

明 細 書

発明の名称：

積層体、積層体の製造方法、中空構造体および電子部品

技術分野

[0001] 本発明は、積層体、積層体の製造方法、中空構造体および電子部品に関する。

背景技術

[0002] 電子機器の高速・高品質通信にはMEMS（MICRO ELECTRO MECHANICAL SYSTEMS）などの電子部品は不可欠な技術である。電子デバイスの小型化により電子部品の配線デザインは微細で複雑なものとなっている。

[0003] 配線デザインの設計自由度を上げるため、配線交差部にポリイミドなどの絶縁材料を用いたデバイスが開示されている。（特許文献1～4）

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-282707号公報

特許文献2：特開平5-167387号公報

特許文献3：特開平7-30362号公報

特許文献4：国際公開第2011/050351号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、従来の絶縁材料を用いた積層体は、高温高湿条件下においての金属配線腐食性が高い課題があった。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

[1] 圧電体基板上に、

厚さ0.1～5 μm の金属配線（M1）と
膜厚0.5～4 μm の有機絶縁膜（P1）のレリーフパターンと
厚さ0.1～5 μm の金属配線（M2）がこの順に形成された積層体であって、

該有機絶縁膜（P1）がアルカリ可溶性樹脂（A）と、ナフトキノンジアジド化合物（E）を含有する感光性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物を含有し、

該アルカリ可溶性樹脂（A）100質量部に対し、該ナフトキノンジアジド化合物（E）の含有量が5～25質量部であり、

下記のイオン溶出量の測定方法で該有機絶縁膜（P1）を測定したときに、イオン溶出量が2000 ppm以下である積層体。

（イオン溶出量の測定方法）

有機膜を質量比10倍量の純水に入れ、121℃で20時間熱水抽出した後、抽出液の上澄みを検液とする。イオンクロマト分析装置に検液及び目的イオンの標準液を導入し、検量線法により検液中の蟻酸イオンと酢酸イオンとプロピオン酸イオンと硫酸イオンの濃度を求め、有機膜の質量に対する溶出イオン質量に換算した値をイオン溶出量とする。

〔2〕 圧電体基板上に、

厚さ0.1～5 μm の金属配線（M1）と
膜厚0.5～4 μm の有機絶縁膜（P1）のレリーフパターンと
厚さ0.1～5 μm の金属配線（M2）がこの順に形成された積層体であって、

該有機絶縁膜（P1）がアルカリ可溶性樹脂（A）とオキシム系光重合開始剤（B）と、ラジカル重合性化合物（C）を含有する感光性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物を含有し、

該アルカリ可溶性樹脂（A）100質量部に対し、該オキシム系光重合開始剤（B）の含有量が1～20質量部であり、

該オキシム系光重合開始剤（B）が式（1）で表される化合物および式（2

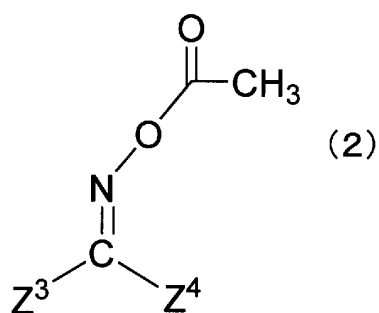
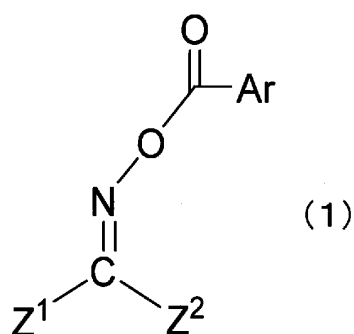
）で表される化合物を含有し、式（１）で表される化合物と式（２）で表される化合物の質量比が１：１～２０：１であり、

下記のイオン溶出量の測定方法で該有機絶縁膜（Ｐ１）を測定したときに、イオン溶出量が２０００ｐｐｍ以下である積層体。

（イオン溶出量の測定方法）

有機膜を質量比１０倍量の純水に入れ、１２１℃で２０時間熱水抽出した後、抽出液の上澄みを検液とする。イオンクロマト分析装置に検液及び目的イオンの標準液を導入し、検量線法により検液中の蟻酸イオンと酢酸イオンとプロピオン酸イオンと硫酸イオンの濃度を求め、有機膜の質量に対する溶出イオン質量に換算した値をイオン溶出量とする。

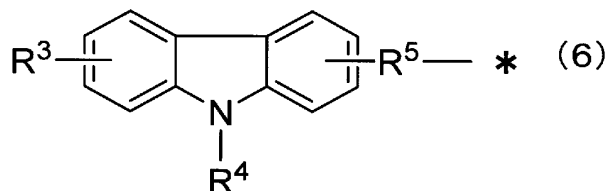
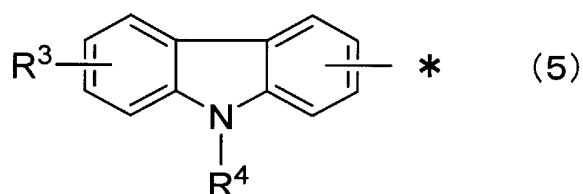
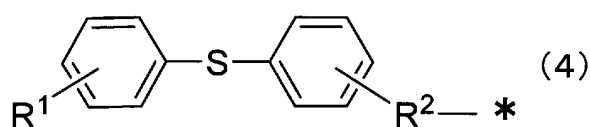
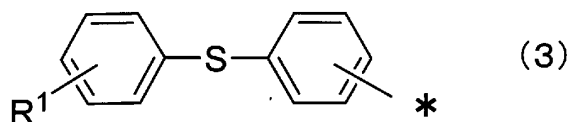
[0007] [化1]



[0008] 式（１）中、Ａｒは炭素数６～２０のアリール基を表し、Ｚ^１は式（３）～（６）のいずれかで表される有機基を表し、Ｚ^２は水素原子または炭素数１～

20の1価の有機基を表す。式(2)中、 Z^3 は式(3)～(6)のいずれかで表される有機基を表し、 Z^4 は水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表す。)

[0009] [化2]



[0010] (式(3)～(6)中、 R^1 および R^3 は水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表し、 R^2 および R^5 は炭素数1～20の2価の有機基を表し、 R^4 は炭素数1～20の1価の有機基を表す。)

[3] 前記イオン溶出量の測定方法で得られた前記有機絶縁膜(P1)の検液の導電率が $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である、[1]または[2]に記載の積層体。

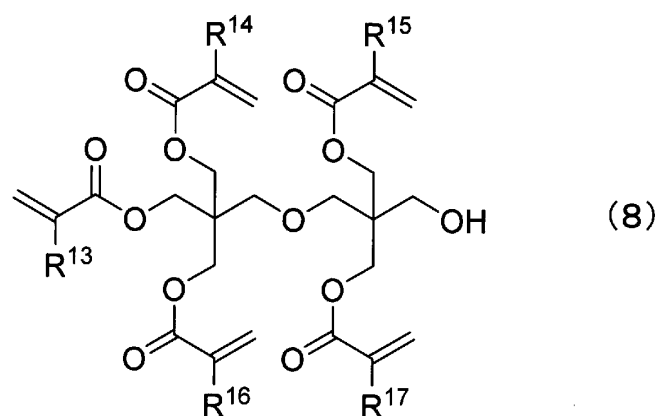
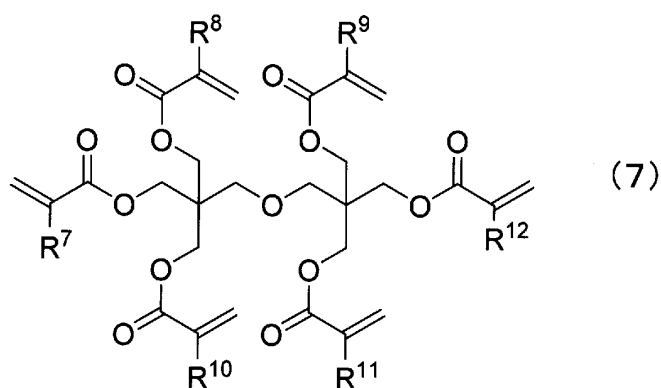
[4] 前記圧電体基板と金属配線(M1)が接する面と、前記有機絶縁膜(P1)のレリーフパターンと金属配線(M2)の接する面がなす角が $20\sim 60^\circ$ である、[1]～[3]のいずれかに記載の積層体。

〔５〕 前記アルカリ可溶性樹脂（Ａ）が、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミド、これらいずれかの前駆体およびそれらの共重合体からなる群より選択される少なくとも１種類を含有する、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の積層体。

〔６〕 前記式（１）で表される化合物と式（２）で表される化合物の質量比が４：１～２０：１である〔２〕～〔５〕のいずれかに記載の積層体。

〔７〕 前記ラジカル重合性化合物（Ｃ）がさらに式（７）で表される化合物および式（８）で表される化合物を含有し、該式（７）で表される化合物と該式（８）で表される化合物の質量比が１：９～５：５である〔２〕～〔５〕のいずれかに記載の積層体。

[0011] [化3]



[0012] (式(7)および式(8)中、 $R^7 \sim R^{17}$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。)

[8] 前記感光性樹脂組成物が熱架橋性化合物(D)を含有し、該熱架橋性化合物(D)が多官能エポキシ基含有化合物(D-1)および多官能アルコキシメチル基含有化合物(D-2)を含有し、アルカリ可溶性樹脂(A) 100質量部に対し、多官能エポキシ基含有化合物(D-1)の含有量が5～30質量部であり、多官能アルコキシメチル基含有化合物(D-2)の含有量が1～10質量部である[1]～[7]のいずれかに記載の積層体。

[9] 圧電体基板上に、金属配線(M1)を形成する工程(1)と、感光性樹脂組成物を該圧電体基板と金属配線(M1)の上に塗布し、80～130℃に加熱し乾燥して基板上に感光性樹脂膜を形成する工程(2)と、マスクを介して150～2000mJ/cm²の露光量で感光性樹脂膜を露光する工程(3)と、

露光後の感光性樹脂膜を80～130℃に加熱する工程(4)と、感光性樹脂膜の未露光部をアルカリ水溶液で除去して現像する工程(5)と、

現像後の感光性樹脂膜を200～280℃で加熱処理し、有機絶縁膜(P1)のレリーフパターンを形成する工程(6)と、

該圧電体基板と有機絶縁膜(P1)の上に金属配線(M2)を形成する工程(7)

をこの順に含む、積層体の製造方法。

[10] 前記工程(5)において、80秒現像したときと140秒現像したときの該感光性樹脂膜の露光部の膜厚差が0.20μm以下である、[9]に記載の積層体の製造方法。

[11] 前記工程(5)と工程(6)の間に、現像後の感光性樹脂膜を100℃以下の温度から10℃/分以上の昇温速度で150～200℃に加熱する工程(5-1)を含む、[9]または[10]に記載の積層体の製造方法。

[12] 前記工程(5)と工程(6)の間に、現像後の感光性樹脂膜を $1000\sim3000\text{ mJ/cm}^2$ の露光量で露光する工程(5-2)を含む、[9]～[11]のいずれかに記載の積層体の製造方法。

[13] [1]～[12]のいずれかに記載の積層体と、中空構造支持材(P2)と中空構造屋根材(P3)を有する中空構造体。

[14] 前記中空構造支持材(P2)および中空構造屋根材(P3)が、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミド、これらいずれかの前駆体およびそれらの共重合体からなる群より選択される少なくとも1種類のアルカリ可溶性樹脂(A)を含有する有機膜である、[13]に記載の中空構造体。

[15] 前記イオン溶出量の測定方法で前記膜厚が $0.5\sim4\text{ }\mu\text{m}$ の有機絶縁膜(P1)と前記中空構造支持材(P2)と前記中空構造屋根材(P3)をそれぞれ単独で評価したときに、前記膜厚が $0.5\sim4\text{ }\mu\text{m}$ の有機絶縁膜(P1)と前記中空構造支持材(P2)と前記中空構造屋根材(P3)のイオン溶出量の合計が 2000 ppm 以下である[13]または[14]に記載の中空構造体。

[16] [13]～[15]のいずれかに記載の中空構造体を有する電子部品。

発明の効果

[0013] 本発明は、高温高湿条件下の保存時の金属配線腐食を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の積層体を示した図である。

[図2]本発明の積層体の断面を示した図である。

[図3]本発明の積層体を含む中空構造体の断面を示した図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明は、圧電体基板上に、厚さ $0.1\sim5\text{ }\mu\text{m}$ の金属配線(M1)と

膜厚0.5～4 μm の有機絶縁膜（P1）のレリーフパターンと
厚さ0.1～5 μm の金属配線（M2）がこの順に形成された積層体であっ
て、
該有機絶縁膜（P1）がアルカリ可溶性樹脂（A）と、ナフトキノンジアジ
ド化合物（E）を含有する感光性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物を
含有し、
該アルカリ可溶性樹脂（A）100質量部に対し、該ナフトキノンジアジ
ド化合物（E）の含有量が5～25質量部であり、
下記のイオン溶出量の測定方法で該有機絶縁膜（P1）を測定したときに、
イオン溶出量が2000 ppm以下である積層体である。

[0016] （イオン溶出量の測定方法）

有機膜を質量比10倍量の純水に入れ、121℃で20時間熱水抽出した後
、抽出液の上澄みを検液とする。イオンクロマト分析装置に検液及び目的イ
オンの標準液を導入し、検量線法により検液中の蟻酸イオンと酢酸イオンと
プロピオン酸イオンと硫酸イオンの濃度を求め、有機膜の質量に対する溶出
イオン質量に換算した値をイオン溶出量とする。

[0017] 前記イオン溶出量の測定方法で本発明の積層体を測定するとき、有機膜と
は有機絶縁膜（P1）のことを指す。

[0018] 前記有機絶縁膜（P1）をイオン溶出量の測定方法で測定したときの蟻酸
イオンと酢酸イオンとプロピオン酸イオンと硫酸イオンの合計溶出量が20
00 ppm以下であれば、高温、高湿条件下における積層体の金属配線の腐
食を抑制することができ、1000 ppm以下であれば腐食抑制の観点でよ
り好ましく、500～0 ppmであればさらに好ましい。イオン溶出量の測
定方法におけるイオンクロマト分析装置の測定下限値を0 ppmとする。

