

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7277573号

(P7277573)

(45)発行日 令和5年5月19日(2023.5.19)

(24)登録日 令和5年5月10日(2023.5.10)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G 73/10 (2006.01)

C 0 8 G 73/10

B 3 2 B 15/088 (2006.01)

B 3 2 B 15/088

C 0 8 F 283/04 (2006.01)

C 0 8 F 283/04

C 0 8 F 290/06 (2006.01)

C 0 8 F 290/06

C 0 8 L 79/04 (2006.01)

C 0 8 L 79/04

B

請求項の数 14 (全81頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-518383(P2021-518383)

(86)(22)出願日 令和2年5月1日(2020.5.1)

(86)国際出願番号 PCT/JP2020/018410

(87)国際公開番号 WO2020/226132

(87)国際公開日 令和2年11月12日(2020.11.12)

審査請求日 令和3年10月15日(2021.10.15)

(31)優先権主張番号 特願2019-88585(P2019-88585)

(32)優先日 令和1年5月8日(2019.5.8)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73)特許権者 306037311

富士フイルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目2番30号

(74)代理人 110000109

弁理士法人特許事務所サイクス

(72)発明者 青島 俊栄

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地

富士フイルム株式会社内

審査官 佐藤 貴浩

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性樹脂組成物、硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法、及び、半導体デバイス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

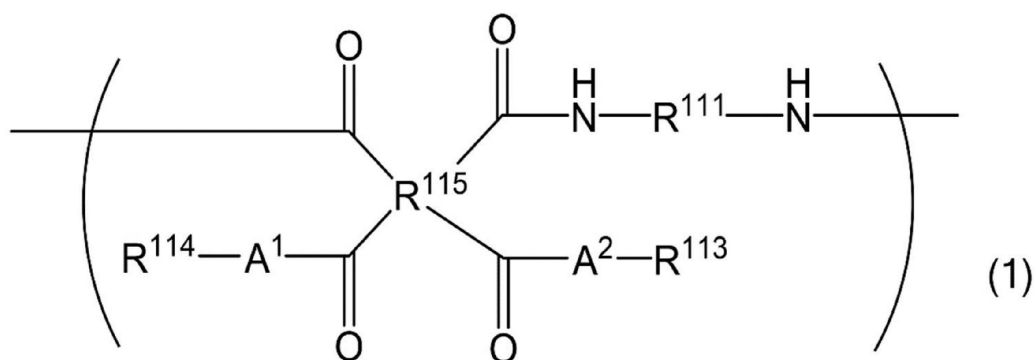
ポリイミド前駆体及びポリベンゾオキサゾール前駆体よりなる群から選ばれた少なくとも1種のポリマー前駆体を含み、

前記ポリマー前駆体が、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含み、
前記ポリマー前駆体が、下記式(1)で表される繰返し単位を有するポリイミド前駆体、又は、下記式(2)で表される繰返し単位を有するポリベンゾオキサゾール前駆体であり、

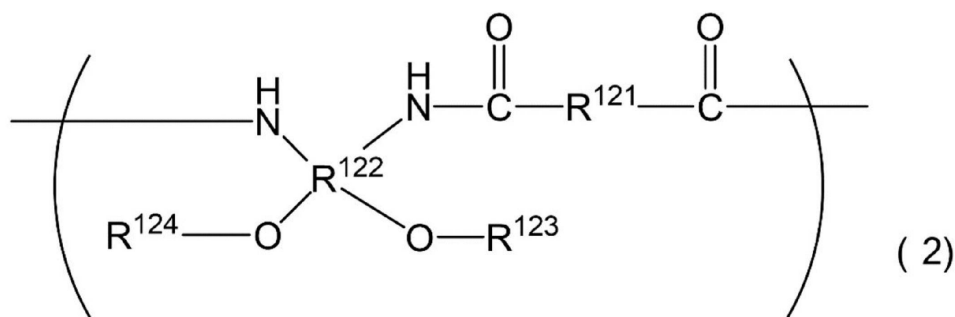
前記ビニル基が、ラジカル重合性を有する

硬化性樹脂組成物。

【化 1】



10



20

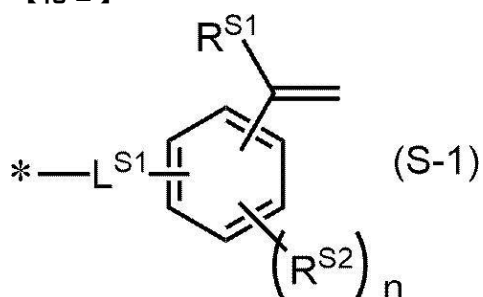
式(1)又は式(2)中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立に酸素原子又は ---NH--- を表し、 R^{111} は、2価の有機基を表し、 R^{115} は、4価の有機基を表し、 R^{113} 及び R^{114} は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表し、 R^{113} 及び R^{114} の少なくとも一方は、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含み、 R^{121} は、2価の有機基を表し、 R^{122} は、4価の有機基を表し、 R^{123} 及び R^{124} は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表し、 R^{123} 及び R^{124} の少なくとも一方は、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含む。

【請求項 2】

前記置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を有する基として、下記式(S-1)により表される基を含む、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物；

30

【化 2】



40

式(S-1)中、 R^{S1} は水素原子を表し、 R^{S2} は置換基を表し、 L^{S1} は単結合又は2価の連結基を表し、 n は0~4の整数を表し、*は他の構造との結合部位を表す。

【請求項 3】

エチレン性不飽和基を分子内に2個以上有する化合物を更に含む、請求項1又は2のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

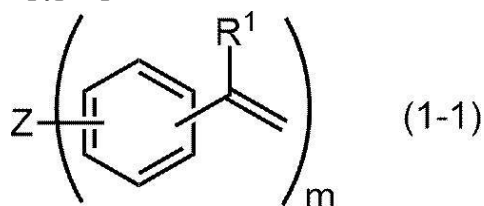
前記エチレン性不飽和基を分子内に2個以上有する化合物が、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を分子内に2個以上有する化合物である、請求項3に記載の硬化性樹脂組成物。

50

【請求項 5】

前記置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を分子内に 2 個以上有する化合物が、下記式 (1-1) で表される化合物である、請求項 4 に記載の硬化性樹脂組成物；

【化 3】



式 (1-1) 中、Z は 2 価以上の飽和脂肪族炭化水素基、2 価以上の不飽和脂肪族炭化水素基、2 価以上の炭化水素環基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^A)-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^A)=\text{N}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、2 価以上の複素環基、及び、これらが 2 以上結合した基よりなる群から選ばれた m 価の連結基であり、 R^A は水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R^A が複数存在する場合、複数の R^A は同一であっても異なってもよく、 R^1 はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、m は 2 ～ 6 の整数を表す。

【請求項 6】

光ラジカル重合開始剤を更に含む、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

オニウム塩を更に含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】

再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられる、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の硬化膜を 2 層以上含み、前記硬化膜同士のいずれかの間に金属層を含む積層体。

【請求項 11】

請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物を基材に適用して膜を形成する膜形成工程を含む、硬化膜の製造方法。

【請求項 12】

前記膜を露光する露光工程及び前記膜を現像する現像工程を含む、請求項 11 に記載の硬化膜の製造方法。

【請求項 13】

前記膜を 50 ～ 450℃ で加熱する加熱工程を含む、請求項 11 又は 12 に記載の硬化膜の製造方法。

【請求項 14】

請求項 9 に記載の硬化膜又は請求項 10 に記載の積層体を含む、半導体デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性樹脂組成物、硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法、及び、半導体デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂などポリマーの前駆体（以下、ポリイミド樹脂の前駆体及びポリベンゾオキサゾール樹脂の前駆体を合わせて「複素環含有ポリマ

10

20

30

40

50

一前駆体」ともいう。)を環化して硬化した樹脂は、耐熱性及び絶縁性に優れるため、様々な用途に適用されている。上記用途としては特に限定されないが、実装用の半導体デバイスを例に挙げると、絶縁膜や封止材の材料、又は、保護膜としての利用が挙げられる。また、フレキシブル基板のベースフィルムやカバーレイなどとしても用いられている。

【0003】

例えば上述した用途において、複素環含有ポリマー前駆体は、複素環含有ポリマー前駆体を含む硬化性樹脂組成物の形態で用いられる。このような硬化性樹脂組成物を、例えば塗布等により基材に適用し、その後、加熱等により上記複素環含有ポリマー前駆体を環化することにより、硬化した樹脂を基材上に形成することができる。硬化性樹脂組成物は、公知の塗布方法等により適用可能であるため、例えば、適用される硬化性樹脂組成物の形状、大きさ、適用位置等の設計の自由度が高いなど、製造上の適応性に優れるといえる。ポリイミド樹脂等がもつ高い性能に加え、このような製造上の適応性に優れる観点から、複素環含有ポリマー前駆体を含む硬化性樹脂組成物の産業上の応用展開がますます期待されている。

【0004】

例えば、特許文献1には、特定の工程を含む、第1電極層スタックおよび第2電極層スタック間に形成された、互いに非混和性の極性液体および無極性液体を含む収容空間、を区画する隔壁の製造方法が記載されている。

特許文献2には、(a)ポリイミド前駆体及びポリイミド、(b)光重合開始剤、及び(c)芳香族ジアミン化合物を含有してなる感光性重合体組成物が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2017-015811号公報

特開2006-201670号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ポリイミド前駆体等の複素環含有ポリマー前駆体を含む硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜の形成においては、例えば、硬化膜上に更に硬化性樹脂組成物を適用、硬化して積層体を作成する場合等に、先に形成された硬化膜が現像液又は他の組成物に接する場合がある。

そのため、硬化性樹脂組成物において、例えば、硬化膜の現像液への耐性又は他の組成物との接触による硬化膜の溶解の抑制等の観点から、得られる硬化膜の耐薬品性に優れる硬化性樹脂組成物の提供が望まれている。

【0007】

本発明は、得られる硬化膜の耐薬品性に優れる硬化性樹脂組成物、上記硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜、上記硬化膜を含む積層体、上記硬化膜の製造方法、及び、上記硬化膜又は上記積層体を含む半導体デバイスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の代表的な実施態様の例を以下に示す。

<1> ポリイミド前駆体及びポリベンゾオキサゾール前駆体よりなる群から選ばれた少なくとも1種のポリマー前駆体を含み、

上記ポリマー前駆体が、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含む硬化性樹脂組成物。

<2> 上記ポリマー前駆体が、下記式(1)で表される繰返し単位を有するポリイミド前駆体、又は、下記式(2)で表される繰返し単位を有するポリベンゾオキサゾール前駆体である、<1>に記載の硬化性樹脂組成物；

10

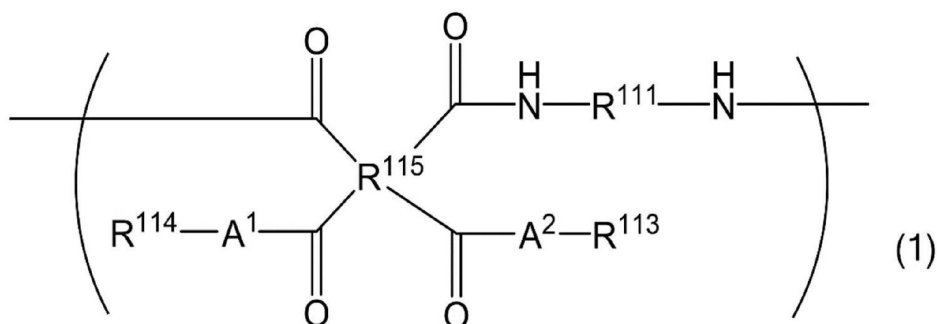
20

30

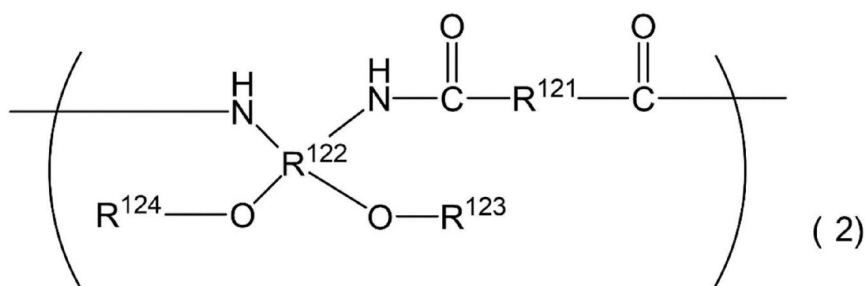
40

50

【化 1】



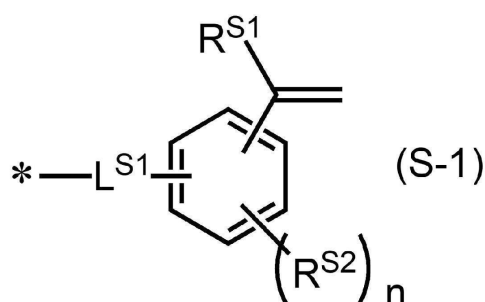
10



式（１）又は式（２）中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立に酸素原子又は ---NH--- を表し、 R^{111} は、２価の有機基を表し、 R^{115} は、４価の有機基を表し、 R^{113} 及び R^{114} は、それぞれ独立に、水素原子又は１価の有機基を表し、 R^{113} 及び R^{114} の少なくとも一方は、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含み、 R^{121} は、２価の有機基を表し、 R^{122} は、４価の有機基を表し、 R^{123} 及び R^{124} は、それぞれ独立に、水素原子又は１価の有機基を表し、 R^{123} 及び R^{124} の少なくとも一方は、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含む。

20

< 3 > 上記置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を有する基として、下記式（S-1）により表される基を含む、< 1 >又は< 2 >に記載の硬化性樹脂組成物；
【化 2】



30

式（S-1）中、 $R^{\text{S}1}$ は水素原子又はメチル基を表し、 $R^{\text{S}2}$ は置換基を表し、 $L^{\text{S}1}$ は単結合又は２価の連結基を表し、 n は０～４の整数を表し、*は他の構造との結合部位を表す。

40

< 4 > 上記ポリマー前駆体の全質量に対する、上記置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環の量が、 $1 \sim 8 \text{ mol/g}$ である、< 1 >～< 3 >のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

< 5 > エチレン性不飽和基を分子内に２個以上有する化合物を更に含む、< 1 >～< 4 >のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

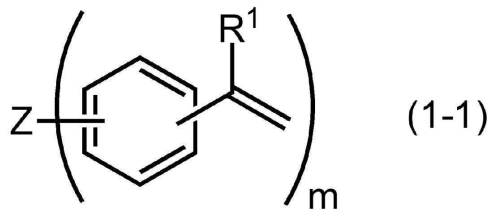
< 6 > 上記エチレン性不飽和基を分子内に２個以上有する化合物が、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を分子内に２個以上有する化合物である、< 5 >に記載の硬化性樹脂組成物。

< 7 > 上記置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を分子内に２個以上有

50

する化合物が、下記式（１－１）で表される化合物である、＜６＞に記載の硬化性樹脂組成物；

【化３】



式（１－１）中、Ｚは２価以上の飽和脂肪族炭化水素基、２価以上の不飽和脂肪族炭化水素基、２価以上の炭化水素環基、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｎ（Ｒ^Ａ）－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｃ（Ｒ^Ａ）＝Ｎ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ（＝Ｏ）_２－、２価以上の複素環基、及び、これらが２以上結合した基よりなる群から選ばれたｍ価の連結基であり、Ｒ^Ａは水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、Ｒ^Ａが複数存在する場合、複数のＲ^Ａは同一であっても異なってもよく、Ｒ^１はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、ｍは２～６の整数を表す。

＜８＞ 光ラジカル重合開始剤を更に含む、＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

＜９＞ オニウム塩を更に含む、＜１＞～＜８＞のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

＜１０＞ 再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられる、＜１＞～＜９＞のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

＜１１＞ ＜１＞～＜１０＞のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。

＜１２＞ ＜１１＞に記載の硬化膜を２層以上含み、上記硬化膜同士のいずれかの間に金属層を含む積層体。

＜１３＞ ＜１＞～＜１０＞のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物を基材に適用して膜を形成する膜形成工程を含む、硬化膜の製造方法。

＜１４＞ 上記膜を露光する露光工程及び上記膜を現像する現像工程を含む、＜１３＞に記載の硬化膜の製造方法。

＜１５＞ 上記膜を５０～４５０℃で加熱する加熱工程を含む、＜１３＞又は＜１４＞に記載の硬化膜の製造方法。

＜１６＞ ＜１１＞に記載の硬化膜又は＜１２＞に記載の積層体を含む、半導体デバイス。

【発明の効果】

【０００９】

本発明によれば、得られる硬化膜の耐薬品性に優れる硬化性樹脂組成物、上記硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜、上記硬化膜を含む積層体、上記硬化膜の製造方法、及び、上記硬化膜又は上記積層体を含む半導体デバイスが提供される。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

以下、本発明の主要な実施形態について説明する。しかしながら、本発明は、明示した実施形態に限られるものではない。

本明細書において「～」という記号を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、その工程の所期の作用が達成できる限りにおいて、他の工程と明確に区別できない工程も含む意味である。

本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有しない基（原子団）と共に置換基を有する基（原子団）をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有しないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず

10

20

30

40

50

、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含する。

本明細書において「露光」とは、特に断らない限り、光を用いた露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線を用いた露光も含む。また、露光に用いられる光としては、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、電子線等の活性光線又は放射線が挙げられる。

本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、「アクリレート」及び「メタクリレート」の両方、又は、いずれかを意味し、「（メタ）アクリル」は、「アクリル」及び「メタクリル」の両方、又は、いずれかを意味し、「（メタ）アクリロイル」は、「アクリロイル」及び「メタクリロイル」の両方、又は、いずれかを意味する。

本明細書において、構造式中のMeはメチル基を表し、Etはエチル基を表し、Buはブチル基を表し、Phはフェニル基を表す。

本明細書において、全固形分とは、組成物の全成分から溶剤を除いた成分の総質量をいう。また本明細書において、固形分濃度とは、組成物の総質量に対する、溶剤を除く他の成分の質量百分率である。

本明細書において、重量平均分子量（Mw）及び数平均分子量（Mn）は、特に述べない限り、ゲル浸透クロマトグラフィ（GPC測定）に従い、ポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量（Mw）及び数平均分子量（Mn）は、例えば、HLC-8220GPC（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてガードカラムHZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000、TSKgel Super HZ2000（東ソー（株）製）を用いることによって求めることができる。それらの分子量は特に述べない限り、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用いて測定したものとする。また、GPC測定における検出は特に述べない限り、UV線（紫外線）の波長254nm検出器を使用したものとする。

本明細書において、積層体を構成する各層の位置関係について、「上」又は「下」と記載したときには、注目している複数の層のうち基準となる層の上側又は下側に他の層があればよい。すなわち、基準となる層と上記他の層の間に、更に第3の層や要素が介在していてもよく、基準となる層と上記他の層は接している必要はない。また、特に断らない限り、基材に対し層が積み重なっていく方向を「上」と称し、又は、感光層がある場合には、基材から感光層へ向かう方向を「上」と称し、その反対方向を「下」と称する。なお、このような上下方向の設定は、本明細書中における便宜のためであり、実際の態様においては、本明細書における「上」方向は、鉛直上向きと異なることもありうる。

本明細書において、特段の記載がない限り、組成物は、組成物に含まれる各成分として、その成分に該当する2種以上の化合物を含んでもよい。また、特段の記載がない限り、組成物における各成分の含有量とは、その成分に該当する全ての化合物の合計含有量を意味する。

本明細書において、特に述べない限り、温度は23℃、気圧は101,325Pa（1気圧）である。

本明細書において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

【0011】

（硬化性樹脂組成物）

本発明の硬化性樹脂組成物は、ポリイミド前駆体及びポリベンゾオキサゾール前駆体よりなる群から選ばれた少なくとも1種のポリマー前駆体を含み、上記ポリマー前駆体が、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含む。

本発明の硬化性樹脂組成物は、後述するエチレン性不飽和基を分子内に2個以上有する化合物を更に含むことが好ましい。

また、本発明の硬化性樹脂組成物は、後述する光ラジカル重合開始剤を更に含むことが好ましい。

【0012】

本発明の硬化性樹脂組成物は、得られる硬化膜の耐薬品性に優れる。

10

20

30

40

50

上記効果が得られるメカニズムは不明であるが、下記のように推測される。

【0013】

従来、複素環含有ポリマー前駆体を含む硬化性樹脂組成物において、ラジカル重合性基を有する複素環含有ポリマー前駆体を用いて、露光、加熱等により上記ラジカル重合性基をラジカル重合させ、硬化膜を得ることが行われている。

ここで、上記ラジカル重合は、酸素の存在下においては重合阻害を受けることが知られており、酸素の存在下において上記露光、加熱等を行った場合には、未反応のラジカル重合性基を有する化合物が硬化膜内に残存すると考えられる。

しかし、本発明の硬化性樹脂組成物における複素環含有ポリマー前駆体は、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含む。以下、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含む複素環含有ポリマー前駆体を、「特定複素環含有ポリマー前駆体」ともいう。

10

特定複素環含有ポリマー前駆体における置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環における上記ビニル基は酸素存在下における重合阻害を受けにくいため、酸素存在下においても、露光時、加熱時等におけるラジカル重合が速やかに進行すると考えられる。

その結果、硬化膜において未反応のラジカル重合性基の量が減少するため、本発明の硬化性樹脂組成物によれば、有機溶剤の浸透性、有機溶剤への溶解性等が低い硬化膜が得られると考えられる。

また、上述のように、上記ビニル基は酸素存在下における重合阻害を受けにくいため、本発明の硬化性樹脂組成物は露光感度にも優れやすいと考えられる。

20

【0014】

ここで、特許文献1又は2には、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含む複素環含有ポリマー前駆体（特定複素環含有ポリマー前駆体）については記載も示唆もない。

以下、本発明の硬化性樹脂組成物に含まれる成分について詳細に説明する。

【0015】

<特定複素環含有ポリマー前駆体>

本発明の硬化性樹脂組成物は、特定複素環含有ポリマー前駆体を含む。

本発明の硬化性樹脂組成物は、特定複素環含有ポリマー前駆体として、ポリイミド前駆体及びポリベンゾオキサゾール前駆体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の前駆体を含み、ポリイミド前駆体を含むことが好ましい。

30

特定複素環含有ポリマー前駆体は、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含む。

本明細書において、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環とは、芳香環構造に、置換されていてもよいビニル基の二重結合中の一方の炭素原子が直接結合した構造をいう。上記芳香環は、アルキル基、ハロゲノ基等の公知の置換基を有していてもよい。

上記芳香環は、芳香族炭化水素環であっても芳香族複素環であってもよく、上記芳香族炭化水素環又は芳香族複素環には、芳香族炭化水素環若しくは脂肪族炭化水素環又は芳香族複素環若しくは脂肪族複素環が縮合していてもよい。また、これらの芳香族炭化水素環、脂肪族炭化水素環、芳香族複素環又は脂肪族複素環は、それぞれ、アルキル基、ハロゲノ基等の公知の置換基を有していてもよい。

40

上記置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環における芳香環は、芳香族炭化水素環であることが好ましく、ベンゼン環であることがより好ましい。

すなわち、特定複素環含有ポリマー前駆体は、ビニル基が直接結合した芳香環を含む基として、ビニルフェニル基を含むことが好ましい。

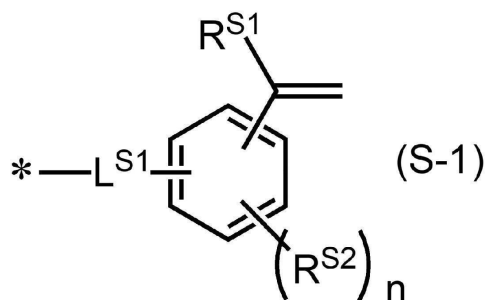
【0016】

〔式（S-1）で表される基〕

特定複素環含有ポリマー前駆体は、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を有する基として、下記式（S-1）で表される基を含むことが好ましい。

50

【化 4】



式 (S-1) 中、 R^{S1} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{S2} は置換基を表し、 L^{S1} は単結合又は 2 価の連結基を表し、 n は 0～4 の整数を表し、* は他の構造との結合部位を表す。

【0017】

式 (S-1) 中、 R^{S1} は水素原子又はメチル基を表し、水素原子であることが好ましい。

【0018】

式 (S-1) 中、 R^{S2} はハロゲン原子、アルキル基、又は、アリール基が好ましく、ハロゲン原子、炭素数 1～4 のアルキル基、又は、フェニル基がより好ましい。

【0019】

式 (S-1) 中、 L^{S1} は単結合、又は、アルキレン基、アルケニレン基、2 価の炭化水素環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^A)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(R^A)=N-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-CH_2CH(OH)CH_2-$ 2 価の複素環基、及び、これらが 2 以上結合した基よりなる群から選ばれた連結基が好ましく、単結合、又は、アルキレン基、2 価の芳香族炭化水素環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^A)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、及び、これらが 2 以上結合した基よりなる群から選ばれた連結基であることがより好ましい。また、上記連結基は、アルキレン基及び $-O-$ を組み合わせた連結基として、炭素数 1～30 の (ポリ) オキシアルキレン基を含むことも好ましい。(ポリ) オキシアルキレン基とは、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基を意味する。上記 (ポリ) オキシアルキレン基におけるアルキレン基の炭素数は 1～12 が好ましく、1～6 がより好ましく、1～3 が特に好ましい。特に、上記 (ポリ) オキシアルキレン基がポリオキシアルキレン基である場合、アルキレン基はエチレン基又はプロピレン基であることが好ましい。また、上記 (ポリ) オキシアルキレン基におけるオキシアルキレン構造の繰り返し数は、1～12 が好ましく、1～6 がより好ましく、1～3 が特に好ましい。

L^{S1} におけるアルキレン基としては、炭素数 1～10 のアルキレン基が好ましく、炭素数 1～8 のアルキレン基がより好ましい。

L^{S1} におけるアルケニレン基としては、炭素数 2～8 のアルケニレン基が好ましく、炭素数 2～6 のアルケニレン基がより好ましい。

L^{S1} における炭化水素環基としては、炭化水素環から 2～4 個の水素原子を除いた 2～4 価の基が好ましい。

L^{S1} における炭化水素環基における炭化水素環の環員数は、6～20 であることが好ましく、6～12 であることがより好ましく、6 であることが更に好ましい。

L^{S1} における 2 価の炭化水素環基としては、芳香族炭化水素環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

L^{S1} における 2 価の複素環基における複素環としては、芳香族複素環が好ましく、環員数が 5～20 の芳香族複素環が好ましく、5～20 の芳香族複素環がより好ましい。上記複素環は、複数の複素環の縮合環であってもよいし、複素環と芳香族炭化水素環の縮合環であってもよい。複素環が縮合環である場合、縮合環に含まれる単環である複素環の環員数は、5～6 であることが好ましい。

また、 L^{S1} における2価の複素環基における複素環としては、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、イソオキサゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ベンゾチアジアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キノキサリン環、フラン環、又は、チオフェン環が好ましい。

【0020】

式(S-1)中、 n は0~4の整数を表し、0~2の整数であることが好ましく、0であることがより好ましい。

【0021】

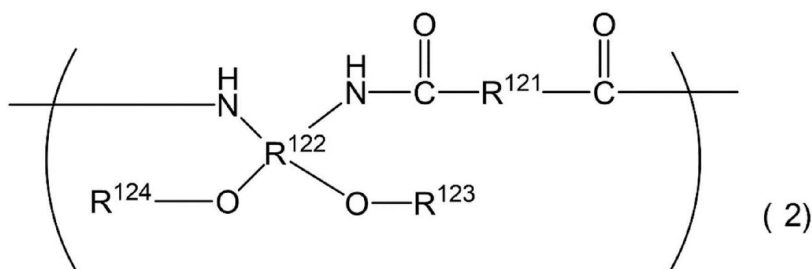
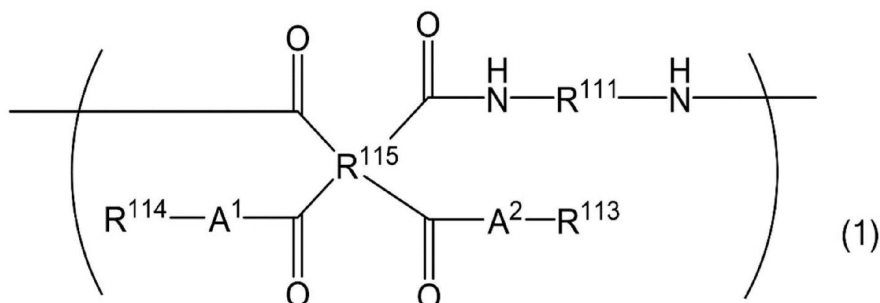
得られる硬化膜の耐薬品性、及び、保存安定性の観点から、特定複素環含有ポリマー前駆体の全質量に対する、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環の量は、0.1~12mol/gであることが好ましく、0.5~10mol/gであることがより好ましく、1~8mol/gであることが更に好ましい。

【0022】

〔式(1)で表される繰返し単位又は式(2)で表される繰返し単位〕

特定複素環含有ポリマー前駆体は、下記式(1)で表される繰返し単位を有するポリイミド前駆体、又は、下記式(2)で表される繰返し単位を有するポリベンゾオキサゾール前駆体であることが好ましい。

〔化5〕



式(1)又は式(2)中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立に酸素原子又は-NH-を表し、 R^{111} は、2価の有機基を表し、 R^{115} は、4価の有機基を表し、 R^{113} 及び R^{114} は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表し、 R^{113} 及び R^{114} の少なくとも一方は、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含み、 R^{121} は、2価の有機基を表し、 R^{122} は、4価の有機基を表し、 R^{123} 及び R^{124} は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表し、 R^{123} 及び R^{124} の少なくとも一方は、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含む。

【0023】

〔ポリイミド前駆体〕

ポリイミド前駆体は、上述の式(1)で表される繰返し単位を含むことが好ましい。

【0024】

- A^1 及び A^2 -

式(1)における A^1 及び A^2 は、それぞれ独立に、酸素原子又は $-NH-$ を表し、酸素原子が好ましい。

【0025】

$-R^{111}-$

式(1)における R^{111} は、2価の有機基を表す。2価の有機基としては、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族基、環状の脂肪族基、及び芳香族基、複素芳香族基、又はこれらを2以上組み合わせた基が例示され、炭素数2～20の直鎖の脂肪族基、炭素数3～20の分岐の脂肪族基、炭素数3～20の環状の脂肪族基、炭素数6～20の芳香族基、又は、これらを2以上組み合わせた基が好ましく、炭素数6～20の芳香族基がより好ましい。

【0026】

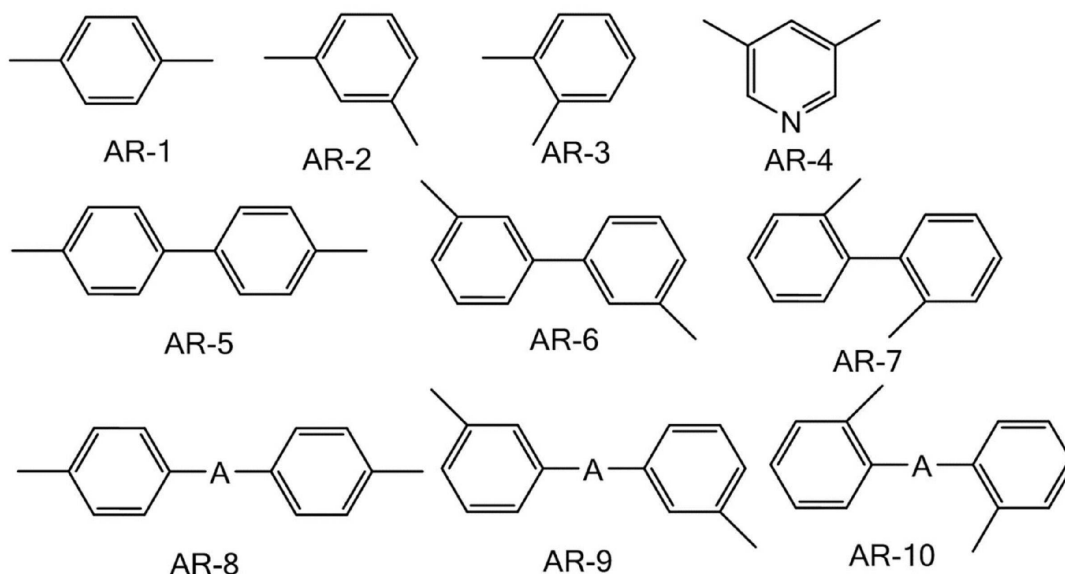
式(1)における R^{111} は、ジアミンから誘導されることが好ましい。ポリイミド前駆体の製造に用いられるジアミンとしては、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族、環状の脂肪族又は芳香族ジアミンなどが挙げられる。ジアミンは、1種のみ用いてもよいし、2種以上用いてもよい。

