基を有するカルボン酸または酸無水物の末端封止剤により封止することで、前記（C）成分のアルカリ水溶液に対する溶解速度や得られる硬化膜の機械特性を好ましい範囲に容易に調整することができる。また、複数の末端封止剤を反応させ、複数の異なる末端基を導入してもよい。
- [0106] 末端封止剤としての酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物などの酸無水物；3-カルボキシフェノール、4-カルボキシフェノール、3-カルボキシチオフエノール、4-カルボキシチオフエノール、1-ヒドロキシ-7-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-5-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-7-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-6-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-5-カルボキシナフタレン、3-カルボキシベンゼンスルホン酸、4-カルボキシベンゼンスルホン酸などのモノカルボン酸類およびこれらのカルボキシル基が酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物；テレフタル酸、フタル酸、マレイン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、1, 5-ジカルボキシナフタレン、1, 6-ジカルボキシナフタレン、1, 7-ジカルボキシナフタレン、2, 6-ジカルボキシナフタレンなどのジカルボン酸類の一方のカルボキシル基だけが酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物；モノ酸クロリド化合物とN-ヒドロキシベンゾトリアゾールやイミダゾール、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドとの反応により得られる活性エステル化合物などが好ましい。これらを2種以上

用いてもよい。

- [0107] これらの末端封止剤を導入した高分子化合物は、分子鎖末端がカルボン酸残基に由来する構造である前記（C）成分となる。前記（C）成分中の末端封止剤に由来する構造は、以下の方法で容易に検出できる。例えば、末端封止剤が導入された前記（C）成分を、酸性溶液に溶解し、構成単位であるアミン成分と酸無水物成分に分解し、これをガスクロマトグラフィー（GC）や、NMRにより、どのような末端封止剤が使用されたかを容易に検出できる。これとは別に、末端封止剤が導入された樹脂成分を直接、熱分解ガスクロマトグラフ（PGC）や赤外スペクトルおよび ^{13}C -NMRスペクトルで測定することによっても、容易に検出できる。
- [0108] 本発明において、前記（C）成分は、たとえば、次の方法により合成されるが、これに限定はされない。
- [0109] ポリイミドは、ジアミンの一部を末端封止剤である1級モノアミンに置き換えて、または、テトラカルボン酸二無水物を、末端封止剤であるジカルボン酸無水物に置き換えて、公知の方法で合成される。例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とモノアミンを反応させる方法、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジカルボン酸無水物とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後ジアミンとモノアミンと縮合剤の存在下で反応させる方法などの方法を利用して、ポリイミド前駆体を得る。その後、公知のイミド化反応法を利用してポリイミドを合成することができる。
- [0110] 本発明において、前記（C）成分は、上記の方法で重合させた後、反応混合物を多量の水またはメタノールおよび水の混合液などに投入し、前記（C）成分を沈殿させて濾別乾燥し、単離することが好ましい。乾燥温度は40～100℃が好ましく、より好ましくは50～80℃である。この操作によって未反応のモノマーや、2量体や3量体などのオリゴマー成分が除去され、熱硬化後の膜特性を向上させることができる。
- [0111] 本発明における、イミド化率は、例えば以下の方法で容易に求めることが

できる。まず、ポリマーの赤外吸収スペクトルを測定し、ポリイミドに起因するイミド構造の吸収ピーク（ 1780 cm^{-1} 付近および 1377 cm^{-1} 付近）の存在を確認する。次に、そのポリマーを 350°C で1時間熱処理したものをイミド化率が100%のサンプルとして赤外吸収スペクトルを測定し、熱処理前後のポリマーの 1377 cm^{-1} 付近のピーク強度を比較することによって、イミド化率を求める。熱硬化時の閉環率の変化を抑制し、低応力化の効果が得られるため、イミド化率は50%以上が好ましく、80%以上がさらに好ましい。

[0112] <その他の成分>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、増感剤を含有してもよい。増感剤は、光を吸収し、吸収した光エネルギーを前記（B）成分に供与し、酸を発生しカチオン重合を生じさせることができる化合物である。また増感剤は、パターン加工する際の照射波長の光を吸光するため、ネガ型感光性樹脂組成物から形成されたネガ型感光性樹脂組成物被膜の透過率を下げることもできる。そのため、ネガ型感光性樹脂組成物における増感剤の含有量を制御することにより、該組成物から得られるネガ型感光性樹脂組成物被膜の透過率を任意に制御することが可能となる。

