

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半導体装置

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）の構造体などに好適に用いられる樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、半導体素子の表面保護膜や層間絶縁膜には、耐熱性や電気絶縁性及び機械特性に優れたポリイミド系材料やポリベンゾオキサゾール系材料が広く使用されている。近年の半導体素子の高密度化や高性能化要求に伴い、生産効率の観点から、表面保護膜や層間絶縁膜には、感光性を有する材料が求められている。

[0003] このような感光性材料として、ポリイミド系材料やポリベンゾオキサゾール系材料に感光性を付与した感光性材料が利用されている。これらの材料を用いることでパターン形成工程が簡略化でき、煩雑なパターン製造工程の短縮を行うことができる。このような感光性材料として、ポジ型の感光性ポリイミド材料が提案されている（例えば、特許文献1）。特許文献1では、フッ素原子非含有のポリイミド前駆体又はポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いることで、パッド電極部の残渣の生成と腐食を防ぎ、信頼性の高い有機絶縁膜を有する半導体装置を製造することができるとされている。しかし、一般にポジ型の感光性材料は、感光剤からの脱ガスが生じること、現像時の膜減りが大きいことが原因で、厚膜の絶縁膜形成用途には適用が難しいという課題がある。さらにポリイミド前駆体又はポリベンゾオキサゾール前駆

体樹脂を用いていることにより、硬化時の収縮が大きいことも、厚膜の絶縁膜形成用途に適用が難しい要因となっている。

- [0004] 一方、感光性材料として、ポリイミド等の高分子化合物と、エポキシ化合物等のカチオン重合性化合物と、カチオン重合開始剤を含有したカチオン重合型のネガ型感光性材料が開示されている（例えば、特許文献2）。特許文献2のようなネガ型感光性材料とすることで、特許文献1のようなポジ型の感光性材料に比べて、硬化収縮の影響が小さくなり、厚膜の絶縁膜形成が必要な用途においても好適なパターンニングをすることが可能となった。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2009-283711号公報
特許文献2：特開2021-055055号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、上記特許文献2のようなカチオン重合型のネガ型感光性材料を用いて、アルミパッド電極を有する基板上でパターンニングを行い、ドライエッチング処理を行うと、アルミパッド電極部に有機堆積物が生じるという課題があった。
- [0007] かかる状況に鑑み、筆者らは、鋭意検討した結果、フッ素原子の含有量が1質量%以下であるポリイミド等の高分子化合物と、カチオン重合性化合物と、光カチオン重合開始剤を含有したネガ型感光性樹脂組成物とすることによって、厚膜での優れたパターン加工性を有し、かつアルミパッド電極を有する基板上で加工処理を行っても有機堆積物が生じないことを見出した。

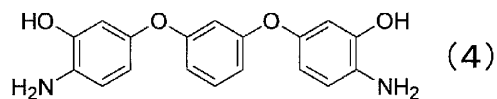
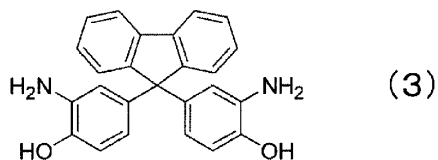
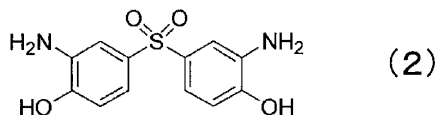
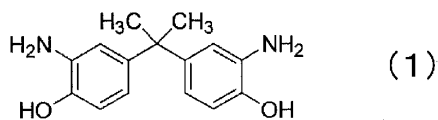
課題を解決するための手段

- [0008] 上記課題を解決するための本発明は、以下である。
- [0009] <1> (A) 成分としてポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、及びポリベンゾオキサゾールからなる群より選ばれる少なくとも1つの高分子

化合物、(B)成分としてカチオン重合性化合物、(C)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)成分に占めるフッ素原子の含有量が1質量%以下であることを特徴とする、ネガ型感光性樹脂組成物。

[0010] <2>前記(A)成分が、下記一般式(1)～(4)の少なくとも1種類のジアミンに由来するジアミン残基を含有する、<1>に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[0011] [化1]

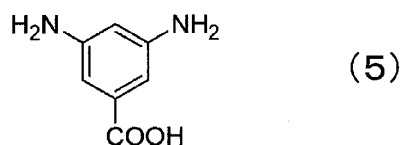


[0012] <3>前記(A)成分の全ジアミン残基100mol%に対し、一般式(1)～(4)で表されるジアミンに由来するジアミン残基の合計が、50～100mol%である、<2>に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[0013] <4>前記(A)成分の全ジアミン残基100mol%に対し、一般式(3)または(4)で表されるジアミンに由来するジアミン残基の合計が、50～100mol%である、<2>に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[0014] <5>前記(A)成分が、下記一般式(5)のジアミンに由来するジアミン残基を含有する、<1>~<3>のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

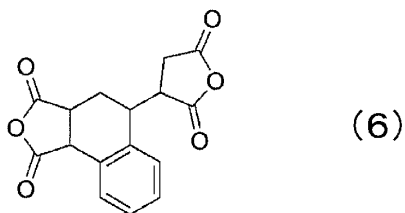
[0015] [化2]



[0016] <6>前記(A)成分が、脂環式構造を含有する、<1>~<4>のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[0017] <7>前記(A)成分が、下記一般式(6)で表される酸二無水物に由来するカルボン酸残基を含有する、<1>~<5>のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[0018] [化3]



[0019] <8>前記(A)成分が、ジアミンに由来するジアミン残基を含有し、かつ、前記(A)成分が、カルボン酸残基を含有し、

前記(A)成分中に含まれる全カルボン酸残基をXmol、全ジアミン残基をYmolとすると、全カルボン酸残基に対する全ジアミン残基の割合Y/Xが、0.55~0.85である、<4>に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[0020] <9>前記(A)成分のイミド化率が70~100%であることを特徴とする、<1>~<7>のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[0021] <10><1>~<9>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。

[0022] <11><10>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。

- [0023] <12><1>~<9>のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物、又は、<10>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。
- [0024] <13><12>に記載の硬化膜を有する、半導体装置。
- [0025] <14>アルミパッド電極を有する、<13>に記載の半導体装置。

発明の効果

- [0026] 本発明は、厚膜での優れたパターン加工性を有し、かつアルミパッド電極を有する基板上で加工処理を行っても有機堆積物が生じない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である。

発明を実施するための形態

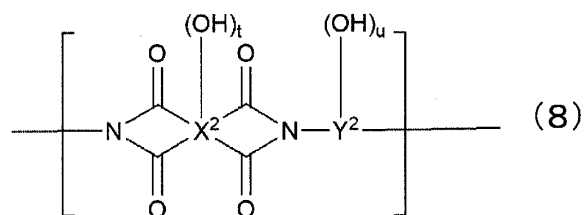
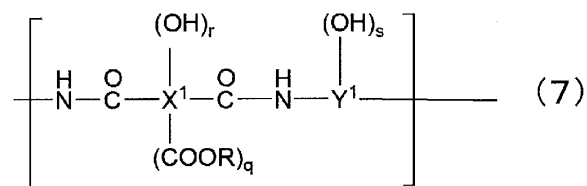
- [0027] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、(A)成分としてポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、及びポリベンゾオキサゾールからなる群より選ばれる少なくとも1つの高分子化合物、(B)成分としてカチオン重合性化合物、(C)成分として光カチオン重合開始剤を含有するネガ型感光性樹脂組成物であって、前記(A)成分に占めるフッ素原子の含有量が1質量%以下であることを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物である。
- [0028] <(A)成分>
- 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、(A)成分としてポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、及びポリベンゾオキサゾールからなる群より選ばれる少なくとも1つの高分子化合物を含有する((A)高分子化合物ということがある。)。前記(A)成分を含有することにより、本発明のネガ型感光性樹脂組成物をフィルム状にする際の製膜性に優れる。
- [0029] 前記(A)成分は、そ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。また(A)高分子化合物は、単独で使用しても2種以上を併用してもよい。なお、本発明における(A)高分子化合物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ー法(GPC法)によって測定し、ポリスチレン換算

で算出する。

[0030] また、本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、ポリアミド、ポリイミド、およびポリアミドイミド、及びポリベンゾオキサゾールからなる群より選ばれる少なくとも一つの高分子化合物を含むことが重要であり、ポリアミド、ポリイミド、およびポリアミドイミド、及びポリベンゾオキサゾールからなる群より選ばれる少なくとも一つの高分子化合物を含みさえすれば、ポリアミド、ポリイミド、およびポリアミドイミド、及びポリベンゾオキサゾール以外の高分子化合物を含むことも可能である。なお、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。