【0027】

具体的には、ジアミンは、炭素数2～20の直鎖脂肪族基、炭素数3～20の分岐鎖状又は環状の脂肪族基、炭素数6～20の芳香族基、又は、これらを2以上組み合わせた基を含むジアミンであることが好ましく、炭素数6～20の芳香族基を含むジアミンであることがより好ましい。芳香族基の例としては、下記が挙げられる。

【0028】

【化6】



【0029】

式中、 A は、単結合、若しくは、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、又は、これらを2以上組み合わせた基であることが好ましく、単結合、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～3のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 及び $S(=O)_2-$ から選択される基であることがより好ましく、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、及び、 $-C(CH_3)_2-$ よりなる群から選択される2価の基であることが更に好ましい。

【0030】

ジアミンとしては、具体的には、1,2-ジアミノエタン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン；1,2-又は1,3-ジアミノシクロペンタン、1,2-、1,3-又は1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,2-、1,3-又は1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン

、ビスー（４－アミノシクロヘキシル）メタン、ビスー（３－アミノシクロヘキシル）メタン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメチルシクロヘキシルメタン又はイソホロンジアミン；メタ又はパラフェニレンジアミン、ジアミノトルエン、４，４’－又は３，３’－ジアミノビフェニル、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－又は３，３’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－又は３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－又は３，３’－ジアミノジフェニルスルフィド、４，４’－又は３，３’－ジアミノベンゾフェノン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル（４，４’－ジアミノ－２，２’－ジメチルビフェニル）、３，３’－ジメトキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２－ビス（４－アミノフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（３－ヒドロキシ－４－アミノフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－ヒドロキシ－４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、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、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（４－アミノ－３－ヒドロキシフェニル）スルホン、４，４’－ジアミノパラテルフェニル、４，４’－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〕スルホン、ビス〔４－（３－アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、ビス〔４－（２－アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、９，１０－ビス（４－アミノフェニル）アントラセン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェニル）ベンゼン、３，３’－ジエチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノオクタフルオロビフェニル、２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）－１０－ヒドロアントラセン、３，３’，４，４’－テトラアミノビフェニル、３，３’，４，４’－テトラアミノジフェニルエーテル、１，４－ジアミノアントラキノン、１，５－ジアミノアントラキノン、３，３’－ジヒドロキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、９，９’－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、４，４’－ジメチル－３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、２－（３’，５’－ジアミノベンゾイルオキシ）エチルメタクリレート、２，４－又は２，５－ジアミノクメン、２，５－ジメチル－パラフェニレンジアミン、アセトグアナミン、２，３，５，６－テトラメチル－パラフェニレンジアミン、２，４，６－トリメチル－メタフェニレンジアミン、ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、２，７－ジアミノフルオレン、２，５－ジアミノピリジン、１，２－ビス（４－アミノフェニル）エタン、ジアミノベンズアニリド、ジアミノ安息香酸のエステル、１，５－ジアミノナフタレン、ジアミノベンゾトリフルオライド、１，３－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、１，４－ビス（４－アミノフェニル）オクタフルオロブタン、１，５－ビス（４－アミノフェニル）デカフルオロペンタン、１，７－ビス（４－アミノフェニル）テトラデカフルオロヘプタン、２，２－ビス〔４－（３－アミノフェノキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス〔４－（２－アミノフェノキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）－３，５－ジメチルフェニル〕ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）－３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、パラビス（４－アミノ－２－トリフルオロメチルフェノキシ）ベンゼン、４，４’－ビス（４－アミノ－２－トリフルオロメチルフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（４－アミノ－３－トリフルオロメチルフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（４－アミノ－２－トリフルオロメチルフェノキシ）ジフェニルスルホン、４，４’－ビス（３－アミノ－５－トリフルオロメチルフェノキシ）ジフェニルスルホン、２，２－ビス〔４－（４－アミノ－３－トリフルオロメチルフェノキシ）フェニル〕ヘ

10

20

30

40

50

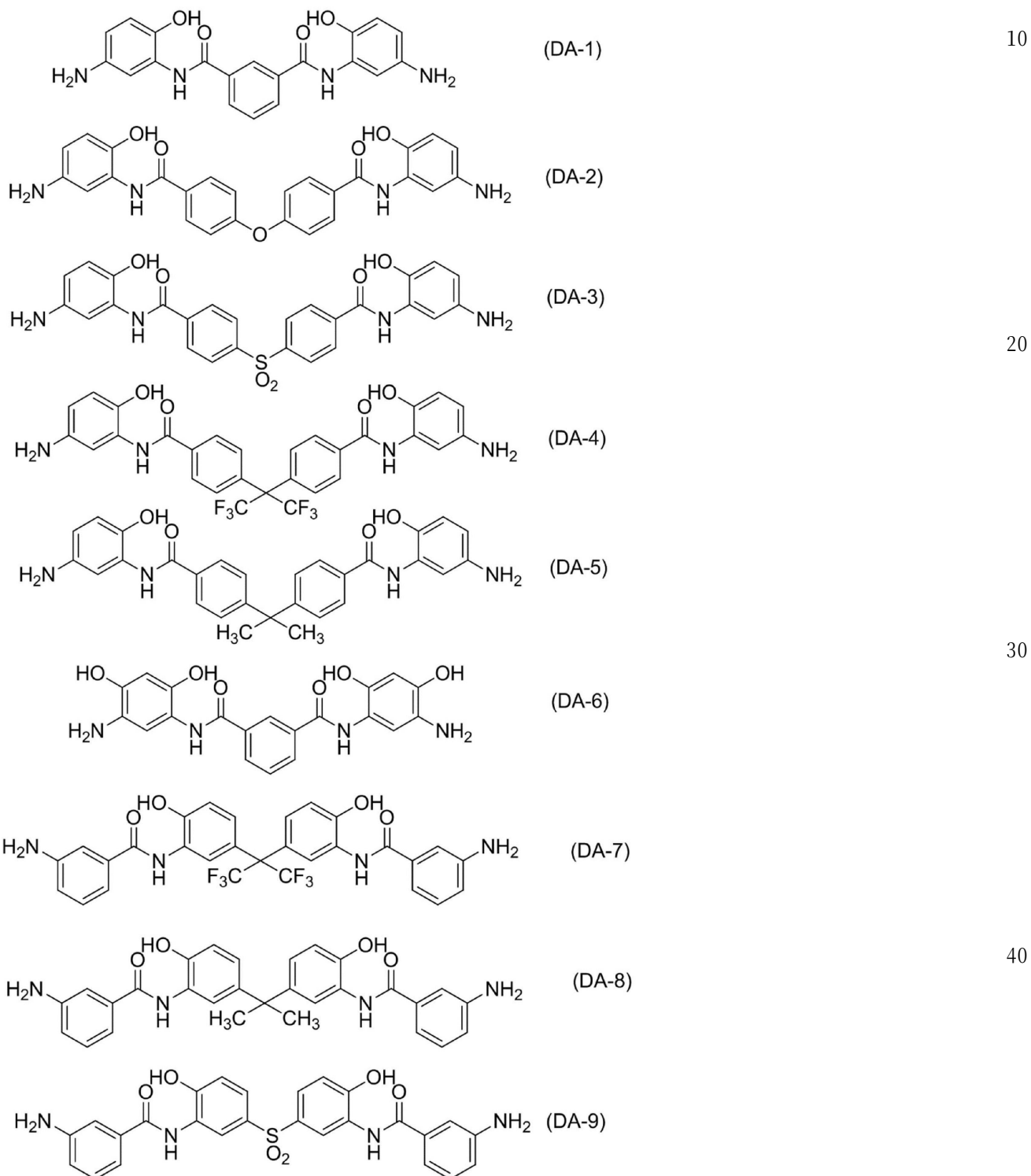
キサフルオロプロパン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2,2',5,5',6,6'-ヘキサフルオロトリジン及び4,4'-ジアミノクアテルフェニルから選ばれる少なくとも1種のジアミンが挙げられる。

【0031】

また、下記に示すジアミン(DA-1)～(DA-18)も好ましい。

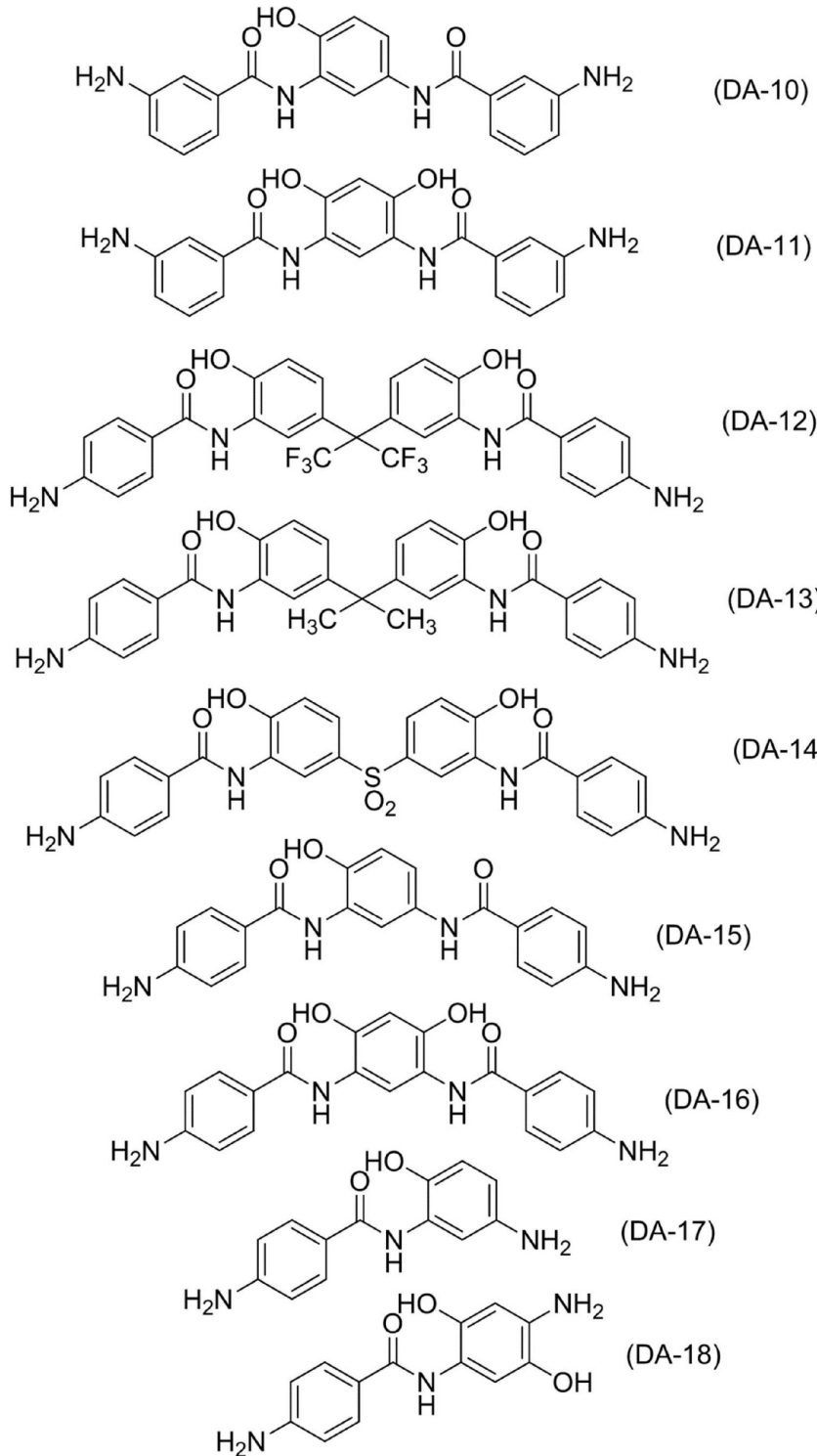
【0032】

【化7】



【0033】

【化 8】



【 0 0 3 4】

また、少なくとも2つのアルキレングリコール単位を主鎖にもつジアミンも好ましい例として挙げられる。好ましくは、エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖のいずれか一方又は両方を一分子中にあわせて2つ以上含むジアミン、より好ましくは芳香環を含まないジアミンである。具体例としては、ジェファーミン（登録商標）KH-511、ジェファーミン（登録商標）ED-600、ジェファーミン（登録商標）ED-900、ジェファーミン（登録商標）ED-2003、ジェファーミン（登録商標）EDR-148、ジェファーミン（登録商標）EDR-176、D-200、D-400、D-2000、D-4000（以上商品名、HUNTSMAN社製）、1-（2-（2-（2-アミ

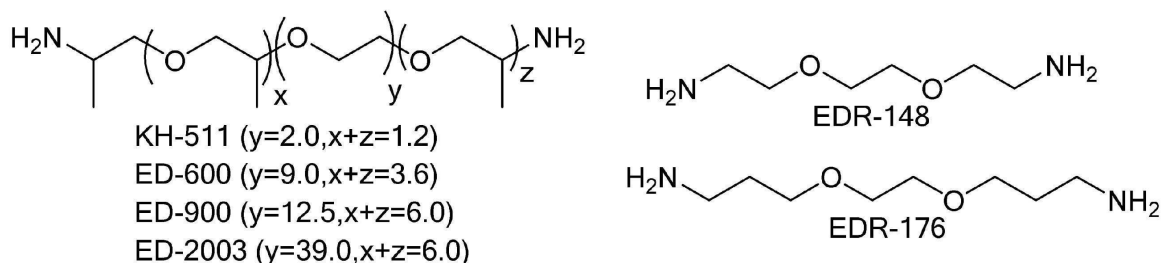
ノプロポキシ) エトキシ) プロポキシ) プロパン-2-アミン、1-(1-(1-(2-アミノプロポキシ) プロパン-2-イル) オキシ) プロパン-2-アミンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0035】

ジェファーマン(登録商標) KH-511、ジェファーマン(登録商標) ED-600、ジェファーマン(登録商標) ED-900、ジェファーマン(登録商標) ED-2003、ジェファーマン(登録商標) EDR-148、ジェファーマン(登録商標) EDR-176の構造を以下に示す。

【0036】

【化9】



【0037】

上記において、 x 、 y 、 z は算術平均値である。

【0038】

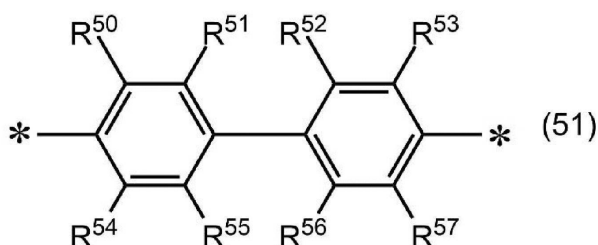
式(1)における R^{111} は、得られる硬化膜の柔軟性の観点から、 $-Ar^0-L^0-Ar^0-$ で表されることが好ましい。 Ar^0 は、それぞれ独立に、芳香族炭化水素基(炭素数6~22が好ましく、6~18がより好ましく、6~10が特に好ましい)であり、フェニレン基が好ましい。 L^0 は、単結合、若しくは、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NHCO-$ 、又は、これらを2以上組み合わせた基を表す。 L^0 の好ましい範囲は、上述のAと同義である。

【0039】

式(1)における R^{111} は、 i 線透過率の観点から下記式(51)又は式(61)で表される2価の有機基であることが好ましい。特に、 i 線透過率、入手のし易さの観点から式(61)で表される2価の有機基であることがより好ましい。

【0040】

【化10】



【0041】

式(51)中、 $R^{50} \sim R^{57}$ はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は1価の有機基であり、 $R^{50} \sim R^{57}$ の少なくとも1つはフッ素原子、メチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、又は、トリフルオロメチル基であり、*はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す。

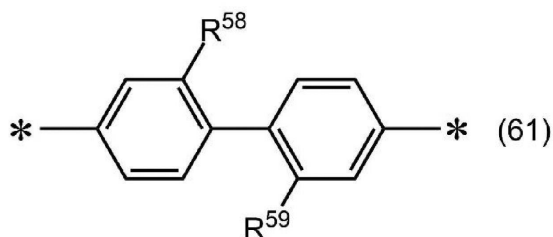
【0042】

$R^{50} \sim R^{57}$ の1価の有機基としては、炭素数1~10(好ましくは炭素数1~6)の無置換のアルキル基、炭素数1~10(好ましくは炭素数1~6)のフッ化アルキル基等

が挙げられる。

【0043】

【化11】



10

【0044】

式(61)中、 R^{58} 及び R^{59} は、それぞれ独立にフッ素原子、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、又は、トリフルオロメチル基である。

【0045】

式(51)又は(61)の構造を与えるジアミン化合物としては、ジメチル-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、2,2'-ビス(フルオロ)-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル等が挙げられる。これらの1種を用いるか、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

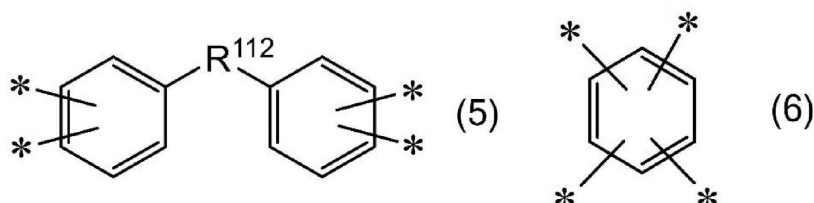
【0046】

— R^{115} —

式(1)における R^{115} は、4価の有機基を表す。4価の有機基としては、芳香環を含む4価の有機基が好ましく、下記式(5)又は式(6)で表される基がより好ましい。

【0047】

【化12】



30

【0048】

R^{112} は、Aと同義であり、好ましい範囲も同じである。*はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す。

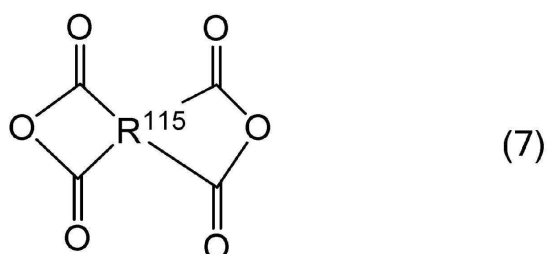
【0049】

式(1)における R^{115} が表す4価の有機基は、具体的には、テトラカルボン酸二無水物から酸二無水物基を除去した後に残存するテトラカルボン酸残基などが挙げられる。テトラカルボン酸二無水物は、1種のみ用いてもよいし、2種以上用いてもよい。テトラカルボン酸二無水物は、下記式(7)で表される化合物が好ましい。

40

【0050】

【化13】



50

【0051】

R^{115} は、4価の有機基を表す。 R^{115} は式(1)の R^{115} と同義である。

【0052】

テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸、ピロメリット酸二無水物(PMDA)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルフィド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、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ジフェニルメタン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、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,7-ナフタ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)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、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、1,3-ジフェニルヘキサフルオロプロパン-3,3,4,4-テトラカルボン酸二無水物、1,4,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ジフェニル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、1,2,4,5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,8,9,10-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、並びに、これらの炭素数1~6のアルキル誘導体及び炭素数1~6のアルコキシ誘導体から選ばれる少なくとも1種が例示される。

【0053】

また、下記に示すテトラカルボン酸二無水物(DAA-1)~(DAA-5)も好ましい例として挙げられる。

【0054】

10

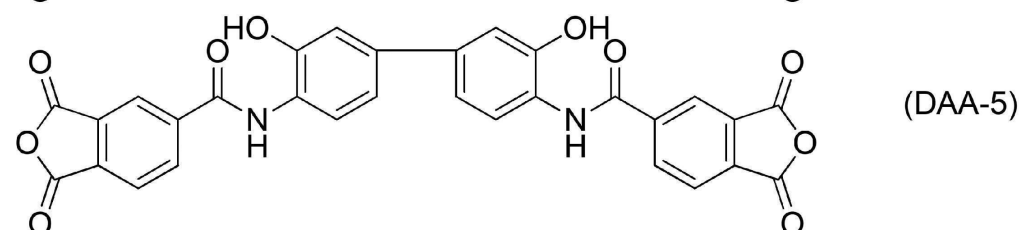
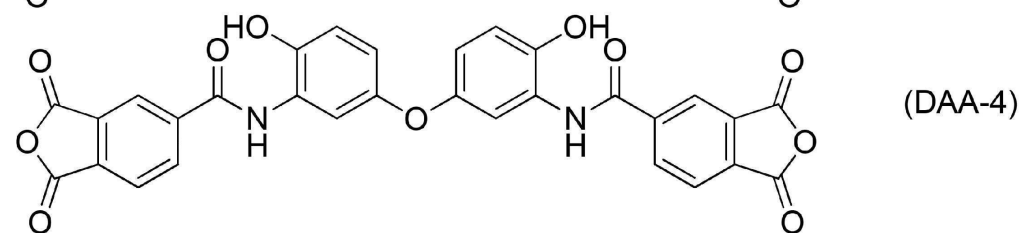
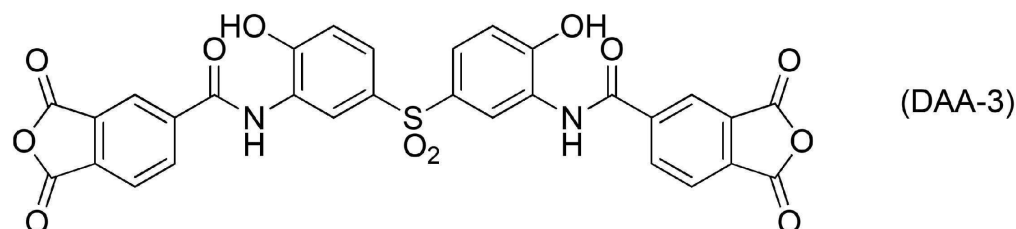
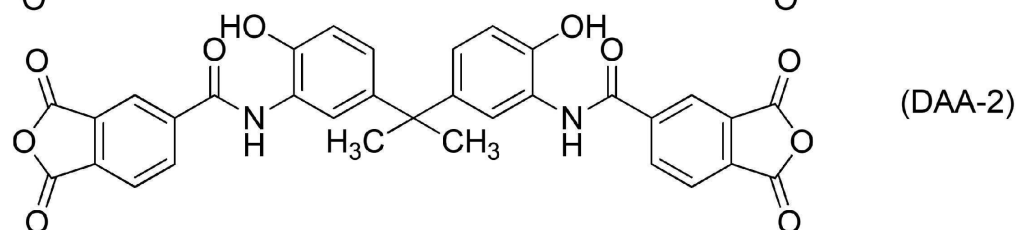
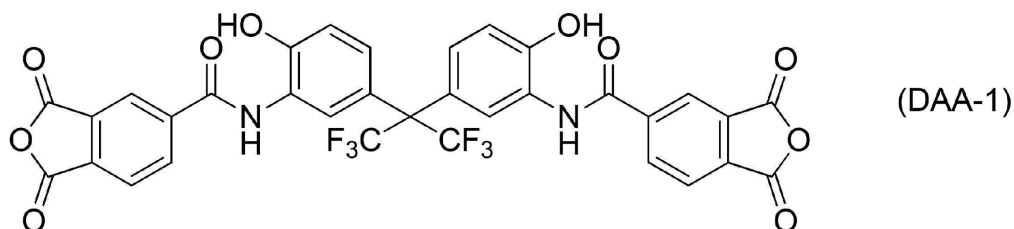
20

30

40

50

【化 14】



【0055】

— R^{113} 及び R^{114} —

式(1)における R^{113} 及び R^{114} はそれぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表し、 R^{123} 及び R^{124} の少なくとも一方は、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含む。

置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を有する基としては、上述の式(S-1)で表される基が好ましい。

R^{123} 及び R^{124} の少なくとも一方が上述の式(S-1)で表される基である場合、式(S-1)における*は、式(1)における A^1 又は A^2 との結合部位を表す。

【0056】

R^{113} 及び R^{114} のうち、一方は置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含まなくともよい。

R^{113} 及び R^{114} のうち、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含まない場合、 R^{113} 及び R^{114} のうち、一方は、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環以外のエチレン性不飽和結合を有する基であってもよいが、エチレン性不飽和結合を有しない基であることが好ましい。

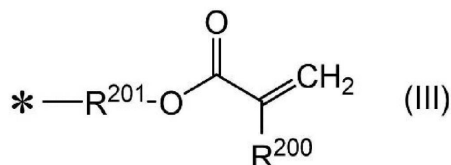
【0057】

R^{113} 及び R^{114} における置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環以外

のエチレン性不飽和結合を有する基としては、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロイル基、下記式（Ⅲ）で表される基などが挙げられる。

【0058】

【化15】



10

【0059】

式（Ⅲ）中、 R^{200} は、水素原子又はメチル基を表し、メチル基が好ましい。

【0060】

式（Ⅲ）中、 R^{201} は、炭素数2～12のアルキレン基、 $\text{—CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{—}$ 又は炭素数4～30の（ポリ）オキシアルキレン基（アルキレン基としては炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい；繰り返し数は1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい）を表す。なお、（ポリ）オキシアルキレン基とは、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基を意味する。

好適な R^{201} の例は、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、1,2-ブタンジイル基、1,3-ブタンジイル基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、ドデカメチレン基、 $\text{—CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{—}$ が挙げられ、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、 $\text{—CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{—}$ がより好ましい。

20

特に好ましくは、 R^{200} がメチル基で、 R^{201} がエチレン基である。

式（Ⅲ）中、*は他の構造との結合部位を表す。

【0061】

R^{113} 及び R^{114} におけるエチレン性不飽和結合を有しない基としては、1、2又は3つの、好ましくは1つの酸基を有する、脂肪族基、芳香族基及びアリールアルキル基などが挙げられる。具体的には、酸基を有する炭素数6～20の芳香族基、酸基を有する炭素数7～25のアリールアルキル基が挙げられる。より具体的には、酸基を有するフェニル基及び酸基を有するベンジル基が挙げられる。酸基は、ヒドロキシ基が好ましい。すなわち、 R^{113} 又は R^{114} はヒドロキシ基を有する基であることが好ましい。

30

R^{113} 及び R^{114} におけるエチレン性不飽和結合を有しない基としては、現像液の溶解度を向上させる置換基が好ましく用いられる。

【0062】

R^{113} 又は R^{114} が、水素原子、2-ヒドロキシベンジル、3-ヒドロキシベンジル及び4-ヒドロキシベンジルであることが、水性現像液に対する溶解性の点からは、より好ましい。

【0063】

有機溶剤への溶解度の観点からは、 R^{113} 及び R^{114} におけるエチレン性不飽和結合を有しない基は、1価の有機基であることが好ましい。1価の有機基としては、直鎖又は分岐のアルキル基、環状アルキル基、芳香族基が好ましく、芳香族基で置換されたアルキル基がより好ましい。

40

【0064】

アルキル基の炭素数は1～30が好ましい（環状の場合は3以上）。アルキル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよい。直鎖又は分岐のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1-エチルペンチル基、及び2-エチルヘキシル基が挙げられる。環状のアルキル基は、単環の環状のアルキル基であ

50

ってもよく、多環の環状のアルキル基であってもよい。単環の環状のアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基及びシクロオクチル基が挙げられる。多環の環状のアルキル基としては、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基、カンフェニル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、カンホロイル基、ジシクロヘキシル基及びピネニル基が挙げられる。また、芳香族基で置換されたアルキル基としては、次に述べる芳香族基で置換された直鎖アルキル基が好ましい。

【0065】

芳香族基としては、具体的には、置換又は無置換の芳香族炭化水素基（基を構成する環状構造としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フルオレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、インダセン環、ペリレン環、ペンタセン環、アセナフテン環、フェナントレン環、アントラセン環、ナфтаセン環、クリセン環、トリフェニレン環等が挙げられる）、又は、置換若しくは無置換の芳香族複素環基（基を構成する環状構造としては、フルオレン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチン環、フェノチアジン環又はフェナジン環）である。

【0066】

また、ポリイミド前駆体は、繰返し単位中にフッ素原子を有することも好ましい。ポリイミド前駆体中のフッ素原子含有量は10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましい。上限は特にないが50質量%以下が实际的である。

【0067】

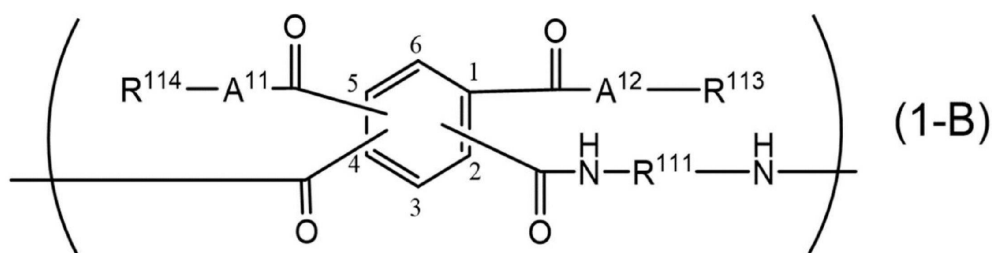
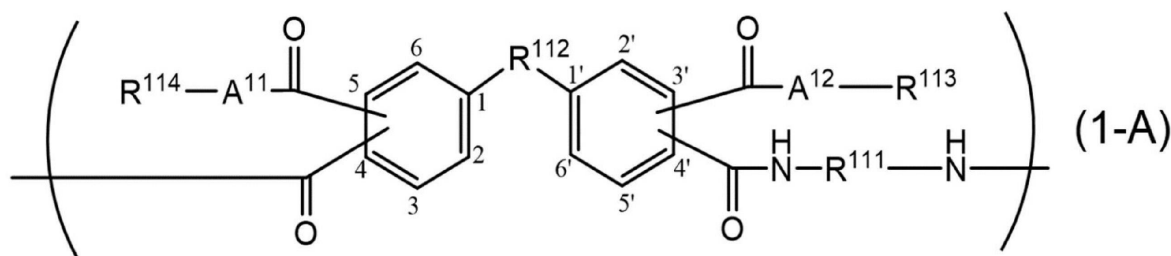
また、基材との密着性を向上させる目的で、シロキサン構造を有する脂肪族基を式(1)で表される繰返し単位に共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(パラアミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサンなどが挙げられる。

【0068】

式(1)で表される繰返し単位は、式(1-A)又は式(1-B)で表される繰返し単位であることが好ましい。

【0069】

【化16】



10

20

30

40

50

【0070】

A^{11} 及び A^{12} は、酸素原子又は $-NH-$ を表し、 R^{111} 及び R^{112} は、それぞれ独立に、2 価の有機基を表し、 R^{113} 及び R^{114} は、それぞれ独立に、水素原子又は 1 価の有機基を表し、 R^{113} 及び R^{114} の少なくとも一方は、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含む。

【0071】

A^{11} 、 A^{12} 、 R^{111} 、 R^{113} 及び R^{114} の好ましい範囲は、それぞれ、式 (1) における A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} 及び R^{114} の好ましい範囲と同義である。

