(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 6 月 22 日(22.06.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/104672 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01)　*G03F 7/038* (2006.01)
C08G 73/22 (2006.01)　*G03F 7/20* (2006.01)
G03F 7/037 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/087094

(22) 国際出願日: 2016 年 12 月 13 日(13.12.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-246498 2015 年 12 月 17 日(17.12.2015) JP

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

(72) 発明者: 川端　健志(KAWABATA Takeshi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 岩井　悠(IWAI Yu); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 渋谷　明規(SHIBUYA Akinori); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

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

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

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

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING HETEROCYCLE-CONTAINING POLYMER PRECURSOR, HETEROCYCLE-CONTAINING POLYMER PRECURSOR, AND USE FOR SAME

(54) 発明の名称 : 複素環含有ポリマー前駆体の製造方法、および複素環含有ポリマー前駆体、並びにその応用

(57) **Abstract**: A method for producing a rapidly cycle-forming heterocycle-containing polymer precursor; a heterocycle-containing polymer precursor; a composition; a cured film; a method for producing the cured film; and a semiconductor device. Provided is a method for producing a heterocycle-containing polymer precursor using a dicarboxylic acid or a dicarboxylic acid derivative and a diamine as raw materials. The method involves using a halogenating agent to halogenate the dicarboxylic acid or dicarboxylic acid derivative, followed by reacting the dicarboxylic acid or dicarboxylic acid derivative with the diamine, and also involves making adjustments such that the difference between the molar quantity of the halogenating agent and the molar quantity of water contained in the reaction system prior to reaction with the halogenating agent is no more than 2.10 times the total molar quantity of the raw material dicarboxylic acid and dicarboxylic acid derivative.

(57) 要約: 環化速度が速い複素環含有ポリマー前駆体の製造方法、ならびに、複素環含有ポリマー前駆体、組成物、硬化膜、硬化膜の製造方法および半導体デバイスの提供。　ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体とジアミンとを原料として用いる複素環含有ポリマー前駆体の製造方法であって、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した後、ジアミンと反応させることを含み、上記ハロゲン化剤のモル量とハロゲン化剤の反応前の反応系に含まれる水のモル量の差分が、原料のジカルボン酸およびジカルボン酸誘導体の合計モル量の２．１０倍以下となるように調整することを含む、複素環含有ポリマー前駆体の製造方法。

WO 2017/104672 A1

明　細　書

発明の名称 ：

複素環含有ポリマー前駆体の製造方法、および複素環含有ポリマー前駆体、並びにその応用

技術分野

[0001] 本発明は、複素環含有ポリマー前駆体の製造方法、複素環含有ポリマー前駆体、上記複素環含有ポリマー前駆体を含む組成物、上記組成物を硬化してなる硬化膜、硬化膜の製造方法ならびに半導体デバイスに関する。

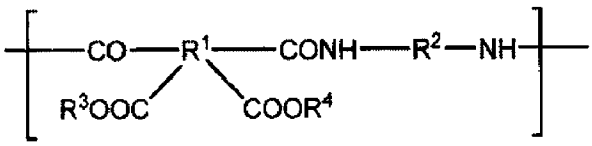
背景技術

[0002] ポリイミド樹脂などの環化して硬化する熱硬化性樹脂は、耐熱性及び絶縁性に優れるため、半導体デバイスの絶縁層などに用いられている。

また、ポリイミド樹脂は、溶媒への溶解性が低いため、環化反応前の前駆体（ポリイミド前駆体）の状態で使用し、基板などに適用した後、加熱してポリイミド前駆体を環化して硬化膜を形成することが行われている。

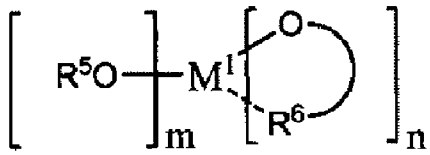
[0003] 例えば、特許文献１には、（ａ）下記一般式（１）で表される構造単位を有するポリイミド前駆体、及び（ｂ）下記一般式（２２）で表される金属錯体化合物を含む樹脂組成物。

[化1]



（式中、R^1は４価の有機基である。R^2は２価の有機基である。R^3及びR^4は、各々独立に水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、又は炭素炭素不飽和二重結合を有する１価の有機基である。）

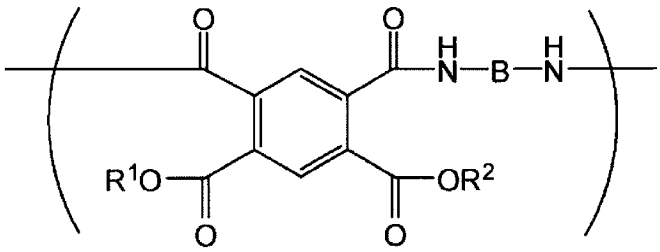
[化2]



（式中、M^1は、チタン及びジルコニウムから選択される金属原子である。ｍは、０～４までの整数であり、ｎは０～４までの整数であり、ｍとｎの和は４である。R^5は、各々独立に炭素数１～１８のアルキル基である。R^6は、各々独立に１価の有機基であり、上記１価の有機基は、水酸基、カルボニル基、及びアミノ基から選択されるM^1と配位結合可能な基を１以上を有する。）が記載されている。

[0004] また、特許文献２には、下記一般式（１）で表される構造単位を有するポリイミド前駆体と、２，４，６－トリメチルピリジニウム　ｐ－トルエンスルホナートとを含有する樹脂組成物。

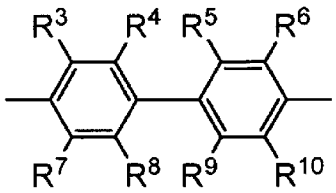
[化3]



(1)

（一般式（１）中、Ｂは、下記で表される２価の有機基である。R^1及びR^2は、それぞれ独立に、水素原子、又は１価の有機基である。）

[化4]



（式中、R^3～R^{10}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基、又はメチル基である。但し、R^3～R^{10}の少なくとも１つは、フッ素

原子、トリフルオロメチル基、又はメチル基である。）が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１４－１２２２７９号公報

特許文献2：特開２０１５－１０８０５３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記特許文献１や特許文献２を検討したところ、得られるポリイミド前駆体の環化速度が遅いことが分かった。

本発明はかかる課題を解決することを目的としたものであって、環化速度が速い複素環含有ポリマー前駆体の製造方法、ならびに、複素環含有ポリマー前駆体、組成物、硬化膜、硬化膜の製造方法および半導体デバイスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題のもと、本発明者が検討を行った結果、複素環含有ポリマー前駆体の製造において、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した後、ジアミンと反応させる工程で、ハロゲン化剤のモル量とハロゲン化剤の反応前の反応系に含まれる水のモル量の差分が、原料のジカルボン酸およびジカルボン酸誘導体の合計モル量の２．１０倍以下となるように調整することにより、上記課題を解決しうることを見出した。

具体的には、下記＜１＞により、好ましくは＜２＞～＜１７＞により、上記課題は解決された。

＜１＞ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体とジアミンとを原料として用いる複素環含有ポリマー前駆体の製造方法であって、

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した後、ジアミンと反応させることを含み、

前記ハロゲン化剤のモル量とハロゲン化剤の反応前の反応系に含まれる水のモル量の差分が、原料のジカルボン酸およびジカルボン酸誘導体の合計モル量の２．１０倍以下となるように調整することを含む、複素環含有ポリマー前駆体の製造方法。

＜２＞前記複素環含有ポリマー前駆体は、中和点のｐＨが５．０～９．０の範囲にある酸基の酸価が４．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である、＜１＞に記載の複素環含有ポリマー前駆体の製造方法。

＜３＞前記ハロゲン化剤の反応前の反応系の水分量を測定し、水分量に応じて、ハロゲン化剤の添加量を調整することを含む、＜１＞または＜２＞に記載の複素環含有ポリマー前駆体の製造方法。

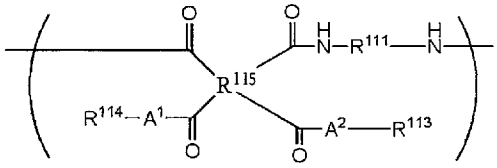
＜４＞ハロゲン化剤の添加前に、水を添加することを含む、＜１＞または＜２＞に記載の複素環含有ポリマー前駆体の製造方法。

＜５＞前記ハロゲン化剤のモル量が、原料のジカルボン酸およびジカルボン酸誘導体の合計モル量の２．００～２．１０倍である、＜１＞～＜４＞のいずれかに記載の複素環含有ポリマー前駆体の製造方法。

＜６＞前記複素環含有ポリマー前駆体が、下記式（２）で表される繰り返し単位または式（３）で表される繰り返し単位を含む、＜１＞～＜５＞のいずれかに記載の複素環含有ポリマー前駆体の製造方法；

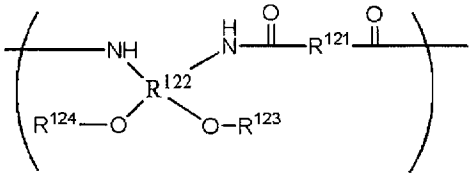
式（２）

[化5]



式（３）

[化6]



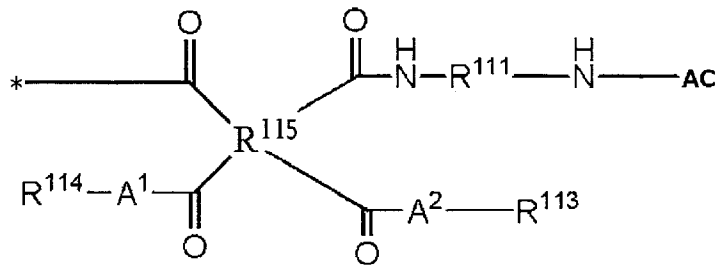
式（２）中、A^1およびA^2は、それぞれ独立に酸素原子またはＮＨを表し、R^{111}は、２価の有機基を表し、R^{115}は、４価の有機基を表し、R^{113}およびR^{114}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表す；

式（３）中、R^{121}は、２価の有機基を表し、R^{122}は、４価の有機基を表し、R^{123}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。

