

明 細 書

発明の名称：

ネガ型感光性樹脂組成物、硬化物およびその製造方法、中空構造体、電子部品、ならびに弾性波フィルター

技術分野

[0001] 本発明は、ネガ型感光性樹脂組成物、硬化物およびその製造方法、中空構造体、電子部品、ならびに弾性波フィルターに関する。より詳しくは、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ネガ型感光性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] 従来、電子部品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などが広く使用されている。

[0004] 近年の電子部品の高性能化要求に伴い、表面保護膜や層間絶縁膜には微細パターンや高アスペクト比の加工が要求されている。そのような要求に応えるため、化学増幅型のカチオン硬化系の感光性樹脂が開示されている。（例えば、特許文献1）。また、特定の構造のエポキシ樹脂を含有させることで、機械特性や耐熱性の向上を意図した光カチオン硬化系の感光性樹脂が開示されている（例えば、特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2008/007764号

特許文献2：特開2019-38964号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年の電子部品の小型化要求に伴い、信頼性を向上させるためには、表面保護膜や層間絶縁膜の低応力化が要求されている。しかしながら、上記のような光カチオン重合系材料は、高アスペクト比の加工と低応力を両立することが困難であった。また、上記のような光カチオン重合系材料は、硬化膜の吸水性が高く、吸湿や乾燥による応力変化が大きくなる課題があった。

[0007] 本発明は、低応力および低吸水性に優れた硬化物を得ることができるネガ型感光性樹脂組成物を提供することを課題とする。

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およびその好ましい態様は、以下の構成からなる。

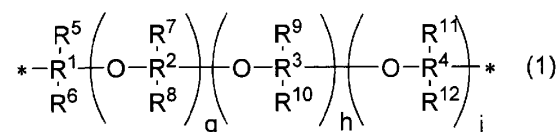
[1] アルキレンオキシ骨格、シロキサン骨格、および直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格からなる群より選択される1種類以上の骨格を含むポリイミド樹脂(A)、カチオン重合性化合物(B)およびカチオン重合開始剤(C)を含有する、ネガ型感光性樹脂組成物。

[2] ポリイミド樹脂(A)が直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格を含有し、前記直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格がダイマー酸誘導体骨格を含有する、上記[1]に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[3] 前記ダイマー酸誘導体骨格がダイマージアミン骨格を含有し、ポリイミド樹脂(A)中の全ジアミン残基の総量100mol%におけるダイマージアミン残基の含有量が3mol%以上、20mol%以下である、上記[2]に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[4] ポリイミド樹脂(A)がアルキレンオキシ骨格を含有し、前記アルキレンオキシ骨格が式(1)で表される骨格である、上記[1]～[3]のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[0009] [化1]



[0010] 式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキレン基を表す。 $\text{R}^5 \sim \text{R}^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、または炭素数1～6のアルキル基を表す。ただし、括弧内に表される構造はそれぞれ異なる。 g 、 h 、 i はそれぞれ独立に0～35の整数を表し、 $g + h + i > 0$ である。 $*$ は結合部を表す。

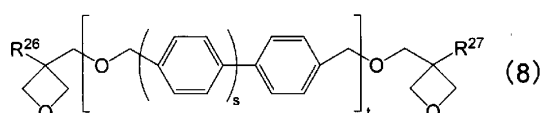
[5] 溶剤を除く前記ネガ型感光性樹脂組成物100質量%におけるフッ素原子の含有量が0.0質量%以上3.0質量%以下である、上記[1]～[4]のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[6] ポリイミド樹脂(A)に含まれる全カルボン酸残基の量 X (mol)に対する全ジアミン残基の量 Y (mol)の比 Y/X が0.80～0.95である、上記[1]～[5]のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[7] カチオン重合性化合物(B)がエポキシ化合物および／またはオキセタン化合物を含有する、上記[1]～[6]のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[8] 前記オキセタン化合物が式(8)で表されるオキセタン化合物(B1)を含有する、上記[7]に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[0011] [化2]

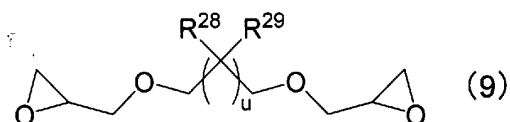


[0012] 式(8)中、 s および t は、それぞれ独立に、0～6の整数を表し、 R^{26} および R^{27} は、それぞれ独立に、炭素数が1～5の1価の有機基を表す。

[9] 前記エポキシ化合物が式(9)で表されるエポキシ化合物(B2)

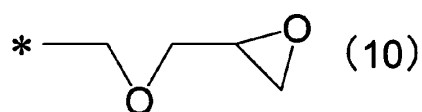
を含有する、上記〔７〕または〔８〕に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[0013] [化3]



[0014] 式（９）中、 u は、１～５の整数を表し、 R^{28} および R^{29} は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基または式（１０）で表される基を表す。

[0015] [化4]



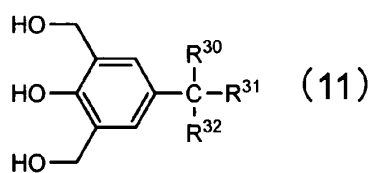
[0016] 式（１０）中、*は結合部を表す。

〔１０〕 カチオン重合性化合物（Ｂ）が前記エポキシ化合物および前記オキセタン化合物を含有し、前記オキセタン化合物１００質量部に対する前記エポキシ化合物の量が１０～２５０質量部である、上記〔７〕～〔９〕のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

〔１１〕 さらに、メチロール系架橋剤（Ｄ）を含む、上記〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

〔１２〕 メチロール系架橋剤（Ｄ）が式（１１）で表される化合物（Ｄ１）を含む、上記〔１１〕に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

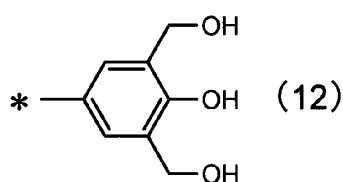
[0017] [化5]



[0018] 式（１１）中、 R^{30} 、 R^{31} および R^{32} は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基または式（１２）で表される基を表す。

[0019]

[化6]



[0020] 式(12)中、*は結合部を表す。

[13] カチオン重合開始剤(C)が、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つを含有するスルホニウム塩を含有する、上記[1]～[12]のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[14] 上記[1]～[13]のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物に由来する、硬化物。

[15] 上記[1]～[13]のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、

乾燥して基板上に感光性樹脂膜を形成する工程と、

該感光性樹脂膜を露光する工程と、

該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、および

現像後の感光性樹脂膜を加熱処理して硬化物とする工程とを含む、硬化物の製造方法。

[16] 上記[14]に記載の硬化物を含む支持材を具備する、中空構造体。

[17] 上記[14]に記載の硬化物を具備する、電子部品。

[18] 前記硬化物の乾燥室素雰囲気下での応力が15～35MPaである、上記[17]に記載の電子部品。

[19] 上記[14]に記載の硬化物を具備し、前記硬化物の乾燥室素雰囲気下での応力が15～35MPaである、弾性波フィルター。

発明の効果

[0021] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物によって、低応力および低吸水性に優れた硬化物を得ることができる。

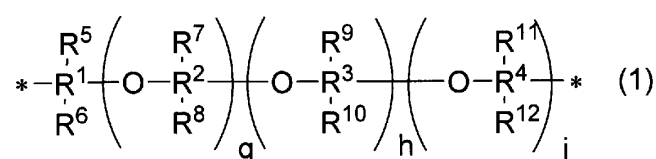
発明を実施するための形態

[0022] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、ポリイミド樹脂（A）、カチオン重合性化合物（B）およびカチオン重合開始剤（C）を含有する。

[0023] ポリイミド樹脂（A）は、アルキレンオキシ骨格、シロキサン骨格および直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格からなる群より選択される1種類以上の骨格を含むことが重要である。これらの骨格を含むことで、硬化膜の吸水性が低下した硬化膜における高伸度性を得られ、応力を緩和させることができる。

[0024] ポリイミド樹脂（A）が前記アルキレンオキシ骨格、より好ましくは式（1）で表される骨格を含有することで、カチオン重合性化合物（B）との相溶性が向上し、現像時の溶解性が向上するため残渣の発生を低減できる。

[0025] [化7]



[0026] 式（1）中、R¹～R⁴は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキレン基を表す。R⁵～R¹²は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、または炭素数1～6のアルキル基を表す。ただし、括弧内に表される構造はそれぞれ異なる。g、h、iはそれぞれ独立に0～35の整数を表し、g+h+i>0である。＊は結合部を表す。

[0027] 式（1）で表されるアルキレンオキシ骨格としては、エチレンオキサイドに由来する構造を含む骨格、プロピレンオキサイドに由来する構造を含む骨格、ブチレンオキサイドに由来する構造を含む骨格などが挙げられ、これら骨格は単独でも2種類以上が複合的に含まれていても良い。

[0028] ポリイミド樹脂（A）は式（1）で表される骨格を含有し、アルキレンオ

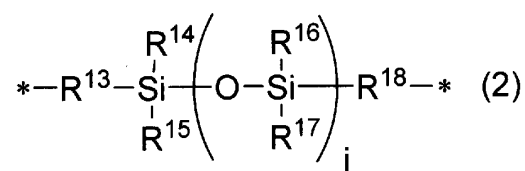
キシ当量が $4 \times 10^3 \text{ g/mol}$ 以上、 $45 \times 10^3 \text{ g/mol}$ 以下であることが好ましい。ここで、アルキレンオキシ当量とは式 (1) で表される骨格 1 mol 当たりのポリイミド樹脂 (A) の質量を言う。アルキレンオキシ当量が $4 \times 10^3 \text{ g/mol}$ 以上であることで、良好な感度を得やすくなる。また、アルキレンオキシ当量が $45 \times 10^3 \text{ g/mol}$ 以下であることで、効果的に応力と現像時の溶解性を向上させやすくなる。

[0029] さらに、ポリイミド樹脂 (A) は式 (1) で表される骨格を有するジアミン残基を含有することが好ましい。式 (1) で表されるアルキレンオキシ骨格を有するジアミンとしては、市販品としては、ED-600、ED-900、ED-2003、EDR-148、EDR-176、D-200、D-400、D-2000、THF-100、THF-140、THF-170、RE-600、RE-900、RE-2000、RP-405、RP-409、RP-2005、RP-2009、RT-1000、HE-1000、HT-1100、HT-1700、(以上商品名、HUNTSMAN (株) 製) などが挙げられる。

[0030] 式 (1) で表される骨格を有するジアミン残基の含有量としては、ポリイミド樹脂 (A) における全ジアミン残基の総量 $100 \text{ mol}\%$ のうち、式 (1) で表される骨格を有するジアミン残基が $2 \text{ mol}\%$ 以上、 $15 \text{ mol}\%$ 以下であることが好ましい。当該含有量が $2 \text{ mol}\%$ 以上であることで、効果的に応力と現像時の溶解性を向上させることができる。また、当該含有量が $15 \text{ mol}\%$ 以下であることで、良好な感度を得ることができる。

[0031] ポリイミド樹脂 (A) が含むシロキサン骨格としては例えば、式 (2) で表されるシロキサン骨格が挙げられる。

[0032] [化8]



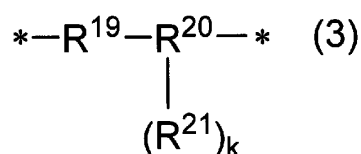
[0033] 式(2)中、 j は1～40の整数を表す。 R^{13} および R^{18} は、それぞれ独立に、炭素数1～15のアルキレン基を表す。 $R^{14} \sim R^{17}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～15のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表す。
*は結合部を表す。

[0034] ポリイミド樹脂(A)が含む、直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格としては、アルキレン基や、アルキレン基を含む脂環式骨格などが挙げられる。

[0035] アルキレン基としては、炭素数5～40であることが好ましい。炭素数が5以上であれば得られる硬化膜の吸水性および応力を下げる効果が高く、炭素数40以下であれば現像性を担保しやすくなる。アルキレン基は直鎖のみでも良いし、分岐点を有し、側鎖にアルキル基を有することも可能である。また、分岐点を複数有してもよい。側鎖のアルキル基は炭素数1～20であることが好ましく、直鎖状でも分岐状でもよい。

[0036] アルキレン基を含む脂環式骨格としては、アルキレン基の炭素数が3～30であり、脂環式骨格の炭素数が4～60であることが好ましい。例えば、式(3)または式(4)で表される、アルキレン基を含む脂環式骨格が挙げられる。

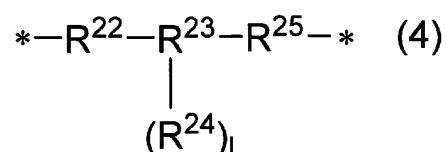
[0037] [化9]



[0038] 式(3)中、 R^{19} は炭素数3～20のアルキレン基を表す。 R^{20} は炭素数4～30の環状構造を表す。複数の R^{21} はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表す。 k は0～28の整数を表す。*は結合部を表す。

[0039]

[化10]



[0040] 式(4)中、 R^{22} および R^{25} は、それぞれ独立に、炭素数3～20のアルキレン基を表す。 R^{23} は炭素数4～30の環状構造を表す。複数の R^{24} はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表す。 l は0～28の整数を表す。 $*$ は結合部を表す。

