(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年12月30日(30.12.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/262228 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 283/00 (2006.01)
C08F 290/14 (2006.01)
C08G 73/06 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01)
G03F 7/037 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/40 (2006.01)
H01L 21/312 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/024109

(22) 国際出願日： 2020年6月19日(19.06.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-118710 2019年6月26日(26.06.2019) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 野崎 敦靖 (**NOZAKI Atsuyasu**); 〒4210396 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 Shizuoka (JP).

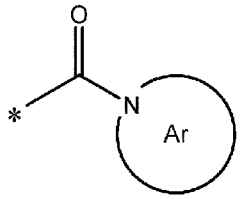
(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (**SIKs & Co.**); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目８番７号 京橋日殖ビル８階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) **Title:** CURABLE RESIN COMPOSITION, CURED FILM, LAYERED PRODUCT, METHOD FOR PRODUCING CURED FILM, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(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



(1-1)

(57) **Abstract:** A curable resin composition which comprises at least one resin selected from the group consisting of polyimide precursors, poly(amide-imide) precursors, and polybenzoxazole precursors and a compound having a structure represented by formula (1-1); a cured film obtained by curing the curable resin composition; a layered product including the cured film; a method for producing the cured film; and a semiconductor device including the cured film or the layered product. In formula (1-1), Ar represents an aromatic heterocyclic structure and * indicates a site of bonding to other structure.

(57) 要約：ポリイミド前駆体、ポリアミドイミド前駆体、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種の樹脂、並びに、下記式（１－１）で表される構造を有する化合物を含む硬化性樹脂組成物、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；式（１－１）中、Ａｒは芳香族複素環構造を表し、＊は他の構造との結合部位を表す。

WO 2020/262228 A1

［続葉有］

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

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

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、ポリアミドイミド樹脂、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、ポリアミド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「複素環含有ポリマー前駆体」ともいう。）を環化して硬化した樹脂は、耐熱性及び絶縁性等に優れるため、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。ポリイミド等が有する高い性能に加え、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、ポリイミド前駆体と、熱により塩基を発生する

熱塩基発生剤と、溶媒を含有するポリイミド前駆体組成物であって、上記ポリイミド前駆体は、特定の構造の繰り返し単位を有するポリアミド酸であり、前記熱塩基発生剤は、２００℃以下の温度で加熱することにより熱分解を起こして、２級アミンが発生する中性化合物であるポリイミド前駆体組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１６－０１７１４５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 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、組成物の保存安定性、及び、得られる硬化物の膜強度の両方に優れた硬化性樹脂組成物の提供が望まれている。

[0007] 本発明は、組成物の保存安定性、及び、得られる硬化膜の膜強度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

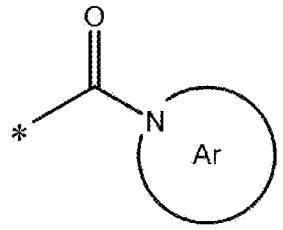
[0008] 本発明の代表的な実施態様の例を以下に示す。

＜１＞ ポリイミド前駆体、ポリアミドイミド前駆体、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種の樹脂、並びに、

下記式（１－１）で表される構造を有する化合物を含む

硬化性樹脂組成物。

[化1]



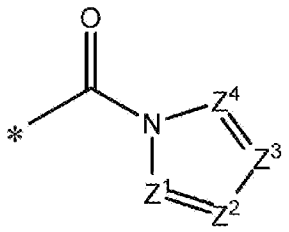
(1-1)

式（１－１）中、Ａｒは芳香族複素環構造を表し、＊は芳香族環構造、脂肪族環構造、直鎖状若しくは分岐鎖状の不飽和炭化水素構造、又は、直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和炭化水素構造との結合部位を表す。

＜２＞　上記式（１－１）におけるＡｒが５員環構造である、＜１＞に記載の硬化性樹脂組成物。

＜３＞　上記式（１－１）で表される構造が、下記式（１－２）で表される構造である、＜１＞又は＜２＞に記載の硬化性樹脂組成物。

[化2]

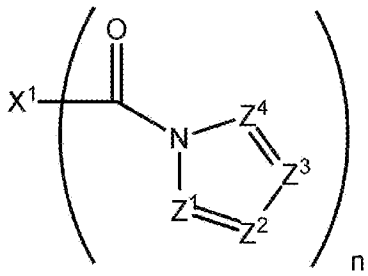


(1-2)

式（１－２）中、Z^1～Z^4はそれぞれ独立に、－Ｎ＝又は－ＣＲ^C＝であり、Ｒ^{C}は水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、カルボキシ基、又はアルキルオキシカルボニル基を表し、Z^1～Z^4のうち、０～３個が－Ｎ＝であり、Z^1～Z^4のうち、２個以上が－ＣＲ^C＝である場合、２以上のＲ^{C}は結合して環構造を形成してもよく、＊は芳香族環構造、脂肪族環構造、直鎖状若しくは分岐鎖状の不飽和炭化水素構造、又は、直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和炭化水素構造との結合部位を表す。

＜４＞　上記式（１－１）で表される構造を有する化合物が、下記式（１－３）で表される化合物である、＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

[化3]



(1-3)

式（１－３）中、X^1はｎ価の有機基を表し、Z^1～Z^4はそれぞれ独立に、－Ｎ＝又は－ＣＲ^C＝であり、Ｒ^{C}は水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、カルボキシ基、又はアルキルオキシカルボニル基を表し、Z^1～Z^4のうち、０～３個が－Ｎ＝であり、Z^1～Z^4のうち、２個以上が－ＣＲ^C＝である場合、２以上のＲ^{C}は結合して環構造を形成してもよく、ｎは１～１０の整数を表し、ｎが２以上である場合、２以上のZ^1～Z^4はそれぞれ、同一であってもよいし、異なっていてもよい。

＜５＞　上記X^1が芳香族炭化水素環構造を含む、＜４＞に記載の硬化性樹脂組成物。

＜６＞　上記式（１－１）で表される構造を有する化合物の分子量が、９０～５００である、＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

＜７＞　上記式（１－１）で表される構造を有する化合物が、熱塩基発生剤である、＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

＜８＞　光重合開始剤、及び、重合性化合物を更に含む、＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

＜９＞　再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられる、＜１＞～＜８＞のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

＜１０＞　＜１＞～＜９＞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。

＜１１＞　＜１０＞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。

＜１２＞　＜１＞～＜９＞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。

＜１３＞　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、＜１２＞に記載の硬化膜の製造方法。

＜１４＞　上記膜を５０～４５０℃で加熱する加熱工程を含む、＜１２＞又は＜１３＞に記載の硬化膜の製造方法。

＜１５＞　＜１０＞に記載の硬化膜又は＜１１＞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、組成物の保存安定性、及び、得られる硬化膜の膜強度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、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。

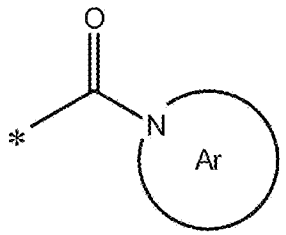
本明細書において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[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、ポリアミドイミド前駆体、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種の樹脂、並びに、下記式（１－１）で表される構造を有する化合物を含む。

また、本発明の硬化性樹脂組成物は、光重合開始剤、及び、重合性化合物を更に含むことが好ましい。

[化4]



(1-1)

式（１－１）中、Ａｒは芳香族複素環構造を表し、＊は芳香族環構造、脂肪族環構造、直鎖状若しくは分岐鎖状の不飽和炭化水素構造、又は、直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和炭化水素構造との結合部位を表す。

[0012] 本発明の硬化性樹脂組成物は、組成物の保存安定性、及び、得られる硬化膜の膜強度に優れる。

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] 従来から、ポリマー前駆体を含む硬化性樹脂組成物は、基材等に適用した後に、加熱等を行い、上記前駆体を環化してポリイミド樹脂等を含む硬化膜を得る、という用途に用いられてきた。

本発明の硬化性樹脂組成物は、式（１－１）で表される構造を有する化合物を含む。低温における保管時においては、上記化合物が、硬化性樹脂組成物中のアミン化合物をトラップすることにより、組成物の保存安定性が向上すると考えられる。

また、加熱時等のポリマー前駆体の硬化時においては、上記化合物から、例えば、トラップしたアミン化合物、塩基性芳香族化合物等の塩基が発生することにより、複素環含有ポリマー前駆体の環化率が高くなり、得られる硬化膜の膜強度が向上すると考えられる。

また、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製する場合等に、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。

本発明の硬化性樹脂組成物においては、上述の機序により硬化膜における複素環含有ポリマー前駆体の環化率が高くなるため、硬化膜の耐薬品性にも優れやすいと考えられる。

[0014] ここで、特許文献１には、式（１－１）で表される構造を有する化合物を含む硬化性樹脂組成物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] ＜複素環含有ポリマー前駆体＞

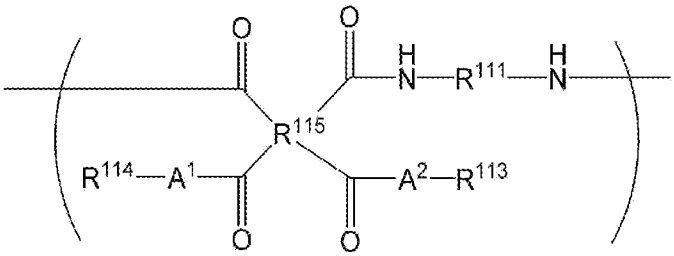
本発明の硬化性樹脂組成物は、複素環含有ポリマー前駆体を含む。

本発明の硬化性樹脂組成物は、上記複素環含有ポリマー前駆体として、ポリイミド前駆体、ポリアミド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。

[0016] 〔ポリイミド前駆体、ポリアミドイミド前駆体〕

得られる硬化膜の膜強度の観点からは、ポリイミド前駆体又はポリアミドイミド前駆体は、下記式（１）で表される繰返し単位を有することが好ましい。

[化5]



(1)

[0017] 式（１）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価の有機基を表す。

[0018] －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。

[0019] －R^{111}－

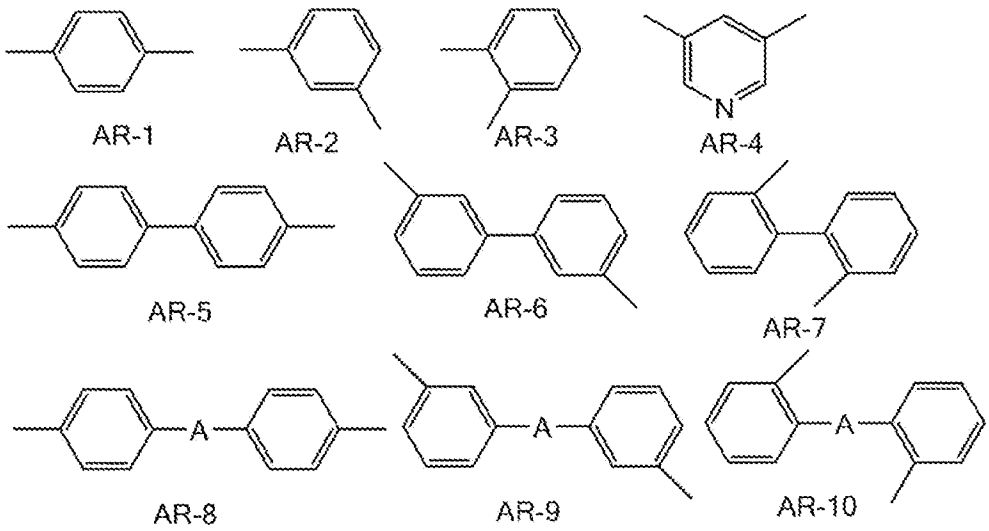
式（１）におけるR^{111}は、２価の有機基を表す。２価の有機基としては、

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。

[0020] 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。ポリイミド前駆体又はポリアミド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。

[0021] 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。

[0022] [化6]



[0023] 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。

[0024] 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－（４－アミノシクロヘキシル）メタン、ビス－（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

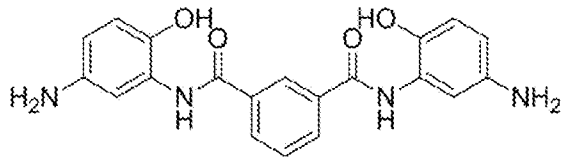
ニル、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［４－（２－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、９，１０－ビス（４－アミノフェニル）アントラセン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェニル）ベンゼン、３，３’－ジエチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミ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（

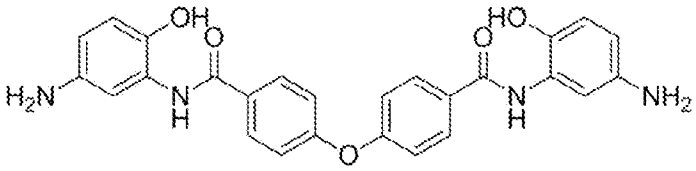
４－アミノフェニル）デカフルオロペンタン、１，７－ビス（４－アミノフェニル）テトラデカフルオロヘプタン、２，２－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス［４－（２－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）－３，５－ジメチルフェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）－３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、パラビス（４－アミノ－２－トリフルオロメチルフェノキシ）ベンゼン、４，４’－ビス（４－アミノ－２－トリフルオロメチルフェノキシ）ビフェニル、４，４’－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。

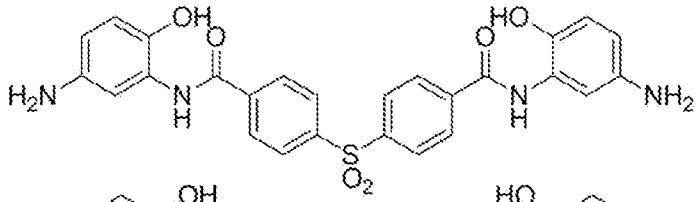
[0025] また、下記に示すジアミン（ＤＡ－１）～（ＤＡ－１８）も好ましい。

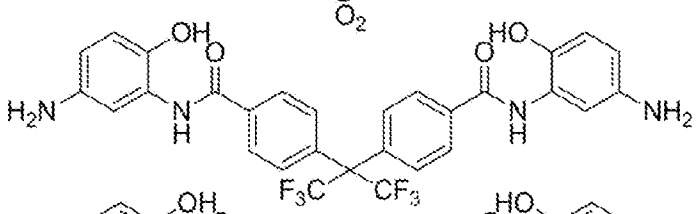
[0026]

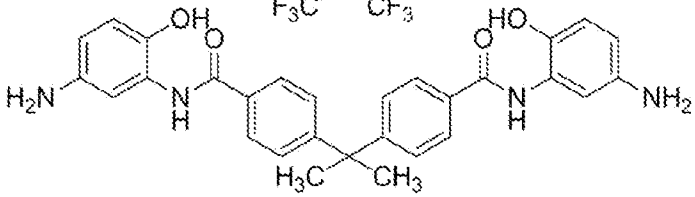
[化7]

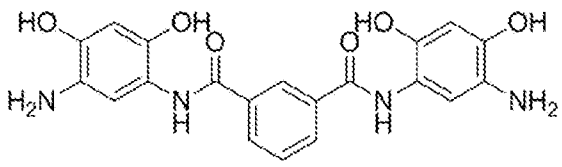

(DA-1)

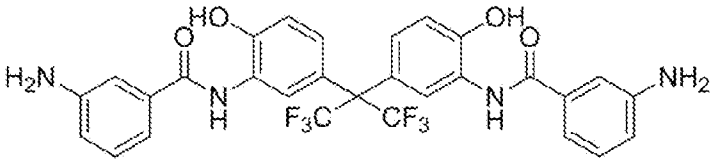

(DA-2)

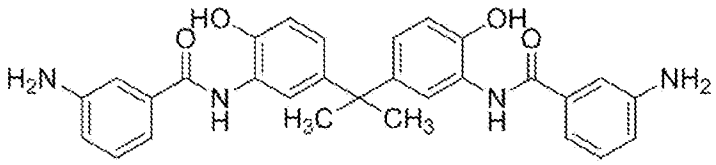

(DA-3)

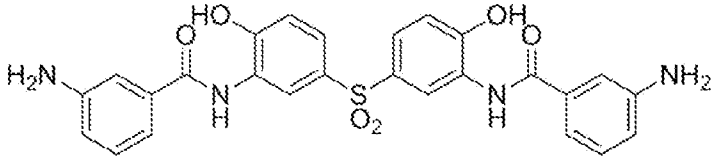

(DA-4)


(DA-5)


(DA-6)

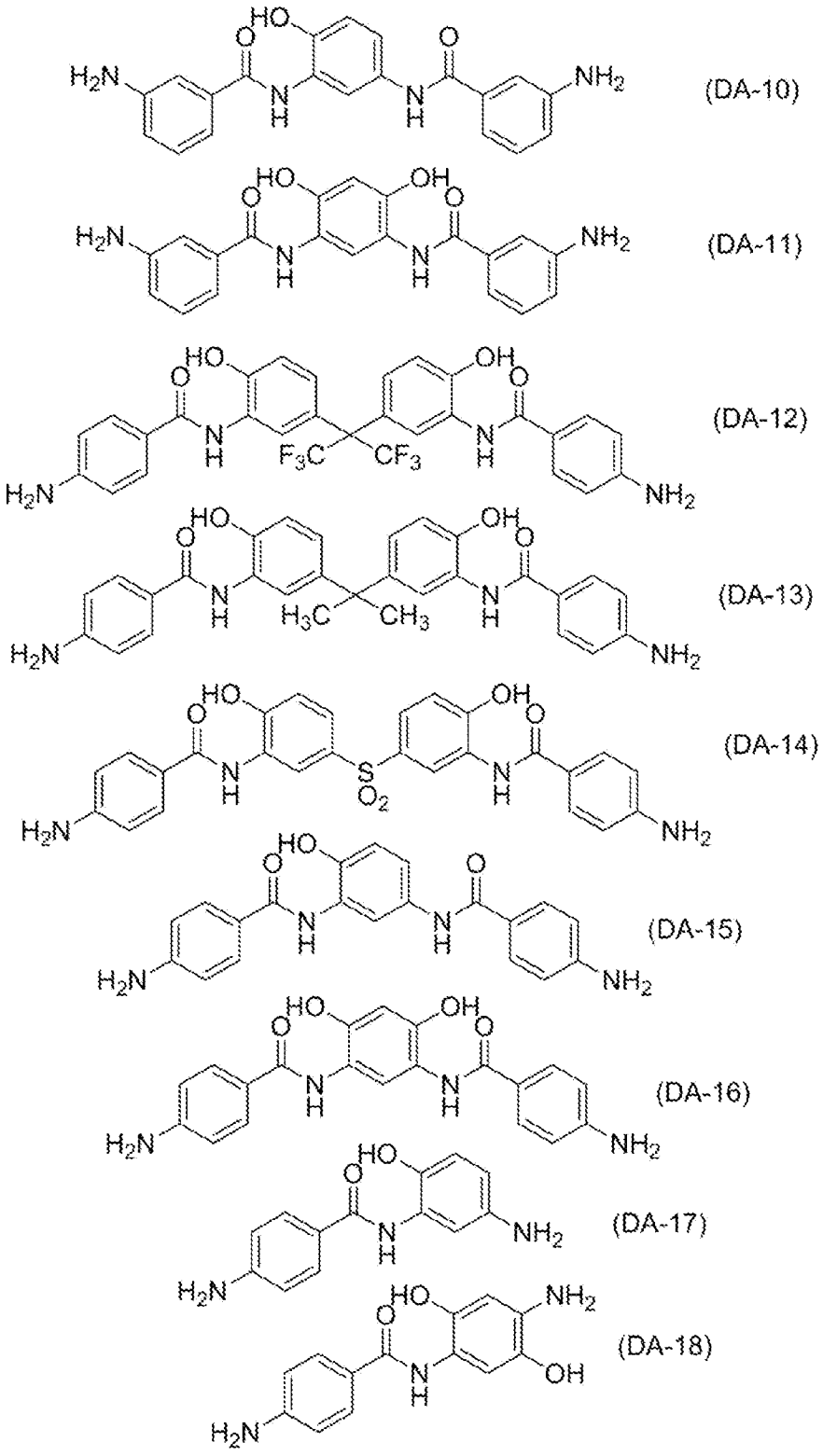

(DA-7)


(DA-8)


(DA-9)

[0027]

[化8]

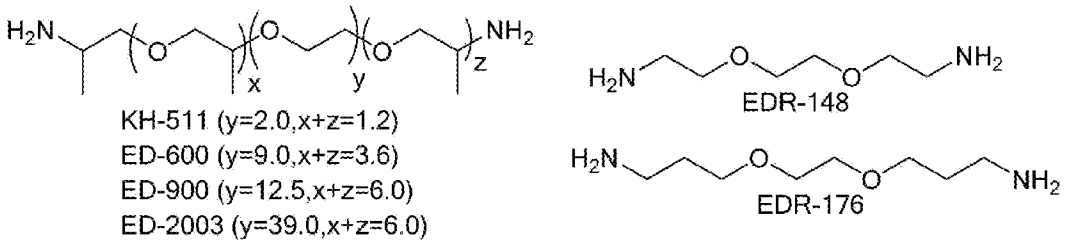


[0028] また、少なくとも２つのアルキレングリコール単位を主鎖にもつジアミンも好ましい例として挙げられる。好ましくは、エチレングリコール鎖、プロ

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。

[0029] 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の構造を以下に示す。

[0030] [化9]



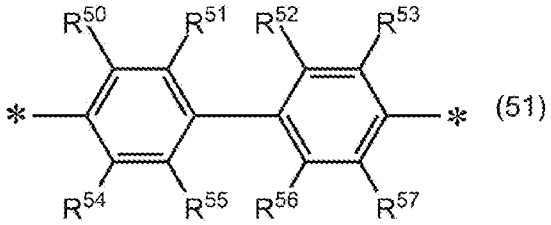
[0031] 上記において、ｘ、ｙ、ｚは算術平均値である。

[0032] 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。

[0033] 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。

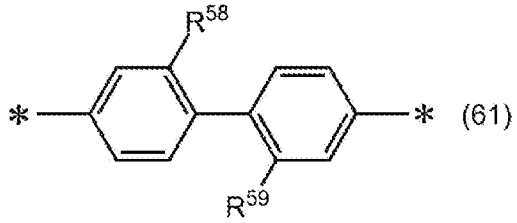
[0034] [化10]



[0035] 式（５１）中、Ｒ^{50}～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}～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。

[0036] Ｒ^{50}～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。

[0037] [化11]



[0038] 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。

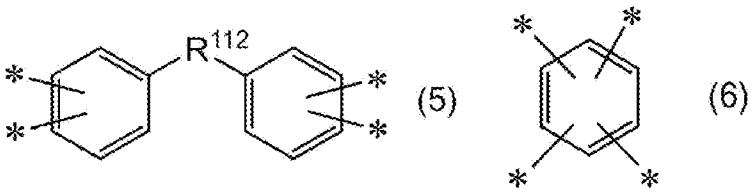
[0039] 式（５１）又は（６１）の構造を与えるジアミン化合物としては、ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２’－ビス（フルオロ）－４，４’

－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て用いてもよい。

[0040] －Ｒ115－

式（１）におけるＲ115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。

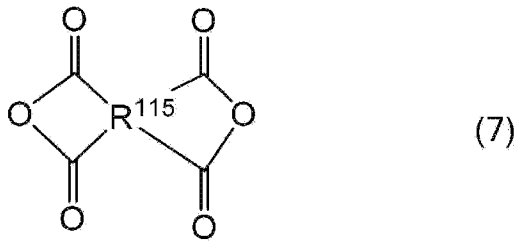
[0041] [化12]



[0042] Ｒ112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。

[0043] 式（１）におけるＲ115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。

[0044] [化13]



