

明 細 書

発明の名称：

ネガ型感光性樹脂組成物、ネガ型感光性樹脂組成物フィルム、硬化物、硬化物の製造方法、中空構造体、および電子部品

技術分野

[0001] 本発明は、ネガ型感光性樹脂組成物、ネガ型感光性樹脂組成物フィルム、硬化物、硬化物の製造方法、中空構造体、および電子部品に関する。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、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。

[0003] 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

[0004] 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

[0005] しかしながら、上記のような光カチオン重合系材料では、十分な機械特性と熱特性を両立することが困難であった。具体的には、熱特性の指標となる硬化膜のガラス転移温度を向上させるために、架橋密度を向上させると、機械特性の指標となる硬化膜の引張強度や引張伸度が劣る。一方で、引張強度や引張伸度を向上させるために、柔軟成分を導入すると、硬化膜のガラス転移温度が低下する。さらに、機械特性と熱特性の向上を目的とし、従来のポリイミド樹脂やポリベンゾオキサゾール樹脂を添加した場合、側鎖や末端の官能基がカチオン重合反応を阻害、または過度に促進し、光硬化性と保存安定性を両立する事が困難であった。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するための本発明は、以下である。

(A) 高分子化合物と、(B) カチオン重合性化合物と、(C) カチオン重合開始剤を含有するネガ型感光性樹脂組成物であって、該(A)成分は、ポリアミド、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、これらの前駆体、およびそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物を含有し、該(A)成分中に含まれる全てのカルボン酸残基を $A \text{ mol}$ 、全てのジアミン残基を $B \text{ mol}$ 、全てのモノアミン残基を $C \text{ mol}$ とした時に、 $0.6A \leq B + 0.5C \leq 0.98A$ 及び $0.05(B + C) \leq C \leq 0.25(B + C)$ を満たす、ネガ型感光性樹脂組成物。

発明の効果

[0007] 本発明は高アスペクト比のパターン加工性、良好な保存安定性と光硬化性が得られるネガ型感光性樹脂組成物、機械特性と耐熱性に優れた硬化物を提供するものである。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、(A) 高分子化合物と、(B) カチオン重合性化合物と、(C) カチオン重合開始剤を含有するネガ型感光性樹脂組成物であって、該(A)成分は、ポリアミド、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、これらの前駆体、およびそれらの共重合体からなる群より選

ばれる少なくとも1つの化合物を含有し、該(A)成分中に含まれる全てのカルボン酸残基をA mol、全てのジアミン残基をB mol、全てのモノアミン残基をC molとした時に、 $0.6A \leq B + 0.5C \leq 0.98A$ 及び $0.05(B+C) \leq C \leq 0.25(B+C)$ を満たす、ネガ型感光性樹脂組成物である。以降、(A)成分において、ポリアミド、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、これらの前駆体、およびそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物を含有することを条件(i)とし、 $0.6A \leq B + 0.5C \leq 0.98A$ を条件(i-1)とし、 $0.05(B+C) \leq C \leq 0.25(B+C)$ を条件(i-2)とし、条件(i-1)及び条件(i-2)を満たすことを、条件(ii)を満たすと記す場合がある。

[0009] まず、(A)高分子化合物(以下、(A)成分と呼ぶ場合がある。)について説明する。

本発明では前記(A)成分として、ポリアミド、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、これらの前駆体、およびそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物を含む化合物を用いる。ここで、ポリアミドは特に断らない限り、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体以外のポリアミドを指す。本発明では、(A)成分としてポリアミド、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、これらの前駆体、およびそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物を含む化合物を(A)成分中に80~100質量%含むことが好ましく、90~100質量%含むことがより好ましく、95~100質量%含むことがさらに好ましく、98~100質量%含むことが特に好ましい。

[0010] ポリアミドとしては、例えば、ジカルボン酸と、ジアミン化合物とをポリリン酸を用いた反応により、脱水縮合させることによって得られるものが挙げられる。

[0011] ポリイミド前駆体としては、例えば、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反応させることによって得られるもの、

例えば、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリアミド酸アミドまたはポリイソイミドなどが挙げられる。ポリイミドとしては、例えば、上記のポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリアミド酸アミドまたはポリイソイミドを、加熱または酸もしくは塩基などを用いた反応により、脱水閉環させることによって得られるものが挙げられる。

[0012] ポリベンゾオキサゾール前駆体としては、例えば、ジカルボン酸およびその誘導体と、ジアミンとして α -ビスアミノフェノールなどを反応させることによって得られるポリマー（ α -ヒドロキシアミド）が挙げられる。ポリベンゾオキサゾールとしては、例えば、上記のポリマー（ α -ヒドロキシアミド）を、加熱または酸もしくは塩基などを用いた反応により、脱水閉環させることによって得られるものが挙げられる。

[0013] 共重合体としては、例えば、ポリアミドとポリイミドまたはその前駆体との共重合体、ポリアミドとポリベンゾオキサゾールまたはその前駆体との共重合体、ポリベンゾオキサゾールまたはその前駆体とポリイミドまたはその前駆体との共重合体、ポリイミドとその前駆体との共重合体、ポリベンゾオキサゾールとその前駆体との共重合体などの2種類の高分子化合物の共重合体が挙げられるが、3種類以上の高分子化合物の共重合体でもよい。

[0014] (A) 成分中に含まれるカルボン酸残基とは、ポリアミド、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、これらの前駆体、およびそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物を構成し得る、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り、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。

[0015] (A) 成分中に含まれるジアミン残基とは、ポリアミド、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、これらの前駆体、およびそれらの共重合体からなる

群より選ばれる少なくとも1つの化合物を構成し得る、ジアミンまたはその誘導体に由来する残基であり、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て使用してもよい。

[0016] (A) 成分中に含まれるモノアミン残基とは、ポリアミド、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、それらの前駆体、およびそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物を構成し得る、モノアミンまたはその誘導体に由来する残基であり、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て使用してもよい。

[0017] 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。

[0018] 本発明では (A) 成分として、(A) 成分中に含まれる全てのカルボン酸残基の総量を $A \text{ mol}$ 、全てのジアミン残基の総量を $B \text{ mol}$ 、全てのモノアミン残基の総量を $C \text{ mol}$ とした時に、 $0.6A \leq B + 0.5C \leq 0.98A$ を満たす化合物を用いる。 $0.6A \leq B + 0.5C$ であると、(A) 高分子化合物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。 $B + 0.5C \leq 0.98A$ 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る。これにより、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。前記の関係式はより良好な機械特性と光硬化

性を得られる点で、 $0.8A \leq B + 0.5C \leq 0.98A$ である事がより好ましく、 $0.9A \leq B + 0.5C \leq 0.98A$ である事がさらに好ましい。

[0019] また、本発明では（A）成分として、 $0.05(B+C) \leq C \leq 0.25(B+C)$ を満たす化合物を用いる。 $0.05(B+C) \leq C$ であると、（A）成分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、（A）成分のカルボン酸残基と、（B）成分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。 $C \leq 0.25(B+C)$ であると、（A）成分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。前記の関係式はより良好な保存安定性と機械特性を得られる点で、 $0.05(B+C) \leq C \leq 0.15(B+C)$ である事がより好ましく、 $0.05(B+C) \leq C \leq 0.10(B+C)$ である事がさらに好ましい。

[0020] 本発明において、（A）成分中に含まれるカルボン酸残基、ジアミン残基、モノアミン残基の含有比率は、以下の方法で特定する事ができる。例えば、（A）成分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、（A）成分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（A）成分を直接、NMR等を用いて分析する事で（A）成分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。（A）成分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、（A）成分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、（A）成分の重合時のモノマー仕込み比に一致するので、（A）成分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。

[0021] 本発明において、（A）成分の含有量は、前記ネガ型感光性樹脂組成物100質量%に対して、10質量%以上90質量%以下である事が好ましく、20質量%以上80質量%以下である事がより好ましく、30質量%以上70質量%以下である事がさらに好ましい。この範囲であることで、良好な加

工性、機械特性、耐熱性を得ることができる。

[0022] 本発明において、(A)成分は、重量平均分子量が1,000以上200,000以下である事が好ましく、5,000以上100,000以下である事がより好ましく、10,000以上50,000以下である事がさらに好ましい。この範囲であることで、良好な加工性、機械特性、耐熱性を得ることができる。重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー法(GPC法)によって測定され、ポリスチレン換算で算出される。

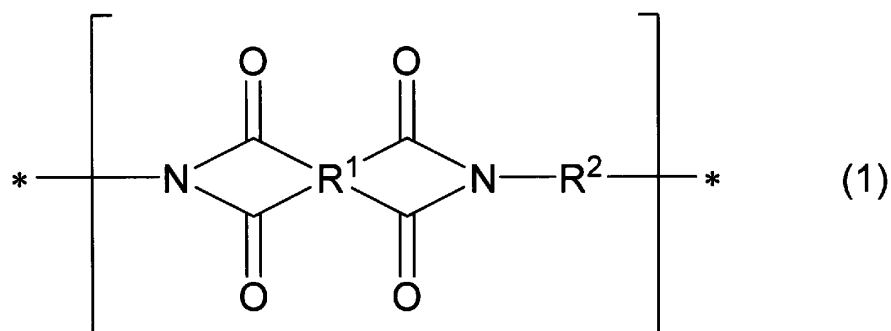
[0023] 本発明において、(A)成分は、アルカリ可溶性である事が好ましい。(A)成分がアルカリ可溶性であると、環境負荷の大きい有機溶媒を使用する事なく、アルカリ水溶液で現像する事ができる点で好ましい。ここで、アルカリ可溶性とは、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)2.38質量%水溶液100gに対して、25℃において0.1g以上溶解する事を指す。アルカリ可溶性を発現するために、(A)成分は酸性基を有する事が好ましい。具体的には、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基等が挙げられるが、これらに限定されない。上記酸性基の内、ネガ型感光性樹脂組成物の保存安定性や、銅配線の腐食等の観点から、フェノール性水酸基が好ましい。

[0024] 本発明において、(A)成分は、1μmの膜厚あたりの365nm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、20μm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。

[0025] ポリアミド、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、これらの前駆体、およびそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物は、式(1)で表される構造及び／又は式(2)で表される構造を含有する事が好ましい。