＜７＞前記複素環含有ポリマー前駆体に含まれる、下記式（２－２）で表される末端基および式（３－２）で表される末端基の合計数が、全繰り返し単位の合計数の２．５％以下である、＜１＞～＜６＞のいずれかに記載の複素環含有ポリマー前駆体の製造方法；

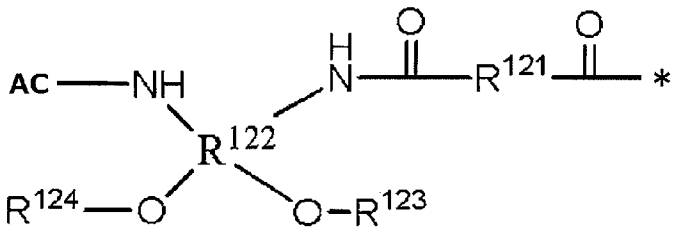
式（２－２）

[化7]



式（３－２）

[化8]



式（２－２）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価の有機基を表し、ＡＣは中和点のｐＨが５．０～９．０の範囲にある酸基を示し、＊はポリイミド前駆体の主鎖との結合位置を示す；

式（３－２）中、R^{121}は、２価の有機基を表し、R^{122}は、４価の有機基を表し、R^{123}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、ＡＣは中和点のｐＨが５．０～９．０の範囲にある酸基を示し、＊はポリベンゾオキサゾール前駆体の主鎖との結合位置を示す。

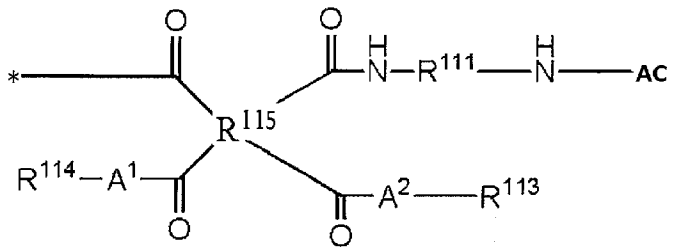
＜８＞前記複素環含有ポリマー前駆体の重量平均分子量が、２０，０００～３０，０００である、＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の複素環含有ポリマー前駆体の製造方法。

＜９＞ポリイミド前駆体材料およびポリベンゾオキサゾール前駆体材料から選択される、複素環含有ポリマー前駆体であって、中和点のｐＨが５．０～９．０の範囲にある酸基の酸価が４．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である、複素環含有ポリマー前駆体。

＜１０＞前記複素環含有ポリマー前駆体に含まれる、下記式（２－２）で表される末端基および式（３－２）で表される末端基の合計数が、全繰り返し単位の合計数の２．５％以下である、＜９＞に記載の複素環含有ポリマー前駆体；

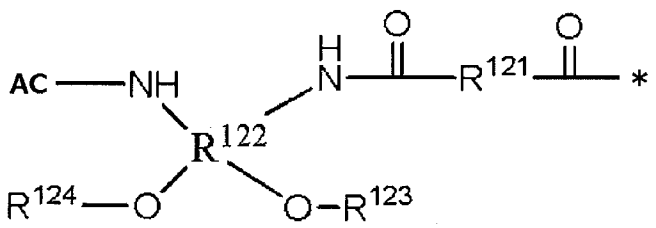
式（２－２）

[化9]



式（３－２）

[化10]



式（２－２）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価の有機基を表し、ＡＣは中和点のｐＨが５．０～９．０の範囲にある酸基を示し、＊はポリイミド前駆体の主鎖との結合位置を示す；

式（３－２）中、R^{121}は、２価の有機基を表し、R^{122}は、４価の有機基を表し、R^{123}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、ＡＣは中和点のｐＨが５．０～９．０の範囲にある酸基を示し、＊はポリベンゾオキサゾール前駆体の主鎖との結合位置を示す。

＜１１＞前記複素環含有ポリマー前駆体の重量平均分子量が、２０，０００～３０，０００である、＜９＞または＜１０＞に記載の複素環含有ポリマー前駆体。

＜１２＞＜９＞～＜１１＞のいずれかに記載の複素環含有ポリマー前駆体を含む組成物。

＜１３＞さらに、光重合開始剤を含む、＜１２＞に記載の組成物。

＜１４＞＜１２＞または＜１３＞に記載の組成物を硬化してなる硬化膜。

＜１５＞再配線層用層間絶縁膜である、＜１４＞に記載の硬化膜。

＜１６＞＜１２＞または＜１３＞に記載の組成物を基板に適用する工程と、基板に適用された組成物を硬化する工程とを含む硬化膜の製造方法。

＜１７＞＜１４＞または＜１５＞に記載の硬化膜を有する半導体デバイス。

発明の効果

[0008] 本発明により、環化速度が速い複素環含有ポリマー前駆体の製造方法、ならびに、複素環含有ポリマー前駆体、組成物、硬化膜、硬化膜の製造方法および半導体デバイスを提供可能になった。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]半導体デバイスの一実施形態の構成を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に記載する本発明における構成要素の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

本明細書における基（原子団）の表記に於いて、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ものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本明細書において、「活性光線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（ＥＵＶ光）、Ｘ線、電子線等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線または放射線を意味する。本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、Ｘ線、ＥＵＶ光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

本明細書において、「～」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下限値および上限値として含む範囲を意味する。

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」の双方、または、いずれかを表し、「（メタ）アリル」は、「アリル」および「メタアリル」の双方、または、いずれかを表し、「（メタ）アクリル」は、「アクリル」および「メタクリル」の双方、または、いずれかを表し、「（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」の双方、または、いずれかを表す。

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、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

本明細書において、固形分濃度とは、組成物の総質量に対する、溶媒を除く他の成分の質量の質量百分率である。また、固形分濃度は、特に述べない限り２５℃における濃度をいう。

本明細書において、重量平均分子量（Ｍｗ）は、特に述べない限り、ＧＰＣ測定によるポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量（Ｍｗ）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、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。溶離液は特に述べない限り、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、検出は特に述べない限り、ＵＶ線（紫外線）の波長２５４ｎｍ検出器を使用したものとする。

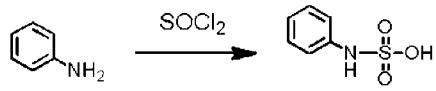
[0011] 本発明の複素環含有ポリマー前駆体の製造方法は、ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体とジアミンとを原料として用いる複素環含有ポリマー前駆体の製造方法であって、ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体を、ハロゲン化剤を用いてハロゲン化した後、ジアミンと反応させることを含み、上記ハロゲン化剤のモル量とハロゲン化剤の反応前の反応系に含まれる水のモル量の差分が、原料のジカルボン酸およびジカルボン酸誘導体の合計モル量の２．１０倍以下となるように調整することを特徴とする。このような構成とすることにより、環化速度が速い複素環含有ポリマー前駆体が得られる。さらに、同じ合成法で複数回に分けて合成したとき、環化時間が一定の複素環含有ポリマー前駆体が得られる。

[0012] この理由は定かではないが、以下の通りであると考えられる。

本発明の製造方法では、原料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した後、ジアミンと反応させるが、ハロゲン化剤の量に対し、反応液中の水の量が少ないと未反応のハロゲン化剤が多くなる。

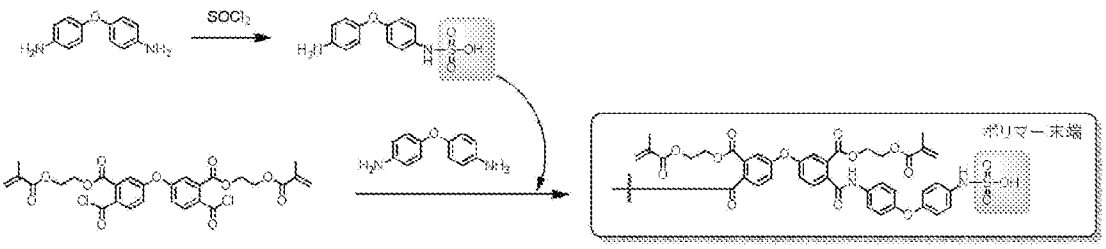
ここで、「Chemische Berichte, 1910 , vol. 43, p. 3297」に記載されているとおり、例えば、アミン存在下で、$SOCl_2$が存在すると、以下の反応が生じる。

[化11]



[0013] すなわち、複素環含有ポリマー前駆体の製造においても、例えば、以下のような副反応が起きることが推測される。

[化12]



[0014] ここで、イミド化等の環化反応は加熱することで進行するが、塩基条件で促進され、酸性条件で阻害される。すなわち、上記のようにポリマー末端に強酸の酸基（例えば、中和点のｐＨが５．０～９．０の範囲にある酸基）が結合すると、阻害されやすくなり、環化速度が遅くなると推定される。本発明では、上記ハロゲン化剤のモル量とハロゲン化剤の反応前の反応系に含まれる水のモル量の差分が、原料のジカルボン酸およびジカルボン酸誘導体の合計モル量の２．１０倍以下となるように調整することにより、ポリマー末端への強酸の結合を抑制可能になったと推定される。例えば、本発明の製造方法で得られる複素環含有ポリマー前駆体は、中和点のｐＨが５．０～９．０の範囲にある酸基の酸価を４．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下とすることができる。

また、反応系における水分量は、種々の要因に左右されやすい。同じ合成法で複数回に分けて合成しても、製造回によって、環化速度にばらつきが生じることがある。しかしながら、本発明では、上記調整により、複数回に分けて複素環含有ポリマー前駆体材料を製造しても、無用な副反応が進行しにくくなり、環化速度が一定の複素環含有ポリマー前駆体材料が得られるようになったと推定される。

[0015] 以下、本発明の複素環含有ポリマー前駆体材料の製造方法について、詳細に説明する。

本発明の製造方法は、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ることを含む。ハロゲン化剤の添加されるモル量とハロゲン化剤の反応前の反応系に含まれる水のモル量の差分（以下、「ハロゲン化剤と水のモル量の差分」ということがある）は、原料のジカルボン酸およびジカルボン酸誘導体の合計モル量（以下、「原料ジカルボン酸等のモル量」ということがある）の２．１０倍以下となるように調整することが好ましい。ハロゲン化剤と水のモル量の差分／原料ジカルボン酸等のモル量の上限値は、２．０５以下が好ましく、２．００以下がより好ましく、１．９７以下とすることもできる。ハロゲン化剤と水のモル量の差分／原料ジカルボン酸等のモル量の下限値は、特に定めるものではないが、１．９０以上が好ましく、１．９５以上がより好ましい。