[0045] Ｒ115は、４価の有機基を表す。Ｒ115は式（１）のＲ115と同義である。

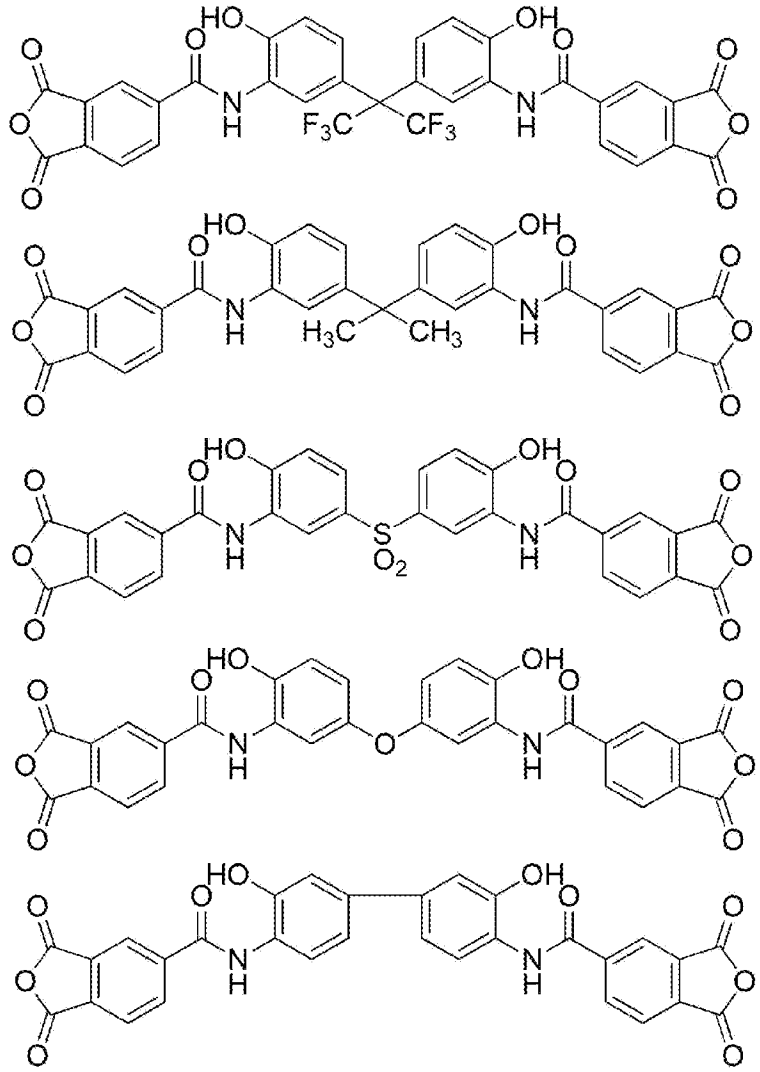
[0046] テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸、ピロメリット酸二無水物（ＰＭＤＡ）、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（４，４’－ビフタル酸無水物）、３，３’，４，４’－ジ

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。

[0047] 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。

[0048]

[化14]



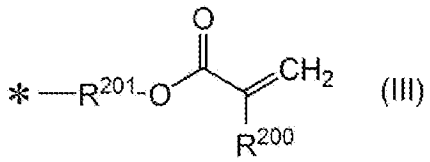
[0049] －Ｒ１１３及びＲ１１４－

式（１）におけるＲ１１３及びＲ１１４はそれぞれ独立に、水素原子又は１価の有機基を表す。Ｒ１１３及びＲ１１４の少なくとも一方がラジカル重合性基を含むことが好ましく、両方がラジカル重合性基を含むことがより好ましい。ラジカル重合性基としては、ラジカルの作用により、架橋反応することが可能な基であって、好ましい例として、エチレン性不飽和結合を有する基が挙げられる。

[0050] 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、ビニルフェニル基等の芳香環に直接結合した、置換されていてもよいビニル基を有する基、（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。

[0051] [化15]



(III)

[0052] 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。

[0053] 式（ＩＩＩ）中、Ｒ^{201}は、炭素数２～１２のアルキレン基、－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＯＨ）ＣＨ$_2$－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、－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＯＨ）ＣＨ$_2$－が挙げられ、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＯＨ）ＣＨ$_2$－がより好ましい。

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。

本発明におけるポリイミド前駆体又はポリアミドイミド前駆体の好ましい実施形態として、Ｒ^{113}又はＲ^{114}の１価の有機基として、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。

R^{113}又はR^{114}が表す１価の有機基としては、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。

[0054] R^{113}又はR^{114}が、水素原子、ベンジル基、２－ヒドロキシベンジル基、３－ヒドロキシベンジル基又は４－ヒドロキシベンジル基であることが、水性現像液に対する溶解性の点からは、より好ましい。

[0055] 有機溶剤への溶解度の観点からは、R^{113}又はR^{114}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。

[0056] 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、ｔ－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。

[0057] 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、ナフタセン環、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、フェノキサチイン環、フェノチアジン環又はフェナジン環）である。

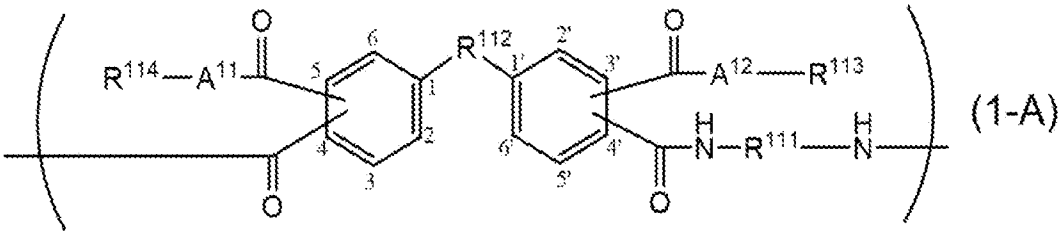
[0058] また、ポリイミド前駆体又はポリアミドイミド前駆体は、繰返し単位中にフッ素原子を有することも好ましい。ポリイミド前駆体又はポリアミドイミド前駆体中のフッ素原子含有量は１０質量％以上が好ましく、２０質量％以上がより好ましい。上限は特にないが５０質量％以下が実際的である。

[0059] 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。

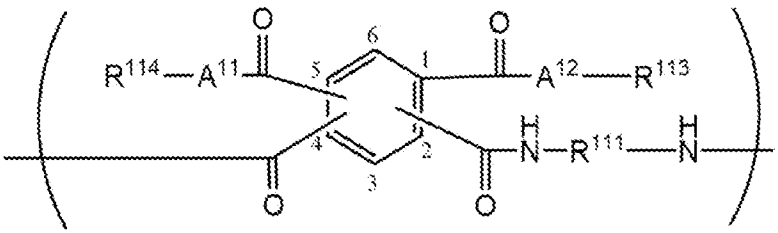
[0060] 式（１）で表される繰返し単位は、式（１－Ａ）又は式（１－Ｂ）で表される繰返し単位であることが好ましい。

[0061]

[化16]



(1-A)



(1-B)

[0062] 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、ラジカル重合性基を含む基であることが好ましく、ラジカル重合性基であることがより好ましい。

[0063] 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。

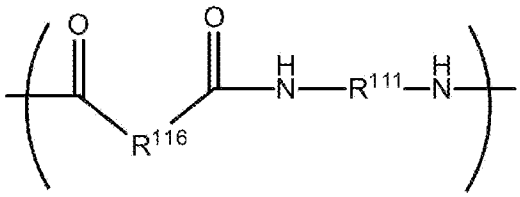
[0064] R^{112}の好ましい範囲は、式（５）におけるR^{112}と同義であり、中でも酸素原子であることがより好ましい。

[0065] 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。

[0066] ポリイミド前駆体又はポリアミド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いてもよい。また、ポリイミド前駆体又はポリアミドイミド前駆体は、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。

複素環含有ポリマー前駆体がポリアミドイミド前駆体である場合、ポリアミドイミド前駆体は、下記式（ＰＡＩ－１）で表される繰返し単位を更に含んでもよい。

[化17]



(PAI-1)

[0067] 式（ＰＡＩ－１）中、R^{116}は２価の有機基を表し、R^{111}は２価の有機基を表す。

式（ＰＡＩ－１）中、R^{116}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、又は単結合若しくは連結基によりこれらを２以上連結した基が例示され、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、単結合若しくは連結基によりこれらを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、又は、単結合若しくは連結基により炭素数６～２０の芳香族基を２以上組み合わせた基がより好ましい。

上記連結基としては、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－、アルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを２以上結合した連結基が好ましく、－Ｏ－、－Ｓ－、アルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを２以上結合した連結基がより好ましい。

上記アルキレン基としては、炭素数１～２０のアルキレン基が好ましく、炭素数１～１０のアルキレン基がより好ましく、炭素数１～４のアルキレン基が更に好ましい。

上記ハロゲン化アルキレン基としては、炭素数１～２０のハロゲン化アルキレン基が好ましく、炭素数１～１０のハロゲン化アルキレン基がより好ま

しく、炭素数１～４のハロゲン化アルキレン基がより好ましい。また、上記ハロゲン化アルキレン基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。上記ハロゲン化アルキレン基は、水素原子を有していても、水素原子の全てがハロゲン原子で置換されていてもよいが、水素原子の全てがハロゲン原子で置換されていることが好ましい。好ましいハロゲン化アルキレン基の例としては、（ジトリフルオロメチル）メチレン基等が挙げられる。

上記アリーレン基としては、フェニレン基又はナフチレン基が好ましく、フェニレン基がより好ましく、１，３－フェニレン基又は１，４－フェニレン基が更に好ましい。

[0068] また、Ｒ[116]はジカルボン酸化合物又はジカルボン酸ジハライド化合物から誘導されることが好ましい。

本発明において、カルボキシ基を２つ有する化合物をジカルボン酸化合物、ハロゲン化されたカルボキシ基を２つ有する化合物をジカルボン酸ジハライド化合物という。

ジカルボン酸ジハライド化合物におけるカルボキシ基は、ハロゲン化されていればよいが、例えば、塩素化されていることが好ましい。すなわち、ジカルボン酸ジハライド化合物は、ジカルボン酸ジクロリド化合物であることが好ましい。

ポリアミドイミド前駆体の製造に用いられるハロゲン化されていてもよいジカルボン酸化合物又はジカルボン酸ジハライド化合物としては、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カルボン酸化合物又はジカルボン酸ジハライド化合物などが挙げられる。

これらのジカルボン酸化合物又はジカルボン酸ジハライド化合物は、１種のみ用いてもよいし、２種以上用いてもよい。

[0069] 具体的には、ジカルボン酸化合物又はジカルボン酸ジハライド化合物としては、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、単

結合若しくは連結基によりこれらを２以上組み合わせた基を含むジカルボン酸化合物又はジカルボン酸ジハライド化合物が好ましく、炭素数６～２０の芳香族基、又は、単結合若しくは連結基により炭素数６～２０の芳香族基を２以上組み合わせた基を含むジカルボン酸化合物又はジカルボン酸ジハライド化合物がより好ましい。

芳香族基の例としては、上述のＡＲ－１～ＡＲ－１０等が挙げられる。

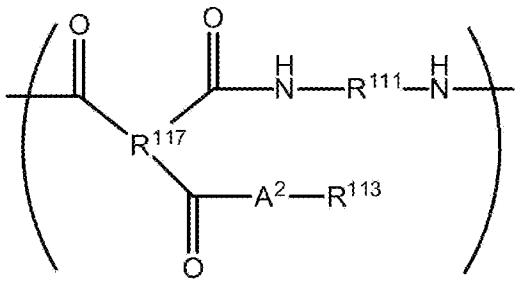
[0070] また、ジカルボン酸化合物の具体例としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、エチルマロン酸、イソプロピルマロン酸、ジ－ｎ－ブチルマロン酸、スクシン酸、テトラフルオロスクシン酸、メチルスクシン酸、２，２－ジメチルスクシン酸、２，３－ジメチルスクシン酸、ジメチルメチルスクシン酸、グルタル酸、ヘキサフルオログルタル酸、２－メチルグルタル酸、３－メチルグルタル酸、２，２－ジメチルグルタル酸、３，３－ジメチルグルタル酸、３－エチル－３－メチルグルタル酸、アジピン酸、オクタフルオロアジピン酸、３－メチルアジピン酸、ピメリン酸、２，２，６，６－テトラメチルピメリン酸、スベリン酸、ドデカフルオロスベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサデカフルオロセバシン酸、１，９－ノナン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、エイコサン二酸、ヘンエイコサン二酸、ドコサン二酸、トリコサン二酸、テトラコサン二酸、ペンタコサン二酸、ヘキサコサン二酸、ヘプタコサン二酸、オクタコサン二酸、ノナコサン二酸、トリアコンタン二酸、ヘントリアコンタン二酸、ドトリアコンタン二酸、ジグリコール酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、４，４’－ビフェニルカルボン酸、４，４’－ビフェニルカルボン酸、４，４’－ジカルボキシジフェニルエーテル、ベンゾフェノン－４，４’－ジカルボン酸等が挙げられる。

ジカルボン酸ジハライド化合物の具体例としては、上記ジカルボン酸化合物の具体例における２つのカルボキシ基をハロゲン化した構造の化合物が挙げられる。

[0071] 式（ＰＡＩ－１）中、Ｒ^{111}は上述の式（１）におけるＲ^{111}と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0072] 複素環含有ポリマー前駆体がポリアミドイミド前駆体である場合、ポリアミドイミド前駆体は、下記式（ＰＡＩ－２）で表される繰返し単位を更に含んでもよい。

[化18]



(PAI-2)

式（ＰＡＩ－２）中、Ｒ^{117}は３価の有機基を表し、Ｒ^{111}は２価の有機基を表し、Ａ^{2}は酸素原子又は－ＮＨ－を表し、Ｒ^{113}は水素原子又は１価の有機基を表す。

[0073] 式（ＰＡＩ－２）中、Ｒ^{117}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、又は単結合若しくは連結基によりこれらを２以上連結した基が例示され、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、単結合若しくは連結基によりこれらを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、又は、単結合若しくは連結基により炭素数６～２０の芳香族基を２以上組み合わせた基がより好ましい。

上記連結基としては、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ（＝Ｏ）$_{2}$－、アルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを２以上結合した連結基が好ましく、－Ｏ－、－Ｓ－、アルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを２以上結合した連結基がより好ましい。

上記アルキレン基としては、炭素数１～２０のアルキレン基が好ましく、

炭素数１～１０のアルキレン基がより好ましく、炭素数１～４のアルキレン基が更に好ましい。

上記ハロゲン化アルキレン基としては、炭素数１～２０のハロゲン化アルキレン基が好ましく、炭素数１～１０のハロゲン化アルキレン基がより好ましく、炭素数１～４のハロゲン化アルキレン基がより好ましい。また、上記ハロゲン化アルキレン基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。上記ハロゲン化アルキレン基は、水素原子を有していても、水素原子の全てがハロゲン原子で置換されていてもよいが、水素原子の全てがハロゲン原子で置換されていることが好ましい。好ましいハロゲン化アルキレン基の例としては、（ジトリフルオロメチル）メチレン基等が挙げられる。

上記アリーレン基としては、フェニレン基又はナフチレン基が好ましく、フェニレン基がより好ましく、１，３－フェニレン基又は１，４－フェニレン基が更に好ましい。

[0074] また、R^{117}は少なくとも１つのカルボキシ基がハロゲン化されていてもよいトリカルボン酸化合物から誘導されることが好ましい。上記ハロゲン化としては、塩素化が好ましい。

本発明において、カルボキシ基を３つ有する化合物をトリカルボン酸化合物という。

上記トリカルボン酸化合物の３つのカルボキシ基のうち２つのカルボキシ基は酸無水物化されていてもよい。

ポリアミドイミド前駆体の製造に用いられるハロゲン化されていてもよいトリカルボン酸化合物としては、分岐鎖状の脂肪族、環状の脂肪族又は芳香族のトリカルボン酸化合物などが挙げられる。

これらのトリカルボン酸化合物は、１種のみ用いてもよいし、２種以上用いてもよい。

[0075] 具体的には、トリカルボン酸化合物としては、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、単結合若しくは連結基によりこれらを２以上組み合わせた基を含むトリカルボン酸化合物が好ましく、炭素数６～２０の芳香族基、又は、単結合若しくは連結基により炭素数６～２０の芳香族基を２以上組み合わせた基を含むトリカルボン酸化合物がより好ましい。

芳香族基の例としては、上述のＡＲ－１～ＡＲ－１０等が挙げられる。

[0076] また、トリカルボン酸化合物の具体例としては、１，２，３－プロパントリカルボン酸、１，３，５－ペンタントリカルボン酸、クエン酸、トリメリット酸、２，３，６－ナフタレントリカルボン酸、フタル酸（又は、無水フタル酸）と安息香酸とが単結合、－Ｏ－、－CH_2－、－Ｃ（CH_3）$_2$－、－Ｃ（CF_3）$_2$－、－SO_2－又はフェニレン基で連結された化合物等が挙げられる。

これらの化合物は、２つのカルボキシ基が無水物化した化合物（例えば、トリメリット酸無水物）であってもよいし、少なくとも１つのカルボキシ基がハロゲン化した化合物（例えば、無水トリメリット酸クロリド）であってもよい。

[0077] 式（ＰＡＩ－２）中、R^{111}、A^2、R^{113}はそれぞれ、上述の式（１）におけるR^{111}、A^2、R^{113}と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0078] 本発明における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）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％以下が実際的である。

本発明におけるポリアミドイミド前駆体の一実施形態として、全繰返し単位に対し、式（１）で表される繰返し単位、式（ＰＡＩ－１）で表される繰返し単位、及び、式（ＰＡＩ－２）で表される繰返し単位の合計含有量が５０モル％以上、更には７０モル％以上、特には９０モル％以上であるポリアミドイミド前駆体が例示される。上限としては１００モル％以下が実際的である。

[0079] ポリイミド前駆体又はポリアミド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。

[0080] ポリイミド前駆体の又はポリアミド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。

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。

[0081] ポリイミド前駆体又はポリアミドイミド前駆体は、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。

[0082] ポリイミド前駆体又はポリアミド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。

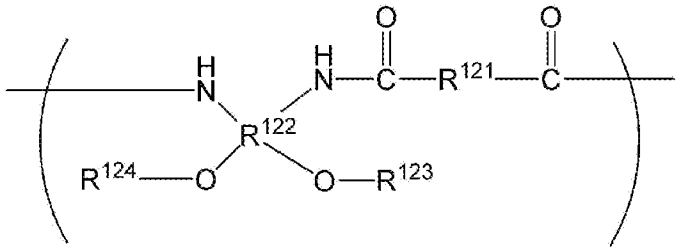
[0083] 有機溶剤としては、原料に応じて適宜定めることができるが、ピリジン、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン及びＮ－エチル－２－ピロリドンが例示される。

[0084] 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。

[0085] 〔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、下記式（２）で表される繰返し単位を含むことが好ましい。

[化19]



(2)

[0086] 式（２）中、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価の有機基を表す。

[0087] －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（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。Ｒ^{121}を構成する芳香族基としては、上記式（１）のＲ^{111}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。Ｒ^{121}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。

[0088] －Ｒ^{122}－

式（２）中、Ｒ^{122}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Ｒ^{115}と同義であり、好ましい範囲も同様である。Ｒ^{122}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。

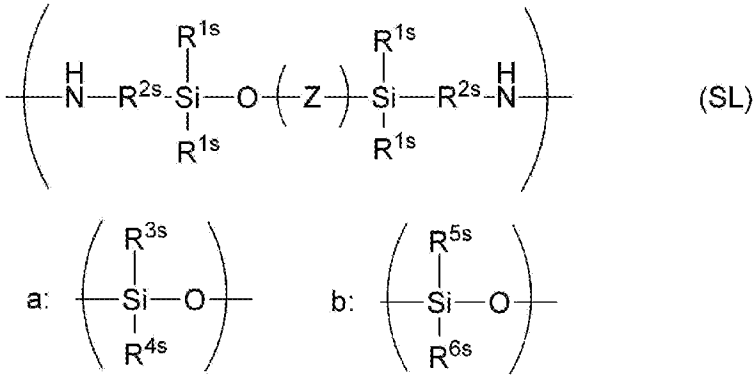
[0089] －Ｒ^{123}及びＲ^{124}－

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、上記式（１）におけるＲ^{113}及びＲ^{114}と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] [化20]



(SL)

[0093] 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いてもよい。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。

[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] 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。

[0097] 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。

[0098] －酸価－

硬化性樹脂組成物を、後述する溶剤現像に用いる場合、複素環含有ポリマー前駆体の酸価は、１ｍｍｏｌ／ｇ以下であることが好ましく、０．５ｍｍｏｌ／ｇ以下であることがより好ましく、０．３ｍｍｏｌ／ｇ以下であることが更に好ましい。上記酸価の下限は特に限定されず、０ｍｍｏｌ／ｇ以上であればよい。

硬化性樹脂組成物を、後述するアルカリ現像に用いる場合、複素環含有ポリマー前駆体の酸価は、１～８ｍｍｏｌ／ｇであることが好ましく、１．５～６ｍｍｏｌ／ｇであることがより好ましく、２～５ｍｍｏｌ／ｇであることが更に好ましい。

本発明において、複素環含有ポリマー前駆体の酸価とは、複素環含有ポリマー前駆体１ｇに含まれる酸基の量（ｍｍｏｌ）をいう。

上記酸基とは、ｐＨ１２以上のアルカリ（例えば水酸化ナトリウム）によ

り、中和される基をいう。また、上記酸基は、ｐＫａが１０以下である基であることが好ましい。

上記酸価は、公知の方法により測定され、例えば、ＪＩＳ　Ｋ　００７０：１９９２に記載の方法により測定される。

[0099] 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、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。

[0100] 本発明の硬化性樹脂組成物は、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。

[0101] ＜式（１－１）で表される構造を有する化合物＞

本発明の硬化性樹脂組成物は、式（１－１）で表される構造を有する化合物（以下、「特定化合物」ともいう。）を含む。

[0102] 得られる硬化膜の膜強度の観点からは、特定化合物は、熱塩基発生剤であることが好ましい。

本発明において、特定化合物が熱塩基発生剤であるとは、本発明の硬化性樹脂組成物により形成された層（好ましくは、溶剤を含む本発明の硬化性樹脂組成物を基材に適用し、１００℃等の温度により加熱することにより上記溶剤の少なくとも一部を除去した層）を加熱した場合に、特定化合物が塩基を発生する化合物であることを意味する。

本発明において、特定化合物は、２３０℃、３時間の加熱による分解率が

５０モル％以上である化合物が好ましく、１８０℃、３時間の加熱による分解率が５０モル％以上である化合物がより好ましい。

また本発明において、特定化合物は、１００℃、３時間の加熱による分解率が１０モル％以下である化合物が好ましい。

上記分解率は、下記方法により測定される。

硬化性樹脂組成物をガラス上に塗布し、１００℃で１分間加熱乾燥して、硬化性樹脂組成物層を形成する。硬化性樹脂組成物の塗布量は乾燥後の膜厚が１５μｍとなるようにする。その後、硬化性樹脂組成物層に対し、例えば２３０℃、３時間の加熱による分解率を測定する場合には、２３０℃、３時間の加熱を行う。上記加熱温度及び加熱時間を適宜変更することにより、特定の加熱温度及び加熱時間の加熱による分解率の測定が可能である。加熱後の硬化性樹脂組成物層を、メタノール／ＴＨＦ＝５０／５０（質量比）溶液に超音波を当てながら１０分浸漬させる。上記溶液に抽出された抽出物をＨＰＬＣ（高速液体クロマトグラフィ）にて分析することで特定化合物の分解率を以下の式より算出する。

特定化合物の分解率（モル％）＝特定化合物の分解物量（ｍｏｌ）／加熱前の硬化性樹脂組成物層に含まれる特定化合物量（ｍｏｌ）×１００

また、特定化合物は、後述する加熱工程における加熱により塩基を発生する化合物であることが好ましい。

[0103] 硬化性樹脂組成物における特定化合物の分解温度は、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、１２０℃以上であることが更に好ましく、１４０℃以上であることが一層好ましい。上限としては、４５０℃以下であることがより一層好ましく、３５０℃以下であることがより好ましく、２５０℃以下であることが更に好ましい。

上記分解温度は、硬化性樹脂組成物の固形分を耐圧カプセル中５℃／分で５００℃まで加熱した場合に、最も温度が低い発熱ピークのピーク温度として求められる。

上記分解温度を測定する際に用いられる機器としては、Ｑ２０００（ＴＡ

インスツルメント社製）等が挙げられる。

[0104] 特定化合物が熱塩基発生剤である場合、得られる硬化膜の膜強度の観点からは、特定化合物から発生する塩基の共役酸のｐＫａは、８以上であることが好ましく９以上であることがより好ましく、１０以上であることが更に好ましい。上記ｐＫａの上限は、特に限定されないが、１６以下であることが好ましい。

