

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年8月2日(02.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/157672 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 73/10 (2006.01) G03F 7/037 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/045659

(22) 国際出願日: 2023年12月20日(20.12.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-007806 2023年1月23日(23.01.2023) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 加藤圭悟 (KATO Keigo); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 松村和行 (MATSUMURA Kazuyuki); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 橋岡佳子 (TATEOKA Yoshiko); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 伴 俊 光, 外 (BAN Toshimitsu et al.); 〒1600023 東京都新宿区西新宿8丁目1番9号 シンコービル オネスト国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SOLUBLE POLYMER COMPOUND, METHOD FOR PRODUCING SOLUBLE POLYMER COMPOUND, RESIN COMPOSITION, RESIN COMPOSITION FILM, CURED FILM, AND ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 可溶性高分子化合物、可溶性高分子化合物の製造方法、樹脂組成物、樹脂組成物フィルム、硬化膜、および電子部品

(57) Abstract: Provided is a soluble polymer compound containing a structure having a repeating unit represented by specific chemical formula (1) and further containing a structure derived from an acid anhydride silane residue. The soluble polymer compound is characterized by further containing a structure represented by specific chemical formula (2), wherein in the chemical formula (2), the acid anhydride silane residue is derived from a structure represented by specific chemical formula (4). The present invention can provide a soluble polymer compound that can exhibit sufficient adhesion, storage stability, and fine pattern processability.

(57) 要約: 特定の化学式(1)で表される繰り返し単位を有する構造を含有し、さらに酸無水物シラン残基に由来する構造を含有する可溶性高分子化合物であって、可溶性高分子化合物が、特定の化学式(2)で表される構造を含有し、化学式(2)中、酸無水物シラン残基が特定の化学式(4)で表される構造に由来していることを特徴とする可溶性高分子化合物。十分な密着性と保存安定性および微細なパターン加工性を示すことが可能な可溶性高分子化合物を提供できる。



WO 2024/157672 A1

明 細 書

発明の名称：

可溶性高分子化合物、可溶性高分子化合物の製造方法、樹脂組成物、樹脂組成物フィルム、硬化膜、および電子部品

技術分野

[0001] 本発明は、可溶性高分子化合物、可溶性高分子化合物の製造方法、樹脂組成物、樹脂組成物フィルム、硬化膜、および電子部品に関する。より詳しくは、半導体素子や電子部品の表面保護膜、層間絶縁膜、MEMS（マイクロエレクトロメカニカルシステムズ）の構造体などに好適に用いられる可溶性高分子化合物に関する。

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の要求に伴い、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。更に、感光性材料には、近年の半導体素子の様々なパッケージング構造や、MEMS向けに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に、機械特性や熱特性の向上を意図したポリイミド系光カチオン重合材料が開示されている（例えば、特許文献1）。

[0003] 一方、実用上の課題として、表面保護膜や層間絶縁膜には、各種基材との十分な密着性が要求されている。そのような要求に対して、厚膜でも基材から剥離することなく製膜可能なアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液材料（例えば、特許文献2）や有機材料と金属材料との密着に有用なアミド酸構造を有するシランカップリング剤（例えば、特許文献3）が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2021／059843号公報

特許文献2：特開2019－7020号公報

特許文献3：特開2015－137271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に、前記特許文献2や3のアルコキシ変性ポリアミド酸やアミド酸構造を有するシランカップリング剤を組み合わせても、硬化被膜としての基材との密着力は発現するも、材料としての保存安定性や微細なパターン加工性を満たすことは困難であった。

[0006] かかる状況に鑑み、本発明者らは鋭意検討した結果、本発明の特定の可溶性高分子化合物とすることによって、十分な密着性と保存安定性および微細なパターン加工性を示すことを見出した。

[0007] そこで本発明の課題は、十分な密着性と保存安定性および微細なパターン加工性を示すことが可能な可溶性高分子化合物、その可溶性高分子化合物の製造方法、その可溶性高分子化合物を含有する樹脂組成物、その樹脂組成物からなる樹脂組成物フィルム、その樹脂組成物または樹脂組成物フィルムを硬化した硬化膜、およびその硬化膜を有する電子部品を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するため、本発明は次の構成を有する。

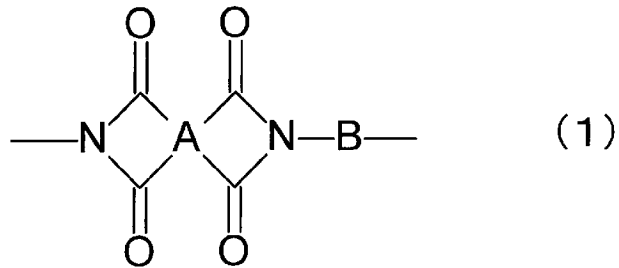
<1>化学式(1)で表される繰り返し単位を有する構造を含有し、

さらに酸無水物シラン残基に由来する構造を含有する可溶性高分子化合物であって、

前記可溶性高分子化合物(以下、「(a)可溶性高分子化合物」と称する。))が、化学式(2)で表される構造を含有し、

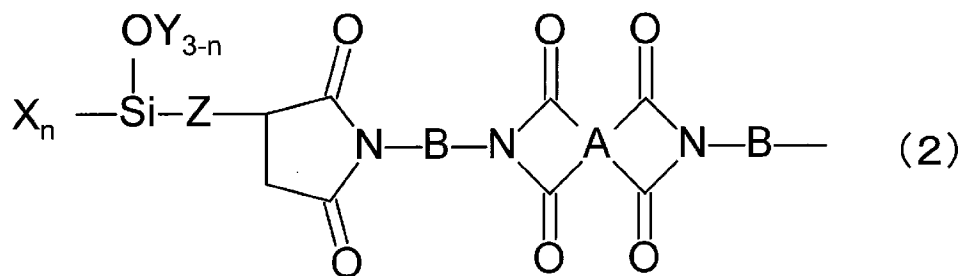
前記化学式(2)中、酸無水物シラン残基が化学式(4)で表される構造に由来していることを特徴とする、可溶性高分子化合物。

[化1]



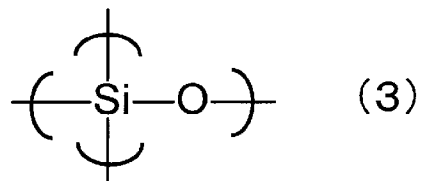
化学式（１）中、Aは炭素数２以上の４価のテトラカルボン酸残基を示し、Bは炭素数２以上の２価のジアミン残基を示す。

[化2]

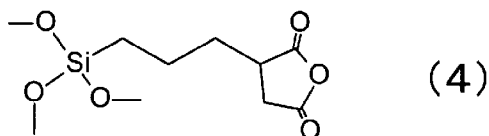


化学式（２）中、Aは炭素数２以上の４価のテトラカルボン酸残基を示し、Bは炭素数２以上の２価のジアミン残基を示し、nは０～３の整数を示す。Xは化学式（３）で表される構造を示し、化学式（３）中の酸素原子と化学式（２）中のSi原子とが結合する。Yは炭素数１～１０の炭化水素基を示し、Zは炭素数１～１０のシラン残基を示す。

[化3]



[化4]



<２>前記化学式（１）のテトラカルボン酸残基が、脂環式テトラカルボン

酸二無水物に由来する構造を有することを特徴とする、＜１＞に記載の可溶性高分子化合物。

＜３＞＜１＞に記載の可溶性高分子化合物の製造方法であって、

重合工程で用いる原料に関して、テトラカルボン酸二無水物の合計を $A \text{ mol}$ 、ジアミンの合計を $B \text{ mol}$ 、酸無水物シランの合計を $C \text{ mol}$ とした時に、下記式（１）を満たす条件で共重合することを特徴とする、可溶性高分子化合物の製造方法。

$$0.6 \leq B / (A + 0.5C) \leq 0.98 \quad \text{式（１）}$$

＜４＞＜１＞に記載の（ａ）可溶性高分子化合物を含有することを特徴とする、樹脂組成物。

＜５＞＜４＞に記載の樹脂組成物中に、さらに（ｂ）重合性化合物及び（ｃ）光重合開始剤を含有することを特徴とする、ネガ型感光性樹脂組成物。

＜６＞前記（ｂ）重合性化合物がカチオン重合性化合物、前記（ｃ）光重合開始剤が光カチオン重合開始剤であることを特徴とする、＜５＞に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

＜７＞＜４＞に記載の樹脂組成物からなる樹脂組成物フィルム。

＜８＞＜４＞に記載の樹脂組成物、または、＜７＞に記載の樹脂組成物フィルムを硬化した硬化膜。

＜９＞＜８＞に記載の硬化膜を有する電子部品。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、十分な密着性と保存安定性および微細なパターン加工性を示すことが可能な可溶性高分子化合物、その可溶性高分子化合物の製造方法、その可溶性高分子化合物を含有する樹脂組成物、その樹脂組成物からなる樹脂組成物フィルム、その樹脂組成物または樹脂組成物フィルムを硬化した硬化膜、およびその硬化膜を有する電子部品を提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明について、実施の形態とともに詳細に説明する。