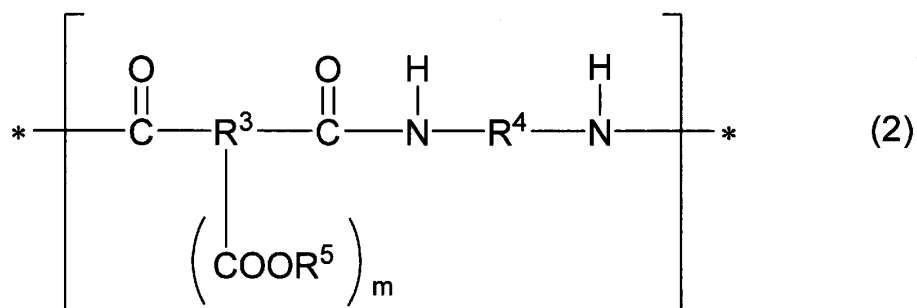
[0026]

[化1]



[0027] 式(1)中、 R^1 は炭素数4～40の4価のカルボン酸またはその誘導体由来する残基を表し、 R^2 は炭素数4～40の2価のジアミンまたはその誘導体由来する残基を表す。 $*$ は結合点を表す。

[0028] [化2]



[0029] 式(2)中、 $\text{R}^3 - (\text{COOR}^5)_m$ は炭素数4～40の2～4価のカルボン酸またはその誘導体由来する残基を表し、 R^4 は炭素数4～40の2価のジアミンまたはその誘導体由来する残基を表す。 R^5 は水素原子または炭素数1～30の1価の炭化水素基を表し、 m は0～2の整数を表す。 $*$ は結合点を表す。

[0030] 式(1)中の R^2 および式(2)中の R^4 は、炭素数4～40の2価のジアミンまたはその誘導体由来する残基であり、該 R^2 および R^4 は、フェノー

ル性水酸基を有するジアミン残基である事が好ましい。式(1)中の R^2 および式(2)中の R^4 がフェノール性水酸基を有するジアミン残基である事で、
(A)成分がアルカリ可溶性を付与することができる。

[0031] 前記フェノール性水酸基を有するジアミン残基として、例えば、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メチレン、ビス[N-(3-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]スルホン、ビス[N-(4-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス[N-(3-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、2, 2'-ビス[N-(4-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、9, 9-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス[N-(3-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]フルオレン、9, 9-ビス[N-(4-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]フルオレン、N, N'-ビス(3-アミノベンゾイル)-2, 5-ジアミノ-1, 4-ジヒドロキシベンゼン、N, N'-ビス(4-アミノベンゾイル)-2, 5-ジアミノ-1, 4-ジヒドロキシベンゼン、N, N'-ビス(4-アミノベンゾイル)-4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、N, N'-ビス(3-アミノベンゾイル)-3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、N, N'-ビス(4-アミノベンゾイル)-3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ビフェノール、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の芳香族ジアミンの残基や、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ことができるが、これらに限定されない。また、(A)成分は、これら2種以上のジアミン残基を含有してもよい。

[0032] 式(1)中の R^2 および式(2)中の R^4 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。

[0033] 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、(A)成分は、これら2種以上のジアミン残基を含有してもよい。

[0034] 式(1)中の R^1 は炭素数4~40の4価のカルボン酸またはその誘導体に

由来する残基であり、式(2)中の $R^3-(COOR^5)_m$ は炭素数4～40の2～4価のカルボン酸またはその誘導体に由来する残基であり、該 R^1 および R^3 は、脂環式テトラカルボン酸二無水物に由来する構造を有するカルボン酸残基である事が好ましい。カルボン酸残基が、脂環式テトラカルボン酸二無水物に由来する構造を有する事で、(A)成分の、365nmの波長に対する光透過率が高くなり、20 μ m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点で好ましい。また、理由は定かではないが、(A)成分が脂環式テトラカルボン酸二無水物に由来する構造を有するカルボン酸残基を有する事で、芳香族酸二無水物残基と比較して、カチオン重合性が高くなり、硬化物の耐熱性や耐薬品性が向上する点で好ましい。更に、硬化物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、式(1)中の R^1 および式(2)中の R^3 は、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事が好ましい。

[0035] 多環構造を有する脂環式テトラカルボン酸二無水物残基としては、例えば、4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸二無水物、4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-4メチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸二無水物、4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-7メチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ-2'-シクロペンタノン-5'-スピロ-2''-ノルボルナン-5,5'',6,6''-テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ-2'-シクロヘキサノン-6'-スピロ-2''-ノルボルナン-5,5'',6,6''-テトラカルボン酸二無水物の残基や、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ことができるが、これらに限定されない。また、(A)成分は、これら2種以上の多環構造を有する脂環式テトラカルボン酸二無水物残基を含有しても

よい。

[0036] 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

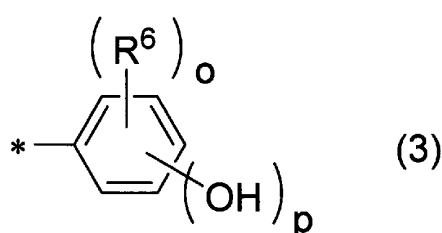
これらの芳香族環や炭化水素の水素原子の一部を、炭素数1～10のアルキル基やフルオロアルキル基、ハロゲン原子などで置換した化合物の残基などを挙げる事ができるが、これらに限定されない。また、(A)成分は、これら2種以上のテトラカルボン酸二無水物残基を含有してもよい。

[0037] 本発明において、(A)成分の分子鎖末端は、(A)成分中に含まれる全てのカルボン酸残基の総量をA mol、全てのジアミン残基の総量をB mol、全てのモノアミン残基の総量をC molとした時に、 $0.6A \leq B + 0.5C \leq 0.98A$ 及び $0.05(B + C) \leq C \leq 0.25(B + C)$ を満たす範囲で、モノアミン残基で封止されている。(A)成分の分子鎖末端をモノアミン残基で封止する事で、(A)成分中に含まれるカルボン酸残基と、(B)成分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、(A)成分は、これら2種以上のモノ

アミン残基を含有してもよい。

[0038] 本発明において、(A)成分に含まれるモノアミン残基は、保存安定性とパターン加工性の観点から、式(3)で表される構造を含有する事が好ましい。

[0039] [化3]



[0040] 式(3)中、 R^6 は炭素数1～6の1価の有機基を表す。 o は0または1を表す。 p は0または1を表す。 $*$ はアミン窒素への結合点を表す。

[0041] 本発明において、(A)成分に含まれる高分子の例であるポリアミド、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾールは、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。ポリイミド前駆体は、例えば低温中でテトラカルボン酸及びその誘導体と、ジアミン及びその誘導体と、モノアミン及びその誘導体とを反応させる方法、テトラカルボン酸及びその誘導体とアルコールとによりジエステルを得、その後ジアミン及びその誘導体と、モノアミン及びその誘導体と、縮合剤の存在下で反応させる方法等を利用して得られる。ポリイミドは、前記ポリイミド前駆体を加熱、若しくは酸または塩基を用いた反応により、脱水閉環させる方法等を利用して得られる。ポリベンゾオキサゾール前駆体は、例えば、ジカルボン酸及びその誘導体と、フェノール性水酸基を有するジアミン及びその誘導体と、モノアミン及びその誘導体とを反応させる方法等を利用して得られる。ポリベンゾオキサゾールは、前記ポリベンゾオキサゾール前駆体を加熱、若しくは酸または塩基を用いた反応により、脱水閉環させる方法等を利用して得られる。

[0042] (A)成分は、上記の方法で合成した後、多量の水またはアルコール、及

びそれらの混合液等に投入し、沈殿させて濾別乾燥する事が好ましい。乾燥温度は40～100℃が好ましく、50～80℃がより好ましい。この操作によって、未反応のモノマー、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。

[0043] ネガ型感光性樹脂組成物は、(B)カチオン重合性化合物(以下(B)成分と呼ぶ場合がある。)を含有する。(B)成分は、例えば、エポキシ化合物やオキセタン化合物等の環状エーテル化合物、ビニルエーテルやスチレン等のエチレン性不飽和化合物、ビスクロオルトエステル、スピロオルトカーボネート及びスピロオルトエステル等が挙げられるが、これらに限定されない。

エポキシ化合物としては、任意のものが使用でき、芳香族エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物及び脂肪族エポキシ化合物が含まれる。

[0044] 芳香族エポキシ化合物としては、例えば、フェノール、ビスフェノールA、フェノールノボラック等の、少なくとも1個の芳香環を有する1価または多加フェノールのグリシジルエーテルが挙げられるが、これらに限定されない。

[0045] 脂環式エポキシ化合物としては、例えば、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の、少なくとも1個の、不飽和脂環式炭化水素を有する化合物を酸化剤でエポキシ化する事によって得られる化合物が挙げられるが、これらに限定されない。脂肪族エポキシ化合物としては、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル等の脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ジグリシジルテトラヒドロフタレート等の脂肪族多塩基酸のポリグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン等の長鎖不飽和化合物のエポキシ化物が挙げられるが、これらに限定されない。

[0046] オキセタン化合物としては、例えば、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、2-エチルヘキシル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)

エーテル、2-ヒドロキシエチル（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、2-ヒドロキシプロピル（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、1, 4-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン、オキセタニルシルセスキオキセタン及びフェノールノボラックオキセタン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0047] エチレン性不飽和化合物としては、例えば、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、スチレン類及びカチオン重合性窒素含有モノマーが含まれる。

[0048] 脂肪族モノビニルエーテルとしては、例えば、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が、これらに限定されない。

[0049] 芳香族モノビニルエーテルとしては、例えば、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が、これらに限定されない。

[0050] 多官能ビニルエーテルとしては、例えば、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が、これらに限定されない。スチレン類としては、例えば、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が、これらに限定されない。カチオン重合性窒素含有モノマーとしては、例えば、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0051] ビシクロオルトエステルとしては、例えば、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。

[0052] スピロオルトカーボネートとしては、例えば、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,

1,1-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン等が挙げられる。

- [0053] スピロオルトエステルとしては、例えば、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。

これらのカチオン重合性化合物のうち、エポキシ化合物、オキセタン化合物及びビニルエーテルが好ましく、より好ましくはエポキシ化合物及びオキセタン化合物、特に好ましくはエポキシ化合物である。

- [0054] (B)成分は、(B-1)エポキシ当量が80g/eq.以上160g/eq.未満の多官能エポキシ化合物（以下、(B-1)成分とも呼ぶ。）を含有する事が好ましい。(B-1)成分を含有する事で、硬化物の耐熱性、耐薬品性が向上する点で好ましい。

