(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7150040号
(P7150040)

(45)発行日　令和4年10月7日(2022.10.7)

(24)登録日　令和4年9月29日(2022.9.29)

(51)国際特許分類

		FI		
G03F	*7/004(2006.01)*	G03F	7/004	503Z
G03F	*7/027(2006.01)*	G03F	7/027	514
G03F	*7/038(2006.01)*	G03F	7/038	504

請求項の数　20　（全62頁）

(21)出願番号　特願2020-548207(P2020-548207)
(86)(22)出願日　令和1年8月26日(2019.8.26)
(86)国際出願番号　PCT/JP2019/033316
(87)国際公開番号　WO2020/066416
(87)国際公開日　令和2年4月2日(2020.4.2)
審査請求日　令和3年3月4日(2021.3.4)
(31)優先権主張番号　特願2018-185070(P2018-185070)
(32)優先日　平成30年9月28日(2018.9.28)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布２丁目２６番３０号
(74)代理人　110000109
特許業務法人特許事務所サイクス
(72)発明者　岩井 悠
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
(72)発明者　吉田 健太
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
(72)発明者　福原 敏明
静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地
富士フイルム株式会社内
審査官　塚田 剛士

最終頁に続く

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

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

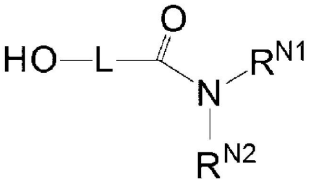
下記式（Ｎ１）で表される熱塩基発生剤と、

複素環含有ポリマーの前駆体とを含み、

前記熱塩基発生剤は下記化学式（１）に該当する化合物、および、下記化学式（２）に該当する化合物を含まない、

感光性樹脂組成物。

【化１】

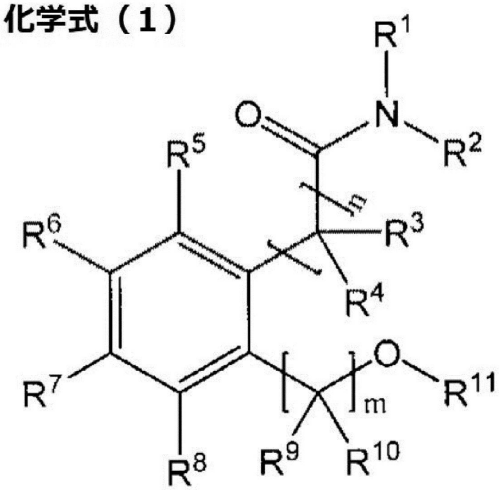


式（Ｎ１）；

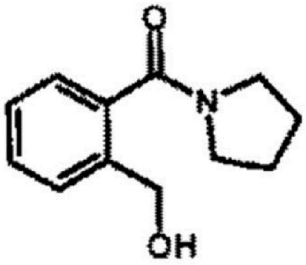
式（Ｎ１）において、Ｌは、隣接する酸素原子と炭素原子を連結する連結鎖の経路上に飽和炭化水素基を有する２価の炭化水素基であって、前記連結鎖の経路上の原子数が３以上である炭化水素基を表し、R^{N1}およびR^{N2}は、それぞれ独立に１価の有機基を表し、互いに連結して環状構造を形成していてもよい。

【化２】

化学式（１）



化学式（２）



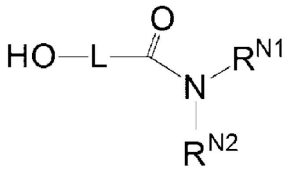
化学式（１）中、R^1およびR^2は、それぞれ独立に、水素原子、または置換基を含んでもよい炭化水素基を表し、同一であっても異なっていてもよく、R^1とR^2が結合して環状構造を形成していてもよい。R^3およびR^4は、それぞれ独立に、水素原子、または置換基を表し、同一であっても異なっていてもよい。R^3およびR^4が複数ある場合、複数あるR^3同士、および複数あるR^4同士は互いに同一であっても異なっていてもよい。R^5、R^6、R^7およびR^8は、それぞれ独立に水素原子、または置換基を表し、それらの２つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。R^9およびR^{10}は、それぞれ独立に、水素原子、または置換基を表し、同一であっても異なっていてもよい。R^9およびR^{10}が複数ある場合、複数あるR^9同士、および複数あるR^{10}同士は互いに同一であっても異なっていてもよい。R^{11}は、電磁波の照射のみで脱保護可能な保護基である。ｍおよびｎはそれぞれ繰り返し単位数を表し、ｍは０以上の整数、ｎは０以上の整数、但し、ｍ＋ｎは１以上の整数である。

【請求項２】

下記式（Ｎ１）で表される熱塩基発生剤と、

複素環含有ポリマーの前駆体とを含む、感光性樹脂組成物。

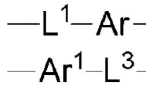
【化３】



式（Ｎ１）；

式（Ｎ１）において、Ｌは、隣接する酸素原子と炭素原子を連結する連結鎖の経路上に飽和炭化水素基を有する２価の炭化水素基であって、前記連結鎖の経路上の原子数が３以上である炭化水素基を表し、Ｌは無置換または下記置換基Ｔを有する炭素数３以上の脂肪族炭化水素基であるか、または、下記式（Ｎ２－ａ）もしくは下記式（Ｎ２－ｂ）で表される炭化水素基であり、R^{N1}およびR^{N2}は、それぞれ独立に１価の有機基を表し、互いに連結して環状構造を形成していてもよい。

【化４】



式（Ｎ２－ａ）；

式（Ｎ２－ｂ）；

式（Ｎ２－ａ）において、Ｌ^{1}は単結合または無置換もしくは下記置換基Ｔを有する炭化水素基を表し、Ｌ^{2}は無置換または下記置換基Ｔを有する炭化水素基を表し、Ｌ^{1}は式（Ｎ１）中のＬと結合するヒドロキシ基と結合し、Ｌ^{2}は式（Ｎ１）中のＬと結合するカルボニル基と結合し、Ｌ^{1}およびＬ^{2}の少なくとも一方は上記連結鎖の経路上に飽和炭化水素基を含み、Ａｒは無置換または下記置換基Ｔを有するアリーレン基を表し、式（Ｎ２－ｂ）において、Ｌ^{3}は、Ａｒ^{1}とＡｒ^{2}を連結する連結鎖の経路上に飽和炭化水素基を含む無置換または下記置換基Ｔを有する炭化水素基を表し、Ａｒ^{1}およびＡｒ^{2}は、それぞれ独立に無置換または下記置換基Ｔを有するアリーレン基を表し、

置換基Ｔは、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭化水素基、複素環基、－ＯＲｔ^{1}、－ＣＯＲｔ^{1}、－ＣＯＯＲｔ^{1}、－ＯＣＯＲｔ^{1}、－ＮＲｔ^{1}Ｒｔ^{2}、－ＮＨＣＯＲｔ^{1}、－ＣＯＮＲｔ^{1}Ｒｔ^{2}、－ＮＨＣＯＮＲｔ^{1}Ｒｔ^{2}、－ＮＨＣＯＯＲｔ^{1}、－ＳＲｔ^{1}、－ＳＯ$_{2}$Ｒｔ^{1}、－ＳＯ$_{2}$ＯＲｔ^{1}、－ＮＨＳＯ$_{2}$Ｒｔ^{1}または－ＳＯ$_{2}$ＮＲｔ^{1}Ｒｔ^{2}であり、Ｒｔ^{1}およびＲｔ^{2}は、それぞれ独立して水素原子、炭化水素基または複素環基を表し、Ｒｔ^{1}とＲｔ^{2}が結合して環を形成してもよい。

【請求項３】

前記式（Ｎ１）中のＬが式（Ｎ２－ａ）または式（Ｎ２－ｂ）で表される構造を有する、請求項１に記載の感光性樹脂組成物；

【化５】

$$—L^{1}—Ar—L^{2}—$$ 式（Ｎ２－ａ）；

$$—Ar^{1}—L^{3}—Ar^{2}—$$ 式（Ｎ２－ｂ）；

式（Ｎ２－ａ）において、Ｌ^{1}およびＬ^{2}はそれぞれ独立に単結合または炭化水素基を表し、Ｌ^{1}およびＬ^{2}の少なくとも一方は前記経路上に飽和炭化水素基を含み、Ａｒはアリーレン基を表し、式（Ｎ２－ｂ）において、Ｌ^{3}は、前記経路上に飽和炭化水素基を含む炭化水素基を表し、Ａｒ^{1}およびＡｒ^{2}は、それぞれ独立にアリーレン基を表す。

【請求項４】

前記式（Ｎ１）中のＲ^{N1}およびＲ^{N2}が、それぞれ独立に脂肪族炭化水素基である、請求項１～３のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項５】

前記式（Ｎ１）中のＲ^{N1}およびＲ^{N2}の少なくとも１つが、極性基を有する脂肪族炭化水素基である、請求項４に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項６】

前記式（Ｎ１）中のＲ^{N1}およびＲ^{N2}が、互いに連結して、脂肪族環状構造を形成している、請求項１～３のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項７】

前記脂肪族環状構造が、少なくとも置換基の一部として極性基を有する、請求項６に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項８】

さらに、光ラジカル重合開始剤およびラジカル重合性化合物を含む、請求項１～７のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項９】

前記複素環含有ポリマーの前駆体が、ポリイミド前駆体またはポリベンゾオキサゾール前駆体を含む、請求項１～８のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

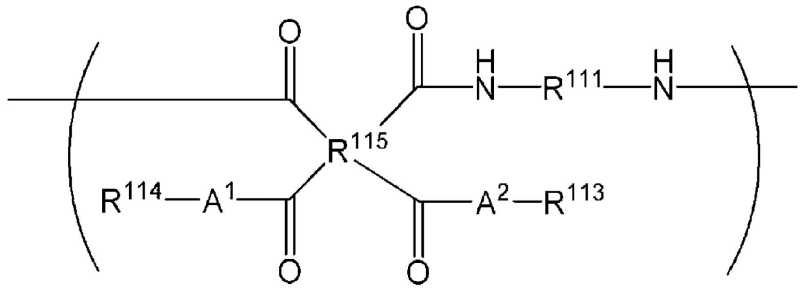
【請求項１０】

前記複素環含有ポリマーの前駆体がポリイミド前駆体を含む、請求項９に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項１１】

前記ポリイミド前駆体が下記式（１）で表される構成単位を有する、請求項１０に記載の感光性樹脂組成物。

【化６】



(1)

式（１）中、A^1およびA^2は、それぞれ独立に酸素原子または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}およびR^{114}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表す。

【請求項１２】

前記式（１）におけるR^{113}およびR^{114}の少なくとも一方がラジカル重合性基を含む、請求項１１に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項１３】

マイグレーション抑制剤を更に含む、請求項１～１１のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項１４】

前記マイグレーション抑制剤がテトラゾール環を有する化合物である、請求項１３に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項１５】

再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられる、請求項１～１４のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項１６】

請求項１～１５のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。

【請求項１７】

請求項１６に記載の硬化膜を２層以上有し、前記硬化膜同士のいずれかの間に金属層を有する、積層体。

【請求項１８】

請求項１～１５のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物を基板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１９】

前記膜を５０～４５０℃で加熱する工程をさらに含む、請求項１８に記載の硬化膜の製造方法。

【請求項２０】

請求項１６に記載の硬化膜または請求項１７に記載の積層体を有する、半導体デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、複素環含有ポリマーの前駆体を含有する感光性樹脂組成物、硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法、および半導体デバイスに関する。

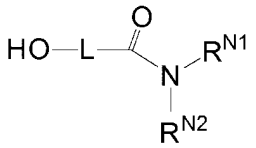
【背景技術】

【０００２】

ポリイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂などの環化して硬化した樹脂は、耐熱性および絶縁性に優れるため、様々な用途に適用されている。その用途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、あるいは、保護膜としての利用が挙げられる（非特許文献１および２等参照）。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。

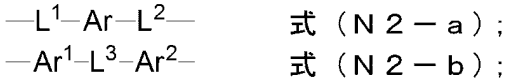
【０００３】
このようなポリイミド樹脂等は、一般に、溶剤への溶解性が低い。そのため、環化反応前のポリマー前駆体、具体的には、ポリイミド前駆体やポリベンゾオキサゾール前駆体の状態で溶剤に溶解する方法がよく用いられる。これにより、優れた取り扱い性を実現することができ、上述のような各製品を製造する際に基板などに多様な形態で塗布して加工することができる。その後、加熱してポリマー前駆体を環化し、硬化した樹脂を形成することができる。ポリイミド樹脂等がもつ高い性能に加え、このような製造上の適応性に優れる観点から、その産業上の応用展開がますます期待されている。
【０００４】
例えば、特許文献１には、ポリイミド前駆体またはポリベンゾオキサゾール前駆体と、フェノール性水酸基を有する光塩基発生剤とを含有する感光性樹脂組成物が記載されている。そして、特許文献１には、上記光塩基発生剤が優れた感度を有するため、感度の高い感光性樹脂組成物が得られる旨記載されている。
【０００５】
また、特許文献２には、特定の構造単位を有するポリイミド前駆体と、活性光線照射によってラジカルを発生する化合物とを含有する感光性樹脂組成物が記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【文献】特開２０１１－１２１９６２号公報
特開２０１４－２０１６９５号公報
【非特許文献】
【０００７】
【文献】サイエンス＆テクノロジー株式会社「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
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
特許文献１に記載の光塩基発生剤は、常温常圧下において活性を示さないため、感光性樹脂組成物の保存の観点からも有用と思われる。
しかしながら、特許文献１の感光性樹脂組成物における塩基発生剤では、塩基の発生効率が、まだ充分に高いとは言えない。塩基の発生効率が不充分である場合には、樹脂の環化率が低下して硬化が不充分となりやすく、パターン形成時の露光感度も不充分となりやすい。
【０００９】
本発明は上記問題に鑑みてなされたものであり、優れた環化率を発揮しかつ保存安定性にも優れた感光性樹脂組成物の提供を目的とする。
【００１０】
また、本発明は、上記感光性樹脂組成物を用いて形成された硬化膜および積層体の提供を目的とする。また、本発明は、上記感光性樹脂組成物を用いた硬化膜の製造方法の提供を目的とする。さらに、本発明は、上記硬化膜または上記積層体を含む半導体デバイスの提供を目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１１】
上記課題は、特定構造を有する塩基発生剤を使用することにより、解決できた。具体的には、以下の手段＜１＞により、好ましくは＜２＞以降の手段により、上記課題は解決された。
【００１２】

＜１＞
下記式（Ｎ１）で表される熱塩基発生剤と、
複素環含有ポリマーの前駆体とを含む、感光性樹脂組成物。
【化１】



式（Ｎ１）；

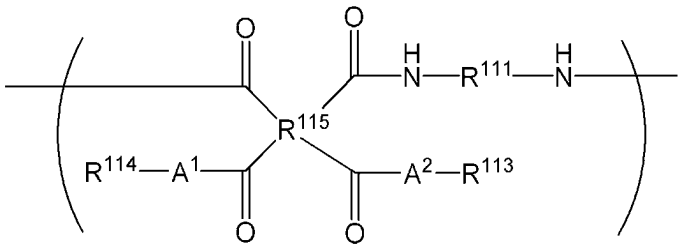
式（Ｎ１）において、Ｌは、隣接する酸素原子と炭素原子を連結する連結鎖の経路上に飽和炭化水素基を有する２価の炭化水素基であって、連結鎖の経路上の原子数が３以上である炭化水素基を表し、R^{N1}およびR^{N2}は、それぞれ独立に１価の有機基を表し、互いに連結して環状構造を形成していてもよい。
＜２＞
式（Ｎ１）中のＬが式（Ｎ２－ａ）または式（Ｎ２－ｂ）で表される構造を有する、＜１＞に記載の感光性樹脂組成物。
【化２】