【0072】

R^{112} の好ましい範囲は、式 (5) における R^{112} と同義であり、中でも酸素原子であることがより好ましい。

10

【0073】

式中のカルボニル基のベンゼン環への結合位置は、式 (1-A) において、4, 5, 3', 4' であることが好ましい。式 (1-B) においては、1, 2, 4, 5 であることが好ましい。

【0074】

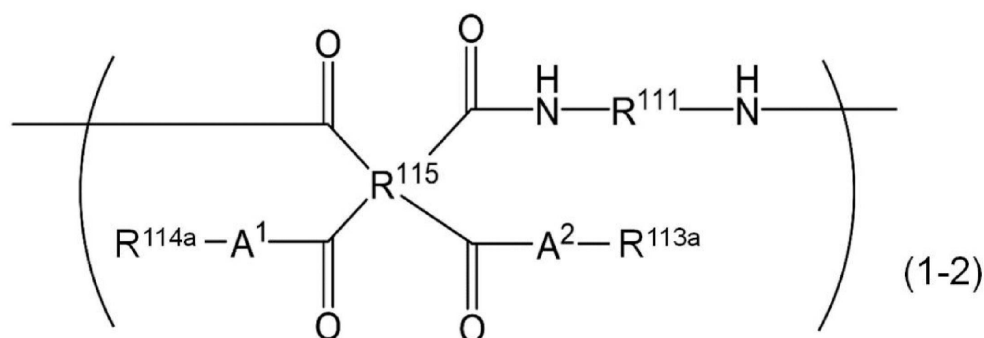
ポリイミド前駆体において、式 (1) で表される繰返し単位は 1 種であってもよいが、2 種以上であってもよい。また、式 (1) で表される繰返し単位の構造異性体を含んでもよい。また、ポリイミド前駆体は、上記の式 (1) の繰返し単位のほかに、他の種類の繰返し単位も含んでもよい。

20

【0075】

他の種類の繰返し単位の例としては、下記式 (1-2) で表される繰返し単位が挙げられる。

【化 17】



30

式 (1-2) 中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立に酸素原子又は $-NH-$ を表し、 R^{111} は、2 価の有機基を表し、 R^{115} は、4 価の有機基を表し、 R^{113a} 及び R^{114a} は、それぞれ独立に、水素原子又は 1 価の有機基を表し、 R^{113a} 及び R^{114a} は、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含まない。

【0076】

式 (1-2) 中、 A^1 、 A^2 、 R^{111} 、及び、 R^{115} はそれぞれ、式 (1) 中の A^1 、 A^2 、 R^{111} 、及び、 R^{115} と同義であり、好ましい態様も同様である。

40

式 (1-2) 中、 R^{113a} 、及び、 R^{114a} はそれぞれ、式 (1) 中の R^{113} 及び、 R^{114} の説明において記載した R^{113} 及び R^{114} における置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環以外のエチレン性不飽和結合を有する基、又は、 R^{113} 及び R^{114} におけるエチレン性不飽和結合を有しない基と同様の基であることが好ましく、 R^{113} 及び R^{114} におけるエチレン性不飽和結合を有しない基と同様の基であることがより好ましい。

上記 R^{113} 及び R^{114} における置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環以外のエチレン性不飽和結合を有する基、及び、上記 R^{113} 及び R^{114} におけるエチレン性不飽和結合を有しない基と同様の基の好ましい態様は上述の通りである。

50

ポリイミド前駆体は、式（１－２）で表される繰返し単位を１種単独で含んでもよいし、２種以上を含んでもよい。

【００７７】

ポリイミド前駆体の重量平均分子量（ M_w ）は、好ましくは２，０００～５００，０００であり、より好ましくは５，０００～１００，０００であり、更に好ましくは１０，０００～５０，０００である。また、数平均分子量（ M_n ）は、好ましくは８００～２５０，０００であり、より好ましくは、２，０００～５０，０００であり、更に好ましくは、４，０００～２５，０００であり、特に好ましくは、４，０００～２４，０００である。

【００７８】

ポリイミド前駆体の分子量の分散度は、１．５～３．５が好ましく、２～３がより好ましい。

10

本明細書において、分子量の分散度とは、重量平均分子量を数平均分子量により除した値（重量平均分子量／数平均分子量）をいう。

【００７９】

ポリイミド前駆体は、ジカルボン酸又はジカルボン酸誘導体とジアミンとを反応させて得られる。好ましくは、ジカルボン酸又はジカルボン酸誘導体を、ハロゲン化剤を用いてハロゲン化させた後、ジアミンと反応させて得られる。

置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を有するポリイミド前駆体を得る方法としては、下記方法が挙げられる。

（１）置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を有するテトラカルボン酸誘導体とジアミンとを反応させる方法

20

（２）テトラカルボン酸誘導体と、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を有するジアミンとを反応させる方法

（３）テトラカルボン酸誘導体と、ジアミンとを反応させた後に、得られた反応物と水酸基、エポキシ基、イソシアナト基等を有するスチレン誘導体とを反応させる方法

上記置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を有するテトラカルボン酸誘導体とジアミンは、例えば、テトラカルボン酸誘導体と、アミノ基または水酸基を有するスチレン誘導体を反応させることにより得られる。

上記置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を有するジアミンは、例えば、水酸基を有するジアミンと、イソシアナト基、エポキシ基等を有するスチレン誘導体を反応させることにより得られる

30

【００８０】

ポリイミド前駆体の製造方法では、反応に際し、有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤は１種でもよいし、２種以上でもよい。

【００８１】

有機溶剤としては、原料に応じて適宜定めることができるが、ピリジン、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、 N -メチル-２-ピロリドン及び N -エチル-２-ピロリドンが例示される。

【００８２】

ポリイミド前駆体の製造に際し、固体を析出する工程を含んでいることが好ましい。具体的には、反応液中のポリイミド前駆体を、水中に沈殿させ、テトラヒドロフラン等のポリイミド前駆体が可溶な溶剤に溶解させることによって、固体析出することができる。

40

【００８３】

〔ポリベンゾオキサゾール前駆体〕

ポリベンゾオキサゾール前駆体は、上述の式（２）で表される繰返し単位を含むことが好ましい。

【００８４】

— R^{121} —

式（２）中、 R^{121} は、２価の有機基を表す。２価の有機基としては、脂肪族基（炭素数１～２４が好ましく、１～１２がより好ましく、１～６が特に好ましい）及び芳香族基

50

(炭素数 6～22 が好ましく、6～14 がより好ましく、6～12 が特に好ましい) の少なくとも一方を含む基が好ましい。R¹²¹ を構成する芳香族基としては、上記式 (1) の R¹¹¹ の例が挙げられる。上記脂肪族基としては、直鎖の脂肪族基が好ましい。R¹²¹ は、4, 4'-オキシジベンゾイルクロリドに由来することが好ましい。

【0085】

—R¹²²—

式 (2) 中、R¹²² は、4 価の有機基を表す。4 価の有機基としては、上記式 (1) における R¹¹⁵ と同義であり、好ましい範囲も同様である。R¹²² は、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に由来することが好ましい。

【0086】

—R¹²³ 及び R¹²⁴—

R¹²³ 及び R¹²⁴ は、それぞれ独立に、水素原子又は 1 価の有機基を表し、上記式 (1) における R¹¹³ 及び R¹¹⁴ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

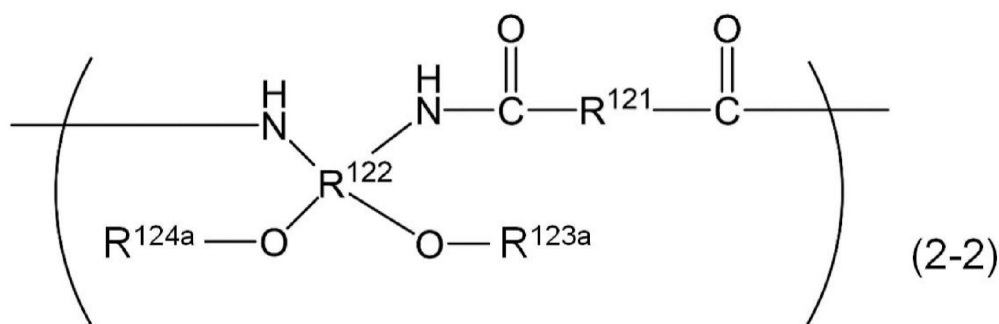
【0087】

ポリベンゾオキサゾール前駆体は上記の式 (2) の繰返し単位のほかに、他の種類の繰返し単位も含んでよい。

【0088】

他の種類の繰返し単位としては、下記式 (2-2) で表される繰返し単位が挙げられる。

【化 18】



式 (2-2) 中、R¹²¹ は、2 価の有機基を表し、R¹²² は、4 価の有機基を表し、R^{123a} 及び R^{124a} は、それぞれ独立に、水素原子又は 1 価の有機基を表し、R^{123a} 及び R^{124a} は、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含まない。

【0089】

式 (2-2) 中、R¹²¹ 及び R¹²² はそれぞれ、式 (2) 中の R¹²¹ 及び R¹²² と同義であり、好ましい態様も同様である。

式 (2-2) 中、R^{123a} 及び R^{124a} はそれぞれ、式 (1) 中の R¹¹³ 及び R¹¹⁴ の説明において記載した R¹¹³ 及び R¹¹⁴ における置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環以外のエチレン性不飽和結合を有する基、又は、R¹¹³ 及び R¹¹⁴ におけるエチレン性不飽和結合を有しない基と同様の基であることが好ましく、R¹¹³ 及び R¹¹⁴ におけるエチレン性不飽和結合を有しない基と同様の基であることがより好ましい。

上記 R¹¹³ 及び R¹¹⁴ における置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環以外のエチレン性不飽和結合を有する基、及び、上記 R¹¹³ 及び R¹¹⁴ におけるエチレン性不飽和結合を有しない基と同様の基の好ましい態様は上述の通りである。

ポリベンゾオキサゾール前駆体は、式 (2-2) で表される繰返し単位を 1 種単独で含んでもよいし、2 種以上を含んでもよい。

【0090】

また、閉環に伴う硬化膜の反りの発生を抑制できる点で、ポリベンゾオキサゾール前駆体は、下記式 (SL) で表されるジアミン残基を他の種類の繰返し単位として更に含むことが好ましい。

10

20

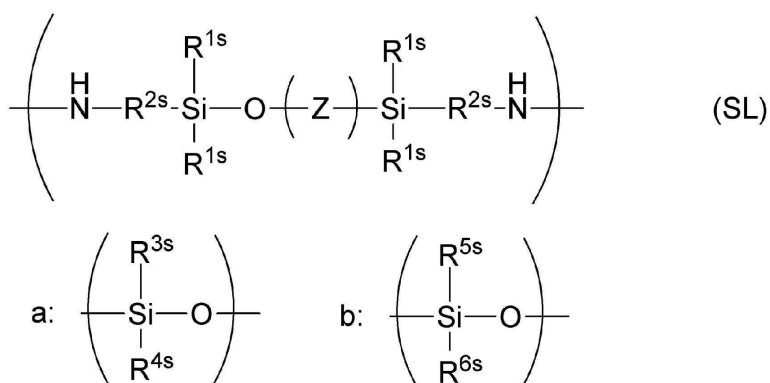
30

40

50

【0091】

【化19】



10

【0092】

Zは、a構造とb構造を有し、 R^{1s} は水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基（好ましくは炭素数1～6、より好ましくは炭素数1～3）であり、 R^{2s} は炭素数1～10の炭化水素基（好ましくは炭素数1～6、より好ましくは炭素数1～3）であり、 R^{3s} 、 R^{4s} 、 R^{5s} 、 R^{6s} のうち少なくとも1つは芳香族基（好ましくは炭素数6～22、より好ましくは炭素数6～18、特に好ましくは炭素数6～10）で、残りは水素原子又は炭素数1～30（好ましくは炭素数1～18、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～6）の有機基で、それぞれ同一でも異なってもよい。a構造及びb構造の重合は、ブロック重合でもランダム重合でもよい。Z部分において、好ましくは、a構造は5～95モル%、b構造は95～5モル%であり、a+bは100モル%である。

20

【0093】

式(SL)中、好ましいZとしては、b構造中の R^{5s} 及び R^{6s} がフェニル基であるものが挙げられる。また、式(SL)で示される構造の分子量は、400～4,000であることが好ましく、500～3,000がより好ましい。分子量は、一般的に用いられるゲル浸透クロマトグラフィによって求めることができる。上記分子量を上記範囲とすることで、ポリベンゾオキサゾール前駆体の脱水閉環後の弾性率を下げ、反りを抑制できる効果と溶解性を向上させる効果を両立することができる。

30

【0094】

ポリベンゾオキサゾール前駆体が、他の種類の繰返し単位として式(SL)で表されるジアミン残基を含む場合、硬化性樹脂組成物のアルカリ可溶性を向上させる点で、更に、テトラカルボン酸二無水物から酸二無水物基の除去後に残存するテトラカルボン酸残基を繰返し単位として含むことが好ましい。このようなテトラカルボン酸残基の例としては、式(1)中の R^{115} の例が挙げられる。

【0095】

ポリベンゾオキサゾール前駆体の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは2,000～500,000であり、より好ましくは5,000～100,000であり、更に好ましくは10,000～50,000である。また、数平均分子量(Mn)は、好ましくは800～250,000であり、より好ましくは、2,000～50,000であり、更に好ましくは、4,000～25,000である。

40

【0096】

ポリベンゾオキサゾール前駆体の分子量の分散度は、1.5～3.5が好ましく、2～3がより好ましい。

【0097】

本発明の硬化性樹脂組成物における、特定複素環含有ポリマー前駆体の含有量は、硬化性樹脂組成物の全固形分に対し20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることが更に好ましく、50質量%以上で

50

あることが一層好ましく、60質量%以上であることがより一層好ましく、70質量%以上であることが更に一層好ましい。また、本発明の硬化性樹脂組成物における、特定複素環含有ポリマー前駆体の含有量は、硬化性樹脂組成物の全固形分に対し、99.5質量%以下であることが好ましく、99質量%以下であることがより好ましく、98質量%以下であることが更に好ましく、97質量%以下であることが一層好ましく、95質量%以下であることがより一層好ましい。

【0098】

本発明の硬化性樹脂組成物は、特定複素環含有ポリマー前駆体を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0099】

<他の複素環含有ポリマー前駆体>

本発明の硬化性樹脂組成物は、上記特定複素環含有ポリマー前駆体以外の、他の複素環含有ポリマー前駆体を更に含んでもよい。

他の複素環含有ポリマー前駆体としては、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含まないポリイミド前駆体、又は、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含まないポリベンゾオキサゾール前駆体が好ましく、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含まないポリイミド前駆体がより好ましい。

【0100】

〔置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含まないポリイミド前駆体〕

置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含まないポリイミド前駆体は、上述の式(1-2)で表される繰返し単位を有することが好ましい。

【0101】

置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含まないポリイミド前駆体において、式(1-2)で表される繰返し単位は1種であってもよいが、2種以上であってもよい。また、式(1-2)で表される繰返し単位の構造異性体を含んでいてもよい。また、ポリイミド前駆体は、上記の式(1-2)で表される繰返し単位のほかに、他の種類の繰返し単位も含んでもよい。

【0102】

本発明における置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含まないポリイミド前駆体の一実施形態として、全繰返し単位の50モル%以上、更には70モル%以上、特には90モル%以上が式(1-2)で表される繰返し単位であるポリイミド前駆体が例示される。上限としては100モル%以下が实际的である。

【0103】

置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含まないポリイミド前駆体の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは2,000~500,000であり、より好ましくは5,000~100,000であり、更に好ましくは10,000~50,000である。また、数平均分子量(Mn)は、好ましくは800~250,000であり、より好ましくは、2,000~50,000であり、更に好ましくは、4,000~25,000である。

【0104】

置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含まないポリイミド前駆体の分子量の分散度は、1.5~3.5が好ましく、2~3がより好ましい。

【0105】

置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含まないポリイミド前駆体は、ジカルボン酸又はジカルボン酸誘導体とジアミンとを反応させて得られる。好ましくは、ジカルボン酸又はジカルボン酸誘導体を、ハロゲン化剤を用いてハロゲン化させた後、ジアミンと反応させて得られる。

【0106】

置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含まないポリイミド前駆体の製

10

20

30

40

50

造方法では、反応に際し、有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤は1種でもよいし、2種以上でもよい。

有機溶剤としては、原料に応じて適宜定めることができ、上述の特定複素環含有ポリマー前駆体であるポリイミド前駆体の合成に用いられる有機溶剤と同様の有機溶剤が例示される。

【0107】

置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含まないポリイミド前駆体の製造に際し、固体を析出する工程を含んでいることが好ましい。具体的には、反応液中のポリイミド前駆体を、水中に沈殿させ、テトラヒドロフラン等のポリイミド前駆体が可溶な溶剤に溶解させることによって、固体析出することができる。

【0108】

〔置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含まないポリベンゾオキサゾール前駆体〕

置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含まないポリベンゾオキサゾール前駆体は、上述の式(2-2)で表される繰返し単位を有することが好ましい。

また、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含まないポリベンゾオキサゾール前駆体は、上述の式(SL)で表されるジアミン残基を他の種類の繰返し単位として更に含むことが好ましい。

置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含まないポリベンゾオキサゾール前駆体が、他の種類の繰返し単位として式(SL)で表されるジアミン残基を含む場合、硬化性樹脂組成物のアルカリ可溶性を向上させる点で、更に、テトラカルボン酸二無水物から酸二無水物基の除去後に残存するテトラカルボン酸残基を繰返し単位として含むことが好ましい。このようなテトラカルボン酸残基の例としては、式(1)中のR¹¹⁵の例が挙げられる。

【0109】

置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含まないポリベンゾオキサゾール前駆体の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは2,000~500,000であり、より好ましくは5,000~100,000であり、更に好ましくは10,000~50,000である。また、数平均分子量(Mn)は、好ましくは800~250,000であり、より好ましくは、2,000~50,000であり、更に好ましくは、4,000~25,000である。

【0110】

置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を含まないポリベンゾオキサゾール前駆体の分子量の分散度は、1.5~3.5が好ましく、2~3がより好ましい。

【0111】

〔含有量〕

本発明の硬化性樹脂組成物が他の複素環含有ポリマー前駆体を含む場合、他の複素環含有ポリマー前駆体の含有量は、硬化性樹脂組成物の全固形分に対し20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることが更に好ましい。また、本発明の硬化性樹脂組成物における、他の複素環含有ポリマー前駆体の含有量は、硬化性樹脂組成物の全固形分に対し、99.5質量%以下であることが好ましく、99質量%以下であることがより好ましく、98質量%以下であることが更に好ましく、97質量%以下であることが一層好ましく、95質量%以下であることがより一層好ましい。

本発明の硬化性樹脂組成物は、他の複素環含有ポリマー前駆体を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0112】

<エチレン性不飽和基を分子内に2個以上有する化合物>

本発明の硬化性樹脂組成物は、エチレン性不飽和基を分子内に2個以上有する化合物を

10

20

30

40

50

含むことが好ましい。

エチレン性不飽和基を分子内に２個以上有する化合物は、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を分子内に２個以上有する化合物であることが好ましい。

【０１１３】

<置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を分子内に２個以上有する化合物>

本発明の硬化性樹脂組成物は、耐薬品性をより向上する観点からは、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を分子内に２個以上有する化合物（以下、「特定重合性化合物」ともいう。）を含むことが好ましい。

【０１１４】

〔置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環〕

本明細書において、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環とは、芳香環構造に、置換されていてもよいビニル基の二重結合中の一方の炭素原子が直接結合した構造をいう。上記芳香環は、アルキル基、ハロゲノ基等の公知の置換基を有していてもよい。

上記芳香環は、芳香族炭化水素環であっても芳香族複素環であってもよく、上記芳香族炭化水素環又は芳香族複素環には、芳香族炭化水素環若しくは脂肪族炭化水素環又は芳香族複素環若しくは脂肪族複素環が縮合していてもよい。また、これらの芳香族炭化水素環、脂肪族炭化水素環、芳香族複素環又は脂肪族複素環は、それぞれ、アルキル基、ハロゲノ基等の公知の置換基を有していてもよい。

上記置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環における芳香環は、芳香族炭化水素環であることが好ましく、ベンゼン環であることがより好ましい。

すなわち、特定重合性化合物は、上記ビニル基が直接結合した芳香環を含む基として、ビニルフェニル基を含むことが好ましい。

特定重合性化合物におけるビニル基が直接結合した芳香環の数は、２～１０が好ましく、２～６であることがより好ましく、２～４であることが更に好ましく、２又は３であることが特に好ましい。

また、特定重合性化合物は、上記ビニル基が直接結合した芳香環における芳香環におけるビニル基以外のエチレン性不飽和基を有していてもよいが、特定重合性化合物の好ましい一態様としては、上記ビニル基以外のエチレン性不飽和基を有していない態様が挙げられる。

また、特定重合性化合物におけるビニル基が直接結合した芳香環における芳香環におけるビニル基は、ラジカル重合性を有することが好ましい。

また、置換されていてもよいビニル基における置換基としては、アルキル基等が挙げられ、例えば、ビニル基におけるα水素がメチル基等により置換された態様が挙げられる。

【０１１５】

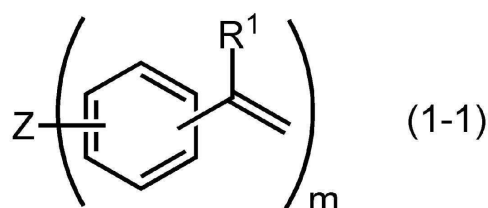
また、１ｇの特定重合性化合物における上記ビニル基の量（モル量）は、２～８mol/gであることが好ましく、３～７mol/gであることがより好ましい。

【０１１６】

〔式（１－１）で表される化合物〕

特定重合性化合物は、下記式（１－１）で表される化合物であることが好ましい。

〔化２０〕



式（１－１）中、Ｚは２価以上の飽和脂肪族炭化水素基、２価以上の不飽和脂肪族炭化水素基、２価以上の炭化水素環基、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｎ（Ｒ^Ａ）－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ

一、 $-C(R^A)=N-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、2価以上の複素環基、及び、これらが2以上結合した基よりなる群から選ばれたm価の連結基であり、 R^A は水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R^A が複数存在する場合、複数の R^A は同一であっても異なってもよく、 R^1 はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、mは2～6の整数を表す。

式(1-1)におけるベンゼン環における水素原子は、置換基により置換されていてもよい。置換基としては、本発明の目的が達成される限りにおいて特に限定されず、公知の置換基を用いることができる。また、これらの置換基を有しない態様も、本発明において好ましい態様である。

【0117】

—Z—

Zにおける2価以上の脂肪族飽和炭化水素基としては、炭素数1～100の脂肪族飽和炭化水素基であることが好ましく、炭素数2～30の脂肪族飽和炭化水素基がより好ましい。

上記2価以上の脂肪族飽和炭化水素基は、2～20価の脂肪族飽和炭化水素基であることが好ましく、2～10価の脂肪族飽和炭化水素基であることが好ましく、2～6価の脂肪族飽和炭化水素基であることがより好ましい。

また、上記2価以上の脂肪族飽和炭化水素基は、本発明の効果が得られる限りにおいて、公知の置換基を有していてもよい。

Zにおける2価以上の脂肪族不飽和炭化水素基としては、炭素数2～100の脂肪族不飽和炭化水素基であることが好ましく、炭素数2～30の脂肪族不飽和炭化水素基がより好ましい。

上記2価以上の脂肪族不飽和炭化水素基は、2～20価の脂肪族不飽和炭化水素基であることが好ましく、2～10価の脂肪族不飽和炭化水素基であることが好ましく、2～6価の脂肪族不飽和炭化水素基であることがより好ましい。

また、上記2価以上の脂肪族不飽和炭化水素基は、本発明の効果が得られる限りにおいて、公知の置換基を有していてもよい。

また、式(1-1)中、Zは2価以上の炭化水素環基及び2価以上の複素環基よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含む基であることが好ましい。

【0118】

Zにおける2価以上の炭化水素環基としては、炭化水素環から2～4個の水素原子を除いた2～4価の基が好ましい。

Zにおける2価以上の炭化水素環基における炭化水素環の環員数は、6～20であることが好ましく、6～12であることがより好ましく、6であることが更に好ましい。

Zにおける2価以上の炭化水素環基における炭化水素環としては、芳香族炭化水素環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

【0119】

Zにおける2価以上の複素環基としては、複素環から2～4個の水素原子を除いた2～4価の基が好ましい。

上記複素環における複素原子（ヘテロ原子）としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、又は、セレン原子であることが好ましい。また、複素環に環員として含まれる複素原子の数は、1～4であることが好ましい。

Zにおける2価以上の複素環基における複素環としては、芳香族複素環が好ましく、環員数が5～20の芳香族複素環が好ましく、5～20の芳香族複素環がより好ましい。上記複素環は、複数の複素環の縮合環であってもよいし、複素環と芳香族炭化水素環の縮合環であってもよい。複素環が縮合環である場合、縮合環に含まれる単環である複素環の環員数は、5～6であることが好ましい。

【0120】

分子間相互作用を向上し、耐薬品性をより向上する観点からは、Zは、2価以上の複素環基における複素環として、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール

10

20

30

40

50

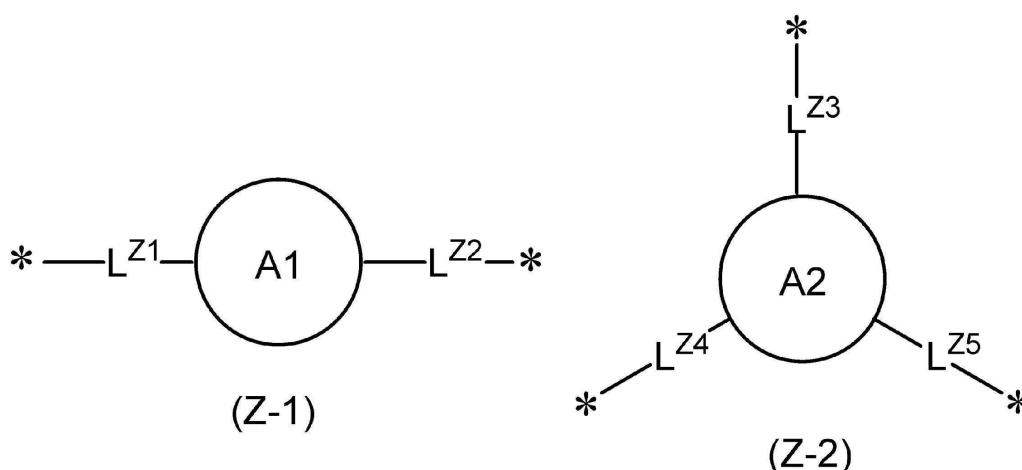
環、テトラゾール環、イソオキサゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ベンゾチアジアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キノキサリン環、フラン環、及び、チオフエン環よりなる群から選ばれた少なくとも1種の複素環を含むことが好ましく、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、イソオキサゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キノキサリン環、フラン環、及び、チオフエン環よりなる群から選ばれた少なくとも1種の複素環を含むことがより好ましい。

10

【0121】

また、Zは、下記式（Z-1）又は式（Z-2）により表される基であることが好ましい。

【化21】



20

式（Z-1）又は式（Z-2）中、A1及びA2はそれぞれ独立に、炭化水素環基又は複素環基を表し、 $L^{Z1} \sim L^{Z5}$ はそれぞれ独立に、アルキレン基、アルケニレン基、炭化水素環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^A)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(R^A)=N-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、複素環基、及び、これらが2以上結合した基よりなる群から選ばれた2価の連結基を表し、 R^A は水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R^A が複数存在する場合、複数の R^A は同一であっても異なってもよく、*はそれぞれ独立に、式（1-1）におけるベンゼン環との結合部位を表す。

30

【0122】

<<A1及びA2>>

式（Z-1）又は式（Z-2）中、A1及びA2はそれぞれ独立に、芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基であることが好ましい。

上記芳香族炭化水素環基における芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環が好ましい。

40

上記芳香族複素環基における芳香族複素環としては、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、イソオキサゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ベンゾチアジアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キノキサリン環、フラン環、又は、チオフエン環が好ましく、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、イソオキサゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キノ

50

キサリン環、フラン環、又はチオフエン環がより好ましい。

【0123】

式(1-1)又は式(1-2)中、 $L^{Z1} \sim L^{Z5}$ はそれぞれ独立に、アルキレン基、2価の芳香族炭化水素環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^A)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(R^A)=N-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、2価の芳香族複素環基、及び、これらが2以上結合した基よりなる群から選ばれた2価の連結基であることが好ましく、アルキレン基、2価の芳香族炭化水素環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^A)-$ が2以上結合した2価の連結基であることがより好ましい。

式(1-1)又は式(1-2)における R^A は上述の式(1-1)における R^A と同義であり、好ましい態様も同様である。

10

上記2価の芳香族炭化水素環基としては、フェニル基が好ましい。

上記2価の芳香族複素環基としては、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、イソオキサゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ベンゾチアジアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キノキサリン環、フラン環、又は、チオフエン環から水素原子を2つ除いた2価の芳香族複素環基が好ましく、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、イソオキサゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キノキサリン環、フラン環、又はチオフエン環から水素原子を2つ除いた2価の芳香族複素環基がより好ましい。

20

【0124】

$-R^A-$

式(1-1)中、 R^A は水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

【0125】

$-R^1-$

式(1-1)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、水素原子がより好ましい。

30

【0126】

$-m-$

式(1-1)中、 m は2～6の整数を表し、2～4の整数であることが好ましく、2又は3であることがより好ましい。

【0127】

特定重合性化合物は、 Z 中の水素原子を除く全原子数に対する sp^3 炭素の割合が0.2～0.4であることが好ましい。

ここで、 Z 中の水素原子を除く全原子数に対する sp^3 炭素の割合とは、「 Z に含まれる sp^3 炭素数/ Z 中の水素原子を除く全原子数」により算出される値である。

【0128】

40

〔分子量〕

特定重合性化合物の分子量は、例えば環化温度、揮発性等を考慮して決定すればよいが、200以上であることが好ましく、250以上であることがより好ましく、300以上であることがより好ましく、400以上であることが更に好ましい。上限としては、特に限定されないが、2,000以下であることが好ましい。

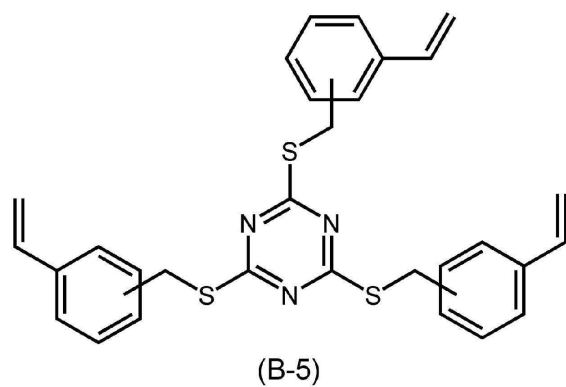
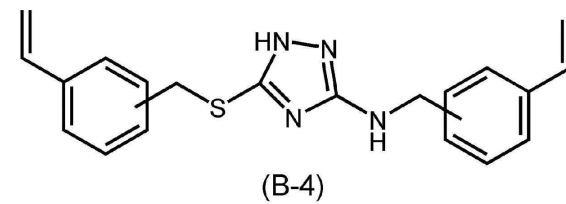
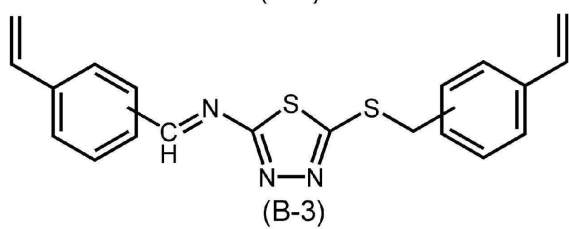
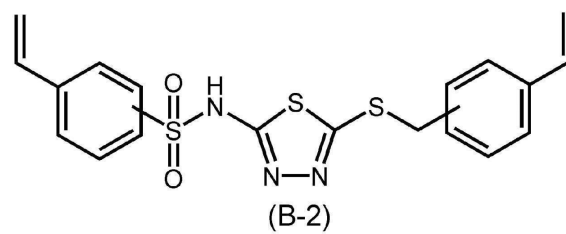
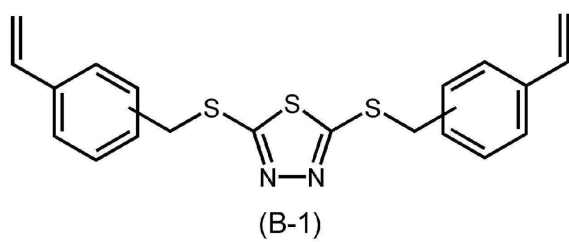
【0129】