本発明は、化学式（１）で表される繰り返し単位を有する構造を含有し、

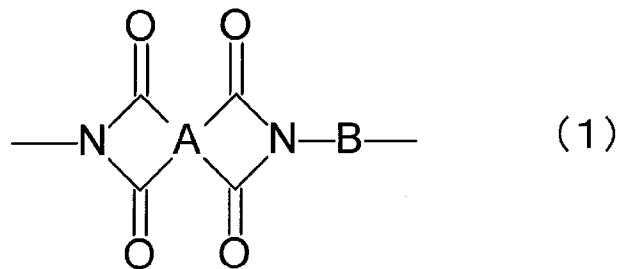
さらに酸無水物シラン残基に由来する構造を含有する可溶性高分子化合物であって、

前記可溶性高分子化合物（以下、「（a）可溶性高分子化合物」と称する。

）が、化学式（2）で表される構造を含有し、

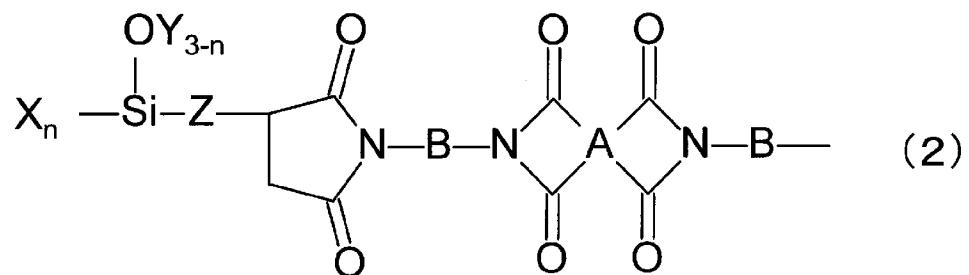
前記化学式（2）中、酸無水物シラン残基が化学式（4）で表される構造に由来していることを特徴とする可溶性高分子化合物である。

[0011] [化5]



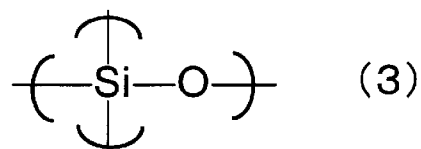
[0012] 化学式（1）中、Aは炭素数2以上の4価のテトラカルボン酸残基を示し、Bは炭素数2以上の2価のジアミン残基を示す。

[0013] [化6]

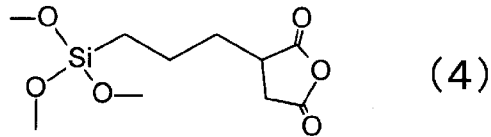


[0014] 化学式（2）中、Aは炭素数2以上の4価のテトラカルボン酸残基を示し、Bは炭素数2以上の2価のジアミン残基を示し、nは0～3の整数を示す。Xは化学式（3）で表される構造を示し、化学式（3）中の酸素原子と化学式（2）中のSi原子とが結合する。Yは炭素数1～10の炭化水素基を示し、Zは炭素数1～10のシラン残基を示す。

[0015] [化7]



[0016] [化8]



[0017] 本発明の可溶性高分子化合物は、化学式（１）で表される繰り返し単位を有する構造を含有する。化学式（１）で表される繰り返し単位を有する構造を含有することで、組成物としたときの保存安定性と、その硬化膜の機械強度に優れた組成物となる。

[0018] 本発明の可溶性高分子化合物は、その重量平均分子量は特に限定されないが、重量平均分子量が１，０００以上２００，０００以下であることが好ましい。可溶性高分子化合物は、単独で使用しても２種以上を併用してもよい。本発明における可溶性高分子化合物の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（ＧＰＣ法）によって測定し、ポリスチレン換算で算出することによって求められる。

[0019] 可溶性高分子化合物における可溶性とは、γ－ブチロラクトン溶液１００ｇに対して、２５℃で０．１ｇ以上溶解する高分子化合物を指す。

[0020] 本発明の可溶性高分子化合物は、アルカリ可溶性であることが好ましい。アルカリ可溶性であると、パターン加工時の現像で、環境負荷の要因となる有機溶媒を使用することなく、アルカリ水溶液で現像をすることができるため好ましい。ここで言うアルカリ可溶性とは、水酸化テトラメチルアンモニウムの２．３８質量％水溶液１００ｇに対して、２５℃で０．１ｇ以上溶解するものを指す。

[0021] アルカリ可溶性を発現するために、本発明の可溶性高分子化合物は、アルカリ可溶性の官能基を有することが望ましい。アルカリ可溶性の官能基とは酸性を有する官能基であり、具体的には、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基などが挙げられる。上記アルカリ可溶性の官能基の中でも、樹脂組成物の保存安定性や、導体である銅配線への腐食等の問題から、アルカリ可溶性の官能基はフェノール性水酸基であることが好ましい。とく

に、本発明の可溶性高分子化合物は、分子鎖内にフェノール性水酸基を有する化合物であることが好ましい。

[0022] 本発明の可溶性高分子化合物は、酸無水物シラン残基に由来する構造を含有する。酸無水物シランとは少なくとも1つの酸無水物基を有するシラン化合物を指す。酸無水物シラン残基に由来する構造を含有することで、可溶性高分子化合物の密着性が向上する。また、単に可溶性高分子化合物にシランカップリング剤等のシラン化合物を添加した場合と比較して、本発明の可溶性高分子化合物は良好な保存安定性を示す。

[0023] 本発明の可溶性高分子化合物を、(a) 可溶性高分子化合物とすると、(a) 可溶性高分子化合物が、化学式(2)で表される構造を含有する。(a) 可溶性高分子化合物が化学式(2)で表される構造を含有することで、良好な密着性と保存安定性を示す。

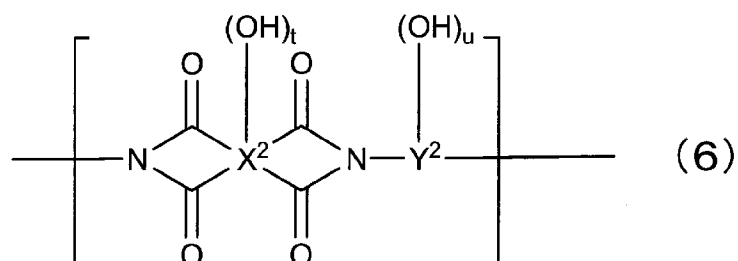
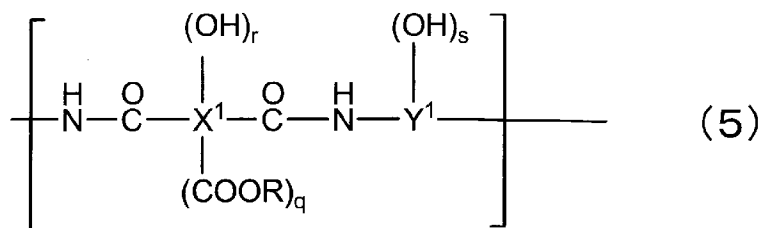
[0024] さらに、(a) 可溶性高分子化合物は、前記化学式(2)中、酸無水物シラン残基が化学式(4)で表される構造に由来している。上記を満たすことで、密着性と保存安定性が向上する。

[0025] 化学式(4)で表される酸無水物シランの例として、X-12-967C (商品名、信越化学工業(株)製)が挙げられる。

[0026] 本発明の可溶性高分子化合物はポリイミド又はポリアミドイミドであることが好ましいが、アルカリ可溶性の観点から、下記に示す化学式(5)および化学式(6)で表される構造から選ばれる少なくとも1種類以上の構造を有する化合物であることがより好ましい。

[0027]

[化9]



[0028] 化学式（５）および（６）中、 X^1 は２～１０価の有機基を示し、 X^2 は４～１０価の有機基を示し、 Y^1 および Y^2 はそれぞれ独立に２～４価の有機基を示し、 R は水素原子または炭素数１～２０の有機基を示す。 q は０～２の整数であり、 r 、 s 、 t 、 u はそれぞれ独立に０～４の整数である。

[0029] 化学式（５）および（６）中の Y^1 および Y^2 はそれぞれ独立に２～４価の有機基を示し、ジアミン由来の有機基を表している。

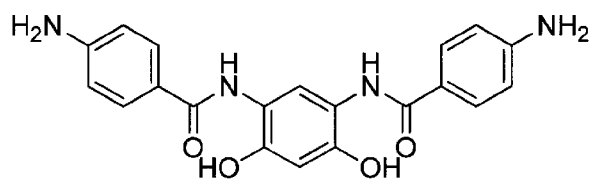
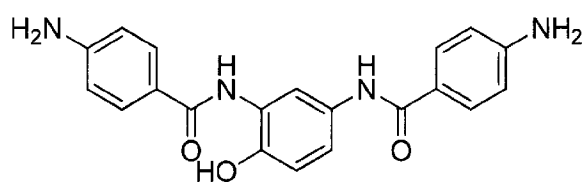
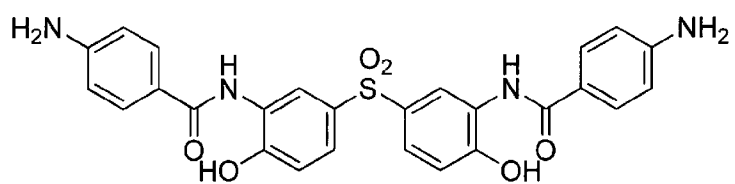
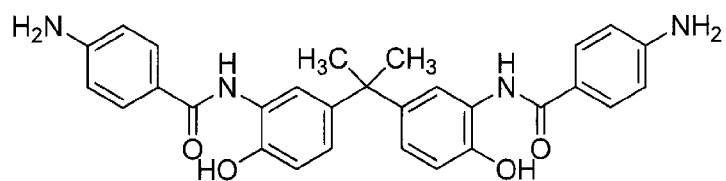
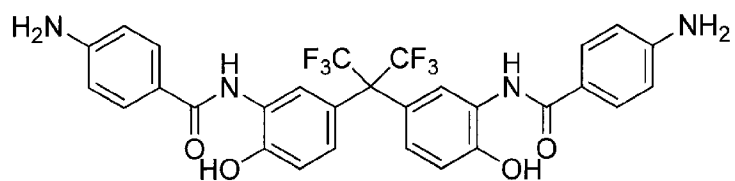
[0030] 前記可溶性高分子化合物の化学式（１）および（２）中の B 、化学式（５）および（６）中の Y^1 および Y^2 は、フェノール性水酸基を有するジアミン残基を含有することが好ましい。フェノール性水酸基を有するジアミン残基を含有させることで、樹脂のアルカリ現像液への適度な溶解性が得られるため、露光部と未露光部の高いコントラストが得られ、所望のパターンが形成できる。