式（Ｎ２－ａ）；
式（Ｎ２－ｂ）；

式（Ｎ２－ａ）において、L^1およびL^2はそれぞれ独立に単結合または炭化水素基を表し、L^1およびL^2の少なくとも一方は上記経路上に飽和炭化水素基を含み、Ａｒはアリーレン基を表し、式（Ｎ２－ｂ）において、L^3は、上記経路上に飽和炭化水素基を含む炭化水素基を表し、Ar^1およびAr^2は、それぞれ独立にアリーレン基を表す。
＜３＞
式（Ｎ１）中のR^{N1}およびR^{N2}が、それぞれ独立に脂肪族炭化水素基である、＜１＞または＜２＞に記載の感光性樹脂組成物。
＜４＞
式（Ｎ１）中のR^{N1}およびR^{N2}の少なくとも１つが、極性基を有する脂肪族炭化水素基である、＜３＞に記載の感光性樹脂組成物。
＜５＞
式（Ｎ１）中のR^{N1}およびR^{N2}が、互いに連結して、脂肪族環状構造を形成している、＜１＞または＜２＞に記載の感光性樹脂組成物。
＜６＞
脂肪族環状構造が、少なくとも置換基の一部として極性基を有する、＜５＞に記載の感光性樹脂組成物。
＜７＞
さらに、光ラジカル重合開始剤およびラジカル重合性化合物を含む、＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物。
＜８＞
複素環含有ポリマーの前駆体が、ポリイミド前駆体またはポリベンゾオキサゾール前駆体を含む、＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物。
＜９＞
複素環含有ポリマーの前駆体がポリイミド前駆体を含む、＜８＞に記載の感光性樹脂組成物。
＜１０＞
ポリイミド前駆体が下記式（１）で表される構成単位を有する、＜９＞に記載の感光性樹脂組成物。

【化３】



(1)

式（１）中、A^1およびA^2は、それぞれ独立に酸素原子または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}およびR^{114}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表す。

＜１１＞

式（１）におけるR^{113}およびR^{114}の少なくとも一方がラジカル重合性基を含む、＜１０＞に記載の感光性樹脂組成物。

＜１２＞

再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられる、＜１＞～＜１１＞のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物。

＜１３＞

＜１＞～＜１２＞のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。

＜１４＞

＜１３＞に記載の硬化膜を２層以上有し、前記硬化膜同士のいずれかの間に金属層を有する、積層体。

＜１５＞

＜１＞～＜１２＞のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物を基板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。

＜１６＞

上記膜を５０～４５０℃で加熱する工程をさらに含む、＜１５＞に記載の硬化膜の製造方法。

＜１７＞

＜１３＞に記載の硬化膜または＜１４＞に記載の積層体を有する、半導体デバイス。

【発明の効果】

【００１３】

本発明により、優れた環化率を発揮しかつ保存安定性にも優れた感光性樹脂組成物が得られる。また、本発明の感光性樹脂組成物を用いることで、本発明の硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法および半導体デバイスの提供が可能となる。

【発明を実施するための形態】

【００１４】

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。

【００１５】

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および上限値として含む範囲を意味する。

【００１６】

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。

【００１７】

本明細書における基（原子団）の表記について、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に、置換基を有するものをも包含する意味である。例えば

、単に「アルキル基」と記載した場合には、これは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）、および、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）の両方を包含する意味である。また、単に「アルキル基」と記載した場合には、これは、鎖状でも環状でもよく、鎖状の場合には、直鎖でも分岐でもよい意味である。これらのことは、「アルケニル基」、「アルキレン基」および「アルケニレン基」についても同義とする。

【００１８】

本明細書において「露光」とは、特に断らない限り、光を用いた描画のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線を用いた描画も含む意味である。描画に用いられるエネルギー線としては、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）およびＸ線などの活性光線、ならびに、電子線およびイオン線などの粒子線が挙げられる。

【００１９】

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

【００２０】

本明細書において、組成物中の固形分の濃度は、その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によって表される。

【００２１】

本明細書において、物性値は、特に述べない限り、温度２３℃および気圧１０１３２５Ｐａ（１気圧）の条件下での値である。

【００２２】

本明細書において、重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（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示される。この重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ）は、例えば、ＨＬＣ－８２２０（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および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。また、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、特に述べない限り、ＧＰＣ測定における検出には、ＵＶ線（紫外線）の波長２５４ｎｍ検出器を使用したものとする。

【００２３】

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」または「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また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、さらに第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、または、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。

【００２４】

［感光性樹脂組成物］

本発明の感光性樹脂組成物（以下、単に、「本発明の組成物」ともいう。）は、複素環含有ポリマーの前駆体と、下記に説明する特定の熱塩基発生剤とを含む。さらに、本発明の感光性樹脂組成物は、光ラジカル重合開始剤およびラジカル重合性化合物を含有することが好ましい。以下、本発明の感光性樹脂組成物の各含有成分について詳述する。

【００２５】

＜複素環含有ポリマーの前駆体＞

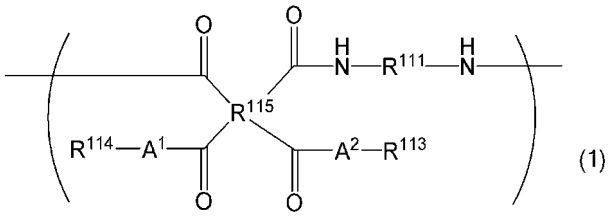
上記複素環含有ポリマーの前駆体としては、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体からなる群から選択される少なくとも１種のポリマー前駆体が例示され、ポリイミド前駆体がより好ましい。

【００２６】

＜＜ポリイミド前駆体＞＞

ポリイミド前駆体としては下記式（１）で表される構成単位を含むことが好ましい。このような構成とすることにより、より膜強度に優れた組成物が得られる。

【化４】



(1)

【００２７】

A^1およびA^2は、それぞれ独立に酸素原子または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}およびR^{114}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表す。

【００２８】

A^1およびA^2は、それぞれ独立に、酸素原子またはＮＨであり、酸素原子が好ましい。

【００２９】

＜＜＜R^{111}＞＞＞

R^{111}は、２価の有機基を表す。２価の有機基としては、直鎖または分岐の脂肪族基、環状の脂肪族基、および芳香族基、複素芳香族基、またはこれらの組み合わせからなる基が例示され、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、または、これらの組み合わせからなる基が好ましく、炭素数６～２０の芳香族基がより好ましい。

【００３０】

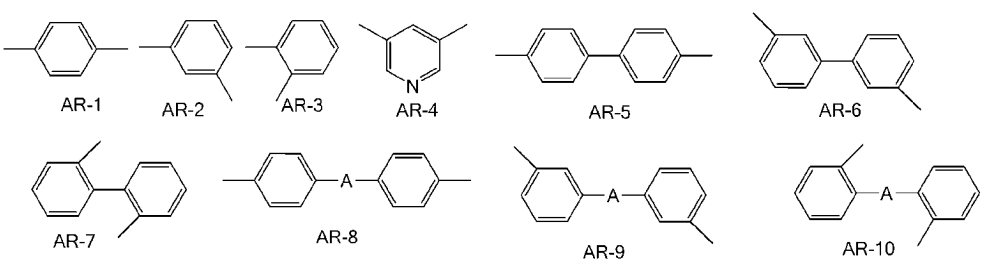
R^{111}は、ジアミンから誘導されることが好ましい。ポリイミド前駆体の製造に用いられるジアミンとしては、直鎖または分岐の脂肪族、環状の脂肪族または芳香族ジアミンなどが挙げられる。ジアミンは、１種のみ用いてもよいし、２種以上用いてもよい。

【００３１】

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の分岐または環状の脂肪族基、炭素数６～２０の芳香族基、または、これらの組み合わせからなる基を含むもの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。

【００３２】

【化５】



【００３３】

式中、Ａは、単結合、または、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－ならびに、これらの組み合わせから選択される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－および－ＳＯ$_2$－から選択される基であることがより好ましく、－ＣＨ$_2$－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、および、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－からなる群から選択される２価の基であることがさらに好ましい。

【００３４】

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－ジアミノブタンおよび１，６－ジアミノヘキサン；１，２－または１，３－ジアミノシクロペンタン、１，２－、１，３－または１，４－ジアミノシクロヘキサン、１，２－、１，３－または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およびイソホロンジアミン；メタおよびパラフェニレンジアミン、ジアミノトルエン、４，４’－および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’－および３，３’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－および３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－および３，３’－ジアミノジフェニルスルフィド、４，４’－および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－および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

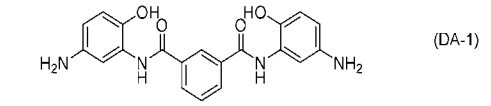
ロパン、１，４－ビス（４－アミノフェニル）オクタフルオロブタン、１，５－ビス（４－アミノフェニル）デカフルオロペンタン、１，７－ビス（４－アミノフェニル）テトラデカフルオロヘプタン、２，２－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス［４－（２－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）－３，５－ジメチルフェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）－３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、パラビス（４－アミノ－２－トリフルオロメチルフェノキシ）ベン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

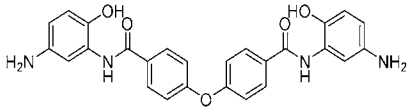
【００３５】

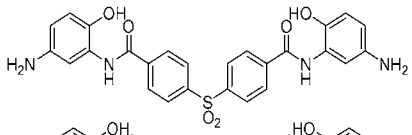
また、下記に示すジアミン（ＤＡ－１）～（ＤＡ－１８）も好ましい。

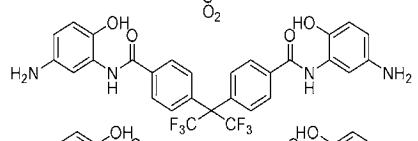
【００３６】

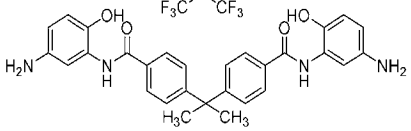
【化６】

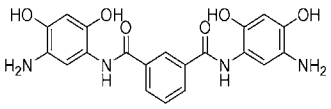

(DA-1)

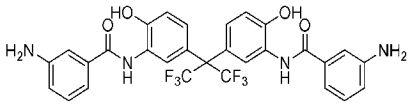

(DA-2)

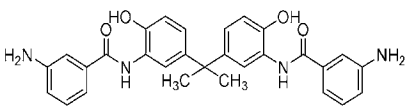

(DA-3)

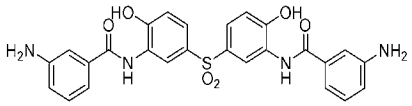

(DA-4)

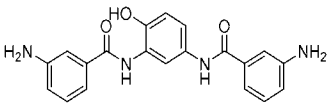

(DA-5)

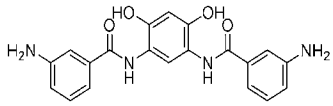

(DA-6)

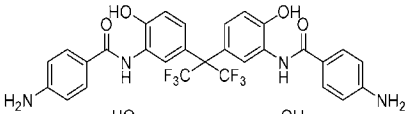

(DA-7)

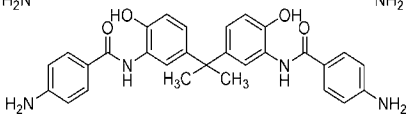

(DA-8)

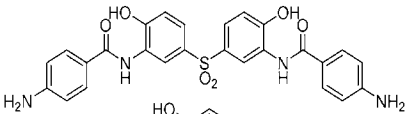

(DA-9)

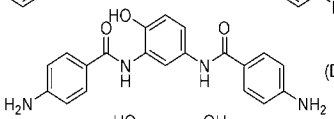

(DA-10)

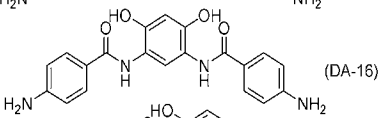

(DA-11)

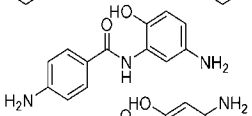

(DA-12)

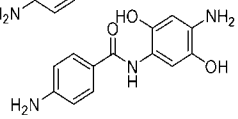

(DA-13)


(DA-14)


(DA-15)


(DA-16)

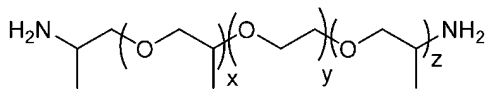

(DA-17)


(DA-18)

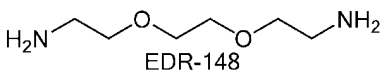
【００３７】
また、少なくとも２つ以上のアルキレングリコール単位を主鎖にもつジアミンも好ましい例として挙げられる。好ましくは、エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖のいずれか一方または両方を一分子中にあわせて２つ以上含むジアミン、より好ましくは芳香環を含まないジアミンである。具体例としては、ジェファーミン（登録商標）ＫＨ－５１１、ジェファーミン（登録商標）ＥＤ－６００、ジェファーミン（登録商標）ＥＤ－９００、ジェファーミン（登録商標）ＥＤ－２００３、ジェファーミン（登録商標）ＥＤＲ－１４８、ジェファーミン（登録商標）ＥＤＲ－１７６、Ｄ－２００、Ｄ－４００、Ｄ－２０００、Ｄ－４０００（以上商品名、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。

【００３８】
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。

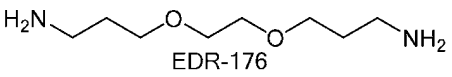
【００３９】
【化７】



KH-511 (y=2.0,x+z=1.2)
ED-600 (y=9.0,x+z=3.6)
ED-900 (y=12.5,x+z=6.0)
ED-2003 (y=39.0,x+z=6.0)



EDR-148



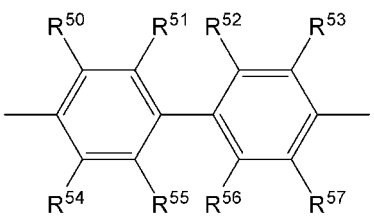
EDR-176

【００４０】
上記において、ｘ、ｙ、ｚは平均値である。

【００４１】
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。但し、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、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－ならびに、これらの組み合わせから選択される基を表す。好ましい範囲は、上述のＡと同義である。

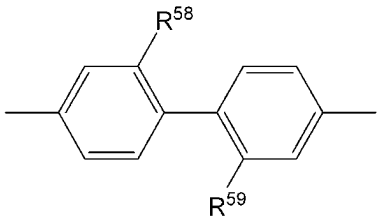
【００４２】
R^{111}は、ｉ線透過率の観点から下記式（５１）または式（６１）で表される２価の有機基であることが好ましい。特に、ｉ線透過率、入手のし易さの観点から式（６１）で表される２価の有機基であることがより好ましい。

【００４３】
【化８】



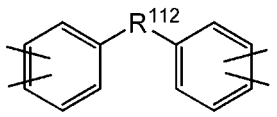
(51)

【００４４】
R^{50}～R^{57}は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子または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、または、トリフルオロメチル基である。
【００４５】
R^{50}～R^{57}の１価の有機基として、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。
【００４６】
【化９】

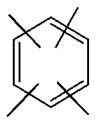


(61)

【００４７】
R^{58}および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、または、トリフルオロメチル基である。
【００４８】
式（５１）または（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。
【００４９】
＜＜＜R^{115}＞＞＞
式（１）におけるR^{115}は、４価の有機基を表す。４価の有機基としては、芳香環を含む基であることが好ましく、下記式（５）または式（６）で表される基がより好ましい。
【００５０】
【化１０】



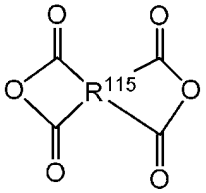
(5)



(6)

【００５１】
R^{112}は、Ａと同義であり、好ましい範囲も同じである。
【００５２】
式（１）におけるR^{115}が表す４価の有機基は、具体的には、テトラカルボン酸二無水物から酸二無水物基を除去した後に残存するテトラカルボン酸残基などが挙げられる。テトラカルボン酸二無水物は、１種のみ用いてもよいし、２種以上用いてもよい。テトラカルボン酸二無水物は、下記式（７）で表される化合物が好ましい。
【００５３】

【化１１】



(7)

【００５４】

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

【００５５】

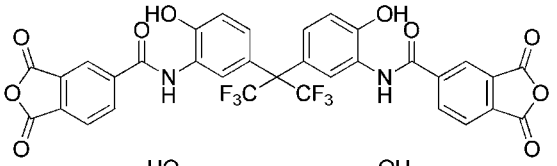
テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸、ピロメリット酸二無水物（ＰＭＤＡ）、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ジフェニルスルフィドテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、２，２’，３，３’－ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，３，３’，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、４，４’－オキシジフタル酸二無水物、２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，４，５，７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン二無水物、１，３－ジフェニルヘキサフルオロプロパン－３，３，４，４－テトラカルボン酸二無水物、１，４，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、２，２’，３，３’－ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，４，９，１０－ペリレンテトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，８，９，１０－フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、１，１－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、１，１－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、１，２，３，４－ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、ならびに、これらの炭素数１～６のアルキル誘導体および炭素数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。