[0041] ポリイミド樹脂としては、テトラカルボン酸およびその誘導体と、ジアミンおよびその誘導体とを加熱または酸もしくは塩基などを用いた反応により得られるものが挙げられる。ポリイミド樹脂としては、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドなどが挙げられ、これら前駆体を含有していても構わない。また、本発明では、アルキレンオキシ骨格、シロキサン骨格および直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格からなる群より選択される1種類以上の骨格を含むポリイミド樹脂を含むことが重要であり、アルキレンオキシ骨格、シロキサン骨格および直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格からなる群より選択される1種類以上の骨格を含むポリイミド樹脂を含みさえすれば、それ以外の高分子化合物を含むことも可能である。テトラカルボン酸類およびジアミン類の少なくとも一方に、アルキレンオキシ骨格、シロキサン骨格および直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格からなる群より選択される1種類以上の骨格を含む化合物を用いることで、これらの骨格を含有するポリイミド樹脂が得られる。

[0042] シロキサン骨格を有するジアミンとしては、具体的には、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(p-アミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサン、PAM-E、KF-8010、X-22-161A、X-22-161B、KF-8012、KF-8008、X-22-1660B-3、X-22-9409(以上商品名、信越化学(株)製)などが挙げられる。

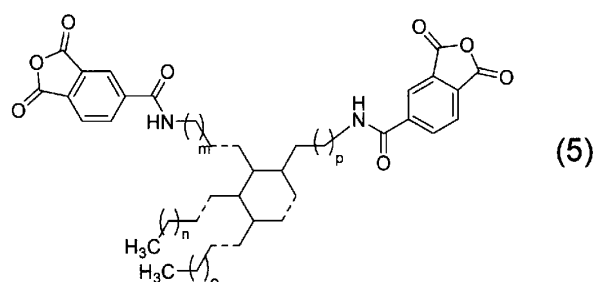
- [0043] シロキサン骨格を有する酸二無水物としては、市販品としては、X-22-168AS、X-22-168A、X-22-168BおよびX-22-168-P5-B（以上商品名、信越化学（株）製）などが挙げられる。
- [0044] ポリイミド樹脂（A）は、直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格を含有することが好ましい。直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格を含有することで、感度や保存安定性への影響が少なく、硬化膜の応力を低減できる点で好ましい。また、吸水性を低減できる点で、ダイマー酸誘導体骨格を含有することがより好ましい。
- [0045] 直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格を有するジアミンとしては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミンなどの直鎖状アルキレン基、プロピレンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタメチレンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミンなどの分岐を有するアルキレン基、後述するダイマー酸誘導体骨格を有するジアミンなどが挙げられる。
- [0046] 直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格を有する酸無水物としては、エチレングリコールビストリメリテート二無水物、テトラメチレンビストリメリテート二無水物、ペンタメチレンビストリメリテート二無水物、ヘキサメチレンビストリメリテート二無水物、ヘプタメチレンビストリメリテート二無水物、オクタメチレンビストリメリテート二無水物、ノナメチレンビストリメリテート二無水物、デカメチレンビストリメリテート二無水物、ドデカメチレンビストリメリテート二無水物、テトラデカメチレンビストリメリテート二無水物、ヘキサデカメチレンビストリメリテート二無水物、オクタデカメチレンビストリメリテート二無水物等のエステル化合物並びに、テトラエチレンビストリメリット酸アミド二無水物、ペンタメチレンビストリメリット酸アミド二無水物、ヘキサメチレンビストリメリット酸アミド二無水物、ヘプタメチレンビストリメリット酸アミド二無水物、オクタメチレンビストリメリット酸アミド二無水物、ノナメチレンビストリメリット酸アミド二無水物、

水物、デカメチレンビストリメリット酸アミド二無水物、ドデカメチレンビストリメリット酸アミド二無水物、テトラデカメチレンビストリメリット酸アミド二無水物、ヘキサデカメチレンビストリメリット酸アミド二無水物、オクタデカメチレンビストリメリット酸アミド二無水物等のアミド化合物並びに、後述するダイマー酸誘導体骨格を有する酸二無水物などが挙げられる。

[0047] ダイマー酸誘導体骨格を有するジアミンの市販品としては、バーサミン（登録商標）５５１、バーサミン（登録商標）５５２（ＢＡＳＦ（株）製）やプリアミン（登録商標）１０７３、プリアミン（登録商標）１０７４、プリアミン（登録商標）１０７５（クロージャパン（株）製）などが挙げられる。またトリマートリアミンとダイマージアミンの混合物を用いてもよく、市販品としては、プリアミン（登録商標）１０７１（クロージャパン（株）製）などが挙げられる。

[0048] ダイマー酸誘導体骨格を有する酸二無水物としては、前記で例示したダイマージアミン類と無水トリメリット酸クロライドとの反応物が挙げられる。より具体的には式（５）で示される。

[0049] [化11]



[0050] 式（５）中、 m 、 n 、 o 、 p は自然数であり、 $m+n=6\sim 17$ 、 $o+p=8\sim 19$ である。破線部は炭素－炭素単結合または炭素－炭素二重結合を意味する。

[0051] 前記ダイマー酸誘導体骨格はダイマージアミン骨格を含有することが好ましい。そして、ポリイミド樹脂（Ａ）中の全ジアミン残基の総量１００ｍｏ

1%におけるダイマージアミン残基の含有量が3mol%以上、20mol%以下であることが好ましい。前記ダイマージアミン残基の含有量が3mol%以上であることで、硬化膜の吸水性および応力をより効果的に低減させることができる。前記ダイマージアミン残基の含有量が20mol%以下であることで、感度、解像度、露光マージンへの影響を抑えることができる。

[0052] ポリイミド樹脂（A）の重量平均分子量としては、得られる樹脂組成物の粘度やパターン加工性の観点から、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。さらに好ましくは、3,000以上100,000以下であり、さらに好ましくは、5,000以上50,000以下である。またポリイミド樹脂（A）中のポリイミド樹脂は、単独で使用しても2種以上を併用してもよい。なお、本発明におけるポリイミド樹脂（A）中のポリイミド樹脂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。

[0053] ポリイミド樹脂（A）の含有量は、カチオン重合性化合物（B）100質量部に対して40質量部以上300質量部以下であることが良好な加工性、機械特性、耐熱性を得る上で好ましい。ポリイミド樹脂（A）の含有量がカチオン重合性化合物（B）100質量部に対して40質量部以上、より好ましくは50質量部以上、さらに好ましくは60質量部以上であることで、耐熱性に優れる。また、ポリイミド樹脂（A）の含有量がカチオン重合性化合物（B）100質量部に対して300質量部以下、より好ましくは200質量部以下、さらに好ましくは120質量部以下であることで、保存安定性、感度、低応力に優れる。

[0054] ポリイミド樹脂（A）は、アルカリ可溶性高分子化合物であることが好ましい。ポリイミド樹脂（A）がアルカリ可溶性であると、パターン加工時の現像で、環境負荷の要因となる有機溶媒を使用することなく、アルカリ水溶液で現像をすることができる。ここで言うアルカリ可溶性とは、水酸化テトラメチルアンモニウム2.38質量%水溶液100gに対して、25℃で

0. 1 g 以上溶解するものを指す。アルカリ可溶性を発現するために、ポリイミド樹脂（A）は、アルカリ可溶性の官能基を有することが好ましい。

[0055] 前記アルカリ可溶性の官能基とは酸性を有する官能基であり、具体的には例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基などが挙げられる。上記、アルカリ可溶性の官能基の中でも、感光性樹脂組成物組成物の保存安定性や、導体である銅配線への腐食等の問題から、フェノール性水酸基が好ましい。

[0056] ポリイミド樹脂（A）は、1 μm の膜厚あたりの365 nmの波長に対する、光透過率が90%以上である事が好ましく、95%以上である事がより好ましく、99%以上である事がさらに好ましい。この範囲である事で、ネガ型感光性樹脂組成物としたときに、20 μm 以上の厚膜においても微細なパターン加工性を発現できる。

[0057] ポリイミド樹脂（A）のカルボン酸残基とは、ポリイミド樹脂（A）を構成し得る、カルボン酸またはカルボン酸誘導体に由来する残基である。ポリイミド樹脂（A）のカルボン酸残基としては例えば、モノカルボン酸、ジカルボン酸、テトラカルボン酸、酸無水物、酸二無水物、モノ酸クロリド、ジ酸クロリド等に由来する残基の構造を指す。カルボン酸またはカルボン酸誘導体としては、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、シロキサン変性ジカルボン酸、シロキサン変性酸二無水物、ポリエーテルジカルボン酸、ポリエーテル酸二無水物等を挙げる事ができるが、これらに限定されない。また、これらは単独で、または2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

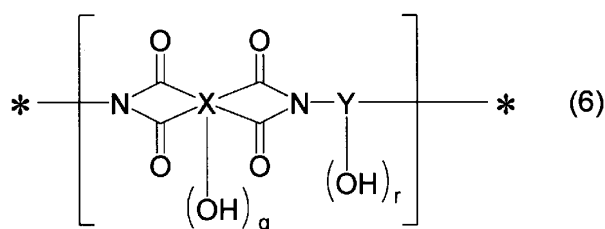
[0058] ポリイミド樹脂（A）のジアミン残基とは、ポリイミド樹脂（A）を構成し得る、ジアミンまたはその誘導体に由来する残基である。ポリイミド樹脂（A）のジアミン残基としては例えば、ジアミン、ジイソシアネート等に由来する残基の構造を指す。ジアミンまたはその誘導体としては、例えば、芳香族ジアミン、芳香族ジイソシアネート、脂環式ジアミン、脂環式ジイソシ

アネート、脂肪族ジアミン、脂肪族ジイソシアネート、シロキサン変性ジアミン、シロキサン変性ジイソシアネート、ポリエーテルジアミン、ポリエーテルジイソシアネート等を挙げる事ができるが、これらに限定されない。また、これらは単独で、または2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0059] ポリイミド樹脂（A）のモノアミン残基とは、ポリイミド樹脂（A）を構成し得る、モノアミンまたはその誘導体由来する残基である。ポリイミド樹脂（A）のモノアミン残基としては例えば、モノアミン、モノイソシアネート等に由来する残基の構造を指す。モノアミンまたはその誘導体としては、例えば、芳香族モノアミン、芳香族モノイソシアネート、脂環式モノアミン、脂環式モノイソシアネート、脂肪族モノアミン、脂肪族モノイソシアネート、シロキサン変性モノアミン、シロキサン変性モノイソシアネート、ポリエーテルモノアミン、ポリエーテルモノイソシアネート等を挙げる事ができるが、これらに限定されない。また、これらは単独で、または2種類以上を組み合わせ使用してもよい。モノアミン残基は、硬化物の耐熱性や耐薬品性の観点から、架橋性官能基を有する事が好ましい。架橋性官能基として、例えば、ヒドロキシ基、エチニル基等が挙げられるが、これらに限定されない。上記架橋性官能基の内、アルカリ可溶性の観点からヒドロキシ基が好ましい。

[0060] 本発明において、ポリイミド樹脂（A）は、式（6）で表される構造単位を含有することが好ましい。

[0061] [化12]



[0062] 式（6）中、Xは2～10価の有機基を表し、Yは2～4価の有機基を表し、q、rはそれぞれ独立に0～4の整数を表す。＊は結合点を表す。

[0063] 式(6)中のXはカルボン酸残基を表している。また、Yはジアミン残基を表している。

[0064] また、ポリイミド樹脂(A)は、フェノール性水酸基を有することが好ましく、ポリイミド樹脂(A)において、式(6)のYは、フェノール性水酸基を有するジアミン残基を含有することがさらに好ましい。フェノール性水酸基を有するジアミン残基を含有させることで、樹脂のアルカリ現像液への適度な溶解性が得られるため、露光部と未露光部の高いコントラストが得られ、所望のパターンが形成できる。

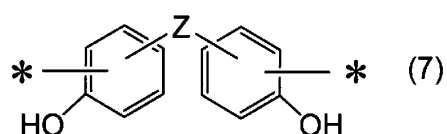
[0065] 式(6)中のYは、前記フェノール性水酸基を有するジアミン残基以外の、芳香環を有するジアミン残基を含んでもよい。これらを共重合する事で耐熱性が向上できる点で好ましい。

前記芳香環を有するジアミン残基としては、例えば、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等の芳香族ジアミン

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事ができるが、これらに限定されない。また、ポリイミド樹脂 (A) は、これら 2 種以上のジアミン残基を含有してもよい。

[0066] ポリイミド樹脂 (A) は、式 (7) で表されるジアミン残基を含有することが、溶解性と耐熱性が向上する点からさらに好ましい。

[0067] [化13]



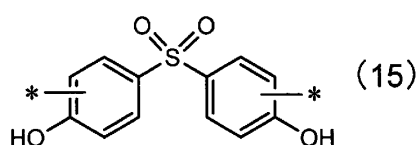
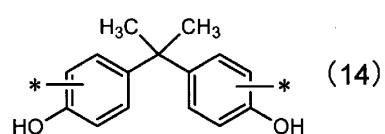
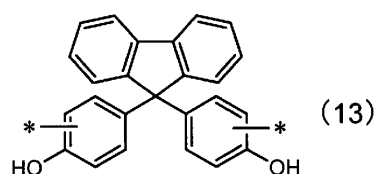
[0068] 式 (7) 中、Z は、直接結合、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基もしくはフルオロアルキル基、フルオレン基、またはスルホニル基を示す。* は結合部を表す。