本明細書でいうｐＫａとは、酸から水素イオンが放出される解離反応を考え、その平衡定数Ｋａをその負の常用対数ｐＫａによって表したものである。ｐＫａが小さいほど強い酸であることを示す。ｐＫａは、特に断らない限り、ＡＣＤ／ＣｈｅｍＳｋｅｔｃｈ（登録商標）による計算値とする。又は、日本化学会編「改定５版　化学便覧　基礎編」に掲載の値を参照してもよい。また、化合物が複数のｐＫａを有する場合、特段の記載がない限り、化合物のｐＫａとはその化合物における複数のｐＫａのうち最大の値をいう。

[0105] 〔式（１－１）で表される構造〕

－Ａｒ－

式（１－１）中、Ａｒは芳香族複素環構造を表す。

Ａｒで表される芳香族複素環構造は、ピロール環構造、ピラゾール環構造、イミダゾール環構造、トリアゾール環構造、テトラゾール環構造等の５員環構造、アゾニン環等の９員環構造、又は、インドール環構造、イソインドール環構造、ベンゾイミダゾール環構造、インダゾール環構造、ベンゾトリアゾール環構造、プリン環構造、カルバゾール環構造等の多環式環構造であることが好ましく、５員環構造であることがより好ましく、ピラゾール環構造、イミダゾール環構造、トリアゾール環構造、又は、テトラゾール環構造であることが更に好ましく、ピラゾール環構造、イミダゾール環構造又はトリアゾール環構造であることが特に好ましい。これらの芳香族複素環構造に含まれる窒素原子のうち１つが、式（１－１）に記載された窒素原子である。

また、Ａｒで表される複素環構造が上記多環式環構造である場合、インダ

ゾール環構造又はベンゾイミダゾール環構造が好ましい。

[0106] －＊－

式（１－１）中、＊は芳香族環構造、脂肪族環構造、直鎖状若しくは分岐鎖状の不飽和炭化水素構造、又は、直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和炭化水素構造との結合部位を表す。

上記芳香族環構造、脂肪族環構造、直鎖状若しくは分岐鎖状の不飽和炭化水素構造、又は、直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和炭化水素構造は、本発明の効果が得られる範囲内において、それぞれ、置換基を有していてもよい。すなわち、式（１－１）で表される部分構造における＊と結合する位置が芳香族環構造、脂肪族環構造、直鎖状若しくは分岐鎖状の不飽和炭化水素構造、又は、直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和炭化水素構造であればよく、これらの構造は更に他の式（１－１）で表される構造、又は、式（１－１）で表される構造を含む他の構造と結合していてもよい。

上記芳香族環構造としては、芳香族炭化水素環構造であることが好ましく、炭素数６～２０の芳香族炭化水素環構造であることがより好ましく、ベンゼン環構造であることが更に好ましい。

上記脂肪族環構造としては、炭素数６～２０の脂肪族炭化水素環構造であることが好ましく、炭素数６～２０の飽和脂肪族炭化水素環構造がより好ましく、シクロペンタン環構造、シクロヘキサン環構造等の単環飽和脂肪族炭化水素環構造、又は、ボルナン環構造、イソボルナン環構造、アダマンタン環構造、ジシクロペンタン環構造等の架橋飽和脂肪族炭化水素環構造がより好ましく、シクロヘキサン環又はアダマンチル環がより好ましい。

上記直鎖状若しくは分岐鎖状の不飽和炭化水素構造としては、エチニル基又はイソプロペニル基が好ましく、イソプロペニル基がより好ましい。

上記飽和炭化水素構造としては、炭素数１～２０の飽和炭化水素構造が好ましく、炭素数１～４の飽和炭化水素構造がより好ましい。

[0107] －式（１－１）で表される構造の数－

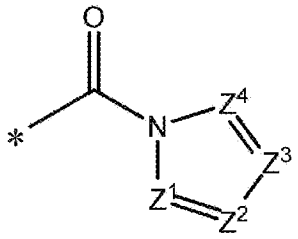
特定化合物に含まれる、式（１－１）で表される構造の数は、１～１０で

あることが好ましく、１～４であることがより好ましく、１又は２であることが更に好ましい。

[0108] 〔式（１－２）で表される構造〕

上記式（１－１）で表される構造は、下記式（１－２）で表される構造であることが好ましい。

[化21]



(1-2)

式（１－２）中、Z^1～Z^4はそれぞれ独立に、－Ｎ＝又は－ＣＲ^C＝であり、Ｒ^{C}は水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、カルボキシ基、又はアルキルオキシカルボニル基を表し、Z^1～Z^4のうち、０～３個が－Ｎ＝であり、Z^1～Z^4のうち、２個以上が－ＣＲ^C＝である場合、２以上のＲ^{C}は結合して環構造を形成してもよく、＊は芳香族環構造、脂肪族環構造、直鎖状若しくは分岐鎖状の不飽和炭化水素構造、又は、直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和炭化水素構造との結合部位を表す。

[0109] －Z^1～Z^4－

Z^1～Z^4のうち、０～３個が－Ｎ＝であり、１～３個が－Ｎ＝であることが好ましく、１個又は２個が－Ｎ＝であることがより好ましい。

また、保存安定性の観点からは、Z^1～Z^4を含む５員環構造としては、トリアゾール環、ピラゾール環又はイミダゾール環が好ましく、ピラゾール環又はイミダゾール環がより好ましく、イミダゾール環が更に好ましい。

膜強度の観点からは、Z^1～Z^4を含む５員環構造としては、トリアゾール環、ピラゾール環又はイミダゾール環が好ましく、トリアゾール環又はピラゾール環が好ましく、トリアゾール環が更に好ましい。

[0110] －Ｒ^C－

また、Z^1～Z^4における－ＣＲ^C＝におけるＲ^{c}は、水素原子、アルキル基

、アリール基、カルボキシ基、又は、アルキルオキシカルボニル基であることが好ましく、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基がより好ましく、水素原子が更に好ましい。

Ｒ^{c}におけるアルキル基は、炭素数１～２０のアルキル基が好ましく、炭素数１～１０のアルキル基がより好ましく、炭素数１～４のアルキル基が更に好ましい。上記アルキル基における水素原子は、本発明の効果が得られる範囲内において、ハロゲン原子等の公知の置換基により置換されていてもよい。

Ｒ^{c}におけるアリール基は、炭素数６～２０のアリール基が好ましく、フェニル基がより好ましい。上記アリール基における水素原子は、本発明の効果が得られる範囲内において、公知の置換基により置換されていてもよい。

Ｒ^{c}におけるアミノ基は、公知の置換基により置換されていてもよい。例えば、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基等が挙げられる。上記ジアルキルアミノ基におけるアルキル基の好ましい態様は、上述のＲ^{C}におけるアルキル基の好ましい態様と同様である。上記ジアリールアミノ基におけるアリール基の好ましい態様は、上述のＲ^{c}におけるアリール基の好ましい態様と同様である。

Ｒ^{c}におけるアルキルオキシカルボニル基におけるアルキル基の好ましい態様は、上述のＲ^{c}におけるアルキル基の好ましい態様と同様である。

[0111] 式（１－２）において、Ｚ^{1}～Ｚ^{4}のうち、２個以上が－ＣＲ^{C}＝である場合、２以上のＲ^{C}は結合して環構造を形成してもよい。形成される環構造としては、芳香族炭化水素環、又は、芳香族複素環であることが好ましく、芳香族炭化水素環であることがより好ましく、ベンゼン環であることが更に好ましい。

上記芳香族複素環としては、複素原子として窒素原子を有する芳香族複素環であることが好ましい。また、上記芳香族複素環の環員数は、５又は６であることが好ましく、６であることが更に好ましい。

また、保存安定性の観点からは、２以上のＲ^{c}が環構造を形成しない態様も

好ましい態様である。

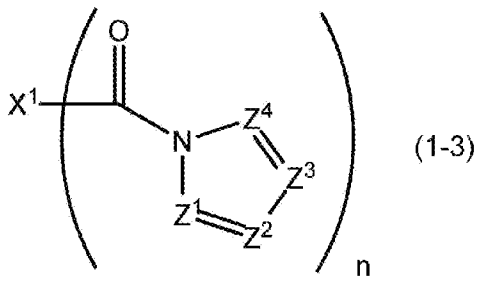
[0112] －＊－

式（１－２）中、＊は式（１－１）中の＊と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0113] 〔式１－３で表される化合物〕

特定化合物は、下記式（１－３）で表される化合物であることが好ましい。

[化22]



(1-3)

式（１－３）中、X^1はｎ価の有機基を表し、Z^1～Z^4はそれぞれ独立に、－Ｎ＝又は－ＣＲ^C＝であり、Ｒ^{C}は水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、カルボキシ基、又はアルキルオキシカルボニル基を表し、Z^1～Z^4のうち、０～３個が－Ｎ＝であり、Z^1～Z^4のうち、２個以上が－ＣＲ^C＝である場合、２以上のＲ^{C}は結合して環構造を形成してもよく、ｎは１～１０の整数を表し、ｎが２以上である場合、２以上のZ^1～Z^4はそれぞれ、同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0114] －X^1－

また、式（１－３）中、ｎが１である場合、X^1は１価の有機基を表し、アルキル基、アリール基、又は（メタ）アクリロイル基であることが好ましく、環状アルキル基、アリール基又は（メタ）アクリロイル基であることがより好ましい。

本明細書において、単に「脂肪族炭化水素基」又は「アルキル基」と記載した場合、直鎖状、分岐鎖状、環状又はこれらの組み合わせにより形成される脂肪族炭化水素基又はアルキル基の全てが含まれるものとする。

上記アルキル基としては、炭素数１～２０のアルキル基が好ましく、炭素数６～２０の環状アルキル基がより好ましく、シクロヘキシル基、又は、アダマンチル基が更に好ましい。

上記アリール基としては、フェニル基がより好ましい。

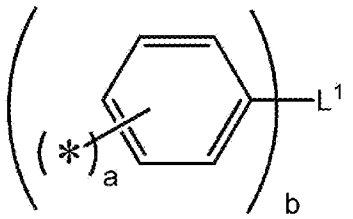
[0115] 式（１－３）中、ｎが２以上の場合、Ｘ^{1}は２価以上の有機基を表し、脂肪族環構造、又は、芳香族環構造からｎ個の水素原子を除いた基であることが好ましく、脂肪族炭化水素環構造、又は、芳香族炭化水素環構造からｎ個の水素原子を除いた基であることがより好ましく、芳香族炭化水素環構造からｎ個の水素原子を除いた基であることが更に好ましい。

上記脂肪族環構造としては、シクロヘキサン環等の脂肪族飽和炭化水素環構造が好ましい。

上記芳香族環構造としては、ベンゼン環構造が好ましい。

また、Ｘ^{1}は脂肪族環構造、又は、芳香族環構造が２以上結合した基であってもよい。このような基の例としては、下記式（Ｘ－１）で表される基が好ましい。

[化23]



(X-1)

式（Ｘ－１）中、Ｌ^{1}は単結合又はｂ価の連結基を表し、ａは１～５の整数を表し、ｂは２以上の整数を表し、＊はそれぞれ独立に、式（１－３）に記載されたｎ個のカルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）との結合部位を表す。

式（Ｘ－１）中、Ｌ^{1}は単結合又は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、－Ｃ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_{2}$－、－ＮＲ^{Ｎ}－、若しくはこれらが２以上結合した基であることが好ましい。上記Ｒ^{Ｎ}は水素原子又は炭化水素基であり、水素原子、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好ましく、水素原子又はメチル基であることが

更に好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

上記脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基であることが好ましく、炭素数１～２０の飽和脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、炭素数１～１０の飽和脂肪族炭化水素基であることが更に好ましい。

上記脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよく、置換基としては、芳香族炭化水素基、ハロゲン原子等が挙げられる。

上記芳香族炭化水素基は、炭素数６～２０の芳香族炭化水素基であることが好ましく、炭素数６～１２の芳香族炭化水素基であることがより好ましく、炭素数６の芳香族炭化水素基であることが更に好ましい。

上記芳香族炭化水素基は置換基を有していてもよく、置換基としては、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、ハロゲン原子等が挙げられる。

式（Ｘ－１）中、ａは１～５の整数を表し、１又は２であることが好ましく、１であることがより好ましい。

式（Ｘ－１）中、ｂは２～１０の整数であることが好ましく、２～６の整数であることがより好ましく、２又は３であることがより好ましい。

[0116] また、耐薬品性の観点からは、X^1は芳香族炭化水素環構造を含むことが好ましく、芳香族炭化水素環構造からｎ個の水素原子を除いた基であることが更に好ましい。

また、X^1における、式（１－３）に記載されたｎ個のカルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）との結合部位が、いずれも芳香族炭化水素環構造であることが好ましい

ｎが１である場合、X^1はフェニル基が好ましい。

ｎが２以上である場合、X^1はベンゼン環構造から２以上の水素原子を除いた構造、又は、上述の式（Ｘ－１）で表される基が好ましい

上記芳香族炭化水素環構造としては、ベンゼン環構造が好ましい。

[0117] －Z^1～Z^4、R^C－

式（１－３）中、Z^1～Z^4及びR^Cはそれぞれ、式（１－２）におけるZ^1～Z^4及びR^Cと同義であり、好ましい態様も同様である。

[0118] －ｎ－

式（１－３）中、ｎは１～１０の整数であることが好ましく、１～４の整数であることがより好ましく、１又は２であることが更に好ましい。

[0119] 〔分子量〕

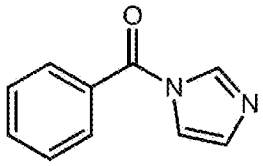
硬化膜の膜強度の観点からは、特定化合物の分子量は、９０～２，０００であることが好ましく、９０～１，０００であることがより好ましく、９０～５００であることが更に好ましく、１００～４００であることが特に好ましい。

[0120] 〔具体例〕

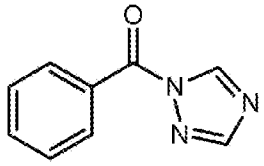
特定化合物の具体例としては、下記式（ＢＧ－１）～式（ＢＧ－１６）で表される化合物におけるアニオン部が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0121]

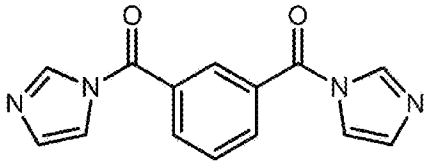
[化24]



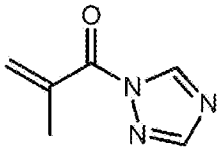
(BG-1)



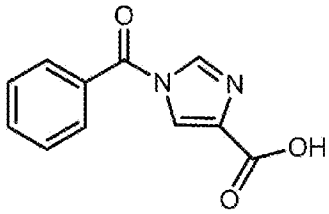
(BG-2)



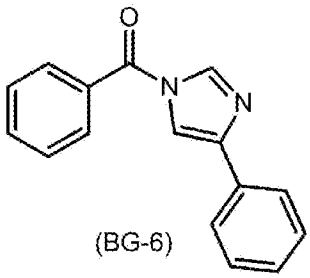
(BG-3)



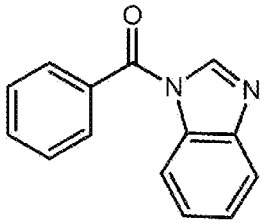
(BG-4)



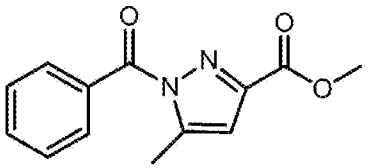
(BG-5)



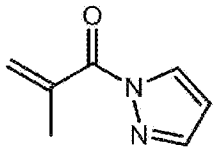
(BG-6)



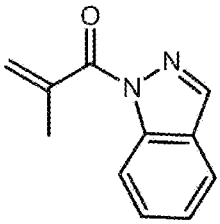
(BG-7)



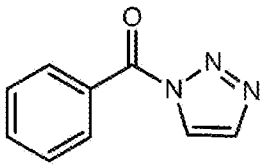
(BG-8)



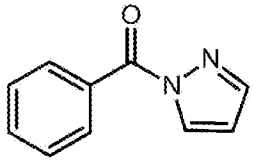
(BG-9)



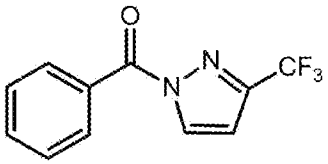
(BG-10)



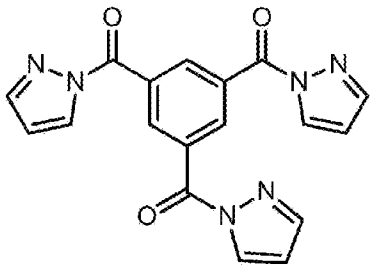
(BG-11)



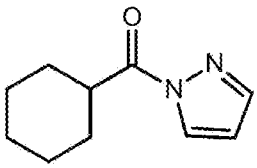
(BG-12)



(BG-13)



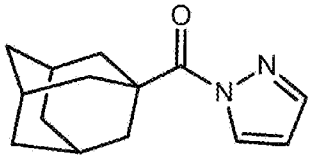
(BG-14)



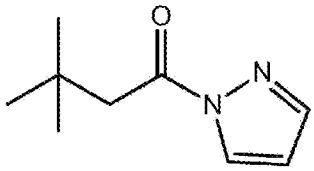
(BG-15)

[0122]

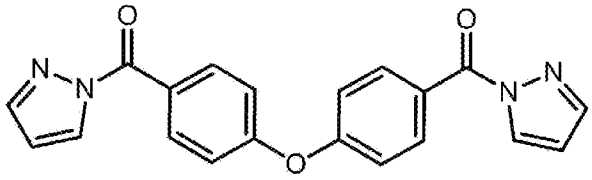
[化25]



(BG-16)



(BG-17)



(BG-18)

[0123] 〔含有量〕

特定化合物の含有量は、組成物の保存安定性及び得られる硬化膜の破断伸び率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％以上が特に好ましい。上限は、金属（例えば、配線などに用いられる銅）の耐腐食性等の観点からは、２０質量％以下がより好ましく、１０質量％以下が更に好ましく、５質量％以下が特に好ましい。

また、複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対する特定化合物の含有量は、組成物の保存安定性及び得られる硬化膜の破断伸び率を向上する等の観点からは、０．００５質量部以上であることが好ましく、０．０６質量部以上であることがより好ましく、０．５質量部以上であることが更に好ましく、１質量部以上であることが更に好ましい。上限は、金属（例えば、配線などに用いられる銅）の耐腐食性等の観点からは、例えば、２０質量部以下であることが好ましく、１５質量部以下であることがより好ましく、１０質量部以下であることが更に好ましく、７．５質量部以下であることが特に好ましい。

特定化合物は、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。

[0124] ＜オニウム塩＞

本発明の硬化性樹脂組成物は、オニウム塩を更に含んでもよい。

また、本発明では、オニウム塩を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、本発明の硬化性樹脂組成物において、オニウム塩の含有量が、硬化性樹脂組成物の全固形分に対して５質量％以下であることをいい、好ましくは３質量％以下、より好ましくは１質量％であることをいう。

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。

[0125] 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。

[0126] 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。

[0127] 〔アンモニウム塩〕

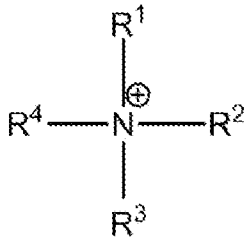
本発明において、アンモニウム塩とは、アンモニウムカチオンと、アニオンとの塩を意味する。

[0128] －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い。

[化26]



（101）

式（１０１）中、Ｒ[1]～Ｒ[4]はそれぞれ独立に、水素原子又は炭化水素基を表し、Ｒ[1]～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。

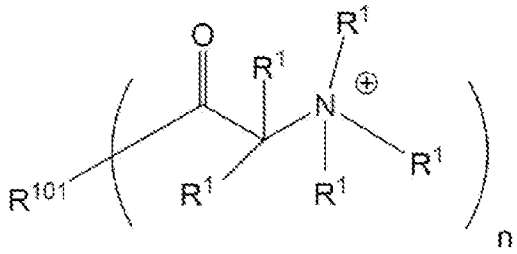
[0129] 式（１０１）中、Ｒ[1]～Ｒ[4]はそれぞれ独立に、炭化水素基であることが好ましく、アルキル基又はアリール基であることがより好ましく、炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数６～１２のアリール基であることが更に好ましい。Ｒ[1]～Ｒ[4]は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基等が挙げられる。

Ｒ[1]～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

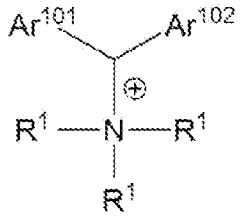
れる。

[0130] 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27]



(Y1-1)



(Y1-2)

[0131] 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。

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。

[0132] －アニオン－

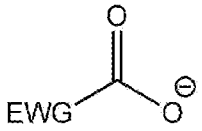
アンモニウム塩におけるアニオンとしては、カルボン酸アニオン、フェノールアニオン、リン酸アニオン及び硫酸アニオンから選ばれる１種が好ましく、塩の安定性と熱分解性を両立させられるという理由からカルボン酸アニオンがより好ましい。すなわち、アンモニウム塩は、アンモニウムカチオンとカルボン酸アニオンとの塩がより好ましい。

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。

[0133] 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28]



(X1)

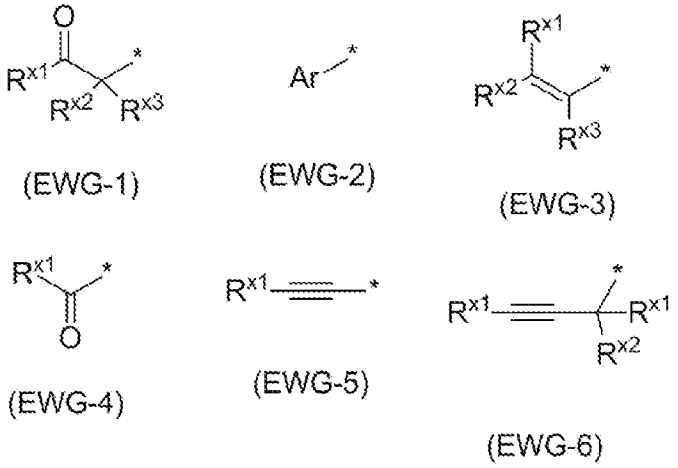
式（Ｘ１）において、ＥＷＧは、電子求引性基を表す。

[0134] 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σｍが正の値を示すものを意味する。ここでσｍ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。

σｍが正の値を示す置換基の例としては、ＣＦ$_3$基（σｍ＝０．４３）、ＣＦ$_3$Ｃ（＝Ｏ）基（σｍ＝０．６３）、ＨＣ≡Ｃ基（σｍ＝０．２１）、ＣＨ$_2$＝ＣＨ基（σｍ＝０．０６）、Ａｃ基（σｍ＝０．３８）、ＭｅＯＣ（＝Ｏ）基（σｍ＝０．３７）、ＭｅＣ（＝Ｏ）ＣＨ＝ＣＨ基（σｍ＝０．２１）、ＰｈＣ（＝Ｏ）基（σｍ＝０．３４）、Ｈ$_2$ＮＣ（＝Ｏ）ＣＨ$_2$基（σｍ＝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）。

[0135] 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。

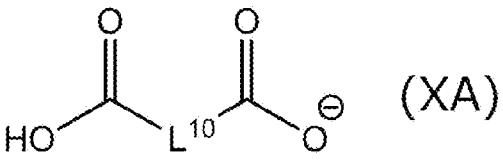
[化29]



式（ＥＷＧ－１）～（ＥＷＧ－６）中、Ｒ^{x1}～Ｒ^{x3}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。

[0136] 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30]



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、－ＮＲ^{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。

[0137] 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－フェニルイミノ二酢酸アニオン及びシュウ酸アニオンが挙げられる。