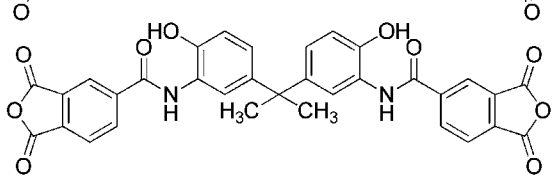
【００５６】

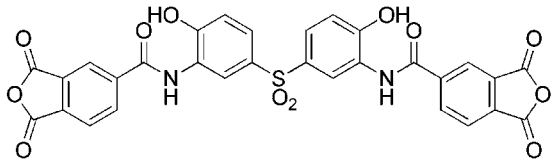
また、下記に示すテトラカルボン酸二無水物（ＤＡＡ－１）～（ＤＡＡ－５）も好ましい例として挙げられる。

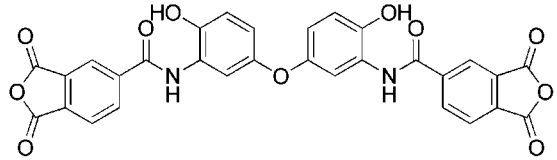
【００５７】

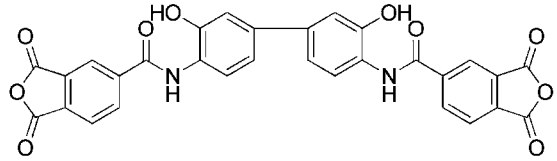
【化１２】


(DAA-1)


(DAA-2)


(DAA-3)


(DAA-4)


(DAA-5)

【００５８】

＜＜＜Ｒ^{113}およびＲ^{114}＞＞＞

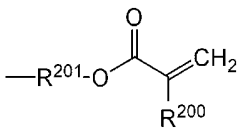
式（１）におけるＲ^{113}およびＲ^{114}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表す。Ｒ^{113}およびＲ^{114}の少なくとも一方がラジカル重合性基を含むことが好ましく、両方がラジカル重合性基を含むことがより好ましい。ラジカル重合性基としては、ラジカルの作用により、架橋反応することが可能な基であって、好ましい例として、エチレン性不飽和結合を有する基が挙げられる。

【００５９】

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

【００６０】

【化１３】


(III)

【００６１】

式（ＩＩＩ）において、Ｒ^{200}は、水素原子またはメチル基を表し、メチル基がより好ましい。

【００６２】

式（ＩＩＩ）において、Ｒ^{201}は、炭素数２～１２のアルキレン基、－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＯＨ）ＣＨ$_2$－または炭素数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またはポリオキシアルキレン基を意

味する。
【００６３】
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_2CH（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_2CH（ＯＨ）CH_2－がより好ましい。
【００６４】
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。
【００６５】
本発明におけるポリイミド前駆体の好ましい実施形態として、R^{113}またはR^{114}の１価の有機基として、１、２または３つの、好ましくは１つの酸基を有する、脂肪族基、芳香族基およ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および酸基を有するベンジル基が挙げられる。酸基は、水酸基が好ましい。すなわち、R^{113}またはR^{114}は水酸基を有する基であることが好ましい。
【００６６】
R^{113}または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。
【００６７】
R^{113}またはR^{114}が、水素原子、２－ヒドロキシベンジル、３－ヒドロキシベンジルおよび４－ヒドロキシベンジルであることが、水性現像液に対する溶解性の点からは、より好ましい。
【００６８】
有機溶剤への溶解度の観点からは、R^{113}または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、直鎖または分岐のアルキル基、環状アルキル基、芳香族基を含むことが好ましく、芳香族基で置換されたアルキル基がより好ましい。
【００６９】
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。直鎖また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、および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、シクロヘプチル基およ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およ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。
【００７０】
芳香族基としては、具体的には、置換また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）あるいは置換また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、フェノチアジン環またはフェナジン環）である。

【００７１】

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

【００７２】

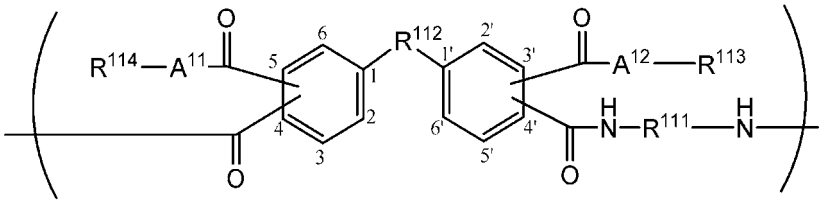
また、基板との密着性を向上させる目的で、シロキサン構造を有する脂肪族基を式（１）で表される構成単位に共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、ビス（パラアミノフェニル）オクタメチルペンタシロキサンなどが挙げられる。

【００７３】

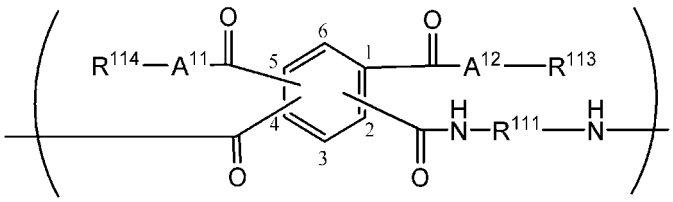
式（１）で表される構成単位は、式（１－Ａ）または（１－Ｂ）で表される構成単位であることが好ましい。

【００７４】

【化１４】



(1-A)



(1-B)

【００７５】

A^{11}およびA^{12}は、酸素原子またはＮＨを表し、R^{111}およびR^{112}は、それぞれ独立に、２価の有機基を表し、R^{113}およびR^{114}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表し、R^{113}および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。

【００７６】

A^{11}、A^{12}、R^{111}、R^{113}およびR^{114}は、それぞれ独立に、好ましい範囲が、式（１）におけるA^{1}、A^{2}、R^{111}、R^{113}およびR^{114}の好ましい範囲と同義である。

【００７７】

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。

【００７８】

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。

【００７９】

ポリイミド前駆体において、式（１）で表される構成単位は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）で表される構成単位の構造異性体を含んでいてもよい。また、ポリイミド前駆体は、上記の式（１）の構成単位のほかに、他の種類の構成単位も含んでもよい。

【００８０】

本発明におけるポリイミド前駆体の一実施形態として、全構成単位の５０モル％以上、さらには７０モル％以上、特には９０モル％以上が式（１）で表される構成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。

【００８１】

ポリイミド前駆体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは２０００～５０００００であり、より好ましくは５０００～１０００００であり、さらに好ましくは１００００～５００００である。また、数平均分子量（Ｍｎ）は、好ましくは８００～２５００００であり、より好ましくは、２０００～５００００であり、さらに好ましくは、４０００～２５０００である。

【００８２】

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

【００８３】

ポリイミド前駆体は、ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体とジアミンを反応させて得られる。好ましくは、ジカルボン酸また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。

【００８４】

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

【００８５】

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－メチルピロリドンおよびＮ－エチルピロリドンが例示される。

【００８６】

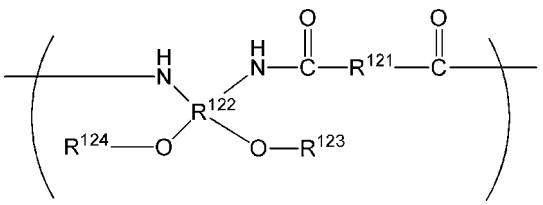
ポリイミド前駆体の製造に際し、固体を析出する工程を含んでいることが好ましい。具体的には、反応液中のポリイミド前駆体を、水中に沈殿させ、テトラヒドロフラン等のポリイミド前駆体が可溶な溶剤に溶解させることによって、固体析出することができる。

【００８７】

＜＜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）で表される構成単位を含むことが好ましい。

【化１５】



(2)

【００８８】

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}およびR^{124}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表す。

【００８９】

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）および芳香族基（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。

【００９０】

式（２）において、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。

【００９１】

R^{123}およびR^{124}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表し、上記式（１）におけるR^{113}およびR^{114}と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【００９２】

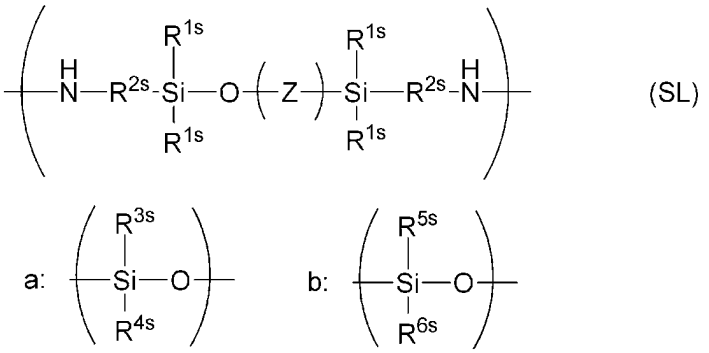
ポリベンゾオキサゾール前駆体は上記の式（２）の構成単位のほかに、他の種類の構成単位も含んでよい。

【００９３】

閉環に伴う硬化膜の反りの発生を抑制できる点で、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構成単位として含むことが好ましい。

【００９４】

【化１６】



【００９５】

Ｚは、ａ構造とｂ構造を有し、R^{1s}は水素原子または炭素数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、残りは水素原子または炭素数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構造および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。

【００９６】

式（ＳＬ）において、好ましいＺとしては、ｂ構造中のR^{5s}および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、４００～４０００であることが好ましく、５００～３０００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。

【００９７】

前駆体が、他の種類の構成単位として式（ＳＬ）で表されるジアミン残基を含む場合、

アルカリ可溶性を向上させる点で、さらに、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構成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。

【００９８】

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２０００～５００００００であり、より好ましくは５０００～１０００００であり、さらに好ましくは１００００～５００００である。また、数平均分子量（Ｍｎ）は、好ましくは８００～２５００００であり、より好ましくは、２０００～５００００であり、さらに好ましくは、４０００～２５０００である。

【００９９】

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。

【０１００】

本発明の感光性樹脂組成物における、ポリマー前駆体の含有量は、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％以上であることがさらに好ましく、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％以上であることがさらに一層好ましい。また、本発明の感光性樹脂組成物における、ポリマー前駆体の含有量は、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％以下であることがさらに好ましく、９５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。

【０１０１】

本発明の感光性樹脂組成物は、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。

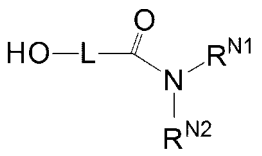
【０１０２】

＜熱塩基発生剤＞

本発明の熱塩基発生剤は下記式（Ｎ１）で表される。以下、この熱塩基発生剤を他の熱塩基発生剤と区別して「特定の熱塩基発生剤」と称することがある。

【０１０３】

【化１７】



式（Ｎ１）

【０１０４】

式（Ｎ１）において、Ｌは、隣接する酸素原子と炭素原子を連結する連結鎖の経路上に飽和炭化水素基を有する２価の炭化水素基であって、連結鎖の経路上の原子数が３以上である炭化水素基を表す。また、R^{N1}およびR^{N2}は、それぞれ独立に１価の有機基を表す。

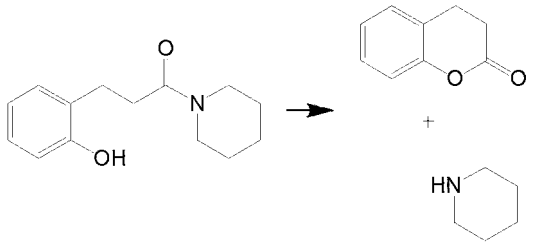
【０１０５】

本明細書において、「飽和炭化水素基」とは、単結合で四方の原子とそれぞれ結合している炭素原子を少なくとも１つ有する炭化水素基をいう。このような炭化水素基の単純な例は、－CH_2－（メチレン基）である。「連結鎖」とは、連結対象の２つの原子または原子群の間を結ぶ経路上の原子鎖のうち、これらの連結対象を最短（最小原子数）で結ぶものをいう。例えば、後述する例示化合物Ｂ－１において、Ｌは、フェニレンエチレン基から構成され、飽和炭化水素基としてエチレン基を有し、連結鎖は４つの炭素原子から構成されており、連結鎖の経路上の原子数（つまり、連結鎖を構成する原子の数であり、以下、「連結鎖長」あるいは「連結鎖の長さ」ともいう。）は４である。

【０１０６】

上記特定の熱塩基発生剤は、常温下では酸性または中性であり、複素環含有ポリマーの前駆体の環化を促進しない。したがって、上記特定の熱塩基発生剤を含む本発明の感光性樹脂組成物は保存安定性に優れている。一方、上記特定の熱塩基発生剤では、加熱により水酸基の求核作用が活性となることにより、例えば下記反応式のように、水酸基中の酸素原子とカルボニル基中の炭素原子とが結合し、分子内で環化反応が速やかに進行する。その結果、式中のアミド構造（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｎ＝）部位のカルボニル基と窒素原子とが速やかに解離して、アミン（好ましくは、第二級アミン）が効率よく発生する。したがって、加熱後は、この特定の熱塩基発生剤から発生する塩基によって、複素環含有ポリマーの前駆体の環化が効果的に進行するため、得られる硬化膜は破断伸びに優れる。

【化１８】



【０１０７】

上述した特許文献１の塩基発生剤（後述する比較例のための塩基発生剤）も、アミド構造と水酸基とが２価の炭化水素基で連結された構造を有する。しかしながら、特許文献１の塩基発生剤では、上記２価の炭化水素基が、エチレン性二重結合およびフェニレン基から構成されており、構造的な剛直性が高く、分子内の回転自由度が低いと考えられる。その結果、特許文献１の塩基発生剤では、上記分子内環化反応が進行しにくいため、塩基の発生効率が上がらなかったと考えられる。

【０１０８】

一方、本発明の組成物における熱塩基発生剤では、アミド構造と水酸基とを連結する２価の炭化水素基が、連結鎖の経路上に飽和炭化水素基を有する。この結果、熱塩基発生剤の立体的な回転自由度が高く、上記分子内環化反応が速やかに進行するため、塩基の発生効率が高いものと考えられる。

【０１０９】

本発明において、式（Ｎ１）におけるＬ中の炭素数（連結鎖中の炭素原子以外の炭素原子も含む）は、３～２４であることが好ましい。上限は、１２以下であることがより好ましく、１０以下であることがさらに好ましく、８以下であることが特に好ましい。下限は、４以上であることがより好ましい。上記分子内環化反応を速やかに進行させる観点から、Ｌの連結鎖長の上限は、１２以下であることが好ましく、８以下であることがより好ましく、６以下であることがさらに好ましく、５以下であることが特に好ましい。特に、Ｌの連結鎖長は、４または５であることが好ましく、４であることが最も好ましい。

【０１１０】

式（Ｎ１）におけるＬは、脂肪族炭化水素基であってもよく（第１の実施形態）、また、連結鎖上にアリーレン基を有していてもよい（第２の実施形態）。以下、Ｌの各実施形態について説明する。

【０１１１】

式（Ｎ１）におけるＬの第１の実施形態は、炭素数３以上の脂肪族炭化水素基である。脂肪族炭化水素基は、下記に示す置換基Ｔを有していてもよく、連結鎖の経路上に炭素原子以外の原子（特に酸素原子）を有していてもよい。脂肪族炭化水素基の炭素数は、上記分子内環化反応を速やかに進行させる観点から、３～１２であることが好ましく、３～６であることがより好ましく、４または５であることがさらに好ましい。脂肪族炭化水素基は、具体的には、直鎖または分岐の鎖状アルキレン基、環状アルキレン基、鎖状アルキレ

ン基と環状アルキレン基の組み合わせに係る基、酸素原子を鎖中に有しているアルキレン基、直鎖または分岐の鎖状のアルケニレン基、環状のアルケニレン基等である。

【０１１２】

直鎖または分岐の鎖状アルキレン基の炭素数は、３～１２であることが好ましく、３～６であることがより好ましく、４または５であることがさらに好ましい。直鎖または分岐の鎖状アルキレン基は、例えば、メチレン基、エチレン基、プロパンジイル基、ブタンジイル基、ペンタンジイル基、ヘキサンジイル基、ヘプタンジイル基、オクタンジイル基、ノナンジイル基、デカンジイル基、ウンデカンジイル基、ドデカンジイル基等である。

【０１１３】

環状アルキレン基の炭素数は、４～１２であることが好ましく、５～１０であることがより好ましく、６～８であることがさらに好ましい。環状アルキレン基は、例えば、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、シクロヘプタンジイル基、シクロオクタンジイル基等である。