[0113] 増感剤としては、特に限定されないものの、アントラセン化合物が好ましく、例えば9位と10位にアルコキシ基を有するアントラセン化合物（9, 10-ジアルコキシーアントラセン誘導体）がより好ましい。アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のC1～C4のアルコキシ基が好ましく挙げられる。9, 10-ジアルコキシーアントラセン誘導体は、さらに置換基を有していても良い。置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基等のC1～C4のアルキル基やスルホン酸アルキルエステル基、カルボン酸アルキルエステル基等が好ましく挙げられる。スルホン酸アルキルエステル基やカルボン酸アルキルエステル基におけるアルキルとしては、例えばメチル、エチル、プロピル等のC1～C4のアルキルが好

ましく挙げられる。これらの置換基の置換位置は2位が好ましい。

[0114] 増感剤の含有量は、特に制限はないが、ネガ型感光性樹脂組成物全体を100質量%とした場合、0.05質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましい。これにより、ネガ型感光性樹脂組成物被膜の透過率を下げる事ができ、セラミックス等の表面が粗い基板上においても、基板面からの反射光を抑制し、微細パターンの加工を容易にすることができる。一方、ネガ型感光性樹脂組成物から形成されたネガ型感光性樹脂組成物被膜の硬化膜の機械特性や熱特性の低下を抑制する点から、ネガ型感光性樹脂組成物全体を100質量%とした場合、増感剤の含有量は10質量%以下が好ましく、5質量%以下がさらに好ましい。

[0115] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、熱架橋剤を含有してもよい。熱架橋剤としてはアルコキシメチル基またはメチロール基を有する化合物が好ましい。

[0116] アルコキシメチル基またはメチロール基を有する化合物の例としては、例えば、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DML-BisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、NIKALAC（登録商標）MX-290、NIKALAC MX-280、NIKALAC MW-100LM、NIKALAC MX-750LM（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）が好ましく

挙げられる。

[0117] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、さらにシラン化合物を含有することができる。シラン化合物を含有することにより、後述するネガ型感光性樹脂組成物被膜の密着性が向上する。シラン化合物の具体例としては、N-フェニルアミノエチルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノエチルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノブチルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノブチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス (β -メトキシエトキシ) シラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシランなどが好ましく挙げられる。

[0118] また、本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、必要に応じて、支持体との塗れ性を向上させる目的で界面活性剤；乳酸エチルやプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類；エタノールなどのアルコール類；シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類を含有してもよい。また、熱膨張係数の抑制や高誘電率化、低誘電率化のなどの目的で、二酸化ケイ素、二酸化チタンなどの無機粒子、あるいはポリイミドの粉末などを含有してもよい。

[0119] <ネガ型感光性樹脂組成物被膜、ネガ型感光性樹脂組成物フィルム>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、硬化前の形状は限定されず、例えば、ワニス状であってもフィルム状であってもよい。本発明のネガ型感光性樹脂組成物がワニス状である場合、ネガ型感光性樹脂組成物ワニスと呼ぶ。本発明のネガ型感光性樹脂組成物がフィルム状である場合、ネガ型感光性樹脂

組成物被膜と呼ぶ。本発明のネガ型感光性樹脂組成物がワニス状である場合は、前記（A）～（C）成分および必要に応じ加えられるその他の成分に加えて、有機溶媒をさらに含むことができる。

[0120] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物フィルムは、本発明のネガ型感光性樹脂組成物被膜および支持体を有する。本発明のネガ型感光性樹脂組成物フィルムは、本発明のネガ型感光性樹脂組成物の形態をフィルム状として支持体と積層することにより得られる。また、本発明のネガ型感光性樹脂組成物がワニス状である場合は、本発明のネガ型感光性樹脂組成物を支持体上に塗布し、次いでこれを必要により乾燥することにより、本発明のネガ型感光性樹脂組成物フィルムを得られる。

[0121] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物被膜は、ハンドリング性の観点から5 μm 以上であることが好ましい。また、膜厚のばらつきを抑制できる点で、ネガ型感光性樹脂組成物被膜の厚みは100 μm 以下であることが好ましく、80 μm 以下であることがより好ましく、60 μm 以下であることが特に好ましい。

[0122] 次に、本発明のネガ型感光性樹脂組成物を用いてネガ型感光性樹脂組成物フィルムを作製する方法について説明する。本発明のネガ型感光性樹脂組成物フィルムは、ワニス状のネガ型感光性樹脂組成物を支持体上に塗布し、次いでこれを必要により乾燥することにより得られる。ネガ型感光性樹脂組成物ワニスは、ネガ型感光性樹脂組成物に有機溶媒を添加することで得られる。ここで使用される有機溶媒としては、ネガ型感光性樹脂組成物を溶解するものであればよい。

[0123] 有機溶媒としては、具体的には、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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル類；エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

、プロピルアセテート、ブチルアセテート、イソブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどのアセテート類；アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、2-ヘプタノンなどのケトン類；ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-2-ブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；その他、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトンなどが好ましく挙げられる。