[0138] 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

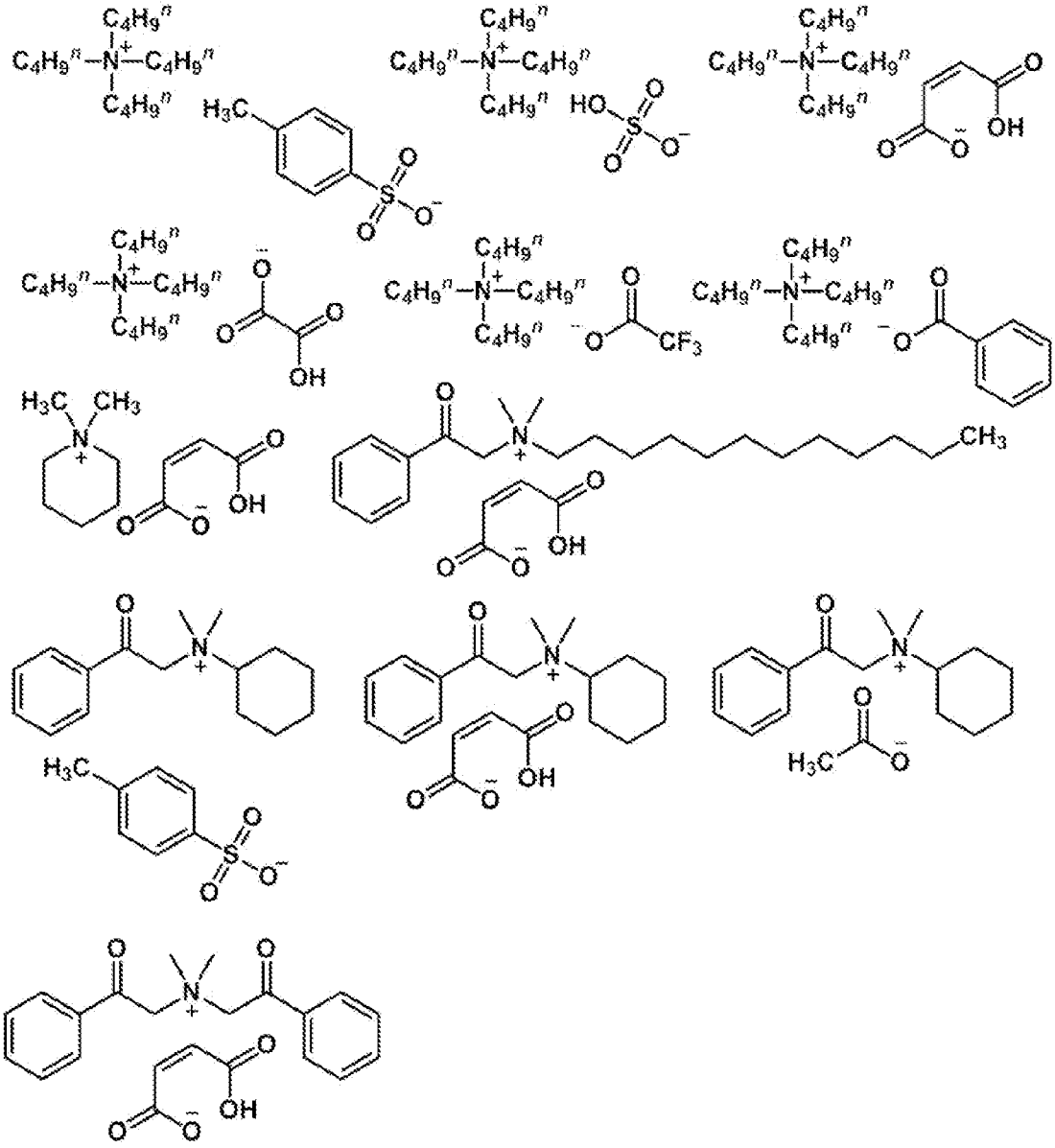
酸のｐＫａ（ｐＫａＨ）が２．５以下であるアニオンを含むことが好ましく、１．８以下であるアニオンを含むことがより好ましい。

上記ｐＫａ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ｐＫａ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。

[0139] 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。

[化31]



[0140] 〔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。

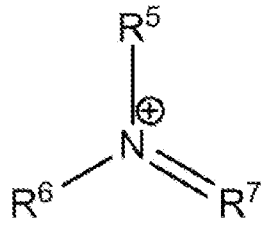
[0141] －イミニウムカチオン－

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。

[化32]



(102)

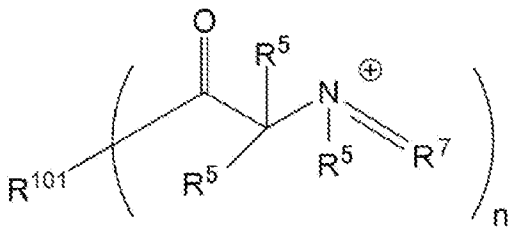
[0142] 式（１０２）中、Ｒ[5]及びＲ[6]はそれぞれ独立に、水素原子又は炭化水素基を表し、Ｒ[7]は炭化水素基を表し、Ｒ[5]～Ｒ[7]の少なくとも２つはそれぞれ結合して環を形成してもよい。

式（１０２）中、Ｒ[5]及びＲ[6]は上述の式（１０１）におけるＲ[1]～Ｒ[4]と同義であり、好ましい態様も同様である。

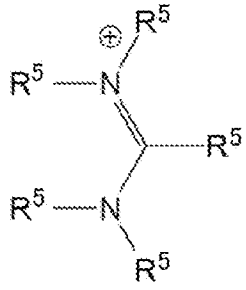
式（１０２）中、Ｒ[7]はＲ[5]及びＲ[6]の少なくとも１つと結合して環を形成することが好ましい。上記環はヘテロ原子を含んでもよい。上記ヘテロ原子としては、窒素原子が挙げられる。また、上記環としてはピリジン環が好ましい。

[0143] 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。

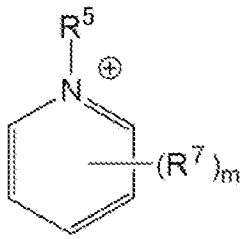
[化33]



(Y1-3)



(Y1-4)



(Y1-5)

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。

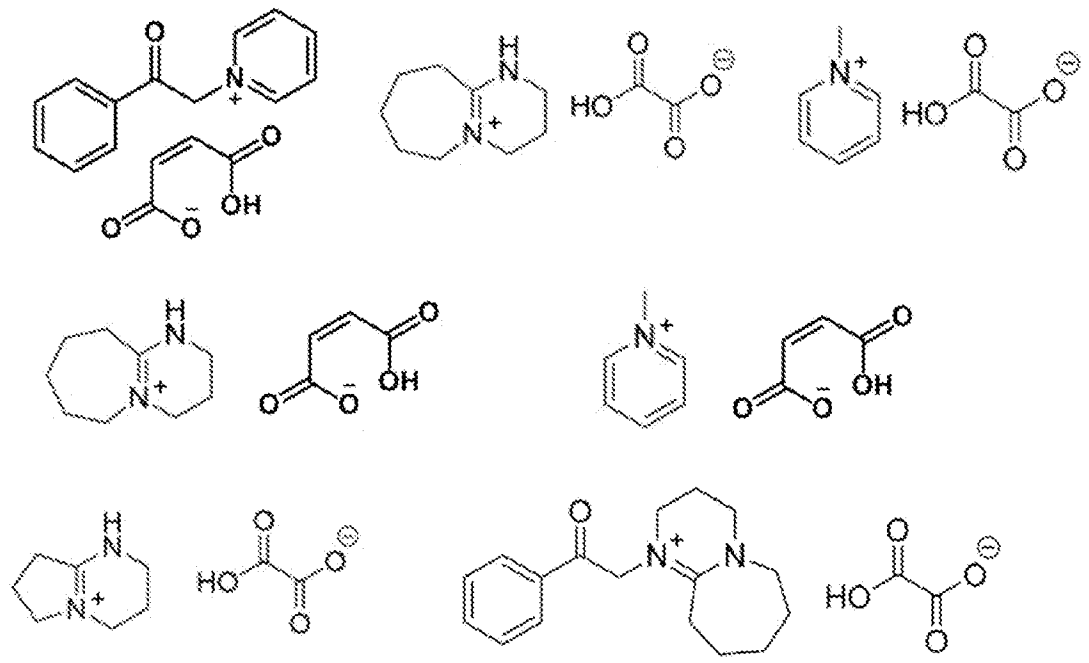
式（Ｙ１－３）において、Ｒ^{101}は、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、又は、これらが結合した構造からｎ個の水素原子を除いた基であることが好ましく、炭素数２～３０の飽和脂肪族炭化水素、ベンゼン又はナフタレンからｎ個の水素原子を除いた基であることがより好ましい。

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。

[0144] 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。

[化34]



[0145] 〔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。

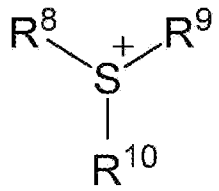
[0146] －スルホニウムカチオン－

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。

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35]



(103)

[0147] 式（１０３）中、Ｒ[8]～Ｒ[10]はそれぞれ独立に炭化水素基を表す。

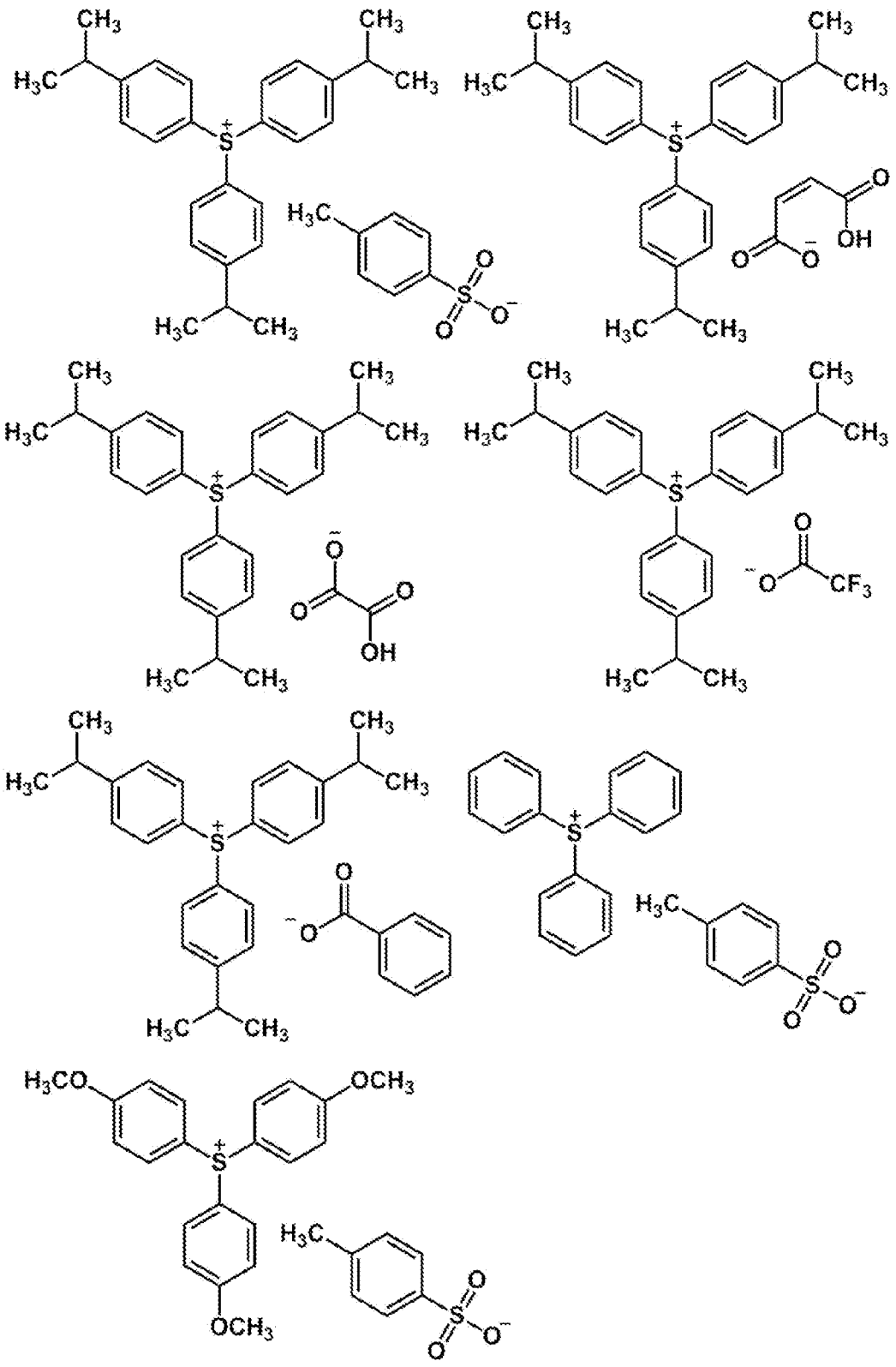
Ｒ[8]～Ｒ[10]はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基であることが好ましく、炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数６～１２のアリール基であることがより好ましく、炭素数６～１２のアリール基であることが更に好ましく、フェニル基であることが更に好ましい。

Ｒ[8]～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]～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。

[0148] 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36]



[0149] 〔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

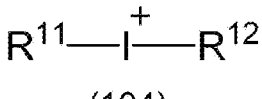
ンとの塩を意味する。アニオンとしては、上述のアンモニウム塩におけるアニオンと同様のものが例示され、好ましい態様も同様である。

[0150] －ヨードニウムカチオン－

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37]



(104)

[0151] 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。

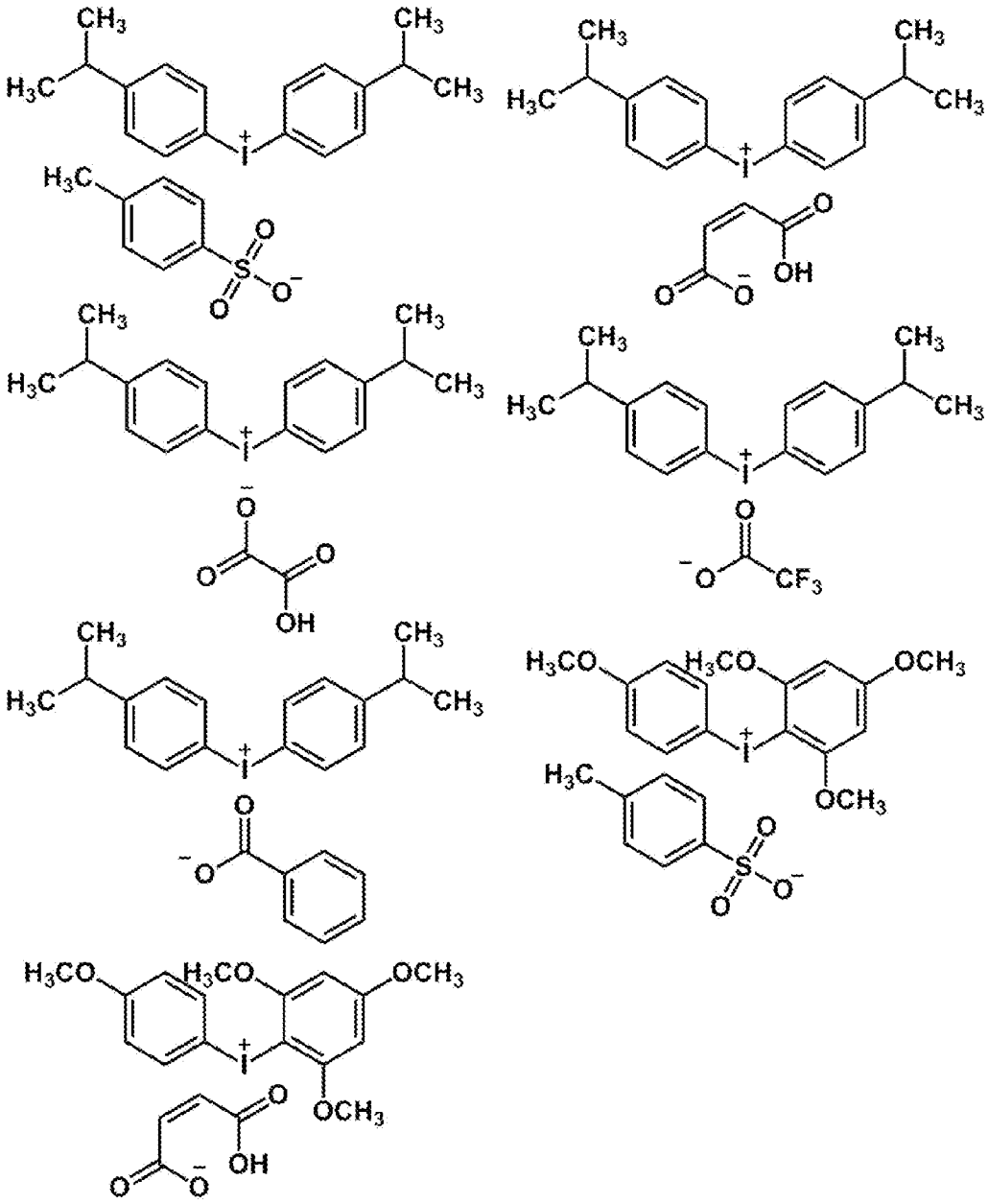
Ｒ^{11}及びＲ^{12}はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基であることが好ましく、炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数６～１２のアリール基であることがより好ましく、炭素数６～１２のアリール基であることが更に好ましく、フェニル基であることが更に好ましい。

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。

[0152] 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。

[化38]



[0153] 〔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。

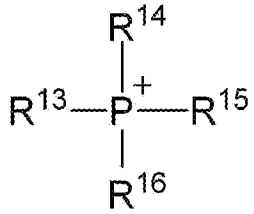
[0154] －ホスホニウムカチオン－

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。

[化39]



(105)

[0155] 式（１０５）中、Ｒ^{13}～Ｒ^{16}はそれぞれ独立に、水素原子又は炭化水素基を表す。

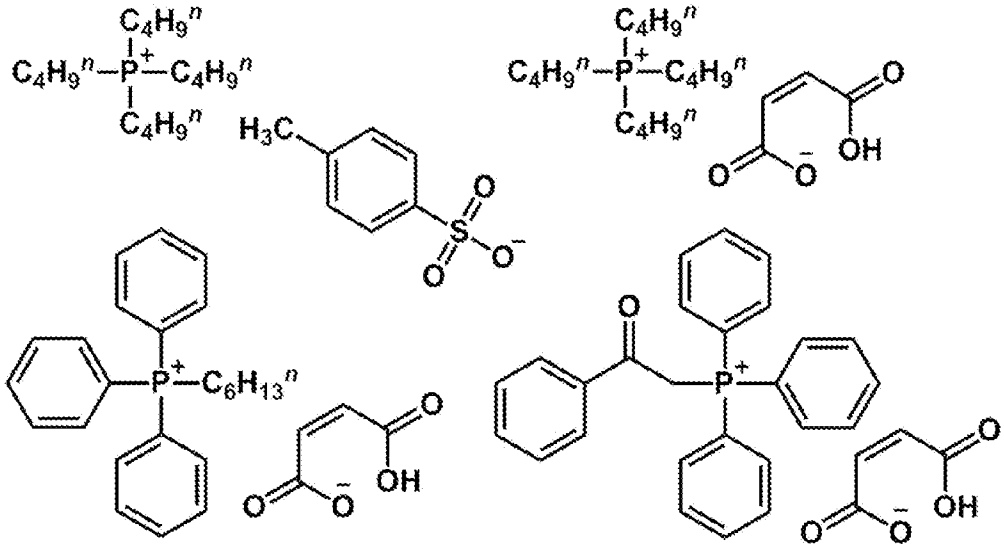
Ｒ^{13}～Ｒ^{16}はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基であることが好ましく、炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数６～１２のアリール基であることがより好ましく、炭素数６～１２のアリール基であることが更に好ましく、フェニル基であることが更に好ましい。

Ｒ^{13}～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^{13}～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。

[0156] 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40]



[0157] 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。

[0158] ＜他の熱塩基発生剤＞

本発明の硬化性樹脂組成物は、上述の他の熱塩基発生剤を更に含んでもよい。

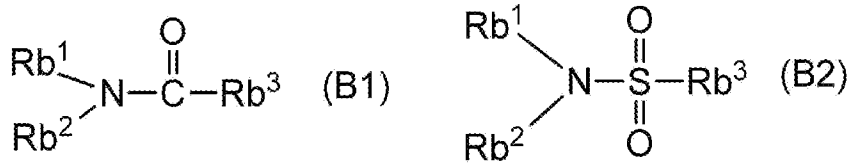
また、本発明では、他の熱塩基発生剤を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、本発明の硬化性樹脂組成物において、他の熱塩基発生剤の含有量が、硬化性樹脂組成物の全固形分に対して５質量％以下であることをいい、好ましくは３質量％以下、より好ましくは１質量％であることをいう。

他の熱塩基発生剤は、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熱塩基発生剤であってもよい。

上述のオニウム塩以外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41]



[0159] 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、本明細書で第三級アミン構造とは、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。

[0160] 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。

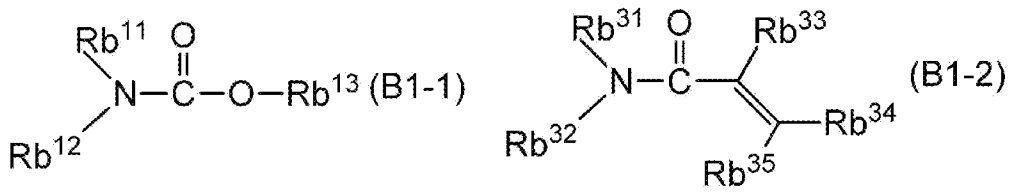
[0161] より具体的にＲｂ[1]及びＲｂ[2]は、水素原子、アルキル基（炭素数１～２４が好ましく、２～１８がより好ましく、３～１２が更に好ましい）、アルケニル基（炭素数２～２４が好ましく、２～１８がより好ましく、３～１２が更に好ましい）、アリール基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０が更に好ましい）、又はアリールアルキル基（炭素数７～２５が好ましく、７～１９がより好ましく、７～１２が更に好ましい）で

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。

[0162] 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、２～１２がより好ましく、２～６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）、アリールアルケニル基（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）、アリールアルケニル基、アリールアルキルオキシ基が好ましい。Rb^3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。

[0163] 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42]



[0164] 式中、Ｒｂ^{11}及びＲｂ^{12}、並びに、Ｒｂ^{31}及びＲｂ^{32}は、それぞれ、式（Ｂ１）におけるＲｂ^{1}及びＲｂ^{2}と同じである。

Ｒｂ^{13}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、Ｒｂ^{13}はアリールアルキル基が好ましい。

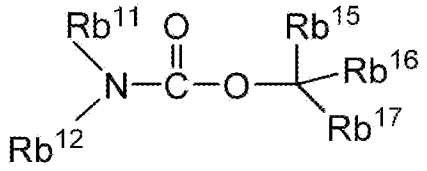
[0165] Ｒｂ^{33}及びＲｂ^{34}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基（炭素数１～１２が好ましく、１～８がより好ましく、１～３が更に好ましい）、アルケニル基（炭素数２～１２が好ましく、２～８がより好ましく、２～３が更に好ましい）、アリール基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０が更に好ましい）、アリールアルキル基（炭素数７～２３が好ましく、７～１９がより好ましく、７～１１が更に好ましい）であり、水素原子が好ましい。

[0166] Ｒｂ^{35}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、アリール基が好ましい。

[0167] 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。

[化43]



(B1-1a)