[0069] 式 (7) で表されるジアミン残基としては例えば、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、9, 9-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン等を挙げる事ができる。また、ポリイミド樹脂 (A) は、これら 2 種以上のジアミン残基を含有してもよい。

[0070] また、ポリイミド樹脂 (A) はヒドロキシジアミン残基を含有することも好ましい。ポリイミド樹脂 (A) がヒドロキシジアミン残基、より好ましくは式 (13) ～ 式 (15) で表されるジアミン残基からなる群より選ばれる 1 種類以上のジアミン残基を含むことで、耐熱性がより向上する。

[0071]

[化14]



[0072] 式(13)～式(15)において、*は結合部を表す。

[0073] さらに、ポリイミド樹脂(A)が式(13)で表されるジアミン残基を含有することがとくに好ましい。ポリイミド樹脂(A)が式(13)で表されるジアミン残基を含有することで、ポリイミド間のパッキングが抑制され、残渣が低減する。

[0074] また、ポリイミド樹脂(A)は、脂環式構造を有することが好ましい。ポリイミド樹脂(A)が脂環式構造を有することで、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、ポリイミド樹脂(A)は、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。さらに、ポリイミド樹脂(A)は、硬化物とした際の耐薬品性が向上し、イオンマイグレーション耐性が向上する点から、多環構造を有する脂環式テトラカルボン酸二無水物に由来する構造を有するカルボン酸残基であることが特に好ましい。

[0075] また、前記カルボン酸残基としては、前記多環構造を有する脂環式テトラカルボン酸二無水物以外の酸二無水物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-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシ-2-シクロペンタン酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物の残基や、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の残基などを挙げる事ができるが、これらに限定されない。また、ポリイミド樹脂（A）は、これら2種以上のテトラカルボン酸二無水物残基を含有してもよい。

[0076] ポリイミド樹脂（A）の分子鎖末端は、モノアミン残基で封止されていることが好ましい。ポリイミド樹脂（A）の分子鎖末端をモノアミン残基で封止する事で、ポリイミド樹脂（A）のカルボン酸残基と、カチオン重合性化合物（B）との過剰な反応が抑制され、ネガ型感光性樹脂組成物を室温で保存した時の粘度の増加を抑制できる。前記モノアミン残基の具体的な例としては、例えば、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-カルボキシ-7-アミノナフタレン、2-カルボキシ-6-アミノナフタレン、2-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、3-アミノ-4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、2-アミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノールの残基や、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の残基などを挙げる事ができるが、これらに限定されない。また、ポリイミド樹脂（A）は、これら2種以上のモノアミン残基を含有してもよい。

[0077] ポリイミド樹脂（A）は、ポリイミド樹脂（A）中に含まれる全カルボン酸残基の総量をA mol、ジアミン残基の総量をB mol、モノアミン残基の総量をC molとしたときに、以下の関係を満足することが好ましい。

$$0.60 \leq (B + 0.5C) / A \leq 0.98$$

($B + 0.5C$) / A が 0.60 以上、より好ましくは 0.80 以上、さらに好ましくは 0.90 以上であると、ポリイミド樹脂 (A) の重量平均分子量が 1,000 以上となり易く、良好な機械特性を有する硬化物を得ることができる。($B + 0.5C$) / A が 0.98 以下であると、カチオンを失活し得る、末端にジアミン残基を有する分子鎖の存在比を小さくする事ができ、光カチオン重合が進行し易くなり、良好な光硬化性を得ることができる。

[0078] また、ポリイミド樹脂 (A) は、上記の量 A 、 B および C に対して、以下の関係を満足することが好ましい。

$$0.05 \leq C / (B + C) \leq 0.25$$

$C / (B + C)$ が 0.05 以上あると、ポリイミド樹脂 (A) の分子鎖末端の一部がモノアミン残基で封止されている事で、ポリイミド樹脂 (A) のカルボン酸残基と、カチオン重合性化合物 (B) との過剰な反応が抑制され、ネガ型感光性樹脂組成物を室温で保存した時の粘度の増加を抑制できる。 $C / (B + C)$ が 0.25 以下、より好ましくは 0.15 以下、さらに好ましくは 0.10 以下であると、ポリイミド樹脂 (A) の重量平均分子量が 1,000 以上となり易く、良好な機械特性を有する硬化物をより効果的に得ることができる。

[0079] ポリイミド樹脂 (A) 中に含まれるカルボン酸残基、ジアミン残基、モノアミン残基の量は、以下の方法で検出する事ができる。例えば、ポリイミド樹脂 (A) を酸性溶液に溶解し、これをガスクロマトグラフィー (GC) や核磁気共鳴 (NMR) を用いて分析する事で、ポリイミド樹脂 (A) 中に含まれるカルボン酸残基、ジアミン残基、モノアミン残基を検出し、それらの比率を求める事ができる。また、ネガ型感光性樹脂組成物あるいはポリイミド樹脂 (A) を直接、NMR 等を用いて分析する事でもポリイミド樹脂 (A) 中に含まれるカルボン酸残基、ジアミン残基、モノアミン残基を検出し、それらの比率を求める事ができる。ポリイミド樹脂 (A) の重合液を精製せずに用いてネガ型感光性樹脂組成物を調合する場合、ポリイミド樹脂 (A)

中に含まれるカルボン酸残基、ジアミン残基、モノアミン残基の比率は、ポリイミド樹脂（A）の重合時のモノマー仕込み比に一致するので、ポリイミド樹脂（A）の重合時のモノマー仕込み比から算出することもできる。

[0080] 本発明において、各種カルボン酸残基、ジアミン残基、モノアミン残基、ダイマージアミン残基の含有量、およびアルキレンオキシ当量は、以下の方法で特定する：

ポリイミド樹脂（A）の重合時のモノマー仕込み比が既知の場合は、モノマーの分子量および仕込み比より算出する。

また、ポリイミド樹脂（A）の重合時のモノマー仕込み比が未知の場合は、ネガ型感光性樹脂組成物あるいはポリイミド樹脂（A）を直接、 $^1\text{H-NMR}$ を用いて分析する。

さらに確実な識別および共重合成分の定性・定量には、ポリイミド樹脂（A）について、アルカリで加水分解を行い、分解後の各モノマー成分をHPLC法で分離する。得られた各フラグメントの置換基情報についてはFTIR分析を行い、構造情報については、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{13}\text{C-NMR}$ によって同定する。同定が難しい場合はさらにGC/MS分析を行い、質量情報を組み合わせて共重合成分を同定する。

[0081] ポリイミド樹脂（A）に含まれる全カルボン酸残基の量 X （mol）に対する全ジアミン残基の量 Y （mol）の比 Y/X は、 $0.80 \sim 0.95$ であることが好ましい。比 Y/X が 0.80 以上であることで、ポリイミド樹脂（A）の重量平均分子量を $10,000$ 以上とし易く、耐熱性に優れる。また比 Y/X が 0.95 以下であることで、アルカリ可用性に優れ、パターン加工時の感度が低下することなく、解像度をより向上させることができる。

[0082] 本発明において、ポリイミド樹脂（A）は、例えば次の方法により合成されるが、これに限定されない。ポリイミド樹脂（A）は、テトラカルボン酸およびその誘導体と、ジアミンおよびその誘導体とを加熱または酸もしくは塩基などを用いた反応により得られる。

- [0083] 本発明において、ポリイミド樹脂（A）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量体等のオリゴマー成分が除去され、硬化物の耐熱性や耐薬品性が向上する点で好ましい。
- [0084] 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。熱硬化時の閉環率の変化を抑制し、低応力化の効果が得られるため、イミド化率は50%以上が好ましく、80%以上がさらに好ましい。
- [0085] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、カチオン重合性化合物（B）を含有する。カチオン重合性化合物（B）としては、エポキシ化合物及びオキセタン化合物等の環状エーテル化合物、ビニルエーテル及びスチレン類等のエチレン性不飽和化合物、エピスルフィド化合物、ビスクロオルトエステル、スピロオルトカーボネート、並びにスピロオルトエステル等が挙げられる。
- [0086] 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含まれる。
- [0087] 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挙げられる。
- [0088] 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）が挙げられる。

[0089] 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）が挙げられる。

その中でも、常温（２０度）で液状である多官能エポキシ化合物が好ましく、当該多官能エポキシ化合物はエポキシ当量が８０ｇ／ｅｑ．以上、５００ｇ／ｅｑ．以下であることが好ましい。多官能エポキシ化合物が常温で液状であることにより、ポリイミド樹脂（Ａ）との相溶性が向上し、微細なパターン加工性が得られる点で好ましい。一方、多官能エポキシ化合物のエポキシ当量が、８０ｇ／ｅｑ．以上、５００ｇ／ｅｑ．以下であることにより、硬化膜の耐熱性や耐薬品性が向上する点から好ましい。

[0090] 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、３－エチル－３－〔（３－エチルオキセタン－３－イル）メトキシ〕メチル〕オキセタン、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、４，４’－ビス〔（３－エチルオキセタン－３－イル）メトキシ〕ビフェニル、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挙げられる。ここで、オキセタニル基を有するエポキシ化合物は、オキセタン化合物に該当する。その中でも、分子中に２つ以上のオキセタニル基を含有するオキセタン化合物であることが好ましく、１分子中のオキセタニル基の数は２つ以上６つ以下であることがより好ましい。オキセタン化合物が２つ以上

のオキセタニル基を含有することで、硬化性が向上する点で好ましく、6つ以下であることで、パターン加工時に生じるクラックを抑制できる点で好ましい。

- [0091] 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含まれる。
- [0092] 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挙げられる。
- [0093] 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挙げられる。
- [0094] 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挙げられる。
- [0095] 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挙げられる。
- [0096] 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挙げられる。
- [0097] エピスルフィド化合物としては、公知のもの等が使用でき、例えば、2, 2-ビス[4-(2, 3-エピチオプロポキシ)フェニル]プロパン及び2, 2-ビス[4-(2, 3-エピチオプロポキシ)シクロヘキシル]プロパン等が挙げられる。
- [0098] 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]オクタン等が挙げられる。
- [0099] 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〕ウンデカン等が挙げられる。

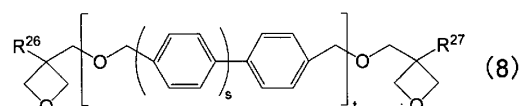
[0100] スピロオルトエステルとしては、1, 4, 6-トリオキサスピロ〔4. 4〕ノナン、2-メチル-1, 4, 6-トリオキサスピロ〔4. 4〕ノナン及び1, 4, 6-トリオキサスピロ〔4. 5〕デカン等が挙げられる。

[0101] カチオン重合性化合物（B）は、十分なカチオン重合性を示し、硬化性を向上させる点から、エポキシ化合物および／またはオキセタン化合物を含有することが好ましい。

[0102] 特に、カチオン重合性化合物（B）が前記オキセタン化合物を含有することで、カチオン重合性が向上し、吸水性をより効果的に低減できる。

[0103] また、前記オキセタン化合物は式（8）で表されるオキセタン化合物（B 1）を含有することがより好ましい。

[0104] [化15]



[0105] 式（8）中、s および t は、それぞれ独立に、0～6の整数を表し、R²⁶およびR²⁷は、それぞれ独立に、炭素数が1～5の1価の有機基を表す。

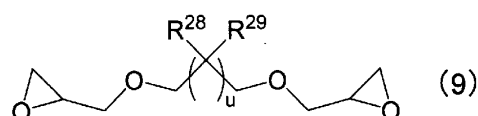
[0106] オキセタン化合物（B 1）により、硬化膜の応力をより効果的に緩和させることができる。オキセタン化合物（B 1）としては例えば、OXT-121、OXT-221（以上商品名、東亜合成（株）製）やOXB P（以上商品名、UBE（株）製）等が挙げられる。

[0107] また特に、カチオン重合性化合物（B）が前記エポキシ化合物を含有することで、ポリイミド樹脂（A）との相溶性を向上し、残渣を改善させることができる。

[0108] また、前記エポキシ化合物は式（9）で表されるエポキシ化合物（B 2）を含有することがより好ましい。

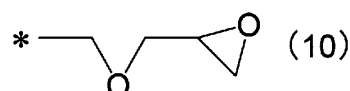
[0109]

[化16]



[0110] 式(9)中、 u は、1～5の整数を表し、 R^{28} および R^{29} は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基または式(10)で表される基を表す。

[0111] [化17]



[0112] 式(10)中、*は結合部を表す。

[0113] エポキシ化合物（Ｂ２）により、現像性を向上させ、パターン加工時の解像度をより効果的に向上させることができる。エポキシ化合物（Ｂ２）としては例えば、エポゴーセーＢＤ（Ｄ）、エポゴーセーＮＰＧ（Ｄ）（以上商品名、四日市合成（株）製）やショウフリーＰＥＴＧ（以上商品名、レゾナック（株）製）等が挙げられる。

[0114] さらに、カチオン重合性化合物（Ｂ）がエポキシ化合物およびオキセタン化合物を含有し、前記オキセタン化合物１００質量部に対する前記エポキシ化合物の量が１０～２５０質量部であることが好ましい。前記エポキシ化合物の量が１０質量部以上、より好ましくは２０質量部以上であることで、パターン加工時の解像度がより効果的に向上する。前記エポキシ化合物の量が２５０質量部以下、より好ましくは１００質量部であることで、カチオン重合性が向上し、感度が向上し、硬化膜の吸水性および応力をより効果的に低減できる。