[0019] 高温、高湿条件下において有機絶縁膜から溶出する酸イオンは、金属配線
のイオン化を促進し、腐食の原因と考えられる。圧電体と金属配線を含む電
子部品は金属腐食による特性変化の影響を大きく受けるため、有機絶縁膜は
従来以上に酸イオン溶出量を低減させる必要がある。

蟻酸イオンと酢酸イオンとプロピオン酸イオンと硫酸イオンそれぞれのイオン溶出量は、2000ppm以下が好ましく、1000ppm以下より好ましく、500~0ppmがさらに好ましい。

[0020] イオン溶出量の測定方法について、具体的には以下の通り行う。

イオン溶出量を測定する有機膜は、積層体から所定量を分離させて測定する。有機膜を形成するための樹脂組成物からイオン溶出量を測定する場合は、液状またはシート状の樹脂組成物を加熱処理した硬化物を使用してもよい。硬化物の作成方法としては、シリコン基板上に樹脂組成物を塗布またはラミネートし、オーブンで加熱処理したものをフッ酸水溶液に浸漬し、剥離する方法や、ポリエチレンテレフタレート（PET）上に形成した樹脂シートをホットプレート上で加熱したポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルムにゴムローラーを用いて転写した後、加熱処理し、PTFEフィルムから剥がす方法が挙げられる。作製した硬化物と質量比10倍量の純水をPTFE製の加圧密閉容器に入れて、121℃の高温器で20時間熱水抽出し、抽出液の上澄みをメンブレンフィルターで濾過して検液とする。硬化物の質量は0.1~5.0gが好ましく、作業性と安定したイオン抽出ができる点で、0.3~3.0gが好ましい。必要に応じて液体窒素を用いて硬化膜を凍結粉碎してもよい。ここで用いる純水は、蒸留、イオン交換したもので、JIS K 0557（1998）に規定する試薬調製、微量分析の試験等に用いるものを使用する。熱水加圧抽出法手順については、橋本芳美：分析化学（Bunseki Kagaku），49，8（2000），を、抽出温度条件については北村あい：ネットワークポリマー，33，3（2012）を参考にした。

[0021] この検液を日本工業規格JIS K 0127（2013）イオンクロマトグラフィ通則イオンクロマトグラフ法に従い分析する。イオンクロマト分析装置に蟻酸イオンと酢酸イオンとプロピオン酸イオンと硫酸イオンの標準液をそれぞれ導入して検量線を作成し、次に検液25μLを導入して得られたピーク面積と検量線から、蟻酸イオンと酢酸イオンとプロピオン酸イオン

と硫酸イオンそれぞれの濃度を求め、有機膜の質量に対する溶出イオン質量に換算した値をイオン溶出量とする。

[0022] 本発明に使用される圧電体基板としては、タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウム、ヒ化ガリウムまたはこれらの上面に窒化シリコン、酸化シリコンのパッシベーション膜が形成された基板が主に用いられるがこの限りではない。

[0023] 圧電体基板上に、金属配線（M1）を形成する。金属配線（M1）は圧電体基板の直上にあることが、高い圧電効果が得られる点で好ましい。金属配線（M1）の材質としてはアルミニウムや銅が用いられるがこの限りではない。金属配線（M1）の形成方法としては金属スパッタ膜を形成しパターンニングしたレジストの開口部をエッチングする方法や、レジスト開口部に電解めっき配線を形成する方法などが挙げられるが、その他公知の方法を用いることができる。厚さ0.1～5 μm であることで、電氣的接続を得ることができ、積層体全体の高さを低くすることができる。

[0024] 圧電体基板上に形成された金属配線（M1）を覆うように、有機絶縁膜（P1）のレリーフパターンを形成する。金属配線（M1）と有機絶縁膜（P1）に窒化シリコン、酸化シリコンなどのパッシベーション膜を、金属配線（M1）と合わせた厚さが0.1～5 μm の範囲で形成してもかまわないが、高い圧電効果が得られる点で、金属配線（M1）と有機絶縁膜（P1）が接するように形成することが好ましい。有機絶縁膜（P1）のレリーフパターンは感光性樹脂組成物を所望の形状にパターンニングし硬化したものである。有機絶縁膜（P1）の膜厚は0.5 μm 以上であることで絶縁性や耐熱性、信頼性を得ることでき、4 μm 以下であることで有機絶縁膜（P1）上に形成される金属配線（M2）の断線を防ぎ、積層体全体の高さを低くすることができる。

[0025] 圧電体基板上に形成された金属配線（M1）と有機絶縁膜（P1）の上に、金属配線（M2）を形成する。金属配線（M2）は金属配線（M1）と同一の圧電体基板上に形成される配線であり、金属配線（M1）と交差する箇

所において、有機絶縁膜（P 1）によって金属配線（M 1）から絶縁される。金属配線（M 2）は金属配線（M 1）と同様に、アルミニウムや銅などが用いられ、形成方法としてはスパッタ膜を形成し、パターンニングしたレジストの開口部にめっき配線を形成する方法や、その他公知の方法を用いることができる。厚さ0.1～5 μm であることで、電氣的接続を得ることができ、積層体全体の高さを低くすることができる。

[0026] 前記イオン溶出量の測定方法で得られた有機絶縁膜（P 1）の検液の導電率は500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることが好ましい。検液の導電率が500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることで、高温、高湿条件下における酸イオンの拡散が少なくなるため、積層体内の金属配線の腐食を抑制することができる。腐食抑制の観点から、検液の導電率が300～10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であればさらに好ましい。検液の導電率は、前記イオン溶出量の測定方法に記載のイオンクロマト分析装置を用いて測定することができる。

[0027] 前記圧電体基板と金属配線（M 1）が接する面と、前記有機絶縁膜（P 1）のレリーフパターンと金属配線（M 2）が接する面がなす角は20～60°であることが好ましい。圧電体基板と金属配線（M 1）が接する面と、有機絶縁膜（P 1）のレリーフパターンと金属配線（M 2）が接する面がなす角とは、圧電体基板上における有機絶縁膜（P 1）のレリーフパターンのテーパー角のことであり、図2におけるcがこれに該当する。これが20°以上であることで、絶縁膜として十分な有機絶縁膜（P 1）の厚みを得ることができ、60°以下であることで、有機絶縁膜（P 1）上に形成される金属配線（M 2）の断線を防ぐことができる。

[0028] 前記有機絶縁膜（P 1）は、アルカリ可溶性樹脂（A）と、ナフトキノンジアジド化合物（E）を含有する感光性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物を含有し、該アルカリ可溶性樹脂（A）100質量部に対し、該ナフトキノンジアジド化合物（E）の含有量が5～25質量部であり、より好ましくは、7～20質量部である。

[0029] ナフトキノンジアジド化合物（E）は硫酸イオンなどのイオンを含みやす

く、配線腐食の原因となる。ナフトキノンジアジド化合物（E）の含有量が前記の範囲であることで配線腐食を抑制することができる。

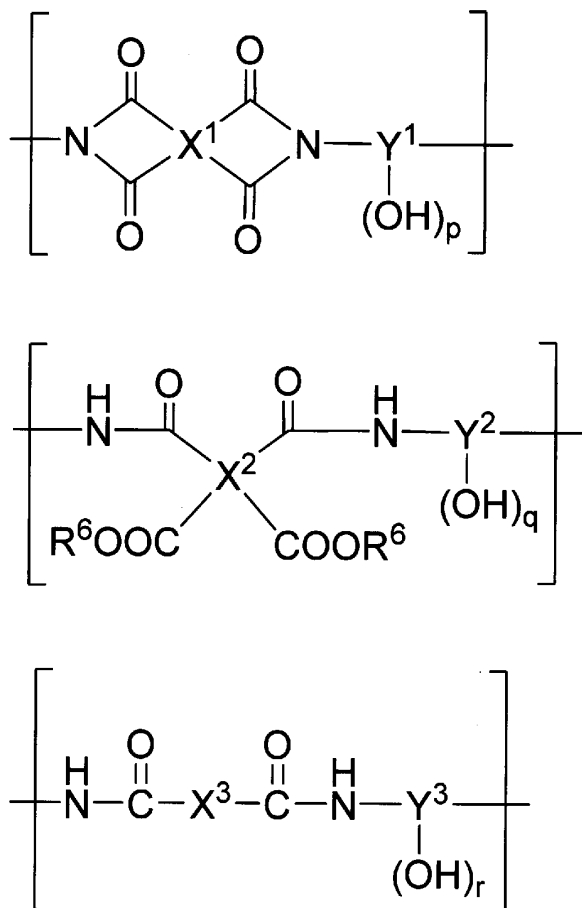
[0030] 本発明においてアルカリ可溶性とは、現像液としてのアルカリ水溶液への溶解速度が50nm/分以上であることをいう。詳細には、 γ -ブチロラクトンに樹脂を溶解した溶液をシリコンウエハ上に塗布し、120℃のホットプレート上で4分間プリベークを行って膜厚10 μ m $\pm$ 0.5 μ mのプリベーク膜を形成し、前記プリベーク膜を23 $\pm$ 1℃の2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、1質量%水酸化カリウム水溶液、1質量%水酸化ナトリウム水溶液のいずれかから選ばれるアルカリ水溶液に1分間浸漬した後、純水でリンス処理したときの膜厚減少から求められる溶解速度が50nm/分以上であることをいう。

[0031] 前記アルカリ可溶性樹脂（A）はポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミド、これらいずれかの前駆体、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリヒドロキシスチレン、およびそれらの共重合体からなる群より選択される少なくとも1種類の樹脂を含有することが好ましく、特にポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドを含有することが好ましい。これらの樹脂を含有することで、絶縁性、耐熱性、高温保存や熱衝撃などに対する信頼性の高い硬化物を得ることができる。

[0032] 前記アルカリ可溶性樹脂（A）は、下記で表される繰り返し単位のうち少なくとも一つの繰り返し単位を有することが好ましい。

[0033]

[化4]



[0034] 繰り返し単位における X^1 および X^2 はそれぞれ酸二無水物残基、 X^3 はジカルボン酸残基を表し、 $Y^1(\text{OH})_p$ および $Y^2(\text{OH})_q$ および $Y^3(\text{OH})_r$ はそれぞれジアミン残基を表す。 p および q および r はそれぞれ0～4の範囲の整数を表し、 R^6 は水素原子または炭素数1～10の1価の有機基を表す。上記で表される繰り返し単位のうち少なくとも一つの繰り返し単位を有することで、耐熱性の高い積層体を得ることができる。

前記酸二無水物およびジアミンとしては公知の物を使用することができる。

[0035] アルカリ可溶性樹脂(A)は、公知のモノアミン、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物で主鎖末端を封止し

てもよい。

[0036] アルカリ可溶性樹脂（Ａ）の重量平均分子量（ M_w ）はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算で、展開溶媒をＮ－メチル－２－ピロリドン９９．３質量％、塩化リチウム０．２質量％、リン酸０．５質量％としたとき、 M_w は３０００以上であれば加熱処理によって硬化物を得られやすい。高い伸度、耐熱性を有する硬化物を得るために、より好ましくは１００００以上、さらには２００００以上であることが好ましい。また、２００００以下であれば感光性樹脂として加工が可能であり、良好なパターン加工性を得るために、より好ましくは１００００以下、さらには７０００以下であることが好ましい。

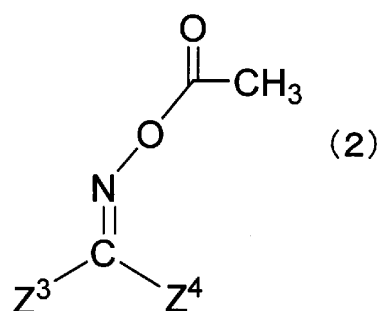
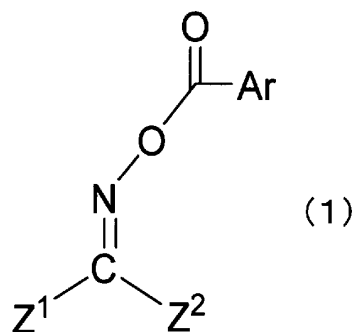
[0037] また本発明は、圧電体基板上に、
厚さ０．１～５ μm の金属配線（ M_1 ）と
膜厚０．５～４ μm の有機絶縁膜（ P_1 ）のレリーフパターンと
厚さ０．１～５ μm の金属配線（ M_2 ）がこの順に形成された積層体であって、
該有機絶縁膜（ P_1 ）がアルカリ可溶性樹脂（Ａ）とオキシム系光重合開始剤（Ｂ）と、ラジカル重合性化合物（Ｃ）を含有する感光性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物を含有し、
該アルカリ可溶性樹脂（Ａ）１００質量部に対し、該オキシム系光重合開始剤（Ｂ）の含有量が１～２０質量部であり、
該オキシム系光重合開始剤（Ｂ）が式（１）で表される化合物および式（２）で表される化合物を含有し、式（１）で表される化合物と式（２）で表される化合物の質量比が１：１～２０：１であり、
下記のイオン溶出量の測定方法で該有機絶縁膜（ P_1 ）を測定したときに、イオン溶出量が２０００ppm以下である積層体である。

（イオン溶出量の測定方法）

有機膜を質量比１０倍量の純水に入れ、１２１℃で２０時間熱水抽出した後、抽出液の上澄みを検液とする。イオンクロマト分析装置に検液及び目的イ

オンの標準液を導入し、検量線法により検液中の蟻酸イオンと酢酸イオンとプロピオン酸イオンと硫酸イオンの濃度を求め、有機膜の質量に対する溶出イオン質量に換算した値をイオン溶出量とする。

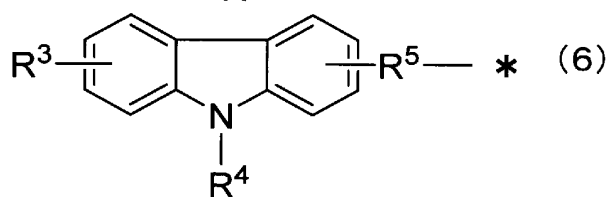
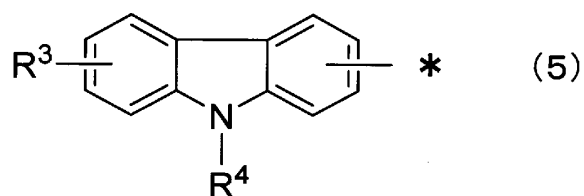
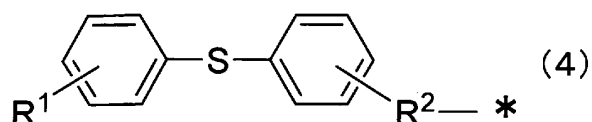
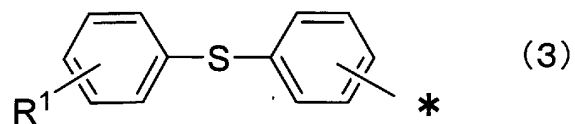
[0038] [化5]