〔具体例〕

特定重合性化合物としては、下記化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

50

【化 2 2】



10

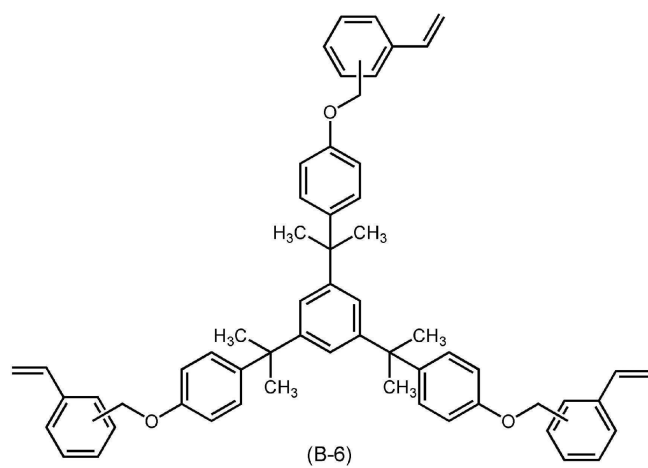
20

30

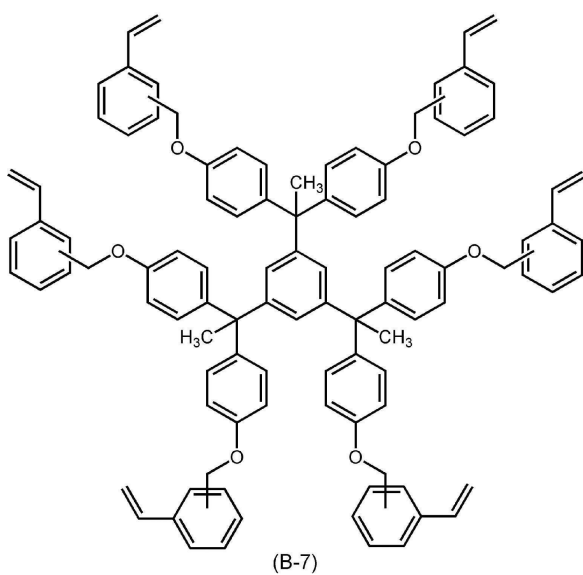
40

50

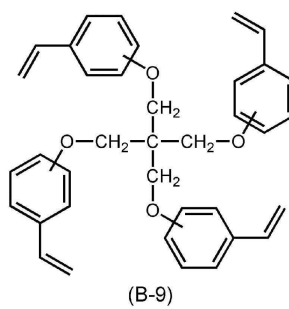
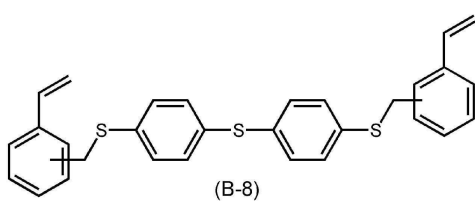
【化 2 3】



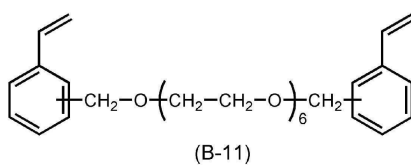
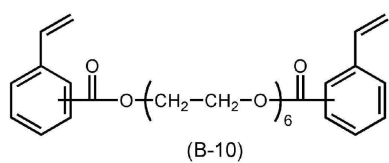
10



20



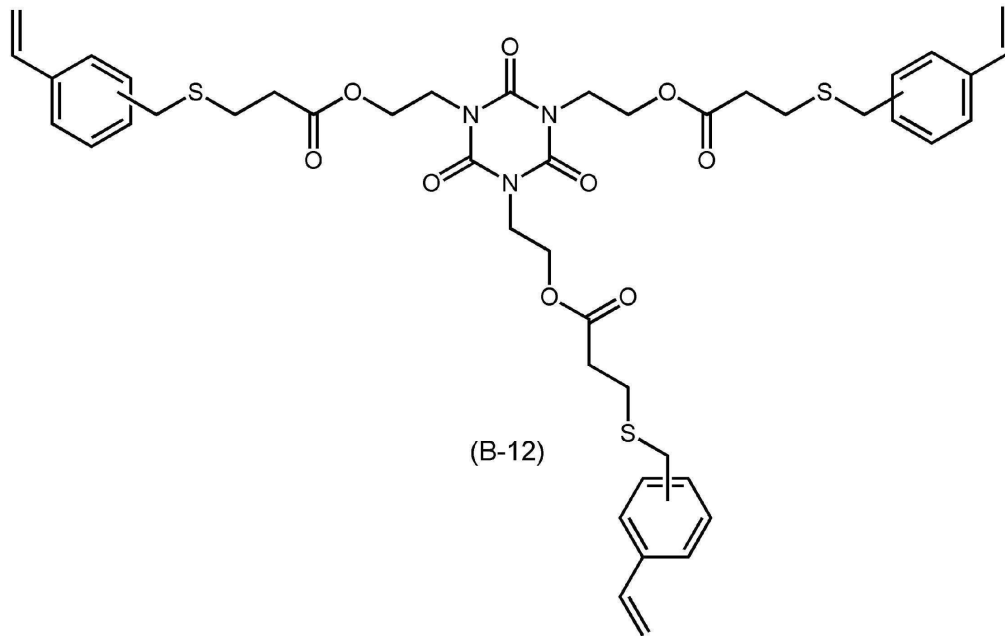
30



40

50

【化 2 4】



10

【0130】

〔合成方法〕

特定重合性化合物は、例えば、下記方法により合成される。

例えば、(B-1) ~ (B-5)、(B-8) 又は (B-12) 等の化合物は、多価メルカプト化合物に対し、ハロゲノメチルスチレンを反応させる等、公知のチオエーテル化反応により得られる。

(B-6)、(B-7)、(B-9) 又は (B-11) 等の化合物は、多価アルコール化合物に対し、ハロゲノメチルスチレン又はハロゲン化スチレンを反応させる等、公知のエーテル化反応により得られる。

(B-10) 等の化合物は、多価アルコール化合物に対し、ビニル安息香酸ハライドを反応させるなど、公知のエステル化反応により得られる。

20

30

【0131】

〔含有量〕

本発明の硬化性樹脂組成物が特定重合性化合物を含む場合、特定重合性化合物の含有量は、硬化性樹脂組成物の保存安定性及び得られる硬化膜の破断伸びを向上する等の観点からは、硬化性樹脂組成物の全固形分に対し、0.005 ~ 50 質量%であることが好ましい。下限は、0.05 質量%以上がより好ましく、0.5 質量%以上が更に好ましく、1 質量%以上が特に好ましく、3 質量%以上が最も好ましい。

上記含有量の上限は、硬化膜の機械特性の観点からは、40 質量%以下がより好ましく、30 質量%以下が更に好ましく、20 質量%以下が特に好ましい。

本発明の硬化性樹脂組成物は、特定重合性化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

40

【0132】

<他の多官能重合性化合物>

エチレン性不飽和基を分子内に2個以上有する化合物は、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環以外のエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物（「他の多官能重合性化合物」ともいう。）であってもよい。

他の多官能重合性化合物は、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を1つ有していてもよく、置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を有していなくてもよい。

置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環を2つ以上有し、かつ、置換され

50

ていてもよいビニル基が直接結合した芳香環以外のエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物は、上述の特定重合性化合物に該当し、他の多官能重合性化合物には該当しないものとする。

【0133】

他の多官能重合性化合物におけるエチレン性不飽和基を有する基としては、ビニル基、アリル基、ビニルフェニル基、(メタ)アクリロイル基等が挙げられ、これらの中でも、(メタ)アクリロイル基が好ましく、反応性の観点からは、(メタ)アクリロキシ基がより好ましい。

【0134】

他の多官能重合性化合物におけるエチレン性不飽和基を有する基の数は、1個でもよく、2個以上でもよいが、3個以上であることが好ましい。上限は、15個以下が好ましく、10個以下がより好ましく、8個以下が更に好ましい。

10

【0135】

他の多官能重合性化合物の分子量は、2,000以下が好ましく、1,500以下がより好ましく、900以下が更に好ましい。他の多官能重合性化合物の分子量の下限は、100以上が好ましい。

【0136】

現像性の観点から、他の多官能重合性化合物は2官能以上の多官能重合性化合物を少なくとも1種含むことが好ましく、3官能以上の多官能重合性化合物を少なくとも1種含むことがより好ましい。また、2官能の多官能重合性化合物と3官能以上の多官能重合性化合物との混合物であってもよい。

20

2官能の多官能重合性化合物とは、上述のエチレン性不飽和基を有する基を2個有する他官能重合性化合物をいう。

【0137】

他の多官能重合性化合物の具体例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)やそのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、及び不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類である。また、ヒドロキシ基やアミノ基、スルファニル基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類又はエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更に、ハロゲノ基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。具体例としては、特開2016-027357号公報の段落0113~0122の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

30

40

【0138】

また、他の多官能重合性化合物は、常圧下で100℃以上の沸点を持つ化合物も好ましい。その例としては、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後、(メタ)アクリレート化し

50

た化合物、特公昭48-041708号公報、特公昭50-006034号公報、特開昭51-037193号各公報に記載されているようなウレタン（メタ）アクリレート類、特開昭48-064183号、特公昭49-043191号、特公昭52-030490号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレート及びこれらの混合物を挙げることができる。また、特開2008-292970号公報の段落0254～0257に記載の化合物も好適である。また、多官能カルボン酸にグリシジル（メタ）アクリレート等の環状エーテル基とエチレン性不飽和結合を有する化合物を反応させて得られる多官能（メタ）アクリレートなども挙げることができる。

【0139】

また、上述以外の好ましい他の多官能重合性化合物として、特開2010-160418号公報、特開2010-129825号公報、特許第4364216号公報等に記載される、フルオレン環を有し、エチレン性不飽和結合を有する基を2個以上有する化合物や、カルド樹脂も使用することが可能である。

【0140】

更に、その他の例としては、特公昭46-043946号公報、特公平01-040337号公報、特公平01-040336号公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平02-025493号公報に記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、特開昭61-022048号公報に記載のペルフルオロアルキル基を含む化合物を用いることもできる。更に日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300～308ページ（1984年）に光重合性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0141】

上記のほか、特開2015-034964号公報の段落0048～0051に記載の化合物、国際公開第2015/199219号の段落0087～0131に記載の化合物も好ましく用いることができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

【0142】

また、特開平10-062986号公報において式（1）及び式（2）としてその具体例と共に記載の、多官能アルコールにエチレンオキシサイドやプロピレンオキシサイドを付加させた後に（メタ）アクリレート化した化合物も、他の多官能重合性化合物として用いることができる。

【0143】

更に、特開2015-187211号公報の段落0104～0131に記載の化合物も他の多官能重合性化合物として用いることができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

【0144】

他の多官能重合性化合物としては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としては KAYARAD D-330；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては KAYARAD D-320；日本化薬（株）製、A-TMMT：新中村化学工業（株）製）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としては KAYARAD D-310；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としては KAYARAD DPHA；日本化薬（株）製、A-DPH；新中村化学工業社製）、及びこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコール残基又はプロピレングリコール残基を介して結合している構造が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。

【0145】

他の多官能重合性化合物の市販品としては、例えばサートマー社製のエチレンオキシ鎖を4個有する4官能アクリレートであるSR-494、エチレンオキシ鎖を4個有する2官能メタクリレートであるサートマー社製のSR-209、231、239、日本化薬（株）製のペンチレンオキシ鎖を6個有する6官能アクリレートであるDPCA-60、イ

10

20

30

40

50

ソブチレンオキシ鎖を3個有する3官能アクリレートであるTPA-330、ウレタンオリゴマーUAS-10、UAB-140（日本製紙社製）、NKエステルM-40G、NKエステル4G、NKエステルM-9300、NKエステルA-9300、UA-7200（新中村化学工業社製）、DPHA-40H（日本化薬（株）製）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（共栄社化学社製）、ブレンマーPME400（日油（株）製）などが挙げられる。

【0146】

他の多官能重合性化合物としては、特公昭48-041708号公報、特開昭51-037193号公報、特公平02-032293号公報、特公平02-016765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-049860号公報、特公昭56-017654号公報、特公昭62-039417号公報、特公昭62-039418号公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、ラジカル重合性化合物として、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平01-105238号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する化合物を用いることもできる。

【0147】

他の多官能重合性化合物は、カルボキシ基、リン酸基等の酸基を有するラジカル重合性化合物であってもよい。酸基を有するラジカル重合性化合物は、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルが好ましく、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシ基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせたラジカル重合性化合物がより好ましい。特に好ましくは、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシ基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせたラジカル重合性化合物において、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールである化合物である。市販品としては、例えば、東亜合成（株）製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、M-510、M-520などが挙げられる。

【0148】

酸基を有する他の多官能重合性化合物の好ましい酸価は、0.1～40mg KOH/gであり、特に好ましくは5～30mg KOH/gである。他の多官能重合性化合物の酸価が上記範囲であれば、製造上の取扱性に優れ、更には、現像性に優れる。また、重合性が良好である。上記酸価は、JIS K 0070：1992の記載に準拠して測定される。

【0149】

他の多官能重合性化合物を含有する場合、その含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対して、0質量%超60質量%以下であることが好ましい。下限は5質量%以上がより好ましい。上限は、50質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることが更に好ましい。

他の多官能重合性化合物は1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。2種以上を併用する場合にはその合計量が上記の範囲となることが好ましい。

【0150】

<他の重合性化合物>

本発明の硬化性樹脂組成物は、上述した特定重合性化合物、及び、他の多官能重合性化合物以外の他の重合性化合物を更に含んでもよい。

他の重合性化合物としては、単官能ラジカル重合性化合物；ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を有する化合物；エポキシ化合物；オキセタン化合物；ベンゾオキサジン化合物が挙げられる。

【0151】

〔単官能ラジカル重合性化合物〕

本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化膜の弾性率制御に伴う反り抑制の観点から、単官能ラジカル重合性化合物を更に含んでもよい。単官能ラジカル重合性化合物としては、n-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、カルビトール（

10

20

30

40

50

メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、グリシジル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸誘導体、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等のN-ビニル化合物類、アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル化合物類等が好ましく用いられる。単官能ラジカル重合性化合物としては、露光前の揮発を抑制するため、常圧下で100℃以上の沸点を持つ化合物も好ましい。

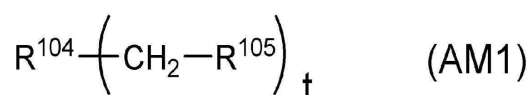
【0152】

〔ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を有する化合物〕

ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を有する化合物としては、下記式 (AM1)、(AM4) 又は (AM5) で示される化合物が好ましい。

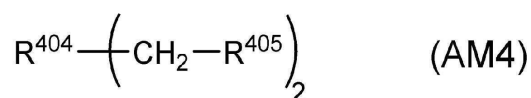
【0153】

【化25】



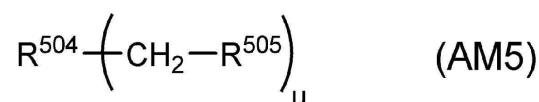
(式中、tは、1～20の整数を示し、 R^{104} は炭素数1～200のt価の有機基を示し、 R^{105} は、 $-OR^{106}$ 又は、 $-OCO-R^{107}$ で示される基を示し、 R^{106} は、水素原子又は炭素数1～10の有機基を示し、 R^{107} は、炭素数1～10の有機基を示す。)

【化26】



(式中、 R^{404} は炭素数1～200の2価の有機基を示し、 R^{405} は、 $-OR^{406}$ 又は、 $-OCO-R^{407}$ で示される基を示し、 R^{406} は、水素原子又は炭素数1～10の有機基を示し、 R^{407} は、炭素数1～10の有機基を示す。)

【化27】



(式中uは3～8の整数を示し、 R^{504} は炭素数1～200のu価の有機基を示し、 R^{505} は、 $-OR^{506}$ 又は、 $-OCO-R^{507}$ で示される基を示し、 R^{506} は、水素原子又は炭素数1～10の有機基を示し、 R^{507} は、炭素数1～10の有機基を示す。)

【0154】

式 (AM4) で示される化合物の具体例としては、46DMOC、46DMOEP (以上、商品名、旭有機材工業 (株) 製)、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、dimethyloLBisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC (以上、商品名、本州化学工業 (株) 製)、NIKALAC MX-290 (商品名、(株) 三和ケミカル製)、2,6-dimethoxymethyl-4-t-butylphenol、2,6-dimethoxymethyl-p-cresol、2,6-diacetoxymethyl-p-cresolなどが挙げられる。

【0155】

また、式 (AM5) で示される化合物の具体例としては、TrimL-P、TrimL

－35XL、TML－HQ、TML－BP、TML－pp－BPF、TML－BPA、TMOM－BP、HML－TPPHBA、HML－TPHAP、HMOM－TPPHBA、HMOM－TPHAP（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、TM－BIP－A（商品名、旭有機材工業（株）製）、NIKALAC MX－280、NIKALAC MX－270、NIKALAC MW－100LM（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）が挙げられる。

【0156】

〔エポキシ化合物（エポキシ基を有する化合物）〕

エポキシ化合物としては、一分子中にエポキシ基を2以上有する化合物であることが好ましい。エポキシ基は、200℃以下で架橋反応し、かつ、架橋に由来する脱水反応が起こらないため膜収縮が起きにくい。このため、エポキシ化合物を含有することは、硬化性樹脂組成物の低温硬化及び反りの抑制に効果的である。

【0157】

エポキシ化合物は、ポリエチレンオキサイド基を含有することが好ましい。これにより、より弾性率が低下し、また反りを抑制することができる。ポリエチレンオキサイド基は、エチレンオキサイドの繰返し単位数が2以上のものを意味し、繰返し単位数が2～15であることが好ましい。

【0158】

エポキシ化合物の例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ビスフェノールF型エポキシ樹脂；プロピレングリコールジグリシジルエーテル等のアルキレングリコール型エポキシ樹脂；ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコール型エポキシ樹脂；ポリメチル（グリシジロキシプロピル）シロキサン等のエポキシ基含有シリコンなどを挙げることができるが、これらに限定されない。具体的には、エピクロン（登録商標）850－S、エピクロン（登録商標）HP－4032、エピクロン（登録商標）HP－7200、エピクロン（登録商標）HP－820、エピクロン（登録商標）HP－4700、エピクロン（登録商標）EXA－4710、エピクロン（登録商標）HP－4770、エピクロン（登録商標）EXA－859CRP、エピクロン（登録商標）EXA－1514、エピクロン（登録商標）EXA－4880、エピクロン（登録商標）EXA－4850－150、エピクロンEXA－4850－1000、エピクロン（登録商標）EXA－4816、エピクロン（登録商標）EXA－4822（以上商品名、DIC（株）製）、リカレジン（登録商標）BEO－60E（商品名、新日本理化（株））、EP－4003S、EP－4000S（以上商品名、（株）ADEKA製）などが挙げられる。この中でも、ポリエチレンオキサイド基を含有するエポキシ樹脂が、反りの抑制及び耐熱性に優れる点で好ましい。例えば、エピクロン（登録商標）EXA－4880、エピクロン（登録商標）EXA－4822、リカレジン（登録商標）BEO－60Eは、ポリエチレンオキサイド基を含有するので好ましい。

【0159】

〔オキセタン化合物（オキセタニル基を有する化合物）〕

オキセタン化合物としては、一分子中にオキセタン環を2つ以上有する化合物、3－エチル－3－ヒドロキシメチルオキセタン、1，4－ビス〔〔（3－エチル－3－オキセタニル）メトキシ〕メチル〕ベンゼン、3－エチル－3－（2－エチルヘキシルメチル）オキセタン、1，4－ベンゼンジカルボン酸－ビス〔〔（3－エチル－3－オキセタニル）メチル〕エステル等を挙げることができる。具体的な例としては、東亜合成（株）製のアロンオキセタンシリーズ（例えば、OXT－121、OXT－221、OXT－191、OXT－223）が好適に使用することができ、これらは単独で、又は2種以上混合してもよい。

【0160】

〔ベンゾオキサジン化合物（ベンゾオキサゾリル基を有する化合物）〕

ベンゾオキサジン化合物は、開環付加反応に由来する架橋反応のため、硬化時に脱ガスが発生せず、更に熱収縮を小さくして反りの発生が抑えられることから好ましい。

10

20

30

40

50

【0161】

ベンゾオキサジン化合物の好ましい例としては、B-a型ベンゾオキサジン、B-m型ベンゾオキサジン（以上、商品名、四国化成工業社製）、ポリヒドロキシスチレン樹脂のベンゾオキサジン付加物、フェノールノボラック型ジヒドロベンゾオキサジン化合物が挙げられる。これらは単独で用いるか、又は2種以上混合してもよい。

【0162】

他の重合性化合物を含有する場合、その含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対して、0質量%超60質量%以下であることが好ましい。下限は5質量%以上がより好ましい。上限は、50質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることが更に好ましい。

また、本発明の硬化性樹脂組成物は、他の重合性化合物を実質的に含まない態様とすることもできる。このような態様においては、例えば、他の重合性化合物の含有量が、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対して、0～5質量%であることが好ましく、0～1質量%であることがより好ましく、0～0.1質量%であることが更に好ましい。また、上記含有量は、0質量%であってもよい。

他の重合性化合物は1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。2種以上を併用する場合にはその合計量が上記の範囲となることが好ましい。

【0163】

＜オニウム塩＞

本発明の硬化性樹脂組成物は、オニウム塩を含むことが好ましい。

オニウム塩の種類等は特に定めるものではないが、アンモニウム塩、イミニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩又はホスホニウム塩が好ましく挙げられる。

これらの中でも、熱安定性が高い観点からはアンモニウム塩又はイミニウム塩が好ましく、ポリマーとの相溶性の観点からはスルホニウム塩、ヨードニウム塩又はホスホニウム塩が好ましい。

【0164】

また、オニウム塩はオニウム構造を有するカチオンとアニオンとの塩であり、上記カチオンとアニオンとは、共有結合を介して結合していてもよいし、共有結合を介して結合していなくてもよい。

すなわち、オニウム塩は、同一の分子構造内に、カチオン部と、アニオン部と、を有する分子内塩であってもよいし、それぞれ別分子であるカチオン分子と、アニオン分子と、がイオン結合した分子間塩であってもよいが、分子間塩であることが好ましい。また、本発明の硬化性樹脂組成物において、上記カチオン部又はカチオン分子と、上記アニオン部又はアニオン分子と、はイオン結合により結合されていてもよいし、解離していてもよい。

オニウム塩におけるカチオンとしては、アンモニウムカチオン、ピリジニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン又はホスホニウムカチオンが好ましく、テトラアルキルアンモニウムカチオン、スルホニウムカチオン及びヨードニウムカチオンよりなる群から選択される少なくとも1種のカチオンがより好ましい。

【0165】

本発明において用いられるオニウム塩は、後述する熱塩基発生剤であってもよい。

熱塩基発生剤とは、加熱により塩基を発生する化合物をいい、例えば、40℃以上に加熱すると塩基を発生する化合物等が挙げられる。

【0166】

〔アンモニウム塩〕

本発明において、アンモニウム塩とは、アンモニウムカチオンと、アニオンとの塩を意味する。

【0167】

－アンモニウムカチオン－

アンモニウムカチオンとしては、第四級アンモニウムカチオンが好ましい。

また、アンモニウムカチオンとしては、下記式（101）で表されるカチオンが好まし

10

20

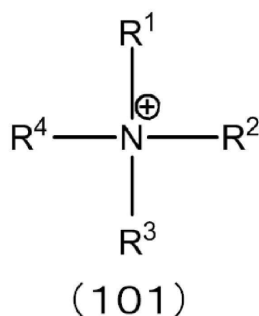
30

40

50

い。

【化 2 8】



10

式 (101) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭化水素基を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の少なくとも 2 つはそれぞれ結合して環を形成してもよい。

【0168】

式 (101) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に、炭化水素基であることが好ましく、アルキル基又はアリール基であることがより好ましく、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基又は炭素数 6 ～ 12 のアリール基であることが更に好ましい。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基等が挙げられる。

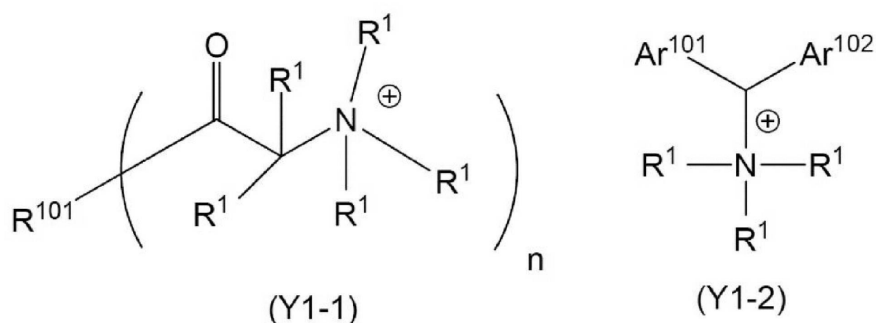
20

$\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の少なくとも 2 つはそれぞれ結合して環を形成する場合、上記環はヘテロ原子を含んでもよい。上記ヘテロ原子としては、窒素原子が挙げられる。

【0169】

アンモニウムカチオンは、下記式 (Y1-1) 及び (Y1-2) のいずれかで表されることが好ましい。

【化 2 9】



30

【0170】

式 (Y1-1) 及び (Y1-2) において、 R^{101} は、 n 価の有機基を表し、 R^1 は式 (101) における R^1 と同義であり、 Ar^{101} 及び Ar^{102} はそれぞれ独立に、アリール基を表し、 n は、1 以上の整数を表す。

40

式 (Y1-1) において、 R^{101} は、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、又は、これらが結合した構造から n 個の水素原子を除いた基であることが好ましく、炭素数 2 ～ 30 の飽和脂肪族炭化水素、ベンゼン又はナフタレンから n 個の水素原子を除いた基であることがより好ましい。

式 (Y1-1) において、 n は 1 ～ 4 であることが好ましく、1 又は 2 であることがより好ましく、1 であることが更に好ましい。

式 (Y1-2) において、 Ar^{101} 及び Ar^{102} はそれぞれ独立に、フェニル基又はナフチル基であることが好ましく、フェニル基がより好ましい。

【0171】

50

ーアニオンー

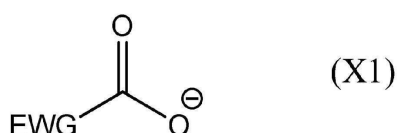
アンモニウム塩におけるアニオンとしては、カルボン酸アニオン、フェノールアニオン、リン酸アニオン及び硫酸アニオンから選ばれる１種が好ましく、塩の安定性と熱分解性を両立させられるという理由からカルボン酸アニオンがより好ましい。すなわち、アンモニウム塩は、アンモニウムカチオンとカルボン酸アニオンとの塩がより好ましい。

カルボン酸アニオンは、２個以上のカルボキシ基を持つ２価以上のカルボン酸のアニオンが好ましく、２価のカルボン酸のアニオンがより好ましい。この態様によれば、硬化性樹脂組成物の安定性、硬化性及び現像性をより向上できる。特に、２価のカルボン酸のアニオンを用いることで、硬化性樹脂組成物の安定性、硬化性及び現像性を更に向上できる。

【０１７２】

カルボン酸アニオンは、下記式（Ｘ１）で表されることが好ましい。

【化３０】



式（Ｘ１）において、EWGは、電子求引性基を表す。

【０１７３】

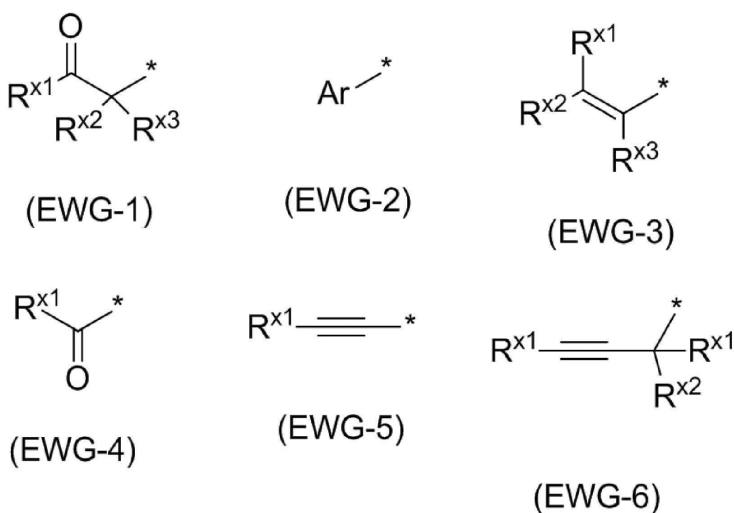
本実施形態において電子求引性基とは、ハメットの置換基定数 σ_m が正の値を示すものを意味する。ここで σ_m は、都野雄甫総説、有機合成化学協会誌第２３巻第８号（１９６５）p. ６３１－６４２に詳しく説明されている。なお、本実施形態における電子求引性基は、上記文献に記載された置換基に限定されるものではない。

σ_m が正の値を示す置換基の例としては、 CF_3 基（ $\sigma_m=0.43$ ）、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})$ 基（ $\sigma_m=0.63$ ）、 $\text{HC}\equiv\text{C}$ 基（ $\sigma_m=0.21$ ）、 $\text{CH}_2=\text{CH}$ 基（ $\sigma_m=0.06$ ）、Ac基（ $\sigma_m=0.38$ ）、 $\text{MeOC}(=\text{O})$ 基（ $\sigma_m=0.37$ ）、 $\text{MeC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}$ 基（ $\sigma_m=0.21$ ）、 $\text{PhC}(=\text{O})$ 基（ $\sigma_m=0.34$ ）、 $\text{H}_2\text{NC}(=\text{O})\text{CH}_2$ 基（ $\sigma_m=0.06$ ）などが挙げられる。なお、Meはメチル基を表し、Acはアセチル基を表し、Phはフェニル基を表す（以下、同じ）。

【０１７４】

EWGは、下記式（EWG-１）～（EWG-６）で表される基であることが好ましい。

【化３１】

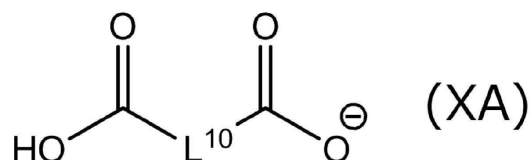


式（EWG-１）～（EWG-６）中、 $\text{R}^{\text{x}1} \sim \text{R}^{\text{x}3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を表し、Arは芳香族基を表す。

【0175】

本発明において、カルボン酸アニオンは、下記式（XA）で表されることが好ましい。

【化32】



式（XA）において、 L^{10} は、単結合、又は、アルキレン基、アルケニレン基、芳香族基、 $-\text{NR}^{\text{X}}-$ 及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれる2価の連結基を表し、 R^{X} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアリール基を表す。