[0115] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、カチオン重合開始剤（C）として光カチオン重合開始剤を含有する。カチオン重合開始剤（C）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。

[0116] カチオン重合開始剤（C）としては、公知の化合物を使用することができるが、カチオン硬化性と銅腐食性の観点から、カチオン重合開始剤（C）は

、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つを含有するスルホニウム塩を含有することが好ましい。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。

[0117] 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

エニルビス（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－９Ｈ－チオキサンテン－２－イル）チオフェニル－９－オキソ－９Ｈ－チオキサンテン－２－イルフェニルスルホニウム、４－〔４－（４－ｔ e r t－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－ｔ e r t－ブチルベンゾイル）フェニルチオ〕フェニルジフェニルスルホニウム、４－〔４－（ベンゾイルフェニルチオ）〕フェニルジ－ｐ－トリルスルホニウム、４－〔４－（ベンゾイルフェニルチオ）〕フェニルジフェニルスルホニウム、５－（４－メトキシフェニル）チアアンスレニウム、５－フェニルチアアンスレニウム、５－トリルチアアンスレニウム、５－（４－エトキシフェニル）チアアンスレニウム、５－（２，４，６－トリメチルフェニル）チアアンスレニウムなどのトリアリールスルホニウム；ジフェニルフェナシルスルホニウム、ジフェニル４－ニトロフェナシルスルホニウム、ジフェニルベンジルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウムなどのジアリールスルホニウム；フェニルメチルベンジルスルホニウム、４－ヒドロキシフェニルメチルベンジルスルホニウム、４－メトキシフェニルメチルベンジルスルホニウム、４－アセトカルボニルオキシフェニルメチルベンジルスルホニウム、４－ヒドロキシフェニル（２－ナフチルメチル）メチルスルホニウム、２－ナフチルメチルベンジルスルホニウム、２－ナフチルメチル（１－エトキシカルボニル）エチルスルホニウム、フェニルメチルフェナシルスルホニウム、４－ヒドロキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム、４－メトキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム、４－アセトカルボニルオキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム、２－ナフチルメチルフェナシルスルホニウム

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エニウム、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エニウム、オクタデシルメチルフェナシルスルホニウム等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0118] 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挙げられるが、これらに限定されない。

[0119] 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挙げられるが、これらに限定されない。

[0120] 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）ガレート等が挙げられるが、これらに限定されない。

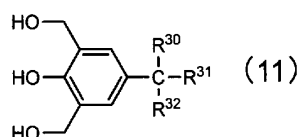
[0121] カチオン重合開始剤（C）の含有量は、カチオン重合性化合物（B）100質量部に対して、0.3質量部以上10質量部以下が好ましく、0.5質量部以上8質量部以下がより好ましく、0.7質量部以上6質量部以下が特に好ましい。カチオン重合開始剤（C）の含有量を上記範囲とすることで、カチオン重合性化合物（B）が十分にカチオン重合し、パターン加工性が向上し、ネガ型感光性樹脂組成物の保存安定性が向上する。

[0122] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、メチロール系架橋剤（D）を含むことも好ましい。メチロール系架橋剤（D）を含有することにより、パターン

加工時の解像度がより効果的に向上する。メチロール系架橋剤（D）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。

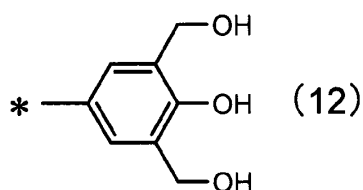
[0123] また、メチロール系架橋剤（D）は、式（11）で表される化合物（D1）を含むことが好ましい。化合物（D1）を含有することで、現像性が向上し、露光マージンがより効果的に拡大する。

[0124] [化18]



[0125] 式（11）中、 R^{30} 、 R^{31} および R^{32} は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基または式（12）で表される基を表す。

[0126] [化19]



[0127] 式（12）中、*は結合部を表す。

[0128] メチロール系架橋剤（D1）の例として、26DMPC、26DMPEP、TM-BIP-A、HM-HAP（以上商品名、旭有機材（株）製）等が挙げられる。

[0129] 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カチオン重合開始剤（C）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、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。

- [0130] 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－ジオアルコキシ－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のアルコキシ基が挙げられる。9，10－ジオアルコキシ－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。
- [0131] 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。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。
- [0132] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、シラン化合物を含有してもよい。シラン化合物を含有することで、硬化物と基材との密着性が向上する。ここで、カチオン重合性の官能基を有するシラン化合物はカチオン重合性化合物（B）に該当する。カチオン重合性基としてはエポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテル基等が挙げられる。これらのうちエポキシ基を含有するシラン化合物として、具体的にはKBM-303、KBM-403（いずれも製品名、信越化学工業（株）製）等が挙げられる。

- [0133] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、さらに公知の酸化防止剤、界面活性剤を含有してもよい。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。
- [0134] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、溶剤を除く前記ネガ型感光性樹脂組成物100質量%におけるフッ素原子の含有量が0.0質量%以上3.0質量%以下であることが好ましい。フッ素原子の含有量が3.0質量%以下であることによって、ドライエッチングの際に、前記ネガ型感光性樹脂組成物から分解ガスとして生じるフッ素原子含有有機成分と金属との反応物である堆積物が生じにくくなる。金属としては例えばAl、Pt、Cu、Au、Ti、Ni、Cr、W、Pd、Co、Mnなどが挙げられる。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、金属電極を有していても信頼性の高い、有機絶縁膜を有する電子部品とすることができる。
- [0135] 溶剤を除く前記ネガ型感光性樹脂組成物100質量%におけるフッ素原子の含有量は、全固形分の量を100質量%として、以下のBS EN 14582 (2016) に準拠した方法で分析することができる。
- 具体的には：
- まずネガ型感光性樹脂組成物から樹脂被膜成分を分離する。
- 分離した樹脂被膜成分を試料として精秤する。
- 自動試料燃焼装置を用いて、分析装置の燃焼管内で燃焼させ、発生したガスを H_2O_2 0.036質量%の水溶液に吸収後、吸収液の一部をイオンクロマト法により分析する。
- ポリイミド樹脂(A)の重合液を精製せずに用いてネガ型感光性樹脂組成物を調合する場合、フッ素原子の含有量は調合時の仕込み比から算出することもできる。
- [0136] 本発明の硬化物は、前記ネガ型感光性樹脂組成物を硬化した硬化物である。すなわち、本発明の硬化物は、本発明のネガ型感光性樹脂組成物に由来する。前記硬化物としては、該感光性樹脂組成物を光または熱で硬化してさ

いれば、硬化膜の他、いかなる形態の硬化物であってもよい。

[0137] 光または熱で硬化する方法としては、例えば高圧水銀灯の365nmのi線、405nmのh線、432nmのg線で50mJ以上3000mJ以下露光して硬化する方法、150℃以上500℃以下で5分以上5時間以下加熱処理して硬化する方法など公知の方法が挙げられる。

[0138] 本発明の硬化物の製造方法について説明する。硬化物の製造方法は、前記ネガ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、乾燥して基板上に感光性樹脂膜を形成する工程と、該感光性樹脂膜を露光する工程と、該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、および現像後の感光性樹脂膜を加熱処理して硬化物とする工程とを含む。

[0139] 前記ネガ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、乾燥して基板上に感光性樹脂膜を形成する工程は、例えば、該感光性樹脂組成物を、スピンコーター、スプレーコーター、スクリーンコーター、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、スリットダイコーター等で基板上に塗布し、50℃以上150℃以下の範囲で1分以上数時間以下乾燥して感光性樹脂膜を形成する工程が挙げられるが、これに限定されない。

[0140] 該感光性樹脂膜を露光する工程は、例えば、所望のパターンを有するマスクを通して、高圧水銀灯の365nmのi線、405nmのh線、432nmのg線で50mJ以上、3000mJ以下で露光する工程が挙げられるがこれに限定されない。上記工程によって露光された該感光性樹脂膜は、露光後ベークを行ってもよい。露光後ベークは、硬化性と基板との密着性の観点から、50℃以上である事が好ましく、解像度の観点から、150℃以下である事が好ましい。

[0141] 該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は、例えば、アルカリ水溶液を該感光性樹脂膜面にスプレーする、膜面に現像液を液盛りする、アルカリ水溶液中に浸漬する、あるいは浸漬して超音波をかける等の工程が挙げられるがこれらに限定されない。現像時間や現像ステッ

ブ現像液の温度などの現像条件は、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。現像後は水にてリンス処理する事が好ましい。また、必要に応じて、水に、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等を加えてリンス処理をしてもよい。

[0142] 現像後の感光性樹脂膜を加熱処理して硬化物とする工程は、例えば、150℃以上500℃以下の範囲で5分以上5時間以下加熱処理して熱架橋反応を進行させる事で、硬化物とする工程が挙げられるがこれに限定されない。前記加熱処理は、温度を選択して段階的に昇温する方法や、ある温度範囲を選択して連続的に昇温する方法を選択する事ができる。前者としては、例えば、130℃、200℃で各30分ずつ熱処理する方法が挙げられるが、これに限定されない。後者としては、室温から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が、これに限定されない。

[0143] 本発明の中空構造体は前記硬化物を含む支持材を具備する。

[0144] 中空構造体は、電子部品に設けられた凹部または凸部と屋根部分からなる構造であって、前記ネガ型感光性樹脂組成物のフィルムを凹部または凸部に熱圧着して屋根部分とする事で形成される。凹部または凸部には、支持材として該感光性樹脂組成物を使用する事ができる。中空構造体の支持材の厚みは、5μm以上30μm以下である事が好ましい。屋根部分の厚みは、10μm以上30μm以下である事が好ましい。支持材の厚みが5μm以上であることで中空構造を形成することができ、30μm以下であることで屋根落ちなどのない中空構造体を得ることができる。また屋根部分の厚みが10μm以上であることで、中空構造体とした際の屋根部分の膜強度が向上し、30μm以下であることで、中空構造体を薄くする事ができ、電子部品の小型化に寄与する点で好ましい。中空構造体は、電子部品としての堅牢性を高めるためにモールド樹脂で封止される事が好ましい。つまり中空構造体は、その外周部が、モールド樹脂で封止された構造である事が好ましい。モールド樹脂によって中空構造体の外周部を封止する方法は、例えば、トランスファ

ーモールディング法やコンプレッションモールディング法が用いられるが、これらに限定されない。上記のようなモールディング法は180℃前後に溶解した封止樹脂を6MPa前後の圧力で電子部品の周辺に流し込む事で形成される。つまり、この封止時に、中空構造体の屋根部分に高温で6MPa前後の圧力がかかるため、中空構造体の屋根部分として用いられる硬化物の膜強度が低いと、中空構造の屋根部分が撓み構造が崩れる事がある。その点、中空構造体は、十分な膜強度を有する事から、モールド樹脂の封止工程での電子部品の歩留まりが向上する点で好ましい。

[0145] 本発明の電子部品は前記硬化物を具備する。電子部品は、抵抗、キャパシタ、インダクタなどの受動部品（その機能を利用したセンサー、アンテナ、アクチュエーターなどを含む）および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、全て電子部品に含まれる。該硬化物は、例えば、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等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事ができる。

[0146] 本発明の電子部品の一例として、多層配線構造を有する半導体装置が挙げられる。多層配線構造を有する半導体装置の製造方法の例を示す。ガラス基板、シリコンウエハなどの支持基板上にTiなどのバリアメタルをスパッタリング法で形成し、さらにその上にCuシード（シード層）をスパッタリング法で形成後、メッキ法によってCuからなる電極パッドを形成する。ついで、電極パッドが形成された支持基板上の全面に本発明の樹脂組成物を塗布して乾燥し樹脂膜を形成する。得られた樹脂膜に、i線ステッパーやブロードバンドアライナーなどを用いた100～2000mJ/cm²の露光量での化学線を照射する。次に、現像液を露光後の樹脂膜に吐出することで露光部を溶解させ除去して現像し、ラインアンドスペースや、スクエアまたはホー

ル状のパターンを形成する。そして、熱処理して硬化膜のレリーフパターン層を形成する。このレリーフパターン層は絶縁膜となる。ついで、再びシード層をスパッタリング法で形成し、メッキ法によってCuからなる金属配線（再配線）を形成する。以降、シード層の工程から金属配線形成の工程を繰り返して行い、多層配線構造を形成する。ついで、再び本発明の樹脂組成物を塗布し、化学線照射工程を用いて、パターン形成した後、熱処理して硬化させることにより絶縁膜を形成後、絶縁膜の開口部において、金属配線の上にCuポストを、メッキ法を用いて形成する。ここでCuポストのピッチと半導体チップの導通部ピッチは等しくなるようにする。すなわち、半導体チップの導通部のピッチは電極パッドのピッチよりもファインピッチであるところ、多層配線構造を構成する各再配線層が、電極パッドからCuポストに至るまで、徐々にファインピッチ化しながら配線を多層化する。多層配線構造における、隣接する絶縁膜の厚みも、半導体チップに対して近づくにつれ、同じまたは薄くなる。ついで、Cuポストに、ハンダバンプを介して半導体チップを接続する。これによって、電極パッドと半導体チップが、金属配線およびハンダバンプを介して、電氣的に接続される。この後、半導体チップを封止樹脂により封止して、半導体パッケージとした後、該支持基板と該再配線層の間を剥離して、該半導体パッケージを分離する。このようにして、多層配線構造を有する半導体装置を得ることができる。