[0124] また、ネガ型感光性樹脂組成物ワニスを通紙やフィルターを用いて濾過しても良い。濾過方法は特に限定されないが、保留粒子径 $0.4\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ のフィルターを用いて加圧濾過により濾過する方法が好ましい。

[0125] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物フィルムは、支持体上にネガ型感光性樹脂組成物被膜が形成されて用いられる。支持体としては、特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリイミドフィルムなど、通常市販されている各種のフィルムが使用可能である。支持体とネガ型感光性樹脂組成物被膜との接合面には、密着性と剥離性を向上させるために、シリコーン、シランカップリング剤、アルミキレート剤、ポリ尿素などを用いた表面処理を施してもよい。また、支持体の厚みは特に限定されないが、作業性の観点から、 $10\sim 100\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

[0126] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物フィルムは、表面を保護するために、フィルム表面にさらに保護フィルムを有してもよい。これにより、大気中のゴミやチリ等の汚染物質からネガ型感光性樹脂組成物フィルム表面を保護することができる。保護フィルムとしては、ポリオレフィンフィルム、ポリエス

テルフィルム等が挙げられる。保護フィルムは、ネガ型感光性樹脂組成物フィルムとの接着力が小さいものが好ましい。

[0127] ネガ型感光性樹脂組成物ワニス/supporterに塗布する方法としてはスピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スクリーン印刷、ブレードコーター、ダイコーター、カレンダーコーター、メニスカスコーター、バーコーター、ロールコーター、コンマロールコーター、グラビアコーター、スクリーンコーター、スリットダイコーターなどを用いた塗布が挙げられる。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0128] 乾燥には、オーブン、ホットプレート、赤外線などを使用することができる。乾燥温度および乾燥時間は、有機溶媒を揮発させることが可能な範囲であればよく、ネガ型感光性樹脂組成物フィルムが未硬化または半硬化状態となるような範囲を適宜設定することが好ましい。具体的には、 40°C から 120°C の範囲で1分から数十分行うことが好ましい。また、これらの温度を組み合わせで段階的に昇温してもよく、例えば、 70°C 、 80°C 、 90°C で各1分ずつ熱処理してもよい。

[0129] <パターン形成>

次に、ネガ型感光性樹脂組成物ワニス、またはそれを用いたネガ型感光性樹脂組成物フィルムをパターン加工する方法、および他の部材に熱圧着する方法、さらに基板上に作製したパターンを介してもう一つの基板を接合する方法について、例を挙げて説明する。

[0130] まず、本発明のネガ型感光性樹脂組成物、またはそれを用いたネガ型感光性樹脂組成物フィルムを用いて、基板上にネガ型感光性樹脂組成物被膜を形成する方法について説明する。

[0131] ネガ型感光性樹脂組成物ワニスを用いる場合は、まずワニスを基板上に塗布する。塗布方法としてはスピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スクリーン印刷などの方法が挙げられる。また、塗布膜厚

は、塗布手法、ネガ型感光性樹脂組成物の固形分濃度および粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下になるように塗布することが好ましい。次に、ネガ型感光性樹脂組成物ワニス塗布した基板を乾燥して、基板上に積層されたネガ型感光性樹脂組成物被膜を得る。乾燥はオーブン、ホットプレート、赤外線などを使用することができる。乾燥温度および乾燥時間は、有機溶媒を揮発させることが可能な範囲であればよく、ネガ型感光性樹脂組成物被膜が未硬化または半硬化状態となるような範囲を適宜設定することが好ましい。具体的には、 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲で1分から数時間行うのが好ましい。

[0132] ネガ型感光性樹脂組成物フィルムを用いる場合は、保護フィルムを有する場合にはこれを剥離し、ネガ型感光性樹脂組成物フィルムと基板を対向させ、熱圧着により貼り合わせて、基板上に積層されたネガ型感光性樹脂組成物被膜を得る。熱圧着は、熱プレス処理、熱ラミネート処理、熱真空ラミネート処理等によって行うことができる。貼り合わせ温度は、基板への密着性、埋め込み性の点から 40°C 以上が好ましい。また、貼り合わせ時にネガ型感光性樹脂組成物フィルムが硬化し、露光・現像工程におけるパターン形成の解像度が悪くなることを防ぐために、貼り合わせ温度は 150°C 以下が好ましい。