[0031] フェノール性水酸基を有するジアミンの具体的な例としては、例えば、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェ

ニル)メチレン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、
ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ)ビフェニル、2, 2'-ジトリフルオ
ロメチル-5, 5'-ジヒドロキシル-4, 4'-ジアミノビフェニル、ビ
ス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、2, 2'-ビス(
トリフルオロメチル)-5, 5'-ジヒドロキシベンジジンなどの芳香族ジ
アミンや、これらの芳香族環や炭化水素の水素原子の一部を、炭素数1~1
0のアルキル基やフルオロアルキル基、ハロゲン原子などで置換した化合物
、また、下記の化10、化11に示す構造を有するジアミンなどを挙げるこ
とができるが、これらに限定されない。共重合させる他のジアミンは、その
まま、あるいは対応するジイソシアネート化合物、トリメチルシリル化ジ
アミンとして用いることができる。また、これら2種以上のジアミン成分を組
み合わせて用いてもよい。

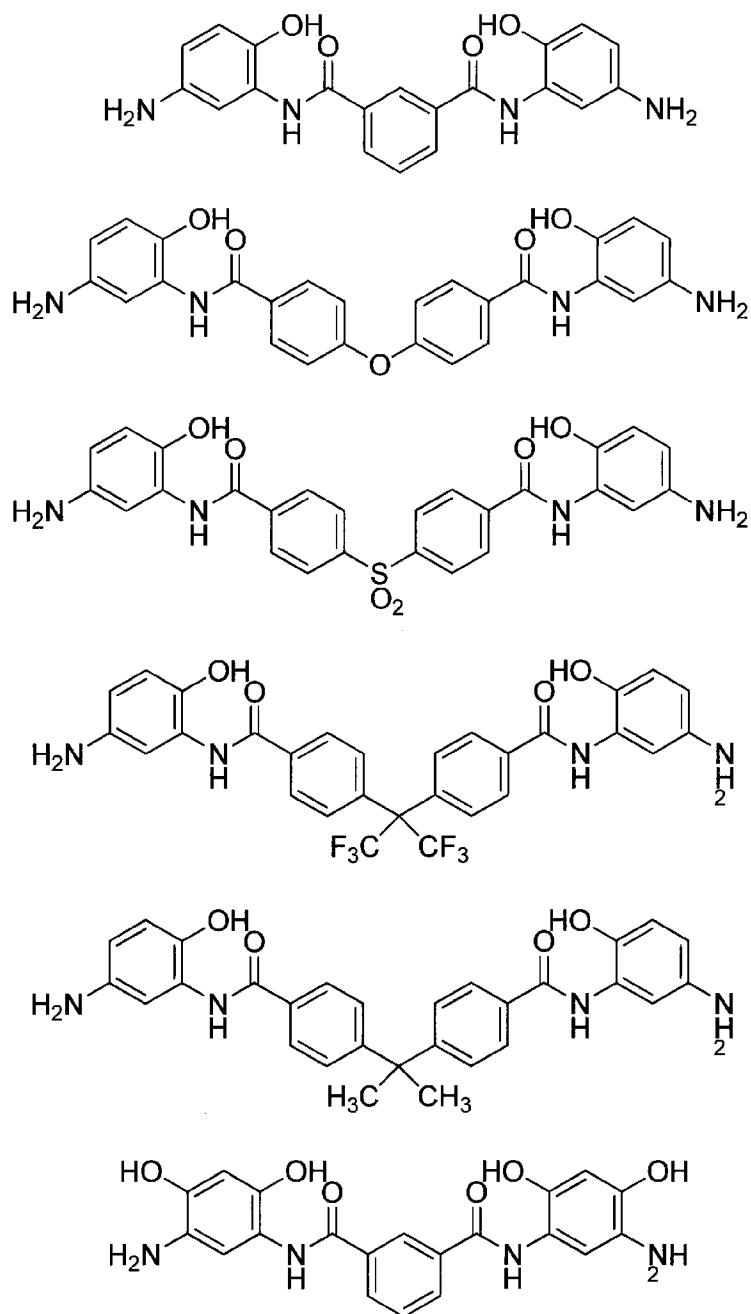
[0032]

[化10]



[0033]

[化11]



[0034] 化学式(1)、および(2)中のB、化学式(7)および(8)中のY¹およびY²は、前記以外の芳香族を有するジアミン残基を含んでもよい。これらを共重合することで、耐熱性が向上できる。芳香族を有するジアミン残基の具体的な例としては、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン

、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ベンジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}エーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2', 3, 3'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3', 4, 4'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルなどの芳香族ジアミンや、これらの芳香族環や炭化水素の水素原子の一部を、炭素数1~10のアルキル基やフルオロアルキル基、ハロゲン原子などで置換した化合物などを挙げることができるが、これらに限定されない。共重合させる他のジアミンは、そのまま、あるいは対応するジイソシアネート化合物、トリメチルシリル化ジアミンとして用いることができる。また、これら2種以上のジアミン成分を組み合わせてもよい。

[0035] 本発明における前記化学式(5)および(6)中の X^1 および X^2 はカルボン酸残基が好ましく、 X^1 は2~10価の有機基であり、 X^2 は4~10価の有機基である。

[0036] 前記カルボン酸残基としては、脂環式テトラカルボン酸二無水物に由来する構造を有することが好ましい。つまり前記可溶性高分子化合物が、ポリイミド、及びポリアミドイミドからなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物であって、さらに、脂環式テトラカルボン酸二無水物に由来する構造を有することが好ましい。

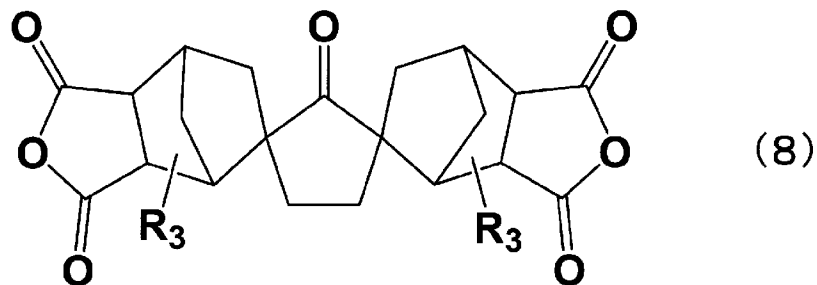
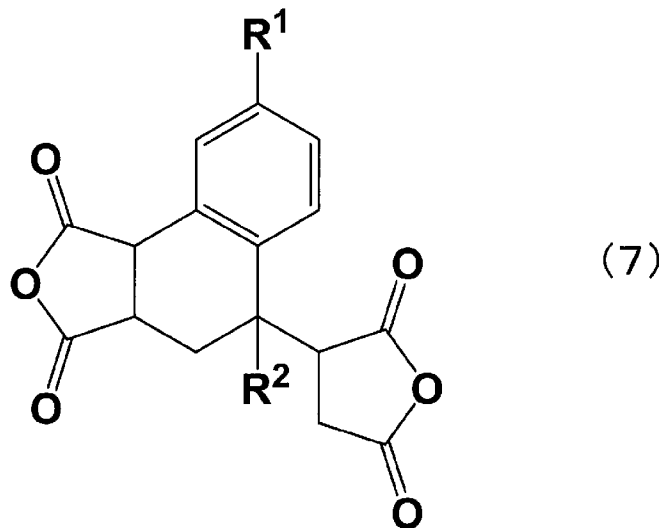
[0037] カルボン酸残基が、脂環式テトラカルボン酸二無水物に由来する構造を有することにより、露光波長に対する樹脂組成物の光透過率が高くなり、20 μm 以上の厚膜での加工が容易となる。更に理由は定かではないが、前記可溶性高分子化合物が脂環式テトラカルボン酸二無水物に由来する構造を有することにより、芳香族酸二無水物と比較して、カチオン重合の反応性が高くなり、樹脂組成物を硬化膜とした際の膜の耐薬品性が向上する点で好ましい。

[0038] 脂環式テトラカルボン酸二無水物の中でも、硬化物とした際の耐薬品性が向上し、イオンマイグレーション耐性が向上する点から、多環構造を有する脂環式テトラカルボン酸二無水物であることが好ましい。

[0039] 本発明における可溶性高分子化合物が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場合、前記可溶性高分子化合物は下記化学式（7）または（8）の少なくとも一方で表される化合物に由来する構造を有することが好ましい。

[0040]

[化12]



[0041] 式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表す。

[0042] 前記可溶性高分子化合物が化学式(7)または(8)で表される化合物に由来する構造を有することで、樹脂骨格が屈曲性を有するため、硬化前の樹脂組成物として、有機溶剤への溶解性が高く、樹脂組成物中において樹脂の析出が発生し難く、保存安定性に優れる点から好ましい。

[0043] また、前記と同様の理由により、前記化学式(1)、および(2)中のAで表されるテトラカルボン酸残基においても、脂環式テトラカルボン酸二無水物であることが好ましく、多環構造を有する脂環式テトラカルボン酸二無水物であることがより好ましく、化学式(7)または(8)の少なくとも一方で表される化合物に由来する構造を有することがさらに好ましい。

[0044] 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有機基の具

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

[0045] 前記カルボン酸残基、またはテトラカルボン酸二無水物としては、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-ジカルボキシフェニル)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-ピリジントトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレントトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシ-2-シクロペンタン酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物などを挙げることができるが、これらに限定されない。また、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用される。