[0039] (式(1)中、Arは炭素数6～20のアリール基を表し、Z¹は式(3)～(6)のいずれかで表される有機基を表し、Z²は水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表す。式(2)中、Z³は式(3)～(6)のいずれかで表される有機基を表し、Z⁴は水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表す。)

[0040]

[化6]



[0041] (式(3)～(6)中、 R^1 および R^3 は水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表し、 R^2 および R^5 は炭素数1～20の2価の有機基を表し、 R^4 は炭素数1～20の1価の有機基を表す。) 前記有機絶縁膜(P1)をイオン溶出量の測定方法で測定したときの蟻酸イオンと酢酸イオンとプロピオン酸イオンと硫酸イオンの合計溶出量が2000ppm以下であれば、高温、高湿条件下における積層体の金属配線の腐食を抑制することができ、1000ppm以下であれば腐食抑制の観点でより好ましく、500～0ppmであればさらに好ましい。イオン溶出量の測定方法におけるイオンクロマト分析装置の測定下限値を0ppmとする。

[0042] 高温、高湿条件下において有機絶縁膜から溶出する酸イオンは、金属配線のイオン化を促進し、腐食の原因と考えられる。圧電体と金属配線を含む電

子部品は金属腐食による特性変化の影響を大きく受けるため、有機絶縁膜は従来以上に酸イオン溶出量を低減させる必要がある。

蟻酸イオンと酢酸イオンとプロピオン酸イオンと硫酸イオンそれぞれのイオン溶出量は、2000ppm以下が好ましく、1000ppm以下より好ましく、500~0ppmがさらに好ましい。

[0043] イオン溶出量の測定方法について、具体的には以下の通り行う。

イオン溶出量を測定する有機膜は、積層体から所定量を分離させて測定する。有機膜を形成するための樹脂組成物からイオン溶出量を測定する場合は、液状またはシート状の樹脂組成物を加熱処理した硬化物を使用してもよい。硬化物の作成方法としては、シリコン基板上に樹脂組成物を塗布またはラミネートし、オーブンで加熱処理したものをフッ酸水溶液に浸漬し、剥離する方法や、ポリエチレンテレフタレート（PET）上に形成した樹脂シートをホットプレート上で加熱したポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルムにゴムローラーを用いて転写した後、加熱処理し、PTFEフィルムから剥がす方法が挙げられる。作製した硬化物と質量比10倍量の純水をPTFE製の加圧密閉容器に入れて、121℃の高温器で20時間熱水抽出し、抽出液の上澄みをメンブレンフィルターで濾過して検液とする。硬化物の質量は0.1~5.0gが好ましく、作業性と安定したイオン抽出ができる点で、0.3~3.0gが好ましい。必要に応じて液体窒素を用いて硬化膜を凍結粉碎してもよい。ここで用いる純水は、蒸留、イオン交換したもので、JIS K 0557（1998）に規定する試薬調製、微量分析の試験等に用いるものを使用する。熱水加圧抽出法手順については、橋本芳美：分析化学（Bunseki Kagaku），49，8（2000），を、抽出温度条件については北村あい：ネットワークポリマー，33，3（2012）を参考にした。

[0044] この検液を日本工業規格JIS K 0127（2013）イオンクロマトグラフィ通則イオンクロマトグラフ法に従い分析する。イオンクロマト分析装置に蟻酸イオンと酢酸イオンとプロピオン酸イオンと硫酸イオンの標準

液をそれぞれ導入して検量線を作成し、次に検液 25 μL を導入して得られたピーク面積と検量線から、蟻酸イオンと酢酸イオンとプロピオン酸イオンと硫酸イオンそれぞれの濃度を求め、有機膜の質量に対する溶出イオン質量に換算した値をイオン溶出量とする。

[0045] 本発明に使用される圧電体基板としては、タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウム、ヒ化ガリウムまたはこれらの上面に窒化シリコン、酸化シリコンのパッシベーション膜が形成された基板が主に用いられるがこの限りではない。

[0046] 圧電体基板上に、金属配線 (M1) を形成する。金属配線 (M1) は圧電体基板の直上にあることが、高い圧電効果が得られる点で好ましい。金属配線 (M1) の材質としてはアルミニウムや銅が用いられるがこの限りではない。金属配線 (M1) の形成方法としては金属スパッタ膜を形成しパターンニングしたレジストの開口部をエッチングする方法や、レジスト開口部に電解めっき配線を形成する方法などが挙げられるが、その他公知の方法を用いることができる。厚さ 0.1 ~ 5 μm であることで、電氣的接続を得ることができ、積層体全体の高さを低くすることができる。

[0047] 圧電体基板上に形成された金属配線 (M1) を覆うように、有機絶縁膜 (P1) のレリーフパターンを形成する。金属配線 (M1) と有機絶縁膜 (P1) に窒化シリコン、酸化シリコンなどのパッシベーション膜を、金属配線 (M1) と合わせた厚さが 0.1 ~ 5 μm の範囲で形成してもかまわないが、高い圧電効果が得られる点で、金属配線 (M1) と有機絶縁膜 (P1) が接するように形成することが好ましい。有機絶縁膜 (P1) のレリーフパターンは感光性樹脂組成物を所望の形状にパターンニングし硬化したものである。有機絶縁膜 (P1) の膜厚は 0.5 μm 以上であることで絶縁性や耐熱性、信頼性を得ることでき、4 μm 以下であることで有機絶縁膜 (P1) 上に形成される金属配線 (M2) の断線を防ぎ、積層体全体の高さを低くすることができる。

[0048] 圧電体基板上に形成された金属配線 (M1) と有機絶縁膜 (P1) の上に

、金属配線（M2）を形成する。金属配線（M2）は金属配線（M1）と同一の圧電体基板上に形成される配線であり、金属配線（M1）と交差する箇所において、有機絶縁膜（P1）によって金属配線（M1）から絶縁される。金属配線（M2）は金属配線（M1）と同様に、アルミニウムや銅などが用いられ、形成方法としてはスパッタ膜を形成し、パターニングしたレジストの開口部にめっき配線を形成する方法や、その他公知の方法を用いることができる。厚さ0.1～5 μm であることで、電氣的接続を得ることができ、積層体全体の高さを低くすることができる。

[0049] 前記イオン溶出量の測定方法で得られた有機絶縁膜（P1）の検液の導電率は500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることが好ましい。検液の導電率が500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることで、高温、高湿条件下における酸イオンの拡散が少なくなるため、積層体内の金属配線の腐食を抑制することができる。腐食抑制の観点から、検液の導電率が300～10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であればさらに好ましい。検液の導電率は、前記イオン溶出量の測定方法に記載のイオンクロマト分析装置を用いて測定することができる。

[0050] 前記圧電体基板と金属配線（M1）が接する面と、前記有機絶縁膜（P1）のレリーフパターンと金属配線（M2）が接する面がなす角は20～60°であることが好ましい。圧電体基板と金属配線（M1）が接する面と、有機絶縁膜（P1）のレリーフパターンと金属配線（M2）が接する面がなす角とは、圧電体基板上における有機絶縁膜（P1）のレリーフパターンのテーパ角のことであり、図2におけるcがこれに該当する。これが20°以上であることで、絶縁膜として十分な有機絶縁膜（P1）の厚みを得ることができ、60°以下であることで、有機絶縁膜（P1）上に形成される金属配線（M2）の断線を防ぐことができる。前記有機絶縁膜（P1）はアルカリ可溶性樹脂（A）とオキシム系光重合開始剤（B）と、ラジカル重合性化合物（C）を含有する感光性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物を含有する。

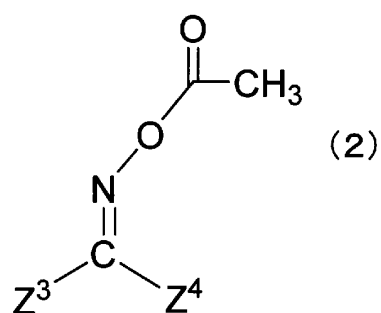
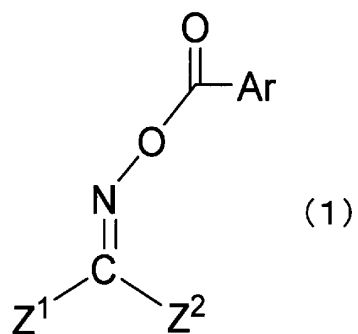
[0051] 前記感光性樹脂組成物がオキシム系光重合開始剤（B）を含有することで

、膜厚が0.5～4 μm の薄膜においても高感度、高解像度の樹脂組成物が得られるため、有機絶縁膜（P1）の微細なレリーフパターンを形成することができる。

- [0052] 式（1）で表される化合物は分解による低分子酸イオンの発生量が少なく、硬化物としたときに金属配線腐食を抑制することができる。式（2）で表される化合物は酢酸イオンの発生量が多いが、膜厚が0.5～4 μm の薄膜においても高感度であり、少量の含有量で樹脂組成物の光硬化を行うことができる。式（1）で表される化合物と式（2）で表される化合物の質量比が前記の範囲であることで、酸イオンの含有量を抑えつつ、高感度、高解像度の樹脂組成物を得ることができるため、微細な有機絶縁膜（P1）のレリーフパターンを有し、金属配線腐食の少ない積層体を得ることができる。
- 該アルカリ可溶性樹脂（A）100質量部に対し、該オキシム系光重合開始剤（B）の含有量が1～20質量部であり、式（1）で表される化合物と式（2）で表される化合物の質量比が1：1～20：1であることで前記の効果を得られ、式（1）で表される化合物と式（2）で表される化合物の質量比は、より好ましくは4：1～20：1である。

[0053]

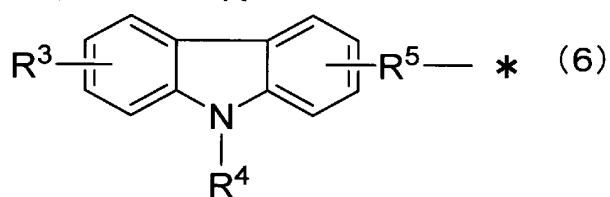
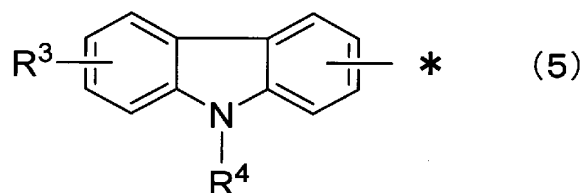
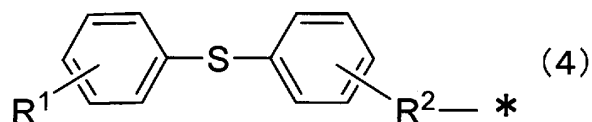
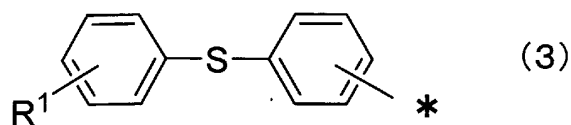
[化7]



[0054] 式(1)中、Arは炭素数6～20のアリール基を表し、Z¹は式(3)～(6)のいずれかで表される有機基を表し、Z²は水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表す。式(2)中、Z³は式(3)～(6)のいずれかで表される有機基を表し、Z⁴は水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表す。

[0055]

[化8]



[0056] 式(3)～(6)中、R¹およびR³は水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表し、R²およびR⁵は炭素数1～20の2価の有機基を表し、R⁴は炭素数1～20の1価の有機基を表す。

[0057] 式(1)で表される化合物としては、1,2-オクタジオン-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-(*o*-ベンゾイルオキシム)、1,2-プロパンジオン-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-(*o*-ベンゾイルオキシム)-3-シクロペンタン、“IRGACURE”（登録商標）OXE-01（商品名、チバスペシャルティケミカルズ（株）製）、PBG-305（商品名、常州強力電子新材料（株）製）などが挙げられる。

[0058] 式(2)で表される化合物としては、1-フェニル-1,2-ブタンジオン-2-(*o*-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1,2-ブ

ロパンジオン-2-(o-(メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、ビス(α -イソニトロプロピオフェノンオキシム)イソフタル、“IRGACURE”(登録商標)OXE-02(商品名、チバスペシャルティケミカルズ(株)製)、アデカアークルズNCI-831、NCI-930(商品名、株式会社ADEKA製)などが挙げられる。

[0059] また、その他の光重合開始剤として酸イオン発生による配線腐食を悪化させない範囲で、以下のような光重合開始剤を使用することができる。

[0060] その他の光重合開始剤としては例えば、ベンゾフェノン、ミヒラズケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類や3,5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ピペリドンなどのベンジリデン類、7-ジエチルアミノ-3-テノニルクマリンなどのクマリン類、2-tert-ブチルアントラキノンなどのアントラキノン類、ベンゾインメチルエーテルなどのベンゾイン類、エチレングリコールジ(3-メルカプトプロピオネート)などのメルカプト類、N-フェニルグリシンなどのグリシン類、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンなどの α -アミノアルキルフェノン類などが挙げられる。

[0061] オキシム系光重合開始剤(B)の含有量は、アルカリ可溶性樹脂(A)の総量100質量部に対して、0.1~40質量部が好ましい。0.1質量部以上であると、光照射により十分なラジカルが発生し、感度が向上する点で好ましく、40質量部以下であると、良好な加工性が得られ、酸イオン含有量の合計溶出量が2000ppm以下の積層体を得ることができる。酸イオン含有量を抑えつつ高い感度を得るため、オキシム系光重合開始剤(B)の含有量は、アルカリ可溶性樹脂(A)の総量100質量部に対して、5~20質量部であることがより好ましい。