ハロゲン化剤の反応前の反応系とは、本発明の複素環含有ポリマー前駆体の合成反応の系において、ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体にハロゲン化剤を反応させる段階より前の段階における反応系をいう。

本発明において、後述する実施例で示すように、ジカルボン酸誘導体（例えば、ジカルボン酸二無水物）が原料として添加され、ジカルボン酸に変換された後、ジアミンと反応させる場合、ジカルボン酸誘導体は実質的に１００モル％がジカルボン酸に変換される。すなわち、「原料のジカルボン酸およびジカルボン酸誘導体の合計モル量」は、ジカルボン酸誘導体のモル量とみなしてよい。

[0016] 本発明で、ハロゲン化剤と水のモル量の差分を、原料ジカルボン酸等のモル量の２．１０倍以下となるように調整する方法は、特に定めるものではなく公知の方法を採用できる。

上記調整方法の第一の実施形態としては、ハロゲン化剤の反応前の反応系の水分量を測定し、水分量に応じて、ハロゲン化剤の添加量を調整することが例示される。ここで、複素環含有ポリマー前駆体材料を複数回に分けて製

造する場合、水分量の測定は、製造回毎に行っても良いが、工業的に生産する場合など、反応槽の調整や外部環境の制御が整った後は、水分量の測定を適宜省略することもできる。

上記調整方法の第二の実施形態としては、ハロゲン化剤の添加前に、水を添加することが例示される。本実施形態においても、水を添加する前に、ハロゲン化剤の反応前の反応系の水分量を測定し、水分量に応じて、水を添加することが好ましい。

水分量の測定方法は、後述する実施例に記載の方法で測定される。実施例で使用する機器等が廃版等により入手困難な場合、他の同等の性能を有する機器等を使用することができる。

[0017] 本発明では、上記調整後、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した後、ジアミンと反応させる。

本発明では、反応系に添加されるハロゲン化剤のモル量が、原料ジカルボン酸等のモル量の２．００～２．１０倍であることが好ましい。このような範囲とすることにより、未反応のハロゲン化剤を少なくできる。本発明では、ハロゲン化剤のモル量／原料ジカルボン酸等のモル量の下限値は、２．０２以上であってもよい。また、ハロゲン化剤のモル量／原料ジカルボン酸等のモル量の上限値は、２．０９以下であることが好ましく、２．０７以下とすることもできる。

ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体と、ハロゲン化剤の反応温度は、－５０～１０℃であることが好ましく、反応時間は、３０分～４時間であることが好ましい。

尚、本発明ではジカルボン酸誘導体が直接にハロゲン化剤と反応しても良いが、ジカルボン酸誘導体をジカルボン酸または他のジカルボン酸誘導体に変換してからハロゲン化剤と反応させる場合も含む趣旨である。

[0018] 本発明では、ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体をハロゲン化した後、ジアミンと反応させる。

本発明では、反応系に添加される、原料であるジカルボン酸またはジカル

ボン酸誘導体とジアミンが１：１．８～１：２．２のモル比であることが好ましく、１：１．９～１：　２．１のモル比であることがより好ましい。このような範囲とすることにより、本発明の効果がより効果的に発揮される。

ハロゲン化したジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体と、ジアミンの反応温度は、－５０～１０℃であることが好ましく、反応時間は、３０分～４時間であることが好ましい。

[0019] ＜ハロゲン化剤＞

本発明で用いるハロゲン化剤は、ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体をハロゲン化する物であれば特に定めるものではないが、塩化物が好ましく、$SOCl_2$、塩化オキサリル、塩化ホスホリル、塩化スルフリル、三塩化リンおよび五塩化リンが例示され、$SOCl_2$がより好ましい。

ハロゲン化剤は１種のみ用いても良いし、２種以上用いても良い。

[0020] ＜ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体＞

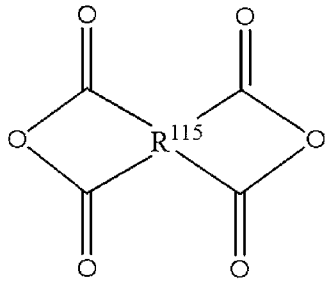
本発明では、複素環含有ポリマー前駆体の原料として、ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体を用いる。ジカルボン酸誘導体とは、ジカルボン酸から誘導される化合物をいい、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸テトラエステルおよびジカルボン酸ジエステルが例示される。

＜＜ポリイミド前駆体材料を製造する場合＞＞

ポリイミド前駆体材料を製造する場合、本発明で用いるジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体としては、テトラカルボン酸二無水物が好ましい。ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体は、１種のみ用いても良いし、２種以上用いても良い。

テトラカルボン酸二無水物は、下記式（０）で表されることが好ましい。

[化13]



（Ｏ）

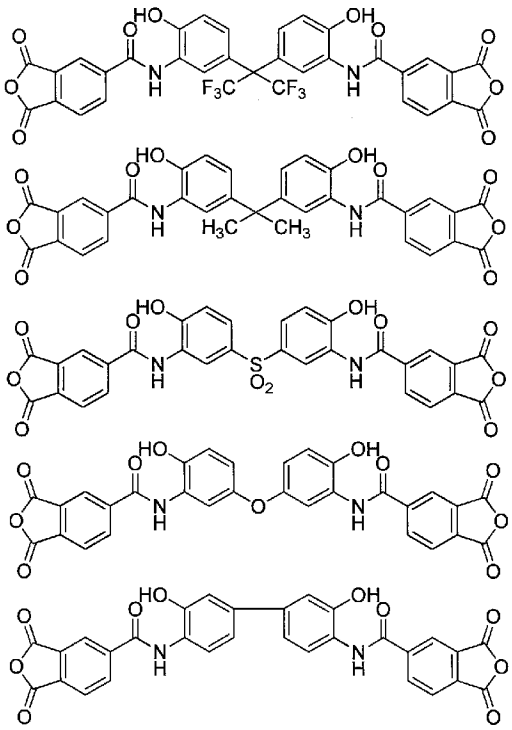
式（Ｏ）中、Ｒ[115]は、４価の有機基を表す。Ｒ[115]の好ましい範囲は後述する式（２）におけるＲ[115]と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0021] 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、および、これらの炭素数１～６のアルキル誘導体ならびに炭素数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。

[0022] 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。

[化14]



[0023] ＜＜ジカルボン酸への変換＞＞

テトラカルボン酸二無水物は、通常、ハロゲン化する前に、ジカルボン酸ジエステルに変換することが好ましい。具体的には、テトラカルボン酸二無水物に下記式（Ｑ）で表される化合物を反応させてジカルボン酸に変換して用いることが好ましい。

式（Ｑ）

HA^3-R^{113}

式（Ｑ）において、A^3は酸素原子またはＮＨを表し、R^{113}は、１価の有機基を表す。

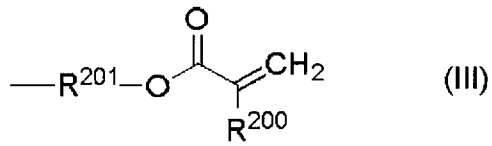
A^3は酸素原子が好ましい。

R^{113}としての有機基は、後述する式（２）のR^{113}と同義である。本発明では特に、R^{113}が重合性基を有することが好ましい。

重合性基とは、活性光線、放射線、ラジカル、酸、または塩基の作用により、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、アルコキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アシルオキシメチル基、エポキシ基、オキセタニル基、ベンゾオキサゾリル基、ブロックイソシアネート基、メチロール基、アミノ基が挙げられる。複素環含有ポリマー前駆体が有する重合性基としては、エチレン性不飽和結合を有する基が好ましい。

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

[0024] [化15]



(III)

[0025] 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。

式（ＩＩＩ）において、R^{201}は、炭素数２～１２のアルキレン基、－CH_2ＣＨ（ＯＨ）CH_2－または炭素数４～３０のポリオキシアルキレン基を表す。

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。

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。

[0026] 式（Ｑ）で表される化合物の具体例としては、２－ヒドロキシエチルメタ

クリレート、アリルアルコールおよびパラヒドロキシスチレン等が例示される。テトラカルボン酸二無水物と式（Ｑ）で表される化合物を反応させる際のモル比率は、１：１．８～１：２．２であることが好ましく、１：１．９～１：２．１であることがより好ましい。

テトラカルボン酸二無水物と式（Ｑ）で表される化合物の反応温度は、２０～１００℃が好ましく、反応時間は１～２０時間が好ましい。

[0027] ＜＜ポリベンゾオキサゾール前駆体材料を製造する場合＞＞

ポリベンゾオキサゾール前駆体材料を製造する場合、本発明で用いるジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体としては、ジカルボン酸が好ましい。ジカルボン酸は、１種のみ用いても良いし、２種以上用いても良い。

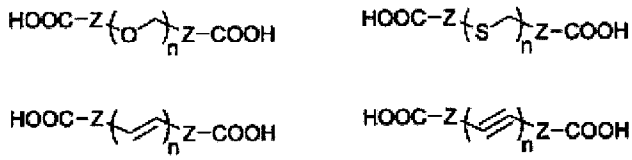
[0028] ジカルボン酸としては、脂肪族基を含むジカルボン酸および芳香族基を含むジカルボン酸が好ましく、芳香族基を含むジカルボン酸がより好ましい。

脂肪族基を含むジカルボン酸としては、直鎖または分岐（好ましくは直鎖）の脂肪族基を含むジカルボン酸が好ましく、直鎖または分岐（好ましくは直鎖）の脂肪族基と２つのＣＯＯＨからなるジカルボン酸がより好ましい。直鎖または分岐（好ましくは直鎖）の脂肪族基の炭素数は、２～３０であることが好ましく、２～２５であることがより好ましく、３～２０であることがさらに好ましく、４～１５であることが特に好ましく、５～１０であることが一層好ましい。直鎖の脂肪族基はアルキレン基であることが好ましい。