【０１１４】

鎖状アルキレン基と環状アルキレン基の組み合わせに係る基の炭素数は、４～２４であることが好ましく、５～１２であることがより好ましく、６～１０であることがさらに好ましい。鎖状アルキレン基と環状アルキレン基の組み合わせに係る基は、例えば、メチレンシクロヘキサンジイル基、エチレンシクロヘキサンジイル基、プロピレンシクロヘキサンジイル基、メチレンシクロヘキサンジイルメチレン基、エチレンシクロヘキサンジイルエチレン基等である。

【０１１５】

酸素原子を鎖中に有するアルキレン基は、直鎖状、分岐状および環状のいずれでもよい。このようなアルキレン基の炭素数は、２～１２であることが好ましく、３～８であることがより好ましく、４～６であることがさらに好ましい。このようなアルキレン基は、例えば、メチレンオキシメチレン基、エチレンオキシエチレン基、プロピレンオキシプロピレン基、ブチレンオキシブチレン基等である。

【０１１６】

直鎖または分岐の鎖状のアルケニレン基の炭素数は、３～１２であることが好ましく、３～８であることがより好ましく、４～６であることがさらに好ましい。このようなアルケニレン基中のＣ＝Ｃ結合の数は、１～１０であることが好ましく、１～６であることがより好ましく、１～３であることがさらに好ましい。特に、Ｌの連結鎖の経路上においては、Ｃ＝Ｃ結合の数は１であることが好ましい。このようなアルケニレン基は、例えば、プロペニレン基、イソプロペニレン基、ブテニレン基、イソブテニレン基等である。

【０１１７】

環状のアルケニレン基の炭素数は、４～１２であることが好ましく、５～１０であることがより好ましく、６～８であることがさらに好ましい。環状のアルケニレン基のＣ＝Ｃ結合の数は、１～６であることが好ましく、１～４であることがより好ましく、１～２であることがさらに好ましい。特に、Ｌの連結鎖の経路上においては、Ｃ＝Ｃ結合の数は１であることが好ましい。環状のアルケニレン基は、例えば、シクロプロペンジイル基、シクロブテンジイル基、シクロヘキセンジイル基等である。

【０１１８】

（置換基Ｔ）

置換基Ｔとしては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭化水素基、複素環基、－ＯＲｔ^{1}、－ＣＯＲｔ^{1}、－ＣＯＯＲｔ^{1}、－ＯＣＯＲｔ^{1}、－ＮＲｔ^{1}Ｒｔ^{2}、－ＮＨＣＯＲｔ^{1}、－ＣＯＮＲｔ^{1}Ｒｔ^{2}、－ＮＨＣＯＮＲｔ^{1}Ｒｔ^{2}、－ＮＨＣＯＯＲｔ^{1}、－ＳＲｔ^{1}、－SO_2Ｒｔ^{1}、－SO_2ＯＲｔ^{1}、－ＮＨSO_2Ｒｔ^{1}または－SO_2ＮＲｔ^{1}Ｒｔ^{2}が挙げられる。Ｒｔ^{1}およびＲｔ^{2}は、それぞれ独立して水素原子、炭化水素基または複素環基を表す。Ｒｔ^{1}とＲｔ^{2}が結合して環を形成してもよい。

【０１１９】

置換基Ｔについて、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

原子が挙げられる。炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基が挙げられる。アルキル基の炭素数は、１～３０が好ましく、１～１５がより好ましく、１～８がさらに好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましく、分岐がより好ましい。アルケニル基の炭素数は、２～３０が好ましく、２～１２がより好ましく、２～８が特に好ましい。アルケニル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましい。アルキニル基の炭素数は、２～３０が好ましく、２～２５がより好ましい。アルキニル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましい。アリール基の炭素数は、６～３０が好ましく、６～２０がより好ましく、６～１２がさらに好ましい。複素環基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。複素環基は、単環または縮合数が２～４の縮合環が好ましい。複素環基の環を構成するヘテロ原子の数は１～３が好ましい。複素環基の環を構成するヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましい。複素環基の環を構成する炭素原子の数は３～３０が好ましく、３～１８がより好ましく、３～１２がより好ましい。

炭化水素基および複素環基は、さらに置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、上述した置換基Ｔで説明した置換基が挙げられる。

【０１２０】

また、式（Ｎ１）におけるＬの第２の実施形態は、炭素数３以上でありかつ上記連結鎖上にアリーレン基を有する炭化水素基である。特に、Ｌは、下記式（Ｎ２－ａ）または下記式（Ｎ２－ｂ）で表される炭化水素基によって構成されることが好ましい。

【化１９】

$$—L^1—Ar—L^2—$$ 式（Ｎ２－ａ）

$$—Ar^1—L^3—Ar^2—$$ 式（Ｎ２－ｂ）

【０１２１】

式（Ｎ２－ａ）において、L^1およびL^2はそれぞれ独立に単結合または炭化水素基を表し、L^1およびL^2の少なくとも一方は上記連結鎖の経路上に飽和炭化水素基を含み、Ａｒはアリーレン基を表す。また、ＡｒのうちL^1とL^2を連結する連結鎖の長さは２または３であることが好ましい。つまり、Ａｒがフェニレン基である場合には、L^1およびL^2は互いにオルト位またはメタ位の位置に結合していることが好ましい。L^1、L^2およびＡｒは、それぞれ独立に置換基Ｔを有していてもよい。

【０１２２】

式（Ｎ２－ｂ）において、L^3は、Ar^1とAr^2を連結する連結鎖の経路上に飽和炭化水素基を含む炭化水素基を表し、Ar^1およびAr^2は、それぞれ独立にアリーレン基を表す。また、Ar^1のうち隣接する酸素原子とL^3を連結する連結鎖の長さは２または３であることが好ましい。つまり、Ar^1がフェニレン基である場合には、隣接する酸素原子およびL^3は互いにオルト位またはメタ位の位置に結合していることが好ましい。さらに、Ar^2のうち隣接する炭素原子とL^3を連結する連結鎖の長さは２または３であることが好ましい。つまり、Ar^2がフェニレン基である場合には、隣接する炭素原子およびL^3は互いにオルト位またはメタ位の位置に結合していることが好ましい。L^3、Ar^1およびAr^2は、それぞれ独立に置換基Ｔを有していてもよい。

【０１２３】

炭化水素基L^1、L^2およびL^3は、それぞれ独立に、炭素数１～１０の直鎖または分岐の鎖状アルキレン基であることが好ましい。ここで、炭素数は、１～６であることがより好ましく、１～４であることがさらに好ましく、１または２であることが特に好ましい。このような鎖状アルキレン基は、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンタンジイル基、ヘキサンジイル基等である。

【０１２４】

アリーレン基Ａｒ、Ar^1およびAr^2の炭素数は、５～２２であることが好ましく、６～１８であることがより好ましく、６～１０であることがさらに好ましい。アリーレン基

は、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基等であり、フェニレン基またはナフチレン基であることがより好ましい。

【０１２５】

式（Ｎ２－ａ）または式（Ｎ２－ｂ）で表される炭化水素基は、例えば、炭素数７～２３のアリーレンアルキレン基であり、炭素数は、７～１９であることがより好ましく、７～１１であることがさらに好ましい。このようなアリーレンアルキレン基は、より具体的には、フェニレンメチレン基、フェニレンエチレン基、ナフチレンメチレン基、ナフチレンエチレン基、フェニレン－ｎ－ブタンジイル基、フェニレンイソブタンジイル基、オルト－キシレンジイル基、メタ－キシレンジイル基、オルト－エチレンフェニレンエチレン基、オルト－メチレンフェニレンエチレン基、メタ－メチレンフェニレンエチレン基、フェニレンメチレンフェニレン基、フェニレンエチレンフェニレン基等である。

【０１２６】

一方、本発明において、式（Ｎ１）中のR^{N1}およびR^{N2}はそれぞれ独立に１価の有機基（炭素数１～２４が好ましく、２～１８がより好ましく、３～１２がさらに好ましい）を表し、炭化水素基（炭素数１～２４が好ましく、１～１２がより好ましく、１～１０がさらに好ましい）であることが好ましく、具体的には、脂肪族炭化水素基（炭素数１～２４が好ましく、１～１２がより好ましく、１～１０がさらに好ましい）または芳香族炭化水素基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい）を挙げることができ、脂肪族炭化水素基が好ましい。R^{N1}およびR^{N2}として、脂肪族炭化水素基を用いると、発生する塩基の塩基性が高く好ましい。

【０１２７】

このような脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基は、置換基Ｔを有していてもよい。特に、特定の熱塩基発生剤の分子内環化反応が促進される観点から、脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基が、置換基としてまたは置換基の一部として、極性基（例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、シアノ基、ハロゲン基、アミド結合およびエステル結合など）を有することが好ましい。より具体的には、極性基は、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルカルボニル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、スルホ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、アミノスルホニル基およびハロゲン基の少なくとも１種であることが好ましく、このうち酸素原子を含む置換基であることがより好ましく、水酸基およびカルボキシル基の少なくとも１種であることがさらに好ましい。また、上記のような脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基は、脂肪族炭化水素鎖中や芳香環中に、酸素原子を有していてもよい。

【０１２８】

R^{N1}およびR^{N2}を構成する脂肪族炭化水素基としては、直鎖または分岐の鎖状アルキル基、環状アルキル基、鎖状アルキル基と環状アルキル基の組合せに係る基、酸素原子を鎖中に有するアルキル基が挙げられる。

【０１２９】

直鎖または分岐の鎖状アルキル基の炭素数は、１～２４であることが好ましく、２～１８であることがより好ましく、３～１２であることがさらに好ましい。直鎖または分岐の鎖状アルキル基は、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、ウンデシル基、ドデシル基等である。

【０１３０】

環状アルキル基の炭素数は、３～１２であることが好ましく、３～６であることがより好ましい。環状アルキル基は、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、シクロオクチル基等である。

【０１３１】

鎖状アルキル基と環状アルキル基の組合せに係る基の炭素数は、４～２４であることが

好ましく、４～１８であることがより好ましく、４～１２であることがさらに好ましい。鎖状アルキル基と環状アルキル基の組合せに係る基は、例えば、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルプロピル基、メチルシクロヘキシルメチル基、エチルシクロヘキシルエチル基等である。

【０１３２】

酸素原子を鎖中に有するアルキル基の炭素数は、２～１２であることが好ましく、２～６であることがより好ましく、２～４であることがさらに好ましい。酸素原子を鎖中に有するアルキル基は、直鎖状、分岐状および環状のいずれでもよい。

【０１３３】

なかでも、発生する塩基の塩基性を高める観点で、R^{N1}およびR^{N2}は炭素数５～１２のアルキル基が好ましい。ただし、長鎖の鎖状アルキル基を感光性樹脂組成物に用いたとき、硬化膜を金属（例えば銅）の層と積層する際に密着性が劣る場合があり、この点を重視する処方においては、それを抑制し良好な金属層との密着性を維持できる点で、R^{N1}およびR^{N2}は環状のアルキル基を有する基や炭素数１～８のアルキル基であることが好ましい。

【０１３４】

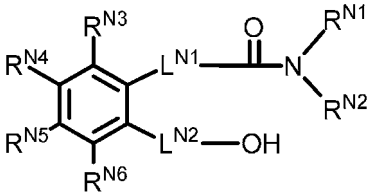
R^{N1}およびR^{N2}は互いに連結して環状構造を形成していてもよい。環状構造を形成するにあたっては、酸素原子等を環状構造の主鎖中に有していてもよい。また、R^{N1}およびR^{N2}が形成する環状構造は、単環であっても、縮合環であってもよいが、単環が好ましい。形成される環状構造としては、式（Ｎ１）中の窒素原子を含有する５員環または６員環が好ましく、例えば、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピロリン環、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピラゾリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環などが挙げられ、ピロリン環、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環が好ましく挙げられる。環状構造は、発生する塩基の塩基性を向上させる観点から、脂肪族環状構造であることが好ましい。さらに、環状構造は、分子内環化反応が促進される観点から、置換基としてまたは置換基の一部として、上記した極性基を有することが好ましい。

【０１３５】

本発明において、上記特定の熱塩基発生剤は、式（Ｎ３）で表される化合物であることがより好ましい。

【０１３６】

【化２０】



式（Ｎ３）

【０１３７】

式（Ｎ３）中、L^{N1}およびL^{N2}は、それぞれ独立に、単結合または炭素数１～１０で直鎖または分岐のアルキレン基を表し、L^{N1}およびL^{N2}の少なくとも１つは炭素数１～１０で直鎖または分岐のアルキレン基である。また、式（Ｎ３）中、R^{N1}およびR^{N2}は、それぞれ式（Ｎ１）中のR^{N1}およびR^{N2}と同義であり、互いに連結して環状構造を形成していてもよい。R^{N3}～R^{N6}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または１価の有機基を表す。R^{N3}～R^{N6}において、それらの２つ以上が結合して環状構造を形成してもよく、ヘテロ原子の結合を含んでもよい。

【０１３８】

L^{N1}およびL^{N2}は、単結合または炭素数１～６で直鎖または分岐のアルキレン基である

ことが好ましい。また、アルキレン基である場合には、隣接する炭素原子を連結する連結鎖の長さが２または３である炭素数１～４のアルキレン基であることがより好ましい。L^{N1}およびL^{N2}の好ましい態様としては、例えば、L^{N1}が連結鎖長２または３のアルキレン基であり、L^{N2}が単結合である態様、L^{N1}およびL^{N2}の両方がそれぞれ独立に連結鎖長１または２のアルキレン基である態様、L^{N1}が単結合であり、L^{N2}が連結鎖長２または３のアルキレン基である態様が挙げられる。L^{N1}およびL^{N2}は、それぞれ独立に置換基Ｔを有していてもよい。

【０１３９】

R^{N3}～R^{N6}において、ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子または臭素原子であることが好ましく、フッ素原子または塩素原子であることが好ましい。

【０１４０】

R^{N3}～R^{N6}において、１価の有機基は、直鎖または分岐の鎖状アルキル基、環状アルキル基、直鎖または分岐の鎖状アルケニル基、環状アルケニル基、酸素原子を鎖中に有するアルキル基、および、アリール基からなる群より選択される１種または２種以上の組み合わせからなる炭化水素基が好ましい。また、上記炭化水素基は置換基Ｔを有していてもよい。

【０１４１】

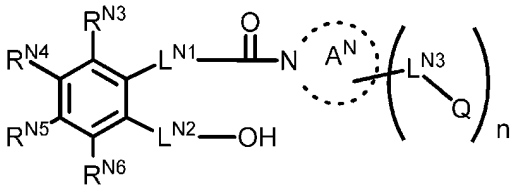
R^{N3}～R^{N6}において、１価の有機基は、炭化水素基以外に、ヘテロ原子を含む結合や置換基を含んでもよい。そのような結合としては、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、チオカルボニル結合、エステル結合、アミド結合等が挙げられる。また、そのような置換基としては、水酸基、メルカプト基、シアノ基、シリル基、シラノール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、カルボキシル基、アシル基、アシルオキシ基、スルフィノ基、スルホ基、アルキルエーテル基、アミノ基等が挙げられる。

【０１４２】

本発明において、上記特定の熱塩基発生剤は、式（Ｎ４）で表される化合物であることがさらに好ましい。

【０１４３】

【化２１】



式（Ｎ４）

【０１４４】

式（Ｎ４）中、L^{N1}、L^{N2}およびR^{N3}～R^{N6}は、それぞれ式（Ｎ３）中のL^{N1}、L^{N2}およびR^{N3}～R^{N6}と同義である。また、A^Nは、式（Ｎ４）中の窒素原子を含有する環状構造を表し、L^{N3}は、括弧ごとに独立して単結合または２価の有機基を表し、Ｑは括弧ごとに独立して極性基を表す。ｎは、０～３の整数を表し、１または２であることが好ましく、１であることが好ましい。

【０１４５】

A^Nは、R^{N1}およびR^{N2}が互いに連結して環状構造を形成したものであり、単環であっても、縮合環であってもよく、単環であることが好ましい。A^Nは、単環である場合には、５員環または６員環であることが好ましく、好ましい環状構造は、上記に例示したとおりである。A^Nは、－L^{N3}－Ｑ以外の置換基Ｔを有していてもよい。