【0176】

カルボン酸アニオンの具体例としては、マレイン酸アニオン、フタル酸アニオン、N-フェニルイミノニ酢酸アニオン及びシュウ酸アニオンが挙げられる。

【0177】

特定前駆体の環化が低温で行われやすく、また、硬化性樹脂組成物の保存安定性が向上しやすい観点から、本発明におけるオニウム塩は、カチオンとしてアンモニウムカチオンを含み、上記オニウム塩がアニオンとして、共役酸の pK_a （ pK_aH ）が2.5以下であるアニオンを含むことが好ましく、1.8以下であるアニオンを含むことがより好ましい。

上記 pK_a の下限は特に限定されないが、発生する塩基が中和されにくく、特定前駆体などの環化効率を良好にするという観点からは、-3以上であることが好ましく、-2以上であることがより好ましい。

上記 pK_a としては、Determination of Organic Structures by Physical Methods（著者：Brown, H. C., McDaniel, D. H., Hafliger, O., Nachod, F. C.；編纂：Braude, E. A., Nachod, F. C.；Academic Press, New York, 1955）や、Data for Biochemical Research（著者：Dawson, R. M. C. et al；Oxford, Clarendon Press, 1959）に記載の値を参照することができる。これらの文献に記載の無い化合物については、ACD/pKa（ACD/Labs製）のソフトを用いて構造式より算出した値を用いることとする。

【0178】

アンモニウム塩の具体例としては、以下の化合物を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

10

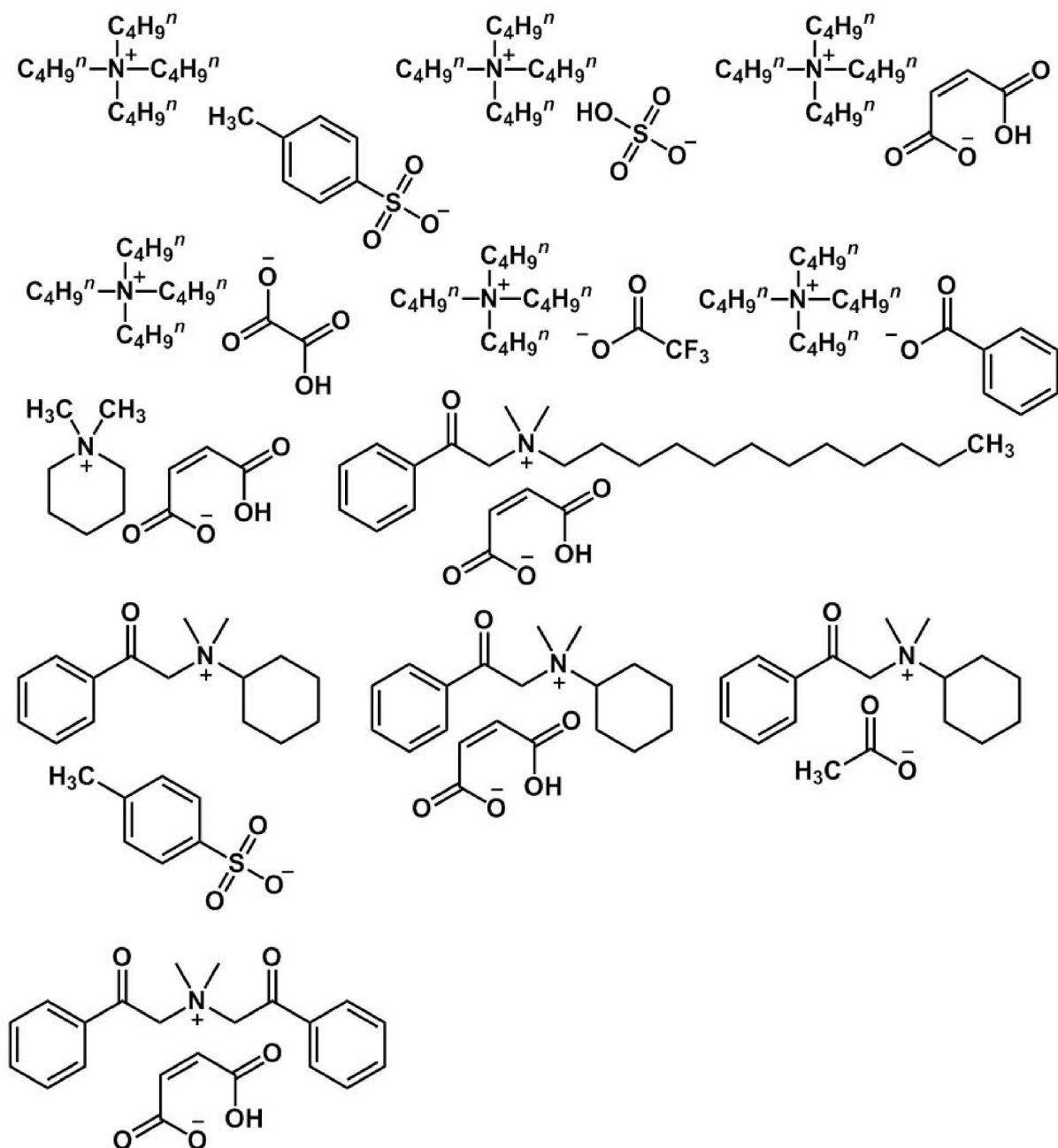
20

30

40

50

【化 3 3】



10

20

30

【0179】

〔イミニウム塩〕

本発明において、イミニウム塩とは、イミニウムカチオンと、アニオンとの塩を意味する。アニオンとしては、上述のアンモニウム塩におけるアニオンと同様のものが例示され、好ましい態様も同様である。

40

【0180】

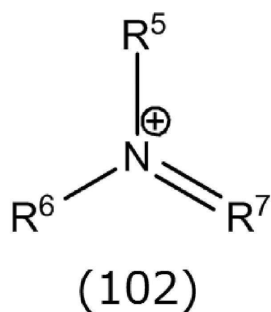
ーイミニウムカチオンー

イミニウムカチオンとしては、ピリジニウムカチオンが好ましい。

また、イミニウムカチオンとしては、下記式（102）で表されるカチオンも好ましい。

50

【化 3 4】



10

【0181】

式(102)中、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭化水素基を表し、 R^7 は炭化水素基を表し、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ の少なくとも2つはそれぞれ結合して環を形成してもよい。

式(102)中、 R^5 及び R^6 は上述の式(101)における $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ と同義であり、好ましい態様も同様である。

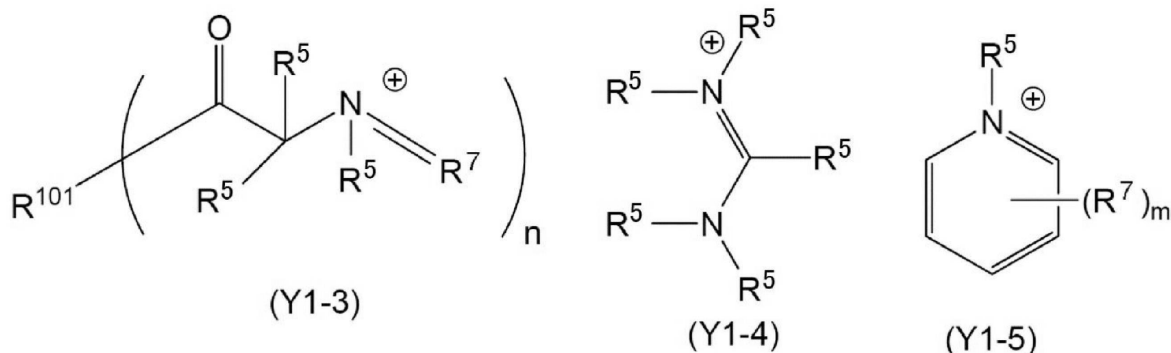
式(102)中、 R^7 は R^5 及び R^6 の少なくとも1つと結合して環を形成することが好ましい。上記環はヘテロ原子を含んでもよい。上記ヘテロ原子としては、窒素原子が挙げられる。また、上記環としてはピリジン環が好ましい。

【0182】

20

イミニウムカチオンは、下記式(Y1-3)～(Y1-5)のいずれかで表されるものであることが好ましい。

【化 3 5】



30

式(Y1-3)～(Y1-5)において、 R^{101} は、 n 価の有機基を表し、 R^5 は式(102)における R^5 と同義であり、 R^7 は式(102)における R^7 と同義であり、 n 及び m は、1以上の整数を表す。

式(Y1-3)において、 R^{101} は、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、又は、これらが結合した構造から n 個の水素原子を除いた基であることが好ましく、炭素数2～30の飽和脂肪族炭化水素、ベンゼン又はナフタレンから n 個の水素原子を除いた基であることがより好ましい。

40

式(Y1-3)において、 n は1～4であることが好ましく、1又は2であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。

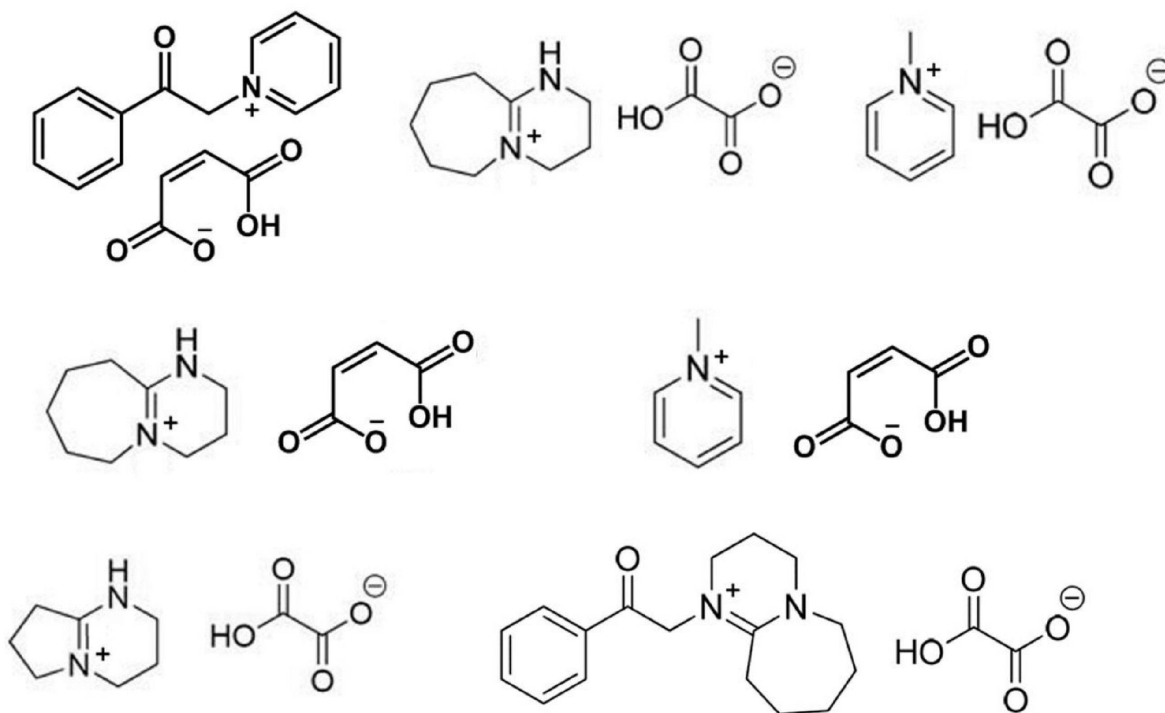
式(Y1-5)において、 m は0～4であることが好ましく、1又は2であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。

【0183】

イミニウム塩の具体例としては、以下の化合物を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

50

【化 3 6】



10

20

【 0 1 8 4】

〔スルホニウム塩〕

本発明において、スルホニウム塩とは、スルホニウムカチオンと、アニオンとの塩を意味する。アニオンとしては、上述のアンモニウム塩におけるアニオンと同様のものが例示され、好ましい態様も同様である。

【 0 1 8 5】

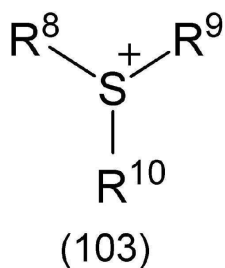
ー スルホニウムカチオン ー

スルホニウムカチオンとしては、第三級スルホニウムカチオンが好ましく、トリアリールスルホニウムカチオンがより好ましい。

30

また、スルホニウムカチオンとしては、下記式（103）で表されるカチオンが好ましい。

【化 3 7】



40

【 0 1 8 6】

式（103）中、 $R^8 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に炭化水素基を表す。

$R^8 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基であることが好ましく、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基であることがより好ましく、炭素数6～12のアリール基であることが更に好ましく、フェニル基であることが更に好ましい。

$R^8 \sim R^{10}$ は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基等が挙げられ

50

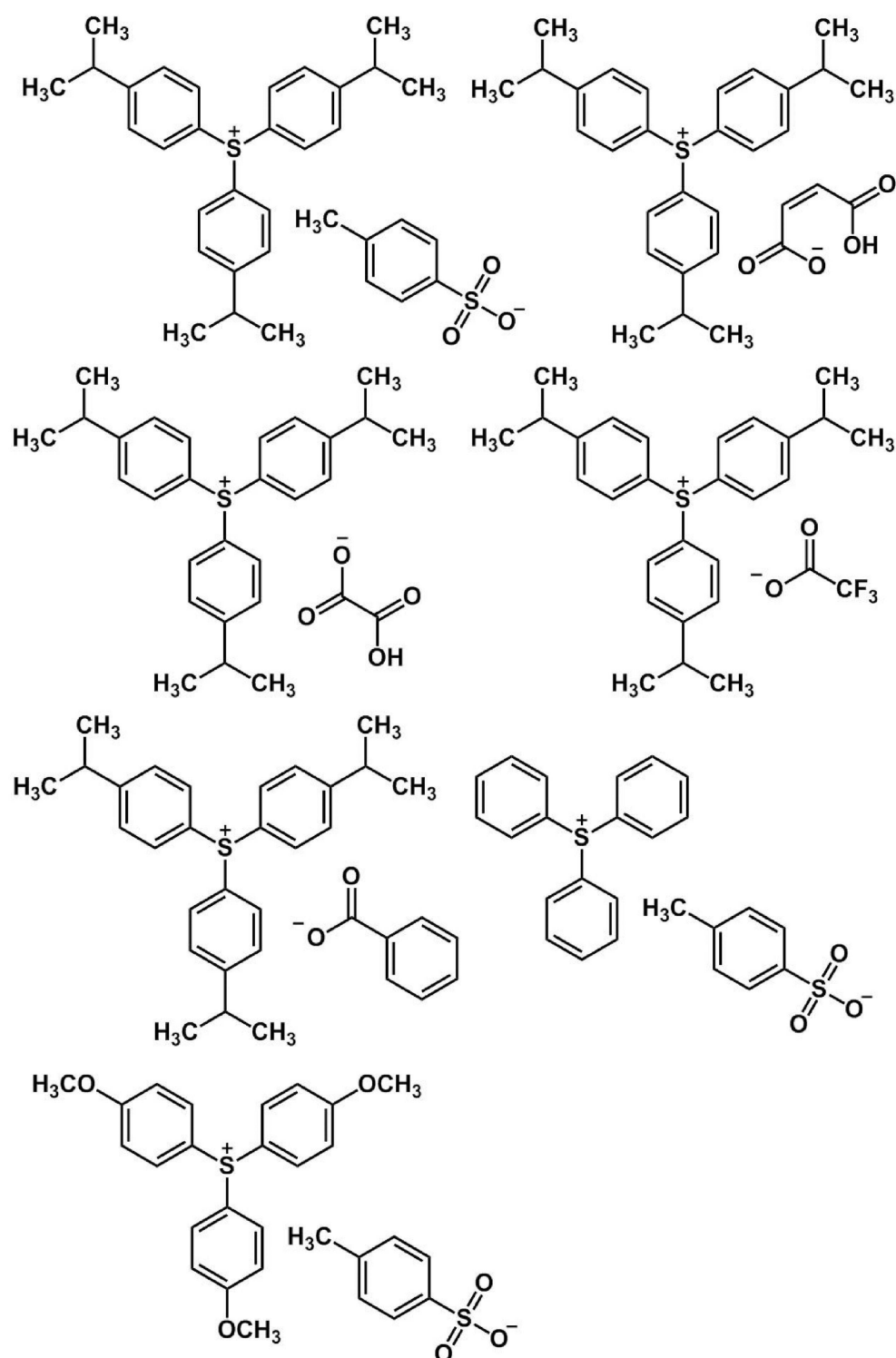
る。これらの中でも、置換基として、アルキル基、又は、アルコキシ基を有することが好ましく、分岐アルキル基又はアルコキシ基を有することがより好ましく、炭素数 3 ～ 10 の分岐アルキル基、又は、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基を有することが更に好ましい。

$R^8 \sim R^{10}$ は同一の基であっても、異なる基であってもよいが、合成適性上の観点からは、同一の基であることが好ましい。

【 0 1 8 7 】

スルホニウム塩の具体例としては、以下の化合物を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 化 3 8 】



【 0 1 8 8 】

〔ヨードニウム塩〕

本発明において、ヨードニウム塩とは、ヨードニウムカチオンと、アニオンとの塩を意味する。アニオンとしては、上述のアンモニウム塩におけるアニオンと同様のものが例示され、好ましい態様も同様である。

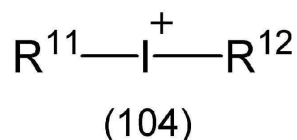
【０１８９】

ーヨードニウムカチオンー

ヨードニウムカチオンとしては、ジアリールヨードニウムカチオンが好ましい。

また、ヨードニウムカチオンとしては、下記式（１０４）で表されるカチオンが好ましい。

【化３９】



10

【０１９０】

式（１０４）中、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立に炭化水素基を表す。

R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基であることが好ましく、炭素数 1～10 のアルキル基又は炭素数 6～12 のアリール基であることがより好ましく、炭素数 6～12 のアリール基であることが更に好ましく、フェニル基であることが更に好ましい。

20

R^{11} 及び R^{12} は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基等が挙げられる。これらの中でも、置換基として、アルキル基、又はアルコキシ基を有することが好ましく、分岐アルキル基又はアルコキシ基を有することがより好ましく、炭素数 3～10 の分岐アルキル基、又は、炭素数 1～10 のアルコキシ基を有することが更に好ましい。

R^{11} 及び R^{12} は同一の基であっても、異なる基であってもよいが、合成適性上の観点からは、同一の基であることが好ましい。

【０１９１】

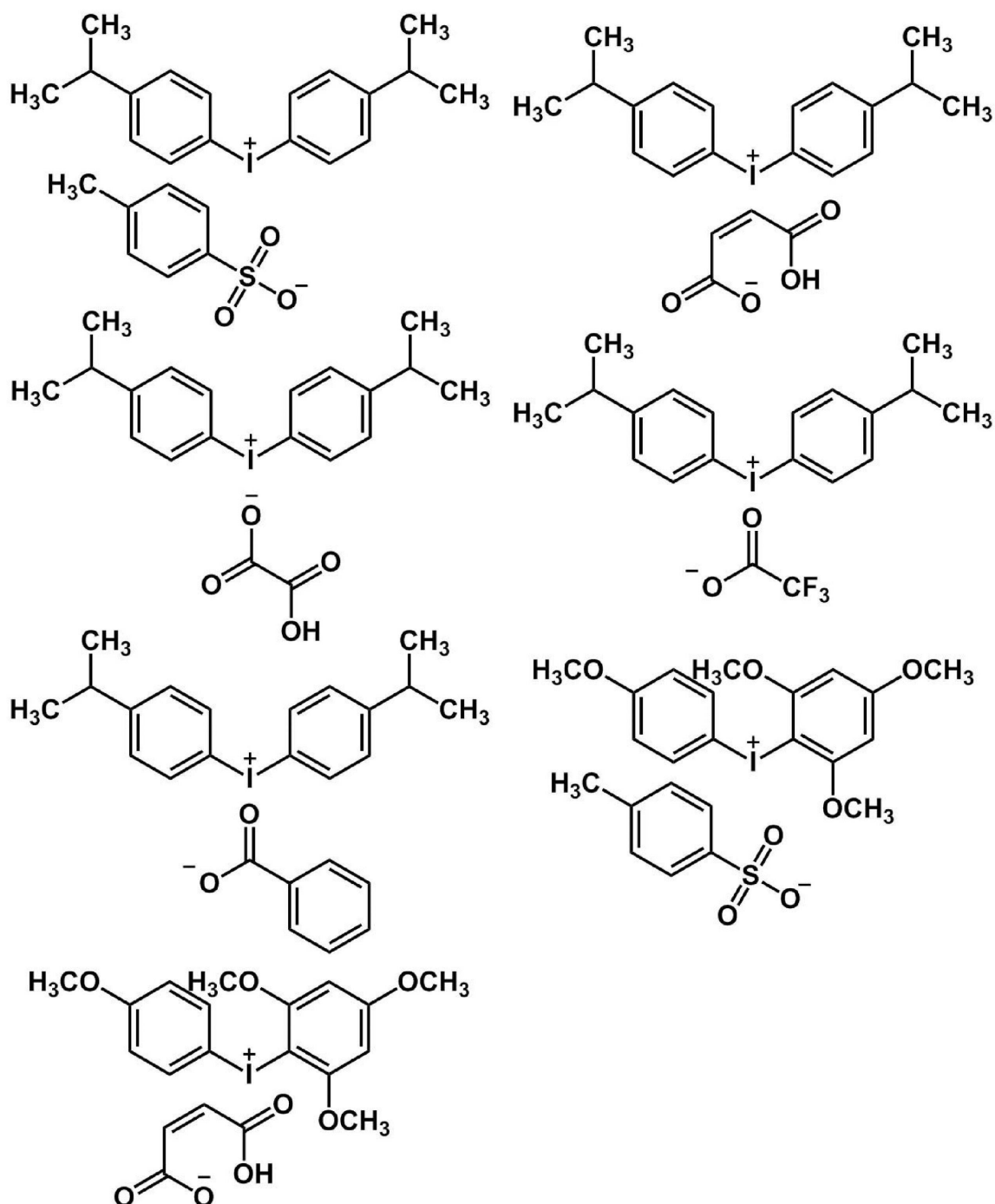
ヨードニウム塩の具体例としては、以下の化合物を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

40

50

【化 4 0】



【0192】

〔ホスホニウム塩〕

本発明において、ホスホニウム塩とは、ホスホニウムカチオンと、アニオンとの塩を意味する。アニオンとしては、上述のアンモニウム塩におけるアニオンと同様のものが例示され、好ましい態様も同様である。

【0193】

ーホスホニウムカチオンー

ホスホニウムカチオンとしては、第四級ホスホニウムカチオンが好ましく、テトラアルキルホスホニウムカチオン、トリアリールモノアルキルホスホニウムカチオン等が挙げられる。

また、ホスホニウムカチオンとしては、下記式（105）で表されるカチオンが好ましい。

10

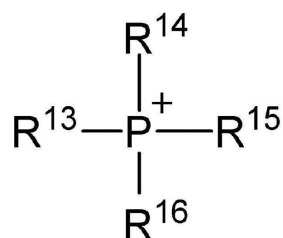
20

30

40

50

【化 4 1】



(105)

【0194】

式(105)中、 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{16}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭化水素基を表す。

$\text{R}^{13} \sim \text{R}^{16}$ はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基であることが好ましく、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基であることがより好ましく、炭素数6～12のアリール基であることが更に好ましく、フェニル基であることが更に好ましい。

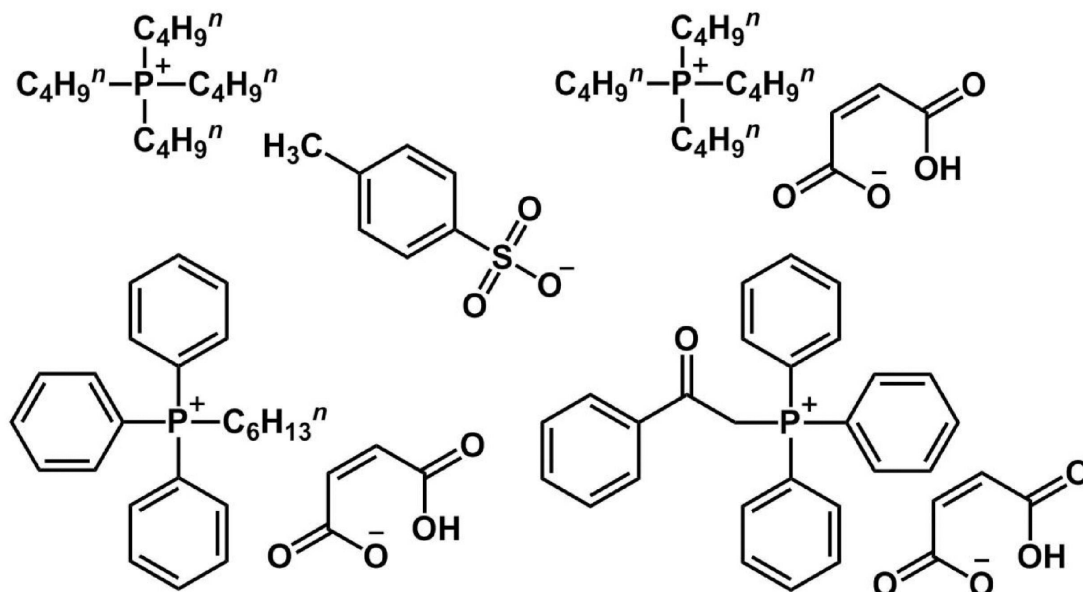
$\text{R}^{13} \sim \text{R}^{16}$ は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコシカルボニル基、アリールオシカルボニル基、アシルオキシ基等が挙げられる。これらの中でも、置換基として、アルキル基、又はアルコキシ基を有することが好ましく、分岐アルキル基又はアルコキシ基を有することがより好ましく、炭素数3～10の分岐アルキル基、又は、炭素数1～10のアルコキシ基を有することが更に好ましい。

$\text{R}^{13} \sim \text{R}^{16}$ は同一の基であっても、異なる基であってもよいが、合成適性上の観点からは、同一の基であることが好ましい。

【0195】

ホスホニウム塩の具体例としては、以下の化合物を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【化 4 2】



【0196】

本発明の硬化性樹脂組成物がオニウム塩を含む場合、オニウム塩の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対し、0.1～50質量%が好ましい。下限は、0.5質量%以上がより好ましく、0.85質量%以上が更に好ましく、1質量%以上が一層好ましい。上限は、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下が更に好ましく、10質

量%以下が一層好ましく、5質量%以下であってもよく、4質量%以下であってもよい。

オニウム塩は、1種又は2種以上を用いることができる。2種以上を用いる場合は、合計量が上記範囲であることが好ましい。

【0197】

<熱塩基発生剤>

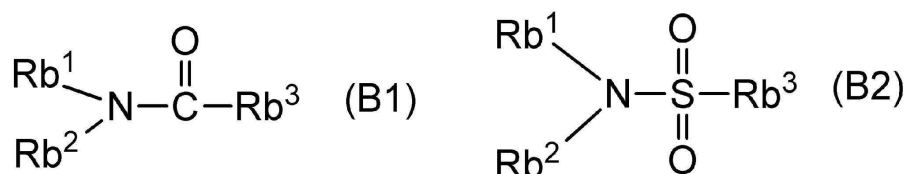
本発明の硬化性樹脂組成物は、熱塩基発生剤を含んでもよい。

熱塩基発生剤は、上述のオニウム塩に該当する化合物であってもよいし、上述のオニウム塩以外の他の熱塩基発生剤であってもよい。

他の熱塩基発生剤としては、ノニオン系熱塩基発生剤が挙げられる。

ノニオン系熱塩基発生剤としては、式(B1)又は式(B2)で表される化合物が挙げられる。

【化43】



【0198】

式(B1)及び式(B2)中、 Rb^1 、 Rb^2 及び Rb^3 はそれぞれ独立に、第3級アミン構造を有しない有機基、ハロゲン原子又は水素原子である。ただし、 Rb^1 及び Rb^2 が同時に水素原子となることはない。また、 Rb^1 、 Rb^2 及び Rb^3 はいずれもカルボキシ基を有することはない。なお、本明細書で第3級アミン構造とは、3価の窒素原子の3つの結合手がいずれも炭化水素系の炭素原子と共有結合している構造を指す。したがって、結合した炭素原子がカルボニル基をなす炭素原子の場合、つまり窒素原子とともにアミド基を形成する場合はこの限りではない。

【0199】

式(B1)、(B2)中、 Rb^1 、 Rb^2 及び Rb^3 は、これらのうち少なくとも1つが環状構造を含むことが好ましく、少なくとも2つが環状構造を含むことがより好ましい。環状構造としては、単環及び縮合環のいずれであってもよく、単環又は単環が2つ縮合した縮合環が好ましい。単環は、5員環又は6員環が好ましく、6員環が好ましい。単環は、シクロヘキサン環及びベンゼン環が好ましく、シクロヘキサン環がより好ましい。

【0200】

より具体的に Rb^1 及び Rb^2 は、水素原子、アルキル基(炭素数1~24が好ましく、2~18がより好ましく、3~12が更に好ましい)、アルケニル基(炭素数2~24が好ましく、2~18がより好ましく、3~12が更に好ましい)、アリール基(炭素数6~22が好ましく、6~18がより好ましく、6~10が更に好ましい)、又はアリールアルキル基(炭素数7~25が好ましく、7~19がより好ましく、7~12が更に好ましい)であることが好ましい。これらの基は、本発明の効果を奏する範囲で置換基を有していてもよい。 Rb^1 と Rb^2 とは互いに結合して環を形成していてもよい。形成される環としては、4~7員の含窒素複素環が好ましい。 Rb^1 及び Rb^2 は特に、置換基を有してもよい直鎖、分岐、又は環状のアルキル基(炭素数1~24が好ましく、2~18がより好ましく、3~12が更に好ましい)であることが好ましく、置換基を有してもよいシクロアルキル基(炭素数3~24が好ましく、3~18がより好ましく、3~12が更に好ましい)であることがより好ましく、置換基を有してもよいシクロヘキシル基が更に好ましい。

【0201】

Rb^3 としては、アルキル基(炭素数1~24が好ましく、2~18がより好ましく、3~12が更に好ましい)、アリール基(炭素数6~22が好ましく、6~18がより好ましく、6~10が更に好ましい)、アルケニル基(炭素数2~24が好ましく、2~1

10

20

30

40

50

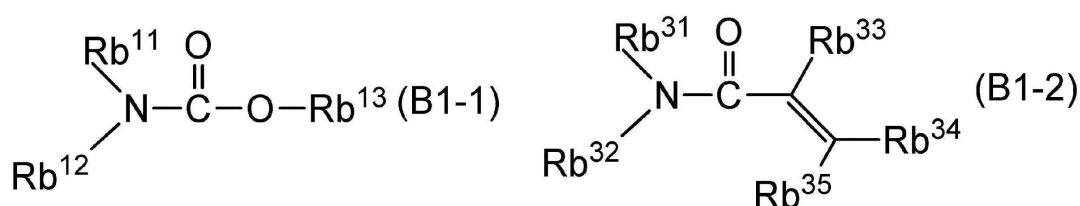
2 がより好ましく、2～6 が更に好ましい)、アリーラルアルキル基(炭素数7～23 が好ましく、7～19 がより好ましく、7～12 が更に好ましい)、アリーラルアルケニル基(炭素数8～24 が好ましく、8～20 がより好ましく、8～16 が更に好ましい)、アルコキシ基(炭素数1～24 が好ましく、2～18 がより好ましく、3～12 が更に好ましい)、アリーラルオキシ基(炭素数6～22 が好ましく、6～18 がより好ましく、6～12 が更に好ましい)、又はアリーラルアルキルオキシ基(炭素数7～23 が好ましく、7～19 がより好ましく、7～12 が更に好ましい)が挙げられる。中でも、シクロアルキル基(炭素数3～24 が好ましく、3～18 がより好ましく、3～12 が更に好ましい)、アリーラルアルケニル基、アリーラルアルキルオキシ基が好ましい。Rb³には更に本発明の効果を奏する範囲で置換基を有していてもよい。