[0147] 本発明の電子部品の態様の例としては、前記硬化物が配線間の絶縁膜として配置されてなる。本発明の硬化物が硬化膜の形態で配線間の絶縁膜として配置されることにより、2層以上の再配線が本発明の樹脂組成物の硬化物からなる絶縁膜により分離された多層配線構造を形成することができる。前記硬化物は応力が小さいことが特徴であることから、多層配線構造を有するパッケージの反りを低減できる。

[0148] 本発明の電子部品は、前記硬化物の乾燥室素雰囲気下での応力が15～35MPaであることが好ましい。当該応力が上記の範囲内であることによって、電子部品のヒートサイクル試験において生じる応力変化が小さく、電子

部品の信頼性を向上できる。

[0149] 本発明の電子部品の一例として、弾性波フィルターが挙げられる。すなわち本発明の弾性波フィルターは、前記硬化物を具備する。前記硬化物は応力が小さいことが特徴であることから、弾性波フィルターの支持材や屋根材の用途に好適に用いることができる。本発明の弾性波フィルターは前記硬化物の乾燥窒素雰囲気下での応力が15～35MPaであることがとくに好ましい。当該応力が上記の範囲内であることによって、弾性波フィルターのヒートサイクル試験において生じる応力変化が小さく、弾性波フィルターの信頼性を向上できる。

[0150] 本発明の弾性波フィルターの製造方法の例を示す。圧電基板上に、それぞれ互いに間挿し合う複数本の電極指を有する一対の楕型電極により構成されたIDT (Inter Digital Transducer) 電極と、電氣的導通をとるためのボンディングパッドが形成される。圧電基板としては、例えばニオブ酸リチウム、ニオブ酸カリウム、タンタル酸リチウム、水晶、ランガサイト、ZnO、PZT、4ホウ酸リチウムなどが挙げられる。電極およびボンディングパッドの材質としては、例えばAl、Pt、Cu、Au、Ti、Ni、Cr、W、Pd、Co、Mnなどの金属が挙げられる。さらに圧電基板には中空部を確保するために支持材として感光性樹脂組成物の硬化膜のレリーフパターン層が形成される。そして、支持材上に屋根材を形成することで中空構造体が形成される。ここで、支持材には本発明の硬化物を用いることができる。また、本発明の硬化物は、中空構造体の屋根材にも用いることができる。支持材の厚みは、例えば、20μmである。そして、圧電基板、支持材、屋根材を覆うように保護部材が設けられる。保護部材は絶縁材料であり、例えば、エポキシ系樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、シリコン系樹脂、SOG (Spin On Glass) などが挙げられる。支持材および被覆材の内部には、厚み方向に貫通するようにビア導体が設けられても良い。ビア導体上にはんだバンプが接続形成される。

実施例

[0151] 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のみに限定されるものではない。

[0152] [評価方法]

(1) 保存安定性

ネガ型感光性樹脂組成物を作製した後、12～24時間経過後にE型粘度計（東機産業（株）製TVE-25）を用いて25℃における粘度を測定し、その値を V_1 とした。その後、ネガ型感光性樹脂組成物を密封し、室温（23℃）で2週間保存した後に粘度を測定し、その値を V_2 とした。粘度上昇率（%）を $[(V_2 - V_1) / V_1] \times 100$ としたとき、

4%未満のものをA、

4%以上9%未満のものをB、

9%以上13%未満のものをC、

13%以上17%未満のものをD、

17%以上のものをEとし、

D以上を合格とし、保存安定性を評価した。

[0153] (2) 感度（カチオン硬化性）

ネガ型感光性樹脂組成物を、スピンコーター（ミカサ（株）製1H-360S）を用いてシリコンウエハ上に塗布した後、ホットプレート（大日本スクリーン（株）製SCW-636）を用いて120℃で3分間プリベークし、膜厚15 μ mの塗膜を作製した。得られた塗膜に、パラレルライトマスクアライナー（キャノン（株）製PLA-501F）を用いて、超高圧水銀灯を光源として、線幅60 μ m間隔の30 μ mのライン&スペースのパターンを有するマスクを介して、300mJ/cm²、500mJ/cm²、700mJ/cm²、1000mJ/cm²、1500mJ/cm²、2000mJ/cm²または2500mJ/cm²で露光した。露光量はi線（365nm）の照度を測定し算出した。

[0154] その後、100℃で3分間露光後ベークし、自動現像機（滝沢産業（株）製AD-1200）を用いて、2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモ

ニウム（TMAH）水溶液で未露光部が完全に溶解する時間の2倍の時間現像し、純水で30秒リンスした。

[0155] その後、パターン加工部を、電子顕微鏡を用いて観察し、線幅60 μ m間隔の30 μ mのパターンを溶出せずにパターンを形成することができた最小の露光量が2500mJ/cm²以下である場合を合格と評価した。

[0156] （3）解像度（パターン加工性）

上記（2）と同様にして、膜厚15 μ mの塗膜を作製した。得られた塗膜に、パラレルライトマスクアライナー（キャノン（株）製PLA-501F）を用いて、超高圧水銀灯を光源として、線幅60 μ m間隔の30 μ mのパターンと、線幅40 μ m間隔の20 μ mのパターンと、線幅20 μ m間隔の10 μ mのパターンと、線幅15 μ m間隔の5 μ mのパターンを形成することができるマスクを介して、上記（2）において線幅60 μ m間隔の30 μ mのパターンを溶出せずに形成する事ができた最小の露光量で露光した。

[0157] その後、100℃で3分間露光後ベークし、自動現像機を用いて、2.38質量%のTMAH水溶液で未露光部が完全に溶解する時間の2倍の時間現像し、純水で30秒リンスした。

[0158] その後、パターン加工部を、電子顕微鏡を用いて観察し、抜け不足や溶出などの異常がない最小のパターンサイズが30 μ m以下である場合を合格と評価した。

[0159] （4）露光マージン

上記（2）と同様にして、膜厚15 μ mの塗膜を作製した。得られた塗膜に、パラレルライトマスクアライナー（キャノン（株）製PLA-501F）を用いて、超高圧水銀灯を光源として、直径40 μ mの円形パターンを有するマスクを介して、上記（2）において線幅60 μ m間隔の30 μ mのパターンを溶出せずに形成する事ができた最小の露光量および、その最小露光量の1.5倍の露光量で露光した。

[0160] その後、100℃で3分間露光後ベークし、自動現像機を用いて、2.38質量%のTMAH水溶液で未露光部が完全に溶解する時間の2倍の時間現

像し、純水で30秒リンスした。

- [0161] その後、パターン加工部を、光学顕微鏡を用いて観察し、最小露光量時のビア径 (D_1) と最小露光量の1.5倍量露光した時のビア径 (D_2) を小数点第1位まで計測した。そして、 $D_1 - D_2$ の変化量を算出した。この変化量が少ないほど寸法安定性は良好であり、
- 変化量が $2.0\ \mu\text{m}$ 未満をA、
- 変化量が $2.0\ \mu\text{m}$ 以上 $4.0\ \mu\text{m}$ 未満をB、
- 変化量が $4.0\ \mu\text{m}$ 以上 $6.0\ \mu\text{m}$ 未満をC、
- 変化量が $6.0\ \mu\text{m}$ 以上 $8.0\ \mu\text{m}$ 未満をD、
- 変化量が $8.0\ \mu\text{m}$ 以上をEとし、
- D以上を合格と評価した。

- [0162] (5) 応力

ネガ型感光性樹脂組成物をシリコンウエハ上に、 120°C で3分間のプリベーク後の膜厚が $10\ \mu\text{m}$ となるようにスピncerとホットプレートで塗布およびプリベークした後、パラレルライトマスクアライナーを用いて全面に $2000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ を露光し、イナートオープン（光洋サーモシステム（株）製CLH-21CD-S）を用いて、酸素濃度20ppm以下、 $3.5^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 200°C まで昇温後、 200°C で1時間加熱処理を行った。

- [0163] その後、該硬化膜の応力をストレス測定装置（東朋テクノロジー製FLX3300-T）を用いて評価した。基板の弾性係数を1.805、厚みを $625\ \mu\text{m}$ とし、波長 670 nm のレーザーを用いて 23°C の条件下で、硬化膜作製前後のシリコンウエハの曲率半径の変化を測定し、ストーニーの公式から硬化膜の応力を算出した。

- [0164] 前記方法により作製された該硬化膜を、 23°C 、45%RH環境下に24時間保管したのちに、窒素ガスを 1.0 MPa で30分フローすることで乾燥状態での応力を測定し、小数点第1位を四捨五入した整数値を測定結果とした。この乾燥状態での応力が、

26 MPa未満のものをA、
26 MPa以上31 MPa未満のものをB、
31 MPa以上36 MPa未満のものをC、
36 MPa以上41 MPa未満のものをD、
41 MPa以上のものをEとして、
D以上を合格と評価した。

[0165] (6) 吸水性

上記(5)と同様にして、シリコンウエハ上に硬化膜を作製し、ストレス測定装置(東朋テクノロジー製FLX3300-T)を用いて応力を測定した。該硬化膜を、23℃、45%RH環境下に24時間保管した直後の応力(S_1)と、窒素ガスを1.0 MPaで30分フロー後の乾燥状態時の応力(S_2)をそれぞれ小数点第1位まで測定した。そして、($S_2 - S_1$)の増加量を小数点第1位で四捨五入し、整数値を測定結果とした。この増加量が少ないほど吸水性が低く良好であり、
増加量が11 MPa未満のものをA、
11 MPa以上16 MPa未満のものをB、
16 MPa以上21 MPa未満のものをC、
21 MPa以上26 MPa未満のものをD、
26 MPa以上のものをEとして、
D以上を合格と評価した。

[0166] (7) 残渣

上記(2)と同様にして、膜厚15 μm の塗膜を作製した。得られた塗膜に、パラレルライトマスクアライナー(キヤノン(株)製PLA-501F)を用いて、超高圧水銀灯を光源として露光した。露光に際しては、一辺40 μm の正方形パターンを有するマスクを介して、上記(2)において線幅60 μm 間隔の30 μm のパターンを溶出せずに形成する事ができた最小の露光量で露光した。

[0167] その後、100℃で3分間露光後ベークし、自動現像機を用いて、2.3

8質量%のTMAH水溶液で未露光部が完全に溶解する時間の2倍の時間現像し、純水で30秒リンスした。

- [0168] その後、パターン加工部を、光学顕微鏡を用いて観察し、ピント調整することで、最表面の開口寸法 (L_1) と、最低面の開口寸法 (L_2) をそれぞれ小数点第2位まで測長した。そして、開口差 ($L_1 - L_2$) を小数点第2位で四捨五入し、小数点第1位までを測定結果とした。残渣が生じると裾引きが大きくなることで最低面の開口寸法が小さくなる。つまり、この開口差が小さいほど残渣が少なく良好であり、
- 開口差が $1.5 \mu\text{m}$ 未満のものをA、
1. $5 \mu\text{m}$ 以上 $2.5 \mu\text{m}$ 未満のものをB、
2. $5 \mu\text{m}$ 以上 $3.5 \mu\text{m}$ 未満のものをC、
3. $5 \mu\text{m}$ 以上 $4.5 \mu\text{m}$ 未満のものをD、
4. $5 \mu\text{m}$ 以上のものをEとして、
- D以上を合格と評価した。

- [0169] (8) ネガ型感光性樹脂組成物中の全固形分におけるフッ素原子含有量
- BS EN 14582 (2016) に準拠した燃焼試験を実施した。後述する各実施例および比較例で作製したネガ型感光性樹脂組成物を試料として精秤した。下記記載の自動試料燃焼装置を用いて、分析装置の燃焼管内で燃焼させ、発生したガスを溶液に吸収後、吸収液の一部をイオンクロマト法により分析した。試料が樹脂の溶液である場合は、得られた試料中の全フッ素原子含有量(質量%)を前記固形分濃度(質量%)で割り、100倍することにより、該樹脂におけるフッ素原子含有量(質量%)とした。

<燃焼・吸収条件>

システム : AQF-2100H、GA-210 (三菱化学(株)社製)

電気炉温度 : Inlet 900°C Outlet 1000°C

ガス : Ar/ O_2 $200\text{mL}/\text{分}$

: O_2 / $400\text{mL}/\text{分}$

吸収液 : H_2O_2 0.036 質量%の水溶液、内標 P $4 \mu\text{g}/\text{m}$

L

吸収液量 : 20 mL

<イオンクロマトグラフィー・アニオン分析条件>

システム : ICS1600 (DIONEX (株) 社製)

移動相 : 2.7 mmol/L Na_2CO_3 / 0.3 mmol/L NaHCO_3

流速 : 1.5 mL/分

検出器 : 電気伝導度検出器

注入量 : 20 μL 。

[0170] (9) アルミニウム電極上の有機堆積物

5 cm×5 cmの、アルミニウム電極を20個有するシリコン基板上に、上記(2)と同様にして、膜厚15 μm の塗膜を作製した。ビアサイズが100 μm φのパターンを有するマスクを、ビアの開口部がアルミニウム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た。パラレルライトマスクアライナー(キャノン(株)製PLA-501F)を用いて、超高圧水銀灯を光源として、露光した。露光量は、上記(2)において線幅60 μm 間隔の30 μm のパターンを溶出せずに形成する事ができた最小の露光量を採用した。