[0133] いずれの場合にも、用いられる基板としては、シリコンウェハ、セラミックス類、ガリウムヒ素、有機系回路基板、無機系回路基板、およびこれらの基板に回路の構成材料が配置されたものなどが挙げられるが、これらに限定されない。有機系回路基板の例としては、ガラス布・エポキシ銅張積層板などのガラス基材銅張積層板；ガラス不織布・エポキシ銅張積層板などのコンポジット銅張積層板；ポリエーテルイミド樹脂基板、ポリエーテルケトン樹脂基板、ポリサルフォン系樹脂基板などの耐熱・熱可塑性基板；ポリエステル銅張フィルム基板、ポリイミド銅張フィルム基板などのフレキシブル基板が挙げられる。また、無機系回路基板の例は、アルミナ基板、窒化アルミニウム基板、炭化ケイ素基板などのセラミックス基板；アルミニウムベース基

板、鉄ベース基板などの金属系基板が挙げられる。回路の構成材料の例は、銀、金、銅などの金属を含有する導体；無機系酸化物などを含有する抵抗体；ガラス系材料および／または樹脂などを含有する低誘電体；樹脂や高誘電率無機粒子などを含有する高誘電体；ガラス系材料などを含有する絶縁体などが挙げられる。

[0134] 次に、上記方法によって形成されたネガ型感光性樹脂組成物被膜上に、所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射し、露光する。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X線などがあるが、本発明では水銀灯のi線（365 nm）、h線（405 nm）、g線（436 nm）を用いるのが好ましい。ネガ型感光性樹脂組成物フィルムにおいて、支持体がこれらの光線に対して透明な材質である場合は、ネガ型感光性樹脂組成物フィルムから支持体を剥離せずに露光を行ってもよい。

[0135] パターンを形成するには、露光後、現像液を用いて、ネガ型感光性樹脂組成物被膜の未露光部を除去する。現像液としては、水酸化テトラメチルアンモニウムの水溶液、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。また場合によっては、これらのアルカリ水溶液にN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類；乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類；シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを単独あるいは数種を組み合わせたものを含有してもよい。

- [0136] 現像は、上記の現像液を被膜面にスプレーする、被膜面に現像液を液盛りする、現像液中に浸漬する、あるいは浸漬して超音波をかけるなどの方法によって行うことができる。現像時間や現像ステップ現像液の温度などの現像条件は、未露光部が除去されパターン形成が可能な条件であればよい。
- [0137] 現像後は水にてリンス処理を行うことが好ましい。ここでもエタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などを水に加えてリンス処理をしても良い。
- [0138] また、必要に応じて現像前にベーク処理を行ってもよい。これにより、現像後のパターンの解像度が向上し、現像条件の許容幅が増大する場合がある。このベーク処理温度は50～180℃の範囲が好ましく、特に60～120℃の範囲がより好ましい。時間は5秒～数時間が好ましい。
- [0139] パターン形成後、ネガ型感光性樹脂組成物被膜中には未反応のカチオン重合性化合物や光カチオン重合開始剤が残存している。このため、熱圧着あるいは硬化の際にこれらが熱分解しガスが発生することがある。これを避けるため、パターン形成後のネガ型感光性樹脂組成物被膜の全面に上述の露光光を照射し、光カチオン重合開始剤から酸を発生させておくことが好ましい。こうすることによって、熱圧着あるいは硬化の際に、未反応のカチオン重合性化合物の反応が進行し、熱分解由来のガスの発生を抑制することができる。
- [0140] 現像後、150℃～500℃の温度を加えて熱架橋反応を進行させる。架橋により、耐熱性および耐薬品性を向上させることができる。この加熱処理の方法は、温度を選び、段階的に昇温する方法や、ある温度範囲を選び、連続的に昇温しながら5分間～5時間実施する方法を選択できる。前者の一例として、130℃、200℃で各30分ずつ熱処理する方法が挙げられる。後者の一例として室温より400℃まで2時間かけて直線的に昇温する方法が挙げられる。
- [0141] 上記のようにして基板上に樹脂組成物パターンを形成した後に、該樹脂組

成物パターン上にもう一つの基板を対向させ、熱圧着することで、2つの基板を接合することができる。熱圧着は熱プレス処理、熱ラミネート処理、熱真空ラミネート処理等によって行うことができる。圧着時の温度は、基板への密着性の点から60℃以上が好ましい。また、圧着後の基板の反りを低減するために、圧着時の温度は180℃以下が好ましい。

[0142] 熱圧着により接合した基板に対し、必要に応じ、150℃～500℃の温度を加えて熱架橋反応を進行させることができる。架橋により、耐熱性および耐薬品性を向上させることができる。この加熱処理の方法は、前述した現像後の熱処理と同様の方法を用いることができる。

[0143] <硬化膜、半導体装置>

本発明の硬化膜は、本発明のネガ型感光性樹脂組成物または本発明のネガ型感光性樹脂組成物被膜を硬化したものである。本発明において、硬化するとは、本発明のネガ型感光性樹脂組成物または本発明のネガ型感光性樹脂組成物被膜を150℃～500℃の温度を加えて熱架橋反応を進行させることをいう。本発明の硬化膜は、半導体装置等の電子部品に使用することができる。