10

【0202】

式(B1)で表される化合物は、下記式(B1-1)又は下記式(B1-2)で表される化合物であることが好ましい。

【化44】



20

【0203】

式中、Rb¹¹及びRb¹²、並びに、Rb³¹及びRb³²は、それぞれ、式(B1)におけるRb¹及びRb²と同じである。

Rb¹³はアルキル基(炭素数1～24 が好ましく、2～18 がより好ましく、3～12 が更に好ましい)、アルケニル基(炭素数2～24 が好ましく、2～18 がより好ましく、3～12 が更に好ましい)、アリール基(炭素数6～22 が好ましく、6～18 がより好ましく、6～12 が更に好ましい)、アリーラルアルキル基(炭素数7～23 が好ましく、7～19 がより好ましく、7～12 が更に好ましい)であり、本発明の効果を奏する範囲で置換基を有していてもよい。中でも、Rb¹³はアリーラルアルキル基が好ましい。

30

【0204】

Rb³³及びRb³⁴は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基(炭素数1～12 が好ましく、1～8 がより好ましく、1～3 が更に好ましい)、アルケニル基(炭素数2～12 が好ましく、2～8 がより好ましく、2～3 が更に好ましい)、アリール基(炭素数6～22 が好ましく、6～18 がより好ましく、6～10 が更に好ましい)、アリーラルアルキル基(炭素数7～23 が好ましく、7～19 がより好ましく、7～11 が更に好ましい)であり、水素原子が好ましい。

【0205】

Rb³⁵は、アルキル基(炭素数1～24 が好ましく、1～12 がより好ましく、3～8 が更に好ましい)、アルケニル基(炭素数2～12 が好ましく、2～10 がより好ましく、3～8 が更に好ましい)、アリール基(炭素数6～22 が好ましく、6～18 がより好ましく、6～12 が更に好ましい)、アリーラルアルキル基(炭素数7～23 が好ましく、7～19 がより好ましく、7～12 が更に好ましい)であり、アリール基が好ましい。

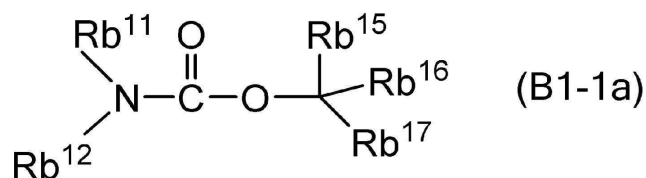
40

【0206】

式(B1-1)で表される化合物は、式(B1-1a)で表される化合物もまた好ましい。

50

【化 4 5】



【0207】

Rb¹¹及びRb¹²は式(B1-1)におけるRb¹¹及びRb¹²と同義である。

Rb¹⁵及びRb¹⁶は水素原子、アルキル基(炭素数1~12が好ましく、1~6がより好ましく、1~3が更に好ましい)、アルケニル基(炭素数2~12が好ましく、2~6がより好ましく、2~3が更に好ましい)、アリール基(炭素数6~22が好ましく、6~18がより好ましく、6~10が更に好ましい)、アリールアルキル基(炭素数7~23が好ましく、7~19がより好ましく、7~11が更に好ましい)であり、水素原子又はメチル基が好ましい。

Rb¹⁷はアルキル基(炭素数1~24が好ましく、1~12がより好ましく、3~8が更に好ましい)、アルケニル基(炭素数2~12が好ましく、2~10がより好ましく、3~8が更に好ましい)、アリール基(炭素数6~22が好ましく、6~18がより好ましく、6~12が更に好ましい)、アリールアルキル基(炭素数7~23が好ましく、7~19がより好ましく、7~12が更に好ましい)であり、中でもアリール基が好ましい。

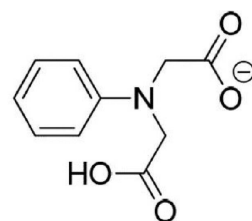
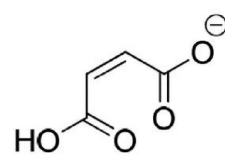
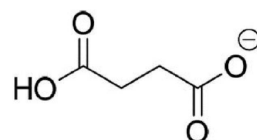
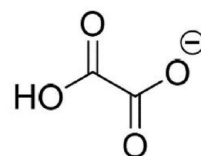
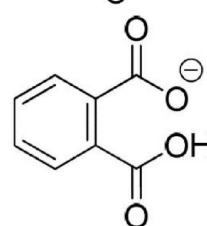
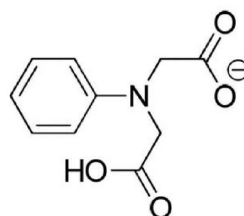
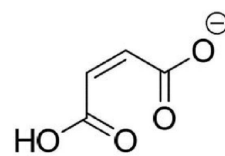
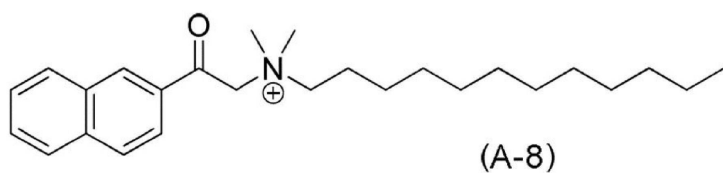
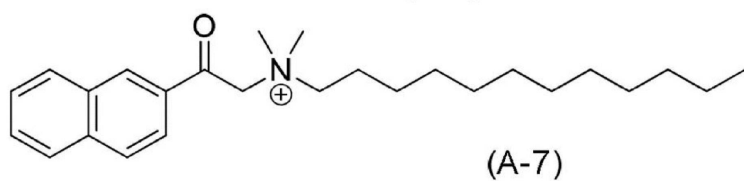
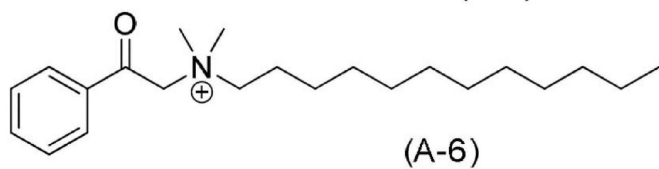
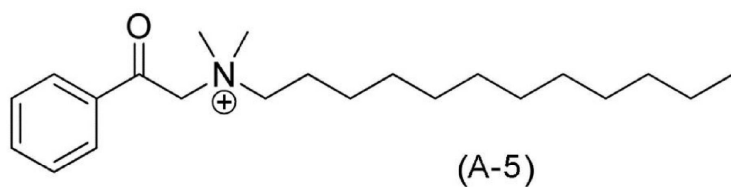
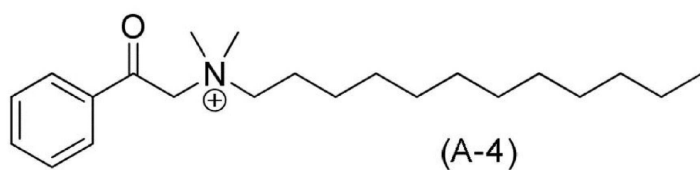
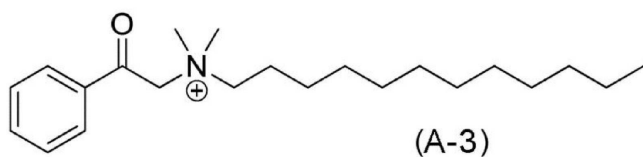
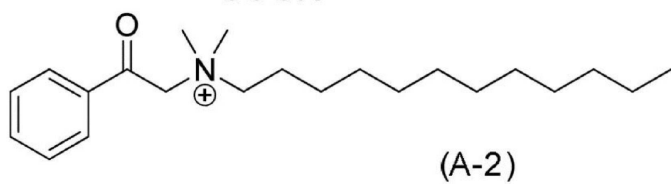
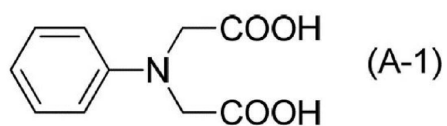
【0208】

ノニオン系熱塩基発生剤の分子量は、800以下であることが好ましく、600以下であることがより好ましく、500以下であることが更に好ましい。下限としては、100以上であることが好ましく、200以上であることがより好ましく、300以上であることが更に好ましい。

【0209】

上述のオニウム塩のうち、熱塩基発生剤である化合物の具体例、又は、他の熱塩基発生剤の具体例としては、以下の化合物を挙げることができる。

【化 4 6】



10

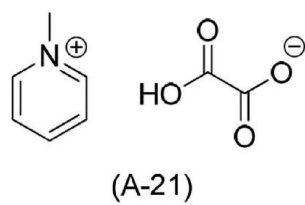
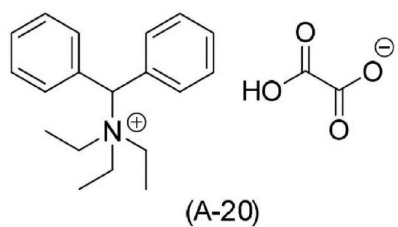
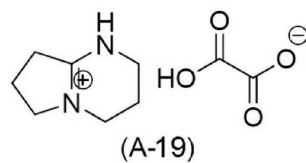
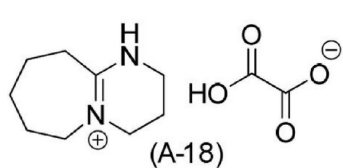
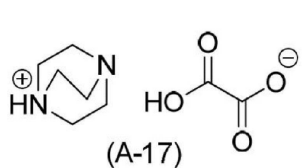
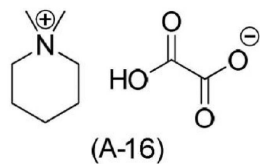
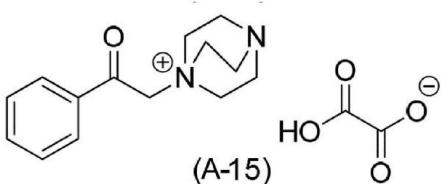
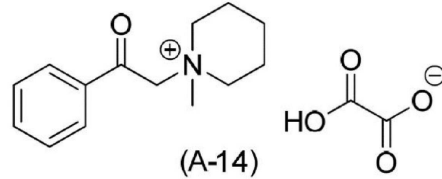
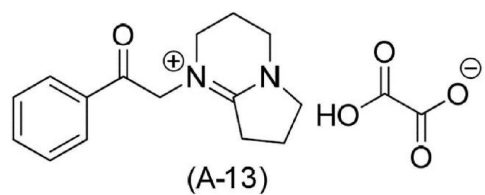
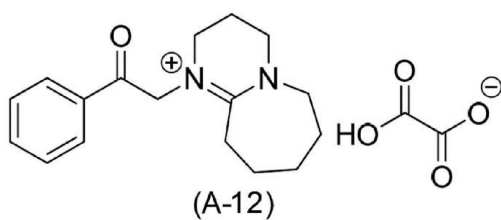
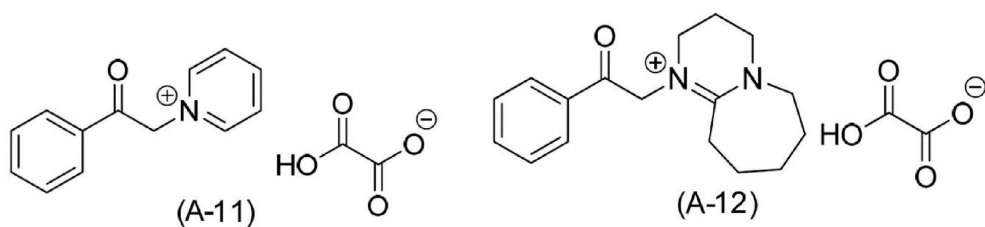
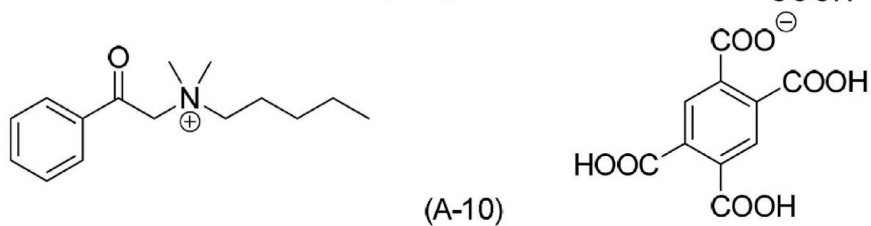
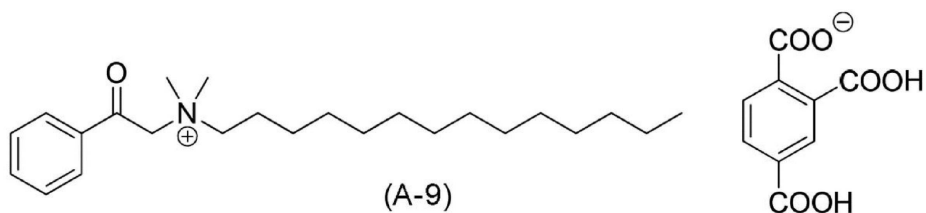
20

30

40

50

【化 4 7】



【 0 2 1 0 】

10

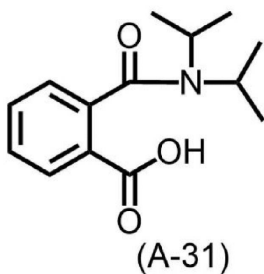
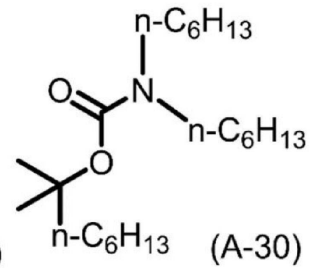
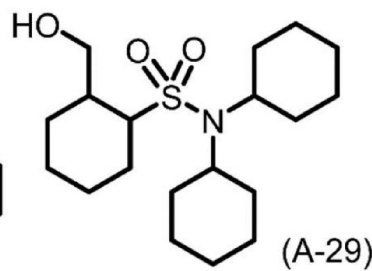
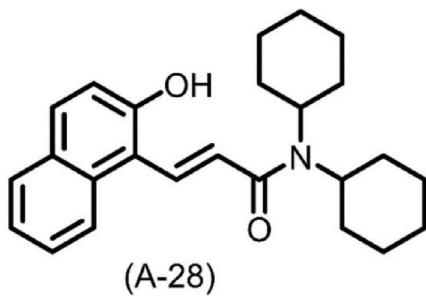
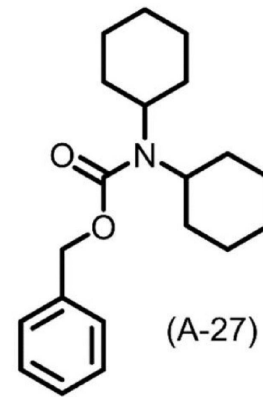
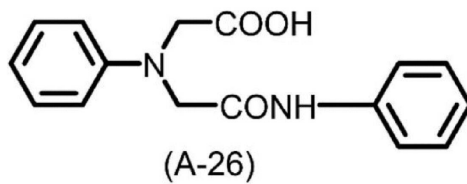
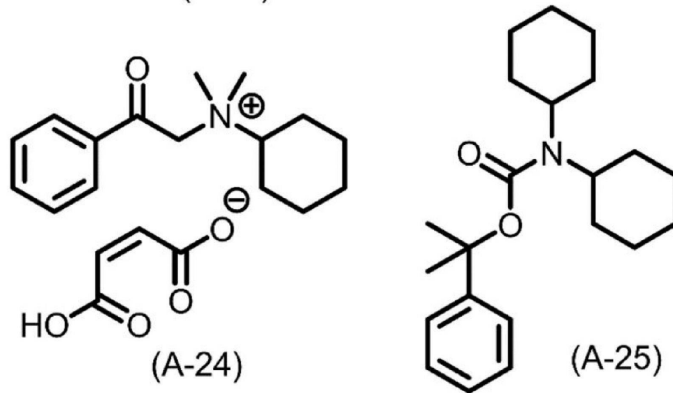
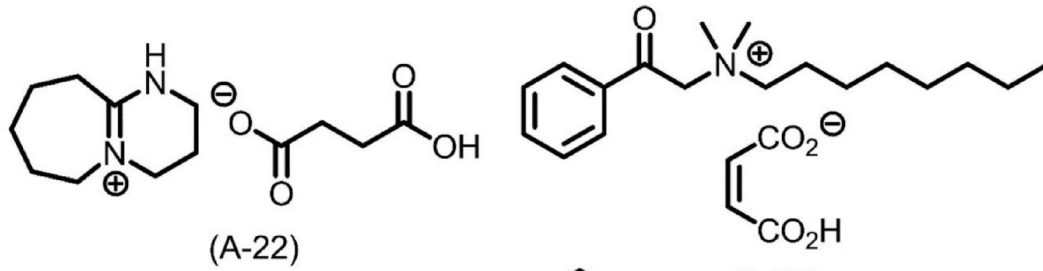
20

30

40

50

【化 4 8】



【 0 2 1 1】

熱塩基発生剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対し、0.1～50質量%が好ましい。下限は、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上が更に好ましい。上限は、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下が更に好ましい。熱塩基発生剤は、1種又は2種以上を用いることができる。2種以上を用いる場合は、合計量が上記範囲であることが好ましい。

【 0 2 1 2】

<光重合開始剤>

本発明の硬化性樹脂組成物は、光重合開始剤を含むことが好ましい。

光重合開始剤は、光カチオン重合開始剤であってもよいが、光ラジカル重合開始剤であることが好ましい。光ラジカル重合開始剤としては、特に制限はなく、公知の光ラジカル重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視領域の光線に対して硬化性を有する光ラジカル重合開始剤が好ましい。また、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよい。

【0213】

光ラジカル重合開始剤は、約300～800 nm（好ましくは330～500 nm）の範囲内で少なくとも約 $50 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ のモル吸光係数を有する化合物を、少なくとも1種含有していることが好ましい。化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができる。例えば、紫外可視分光光度計（Varian社製Cary-5 spectrophotometer）にて、酢酸エチル溶剤を用い、 0.01 g/L の濃度で測定することが好ましい。

【0214】

光ラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を任意に使用できる。例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有する化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物、トリハロメチル基を有する化合物など）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化化合物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノン、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ素化合物、鉄アレーン錯体などが挙げられる。これらの詳細については、特開2016-027357号公報の段落0165～0182、国際公開第2015/199219号の段落0138～0151の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0215】

ケトン化合物としては、例えば、特開2015-087611号公報の段落0087に記載の化合物が例示され、この内容は本明細書に組み込まれる。市販品では、カヤキュアーDET X（日本化薬（株）製）も好適に用いられる。

【0216】

光ラジカル重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、及び、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第4225898号に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤も用いることができる。

【0217】

ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、IRGACURE 184（IRGACUREは登録商標）、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE-2959、IRGACURE 127（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。

【0218】

アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE 907、IRGACURE 369、及び、IRGACURE 379（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。

【0219】

アミノアセトフェノン系開始剤として、365 nm又は405 nm等の波長光源に吸収極大波長がマッチングされた特開2009-191179号公報に記載の化合物も用いることができる。

【0220】

アシルホスフィン系開始剤としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイドなどが挙げられる。また、市販品であるIRGACURE-819やIRGACURE-TPO（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。

【0221】

メタロセン化合物としては、IRGACURE-784（BASF社製）などが例示される。

【0222】

光ラジカル重合開始剤として、より好ましくはオキシム化合物が挙げられる。オキシム化合物を用いることにより、露光ラチチュードをより効果的に向上させることが可能になる。オキシム化合物は、露光ラチチュード（露光マージン）が広く、かつ、光硬化促進剤としても働くため、特に好ましい。

【0223】

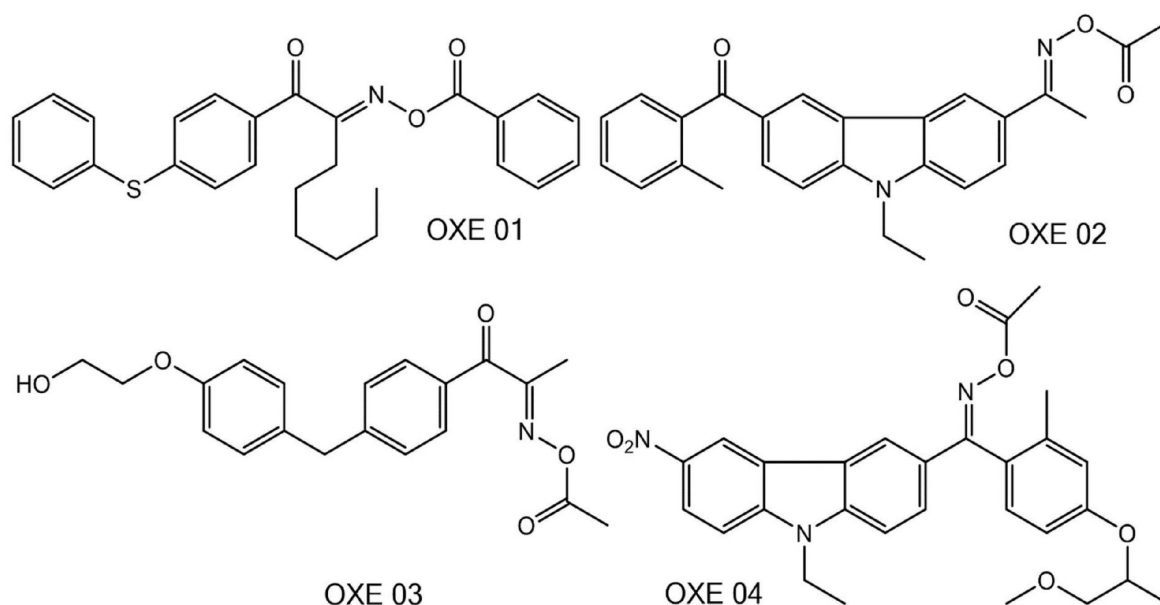
オキシム化合物の具体例としては、特開2001-233842号公報に記載の化合物、特開2000-080068号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物を用いることができる。

【0224】

好ましいオキシム化合物としては、例えば、下記の構造の化合物や、3-ベンゾイルオキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-トルエンスルホニルオキシ)イミノブタン-2-オン、及び2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。本発明の硬化性樹脂組成物においては、特に光ラジカル重合開始剤としてオキシム化合物（オキシム系の光重合開始剤）を用いることが好ましい。オキシム系の光重合開始剤は、分子内に $>C=N-O-C(=O)-$ で表される連結基を有する。

【0225】

【化49】



【0226】

市販品ではIRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04（以上、BASF社製）、アデカオプトマーN-1919（（株）ADEKA製、特開2012-014052号公報に記載の光ラジカル重合開始剤2）も好適に用いられる。また、TR-PBG-304（常州強力電子新材料有限公司製）、アデカアークルズNCI-831及びアデカアークルズNCI-930（（株）ADEKA製）も用いることができる。また、DFI-091（ダイソーケミックス（株）製）を用いることができる。

【0227】

また、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることも可能である。そのようなオキシム化合物の具体例としては、特開 2010-262028 号公報に記載されている化合物、特表 2014-500852 号公報の段落 0345 に記載されている化合物 24、36~40、特開 2013-164471 号公報の段落 0101 に記載されている化合物 (C-3) などが挙げられる。

【0228】

最も好ましいオキシム化合物としては、特開 2007-269779 号公報に示される特定置換基を有するオキシム化合物や、特開 2009-191061 号公報に示されるチオアリール基を有するオキシム化合物などが挙げられる。

【0229】

光ラジカル重合開始剤は、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、ホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、オニウム塩化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体及びその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3-アリール置換クマリン化合物よりなる群から選択される化合物が好ましい。

【0230】

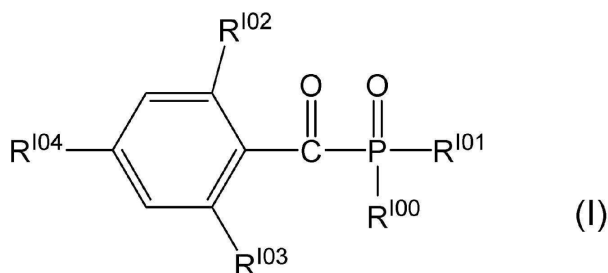
更に好ましい光ラジカル重合開始剤は、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、ホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、オニウム塩化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物であり、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、ベンゾフェノン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物が一層好ましく、メタロセン化合物又はオキシム化合物を用いるのがより一層好ましく、オキシム化合物が更に一層好ましい。

【0231】

また、光ラジカル重合開始剤は、ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン (ミヒラーケトン) 等の N, N'-テトラアルキル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1, 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパノン-1 等の芳香族ケトン、アルキルアントラキノン等の芳香環と縮環したキノン類、ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、ベンゾイン、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体などを用いることもできる。また、下記式 (I) で表される化合物を用いることもできる。

【0232】

【化 50】



【0233】

式 (I) 中、 R^{100} は、炭素数 1~20 のアルキル基、1 個以上の酸素原子によって中絶された炭素数 2~20 のアルキル基、炭素数 1~12 のアルコキシ基、フェニル基、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 1~12 のアルコキシ基、ハロゲン原子、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、炭素数 2~12 のアルケニル基、1 個以上の酸素原子によ

10

20

30

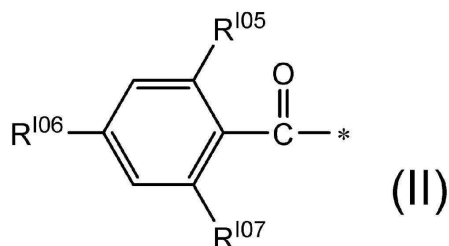
40

50

て中断された炭素数 2 ～ 18 のアルキル基及び炭素数 1 ～ 4 のアルキル基の少なくとも 1 つで置換されたフェニル基、又はビフェニルであり、 R^{101} は、式 (I I) で表される基であるか、 R^{100} と同じ基であり、 $R^{102} \sim R^{104}$ は各々独立に炭素数 1 ～ 12 のアルキル、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基又はハロゲンである。

【0234】

【化51】



10

【0235】

式中、 $R^{105} \sim R^{107}$ は、上記式 (I) の $R^{102} \sim R^{104}$ と同じである。

【0236】

また、光ラジカル重合開始剤は、国際公開第 2015 / 125469 号の段落 0048 ～ 0055 に記載の化合物を用いることもできる。

【0237】

20

光重合開始剤を含む場合、その含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対し 0.1 ～ 30 質量%であることが好ましく、より好ましくは 0.1 ～ 20 質量%であり、更に好ましくは 0.5 ～ 15 質量%であり、一層好ましくは 1.0 ～ 10 質量%である。光重合開始剤は 1 種のみ含有していてもよいし、2 種以上含有していてもよい。光重合開始剤を 2 種以上含有する場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

【0238】

<熱重合開始剤>

本発明の硬化性樹脂組成物は、重合開始剤として熱重合開始剤を含んでもよく、とくに熱ラジカル重合開始剤を含んでもよい。熱ラジカル重合開始剤は、熱のエネルギーによってラジカルを発生し、重合性を有する化合物の重合反応を開始又は促進させる化合物である。熱ラジカル重合開始剤を添加することによって、特定複素環含有ポリマー前駆体の環化と共に、特定複素環含有ポリマー前駆体の重合反応を進行させることもできるので、より高度な耐熱化が達成できることとなる。

30

【0239】

熱ラジカル重合開始剤として、具体的には、特開 2008 - 063554 号公報の段落 0074 ～ 0118 に記載されている化合物が挙げられる。

【0240】

熱ラジカル重合開始剤を含む場合、その含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対し 0.1 ～ 30 質量%であることが好ましく、より好ましくは 0.1 ～ 20 質量%であり、更に好ましくは 5 ～ 15 質量%である。熱ラジカル重合開始剤は 1 種のみ含有していてもよいし、2 種以上含有していてもよい。熱ラジカル重合開始剤を 2 種以上含有する場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

40

【0241】

<溶剤>

本発明の硬化性樹脂組成物は、溶剤を含有することが好ましい。溶剤は、公知の溶剤を任意に使用できる。溶剤は有機溶剤が好ましい。有機溶剤としては、エステル類、エーテル類、ケトン類、芳香族炭化水素類、スルホキシド類、アミド類などの化合物が挙げられる。

【0242】

エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸ア

50

ミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、アルキルオキシ酢酸アルキル（例えば、アルキルオキシ酢酸メチル、アルキルオキシ酢酸エチル、アルキルオキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、3-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、3-アルキルオキシプロピオン酸メチル、3-アルキルオキシプロピオン酸エチル等（例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等））、2-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、2-アルキルオキシプロピオン酸メチル、2-アルキルオキシプロピオン酸エチル、2-アルキルオキシプロピオン酸プロピル等（例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル））、2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸メチル及び2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸エチル（例えば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル等が好適なものとして挙げられる。

【0243】

エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、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、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、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メチルエーテルアセテート、プロピ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プロピルエーテルアセテート等が好適なものとして挙げられる。

【0244】

ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等が好適なものとして挙げられる。

【0245】

芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン、アニソール、リモネン等が好適なものとして挙げられる。

【0246】

スルホキシド類として、例えば、ジメチルスルホキシドが好適なものとして挙げられる。

【0247】

アミド類として、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等が好適なものとして挙げられる。

【0248】

溶剤は、塗布面性状の改良などの観点から、2種以上を混合する形態も好ましい。

【0249】

本発明では、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、N-メチル-2-ピロリドン、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される1種の溶剤、又は、2種以上で構成される混合溶剤が好ましい。ジメチルスルホキシドと γ -ブチロラクトンとの併用が特に好ましい。

【0250】

溶剤の含有量は、塗布性の観点から、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分濃度が5～80質量%になる量とすることが好ましく、5～75質量%となる量とすることがより好ましく、10～70質量%となる量とすることが更に好ましく、40～70質量%となるようにすることが一層好ましい。溶剤含有量は、所望の厚さと塗布方法によって調節すればよい。

【0251】

溶剤は1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。溶剤を2種以上含有する場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

【0252】

<マイグレーション抑制剤>

本発明の硬化性樹脂組成物は、更にマイグレーション抑制剤を含むことが好ましい。マイグレーション抑制剤を含むことにより、金属層（金属配線）由来の金属イオンが硬化性樹脂組成物層内へ移動することを効果的に抑制可能となる。

【0253】

マイグレーション抑制剤としては、特に制限はないが、複素環（ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、イソチアゾール環、テトラゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、2H-ピラン環及び6H-ピラン環、トリアジン環）を有する化合物、チオ尿素類及びスルファニル基を有する化合物、ヒンダードフェノール系化合物、サリチル酸誘導体系化合物、ヒドラジド誘導体系化合物が挙げられる。特に、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール等のトリアゾール系化合物、1H-テトラゾール、5-フェニルテトラゾール等のテトラゾール系化合物が好ましく使用できる。

【0254】

又はハロゲンイオンなどの陰イオンを捕捉するイオントラップ剤を使用することもできる。

【0255】

その他のマイグレーション抑制剤としては、特開2013-015701号公報の段落0094に記載の防錆剤、特開2009-283711号公報の段落0073～0076に記載の化合物、特開2011-059656号公報の段落0052に記載の化合物、特開2012-194520号公報の段落0114、0116及び0118に記載の化合物、国際公開第2015/199219号の段落0166に記載の化合物などを使用することができる。