[0171] その後、100℃で3分間露光後ベークし、自動現像機を用いて、2.38質量%のTMAH水溶液で未露光部が完全に溶解する時間の2倍の時間現像し、純水で30秒リンスした。そして、イナータオープン(光洋サーモシステム(株)製CLH-21CD-S)を用いて、酸素濃度20 ppm以下、3.5℃/分の昇温速度で200℃まで昇温後、200℃で1時間加熱処理を行い、アルミニウム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の硬化膜を得た。

[0172] 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20体積%およびテトラフルオロメタン80体積%からなる混合ガスを流量25 sccm ($15 \times 10^{-4} \text{m}^3/\text{h}$)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。

[0173] エッチング処理後のパターンを光学顕微鏡で観察し、20個のアルミニウム電極における有機堆積物の有無を調べた。

アルミニウム電極20個のうち有機堆積物が見られた電極が3個未満のものをA、

3個以上6個未満のものをB、

6個以上のものをCとして、

B以上を合格と評価した。

[0174] (10) 耐熱性

ネガ型感光性樹脂組成物をシリコンウエハ上に、100℃で3分間のプリベーク後の膜厚が10μmとなるようにスピンコーターとホットプレートで塗布およびプリベークした後、パラレルライトマスクアライナーを用いて全面に2000mJ/cm²を露光し、イナートオーブン（光洋サーモシステム（株）製CLH-21CD-S）を用いて、酸素濃度20ppm以下、3.5℃/分の昇温速度で200℃まで昇温後、200℃で1時間加熱処理を行った。

[0175] その後、シリコンウエハをフッ化水素酸45質量%の水溶液に5分間浸漬することで、ウエハよりネガ型感光性樹脂組成物の硬化膜を剥離し、当該硬化膜から試料を3.0cm×1.5cmになるように片刃で切り出し、熱機械分析装置（セイコーインスツル製、TMA/SS6100）を用いて、窒素気流下において10℃/分の昇温速度で25℃から400℃で測定を行った。ガラス転移温度が230℃以上のものをA、230℃未満200℃以上のものをB、200℃未満のものをCとして、耐熱性を評価した。

[0176] 以下、合成例、実施例で使用する化合物の略称を記載する。

GBL：ガンマブチロラクトン

TDA-100：4-（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

6FAP : 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

P1075 : 式 (4) の構造を含むダイマージアミン (クローダジャパン (株) 製 プリアミン (登録商標) 1075) (平均アミン価 : 205)

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

RT-1000 : 式 (1) の構造を含むジアミン (商品名、HUNTSMAN (株) 製)

HMDA : ヘキサメチレンジアミン

BAHF : 9, 9-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) フルオレン

BAP : 2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン

ABPS : ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) スルホン

MAP : m-アミノフェノール

CP1-310FG : ガレートイオンを含有するスルホニウム塩 (商品名、サンアプロ(株)製)

WP1-116 : ヨードニウム塩 (商品名、富士フィルム和光純薬(株)製)

OXE-02 : オキシムエステル系ラジカル重合開始剤 (商品名、BASF ジャパン(株)製)

YL980 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (商品名、三菱ケミカル(株) 製)

PETG : 式 (9) の構造を含むエポキシ化合物 (商品名、レゾナック(株) 製)

NPG (D) : 式 (9) の構造を含むエポキシ化合物 (商品名、四日市合成(株) 製)

OXT-191 : オキセタニルシリケート (商品名、東亜合成(株) 製)

OXT-121 : 式 (8) の構造を含むオキセタン化合物 (商品名、東亜合成(株) 製)

OXB P : 式 (8) の構造を含むオキセタン化合物 (商品名、宇部興産(株)

製)

CHDVE : 1, 4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル

HMOM-HAP : メトキシメチル体 (商品名、本州化学(株)製)

HM-HAP : 式 (11) の構造を含むメチロール化合物 (商品名、旭有機材(株)製)

TM-BIP-A : 式 (11) の構造を含むメチロール化合物 (商品名、旭有機材(株)製)

M-315 : 変性イソシアヌル酸のトリアクリレート (商品名、東亜合成(株)製)。

[0177] 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。

[0178] [合成例1] ポリイミド樹脂 (P1) の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100を30.03g (0.100mol)、GBLを100g添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAPを1.09g (0.010mol)、6FAPを32.96g (0.090mol) 加えて、60℃で1時間攪拌し、続いて200℃まで昇温し4時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂 (P1) のGBL溶液を得た。ポリイミド樹脂 (P1) は、アルキレンオキシ骨格、シロキサン骨格および直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格のいずれも有しない。ポリイミド樹脂 (P1) の原料組成を表1に示す。

[0179] [合成例2] ポリイミド樹脂 (P2) の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100を30.03g (0.100mol)、GBLを100g添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAPを1.09g (0.010mol)、6FAPを29.30g (0.080mol)、P1075を5.39g (0.010mol) 加えて、60℃で1時間攪拌し、続いて200℃まで昇温し4時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂 (P2) のGBL溶液を得た。ポリイミド樹脂 (P2) は、直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格として、アルキレン基を含む脂環式骨格であるダイマー酸誘導体骨格を有する。ポリイミド樹脂 (

P 2) の原料組成を表 1 に示す。

[0180] [合成例 3] ポリイミド樹脂 (P 3) の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100 を 30.03 g (0.100 mol)、GBL を 100 g に添加し、60℃ で攪拌溶解した。続いて、MAP を 1.09 g (0.010 mol)、6FAP を 29.30 g (0.080 mol)、SiDA を 2.49 g (0.010 mol) 加えて、60℃ で 1 時間攪拌し、続いて 200℃ まで昇温し 4 時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂 (P 3) の GBL 溶液を得た。ポリイミド樹脂 (P 3) は、シロキサン骨格を有する。ポリイミド樹脂 (P 3) の原料組成を表 1 に示す。

[0181] [合成例 4] ポリイミド樹脂 (P 4) の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100 を 30.03 g (0.100 mol)、GBL を 100 g 添加し、60℃ で攪拌溶解した。続いて、MAP を 1.09 g (0.010 mol)、6FAP を 29.30 g (0.080 mol)、RT-1000 を 10.00 g (0.010 mol) 加えて、60℃ で 1 時間攪拌し、続いて 200℃ まで昇温し 4 時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂 (P 4) の GBL 溶液を得た。ポリイミド樹脂 (P 4) は、式 (1) で表されるアルキレンオキシ骨格を有する。また、ポリイミド樹脂 (P 4) のアルキレンオキシ当量は $6.7 \times 10^3 \text{ g/mol}$ である。ポリイミド樹脂 (P 4) の原料組成を表 1 に示す。

[0182] [合成例 5] ポリイミド樹脂 (P 5) の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100 を 30.03 g (0.100 mol)、GBL を 100 g 添加し、60℃ で攪拌溶解した。続いて、MAP を 1.09 g (0.010 mol)、6FAP を 29.30 g (0.080 mol)、HMDA を 1.16 g (0.010 mol) 加えて、60℃ で 1 時間攪拌し、続いて 200℃ まで昇温し 4 時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂 (P 5) の GBL 溶液を得た。ポリイミド樹脂 (P 5) は、直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格としてアルキレン基を有

する。ポリイミド樹脂（P5）の原料組成を表1に示す。

[0183] [合成例6] ポリイミド樹脂（P6）の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100を30.03g（0.100mol）、GBLを100g添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAPを1.09g（0.010mol）、6FAPを21.98g（0.060mol）、P1075を16.18g（0.030mol）加えて、60℃で1時間攪拌し、続いて200℃まで昇温し4時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂（P6）のGBL溶液を得た。ポリイミド樹脂（P6）は、直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格としてダイマー酸誘導体骨格を有する。ポリイミド樹脂（P6）の原料組成を表1に示す。

[0184] [合成例7] ポリイミド樹脂（P7）の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100を30.03g（0.100mol）、GBLを100g添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAPを1.09g（0.010mol）、6FAPを31.86g（0.0830mol）、P1075を1.62g（0.003mol）加えて、60℃で1時間攪拌し、続いて200℃まで昇温し4時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂（P7）のGBL溶液を得た。ポリイミド樹脂（P7）は、直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格としてダイマー酸誘導体骨格を有する。ポリイミド樹脂（P7）の原料組成を表1に示す。

[0185] [合成例8] ポリイミド樹脂（P8）の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100を30.03g（0.100mol）、GBLを100g添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAPを1.09g（0.010mol）、6FAPを27.47g（0.075mol）、P1075を8.09g（0.015mol）加えて、60℃で1時間攪拌し、続いて200℃まで昇温し4時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂（P8）のGBL溶液を得た。ポリイミド樹脂（P8）は、直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格としてダイマー酸誘導体骨格を有する。ポリイミド樹脂（P8）の原料組成を表1に示す。

[0186] [合成例 9] ポリイミド樹脂 (P 9) の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100を30.03 g (0.100 mol)、GBLを100 g添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAPを1.09 g (0.010 mol)、6FAPを32.60 g (0.089 mol)、RT-1000を1.00 g (0.001 mol)加えて、60℃で1時間攪拌し、続いて200℃まで昇温し4時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂 (P 9) のGBL溶液を得た。ポリイミド樹脂 (P 9) は、式 (1) で表されるアルキレンオキシ骨格を有する。また、ポリイミド樹脂 (P 9) のアルキレンオキシ当量は $61.3 \times 10^3 \text{ g/mol}$ である。ポリイミド樹脂 (P 9) の原料組成を表 1 に示す。

[0187] [合成例 10] ポリイミド樹脂 (P 10) の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100を30.03 g (0.100 mol)、GBLを100 g添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAPを1.09 g (0.010 mol)、6FAPを31.86 g (0.087 mol)、RT-1000を3.00 g (0.003 mol)加えて、60℃で1時間攪拌し、続いて200℃まで昇温し4時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂 (P 10) のGBL溶液を得た。ポリイミド樹脂 (P 10) は、式 (1) で表されるアルキレンオキシ骨格を有する。また、ポリイミド樹脂 (P 10) のアルキレンオキシ当量は $20.9 \times 10^3 \text{ g/mol}$ である。ポリイミド樹脂 (P 10) の原料組成を表 1 に示す。

[0188] [合成例 11] ポリイミド樹脂 (P 11) の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100を30.03 g (0.100 mol)、GBLを100 g添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAPを1.09 g (0.010 mol)、6FAPを25.64 g (0.070 mol)、RT-1000を20.00 g (0.020 mol)加えて、60℃で1時間攪拌し、続いて200℃まで昇温し4時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂 (P 11) のGBL溶液を得た。ポリイミド樹脂 (P 11) は、式 (1) で表されるアルキレンオキシ骨格を有する。

。また、ポリイミド樹脂（P 1 1）のアルキレンオキシ当量は 3.7×10^3 g/molである。ポリイミド樹脂（P 1 1）の原料組成を表1に示す。

[0189] [合成例12] ポリイミド樹脂（P 1 2）の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100を30.03 g（0.100 mol）、GBLを100 g添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAPを1.09 g（0.010 mol）、6FAPを5.49 g（0.015 mol）、BAPを16.79 g（0.065 mol）、RT-1000を10.00 g（0.010 mol）加えて、60℃で1時間攪拌し、続いて200℃まで昇温し4時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂（P 1 2）のGBL溶液を得た。ポリイミド樹脂（P 1 2）は、式（1）で表されるアルキレンオキシ骨格を有する。また、ポリイミド樹脂（P 1 2）のアルキレンオキシ当量は 6.0×10^3 g/molである。ポリイミド樹脂（P 1 2）の原料組成を表1に示す。

[0190] [合成例13] ポリイミド樹脂（P 1 3）の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100を30.03 g（0.100 mol）、GBLを100 g添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAPを1.09 g（0.010 mol）、6FAPを14.65 g（0.040 mol）、BAPを10.33 g（0.040 mol）、RT-1000を10.00 g（0.010 mol）加えて、60℃で1時間攪拌し、続いて200℃まで昇温し4時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂（P 1 3）のGBL溶液を得た。ポリイミド樹脂（P 1 3）は、式（1）で表されるアルキレンオキシ骨格を有する。また、ポリイミド樹脂（P 1 3）のアルキレンオキシ当量は 6.3×10^3 g/molである。ポリイミド樹脂（P 1 3）の原料組成を表1に示す。

[0191] [合成例14] ポリイミド樹脂（P 1 4）の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100を30.03 g（0.100 mol）、GBLを100 g添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAPを1.09 g（0.010 mol）、6FAPを5.49 g（0.