[0168] Ｒｂ[11]及びＲｂ[12]は式（Ｂ１－１）におけるＲｂ[11]及びＲｂ[12]と同義である。

Ｒｂ[15]及びＲｂ[16]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。

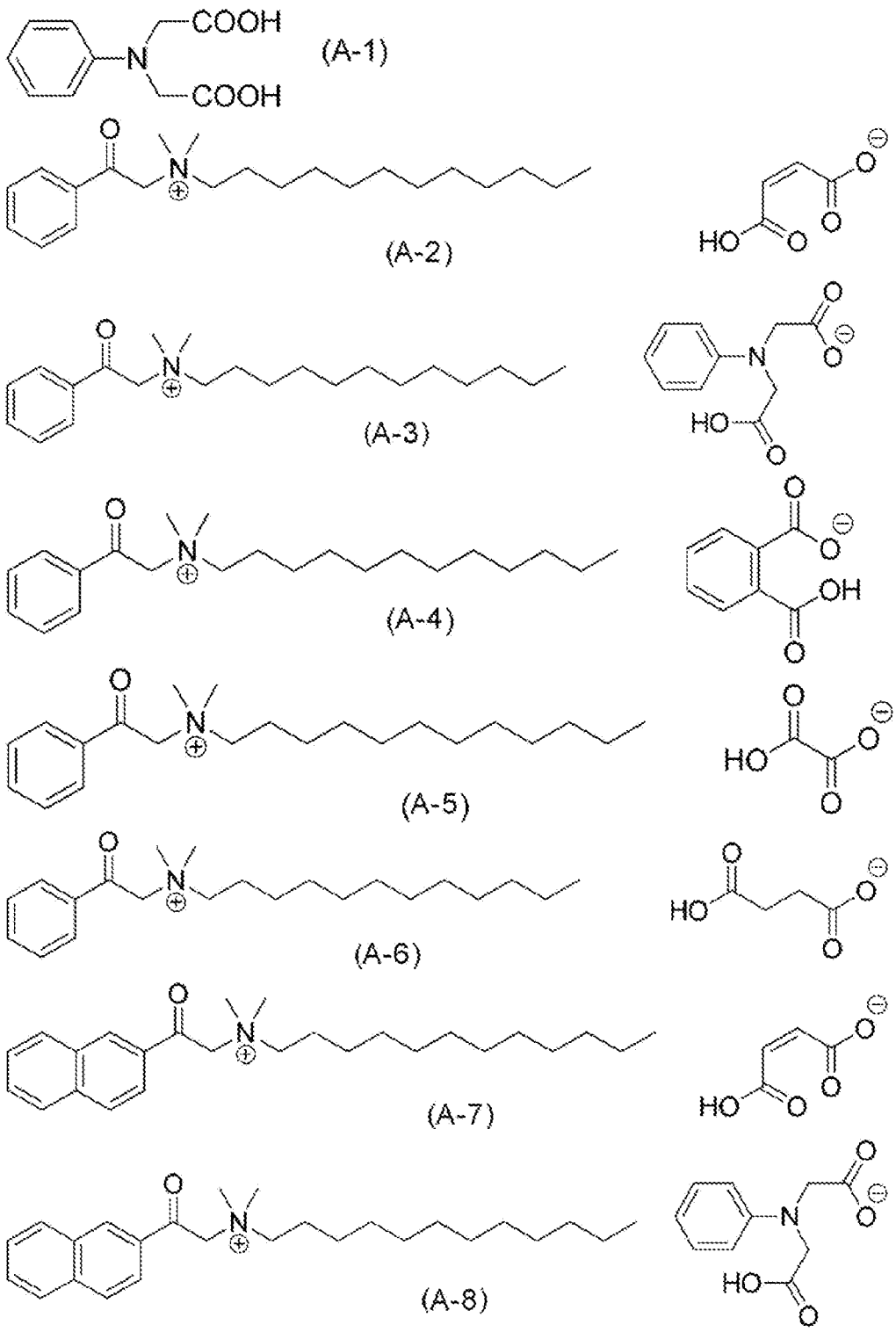
Ｒｂ[17]はアルキル基（炭素数１～２４が好ましく、１～１２がより好ましく、３～８が更に好ましい）、アルケニル基（炭素数２～１２が好ましく、２～１０がより好ましく、３～８が更に好ましい）、アリール基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１２が更に好ましい）、アリールアルキル基（炭素数７～２３が好ましく、７～１９がより好ましく、７～１２が更に好ましい）であり、中でもアリール基が好ましい。

[0169] 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。

[0170] 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、上述のオニウム塩以外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。

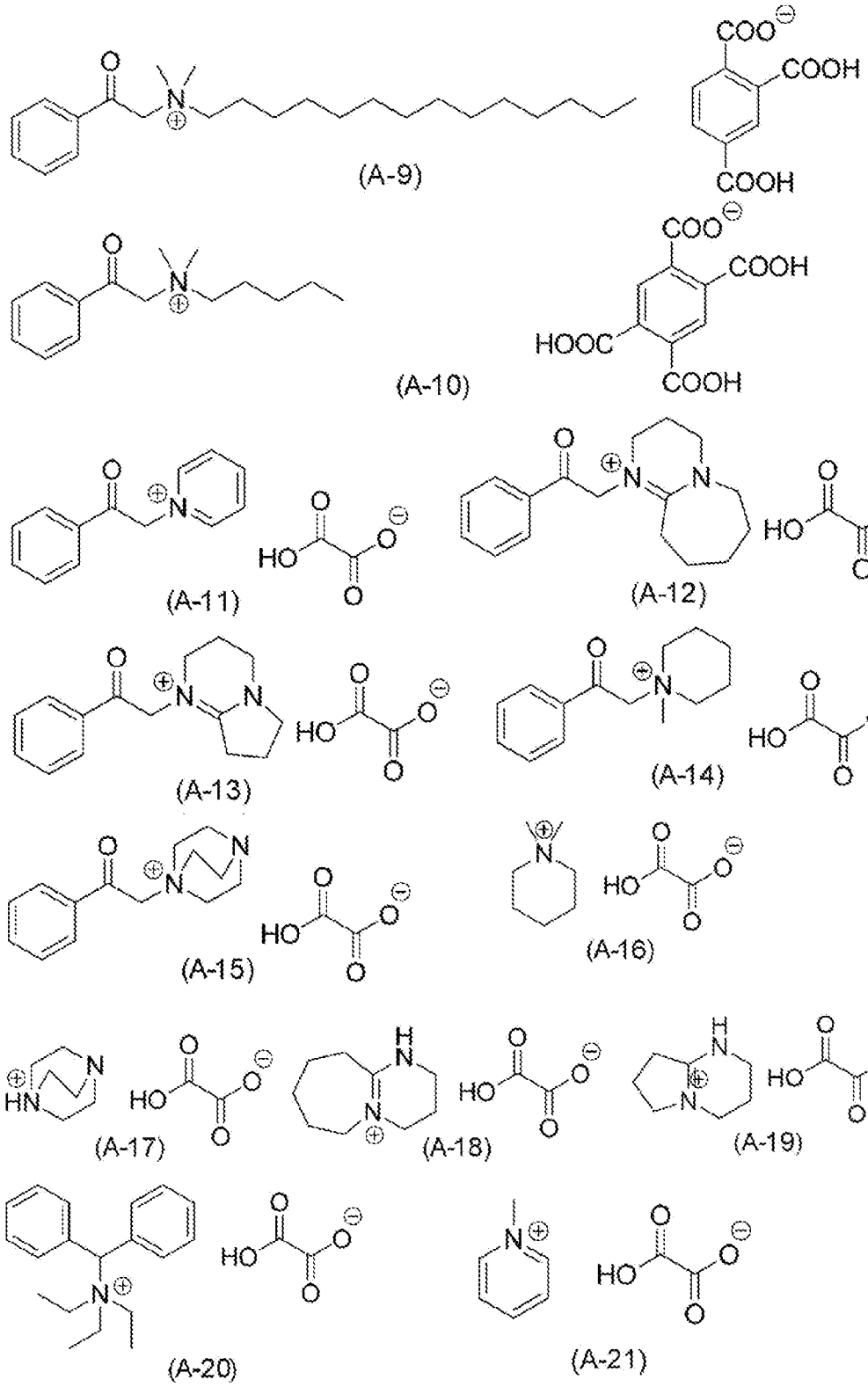
[0171]

[化44]



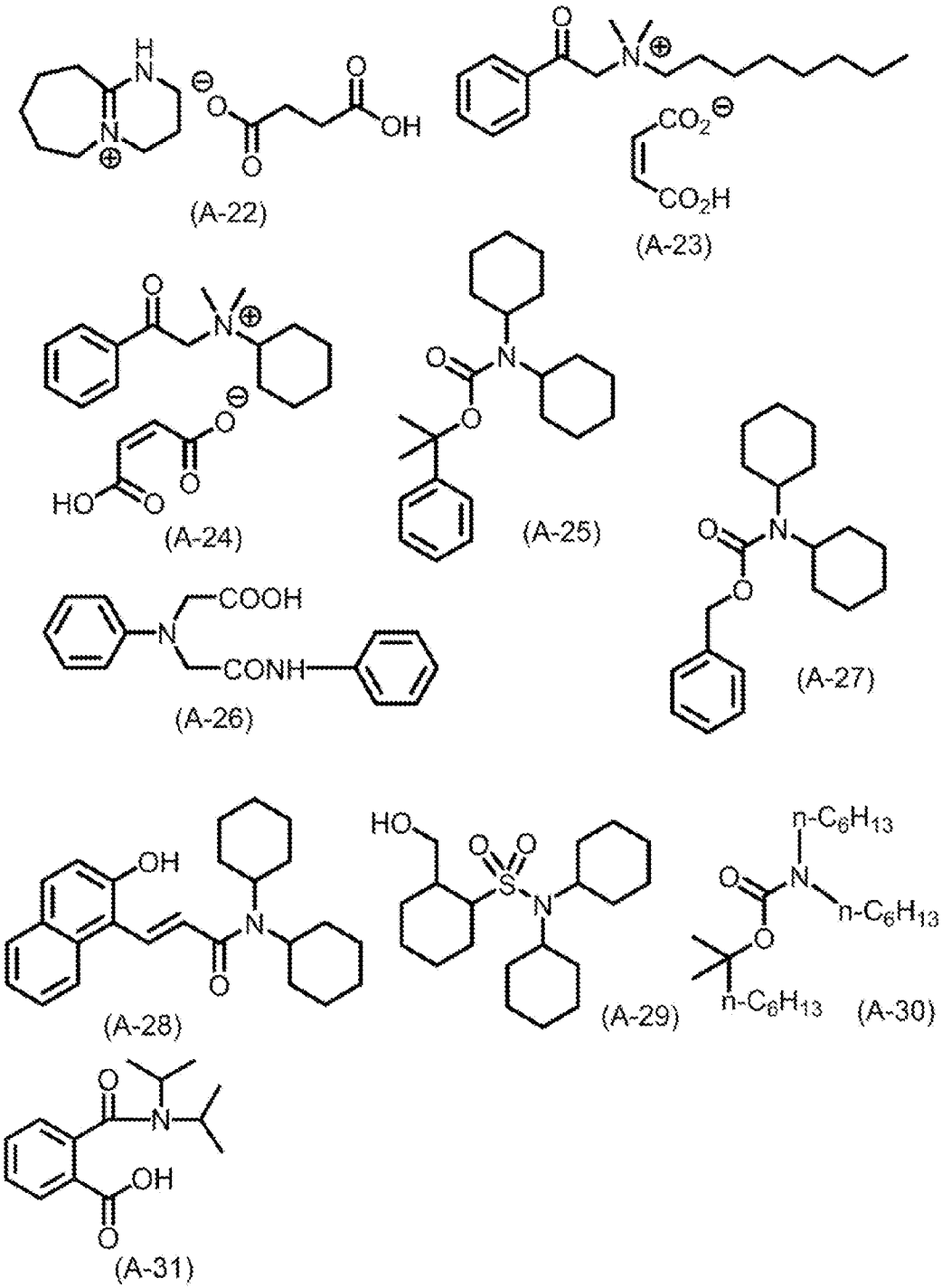
[0172]

[化45]



[0173]

[化46]



[0174] 他の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。

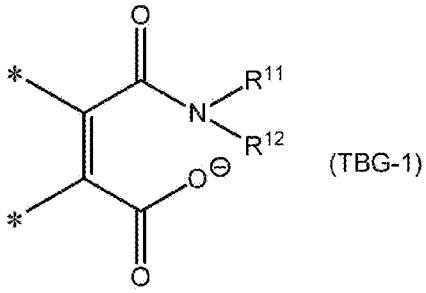
[0175] 〔特定アニオン〕

また、本発明の硬化性樹脂組成物は、下記式（ＴＢＧ－１）又は下記式（ＴＢＧ－２）で表されるアニオン（以下、「特定アニオン」ともいう。）を熱塩基発生剤として含んでもよい。

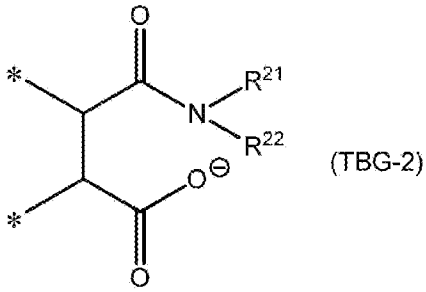
本発明の硬化性樹脂組成物において、特定アニオンは、後述する有機カチオン等のカチオンと塩構造を形成していてもよいし、解離してアニオンの状態で存在していてもよい。

また、本発明の硬化性樹脂組成物の調製時には、組成物に特定アニオンと後述する有機カチオンとを含ませるため、特定アニオンと後述の有機カチオンの塩である化合物、又は上記化合物の溶液と、複素環含有ポリマー等の組成物に含まれる他の成分と、を混合して調製してもよい。

[化47]



(TBG-1)



(TBG-2)

[0176] 式（ＴＢＧ－１）又は式（ＴＢＧ－２）中、Ｒ^{11}及びＲ^{12}はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、Ｒ^{11}とＲ^{12}は結合して環構造を形成してもよく、Ｒ^{21}及びＲ^{22}はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、Ｒ^{21}とＲ^{22}は結合して環構造を形成してもよく、＊は他の構造との結合部位を表す。

[0177] 式（ＴＢＧ－１）中、塩基の発生効率の観点からは、Ｒ^{11}及びＲ^{12}はそれぞれ独立に、水素原子又は脂肪族炭化水素基であることが好ましく、脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基であることが更に好ましく、炭素数１～１０のアルキル基であることが一層

好ましく、炭素数２～６の分岐アルキル基又は炭素数３～８の環状アルキル基であることが特に好ましく、イソプロピル基又はシクロヘキシル基であることが最も好ましい。

[0178] また、R^{11}及びR^{12}は結合して環構造を形成してもよく、形成される環構造としては、ピロリジン環構造、イミダゾリジン環構造、ピラゾリジン環構造、ピペリジン環構造、ピペラジン環構造、モルホリン環構造等の含窒素脂肪族環構造、ピロール環構造、イミダゾール環構造、ピリジン環構造、ピラジン環構造、ピリミジン環構造、ピリダジン環構造等の含窒素芳香環構造等が挙げられる。

上記含窒素脂肪族環構造、又は、上記含窒素芳香環構造に含まれる窒素原子のうち少なくとも１つは、式（ＴＢＧ－１）に記載されたR^{11}及びR^{12}が結合する窒素原子である。

[0179] また、R^{11}及びR^{12}のうち少なくとも一方、又は、R^{11}及びR^{12}が結合して形成された環構造は、更に置換基を有してもよい。

置換基としては、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することができるが、例えば、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子等が挙げられる。

また、R^{11}及びR^{12}のうち少なくとも一方、又は、R^{11}及びR^{12}が結合して形成された環構造は、置換基としてエチレン性不飽和結合を有する基を有していてもよい。

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、ビニルフェニル基等の芳香環に直接結合した、置換されていてもよいビニル基を有する基、（メタ）アクリロイル基、上述の式（ＩＩＩ）で表される基などが挙げられる。

[0180] 式（ＴＢＧ－２）中、R^{21}及びR^{22}はそれぞれ、式（ＴＢＧ－１）中のR^{11}及びR^{12}と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0181] 特定アニオンの分子量は、１５０～２，０００であることが好ましく、１５０～１，０００であることがより好ましく、１６０～８００であることが

更に好ましい。

[0182] 特定アニオンの具体例としては、後述する式（ＢＡ－１）～式（ＢＡ－２２）で表される化合物におけるアニオン部が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0183] －有機カチオン－

本発明の硬化性樹脂組成物は、特定アニオンと有機カチオンの塩である化合物を含有してもよい。

特定アニオンと有機カチオンの塩である化合物は、硬化性樹脂組成物において、特定アニオンと有機カチオンの塩として存在していてもよいし、特定アニオンと有機カチオンに解離していてもよい。

例えば、２０℃等の保管時には特定アニオンと有機カチオンの塩として存在し、１８０℃等の加熱時には、特定アニオンと有機カチオンとが解離する化合物であってもよい。また、上記加熱時には、更に特定アニオンが分解し、塩基を発生することが好ましい。

有機カチオンとしては、特に限定されないが、１価の有機カチオンであることが好ましい。

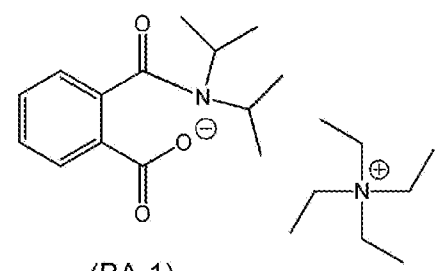
また、有機カチオンは、アンモニウムカチオン、イミニウムカチオン、又はホスホニウムカチオンであることが好ましい。

[0184] 有機カチオンの具体例としては、後述する式（ＢＡ－１）～式（ＢＡ－２２）で表される化合物におけるアニオン部が挙げられるが、これに限定されるものではない。

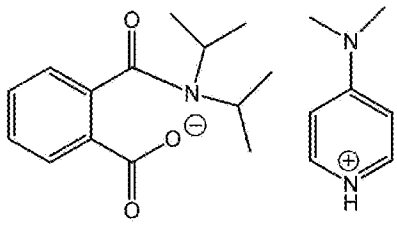
その他、有機カチオンとしては、後述するオニウム塩の説明におけるアンモニウムカチオン、イミニウムカチオン又はホスホニウムカチオンも好適に用いることができる。

[0185] 特定アニオンと有機カチオンの塩である化合物の具体例として、下記式（ＢＡ－１）～式（ＢＡ－２２）で表される化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

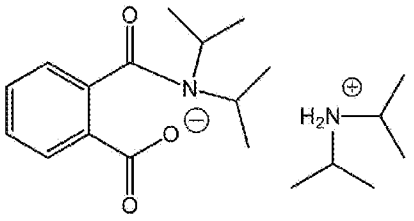
[化48]



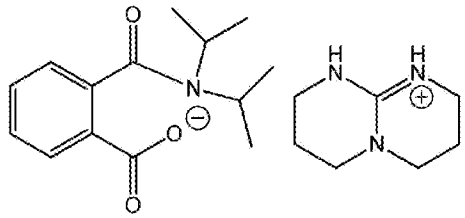
(BA-1)



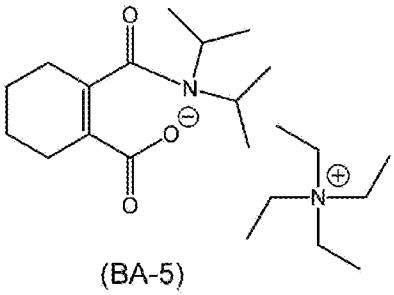
(BA-2)



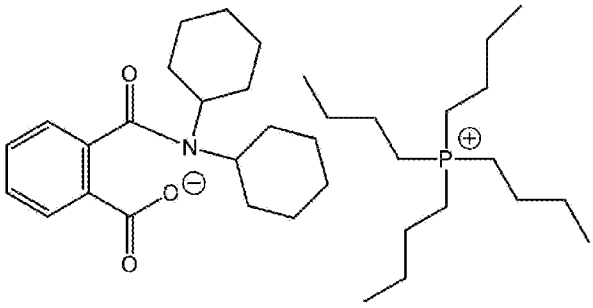
(BA-3)



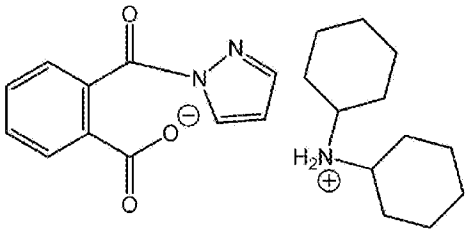
(BA-4)



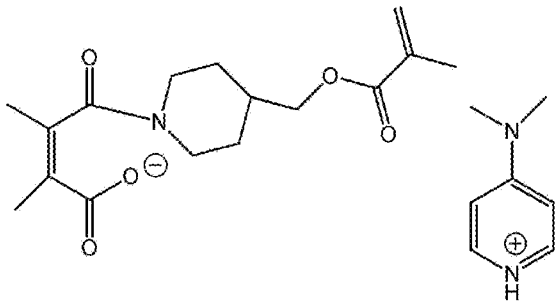
(BA-5)



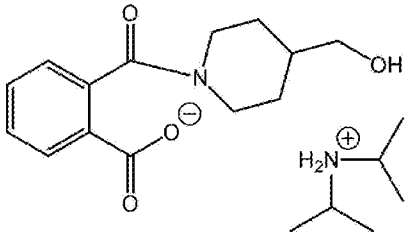
(BA-6)



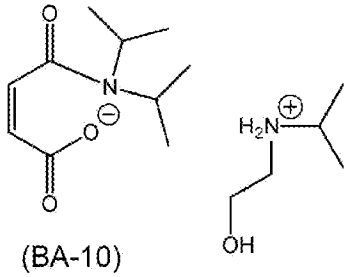
(BA-7)



(BA-8)

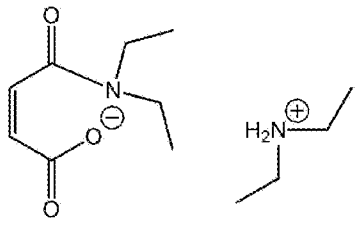


(BA-9)

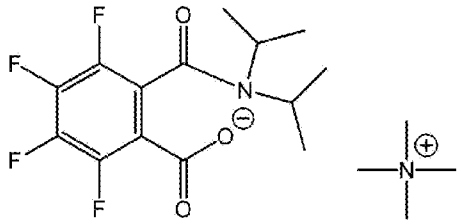


(BA-10)

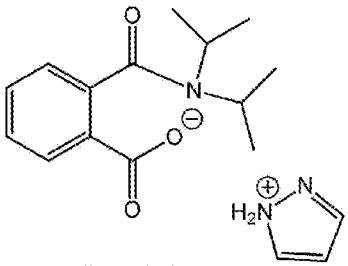
[化49]



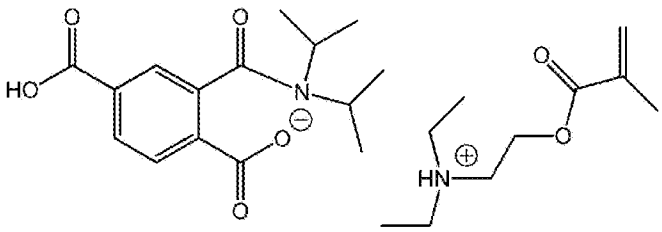
(BA-11)



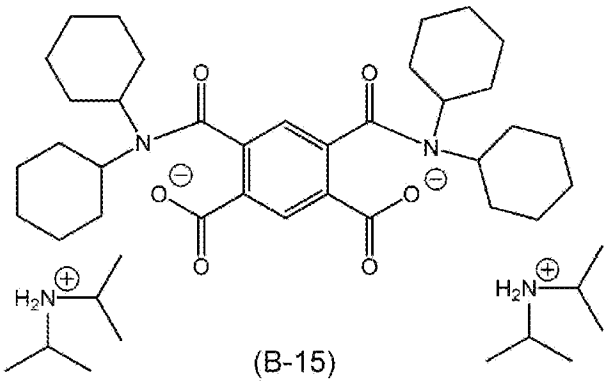
(BA-12)



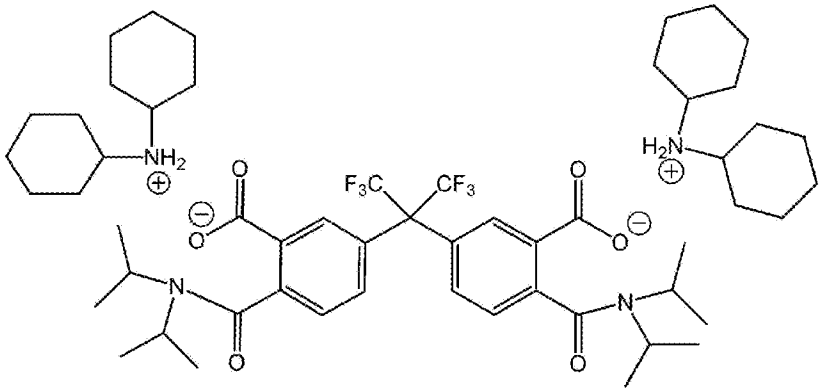
(BA-13)



(BA-14)