直鎖の脂肪族基を含むジカルボン酸としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、エチルマロン酸、イソプロピルマロン酸、ジ－ｎ－ブチルマロン酸、スクシン酸、テトラフルオロスクシン酸、メチルスクシン酸、２，２－ジメチルスクシン酸、２，３－ジメチルスクシン酸、ジメチルメチルスクシン酸、グルタル酸、ヘキサフルオログルタル酸、２－メチルグルタル酸、３－メチルグルタル酸、２，２－ジメチルグルタル酸、３，３－ジメチルグルタル酸、３－エチル－３－メチルグルタル酸、アジピン酸、オクタフルオロアジピン酸、３－メチルアジピン酸、ピメリン酸、２，２，６，６－テトラメチルピメリン酸、スベリン酸、ドデカフルオロスベリン酸、アゼライン酸、セバ

シン酸、ヘキサデカフルオロセバシン酸、１，９－ノナン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、エイコサン二酸、ヘンエイコサン二酸、ドコサン二酸、トリコサン二酸、テトラコサン二酸、ペンタコサン二酸、ヘキサコサン二酸、ヘプタコサン二酸、オクタコサン二酸、ノナコサン二酸、トリアコンタン二酸、ヘントリアコンタン二酸、ドトリアコンタン二酸、ジグリコール酸、さらに下記式で表されるジカルボン酸等が挙げられる。

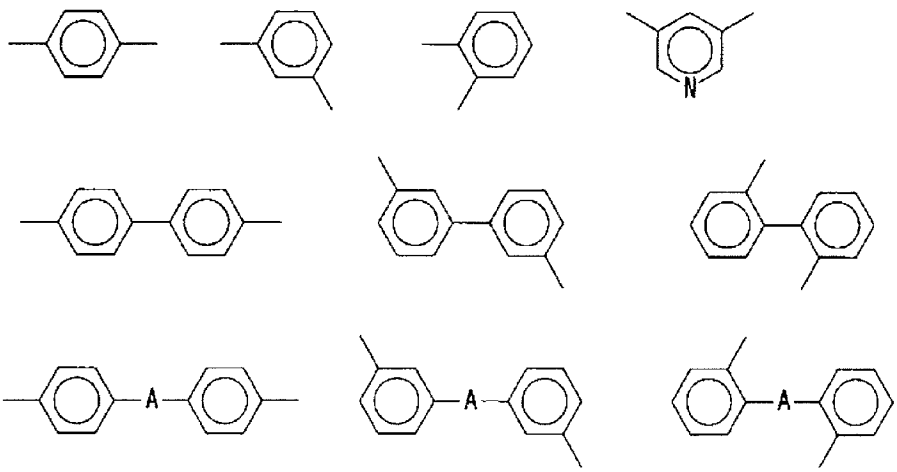
[0029] [化16]



（式中、Ｚは炭素数１～６の炭化水素基であり、ｎは１～６の整数である。）

[0030] 芳香族基を含むジカルボン酸としては、以下の芳香族基を有するジカルボン酸が好ましく、以下の芳香族基と２つのＣＯＯＨのみからなるジカルボン酸がより好ましい。

[0031] [化17]



式中、Ａは－CH_2－、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2－、－ＣＯ－、－ＮＨＣＯ－、－Ｃ（CF_3）$_2$－、および、－Ｃ（CH_3）$_2$－からなる群から選択される

２価の基を表す。

[0032] 芳香族基を含むジカルボン酸の具体例としては、４，４’－カルボニル二安息香酸および４，４’－ジカルボキシジフェニルエーテル、テレフタル酸が好ましい。

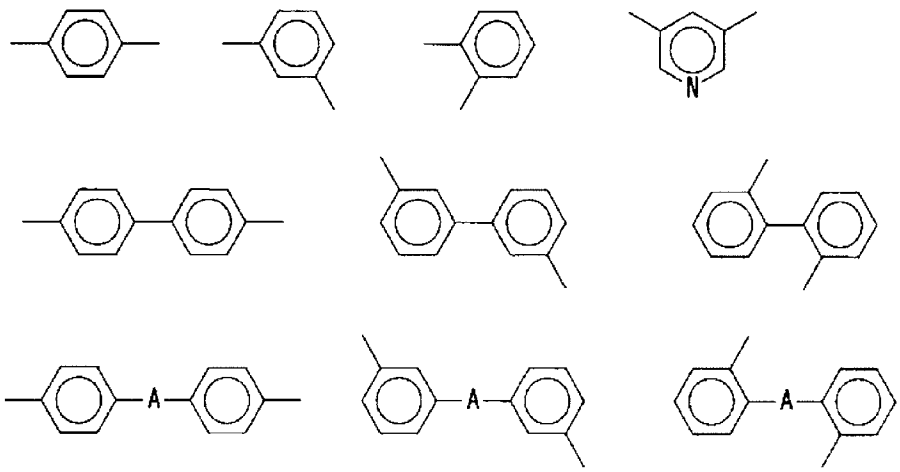
[0033] ＜ジアミン＞

＜＜ポリイミド前駆体材料を製造する場合＞＞

ポリイミド前駆体材料を製造する場合、本発明で用い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種のみ用いても良いし、２種以上用いても良い。

具体的には、炭素数２～２０の直鎖または分岐の脂肪族基、炭素数６～２０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を含むジアミンであることが好ましく、炭素数６～２０の芳香族基からなる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。

[0034] [化18]



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－、－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。

[0035] 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；ｍ－およびｐ－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、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

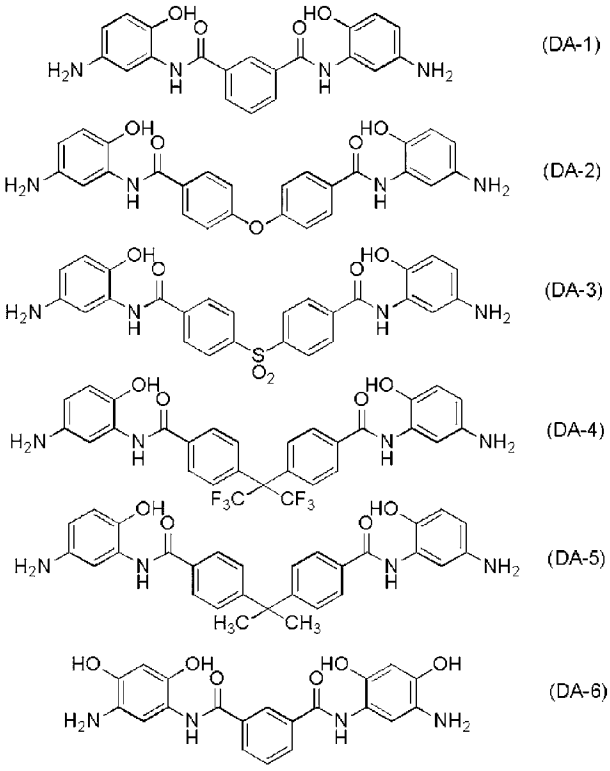
ン、ビス［４－（２－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、９，１０－ビス（４－アミノフェニル）アントラセン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェニル）ベンゼン、３，３’－ジエチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノオクタフルオロビフェニル、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）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、２，４－および２，５－ジアミノクメン、２，５－ジメチル－ｐ－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－ｐ－フェニレンジアミン、２，４，６－トリメチル－ｍ－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、ジアミノアントラキノン、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、ｐ－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。

[0036] また、下記に示すジアミン（ＤＡ－１）～（ＤＡ－１８）も好ましい。

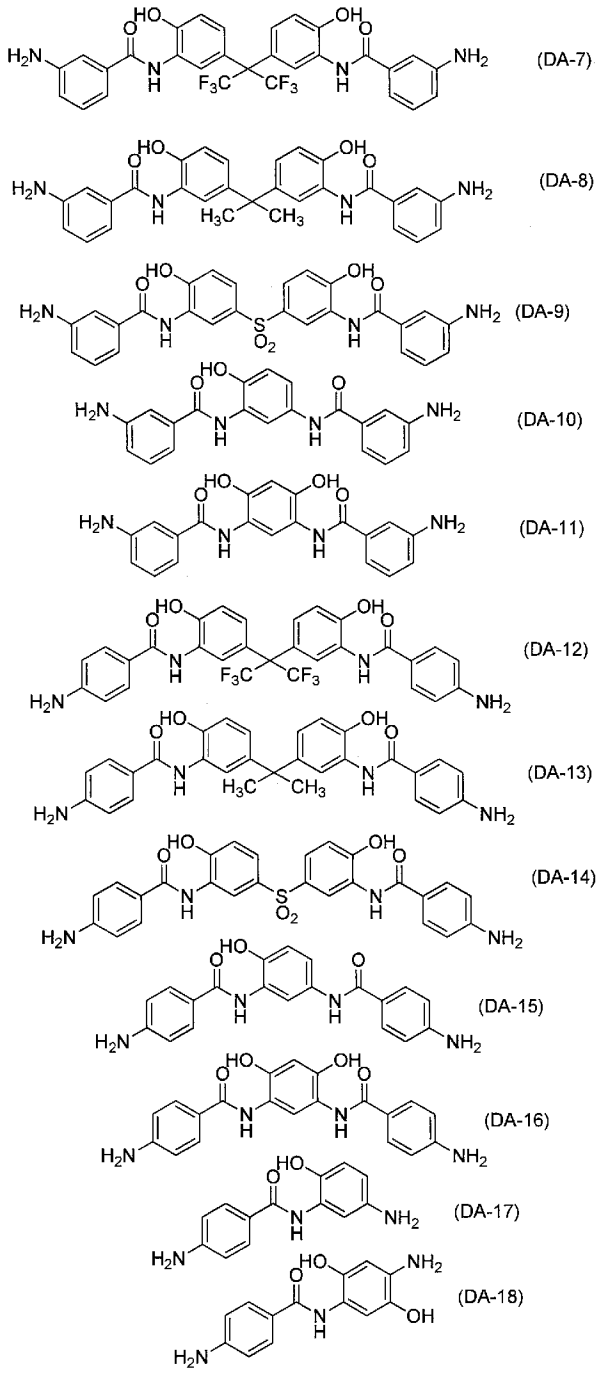
[0037]

[化19]



[0038]

[化20]