- [0055] (B-1)成分のオクタノール／水分配係数（log P値）は、-2以上、5未満である事が好ましい。ここで、log P値は物質の親油性或いは親水性の指標であり、オクタノール／水の2相系において、該物質がオクタノール相に溶解している濃度と水相に溶解している濃度の比の対数値として定義される。log P値が大きいほど親油性が大きく、小さいほど親水性が大きい事を表す。log P値はJIS-Z-7260に記載のフラスコ浸とう法により測定する事ができるが、計算によって算出する事もできる。本明細書では、ケンブリッジソフト社製のChem Drawで計算したlog P値を用いる。(B-1)成分のlog P値が前記範囲である事で、アルカリ水溶液で現像した時のパターン加工性に優れる点で好ましい。

- [0056] log P値が-2以上、5未満である(B-1)成分としては、TEPIC-VL（商品名、日産化学（株）製、log P値-0.01）、ショウフリーPETG（商品名、いずれも昭和電工（株）製、log P値-1.93）、ショウフリーBATG（商品名、昭和電工（株）製、log P値3.44）、デナコールEX-810（商品名、ナガセケムテックス（株）製）、デナコールEX-211（商品名、ナガセケムテックス（株）製、log P

値0.31)、デナコールEX-252、デナコールEX-201(商品名、ナガセケムテックス(株)製、logP値0.94)、EX-321L(商品名、ナガセケムテックス(株)製、logP値-0.81)等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0057] (B-1)成分の含有量は、前記(A)成分100質量部に対して30質量部以上200質量部以下である事が好ましく、50~200質量部である事がより好ましく、50質量部以上150質量部である事が特に好ましい。

(B-1)成分の含有量を前記範囲とする事で、十分なカチオン硬化性を示し、アルカリ水溶液でのパターン加工性が向上する点で好ましい。

[0058] 前記(B)成分は、(B-1)成分、および、(B-2)エポキシ当量が160g/eq.以上500g/eq.以下の多官能エポキシ化合物(以下(B-2)成分とも呼ぶ。)を含有し、前記(B)成分中に(B-1)成分を40~99質量%含有し、(B-2)成分を1~60質量%含有する事が好ましく、前記(B)成分中に(B-1)成分を50~80質量%含有し、(B-2)成分を20~50質量%含有する事がより好ましい。(B-2)成分を含有する事で、硬化物の機械特性が向上する点で好ましい。(B-1)成分と(B-2)成分の含有量を上記範囲とする事で、硬化物の耐熱性、耐薬品性、機械特性に優れる点で好ましい。

[0059] (B-2)成分としては、例えば、TECHMORE VG-3101L(商品名、エア・ウォーター(株)製)、YX-4000H(商品名、三菱ケミカル(株)製)、YL-983U(商品名、三菱ケミカル(株)製)、EPICLON EXA-4850(商品名、DIC(株)製)等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0060] また、(B)成分全体としてのエポキシ当量は80g/eq.以上200g/eq.以下である事が好ましく、90g/eq.以上190g/eq.以下、100g/eq.以上180g/eq.以下である事がさらに好ましい。(B)カチオン重合性化合物全体としてのエポキシ当量を上記範囲とする事で、硬化物の耐熱性、耐薬品性、引張伸度に優れる点で好ましい。なお

、前記エポキシ当量は、J I S K 7 2 3 6 : 2 0 0 1 に規格化された方法で測定する事ができる。

[0061] (B) 成分の含有量は特に限定されないが、前記 (A) 成分 1 0 0 質量部に対して 3 0 質量部以上 2 0 0 質量部以下である事が好ましく、5 0 質量部以上 2 0 0 質量部以下である事がより好ましく、1 0 0 質量部以上 1 5 0 質量部である事が特に好ましい。(B) 成分の含有量を上記範囲とする事で、十分なカチオン硬化性を示し、アルカリ水溶液でのパターン加工性が向上する点で好ましい。

[0062] ネガ型感光性樹脂組成物は、(C) カチオン重合開始剤 (以下、(C) 成分と呼ぶ場合がある。) を含有する。(C) 成分は、光あるいは熱により酸を発生し、カチオン重合を進行させるものである。(C) 成分は、カチオン重合性と銅腐食性の観点から、スルホニウム塩を含有する事が好ましい。

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

フィド、ビス {4- [ビス (4-フルオロフェニル) スルホニオ] フェニル} スルフィド、ビス {4- [ビス (4-メチルフェニル) スルホニオ] フェニル} スルフィド、ビス {4- [ビス (4-メトキシフェニル) スルホニオ] フェニル} スルフィド、4- (4-ベンゾイル-2-クロロフェニルチオ) フェニルビス (4-フルオロフェニル) スルホニウム、4- (4-ベンゾイル-2-クロロフェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウム、4- (4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-フルオロフェニル) スルホニウム、4- (4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウム、7-イソプロピル-9-オキソ-10-チア-9, 10-ジヒドロアントラセン-2-イルジ-*p*-トリルスルホニウム、7-イソプロピル-9-オキソ-10-チア-9, 10-ジヒドロアントラセン-2-イルジフェニルスルホニウム、2- [(ジ-*p*-トリル) スルホニオ] チオキサントン、2- [(ジフェニル) スルホニオ] チオキサントン、4- (9-オキソ-9*H*-チオキサンテン-2-イル) チオフェニル-9-オキソ-9*H*-チオキサンテン-2-イルフェニルスルホニウム、4- [4- (4-*tert*-ブチルベンゾイル) フェニルチオ] フェニルジ-*p*-トリルスルホニウム、4- [4- (4-*tert*-ブチルベンゾイル) フェニルチオ] フェニルジフェニルスルホニウム、4- [4- (ベンゾイルフェニルチオ)] フェニルジ-*p*-トリルスルホニウム、4- [4- (ベンゾイルフェニルチオ)] フェニルジフェニルスルホニウム、5- (4-メトキシフェニル) チアアンスレニウム、5-フェニルチアアンスレニウム、5-トリルチアアンスレニウム、5- (4-エトキシフェニル) チアアンスレニウム、5- (2, 4, 6-トリメチルフェニル) チアアンスレニウムなどのトリアリールスルホニウム；ジフェニルフェナシルスルホニウム、ジフェニル4-ニトロフェナシルスルホニウム、ジフェニルベンジルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウムなどのジアリールスルホニウム；フェニルメチルベンジルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルメチルベンジルスルホニウム、4-メトキシフェニルメチルベンジルスルホニウム、4-アセトカルボニルオキシフェニ

ルメチルベンジルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニル（2-ナフチルメチル）メチルスルホニウム、2-ナフチルメチルベンジルスルホニウム、2-ナフチルメチル（1-エトキシカルボニル）エチルスルホニウム、フェニルメチルフェナシルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム、4-メトキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム、4-アセトカルボニルオキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム、2-ナフチルメチルフェナシルスルホニウム、2-ナフチルオクタデシルフェナシルスルホニウム、9-アントラセニルメチルフェナシルスルホニウムなどのモノアリールスルホニウム；ジメチルフェナシルスルホニウム、フェナシルテトラヒドロチオフェニウム、ジメチルベンジルスルホニウム、ベンジルテトラヒドロチオフェニウム、オクタデシルメチルフェナシルスルホニウム等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0064] 前記スルホニウム塩を形成するカウンターアニオンとしては、カチオン重合性と銅腐食性の観点から、ボレートイオン、ホスフェートイオン、ガレートイオンからなる群より選ばれる少なくとも1つを含有する事が好ましく、感光性樹脂組成物の硬化膜の黄変を低減できる観点から、ガレートイオンを含有する事がより好ましい。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。

[0065] ボレートイオンとしては、例えば、ペンタフルオロフェニルボレート、トリフルオロフェニルボレート、テトラフルオロフェニルボレート、トリフルオロメチルフェニルボレート、ビス（トリフルオロメチル）フェニルボレート、ペンタフルオロエチルフェニルボレート、ビス（ペンタフルオロエチル）フェニルボレート、フルオロ-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。

- [0066] ホスフェートイオンとしては、例えば、ヘキサフルオロホスフェート、トリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート等が挙げられるが、これらに限定されない。
- [0067] ガレートイオンとしては、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ガレート、テトラキス（3，5－ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ガレート等が挙げられるが、これらに限定されない。
- [0068] （C）成分の含有量は、前記（B）成分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5質量部以下が特に好ましい。（C）成分の含有量を上記範囲とする事で、（B）成分が十分にカチオン重合する事で、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点で好ましい。
- [0069] ネガ型感光性樹脂組成物は、（D）溶剤を含有してもよい。（D）溶剤の含有量は特に限定されないが、（A）成分100質量部に対して、100質量部以上10,000質量部以下が好ましく、100質量部以上5,000質量部以下がより好ましく、100質量部以上2,000質量部以下が特に好ましい。（D）成分の含有量を上記範囲とする事で、塗布性と塗膜の平坦性に優れ、膜厚1 μ m以上の塗布膜を形成する事ができる点で好ましい。
- [0070] （D）溶媒としては、例えば、 γ －ブチロラクトン、 γ －バレロラクトン、 δ －バレロラクトン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3－メチル－3－メトキシブチルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、ジアセトンアルコール、3－メチル－3－メトキシブタノール、トルエン、キシレン、N－メチル－2－ピロリドン、N－エチル－2－ピロリドン、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、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、1，3－ジメチルイソブチルアミド、メトキシ－N，N－ジメチルプロピオンアミド、ブトキシ－N，N－ジメチルプロピオンアミド等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0071] ネガ型感光性樹脂組成物は、紫外線を吸収し、吸収した光エネルギーを光酸発生剤に供与するために、(E)増感剤を含有してもよい。

[0072] (E)成分としては、例えば、9，10－ジオルコキシアントラセン誘導体が挙げられるが、これに限定されない。前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基が挙げられるが、これらに限定されない。9，10－ジオ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よい。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、プロピル基等の炭素数1～4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が、これらに限定されない。前記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、プロピル等の炭素数1～4のアルキル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0073] ネガ型感光性樹脂組成物は、(F)シラン化合物を含有してもよい。(F)成分を含有する事で、硬化物と基材との密着性が向上する。

[0074] (F)成分としては、N－フェニルアミノエチルトリメトキシシラン、N－フェニルアミノエチルトリエトキシシラン、N－フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、N－フェニルアミノプロピルトリエトキシシラン、N－フェニルアミノブチルトリメトキシシラン、N－フェニルアミノブチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス(β －メトキシエトキシ)シラン、3－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、p－スチリルトリメトキシシラン、3－メタクリ

ロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等を挙げる事ができるが、これらに限定されない。

[0075] ネガ型感光性樹脂組成物は、さらに酸化防止剤、界面活性剤を含有してもよい。

[0076] ネガ型感光性樹脂組成物は、フッ化物イオン (F^-)、塩化物イオン (Cl^-)、臭化物イオン (Br^-)、ヨウ化物イオン (I^-) の含有量が100質量ppm未満である事が好ましく、50質量ppm以下である事がより好ましく、30質量ppm以下である事が特に好ましい。ここで、含有量とは、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- のそれぞれの含有量の合計を表す。 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- のそれぞれの含有量はイオンクロマトグラフィーにより分析する事ができる。 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- の含有量が前記範囲である事で、高温、高湿条件下におけるイオンマイグレーション耐性に優れる点で好ましい。

[0077] ネガ型感光性樹脂組成物は、硬化前の形態は限定されず、例えば溶液（ワニス）状や皮膜状等が挙げられる。ネガ型感光性樹脂組成物の形態を皮膜状としたものの適用例は、支持体上に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皮膜を有するものであることが好ましく、該支持体としてシート状のものをを用いたネガ型感光性樹脂組成物フィルムであることがより好ましい。ネガ型感光性樹脂組成物フィルム以外の適用例としては、支持体のない形態であってもよい。ネガ型感光性樹脂組成物フィルムは、例えばネガ型感光性樹脂組成物を支持体上に塗布し、次いでこれを乾燥する事で得られる。

[0078] ネガ型感光性樹脂組成物フィルムは、ネガ型感光性樹脂組成物皮膜の40℃での熔融粘度が、 $0.5 \times 10^6 MPa \cdot s$ 以上、 $1.0 \times 10^7 MPa \cdot s$ 以下である事が好ましい。ネガ型感光性樹脂組成物皮膜の40℃での熔融粘度が、 $0.5 \times 10^6 MPa \cdot s$ 以上であると室温でのネガ型感光性樹脂組成物フィルム表面のタック性が低減され、ネガ型感光性樹脂組成物フィルムのハンドリングが容易になる点で好ましい。ネガ型感光性樹脂組成物皮膜の40℃での熔融粘度が、 $1.0 \times 10^7 MPa \cdot s$ 以下であると、室温での該

樹脂組成物フィルムのクラックが低減され、ネガ型感光性樹脂組成物フィルムの欠点が低減し、歩留まりが向上する点で好ましい。ネガ型感光性樹脂組成物皮膜の40℃での熔融粘度の測定は、下記方法で実施する事ができる。まず、ネガ型感光性樹脂組成物皮膜同士を対向させ、60℃にて熱圧着し、積層されたネガ型感光性樹脂組成物皮膜を得る。上記操作を繰り返し、ネガ型感光性樹脂組成物皮膜の厚みが600～700 μ mになるまで積層する。次に、積層したネガ型感光性樹脂組成物皮膜を、レオメーターを用いて、周波数0.2Hz、ひずみ量1.0%、30℃から80℃まで昇温速度2℃/分にて昇温測定した際の40℃での複素熔融粘度の値を読む事で、ネガ型感光性樹脂組成物皮膜の40℃での熔融粘度が得られる。

[0079] 本発明の硬化物は、前記ネガ型感光性樹脂組成物または前記ネガ型感光性樹脂組成物皮膜を硬化した硬化物である。

[0080] 該ネガ型感光性感光性樹脂組成物または該ネガ型感光性樹脂組成物皮膜を光または熱で硬化してさえいれば、いかなる形態の硬化物であってもよい。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。

[0081] 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、乾燥して基板上にネガ型感光性樹脂組成物被膜を形成する工程と、該ネガ型感光性樹脂組成物被膜を露光する工程と、該ネガ型感光性樹脂組成物被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、および現像後のネガ型感光性樹脂組成物被膜を加熱処理して硬化物とする工程とを含む。

[0082] 前記ネガ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、乾燥して基板上にネガ型感光性樹脂組成物被膜を形成する工程は、例えば、該ネガ型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ネガ型感光性樹脂組成物被膜を形成する工程が挙げられるが、これに限定されない。

[0083] 該ネガ型感光性樹脂組成物被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ネガ型感光性樹脂組成物被膜は、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。

[0084] 該ネガ型感光性樹脂組成物被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ネガ型感光性樹脂組成物被膜の膜面にスプレーする、該膜面に現像液を液盛りする、該ネガ型感光性樹脂組成物被膜全体を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プ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。

[0085] 現像後のネガ型感光性樹脂組成物被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。

[0086] 前記硬化物は、塗布乾燥後の膜厚を T_1 、 200°C で1時間硬化した後の膜厚を T_2 とした時、 $T_2/T_1 \geq 0.98$ である事が好ましい。 $T_2/T_1 \geq 0.98$ である事で、硬化膜のストレスが低減される点で好ましい。

[0087] 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。

[0088] 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、 $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下である事が好ましい。屋根部分の厚みは、 $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下である事が好ましい。支持材の厚みが $5\mu\text{m}$ 以上であることで中空構造を形成することができ、 $30\mu\text{m}$ 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 $10\mu\text{m}$ 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、 $30\mu\text{m}$ 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、トランスファーモルディング法やコンプレッションモルディング法が用いられるが、これらに限定されない。上記のようなモルディング法は 180°C 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。

[0089] 本発明の電子部品は前記硬化物を具備する。

[0090] 電子部品は、半導体素子の特性を利用することで機能し得る装置全般を指す。半導体素子を基板に接続した電気光学装置や半導体回路基板、複数の半導体素子を積層したもの、並びにこれらを含む電子装置は、全て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。

実施例

[0091] 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。

[0092] 1, 評価

以下の各評価において、測定 n 数が記載されていないものについては、 $n = 1$ で評価を行った。

[0093] (1) 透過率の評価

高分子化合物の40%GBL溶液をスピンコーター（ミカサ（株）製1H-360S）を用いてガラス基板上に塗布した後、ホットプレート（大日本スクリーン（株）製SCW-636）を用いて100℃で3分間プリベークし、膜厚1 μm の塗膜を作製した。

[0094] 紫外可視分光光度計（日立製作所（株）製U2900）を用いて、得られた高分子化合物の塗膜の365 nmの透過率（%）を測定した。

[0095] (2) 保存安定性の評価

ネガ型感光性樹脂組成物を調製した後、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。

[0096] その後ネガ型感光性樹脂組成物を密封し、室温（23℃）で2週間保存した後粘度を測定し、その値を V_2 とした。

[0097] 粘度上昇率（%）を $(V_2 - V_1) / V_1 \times 100$ とした時、以下の基準で保

存安定性を評価した。

粘度上昇率が5%未満のもの：A、

粘度上昇率が5%以上20%未満のもの：B、

粘度上昇率が20%以上のもの：C。

[0098] (3) カチオン硬化性の評価

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100℃で3分間プリベークし、膜厚20μmの塗膜を作製した。

[0099] 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、10μm間隔のライン&スペースのパターンを有するマスクを介して、300mJ/cm²、500mJ/cm²、1000mJ/cm²または2000mJ/cm²で露光した。露光量はi線（365nm）の照度を測定し算出した。

[0100] 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。TMAH水溶液で現像できないものは、シクロペンタノン（CP）で現像し、イソプロピルアルコールでリンスした。

[0101] その後、パターン加工部を、電子顕微鏡を用いて観察した。

上記の露光量のうち、溶出せずにパターンを形成する事ができた最小の露光量を基準として、カチオン硬化性を評価した。

最小の露光量が300mJ/cm²のもの：A、

最小の露光量が500mJ/cm²のもの：B、

最小の露光量が1000mJ/cm²のもの：C、

最小の露光量が2000mJ/cm²のもの：D、

露光量が2000mJ/cm²でも溶出したもの：E。

[0102] (4) パターン加工性の評価

上記「(3) カチオン硬化性の評価」と同様にして、膜厚 $20\text{ }\mu\text{m}$ 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 $40\text{ }\mu\text{m}$ 間隔の $20\text{ }\mu\text{m}$ のパターンと、線幅 $20\text{ }\mu\text{m}$ 間隔の $10\text{ }\mu\text{m}$ のパターンと、線幅 $15\text{ }\mu\text{m}$ 間隔の $5\text{ }\mu\text{m}$ のパターンを有するマスクを介して、上記(3)において線幅 $20\text{ }\mu\text{m}$ 間隔の $10\text{ }\mu\text{m}$ 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。

[0103] その後、 100°C 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。表3の実施例9のようにTMAH水溶液で現像できないものは、シクロペンタノン（CP）で現像し、イソプロピルアルコールでリンスした。

[0104] その後、パターン加工部を、電子顕微鏡を用いて観察し、上記のパターンのうち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を基準としてパターン加工性を評価した。

異常がない最小のパターンサイズが $5\text{ }\mu\text{m}$ のもの：A、

異常がない最小のパターンサイズが $10\text{ }\mu\text{m}$ のもの：B、

異常がない最小のパターンサイズが $20\text{ }\mu\text{m}$ のもの：C、

$20\text{ }\mu\text{m}$ が抜けなかったもの：D

また、上記(3)において、 $2000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で溶出したものは評価を行わずEとした。

[0105] (5) 耐熱性の評価

ネガ型感光性樹脂組成物をシリコンウエハ上に、 100°C で3分間のプリベーク後の膜厚が $10\text{ }\mu\text{m}$ となるようにスピコート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 20 ppm 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

を行なった。

[0106] その後、シリコンウエハを45質量%のフッ化水素酸に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、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。

[0107] ガラス転移温度を基準として耐熱性を評価した。

ガラス転移温度が200℃以上のもの：A、

ガラス転移温度が200℃未満のもの：B。

[0108] （6）機械特性の評価

前記「（5）耐熱性の評価」と同様にして硬化膜を作製、剥離し、1.5cm×9cmの短冊状に切断し、テンシロンRTM-100（（株）オリエンテック製）を用いて、室温23.0℃、湿度45.0%RH下で引張速度50mm/分で引っ張り（チャック間隔=2cm）、引張伸度（%）と引張強度（MPa）の測定を行なった。

[0109] 測定は1検体につき10枚の短冊について行い、上位5点の平均値を求めた。

引張伸度と引張強度について、以下を基準として機械特性の評価を行った。

・引張伸度

引張伸度が30%以上のもの：A、

引張伸度が10%以上30%未満のもの：B、

引張伸度が10%未満のもの：C

・引張強度

引張強度が100MPa以上のもの：A、

引張強度が90MPa以上100MPa未満のもの：B、

引張強度が90MPa未満のもの：C。

[0110] （7）銅腐食性の評価

ネガ型感光性樹脂組成物を銅めっき基板上に、100℃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 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ を露光し、イナートオーブンをを用いて、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時間加熱処理を行なった。

[0111] 得られた硬化膜付きの銅めっき基板を、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°C 、湿度 100% 、2気圧の条件で20時間保存した後、銅基板の変色を目視で評価した。