[0031] 本発明において、前記（A）成分は、一般式（7）および一般式（8）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好ましい。

[0032] [化4]



[0033] （一般式（7）および（8）中、X¹およびX²はそれぞれ独立に2～10価の有機基を示し、Y¹およびY²はそれぞれ独立に2～4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。）

一般式（7）および（8）中のX¹およびX²は、それぞれ独立に2～10

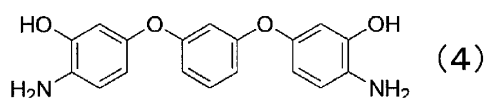
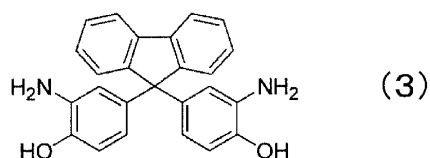
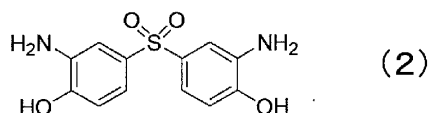
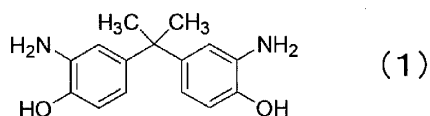
価の有機基を示し、カルボン酸残基を表している。ここでカルボン酸残基とは、ポリアミド、ポリイミド、およびポリアミドイミド、及びポリベンゾオキサゾールを構成し得る、直接重合反応に用いた、ジカルボン酸、ジ酸クロリド化合物、テトラカルボン酸または酸二無水物等の化合物に由来する構造のことを言う。例えば、酸二無水物 a から化学反応を経て酸二無水物 b を得た後、酸二無水物 b を重合反応に用いてポリイミド c を得たとき、ポリイミド c のカルボン酸残基は酸二無水物 b であり、酸二無水物 a はポリイミド c のカルボン酸残基に該当しない。Y¹およびY²は、2価～4価の有機基を示し、ジアミン残基を表している。ここでジアミン残基とは、ポリアミド、ポリイミド、およびポリアミドイミド、及びポリベンゾオキサゾールを構成し得る、直接重合反応に用いたジアミンに由来する構造のことを言う。例えば、ジアミン a から化学反応を経てジアミン b を得た後、ジアミン b を重合反応に用いてポリイミド d を得たとき、ポリイミド d のジアミン残基はジアミン b であり、ジアミン a はポリイミド d のジアミン残基に該当しない。

[0034] 本発明において、前記（A）成分に占めるフッ素原子の含有量は1質量%以下である。前記（A）成分に占めるフッ素原子の含有量が1質量%以下であることによって、ドライエッチングに用いるフッ素含有ガスと、本発明のネガ型感光性樹脂組成物中の有機成分とが反応して生じる有機堆積物が生じにくくなる。前記（A）成分に占めるフッ素原子の含有量は、前述した有機堆積物を抑制できる観点から、0.1質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以下であることがより好ましい。フッ素原子の含有量が1質量%以下である前記（A）成分、あるいは、フッ素原子の含有量が前述の好ましい範囲である前記（A）成分は、フッ素原子を含有しない、ジカルボン酸、ジ酸クロリド化合物、テトラカルボン酸または酸二無水物と、フッ素原子を含有しないジアミンとを反応させることによって得ることができる。

[0035] さらに、前記（A）成分が、下記一般式（1）～（4）の少なくとも1種類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。

[0036]

[化5]



[0037] 前記 (A) 成分が、一般式 (1) ~ (4) の少なくとも 1 種類のジアミンに由来するジアミン残基を含有することで、環境負荷の小さいアルカリ水溶液を現像液に用いたパターン加工において、加工性に優れたネガ型感光性樹脂組成物を得ることができる点で好ましい。さらに一般式 (1) ~ (4) のジアミンに由来するジアミン残基が含有するフェノール性水酸基が、高温で硬化時に、(B) カチオン重合性化合物と架橋反応することにより、耐薬品性に優れたネガ型感光性樹脂組成物を得ることができる点で好ましい。

[0038] さらに、前記 (A) 成分の全ジアミン残基 100 mol % に対し、一般式 (1) ~ (4) で表されるジアミンに由来するジアミン残基の合計が、50 ~ 100 mol % であることが好ましく、70 ~ 100 mol % であることがより好ましい。一般式 (1) ~ (4) で表されるジアミンに由来するジアミン残基の合計が好ましい範囲であることによって、ネガ型感光性樹脂組成物のアルカリ可溶性が向上し、パターン加工時の解像度が向上する点で好ま

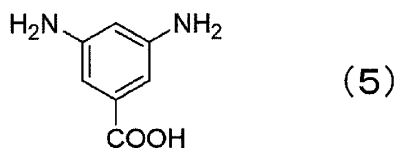
しい。

[0039] さらに、前記（Ａ）成分の全ジアミン残基１００ｍｏｌ％に対し、一般式（３）または（４）で表されるジアミンに由来するジアミン残基の合計が、５０～１００ｍｏｌ％であることが好ましく、７０～１００ｍｏｌ％であることがより好ましい。一般式（３）または（４）で表されるジアミンに由来するジアミン残基の合計が好ましい範囲であることによって、一般式（３）のジアミンが含有するカルド構造に由来する溶解性の向上、もしくは一般式（４）のジアミンが含有するフェニレンエーテル結合に由来する溶解性の向上の効果により、パターン加工時の解像度が向上する点で好ましい。

[0040] さらに、前記（Ａ）成分の全ジアミン残基１００ｍｏｌ％に対し、一般式（３）または（４）で表されるジアミンに由来するジアミン残基の合計が、５０～１００ｍｏｌ％であるとき、前記（Ａ）成分中に含まれる全カルボン酸残基を X ｍｏｌ、全ジアミン残基を Y ｍｏｌとすると、全カルボン酸残基に対する全ジアミン残基の割合 Y/X が、０．５５～０．８５であることが好ましく、０．５８～０．７５であることがより好ましい。全カルボン酸残基に対する全ジアミン残基の割合 Y/X が、好ましい範囲の下限値以上であることで、ネガ型感光性樹脂組成物の硬化膜が十分な耐熱性を有し、好ましい範囲の上限以下であることで、パターン加工時の感度が低下することなく、解像度がより向上する点で好ましい。

[0041] さらに、前記（Ａ）成分が、下記一般式（５）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。

[0042] [化6]



[0043] 前記（Ａ）成分が、一般式（５）のジアミンに由来するジアミン残基を含有することで、環境負荷の小さいアルカリ水溶液を現像液に用いたパターン加工において、加工性に優れたネガ型感光性樹脂組成物を得ることができる

点で好ましい。さらに一般式(5)のジアミンに由来するジアミン残基が含有するカルボキシル基が、高温で硬化時に、(B)カチオン重合性化合物と架橋反応することにより、耐薬品性に優れたネガ型感光性樹脂組成物を得ることができる点で好ましい。さらに一般式(5)のジアミンに由来するジアミン残基を含有することで、理由は定かではないが、透明性が向上し、加工性に優れたネガ型感光性樹脂組成物を得ることができる点で好ましい。

[0044] 前記(A)成分のジアミン残基は、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。芳香族を有するジアミン残基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-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。

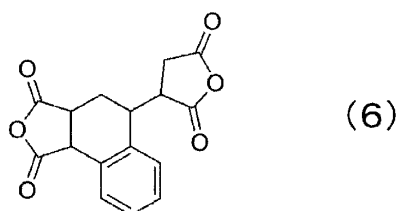
[0045] 前記(A)成分のジアミン残基は、シリコーンジアミン残基を含んでもよい。これらを共重合することで、溶解性や絶縁性の向上が期待できる。シリコーンジアミン残基の具体的な例としては、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(p-アミノフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(p-アミノフェネチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 7-ビス(p-アミノフェニル)-1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサンなどを挙げることができるが、これらに限定されない。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て用いてもよい。前記(A)成分が、前記一般式(1)~(4)で表されるジアミン残基とシリコーンジアミン残基を含有する場合、全ジアミン残基100mol%に対し、シリコーンジアミン残基の合計は3~30mol%が好ましく、5~20mol%がより好ましい。シリコーンジアミン残基の含有量が好ましい範囲の下限値以上であることで、前記(A)成分の溶解性が向上し、結果として解像性が向上する点で好ましい。シリコーンジアミン残基の含有量が好ましい範囲の上限値以下であることで、前記(A)成分が十分なアルカリ可溶性を有し、結果として解像性が向上する点で好ましい。