【０１４６】

L^{N3}において、２価の有機基は、特に制限されないが、酸素原子を含むことができる炭化水素基であることが好ましい。また、L^{N3}は、直鎖または分岐の鎖状アルキレン基、環状アルキレン基、酸素原子を鎖中に有しているアルキレン基、直鎖または分岐の鎖状のア

ルケニレン基、環状のアルケニレン基、および、アリーレン基からなる群より選択される１種または２種以上の組み合わせからなる炭化水素基であることが好ましい。各要素の詳細は、上記式（Ｎ１）中のＬについての説明および上記式（Ｎ２）についての説明と同様である。特に、L^{N3}は、置換基Ｔを有することができる炭素数１～４のアルキレン基であることが好ましい。

【０１４７】

極性基Ｑは、複素環含有ポリマーの前駆体との相溶性の観点から、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルカルボニル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、スルホ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、アミノスルホニル基およびハロゲン基の少なくとも１種であることが好ましく、このうち酸素原子を含む置換基であることがより好ましく、水酸基またはカルボキシル基であることがさらに好ましい。

【０１４８】

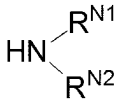
本発明では、特定の熱塩基発生剤から塩基が発生する際に、発生する塩基以外の分解物が揮発し、膜中には実質的に残らない構成とすることもできる。ここでの「実質的に残らない」とは、１質量％以下であることが好ましく、０．５質量％以下、あるいは０．１質量％以下であってもよい。

【０１４９】

上記式（Ｎ１）で表される特定の熱塩基発生剤は、加熱により分解し、下記式（Ａ１）で表されるアミン化合物を生成する。

【０１５０】

【化２２】



式（Ａ１）；

【０１５１】

式（Ａ１）中、R^{N1}およびR^{N2}は、それぞれ式（Ｎ１）中のR^{N1}およびR^{N2}と同義である。

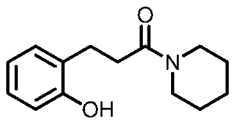
【０１５２】

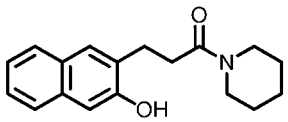
特定の熱塩基発生剤は、感光性樹脂組成物中に含有させ、複素環含有ポリマーの前駆体と組み合わせて用いられ、感光性樹脂組成物中で加熱により分解して塩基を発生することで、ポリマー前駆体の環化反応を促し、効果的に組成物を硬化させるよう作用する。感光性樹脂組成物は、さらには、ラジカル重合性化合物および光ラジカル重合開始剤と組み合わせることがより好ましい。特定の熱塩基発生剤の分解温度は特に限定されないが、５０℃以上であることが好ましく、８０℃以上であることがより好ましく、１２０℃以上であることがさらに好ましく、１４０℃以上であることが一層好ましい。上限としては、４５０℃以下であることがより一層好ましく、３５０℃以下であることがより好ましく、２５０℃以下であることがさらに好ましい。より低温で分解する化合物とすることにより、感光性樹脂組成物中で用いる際に、より低エネルギーの消費で感光性樹脂組成物を硬化させることができ好ましい。一方、分解温度を上記下限値以上とすることで、常温での保存時に不用意に塩基を発生し作用することが抑制され、感光性樹脂組成物の保存安定性が高まる点で好ましい。

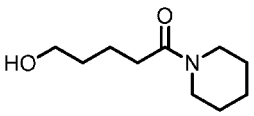
【０１５３】

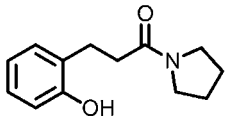
本発明に係る特定の熱塩基発生剤によれば、感光性樹脂組成物に含まれることがある感光剤（光ラジカル重合開始剤等）やラジカル重合性化合物などと反応する等してその感光性を阻害してしまうことがなく、硬化後の感光性が効果的に維持でき、その後の良好な露光現像特性を発揮できるため特に好ましい。

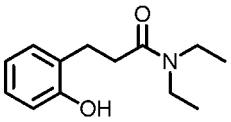
【０１５４】
上記のとおり効果的な分解温度の設定を好適な範囲に設定する観点から、特定の熱塩基発生剤は、その分子量が、１００以上であることが好ましく、１５０以上であることがより好ましく、２００以上であることがより好ましく、２５０以上であることがさらに好ましい。上限としては、１０００以下であることが実際的である。
【０１５５】
式（Ｎ１）で表される熱塩基発生剤としては、下記の例が挙げられるが、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。
【０１５６】
【化２３】

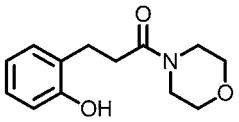

(B-1)

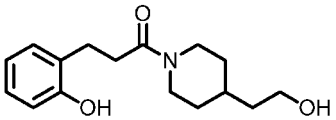

(B-2)

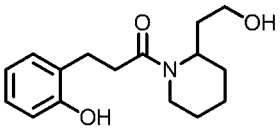

(B-3)

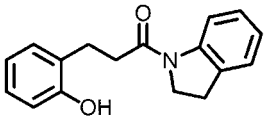

(B-4)


(B-5)

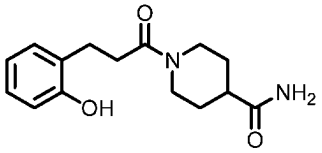

(B-6)

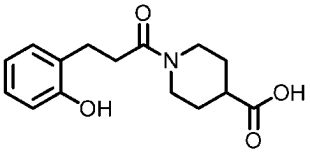

(B-7)

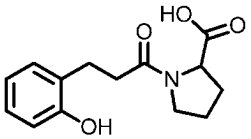

(B-8)

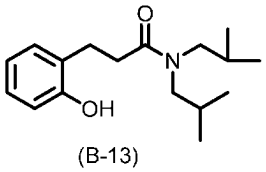

(B-9)

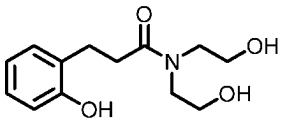
【０１５７】
【化２４】

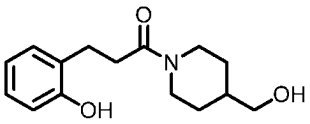

(B-10)

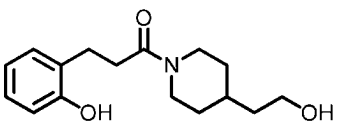

(B-11)

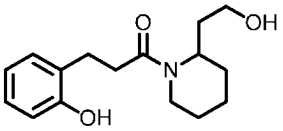

(B-12)

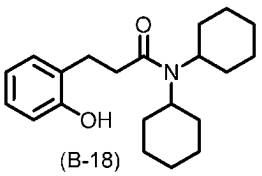

(B-13)


(B-14)


(B-15)

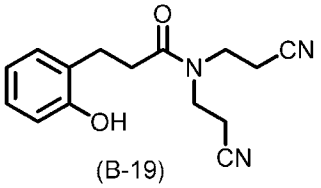

(B-16)

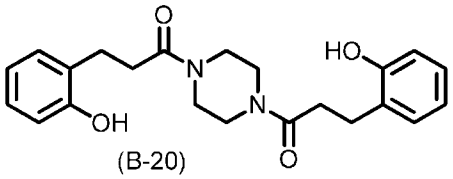

(B-17)

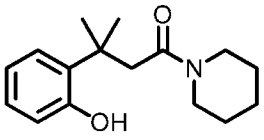

(B-18)

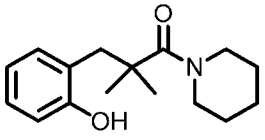
【０１５８】

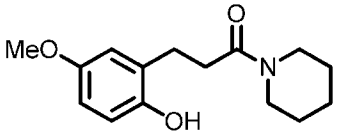
【化２５】

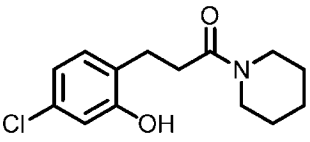

(B-19)

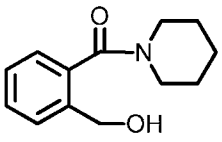

(B-20)

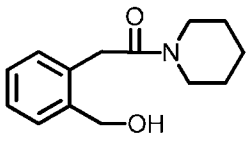

(B-21)


(B-22)


(B-23)

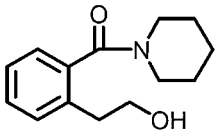

(B-24)

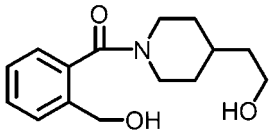

(B-25)

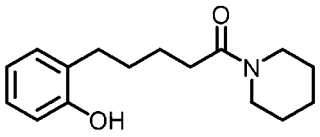

(B-26)

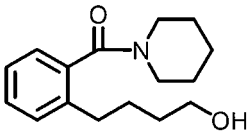
【０１５９】

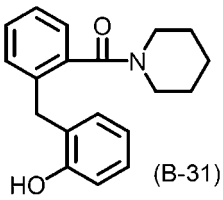
【化２６】

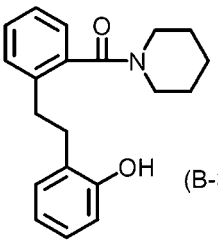

(B-27)


(B-28)


(B-29)


(B-30)


(B-31)


(B-32)

【０１６０】

上記式（Ｎ１）で表される熱塩基発生剤は、常法により製造することができる。また、市販の試薬を活用することができる。

【０１６１】

上記式（Ｎ１）で表される特定の熱塩基発生剤は、発生する塩基の共役酸のｐＫａが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以上であることがさらに好ましい。上限は特にないが、１４以下であることが実際的である。特定の熱塩基発生剤のｐＫａを上記の範囲とすることにより、発生した塩基がポリマー前駆体の環化反応を効率よく進行させることが可能となり、低温で硬化膜の破断伸度を高めることができる点で好ましい。ここでのｐＫａは以下の方法で特定した値とする。

【０１６２】

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Ｎ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。あるいは、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。

【０１６３】

特定の熱塩基発生剤の含有量は、感光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％以上がさらに好ましく、１質量％以上が特に好ましい。上限は、２０質量％以下がより好ましく、１０質量％以下がさらに好ましく、５質量％以下が特に好ましい。

【０１６４】

ポリマー前駆体１００質量部に対する特定の熱塩基発生剤の含有量は、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さらに好ましく、１質量部以上であることがさらに好ましい。上限は、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さらに好ましく、７．５質量部以下であることが特に好ましい。

【０１６５】

特定の熱塩基発生剤の含有量を上記下限値以上とすることで、感光性樹脂組成物において良好な保存安定性を確保し、かつ硬化膜の機械特性を好適に実現できる点で好ましい。上記上限値以下とすることで、金属（例えば、配線などに用いられる銅）の耐腐食性を確保できる点で好ましい。

【０１６６】

特定の熱塩基発生剤は、１種または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。

【０１６７】

本発明の感光性樹脂組成物は、特定の熱塩基発生剤以外の他の熱塩基発生剤を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。他の熱塩基発生剤を含む場合、ＷＯ２０１５／１９９２１９号公報およびＷＯ２０１５／１９９２２０号公報に記載のものが例示され、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、本発明では、特定の熱塩基発生剤以外の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、本発明の感光性樹脂組成物に含まれる特定の熱塩基発生剤の含有量の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。

【０１６８】

また、特定の熱塩基発生剤とともに光塩基発生剤を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。

【０１６９】

＜感光剤＞

本発明の感光性樹脂組成物は感光剤を含有することが好ましい。感光剤としては、光ラジカル重合開始剤が挙げられ、その他、例えば、光硬化促進剤、熱ラジカル重合開始剤、熱酸発生剤を含んでいてもよい。

【０１７０】

＜＜光重合開始剤＞＞

感光剤に用いることができる光重合開始剤は、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。

【０１７１】

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５０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。

【０１７２】

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ＷＯ２０１５／１９９２１９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。

【０１７３】

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。

【０１７４】

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、および、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。

【０１７５】

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。

【０１７６】

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、および、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　３７９（商品名、いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

【０１７７】

アミノアセトフェノン系開始剤として、３６５ｎｍまたは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。

【０１７８】

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

【０１７９】

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。

【０１８０】

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。

【０１８１】

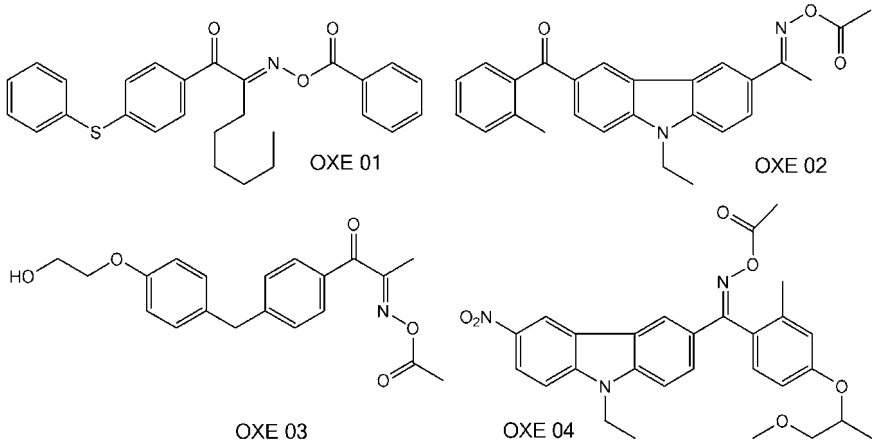
オキシム化合物の具体例としては、特開２００１－２３３８４２号公報に記載の化合物、特開２０００－８００６８号公報に記載の化合物、特開２００６－３４２１６６号公報に記載の化合物を用いることができる。

【０１８２】

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、および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。本発明の感光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）－　の連結基を有する。

【０１８３】

【化２７】



【０１８４】

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（ＡＤＥＫＡ社製、特開２０１２－１４０５２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およびアデカアークルズＮＣＩ－９３０（ＡＤＥＫＡ社製）も用いることができる。また、ＤＦＩ－０９１（ダイトーケミックス株式会社製）を用いることができる。

【０１８５】

さらに、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。

【０１８６】

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。

【０１８７】

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およびその誘導体、シクロペンタジエン－ベンゼン－鉄錯体およびその塩、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からなる群より選択される化合物が好ましい。

【０１８８】

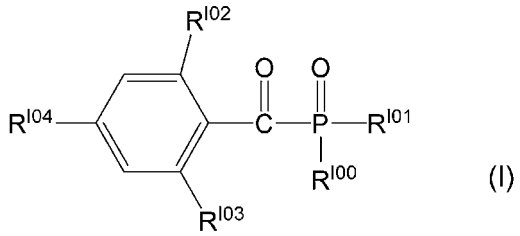
さらに好ましい光ラジカル重合開始剤は、トリハロメチルトリアジン化合物、α－アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、ホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、オニウム塩化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物であり、トリハロメチルトリアジン化合物、α－アミノケトン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、ベンゾフェノン化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物が一層好ましく、メタロセン化合物またはオキシム化合物を用いるのがより一層好ましく、オキシム化合物がさらに一層好ましい。

【０１８９】

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。

【０１９０】

【化２８】



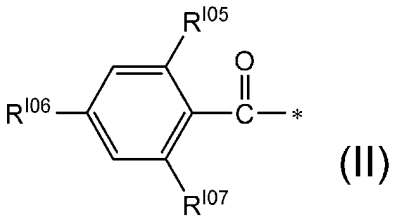
(I)

【０１９１】

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のアルキル基および炭素数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、また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のアルコキシ基またはハロゲンである。

【０１９２】

【化２９】



(II)

【０１９３】
式中、R^{I05}～R^{I07}は、上記式（Ｉ）のR^{I02}～R^{I04}と同じである。
【０１９４】
また、光ラジカル重合開始剤は、国際公開ＷＯ２０１５／１２５４６９号の段落００４８～００５５に記載の化合物を用いることもできる。
【０１９５】
光重合開始剤を含む場合、その含有量は、本発明の感光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、さらに好ましくは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。
【０１９６】
＜＜熱重合開始剤＞＞
感光剤として熱重合開始剤を用いてもよく、とくに熱ラジカル重合開始剤を用いてもよい。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また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、ポリマー前駆体の環化と共に、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。
【０１９７】
熱ラジカル重合開始剤として、具体的には、特開２００８－６３５５４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。
【０１９８】
熱ラジカル重合開始剤を含む場合、その含有量は、本発明の感光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、さらに好ましくは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。
【０１９９】
＜重合性化合物＞
＜＜ラジカル重合性化合物＞＞
本発明の感光性樹脂組成物は重合性化合物を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い。
【０２００】
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個以下がさらに好ましい。
【０２０１】