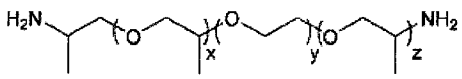


[0039] また、少なくとも２つ以上のアルキレングリコール単位を主鎖にもつジアミンも好ましい例として挙げられる。好ましくは、エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖のいずれかまたは両方を一分子中にあわせて２つ以上含むジアミン、より好ましくは芳香環を含まないジアミンである。具体例としては、ジェファーミン（登録商標）ＫＨ－５１１、ジェファーミン（登

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（株）製）、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、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－アミンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

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。

[0040] [化21]



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

[0041] 上記において、ｘ、ｙ、ｚは平均値である。

[0042] ＜＜ポリベンゾオキサゾール前駆体材料を製造する場合＞＞

ポリベンゾオキサゾール前駆体材料を製造する場合、本発明で用いるジアミンとしては、下記式（Ａ）で表されるビスアミノフェノール誘導体であることが好ましい。

$Ar(NH_2)_2(OH)_2$ ・・・（Ａ）

式中、Ａｒは芳香族基である。

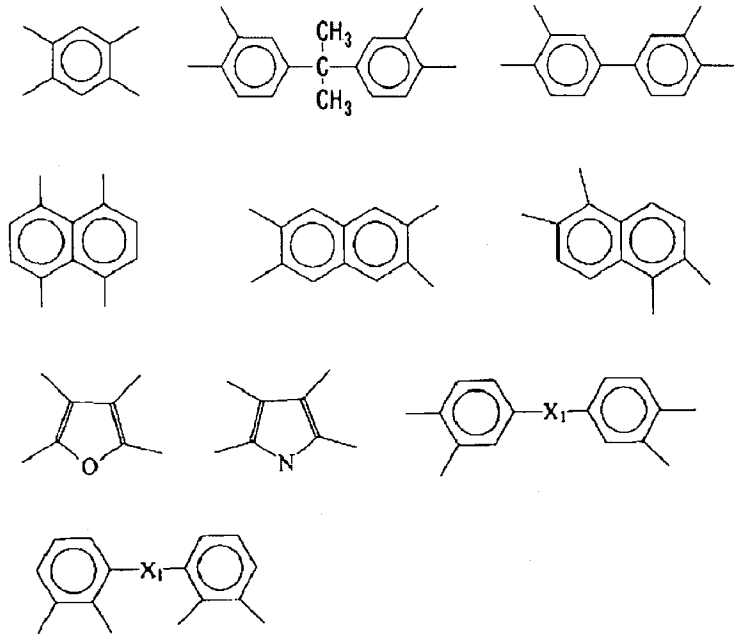
ジアミンは１種のみ用いても良いし、２種以上用いても良い。

[0043] 上記式（Ａ）のビスアミノフェノール誘導体としては、例えば、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシビフェニル、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジヒドロキシビフェニル、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス－（３－アミノ－４-ヒドロキシフェニル）メタン、２，２－ビス－（３－アミノ－４-ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス－（３－アミノ－４-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス－（４－アミノ－３－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス－（４－アミノ－３-ヒドロキシフェニル）メタン、２，２－ビス－（４－アミノ－３-ヒドロキシフェニル）プロパン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジヒドロキシベンゾフェノン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、１，４－ジアミノ－２，５－ジヒドロキシベンゼン、１，３－ジアミノ－２，４－ジヒドロキシベンゼン、１，３－ジアミノ－４，６－ジヒドロキシベンゼンなどが挙げられる。これらのビスアミノフェノール誘導体は単独あるいは混合して使用してもよい。

[0044] 式（Ａ）で表されるビスアミノフェノール誘導体のうち、下記芳香族基を有するビスアミノフェノール誘導体が好ましい。

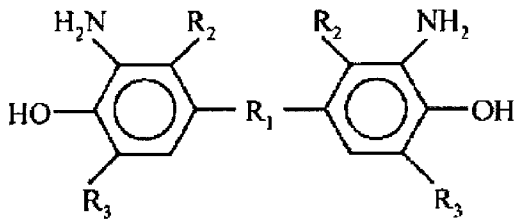
[0045]

[化22]



式中、X_1は－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－ＣＨ$_2$－、－ＳＯ$_2$－、または、－ＮＨＣＯ－を表す。また、上記構造において、式（Ａ）の構造中に含まれる－ＯＨと－ＮＨ$_2$とは下記構造のように互いにオルト位（隣接位）に結合する。

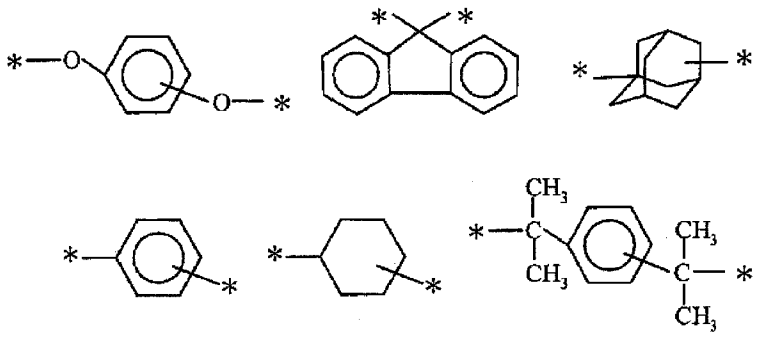
[0046] [化23]



（Ａ－ｓ）

[0047] 式（Ａ－ｓ）中、R_1は、水素原子、アルキレン、置換アルキレン、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ$_2$－、－ＣＯ－、－ＮＨＣＯ－、単結合、又は下記式（Ａ－ｓｃ）の群から選ばれる有機基である。R_2は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、環状のアルキル基のいずれかであり、同一でも異なっても良い。R_3は水素原子、直鎖または分岐のアルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、環状のアルキル基のいずれかであり、同一でも異なっても良い。

[0048] [化24]



（Ａ－ｓｃ）

（式（Ａ－ｓｃ）中、＊は上記式（Ａ－ｓ）で示されるビスアミノフェノール誘導体のアミノフェノール基の芳香環に結合する部位を示す。）

[0049] 上記式（Ａ－ｓ）中、フェノール性水酸基のオルソ位、すなわち、R_3にも置換基を有することが、アミド結合のカルボニル炭素と水酸基の距離をより接近させると考えられ、低温で硬化した際に高環化率になる効果が更に高まる点で、特に好ましい。

[0050] また、上記式（Ａ－ｓ）中、R_2がアルキル基であり、且つR_3がアルキル基であることが、ｉ線に対する高透明性と低温で硬化した際に高環化率であるという効果を維持しながら、アルカリ水溶液を現像液に用いる場合に十分な溶解性を持ち、バランスに優れるポリベンゾオキサゾール前駆体が得られる点で、特に好ましい。

[0051] また、上記式（Ａ－ｓ）中、R_1がアルキレン又は置換アルキレンであることが、更に好ましい。R_1に係るアルキレン及び置換アルキレンの具体的な例としては、－CH_2－、－CH（CH_3）－、－C（CH_3）$_2$－、－CH（CH_2CH_3）－、－C（CH_3）（CH_2CH_3）－、－C（CH_2CH_3）（CH_2CH_3）－、－CH（$CH_2CH_2CH_3$）－、－C（CH_3）（$CH_2CH_2CH_3$）－、－CH（CH（CH_3）$_2$）－、－C（CH_3）（CH（CH_3）$_2$）－、－CH（$CH_2CH_2CH_2CH_3$）－、－C（CH_3）（$CH_2CH_2CH_2CH_3$）－、－CH（CH_2CH（CH_3）$_2$）－、－C（CH_3）（CH_2CH（CH_3）$_2$）－、－CH（$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$）－、－C（CH_3）（$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$）－、－CH（$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$）－、－C（CH_3）（CH_2C

$H_2CH_2CH_2CH_2CH_3$）－等が挙げられるが、その中でも－CH_2－、－CH（CH_3）－、－C（CH_3）$_2$－が、ｉ線に対する高透明性と低温で硬化した際の高環化率であるという効果を維持しながら、アルカリ水溶液だけでなく溶媒に対しても十分な溶解性を持つ、バランスに優れるポリベンゾオキサゾール前駆体を得ることができる点で、より好ましい。

[0052] 上記式（Ａ－ｓ）で示されるビスアミノフェノール誘導体の製造方法としては、例えば、特開２０１３－２５６５０６号公報の段落００８５～００９４および実施例１（段落０１８９～０１９０）を参考にすることができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0053] 上記式（Ａ－ｓ）で示されるビスアミノフェノール誘導体の構造の具体例としては、特開２０１３－２５６５０６号公報の段落００７０～００８０に記載のものが挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。もちろん、これらに限定されるものではないことは言うまでもない。

[0054] ＜反応溶媒＞

本発明の複素環含有ポリマー前駆体の製造方法では、反応に際し、有機溶媒を用いることが好ましい。有機溶媒は１種でもよいし、２種以上でもよい。

有機溶媒としては、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。

[0055] ＜末端封止剤＞

本発明の複素環含有ポリマー前駆体の製造方法では、保存安定性をより向上させるため、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物などの末端封止剤で、末端を封止することが好ましい。これらのうち、モノアミンを用いることがより好ましく、モノアミンの好ましい化合物としては、アニリン、２－エチニルアニリン、３－エチニルアニリン、４－エチニルアニリン、５－アミノ－８－ヒドロキシキノリン、１－ヒドロキシ－７－アミノナフタレン、１－ヒドロキシ－６－アミノナフタレン

、１－ヒドロキシ－５－アミノナフタレン、１－ヒドロキシ－４－アミノナフタレン、２－ヒドロキシ－７－アミノナフタレン、２－ヒドロキシ－６－アミノナフタレン、２－ヒドロキシ－５－アミノナフタレン、１－カルボキシ－７－アミノナフタレン、１－カルボキシ－６－アミノナフタレン、１－カルボキシ－５－アミノナフタレン、２－カルボキシ－７－アミノナフタレン、２－カルボキシ－６－アミノナフタレン、２－カルボキシ－５－アミノナフタレン、２－アミノ安息香酸、３－アミノ安息香酸、４－アミノ安息香酸、４－アミノサリチル酸、５－アミノサリチル酸、６－アミノサリチル酸、２－アミノベンゼンスルホン酸、３－アミノベンゼンスルホン酸、４－アミノベンゼンスルホン酸、３－アミノ－４，６－ジヒドロキシピリミジン、２－アミノフェノール、３－アミノフェノール、４－アミノフェノール、２－アミノチオフェノール、３－アミノチオフェノール、４－アミノチオフェノールなどが挙げられる。これらを２種以上用いてもよく、複数の末端封止剤を反応させることにより、複数の異なる末端基を導入してもよい。