[0046] 前記(A)成分が、前記一般式(5)で表されるジアミン残基とシリコーンジアミン残基を含有する場合、全ジアミン残基100mol%に対し、シリコーンジアミン残基の合計は10~80mol%が好ましく、30~70mol%がより好ましく、40~60mol%が特に好ましい。シリコーンジアミン残基の含有量が好ましい範囲の下限値以上であることで、前記(A)成分の溶解性が向上し、結果として解像性が向上する点で好ましく、また、絶縁性が向上する点においても好ましい。シリコーンジアミン残基の含有量が好ましい範囲の上限値以下であることで、前記(A)成分が十分なアルカリ可溶性を有し、結果として解像性が向上する点で好ましい。

[0047] また、前記（A）成分は、脂環式構造を有することが好ましい。前記（A）成分が脂環式構造を有することで、ネガ型感光性樹脂組成物の透明性が向上し、パターン加工性が向上する。また、前記（A）成分は、ネガ型感光性樹脂組成物の溶解性が向上する点から、脂環式構造を有するカルボン酸残基を含有することがより好ましい。脂環式構造を有するカルボン酸二無水物の具体的な例としては、1, 2, 3, 4-ブタ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, 1'-ビスシクロヘキサン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸-3, 4:3', 4'-二無水物、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等が好ましく挙げられる。

[0048] また、前記（A）成分が、下記一般式（6）で表される酸二無水物に由来するカルボン酸残基を含有することが好ましい。

[0049] [化7]



[0050] 前記（A）成分が、一般式（6）で表される酸二無水物に由来するカルボン酸残基を含有することで、溶解性が増し解像度が向上するのに加えて、ネ

ガ型感光性樹脂組成物を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で好ましい。

[0051] また、前記カルボン酸残基としては、脂環式構造を有するカルボン酸残基以外のカルボン酸残基を含んでもよい。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-ペリジント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。

[0052] 前記(A)成分のイミド化率は70～100%であることが好ましく、90～100%であることがより好ましい。前記(A)成分のイミド化率が好ましい範囲であることによって、(B)カチオン重合性化合物の反応性を阻害し得るアミド基の含有量が小さくなり、パターン加工時の感度が向上する点で好ましい。また、ネガ型感光性樹脂組成物を熱硬化する際のイミド閉環率の変化が小さくなるため、硬化収縮が小さくなり、低応力化できる点で好ましい。

[0053] 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、1377 cm⁻¹付近)の存在を確認する。次に、そのポリマーを350℃で1時間熱処理したもののイミド化率を100%のサンプルとして赤外吸収スペクトルを測定し、熱処理前後の樹脂の1377 cm⁻¹付近のピーク強度を比較することによって、熱処理前樹脂中のイミド基の含量を算出し、イミド化率を求める。

[0054] さらに、前記(A)成分は、そ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。前記(A)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、その分子鎖末端が、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、十分なカチオン重合性を発現することができる。ここで、前記(A)成分の分子鎖末端がカルボン酸残基に由来する構造とは、ポリアミドや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が分子鎖の末端に位置することを意味し、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、酸二無水物等を言う。

[0055] 前記(A)成分の分子鎖末端がカルボン酸残基に由来する構造(有機基)

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て使用される。

[0056] 一般式(6)および(7)で表される構造のモル比は、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。

[0057] 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(A)成分は、例えば分子鎖末端がカルボン酸残基に由来する構造であるポリイミドの場合、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が、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(A)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。

[0058] また、前記(A)成分の分子鎖末端を水酸基、カルボキシ基、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(A)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。

[0059] 末端封止剤として好適な酸無水物、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-カルボキシチオフェノール、4-カルボキシチオフェノール、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。

[0060] 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の前記(A)成分となる。そして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(A)成分を得るために用いることのできる末端封止剤は、以下の方法で容易に検出できる。例えば、末端封止剤が導入された前記(A)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、本発明に使用された末端封止剤を容易に検出できる。これとは別に、末端封止剤が導入された樹脂成分を直接、熱分解ガスクロマトグラフ(PGC)や赤外スペクトルおよび ^{13}C -NMRスペクトルで測定することによっても、容易に検出できる。

[0061] 本発明において、前記(A)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。ポリイミド構造は、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。

[0062] 本発明において、前記（Ａ）成分は、上記の方法で重合させた後、多量の水またはメタノールおよび水の混合液などに投入し、沈殿させて濾別乾燥し、単離することが好ましい。乾燥温度は４０～１００℃が好ましく、より好ましくは５０～８０℃である。この操作によって未反応のモノマーや、２量体や３量体などのオリゴマー成分が除去され、熱硬化後の膜特性を向上させることができる。

[0063] 前記（Ａ）成分は、本発明の樹脂組成物全体を１００質量％とした場合、（Ａ）成分の合計が１５～７０質量％であることが好ましく、２５～６０質量％であることがより好ましい。前記（Ａ）成分を樹脂組成物全体１００質量％中に１５質量％以上含むことで、機械特性と熱特性を向上できる点で好ましく、７０質量％以下含むことで、現像残渣を低減できる点で好ましい。

[0064] ＜（Ｂ）成分＞

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、（Ｂ）成分としてカチオン重合性化合物を含有する（（Ｂ）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、（Ｂ）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。

[0065] （Ｂ）カチオン重合性化合物は、環状エーテル化合物（エポキシ化合物及びオキセタン化合物等）、エチレン性不飽和化合物（ビニルエーテル及びスチレン類等）、ビスクロオルトエステル、スピロオルトカーボネート及びスピロオルトエステル等が好ましく挙げられる。

[0066] エポキシ化合物としては、公知のもの等が使用でき、芳香族エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物及び脂肪族エポキシ化合物が好ましく挙げられる。

。

- [0067] 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価又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及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。
- [0068] 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。
- [0069] 脂肪族エポキシ化合物としては、脂肪族多価アルコール又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－ヘキサン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（エポキシ化大豆油及びエポキシ化ポリブタジエン等）が好ましく挙げられる。
- [0070] オキセタン化合物としては、公知のもの等が使用でき、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－ヒドロキシアチル（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及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。
- [0071] 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等が使用でき、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、スチレン及びカチオン重合性窒素含有モノマーが好ましく挙げられる。
- [0072] 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及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。

- [0073] 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及び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。
- [0074] 多官能ビニルエーテルとしては、ブタンジオール-1, 4-ジビニルエーテル及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。
- [0075] スチレン類としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メトキシスチレン及びp-tert-ブトキシスチレン等が好ましく挙げられる。
- [0076] 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及びN-ビニルピロリドン等が好ましく挙げられる。
- [0077] 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]オクタン及び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。
- [0078] 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]ウンデカン及び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。
- [0079] 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]ノナン及び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。
- [0080] これらのカチオン重合性化合物のうち、エポキシ化合物、オキセタン化合物及びビニルエーテルが好ましく、さらに好ましくはエポキシ化合物及びオキセタン化合物である。
- [0081] (B) カチオン重合性化合物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。さらに

、アルカリ水溶液で現像を行う際に、理由は定かではないが、それ自身はアルカリ水溶液に溶解しないが、アルカリ可溶性である（A）高分子化合物と相溶させることにより、樹脂組成物として、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を可能とする。

[0082] イソシアヌレート骨格を含有す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-S、TEPIC-L、TEPIC-VL、TEPIC-PASB26L、TEPIC-PASB22、TEPIC-FL、TEPIC-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。

[0083] （B）カチオン重合性化合物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有する場合、その含有量は、（B）カチオン重合性化合物の合計100質量%に対して、40質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましい。また、イソシアヌレート骨格を有するエポキシ化合物の含有量の上限は100質量%である。

[0084] また、（B）カチオン重合性化合物として、常温で液体である多官能エポキシ化合物を用いることにより、（A）高分子化合物との相溶性が向上し、微細なパターン加工性が得られるから好ましい。このとき、当該多官能エポキシ化合物はエポキシ当量が80g/eq.以上、160g/eq.以下であることが好ましい。多官能エポキシ化合物のエポキシ当量が、80g/eq.以上、160g/eq.以下であることにより、硬化膜とした際に、硬化膜の耐熱性や耐薬品性が向上し得る。多官能エポキシ化合物のエポキシ当量は、80g/eq.以上、150g/eq.以下であることがより好ましく、85g/eq.以上、130g/eq.以下がさらに好ましい。