[0112] 変色の状況を基準として銅腐食性を評価した。

変色が見られないもの：A、

わずかに茶色に変色しているもの：B、

明らかに茶色に変色しているもの：C。

[0113] (8) 硬化膜の黄変の評価

ネガ型感光性樹脂組成物をガラス上に、 100°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 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ を露光し、ホットプレートを用いて、大気中、 200°C で1時間加熱処理を行なった。

[0114] その後、硬化膜の変色を目視で観察し、これを基準として硬化膜の黄変の評価をした。

硬化膜の黄変が見られないもの：A、

黄変が見られたもの：B。

[0115] (9) F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 含有量の評価

ネガ型感光性樹脂組成物を超純水で10倍に希釈して10分間超音波処理した後、 $0.45\mu\text{m}$ 孔径のメンブレンフィルターでろ過して検液とした。

[0116] 次に、イオンクロマト分析装置（ダイオネクス社製 ICS-3000）に F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- それぞれのイオンの標準液を注入し、検量線を作成した。続いて検液 1mL を注入し、得られたピークと検量線から、検液中

のF⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻それぞれのイオンの質量を求め、イオン質量の合計量を求めた。

[0117] ネガ型感光性樹脂組成物の質量に対するイオン質量として求めたイオン含有量を基準に、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻含有量を評価した。

イオン含有量が30質量ppm未満であるもの：A、

イオン含有量が30質量ppm以上50質量ppm未満であるもの：B、

イオン含有量が50質量ppm以上100質量ppm未満であるもの：C、

イオン含有量が100質量ppm以上であるもの：D。

[0118] (10) イオンマイグレーション耐性の評価

基板をシリコンウエハからイオンマイグレーション評価用基板（ウォルツ（製）WALTS-TEG ME0102JY）に変更した事以外は、前記「(5) 耐熱性の評価」と同様にして、イオンマイグレーション評価用基板上に硬化膜を作製した。

[0119] その後、該基板上のライン／スペースが15μm／10μmの楕型の銅配線の端子に導線をハンダ付けし、評価用試験片を作製した。

[0120] 該評価用試験片をHAST装置（楠本化成（株）製PM220）に投入し、130℃、85%RHの環境下、イオンマイグレーション評価装置（楠本化成（株）製SIR13）を用いて、印加電圧17.5V、印加時間96時間にて、イオンマイグレーション耐性の評価を行った。

[0121] 電圧印加時の抵抗値が $1.0 \times 10^6 \Omega$ を下回った時点までの連続印加時間を基準に、イオンマイグレーション耐性を評価した。

連続印加時間が60時間以上96時間未満であるもの：A、

連続印加時間が30時間以上60時間未満であるもの：B、

連続印加時間が30時間未満であるもの：C。

[0122] (11) 溶融粘度の評価

ネガ型感光性樹脂組成物を、コンマロールコーターを用いて、厚さ50μmのPETフィルム上に塗布し、120℃で8分間乾燥を行った後、保護フィルムとして、厚さ10μmのPPフィルムをラミネートし、該樹脂組成物

フィルムを得た。該樹脂組成物皮膜の膜厚は $25\mu\text{m}$ となるように調節した。

[0123] 得られた樹脂組成物フィルムの保護フィルムを剥離し、該樹脂組成物フィルムの該樹脂組成物皮膜同士を対向させ、 60°C にて熱圧着し、積層された該樹脂組成物皮膜（該樹脂組成物皮膜の積層体）を得た。

[0124] 次に、該樹脂組成物皮膜の積層体のPETフィルムを剥離した該樹脂組成物皮膜の積層体と、該樹脂組成物フィルムの保護フィルムを剥離した該樹脂組成物皮膜を対向させ、上記のように熱圧着し、該樹脂組成物皮膜の積層体の厚みが $600\sim 700\mu\text{m}$ になるまで積層した。

[0125] 次に、該樹脂組成物皮膜の積層体を、レオメーター（アントンパール（株）製MCR302）にて、直径 15mm のディスポーザブルパラプレートを用いて、周波数 0.2Hz 、ひずみ量 1.0% 、 30°C から 80°C まで昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて昇温測定した際の 40°C での複素溶融粘度の値を読み取った。

[0126] （12）硬化膜のストレスの評価

前記「（5）耐熱性の評価」と同様にして、シリコンウエハ上に硬化膜を作製し、該硬化膜のストレスをストレス測定装置（KLA Tencor（株）製FLX2908）を用いて評価した。

[0127] 基板の弾性係数を 1.805 、厚みを $775\mu\text{m}$ とし、波長 670nm のレーザーを用いて 25°C の条件下で、硬化膜作製前後で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ストレスを算出した。

[0128] 2. ポリイミドの合成

（A）高分子化合物（P1）～（P18）の合成

〔合成例1 ポリイミド（P1）の合成〕

乾燥窒素気流下、4,4'-オキシジフタル酸無水物（以下、ODPA）（ 31.02g 、 0.1mol ）をγ-ブチロラクトン（以下、GBL） 100g に添加し、 60°C で攪拌溶解した。続いて、2-アミノ安息香酸（1.

37 g、0.01モル：全てのアミンおよびその誘導体に対して10モル%）、2,2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン（以下、BAHF）（32.96 g、0.09モル：全てのアミンおよびその誘導体に対して90モル%）を加えて、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（P1）のGBL溶液を得た。

[0129] [合成例2 ポリイミド（P2）の合成]

乾燥窒素気流下、ODPA（31.02 g、0.1モル）をGBL100 gに添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、3-アミノフェノール（以下、MAP）（1.09 g、0.01モル：全てのアミンおよびその誘導体に対して10モル%）、BAHF（32.96 g、0.09モル：全てのアミンおよびその誘導体に対して90モル%）を加えて、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（P2）のGBL溶液を得た。

[0130] [合成例3 ポリイミド（P3）の合成]

乾燥窒素気流下、4-（2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル）-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸二無水物（以下、TDA-100）（30.03 g、0.1モル）をGBL100 gに添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAP（1.09 g、0.01モル：全てのアミンおよびその誘導体に対して10モル%）、BAHF（32.96 g、0.09モル：全てのアミンおよびその誘導体に対して90モル%）を加えて、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（P3）のGBL溶液を得た。

[0131] [合成例4 ポリイミド（P4）の合成]

乾燥窒素気流下、4-（2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル）-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸二無水物（以下、TDA-100）（30.03 g、0.1モル）をGBL100

0 g に添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAP (1.74 g、0.016 モル：全てのアミンおよびその誘導体に対して15モル%)、BAHF (32.96 g、0.09 モル：全てのアミンおよびその誘導体に対して85モル%)を加えて、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(P4)のGBL溶液を得た。

[0132] [合成例5 ポリイミド(P5)の合成]

乾燥窒素気流下、4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸二無水物(以下、TDA-100)(30.03 g、0.1 モル)をGBL 100 g に添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAP (1.09 g、0.01 モル：全てのアミンおよびその誘導体に対して14モル%)、BAHF (21.98 g、0.06 モル：全てのアミンおよびその誘導体に対して86モル%)を加えて、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(P5)のGBL溶液を得た。

[0133] [合成例6 ポリイミド(P6)の合成]

乾燥窒素気流下、4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸二無水物(以下、TDA-100)(30.03 g、0.1 モル)をGBL 100 g に添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAP (2.73 g、0.025 モル：全てのアミンおよびその誘導体に対して24モル%)、BAHF (29.30 g、0.08 モル：全てのアミンおよびその誘導体に対して76モル%)を加えて、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(P6)のGBL溶液を得た。

[0134] [合成例7 ポリイミド(P7)の合成]

乾燥窒素気流下、4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル

)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸二無水物（以下、TDA-100）（30.03 g、0.1モル）をGBL 100 gに添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAP（0.55 g、0.005モル：全てのアミンおよびその誘導体に対して5モル%）、BAHF（32.96 g、0.09モル：全てのアミンおよびその誘導体に対して95モル%）を加えて、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（P7）のGBL溶液を得た。

[0135] [合成例8 ポリアミド（P8）の合成]

乾燥窒素気流下、BAHF（32.96 g、0.09モル：全てのアミンおよびその誘導体に対して90モル%）、MAP（1.09 g、0.01モル：全てのアミンおよびその誘導体に対して10モル%）をGBL 100 gに添加し、室温で攪拌溶解した。続いて、反応溶液の温度を-10～0℃に保ちながら、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロリド（29.52、0.1モル）を少量ずつ添加し、添加終了後室温まで昇温し3時間攪拌した。続いて、反応溶液を水3 Lに投入して沈殿させ、この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で5時間乾燥し、ポリアミド（P8）を得た。

[0136] [合成例9 ポリベンゾオキサゾール（P9）の合成]

乾燥窒素気流下、BAHF（32.96 g、0.09モル：全てのアミンおよびその誘導体に対して90モル%）、MAP（1.09 g、0.01モル：全てのアミンおよびその誘導体に対して10モル%）をGBL 100 gに添加し、室温で攪拌溶解した。続いて、1, 2-ビス（4-ホルミルフェニル）エタン（以下、BFE）（23.6 g、0.10モル）を少量ずつ添加し、20℃で1時間攪拌し、さらに50℃で1時間攪拌した。続いて200℃まで昇温し4時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリベンゾオキサゾール（P9）のGBL溶液を得た。

[0137] [合成例10 ポリイミド前駆体（P10）の合成]

乾燥窒素気流下、ODPA (31.02 g、0.10 mol) をGBL 200 g に溶解させた。ここにBAHF (32.96 g、0.09 mol：全てのアミンおよびその誘導体に対して90 mol%) を加えて、20℃で1時間攪拌し、続いて50℃で2時間攪拌した。続いて、MAP (1.09 g、0.01 mol：全てのアミンおよびその誘導体に対して10 mol%) を加えて、50℃で2時間攪拌した。その後、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール (21.5 g、0.18 mol) をGBL 200 g で希釈した溶液を少量ずつ添加し、さらに50℃で3時間攪拌した。続いて、放冷した反応溶液3 L に投入して沈殿させ、この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で5時間乾燥し、ポリイミド前駆体 (P10) を得た。

[0138] [合成例11 ポリベンゾオキサゾール前駆体 (P11) の合成]

乾燥窒素気流下、BAHF (32.96 g、0.09 mol：全てのアミンおよびその誘導体に対して90 mol%)、MAP (1.09 g、0.01 mol：全てのアミンおよびその誘導体に対して10 mol%) をGBL 100 g に添加し、室温で攪拌溶解した。続いて、BFE (23.6 g、0.10 mol) を少量ずつ添加し、20℃で1時間攪拌し、さらに50℃で1時間攪拌した。反応溶液を放冷し、ポリベンゾオキサゾール前駆体 (P11) のGBL溶液を得た。