[0056] ＜固体析出＞

本発明の製造方法は、さらに、複素環含有ポリマー前駆体を析出する工程を含んでいても良い。具体的には、反応液中の複素環含有ポリマー前駆体を、水中に沈殿させ、テトラヒドロフラン等の複素環含有ポリマー前駆体が可溶な溶媒に溶解させることによって、固体析出することができる。

その後、複素環含有ポリマー前駆体を乾燥して、粉末状の複素環含有ポリマー前駆体を得ることができる。

[0057] ＜複素環含有ポリマー前駆体の好ましい構造＞

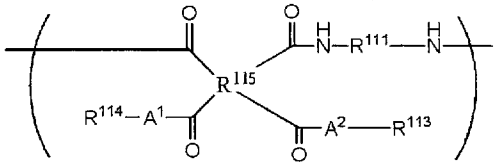
本発明の製造方法で得られる複素環含有ポリマー前駆体は、上述のとおり、ポリイミド前駆体材料およびポリベンゾオキサゾール前駆体材料から選択される。以下、これらの前駆体材料の好ましい範囲について述べる。

[0058] ＜＜ポリイミド前駆体材料＞＞

本発明の製造方法で得られるポリイミド前駆体材料は、下記式（２）で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。

式（２）

[化25]



式（２）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。

[0059] 式（２）におけるA^1およびA^2は、酸素原子またはＮＨが好ましく、酸素原子がより好ましい。

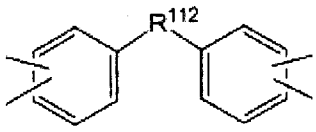
式（２）におけるR^{111}は、２価の有機基を表す。２価の有機基としては、直鎖または分岐の脂肪族基、環状の脂肪族基および芳香族基を含む基が例示され、炭素数２～２０の直鎖または分岐の脂肪族基、炭素数６～２０の環状の脂肪族基、炭素数６～２０の芳香族基、または、これらの組み合わせからなる基が好ましく、炭素数６～２０の芳香族基がより好ましい。

これらの好ましい範囲は、上記ポリイミド前駆体材料の製造に用いるジアミンの残基である。

[0060] 式（２）におけるR^{115}は、４価の有機基を表す。４価の有機基としては、芳香環を含む４価の有機基が好ましく、下記式（５）または式（６）で表される基がより好ましい。

式（５）

[化26]

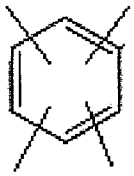


式（５）中、R^{112}は、単結合、または、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の炭化水素基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－SO_2－、－ＮＨＣＯ－ならびに、これらの組み合わせから選択される基であることが好ま

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－、－ＣＯ－、－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－、－Ｃ（CF_3）$_2$－、－Ｃ（CH_3）$_2$－、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－および－SO_2－からなる群から選択される２価の基がさらに好ましい。

[0061] 式（６）

[化27]



[0062] R^{115}は、具体的には、上記テトラカルボン酸二無水物から無水物基の除去後に残存するテトラカルボン酸残基などが挙げられる。

[0063] アルカリ現像液への溶解度の観点からは、R^{111}とR^{115}の少なくとも一方にＯＨ基を有することが好ましい。より具体的には、R^{111}として、上記の式（Ａ）のビスアミノフェノール誘導体の残基が挙げられる。

[0064] 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重合性基であることが好ましい。重合性基としては、上述した式（Ｑ）で表される化合物が有していて良いる重合性基と同義であり、好ましい範囲も同様である。本発明では、R^{113}およびR^{114}の少なくとも一方は重合性基であることが好ましく、R^{113}およびR^{114}の両方が重合性基であることがより好ましい。

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。

[0065] 水性現像液への溶解度の観点からは、R^{113}またはR^{114}は、水素原子または１価の有機基であってもよい。１価の有機基としては、アリール基を構成する炭素に結合している１、２または３つの、好ましくは１つの酸性基を有する、芳香族基およびアラルキル基などが挙げられる。具体的には、酸性基を有する炭素数６～２０の芳香族基、酸性基を有する炭素数７～２５のアラルキ

ル基が挙げられる。より具体的には、酸性基を有するフェニル基および酸性基を有するベンジル基が挙げられる。酸性基は、ＯＨ基が好ましい。

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。

[0066] 有機溶媒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。

アルキル基の炭素数は１～３０が好ましい。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、及び２－エチルヘキシル基が挙げられる。環状のアルキル基は、単環の環状のアルキル基であってもよく、多環の環状のアルキル基であってもよい。単環の環状のアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基及びシクロオクチル基が挙げられる。多環の環状のアルキル基としては、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基、カンフェニル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、カンホロイル基、ジシクロヘキシル基及びピネニル基が挙げられる。中でも、高感度化との両立の観点から、シクロヘキシル基が最も好ましい。また、芳香族基で置換されたアルキル基としては、後述する芳香族基で置換された直鎖アルキル基が好ましい。

芳香族基としては、具体的には、置換または無置換のベンゼン環、ナフタレン環、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、フルオレン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環又はフェナジン環である。ベンゼン環が最も好ましい。

[0067] 式（２）において、R^{113}が水素原子である場合、または、R^{114}が水素原子である場合、ポリイミド前駆体はエチレン性不飽和結合を有する３級アミン化合物と対塩を形成していてもよい。このようなエチレン性不飽和結合を有する３級アミン化合物の例としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルメタクリレートが挙げられる。

[0068] また、アルカリ現像の場合、解像性を向上させる点から、ポリイミド前駆体は、構造単位中にフッ素原子を有することが好ましい。フッ素原子により、アルカリ現像の際に膜の表面に撥水性が付与され、表面からのしみこみなどを抑えることができる。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、また、アルカリ水溶液に対する溶解性の点から２０質量％以下が好ましい。

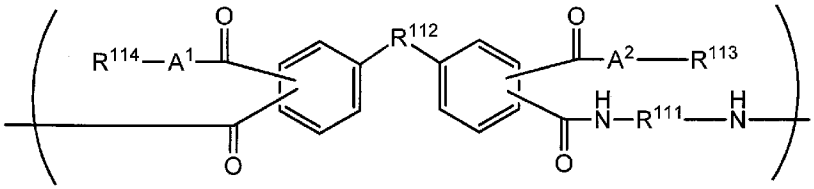
[0069] また、基板との密着性を向上させる目的で、シロキサン構造を有する脂肪族基を共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、ビス（ｐ－アミノフェニル）オクタメチルペンタシロキサンなどが挙げられる。

[0070] 式（２）で表される繰り返し単位は、式（２－１）で表される繰り返し単位であることが好ましい。すなわち、本発明で用いる複素環含有ポリマー前駆体の少なくとも１種が、式（２－１）で表される繰り返し単位を有する前駆体であることが好ましい。このような構造とすることにより、露光ラチチ

ュードの幅をより広げることが可能になる。

式（２－１）

[化28]



式（２－１）中、A^1およびA^2は、酸素原子を表し、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、重合性基である。

[0071] A^1、A^2、R^{111}、R^{113}およびR^{114}は、それぞれ、独立に、式（２）におけるA^1、A^2、R^{111}、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。R^{112}は、式（５）におけるR^{112}と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0072] ポリイミド前駆体は、式（２）で表される繰り返し構造単位が１種であってもよいが、２種以上であってもよい。また、式（２）で表される繰り返し単位の構造異性体を含んでいてもよい。また、ポリイミド前駆体は、上記の式（２）の繰り返し単位のほかに、他の種類の繰り返し構造単位も含んでよいことはいうまでもない。

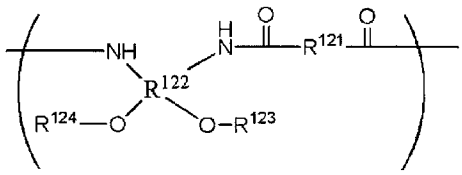
[0073] 本発明におけるポリイミド前駆体の一実施形態として、全繰り返し単位の５０モル％以上、さらには７０モル％以上、特には９０モル％以上が式（２）で表される繰り返し単位であるポリイミド前駆体が例示される。

[0074] ＜＜ポリベンゾオキサゾール前駆体材料＞＞

本発明の製造方法で得られるポリベンゾオキサゾール前駆体材料は、下記式（３）で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。

式（３）

[化29]



式（３）中、R^{121}は、２価の有機基を表し、R^{122}は、４価の有機基を表し、R^{123}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。

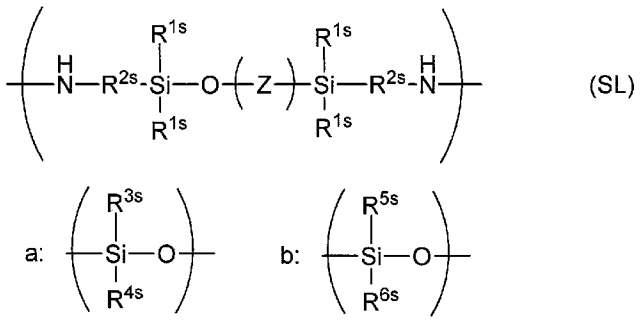
[0075] 式（３）において、R^{121}は、２価の有機基を表す。２価の有機基としては、脂肪族基および芳香族基の少なくとも一方を含む基が好ましい。脂肪族基としては、直鎖の脂肪族基が好ましい。これらの好ましい範囲としては、上述のカルボン酸の残基が例示される。

式（３）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（２）におけるR^{115}と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0076] ポリベンゾオキサゾール前駆体は上記の式（３）の繰り返し単位のほかに、他の種類の繰り返し構造単位も含んでよい。

閉環に伴う反りの発生を抑制できる点で、下記式（ＳＬ）で表されるジアミン残基を他の種類の繰り返し構造単位として含むことが好ましい。

[0077] [化30]



(SL)