[0085] 常温で液状である多官能エポキシ化合物であって、エポキシ当量が80g/eq.以上、160g/eq.以下であるエポキシ化合物としては、例えばTEPIC-VL、（商品名、日産化学（株）製）、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ショウフリーBATG、ショウフリーPETG（商品名、いずれも（株）レゾナック製）等が好

ましく挙げられ、解像度の観点から、TEPIC-VL、ショウフリーBATG、ショウフリーPETGがより好ましい

また、(B) カチオン重合性化合物として、二官能以上のオキセタン化合物を含有することにより、カチオン重合の反応性が高まり、パターン加工時の感度が向上する点で好ましい。さらに、硬化膜の水酸基濃度が減少し、吸水率が低下することで、絶縁信頼性が向上する点で好ましい。

[0086] 二官能以上のオキセタン化合物として、例えばOXT-121、OXT-221、(いずれも商品名、東亜合成(株)製)、ETERNACOLL OXBP、ETERNACOLL OXIPA(いずれも商品名、UBE(株)製)等が好ましく挙げられ、解像度の観点から、OXT-121、ETERNACOLL OXBPがより好ましい

(B) 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。

[0087] (B) カチオン重合性化合物の含有量は、十分なカチオン硬化性を示し、パターン加工性を向上させる点から、(A) 高分子化合物を100質量部とした場合、前記(B) カチオン重合性化合物が30質量部以上であることが好ましく、より好ましくは50質量部以上である。一方、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や、硬化膜の強伸度が向上する点から、(A) 高分子化合物を100質量部とした場合、前記(B) カチオン重合性化合物が200質量部以下であることが好ましく、より好ましくは150質量部以下である。

[0088] <(C) 成分>

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、(C) 成分として光カチオン重合開始剤を含有する((C) 光カチオン重合開始剤ということがある。)。前記

(C) 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。

[0089] (C) 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(C) 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(C)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つを含有することで、パターン加工時に前記(B)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。

[0090] 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*-チオキサンテン-2-イル）チオフェニル-9-オキソ-9*H*-チオキサンテン-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

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アルスルホニウム；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。

[0091] (C) 成分であるカチオン重合性化合物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。

[0092] 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-ビス（トリフルオロメチル）フェニルボレート、フルオロ-ペンタフルオロエチルフェニルボレート、フルオロ-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。

[0093] 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。

[0094] 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。

[0095] 前記（C）成分の含有量は、樹脂組成物の合計を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、(C)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。

[0096] <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(C)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に対して吸光するため、後述する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ることができる。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により、任意にネガ型感光性樹脂組成物被膜の透過率を制御することが可能となる。

[0097] 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-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-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。

[0098] 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の質量を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出来、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の質量を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。

[0099] 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く、熱架橋剤としてはアルコキシメチル基、メチロール基を有する化合物が好ましい。

[0100] アルコキシメチル基またはメチロール基を有する例としては、例えば、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-POCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、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。

[0101] 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。

[0102] 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。

[0103] <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、ワニス状やフィルム状などが挙げられる。本発明のネガ型感光性樹脂組成物被膜は、本発明のネガ型感光性樹脂組成物からなる。

[0104] そして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したもの、つまり、本発明の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及び支持体を有するネガ型感光性樹脂組成物フィルムである。ワニス状で用いる場合は、前記(A)～(C)成分および必要に応じて加えられる成分を有

機溶媒に溶解させたものを用いることができる。また、本発明のネガ型感光性樹脂組成物フィルムは、例えば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得られる。

[0105] 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 $5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また、後述する本発明の硬化膜を有する半導体装置を作製する際に、容易に厚膜の層を形成できる点で、厚みが $20\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。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 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $80\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $60\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

[0106] 次に、本発明のネガ型感光性樹脂組成物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ネガ型感光性樹脂組成物の溶液（ワニス）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（ネガ型感光性樹脂組成物ワニスとは、ワニス状の本発明のネガ型感光性樹脂組成物を意味する。）は、ネガ型感光性樹脂組成物に有機溶剤を添加することで得られる。ここで使用される有機溶剤としては、ネガ型感光性樹脂組成物を溶解するものであればよい。

[0107] 有機溶剤としては、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。

[0108] また、ネガ型感光性樹脂組成物ワニスを濾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。

[0109] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物フィルムは、支持体上に形成されて用いられる。支持体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フィルムとの接合面には、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、ポリ尿素などの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。

[0110] また、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。

[0111] ネガ型感光性樹脂組成物ワニスを支持体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

一、バーコーター、ロールコーター、コンマロールコーター、グラビアコーター、スクリーンコーター、スリットダイコーターなどの方法が挙げられる。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0112] 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。

[0113] <硬化膜、半導体装置>

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について、例を挙げて説明する。

[0114] 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。

[0115] 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 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 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を塗布した基板を乾燥して、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、50～150℃の範囲で1分から数時間行うのが好ましい。

[0116] 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、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℃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℃以下が好ましい。

[0117] いずれの場合にも、用いられる基板は、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。

[0118] 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(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)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。

[0119] パターンを形成するには、露光後、現像液にて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。

[0120] 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。

[0121] 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。

- [0122] 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。
- [0123] 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。
- [0124] 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。
- [0125] 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硬化膜である。本発明のネガ型感光性樹脂組成物やネガ型感光性樹脂組成物フィルム中のネガ型感光性樹脂組成物被膜を硬化した本発明の硬化膜は、半導体装置等の電子部品に使用することができる。
- [0126] 本発明の半導体装置は、本発明の硬化膜を有する半導体装置である。ここで半導体装置とは、半導体素子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、全て半導体

装置に含まれる。また、半導体素子を接続するための多層配線板等の電子部品も半導体装置に含める。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。

[0127] さらに本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、アルミパッド電極を有する基板上で加工処理を行っても有機堆積物が生じないことが特徴であることから、本発明の半導体装置はアルミパッド電極を有することが好ましい。前述したように、本発明のネガ型感光性樹脂組成物は前記（A）成分に占めるフッ素原子の含有量が1質量%以下であることによって、ドライエッチングに用いるフッ素含有ガスと、本発明のネガ型感光性樹脂組成物中の有機成分とが反応して生じる有機堆積物が生じにくくなる。すなわち、本発明のネガ型感光性樹脂組成物を用いることで、アルミパッド電極を有する半導体装置においても、信頼性の高い、有機絶縁膜を有する半導体装置とすることができる。

[0128] アルミパッド電極を有する半導体装置として、例えば、半導体パッケージ、高密度実装用多層配線基板、プローブカード、磁気センサ、インダクタ、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

[0129] 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。

[0130] <（A）成分に占めるフッ素原子含有量の計算>

後述する合成例で作製した（A）成分について、合成に使用した原料のフッ素原子含有率から、（A）成分に占めるフッ素原子含有量を算出した。

[0131] <アルミパッド電極を有するシリコン基板上でのパターン加工>

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、該剥離面を、5 cm角のアルミパッド電極を有するシリコン基板上に、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0.5 MPaの条件でラミネートし、シリコン基板上に膜厚40 μmの樹脂組成物被膜を形成した。

[0132] 続いて、支持体フィルムを剥離した後、露光装置にビアサイズが100 μmφ、80 μmφ、60 μmφ、50 μmφ、40 μmφ、30 μmφ、20 μmφ、10 μmφのパターンを有するマスクをビアの開口部がアルミパッド電極部分と、シリコン部分のそれぞれと重なるようにセットし、マスクと感光性樹脂組成物フィルムの露光ギャップ100 μm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120℃、10分間、露光後加熱を行った。その後、デ IPP 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した時間の2倍の時間とした。なお、アルカリ現像液溶解しなかったネガ型感光性樹脂組成物被膜においては、現像液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、PGMEAと呼ぶ）を用いて、リンス液にイソプロピルアルコール（以下、IPAと呼ぶ）を用いて、上記と同様に現像を行った。そして、イナートオープン（光洋サーモシステム（株）製、INL-60）を用いて、N₂雰囲気下（酸素濃度20 ppm以下）、室温から200℃まで60分かけて昇温したのち、200℃で60分間熱処理し、アルミパッド電極を有するシリコン基板上にパターン形成されたネガ型感光性樹脂組成物フィルムの硬化膜を得た。

[0133] この様にして得られたパターンを、光学顕微鏡で観察し、パターン形成に必要な最小露光量を感度とし、パターンにヨレやツマリ等の異常のない場合の最小のサイズを解像度とした。

[0134] 続いて、前記パターン加工された硬化膜を有する基板をエッチング装置に

て、酸素：テトラフルオロメタン＝２０：８０の容積％の比からなる混合ガスを流量２５ｓｃｃｍにより、出力１００Ｗ、プロセス圧力１０Ｐａで７分間エッチング処理を行った。