0.15 mol)、BAHFを24.73 g (0.065 mol)、RT-1000を10.00 g (0.010 mol) 加えて、60℃で1時間攪拌し、続いて200℃まで昇温し4時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂(P14)のGBL溶液を得た。ポリイミド樹脂(P14)は、式(1)で表されるアルキレンオキシ骨格を有する。また、ポリイミド樹脂(P14)のアルキレンオキシ当量は $6.8 \times 10^3 \text{ g/mol}$ である。ポリイミド樹脂(P14)の原料組成を表1に示す。

[0192] [合成例15] ポリイミド樹脂(P15)の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100を30.03 g (0.100 mol)、GBLを100 g 添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAPを1.09 g (0.010 mol)、6FAPを5.49 g (0.015 mol)、ABPSを18.22 g (0.065 mol)、RT-1000を10.00 g (0.010 mol) 加えて、60℃で1時間攪拌し、続いて200℃まで昇温し4時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂(P15)のGBL溶液を得た。ポリイミド樹脂(P15)は、式(1)で表されるアルキレンオキシ骨格を有する。また、ポリイミド樹脂(P15)のアルキレンオキシ当量は $6.1 \times 10^3 \text{ g/mol}$ である。ポリイミド樹脂(P15)の原料組成を表1に示す。

[0193] [合成例16] ポリイミド樹脂(P16)の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100を30.03 g (0.100 mol)、GBLを100 g 添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAPを1.09 g (0.010 mol)、BAPを10.33 g (0.040 mol)、ABPSを11.21 g (0.040 mol)、RT-1000を10.00 g (0.010 mol) 加えて、60℃で1時間攪拌し、続いて200℃まで昇温し4時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂(P16)のGBL溶液を得た。ポリイミド樹脂(P16)は、式(1)で表されるアルキレンオキシ骨格を有する。また、ポリイミド樹脂(P16)のアルキレンオキシ当量は $5.9 \times 10^3 \text{ g/mol}$ である。ポリイミ

ド樹脂（P 1 6）の原料組成を表 1 に示す。

[0194] [合成例 1 7] ポリイミド樹脂（P 1 7）の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100を30.03 g (0.100 mol)、GBLを100 g添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAPを1.09 g (0.010 mol)、BAHFを15.22 g (0.040 mol)、ABPSを11.21 g (0.040 mol)、RT-1000を10.00 g (0.010 mol)加えて、60℃で1時間攪拌し、続いて200℃まで昇温し4時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂（P 1 7）のGBL溶液を得た。ポリイミド樹脂（P 1 7）は、式（1）で表されるアルキレンオキシ骨格を有する。また、ポリイミド樹脂（P 1 7）のアルキレンオキシ当量は $6.4 \times 10^3 \text{ g/mol}$ である。ポリイミド樹脂（P 1 7）の原料組成を表 1 に示す。

[0195] [合成例 1 8] ポリイミド樹脂（P 1 8）の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100を30.03 g (0.100 mol)、GBLを100 g添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAPを1.09 g (0.010 mol)、BAPを10.33 g (0.040 mol)、BAHFを15.22 g (0.040 mol)、RT-1000を10.00 g (0.010 mol)加えて、60℃で1時間攪拌し、続いて200℃まで昇温し4時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂（P 1 8）のGBL溶液を得た。ポリイミド樹脂（P 1 8）は、式（1）で表されるアルキレンオキシ骨格を有する。また、ポリイミド樹脂（P 1 8）のアルキレンオキシ当量は $6.3 \times 10^3 \text{ g/mol}$ である。ポリイミド樹脂（P 1 8）の原料組成を表 1 に示す。

[0196] [合成例 1 9] ポリイミド樹脂（P 1 9）の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100を30.03 g (0.100 mol)、GBLを100 g添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAPを1.09 g (0.010 mol)、6FAPを5.49 g (0.015 mol)、BAPを16.79 g (0.065 mol)、P1075

を5.39 g (0.010 mol) 加えて、60℃で1時間攪拌し、続いて200℃まで昇温し4時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂 (P19) のGBL溶液を得た。ポリイミド樹脂 (P19) は、直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格としてダイマー酸誘導体骨格を有する。ポリイミド樹脂 (P19) の原料組成を表1に示す。

[0197] [合成例20] ポリイミド樹脂 (P20) の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100を30.03 g (0.100 mol)、GBLを100 g添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAPを0.44 g (0.004 mol)、BAPを11.11 g (0.043 mol)、BAHFを16.36 g (0.043 mol)、RT-1000を10.00 g (0.010 mol) 加えて、60℃で1時間攪拌し、続いて200℃まで昇温し4時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂 (P20) のGBL溶液を得た。ポリイミド樹脂 (P20) は、式(1)で表されるアルキレンオキシ骨格を有する。また、ポリイミド樹脂 (P20) のアルキレンオキシ当量は $6.4 \times 10^3 \text{ g/mol}$ である。ポリイミド樹脂 (P20) の原料組成を表1に示す。

[0198] [合成例21] ポリイミド樹脂 (P21) の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100を30.03 g (0.100 mol)、GBLを100 g添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAPを1.09 g (0.010 mol)、BAPを7.75 g (0.030 mol)、BAHFを11.41 g (0.030 mol)、RT-1000を10.00 g (0.010 mol) 加えて、60℃で1時間攪拌し、続いて200℃まで昇温し4時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂 (P21) のGBL溶液を得た。ポリイミド樹脂 (P21) は、式(1)で表されるアルキレンオキシ骨格を有する。また、ポリイミド樹脂 (P21) のアルキレンオキシ当量は $5.8 \times 10^3 \text{ g/mol}$ である。ポリイミド樹脂 (P21) の原料組成を表1に示す。

[0199] [合成例22] ポリイミド樹脂 (P22) の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100を30.03 g (0.100 mol)、GBLを100 g添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAPを0.44 g (0.004 mol)、6FAPを5.49 g (0.015 mol)、BAPを18.34 g (0.071 mol)、P1075を5.39 g (0.010 mol)加えて、60℃で1時間攪拌し、続いて200℃まで昇温し4時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂(P22)のGBL溶液を得た。ポリイミド樹脂(P22)は、直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格としてダイマー酸誘導体骨格を有する。ポリイミド樹脂(P22)の原料組成を表1に示す。

[0200] [合成例23] ポリイミド樹脂(P23)の合成

乾燥窒素気流下、三口フラスコに、TDA-100を30.03 g (0.100 mol)、GBLを100 g添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAPを1.09 g (0.010 mol)、6FAPを1.83 g (0.005 mol)、BAPを14.21 g (0.055 mol)、P1075を5.39 g (0.010 mol)加えて、60℃で1時間攪拌し、続いて200℃まで昇温し4時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリイミド樹脂(P23)のGBL溶液を得た。ポリイミド樹脂(P23)は、直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格としてダイマー酸誘導体骨格を有する。ポリイミド樹脂(P23)の原料組成を表1に示す。

[0201]

[表1]

【表1】	ポリイミド樹脂 (A)	カルボン酸誘導体 モル比 A		ジアミン モル比								モノアミン モル比	
		TDA-100		6FAP	BAP	BAHF	ABPS	P1075	SIDA	RT-1000	HMDA	MAP	
	P 1	100		90	—	—	—	—	—	—	—	—	10
	P 2	100		80	—	—	—	10	—	—	—	—	10
	P 3	100		80	—	—	—	—	10	—	—	—	10
	P 4	100		80	—	—	—	—	—	10	—	—	10
	P 5	100		80	—	—	—	—	—	—	10	—	10
	P 6	100		60	—	—	—	30	—	—	—	—	10
	P 7	100		87	—	—	—	3	—	—	—	—	10
	P 8	100		75	—	—	—	15	—	—	—	—	10
	P 9	100		89	—	—	—	—	—	1	—	—	10
	P 10	100		87	—	—	—	—	—	3	—	—	10
	P 11	100		70	—	—	—	—	—	20	—	—	10
	P 12	100		15	65	—	—	—	—	10	—	—	10
	P 13	100		40	40	—	—	—	—	10	—	—	10
	P 14	100		15	—	65	—	—	—	10	—	—	10
	P 15	100		15	—	—	65	—	—	10	—	—	10
	P 16	100		—	40	—	40	—	—	10	—	—	10
	P 17	100		—	—	40	40	—	—	10	—	—	10
	P 18	100		—	40	40	—	—	—	10	—	—	10
	P 19	100		15	65	—	—	10	—	—	—	—	10
	P 20	100		—	43	43	—	—	—	10	—	—	4
	P 21	100		—	30	30	—	—	—	10	—	—	10
	P 22	100		15	71	—	—	10	—	—	—	—	4
	P 23	100		5	55	—	—	10	—	—	—	—	10

[0202] [実施例 1]

ポリイミド樹脂 (A) としてポリイミド (P 3) の GBL 溶液を少量取り、質量既知のアルミニウム製カップに入れて総質量を計量し、アルミニウム製カップの質量を引いた値をIとした。続いて、250℃で1時間加熱して溶媒を除去した後の総質量を計量し、アルミニウム製カップの質量を引いた値をIIとした。II／Iで算出される固形分濃度を用いて、ポリイミド (P 3) の GBL 溶液に GBL を加え、ポリイミド (P 3) が40質量%となるよう調

製し、ポリイミド（P3）の40質量％GBL溶液を得た。

[0203] 次に、黄色灯下にて、ポリイミド（P3）の40質量％GBL溶液を62.5g、カチオン重合性化合物（B）としてYL-980を30g、カチオン重合開始剤（C）としてCPI-310FGを1.7g混合し、保留粒子径1 μ mのフィルターを用いて加圧濾過してネガ型感光性樹脂組成物を得た。上記（1）～（6）の評価方法に従い、ネガ型感光性樹脂組成物の保存安定性、感度、解像度、露光マージン、応力、吸水性を評価した。評価結果を表8に示す。

[0204] [実施例2～51、比較例1～3]

ポリイミド樹脂（A）として表2～7に示す対応のものを用いた以外は実施例1と同様にして、ポリイミド樹脂（A）の40質量％GBL溶液を調製した。

[0205] 上記のポリイミド樹脂（A）の40質量％GBL溶液、カチオン重合性化合物（B）、カチオン重合開始剤（C）、メチロール系架橋剤（D）、その他成分を表2～7に示す対応の組成で混合した以外は実施例1と同様にして、ネガ型感光性樹脂組成物を調製した。

[0206] 実施例2～26、比較例1～3について、上記（1）～（6）の評価方法に従い、ネガ型感光性樹脂組成物の保存安定性、感度、解像度、露光マージン、応力、吸水性を評価した。評価結果を表8，9に示す。

[0207] また、実施例2，7，27～51について、上記（1）～（3），（5）～（10）の評価方法に従い、ネガ型感光性樹脂組成物の保存安定性、感度、解像度、応力、吸水性、残渣、フッ素原子含有量、金属電極上の有機堆積物を評価した。評価結果を表10，11に示す。

[0208]

[表2]

【表2】	感光性樹脂組成物の組成（添加量／g）								
	ポリイミド樹脂（A） の40質量％GBL溶液	開始剤		ラジカル 重合開始剤	架橋剤			メチロール系 架橋剤（D）	アクリル モノマー
		カチオン重合 開始剤（C）	エポキシ		オキセタン	カチオン重合性化合物（B）			
						ビニル エーテル			
実施例1	P3のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG（1.7）	—	—	YL980(30)	—	—	—	—
実施例2	P4のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG（1.7）	—	—	YL980(30)	—	—	—	—
実施例3	P5のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG（1.7）	—	—	YL980(30)	—	—	—	—
実施例4	P6のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG（1.7）	—	—	YL980(30)	—	—	—	—
実施例5	P2のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG（1.7）	—	—	—	—	CHDVE（30）	—	—
実施例6	P7のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG（1.7）	—	—	YL980(30)	—	—	—	—
実施例7	P2のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG（1.7）	—	—	YL980(30)	—	—	—	—
実施例8	P8のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG（1.7）	—	—	YL980(30)	—	—	—	—
実施例9	P2のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG（1.7）	—	—	—	OXT-191(30)	—	—	—
実施例10	P2のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG（1.7）	—	—	—	OXT-121(30)	—	—	—

[表3]

【表3】	感光性樹脂組成物の組成（添加量／g）									
	ポリイミド樹脂（A） の40質量％GBL溶液	開始剤		ラジカル 重合開始剤	架橋剤				メチロール系 架橋剤（D）	アクリル モノマー
		カチオン重合 開始剤（C）	エポキシ		オキセタン	カチオン重合性化合物（B）				
						ビニル エーテル				
実施例11	P2のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	YL980(15)	OXT121 (15)	—	—	—	—
実施例12	P2のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	PETG(30)	—	—	—	—	—
実施例13	P2のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	YL980(15) PETG(15)	—	—	—	—	—
実施例14	P2のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	PETG(15)	OXT191 (15)	—	—	—	—
実施例15	P2のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	YL980(15)	OXT191 (15)	—	—	—	—
実施例16	P2のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	PETG(24)	OXT121 (6)	—	—	—	—
実施例17	P2のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	PETG(15)	OXT121 (15)	—	—	—	—
実施例18	P2のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	PETG(15)	OXBP (15)	—	—	—	—
実施例19	P2のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	NPG(D)(15)	OXT121 (15)	—	—	—	—
実施例20	P2のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	PETG(20)	OXT121 (10)	—	—	—	—

[0210]

[表4]

【表4】	感光性樹脂組成物の組成（添加量／g）									
	ポリイミド樹脂（A） の40質量％GBL溶液	開始剤		架橋剤					メチロール系 架橋剤（D）	アクリル モノマー
		カチオン重合 開始剤（C）	ラジカル 重合開始剤	カチオン重合性化合物（B）			ビニル エーテル			
				エポキシ	オキセタン					
実施例21	P2のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	PETG(10)	OXT121 (20)	—	—	—	—	—
実施例22	P2のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	PETG(10)	OXT121 (10) OXP (10)	—	—	—	—	—
実施例23	P2のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	NPG(D)(15)	OXT121 (15)	—	—	HMOM-HAP (2)	—	—
実施例24	P2のGBL溶液(62.5)	WPI-116 (1.7)	—	NPG(D)(15)	OXT121 (15)	—	—	HM-HAP (2)	—	—
実施例25	P2のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	NPG(D)(15)	OXT121 (15)	—	—	HM-HAP (2)	—	—
実施例26	P2のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	PETG(10)	OXT121 (10) OXP (10)	—	—	TM-BIP-A (2)	—	—
実施例27	P9のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	YL980(30)	—	—	—	—	—	—
実施例28	P10のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	YL980(30)	—	—	—	—	—	—
実施例29	P11のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	YL980(30)	—	—	—	—	—	—
実施例30	P12のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	YL980(30)	—	—	—	—	—	—