ラジカル重合性化合物の分子量は、２０００以下が好ましく、１５００以下がより好ましく、９００以下がさらに好ましい。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。

【０２０２】

本発明の感光性樹脂組成物は、現像性の観点から、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。なお、ラジカル重合性化合物の官能基数は、１分子中におけるラジカル重合性基の数を意味する。

【０２０３】

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、およ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、水酸基やアミノ基、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あるいはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類あるい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あるいはアミド類と、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、さらに、ハロゲン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あるいはアミド類と、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。

【０２０４】

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４８－４１７０８号公報、特公昭５０－６０３４号公報、特開昭５１－３７１９３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４８－６４１８３号、特公昭４９－４３１９１号、特公昭５２－３０４９０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およ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。

【０２０５】

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。

【０２０６】
さらに、その他の例としては、特公昭４６－４３９４６号公報、特公平１－４０３３７号公報、特公平１－４０３３６号公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平２－２５４９３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６１－２２０４８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。さらに日本接着協会誌　ｖｏｌ．２０、Ｎｏ．７、３００～３０８ページ（１９８４年）に光重合性モノマーおよ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。
【０２０７】
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ＷＯ２０１５／１９９２１９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。
【０２０８】
また、特開平１０－６２９８６号公報において式（１）および式（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。
【０２０９】
さらに、特開２０１５－１８７２１１号公報の段落０１０４～０１３１に記載の化合物も他の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。
【０２１０】
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：新中村化学工業社製）、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）、およびこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコール残基また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。
【０２１１】
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。
【０２１２】
ラジカル重合性化合物としては、特公昭４８－４１７０８号公報、特開昭５１－３７１９３号公報、特公平２－３２２９３号公報、特公平２－１６７６５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５８－４９８６０号公報、特公昭５６－１７６５４号公報、特公昭６２－３９４１７号公報、特公昭６２－３９４１８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。さらに、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１－１０５２３８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。

【０２１３】

ラジカル重合性化合物は、カルボキシル基、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水酸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水酸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また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、東亞合成株式会社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。

【０２１４】

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、さらには、現像性に優れる。また、重合性が良好である。

【０２１５】

本発明の感光性樹脂組成物は、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。

【０２１６】

＜＜上述したラジカル重合性化合物以外の重合性化合物＞＞

本発明の感光性樹脂組成物は、上述したラジカル重合性化合物以外の重合性化合物をさら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また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。

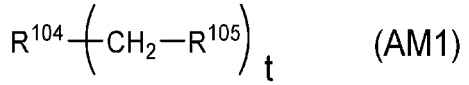
【０２１７】

＜＜＜ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基また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また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）または（ＡＭ５）で示される化合物が好ましい。

【０２１８】

【化３０】

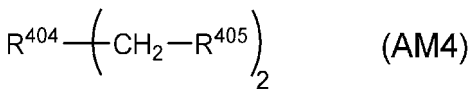


(AM1)

（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}または、－ＯＣＯ－Ｒ^{107}で示される基を示し、R^{106}は、水素原

子または炭素数１～１０の有機基を示し、R^{107}は、炭素数１～１０の有機基を示す。）

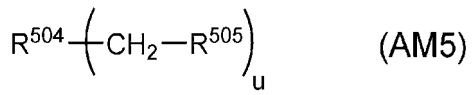
【化３１】



(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}または、－ＯＣＯ－Ｒ^{407}で示される基を示し、R^{406}は、水素原子または炭素数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３２】



(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}または、－ＯＣＯ－Ｒ^{507}で示される基を示し、R^{506}は、水素原子または炭素数１～１０の有機基を示し、R^{507}は、炭素数１～１０の有機基を示す。）

【０２１９】

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－ｂｕｔｈｙｌｐｈｅｎｏｌ、２，６－ｄｉｍｅｔｈｏｘｙｍｅｔｈｙｌ－ｐ－ｃｒｅｓｏｌ、２，６－ｄｉａｃｅｔｈｏｘｙｍｅｔｈｙｌ－ｐ－ｃｒｅｓｏｌなどが挙げられる。

【０２２０】

また、式（ＡＭ５）で示される化合物の具体例としては、ＴｒｉＭＬ－Ｐ、ＴｒｉＭＬ－３５ＸＬ、ＴＭＬ－ＨＱ、ＴＭＬ－ＢＰ、ＴＭＬ－ｐｐ－ＢＰＦ、ＴＭＬ－ＢＰＡ、ＴＭＯＭ－ＢＰ、ＨＭＬ－ＴＰＰＨＢＡ、ＨＭＬ－ＴＰＨＡＰ、ＨＭＯＭ－ＴＰＰＨＢＡ、ＨＭＯＭ－ＴＰＨＡＰ（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、ＴＭ－ＢＩＰ－Ａ（商品名、旭有機材工業（株）製）、ＮＩＫＡＬＡＣ　ＭＸ－２８０、ＮＩＫＡＬＡＣ　ＭＸ－２７０、ＮＩＫＡＬＡＣ　ＭＷ－１００ＬＭ（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）が挙げられる。

【０２２１】

＜＜＜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、組成物の低温硬化および反りの抑制に効果的である。

【０２２２】

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構成単位数が２以上のものを意味し、構成単位数が２～１５であることが好ましい。

【０２２３】

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－４８５０－１５０、エピクロンＥＸＡ－４８５０－１０００、エピクロン（登録商標）ＥＸＡ－４８１６、エピクロン（登録商標）ＥＸＡ－４８２２（以上商品名、大日本インキ化学工業（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、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、反りの抑制およ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。

＜＜＜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、東亞合成株式会社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、あるいは２種以上混合してもよい。

【０２２４】

＜＜＜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、さら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。

【０２２５】

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、あるいは２種以上混合してもよい。

【０２２６】

重合性化合物を含有する場合、その含有量は、本発明の感光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％以下であることがさらに好ましい。

【０２２７】

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。

【０２２８】

＜溶剤＞

本発明の感光性樹脂組成物は、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。

【０２２９】

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および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。

【０２３０】

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。

【０２３１】

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。

【０２３２】

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。

【０２３３】

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。

【０２３４】

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。

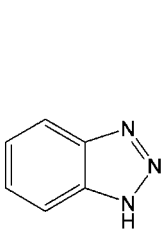
【０２３５】

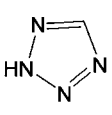
溶剤は、塗布面性状の改良などの観点から、２種以上を混合する形態も好ましい。

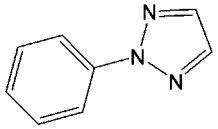
【０２３６】

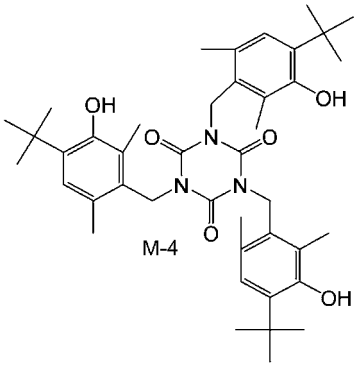
本発明では、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、２－ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、γ－ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、プロピレングリコールメチルエーテル、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される１種の溶剤、または、２種以上で構成される混合溶剤が好ましい。ジメチルスルホキシドとγ－ブチロラクトンとの併用が特に好まし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

【０２３７】
溶剤の含有量は、塗布性の観点から、本発明の感光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さらに好ましく、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。
【０２３８】
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。
【０２３９】
＜マイグレーション抑制剤＞
本発明の感光性樹脂組成物は、さら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感光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。
【０２４０】
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－ピラン環および６Ｈ－ピラン環、トリアジン環）を有する化合物、チオ尿素類およ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。
【０２４１】
また、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。
【０２４２】
その他のマイグレーション抑制剤としては、特開２０１３－１５７０１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２０１１－５９６５６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および０１１８に記載の化合物、国際公開ＷＯ２０１５／１９９２１９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。
【０２４３】
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。
【０２４４】
【化３３】

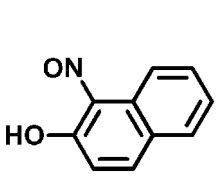

M-1


M-2

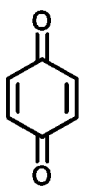

M-3


M-4

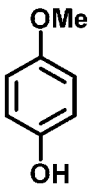
【０２４５】
感光性樹脂組成物がマイグレーション抑制剤を有する場合、マイグレーション抑制剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、０．０１～５．０質量％であることが好ましく、０．０５～２．０質量％であることがより好ましく、０．１～１．０質量％であることがさらに好ましい。
【０２４６】
マイグレーション抑制剤は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。マイグレーション抑制剤が２種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。
【０２４７】
＜重合禁止剤＞
本発明の感光性樹脂組成物は、重合禁止剤を含むことが好ましい。
【０２４８】
重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、ｐ－メトキシフェノール、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、および、国際公開ＷＯ２０１５／１２５４６９号の段落００３１～００４６に記載の化合物を用いることもできる。
【０２４９】
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）。
【０２５０】
【化３４】



F-1



F-2



F-3

【０２５１】
本発明の感光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、本発明の感光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％であることがさらに好ましい。
【０２５２】
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。
【０２５３】
＜金属接着性改良剤＞
本発明の感光性樹脂組成物は、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

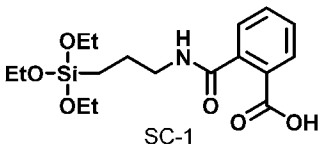
させるための金属接着性改良剤を含んでいることが好ましい。金属接着性改良剤としては、シランカップリング剤などが挙げられる。

【０２５４】

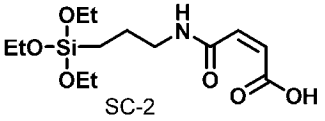
シランカップリング剤の例としては、国際公開ＷＯ２０１５／１９９２１９号の段落０１６７に記載の化合物、特開２０１４－１９１００２号公報の段落００６２～００７３に記載の化合物、国際公開ＷＯ２０１１／０８０９９２Ａ１号の段落００６３～００７１に記載の化合物、特開２０１４－１９１２５２号公報の段落００６０～００６１に記載の化合物、特開２０１４－４１２６４号公報の段落００４５～００５２に記載の化合物、国際公開ＷＯ２０１４／０９７５９４号の段落００５５に記載の化合物が挙げられる。また、特開２０１１－１２８３５８号公報の段落００５０～００５８に記載のように異なる２種以上のシランカップリング剤を用いることも好ましい。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。

【０２５５】

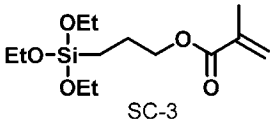
【化３５】



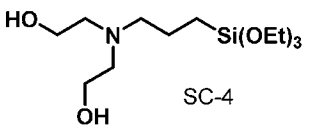
SC-1



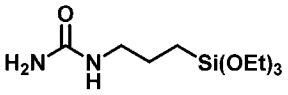
SC-2



SC-3



SC-4



SC-5

【０２５６】

また、金属接着性改良剤は、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。

【０２５７】

金属接着性改良剤の含有量はポリマー前駆体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、さらに好ましくは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。

【０２５８】

＜その他の添加剤＞

本発明の感光性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、各種の添加物、例えば、熱酸発生剤、増感色素、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、その合計配合量は組成物の固形分の３質量％以下とすることが好ましい。

【０２５９】

＜＜増感色素＞＞

本発明の感光性樹脂組成物は、増感色素を含んでいてもよい。増感色素は、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色素は、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、酸あるいは塩基を生成する。増感色素の詳細については、特開２０１６－０２７３５７号公報の段落０１６１～０１

６３の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【０２６０】

本発明の感光性樹脂組成物が増感色素を含む場合、増感色素の含有量は、本発明の感光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％であることがさらに好ましい。増感色素は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

【０２６１】

＜＜連鎖移動剤＞＞

本発明の感光性樹脂組成物は、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、および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、もしくは、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。

【０２６２】

また、連鎖移動剤は、国際公開ＷＯ２０１５／１９９２１９号の段落０１５２～０１５３に記載の化合物を用いることもできる。

【０２６３】

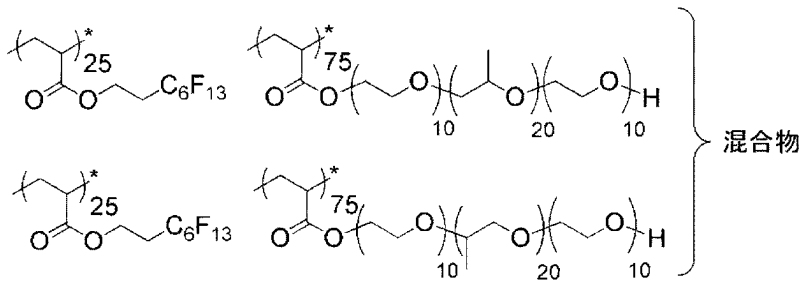
本発明の感光性樹脂組成物が連鎖移動剤を有する場合、連鎖移動剤の含有量は、本発明の感光性樹脂組成物の全固形分１００質量部に対し、０．０１～２０質量部が好ましく、１～１０質量部がより好ましく、１～５質量部がさらに好ましい。連鎖移動剤は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。連鎖移動剤が２種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

【０２６４】

＜＜界面活性剤＞＞

本発明の感光性樹脂組成物には、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。

【化３６】



また、界面活性剤は、国際公開ＷＯ２０１５／１９９２１９号の段落０１５９～０１６５に記載の化合物を用いることもできる。

【０２６５】

本発明の感光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、本発明の感光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。

【０２６６】

＜＜高級脂肪酸誘導体＞＞

本発明の感光性樹脂組成物は、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組成物の表面に偏在させてもよい。

【０２６７】

また、高級脂肪酸誘導体は、国際公開ＷＯ２０１５／１９９２１９号の段落０１５５に記載の化合物を用いることもできる。

【０２６８】

本発明の感光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、本発明の感光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。

【０２６９】

＜その他の含有物質についての制限＞

本発明の感光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％未満がさらに好ましい。

【０２７０】

本発明の感光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未満がさらに好ましい。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。

【０２７１】

また、本発明の感光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、本発明の感光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、本発明の感光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。

【０２７２】

本発明の感光性樹脂組成物は、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未満がさらに好ましい。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未満がさらに好ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子および臭素原子が挙げられる。塩素原子および臭素原子、あるいは塩素イオンおよ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。

【０２７３】

本発明の感光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。

【０２７４】

＜組成物の調製＞

本発明の感光性樹脂組成物は、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。

【０２７５】

また、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以下がさらに好ましい。フィルターの材質は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンまた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また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、孔径また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。

【０２７６】

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。

【０２７７】

＜硬化膜、積層体、半導体デバイス、およびそれらの製造方法＞

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

【０２７８】

本発明の硬化膜は、本発明の感光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。

【０２７９】

本発明の硬化膜を２層以上、さらには、３～７層積層して積層体としてもよい。本発明の硬化膜を２層以上有する積層体は、硬化膜同士のいずれかの間に金属層を有する態様が好ましい。このような金属層は、再配線層などの金属配線として好ましく用いられる。

【０２８０】

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）、あるい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＆テクノロジー株式会社「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。

【０２８１】

また、本発明における硬化膜は、オフセット版面また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および誘電層の製造などにも用いることもできる。

【０２８２】

本発明の硬化膜の製造方法は、本発明の感光性樹脂組成物を用いることを含む。具体的には、以下の（ａ）～（ｄ）の工程を含むことが好ましい。

（ａ）感光性樹脂組成物を基板に適用して膜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）露光された感光性樹脂組成物層に対して、現像処理を行う現像工程

（ｄ）現像された感光性樹脂組成物を８０～４５０℃で加熱する加熱工程

この実施形態のように、現像の後、加熱することにより、露光で硬化した樹脂層をさらに硬化させることができる。この加熱工程で本発明の熱塩基発生剤が作用し十分な硬化性が得られる。

【０２８３】

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、さらに、再度、（ａ）の工程、または（ａ）～（ｃ）の工程、あるいは（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または硬化膜の間、あるい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）または（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、感光性樹脂組成物を基板に適用して膜（層状）にする、膜形成工程（層形成工程）を含む。

【０２８４】

基板の種類は、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板、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などの金属基板、紙、ＳＯＧ（Ｓｐｉｎ　Ｏｎ　Ｇｌａｓｓ）、ＴＦＴ（薄膜トランジスタ）アレイ基板、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、半導体作製基板が好ましく、シリコン基板がより好ましい。