[0135] エッチング処理後のパターンを、光学顕微鏡で観察し、アルミパッド電極部分の１００μｍφの開口部の有機堆積物の有無を評価した。

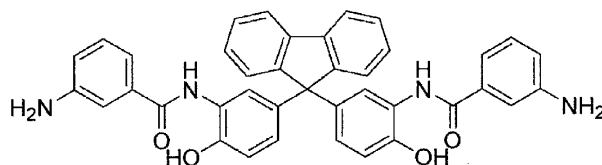
[0136] 各実施例および比較例で用いた化合物は以下の方法により合成した。

[0137] 合成例１ フッ素原子非含有ジアミン化合物（ａ）の合成

９，９－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）フルオレン（以下、ＦＤＡと呼ぶ）１９．０ｇ（０．０５モル）をアセトン１００ｍＬ、プロピレンオキシド１７．４ｇ（０．３モル）に溶解させた。ここに３－ニトロベンゾイルクロリド２０．４ｇ（０．１１モル）をアセトン１００ｍＬに溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、室温で４時間反応させ、その後析出した白色固体をろ別し、５０℃で真空乾燥した。

[0138] 固体３０ｇを３００ｍＬのステンレスオートクレーブに入れ、メチルセルソルブ２５０ｍＬに分散させ、５％パラジウム－炭素を２ｇ加えた。ここに水素を風船で導入して、還元反応を室温で行った。約２時間後、風船がこれ以上しぼまないことを確認して反応を終了させた。反応終了後、ろ過して触媒であるパラジウム化合物を除き、ロータリーエバポレーターで濃縮し、下記式で表されるフッ素原子非含有ジアミン化合物（ａ）を得た。

[0139] [化８]

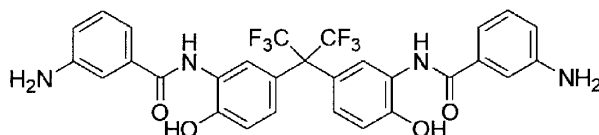


[0140] 合成例２ フッ素原子含有ジアミン化合物（ｂ）の合成

ＦＤＡの代わりに、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）（１８．３ｇ、０．０５モル）を用いた他は合成例１と同様にして、下記式で表されるフッ素原子お

よびアミド基含有ジアミン化合物（b）を得た。

[0141] [化9]



[0142] 合成例3 フッ素原子非含有ポリイミド（A-1）の合成

乾燥窒素気流下、1, 3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン（以降APB-Nと呼ぶ）（26.31g、0.09モル）をγ-ブチロラクトン（以下、GBLと呼ぶ）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（A-1）を得た。

[0143] 合成例4 フッ素原子0.60質量%含有ポリイミド（A-2）の合成

APB-N（26.31g、0.09モル）の代わりに、フッ素原子含有ジアミン化合物（b）（1.81g、0.003モル）とAPB-N（25.43g、0.087モル）を用いた他は合成例2と同様にして、フッ素原子0.60質量%含有ポリイミド（A-2）を得た。

[0144] 合成例5 フッ素原子非含有ポリアミドイミド（A-3）の合成

APB-N（26.31g、0.09モル）の代わりに、フッ素原子非含有ジアミン化合物（a）（55.68g、0.09モル）を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子非含有ポリアミドイミド（A-3）を得た。

[0145] 合成例6 フッ素原子非含有ポリイミド（A-4）の合成

APB-N（26.31g、0.09モル）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）（

23.25 g、0.09モル)を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド(A-4)を得た。

[0146] 合成例7 フッ素原子非含有ポリイミド(A-5)の合成

APB-N(26.31 g、0.09モル)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)(25.23 g、0.09モル)を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド(A-5)を得た。

[0147] 合成例8 フッ素原子非含有ポリイミド(A-6)の合成

APB-N(26.31 g、0.09モル)の代わりに、FDA(34.24 g、0.09モル)を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド(A-6)を得た。

[0148] 合成例9 フッ素原子非含有ポリイミド(A-7)の合成

APB-N(26.31 g、0.09モル)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)(29.19 g、0.09モル)を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド(A-7)を得た。

[0149] 合成例10 フッ素原子非含有ポリイミド(A-8)の合成

APB-N(26.31 g、0.09モル)の代わりに、BAP(15.50 g、0.06モル)とAPB-N(8.77 g、0.03モル)を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド(A-8)を得た。

[0150] 合成例11 フッ素原子非含有ポリイミド(A-9)の合成

APB-N(26.31 g、0.09モル)の代わりに、BAP(7.75 g、0.03モル)とAPB-N(17.54 g、0.06モル)を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド(A-9)を得た。

[0151] 合成例12 フッ素原子非含有ポリイミド(A-10)の合成

APB-N(26.31 g、0.09モル)の代わりに、APBS(16

． 8 2 g、0． 0 6 モル）と A P B - N （ 8． 7 7 g、0． 0 3 モル）を用いた他は合成例 3 と同様に、フッ素原子非含有ポリイミド（A - 1 0）を得た。

[0152] 合成例 1 3 フッ素原子非含有ポリイミド（A - 1 1）の合成

A P B - N （ 2 6． 3 1 g、0． 0 9 モル）の代わりに、A P B S （ 8． 4 1 g、0． 0 3 モル）と A P B - N （ 1 7． 5 4 g、0． 0 6 モル）を用いた他は合成例 3 と同様に、フッ素原子非含有ポリイミド（A - 1 1）を得た。

[0153] 合成例 1 4 フッ素原子非含有ポリイミド（A - 1 2）の合成

A P B - N （ 2 6． 3 1 g、0． 0 9 モル）の代わりに、F D A （ 3 0． 4 4 g、0． 0 8 モル）と A P B - N （ 2． 9 2 g、0． 0 1 モル）を用いた他は合成例 3 と同様に、フッ素原子非含有ポリイミド（A - 1 2）を得た。

[0154] 合成例 1 5 フッ素原子非含有ポリイミド（A - 1 3）の合成

A P B - N （ 2 6． 3 1 g、0． 0 9 モル）の代わりに、F D A （ 2 2． 8 3 g、0． 0 6 モル）と A P B - N （ 8． 7 7 g、0． 0 3 モル）を用いた他は合成例 3 と同様に、フッ素原子非含有ポリイミド（A - 1 3）を得た。

[0155] 合成例 1 6 フッ素原子非含有ポリイミド（A - 1 4）の合成

A P B - N （ 2 6． 3 1 g、0． 0 9 モル）の代わりに、F D A （ 1 1． 4 1 g、0． 0 3 モル）と A P B - N （ 1 7． 5 4 g、0． 0 6 モル）を用いた他は合成例 3 と同様に、フッ素原子非含有ポリイミド（A - 1 4）を得た。

[0156] 合成例 1 7 フッ素原子非含有ポリイミド（A - 1 5）の合成

A P B - N （ 2 6． 3 1 g、0． 0 9 モル）の代わりに、A H P B （ 2 5． 9 5 g、0． 0 8 モル）と A P B - N （ 2． 9 2 g、0． 0 1 モル）を用いた他は合成例 3 と同様に、フッ素原子非含有ポリイミド（A - 1 5）を得た。

- [0157] 合成例 18 フッ素原子非含有ポリイミド (A-16) の合成
APB-N (26.31 g、0.09 モル) の代わりに、AHPB (19.46 g、0.06 モル) と APB-N (8.77 g、0.03 モル) を用いた他は合成例 3 と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド (A-16) を得た。
- [0158] 合成例 19 フッ素原子非含有ポリイミド (A-17) の合成
APB-N (26.31 g、0.09 モル) の代わりに、AHPB (9.73 g、0.06 モル) と APB-N (8.77 g、0.03 モル) を用いた他は合成例 3 と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド (A-17) を得た。
- [0159] 合成例 20 フッ素原子非含有ポリイミド (A-18) の合成
APB-N (26.31 g、0.09 モル) の代わりに、BAP (23.25 g、0.09 モル) を用いて、TDA-100 (30.03 g、0.1 モル) の代わりに 4,4'-オキシジフタル酸無水物 (以降、ODPA と呼ぶ) (31.02 g、0.1 モル) を用いた他は合成例 3 と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド (A-18) を得た。
- [0160] 合成例 21 フッ素原子非含有ポリイミド (A-19) の合成
APB-N (26.31 g、0.09 モル) の代わりに、ABPS (25.23 g、0.09 モル) を用いて、TDA-100 (30.03 g、0.1 モル) の代わりに ODPA (31.02 g、0.1 モル) を用いた他は合成例 3 と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド (A-19) を得た。
- [0161] 合成例 22 フッ素原子非含有ポリイミド (A-20) の合成
APB-N (26.31 g、0.09 モル) の代わりに、FDA (34.24 g、0.09 モル) を用いて、TDA-100 (30.03 g、0.1 モル) の代わりに ODPA (31.02 g、0.1 モル) を用いた他は合成例 3 と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド (A-20) を得た。
- [0162] 合成例 23 フッ素原子非含有ポリイミド (A-21) の合成
APB-N (26.31 g、0.09 モル) の代わりに、AHPB (29