[0144] 本発明の電子部品の一つの態様は、本発明の硬化膜を有する電子部品である。ここで電子部品とは、半導体素子等の特性を利用することで機能し得る装置全般を指す。半導体素子を基板に接続した電気光学装置や半導体回路基板、複数の半導体素子を積層したもの、並びにこれらを含む電子装置は、全て電子部品に含まれる。また、半導体素子を接続するための多層配線板等も電子部品に含める。本発明の硬化膜は、様々な電子部品に好適に用いられる。具体的には、インダクタの層間絶縁膜、半導体のパッシベーション膜、半導体素子の表面保護膜、半導体素子と配線の間の層間絶縁膜、複数の半導体素子の間の層間絶縁膜、高密度実装用多層配線の配線層間の層間絶縁膜、有機電界発光素子の絶縁層、プローブカードの層間絶縁膜、磁気センサの層間絶縁膜、波長選択フィルターの構造部材、波長選択フィルターの接着部材などの用途に好適に用いられるが、これに制限されず、様々な用途に用いるこ

とができる。

- [0145] さらに本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、基板上に形成した樹脂組成物パターンを介してもう一つの基板を熱圧着することにより、2つの基板を接合可能である。すなわち、本発明の電子部品の一つの態様は、本発明のネガ型感光性樹脂組成物を介して、2つの基板が接合された構造体を有する電子部品である。本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、前述したように、良好な解像性と接着性を有していることから、従来、接合部材に金属を用いていたところを本発明のネガ型感光性樹脂組成物に置き換えることが可能であり、低コストで、小型低背化した電子部品を作製可能となる。接合した後に、本発明のネガ型感光性樹脂組成物を硬化することにより、本発明の硬化膜を介して、2つの基板が接合された構造体を有する電子部品が得られる。2つの基板を接合した構造体を有する電子部品として、例えば、半導体パッケージ、高密度実装用多層配線基板、波長選択フィルターなどが挙げられるが、これらに限定されない。

実施例

- [0146] 以下に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

- [0147] <パターン加工性評価>

基板として5cm角のシリコン基板を準備した。後述する各実施例および比較例で作製したネガ型感光性樹脂組成物フィルムの保護フィルムを剥離し、該剥離面が前記基板と対抗するように、該樹脂組成物フィルムを基板上に配置し、真空ダイアフラム式ラミネータ（（株）名機製作所製、MVLP-500/600）を用いて、上下の熱盤温度80℃、真空引き時間20秒、真空プレス時間30秒、貼付圧力0.5MPaの条件でラミネートし、シリコン基板上に膜厚10μmの樹脂組成物被膜を形成した。続いて、樹脂組成物フィルムの樹脂組成物被膜から支持体を剥離した後、露光装置にラインアンドスペース（L/S）が5μm/5μm、10μm/10μm、15μm/15μm、20μm/20μm、25μm/25μm、30μm/30μm

m、 $40\mu\text{m}/40\mu\text{m}$ 、および $50\mu\text{m}/50\mu\text{m}$ の各パターンを有するマスクをセットし、マスクと樹脂組成物被膜の露光ギャップ $100\mu\text{m}$ の条件下で、超高圧水銀灯を用いて、i線バンドパスフィルターを用いて露光を行った。露光後、ホットプレートで 90°C 、10分間、露光後加熱を行った。その後、ディップ現像にて、水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38質量%水溶液を用いて、樹脂組成物被膜の未露光部を除去し、水にてリンス処理をした。現像時間は、未露光部が完全に溶解するまでの時間の2倍の時間とした。

[0148] この様にして得られた樹脂組成物パターンを、光学顕微鏡で観察し、パターンにヨレやツマリや剥離等の異常のない場合の最小のL/Sのサイズを解像度とした。すべてのパターンに異常が生じた樹脂組成物においては、解像度の欄に0と記載した。

[0149] <接着性評価>

パターン加工性評価と同様の方法で、シリコン基板をガラス基板に置き換えて、ガラス基板上に膜厚 $10\mu\text{m}$ の樹脂組成物被膜を形成した。続いて、樹脂組成物被膜全面に、超高圧水銀灯を用いて、i線バンドパスフィルターを用いて露光を行った。露光後、ホットプレートで 90°C 、10分間、露光後加熱を行った後、水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38質量%水溶液を用いてディップ現像処理を行った。このときの露光量と現像時間は、前述のパターン加工性評価で、解像度が最小となったときの条件と同じにした。