式（ＳＬ）中、Ｚは、ａ構造とｂ構造を有し、R^{1s}は水素原子又は炭素数１～１０の炭化水素基であり、R^{2s}は炭素数１～１０の炭化水素基であり、R^{3s}、R^{4s}、R^{5s}、R^{6s}のうち少なくとも１つは芳香族基で、残りは水素原子または炭素数１～３０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。

[0078] 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、４００～４，０００であることが好ましく、５００～３，０００がより好ましい。分子量は、一般的に用いられるゲル浸透クロマトグラフィによって求めることができる。上記分子量を上記範囲とすることで、ポリベンゾオキサゾール前駆体の脱水閉環後の弾性率を下げ、反りを抑制できる効果と溶解性を向上させる効果を両立することができる。

[0079] 他の種類の繰り返し構造単位として式（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無水物基の除去後に残存するテトラカルボン酸残基を繰り返し構造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（２）中のＲ^{115}の例が挙げられる。

[0080] ＜＜酸基と酸価＞＞

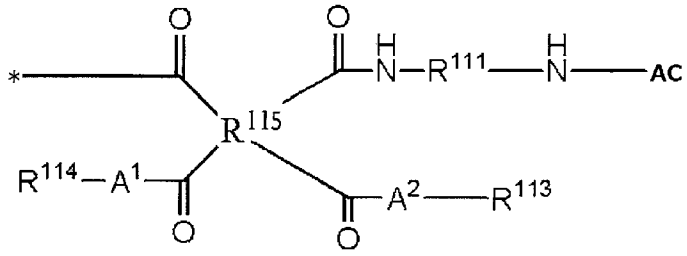
本発明では、複素環含有ポリマー前駆体に含まれる、中和点のｐＨが５．０～９．０の範囲にある酸基の合計数が、全繰り返し単位の合計数の２．５％以下であることが好ましく、２．０％以下であることがより好ましく、１．５％以下であることがさらに好ましい。下限値については、０％が好ましいが、０．５％以上とすることもできる。

中和点のｐＨが５．０～９．０の範囲にある酸基は、中和点のｐＨが６．０～８．０の範囲にある酸基が好ましい。中和点のｐＨが５．０～９．０の範囲にある酸基の具体例としては、リン酸基、スルホン酸基が例示される。

本発明では特に、複素環含有ポリマー前駆体に含まれる、下記式（２－２）で表される末端基および式（３－２）で表される末端基の合計数が、全繰り返し単位の合計数が上記範囲であることが好ましい。

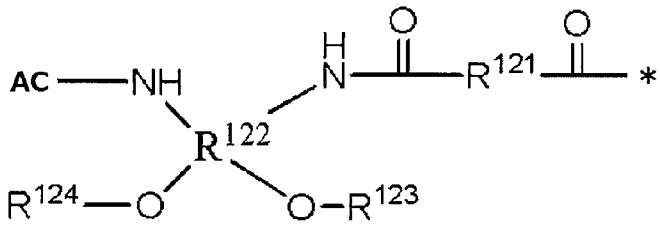
式（２－２）

[化31]



式（３－２）

[化32]



式（２－２）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価の有機基を表し、ＡＣは中和点のｐＨが５．０～９．０の範囲にある酸基を示し、＊はポリイミド前駆体の主鎖との結合位置を示す；

式（３－２）中、R^{121}は、２価の有機基を表し、R^{122}は、４価の有機基を表し、R^{123}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、ＡＣは中和点のｐＨが５．０～９．０の範囲にある酸基を示し、＊はポリベンゾオキサゾール前駆体の主鎖との結合位置を示す。

[0081] 式（２－２）において、A^1、A^2、R^{111}、R^{115}、R^{113}およびR^{114}は、それぞれ独立に、式（２）におけるA^1、A^2、R^{111}、R^{115}、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。

式（３－２）において、R^{122}、R^{123}およびR^{124}は、それぞれ独立に、式（３）におけるR^{122}、R^{123}およびR^{124}と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0082] 本発明では、複素環含有ポリマー前駆体は、ポリイミド前駆体材料および

ポリベンゾオキサゾール前駆体材料から選択され、中和点のｐＨが５．０～９．０の範囲にある酸基の酸価が４．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましい。酸価は、３．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることがより好ましく、２．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることがさらに好ましい。下限値については、０ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましいが、０．１ｍｇＫＯＨ／ｇ以上とすることもできる。

このような構成とすることにより、環化速度が速くなると共に、重量平均分子量が均一な複素環含有ポリマー前駆体が得られやすくなる。

本発明では、例えば、重量平均分子量（Ｍｗ）が、５，０００～１００，０００の、さらには、１０，０００～５０，０００の、特には２０，０００～３０，０００の複素環含有ポリマー前駆体が得られる。また、本発明の製造方法で得られる複素環含有ポリマー前駆体の数平均分子量（Ｍｎ）は、好ましくは５０００～１４０００であり、より好ましくは６０００～１００００である、さらに好ましくは、７５００～９０００である。分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は、１．０～１０．０が好ましく、１．１～５．０がより好ましく、１．２～４．０であることがさらに好ましい。

上記複素環含有ポリマー前駆体の酸価、酸基の量、重量平均分子量および数平均分子量は、後述する実施例に記載の方法で測定される。

[0083] 次に、本発明の複素環含有ポリマー前駆体について、詳細に説明する。

本発明の複素環含有ポリマー前駆体は、ポリイミド前駆体材料およびポリベンゾオキサゾール前駆体材料から選択される、複素環含有ポリマー前駆体であって、中和点のｐＨが５．０～９．０の範囲にある酸基の酸価が４．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることを特徴とする。

このような複素環含有ポリマー前駆体は、例えば、上記本発明の複素環含有ポリマー前駆体の製造方法によって好ましく製造される。

本発明の複素環含有ポリマー前駆体の好ましい範囲は、上記本発明の複素環含有ポリマー前駆体の製造方法の所で述べた複素環含有ポリマー前駆体と同様である。

[0084] 次に、本発明の組成物について、詳細に説明する。

本発明の組成物は、本発明の複素環含有ポリマー前駆体を含むことを特徴とする。本発明の組成物は、複素環含有ポリマー前駆体を含んでいれば、他の成分は特に定めるものではないが、用途等に応じて、適宜、他の成分を配合することができる。本発明の組成物は複素環含有ポリマー前駆体を１種のみ含んでいても良いし、２種以上含んでいても良い。

本発明の組成物は、複素環含有ポリマー前駆体と光重合開始剤を含むことが好ましく、このような組成物は感光性樹脂組成物として好ましく用いられる。本発明の感光性樹脂組成物は、ネガ型感光性樹脂組成物として好ましく用いられる。ネガ型感光性樹脂組成物として用いられる場合、重合性化合物を含んでいてもよい。重合性化合物としては、エチレン性不飽和結合を有する化合物を含むことが好ましい。さらに、熱重合開始剤、腐食防止剤、熱塩基発生剤、重合禁止剤等を含んでいてもよい。

本発明における感光性樹脂組成物は、また、ポジ型感光性樹脂組成物であってもよい。特に、ポジ型感光性樹脂組成物の場合、複素環含有ポリマー前駆体がポリベンゾオキサゾール前駆体を含むことが好ましい。ポジ型感光性樹脂組成物として用いられる場合も、重合性化合物を含んでいてもよい。

本発明で用いる組成物は、さらに、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、閉環構造のポリイミドやポリベンゾオキサゾール等を含んでいてもよい。

[0085] 本発明の組成物における、複素環含有ポリマー前駆体の含有量は、組成物の全固形分に対し２０～１００質量％であることが好ましく、５０～９９質量％であることがより好ましく、７０～９８質量％であることがさらに好ましく、８０～９５質量％であることが特に好ましい。

以下、本発明の組成物が含みうる成分について説明する。本発明はこれら以外の成分を含んでいてもよく、また、これらの成分を必須とするわけではないことは言うまでもない。

[0086] ＜光重合開始剤＞

本発明の組成物は、光重合開始剤を含有しても良い。特に、組成物が光ラ

ジカル重合開始剤を含むことにより、組成物を半導体ウエハなどに適用して組成物層を形成した後、光を照射することで、ラジカルによる硬化が起こり、光照射部における溶解性を低下させることができる。このため、例えば、電極部のみをマスクしたパターンを持つフォトマスクを介して上記組成物層を露光することで、電極のパターンにしたがって、溶解性の異なる領域を簡便に作製できるという利点がある。

[0087] 光重合開始剤としては、重合性化合物の重合反応（架橋反応）を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、公知の光重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外領域から可視領域の光線に対して感光性を有するものが好ましい。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。

光重合開始剤は、約３００～８００ｎｍ（好ましくは３３０～５００ｎｍ）の範囲内に少なくとも約５０の分子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。化合物の分子吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができるが、具体的には、例えば、紫外可視分光光度計（Ｖａｒｉａｎ社製Ｃａｒｙ－５　ｓｐｅｃｔｒｏｐｈｏｔｏｍｅｔｅｒ）にて、酢酸エチル溶媒を用い、０．０１ｇ／Ｌの濃度で測定することが好ましい。

[0088] 光重合開始剤としては、公知の化合物を制限なく使用できるが、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もの、オキサジアゾール骨格を有するもの、トリハロメチル基を有するものなど）、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。

[0089] トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若

林ら著、Ｂｕｌｌ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．Ｊａｐａｎ，４２、２９２４（１９６９）記載の化合物、英国特許１３８８４９２号明細書記載の化合物、特開昭５３－１３３４２８号公報に記載の化合物、独国特許３３３７０２４号明細書に記載の化合物、Ｆ．Ｃ．Ｓｃｈａｅｆｅｒなどによる Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．；２９、１５２７（１９６４）記載の化合物、特開昭６２－５８２４１号公報記載の化合物、特開平５－２８１７２８号公報記載の化合物、特開平５－３４９２０号公報に記載の化合物、米国特許第４２１２９７６号明細書に記載されている化合物などが挙げられる。

[0090] 米国特許第４２１２９７６号明細書に記載されている化合物としては、例えば、オキサジアゾール骨格を有する化合物（例えば、２－トリクロロメチル－５－フェニル－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（４－クロロフェニル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（２－ナフチル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリブロモメチル－５－フェニル－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリブロモメチル－５－（２－ナフチル）－１，３，４－オキサジアゾール；２－トリクロロメチル－５－スチリル－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（４－クロロスチリル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（４－メトキシスチリル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（１－ナフチル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（４－ｎ－ブトキシスチリル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリブロモメチル－５－スチリル－１，３，４－オキサジアゾールなど）などが挙げられる。