． 19 g、0.09モル）を用いて、TDA-100（30.03 g、0.1モル）の代わりにODPA（31.02 g、0.1モル）を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド（A-21）を得た。

[0163] 合成例24 フッ素原子非含有ポリイミド（A-22）の合成

APB-N（26.31 g、0.09モル）の代わりに、BAP（23.25 g、0.09モル）を用いて、TDA-100（30.03 g、0.1モル）の代わりにジシクロヘキシル-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物（以降、HBPD Aと呼ぶ）（30.63 g、0.1モル）を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド（A-22）を得た。

[0164] 合成例25 フッ素原子非含有ポリイミド（A-23）の合成

APB-N（26.31 g、0.09モル）の代わりに、ABPS（25.23 g、0.09モル）を用いて、TDA-100（30.03 g、0.1モル）の代わりにHBPD A（30.63 g、0.1モル）を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド（A-23）を得た。

[0165] 合成例26 フッ素原子非含有ポリイミド（A-24）の合成

APB-N（26.31 g、0.09モル）の代わりに、FDA（34.24 g、0.09モル）を用いて、TDA-100（30.03 g、0.1モル）の代わりにHBPD A（30.63 g、0.1モル）を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド（A-24）を得た。

[0166] 合成例27 フッ素原子非含有ポリイミド（A-25）の合成

APB-N（26.31 g、0.09モル）の代わりに、AHPB（29.19 g、0.09モル）を用いて、TDA-100（30.03 g、0.1モル）の代わりにHBPD A（30.63 g、0.1モル）を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド（A-25）を得た。

[0167] 合成例28 フッ素原子非含有ポリイミド（A-26）の合成

APB-N（26.31 g、0.09モル）の代わりに、FDA（26.63 g、0.07モル）を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子非

含有ポリイミド（A-26）を得た。

- [0168] 合成例29 フッ素原子非含有ポリイミド（A-27）の合成
APB-N（26.31g、0.09mol）の代わりに、AHPB（22.70g、0.07mol）を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド（A-27）を得た。
- [0169] 合成例30 フッ素原子非含有ポリイミド前駆体（A-28）の合成
乾燥窒素気流下、BAP（23.25g、0.09mol）をGBL80gに添加し、120℃で攪拌溶解した。次に、TDA-100（30.03g、0.1mol）をGBL20gとともに加えて、120℃で1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、ポリイミド前駆体（A-28）を得た。
- [0170] 合成例31 フッ素原子非含有ポリイミド前駆体（A-29）の合成
BAP（23.25g、0.09mol）の代わりに、ABPS（25.23g、0.09mol）を用いた他は合成例30と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド（A-29）を得た。
- [0171] 合成例32 フッ素原子非含有ポリイミド前駆体（A-30）の合成
BAP（23.25g、0.09mol）の代わりに、FDA（34.24g、0.09mol）を用いた他は合成例30と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド（A-30）を得た。
- [0172] 合成例33 フッ素原子非含有ポリイミド前駆体（A-31）の合成
BAP（23.25g、0.09mol）の代わりに、AHPB（29.19g、0.09mol）を用いた他は合成例30と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド（A-31）を得た。
- [0173] 合成例34 フッ素原子非含有ポリイミド（A-32）の合成
APB-N（26.31g、0.09mol）の代わりに、3,5-ジアミノ安息香酸（以降、DABAと呼ぶ）（13.69g、0.09mol）を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド（A-32）

を得た。

[0174] 合成例35 フッ素原子非含有ポリイミド(A-33)の合成

APB-N (26.31 g、0.09モル)の代わりに、DABA (10.65 g、0.07モル)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)(4.97 g、0.02モル)を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド(A-33)を得た。

[0175] 合成例36 フッ素原子非含有ポリイミド(A-34)の合成

APB-N (26.31 g、0.09モル)の代わりに、DABA (9.13 g、0.06モル)とSiDA (7.46 g、0.03モル)を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド(A-34)を得た。

[0176] 合成例37 フッ素原子非含有ポリイミド(A-35)の合成

APB-N (26.31 g、0.09モル)の代わりに、DABA (7.61 g、0.05モル)とSiDA (9.94 g、0.04モル)を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド(A-35)を得た。

[0177] 合成例38 フッ素原子非含有ポリイミド(A-36)の合成

APB-N (26.31 g、0.09モル)の代わりに、DABA (4.56 g、0.03モル)とSiDA (14.91 g、0.06モル)を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド(A-36)を得た。

[0178] 合成例39 フッ素原子非含有ポリイミド(A-37)の合成

APB-N (26.31 g、0.09モル)の代わりに、DABA (3.04 g、0.02モル)とSiDA (17.40 g、0.07モル)を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド(A-37)を得た。

[0179] 合成例40 フッ素原子非含有ポリイミド(A-38)の合成

APB-N (26.31 g、0.09 モル) の代わりに、FDA (30.44 g、0.08 モル) とSIDA (2.49 g、0.01 モル) を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子非含有ポリイミド(A-38)を得た。

[0180] 合成例41 フッ素原子12.15質量%含有ポリイミド(A-39)の合成

APB-N (26.31 g、0.09 モル) の代わりに、フッ素原子含有ジアミン化合物(b) (54.41 g、0.09 モル) を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子含有ポリイミド(A-39)を得た。

[0181] 合成例42 フッ素原子12.01質量%含有ポリイミド(A-40)の合成

APB-N (26.31 g、0.09 モル) の代わりに、フッ素原子含有ジアミン化合物(b) (54.41 g、0.09 モル) を用いて、TDA-100 (30.03 g、0.1 モル) の代わりにODPA (31.02 g、0.1 モル) を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子含有ポリイミド(A-40)を得た。

[0182] 合成例43 フッ素原子1.92質量%含有ポリイミド(A-41)の合成

APB-N (26.31 g、0.09 モル) の代わりに、フッ素原子含有ジアミン化合物(b) (6.05 g、0.01 モル) とAPB-N (23.39 g、0.08 モル) を用いた他は合成例3と同様にして、フッ素原子1.92質量%含有ポリイミド(A-41)を得た。

[0183] 実施例1

(A) 成分としてポリイミド(A-1) 10 g、(B) 成分としてTEPIC-VL (商品名、日産化学(株) 製) 12 g、(C) 成分としてCPI-310B (商品名、サンアプロ(株) 製) 0.6 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) 0.4 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。その後、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。

[0184] 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フィルムの膜厚は40 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、アルミパッド電極を有するシリコン基板上でのパターン加工性の評価を行った。結果を表2に示す。

[0185] 実施例2～50

(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、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、アルミパッド電極を有するシリコン基板上でのパターン加工性の評価を行った。結果を表2に示す。

[0186] 比較例1～3

(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、アルミパッド電極を有するシリコン基板上でのパターン加工性の評価を行った。結果を表2に示す。

[0187]

[表1-1]

	(A) 成分					(B) 成分			(C) 成分		シランカップリング剤	
	名称	重量部	ジアミン残基 mol% (ア)	ジアミン残基 mol% (イ)	フッ素原子 含有量	名称	重量部	名称	名称	重量部	名称	重量部
実施例 1	A-1	100	0	0	0.00%	TEPIC-VL	120	—	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 2	A-2	100	0	0	0.60%	TEPIC-VL	120	—	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 3	A-3	100	100	0	0.00%	TEPIC-VL	120	—	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 4	A-4	100	100	0	0.00%	TEPIC-VL	120	—	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 5	A-5	100	100	0	0.00%	TEPIC-VL	120	—	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 6	A-6	100	100	100	0.00%	TEPIC-VL	120	—	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 7	A-7	100	100	100	0.00%	TEPIC-VL	120	—	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 8	A-8	100	66.7	0	0.00%	TEPIC-VL	120	—	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 9	A-9	100	66.7	0	0.00%	TEPIC-VL	120	—	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 10	A-10	100	66.7	0	0.00%	TEPIC-VL	120	—	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 11	A-11	100	66.7	0	0.00%	TEPIC-VL	120	—	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 12	A-12	100	88.9	88.9	0.00%	TEPIC-VL	120	—	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 13	A-13	100	66.7	66.7	0.00%	TEPIC-VL	120	—	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 14	A-14	100	33.3	33.3	0.00%	TEPIC-VL	120	—	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 15	A-15	100	88.9	88.9	0.00%	TEPIC-VL	120	—	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 16	A-16	100	66.7	66.7	0.00%	TEPIC-VL	120	—	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 17	A-17	100	33.3	33.3	0.00%	TEPIC-VL	120	—	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 18	A-18	100	100	0	0.00%	TEPIC-VL	120	—	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 19	A-19	100	100	0	0.00%	TEPIC-VL	120	—	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 20	A-20	100	100	100	0.00%	TEPIC-VL	120	—	CPI-310B	6	X-12-967C	4