[0046] また、本発明の可溶性高分子化合物の分子鎖末端を水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、チオール基、ビニル基、エチニル基、またはアリル基を有するカルボン酸または酸無水物の末端封止剤により封止してもよい。前記を満たすことで、可溶性高分子化合物のアルカリ水溶液に対する溶解速度や得られる硬化膜の機械特性を好ましい範囲に容易に調整することができる。また、複数の末端封止剤を反応させ、複数の異なる末端基を導入してもよい。

[0047] 末端封止材としては、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物を用いることが好ましい。これらを末端封止材として用いることで、可溶性高分子化合物の分子鎖末端が酸無水物残基となり、可溶性高分子化合物をカチオン重合型の感光性樹脂組成物に適用した際、カチオン重合反応が進行し易くなり、硬化膜とした際の耐薬品性が向上する点で好ましい。

[0048] 末端封止剤としての酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸

無水物などの酸無水物、3-カルボキシフェノール、4-カルボキシフェノール、3-カルボキシチオフェノール、4-カルボキシチオフェノール、1-ヒドロキシ-7-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-5-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-7-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-6-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-5-カルボキシナフタレン、3-カルボキシベンゼンスルホン酸、4-カルボキシベンゼンスルホン酸などのモノカルボン酸類およびこれらのカルボキシル基が酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、テレフタル酸、フタル酸、マレイン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、1,5-ジカルボキシナフタレン、1,6-ジカルボキシナフタレン、1,7-ジカルボキシナフタレン、2,6-ジカルボキシナフタレンなどのジカルボン酸類の一方のカルボキシル基だけが酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、モノ酸クロリド化合物とN-ヒドロキシベンゾトリアゾールやイミダゾール、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドとの反応により得られる活性エステル化合物などが好ましい。これらを2種以上用いてもよい。

[0049] 本発明の可溶性高分子化合物は、たとえば、次の工程1および工程2を含む製造方法により合成されるが、これに限定されない。

[0050] 工程1：テトラカルボン酸二無水物、ジアミン、並びに、アミノシラン又は酸無水物シランの少なくとも一方を、溶媒中で低温で反応させ、ポリイミド前駆体とする工程。

工程2：前記ポリイミド前駆体を、高温で反応させ、ポリイミドとする工程。

[0051] 工程1に関して、テトラカルボン酸二無水物、ジアミン、並びに、アミノシラン又は酸無水物シランとしては、たとえば、前記に記載しているものが使用できる。また、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンの一部を、前記末端封止剤に置き換えて合成してもよい。

[0052] 工程1で用いる溶媒としては、溶解性の観点から極性溶媒を使用すること

が好ましく、たとえば、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、及びγ-ブチロラクトンなどを使用することが好ましい。

[0053] 工程1の反応温度としては、反応性を向上できる点から140℃以下の低温であることが好ましく、テトラカルボン酸二無水物、ジアミン、及びアミノシラン又は酸無水物シランの溶解性の観点から60℃以上であることが好ましい。

[0054] 工程2に関して、反応温度としては、工程1で合成したポリイミド前駆体を十分にイミド化するために、160℃以上の高温であることが好ましく、前記溶媒の沸点を考慮して、220℃以下であることが好ましい。

[0055] また、本発明の可溶性高分子化合物の製造方法については、前記工程1と工程2を含む製造方法以外にも、公知のポリイミドの合成法を用いることができる。たとえば、ポリイミド前駆体を得る方法としては、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジカルボン酸無水物とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後ジアミンとモノアミンと縮合剤の存在下で反応させる方法などを利用することができる。その後、公知のイミド化反応を利用してポリイミドを合成することができる。これらの方法を利用してポリイミドを得る際に、いずれかの工程でアミノシラン又は酸無水物シランの少なくとも一方を添加することで本発明の可溶性高分子化合物を得ることができるが、前記ポリイミド前駆体を得る工程で添加することが好ましい。

[0056] さらに、(a)可溶性高分子化合物の製造方法については、重合工程で用いる原料に関して、テトラカルボン酸二無水物の合計をA mol、ジアミンの合計をB mol、酸無水物シランの合計をC molとした時に、下記式(1)を満たす条件で共重合することが好ましい。

$$0.6 \leq B / (A + 0.5C) \leq 0.98 \quad \text{式(1)}$$

[0057] 前記式(1)に関して、 $0.6 \leq B / (A + 0.5C)$ を満たすことで、高分子化合物の重量平均分子量が1,000以上となり易く、樹脂組成物をフィルム状にする際の製膜性、および保存安定性に優れる点で好ましい。ま

た、 $(A + 0.5C) \leq 0.98$ を満たすことで、末端がアミン残基となる高分子化合物が含有される割合が小さくなり、(a)可溶性高分子化合物をカチオン重合型の感光性樹脂組成物に適用した際、カチオン重合反応が進行し易くなり、硬化膜とした際の耐薬品性、およびパターン加工性が向上する点で好ましい。

[0058] 本発明において、(a)可溶性高分子化合物は、上記の方法で重合させた後、多量の水またはメタノールおよび水の混合液などに投入し、沈殿させて濾別乾燥し、単離することが好ましい。乾燥温度は40～100℃が好ましく、より好ましくは50～80℃である。この操作によって未反応のモノマーや、2量体や3量体などのオリゴマー成分が除去され、熱硬化後の膜特性を向上させることができる。

[0059] 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。

[0060] 本発明の可溶性高分子化合物を(a)可溶性高分子化合物とすると、本発明の樹脂組成物は、(a)可溶性高分子化合物を含有する。本発明の樹脂組成物が(a)可溶性高分子化合物を含有することで、基材への十分な密着性と保存安定性を示す。

[0061] さらに、本発明の樹脂組成物は、(b)重合性化合物及び(c)光重合開始剤を含有することを特徴とする、ネガ型感光性樹脂組成物であることが好ましい。(b)重合性化合物及び(c)光重合開始剤を含有することで、基材への十分な密着性と保存安定性に加えて、パターン加工性を示すネガ型感

光性樹脂組成物となる。

[0062] (b) 重合性化合物としては、ラジカル重合性化合物又はカチオン重合性化合物の少なくとも一方を含有することが好ましく、(c) 光重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤又は光カチオン重合開始剤の少なくとも一方を含有することが好ましい。特に、パターン加工時の解像度が向上する観点から、(b) 重合性化合物としてはカチオン重合性化合物、(c) 光重合開始剤としては光カチオン重合開始剤を含有することがより好ましい。

[0063] ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合性基を有する化合物であり、光ラジカル重合開始剤の存在下において紫外線等の光を照射することで発生するラジカルにより反応する化合物である。ラジカル重合性化合物が有するラジカル重合性基としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等の不飽和二重結合官能基および／またはプロパギル基等の不飽和三重結合官能基が挙げられ、これらの中でも共役型のビニル基やアクリロイル基、メタクリロイル基が重合性の面で好ましい。

[0064] ラジカル重合性化合物としては、たとえば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、1, 2-ジヒドロナフタレン、1, 3-ジイソプロペニルベンゼン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-ビニルナフタレン、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブ

タンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、1, 10-デカンジオールジメタクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1, 3-ジアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、1, 3-ジメタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、メチレンビスアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルメタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルアクリレート、N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルメタクリレート、N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールA ジアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールA ジメタクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールA ジアクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールA メタクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールA ジアクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールA ジメタクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等が挙げられる。これらは単独でまたは2種類以上を組み合わせ使用される。

[0065] 光ラジカル重合開始剤とは紫外線の照射等によってラジカルを発生する化合物である。光ラジカル重合開始剤としては、たとえば、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4, 4, -ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、3, 3, 4, 4, -テトラ（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、3, 5-ビス（ジエチルアミノベンジリデン）-N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ビス（ジエチルアミノベンジリデ

ン) -N-エチル-4-ピペリドンなどのベンジリデン類、7-ジエチルアミノ-3-ノニルクマリン、4, 6-ジメチル-3-エチルアミノクマリン、3, 3-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、7-ジエチルアミノ-3-(1-メチルメチルベンゾイミダゾリル)クマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリンなどのクマリン類、2-*t*-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノンなどのアントラキノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾイン類、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類、エチレングリコールジ(3-メルカプトプロピオネート)、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンゾキサゾール、2-メルカプトベンズイミダゾールなどのメルカプト類、N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-エチル-N-(*p*-クロロフェニル)グリシン、N-(4-シアノフェニル)グリシンなどのグリシン類、1-フェニル-1, 2-ブタンジオン-2-(*o*-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(*o*-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(*o*-ベンゾイル)オキシム、ビス(α -イソニトロソプロピオフェノンオキシム)イソフタル、1, 2-オクタンジオン-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-(*o*-ベンゾイルオキシム)、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(*o*-アセチルオキシム)などのオキシム類、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンなどのベンジルジメチルケタール類、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロ

パンー１－オン、２－ヒドロキシ－１－{４－[４－(２－ヒドロキシ－２－メチル－プロピオニル)－ベンジル]フェニル}－２－メチル－プロパンー１－オンなどの α －ヒドロキシアルキルフェノン類、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－(４－モルフォリノフェニル)－ブタンー１－オン、２－メチル－１－[４－(メチルチオ)フェニル]－２－モルフォリノプロパンー１－オン、２－(ジメチルアミノ)－２－[(４－メチルフェニル)メチル]－１－[４－(４－モルホリニル)フェニル]－１－ブタノンなどの α －アミノアルキルフェノン類、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニル－フォスフィンオキサイド、ビス(２，４，６－トリメチルベンゾイル)－フェニルフォスフィンオキサイドなどのアシルフォスフィンオキサイド類、２，２’－ビス(オ－クロロフェニル)－４，４’，５，５’－テトラフェニルビイミダゾールなどが挙げられる。