[0139] [合成例12 ポリイミド (P12) の合成]

乾燥窒素気流下、ODPA (31.02 g、0.1 mol) をGBL 100 g に添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、BAHF (32.96 g、0.09 mol) を加えて、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 (P12) のGBL溶液を得た。

[0140] [合成例13 ポリイミド (P13) の合成]

乾燥窒素気流下、TDA-100 (30.03 g、0.10 mol) をGBL 100 g に添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、BAHF (32.9

6 g、0.09モル)を加えて、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(P13)のGBL溶液を得た。

[0141] [合成例14 ポリイミド(P14)の合成]

乾燥窒素気流下、TDA-100(30.03g、0.10モル)をGBL100gに添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、BAHF(32.96g、0.09モル)、MAP(0.218g、0.002モル)を加えて、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(P14)のGBL溶液を得た。

[0142] [合成例15 ポリイミド(P15)の合成]

乾燥窒素気流下、TDA-100(30.03g、0.10モル)をGBL100gに添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、BAHF(29.29g、0.08モル)、MAP(3.27g、0.03モル)を加えて、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(P15)のGBL溶液を得た。

[0143] [合成例16 ポリイミド(P16)の合成]

乾燥窒素気流下、TDA-100(30.03g、0.10モル)をGBL100gに添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、BAHF(32.96g、0.09モル)、MAP(2.18g、0.02モル)を加えて、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(P16)のGBL溶液を得た。

[合成例17 ポリイミド(P17)の合成]

乾燥窒素気流下、TDA-100(30.03g、0.10モル)をGBL100gに添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、BAHF(18.31g、0.05モル)、MAP(1.09g、0.01モル)を加えて、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(P17)のGBL溶液を得た。

[0144] 上記合成例の組成一覧を表1に示す。

[0145] カルボン酸残基 $A \text{ mol}$ 、ジアミン残基 $B \text{ mol}$ 、モノアミン残基 $C \text{ mol}$ とした時に、 $0.6A \leq B + 0.5C \leq 0.98A$ と、 $0.05(B+C) \leq C \leq 0.25(B+C)$ の関係式をそれぞれ満たすものを該当、満たさないものを非該当と記載した。

[合成例 18 ポリイミド前駆体 (P18) の合成]

乾燥窒素気流下、ODPA (31.02 g、0.10 mol) を GBL 200 g に溶解させた。ここに BAHF (32.96 g、0.09 mol: 全てのアミンおよびその誘導体に対して 90 mol%) を加えて、20℃で1時間攪拌し、続いて50℃で2時間攪拌した。その後、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール (21.5 g、0.18 mol) を GBL 200 g で希釈した溶液を少量ずつ添加し、さらに50℃で3時間攪拌した。続いて、放冷した反応溶液水 3 L に投入して沈殿させ、この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で5時間乾燥し、ポリイミド前駆体 (P18) を得た。

[0146] P1～P18に含まれる残基 (原料で表示) の構成、および、(A) 成分中に含まれる全てのカルボン酸残基を $A \text{ mol}$ 、全てのジアミン残基を $B \text{ mol}$ 、全てのモノアミン残基を $C \text{ mol}$ とした時の、 $0.6A \leq B + 0.5C \leq 0.98A$ [条件 (i i - 1)] 及び $0.05(B+C) \leq C \leq 0.25(B+C)$ [条件 (i i - 2)] の各要件の該非を表1に示す。

[0147]

[表1]

【表1】 (A)成分	カルボン酸誘導体の モル比A				ジアミンの モル比B	モノアミンの モル比C		条件(i-1) の該非	条件(i-2) の該非
	ODPA	TDA-100	4,4'-ジフェニ ルエーテルジカル ボン酸ジクロロド	BFE		2-アミノ 安息香酸	MAP		
P1	100	-	-	-	90	10	-	該当	該当
P2	100	-	-	-	90	-	10	該当	該当
P3	-	100	-	-	90	-	10	該当	該当
P4	-	100	-	-	90	-	16	該当	該当
P5	-	100	-	-	80	-	10	該当	該当
P6	-	100	-	-	80	-	25	該当	該当
P7	-	100	-	-	90	-	5	該当	該当
P8	-	-	100	-	90	-	10	該当	該当
P9	-	-	-	100	90	-	10	該当	該当
P10	100	-	-	-	90	-	10	該当	該当
P11	-	-	-	100	90	-	10	該当	該当
P12	100	-	-	-	90	-	-	該当	非該当
P13	-	100	-	-	90	-	-	該当	非該当
P14	-	100	-	-	90	-	2	該当	非該当
P15	-	100	-	-	80	-	30	該当	非該当
P16	-	100	-	-	90	-	20	非該当	該当
P17	-	100	-	-	50	-	10	非該当	該当
P18	100	-	-	-	90	-	-	該当	非該当

[0148] P1～P11は、 $0.6A \leq B + 0.5C \leq 0.98A$ [条件(i-1)] 及び $0.05(B+C) \leq C \leq 0.25(B+C)$ [条件(i-2)] をいずれも満たすのに対し、P12～P18は、 $0.6A \leq B + 0.5C$

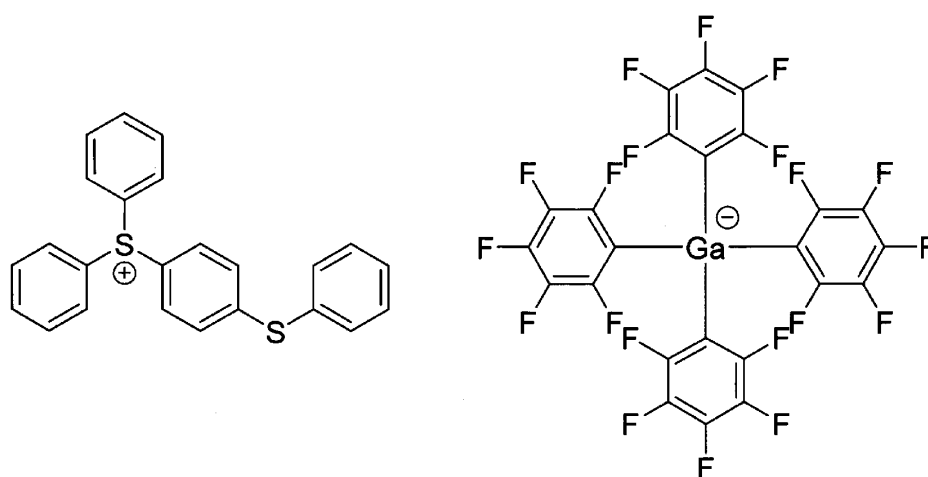
$\leq 0.98A$ [条件 (i i - 1)] 及び $0.05(B+C) \leq C \leq 0.25$
 $(B+C)$ [条件 (i i - 2)] のいずれかを満たさない。

[0149] 3. (C) カチオン重合開始剤としてのガレートイオンを含有するスルホニウム塩 (M-1) の合成

[合成例 19 ガレートイオンを含有するスルホニウム塩 (M-1) の合成]

[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウムトリフラート (4.16 g、0.008 モル) をジクロロメタン 200 g に溶解し、等モルのリチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレートを含む水溶液 250 g を室温下で混合し、そのまま 3 時間攪拌した。攪拌後、ジクロロメタン層を分液操作にて水で 2 回洗浄した後、ロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することにより、ガレートイオンを含有するスルホニウム塩 (M-1) を得た。

[0150] [化4]



[0151] 4. 実施例および比較例で用いた化合物。

[0152] (A) 高分子化合物

P1～P7: [合成例 1]～[合成例 7] で得られた高分子化合物である、ポリイミド [条件 (i)]、 $0.6A \leq B + 0.5C \leq 0.98A$ [条件

($i i - 1$)] 及び $0.05 (B + C) \leq C \leq 0.25 (B + C)$ [条件 ($i i - 2$)] をいずれも満たす

P 8 : [合成例 8] で得られた高分子化合物である、ポリアミド [条件 (i)]、 $0.6 A \leq B + 0.5 C \leq 0.98 A$ [条件 ($i i - 1$)] 及び $0.05 (B + C) \leq C \leq 0.25 (B + C)$ [条件 ($i i - 2$)] をいずれも満たす

P 9 : [合成例 9] で得られた高分子化合物である、ポリベンゾオキサゾール [条件 (i)]、 $0.6 A \leq B + 0.5 C \leq 0.98 A$ [条件 ($i i - 1$)] 及び $0.05 (B + C) \leq C \leq 0.25 (B + C)$ [条件 ($i i - 2$)] をいずれも満たす

P 10 : [合成例 10] で得られた高分子化合物である、ポリイミド前駆体 [条件 (i)]、 $0.6 A \leq B + 0.5 C \leq 0.98 A$ [条件 ($i i - 1$)] 及び $0.05 (B + C) \leq C \leq 0.25 (B + C)$ [条件 ($i i - 2$)] をいずれも満たす

P 11 : [合成例 11] で得られた高分子化合物である、ポリベンゾオキサゾール前駆体 [条件 (i)]、 $0.6 A \leq B + 0.5 C \leq 0.98 A$ [条件 ($i i - 1$)] 及び $0.05 (B + C) \leq C \leq 0.25 (B + C)$ [条件 ($i i - 2$)] をいずれも満たす

P 12 ~ P 17 : [合成例 12] ~ [合成例 17] で得られた高分子化合物であるポリイミド [条件 (i)] であるが、 $0.6 A \leq B + 0.5 C \leq 0.98 A$ [条件 ($i i - 1$)] 及び $0.05 (B + C) \leq C \leq 0.25 (B + C)$ [条件 ($i i - 2$)] のいずれかを満たさない

P 18 : [合成例 18] で得られた高分子化合物である、ポリイミド前駆体 [条件 (i)] であるが、 $0.6 A \leq B + 0.5 C \leq 0.98 A$ [条件 ($i i - 1$)] を満たすが、 $0.05 (B + C) \leq C \leq 0.25 (B + C)$ [条件 ($i i - 2$)] を満たさない

1007 : (三菱ケミカル (株) 製)、B i s A 型フェノキシ樹脂 [高分子化合物であるが、条件 (i) を満たさない]。

[0153] (B) カチオン重合性化合物

(B-1) 成分

TEPIC-VL : (日産化学 (株) 製)、エポキシ当量 = 128 g / eq.、log P 値 = -0.01

PETG : (昭和電工 (株) 製)、エポキシ当量 = 90 g / eq.、log P 値 = -1.93

BATG : (昭和電工 (株) 製)、エポキシ当量 = 113 g / eq.、log P 値 = 3.44

テトラメチルビフェニルオキシラン : 4, 4'-ビス (2, 3-エポキシ) -3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル、エポキシ当量 = 147.、log P 値 = 5.26

(B-2) 成分

EXA-4850-150 : (DIC (株) 製)、エポキシ当量 = 450 g / eq.