【０２８５】

また、樹脂層の表面や金属層の表面に感光性樹脂組成物層を形成する場合は、樹脂層や金属層が基板となる。

【０２８６】

感光性樹脂組成物を基板に適用する手段としては、塗布が好ましい。

【０２８７】

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、およびインクジェット法などが例示される。感光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、基板の形状によっても塗布方法を適宜選択でき、ウェハ等の円形基板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、矩形基板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、５００～２０００ｒｐｍの回転数で、１０秒～１分程度適用することができる。

【０２８８】

＜＜乾燥工程＞＞

本発明の製造方法は、感光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℃がさらに好ましい。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。

【０２８９】

＜＜露光工程＞＞

本発明の製造方法は、上記感光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、感光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１００～１００００ｍＪ／ｃｍ^{2}照射することが好ましく、２００～８０００ｍＪ／ｃｍ^{2}照射することがより好ましい。

【０２９０】

露光波長は、１９０～１０００ｎｍの範囲で適宜定めることができ、２４０～５５０ｎｍが好ましい。

【０２９１】
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。本発明の感光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、なかでも、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。
【０２９２】
＜＜現像処理工程＞＞
本発明の製造方法は、露光された感光性樹脂組成物層に対して、現像処理を行う現像処理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。
【０２９３】
現像は現像液を用いて行う。現像液は、露光されていない部分（非露光部）が除去されるのであれば、特に制限なく使用できる。現像液は、有機溶剤を含むことが好ましく、現像液が有機溶剤を９０％以上含むことがより好ましい。本発明では、現像液は、ＣｌｏｇＰ値が－１～５の有機溶剤を含むことが好ましく、ＣｌｏｇＰ値が０～３の有機溶剤を含むことがより好ましい。ＣｌｏｇＰ値は、ＣｈｅｍＢｉｏＤｒａｗにて構造式を入力して計算値として求めることができる。
【０２９４】
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および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、ならびに、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、ならびに、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、ならびに、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。

【０２９５】

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。

【０２９６】

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

【０２９７】

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。

【０２９８】

現像液を用いた処理の後、さらに、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、感光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。

【０２９９】

＜＜加熱工程＞＞

本発明の製造方法は、膜形成工程（層形成工程）、乾燥工程、または現像工程の後に加熱する工程を含むことが好ましい。加熱工程では、ポリマー前駆体の環化反応が進行する。また、本発明の組成物はポリマー前駆体以外のラジカル重合性化合物を含ませてもよいが、未反応の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℃以上であることがさらに好ましく、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℃以上であることがさらに一層好ましい。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℃以下であることがさらに好ましく、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。

【０３００】

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℃／分がさらに好ましい。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。

【０３０１】

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℃がさらに好ましい。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、感光性樹脂組成物を基板の上に適用した後、乾燥させる場合、この乾燥後の膜（層）の温度であり、例えば、感光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。

【０３０２】

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分であることがさらに好ましい。

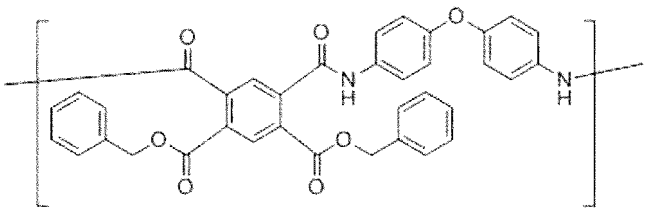
【０３０３】

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

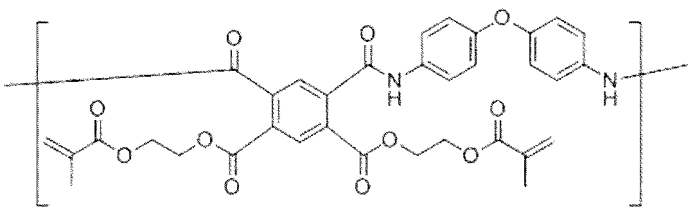
チニル基同士が架橋反応を進行しているためと考えられる。
【０３０４】
加熱は段階的に行ってもよい。例として、２５℃から１８０℃まで３℃／分で昇温し、１８０℃にて６０分保持し、１８０℃から２００℃まで２℃／分で昇温し、２００℃にて１２０分保持する、といった前処理工程を行ってもよい。前処理工程としての加熱温度は１００～２００℃が好ましく、１１０～１９０℃であることがより好ましく、１２０～１８５℃であることがさらに好ましい。この前処理工程においては、米国特許９１５９５４７号公報に記載のように紫外線を照射しながら処理することも好ましい。このような前処理工程により膜の特性を向上させることが可能である。前処理工程は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。
【０３０５】
さらに、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。
【０３０６】
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。
【０３０７】
＜＜金属層形成工程＞＞
本発明の製造方法は、現像処理後の感光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んでいることが好ましい。
【０３０８】
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、金およびタングステンが例示され、銅およびアルミニウムがより好ましく、銅がさらに好ましい。
【０３０９】
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、およ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およ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。
【０３１０】
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。
＜＜積層工程＞＞
本発明の製造方法は、さらに、積層工程を含むことが好ましい。
【０３１１】
積層工程とは、硬化膜（樹脂層）または金属層の表面に、再度、（ａ）膜形成工程（層形成工程）、（ｂ）露光工程、（ｃ）現像処理工程、（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また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、積層された感光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、さらに、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。
【０３１２】
積層工程後、さら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、または、上記金属層形成工程後に、さらに、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。
【０３１３】
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。
【０３１４】
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層以下がさらに好ましい。
【０３１５】
本発明では特に、金属層を設けた後、さらに、上記金属層を覆うように、上記感光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、あるいは、（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、最後または中間に一括して（ｄ）加熱工程を設ける態様が挙げられる。感光性樹脂組成物層（樹脂）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、感光性樹脂組成物層（樹脂層）と金属層を交互に積層することができる。
【０３１６】
本発明は、本発明の硬化膜または積層体を有する半導体デバイスも開示する。本発明の感光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の記載および図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】
【０３１７】
以下に実施例を挙げて本発明をさら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。
【０３１８】
＜合成例１＞
［ピロメリット酸二無水物、４，４’－ジアミノジフェニルエーテルおよびベンジルアルコールからのポリイミド前駆体（Ａ－１：ラジカル重合性基を有さないポリイミド前駆体）の合成］
１４．０６ｇ（６４．５ミリモル）のピロメリット酸二無水物（１４０℃で１２時間乾燥）と、１４．２２ｇ（１３１．５８ミリモル）のベンジルアルコールを、５０ｍＬのＮ－メチルピロリドンに懸濁させ、モレキュラーシーブで乾燥させた。懸濁液を１００℃で３時間加熱した。反応混合物を室温に冷却し、２１．４３ｇ（２７０．９ミリモル）のピリジンおよび９０ｍＬのＮ－メチルピロリドンを加えた。次いで、反応混合物を－１０℃に冷却し、温度を－１０±４℃に保ちながら１６．１２ｇ（１３５．５ミリモル）のＳＯＣｌ$_2$を１０分かけて加えた。ＳＯＣｌ$_2$を加えている間、粘度が増加した。５０ｍＬのＮ－メチルピロリドンで希釈した後、反応混合物を室温で２時間撹拌した。次いで、１００ｍＬのＮ－メチルピロリドンに１１．０８ｇ（５８．７ミリモル）の４，４’－ジアミノジフェニルエーテルを溶解させた溶液を、－５～０℃で２０分かけて反応混合物に滴下した。次いで、反応混合物を０℃で１時間反応させたのち、エタノールを７０ｇ加えて、室温で１晩撹拌した。次いで、５リットルの水の中でポリイミド前駆体を沈殿させ、水－ポリイミド前駆体混合物を５０００ｒｐｍの速度で１５分間撹拌した。ポリイミド前駆体をろ過して除き、４リットルの水の中で再度３０分間撹拌し再びろ過した。次いで、得られたポリイミド前駆体を減圧下で、４５℃で３日間乾燥した。このポリイミド前駆体の重量平

均分子量は、１８０００であった。
【０３１９】
Ａ－１
【化３７】

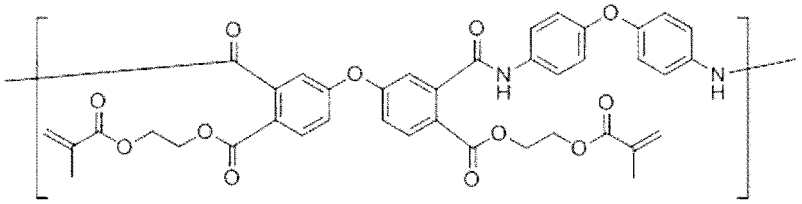


【０３２０】
＜合成例２＞
［ピロメリット酸二無水物、４，４’－ジアミノジフェニルエーテルおよび２－ヒドロキシエチルメタクリレートからのポリイミド前駆体（Ａ－２：ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体）の合成］
１４．０６ｇ（６４．５ミリモル）のピロメリット酸二無水物（１４０℃で１２時間乾燥した）と、１６．８ｇ（１２９ミリモル）の２－ヒドロキシエチルメタクリレートと、０．０５ｇのハイドロキノンと、２０．４ｇ（２５８ミリモル）のピリジンと、１００ｇのダイグライム（ジエチレングリコールジメチルエーテル）を混合し、６０℃の温度で１８時間撹拌して、ピロメリット酸と２－ヒドロキシエチルメタクリレートのジエステルを製造した。次いで、得られたジエステルを$SOCl_2$により塩素化した後、合成例１と同様の方法で４，４’－ジアミノジフェニルエーテルでポリイミド前駆体に変換し、合成例１と同様の方法でポリイミド前駆体を得た。このポリイミド前駆体の重量平均分子量は、１９０００であった。
【０３２１】
Ａ－２
【化３８】

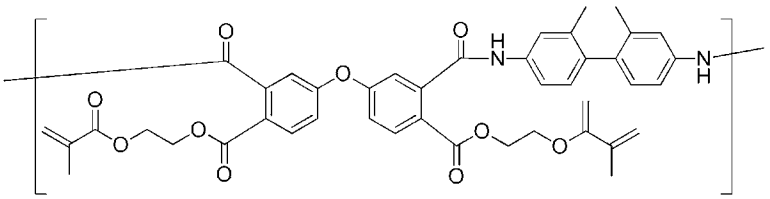


【０３２２】
＜合成例３＞
［４，４’－オキシジフタル酸無水物、４，４’－ジアミノジフェニルエーテルおよび２－ヒドロキシエチルメタクリレートからのポリイミド前駆体（Ａ－３：ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体）の合成］
２０．０ｇ（６４．５ミリモル）の４，４’－オキシジフタル酸無水物（１４０℃で１２時間乾燥した）と、１６．８ｇ（１２９ミリモル）の２－ヒドロキシエチルメタクリレートと、０．０５ｇのハイドロキノンと、２０．４ｇ（２５８ミリモル）のピリジンと、１００ｇのダイグライムとを混合し、６０℃の温度で１８時間撹拌して、４，４’－オキシジフタル酸と２－ヒドロキシエチルメタクリレートのジエステルを製造した。次いで、得られたジエステルを$SOCl_2$により塩素化した後、合成例１と同様の方法で４，４’－ジアミノジフェニルエーテルでポリイミド前駆体に変換し、合成例１と同様の方法でポリイミド前駆体を得た。このポリイミド前駆体の重量平均分子量は、１８０００であった。

【０３２３】
Ａ－３
【化３９】

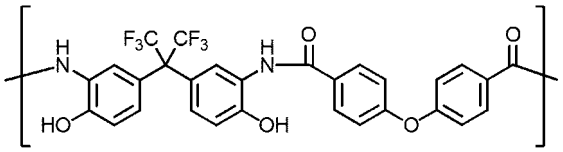


【０３２４】
＜合成例４＞
［４，４’－オキシジフタル酸無水物、４，４'－ジアミノ－２，２'－ジメチルビフェニル（オルトトリジン）および２－ヒドロキシエチルメタクリレートからのポリイミド前駆体（Ａ－４：ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体）の合成］
２０．０ｇ（６４．５ミリモル）の４，４’－オキシジフタル酸無水物（１４０℃で１２時間乾燥した）と、１６．８ｇ（１２９ミリモル）の２－ヒドロキシエチルメタクリレートと、０．０５ｇのハイドロキノンと、２０．４ｇ（２５８ミリモル）のピリジンと、１００ｇのダイグライムとを混合し、６０℃の温度で１８時間撹拌して、４，４’－オキシジフタル酸と２－ヒドロキシエチルメタクリレートのジエステルを製造した。次いで、得られたジエステルを$SOCl_2$により塩素化した後、合成例１と同様の方法で４，４'－ジアミノ－２，２'－ジメチルビフェニルでポリイミド前駆体に変換し、合成例１と同様の方法でポリイミド前駆体を得た。このポリイミド前駆体の重量平均分子量は、１９０００であった。
【０３２５】
Ａ－４
【化４０】

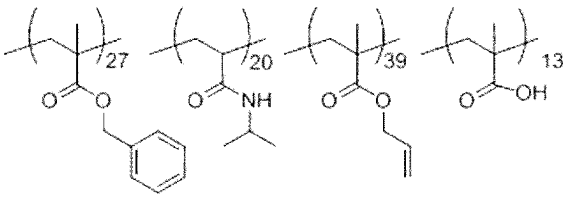


【０３２６】
＜合成例５＞
［２，２'－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、および４，４'－オキシジベンゾイルクロリドからのポリベンゾオキサゾール前駆体（Ａ－５）の合成］
Ｎ－メチル－２－ピロリドン１００ｍＬに、２，２'－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン１３．９２ｇを添加し、攪拌溶解した。続いて、温度を０～５℃に保ちながら、１１．２１ｇの４，４'－オキシジベンゾイルクロリドを１０分間で滴下した後、６０分間攪拌を続けた。次いで、６リットルの水の中でポリベンゾオキサゾール前駆体を沈殿させ、水－ポリベンゾオキサゾール前駆体混合物を５０００ｒｐｍの速度で１５分間撹拌した。ポリベンゾオキサゾール前駆体を濾過して除き、６リットルの水の中で再度３０分間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を減圧下で、４５℃で３日間乾燥した。このポリベンゾオキサゾール前駆体の重量平均分子量は、１５０００であった。
【０３２７】

Ａ－５
【化４１】



【０３２８】
＜合成例６＞
［比較例用ポリマー（ＲＡ－１）の合成］
２７．０ｇ（１５３．２ミリモル）のベンジルメタクリレート、２０ｇ（１５７．３ミリモル）のＮ－イソプロピルメタクリルアミド、３９ｇ（３０９．２ミリモル）のメタクリル酸アリル、１３ｇ（１５１．０ミリモル）のメタクリル酸、３．５５ｇ（１５．４ミリモル）の重合開始剤（Ｖ－６０１、和光純薬工業社製）、および、３００ｇの３－メトキシ－２－プロパノールを混合した。混合液を、窒素雰囲気下、７５℃に加熱した３－メトキシ－２－プロパノール３００ｇの中に、２時間掛けて滴下した。滴下終了後、さらに窒素雰囲気下、７５℃で２時間撹拌した。この撹拌の終了後、５リットルの水の中で、ポリマーを沈殿させて、５０００ｒｐｍの速度で１５分間撹拌した。アクリル樹脂をろ過して除き、４リットルの水の中で再度３０分間撹拌し再びろ過した。次いで、得られたアクリル樹脂を減圧下で、４５℃で３日間乾燥した。このポリマーの重量平均分子量は、２５０００であった。
【０３２９】
ＲＡ－１
【化４２】



【０３３０】
＜実施例および比較例＞
下記表に記載の成分を混合し、各感光性樹脂組成物を得た。得られた感光性樹脂組成物を、細孔の幅が０．８μｍのフィルターを通して加圧ろ過した。そして、各感光性樹脂組成物について、保存安定性、イミド化率、破断伸び、および、最小線幅パターンの解像性の評価を行った。
【０３３１】