【0256】

マイグレーション抑制剤の具体例としては、下記化合物を挙げることができる。

【0257】

10

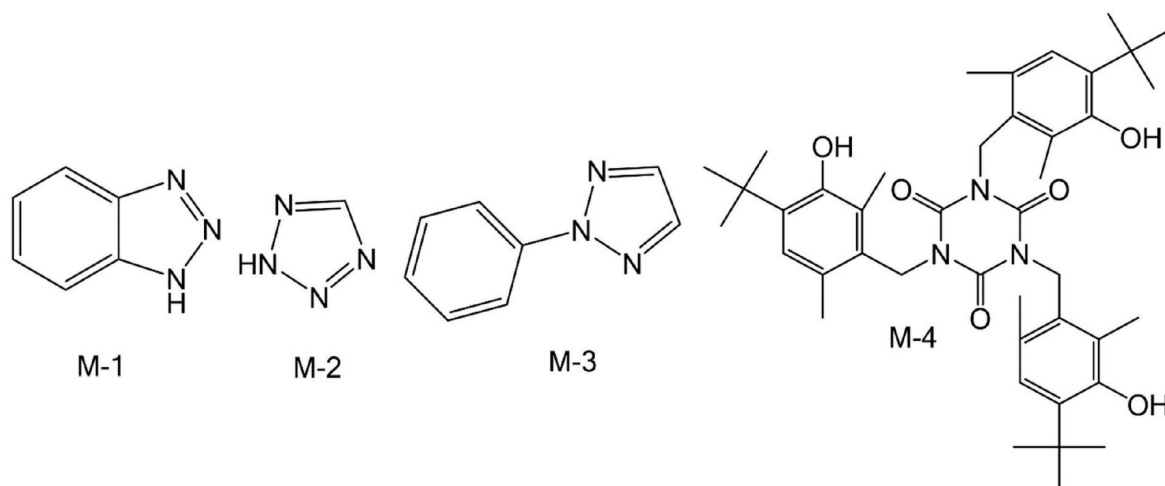
20

30

40

50

【化 5 2】



10

【0258】

硬化性樹脂組成物がマイグレーション抑制剤を有する場合、マイグレーション抑制剤の含有量は、硬化性樹脂組成物の全固形分に対して、0.01～5.0質量%であることが好ましく、0.05～2.0質量%であることがより好ましく、0.1～1.0質量%であることが更に好ましい。

20

【0259】

マイグレーション抑制剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。マイグレーション抑制剤が2種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

【0260】

<重合禁止剤>

本発明の硬化性樹脂組成物は、重合禁止剤を含むことが好ましい。

【0261】

重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、p-tert-ブチルカテコール、1,4-ベンゾキノン、ジフェニル-p-ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、フェノチアジン、N-ニトロソジフェニルアミン、N-フェニルナフチルアミン、エチレンジアミン四酢酸、1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、5-ニトロソ-8-ヒドロキシキノリン、1-ニトロソ-2-ナフトール、2-ニトロソ-1-ナフトール、2-ニトロソ-5-(N-エチル-N-スルホプロピルアミノ)フェノール、N-ニトロソ-N-(1-ナフチル)ヒドロキシアミンアンモニウム塩、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-tert-ブチル)フェニルメタンなどが好適に用いられる。また、特開2015-127817号公報の段落0060に記載の重合禁止剤、及び、国際公開第2015/125469号の段落0031～0046に記載の化合物を用いることもできる。

30

40

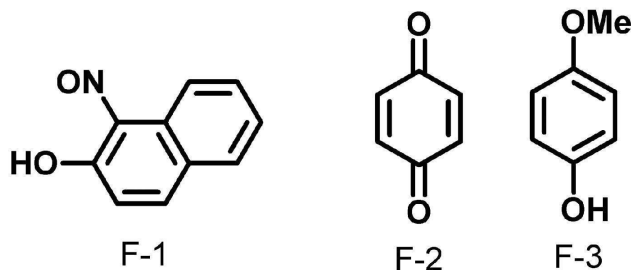
【0262】

例えば、下記化合物を用いることができる(Meはメチル基である)。

【0263】

50

【化 5 3】



10

【0264】

本発明の硬化性樹脂組成物が重合禁止剤を有する場合、重合禁止剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対して、0.01～5質量%であることが好ましく、0.02～3質量%であることがより好ましく、0.05～2.5質量%であることが更に好ましい。

【0265】

重合禁止剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。重合禁止剤が2種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

【0266】

<金属接着性改良剤>

20

本発明の硬化性樹脂組成物は、電極や配線などに用いられる金属材料との接着性を向上させるための金属接着性改良剤を含んでいることが好ましい。金属接着性改良剤としては、シランカップリング剤などが挙げられる。

【0267】

シランカップリング剤の例としては、国際公開第2015/199219号の段落0167に記載の化合物、特開2014-191002号公報の段落0062～0073に記載の化合物、国際公開第2011/080992号の段落0063～0071に記載の化合物、特開2014-191252号公報の段落0060～0061に記載の化合物、特開2014-041264号公報の段落0045～0052に記載の化合物、国際公開第2014/097594号の段落0055に記載の化合物が挙げられる。また、特開2011-128358号公報の段落0050～0058に記載のように異なる2種以上のシランカップリング剤を用いることも好ましい。また、シランカップリング剤は、下記化合物を用いることも好ましい。以下の式中、Etはエチル基を表す。

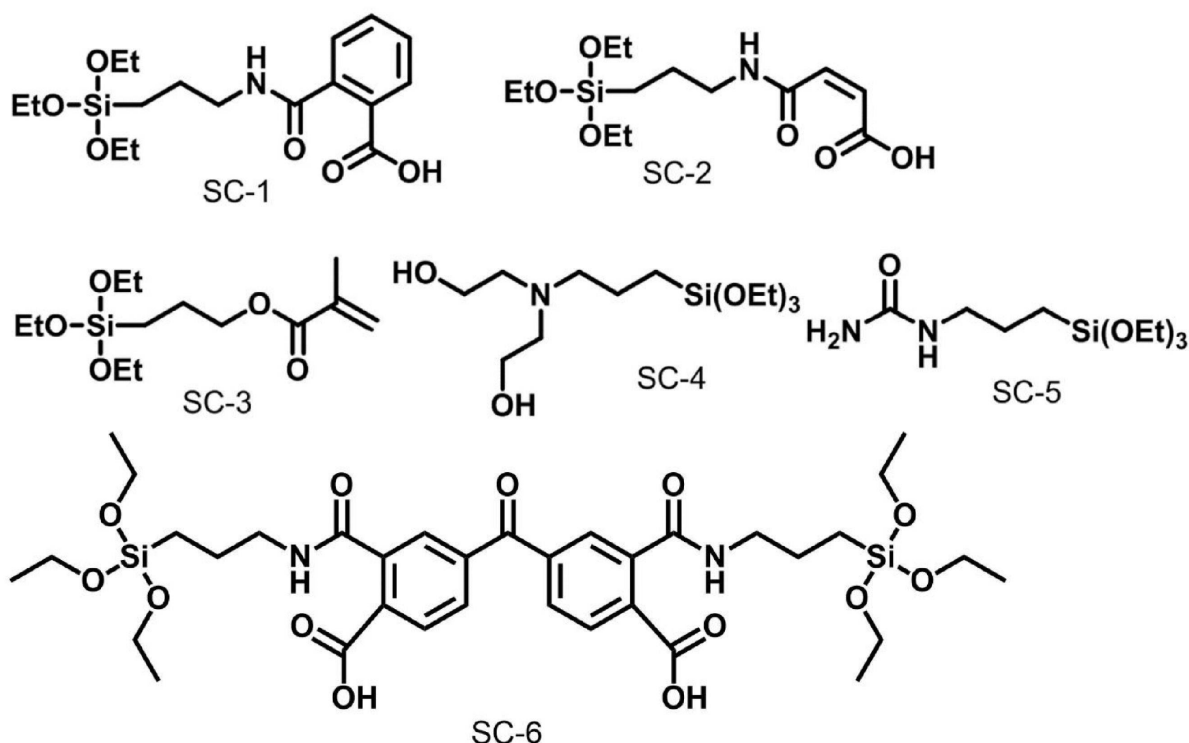
30

【0268】

40

50

【化 5 4】



【 0 2 6 9 】

また、金属接着性改良剤としては、特開 2 0 1 4 - 1 8 6 1 8 6 号公報の段落 0 0 4 6 ~ 0 0 4 9 に記載の化合物、特開 2 0 1 3 - 0 7 2 9 3 5 号公報の段落 0 0 3 2 ~ 0 0 4 3 に記載のスルフィド系化合物を用いることもできる。

【 0 2 7 0 】

金属接着性改良剤の含有量は、特定複素環含有ポリマー前駆体、及び、他の複素環含有ポリマー前駆体の合計量を 1 0 0 質量部とした場合、好ましくは 0 . 1 ~ 3 0 質量部であり、より好ましくは 0 . 5 ~ 1 5 質量部の範囲であり、更に好ましくは 0 . 5 ~ 5 質量部の範囲である。上記下限値以上とすることで硬化工程後の硬化膜と金属層との接着性が良好となり、上記上限値以下とすることで硬化工程後の硬化膜の耐熱性、機械特性が良好となる。金属接着性改良剤は 1 種のみでもよいし、2 種以上であってもよい。2 種以上用いる場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

【 0 2 7 1 】

<その他の添加剤>

本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、各種の添加物、例えば、熱酸発生剤、N-フェニルジエタノールアミンなどの増感剤、連鎖移動剤、界面活性剤、高級脂肪酸誘導体、無機粒子、硬化剤、硬化触媒、充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することができる。これらの添加剤を配合する場合、その合計配合量は硬化性樹脂組成物の固形分の 3 質量%以下とすることが好ましい。

【 0 2 7 2 】

〔増感剤〕

本発明の硬化性樹脂組成物は、増感剤を含んでいてもよい。増感剤は、特定の活性放射線を吸収して電子励起状態となる。電子励起状態となった増感剤は、熱硬化促進剤、熱ラジカル重合開始剤、光ラジカル重合開始剤などと接触して、電子移動、エネルギー移動、発熱などの作用が生じる。これにより、熱硬化促進剤、熱ラジカル重合開始剤、光ラジカル重合開始剤は化学変化を起こして分解し、ラジカル、酸又は塩基を生成する。

増感剤としては、N-フェニルジエタノールアミン等が挙げられる。

また、増感剤としては、増感色素を用いてもよい。

増感色素の詳細については、特開 2 0 1 6 - 0 2 7 3 5 7 号公報の段落 0 1 6 1 ~ 0 1

63の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0273】

本発明の硬化性樹脂組成物が増感剤を含む場合、増感剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対し、0.01～20質量%であることが好ましく、0.1～15質量%であることがより好ましく、0.5～10質量%であることが更に好ましい。増感剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0274】

〔連鎖移動剤〕

本発明の硬化性樹脂組成物は、連鎖移動剤を含有してもよい。連鎖移動剤は、例えば高分子辞典第三版（高分子学会編、2005年）683～684頁に定義されている。連鎖移動剤としては、例えば、分子内にSH、PH、SiH、及びGeHを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカルに水素を供与して、ラジカルを生成するか、若しくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。特に、チオール化合物を好ましく用いることができる。

【0275】

また、連鎖移動剤は、国際公開第2015/199219号の段落0152～0153に記載の化合物を用いることもできる。

【0276】

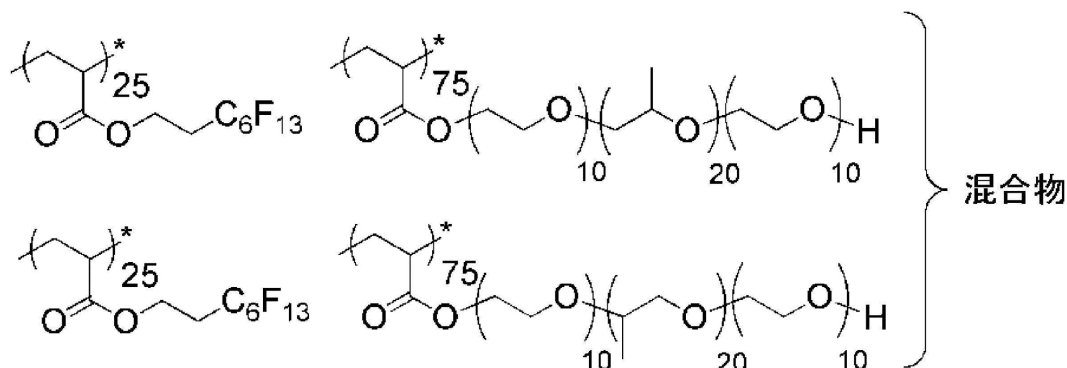
本発明の硬化性樹脂組成物が連鎖移動剤を有する場合、連鎖移動剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分100質量部に対し、0.01～20質量部が好ましく、1～10質量部がより好ましく、1～5質量部が更に好ましい。連鎖移動剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。連鎖移動剤が2種以上の場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

【0277】

〔界面活性剤〕

本発明の硬化性樹脂組成物には、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤などの各種の界面活性剤を使用できる。また、下記界面活性剤も好ましい。下記式中、主鎖の繰返し単位を示す括弧は各繰返し単位の含有量（モル%）を、側鎖の繰返し単位を示す括弧は各繰返し単位の繰返し数をそれぞれ表す。

【化55】



また、界面活性剤は、国際公開第2015/199219号の段落0159～0165に記載の化合物を用いることもできる。

【0278】

本発明の硬化性樹脂組成物が界面活性剤を有する場合、界面活性剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対して、0.001～2.0質量%であることが好ましく、より好ましくは0.005～1.0質量%である。界面活性剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。界面活性剤が2種以上の場合、その合計が上記範囲である

ことが好ましい。

【0279】

〔高級脂肪酸誘導体〕

本発明の硬化性樹脂組成物は、酸素に起因する重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体を添加して、塗布後の乾燥の過程で硬化性樹脂組成物の表面に偏在させてもよい。

【0280】

また、高級脂肪酸誘導体は、国際公開第2015/199219号の段落0155に記載の化合物を用いることもできる。

【0281】

本発明の硬化性樹脂組成物が高級脂肪酸誘導体を有する場合、高級脂肪酸誘導体の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対して、0.1～10質量%であることが好ましい。高級脂肪酸誘導体は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。高級脂肪酸誘導体が2種以上の場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

【0282】

＜その他の含有物質についての制限＞

本発明の硬化性樹脂組成物の水分含有量は、塗布面性状の観点から、5質量%未満が好ましく、1質量%未満がより好ましく、0.6質量%未満が更に好ましい。

【0283】

本発明の硬化性樹脂組成物の金属含有量は、絶縁性の観点から、5質量ppm (parts per million) 未満が好ましく、1質量ppm未満がより好ましく、0.5質量ppm未満が更に好ましい。金属としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、クロム、ニッケルなどが挙げられる。金属を複数含む場合は、これらの金属の合計が上記範囲であることが好ましい。

【0284】

また、本発明の硬化性樹脂組成物に意図せずに含まれる金属不純物を低減する方法としては、本発明の硬化性樹脂組成物を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する、本発明の硬化性樹脂組成物を構成する原料に対してフィルターろ過を行う、装置内をポリテトラフルオロエチレン等でライニングしてコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う等の方法を挙げることができる。

【0285】

本発明の硬化性樹脂組成物は、半導体材料としての用途を考慮すると、ハロゲン原子の含有量が、配線腐食性の観点から、500質量ppm未満が好ましく、300質量ppm未満がより好ましく、200質量ppm未満が更に好ましい。中でも、ハロゲンイオンの状態で存在するものは、5質量ppm未満が好ましく、1質量ppm未満がより好ましく、0.5質量ppm未満が更に好ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子及び臭素原子が挙げられる。塩素原子及び臭素原子、又は塩素イオン及び臭素イオンの合計がそれぞれ上記範囲であることが好ましい。

【0286】

本発明の硬化性樹脂組成物の収容容器としては従来公知の収容容器を用いることができる。また、収容容器としては、原材料や硬化性樹脂組成物中への不純物混入を抑制することを目的に、容器内壁を6種6層の樹脂で構成された多層ボトルや、6種の樹脂を7層構造にしたボトルを使用することも好ましい。このような容器としては例えば特開2015-123351号公報に記載の容器が挙げられる。

【0287】

＜硬化性樹脂組成物の調製＞

本発明の硬化性樹脂組成物は、上記各成分を混合して調製することができる。混合方法は特に限定はなく、従来公知の方法で行うことができる。

【0288】

また、硬化性樹脂組成物中のゴミや微粒子等の異物を除去する目的で、フィルターを用

10

20

30

40

50

いたろ過を行うことが好ましい。フィルター孔径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。フィルターの材質は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン又はナイロンが好ましい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものをを用いてもよい。フィルターろ過工程では、複数種のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種のフィルターを使用する場合は、孔径又は材質が異なるフィルターを組み合わせ使用してもよい。また、各種材料を複数回ろ過してもよい。複数回ろ過する場合は、循環ろ過であってもよい。また、加圧してろ過を行ってもよい。加圧してろ過を行う場合、加圧する圧力は 0.05 MPa 以上 0.3 MPa 以下が好ましい。

フィルターを用いたろ過の他、吸着材を用いた不純物の除去処理を行ってもよい。フィルターろ過と吸着材を用いた不純物除去処理とを組み合わせてもよい。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができる。例えば、シリカゲル、ゼオライトなどの無機系吸着材、活性炭などの有機系吸着材が挙げられる。

【0289】

＜硬化性樹脂組成物の用途＞

本発明の硬化性樹脂組成物は、再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられることが好ましい。

また、その他、半導体デバイスの絶縁膜の形成、又は、ストレスバッファ膜の形成等にも用いることができる。

【0290】

(硬化膜、積層体、半導体デバイス、及びそれらの製造方法)

次に、硬化膜、積層体、半導体デバイス、及びそれらの製造方法について説明する。

【0291】

本発明の硬化膜は、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化してなる。本発明の硬化膜の膜厚は、例えば、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることができ、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることができ。また、上限値としては、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることができ、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることもできる。

【0292】

本発明の硬化膜を2層以上、更には、3～7層積層して積層体としてもよい。本発明の積層体は、硬化膜を2層以上含み、上記硬化膜同士のいずれかの間に金属層を含む態様が好ましい。例えば、第一の硬化膜、金属層、第二の硬化膜の3つの層がこの順に積層された層構造を少なくとも含む積層体が好ましいものとして挙げられる。上記第一の硬化膜及び上記第二の硬化膜は、いずれも本発明の硬化膜であり、例えば、上記第一の硬化膜及び上記第二の硬化膜のいずれもが、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化してなる膜である態様が好ましいものとして挙げられる。上記第一の硬化膜の形成に用いられる本発明の硬化性樹脂組成物と、上記第二の硬化膜の形成に用いられる本発明の硬化性樹脂組成物とは、組成が同一の組成物であってもよいし、組成が異なる組成物であってもよい。本発明の積層体における金属層は、再配線層などの金属配線として好ましく用いられる。

【0293】

本発明の硬化膜の適用可能な分野としては、半導体デバイスの絶縁膜、再配線層用層間絶縁膜、ストレスバッファ膜などが挙げられる。そのほか、封止フィルム、基板材料（フレキシブルプリント基板のベースフィルムやカバーレイ、層間絶縁膜）、又は上記のような実装用途の絶縁膜をエッチングでパターン形成することなどが挙げられる。これらの用途については、例えば、サイエンス&テクノロジー（株）「ポリイミドの高機能化と応用技術」2008年4月、柿本雅明／監修、CMCテクニカルライブラリー「ポリイミド材料の基礎と開発」2011年11月発行、日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会／編「最新ポリイミド 基礎と応用」エヌ・ティー・エス、2010年8月等を参照することができる。

【0294】

また、本発明における硬化膜は、オフセット版面又はスクリーン版面などの版面の製造、成形部品のエッチングへの使用、エレクトロニクス、特に、マイクロエレクトロニクス

10

20

30

40

50

における保護ラッカー及び誘電層の製造などにも用いることもできる。

【0295】

本発明の硬化膜の製造方法（以下、単に「本発明の製造方法」ともいう。）は、本発明の硬化性樹脂組成物を基材に適用して膜を形成する膜形成工程を含むことが好ましい。

本発明の硬化膜の製造方法は、上記膜形成工程、並びに、上記膜を露光する露光工程及び上記膜を現像する現像工程を含むことが好ましい。

また、本発明の硬化膜の製造方法は、上記膜形成工程、及び、必要に応じて上記現像工程を含み、かつ、上記膜を50～450℃で加熱する加熱工程を含むことがより好ましい。

具体的には、以下の（a）～（d）の工程を含むことも好ましい。

（a）硬化性樹脂組成物を基材に適用して膜（硬化性樹脂組成物層）を形成する膜形成工程

（b）膜形成工程の後、膜を露光する露光工程

（c）露光された上記膜を現像する現像工程

（d）現像された上記膜を50～450℃で加熱する加熱工程

上記加熱工程において加熱することにより、露光で硬化した樹脂層を更に硬化させることができる。この加熱工程で、例えば上述の熱塩基発生剤が分解し、十分な硬化性が得られる。

【0296】

本発明の好ましい実施形態に係る積層体の製造方法は、本発明の硬化膜の製造方法を含む。本実施形態の積層体の製造方法は、上記の硬化膜の製造方法に従って、硬化膜を形成後、更に、再度、（a）の工程、又は（a）～（c）の工程、又は（a）～（d）の工程を行う。特に、上記各工程を順に、複数回、例えば、2～5回（すなわち、合計で3～6回）行うことが好ましい。このように硬化膜を積層することにより、積層体とすることができる。本発明では特に硬化膜を設けた部分の上又は硬化膜の間、又はその両者に金属層を設けることが好ましい。なお、積層体の製造においては、（a）～（d）の工程をすべて繰り返す必要はなく、上記のとおり、少なくとも（a）、好ましくは（a）～（c）又は（a）～（d）の工程を複数回行うことで硬化膜の積層体を得ることができる。

<膜形成工程（層形成工程）>

本発明の好ましい実施形態に係る製造方法は、硬化性樹脂組成物を基材に適用して膜（層状）にする、膜形成工程（層形成工程）を含む。

【0297】

基材の種類は、用途に応じて適宜定めることができるが、シリコン、窒化シリコン、ポリシリコン、酸化シリコン、アモルファスシリコンなどの半導体作製基材、石英、ガラス、光学フィルム、セラミック材料、蒸着膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Feなどの金属基材、紙、SOG（Spin On Glass）、TFT（薄膜トランジスタ）アレイ基材、プラズマディスプレイパネル（PDP）の電極板など特に制約されない。本発明では、特に、半導体作製基材が好ましく、シリコン基材がより好ましい。

また、基材としては、例えば板状の基材（基板）が用いられる。

【0298】

また、樹脂層の表面や金属層の表面に硬化性樹脂組成物層を形成する場合は、樹脂層や金属層が基材となる。

【0299】

硬化性樹脂組成物を基材に適用する手段としては、塗布が好ましい。

【0300】

具体的には、適用する手段としては、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法、スプレーコート法、スピコート法、スリットコート法、及びインクジェット法などが例示される。硬化性樹脂組成物層の厚さの均一性の観点から、より好ましくはスピコート法、スリットコート法、スプレーコート法、インクジェット法である。方法に応じて適切な固形分濃度や塗布条件を調整することで、所望の厚さの樹脂層を得ることができる。また、基材の形状によっても塗布方法を適宜選択でき、ウェハ等の円形基材であればスピ

10

20

30

40

50

ンコート法やスプレーコート法、インクジェット法等が好ましく、矩形基材であればスリットコート法やスプレーコート法、インクジェット法等が好ましい。スピンコート法の場合は、例えば、500～2,000rpmの回転数で、10秒～1分程度適用することができる。

また、あらかじめ仮支持体上に上記付与方法によって付与して形成した塗膜を、基材上に転写する方法を適用することもできる。

転写方法に関しては特開2006-023696号公報の段落0023、0036～0051や、特開2006-047592号公報の段落0096～0108に記載の作製方法を本発明においても好適に用いることができる。

【0301】

<乾燥工程>

本発明の製造方法は、上記膜（硬化性樹脂組成物層）を形成後、膜形成工程（層形成工程）の後に、溶剤を除去するために乾燥する工程を含んでもよい。好ましい乾燥温度は50～150℃で、70℃～130℃がより好ましく、90℃～110℃が更に好ましい。乾燥時間としては、30秒～20分が例示され、1分～10分が好ましく、3分～7分がより好ましい。

【0302】

<露光工程>

本発明の製造方法は、上記膜（硬化性樹脂組成物層）を露光する露光工程を含んでもよい。露光量は、硬化性樹脂組成物を硬化できる限り特に定めるものではないが、例えば、波長365nmでの露光エネルギー換算で100～10,000mJ/cm²照射することが好ましく、200～8,000mJ/cm²照射することがより好ましい。

【0303】

露光波長は、190～1,000nmの範囲で適宜定めることができ、240～550nmが好ましい。

【0304】

露光波長は、光源との関係でいうと、（1）半導体レーザー（波長 830nm、532nm、488nm、405nm etc.）、（2）メタルハライドランプ、（3）高圧水銀灯、g線（波長 436nm）、h線（波長 405nm）、i線（波長 365nm）、ブロード（g、h、i線の3波長）、（4）エキシマレーザー、KrFエキシマレーザー（波長 248nm）、ArFエキシマレーザー（波長 193nm）、F2エキシマレーザー（波長 157nm）、（5）極端紫外線；EUV（波長 13.6nm）、（6）電子線等が挙げられる。本発明の硬化性樹脂組成物については、特に高圧水銀灯による露光が好ましく、中でも、i線による露光が好ましい。これにより、特に高い露光感度が得られうる。

【0305】

<現像工程>

本発明の製造方法は、露光された膜（硬化性樹脂組成物層）に対して、現像を行う（上記膜を現像する）現像工程を含んでもよい。現像を行うことにより、露光されていない部分（非露光部）が除去される。現像方法は、所望のパターンを形成できれば特に制限は無く、例えば、パドル、スプレー、浸漬、超音波等の現像方法が採用可能である。

【0306】

現像は現像液を用いて行う。現像液は、露光されていない部分（非露光部）が除去されるのであれば、特に制限なく使用できる。現像液は、有機溶剤を含むことが好ましく、現像液が有機溶剤を90%以上含むことがより好ましい。本発明では、現像液は、ClogP値が-1～5の有機溶剤を含むことが好ましく、ClogP値が0～3の有機溶剤を含むことがより好ましい。ClogP値は、ChemBioDrawにて構造式を入力して計算値として求めることができる。

【0307】

有機溶剤は、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、ギ酸アミル

10

20

30

40

50

、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、アルキルオキシ酢酸アルキル（例：アルキルオキシ酢酸メチル、アルキルオキシ酢酸エチル、アルキルオキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、3-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：3-アルキルオキシプロピオン酸メチル、3-アルキルオキシプロピオン酸エチル等（例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等））、2-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：2-アルキルオキシプロピオン酸メチル、2-アルキルオキシプロピオン酸エチル、2-アルキルオキシプロピオン酸プロピル等（例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル））、2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸メチル及び2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸エチル（例えば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル等、並びに、エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、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、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、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メチルエーテルアセテート、プロピ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プロピルエーテルアセテート等、並びに、ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、N-メチル-2-ピロリドン等、並びに、芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン、アニソール、リモネン等、スルホキシド類としてジメチルスルホキシドが好適に挙げられる。

【0308】

本発明では、特にシクロペンタノン、 γ -ブチロラクトンが好ましく、シクロペンタノンがより好ましい。

【0309】

現像液は、50質量%以上が有機溶剤であることが好ましく、70質量%以上が有機溶剤であることがより好ましく、90質量%以上が有機溶剤であることが更に好ましい。また、現像液は、100質量%が有機溶剤であってもよい。

【0310】

現像時間としては、10秒～5分が好ましい。現像時の現像液の温度は、特に定めるものではないが、通常、20～40℃で行うことができる。

【0311】

現像液を用いた処理の後、更に、リンスを行ってもよい。リンスは、現像液とは異なる溶剤で行うことが好ましい。例えば、硬化性樹脂組成物に含まれる溶剤を用いてリンスすることができる。リンス時間は、5秒～1分が好ましい。

【0312】

<加熱工程>

本発明の製造方法は、現像された上記膜を50～450℃で加熱する工程（加熱工程）を含むことが好ましい。

加熱工程は、膜形成工程（層形成工程）、乾燥工程、及び現像工程の後に含まれることが好ましい。加熱工程では、例えば上述の熱塩基発生剤が分解することにより塩基が発生し、特定複素環含有ポリマー前駆体の環化反応が進行する。また、本発明の硬化性樹脂組成物は特定複素環含有ポリマー前駆体以外のエチレン性不飽和基を分子内に2個以上有す

10

20

30

40

50

る化合物を含むが、未反応のエチレン性不飽和基を分子内に2個以上有する化合物の硬化などもこの工程で進行させることができる。加熱工程における層の加熱温度（最高加熱温度）としては、50℃以上であることが好ましく、80℃以上であることがより好ましく、140℃以上であることが更に好ましく、150℃以上であることが一層好ましく、160℃以上であることがより一層好ましく、170℃以上であることが更に一層好ましい。上限としては、500℃以下であることが好ましく、450℃以下であることがより好ましく、350℃以下であることが更に好ましく、250℃以下であることが一層好ましく、220℃以下であることがより一層好ましい。

【0313】

加熱は、加熱開始時の温度から最高加熱温度まで1～12℃/分の昇温速度で行うことが好ましく、2～10℃/分がより好ましく、3～10℃/分が更に好ましい。昇温速度を1℃/分以上とすることにより、生産性を確保しつつ、アミンの過剰な揮発を防止することができ、昇温速度を12℃/分以下とすることにより、硬化膜の残存応力を緩和することができる。

10

【0314】

加熱開始時の温度は、20℃～150℃が好ましく、20℃～130℃がより好ましく、25℃～120℃が更に好ましい。加熱開始時の温度は、最高加熱温度まで加熱する工程を開始する際の温度のことをいう。例えば、硬化性樹脂組成物を基材の上に適用した後、乾燥させる場合、この乾燥後の膜（層）の温度であり、例えば、硬化性樹脂組成物に含まれる溶剤の沸点よりも、30～200℃低い温度から徐々に昇温させることが好ましい。

20

【0315】

加熱時間（最高加熱温度での加熱時間）は、10～360分であることが好ましく、20～300分であることがより好ましく、30～240分であることが更に好ましい。

【0316】

特に多層の積層体を形成する場合、硬化膜の層間の密着性の観点から、加熱温度は180℃～320℃で加熱することが好ましく、180℃～260℃で加熱することがより好ましい。その理由は定かではないが、この温度とすることで、層間の特定複素環含有ポリマー前駆体の置換されていてもよいビニル基が直接結合した芳香環におけるビニル基同士が架橋反応を進行しているためと考えられる。

【0317】

加熱は段階的に行ってもよい。例として、25℃から180℃まで3℃/分で昇温し、180℃にて60分保持し、180℃から200℃まで2℃/分で昇温し、200℃にて120分保持する、といった前処理工程を行ってもよい。前処理工程としての加熱温度は100～200℃が好ましく、110～190℃であることがより好ましく、120～185℃であることが更に好ましい。この前処理工程においては、米国特許9159547号明細書に記載のように紫外線を照射しながら処理することも好ましい。このような前処理工程により膜の特性を向上させることが可能である。前処理工程は10秒間～2時間程度の短い時間で行うとよく、15秒～30分間がより好ましい。前処理は2段階以上のステップとしてもよく、例えば100～150℃の範囲で前処理工程1を行い、その後に150～200℃の範囲で前処理工程2を行ってもよい。

30

【0318】

更に、加熱後冷却してもよく、この場合の冷却速度としては、1～5℃/分であることが好ましい。

【0319】

加熱工程は、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを流す等により、低酸素濃度の雰囲気で行うことが特定複素環含有ポリマー前駆体の分解を防ぐ点で好ましい。酸素濃度は、50ppm（体積比）以下が好ましく、20ppm（体積比）以下がより好ましい。

40

【0320】

<金属層形成工程>

本発明の製造方法は、現像後の膜（硬化性樹脂組成物層）の表面に金属層を形成する金

50

属層形成工程を含むことが好ましい。

【0321】

金属層としては、特に限定なく、既存の金属種を使用することができ、銅、アルミニウム、ニッケル、バナジウム、チタン、クロム、コバルト、金及びタングステンが例示され、銅及びアルミニウムがより好ましく、銅が更に好ましい。