[0066] カチオン重合性化合物は、カチオン重合性基を有する化合物であり、光カチオン重合開始剤の存在下において紫外線等の光を照射することで発生するカチオンにより反応する化合物である。前記カチオン重合性化合物としては、環状エーテル化合物（エポキシ化合物及びオキセタン化合物等）、エチレン性不飽和化合物（ビニルエーテル及びスチレン類等）、ビシ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。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 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（ジグリシジルトetraヒドロフタレート等）、長鎖不飽和化合物のエポキシ化合物（エポキシ化大豆油及びエポキシ化ポリブタジエン等）が挙げられる。

[0071] 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－エチルー３－ヒドロキシメチルオキセタン、２－エチルヘキシル（３－エチルー３－オキセタニルメチル）エーテル、２－ヒドロキシエチル（３－エチルー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－エチルー３－オキセタニルメチル）エーテル、１，４－ビス〔（３－エチルー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。

[0072] 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、スチレン類及びカチオン重合性窒素含有モノマーが含まれる。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 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。

[0076] 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。

[0077] 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。

- [0078] 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。
- [0079] 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。
- [0080] 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。
- [0081] これらのカチオン重合性化合物のうち、エポキシ化合物、オキセタン化合物及びビニルエーテルが好ましく、さらに好ましくはエポキシ化合物及びオキセタン化合物である。
- [0082] 前記カチオン重合性化合物としてイソシアヌレート骨格を有するエポキシ化合物を含むことによって、カチオン重合性を保持したまま、樹脂組成物を硬化させた硬化膜の誘電率や誘電正接を低く抑えることができる。さらに、アルカリ水溶液で現像を行う際に、理由は定かではないが、それ自身はアルカリ水溶液に溶解しないが、アルカリ可溶性である（a）可溶性高分子化合物と相溶させることにより、樹脂組成物として、アルカリ可溶性を阻害することなく、アルカリ水溶液でのパターン加工を可能とする。
- [0083] イソシアヌレート骨格を含有するエポキシ化合物としては、例えばトリグリシジルイソシアヌレートであるTEPIC-S、TEPIC-L、TEPIC-VL、TEPIC-PASB26L、TEPIC-PASB22、TEPIC-FL、TEPIC-UC（商品名、いずれも日産化学（株）製）等が挙げられる。
- [0084] 前記カチオン重合性化合物としてイソシアヌレート骨格を有するエポキシ化合物を含有する場合、その含有量は、前記カチオン重合性化合物の合計1

00質量%に対して、40質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましい。また、イソシアヌレート骨格を有するエポキシ化合物の含有量の上限は100質量%である。

[0085] またカチオン重合性化合物として、常温で液体である多官能エポキシ化合物を用いることにより、(a)可溶性高分子化合物との相溶性が向上し、微細なパターン加工性が得られるために好ましい。このとき多官能エポキシ化合物はエポキシ当量が80g/eq.以上、160g/eq.以下であることが好ましい。多官能エポキシ化合物のエポキシ当量が、80g/eq.以上、160g/eq.以下であることにより、硬化膜とした際に、硬化膜の耐熱性や耐薬品性が向上し得る。多官能エポキシ化合物のエポキシ当量は、80g/eq.以上、150g/eq.以下であることがより好ましく、85g/eq.以上、130g/eq.以下がさらに好ましい。

[0086] 常温で液状である多官能エポキシ化合物であって、エポキシ当量が80g/eq.以上、160g/eq.以下であるエポキシ化合物としては、例えばTEPIC-VL、(商品名、日産化学(株)製)、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ショウフリーBATG、ショウフリーPETG(商品名、いずれも昭和電工(株)製)等が挙げられる。

[0087] カチオン重合性化合物は単独で使用してもよく、または2種以上を併用してもよい。

[0088] カチオン重合性化合物の含有量は、十分なカチオン硬化性を示し、パターン加工性を向上させる点から、(a)可溶性高分子化合物を100質量部とした場合、カチオン重合性化合物が30質量部以上であることが好ましく、より好ましくは50質量部以上である。一方、フィルム状、つまり樹脂組成物被膜にした際に、樹脂組成物被膜の表面のタックが無く、ハンドリングし易くなる観点や、硬化膜の強伸度が向上する点から、(a)可溶性高分子化合物を100質量部とした場合、カチオン重合性化合物が200質量部以下であることが好ましく、より好ましくは150質量部以下である。

- [0089] 光カチオン重合開始剤は、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。また、光カチオン重合開始材は、オニウム塩であることが好ましい。
- [0090] 光カチオン重合開始剤について具体的には、例えば、芳香族ヨードニウム錯塩、芳香族スルホニウム錯塩、芳香族ボレート錯塩や芳香族ガレート錯塩等を挙げることができる。
- [0091] 芳香族ヨードニウム錯塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ（４－ノニルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。
- [0092] 光カチオン重合開始剤の具体例として上記の芳香族ヨードニウム錯塩のほかに、例えば、ベンゼンスルホン酸（４－ヒドロキシフェニル）ジメチルスルホニウム、ベンゼンスルホン酸（４－（（メトキシカルボニル）オキシ）フェニル）ジメチルスルホニウム、ベンゼンスルホン酸ベンジル（４－ヒドロキシフェニル）メチルスルホニウム、ベンゼンスルホン酸ベンジル（４－（（メトキシカルボニル）オキシ）フェニル）メチルスルホニウム、ベンゼンスルホン酸（４－ヒドロキシフェニル）メチル（（２－メチルフェニル）メチル）スルホニウム、カンファースルホン酸（４－ヒドロキシフェニル）ジメチルスルホニウム、カンファースルホン酸（４－（（メトキシカルボニル）オキシ）フェニル）ジメチルスルホニウム、ベンゼンスルホン酸ベンジル（４－ヒドロキシフェニル）メチルスルホニウム、カンファースルホン酸ベンジル（４－（（メトキシカルボニル）オキシ）フェニル）メチルスルホニウム、カンファースルホン酸（４－ヒドロキシフェニル）メチル（（２－メチルフェニル）メチル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（４－ヒドロキシフェニル）ジメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ベンジル（４－ヒドロキシフェニル）メチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ベンジル（４－（（メトキシカルボニル）オキシ）フ

エニル) メチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (4-ヒドロキシフェニル) メチル ((2-メチルフェニル) メチル) スルホニウム、 “サンエイド” (登録商標)、S I-145、S I-200、S I-250、S I-B2A、S I-B3A、S I-B3、S I-B4、S I-B5 (三新化学工業 (株) 製)、C P I-310FG (商品名、サンアプロ (株) 製) などが挙げられる。これらの光カチオン重合開始剤は単独で使用してもよく、または2種以上を併用してもよい。

[0093] 光カチオン重合開始剤としてオニウム塩を用いることで、環状エーテル化合物を用いた際に、十分なカチオン重合の開始反応を進行することができる。

[0094] 光カチオン重合開始剤の含有量は、カチオン重合性化合物を100質量部とした場合、0.3質量部以上が好ましく、0.5質量部以上がより好ましく、0.7質量部以上がさらに好ましい。これにより、カチオン重合性化合物が十分な硬化性を示し、パターン加工性を向上させることができる。一方、樹脂組成物の硬化前の保存安定性が向上する点から、カチオン重合性化合物を100質量部とした場合、光カチオン重合開始剤の含有量は10質量部以下が好ましく、より好ましくは8質量部以下である。

[0095] 本発明の樹脂組成物は、熱架橋剤を含有してもよい。熱架橋剤としては、アルコキシメチル基、メチロール基を有する化合物であることが好ましい。

[0096] アルコキシメチル基またはメチロール基を有する例としては、例えば、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DML-BisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、T

MOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、NIKALAC（登録商標）MX-290、NIKALAC MX-280、NIKALAC MW-100LM、NIKALAC MX-750LM（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）が挙げられる。

[0097] 本発明の樹脂組成物は、さらにシラン化合物を含有することができる。シラン化合物を含有することにより、後述する樹脂組成物被膜の密着性が向上する。シラン化合物の具体例としては、N-フェニルアミノエチルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノエチルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノブチルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノブチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどを挙げるができる。

[0098] さらに、本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、支持体との塗れ性を向上させる目的で界面活性剤、乳酸エチルやプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、エタノールなどのアルコール類、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類を含有してもよい。また、熱膨張係数の抑制や高誘電率化、低誘電率化のなどの目的で、二酸化ケイ素、二酸化チタンなどの無機粒子、あるいはポリイミドの粉末などを含有してもよい。

[0099] 本発明の樹脂組成物は、硬化前の形状は限定されず、例えば、ワニス状やフィルム状などが挙げられる。ここでフィルム状とした本発明の樹脂組成物

は、本発明のネガ型感光性樹脂組成物被膜（以下、単に「樹脂組成物被膜」と称することがある）とも呼ぶ。

[0100] また、本発明のネガ型感光性樹脂組成物フィルム（以下、単に「樹脂組成物フィルム」と称することがある）は、本発明の樹脂組成物の形態をフィルム状としたものと支持体とを有する、つまり本発明の樹脂組成物フィルムは、本発明の樹脂組成物から形成された樹脂組成物被膜及び支持体を有する樹脂組成物フィルムである。そのため本発明の樹脂組成物フィルムは、支持体上に形成されたフィルム状、つまり支持体上に本発明の樹脂組成物から形成された樹脂組成物被膜を有する樹脂組成物フィルムである。

[0101] 本発明の樹脂組成物をワニス状で用いる場合は、（a）（b）（c）成分および必要に応じ加えられる成分を有機溶媒に溶解させたものを用いることができる。また、樹脂組成物フィルムは、例えば本発明の樹脂組成物を支持体上に塗布し、次いでこれを必要により乾燥することにより得られる。