【表１】

感光性樹脂組成物	(A)複素環含有ポリマー前駆体		(B)塩基発生剤		(C)ラジカル重合開始剤		(D)ラジカル重合性化合物		(E)重合禁止剤		(F)マイグレーション抑制剤		(G)金属接着改良剤		(I)溶剤			
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
1	A−1	31.3	B−1	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
2	A−2	31.3	B−1	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
3	A−3	31.3	B−1	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
4	A−4	31.3	B−1	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
5	A−5	31.3	B−1	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	60	I−2	0
6	A−3	31.3	B−2	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
7	A−3	31.3	B−3	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
8	A−3	31.3	B−4	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
9	A−3	31.3	B−5	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
10	A−3	31.3	B−6	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
11	A−3	31.3	B−7	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
12	A−3	31.3	B−8	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
13	A−3	31.3	B−9	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
14	A−3	31.3	B−10	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
15	A−3	31.3	B−11	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
16	A−3	31.3	B−12	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
17	A−3	31.3	B−13	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
18	A−3	31.3	B−14	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
19	A−3	31.3	B−15	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
20	A−3	31.3	B−16	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
21	A−3	31.3	B−17	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
22	A−3	31.3	B−18	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
23	A−3	31.3	B−19	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
24	A−3	31.3	B−20	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
25	A−3	31.3	B−21	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
26	A−3	31.3	B−22	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
27	A−3	31.3	B−23	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
28	A−3	31.3	B−24	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
29	A−3	31.3	B−25	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
30	A−3	31.3	B−26	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15

【０３３２】

【表２】

感光性樹脂組成物	(A)複素環含有ポリマー前駆体		(B)塩基発生剤		(C)ラジカル重合開始剤		(D)ラジカル重合性化合物		(E)重合禁止剤		(F)マイグレーション抑制剤		(G)金属接着改良剤		(I)溶剤			
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
31	A−3	31.3	B−27	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
32	A−3	31.3	B−28	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
33	A−3	31.3	B−29	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
34	A−3	31.3	B−30	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
35	A−3	31.3	B−31	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
36	A−3	31.3	B−32	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
37	A−3	32.3	B−7	0.0	C−1	1.2	D−1	5.7	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
38	A−3	32.0	B−7	0.4	C−1	1.2	D−1	5.6	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
39	A−3	30.8	B−7	1.9	C−1	1.2	D−1	5.4	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
40	A−3	28.1	B−7	5.3	C−1	1.1	D−1	4.9	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.5	I−1	45	I−2	15
41	A−3	31.3	B−8	1.3	C−2	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
42	A−3	31.3	B−8	1.3	C−3	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
43	A−3	31.3	B−8	1.3	C−1	1.2	D−2	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
44	A−3	31.3	B−8	1.3	C−1	1.2	D−3	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
45	A−3	31.3	B−8	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−2	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
46	A−3	31.3	B−8	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−3	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
47	A−3	31.3	B−8	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−2	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
48	A−3	31.3	B−8	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−3	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
49	A−3	31.3	B−8	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−4	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
50	A−3	31.3	B−8	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−2	0.6	I−1	45	I−2	15
51	A−3	31.3	B−8	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−3	0.6	I−1	45	I−2	15
52	A−3	31.3	B−8	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
53	A−3	31.3	B−1 B−8	0.7 0.7	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
R−1	A−3	31.3	RB-1	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15
R−2	RA−1	31.3	B−1	1.3	C−1	1.2	D−1	5.5	E−1	0.1	F−1	0.1	G−1	0.6	I−1	45	I−2	15

【０３３３】

＜感光性樹脂組成物の成分＞

各感光性樹脂組成物を構成する成分の詳細は次のとおりである。

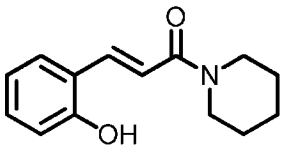
（Ａ）複素環含有ポリマーの前駆体 ：上記で合成したＡ－１～Ａ－５およびＲＡ－１

（Ｂ）特定の熱塩基発生剤：上記の例示化合物Ｂ－１～Ｂ－３３

比較例のための塩基発生剤：下記の化合物

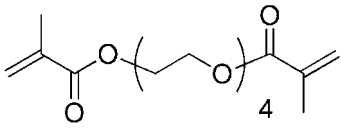
【０３３４】

【化４３】



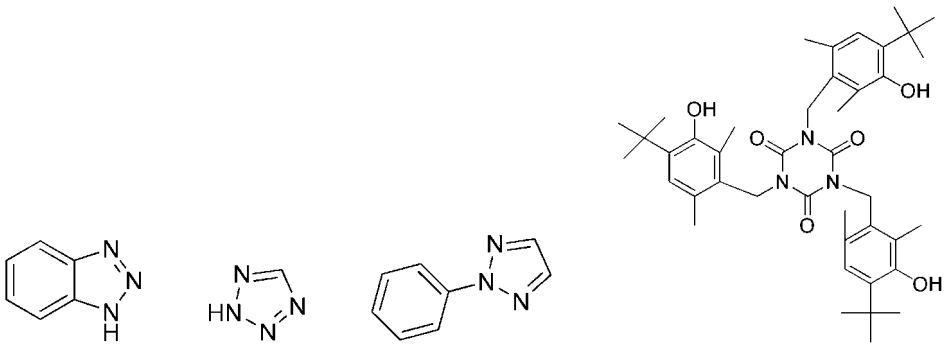
(RB-1)

【０３３５】
（Ｃ）光ラジカル重合開始剤
Ｃ－１：ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０１（ＢＡＳＦ社製）
Ｃ－２：ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０２（ＢＡＳＦ社製）
Ｃ－３：ＩＲＧＡＣＵＲＥ　３６９（ＢＡＳＦ社製）
【０３３６】
（Ｄ）ラジカル重合性化合物
Ｄ－１：Ａ－ＤＰＨ（新中村化学工業社製、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート）
Ｄ－２：ＳＲ－２０９（サートマー社製、下記化合物）
【化４４】



Ｄ－３：Ａ－ＴＭＭＴ（新中村化学工業社製、ペンタエリスリトールテトラアクリレート）
【０３３７】
（Ｅ）重合禁止剤
Ｅ－１：２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール（東京化成工業社製）
Ｅ－２：ｐ－ベンゾキノン（東京化成工業社製）
Ｅ－３：ｐ－メトキシフェノール（東京化成工業社製）
【０３３８】
（Ｆ）マイグレーション抑制剤
Ｆ－１：下記化合物
Ｆ－２：下記化合物
Ｆ－３：下記化合物
Ｆ－４：下記化合物

【化４５】



Ｆ－１　Ｆ－２　Ｆ－３　Ｆ－４

【０３３９】

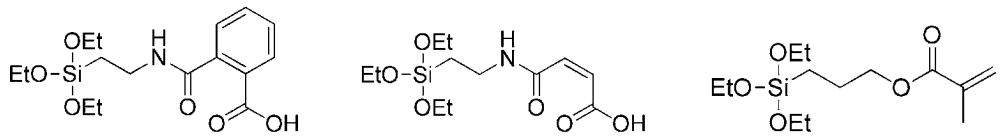
（Ｇ）金属接着性改良剤

Ｇ－１：下記化合物

Ｇ－２：下記化合物

Ｇ－３：下記化合物

【化４６】



Ｇ－１　Ｇ－２　Ｇ－３

【０３４０】

（Ｉ）溶剤

Ｉ－１：γ－ブチロラクトン（三和油化社製）

Ｉ－２：ジメチルスルホキシド（和光純薬社製）

【０３４１】

＜保存安定性＞

上記ろ過後の感光性樹脂組成物を、Ｅ型粘度計を用いて粘度（０日）を測定した。密閉容器中、２５℃で１４日間、感光性樹脂組成物を静置した後、再度Ｅ型粘度計を用いて粘度（１４日）を測定した。以下の式から、粘度変動率を算出した。粘度変動率が低ければ低い程、保存安定性が高いことを表す。

【０３４２】

粘度変動率＝｜１００×｛１－（粘度（１４日）／粘度（０日））｝｜

粘度の測定は２５℃で行うこととし、その他はＪＩＳ　Ｚ　８８０３：２０１１に準拠することとした。

Ａ：粘度変動率が５％以下

Ｂ：粘度変動率が５％を超えて１０％以下

Ｃ：粘度変動率が１０％を超えて１５％以下

Ｄ：粘度変動率が１５％を超えて２０％以下

Ｅ：粘度変動率が２０％を超える

【０３４３】

＜イミド化率＞

ろ過後の各感光性樹脂組成物を、シリコンウェハ上にスピンコート法により層状に塗布して、感光性樹脂組成物層を形成した。得られた感光性樹脂組成物層を塗布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２０μｍの厚さの均一な感光性樹脂組成物層とした。シリコンウェハ上の感光性樹脂組成物層を、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露光し、露光した感光性樹脂組成物層（硬化前樹脂層）を得た。次いで、窒素雰囲気下で、１０℃／分の昇温速度で昇温し、２５０℃に達した後、 この温度を３時間維持し、硬化後樹脂層を得た。硬化前樹脂層と硬化後樹脂層についてＡＴＲ－ＩＲ測定(ＢＲＵＫＥＲ製、ＴＥＮＳＯＲII)を行い、１６６０ｃｍ$^{-1}$のピーク面積を用いて、以下の式からイミド化率を算出した。イミド化率が高ければ高いほど、加熱によりイミド化が進行していることを示し、好ましい結果を表す。

【０３４４】

イミド化率

＝１００×[１－（ピーク面積（硬化後樹脂層）/ピーク面積(硬化前樹脂層)）]

Ａ：イミド化率が９０％以上

Ｂ：イミド化率が８０％以上９０％未満

Ｃ：イミド化率が７０％以上８０％未満

Ｄ：イミド化率が６０％以上７０％未満

Ｅ：イミド化率が６０％未満

【０３４５】

＜破断伸び＞

上記ろ過後の各感光性樹脂組成物を、シリコンウェハ上にスピンコート法により層状に塗布して、感光性樹脂組成物層を形成した。得られた感光性樹脂組成物層を塗布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２０μｍの厚さの均一な感光性樹脂組成物層とした。シリコンウェハ上の感光性樹脂組成物層を、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露光し、露光した感光性樹脂組成物層（樹脂層）を、窒素雰囲気下で、１０℃／分の昇温速度で昇温し、１８０℃に達した後、この温度を３時間維持した。硬化後の樹脂層を４．９％フッ化水素酸溶液に浸漬し、シリコンウェハから樹脂層を剥離し、樹脂膜１を得た。

【０３４６】

樹脂膜１の破断伸びを引張り試験機（テンシロン）を用いてクロスヘッドスピード３００ｍｍ／分、試料幅１０ｍｍ、試料長５０ｍｍとしてフィルムの長手方向、幅方向について、２５℃、６５％相対湿度（ＲＨ）の環境下にてＪＩＳ－Ｋ６２５１：２０１７に準拠して破断伸びを測定した。破断伸びは、E_b＝（L_b－L_0）／L_0（E_b：切断時伸び、L_0：試験前の試験片の長さ、L_b：試験片が切断した時の試験片の長さ）で算出した。評価は長手方向、幅方向それぞれの破断伸びを各５回ずつ測定し、長手方向と幅方向の平均値を用いた。

Ａ：破断伸びが６０％を超えた

Ｂ：破断伸びが５５％を超えて６０％以下

Ｃ：破断伸びが５０％を超えて５５％以下

Ｄ：破断伸びが４０％を超えて５０％以下

Ｅ：破断伸びが４０％以下

【０３４７】

＜最小線幅パターンの解像性＞

上記ろ過後の各感光性樹脂組成物を、シリコンウェハ上にスピンコートした。感光性樹脂組成物を塗布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２０μｍの膜厚の均一な感光性樹脂組成物層を形成した。シリコンウェハ上の感光性樹脂組成物層を、ステッパー（Ｎｉｋｏｎ　ＮＳＲ　２００５　ｉ９Ｃ）を用いて露光した。露光はi線で行い、波長３６５ｎｍにおいて、２００、３００、４００、５００、６００、７００、８００ｍＪ／ｃｍ^{2}の各露光エネルギーで、５μｍから２５μｍまで１μｍ刻みのラインアンドスペースのフォトマスクを使用して、露光を行って、樹脂層を得た。

【０３４８】

上記樹脂層を、シクロペンタノンで６０秒間現像した。得られた樹脂層（ラインパターン）の線幅が小さければ小さいほど微細なパターンを形成可能であることを表し、好ましい結果となる。また、形成可能な最小線幅が露光量の変動に対して変化しにくいほど、微細パターン形成における露光量の任意性が増大し、好ましい結果となる。測定限界は５μｍである。

Ａ：５μｍ以上８μｍ以下であった
Ｂ：８μｍを超えて１０μｍ以下であった
Ｃ：１０μｍを超えて１５μｍ以下であった
Ｄ：１５μｍを超えて２０μｍ以下であった
Ｅ：２０μｍを超えた
Ｆ：エッジの鋭さを持つ線幅を有するパターンが得られなかった

【０３４９】

【表３】

	感光性樹脂組成物	保存安定性	イミド化率	破断伸び率	最小線幅パターンの解像性評価						
					200	300	400	500	600	700	800
実施例1	1	A	A	B	E	E	D	C	B	A	B
実施例2	2	A	B	C	B	A	A	A	B	B	C
実施例3	3	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例4	4	A	B	C	B	A	A	A	B	B	C
実施例5	5	A	B	C	E	E	D	C	B	A	B
実施例6	6	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例7	7	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例8	8	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例9	9	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例10	10	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例11	11	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B
実施例12	12	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B
実施例13	13	A	C	C	B	A	A	A	A	A	B
実施例14	14	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B
実施例15	15	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B
実施例16	16	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B
実施例17	17	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例18	18	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B
実施例19	19	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B
実施例20	20	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B
実施例21	21	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B
実施例22	22	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例23	23	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例24	24	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B
実施例25	25	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例26	26	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例27	27	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例28	28	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例29	29	B	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例30	30	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例31	31	B	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例32	32	B	A	A	B	A	A	A	A	A	B
実施例33	33	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例34	34	B	C	C	B	A	A	A	A	A	B
実施例35	35	B	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例36	36	B	C	C	B	A	A	A	A	A	B
実施例37	37	A	C	C	A	A	A	A	A	A	B
実施例38	38	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例39	39	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A
実施例40	40	B	A	A	B	B	B	A	A	A	A
実施例41	41	A	B	B	A	A	A	A	A	B	B
実施例42	42	A	B	B	C	B	A	A	A	A	B
実施例43	43	A	B	B	B	A	A	A	A	A	A
実施例44	44	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B
実施例45	45	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例46	46	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例47	47	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例48	48	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例49	49	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例50	50	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例51	51	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例52	52	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
実施例53	53	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
比較例1	R-1	B	D	E	E	D	C	C	B	B	C
比較例2	R-2	A	-	E	E	E	D	D	C	C	B

【０３５０】

「最小線幅パターンの解像性」の数値は露光エネルギーであり単位はｍＪ／ｃｍ^{2}である。各露光エネルギーにおけるパターンの解像性の評価結果を示している。

【０３５１】

上記の結果から、本発明に係る特定の熱塩基発生剤と複素環含有ポリマーの前駆体とを含有する感光性樹脂組成物は、保存安定性に優れかつ優れた環化率（イミド化率）を発揮することが分かった。また、要求に応じて、特定の熱塩基発生剤について、式（Ｎ１）のR^{N1}，R^{N2}を比較的炭素数の大きなアルキル基（特に環状構造のアルキル基）とすることにより、感光性樹脂組成物の硬化膜の破断伸びに優れたものとすることができることが分かった。さらに、必要な場合には、ラジカル重合性基を有するポリマー前駆体と組み合わせること等により、パターンの解像性に優れた感光性樹脂組成物の膜が得られることも分

かった。
【０３５２】
＜実施例１００＞
実施例１の感光性樹脂組成物を、細孔の幅が１．０μｍのフィルターを通して加圧濾過した後、銅薄層が形成された樹脂基板の表面にスピニング（３５００ｒｐｍ、３０秒）して塗布した。樹脂基板に塗布した感光性樹脂組成物を、１００℃で２分間乾燥した後、ステッパー（ニコン製、ＮＳＲ１５０５　ｉ６）を用いて露光した。露光はマスクを介して、波長３６５ｎｍで２００ｍＪ／ｃｍ^{2}の露光量で行った。露光の後、ベークを行い、シクロペンタノンで３０秒間現像し、ＰＧＭＥＡで２０秒間リンスし、パターンを得た。
【０３５３】
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。

フロントページの続き

(56)参考文献　特開２０１３－２０４０１９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１８／１５１１９５（WO，Ａ１）
特開２０１１－０６８８８８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０３Ｆ　７／００４ － ７／１８
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）