【0322】

金属層の形成方法は、特に限定なく、既存の方法を適用することができる。例えば、特開2007-157879号公報、特表2001-521288号公報、特開2004-214501号公報、特開2004-101850号公報に記載された方法を使用することができる。例えば、フォトリソグラフィ、リフトオフ、電解メッキ、無電解メッキ、エッチング、印刷、及びこれらを組み合わせた方法などが考えられる。より具体的には、スパッタリング、フォトリソグラフィ及びエッチングを組み合わせたパターニング方法、フォトリソグラフィと電解メッキを組み合わせたパターニング方法が挙げられる。

【0323】

金属層の厚さとしては、最も厚肉部で、0.1～50 μmが好ましく、1～10 μmがより好ましい。

【0324】

<積層工程>

本発明の製造方法は、更に、積層工程を含むことが好ましい。

【0325】

積層工程とは、硬化膜（樹脂層）又は金属層の表面に、再度、（a）膜形成工程（層形成工程）、（b）露光工程、（c）現像工程、（d）加熱工程を、この順に行うことを含む一連の工程である。ただし、（a）の膜形成工程のみを繰り返す態様であってもよい。また、（d）加熱工程は積層の最後又は中間に一括して行う態様としてもよい。すなわち、（a）～（c）の工程を所定の回数繰り返し行い、その後に（d）の加熱をすることで、積層された硬化性樹脂組成物層を一括で硬化する態様としてもよい。また、（c）現像工程の後には（e）金属層形成工程を含んでもよく、このときにも都度（d）の加熱を行っても、所定回数積層させた後に一括して（d）の加熱を行ってもよい。積層工程には、更に、上記乾燥工程や加熱工程等を適宜含んでもよいことは言うまでもない。

【0326】

積層工程後、更に積層工程を行う場合には、上記加熱工程後、上記露光工程後、又は、上記金属層形成工程後に、更に、表面活性化処理工程を行ってもよい。表面活性化処理としては、プラズマ処理が例示される。

【0327】

上記積層工程は、2～5回行うことが好ましく、3～5回行うことがより好ましい。

【0328】

例えば、樹脂層／金属層／樹脂層／金属層／樹脂層／金属層のような、樹脂層が3層以上7層以下の構成が好ましく、3層以上5層以下が更に好ましい。

【0329】

本発明では特に、金属層を設けた後、更に、上記金属層を覆うように、上記硬化性樹脂組成物の硬化膜（樹脂層）を形成する態様が好ましい。具体的には、（a）膜形成工程、（b）露光工程、（c）現像工程、（e）金属層形成工程、（d）加熱工程の順序で繰り返す態様、又は、（a）膜形成工程、（b）露光工程、（c）現像工程、（e）金属層形成工程の順序で繰り返し、最後又は中間に一括して（d）加熱工程を設ける態様が挙げられる。硬化性樹脂組成物層（樹脂層）を積層する積層工程と、金属層形成工程を交互に行うことにより、硬化性樹脂組成物層（樹脂層）と金属層を交互に積層することができる。

【0330】

本発明は、本発明の硬化膜又は積層体を含む半導体デバイスも開示する。本発明の硬化性樹脂組成物を再配線層用層間絶縁膜の形成に用いた半導体デバイスの具体例としては、特開2016-027357号公報の段落0213～0218の記載及び図1の記載を参

10

20

30

40

50

酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

【実施例】

【0331】

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。「部」、「%」は特に述べない限り、質量基準である。

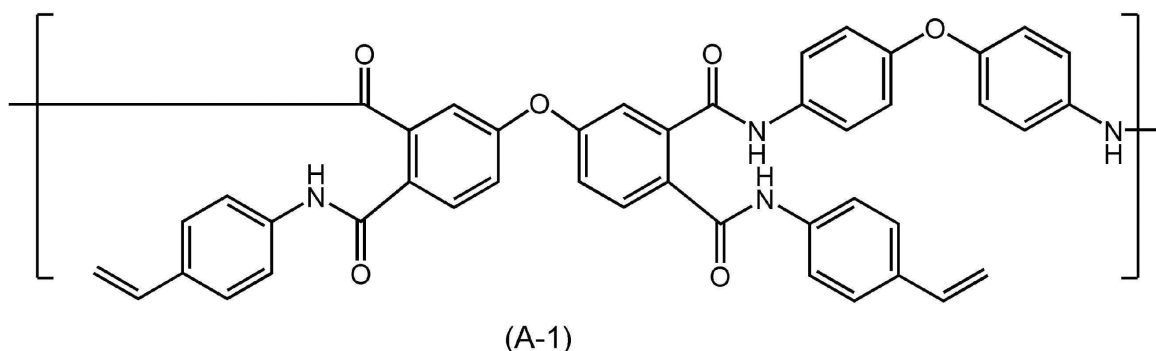
【0332】

<合成例1>

〔4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及び4-アミノスチレンからのポリイミド前駆体(A-1)の合成〕

20.0 g (64.5ミリモル)の4, 4'-オキシジフタル酸二無水物(140℃で12時間乾燥した)と、15.4 g (129ミリモル)の4-アミノスチレンと、0.05 gのハイドロキノンと、20.4 g (258ミリモル)のピリジンと、100 gのダイグライムとを混合し、0℃で1時間、続いて60℃で1時間攪拌して、4, 4'-オキシジフタル酸と4-アミノスチレンの付加体を製造した。反応混合物を室温に冷却し、21.43 g (270.9ミリモル)のピリジン及び90 mLのN-メチルピロリドンを加えた。次いで、反応混合物を-10℃に冷却し、温度を-10±4℃に保ちながら16.12 g (135.5ミリモル)のSOCl₂を10分かけて加えた。50 mLのN-メチルピロリドンで希釈した後、反応混合物を室温で2時間攪拌した。次いで、100 mLのN-メチルピロリドンに11.08 g (58.7ミリモル)の4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを溶解させた溶液を、温度を-5~0℃に保ちながら20分かけて反応混合物に滴下した。次いで、反応混合物を0℃で1時間反応させたのち、エタノールを70 g加えて、室温で1晩攪拌した。次いで、5リットルの水の中でポリイミド前駆体を沈殿させ、水-ポリイミド前駆体混合物を5,000 rpmの速度で15分間攪拌した。ポリイミド前駆体をろ過して除き、4リットルの水の中で再度30分間攪拌し再びろ過した。次いで、得られたポリイミド前駆体を減圧下で、45℃で3日間乾燥した。このポリイミド前駆体の重量平均分子量は、18,000であった。

【化56】



【0333】

<合成例2>

〔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及び4, 4'-オキシジベンゾイルクロリド、および4-ビニルベンゾイルクロリドからのポリベンゾオキサゾール前駆体(A-2)の合成〕

N-メチル-2-ピロリドン100 mLに、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン13.92 gを添加し、攪拌溶解した。続いて、温度を0~5℃に保ちながら、11.21 gの4, 4'-オキシジベンゾイルクロリドを10分間で滴下した後、60分間攪拌を続けた。その後、4-ビニルベンゾイルクロリド(1.27 g)を添加し、60分間攪拌した。次いで、6リットルの水の中でポリベンゾオキ

サゾール前駆体を沈殿させ、水-ポリベンゾオキサゾール前駆体混合物を5000rpmの速度で15分間攪拌した。ポリベンゾオキサゾール前駆体を濾過して除き、6リットルの水の中で再度30分間攪拌し再び濾過した。次いで、得られたポリベンゾオキサゾール前駆体を減圧下で、45℃で3日間乾燥した。このポリベンゾオキサゾール前駆体の重量平均分子量は、15,000であった。

【0334】

<合成例3>

〔4,4'-オキシジフタル二酸無水物、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートからのポリイミド前駆体(A-3:ラジカル重合性を有するポリイミド前駆体)の合成〕

4,4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)155.1gを2リットル容量のセパラブルフラスコに入れ、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)134.0g及びγ-ブチロラクトン400mlを加えた。室温下で攪拌しながら、ピリジン79.1gを加えることにより、反応混合物を得た。反応による発熱の終了後、室温まで放冷し、更に16時間静置した。

次に、氷冷下において、反応混合物に、ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)206.3gをγ-ブチロラクトン180mlに溶解した溶液を、攪拌しながら40分かけて加えた。続いて、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル93.0gをγ-ブチロラクトン350mlに懸濁した懸濁液を、攪拌しながら60分かけて加えた。更に室温で2時間攪拌した後、エチルアルコール30mlを加えて1時間攪拌した。その後、γ-ブチロラクトン400mlを加えた。反応混合物に生じた沈殿物を、ろ過により取り除き、反応液を得た。

得られた反応液を3リットルのエチルアルコールに加えて、粗ポリマーからなる沈殿物を生成した。生成した粗ポリマーを濾取し、テトラヒドロフラン1.5リットルに溶解して粗ポリマー溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液を28リットルの水に滴下してポリマーを沈殿させ、得られた沈殿物を濾取した後に真空乾燥することにより、粉末状のポリマーA-3を得た。このポリマーA-3の重量平均分子量(Mw)を測定したところ、20,000であった。

【0335】

<合成例4>

〔3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートからのポリイミド前駆体(A-4:ラジカル重合性を有するポリイミド前駆体)の合成〕

合成例3において、4,4'-オキシジフタル酸二無水物155.1gに代えて、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物147.1gを用いた以外は、合成例3に記載の方法と同様にして反応を行うことにより、ポリマーA-4を得た。このポリマーA-4の重量平均分子量(Mw)を測定したところ、22,000であった。

【0336】

<合成例5>

〔化合物B-1の合成〕

三つ口フラスコに、メタノール450g、ピスムチオール(TCI製)15g、トリエチルアミン25.3gを加え完溶させた。その後、氷冷しながらメタノール50gに溶解したパラクロロメチルスチレン(セイミケミカル製)30.5gを20分かけて滴下した。滴下終了後、水冷しながら4時間攪拌した(反応液中に結晶が析出した)。反応液を純水1,000gに加え室温にて30分攪拌後、結晶を濾別した。得られた粗結晶をメタノール300g、酢酸エチル100gでリスラリーし、真空下で乾燥することにより、B-1を11.5g得た(収率30%)。

【0337】

〔化合物B-5及び化合物B-12の合成〕

合成原料を適宜変更した以外は、上記化合物B-1の合成と同様の方法により、化合物

10

20

30

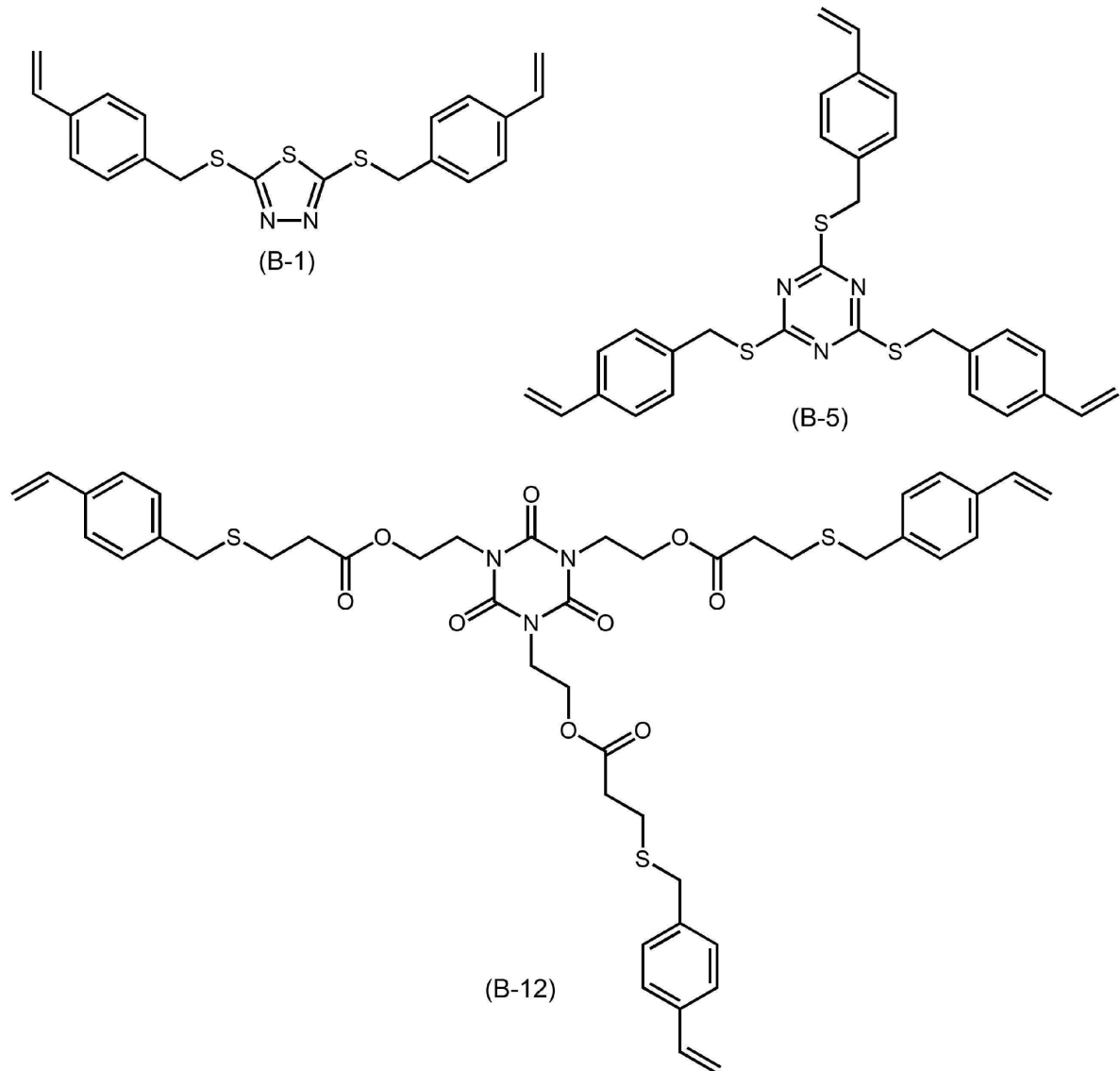
40

50

B-5 及び B-12 を合成した。化合物 B-1、B-5 及び B-12 の構造は、それぞれ下記式 (B-1)、式 (B-5) 又は式 (B-12) に示した通りである。

【0338】

【化57】



【0339】

＜実施例及び比較例＞

各実施例において、それぞれ、下記表 1 に記載の成分を混合し、各硬化性樹脂組成物を得た。また、各比較例において、それぞれ、下記表 1 に記載の成分を混合し、各比較用組成物を得た。

具体的には、表 1 の「溶剤」以外の欄に記載の成分の含有量は、表 1 の「質量部」に記載の量とし、表 1 の「溶剤」の欄に記載の成分の含有量は、組成物の固形分濃度が表 1 に記載の値となる量とした。

また、例えば、表 1 の「溶剤」の「I-1 / I-2」「80 / 20」の記載は、I-1 と I-2 の含有量の比が、質量比で I-1 : I-2 = 80 : 20 であることを示している。

得られた硬化性樹脂組成物及び比較用組成物を、細孔の幅が 0.8 μm のポリテトラフルオロエチレン製フィルターを通して加圧ろ過した。

また、表 1 中、「-」の記載は該当する成分を組成物が含有していないことを示している。

【0340】

【表 1】

		実施例														比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	1	1
固形分濃度(質量%)	種類	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	40	40
	質量部	80.74	80.74	80.74	80.74	80.74	80.74	80.74	80.74	80.74	80.74	80.74	80.74	80.74	80.74	A-1 / A-4	A-3 / A-4
ポリマー前駆体	種類	B-1	B-1	B-5	B-1 2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	-	B-1	B-1	B-1	-	-	-
	質量部	12.12	12.12	12.12	12.12	12.12	12.12	12.12	12.12	12.12	-	6.06	6.06	6.06	-	-	-
重合性化合物	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	C-1	C-1	C-2	C-3	C-1	C-1	
	質量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12.12	6.06	6.06	6.06	6.75	6.75	
添加剤	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	J-1	J-1
	質量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.5	3.5
光重合開始剤	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
	質量部	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	1.75	1.75
オニウム塩又は熱塩基発生剤	種類	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-2	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	-	-
	質量部	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	-	-
重合禁止剤	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-2	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-3	F-3
	質量部	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.05	0.05
マイグレーション抑制剤	種類	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-2	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	-	-
	質量部	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	-	-
金属接着性改良剤	種類	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-2	H-1	H-1	H-1	H-1	H-2 / H-3	H-2 / H-3	H-2 / H-3
	質量部	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	0.5 / 0.5	0.5 / 0.5
溶剤	種類	I-1 / I-2	I-1 / I-2	I-1 / I-2	I-1 / I-2	I-1 / I-2	I-1 / I-2	I-1 / I-2	I-1 / I-2	I-1 / I-2	I-1 / I-2	I-1 / I-2	I-1 / I-2	I-1 / I-2	I-1 / I-2	I-3 / I-4	I-3 / I-4
	質量比	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20
評価結果	耐薬品性	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	C
	評価結果																

【0341】

表 1 に記載した各成分の詳細は下記の通りである。

【0342】

〔ポリマー前駆体〕

- ・ A-1 ～ A-4 : 上記で合成した A-1 ～ A-4

【0343】

〔特定重合性化合物〕

- ・ B-1、B-5 及び B-1 2 : 上記で合成した B-1、B-5 及び B-1 2

【0344】

10

20

30

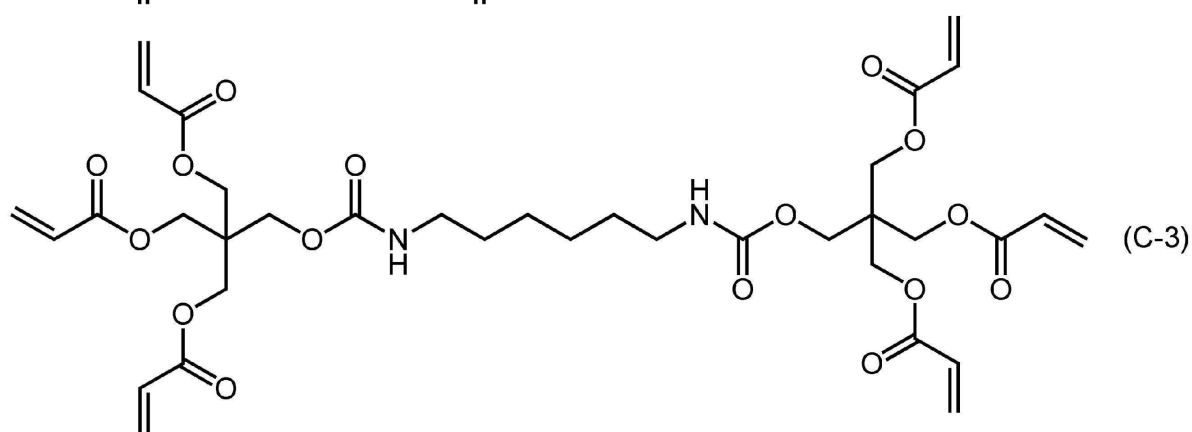
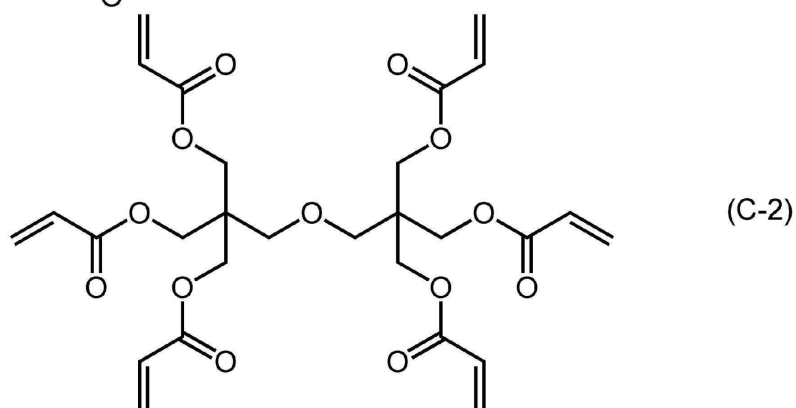
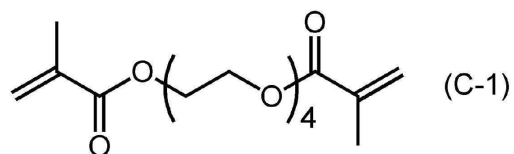
40

50

〔重合性化合物〕

・ C-1～C-3：下記構造の化合物

【化58】



【0345】

〔添加剤〕

・ J-1：N-フェニルジエタノールアミン（東京化成工業（株）製）

【0346】

〔光重合開始剤〕

・ D-1及びD-2：下記構造の化合物

10

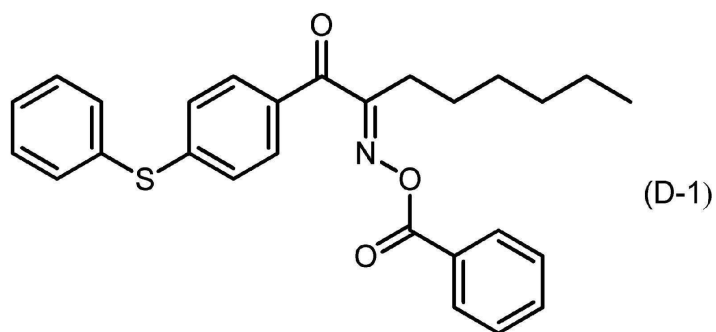
20

30

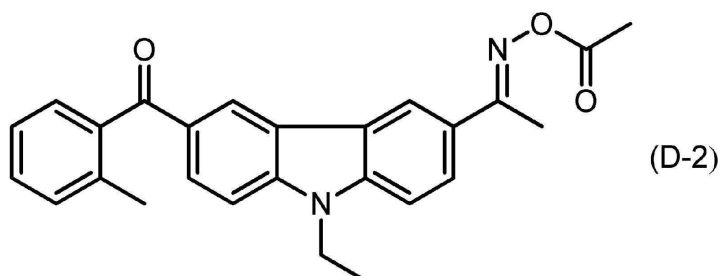
40

50

【化 5 9】



10



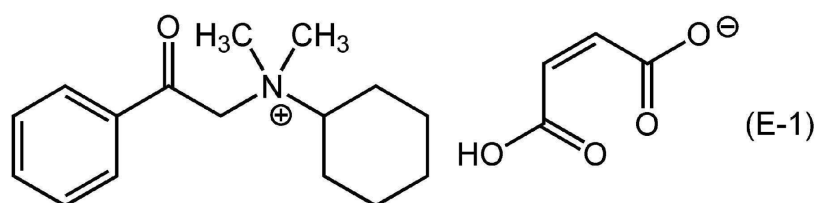
【 0 3 4 7】

20

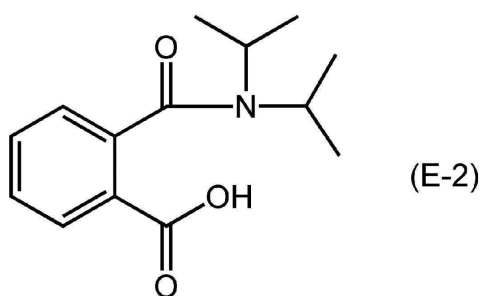
〔熱塩基発生剤〕

・ E - 1 ~ E - 2 : 下記構造の化合物

【化 6 0】



30



【 0 3 4 8】

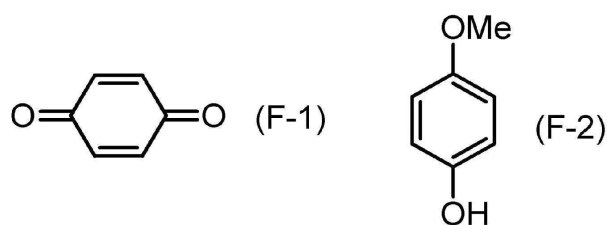
40

〔重合禁止剤〕

・ F - 1 ~ F - 2 : 下記構造の化合物

・ F - 3 : 2 - ニトロソー 1 - ナフトール (東京化成工業 (株) 製)

【化 6 1】



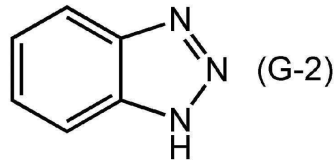
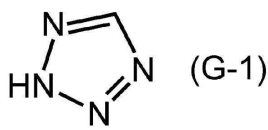
50

【 0 3 4 9 】

〔マイグレーション抑制剤〕

・ G - 1 ~ G - 2 : 下記構造の化合物

【化 6 2】

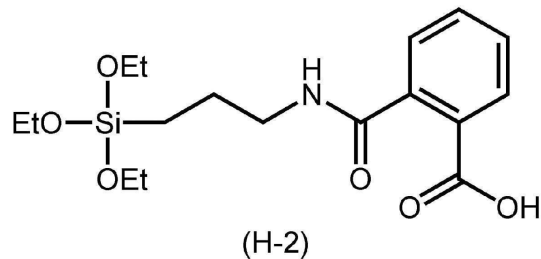
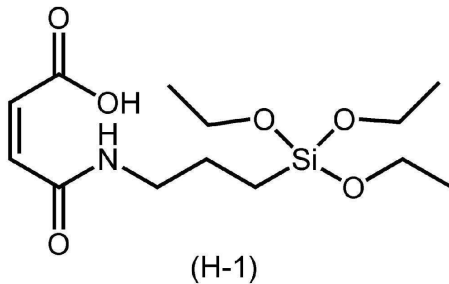


10

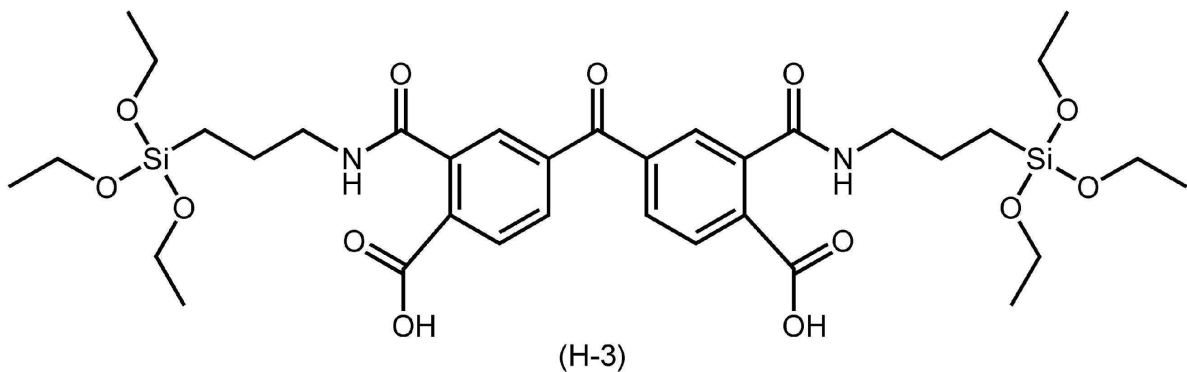
〔金属接着性改良剤〕

・ H - 1 ~ H - 3 : 下記構造の化合物

【化 6 3】



20



30

【 0 3 5 0 】

〔溶剤〕

- ・ I - 1 : γ -ブチロラクトン (三和油化社製)
- ・ I - 2 : ジメチルスルホキシド (富士フイルム和光純薬 (株) 製)
- ・ I - 3 : N-メチル-2-ピロリドン (Ashland社製)
- ・ I - 4 : 乳酸エチル (東京化成工業 (株) 製)

【 0 3 5 1 】

<硬化膜の製造>

40

各実施例及び比較例において、それぞれ、硬化性樹脂組成物又は比較用組成物をシリコンウェハ上にスピンコート法により適用し、樹脂層を形成した。上記樹脂層が形成されたシリコンウェハをホットプレート上で、100℃で4分間乾燥し、シリコンウェハ上に20 μ mの均一な厚さの樹脂組成物層とした。

シリコンウェハ上の樹脂組成物層を、ブロードバンド露光機 (ウシオ電機 (株) 製: UX-1000SN-EH01) を用いて、400 mJ / cm² の露光エネルギーで露光し、露光した樹脂組成物層を、窒素雰囲気下で、5℃/分の昇温速度で昇温し、180℃に達した後、この温度で2時間加熱した。上記加熱後の樹脂組成物層及びシリコンウェハを3質量%フッ化水素酸水溶液に浸漬し、シリコンウェハから加熱後の樹脂組成物層を剥離した。上記剥離した加熱後の樹脂組成物層を硬化膜とした。

50

【0352】

＜評価＞

各実施例及び比較例において、それぞれ、得られた上記硬化膜を用いて、耐薬品性の評価を行った。

各評価における評価方法の詳細を以下に記載する。

【0353】

〔耐薬品性〕

得られた硬化膜を下記の薬液に下記の条件で浸漬し、溶解速度を算定した。

薬液：ジメチルスルホキシド（DMSO）と25質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液の90：10（質量比）の混合物

評価条件：薬液中に硬化膜を75℃で15分間浸漬して浸漬前後の膜厚を比較し、溶解速度（nm／分）を算出した。膜厚測定は、エリプソメーター（F o o t h i l l社製KT-22）で塗布面10点の膜厚測定を実施し、その算術平均値として求めた。

評価は下記評価基準に従って行い、評価結果は表1に記載した。溶解速度の値が小さいほど、硬化膜は耐薬品性に優れるといえる。

【0354】

－評価基準－

A：溶解速度が250nm／分未満である。

B：溶解速度が250nm／分以上500nm／分未満である。

C：溶解速度が500nm／分以上である。

【0355】

以上の結果から、本発明に係る、特定複素環含有ポリマー前駆体を含む硬化性樹脂組成物は、硬化膜の耐薬品性に優れることが分かる。

比較例1に係る硬化性樹脂組成物は、特定複素環含有ポリマー前駆体を含まない。この比較例1に係る硬化性樹脂組成物は、硬化膜の耐薬品性に劣ることが分かる。

【0356】

＜実施例101＞

実施例1において使用した硬化性樹脂組成物を、銅薄層が形成された樹脂基材の表面にスピンコート法により層状に適用して、100℃で5分間乾燥し、膜厚20μmの硬化性樹脂組成物層を形成した後、ステッパー（（株）ニコン製、NSR1505 i6）を用いて露光した。露光はマスク（パターンが1：1ラインアンドスペースであり、線幅が10μmであるバイナリマスク）を介して、波長365nmで行った。露光の後、シクロペンタノンで30秒間現像し、PGMEAで20秒間リンスし、層のパターンを得た。

次いで、230℃で3時間加熱し、再配線層用層間絶縁膜を形成した。この再配線層用層間絶縁膜は、絶縁性に優れていた。

また、これらの再配線層用層間絶縁膜を使用して半導体デバイスを製造したところ、問題なく動作することを確認した。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L	79/08 (2006.01)	C 0 8 L	79/08	A
G 0 3 F	7/027(2006.01)	G 0 3 F	7/027	5 1 4
G 0 3 F	7/20 (2006.01)	G 0 3 F	7/20	5 0 1
		G 0 3 F	7/20	5 2 1

(56)参考文献

国際公開第2010/110335 (WO, A1)
国際公開第2006/109514 (WO, A1)
国際公開第2018/225676 (WO, A1)
特開2004-055340 (JP, A)
特開2004-051781 (JP, A)
国際公開第2016/167038 (WO, A1)
特開平11-193326 (JP, A)
米国特許第05021540 (US, A)
特開2001-189109 (JP, A)
加藤幸治, 半導体用ストレスバッファ材料の最新動向, 日本ゴム協会誌, 2012年, V85,
N2, P40-45

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 7 3 / 0 0 - 7 3 / 2 6
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
B 3 2 B 1 5 / 0 8 8
G 0 3 F 7 / 0 2 7
G 0 3 F 7 / 2 0