[0102] 次に、本発明の樹脂組成物を用いて樹脂組成物フィルムを作製する方法について説明する。本発明の樹脂組成物フィルムは、本発明の樹脂組成物からなるフィルムであり、例えば、本発明の樹脂組成物のワニス（以下、単に「樹脂組成物ワニス」と称することがある）を支持体上に塗布し、次いでこれを乾燥することにより得られる。樹脂組成物ワニスに使用される有機溶剤としては、樹脂組成物を溶解するものであればよい。

[0103] 有機溶剤としては、具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、イソブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチルー3-メトキシブチルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどのアセテート類、アセトン、メチル

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

[0104] 有機溶剤の添加量は、有機溶剤以外の添加物を固形分とし、固形分濃度が20重量%以上70重量%以下となるように調整することが好ましい。

[0105] 樹脂組成物ワニスは、濾紙やフィルターを用いて濾過してもよい。濾過方法は特に限定されないが、保留粒子径0.4~10 μ mのフィルターを用いて加圧濾過により濾過する方法が好ましい。

[0106] 前述のとおり、本発明の樹脂組成物フィルムは本発明の樹脂組成物からなる樹脂組成物フィルムであり、そのため本発明の樹脂組成物フィルムは、例えば支持体上に樹脂組成物被膜が形成されて成る。支持体は特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリイミドフィルムなど、通常市販されている各種のフィルムが使用可能である。支持体と樹脂組成物被膜との接合面には、密着性と剥離性を向上させるために、シリコーン、シランカップリング剤、アルミキレート剤、ポリ尿素などの表面処理を施してもよい。また、支持体の厚みは特に限定されないが、作業性の観点から、10~100 μ mの範囲であることが好ましい。

[0107] 本発明の樹脂組成物フィルムは、表面を保護するために、樹脂組成物被膜上に保護フィルムを有してもよい。これにより、大気中のゴミやチリ等の汚染物質から樹脂組成物フィルム表面を保護することができる。保護フィルムとしては、ポリオレフィンフィルム、ポリエステルフィルム等が挙げられる。

。保護フィルムは、樹脂組成物フィルムとの接着力が小さいものが好ましい。

[0108] 樹脂組成物ワニス和支持体に塗布する方法としてはスピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スクリーン印刷、ブレードコーター、ダイコーター、カレンダーコーター、メニスカスコーター、バーコーター、ロールコーター、コンマロールコーター、グラビアコーター、スクリーンコーター、スリットダイコーターなどの方法が挙げられる。また、塗布膜厚は、塗布手法、樹脂組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0109] 乾燥には、オーブン、ホットプレート、赤外線などを使用することができる。乾燥温度および乾燥時間は、有機溶媒を揮発させることが可能な範囲であればよく、樹脂組成物フィルムが未硬化または半硬化状態となるような範囲を適宜設定することが好ましい。具体的には、 40°C から 120°C の範囲で1分から数十分行うことが好ましい。また、これらの温度を組み合わせで段階的に昇温してもよく、例えば、 70°C 、 80°C 、 90°C で各1分ずつ熱処理してもよい。

[0110] 次に、本発明の樹脂組成物を用いた樹脂組成物ワニス、または樹脂組成物フィルムをパターン加工する方法、および他の部材に熱圧着する方法について、例を挙げて説明する。

[0111] まず、本発明の樹脂組成物、または樹脂組成物フィルムを用いて、基板上に樹脂組成物被膜を形成する方法について説明する。

[0112] 樹脂組成物ワニスを用いて、基板上に樹脂組成物被膜を形成する場合は、まず樹脂組成物ワニスを基板上に塗布する。塗布方法としてはスピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スクリーン印刷などの方法が挙げられる。また、塗布膜厚は、塗布手法、樹脂組成物の固形分濃度および粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下になるように塗布することが好ましい。次に、樹脂組成物ワニ

スを塗布した基板を乾燥して、樹脂組成物被膜を形成する。

[0113] 乾燥はオーブン、ホットプレート、赤外線などを使用することができる。乾燥温度および乾燥時間は、有機溶媒を揮発させることが可能な範囲であればよく、樹脂組成物被膜が未硬化または半硬化状態となるような範囲を適宜設定することが好ましい。具体的には、50～150℃の範囲で1分から数時間行うのが好ましい。

[0114] 一方、樹脂組成物フィルムを用いる場合は、保護フィルムを有する場合にはこれを剥離し、樹脂組成物フィルムと基板を対向させ、熱圧着により貼り合わせて、基板上に樹脂組成物被膜を形成する。熱圧着は、熱プレス処理、熱ラミネート処理、熱真空ラミネート処理等によって行うことができる。貼り合わせ温度は、基板への密着性、埋め込み性の点から40℃以上が好ましい。また、貼り合わせ時に樹脂組成物フィルムが硬化し、露光・現像工程におけるパターン形成の解像度が悪くなることを防ぐために、貼り合わせ温度は150℃以下が好ましい。

[0115] いずれの場合にも、用いられる基板は、シリコンウェハ、セラミックス類、ガリウムヒ素、有機系回路基板、無機系回路基板、およびこれらの基板に回路の構成材料が配置されたものなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0116] 有機系回路基板の例としては、ガラス布・エポキシ銅張積層板などのガラス基材銅張積層板、ガラス不織布・エポキシ銅張積層板などのコンポジット銅張積層板、ポリエーテルイミド樹脂基板、ポリエーテルケトン樹脂基板、ポリサルフォン系樹脂基板などの耐熱・熱可塑性基板、ポリエステル銅張フィルム基板、ポリイミド銅張フィルム基板などのフレキシブル基板が挙げられる。

[0117] また、無機系回路基板の例は、アルミナ基板、窒化アルミニウム基板、炭化ケイ素基板などのセラミックス基板、アルミニウムベース基板、鉄ベース基板などの金属系基板が挙げられる。回路の構成材料の例は、銀、金、銅などの金属を含有する導体、無機系酸化物などを含有する抵抗体、ガラス系材

料および／または樹脂などを含有する低誘電体、樹脂や高誘電率無機粒子などを含有する高誘電体、ガラス系材料などを含有する絶縁体などが挙げられる。

[0118] 次に、上記方法によって形成された樹脂組成物被膜上に、所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射し、露光する。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X線などがあるが、本発明では水銀灯のi線（365nm）、h線（405nm）、g線（436nm）を用いるのが好ましい。樹脂組成物フィルムにおいて、支持体がこれらの光線に対して透明な材質である場合は、樹脂組成物フィルムから支持体を剥離せずに露光を行ってもよい。

[0119] パターンを形成するには、露光後、現像液にて未露光部を除去する。現像液としては、水酸化テトラメチルアンモニウムの水溶液、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。また場合によっては、これらのアルカリ水溶液にN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを単独あるいは数種を組み合わせたものを含有してもよい。

[0120] 現像は、上記の現像液を被膜面にスプレーする、被膜面に現像液を液盛りする、現像液中に浸漬する、あるいは浸漬して超音波をかけるなどの方法によって行うことができる。現像時間や現像ステップ、現像液の温度などの現

像条件は、未露光部が除去されパターン形成が可能な条件であればよい。

[0121] 現像後は水にてリンス処理を行うことが好ましい。ここでもエタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などを水に加えてリンス処理をしてもよい。

[0122] 必要に応じて現像前にベーク処理を行ってもよい。これにより、現像後のパターンの解像度が向上し、現像条件の許容幅が増大する場合がある。このベーク処理温度は50～180℃の範囲が好ましく、特に60～120℃の範囲がより好ましい。時間は5秒～数時間が好ましい。

[0123] パターン形成後、樹脂組成物被膜中には未反応のカチオン重合性化合物や光カチオン重合開始剤が残存している。このため、熱圧着あるいは硬化の際にこれらが熱分解しガスが発生することがある。これを避けるため、パターン形成後の樹脂組成物被膜の全面に上述の露光光を照射し、光カチオン重合開始剤から酸を発生させておくことが好ましい。こうすることによって、熱圧着あるいは硬化の際に、未反応のカチオン重合性化合物の反応が進行し、熱分解由来のガスの発生を抑制することができる。

[0124] 現像後、150～500℃の温度を加えて熱架橋反応を進行させる。架橋により、耐熱性および耐薬品性を向上させることができる。この加熱処理の方法は、温度を選び、段階的に昇温する方法や、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分間～5時間実施する方法を選択できる。前者の一例として、130℃、200℃で各30分ずつ熱処理する方法が挙げられる。後者の一例として室温より400℃まで2時間かけて直線的に昇温するなどの方法が挙げられる。

[0125] 本発明の硬化膜は、本発明の樹脂組成物または本発明の樹脂組成物フィルムを硬化した硬化膜である。本発明の硬化膜は、半導体装置等の電子部品に使用することができる。つまり本発明の電子部品とは、本発明の硬化膜を含む。

[0126] 電子部品の一つである半導体装置とは、半導体素子の特性を利用すること

で機能し得る装置全般を指す。半導体素子を基板に接続した電気光学装置や半導体回路基板、複数の半導体素子を積層したもの、並びにこれらを含む電子装置は、全て半導体装置に含まれる。また、半導体素子を接続するための多層配線板等の電子部品も半導体装置に含める。具体的には、本発明の電子部品は、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などの用途に好適に用いられるが、これに制限されず、様々な用途に用いることができる。