YX-4000H : (三菱ケミカル (株) 製)、エポキシ当量 = 176 g / eq.

YL-983U : (三菱ケミカル (株) 製)、エポキシ当量 = 175 g / eq.

EXA-4816 : (DIC (株) 製)、エポキシ当量 = 403 g / eq.。

[0154] (C) カチオン重合開始剤

WPI-116 : (富士フイルム和光純薬 (株) 製)、ヨードニウム塩

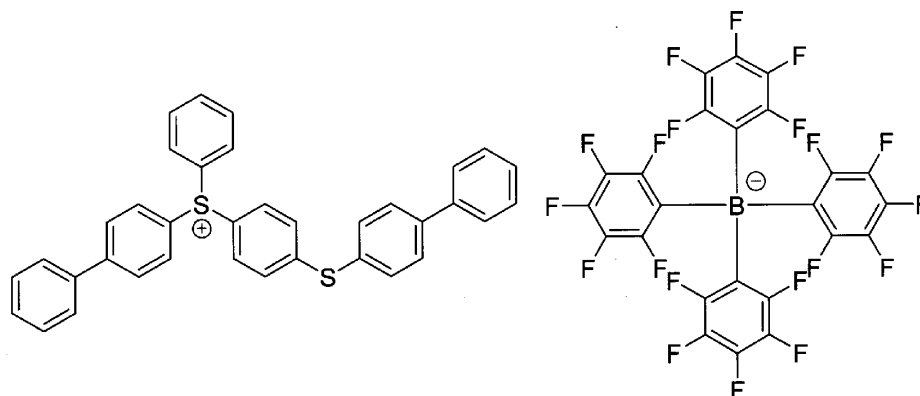
WPAG-370 : (富士フイルム和光純薬 (株) 製)、スルホニウム塩

M-1 : [合成例 19]、ガレートイオンを含有するスルホニウム塩

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

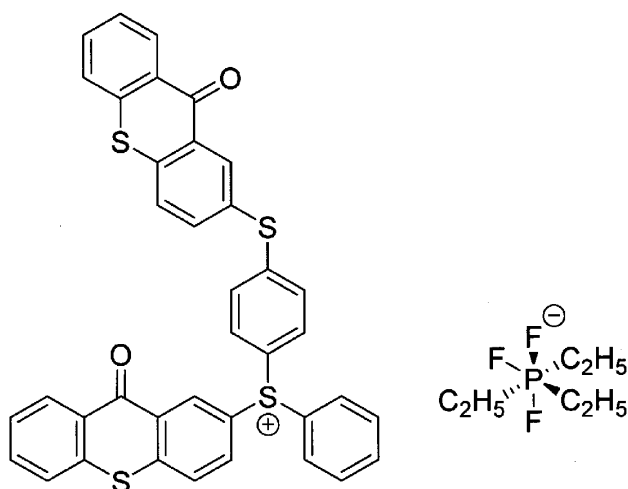
[0155]

[化5]



[0156] CPI-410S: (サンプロ (株) 製)、ホスフェートイオンを含有するスルホニウム塩

[0157] [化6]



[0158] (D) 溶剤

γ-ブチロラクトン (GBL)。

[0159] (E) 増感剤

UVS-2171 (川崎化成工業 (株) 製)。

[0160] (F) シラン化合物

KBM303（信越化学工業（株）製）。

[0161] [実施例1]

合成例1で得られたポリイミド（P1）のGBL溶液を少量取り、重量既知のアルミニウム製カップに入れて総重量を計量し、アルミニウム製カップの重量を引いた値を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重量を計量し、アルミニウム製カップの重量を引いた値を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（P1）のGBL溶液にGBLを加え、ポリイミド（P1）が40質量%となるよう調製し、ポリイミド（P1）の40質量%GBL溶液を得た。

[0162] 上記評価方法（1）に従い、ポリイミド（P1）の透過率を評価した。次に、黄色灯下にて、ポリイミド（P1）の40%GBL溶液25g、（B）カチオン重合性化合物としてTEPIC-VL 12g、（C）カチオン重合開始剤としてWPI-116 0.6g、（D）溶剤としてGBL 5g、増感剤としてUVS-2171 0.4g、シラン化合物としてKBM303 0.85gを混合し、保留粒子径1μm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（2）～（7）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、カチオン硬化性、パターン加工性、耐熱性、機械特性、銅腐食性を評価した。

[0163] [実施例2]～[実施例30]

実施例1と同様に（A）高分子化合物の溶液にGBLを加え、（A）高分子化合物の40質量%GBL溶液を調製した。上記評価方法（1）に従い、（A）高分子化合物の透過率を評価した。

[0164] （A）～（D）成分、その他成分を表2に記載の通りとし、実施例1と同様にネガ型感光性樹脂組成物を調製し、上記（2）～（7）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、カチオン硬化性、パターン加工性、耐熱性、機械特性を評価した。

[0165] [比較例1]～[比較例8]

実施例1と同様に（A）高分子化合物またはその溶液にGBLを加え、溶

液中の（Ａ）高分子化合物が４０質量％となるよう調製した。上記評価方法（１）に従い、（Ａ）高分子化合物の透過率を評価した。用いる（Ａ）高分子化合物は表２に記載の通りとした。

[0166] （Ａ）～（Ｄ）成分、その他成分を表２に記載の通りとし、実施例１と同様にネガ型感光性樹脂組成物を調製し、上記（２）～（７）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、カチオン硬化性、パターン加工性、耐熱性、機械特性、銅腐食性を評価した。

[0167]

[表2-1]

【表2-1】	感光性樹脂組成物の組成 (添加量/g)					
	(A) 高分子化合物	(B)カチオン重合性化合物		(C) カチオン重合開始剤	その他成分	(B-1)成分のlogP値
		(B-1)成分	(B-2)成分			
実施例1	P1の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(12)	—	WPI-116(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01
実施例2	P2の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(12)	—	WPI-116(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01
実施例3	P3の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(12)	—	WPI-116(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01
実施例4	P3の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(12)	—	WPAG-370(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01
実施例5	P3の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(12)	—	CPI-310B(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01
実施例6	P3の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(12)	—	CPI-410S(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01
実施例7	P3の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(12)	—	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01
実施例8	P3の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(10)	—	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01
実施例9	P3の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(15)	—	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01
実施例10	P3の40%GBL溶液(25)	PETG(12)	—	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-1.93

[0168]

[表2-2]

【表2-2】	感光性樹脂組成物の組成 (添加量/g)						(B-1)成分のlogP値
	(A) 高分子化合物	(B)カチオン重合性化合物		(C) カチオン重合開始剤	その他成分		
		(B-1)成分	(B-2)成分				
実施例11	P3の40%GBL溶液(25)	BATG(12)	—	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	3.44	
実施例12	P3の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(8)	EXA-4850-150(4)	WPI-116(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01	
実施例13	P3の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(8)	EXA-4850-150(4)	WPAG-370(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01	
実施例14	P3の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(8)	EXA-4850-150(4)	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01	
実施例15	P4の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(8)	EXA-4850-150(4)	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01	
実施れ16	P5の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(8)	EXA-4850-150(4)	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01	
実施例17	P6の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(8)	EXA-4850-150(4)	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01	
実施例18	P7の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(8)	EXA-4850-150(4)	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01	
実施例19	P8の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(8)	EXA-4850-150(4)	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01	
実施例20	P9の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(8)	EXA-4850-150(4)	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01	

[表2-3]

表2-3】	感光性樹脂組成物の組成（添加量：g）						(B-1)成分のlogP値
	(A) 高分子化合物	(B)カチオン重合性化合物		(C) カチオン重合開始剤	その他成分		
		(B-1)成分	(B-2)成分				
実施例21	P10の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(8)	EXA-4850-150(4)	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01	
実施例22	P11の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(8)	EXA-4850-150(4)	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01	
実施例23	P3の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(3)	YX-4000H(4)	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01	
実施例24	P3の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(8)	YL-983U(4)	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01	
実施例25	P3の40%GBL溶液(25)	PETG(8)	EXA-4850-150(4)	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-1.93	
実施例26	P3の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(3)	EXA-4850-150(4)	CPI-310B(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01	
実施例27	P3の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(3)	EXA-4850-150(4)	CPI-410S(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01	
実施例28	P3の40%GBL溶液(25)	テトラメチルビフェニルオリギシラン(12)	—	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	5.26	
実施例29	P3の40%GBL溶液(25)	テトラメチルビフェニルオリギシラン(8)	EXA-4850-150(4)	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	5.26	
実施例30	P3の40%GBL溶液(25)	—	EXA-4816(12)	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	—	

[0170]

[表2-4]

【表2-4】	感光性樹脂組成物の組成 (添加量/g)				
	(A) 高分子化合物	(B)カチオン重合性化合物		(C) カチオン重合開始剤	その他成分
		(B-1)成分	(B-2)成分		
比較例1	P12の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(9)	—	WPI-116(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)
比較例2	P12の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(16)	—	WPI-116(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)
比較例3	P12の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(12)	—	WPI-116(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)
比較例4	P13の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(8)	EXA-4850-150(4)	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)
比較例5	P14の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(8)	EXA-4850-150(4)	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)
比較例6	P15の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(8)	EXA-4850-150(4)	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)
比較例7	P16の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(8)	EXA-4850-150(4)	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)
比較例8	P17の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(8)	EXA-4850-150(4)	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)
					(B-1)成分のlogP値
					-0.01
					-0.01
					-0.01
					-0.01
					-0.01
					-0.01
					-0.01

[0171] 実施例1～30、比較例1～8の評価結果を表3に示す。

[0172]

[表3-1]