[0062] 本発明においてアルカリ可溶性とは、現像液としてのアルカリ水溶液への

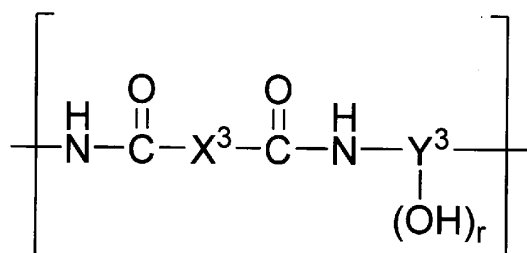
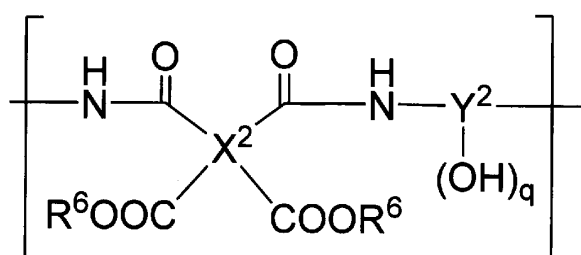
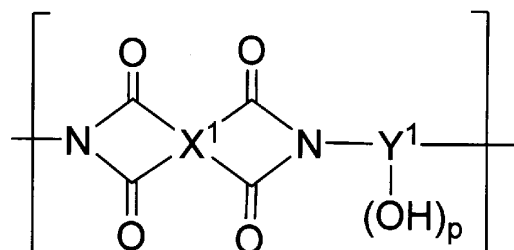
溶解速度が50 nm/分以上であることをいう。詳細には、 γ -ブチロラクトンに樹脂を溶解した溶液をシリコンウエハ上に塗布し、120℃のホットプレート上で4分間プリベークを行って膜厚10 μ m $\pm$ 0.5 μ mのプリベーク膜を形成し、前記プリベーク膜を23 $\pm$ 1℃の2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、1質量%水酸化カリウム水溶液、1質量%水酸化ナトリウム水溶液のいずれかから選ばれるアルカリ水溶液に1分間浸漬した後、純水でリンス処理したときの膜厚減少から求められる溶解速度が50 nm/分以上であることをいう。

[0063] 前記アルカリ可溶性樹脂(A)はポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミド、これらいずれかの前駆体、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリヒドロキシスチレン、およびそれらの共重合体からなる群より選択される少なくとも1種類の樹脂を含有することが好ましく、特にポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドを含有することが好ましい。これらの樹脂を含有することで、絶縁性、耐熱性、高温保存や熱衝撃などに対する信頼性の高い硬化物を得ることができる。

[0064] 前記アルカリ可溶性樹脂(A)は、下記で表される繰り返し単位のうち少なくとも一つの繰り返し単位を有することが好ましい。

[0065]

[化9]



[0066] 繰り返し単位における X^1 および X^2 はそれぞれ酸二無水物残基、 X^3 はジカルボン酸残基を表し、 Y^1 (OH)_pおよび Y^2 (OH)_qおよび Y^3 (OH)_rはそれぞれジアミン残基を表す。 p および q および r はそれぞれ0～4の範囲の整数を表し、 R^6 は水素原子または炭素数1～10の1価の有機基を表す。上記で表される繰り返し単位のうち少なくとも一つの繰り返し単位を有することで、耐熱性の高い積層体を得ることができる。

前記酸二無水物およびジアミンとしては公知の物を使用することができる。

[0067] アルカリ可溶性樹脂(A)は、公知のモノアミン、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物で主鎖末端を封止し

てもよい。

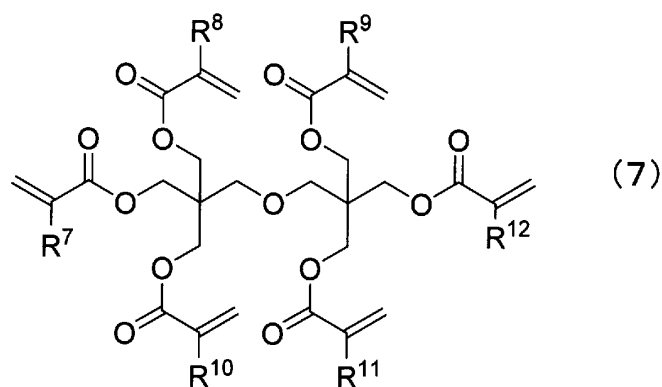
[0068] アルカリ可溶性樹脂（A）の重量平均分子量（Mw）はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算で、展開溶媒をN-メチル-2-ピロリドン99.3質量%、塩化リチウム0.2質量%、リン酸0.5質量%としたとき、Mwは3000以上であれば加熱処理によって硬化物を得られやすい。高い伸度、耐熱性を有する硬化物を得るために、より好ましくは10000以上、さらには20000以上であることが好ましい。また、20000以下であれば感光性樹脂として加工が可能であり、良好なパターン加工性を得るために、より好ましくは10000以下、さらには7000以下であることが好ましい。

[0069] ラジカル重合性化合物（C）とは、分子内にラジカル重合可能な官能基を一つ以上有する化合物をいう。ラジカル重合性化合物（C）としては、具体的には、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、1,10-デカンジオールジメタクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリス

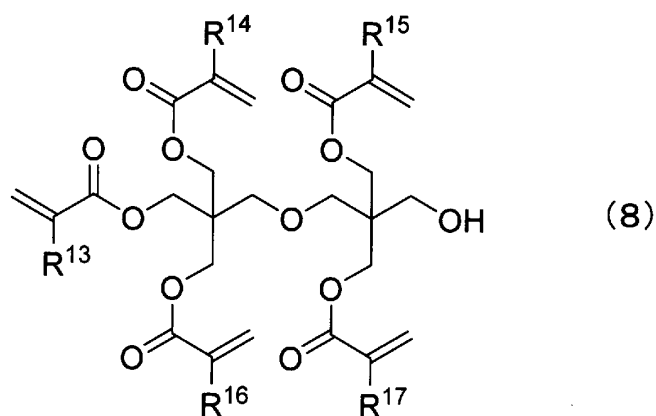
リトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート 1, 3-ジアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、1, 3-ジメタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、N, N-メチレンビスアクリルアミド、BP-6EM、DCP-A（商品名、共栄社化学株式会社製）、AH-600（商品名、共栄社化学（株）製）、AT-600（商品名、共栄社化学（株）製）、UA-306H（商品名、共栄社化学（株）製）、UA-306T（商品名、共栄社化学（株）製）、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジメタクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性ジアクリレート、“アロニックス”（登録商標）M-315（商品名、東亜合成（株）製）などのイソシアヌル酸エチレンオキシド変性トリアクリレートなどが挙げられる。これらの中でも、ラジカル重合性化合物（C）は、式（7）で表される化合物および式（8）で表される化合物を含有し、式（7）で表される化合物と式（8）で表される化合物の質量比が1：9～5：5であることが好ましい。

[0070]

[化10]



(7)



(8)

[0071] 式(7)および式(8)中、R⁷～R¹⁷はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。

ラジカル重合性化合物(C)が、式(7)で表される化合物および式(8)で表される化合物を上記の質量比で含有することで、積層体における有機絶縁膜(P1)のレリーフパターンと金属配線(M2)がなす角を小さくしながら、膜厚が0.5～4 μmの薄膜においても高感度な感光性樹脂組成物を得ることができる。

[0072] 式(7)で表される化合物および式(8)で表される化合物の合計質量は、ラジカル重合性化合物(C)100質量部に対して、10～50質量部と

することが好ましく、この範囲であることで、高感度の感光性樹脂組成物、高耐薬品性、高耐熱性の積層体を得ることができる。

[0073] ラジカル重合性化合物 (C) の含有量は、アルカリ可溶性樹脂 (A) 100質量部に対して、5～200質量部とすることが好ましく、相溶性の点から5～150質量部とすることがより好ましい。ラジカル重合性化合物 (C) の含有量を、アルカリ可溶性樹脂 (A) 100質量部に対して、5質量部以上とすることで、現像時の露光部の溶出を防ぎ、現像後の残膜率の高い樹脂組成物を得ることができる。ラジカル重合性化合物 (C) の含有量を、アルカリ可溶性樹脂 (A) 100質量部に対して、200質量部以下とすることで、膜形成時の膜の白化を抑えることができる。

[0074] 前記熱架橋性化合物 (D) とは、ラジカル重合性化合物 (C) 以外の、樹脂および同種分子と結合可能な架橋性基を有する化合物をいう。ラジカル重合性基と熱架橋性基をともに持つ化合物はラジカル重合性化合物 (C) とする。熱架橋性化合物 (D) としては、多官能エポキシ基含有化合物 (D-1) や多官能アルコキシメチル基含有化合物 (D-2) などが挙げられる。前記熱架橋性化合物 (D) を含有することで、熱処理時に樹脂および同種分子と縮合反応して架橋構造体とし、耐薬品性の高い硬化物を得ることができる。多官能エポキシ基含有化合物 (D-1) は酸イオンを低減しつつ耐薬品性を得ることができるがアルカリ可溶性を低下させる傾向がある。一方多官能アルコキシメチル基含有化合物 (D-2) は高い耐薬品性を得られるが、不純物として蟻酸イオンなどを含みやすい。このため、これらの化合物を適切な量含有することが好ましい。

[0075] 熱架橋性化合物 (D) の含有量はアルカリ可溶性樹脂 (A) 100質量部に対し、1～50質量部であることが好ましい。また、熱架橋性化合物 (D) は、多官能エポキシ基含有化合物 (D-1) および多官能アルコキシメチル基含有化合物 (D-2) を含有し、アルカリ可溶性樹脂 (A) 100質量部に対し、多官能エポキシ基含有化合物 (D-1) の含有量が5～30質量部であり、多官能アルコキシメチル基含有化合物 (D-2) の含有量が1～

10質量部であることが好ましい。

[0076] 多官能エポキシ基含有化合物(D-1)および多官能アルコキシメチル基含有化合物(D-2)の含有量をこの範囲とすることにより、酸イオン含有量を抑えながら、耐薬品性の高い積層体を得ることができる。

[0077] 多官能エポキシ基含有化合物(D-1)としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、プロピレングリコールジグリシジルエーテル等のアルキレングリコール型エポキシ樹脂、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコール型エポキシ樹脂、ポリメチル(グリシジロキシプロピル)シロキサン等のエポキシ基含有シリコンなどを挙げることができるが、これらに限定されない。

[0078] 具体的には、TECHMORE VG3101L(商品名、(株)プリンテック製)“TEPIC”(登録商標)VL、“TEPIC”(登録商標)UC(商品名、日産化学工業(株)製)、“エピクロン”(登録商標)850-S、“エピクロン”(登録商標)HP-4032、“エピクロン”(登録商標)HP-7200、“エピクロン”(登録商標)HP-820、“エピクロン”(登録商標)HP-4700、“エピクロン”(登録商標)EXA-4710、“エピクロン”(登録商標)HP-4770、“エピクロン”(登録商標)EXA-859CRP、“エピクロン”(登録商標)EXA-1514、“エピクロン”(登録商標)EXA-4880、“エピクロン”(登録商標)EXA-4850-150、“エピクロン”(登録商標)EXA-4850-1000、“エピクロン”(登録商標)EXA-4816、“エピクロン”(登録商標)EXA-4822(以上商品名、大日本インキ化学工業(株)製)、リカレジン(登録商標)BEO-60E(商品名、新日本理化株式会社)、EP-4003S、EP-4000S(以上商品名、(株)ADEKA製)などが挙げられる。

[0079] 多官能アルコキシメチル基含有化合物(D-2)として具体的には、官能基を2つ有するものとしてDM-BI25X-F、46DMOC、46DMOIPP、46DMOEP(以上、商品名、旭有機材工業(株)製)、DM

LMBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PC、DML-PCHP、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、DML-OC、ジメチロール-Bis-C、ジメチロール-BisOC-P、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MB25、DML-MTrisPC、DML-Bis25X-34XL、DML-Bis25X-PCHP（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、“ニカラック”（登録商標）MX-290（商品名、（株）三和ケミカル製）、B-a型ベンゾオキサジン、B-m型ベンゾオキサジン（以上、商品名、四国化成工業（株）製）、2,6-ジメトキシメチル-4-tert-ブチルフェノール、2,6-ジメトキシメチル-p-クレゾール、2,6-ジアセトキシメチル-p-クレゾールなど、3つ有するものとしてTrimL-P、TrimL-35XL、TrimL-TrisCR-HAP（以上、商品名、本州化学工業（株）製）など、4つ有するものとしてTM-BIP-A（商品名、旭有機材工業（株）製）、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、“ニカラック”（登録商標）MX-280、“ニカラック”（登録商標）MX-270（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）など、6つ有するものとしてHML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、“ニカラック”（登録商標）MW-390、“ニカラック”（登録商標）MW-100LM（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）が挙げられる。

[0080] その他、前記感光性樹脂組成物は、公知の界面活性剤や密着改良剤を含有してもよく、これにより基板との濡れ性や密着性を向上させることができる。

[0081] また、前記感光性樹脂組成物は溶剤を含有する。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、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、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N, N'-ジメチルプロピレン尿素、N, N-ジメチルイソ酪酸アミド、N, N-ジメチルプロパンアミド、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、N, N-ジメチルラクタアミドなどの非プロトン性極性溶媒や、芳香族炭化水素類等が挙げられる。感光性樹脂組成物はこれらを2種以上含有してもよい。

[0082] 上記溶剤の含有量によって感光性樹脂組成物の固形分濃度、粘度を調整するが、有機絶縁膜(P1)を形成するための感光性樹脂組成物の固形分濃度は30～50質量%が好ましく、粘度は50～300 mPa・sが好ましい。ここで固形分濃度とは、感光性樹脂組成物100質量%に対する、溶剤以外のすべての化合物の総量の質量%を指す。従って上記溶剤の含有量は感光性樹脂組成物100質量%に対して、50～70質量%であることが好ましい。この範囲であれば膜厚が0.5～4 μmの有機絶縁膜(P1)のレリーフパターンを均一な膜厚で形成することができる。

[0083] 有機絶縁膜(P1)を得るための感光性樹脂組成物としては前記の感光性樹脂組成物のほか、有機膜のイオン溶出量を増加させない範囲で、カチオン重合開始剤として光酸発生剤と、カチオン重合性化合物としてエポキシ化合物、オキセタン化合物を用いた感光性樹脂組成物を用いることもできる。