[0150] 現像処理後の樹脂組成物被膜上に、5cm角のシリコン基板を対向するように配置し、真空ダイアフラム式ラミネータ（（株）名機製作所製、MVLP-500/600）を用いて、真空引き時間20秒、真空プレス時間120秒、貼付圧力0.3MPaの条件で熱圧着した。このとき上下の熱盤温度は 120°C 、 150°C 、 180°C と条件を変えて試験した。

[0151] 熱圧着後の樹脂組成物被膜とシリコン基板の接着面を、ガラス基板側から光学顕微鏡で観察し、全面がボイドなく接合できているか確認した。このと

き、ボイドなく接合可能であった熱圧着時の熱盤温度を接合温度とした。すべての条件で接着面にボイドが生じた樹脂組成物については、接合温度の欄に「－」と記載した。

[0152] なお、実施例および比較例で用いた化合物を下記に示した。

[0153] (A) カチオン重合性化合物

(A1-1) (エポキシ当量 111 g/eq、25℃における粘度が 400 mPa・s である液状の多官能芳香族グリシジルエーテル)

(A1-2) (エポキシ当量 113 g/eq、25℃における粘度が 112000 mPa・s である液状の多官能芳香族グリシジルエーテル)

(A-1) (エポキシ当量 127 g/eq の多官能脂肪族エポキシ化合物、一般式 (1) に該当)

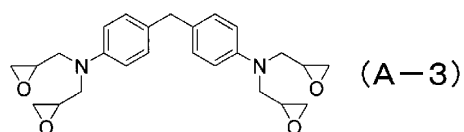
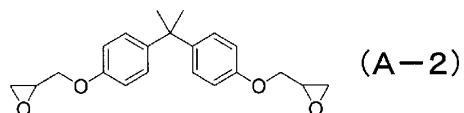
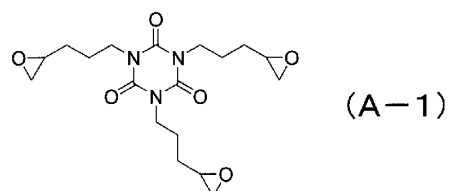
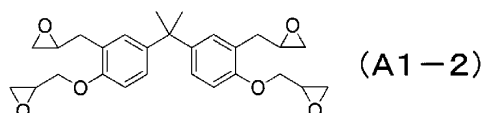
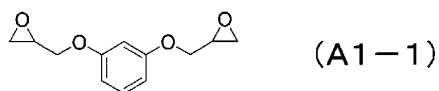
(A-2) (エポキシ当量 170 g/eq の多官能芳香族グリシジルエーテル)

(A-3) (エポキシ当量 115 g/eq の多官能芳香族グリシジルアミン)

(A-4) OGSOL (登録商標) EG-280 (大阪ガスケミカル (株) 製) (エポキシ等量 460 g/eq の多官能芳香族グリシジルエーテル、一般式 (2) に該当)

[0154]

[化11]



[0155] (B) 光カチオン重合開始剤

CPI-310FG (サンアプロ (株) 製)

シランカップリング剤

X-12-967C (信越化学工業 (株) 製)。

[0156] 合成例1 ポリイミド (C-1) の合成

乾燥窒素気流下、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン (以降BAHFと呼ぶ) (29.30g、0.08モル) をγ-ブチロラクトン (以下、GBLとする) 80gに添加し、120℃で攪拌溶解した。次に、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸二無水物 (以降、TDA-100と呼ぶ) (30.03g、0.1モル) をGBL20gとともに加えて、120℃で1時間攪拌し、次いで200

℃で4時間攪拌して反応溶液を得た。次に、反応溶液を水3Lに投入して白色沈殿を集めた。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で5時間乾燥し、ポリイミド(C-1)を得た。

[0157] 合成例2 ポリイミド(C-2)の合成

BAHF(29.30g、0.08mol)の代わりに、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(以降FHDAと呼ぶ)(26.63g、0.07mol)を用いた他は合成例1と同様にして、ポリイミド(C-2)を得た。

[0158] 合成例3 ポリイミド(C-3)の合成

BAHF(29.30g、0.08mol)の代わりに、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以降,BAPと呼ぶ)(20.67g、0.08mol)を用いた他は合成例1と同様にして、ポリイミド(C-3)を得た。

[0159] 合成例4 ポリイミド(C-4)の合成

BAHF(29.30g、0.08mol)の代わりに、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン(以降,ABPSと呼ぶ)(22.43g、0.08mol)を用いた他は合成例1と同様にして、ポリイミド(C-4)を得た。

[0160] 合成例5 ポリイミド(C-5)の合成

BAHF(29.30g、0.08mol)の代わりに、1,3-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン(以降,AHPBと呼ぶ)(22.70g、0.07mol)を用いた他は合成例1と同様にして、ポリイミド(C-5)を得た。