[0211]

[表5]

【表5】	感光性樹脂組成物の組成（添加量／g）							
	ポリイミド樹脂（A） の40質量％GBL溶液	開始剤		架橋剤				
		カチオン重合 開始剤（C）	ラジカル 重合開始剤	カチオン重合性化合物（B）		メチロール系 架橋剤（D）	アクリル モノマー	
				エポキシ	オキセタン			ビニル エーテル
実施例31	P13のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	YL980(30)	—	—	
実施例32	P14のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	YL980(30)	—	—	
実施例33	P15のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	YL980(30)	—	—	
実施例34	P16のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	YL980(30)	—	—	
実施例35	P17のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	YL980(30)	—	—	
実施例36	P18のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	YL980(30)	—	—	
実施例37	P19のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	YL980(30)	—	—	
実施例38	P20のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	YL980(30)	—	—	
実施例39	P21のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	YL980(30)	—	—	
実施例40	P22のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	YL980(30)	—	—	

[表6]

【表6】	感光性樹脂組成物の組成（添加量／g）							
	ポリイミド樹脂（A） の40質量％GBL溶液	開始剤		架橋剤				
		カチオン重合 開始剤（C）	ラジカル 重合開始剤	カチオン重合性化合物（B）		メチロール系 架橋剤（D）	アクリル モノマー	
				エポキシ	オキセタン			ビニル エーテル
実施例41	P23のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	YL980(30)	—	—	
実施例42	P17のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	—	OXT121 (30)	—	
実施例43	P17のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	PETG(30)	—	—	
実施例44	P17のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	PETG(24)	OXT121 (6)	—	
実施例45	P17のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	PETG(10)	OXT121 (20)	—	
実施例46	P17のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	PETG(10)	OXBP (20)	—	
実施例47	P17のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	YL980(10)	OXT121 (20)	—	

[表7]

【表7】

	感光性樹脂組成物の組成（添加量／g）							
	ポリイミド樹脂（A） の40質量%GBL溶液	開始剤		ラジカル 重合開始剤	架橋剤			
		カチオン重合 開始剤（C）	エポキシ		カチオン重合性化合物（B）		メチロール系 架橋剤（D）	アクリル モノマー
					オキセタン	ビニル エーテル		
実施例48	P17のGBL溶液(100)	CPI-310FG (1.7)	—	—	YL980 (30)	—	—	—
実施例49	P17のGBL溶液(37.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	YL980 (30)	—	—	—
実施例50	P17のGBL溶液(100)	CPI-310FG (1.7)	—	—	PETG(10)	OXT121 (20)	—	—
実施例51	P17のGBL溶液(37.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	PETG(10)	OXT121 (20)	—	—
比較例1	P1のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	YL980(30)	—	—	—
比較例2	P1のGBL溶液(62.5)	CPI-310FG (1.7)	—	—	—	CHDVE (30)	—	—
比較例3	P2のGBL溶液(62.5)	—	OXE-02 (5)	—	—	—	—	M-315(30)

[表8]

	評価結果							
	保存安定性	感度	解像度	露光マージン	応力		吸水性	
	判定	露光量 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	判定	乾燥後の応力 (MPa)	判定	応力の変化量 (MPa)	判定
実施例1	D	1000	20	C	38	D	24	D
実施例2	A	1500	20	C	32	C	21	D
実施例3	A	1000	20	C	35	C	25	D
実施例4	A	1500	30	D	26	B	16	C
実施例5	A	2000	20	D	39	D	24	D
実施例6	A	1000	20	C	37	D	23	D
実施例7	A	1000	20	C	34	C	21	D
実施例8	A	1000	20	C	30	B	19	C
実施例9	B	300	10	C	35	C	13	B
実施例10	A	300	30	D	22	A	7	A
実施例11	A	500	20	C	26	B	13	B
実施例12	B	500	5	A	33	C	25	D
実施例13	A	700	5	B	31	C	23	D
実施例14	C	300	5	C	33	C	17	C
実施例15	B	500	10	C	34	C	15	B

[0215]

[表9]

	評価結果							
	保存安定性	感度	解像度	露光マージン		応力		吸水性
	判定	露光量 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	判定	乾燥後の応力 (MPa)	判定	応力の変化量 (MPa)	判定
実施例16	B	300	5	C	31	C	25	D
実施例17	B	300	5	C	27	B	12	B
実施例18	B	300	5	C	28	B	13	B
実施例19	A	300	10	C	23	A	8	A
実施例20	B	300	5	C	29	B	14	B
実施例21	A	300	5	C	24	A	10	A
実施例22	A	300	10	C	24	A	9	A
実施例23	A	500	5	B	27	B	9	A
実施例24	A	1500	10	B	28	B	15	B
実施例25	A	300	5	A	24	A	10	A
実施例26	A	300	5	A	25	A	10	A
比較例 1	A	1000	20	C	41	E	28	E
比較例 2	A	2000	20	D	42	E	26	E
比較例 3	D	300	30	E	44	E	23	D

[0216]

[表10]

	評価結果										
	保存安定性 判定	感度 露光量 (mJ/cm ²)	解像度 解像度 (μm)	残渣 判定	耐熱性 判定	応力		吸水性		フッ素原子 含有量 (質量%)	有機堆積物 判定
						乾燥後の応力 (MPa)	判定	応力の変化量 (MPa)	判定		
実施例2	A	1500	20	B	B	32	C	21	D	6.9	C
実施例7	A	1000	20	D	B	34	C	21	D	7.3	C
実施例27	A	1000	20	C	B	37	D	25	D	8.2	C
実施例28	A	1500	20	B	B	34	C	24	D	7.9	C
実施例29	A	2000	20	B	B	30	B	20	C	5.7	C
実施例30	A	1500	20	C	A	34	C	23	D	2.2	B
実施例31	A	1500	20	C	A	33	C	22	D	4.1	C
実施例32	A	1500	20	A	A	35	C	20	C	2.0	A
実施例33	A	1500	20	C	A	33	C	25	D	2.1	B
実施例34	A	1500	20	C	A	34	C	25	D	0.9	A
実施例35	A	1500	20	A	A	34	C	22	D	0.9	A
実施例36	A	1500	20	A	A	34	C	21	D	0.9	A
実施例37	A	1000	20	D	A	34	C	24	D	2.3	B
実施例38	A	2500	30	C	A	35	D	21	D	0.9	A

[0217]

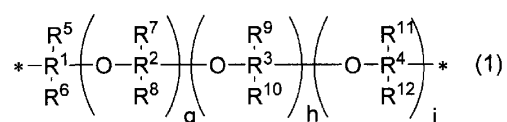
[表11]

	評価結果										
	保存安定性 判定	感度 露光量 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	残渣 判定	耐熱性 判定	応力		吸水性		フッ素原子 含有量 (質量%)	有機堆積物 判定
						乾燥後の応力 (MPa)	判定	応力の変化量 (MPa)	判定		
実施例39	A	1500	20	A	C	33	C	22	D	0.9	A
実施例40	A	2000	30	E	A	37	D	24	D	2.2	B
実施例41	A	1000	20	D	C	34	C	23	D	1.4	A
実施例42	A	500	30	B	A	24	A	8	A	0.9	A
実施例43	B	700	5	A	A	35	D	25	D	0.9	A
実施例44	B	500	5	A	A	33	C	24	D	0.9	A
実施例45	B	500	5	A	A	24	A	10	A	0.9	A
実施例46	B	500	5	A	A	25	A	9	A	0.9	A
実施例47	A	500	20	A	A	26	B	13	B	0.9	A
実施例48	D	2000	20	A	A	38	D	24	D	0.7	A
実施例49	A	1500	20	A	B	32	C	21	D	1.1	A
実施例50	D	700	5	A	A	26	B	12	B	0.7	A
実施例51	A	500	5	A	B	23	A	9	A	1.1	A

請求の範囲

- [請求項1] アルキレンオキシ骨格、シロキサン骨格、および直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格からなる群より選択される１種類以上の骨格を含むポリイミド樹脂（Ａ）、カチオン重合性化合物（Ｂ）およびカチオン重合開始剤（Ｃ）を含有する、ネガ型感光性樹脂組成物。
- [請求項2] ポリイミド樹脂（Ａ）が直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格を含有し、前記直鎖構造を含有する脂肪族炭化水素骨格がダイマー酸誘導体骨格を含有する、請求項１に記載のネガ型感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ダイマー酸誘導体骨格がダイマージアミン骨格を含有し、ポリイミド樹脂（Ａ）中の全ジアミン残基の総量１００ｍｏｌ％におけるダイマージアミン残基の含有量が３ｍｏｌ％以上、２０ｍｏｌ％以下である、請求項２に記載のネガ型感光性樹脂組成物。
- [請求項4] ポリイミド樹脂（Ａ）がアルキレンオキシ骨格を含有し、前記アルキレンオキシ骨格が式（１）で表される骨格である、請求項１に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[化1]



式（１）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に、炭素数１～６のアルキレン基を表す。 $\text{R}^5 \sim \text{R}^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、または炭素数１～６のアルキル基を表す。ただし、括弧内に表される構造はそれぞれ異なる。 g 、 h 、 i はそれぞれ独立に０～３５の整数を表し、 $g + h + i > 0$ である。 $*$ は結合部を表す。

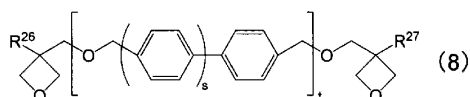
- [請求項5] 溶剤を除く前記ネガ型感光性樹脂組成物１００質量％におけるフッ素原子の含有量が０．０質量％以上３．０質量％以下である、請求項１～４のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。
- [請求項6] ポリイミド樹脂（Ａ）に含まれる全カルボン酸残基の量 X （ｍｏｌ）

に対する全ジアミン残基の量 Y (mol) の比 Y/X が $0.80 \sim 0.95$ である、請求項 1～4 のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項7] カチオン重合性化合物 (B) がエポキシ化合物および／またはオキセタン化合物を含有する、請求項 1～4 のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項8] 前記オキセタン化合物が式 (8) で表されるオキセタン化合物 (B1) を含有する、請求項 7 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

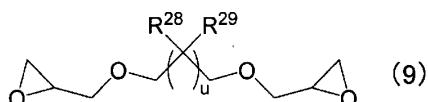
[化2]



式 (8) 中、 s および t は、それぞれ独立に、 $0 \sim 6$ の整数を表し、 R^{26} および R^{27} は、それぞれ独立に、炭素数が $1 \sim 5$ の 1 価の有機基を表す。

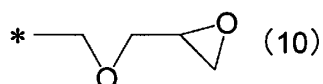
[請求項9] 前記エポキシ化合物が式 (9) で表されるエポキシ化合物 (B2) を含有する、請求項 7 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[化3]



式 (9) 中、 u は、 $1 \sim 5$ の整数を表し、 R^{28} および R^{29} は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基または式 (10) で表される基を表す。

[化4]



式 (10) 中、 $*$ は結合部を表す。

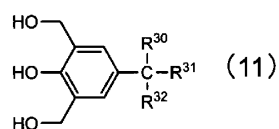
[請求項10] カチオン重合性化合物 (B) が前記エポキシ化合物および前記オキセ

タン化合物を含有し、前記オキセタン化合物 100 質量部に対する前記エポキシ化合物の量が 10～250 質量部である、請求項 7 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項11] さらに、メチロール系架橋剤 (D) を含む、請求項 1～4 のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

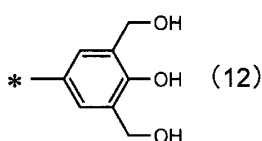
[請求項12] メチロール系架橋剤 (D) が式 (11) で表される化合物 (D1) を含む、請求項 11 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[化5]



式 (11) 中、 R^{30} 、 R^{31} および R^{32} は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基または式 (12) で表される基を表す。

[化6]



式 (12) 中、* は結合部を表す。

[請求項13] カチオン重合開始剤 (C) が、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 つを含有するスルホニウム塩を含有する、請求項 1～4 のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項14] 請求項 1～4 のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物に由来する、硬化物。

[請求項15] 請求項 1～4 のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、
乾燥して基板上に感光性樹脂膜を形成する工程と、
該感光性樹脂膜を露光する工程と、

該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、および
現像後の感光性樹脂膜を加熱処理して硬化物とする工程とを含む、硬化物の製造方法。

- [請求項16] 請求項 1 4 に記載の硬化物を含む支持材を具備する、中空構造体。
- [請求項17] 請求項 1 4 に記載の硬化物を具備する、電子部品。
- [請求項18] 前記硬化物の乾燥窒素雰囲気下での応力が 1 5 ～ 3 5 M P a である、請求項 1 7 に記載の電子部品。
- [請求項19] 請求項 1 4 に記載の硬化物を具備し、前記硬化物の乾燥窒素雰囲気下での応力が 1 5 ～ 3 5 M P a である、弾性波フィルター。