【表1-1】

[0188]

[表1-2]

	(A) 成分					(B) 成分			(C) 成分			シランカップリング剤	
	名称	重量部	ジアミン残基 mol% (ア)	ジアミン残基 mol% (イ)	フッ素原子 含有量	名称	重量部	名称	重量部	名称	重量部	名称	重量部
実施例 2 1	A-2 1	100	100	100	0.00%	TEPIC-VL	120	-	-	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 2 2	A-2 2	100	100	0	0.00%	TEPIC-VL	120	-	-	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 2 3	A-2 3	100	100	0	0.00%	TEPIC-VL	120	-	-	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 2 4	A-2 4	100	100	100	0.00%	TEPIC-VL	120	-	-	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 2 5	A-2 5	100	100	100	0.00%	TEPIC-VL	120	-	-	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 2 6	A-2 6	100	100	100	0.00%	TEPIC-VL	120	-	-	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 2 7	A-2 7	100	100	100	0.00%	TEPIC-VL	120	-	-	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 2 8	A-2 8	100	100	0	0.00%	TEPIC-VL	120	-	-	CPI 310B	6	X-12 967C	4
実施例 2 9	A-2 9	100	100	0	0.00%	TEPIC-VL	120	-	-	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 3 0	A-3 0	100	100	100	0.00%	TEPIC-VL	120	-	-	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 3 1	A-3 1	100	100	100	0.00%	TEPIC-VL	120	-	-	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 3 2	A-4	100	100	0	0.00%	TEPIC-VL	120	-	-	CPI-310FG	6	X-12-967C	4
実施例 3 3	A-5	100	100	0	0.00%	TEPIC-VL	120	-	-	CPI-310FG	6	X-12-967C	4
実施例 3 4	A-6	100	100	100	0.00%	TEPIC-VL	120	-	-	CPI-310FG	6	X-12-967C	4
実施例 3 5	A-7	100	100	100	0.00%	TEPIC-VL	120	-	-	CPI-310FG	6	X-12-967C	4
実施例 3 6	A-3 2	100	0	0	0.00%	TEPIC-VL	120	-	-	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 3 7	A-3 3	100	0	0	0.00%	TEPIC-VL	120	-	-	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 3 8	A-3 4	100	0	0	0.00%	TEPIC-VL	120	-	-	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 3 9	A-3 5	100	0	0	0.00%	TEPIC-VL	120	-	-	CPI-310B	6	X-12-967C	4
実施例 4 0	A-3 6	100	0	0	0.00%	TEPIC-VL	120	-	-	CPI-310B	6	X-12-967C	4

[0189]

[表1-3]

	(A) 成分					(B) 成分			(C) 成分		シランカップリング剤	
	名称	重量部	ジアミン残基 mol% (ア)	ジアミン残基 mol% (イ)	フッ素原子 含有量	名称	重量部	名称	重量部	名称	重量部	重量部
実施例 4 1	A-3 7	100	0	0	0.00%	TEPIC-VL	120	—	—	CPI-310B	6	X-12-967C
実施例 4 2	A-3 8	100	88.9	88.9	0.00%	TEPIC-VL	120	—	—	CPI-310B	6	X-12-967C
実施例 4 3	A-2 6	100	100	100	0.00%	PEIG	72	BATG	48	CPI-310B	6	X-12-967C
実施例 4 4	A-2 6	100	100	100	0.00%	YL980	120	—	—	CPI-310B	6	X-12-967C
実施例 4 5	A-2 6	100	100	100	0.00%	OXT-121	120	—	—	CPI-310B	3	X-12-967C
実施例 4 6	A-2 6	100	100	100	0.00%	OXB P	120	—	—	CPI-310B	3	X-12-967C
実施例 4 7	A-2 6	100	100	100	0.00%	OXT-221	120	—	—	CPI-310B	3	X-12-967C
実施例 4 8	A-2 6	100	100	100	0.00%	TEPIC-VL	60	OXB P	60	CPI-310B	4	X-12-967C
実施例 4 9	A-2 6	100	100	100	0.00%	TEPIC-VL	60	—	—	CPI-310B	6	X-12-967C
実施例 5 0	A-2 6	100	100	100	0.00%	TEPIC-VL	160	—	—	CPI-310B	6	X-12-967C
比較例 1	A-3 9	100	0	0	12.15%	TEPIC-VL	120	—	—	CPI-310B	6	X-12-967C
比較例 2	A-4 0	100	0	0	12.01%	TEPIC-VL	120	—	—	CPI-310B	6	X-12-967C
比較例 3	A-4 1	100	0	0	1.92%	TEPIC-VL	120	—	—	CPI-310B	6	X-12-967C

【表1-3】

[表2-1]

【表 2 - 1】

	現象液	感度	解像度	有機堆積物
実施例 1	PGMEA	700	40	なし
実施例 2	PGMEA	700	40	なし
実施例 3	TMAH	2000	60	なし
実施例 4	TMAH	1500	40	なし
実施例 5	TMAH	500	40	なし
実施例 6	TMAH	700	30	なし
実施例 7	TMAH	500	30	なし
実施例 8	TMAH	1000	50	なし
実施例 9	TMAH	1200	60	なし
実施例 1 0	TMAH	600	50	なし
実施例 1 1	TMAH	700	60	なし
実施例 1 2	TMAH	700	40	なし
実施例 1 3	TMAH	800	40	なし
実施例 1 4	TMAH	800	50	なし
実施例 1 5	TMAH	600	40	なし
実施例 1 6	TMAH	700	40	なし
実施例 1 7	TMAH	800	50	なし
実施例 1 8	TMAH	2500	80	なし
実施例 1 9	TMAH	1200	80	なし
実施例 2 0	TMAH	1500	60	なし

[0191]

[表2-2]

【表 2 - 2】

	現像液	感度	解像度	有機堆積物
実施例 2 1	TMAH	1200	50	なし
実施例 2 2	TMAH	1500	50	なし
実施例 2 3	TMAH	500	50	なし
実施例 2 4	TMAH	700	40	なし
実施例 2 5	TMAH	500	40	なし
実施例 2 6	TMAH	700	20	なし
実施例 2 7	TMAH	500	20	なし
実施例 2 8	TMAH	2500	40	なし
実施例 2 9	TMAH	2000	40	なし
実施例 3 0	TMAH	2000	30	なし
実施例 3 1	TMAH	2000	30	なし
実施例 3 2	TMAH	1500	40	なし
実施例 3 3	TMAH	500	40	なし
実施例 3 4	TMAH	700	30	なし
実施例 3 5	TMAH	500	30	なし
実施例 3 6	TMAH	500	60	なし
実施例 3 7	TMAH	500	50	なし
実施例 3 8	TMAH	600	40	なし
実施例 3 9	TMAH	600	30	なし
実施例 4 0	TMAH	600	40	なし

[0192]

[表2-3]

【表 2 - 3】

	現像液	感度	解像度	有機堆積物
実施例 4 1	TMAH	600	50	なし
実施例 4 2	TMAH	700	20	なし
実施例 4 3	TMAH	700	20	なし
実施例 4 4	TMAH	800	40	なし
実施例 4 5	TMAH	400	30	なし
実施例 4 6	TMAH	400	30	なし
実施例 4 7	TMAH	400	40	なし
実施例 4 8	TMAH	500	20	なし
実施例 4 9	TMAH	1000	20	なし
実施例 5 0	TMAH	600	30	なし
比較例 1	TMAH	2000	60	あり
比較例 2	TMAH	2500	100	あり
比較例 3	PGMEA	1000	40	あり