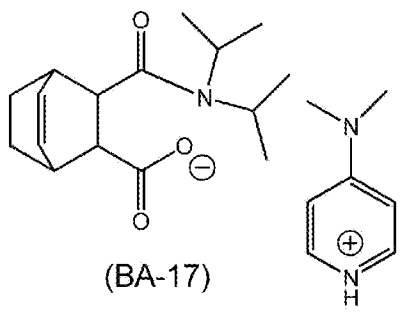


(B-15)

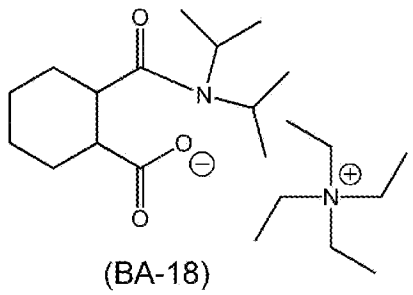


(BA-16)

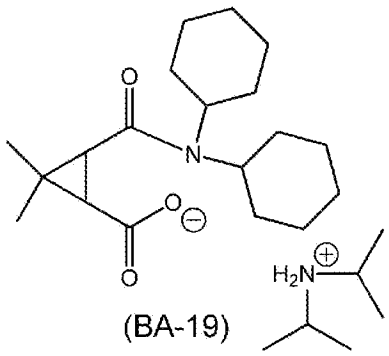
[化50]



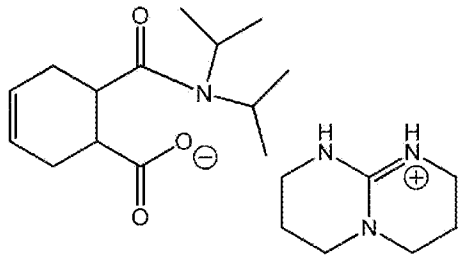
(BA-17)



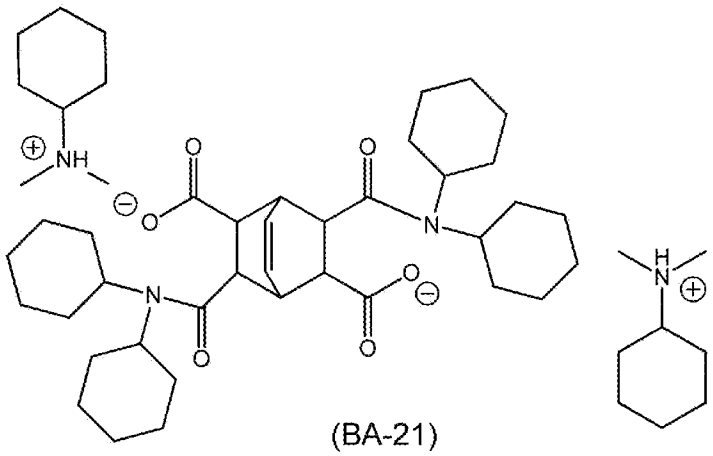
(BA-18)



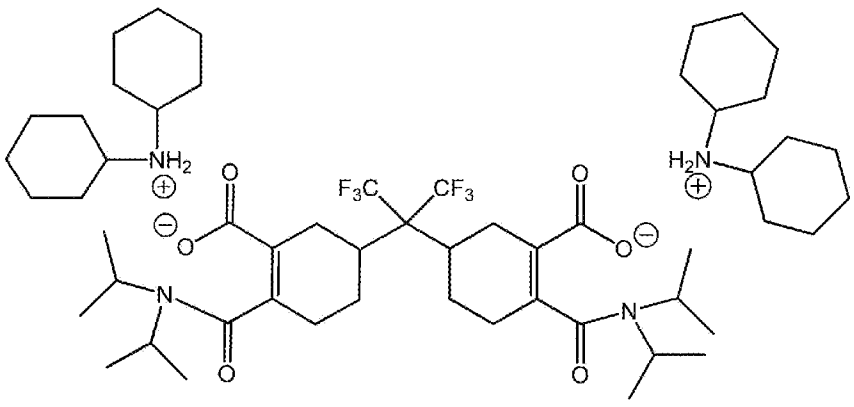
(BA-19)



(BA-20)



(BA-21)



(BA-22)

[0186]〔含有量〕

特定アニオンと有機カチオンの塩である化合物の含有量は、組成物の保存安定性及び得られる硬化膜の破断伸び率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％以上が特に好ましい。上限は、金属（例えば、配線などに用いられる銅）の耐腐食性等の観点からは、２０質量％以下がより好ましく、１０質量％以下が更に好ましく、５質量％以下が特に好ましい。

また、複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対する特定アニオンと有機カチオンの塩である化合物の含有量は、組成物の保存安定性及び得られる硬化膜の破断伸び率を向上する等の観点からは、０．００５質量部以上であることが好ましく、０．０６質量部以上であることがより好ましく、０．５質量部以上であることが更に好ましく、１質量部以上であることが更に好ましい。上限は、金属（例えば、配線などに用いられる銅）の耐腐食性等の観点からは、例えば、２０質量部以下であることが好ましく、１５質量部以下であることがより好ましく、１０質量部以下であることが更に好ましく、７．５質量部以下であることが特に好ましい。

また、本発明では、特定アニオンと有機カチオンの塩である化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、本発明の硬化性樹脂組成物において、他の熱塩基発生剤の含有量が、硬化性樹脂組成物の全固形分に対して５質量％以下であることをいい、好ましくは３質量％以下、より好ましくは１質量％であることをいう。

特定アニオンと有機カチオンの塩である化合物は、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。

[0187]＜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感光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。

[0188] 光ラジカル重合開始剤は、約３００～８００ｎｍ（好ましくは３３０～５００ｎｍ）の範囲内で少なくとも約５０Ｌ・ｍｏｌ$^{-1}$・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、０．０１ｇ／Ｌの濃度で測定することが好ましい。

[0189] 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、ヘキサアリールビイミダゾール、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。

[0190] 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ＤＥＴＸ（日本化薬（株）製）も好適に用いられる。

[0191] 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。

[0192] 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。

[0193] 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）、Ｏｍｎｉｒａｄ ９０７、Ｏｍｎｉｒａｄ ３６９、及び、Ｏｍｎｉｒａｄ ３７９（いずれもＩＧＭ Ｒｅｓｉｎｓ社製）を用いることができる。

[0194] アミノアセトフェノン系開始剤として、３６５ｎｍ又は４０５ｎｍ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。

[0195] 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）、Ｏｍｎｉｒａｄ ８１９やＯｍｎｉｒａｄ ＴＰＯ（いずれもＩＧＭ Ｒｅｓｉｎｓ社製）を用いることができる。

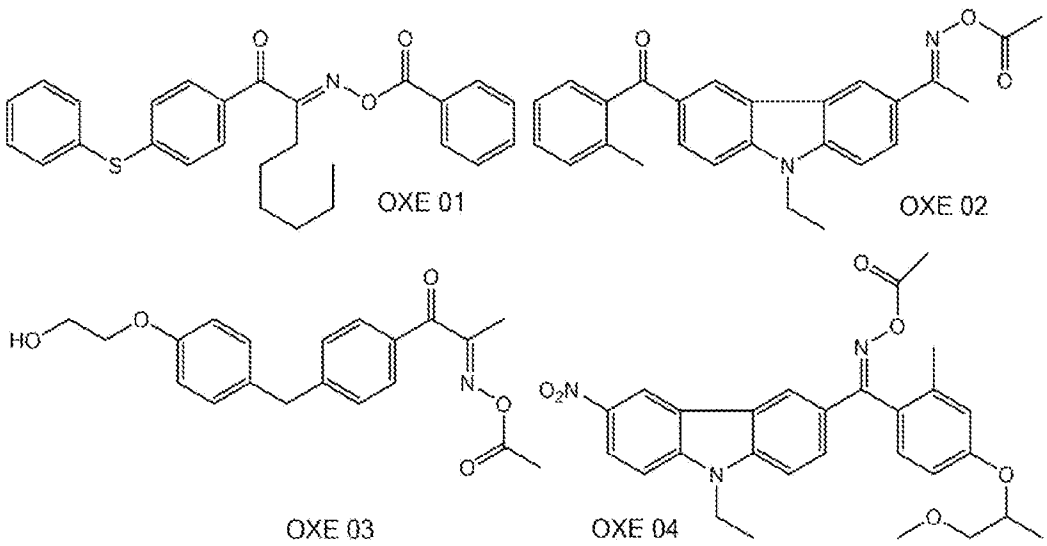
[0196] メタロセン化合物としては、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－７８４（ＢＡＳＦ社製）などが例示される。

[0197] 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。

[0198] 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。

[0199] 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。

[0200] [化51]



[0201] 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（ダイトーケミックス（株）製）を用いることができる。

[0202] 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。

[0203] 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。

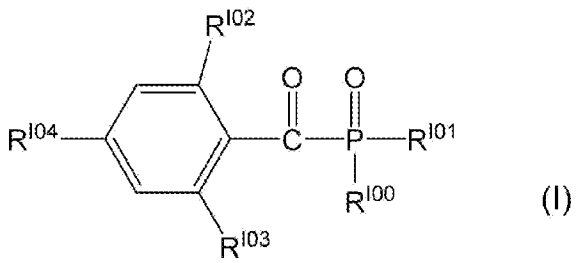
[0204] 光ラジカル重合開始剤は、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、α－ヒドロキシケトン化合物、α－アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、ホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、オニウム塩化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン－ベンゼン－鉄錯体及びその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、３－アリール置換クマリン化合物よりなる群から選択される化合物が好ましい。

[0205] 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。

[0206] 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。

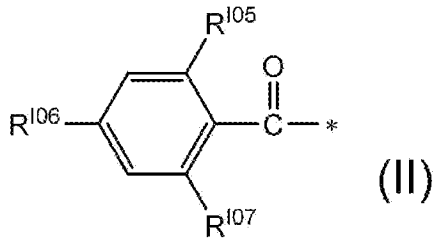
[0207] [化52]



(I)

[0208] 式（Ｉ）中、Ｒ^{I00}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断された炭素数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っ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^{I01}は、式（ＩＩ）で表される基であるか、Ｒ^{I00}と同じ基であり、Ｒ^{I02}～Ｒ^{I04}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。

[0209] [化53]



(II)

[0210] 式中、R^{I05}～R^{I07}は、上記式（Ｉ）のR^{I02}～R^{I04}と同じである。

[0211] 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。

[0212] 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。

[0213] ＜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、複素環含有ポリマー前駆体の環化と共に、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。

[0214] 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。

[0215] 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。

[0216] ＜重合性化合物＞

〔ラジカル重合性化合物〕

本発明の硬化性樹脂組成物は、重合性化合物を更に含むことが好ましい。

重合性化合物としては、ラジカル重合性化合物を用いることができる。ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合性基を有する化合物である。ラジカル重合性基としては、ビニル基、アリル基、ビニルフェニル基、（メタ）アクリロイル基などのエチレン性不飽和結合を有する基が挙げられる。ラジカル重合性基は、（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。

[0217] ラジカル重合性化合物が有するラジカル重合性基の数は、１個でもよく、２個以上でもよいが、ラジカル重合性化合物はラジカル重合性基を２個以上有することが好ましく、３個以上有することがより好ましい。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。

[0218] ラジカル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。ラジカル重合性化合物の分子量の下限は、１００以上が好ましい。

[0219] 本発明の硬化性樹脂組成物は、現像性の観点から、ラジカル重合性基を２個以上含む２官能以上のラジカル重合性化合物を少なくとも１種含むことが好ましく、３官能以上のラジカル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官能のラジカル重合性化合物と３官能以上のラジカル重合性化合物との混合物であってもよい。例えば２官能以上の重合性モノマーの官能基数とは、１分子中におけるラジカル重合性基の数が２個以上であることを意味する。

[0220] ラジカル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。

[0221] また、ラジカル重合性化合物は、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。

[0222] また、上述以外の好ましいラジカル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。

[0223] 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。

[0224] 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。

[0225] 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サイドやプ

ロピレンオキ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、ラジカル重合性化合物として用いることができる。

[0226] 更に、特開２０１５－１８７２１１号公報の段落０１０４～０１３１に記載の化合物もラジカル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。

[0227] ラジカル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。

[0228] ラジカル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。

[0229] ラジカル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。

[0230] ラジカル重合性化合物は、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、東亞合成（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。

[0231] 酸基を有するラジカル重合性化合物の好ましい酸価は、０．１～４０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、特に好ましくは５～３０ｍｇＫＯＨ／ｇである。ラジカル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　Ｋ００７０：１９９２の記載に準拠して測定される。

[0232] 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、ラジカル重合性化合物として、単官能ラジカル重合性化合物を好まし

く用いることができる。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（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。

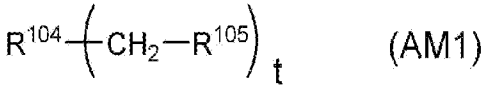
[0233] 〔上述したラジカル重合性化合物以外の重合性化合物〕

本発明の硬化性樹脂組成物は、上述したラジカル重合性化合物以外の重合性化合物を更に含むことができる。上述したラジカル重合性化合物以外の重合性化合物としては、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。

[0234] －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。

[0235] [化54]

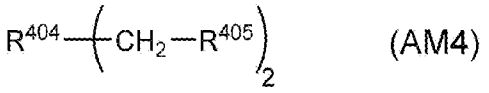


(AM1)

（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。）

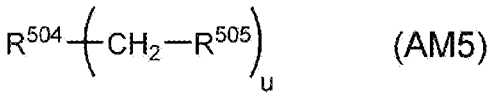
[化55]



(AM4)

（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56]



(AM5)

（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。）

[0236] 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。

[0237] 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－Ｂ

ＰＦ、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。

[0238] －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。

[0239] 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。

[0240] 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ー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－４

８５０－１５０、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。

[0241] －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、東亞合成（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。

[0242] －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。

[0243] 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。

[0244] 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。

[0245] 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。

[0246] ＜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。

[0247] 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。

[0248] 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。

[0249] 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。

[0250] 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。

[0251] 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。

[0252] 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。

[0253] 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。

[0254] 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。

[0255] 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％となる量にすることがより好ましく、１０～７０質量％となる量に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。

[0256] 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。

[0257] ＜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。

[0258] 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

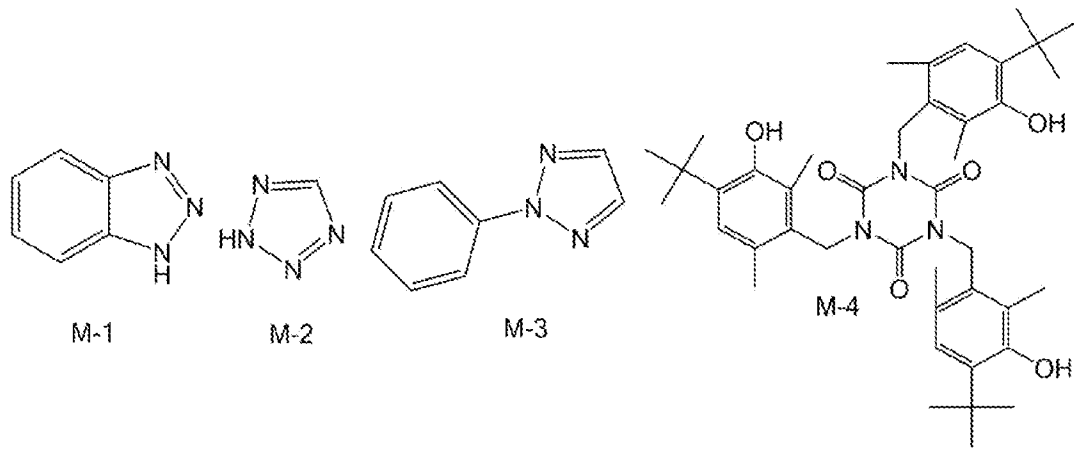
トリアゾール等のトリアゾール系化合物、１Ｈ－テトラゾール、５－フェニルテトラゾール等のテトラゾール系化合物が好ましく使用できる。

[0259] 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。

[0260] 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。

[0261] 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。

[0262] [化57]



[0263] 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。

[0264] 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。

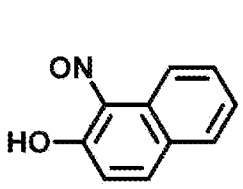
[0265] ＜重合禁止剤＞

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。

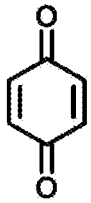
[0266] 重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、ｐ－メトキシフェノール、ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ピロガロール、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、１，４－ベンゾキノン、ジフェニル－ｐ－ベンゾキノン、４，４’－チオビス（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、Ｎ－ニトロソ－Ｎ－フェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、フェノチアジン、Ｎ－ニトロソジフェニルアミン、Ｎ－フェニルナフチルアミン、エチレンジアミン四酢酸、１，２－シクロヘキサンジアミン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－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。

[0267] また、下記化合物を用いることができる（Ｍｅはメチル基である）。

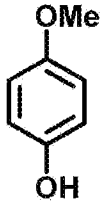
[0268] [化58]



F-1



F-2



F-3

[0269] 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。

[0270] 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。

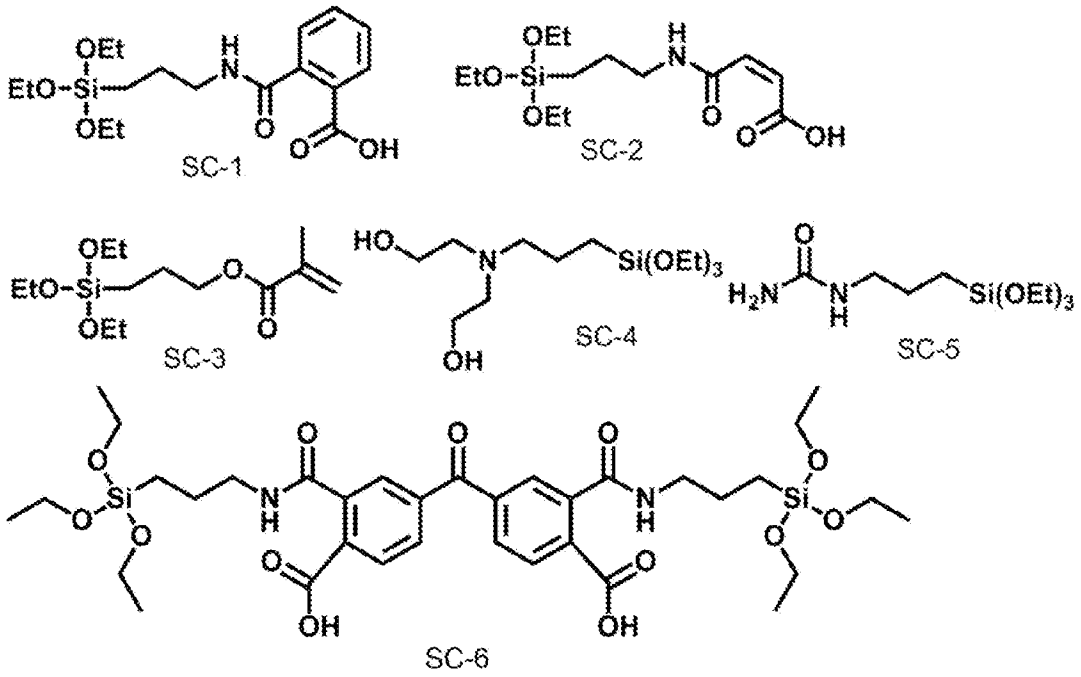
[0271] ＜金属接着性改良剤＞

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。

[0272] 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。

[0273]

[化59]



[0274] また、金属接着性改良剤としては、特開２０１４－１８６１８６号公報の段落００４６～００４９に記載の化合物、特開２０１３－０７２９３５号公報の段落００３２～００４３に記載のスルフィド系化合物を用いることもできる。

[0275] 金属接着性改良剤の含有量は複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対して、好ましくは０．１～３０質量部であり、より好ましくは０．５～１５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。

[0276] ＜その他の添加剤＞

本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明の効果が得られる範囲で、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。

[0277] 〔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の増感剤が挙げられる。

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２０１６－０２７３５７号公報の段落０１６１～０１６３の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0278] 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。

[0279] 〔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。

[0280] また、連鎖移動剤は、国際公開第２０１５／１９９２１９号の段落０１５

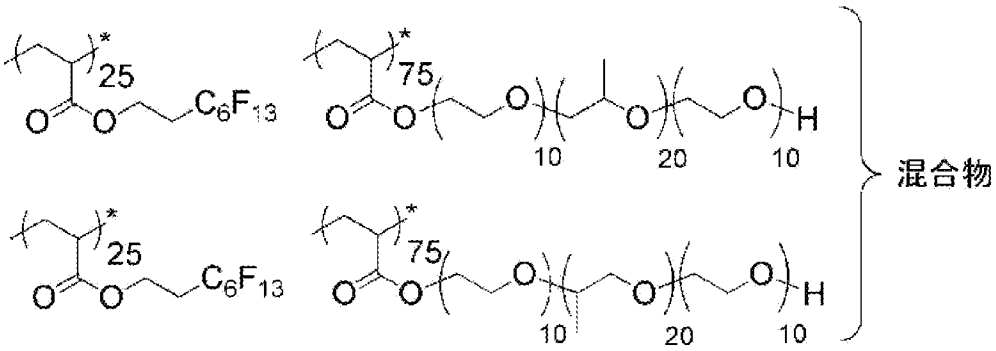
２～０１５３に記載の化合物を用いることもできる。

[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種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0282] 〔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、各種類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類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り返し数をそれぞれ表す。

[化60]



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。

[0283] 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種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0284] 〔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。

[0285] 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。

[0286] 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種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0287] ＜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。

[0288] 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。

[0289] 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。

[0290] 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。

[0291] 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。

[0292] ＜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。

[0293] 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、フィルターを用いたろ過を行うことが好ましい。フィルター孔径は、１μｍ以下が好ましく、０．５μｍ以下がより好ましく、０．１μｍ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て使用してもよい。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０．０５ＭＰａ以上０．３ＭＰａ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。

[0294] ＜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。

[0295] （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。

[0296] 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、０．５μｍ以上とすることができ、１μｍ以上とすることができる。また、上限値としては、１００μｍ以下とすることができ、３０μｍ以下とすることもできる。

[0297] 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。

[0298] 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。

[0299] 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。

[0300] 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。

[0301] 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。

[0302] 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。

[0303] 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。

[0304] 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。

[0305] 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、スピンコート法、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ンコート法、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。

[0306] ＜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いてもよい。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。

[0307] ＜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／ｃｍ^{2}照射することが好ましく、２００～８，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}照射することがより好ましい。

[0308] 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。

[0309] 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。

[0310] ＜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。

[0311] 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。

本発明において、現像液としてアルカリ現像液を用いる場合をアルカリ現像、現像液として有機溶剤を５０質量％以上含む現像液を用いる場合を溶剤現像という。

[0312] アルカリ現像において、現像液としては、有機溶剤の含有量が現像液の全質量に対して１０質量％以下である現像液が好ましい。上記含有量は、５質

量％以下であることがより好ましく、１質量％以下であることが更に好ましく、有機溶剤を含まないことが特に好ましい。

アルカリ現像における現像液は、ｐＨが１０～１４である水溶液がより好ましい。

アルカリ現像における現像液に含まれるアルカリ化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、アンモニア又はアミンなどが挙げられる。アミンとしては、例えば、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、アルカノールアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、四級アンモニウム水酸化物、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウムなどが挙げられる。なかでも金属を含まないアルカリ化合物が好ましく、アミンがより好ましい。

アルカリ化合物は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。アルカリ化合物が２種以上である場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0313] 溶剤現像において用いられる現像液は、現像液の全質量に対して６０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、現像液の全質量に対して１００質量％が有機溶剤であってもよい。

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。

[0314] 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、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。

[0315] 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。

[0316] 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。

[0317] 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。

[0318] ＜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、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複素環含有ポリマー前駆体以外のラジカル重合性化合物を含んでいてもよいが、未反応の複素環含有ポリマー前駆体以外のラジカル重合性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。

[0319] 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。

[0320] 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。

[0321] 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。

[0322] 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、層間の複素環含有ポリマー前駆体のエチ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。

[0323] 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、米国特許第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。