[0084] 本発明の積層体の製造方法は、圧電体基板上に、金属配線(M1)を形成する工程(1)と、感光性樹脂組成物を該圧電体基板と金属配線(M1)の上に塗布し、80～130℃に加熱し乾燥して基板上に感光性樹脂膜を形成する工程(2)と、マスクを介して150～2000 mJ/cm²の露光量で感光性樹脂膜を露光する工程(3)と、露光後の感光性樹脂膜を80～130℃に加熱する工程(4)と、感光性樹脂膜の未露光部をアルカリ水溶液で除去して現像する工程(5)と、現像後の感光性樹脂膜を200～280℃で加熱処理し、有機絶縁膜(P1)のレリーフパターンを形成する工程(6)と、該圧電体基板と有機絶縁膜(P1)の上に金属配線(M2)を形成する工程(7)をこの順に含む。

[0085] 本発明の積層体の製造方法について詳細を説明する。

工程（１）として、圧電体基板上に、金属配線（Ｍ１）を形成する。金属配線（Ｍ１）の形成方法の一例としては圧電体基板上にチタンなどのスパッタ膜をシード層として形成した上に、さらにアルミニウムや銅のスパッタ膜を形成する。感光性のレジストを用いて開口部の金属を除去するか、レジストの開口部にアルミニウムや銅をめっき成長させ、金属配線を形成した後、剥離液によるレジストの除去と、エッチング液によるシード層の除去を行う。

[0086] 次に工程（２）として圧電体基板と金属配線（Ｍ１）の上に感光性樹脂組成物をスピコートなどにより塗布し、ホットプレートを用いて８０～１３０℃に加熱し乾燥して基板上に感光性樹脂膜を形成する。その他の塗布方法としてはスプレー塗布、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の方法が挙げられる。

[0087] 次に工程（３）としてアライナーやステッパー装置を用いてマスクを介して、金属配線（Ｍ１）上の感光性樹脂膜を露光する。露光に用いられる化学線は水銀灯のｉ線（３６５ｎｍ）、ｈ線（４０５ｎｍ）、ｇ線（４３６ｎｍ）を用いることが好ましい。感光性樹脂膜や基板の温度上昇を抑えながら感光性樹脂膜を十分に硬化させるため、１５０～２０００ｍＪ／ｃｍ^２の露光量で露光する。

[0088] 次に工程（４）として、露光後の感光性樹脂膜を８０～１３０℃に加熱する。この工程により感光性樹脂膜の露光部の硬化反応を促進させることができる。ナフトキノンジアジド化合物（Ｅ）などを含有するポジ型の感光性樹脂組成物の場合は、工程（４）は行わなくてもよい。

[0089] 次に工程（５）として、感光性樹脂膜の未露光部をアルカリ水溶液で除去して現像する。現像液としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、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。

[0090] 次に工程（６）として、現像後の感光性樹脂膜を２００～２８０℃で加熱処理し、有機絶縁膜（Ｐ１）のレリーフパターンを形成する。加熱処理は窒素雰囲気下のオープンを用いることが好ましい。加熱処理の方法の一例として、５０℃から４℃／分の速度で昇温し、１４０℃で３０分加熱処理し、さらに４℃／分の速度で昇温し、２００℃で６０分加熱処理する方法が挙げられる。加熱処理温度としては基板へのダメージを低減し、かつ良好な有機膜特性を得られる点で、２００～３５０℃が好ましく、２００～２８０℃がより好ましい。

[0091] 最後に、工程（７）として圧電体基板と有機絶縁膜（Ｐ１）の上に金属配線（Ｍ２）を形成する。圧電基板上の金属配線（Ｍ１）と金属配線（Ｍ２）は有機絶縁膜（Ｐ１）のレリーフパターンを挟んで交差することで、短絡することなく自由な配線設計をすることができる。金属配線（Ｍ２）の形成方法は工程（１）と同様にして行う。

[0092] 前記工程（５）において、８０秒現像したときと１４０秒現像したときの感光性樹脂膜の露光部の膜厚差が０．２０μm以下であることが好ましい。８０秒現像したときと１４０秒現像したときの感光性樹脂膜の露光部の膜厚差が０．２０μm以下であることで、膜厚が均一で、耐薬品性、絶縁性の高い積層体を得られる。

[0093] 本発明の積層体の製造方法は、前記工程（５）と工程（６）の間に、現像後の感光性樹脂膜を１００℃以下の温度から１０℃／分以上の昇温速度で１５０～２００℃に加熱する工程（５－１）を含んでもよい。１５０～２００℃に加熱時、感光性樹脂膜のレリーフパターンの端部が軟化するため圧電体基板と金属配線（Ｍ１）が接する面と、有機絶縁膜（Ｐ１）のレリーフパターンと金属配線（Ｍ２）が接する面がなす角を小さくすることができる。加

熱方法は、昇温速度を大きくするため、 100°C 以下の感光性樹脂膜を $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ に温めたホットプレート上にのせることが好ましい。一例として、現像後の感光性樹脂膜を 170°C のホットプレートにのせ、5分加熱した後、室温まで冷却する方法が挙げられる。

[0094] また、前記工程（5）と工程（6）の間に、現像後の感光性樹脂膜を $1000\sim 3000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光する工程（5-2）を含んでもよい。工程（3）の露光時に分解されないまま硬化膜中に残留したオキシム系光重合開始剤（B）は、高温高湿下における酸イオン発生源となる。工程（5-2）を含むことで、工程（3）の露光時に分解しなかったオキシム系光重合開始剤（B）を分解させ、積層体としての酸イオン溶出量を低減することができる。基板の温度上昇の抑えるため $1000\sim 2000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ が好ましい。

[0095] 工程（5-1）と工程（5-2）を両方行う場合、工程（5-1）と工程（5-2）はどちらを先に行っても構わない。

[0096] 本発明の積層体は中空構造体の基板として用いることができる。本発明の中空構造体は前記積層体と中空構造支持材（P2）と中空構造屋根材（P3）を有する。中空構造支持材（P2）および中空構造屋根材（P3）は、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミド、これらいずれかの前駆体およびそれらの共重合体からなる群より選択される少なくとも1種類のアルカリ可溶性樹脂を含有する有機膜であることが好ましい。これらの樹脂を含有することで耐熱性の高い中空構造体を形成することができる。

[0097] 前記中空構造体において、前記イオン溶出量の測定方法で前記膜厚が $0.5\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ の有機絶縁膜（P1）と前記中空構造支持材（P2）と前記中空構造屋根材（P3）をそれぞれ単独で評価したときに、前記膜厚が $0.5\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ の有機絶縁膜（P1）と前記中空構造支持材（P2）と前記中空構造屋根材（P3）のイオン溶出量の合計が 2000 ppm 以下であることが好ましい。

[0098] 前記イオン溶出量の測定方法で前記中空構造体を評価するとき、有機膜と

は前記膜厚が $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$ の有機絶縁膜（P1）または前記中空構造支持材（P2）または前記中空構造屋根材（P3）のことを指す。

有機絶縁膜（P1）と中空構造支持材（P2）と中空構造屋根材（P3）のイオン溶出量の合計が 2000 ppm 以下であることで、中空構造内部の金属配線の腐食を抑制することができる。

本発明の電子部品は、前記中空構造体を有する。前記中空構造体を有することで、腐食が抑制され劣化の少ない電子部品を得ることができる。中空構造体を有する電子部品としては、MEMS等が挙げられる。

[0099] 中空構造支持材（P2）および中空構造屋根材（P3）は有機絶縁膜（P1）と同様に感光性樹脂組成物を硬化させることで形成することができる。中空構造支持材（P2）の膜厚は $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましく、中空構造支持材（P2）を得るための感光性樹脂組成物は液状またはシート状であることが好ましい。中空構造支持材（P2）を得るための感光性樹脂組成物を液状で使用する場合、固形分濃度は $50 \sim 60$ 質量％であることが好ましく、粘度は $500 \sim 3000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。この範囲であることで、均一な厚みで、膜厚 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の中空構造支持材（P2）を形成することができる。

[0100] 中空構造屋根材（P3）の膜厚は $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、中空構造屋根材（P3）を得るための感光性樹脂組成物はシート状であることが好ましい。感光性シートは後述の方法で作成する。

[0101] 中空構造支持材（P2）を得るための感光性樹脂組成物の塗布方法としてはスピncerコーターを用いた回転塗布、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の方法が挙げられる。次に塗布した基板を乾燥して、感光性樹脂膜を得る。乾燥はオーブン、ホットプレート、赤外線などを使用し、 $50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で1分間～数時間行うことが好ましい。

[0102] 中空構造支持材（P 2）および中空構造屋根材（P 3）を得るための感光性樹脂組成物を感光性シートとして使用する場合は、感光性樹脂組成物を基材上に塗布し、これを乾燥することにより有機溶剤を除去し、感光性シートを製造する。

[0103] 感光性樹脂組成物を塗布する基材にはPETフィルムなどを用いることができる。感光性シートをシリコンウエハなどの基板に貼り合わせて用いる際に、基材であるPETフィルムを剥離除去する必要がある場合は、表面にシリコン樹脂などの離型剤がコーティングされているPETフィルムを用いると、容易に感光性シートとPETフィルムを剥離できるので好ましい。

[0104] 感光性樹脂組成物をPETフィルム上へ塗布する方法としては、スクリーン印刷、スプレーコーター、バーコーター、ブレードコーター、ダイコーター、スピンコーターなどを用いることができる。有機溶剤を除去する方法としては、オープンやホットプレートによる加熱の他、真空乾燥、赤外線やマイクロ波などの電磁波による加熱などが挙げられる。ここで、有機溶剤の除去が不十分である場合、次の硬化処理により得られる硬化物が未硬化状態となったり、熱特性が不良となったりすることがある。PETフィルムの厚みは特に限定されないが、作業性の観点から、30～80 μm の範囲であることが好ましい。また、感光性シートの表面を大気中のゴミ等から保護するために、表面にカバーフィルムを貼り合わせてもよい。また、感光性樹脂組成物の固形分濃度が低く、所望する膜厚の感光性シートを作製できない場合は、有機溶媒除去後の感光性シートを2枚以上貼り合わせてもよい。

[0105] 上記の方法にて製造した感光性シートを別の基材上に貼り合わせる場合は、ロールラミネーターや真空ラミネーターなどのラミネート装置を使用しても、ホットプレート上で加熱した基板にゴムローラーを用いて手動で貼り合わせてもよい。基板へ貼り合わせた後、十分に冷却してからPETフィルムを剥離する。

液状の感光性樹脂組成物を基材に塗布し乾燥して得られた感光性樹脂膜、または基板にラミネートした感光性シートは、前記積層体を形成する方法に記

載の工程（３）～工程（６）と同様の工程によって硬化物とする。

[0106] 本発明の積層体および中空構造体について図を用いて説明する。

図１は本発明の積層体を圧電体基板１の上面から見た図である。金属配線（Ｍ２）４は金属配線（Ｍ１）２と同一の圧電体基板１上に形成される配線であり、金属配線（Ｍ１）２と交差する箇所において、有機絶縁膜（Ｐ１）３によって金属配線（Ｍ１）２から絶縁される。aとbを結ぶ線における圧電体基板に垂直な断面を図２に示す。圧電体基板と金属配線（Ｍ１）が接する面と、有機絶縁膜（Ｐ１）のレリーフパターンと金属配線（Ｍ２）が接する面がなす角とは、圧電体基板上における有機絶縁膜（Ｐ１）のレリーフパターンのテーパ角のことであり、図２中のcで表される角である。図３は本発明の積層体を７で示す部位に有し、中空構造支持材５と中空構造屋根材６によって形成された中空構造体を表す。

実施例

[0107] 以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

まず、各実施例および比較例における評価方法について説明する。

[0108] （１）有機絶縁膜（Ｐ１）のイオン溶出量と導電率の評価

まず有機絶縁膜（Ｐ１）の硬化物を以下の方法で作成した。

感光性ワニス、コンマロールコーターを用いて膜厚 $38\mu\text{m}$ のPETフィルム上に塗布し、 80°C で８分間乾燥を行った後、保護フィルムとして、膜厚 $10\mu\text{m}$ のPPフィルムをラミネートし、感光性シートを得た。感光性シートの膜厚は $30\mu\text{m}$ となるように調整した。

[0109] この感光性シートを 120°C のホットプレート上で加熱したPTFEフィルムにゴムローラーを用いて張り合わせた後、PETフィルムを剥がし、PTFEフィルム上の感光性シートを、イナータオープンを用いて、窒素気流下において酸素濃度 20ppm 以下で毎分 3.5°C の昇温速度で 250°C まで昇温し、 250°C で１時間加熱処理を行い、硬化物を得た。

[0110] 次に、PTFEフィルムから剥がした硬化物を、液体窒素を用いて凍結粉

砕した後、2.0 gを測りとり20 gの純水とともにP T F E製の密閉式耐圧分解容器に入れ、高度加速寿命試験装置（飽和型プレッシャークッカーテスト装置）を用いて121℃、湿度100%、2気圧の条件で20時間保存した。抽出液の上澄みを0.45 μm孔径のメンブレンフィルターで濾過して検液とした。

[0111] 次に、日本工業規格J I S K 0127（2013）イオンクロマトグラフィ通則イオンクロマトグラフ法に従いイオンクロマト分析装置（ダイオネクス社製 I C S - 3000）に蟻酸イオンと酢酸イオンとプロピオン酸イオンと硫酸イオンの標準液をそれぞれ導入し、検量線を作成した。検液25 μLを導入し、得られたピークと検量線から、検液中の蟻酸イオンと酢酸イオンとプロピオン酸イオンと硫酸イオンそれぞれの濃度を求め、溶出イオン質量の合計量を求めた。有機膜の質量に対する溶出イオン質量として求めたイオン溶出量が500 ppm以下であるものをA、500 ppm超2000 ppm以下であるものをB、2000 ppm超であるものをCとした。また、同イオンクロマト分析装置で測定された検液の導電率が300 μS / cm以下であるものをA、300 μS / cm超500 μS / cm以下であるものをB、500 μS / cm超であるものをCとした。