実施例

[0127] 以下に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0128] <密着性の評価>

各実施例および比較例で作製した樹脂組成物フィルムについて、保護フィルムがある場合はそれを剥離し、該剥離面を、4インチのシリコンウェハ上に、真空ダイアフラム式ラミネータ（（株）名機製作所製、MVL P-500/600）を用いて、上下熱盤温度80℃、真空引き時間20秒、真空プレス時間30秒、貼付圧力0.3MPaの条件でラミネートし、シリコンウェハ上に樹脂組成物フィルムを形成した。そして支持体フィルムがある場合はそれを剥離した後、超高圧水銀灯を用いて、露光量500mJ/cm²（i線換算、全波長露光）で露光を行った。露光後、ホットプレートで80℃、10分間、露光後加熱を行った。そして、イナートオーブン（光洋サーモシステム（株）製、INL-60）を用いて、N₂雰囲気下（酸素濃度20ppm以下）、室温から200℃まで60分かけて昇温したのち、200℃で60分間熱処理し、シリコンウェハ上に形成された樹脂組成物フィルムの硬化膜を得た。得られた硬化膜を不飽和プレッシャークッカー試験（130℃、湿度85%）で96時間処理した。試験後のサンプルについて、クロスカット試験を実施し、下記のように4段階で評価した。

A + : A、B、Cに該当しない場合であって、いずれの格子も剥がれが見られなかった。

A : BやCに該当しない場合であって、格子の交差点付近にわずかな剥がれが見られた。

B : Cに該当しない場合であって、格子の線に沿って部分的な剥がれが見られた。

C : 全面的に剥がれていた。

[0129] <保存安定性の評価>

各実施例および比較例で作製した樹脂組成物フィルムにおいて、レオメーター（（株）アントンパール製、MCR-302）を用いて、周波数0.2 Hz、ひずみ量1%の条件で溶融粘度を測定した。このとき80℃での溶融粘度を η_0 とした。続いて、樹脂組成物フィルムを25℃で1週間保管し、前記と同様にして溶融粘度を測定した。このときの80℃での溶融粘度を η_1 とした。溶融粘度 η_0 と η_1 を用いて、次式（2）より溶融粘度の変化率を計算した。

$$\text{式（2）：（溶融粘度の変化率）} = 100 * \eta_1 / \eta_0 \quad (\%)$$

溶融粘度の変化率は下記の4段階で評価した。

A + : 120%以下

A : 121%～150%

B : 151%～200%

C : 201%以上

[0130] <パターン加工性の評価>

前記密着性の評価方法と同様にして、シリコンウェハ上に樹脂組成物フィルムを形成した。そして、支持体フィルムを剥離した後、露光装置にビアサイズが30 $\mu\text{m}\phi$ 、20 $\mu\text{m}\phi$ 、10 $\mu\text{m}\phi$ のパターンを有するマスクをセットし、マスクと感光性樹脂組成物フィルムの露光ギャップ100 μm の条件下で、超高圧水銀灯を用いて、露光量1000 mJ/cm^2 （i線換算、全波長露光）で露光を行った。露光後、ホットプレートで120℃、10分間

、露光後加熱を行った。その後、ディップ現像にて、水酸化テトラメチルアンモニウム 2.38 質量%水溶液を用いて未露光部を除去し、水にてリンス処理をした。現像時間は、未露光部が完全に溶解した時間の 2 倍の時間とした。

[0131] この様にして得られたパターンを、光学顕微鏡で観察し、パターンにツマリ等の異常のない場合の最小のサイズを開口最小サイズとした。このとき、いずれのパターンについてもツマリ等の異常が発生し開口しなかった場合は、開口最小サイズを 0 とした。また、現像後の膜厚を測定し、次式(3)から残膜率を計算した。

式(3)： 残膜率 $=100 \times (\text{現像後の膜厚}) / (\text{現像前の膜厚})$ (%)

開口最小サイズと残膜率から、パターン加工性を下記の 4 段階で評価した。

A+：残膜率が 90% 以上、かつ開口最小サイズが $10\mu\text{m}$ φ

A：残膜率が 90% 以上、かつ開口最小サイズが $20\mu\text{m}$ φ

B：残膜率が 90% 以上、かつ開口最小サイズが $30\mu\text{m}$ φ

C：残膜率が 90% 未満、あるいは開口最小サイズが 0

[0132] 合成例1：可溶性高分子化合物(a-1)の合成

乾燥窒素気流下、 $2,2$ -ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(以下、BAHFと称する)(29.30g 、 0.08 モル)をγ-ブチロラクトン(以下、GBLとする) 80g に添加し、 120°C で攪拌溶解した。次に、4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸二無水物(以下、TDA-100と称する)(27.02g 、 0.09 モル)、X-12-967C(5.24g 、 0.02 モル)をGBL 20g とともに加えて、 120°C で 1 時間攪拌した。次いで 200°C で 4 時間攪拌して反応溶液を得た。次に、反応溶液を水 3L に投入して白色沈殿を集めた。この沈殿をろ過で集めて、水で 3 回洗浄した後、 80°C の真空乾燥機で 5 時間乾燥した。

[0133] 合成例 2 : 可溶性高分子化合物 (a-2) の合成

B A H F の添加量を 34.79 g、0.095 モルへ変更した他は合成例 1 と同様にして可溶性高分子化合物 (a-2) を得た。

[0134] 合成例 3 : 可溶性高分子化合物 (a-3) の合成

B A H F の添加量を 36.08 g、0.0985 モルへ変更した他は合成例 1 と同様にして可溶性高分子化合物 (a-3) を得た。

[0135] 合成例 4 : 可溶性高分子化合物 (a-4) の合成

B A H F の添加量を 23.81 g、0.065 モルへ変更した他は合成例 1 と同様にして可溶性高分子化合物 (a-4) を得た。

[0136] 合成例 5 : 可溶性高分子化合物 (a-5) の合成

B A H F の添加量を 20.14 g、0.055 モルへ変更した他は合成例 1 と同様にして可溶性高分子化合物 (a-5) を得た。

[0137] 合成例 6 : 可溶性高分子化合物 (a-6) の合成

X-12-967C の添加量を 1.31 g、0.005 モルへ変更した他は合成例 1 と同様にして可溶性高分子化合物 (a-6) を得た。

[0138] 合成例 7 : 可溶性高分子化合物 (a-7) の合成

X-12-967C の添加量を 0.52 g、0.002 モルへ変更した他は合成例 1 と同様にして可溶性高分子化合物 (a-7) を得た。

[0139] 合成例 8 : 可溶性高分子化合物 (a-8) の合成

X-12-967C の添加量を 10.49 g、0.04 モルへ変更した他は合成例 1 と同様にして可溶性高分子化合物 (a-8) を得た。

[0140] 合成例 9 : 可溶性高分子化合物 (a-9) の合成

X-12-967C の添加量を 15.74 g、0.06 モルへ変更した他は合成例 1 と同様にして可溶性高分子化合物 (a-9) を得た。

[0141] 合成例 10 : 可溶性高分子化合物 (a-10) の合成

B A H F を 9,9-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン (以下、FDA と呼ぶ) 30.44 g、0.08 モルへ変更した他は合成例 1 と同様にして可溶性高分子化合物 (a-10) を得た。

[0142] 合成例 11：可溶性高分子化合物（a-11）の合成

乾燥窒素気流下、BAHF（29.30g、0.08モル）をGBL80gに添加し、120℃で攪拌溶解した。次に、TDA-100（30.02g、0.10モル）をGBL20gとともに加えて、120℃で1時間攪拌した。次いで200℃で4時間攪拌して反応溶液を得た。次に、反応溶液を水3Lに投入して白色沈殿を集めた。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で5時間乾燥した。

[0143] 合成例 12：可溶性高分子化合物（a-12）の合成

乾燥窒素気流下、BAHF（29.30g、0.08モル）をGBL80gに添加し、120℃で攪拌溶解した。次に、TDA-100（27.02g、0.09モル）、X-12-967C（5.25g、0.02モル）をGBL20gとともに加えて、120℃で1時間攪拌して反応溶液を得た。次に、反応溶液を水3Lに投入して白色沈殿を集めた。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で5時間乾燥した。

合成例1～12にて合成した高分子化合物は、 γ -ブチロラクトン溶液100gに対して、25℃で0.1g以上溶解したので、可溶性を示した。

[0144] 実施例 1

（a）成分として合成例1で得られた可溶性高分子化合物（a-1）1g、（b）重合性化合物としてTEPIC-VL（商品名、日産化学（株）製）1.2g、（c）光重合開始剤としてCPI-310FG（商品名、サンアプロ（株）製）0.06g、をGBLに溶解した。溶媒の添加量は、溶媒以外の添加物を固形分とし、固形分濃度が50重量%となるように調整した。その後、保留粒子径1 μ mのフィルターを用いて加圧ろ過し、樹脂組成物ワニスを得た。

[0145] 得られた樹脂組成物ワニスを、スピナを用いて、1500rpm、30秒の条件でシリコンウェハ上に塗布し、ホットプレート上にて80℃で3分間乾燥を行い、シリコンウェハ上に樹脂組成物被膜を形成した。次に、得られた樹脂組成物被膜を用いて、前記のように、密着性の評価、保存安定性の

評価、およびパターン加工性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0146] 実施例 2 ～ 13

(a) ～ (c) 成分を下記の化合物に変更し、それらの混合比を表 1 に記載のように変更した以外は実施例 1 と同様にして、樹脂組成物ワニスを作製し、前記のように、密着性の評価、保存安定性の評価、およびパターン加工性の評価を行った。結果を表 1、2 に示す。