[0161] 合成例6 ポリイミド(C-6)の合成

BAHF(29.30g、0.08mol)の代わりに、3,5-ジアミノ安息香酸(以降,DABAと呼ぶ)(7.61g、0.05mol)と1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(以降,SiDAと呼ぶ)(9.94g、0.04mol)を用いた他は合

成例 1 と同様にして、ポリイミド (C-6) を得た。

[0162] 実施例 1

(A) 成分としてエポキシ化合物 (A1-1) 6 g、(B) 成分として CPI-310FG (商品名、サンアプロ (株) 製) 0.3 g、(C) 成分としてポリイミド (C-1) 3.5 g、シランカップリング剤として X-12-967C (商品名、信越化学工業 (株) 製) 0.2 g を GBL に溶解した。溶媒の添加量は、溶媒以外の添加物を固形分とし、固形分濃度が 60 質量 % となるように調整した。得られた溶液を、保留粒子径 1 μm のフィルターを用いて加圧ろ過し、ネガ型感光性樹脂組成物ワニスを得た。

[0163] 得られたネガ型感光性樹脂組成物ワニスを、コンマロールコーターを用いて、厚さ 50 μm の PET フィルム上に塗布し、120℃で8分間乾燥を行った後、保護フィルムとして、厚さ 30 μm のポリプロピレン (PP) フィルムをラミネートし、ネガ型感光性樹脂組成物フィルムを得た。ネガ型感光性樹脂組成物被膜の膜厚は 10 μm となるように調整した。得られたネガ型感光性樹脂組成物フィルムを用いて、前記のように、パターン加工性評価、接着性評価およびカチオン重合性基の反応率評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0164] 実施例 2 ~ 10

(A) ~ (C) 成分および、その他成分を表 1 に示す化合物に変更した以外は実施例 1 と同様にして、ネガ型感光性樹脂組成物フィルムを作製し、前記のように、パターン加工性評価、接着性評価およびカチオン重合性基の反応率評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0165] 比較例 1 ~ 4

(A) ~ (C) 成分および、その他成分を表 1 に示す構造の化合物に変更した以外は実施例 1 と同様にして、樹脂組成物フィルムを作製し、前記のように、パターン加工性評価、接着性評価およびカチオン重合性基の反応率評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0166]

[表1-1]

【表 1-1】		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	
(A) 成分 (質量%)	(A1) 成分 (質量%)	A1-1	1	60	—	—	—	—	—	—	—	—	
		A1-2	—	60	60	48	40	36	30	24	48	30	
	(A1) 成分以外の (A) 成分 (質量%)	A-1	—	—	—	12	20	24	30	16	32	30	
		A-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		A-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
(B) 成分 (質量%)	A-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	CPI-310FG	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	(C) 成分 (質量%)	C-1	35	35	35	35	35	35	35	35	55	15	—
		C-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35
C-3		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
C-4		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
C-5		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
C-6		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
シランカップリング剤 (質量%)		X-12-967C	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
(A) 成分全体に占める (A1) 成分の含有量 (質量%)		100	100	80	80	66.7	60	50	60	60	50	50	
ネガ型感光性樹脂組成物全体に占める (A) 成分の含有量 (質量%)		60	60	60	60	60	60	60	60	40	80	60	

[0167]

[表1-2]

【表 1 - 2】		実施例 1 0	実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(A) 成分 (質量%)	(A 1) 成分 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A 1 - 2	30	30	30	30	30	—	—	—	24
	A - 1		30	30	30	30	60	30	30	36
	(A 1) 成分以外の (A) 成分 (質量%)	—	—	—	—	—	—	30	—	—
	A - 3	—	—	—	—	—	—	—	30	—
(B) 成分 (質量%)	A - 4	30	—	—	—	—	—	—	—	—
	CPI-310FG	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	C - 1	—	—	—	—	—	35	35	35	35
	C - 2	35	—	—	—	—	—	—	—	—
	C - 3	—	35	—	—	—	—	—	—	—
(C) 成分 (質量%)	C - 4	—	—	35	—	—	—	—	—	—
	C - 5	—	—	—	35	—	—	—	—	—
	C - 6	—	—	—	—	35	—	—	—	—
	シランカップリング剤 (質量%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	(A) 成分全体に占める (A 1) 成分の含有量 (質量%)	50	50	50	50	50	0	0	0	40
ネガ型感光樹脂組成物全体に占める (A) 成分の含有量 (質量%)		60	60	60	60	60	60	60	60	60

[表2-1]

【表 2 - 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
パターン加工性評価	解像度 (μm)	15	15	10	5	5	5	10	30	10
	接着性評価	180	120	120	120	120	150	150	120	120

[0169]

[表2-2]