[0112] （2）有機絶縁膜（P1）の耐熱性評価

（1）においてP T F Eフィルムから剥がした硬化物を15 mg測り取り、熱重量測定装置（島津製作所製 T G A - 50）を用いて昇温速度10℃ / 分の条件で25℃から400℃まで昇温し、耐熱性を評価した。昇温前の重量から5%重量が減少するときの温度が350℃以上のものをA、350℃未満300℃以上のものをB、300℃未満のものをCとした。

[0113] （3）積層体の評価

（3-1）積層体の作成

タンタル酸リチウム基板上に、スパッタリング法により厚さ50 nmのチタンを下地としてパターンニングしたレジストを使用した電解めっき法により、厚さ1 μmの銅スパッタ膜を形成した。スパッタ膜上にレジストパターンを

介したエッチングにより $100\mu\text{m}$ 間隔で幅 $30\mu\text{m}$ の Cu 配線パターンを金属配線 (M1) として形成した。

[0114] タンタル酸リチウム基板と金属配線 (M1) の上からスピコートを用いて粘度 $50\sim 300\text{mPa}\cdot\text{s}$ の感光性ワニスを塗布し、ホットプレートを用いて 120°C で3分間ベークすることにより、感光性樹脂膜を得た。次に $40\mu\text{m}$ 間隔で $90\mu\text{m}$ 四方の正方形のパターンを有するマスクを使用し、ghi アライナーを用いて $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光した。露光後、2.38質量%のテトラメチルアンモニウム (TMAH) 水溶液で100秒間現像し、ついで純水でリンスして、膜厚が $2.0\sim 4.0\mu\text{m}$ 、 $90\mu\text{m}$ 四方の正方形の残しパターンを金属配線 (M1) 上に形成した。イナートオープンを用いて、窒素気流下において酸素濃度 20ppm 以下で毎分 3.5°C の昇温速度で 250°C まで昇温し、 250°C で1時間加熱処理を行い、有機絶縁膜 (P1) のレリーフパターンを形成した。

[0115] タンタル酸リチウム基板と金属配線 (M1)、有機絶縁膜 (P1) のレリーフパターンの上にスパッタリング法により 50nm のチタンをスパッタし、パターンニングしたレジストを使用した電解めっき法により、有機絶縁膜 (P1) のレリーフパターンを介して金属配線 (M1) と交差するように厚さ $2\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 間隔で幅 $30\mu\text{m}$ の Cu 配線パターンを金属配線 (M2) として形成した。以上により、圧電体基板上に有機絶縁膜 (P1) のレリーフパターンを介して金属配線 (M1) と金属配線 (M2) が格子状に交差した配線パターンを有する積層体を得た。

[0116] (3-2) 有機絶縁膜 (P1) のテーパ角の評価

(3-1) で作成した積層体を、タンタル酸リチウム基板と垂直にダイシング装置で切断し、タンタル酸リチウム基板と金属配線 (M1) が接する面と、有機絶縁膜 (P1) のレリーフパターンと金属配線 (M2) が接する面がなす角を走査型電子顕微鏡 (日立製作所製 S-4800) で観察し、テーパ角として評価した。 $20\sim 50^\circ$ であるものをA、 50° 超 60° 以下であるものをB、 20° 未満または 60° 超であるものをCとした。

[0117] (3-3) 有機絶縁膜 (P 1) の現像膜減り変動評価

(3-1) において、感光性樹脂膜の現像時間を 80 秒としたときの露光部の現像前後の膜厚差 ΔT_{80} (現像前の膜厚 - 現像後の膜厚) と 140 秒としたときの露光部の現像前後の膜厚差 ΔT_{140} (現像前の膜厚 - 現像後の膜厚) の差 ($\Delta T_{140} - \Delta T_{80}$) を現像膜減り変動量として、現像膜減り変動量の絶対値が $0.2 \mu\text{m}$ 以下であるものを A、 $0.2 \mu\text{m}$ 超 $0.6 \mu\text{m}$ 以下であるものを B、 $0.6 \mu\text{m}$ 超であるものを C とした。

[0118] (3-4) 有機絶縁膜 (P 1) の耐薬品性

(3-1) で得られた積層体を 70°C の N-メチルピロリドンに 30 分浸漬した。(浸漬後の有機絶縁膜 (P 1) の膜厚) - (浸漬前の有機絶縁膜 (P 1) の膜厚) を測定し、 $0.2 \mu\text{m}$ 以下であるものを A、 $0.2 \mu\text{m}$ 超 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であるものを B、 $0.5 \mu\text{m}$ 超であるものを C とした。

[0119] (4) 中空構造体の評価

(4-1) 中空構造支持材 (P 2) および中空構造屋根材 (P 3) のイオン溶出量の測定

まず中空構造支持材 (P 2) の硬化物を以下の方法で作成した。

感光性ワニス、コンマロールコーターを用いて膜厚 $38 \mu\text{m}$ の PET フィルム上に塗布し、 80°C で 8 分間乾燥を行った後、保護フィルムとして、膜厚 $10 \mu\text{m}$ の PP フィルムをラミネートし、感光性シートを得た。感光性シートの膜厚は $30 \mu\text{m}$ となるように調整した。

[0120] この感光性シートを 120°C のホットプレート上で加熱した PTFE フィルムにゴムローラーを用いて張り合わせた後、PET フィルムを剥がし、PTFE フィルム上の感光性シートを、イナートオープンを用いて、窒素気流下において酸素濃度 20 ppm 以下で毎分 3.5°C の昇温速度で 200°C まで昇温し、 200°C で 1 時間加熱処理を行い、硬化物を得た。

中空構造屋根材 (P 3) の硬化物は感光性シートを用いて中空構造支持材 (P 2) の硬化物と同様に作成した。

中空構造支持材 (P 2) と中空構造屋根材 (P 3) の硬化物それぞれについ

て、(1)と同様にイオン溶出量を測定した。

[0121] (4-2) 中空構造体の形成

(3-1) で得られた積層体上にスピンコーターを用いて感光性ワニスを塗布し、ホットプレートを用いて120℃で3分間ベークすることにより、プリベーク膜を得た。次に500μm間隔で幅30μmの格子状のパターンを有するマスクを使用し、ghiアライナーを用いて500mJ/cm²で露光した。露光後、2.38質量%のテトラメチルアンモニウム(TMAH)水溶液で150秒間現像し、ついで純水でリンスして、膜厚が10μm、幅30μm、500μm間隔の格子状の残しパターンを有する現像膜を得た。現像膜を、イナートオープンを用いて、窒素気流下において酸素濃度20ppm以下で毎分3.5℃の昇温速度で200℃まで昇温し、200℃で1時間加熱処理を行い、中空構造支持材(P2)を形成した。

次に、感光性シートを、ラミネート装置((株)タカトリ製、VTM-200M)を用い、ステージ温度80℃、ロール温度80℃、真空度150Pa、貼付速度5mm/秒、貼付圧力0.2Mpaの条件で行った。ghiアライナーを用いて500mJ/cm²露光した後、イナートオープンを用いて、窒素気流下において酸素濃度20ppm以下で毎分3.5℃の昇温速度で200℃まで昇温し、200℃で1時間加熱処理を行い、中空構造屋根材(P3)を形成した中空構造体とした。

[0122] (4-3) 中空構造体の腐食耐性評価

(4-2) で作成した中空構造体を、高度加速寿命試験装置を用いて121℃、湿度100%、2気圧の条件で100時間保存した後、ダイシング装置を用いて中空部分を切断した。基板の銅めっき断面をクロスセクションポリッシャー(JEOL製IB-09010CP)で研磨した後、金属配線(M1)と有機絶縁膜(P1)の境界を走査型電子顕微鏡(日立製作所製S-4800)を用いて観察した。金属配線(M1)上に形成された酸化銅の厚みを測長し、50nm以下であるものをA、50nm超150nm未満であるものをB、150nm以上であるものをCとした。

[0123] 以下の実施例、比較例で使用了化合物の略記号の名称と構造は下記の通りである。

(酸二無水物)

ODPA : 3, 3', 4, 4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物

(ジアミン)

BAHF : 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

SIDA : 1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン

(末端封止剤)

MAP : 3-アミノフェノール

(溶剤)

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

GBL : γ -ブチロラクトン

(オキシム系光重合開始剤)

PBG-305 (商品名、常州強力電子新材料(株)製、式(1)の化合物)

NCI-831 (アデカアークルズ 商品名、株式会社ADEKA製、式(2)の化合物)

OXE-02 ("IRGACURE" 商品名、チバスペシャルティケミカルズ(株)製、式(2)の化合物)

(ラジカル重合性化合物)

M-315 ("アロニックス" 商品名、東亜合成(株)製)

DPHA : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(式(3)の化合物)

DPPA : ジペンタエリスリトールペンタアクリレート(式(4)の化合物)

(熱架橋性化合物)

多官能エポキシ基含有化合物 (D-1) :

VG-3101L (“TECHMORE” VG3101L 商品名、株式会社プリンテック製)

TEPIC-VL (商品名、日産化学工業 (株) 製)

157s70 (“JER” 商品名、三菱化学 (株) 製)

多官能アルコキシメチル基含有化合物 (D-2) :

HMOM-TPHAP (商品名、本州化学工業 (株) 製)

MW-100LM (NIKALAC MW-100LM 商品名、株式会社三和ケミカル製)

(光酸発生剤 (カチオン重合開始剤))

CPI-310B (商品名、サンアプロ (株) 製)

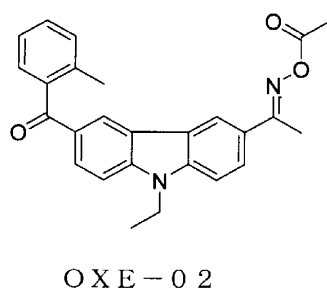
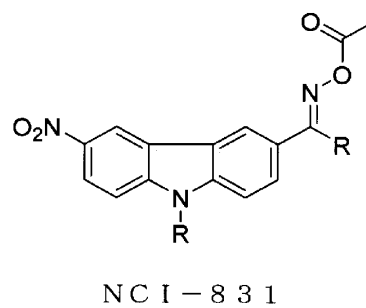
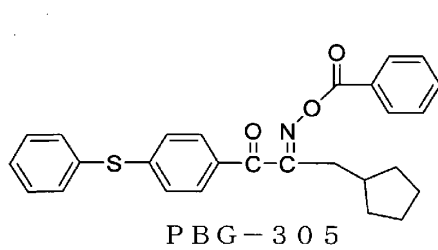
(ナフトキノンジアジド化合物)

ナフトキノンジアジド化合物 A

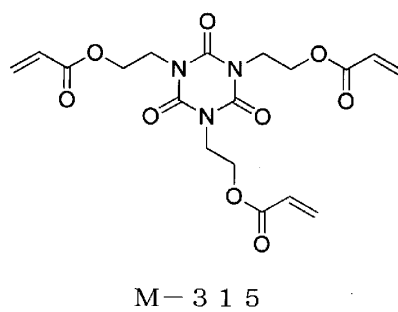
ナフトキノンジアジド化合物 B

[0124]

[化11]

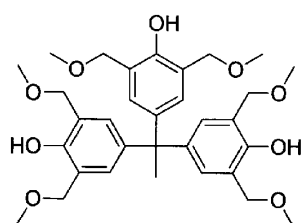


[0125] [化12]

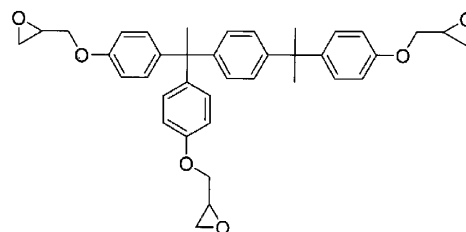


[0126]

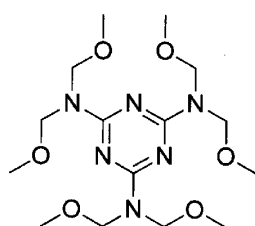
[化13]



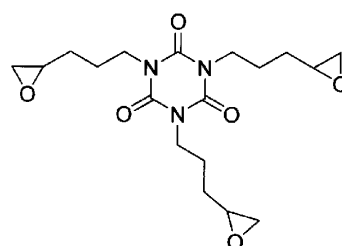
HMOM-TPHAP



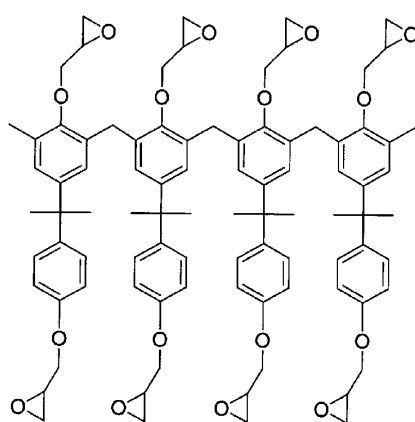
VG-3101L



MW-100LM



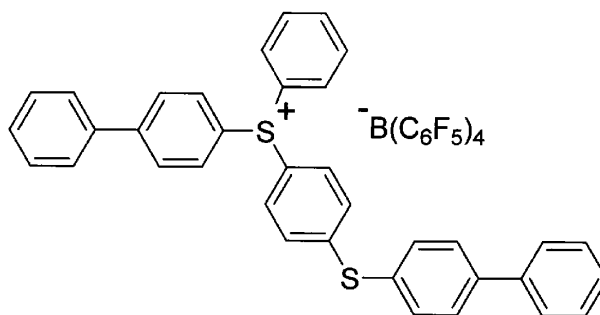
TEPIC-VL



157s70

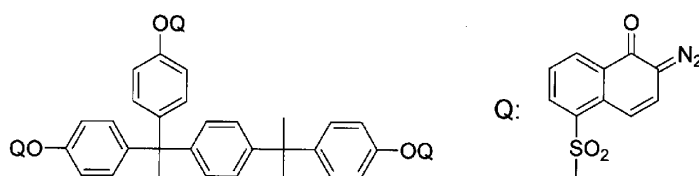
[0127]

[化14]

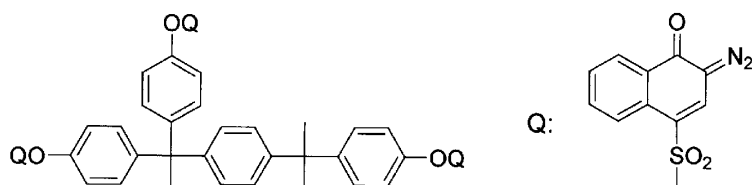


CPI-310B

[0128] [化15]