[0147] 比較例 1 ～ 3

(a) ～ (c) 成分、及びその他の成分を下記の化合物に変更し、それらの混合比を表に記載のように変更した以外は実施例 1 と同様にして、樹脂組成物ワニスを作製し、前記のように、密着性の評価、保存安定性の評価、およびパターン加工性の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0148]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
	(a-1)	100	—	—	—	—	—	—
	(a-2)	—	100	—	—	—	—	—
	(a-3)	—	—	100	—	—	—	—
	(a-4)	—	—	—	100	—	—	—
	(a-5)	—	—	—	100	—	—	—
	(a-6)	—	—	—	—	100	—	—
	(a-7)	—	—	—	—	—	100	—
	(a-8)	—	—	—	—	—	—	100
	(a-9)	—	—	—	—	—	—	—
	(a-10)	—	—	—	—	—	—	—
	(a-11)	—	—	—	—	—	—	—
	(a-12)	—	—	—	—	—	—	—
	TEPIC-VL	120	—	80	120	120	120	120
	ETERNACOLL OXBP	—	100	—	—	—	—	—
	CPI-310FG	6	6	6	6	6	6	6
	X-12-967C	—	—	—	—	—	—	—
	密着性の評価	A+	A+	A+	A+	A	B	A+
	保存安定性の評価	A+	A+	A+	A	A+	A+	A+
	パターン加工性の評価	A+	A+	A	A+	A+	A+	A+

[0149]

[表2]

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 1	比較例 2	比較例 3
(a-1)	—	—	100	100	100	—	—	—
(a-2)	—	—	—	—	—	—	—	—
(a-3)	—	—	—	—	—	—	—	—
(a-4)	—	—	—	—	—	—	—	—
(a-5)	—	—	—	—	—	—	—	—
(a-6)	—	—	—	—	—	—	—	—
(a-7)	—	—	—	—	—	—	—	—
(a-8)	—	—	—	—	—	—	—	—
(a-9)	100	—	—	—	—	—	—	—
(a-10)	—	100	—	—	—	—	—	—
(a-11)	—	—	—	—	—	100	100	—
(a-12)	—	—	—	—	—	—	—	100
TEPIC-VL	120	120	—	80	150	120	120	120
ETERNACOLL OXBP	—	—	100	—	—	—	—	—
CPI-310FG	6	6	6	6	6	6	6	6
X-12-967C	—	—	—	—	—	—	6	—
密着性の評価	A+	A+	A+	A+	A+	C	A+	A
保存安定性の評価	B	A+	A+	A+	A+	A+	C	C
パターン加工性の評価	A+	A+	A+	A+	A+	A+	A+	C

[0150] 各合成例、実施例および比較例で用いた化合物の構造を下記に示した。

(a) 可溶性高分子化合物：

a-1～a-10：化学式（1）で表される繰り返し単位を有する構造を含有し、酸無水物シラン残基に由来する構造を含有し、化学式（2）で表される構造を含有し、前記化学式（2）中、酸無水物シラン残基が化学式（4

）で表される構造に由来している可溶性高分子化合物。

a-11：化学式（1）で表される繰り返し単位を有する構造を含有する可溶性高分子化合物。

a-12：化学式（1）で表される繰り返し単位を有する構造を含有せず、化学式（4）で表される酸無水物シラン残基に由来する構造を有する可溶性高分子化合物。

[0151] （b）重合性化合物：

TEPIC-VL（日産化学（株）製）、常温において液体、エポキシ当量＝128g/eq.。

ETERNACOLL OXBP（UBE（株）製）、オキセタン化合物。

[0152] （c）光重合開始剤：

CPI-310FG（オニウム塩系光カチオン重合開始剤、サンアプロ（株）製）。

[0153] シラン化合物：X-12-967C（信越化学工業（株）製）、酸無水物シラン。

請求の範囲

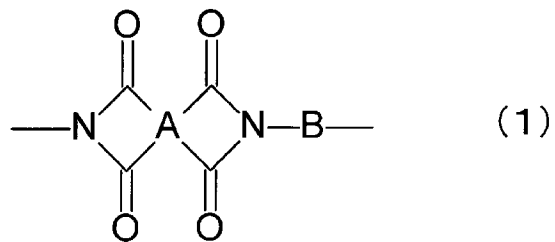
[請求項1]

化学式（１）で表される繰り返し単位を有する構造を含有し、
さらに酸無水物シラン残基に由来する構造を含有する可溶性高分子化合物であって、

前記可溶性高分子化合物（以下、「（a）可溶性高分子化合物」と称する。）が、化学式（２）で表される構造を含有し、

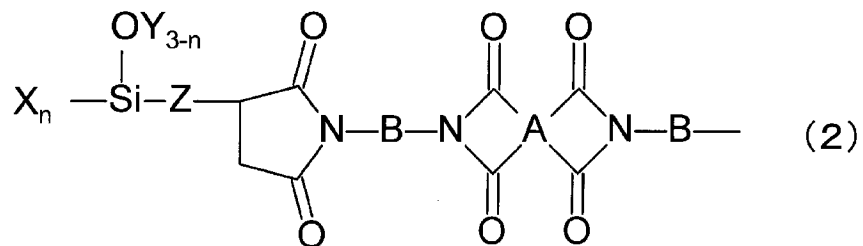
前記化学式（２）中、酸無水物シラン残基が化学式（４）で表される構造に由来していることを特徴とする、可溶性高分子化合物。

[化1]



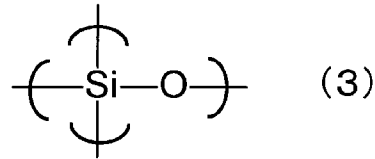
化学式（１）中、Aは炭素数２以上の４価のテトラカルボン酸残基を示し、Bは炭素数２以上の２価のジアミン残基を示す。

[化2]

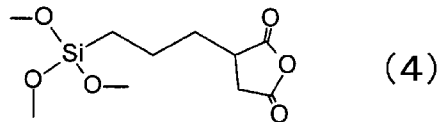


化学式（２）中、Aは炭素数２以上の４価のテトラカルボン酸残基を示し、Bは炭素数２以上の２価のジアミン残基を示し、nは０～３の整数を示す。Xは化学式（３）で表される構造を示し、化学式（３）中の酸素原子と化学式（２）中のSi原子とが結合する。Yは炭素数１～１０の炭化水素基を示し、Zは炭素数１～１０のシラン残基を示す。

[化3]



[化4]



[請求項2] 前記化学式（１）のテトラカルボン酸残基が、脂環式テトラカルボン酸二無水物に由来する構造を有することを特徴とする、請求項１に記載の可溶性高分子化合物。

[請求項3] 請求項１に記載の（ａ）可溶性高分子化合物の製造方法であって、重合工程で用いる原料に関して、テトラカルボン酸二無水物の合計を $A \text{ mol}$ 、ジアミンの合計を $B \text{ mol}$ 、酸無水物シランの合計を $C \text{ mol}$ とした時に、下記式（１）を満たす条件で共重合することを特徴とする、可溶性高分子化合物の製造方法。

$$0.6 \leq B / (A + 0.5 C) \leq 0.98 \quad \text{式（１）}$$

[請求項4] 請求項１に記載の（ａ）可溶性高分子化合物を含有することを特徴とする、樹脂組成物。

[請求項5] 請求項４に記載の樹脂組成物中に、さらに（ｂ）重合性化合物及び（ｃ）光重合開始剤を含有することを特徴とする、ネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項6] 前記（ｂ）重合性化合物がカチオン重合性化合物、前記（ｃ）光重合開始剤が光カチオン重合開始剤であることを特徴とする、請求項５に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項7] 請求項４に記載の樹脂組成物からなる樹脂組成物フィルム。

[請求項8] 請求項４に記載の樹脂組成物、または、請求項７に記載の樹脂組成

物フィルムを硬化した硬化膜。

[請求項9] 請求項8に記載の硬化膜を有する電子部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/045659

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08G 73/10**(2006.01)i; **C08L 79/08**(2006.01)i; **G03F 7/037**(2006.01)i

FI: C08G73/10; C08L79/08; G03F7/037 501

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G73/10; C08L79/08; G03F7/037

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2021-162834 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 11 October 2021 (2021-10-11) claims, paragraphs [0040], [0070]-[0073], examples	1-2, 4-9
Y		3
Y	JP 2016-107593 A (UNITIKA LTD.) 20 June 2016 (2016-06-20) claims, paragraphs [0010], [0015], examples 3-4	3
A	JP 4-91130 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 24 March 1992 (1992-03-24) entire text	1-9
A	JP 4-351667 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 07 December 1992 (1992-12-07) entire text	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 January 2024

Date of mailing of the international search report

13 February 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/045659

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-162834	A	11 October 2021	JP 2023-15161 A	
JP	2016-107593	A	20 June 2016	(Family: none)	
JP	4-91130	A	24 March 1992	US 5109058 A	
				whole document	
				DE 4125908 A1	
				KR 10-1992-0004469 A	
JP	4-351667	A	07 December 1992	US 5272222 A	
				whole document	
				DE 4217603 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 73/10(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; G03F 7/037(2006.01)i FI: C08G73/10; C08L79/08; G03F7/037 501		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G73/10; C08L79/08; G03F7/037		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2021-162834 A（住友ベークライト株式会社）11.10.2021（2021 - 10 - 11） 特許請求の範囲，[0040]，[0070]-[0073]，実施例	1-2, 4-9
Y		3
Y	JP 2016-107593 A（ユニチカ株式会社）20.06.2016（2016 - 06 - 20） 特許請求の範囲，[0010]，[0015]，実施例3-4	3
A	JP 4-91130 A（信越化学工業株式会社）24.03.1992（1992 - 03 - 24） 全文	1-9
A	JP 4-351667 A（信越化学工業株式会社）07.12.1992（1992 - 12 - 07） 全文	1-9
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 22.01.2024	国際調査報告の発送日 13.02.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 堀内 建吾 4J 7885 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/045659

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2021-162834	A	11.10.2021	JP	2023-15161	A	
JP	2016-107593	A	20.06.2016	(ファミリーなし)			
JP	4-91130	A	24.03.1992	US	5109058	A	
				Whole document			
				DE	4125908	A1	
				KR	10-1992-0004469	A	
JP	4-351667	A	07.12.1992	US	5272222	A	
				Whole document			
				DE	4217603	A1	