【表 2 - 2】

		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例
		1 0	1 1	1 2	1 3	1 4	1	2	3
パターン加工性評価	解像度 (μ m)	10	20	20	10	15	5	15	0
接着性評価	接合温度 ($^{\circ}$ C)	120	150	150	150	150	-	-	-

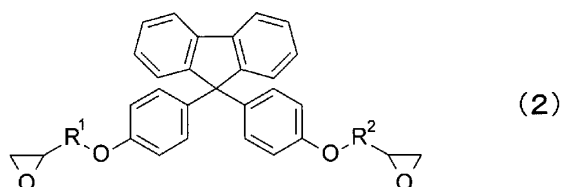
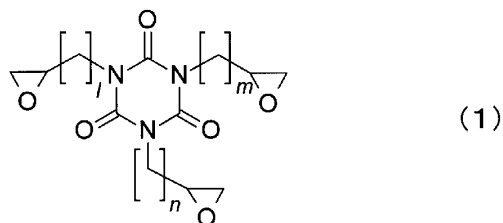
[0170] 表 1、表 2 から明らかであるように、比較例 1 ～ 4 は、接着性評価において、いずれの条件でも接着面にボイドが生じていた。

- [0171] これに対し、本実施例のネガ型感光性樹脂組成物は、優れた解像性と、接着性を両立していることが示された。
- [0172] また、実施例1と実施例2を比較することで、(A1)成分として、25℃における粘度が10000～150000 mPa・sである、液状の多官能芳香族グリシジルエーテルを含有することにより、より接着性が向上し、熱圧着の条件がより低温でも接合可能となることが示された。
- [0173] さらに、実施例5と実施例7、8を比較することで、ネガ型感光性樹脂組成物全体に占める前記(A)成分の含有量が、45～70質量%であることにより、より優れた解像性と接着性が得られることが示された。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 成分としてカチオン重合性化合物、(B) 成分として光カチオン重合開始剤を含有するネガ型感光性樹脂組成物であって、
前記(A)成分が、(A1)成分としてエポキシ当量が80～145 g/e qであり、かつ分子内に少なくとも2つ以上のエポキシ基を有する多官能芳香族グリシジルエーテルを含有し、
前記(A)成分全体に占める前記(A1)成分の含有量が、45～100質量%である、ネガ型感光性樹脂組成物。
- [請求項2] ネガ型感光性樹脂組成物全体に占める前記(A)成分の含有量が、45～70質量%である、請求項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記(A1)成分が、25℃における粘度が10000～150000 mPa・sである、液状の多官能芳香族グリシジルエーテルを含有する、請求項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記(A)成分が、下記一般式(1)および(2)で表される化合物から選ばれたカチオン重合性化合物を含有する、請求項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物：

[化1]



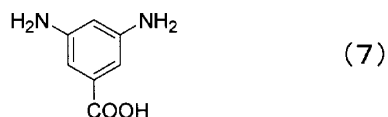
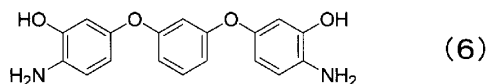
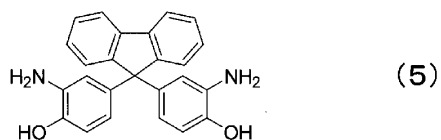
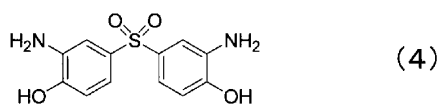
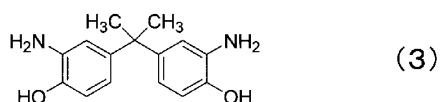
一般式（１）中、 l 、 m 、 n は、それぞれ独立に１～６の整数である；

一般式（２）中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に２価の有機基である。

〔請求項５〕 さらに、（Ｃ）成分としてポリアミド、ポリイミドおよびポリアミドイミドから選ばれる少なくとも１つの高分子化合物を含有する、請求項１に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

〔請求項６〕 前記（Ｃ）成分が、下記一般式（３）～（７）のいずれかのジアミンに由来するジアミン残基を含有する、請求項５に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

〔化２〕



〔請求項７〕 請求項１に記載のネガ型感光性樹脂組成物からなる、ネガ型感光性

樹脂組成物被膜。

- [請求項8] 請求項 7 に記載のネガ型感光性樹脂組成物被膜、および、支持体を有する、ネガ型感光性樹脂組成物フィルム。
- [請求項9] 請求項 1 に記載のネガ型感光性樹脂組成物、または、請求項 7 に記載のネガ型感光性樹脂組成物被膜を硬化した、硬化膜。
- [請求項10] 請求項 9 に記載の硬化膜を有する、電子部品。
- [請求項11] 請求項 9 に記載の硬化膜を介して、2つの基板が接合された構造体を有する、電子部品。