ナフトキノンジアジド化合物A



ナフトキノンジアジド化合物B

[0129] 合成例1 アルカリ可溶性樹脂(A) 樹脂Aの合成

乾燥窒素気流下、ODPA 15.51 g (0.050 mol)、MAP 1.09 g (0.010 mol) をNMP 100 g に溶解させた。ここにBAHF 15.57 g (0.043 mol)、SiDA 0.62 g (0.003 mol)

をNMP 20 gとともに加えて、60℃で1時間反応させ、次いで200℃で4時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水2 Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、50℃の真空乾燥機で72時間乾燥しポリイミド樹脂Aの粉末を得た。

[0130] 合成例2 アルカリ可溶性樹脂(A)樹脂Bの合成

テトラヒドロフラン500 ml、開始剤としてsec-ブチルリチウム0.01モルを加えた混合溶液に、p-tert-ブトキシスチレンとスチレンをモル比3:1の割合で合計20 gを添加し、3時間攪拌しながら重合させた。重合停止反応は反応溶液にメタノール0.1モルを添加して行った。次にポリマーを精製するために反応混合物をメタノール中に注ぎ、沈降した重合体を乾燥させたところ白色重合体を得られた。更に、アセトン400 mlに溶解し、60℃で少量の濃塩酸を加えて7時間攪拌後、水に注ぎ、ポリマーを沈澱させ、p-tert-ブトキシスチレンを脱保護してヒドロキシスチレンに変換し、洗浄乾燥したところ、精製されたp-ヒドロキシスチレンとスチレンの共重合体であるポリヒドロキシスチレン樹脂Bを得た。

[0131] 合成例3 ナフトキノンジアジド化合物Aの合成

乾燥窒素気流下、Tris-P-PA(商品名、本州化学工業(株)製)21.23 g(0.05モル)と5-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド37.62 g(0.14モル)を1,4-ジオキサン450 gに溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン50 gと混合したトリエチルアミン15.58 g(0.154モル)を、系内が35℃以上にならないように滴下した。滴下後30℃で2時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、ろ液を水に投入した。その後、析出した沈殿をろ過で集めた。この沈殿を真空乾燥機で乾燥させ、下記式で表されるナフトキノンジアジド化合物Aを得た。

[0132] 合成例4 ナフトキノンジアジド化合物Bの合成

乾燥窒素気流下、Tris-P-PA21.23 g(0.05モル)と4-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド37.62 g(0.14モル)

を1, 4-ジオキサン450 gに溶解させ、室温にした。1, 4-ジオキサン50 gと混合したトリエチルアミン15.18 gを用い、合成例3と同様にして下記式で表されるナフトキノンジアジド化合物Bを得た。

[0133] 調製例1～25、28～31 感光性ワニスP1-1～29の調整

表1、2の通りに感光性ワニスの材料を加えて攪拌し、有機絶縁膜(P1)を形成するための感光性ワニスP1-1～29を得た。

[0134]

[表1]

【表1】		感光性フコースマ たばシート	感光性樹脂組成物100質量%に対する各成分の質量%																	感光性フコースマの粘度 (mPa・s)			
			アルカリ可溶性樹脂(A)	オキシン系光重合開始剤(B)		ラジカル重合性化合物(C)		熱硬化性化合物(D-1)				熱硬化性化合物(D-2)		その他の化合物			溶剤						
				樹脂A	樹脂B	式(1)で表される化合物	NCI-831	OXE-02	M-315	DPHA	DPPA	VG-3101L	TEPIC-VL	157s70	HMOM-TPHAP	MW-100LM		ナフキノンジアリド化合物A	ナフキノンジアリド化合物B		CPI-310B		
調製例1	P1-1					2.0				13.7											57	150	
調製例2	P1-2					2.0				13.7					3.4							57	150
調製例3	P1-3					2.0				13.7												57	150
調製例4	P1-4					3.3				13.2												57	150
調製例5	P1-5					3.3	0.3			13.1												57	150
調製例6	P1-6					2.7	0.5			13.3												57	150
調製例7	P1-7					2.5	1.0			12.7					3.2	1.3						57	150
調製例8	P1-8					1.9	1.3			12.8					3.2	1.3						57	150
調製例9	P1-9					5.2	1.3			11.8					2.9	1.2						57	150
調製例10	P1-10					3.2	0.3			12.7			1.3		3.2							57	150
調製例11	P1-11					3.2	0.3			12.7			3.2		1.3							57	150
調製例12	P1-12					3.2	0.3			6.4	1.9	4.5	3.2		1.3							57	150
調製例13	P1-13					3.2	0.3			6.4	3.2	3.2	3.2		1.3							57	150
調製例14	P1-14					3.2	0.3			6.4	5.1	1.3	3.2		1.3							57	150
調製例15	P1-15					3.6	0.4			7.3	5.8	1.5	3.6		1.5							51	300

[0135]

[表2]

【表2】

感光性樹脂組成物100質量%に対する各成分の質量%																	
感光性ワニスまたはシート	アルカリ可溶性樹脂 (A)		オキシン系光重合開始剤 (B)		ラジカル重合性化合物 (C)			熱硬化性化合物 (D-1)			熱硬化性化合物 (D-2)		その他の化合物			溶剤	感光性ワニスの粘度 (mPa・s)
	式(1)で表される化合物	式(2)で表される化合物	OXE-02	M-315	DPHA	DPPA	VG-3101L	TEPIC-VL	HMOM-TPHAP	MW-100LM	ナフトキノンジアジド化合物A	ナフトキノンジアジド化合物B	CPI-310B				
	樹脂A	樹脂B	PBG-305	NCI-831										GB	L		
調製例 1 6	P1-16	28.6								1.6		4.1	1.6	3.9		60	150
調製例 1 7	P1-17	33.6								1.9		4.8	1.9			53	300
調製例 1 8	P1-18	28.6								1.6		4.1	1.6		3.9	60	150
調製例 1 9	P1-19	16.4								16.4					1.3	55	150
調製例 2 0	P1-20										5.8	26.2			1.2	55	150
調製例 2 1	P1-21	15.9	3.4	0.3		13.8			3.4			1.4				57	150
調製例 2 2	P1-22	22.5		3.2		12.8						1.3	3.2			57	150
調製例 2 3	P1-23	22.5			3.2	12.8						1.3	3.2			57	150
調製例 2 4	P1-24	22.5	1.3	1.9		12.8						1.3	3.2			57	150
調製例 2 5	P1-25	21.5	1.2	1.8		12.3			3.1			3.1				57	150
調製例 2 6	P2-1	32.8	3.8			18.8						4.7				40	2000
調製例 2 7	P3-1	32.8	3.8			18.8						4.7				40	—
調製例 2 8	P1-26	25.9							1.5			3.7	1.5	7.1		60	150
調製例 2 9	P1-27	30.8							1.8			4.4	1.8	1.3		60	150
調製例 3 0	P1-28	24.2	0.1	0.1		13.8			3.5			1.4				57	150
調製例 3 1	P1-29	21.5	3.1	1.8		12.3			3.1			1.2				57	150

[0136] 調製例 2 6 感光性ワニス P 2 - 1 の調整

表 1、2 の通りに感光性ワニスの材料を加えて攪拌し、中空構造支持材（P 2）を形成するための感光性ワニス P 2-1 を得た。

[0137] 調製例 2 7 感光性シート P 3-1 の調整

表 1、2 の通りに感光性ワニスの材料を加えて攪拌し、感光性ワニスを得た。この感光性ワニスをコンマロールコーターを用いて膜厚 38 μm の PET フィルム上に塗布し、80℃で8分間乾燥を行った後、保護フィルムとして、膜厚 10 μm の PP フィルムをラミネートし、中空構造屋根材（P 3）を形成するための感光性シート P 3-1 を得た。

[0138] 実施例 1 ~ 2 1

感光性ワニス P 1-1 ~ 2 1 を有機絶縁膜（P 1）の材料として使用し、感光性ワニス P 2-1 を中空構造支持材（P 2）の材料として使用し、感光性シート P 3-1 を中空構造屋根材（P 3）の材料として使用し、前記（1）~（4）の評価を行った。材料の組み合わせと評価結果を表 3、4 に示す。

[0139] 実施例 2 2

前記（2-1）積層体の作成の手順において、感光性樹脂膜の現像後にホットプレートを用いて 170℃5 分の加熱処理を行った。それ以外は実施例 1 ~ 2 1 と同様に前記（1）~（4）の評価を行った。材料の組み合わせと評価結果を表 3、4 に示す。

[0140] 実施例 2 3

前記（2-1）積層体の作成の手順において、感光性樹脂膜の現像後にホットプレートを用いて 200℃5 分の加熱処理を行った。それ以外は実施例 1 ~ 2 1 と同様に前記（1）~（4）の評価を行った。材料の組み合わせと評価結果を表 3、4 に示す。

[0141] 実施例 2 4

前記（2-1）積層体の作成の手順において、感光性樹脂膜の現像後に g h i アライナーを用いてマスクを使用せずに、感光性樹脂膜全体を 2000 mJ/cm^2 で露光した。それ以外は実施例 1 ~ 2 1 と同様に前記（1）~（4）の評価を行った。材料の組み合わせと評価結果を表 3、4 に示す。

[0142] 比較例 1 ～ 8

感光性ワニス P 1 - 2 2 ～ 2 9 を有機絶縁膜 (P 1) の材料として使用し、感光性ワニス P 2 - 1 を中空構造支持材 (P 2) の材料として使用し、感光性シート P 3 - 1 を中空構造屋根材 (P 3) の材料として使用し、前記 (1) ～ (4) の評価を行った。材料の組み合わせと評価結果を表 3、4 に示す。

[0143] 比較例 6 および 7 では、現像時に膜がすべて溶解したため、積層体の作成はできなかった。

[0144]

[表3]

[表3]

	有機絶縁膜 (P1) に使用した 感光レジスト	中空構造支 持材 (P2) に使用した 感光レジスト	中空構造層 基材 (P3) に使用した 感光レジスト	(1) 有機絶縁膜 (P1) のイオン吐出量と導電率の評価						(2) 有機絶縁膜 (P1) の熱特性評価					(2) 絶縁体の評価					(3) 中空構造体の評価		
				イオン吐出 量 (ppm)	(内訳) 耐熱イオン (ppm)	(内訳) ナトリウムイ オン (ppm)	(内訳) フッ素イオン (ppm)	(内訳) 硫酸イオン (ppm)	導電率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	重量減少速度($^{\circ}\text{C}$)	(P1)の 膜厚 (μm)	(P1)の角 テーパー角 ($^{\circ}$)		(P1)の熱膨 張率 ($\mu\text{m}/^{\circ}\text{C}$)	(P1)の熱膨 張率 ($\mu\text{m}/^{\circ}\text{C}$)	(P2)の イオン吐出量 (ppm)	(P3)の イオン吐出量 (ppm)	(P1)(P2)(P3) の イオン吐出量合 計(ppm)	耐食性 腐化膜 厚 (μm)			
												A	B									
実施例 1	P1-1	P2-1	P3-1	105 A	50	50	5	0	200 A	350	A	2.0	40	A	0.65	C	0.42	B	200	200	505	50
実施例 2	P1-2	P2-1	P3-1	205 A	50	150	5	0	350 B	350	B	2.0	45	A	0.70	C	0.33	B	200	200	605	50
実施例 3	P1-3	P2-1	P3-1	755 B	50	700	5	0	470 B	350	A	2.0	45	A	0.65	C	0.33	B	200	200	1155	90
実施例 4	P1-4	P2-1	P3-1	755 B	50	700	5	0	470 B	350	A	2.0	60	B	0.51	B	0.30	B	200	200	1155	90
実施例 5	P1-5	P2-1	P3-1	855 B	150	700	5	0	500 B	350	A	2.0	70	C	0.35	B	0.27	B	200	200	1255	90
実施例 6	P1-6	P2-1	P3-1	985 B	290	700	5	0	500 B	350	A	2.0	70	C	0.30	B	0.22	B	200	200	1395	100
実施例 7	P1-7	P2-1	P3-1	1085 B	700	350	5	0	400 B	350	A	2.0	70	C	0.30	B	0.21	B	200	200	1455	80
実施例 8	P1-8	P2-1	P3-1	1205 B	900	300	5	0	400 B	350	A	2.0	70	C	0.60	B	0.30	B	200	200	1605	110
実施例 9	P1-9	P2-1	P3-1	1255 B	900	350	5	0	420 B	350	A	2.0	80	C	0.20	A	0.20	B	200	200	1655	120
実施例 10	P1-10	P2-1	P3-1	355 A	150	200	5	0	380 B	350	A	2.0	60	B	0.34	B	0.21	B	200	200	755	70
実施例 11	P1-11	P2-1	P3-1	255 A	150	100	5	0	300 A	350	A	2.0	55	B	0.20	A	0.21	B	200	200	655	50
実施例 12	P1-12	P2-1	P3-1	255 A	150	100	5	0	300 A	350	A	2.0	50	A	0.15	A	0.13	A	200	200	655	50
実施例 13	P1-13	P2-1	P3-1	255 A	150	100	5	0	300 A	360	A	2.0	55	B	0.15	A	0.13	A	200	200	655	50
実施例 14	P1-14	P2-1	P3-1	255 A	150	100	5	0	300 A	360	A	2.0	60	B	0.15	A	0.12	A	200	200	655	50
実施例 15	P1-15	P2-1	P3-1	255 A	150	100	5	0	300 A	360	A	4.0	65	C	0.15	A	0.12	A	200	200	655	50
実施例 16	P1-16	P2-1	P3-1	605 B	50	350	5	200	450 B	320	B	2.0	50	A	1.50	C	0.45	B	200	200	1005	120
実施例 17	P1-17	P2-1	P3-1	605 B	50	350	5	200	450 B	320	B	4.0	60	B	1.50	C	0.45	B	200	200	1005	120
実施例 18	P1-18	P2-1	P3-1	905 B	50	350	5	500	480 B	320	B	2.0	55	B	1.00	C	0.37	B	200	200	1305	130
実施例 19	P1-19	P2-1	P3-1	1094 B	90	1000	4	0	500 B	290	C	2.0	80	C	0.20	A	0.24	B	200	200	1494	110
実施例 20	P1-20	P2-1	P3-1	1084 B	80	1000	4	0	500 B	300	B	2.0	80	C	0.20	A	0.17	A	200	200	1484	110
実施例 21	P1-21	P2-1	P3-1	255 A	150	100	5	0	320 B	290	C	2.0	70	C	0.20	A	0.30	B	200	200	655	100