[0193] 表 1 中の「ジアミン残基 m o l % (ア)」欄には、(A) 成分の全ジアミン残基 1 0 0 m o l % に対し、一般式 (1) ~ (4) で表されるジアミンに由来するジアミン残基の合計を記載している。また、表 1 中の「ジアミン残基 m o l % (イ)」欄には、(A) 成分の全ジアミン残基 1 0 0 m o l % に対し、一般式 (3) または (4) で表されるジアミンに由来するジアミン残基の合計を記載している。また、表 1 中の「フッ素原子含有量」欄には、(A) 成分に占めるフッ素原子の含有量を記載している。

[0194] 表 1、表 2 から明らかであるように、比較例 1、2、3 は、アルミパッド電極を有するシリコン基板上でのパターン加工を行うと、有機堆積物が生じた。

[0195] これに対し、本実施例のネガ型感光性樹脂組成物は、厚膜での優れたパターン加工性を有し、かつアルミパッド電極を有する基板上で加工処理を行っても有機堆積物が生じないことが示された。

- [0196] また、実施例 1、2 と実施例 4 ～ 17 を比較することで、一般式 (1) ～ (4) の少なくとも 1 種類のジアミンに由来するジアミン残基を含有することにより、前述した本実施例の特徴に加えて、優れたアルカリ現像性が得られることが示された。
- [0197] また、実施例 3 と実施例 4 ～ 17 を比較することで、一般式 (1) ～ (4) の少なくとも 1 種類のジアミンに由来するジアミン残基を含有することにより、前述した本実施例の特徴に加えて、感度、あるいは解像度に優れたパターン加工性が得られることが示された。
- [0198] また、実施例 1、2 と実施例 36 ～ 41 を比較することで、一般式 (5) のジアミンに由来するジアミン残基を含有することにより、前述した本実施例の特徴に加えて、優れたアルカリ現像性が得られることが示された。
- [0199] また、実施例 3 と実施例 36 ～ 41 を比較することで、一般式 (5) のジアミンに由来するジアミン残基を含有することにより、前述した本実施例の特徴に加えて、感度、あるいは解像度に優れたパターン加工性が得られることが示された。さらに、実施例 4、5 と実施例 6、7 を比較することで、(A) 成分の全ジアミン残基 100 mol % に対し、一般式 (3) または (4) で表されるジアミンに由来するジアミン残基の合計が、50 ～ 100 mol % であることにより、前述した本実施例の特徴に加えて、非常に解像度に優れたパターン加工性が得られることが示された。
- [0200] なお、各合成例、実施例および比較例で用いた化合物を下記に示した。
- [0201] (A) 成分の合成に使用した化合物
- TDA-100 : 一般式 (5) で表される酸二無水物
- ODPA : 酸二無水物
- HBPA : 脂環構造を有する酸二無水物
- APB-N : フッ素原子を含有しないジアミン
- BAP : 一般式 (1) で表されるジアミン
- ABPS : 一般式 (2) で表されるジアミン
- FDA : 一般式 (3) で表されるジアミン

AHPB：一般式（４）で表されるジアミン

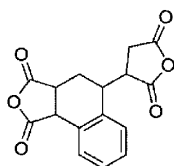
DABA：一般式（５）で表されるジアミン

SiDA：シリコーンジアミン

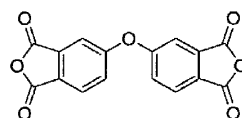
フッ素原子非含有ジアミン化合物（a）

フッ素原子含有ジアミン化合物（b）。

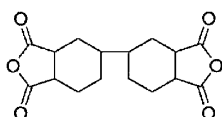
[0202] [化10]



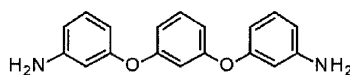
TDA-100



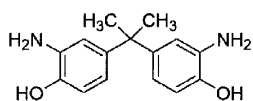
ODPA



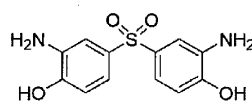
HBPDA



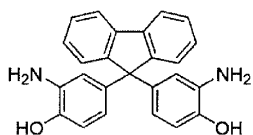
APB-N



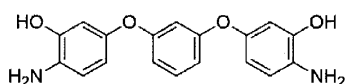
BAP



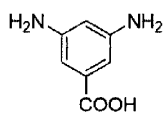
ABPS



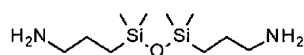
FDA



AHPB



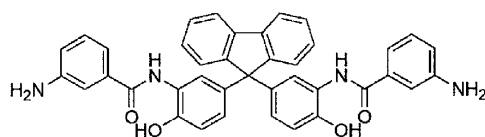
DABA



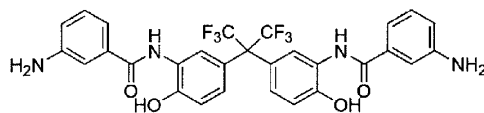
SiDA

[0203]

[化11]



フッ素原子非含有ジアミン化合物(a)



フッ素原子含有ジアミン化合物(b)

[0204] (B) カチオン重合性化合物

TEPIC-VL (日産化学(株)製、エポキシ化合物)

PETG ((株)レゾナック製、エポキシ化合物)

BATG ((株)レゾナック製、エポキシ化合物)

YL980 (三菱ケミカル(株)製、エポキシ化合物)

OXT-121 (東亜合成(株)製、オキセタン化合物)

OXB (UBE(株)製、オキセタン化合物)

OXT-221 (東亜合成(株)製、オキセタン化合物)。

[0205] (C) 光カチオン重合開始剤

CPI-310B (サンアプロ(株)製、ボレートイオンを含有するスルホニウム塩)

CPI-310FG (サンアプロ(株)製、ガレートイオンを含有するスルホニウム塩)。

[0206] シランカップリング剤

X-12-967C (信越化学工業(株)製)。

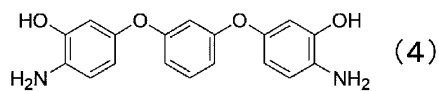
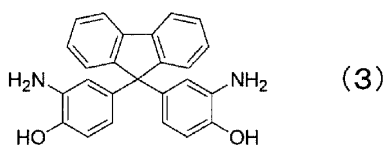
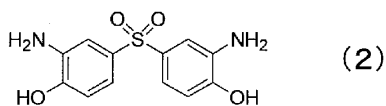
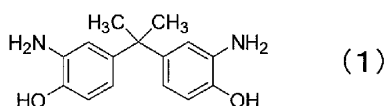
請求の範囲

[請求項1] (A) 成分としてポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、及びポリベンゾオキサゾールからなる群より選ばれる少なくとも1つの高分子化合物、(B) 成分としてカチオン重合性化合物、(C) 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) 成分に占めるフッ素原子の含有量が1質量%以下であることを特徴とする、ネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項2] 前記(A) 成分が、下記一般式(1)～(4)の少なくとも1種類のジアミンに由来するジアミン残基を含有する、請求項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[化1]



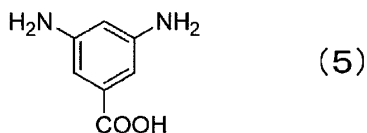
[請求項3] 前記(A) 成分の全ジアミン残基100mol%に対し、一般式(1)～(4)で表されるジアミンに由来するジアミン残基の合計が、50～100mol%である、請求項2に記載のネガ型感光性樹脂組

成物。

[請求項4] 前記（A）成分の全ジアミン残基100mol%に対し、一般式（3）または（4）で表されるジアミンに由来するジアミン残基の合計が、50～100mol%である、請求項2に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項5] 前記（A）成分が、下記一般式（5）のジアミンに由来するジアミン残基を含有する、請求項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

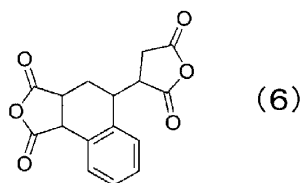
[化2]



[請求項6] 前記（A）成分が、脂環式構造を含有する、請求項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項7] 前記（A）成分が、下記一般式（6）で表される酸二無水物に由来するカルボン酸残基を含有する、請求項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[化3]



[請求項8] 前記（A）成分が、ジアミンに由来するジアミン残基を含有し、かつ、前記（A）成分が、カルボン酸残基を含有し、

前記（A）成分中に含まれる、全カルボン酸残基をXmol、全ジアミン残基をYmolとすると、全カルボン酸残基に対する全ジアミン残基の割合Y/Xが、0.55～0.85である、請求項4に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項9] 前記（A）成分のイミド化率が70～100%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10] 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11] 請求項 10 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12] 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 10 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13] 請求項 12 に記載の硬化膜を有する、半導体装置。
- [請求項14] アルミパッド電極を有する、請求項 13 に記載の半導体装置。