[0324] 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。

[0325] 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。

[0326] ＜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属層形成工程を含むことが好ましい。

[0327] 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。

[0328] 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。

[0329] 金属層の厚さとしては、最も厚肉部で、０．１～５０μｍが好ましく、１

～１０μｍがより好ましい。

[0330] ＜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。

[0331] 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いてもよいことは言うまでもない。

[0332] 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。

[0333] 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。

[0334] 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。

[0335] 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。

[0336] 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の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

実施例

[0337] 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。

また、本実施例における化合物ＢＧ－１～ＢＧ－１６は、上述の具体例における化合物ＢＧ－１～ＢＧ－１６と同様である。

[0338] ＜合成例１＞

〔Ａ－１：オキシジフタル酸二無水物、４，４’－ビフタル酸無水物、２－ヒドロキシエチルメタクリレートおよび４，４’－ジアミノジフェニルエーテルからのポリイミド前駆体樹脂Ａ－１の合成〕

撹拌機、コンデンサー及び内部温度計を取りつけた平底ジョイントを備えた乾燥反応器中で水分を除去しながら、４，４’－ビフタル酸無水物　９．４９ｇ（３２．２５ミリモル）、オキシジフタル酸二無水物　１０．０ｇ（３２．２５ミリモル）をジグリム　１４０ｍＬ中に懸濁させた。２－ヒドロキシエチルメタクリレート　１６．８ｇ（１２９ミリモル）、ヒドロキノン　０．０５ｇおよびピリジン　１０．７ｇ（１３５ミリモル）を続いて添加し、６０℃の温度で１８時間撹拌した。次いで、混合物を－２０℃まで冷却した後、塩化チオニル　１６．１ｇ（１３５．５ミリモル）を９０分かけて

滴下した。ピリジニウムヒドロクロリドの白色沈澱が得られた。次いで、混合物を室温まで温め、２時間撹拌した後、ピリジン　９．７ｇ（１２３ミリモル）およびＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）　２５ｍＬを添加し、透明溶液を得た。次いで、得られた透明液体に、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル　１１．８ｇ（５８．７ミリモル）をＮＭＰ　１００ｍＬ中に溶解させたものを、１時間かけて滴下により添加した。次いで、メタノール　５．６ｇ（１７．５ミリモル）と３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシトルエン　０．０５ｇを加え、混合物を２時間撹拌した。次いで、４リットルの水の中でポリイミド前駆体樹脂を沈殿させ、水－ポリイミド前駆体樹脂混合物を５００ｒｐｍの速度で１５分間撹拌した。ポリイミド前駆体樹脂を濾過して取得し、４リットルの水の中で再度３０分間撹拌し再び濾過した。次いで、得られたポリイミド前駆体樹脂を減圧下、４５℃で３日間乾燥した。得られたポリイミド前駆体Ａ－１の重量平均分子量は２４，８００、数平均分子量は１０，５００であった。

[0339] ＜合成例２＞

〔Ａ－２：オキシジフタル酸二無水物、２－ヒドロキシエチルメタクリレートおよび４，４’－ジアミノジフェニルエーテルからのポリイミド前駆体樹脂Ａ－２の合成〕

撹拌機、コンデンサーおよび内部温度計を取りつけた平底ジョイントを備えた乾燥反応器中で水分を除去しながら、オキシジフタル酸二無水物　２０．０ｇ（６４．５ミリモル）をジグリム１４０ｍＬ中に懸濁させた。２－ヒドロキシエチルメタクリレート　１６．８ｇ（１２９ミリモル）、ヒドロキノン　０．０５ｇおよびピリジン　１０．７ｇ（１３５ミリモル）を続いて添加し、６０℃の温度で１８時間撹拌した。次いで、混合物を－２０℃まで冷却した後、塩化チオニル　１６．１ｇ（１３５．５ミリモル）を９０分かけて滴下した。ピリジニウムヒドロクロリドの白色沈澱が得られた。次いで、混合物を室温まで温め、２時間撹拌した後、ピリジン　９．７ｇ（１２３ミリモル）およびＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）　２５ｍＬを添加し、透

明溶液を得た。次いで、得られた透明液体に、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル　１１．８ｇ（５８．７ミリモル）をＮＭＰ　１００ｍＬ中に溶解させたものを、１時間かけて滴下により添加した。次いで、メタノール　５．６ｇ（１７．５ミリモル）と３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシトルエン　０．０５ｇを加え、混合物を２時間撹拌した。次いで、４リットルの水の中でポリイミド前駆体樹脂を沈殿させ、水－ポリイミド前駆体樹脂混合物を５００ｒｐｍの速度で１５分間撹拌した。ポリイミド前駆体樹脂を濾過して取得し、４リットルの水の中で再度３０分間撹拌し再び濾過した。次いで、得られたポリイミド前駆体樹脂を減圧下で、４５℃で３日間乾燥した。得られたポリイミド前駆体Ａ－２の重量平均分子量は２３，５００、数平均分子量は８，８００であった。

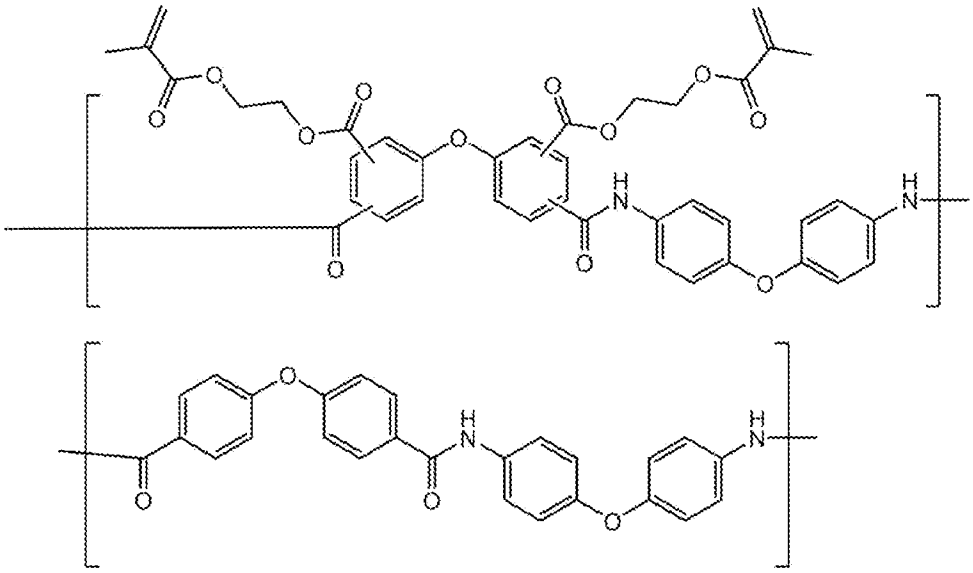
[0340] ＜合成例３＞

〔Ａ－３：オキシジフタル酸二無水物、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、４，４’－オキシビス（ベンゾイルクロリド）及び４，４’－ジアミノジフェニルエーテルからのポリアミドイミド前駆体Ａ－３の合成〕

撹拌機、コンデンサーおよび内部温度計を取りつけた平底ジョイントを備えた乾燥反応器中で水分を除去しながら、オキシジフタル酸二無水物　１６．０ｇ（５１．６ミリモル）をジグリム　１４０ｍＬ中に懸濁させた。２－ヒドロキシエチルメタクリレート　１３．５ｇ（１０３ミリモル）、ヒドロキノン　０．０５ｇおよびピリジン　１０．７ｇ（１３５ミリモル）を続いて添加し、６０℃の温度で１８時間撹拌した。次いで、混合物を－２０℃まで冷却した後、塩化チオニル　１２．９ｇ（１０８ミリモル）を９０分かけて滴下した。ピリジニウムヒドロクロリドの白色沈澱が得られた。次いで、混合物を室温まで温め、２時間撹拌した後、ピリジン　９．７ｇ（１２３ミリモル）、４，４’－オキシビス（ベンゾイルクロリド）　３．８１ｇ（１２．９ミリモル）およびＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）　２５ｍＬを添加し、透明溶液を得た。次いで、得られた透明液体に、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル　１１．８ｇ（５９ミリモル）をＮＭＰ　１００ｍＬ中に

溶解させたものを、１時間かけて滴下により添加した。次いで、メタノール５．６ｇ（１７．５ミリモル）と３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシトルエン　０．０５ｇを加え、混合物を２時間撹拌した。次いで、４リットルの水の中でポリアミドイミド前駆体樹脂を沈殿させ、水－ポリアミドイミド前駆体樹脂混合物を５００ｒｐｍの速度で１５分間撹拌した。ポリアミドイミド前駆体樹脂を濾過して取得し、４リットルの水の中で再度３０分間撹拌し再び濾過した。次いで、得られたポリアミドイミド前駆体樹脂を減圧下で、４５℃で３日間乾燥した。得られたポリアミドイミド前駆体の重量平均分子量は２３，８００、数平均分子量は９，９００であった。

[化61]



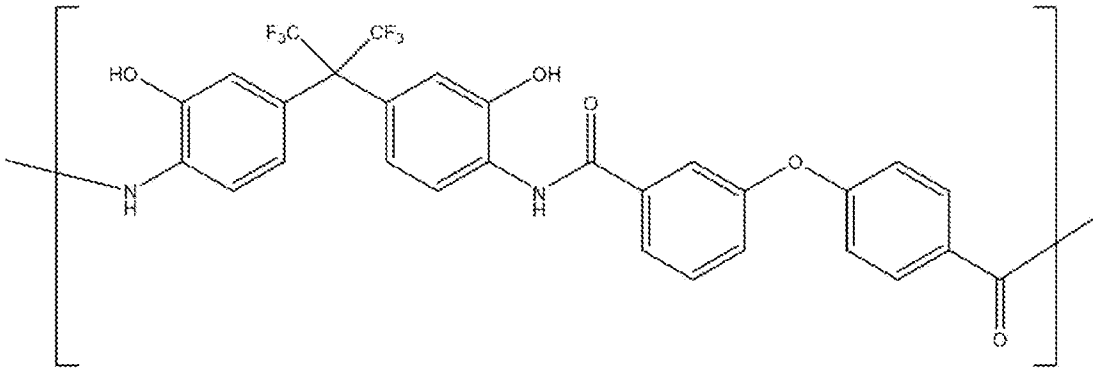
[0341] ＜合成例４＞

〔Ａ－４：２，２’－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からのポリベンゾオキサゾール前駆体Ａ－４の合成〕

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　２８．０ｇ（７６．４ミリモル）をＮ－メチルピロリドン　２００ｇに撹拌溶解した。続いて、ピリジン　１２．１ｇ（１５３ミリモル）を加え、温度を－１０～０℃に保ちながら、Ｎ－メチルピロリドン　７５ｇに

４，４’－オキシジベンゾイルクロリド　２０．７ｇ（７０．１ミリモル）を溶解させた溶液を１時間かけて滴下した。３０分間撹拌した後、塩化アセチル　１．００ｇ（１２．７ミリモル）を加え、さらに６０分間撹拌した。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樹脂を沈殿させ、水－ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂混合物を５００ｒｐｍの速度で１５分間撹拌した。ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を濾過して取得し、６リットルの水の中で再度３０分間撹拌し再び濾過した。次いで、得られたポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を減圧下で、４５℃で３日間乾燥した。得られたポリベンゾオキサゾール前駆体Ａ－４の重量平均分子量は２１，５００、数平均分子量は９，５００であった。

[化62]



[0342] ＜合成例５＞

〔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－５：ラジカル重合性基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。室温下で撹拌しながら、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。

[0343] 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

、撹拌しながら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、撹拌しながら６０分かけて加えた。更に室温で２時間撹拌した後、エチルアルコール３０ｍｌを加えて１時間撹拌した。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。

[0344] 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－５を得た。このポリマーＡ－５の重量平均分子量（Ｍｗ）を測定したところ、２０，０００であった。

[0345] ＜合成例６＞

〔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－６：ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体）の合成〕

合成例５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５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－６を得た。このポリマーＡ－６の重量平均分子量（Ｍｗ）を測定したところ、２２，０００であった。

[0346] ＜合成例７：特定化合物ＢＧ－１の合成＞

撹拌機、及び、コンデンサーを取りつけたフラスコに、イミダゾール　３０．０ｇ（０．４４モル）を脱水テトラヒドロフラン１２５ｍＬに溶解し、１０℃以下になるまで冷却した。続いて、ベンジルクロライド　２８．１ｇ（０．２モル）を１時間かけて滴下し、２０～２５℃に昇温した。２０～２

５℃で３時間撹拌した後、発生した塩をろ紙でろ過し、ろ液を回収した。ろ液中のテトラヒドロフランを留去した後、３００ｍＬの酢酸エチルに溶解し、分液ロートに移した。次いで、これを１００ｍＬの水で２回、１５０ｍＬの飽和食塩水で２回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。これをろ紙でろ過しながら１口フラスコに移し、エバポレーターで溶媒を除去し、ＢＧ－１を３３ｇ得た。ＢＧ－１である事は、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルから確認した。^{1}Ｈ－ＮＭＲデータを以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲデータ：（重ＤＭＳＯ、４００ＭＨｚ、内部標準：テトラメチルシラン）

δ（ｐｐｍ）＝７．１７（ｓ、１Ｈ）、７．６１～７．６５（ｔ、２Ｈ）、７．６９（ｓ、１Ｈ）、７．７４～７，７８（ｔ、１Ｈ）、７．８３～７．８５（ｄ、２Ｈ）、８．２０（ｓ、１Ｈ）

[0347] ＜合成例８：特定化合物ＢＧ－２の合成＞

撹拌機、及び、コンデンサーを取りつけたフラスコに、トリアゾール　３０．４ｇ（０．４４モル）を脱水テトラヒドロフラン　２００ｍＬに溶解し、１０℃以下になるまで冷却した。続いて、ベンジルクロライド　２８．１ｇ（０．２モル）を１時間かけて滴下し、２０～２５℃に昇温した。２０～２５℃で３時間撹拌した後、発生した塩をろ紙でろ過し、ろ液を回収した。ろ液中のテトラヒドロフランを留去した後、３００ｍＬの酢酸エチルに溶解し、分液ロートに移した。次いで、これを１００ｍＬの水で２回、１５０ｍＬの飽和食塩水で２回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。これをろ紙でろ過しながら１口フラスコに移し、エバポレーターで溶媒を除去し、ＢＧ－２を３１ｇ得た。ＢＧ－２である事は、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルから確認した。^{1}Ｈ－ＮＭＲデータを以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲデータ：（重ＤＭＳＯ、４００ＭＨｚ、内部標準：テトラメチルシラン）

δ（ｐｐｍ）＝７．７６～７．６４（ｔ、２Ｈ）、７．７５～７，７９（ｔ、１Ｈ）、８．０７～８．１０（ｄ、２Ｈ）、８．３８（ｓ、１Ｈ）、９．

４４（ｓ、１Ｈ）

[0348] ＜合成例９：特定化合物ＢＧ－３の合成＞

撹拌機、及び、コンデンサーを取りつけたフラスコに、イミダゾール　２８．６ｇ（０．４２モル）を脱水テトラヒドロフラン　１２５ｍＬに溶解し、１０℃以下になるまで冷却した。続いて、イソフタル酸ジクロリド　２０．３ｇ（０．１モル）を脱水テトラヒドロフラン８０ｍＬに溶解し、１時間かけて滴下し、２０～２５℃に昇温した。２０～２５℃で３時間撹拌した後、発生した塩をろ紙でろ過し、ろ液を回収した。ろ液中のテトラヒドロフランをエバポレーターで除去し、４０ｍＬのＢＧ－３を脱水テトラヒドロフランに溶解し、－５℃で１日静置した。発生した結晶をろ過し、テトラヒドロフラン３０ｍＬでかけ洗いし、２５℃で３時間真空乾燥し、ＢＧ－３を１５ｇ得た。ＢＧ－３である事は、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルから確認した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲデータを以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲデータ：（重ＤＭＳＯ、４００ＭＨｚ、内部標準：テトラメチルシラン）

δ（ｐｐｍ）＝７．１８（ｓ、２Ｈ）、７．７７（ｓ、２Ｈ）、７．８２～７．８６（ｔ、１Ｈ）、８．１５～８．１７（ｄ、２Ｈ）、８．１８（ｓ、１Ｈ）、８．３０（ｓ、１Ｈ）

[0349] ＜合成例１０：特定化合物ＢＧ－４の合成＞

撹拌機、及び、コンデンサーを取りつけたフラスコに、トリアゾール　１５．２ｇ（０．２２モル）を塩化メチレン　１５０ｍＬと混合し、１０℃以下になるまで冷却した。続いて、メタクリル酸クロリド　１０．５ｇ（０．１モル）を１時間かけて滴下し、２０～２５℃に昇温した。２０～２５℃で３時間撹拌した後、塩化メチレンを２００ｍＬ加え、発生した塩をろ紙でろ過し、ろ液を回収した。ろ液を分液ロートに移し、水５０ｍＬで２回、１５０ｍＬの飽和食塩水で２回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。これをろ紙でろ過しながら１口フラスコに移し、エバポレーターで溶媒を除去し、ＢＧ－４を１２ｇ得た。ＢＧ－４である事は、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルから確認し

た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲデータを以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲデータ：（重クロロホルム、４００ＭＨｚ、内部標準：テトラメチルシラン）

δ（ｐｐｍ）＝２．１７（ｓ、３Ｈ）、６．０９（ｓ、１Ｈ）、６．４４（ｓ、１Ｈ）、８．０６（ｓ、１Ｈ）、８．９５（ｓ、１Ｈ）

[0350] ＜特定化合物ＢＧ－５～ＢＧ－１６の合成＞

上述の特定化合物ＢＧ－１～ＢＧ－４と同様の方法により、ＢＧ－５～ＢＧ－１８を合成した。

[0351] ＜実施例及び比較例＞

各実施例において、それぞれ、下記表１又は表２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２に記載の成分を混合し、各比較用組成物を得た。

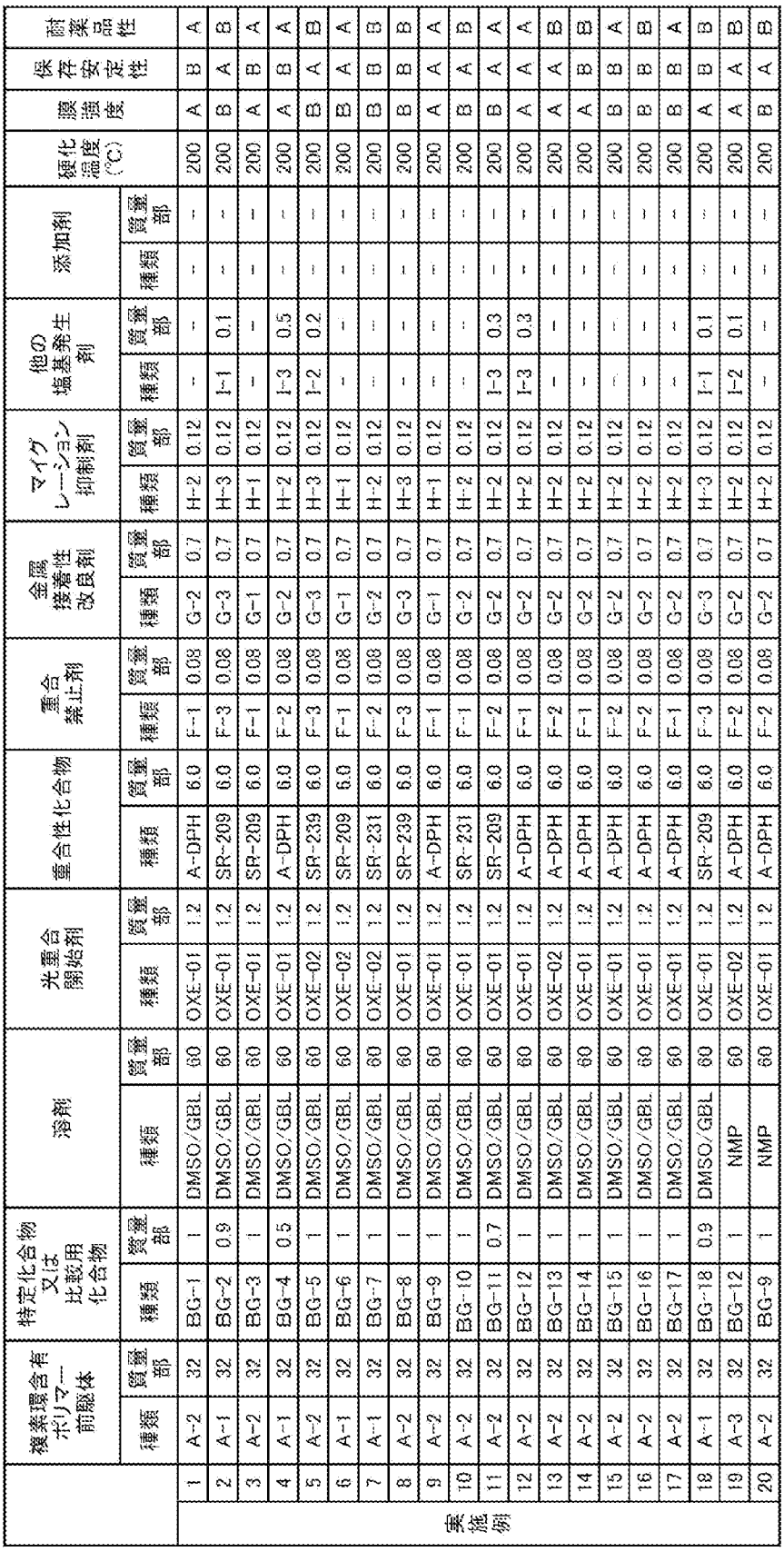
具体的には、表１又は表２に記載の成分の含有量は、表１又は表２の「質量部」に記載の量とした。

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０．８μｍ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又は表２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。

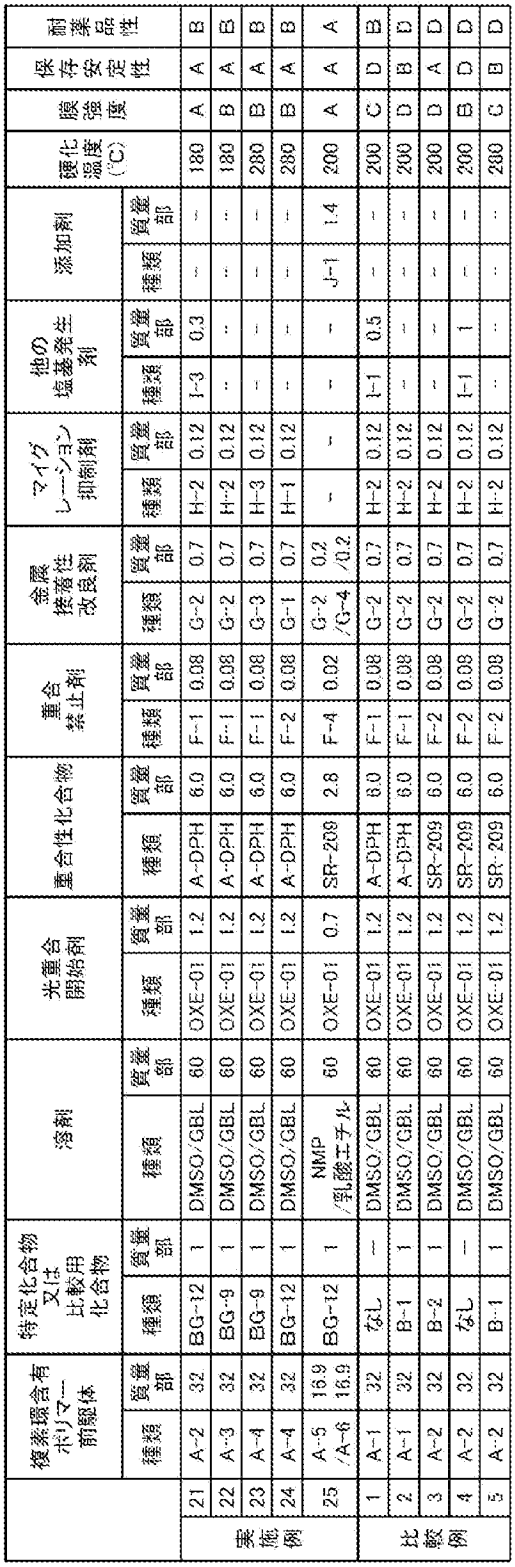
[0352]

[表1]