評価結果													
(1) 透過率 (%)	(2) 保存安定性		現像液	(3) カチオン硬化性	(4) パターン加工性	(5) 耐熱性		(6) 機械特性			(7) 銅蝕食性		
	粘度上昇率 (%)	判定				ガラス転移温度 (°C)	判定	引張強度 (MPa)	判定				
実施例1	82	13	B	TMAH	D	D	250°C	A	15	B	80	C	C
実施例2	82	2	A	TMAH	D	C	240°C	A	15	B	80	C	C
実施例3	98	2	A	TMAH	C	B	240°C	A	17	B	80	C	C
実施例4	98	1	A	TMAH	B	B	240°C	A	15	B	80	C	B
実施例5	98	3	A	TMAH	A	A	240°C	A	14	B	85	C	A
実施例6	98	2	A	TMAH	A	A	240°C	A	17	B	85	C	A
実施例7	98	2	A	TMAH	A	A	240°C	A	15	B	85	C	A
実施例8	98	4	A	TMAH	A	A	220°C	A	15	B	80	C	A
実施例9	98	3	A	TMAH	A	A	260°C	A	16	B	85	C	A
実施例10	99	2	A	TMAH	A	A	220°C	A	15	B	83	C	A

[0173]

[表3-2]

【表3-2】

評価結果													
	(1) 透過率 (%)	(2) 保存安定性		現像液	(3) カチオン硬化性	(4) パターン加工性	(5) 耐熱性		(6) 機械特性			(7) 銅腐食性	
		粘度上昇率 (%)	判定				ガラス転移温度 (°C)	判定	引張伸度 (%)	判定	引張強度 (MPa)		判定
実施例11	93	2	A	TMAH	A	A	280°C	A	12	B	86	C	A
実施例12	98	3	A	TMAH	D	B	220°C	A	30	A	90	B	C
実施例13	98	3	A	TMAH	C	B	220°C	A	33	A	90	B	B
実施例14	98	2	A	TMAH	A	A	230°C	A	35	A	105	A	A
実施例15	98	1	A	TMAH	A	A	230°C	A	33	A	100	A	A
実施例16	98	4	A	TMAH	A	A	220°C	A	20	B	90	B	A
実施例17	95	2	A	TMAH	A	A	220°C	A	20	B	90	B	A
実施例18	99	4	A	TMAH	A	A	230°C	A	35	A	105	A	A
実施例19	94	10	B	TMAH	C	B	220°C	A	35	A	100	A	B
実施例20	92	4	A	CP	A	B	230°C	A	30	A	95	B	A

[0174]

[表3-3]

【表3-3】

評価結果													
	(1) 透過率 (%)	(2) 保存安定性		(3) カチオン硬化性	(4) パターン加工性	(5) 耐熱性		(6) 機械特性			(7) 銅腐食性		
		粘度上昇率 (%)	判定			現像液	ガラス転移温度 (°C)	判定	引張伸び (%)	判定		引張強度 (MPa)	判定
実施例21	90	4	A	D	B	240°C	A	30	A	100	A	A	
実施例22	95	9	B	TMAH	A	A	240°C	A	35	A	100	A	A
実施例23	98	2	A	TMAH	A	A	240°C	A	30	A	90	B	A
実施例24	98	3	A	TMAH	A	A	240°C	A	35	A	100	A	A
実施例25	98	2	A	TMAH	A	A	260°C	A	25	B	90	B	A
実施例26	98	3	A	TMAH	A	A	240°C	A	30	A	90	B	B
実施例27	98	3	A	TMAH	A	A	230°C	A	33	A	95	B	B
実施例28	98	2	A	TMAH	A	C	230°C	A	16	B	83	C	A
実施例29	96	3	A	TMAH	A	C	220°C	A	31	A	100	A	A
実施例30	95	4	A	TMAH	B	C	190°C	B	40	A	112	A	B

[表3-4]

【表3-4】

	評価結果											
	(1) 透過率(%)	(2) 保存安定性		(3) カチオン硬化性	(4) パターン加工性	(5) 耐熱性		(6) 機械特性			(7) 銅腐食性	
		粘度上昇率(%)	判定			現象液	ガラス転移温度(℃)	判定	引張伸度(%)	判定		引張強度(MPa)
比較例1	86	40	C	E	E	220℃	A	17	B	85	C	C
比較例2	86	48	C	D	D	260℃	A	13	B	82	C	C
比較例3	85	40	C	D	C	250℃	A	15	B	80	C	C
比較例4	98	42	C	A	A	260℃	A	35	A	105	A	A
比較例5	98	15	B	A	A	250℃	A	35	A	105	A	A
比較例6	98	1	A	E	E	230℃	A	9	C	70	C	A
比較例7	97	2	A	E	E	250℃	A	33	A	90	B	A
比較例8	99	15	B	C	B	230℃	A	8	C	70	C	A

[0176] [実施例3 1] ~ [実施例3 4]

(A) ~ (D) 成分、その他成分を表4に記載の通りとし、実施例1と同様にネガ型感光性樹脂組成物を調製し、上記(8) ~ (12)の評価方法に

従い、ネガ型感光性樹脂組成物の硬化膜の黄変、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 含有量、イオンマイグレーション耐性、 $40^\circ C$ での溶融粘度、硬化膜のストレスを評価した。

[0177] [比較例 9] ～ [比較例 13]

(A) ～ (D) 成分、その他成分を表 4 に記載の通りとし、実施例 1 と同様にネガ型感光性樹脂組成物を調製し、上記 (8) ～ (12) の評価方法に従い、ネガ型感光性樹脂組成物の硬化膜の黄変、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 含有量、イオンマイグレーション耐性、 $40^\circ C$ での溶融粘度、硬化膜のストレスを評価した。

[0178]

[表4]

【表4】	感光性樹脂組成物の組成（添加量/g）					
	(A) 高分子化合物	(B)カチオン重合性化合物		(C) カチオン重合開始剤	その他成分	(B-1)成分のlogP値
		(B-1)成分	(B-2)成分			
実施例31	実施例7と同様					
実施例32	実施例10と同様					
実施例33	実施例11と同様					
実施例34	実施例30と同様					
比較例9	P13の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(12)	—	CPI-310B(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01
比較例10	P13の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(12)	—	CPI-410S(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01
比較例11	P13の40%GBL溶液(25)	—	EXA-4816(12)	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	—
比較例12	1007の40%GBL溶液 (25)	TEPIC-VL(12)	—	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01
比較例13	P18の40%GBL溶液(25)	TEPIC-VL(12)	—	(M-1)(0.6)	GBL(5) UVS-2171(0.4) KBM-303(0.85)	-0.01

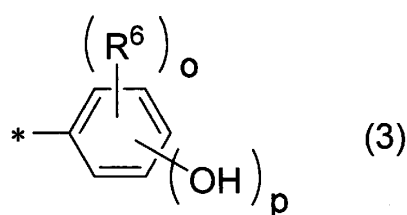
[0179] 実施例31～34、比較例9～13の評価結果を表5に示す。

[0180] [表5]

【表5】	評価結果					
	(8)硬化膜の黄変	(9)F ⁻ 、Cl ⁻ 、Br ⁻ 、I ⁻ 含有量(ppm)	(10)イオンマイグレーション耐性	(11)40℃での溶融粘度(Pa・s)	(12)硬化膜のストレス(MPa)	T ₂ /T ₁
実施例31	A	36	B	1.8×10 ⁶	13	0.98
実施例32	A	4	A	1.4×10 ⁶	11	0.98
実施例33	A	6	A	3.0×10 ⁶	14	0.98
実施例34	A	320	C	1.8×10 ⁶	12	0.98
比較例9	B	45	B	1.8×10 ⁶	13	0.98
比較例10	B	45	B	1.8×10 ⁶	11	0.98
比較例11	A	301	C	1.0×10 ⁶	10	0.98
比較例12	A	40	B	0.2×10 ⁶	10	0.99
比較例13	A	36	B	1.5×10 ⁶	25	0.85

請求の範囲

- [請求項1] (A) 高分子化合物と、(B) カチオン重合性化合物と、(C) カチオン重合開始剤を含有するネガ型感光性樹脂組成物であって、
 該(A) 成分は、ポリアミド、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、これらの前駆体、およびそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物を含有し、
 該(A) 成分中に含まれる全てのカルボン酸残基をA mol、全てのジアミン残基をB mol、全てのモノアミン残基をC molとした時に、 $0.6A \leq B + 0.5C \leq 0.98A$ 及び $0.05(B+C) \leq C \leq 0.25(B+C)$ を満たす、ネガ型感光性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記モノアミン残基が、式(3)で表される構造を有する、請求項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物。
- [化1]



(式(3)中、 R^6 は炭素数1～6の1価の有機基を表す。 o は0または1を表す。 p は0または1を表す。 $*$ はアミン窒素への結合点を表す。)

- [請求項3] 前記(A) 成分の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、請求項1または2に記載のネガ型感光性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記(B) 成分が(B-1) エポキシ当量が80 g/eq. 以上、160 g/eq. 未満の多官能エポキシ化合物を含有し、該(B-1) 成分のオクタノール/水分分配係数(log P値)が-2以上、5未満

- である、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記 (A) 成分 100 質量部に対して、前記 (B) 成分を 100 質量部以上 150 質量部以下含有する、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6] 前記 (B) 成分が、(B-1) エポキシ当量が 80 g / e q. 以上、160 g / e q. 未満の多官能エポキシ化合物、および、(B-2) エポキシ当量が 160 g / e q. 以上、500 g / e q. 以下の多官能エポキシ化合物を含有し、
前記 (B) 成分中、該 (B-1) 成分を 40 ～ 99 質量%含有し、(B-2) 成分を 1 ～ 60 質量%含有する、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記 (C) 成分は、スルホニウム塩を含有する、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。
- [請求項8] 前記スルホニウム塩を形成するカウンターアニオンとして、ボレートイオン、ホスフェートイオンおよびガレートイオンからなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含有する、請求項 7 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。
- [請求項9] 前記スルホニウム塩を形成するカウンターアニオンとして、ガレートイオンを含有する、請求項 7 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。
- [請求項10] F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- の含有量が 100 質量 ppm 未満である、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物。
- [請求項11] 支持体上に請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物から形成されたネガ型感光性樹脂組成物皮膜を有するネガ型感光性樹脂組成物フィルムであって、該ネガ型感光性樹脂組成物皮膜の 40 °C での熔融粘度が 0.5×10^6 以上、 1.0×10^7 MPa · s 以下である、ネガ型感光性樹脂組成物フィルム。
- [請求項12] 請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物、または請求項 11 に記載のネガ型感光性樹脂組成物皮膜を硬化した硬化物。

- [請求項13] ネガ型感光性樹脂組成物被膜の膜厚を T_1 、 200°C で1時間硬化した後の膜厚を T_2 とした時、 $T_2/T_1 \geq 0.98$ である、請求項12に記載の硬化物。
- [請求項14] 請求項1～10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、乾燥して基板上にネガ型感光性樹脂組成物被膜を形成する工程と、該感光性樹脂組成物被膜を露光する工程と、該感光性樹脂組成物被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15] 請求項12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16] 請求項12に記載の硬化物を具備する電子部品。