[0145]

[表4]

【表4】	有機絶縁膜 (P1) に使用した 感光性フタ 成光性シート	中空層浮支 材材 (P2) に使用した 感光性フタ 成光性シート	中空層浮支 材材 (P3) に使用した 感光性フタ 成光性シート	(1) 有機絶縁膜 (P1) のイオン吐出量と導電率の評価							(2) 有機絶縁膜 (P1) の耐熱性評価			(2) 膜層体の評価					(3) 中空層浮支体の評価						
				イオン吐出 量 (ppm)	(内取) 新着イオン (ppm)	(内取) 干膜イオン (ppm)	(内取) プロセオン後 イオン (ppm)	(内取) 絶縁イオン (ppm)	導電率 (μ S/cm)	重量減少温度(℃)	(P1)の 膜厚 (μ m)	(P1)の チン角 (°)	(P1)の理想 膜厚変動 (μ m)	(P1)の 耐熱品性 (μ m)	(P2)の イオン吐出量 (ppm)	(P3)の イオン吐出量 (ppm)	(P1)(P2)(P3) の イオン吐出量 合計(ppm)	膜食耐性 試験膜厚 (μ m)							
実施例 2 2	P1-10	P2-1	P3-1	215	A	130	80	5	0	290	A	350	A	2.0	20	A	0.15	A	0.13	A	200	200	615	50	A
実施例 2 3	P1-10	P2-1	P3-1	175	A	110	60	5	0	250	A	350	A	2.0	15	C	0.15	A	0.13	A	200	200	575	40	A
実施例 2 4	P1-6	P2-1	P3-1	655	B	50	600	5	0	370	B	350	A	2.0	70	C	0.23	B	0.12	A	200	200	1055	80	B
比較例 1	P1-22	P2-1	P3-1	3005	C	2100	900	5	0	560	C	350	A	2.0	80	C	0.16	A	0.2	A	200	200	3405	150	C
比較例 2	P1-23	P2-1	P3-1	2805	C	1900	900	5	0	550	C	350	A	2.0	80	C	0.18	A	0.2	A	200	200	3205	150	C
比較例 3	P1-24	P2-1	P3-1	2705	C	1800	900	5	0	530	C	350	A	2.0	70	C	0.20	A	0.2	A	200	200	3105	150	C
比較例 4	P1-25	P2-1	P3-1	2105	C	1800	300	5	0	520	C	350	A	2.0	60	B	0.20	A	0.23	B	200	200	2505	150	C
比較例 5	P1-26	P2-1	P3-1	2605	C	50	350	5	2200	550	C	300	B	2.0	55	B	0.20	A	0.3	B	200	200	3005	160	C
比較例 6	P1-27	P2-1	P3-1	555	B	50	350	5	150	400	B	350	A	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 7	P1-28	P2-1	P3-1	125	A	20	100	5	0	250	A	290	C	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 8	P1-29	P2-1	P3-1	2105	C	1800	300	5	0	600	C	350	A	2.0	65	C	0.10	A	0.2	A	200	200	2505	170	C

符号の説明

- [0146] 1 圧電体基板
- 2 金属配線 (M 1)
- 3 有機絶縁膜 (P 1)
- 4 金属配線 (M 2)
- 5 中空構造支持材 (P 2)
- 6 中空構造屋根材 (P 3)
- 7 図 2 に示す範囲
- c 圧電体基板と金属配線 (M 1) が接する面と、有機絶縁膜 (P 1) のレ
リーフパターンと金属配線 (M 2) が接する面がなす角

請求の範囲

- [請求項1] 圧電体基板上に、
厚さ0.1～5 μm の金属配線（M1）と
膜厚0.5～4 μm の有機絶縁膜（P1）のレリーフパターンと
厚さ0.1～5 μm の金属配線（M2）がこの順に形成された積層体
であって、
該有機絶縁膜（P1）がアルカリ可溶性樹脂（A）と、ナフトキノンジ
アジド化合物（E）を含有する感光性樹脂組成物を硬化させて得ら
れる硬化物を含有し、
該アルカリ可溶性樹脂（A）100質量部に対し、該ナフトキノンジ
アジド化合物（E）の含有量が5～25質量部であり、
下記のイオン溶出量の測定方法で該有機絶縁膜（P1）を測定したと
きに、イオン溶出量が2000 ppm以下である積層体。
（イオン溶出量の測定方法）
有機膜を質量比10倍量の純水に入れ、121℃で20時間熱水抽出
した後、抽出液の上澄みを検液とする。イオンクロマト分析装置に検
液及び目的イオンの標準液を導入し、検量線法により検液中の蟻酸イ
オンと酢酸イオンとプロピオン酸イオンと硫酸イオンの濃度を求め、
有機膜の質量に対する溶出イオン質量に換算した値をイオン溶出量と
する。
- [請求項2] 圧電体基板上に、
厚さ0.1～5 μm の金属配線（M1）と
膜厚0.5～4 μm の有機絶縁膜（P1）のレリーフパターンと
厚さ0.1～5 μm の金属配線（M2）がこの順に形成された積層体
であって、
該有機絶縁膜（P1）がアルカリ可溶性樹脂（A）とオキシム系光重
合開始剤（B）と、ラジカル重合性化合物（C）を含有する感光性樹
脂組成物を硬化させて得られる硬化物を含有し、

該アルカリ可溶性樹脂（Ａ）１００質量部に対し、該オキシム系光重合開始剤（Ｂ）の含有量が１～２０質量部であり、

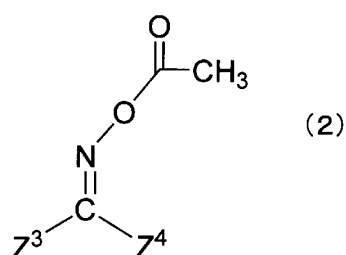
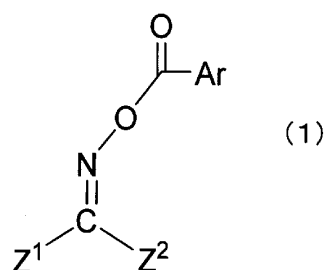
該オキシム系光重合開始剤（Ｂ）が式（１）で表される化合物および式（２）で表される化合物を含有し、式（１）で表される化合物と式（２）で表される化合物の質量比が１：１～２０：１であり、

下記のイオン溶出量の測定方法で該有機絶縁膜（Ｐ１）を測定したときに、イオン溶出量が２０００ｐｐｍ以下である積層体。

（イオン溶出量の測定方法）

有機膜を質量比１０倍量の純水に入れ、１２１℃で２０時間熱水抽出した後、抽出液の上澄みを検液とする。イオンクロマト分析装置に検液及び目的イオンの標準液を導入し、検量線法により検液中の蟻酸イオンと酢酸イオンとプロピオン酸イオンと硫酸イオンの濃度を求め、有機膜の質量に対する溶出イオン質量に換算した値をイオン溶出量とする。

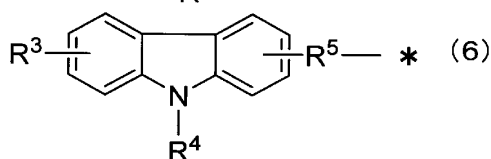
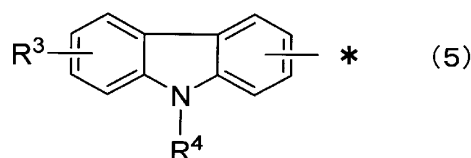
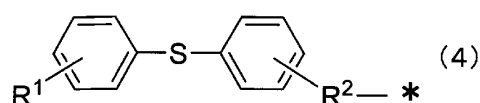
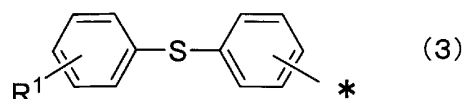
[化１]



（式（１）中、Ａｒは炭素数６～２０のアリール基を表し、Ｚ１は式

(3)～(6)のいずれかで表される有機基を表し、 Z^2 は水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表す。式(2)中、 Z^3 は式(3)～(6)のいずれかで表される有機基を表し、 Z^4 は水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表す。)

[化2]



(式(3)～(6)中、 R^1 および R^3 は水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表し、 R^2 および R^5 は炭素数1～20の2価の有機基を表し、 R^4 は炭素数1～20の1価の有機基を表す。)

[請求項3] 前記イオン溶出量の測定方法で得られた前記有機絶縁膜(P1)の検液の導電率が $500\mu S/cm$ 以下である、請求項1または2に記載の積層体。

[請求項4] 前記圧電体基板と金属配線(M1)が接する面と、前記有機絶縁膜(P1)のレリーフパターンと金属配線(M2)の接する面がなす角が $20\sim 60^\circ$ である、請求項1または2に記載の積層体。

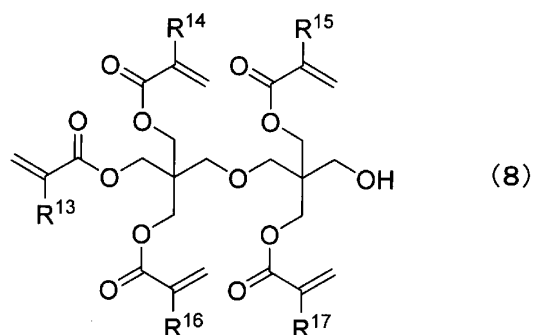
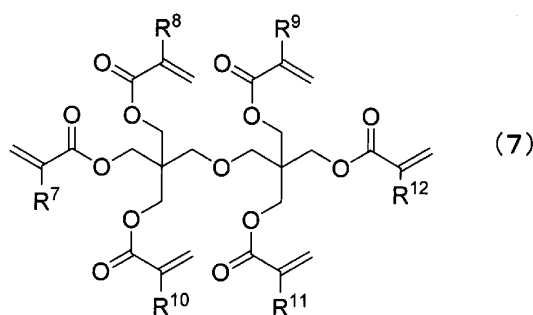
[請求項5] 前記アルカリ可溶性樹脂(A)が、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミド、これらいずれかの前駆体およびそれらの共重合体

からなる群より選択される少なくとも 1 種類を含有する、請求項 1 または 2 に記載の積層体。

[請求項 6] 前記式 (1) で表される化合物と式 (2) で表される化合物の質量比が 4 : 1 ~ 20 : 1 である請求項 2 に記載の積層体。

[請求項 7] 前記ラジカル重合性化合物 (C) がさらに式 (7) で表される化合物および式 (8) で表される化合物を含有し、該式 (7) で表される化合物と該式 (8) で表される化合物の質量比が 1 : 9 ~ 5 : 5 である請求項 2 に記載の積層体。

[化 3]



(式 (7) および式 (8) 中、R⁷ ~ R¹⁷ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。)

[請求項 8] 前記感光性樹脂組成物が熱架橋性化合物 (D) を含有し、該熱架橋性化合物 (D) が多官能エポキシ基含有化合物 (D-1) および多官能アルコキシメチル基含有化合物 (D-2) を含有し、アルカリ可溶性

樹脂（Ａ）１００質量部に対し、多官能エポキシ基含有化合物（Ｄ－１）の含有量が５～３０質量部であり、多官能アルコキシメチル基含有化合物（Ｄ－２）の含有量が１～１０質量部である請求項１または２に記載の積層体。

〔請求項９〕 圧電体基板上に、金属配線（Ｍ１）を形成する工程（１）と、感光性樹脂組成物を該圧電体基板と金属配線（Ｍ１）の上に塗布し、８０～１３０℃に加熱し乾燥して基板上に感光性樹脂膜を形成する工程（２）と、マスクを介して１５０～２０００ｍＪ／ｃｍ^２の露光量で感光性樹脂膜を露光する工程（３）と、露光後の感光性樹脂膜を８０～１３０℃に加熱する工程（４）と、感光性樹脂膜の未露光部をアルカリ水溶液で除去して現像する工程（５）と、現像後の感光性樹脂膜を２００～２８０℃で加熱処理し、有機絶縁膜（Ｐ１）のレリーフパターンを形成する工程（６）と、該圧電体基板と有機絶縁膜（Ｐ１）の上に金属配線（Ｍ２）を形成する工程（７）をこの順に含む、積層体の製造方法。

〔請求項１０〕 前記工程（５）において、８０秒現像したときと１４０秒現像したときの該感光性樹脂膜の露光部の膜厚差が０．２０μｍ以下である、請求項９に記載の積層体の製造方法。

〔請求項１１〕 前記工程（５）と工程（６）の間に、現像後の感光性樹脂膜を１００℃以下の温度から１０℃／分以上の昇温速度で１５０～２００℃に加熱する工程（５－１）を含む、請求項９または１０に記載の積層体の製造方法。

〔請求項１２〕 前記工程（５）と工程（６）の間に、現像後の感光性樹脂膜を１０００～３０００ｍＪ／ｃｍ^２の露光量で露光する工程（５－２）を含む、請求項９または１０に記載の積層体の製造方法。

- [請求項13] 請求項1または2に記載の積層体と、中空構造支持材（P2）と中空構造屋根材（P3）を有する中空構造体。
- [請求項14] 前記中空構造支持材（P2）および中空構造屋根材（P3）が、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミド、これらいずれかの前駆体およびそれらの共重合体からなる群より選択される少なくとも1種類のアルカリ可溶性樹脂（A）を含有する有機膜である、請求項13に記載の中空構造体。
- [請求項15] 前記イオン溶出量の測定方法で前記膜厚が0.5～4 μm の有機絶縁膜（P1）と前記中空構造支持材（P2）と前記中空構造屋根材（P3）をそれぞれ単独で評価したときに、前記膜厚が0.5～4 μm の有機絶縁膜（P1）と前記中空構造支持材（P2）と前記中空構造屋根材（P3）のイオン溶出量の合計が2000 ppm以下である請求項13に記載の中空構造体。
- [請求項16] 請求項13に記載の中空構造体を有する電子部品。