		複素環含有ポリマー前駆体		特定化合物又は比較用化合物		溶剤		光重合開始剤		重合性化合物		重合禁止剤		金属接着性改良剤		マイグレーション抑制剤		他の塩基発生剤		添加剤		硬化温度(℃)	膜強度	保存安定性	耐薬品性
		種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部				
実施例	1	A-2	32	BG-1	1	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	A-DPH	6.0	F-1	0.08	G-2	0.7	H-2	0.12	-	-	-	-	200	A	B	A
	2	A-1	32	BG-2	0.9	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	SR-209	6.0	F-3	0.08	G-3	0.7	H-3	0.12	I-1	0.1	-	-	200	B	A	B
	3	A-2	32	BG-3	1	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	SR-209	6.0	F-1	0.08	G-1	0.7	H-1	0.12	-	-	-	-	200	A	B	A
	4	A-1	32	BG-4	0.5	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	A-DPH	6.0	F-2	0.08	G-2	0.7	H-2	0.12	I-3	0.5	-	-	200	A	B	A
	5	A-2	32	BG-5	1	DMSO/GBL	60	OXE-02	1.2	SR-239	6.0	F-3	0.08	G-3	0.7	H-3	0.12	I-2	0.2	-	-	200	B	A	B
	6	A-1	32	BG-6	1	DMSO/GBL	60	OXE-02	1.2	SR-209	6.0	F-1	0.08	G-1	0.7	H-1	0.12	-	-	-	-	200	B	A	A
	7	A-1	32	BG-7	1	DMSO/GBL	60	OXE-02	1.2	SR-231	6.0	F-2	0.08	G-2	0.7	H-2	0.12	-	-	-	-	200	B	B	B
	8	A-2	32	BG-8	1	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	SR-239	6.0	F-3	0.08	G-3	0.7	H-3	0.12	-	-	-	-	200	B	B	B
	9	A-2	32	BG-9	1	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	A-DPH	6.0	F-1	0.08	G-1	0.7	H-1	0.12	-	-	-	-	200	A	A	A
	10	A-2	32	BG-10	1	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	SR-231	6.0	F-1	0.08	G-2	0.7	H-2	0.12	-	-	-	-	200	B	A	B
	11	A-2	32	BG-11	0.7	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	SR-209	6.0	F-2	0.08	G-2	0.7	H-2	0.12	I-3	0.3	-	-	200	B	A	A
	12	A-2	32	BG-12	1	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	A-DPH	6.0	F-1	0.08	G-2	0.7	H-2	0.12	I-3	0.3	-	-	200	A	A	A
	13	A-2	32	BG-13	1	DMSO/GBL	60	OXE-02	1.2	A-DPH	6.0	F-2	0.08	G-2	0.7	H-2	0.12	-	-	-	-	200	A	A	B
	14	A-2	32	BG-14	1	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	A-DPH	6.0	F-1	0.08	G-2	0.7	H-2	0.12	-	-	-	-	200	A	B	B
	15	A-2	32	BG-15	1	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	A-DPH	6.0	F-2	0.08	G-2	0.7	H-2	0.12	-	-	-	-	200	B	B	A
	16	A-2	32	BG-16	1	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	A-DPH	6.0	F-2	0.08	G-2	0.7	H-2	0.12	-	-	-	-	200	B	B	B
	17	A-2	32	BG-17	1	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	A-DPH	6.0	F-1	0.08	G-2	0.7	H-2	0.12	-	-	-	-	200	B	B	A
	18	A-1	32	BG-18	0.9	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	SR-209	6.0	F-3	0.08	G-3	0.7	H-3	0.12	I-1	0.1	-	-	200	A	B	B
	19	A-3	32	BG-12	1	NMP	60	OXE-02	1.2	A-DPH	6.0	F-2	0.08	G-2	0.7	H-2	0.12	I-2	0.1	-	-	200	A	A	B
	20	A-2	32	BG-9	1	NMP	60	OXE-01	1.2	A-DPH	6.0	F-2	0.08	G-2	0.7	H-2	0.12	-	-	-	-	200	B	A	B

[0353] [表2]



		複素環含有ポリマー前駆体		特定化合物又は比較用化合物		溶剤		光重合開始剤		重合性化合物		重合禁止剤		金属接着性改良剤		マイグレーション抑制剤		他の塩基発生剤		添加剤		硬化温度(℃)	膜強度	保存安定性	耐薬品性
		種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部				
実施例	21	A-2	32	BG-12	1	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	A-DPH	6.0	F-1	0.08	G-2	0.7	H-2	0.12	I-3	0.3	-	-	180	A	A	B
	22	A-3	32	BG-9	1	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	A-DPH	6.0	F-1	0.08	G-2	0.7	H-2	0.12	-	-	-	-	180	B	A	B
	23	A-4	32	BG-9	1	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	A-DPH	6.0	F-1	0.08	G-3	0.7	H-3	0.12	-	-	-	-	280	B	A	B
	24	A-4	32	BG-12	1	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	A-DPH	6.0	F-2	0.08	G-1	0.7	H-1	0.12	-	-	-	-	280	B	A	B
	25	A-5 /A-6	16.9 16.9	BG-12	1	NMP /乳酸エチル	60	OXE-01	0.7	SR-209	2.8	F-4	0.02	G-2 /G-4	0.2 /0.2	-	-	-	-	J-1	1.4	200	A	A	A
比較例	1	A-1	32	なし	—	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	A-DPH	6.0	F-1	0.08	G-2	0.7	H-2	0.12	I-1	0.5	-	-	200	C	D	B
	2	A-1	32	B-1	1	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	A-DPH	6.0	F-1	0.08	G-2	0.7	H-2	0.12	-	-	-	-	200	D	B	D
	3	A-2	32	B-2	1	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	SR-209	6.0	F-2	0.08	G-2	0.7	H-2	0.12	-	-	-	-	200	D	A	D
	4	A-2	32	なし	—	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	SR-209	6.0	F-2	0.08	G-2	0.7	H-2	0.12	I-1	1	-	-	200	B	D	D
	5	A-2	32	B-1	1	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	SR-209	6.0	F-2	0.08	G-2	0.7	H-2	0.12	-	-	-	-	280	C	B	D

[0354] 表１又は表２に記載した各成分の詳細は下記の通りである。

[0355] 〔複素環含有ポリマー前駆体〕

・Ａ－１～Ａ－６：上記で合成したＡ－１～Ａ－６

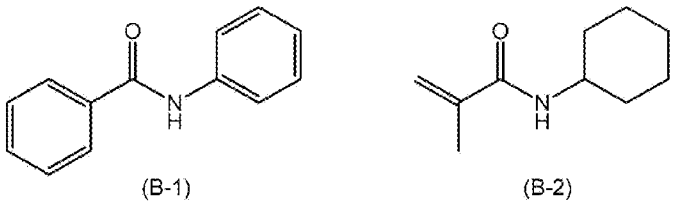
実施例２５においては、Ａ－５を１６．９質量部、Ａ－６を１６．９質量部、それぞれ使用した。

[0356]〔特定化合物又は比較用化合物〕

・ＢＧ－１～ＢＧ－１８：上記で合成したＢＧ－１～ＢＧ－１８

・Ｂ－１～Ｂ－２：下記構造の化合物。Ｂ－１～Ｂ－２は、いずれも式（１－１）で表される構造を有しておらず、特定化合物には該当しない。

[化63]



(B-1) (B-2)

[0357]〔溶剤〕

・ＤＭＳＯ：ジメチルスルホキシド

・ＧＢＬ：γ－ブチロラクトン

・ＮＭＰ：Ｎ－メチルピロリドン

表１又は表２中、ＤＭＳＯ／ＧＢＬの記載は、ＤＭＳＯとＧＢＬをＤＭＳＯ：ＧＢＬ＝６０：４０（質量比）の割合で混合したことを示している。

表１又は表２中、ＮＭＰ／乳酸エチルの記載は、Ｎ－メチルピロリドンと乳酸エチルをＮ－メチルピロリドン：乳酸エチル＝８０：２０（質量比）の割合で混合したことを示している。

[0358]〔光重合開始剤〕

・ＯＸＥ－０１：ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０１（ＢＡＳＦ社製）

・ＯＸＥ－０２：ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０２（ＢＡＳＦ社製）

[0359]〔重合性化合物〕

・ＳＲ－２０９：ＳＲ－２０９（サートマー社製）

・ＳＲ－２３１：ＳＲ－２３１（サートマー社製）

・ＳＲ－２３９：ＳＲ－２３９（サートマー社製）

・Ａ－ＤＰＨ：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（新中村化学工業（株）製）

[0360]〔重合禁止剤〕

・Ｆ－１：１，４－ベンゾキノン

・Ｆ－２：４－メトキシフェノール

・Ｆ－３：１，４－ジヒドロキシベンゼン

・Ｆ－４：２－ニトロソ－１－ナフトール（東京化成工業（株）製）

[0361]〔金属接着性改良剤〕

・Ｇ－１：下記化合物

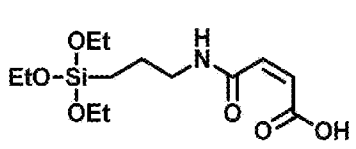
・Ｇ－２：下記化合物

・Ｇ－３：下記化合物

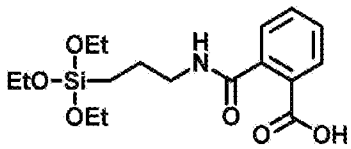
・Ｇ－４：下記化合物

Ｅｔはエチル基を表す。

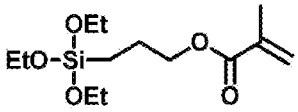
[化64]



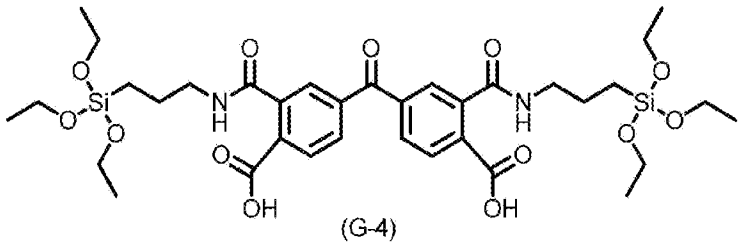
(G-1)



(G-2)



(G-3)



(G-4)

[0362]〔マイグレーション抑制剤〕

・Ｈ－１：１Ｈ－テトラゾール

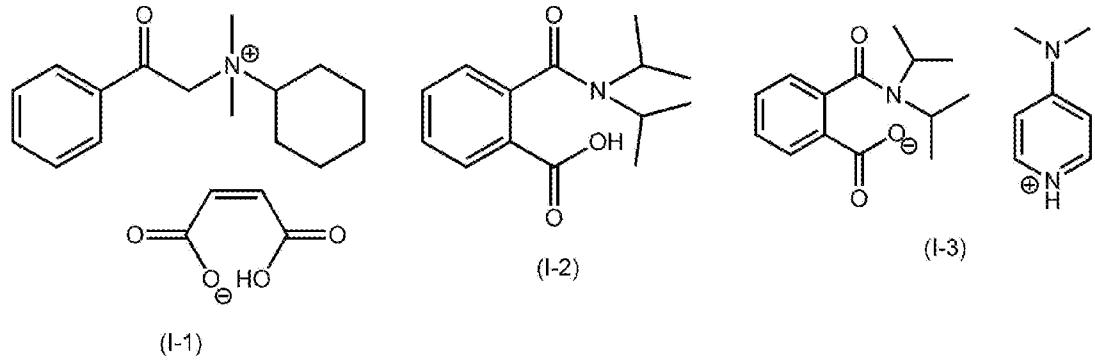
・Ｈ－２：１，２，４－トリアゾール

・Ｈ－３：５－フェニルテトラゾール

[0363]〔他の熱塩基発生剤〕

・Ｉ－１～Ｉ－３：下記構造の化合物

[化65]



(I-1)　(I-2)　(I-3)

[0364] 〔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）

[0365] ＜評価＞

〔膜強度（破断伸び）の評価〕

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スピンコート法でシリコンウェハ上に適用して硬化性樹脂組成物層を形成した。得られた硬化性樹脂組成物層を適用したシリコンウェハをホットプレート上で、１００℃で５分間乾燥し、シリコンウェハ上に約１５μｍの厚さの均一な硬化性樹脂組成物層を得た。

得られた硬化性樹脂組成物層の全面に対して、ステッパー（Ｎｉｋｏｎ　ＮＳＲ　２００５　ｉ９Ｃ）を用いて、５００ｍＪ／ｃｍ^{2}の露光エネルギーでｉ線露光した。

上記露光後の硬化性樹脂組成物層（樹脂層）を、窒素雰囲気下で、１０℃／分の昇温速度で昇温し、表１又は表２の「硬化温度（℃）」の欄に記載の温度に達した後、３時間加熱した。硬化後の樹脂層（硬化膜）を４．９質量％フッ化水素酸水溶液に浸漬し、シリコンウェハから硬化膜を剥離した。剥離した硬化膜を、打ち抜き機を用いて打ち抜いて、試料幅３ｍｍ、試料長３０ｍｍの試験片を作製した。得られた試験片を、引張り試験機（テンシロン）を用いて、クロスヘッドスピード３００ｍｍ／分で、２５℃、６５％ＲＨ（相対湿度）の環境下にて、ＪＩＳ－Ｋ６２５１に準拠してフィルムの長手方向の破断伸び率を測定した。評価は各５回ずつ実施し、フィルムが破断し

た時の伸び率（破断伸び率）について、その算術平均値を指標値として用いた。

上記指標値を下記評価基準に従って評価し、評価結果は表１又は表２の「膜強度」の欄に記載した。上記指標値が大きいほど、得られる硬化膜の膜強度（破断伸び）に優れるといえる。

[0366] －評価基準－

Ａ：上記指標値が６０％以上であった。

Ｂ：上記指標値が５５％以上６０％未満であった。

Ｃ：上記指標値が５０％以上５５％未満であった。

Ｄ：上記指標値が５０％未満であった。

[0367] 〔保存安定性（膜変化率）の評価〕

－経時前膜厚の測定－

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スピンコート法でシリコンウェハ上に適用して硬化性樹脂組成物層を形成した。得られた硬化性樹脂組成物層を適用したシリコンウェハをホットプレート上で、１００℃で５分間乾燥し、シリコンウェハ上に約１５μｍの均一な厚さの硬化性樹脂組成物層を得た。上記シリコンウェハ上の硬化性樹脂組成物層の膜厚を測定し、この値を経時前膜厚とした。膜厚は、エリプソメーター（Ｆｏｏｔｈｉｌｌ社製ＫＴ－２２）で塗布面１０点において膜厚測定を実施し、その算術平均値として求めた。

[0368] －経時後膜厚の測定－

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ガラス容器に入れて密閉し、２５℃、遮光の環境下に１４日間静置した後、経時前膜厚を求めたときと同じ回転数を用いてスピンコート法でシリコンウェハ上に適用して硬化性樹脂組成物層を形成した。得られた硬化性樹脂組成物層を適用したシリコンウェハをホットプレート上で、１００℃で５分間乾燥し、シリコンウェハ上に均一な厚さの硬化性樹脂組成物層を得た。得られた硬化性樹脂組成物層の膜厚を上記経時前膜厚の測定方法における膜

厚の測定方法と同様の方法によって測定し、この値を経時後膜厚とした。

[0369] －膜厚変化率－

以下の式により、膜厚変化率を算出した。

膜厚変化率　（％）　＝　｜経時前膜厚－経時後膜厚｜／経時前膜厚×１００

算出された膜厚変化率を下記評価基準に従って評価し、評価結果を表１又は表２の「保存安定性」の欄に記載した。上記膜厚変化率が小さいほど、硬化性樹脂組成物は保存安定性に優れるといえる。

[0370] －評価基準－

Ａ：上記膜厚変化率が１０％未満であった。

Ｂ：上記膜厚変化率が１０％以上１５％未満であった。

Ｃ：上記膜厚変化率が１５％以上２０％未満であった。

Ｄ：上記膜厚変化率が２０％以上であった。

[0371] 〔耐薬品性（膜変化率）の評価〕

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、硬化性樹脂組成物層を形成した。得られた硬化性樹脂組成物層を適用したシリコンウェハをホットプレート上で、１００℃で５分間乾燥し、シリコンウェハ上に１５μｍの均一な厚さの硬化性樹脂組成物層を形成した。シリコンウェハ上の硬化性樹脂組成物層を、ステッパー（Ｎｉｋｏｎ　ＮＳＲ　２００５　ｉ９Ｃ）を用いて、５００ｍＪ／ｃｍ^{2}の露光エネルギーでｉ線露光し、露光した硬化性樹脂組成物層（樹脂層）を、窒素雰囲気下で、１０℃／分の昇温速度で昇温し、表１又は表２に記載の温度で３時間加熱して、硬化性樹脂組成物層の硬化層（樹脂層）を得た。

得られた樹脂層について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：樹脂層を上記薬液に７５℃で１５分間浸漬して前後の膜厚を比較し、溶解速度（ｎｍ／分）を算出した。膜厚は、エリプソメーター（Ｆｏｏｔｈｉｌｌ社製ＫＴ－２２）で塗布面１０点において膜厚測定を実施し、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又は表２の「耐薬品性」の欄に記載した。溶解速度の値が小さいほど、得られる硬化膜（樹脂層）は耐薬品性に優れるといえる。

[0372] －評価基準－

Ａ：溶解速度が２００ｎｍ/分未満であった。

Ｂ：溶解速度が２００ｎｍ/分以上３００ｎｍ/分未満であった。

Ｃ：溶解速度が３００ｎｍ/分以上４００ｎｍ/分未満であった。

Ｄ：溶解速度が４００ｎｍ/分以上であった。

[0373] 以上の結果から、本発明に係る、複素環含有ポリマー前駆体、及び、特定化合物を含む硬化性樹脂組成物は、硬化膜の膜強度及び組成物の保存安定性に優れることが分かる。

比較例１～比較例５に係る硬化性樹脂組成物は、特定化合物を含有しない。この比較例１～比較例５に係る硬化性樹脂組成物は、硬化膜の膜強度及び組成物の保存安定性の少なくとも一方に劣ることが分かる。

[0374] ＜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、表面に銅薄層が形成された樹脂基材の銅薄層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。

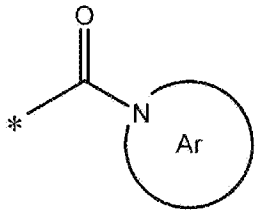
請求の範囲

[請求項1] ポリイミド前駆体、ポリアミドイミド前駆体、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種の樹脂、並びに、

下記式（１－１）で表される構造を有する化合物を含む

硬化性樹脂組成物。

[化1]



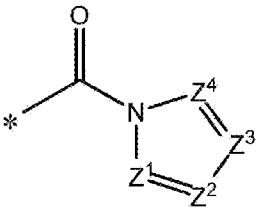
(1-1)

式（１－１）中、Ａｒは芳香族複素環構造を表し、＊は芳香族環構造、脂肪族環構造、直鎖状若しくは分岐鎖状の不飽和炭化水素構造、又は、直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和炭化水素構造との結合部位を表す。

[請求項2] 前記式（１－１）におけるＡｒが５員環構造である、請求項１に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 前記式（１－１）で表される構造が、下記式（１－２）で表される構造である、請求項１又は２に記載の硬化性樹脂組成物。

[化2]



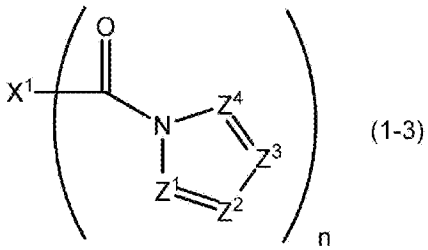
(1-2)

式（１－２）中、Z^1～Z^4はそれぞれ独立に、－Ｎ＝又は－ＣＲ^C＝であり、Ｒ^{C}は水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、カルボキシ基、又はアルキルオキシカルボニル基を表し、Z^1～Z^4のうち、０～３個が－Ｎ＝であり、Z^1～Z^4のうち、２個以上が－Ｃ

R^C＝である場合、２以上のR^Cは結合して環構造を形成してもよく、＊は芳香族環構造、脂肪族環構造、直鎖状若しくは分岐鎖状の不飽和炭化水素構造、又は、直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和炭化水素構造との結合部位を表す。

[請求項4] 前記式（１－１）で表される構造を有する化合物が、下記式（１－３）で表される化合物である、請求項１～３のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物。

[化3]



(1-3)

式（１－３）中、X^1はｎ価の有機基を表し、Z^1～Z^4はそれぞれ独立に、－Ｎ＝又は－ＣＲ^C＝であり、R^Cは水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、カルボキシ基、又はアルキルオキシカルボニル基を表し、Z^1～Z^4のうち、０～３個が－Ｎ＝であり、Z^1～Z^4のうち、２個以上が－ＣＲ^C＝である場合、２以上のR^Cは結合して環構造を形成してもよく、ｎは１～１０の整数を表し、ｎが２以上である場合、２以上のZ^1～Z^4はそれぞれ、同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[請求項5] 前記X^1が芳香族炭化水素環構造を含む、請求項４に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項6] 前記式（１－１）で表される構造を有する化合物の分子量が、９０～５００である、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] 前記式（１－１）で表される構造を有する化合物が、熱塩基発生剤である、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] 光重合開始剤、及び、重合性化合物を更に含む、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] 再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられる、請求項１～８のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項10] 請求項１～９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11] 請求項１０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12] 請求項１～９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13] 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１２に記載の硬化膜の製造方法。

[請求項14] 前記膜を５０～４５０℃で加熱する加熱工程を含む、請求項１２又は１３に記載の硬化膜の製造方法。

[請求項15] 請求項１０に記載の硬化膜又は請求項１１に記載の積層体を含む、半導体デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/024109

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08F283/00(2006.01)i, C08F290/14(2006.01)i, C08G73/06(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/037(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, G03F7/40(2006.01)i, H01L21/312(2006.01)i
FI: C08G73/06, G03F7/40501, G03F7/004501, G03F7/027514, G03F7/037, G03F7/20521, H01L21/312B, H01L21/312D, H01L21/312N, C08F283/00, C08F290/14
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C08F283/00, C08F290/14, C08G73/06, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/037, G03F7/20, G03F7/40, H01L21/312

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-152381 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 08.08.2013 (2013-08-08), claims 1-4, 8, 10, 11, paragraphs [0014], [0048] (20-11), [0049] (21-1), [0053], [0066], [0067]-[0070], [0071]	1-15
A	JP 2008-214391 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 18.09.2008 (2008-09-18), claims	1-15
A	JP 2015-45866 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 12.03.2015 (2015-03-12), claims	1-15

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10.09.2020	24.09.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

JP 2013-152381 A	08.08.2013	(Family: none)
JP 2008-214391 A	18.09.2008	(Family: none)
JP 2015-45866 A	12.03.2015	US 2011/0053082 A1 claims CN 102002121 A KR 10-2011-0023839 A

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/024109

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 283/00(2006.01)i; C08F 290/14(2006.01)i; C08G 73/06(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; G03F 7/037(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/40(2006.01)i; H01L 21/312(2006.01)i

FI: C08G73/06; G03F7/40 501; G03F7/004 501; G03F7/027 514; G03F7/037; G03F7/20 521; H01L21/312 B; H01L21/312 D; H01L21/312 N; C08F283/00; C08F290/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F283/00; C08F290/14; C08G73/06; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/037; G03F7/20; G03F7/40; H01L21/312

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2013-152381 A (住友ベークライト株式会社) 08.08.2013 (2013-08-08) 請求項1-4,8,10,11、[0014]、[0048]（２０－１１）、[0049]（２１－１）、[0053]、[0066]、[0067]～[0070]、[0071]	1-15
A	JP 2008-214391 A (旭化成株式会社) 18.09.2008 (2008-09-18) 特許請求の範囲	1-15
A	JP 2015-45866 A (住友化学株式会社) 12.03.2015 (2015-03-12) 特許請求の範囲	1-15

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
10.09.2020	24.09.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
阪▲崎▼　裕美 4J 3233
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/024109

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2013-152381 A	08.08.2013	（ファミリーなし）	
JP 2008-214391 A	18.09.2008	（ファミリーなし）	
JP 2015-45866 A	12.03.2015	US 2011/0053082 A1 Claims CN 102002121 A KR 10-2011-0023839 A	