[0091] また、上記以外の光重合開始剤として、特開２０１５－０８７６１１号公報の段落００８６に記載の化合物、特開昭５３－１３３４２８号公報、特公昭５７－１８１９号公報、同５７－６０９６号公報、及び米国特許第３６１５４５５号明細書に記載された化合物などが例示され、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0092] 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、これら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（日本化薬製）も好適に用いられる。

[0093] 光重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、及び、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平１０－２９１９６９号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第４２２５８９８号公報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。

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。

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

アミノアセトフェノン系開始剤として、３６５ｎｍまたは４０５ｎｍ等の光源に吸収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。

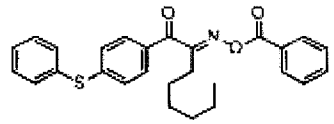
アシルホスフィン系開始剤としては、市販品であるＩＲＧＡＣＵＲＥ－８１９やＤＡＲＯＣＵＲ－ＴＰＯ（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

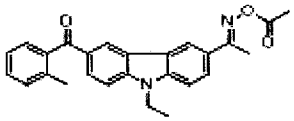
[0094] 光重合開始剤として、より好ましくはオキシム化合物が挙げられる。オキシム化合物の具体例としては、特開２００１－２３３８４２号公報に記載の化合物、特開２０００－８００６８号公報に記載の化合物、特開２００６－３４２１６６号公報に記載の化合物を用いることができる。

好ましいオキシム化合物としては、例えば、３－ベンゾイルオキシイミノブタン－２－オン、３－アセトキシイミノブタン－２－オン、３－プロピオ

ニルオキシイミノブタン－２－オン、２－アセトキシイミノペンタン－３－オン、２－アセトキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、２－ベンゾイルオキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、３－（４－トルエンスルホニルオキシ）イミノブタン－２－オン、及び２－エトキシカルボニルオキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オンなどが挙げられる。

[化33]





[0095] オキシム化合物としては、J.C.S.Perkin II（１９７９年）p p.1653-1660、J.C.S.Perkin II（１９７９年）pp.156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology（１９９５年）ｐｐ．２０２－２３２の各文献に記載の化合物、特開２０００－６６３８５号公報に記載の化合物、特開２０００－８００６８号公報、特表２００４－５３４７９７号公報、特開２００６－３４２１６６号公報の各公報に記載の化合物等が挙げられる。

市販品ではＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ－０１（ＢＡＳＦ社製）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ－０２（ＢＡＳＦ社製）、Ｎ－１９１９（ＡＤＥＫＡ社製）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、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。

[0096] また、カルバゾール環のＮ位にオキシムが連結した特表２００９－５１９９０４号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許７６２６９５７号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が

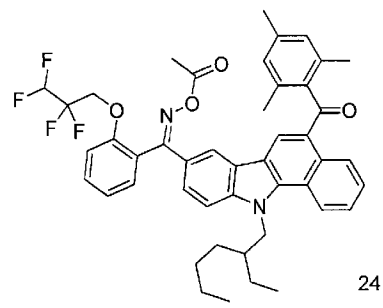
導入された特開２０１０－１５０２５号公報および米国特許公開２００９－２９２０３９号公報に記載の化合物、国際公開２００９－１３１１８９号公報に記載のケトオキシム化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含む米国特許７５５６９１０号公報に記載の化合物、４０５ｎｍに吸収極大を有しｇ線光源に対して良好な感度を有する特開２００９－２２１１１４号公報に記載の化合物などを用いてもよい。

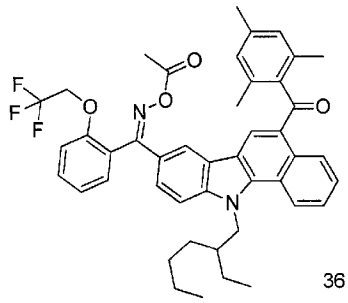
また、特開２００７－２３１０００号公報、及び、特開２００７－３２２７４４号公報に記載される環状オキシム化合物も好適に用いることができる。環状オキシム化合物の中でも、特に特開２０１０－３２９８５号公報、特開２０１０－１８５０７２号公報に記載されるカルバゾール色素に縮環した環状オキシム化合物は、高い光吸収性を有し高感度化の観点から好ましい。

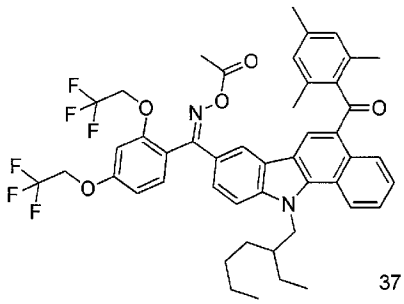
また、オキシム化合物の特定部位に不飽和結合を有する化合物である、特開２００９－２４２４６９号公報に記載の化合物も好適に使用することができる。

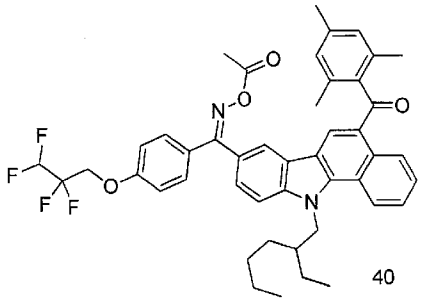
さらに、また、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることも可能である。そのようなオキシム化合物の具体例としては、特開２０１０－２６２０２８号公報に記載されている化合物、特表２０１４－５００８５２号公報の０３４５段落に記載されている化合物２４、３６～４０、特開２０１３－１６４４７１号公報の０１０１段落に記載されている化合物（Ｃ－３）などが挙げられる。具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

[化34]


24


36


37


40

最も好ましいオキシム化合物は、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。

[0097] 光重合開始剤は、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、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン－ベンゼン－鉄錯体及びその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、３－アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

さらに好ましくは、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、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種の化合物が最も好ましく、オキシム化合物を用いるのが最も好ましい。

[0098] 組成物が光重合開始剤を含む場合、光重合開始剤の含有量は、組成物の全固形分に対し０．１～３０質量％であることが好ましく、より好ましくは０．１～２０質量％であり、更に好ましくは０．１～１０質量％である。

光重合開始剤は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。光重合開始剤が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。

[0099] ＜重合性化合物＞

本発明の組成物は、重合性化合物を含有することが好ましい。重合性化合物を含有することにより、より耐熱性に優れた硬化膜を形成することができる。

重合性化合物は、重合性基を有する化合物であって、ラジカル、酸、塩基などにより架橋反応が可能な公知の化合物を用いることができる。重合性基とは、上記複素環含有ポリマー前駆体の所で述べた重合性基などが例示される。

本発明で用いるエチレン性不飽和結合を有する化合物としては、エチレン性不飽和基を２個以上含む化合物であることがより好ましい。

重合性化合物は、例えば、モノマー、プレポリマー、オリゴマー又はそれらの混合物並びにそれらの多量体などの化学的形態のいずれであってもよい。

[0100] 本発明において、モノマータイプの重合性化合物（以下、重合性モノマーともいう）は、高分子化合物とは異なる化合物である。重合性モノマーは、典型的には、低分子化合物であり、分子量２０００以下の低分子化合物であることが好ましく、１５００以下の低分子化合物であることがより好ましく、分子量９００以下の低分子化合物であることがさらに好ましい。なお、重合性モノマーの分子量は、通常、１００以上である。

また、オリゴマータイプの重合性化合物は、典型的には比較的低い分子量

の重合体であり、１０個から１００個の重合性モノマーが結合した重合体であることが好ましい。分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法によるポリスチレン換算の重量平均分子量が、２０００～２００００であることが好ましく、２０００～１５０００がより好ましく、２０００～１００００であることが最も好ましい。

[0101] 本発明における重合性化合物の官能基数は、１分子中における重合性基の数を意味する。

重合性化合物は、解像性の観点から、重合性基を２個以上含む２官能以上の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、本発明における重合性化合物は、三次元架橋構造を形成して耐熱性を向上できるという点から、３官能以上の重合性化合物を少なくとも１種含むことが好ましい。また、２官能以下の重合性化合物と３官能以上の重合性化合物との混合物であってもよい。

[0102] ＜＜エチレン性不飽和結合を有する化合物＞＞

エチレン性不飽和結合を有する基としては、スチリル基、ビニル基、（メタ）アクリロイル基および（メタ）アリル基が好ましく、（メタ）アクリロイル基がより好ましい。

[0103] エチレン性不飽和結合を有する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、並びにこれらの多量体が挙げられ、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、並びにこれらの多量体である。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト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或いはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類或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或いはアミド類と、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或いはアミド類と、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。

[0104] 多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、１，３－ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、１，４－シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

[0105] メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、

１，３－ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔ｐ－（３－メタクリルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス－〔ｐ－（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

[0106] イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、１，３－ブタンジオールジイタコネート、１，４－ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

[0107] クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

[0108] イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

[0109] マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

[0110] その他のエステルの例として、例えば、特公昭４６－２７９２６号公報、特公昭５１－４７３３４号公報、特開昭５７－１９６２３１号公報に記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭５９－５２４０号公報、特開昭５９－５２４１号公報、特開平２－２２６１４９号公報に記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平１－１６５６１３号公報に記載のアミノ基を含むもの等も好適に用いられる。

[0111] また、多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス－アクリルアミド、メチレンビス－メタクリルアミド、１，６－ヘキサメチレンビス－アクリルアミド、１，６－ヘキサメチレンビス－メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

[0112] その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭５４－２１７２６号公報に記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。

[0113] また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性モノマーも好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭４８－４１７０８号公報に記載されている１分子に２個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式で示される水酸基を含むビニルモノマーを付加させた１分子中に２個以上の重合性ビニル基を含むビニルウレタン化合物等が挙げられる。

$CH_2=C(R^4)COOCH_2CH(R^5)OH$

（ただし、R^4およびR^5は、ＨまたはCH_3を示す。）

また、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。

[0114] また、エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、特開２００９－２８８７０５号公報の段落番号００９５～段落番号０１０８に記載されている化合物を本発明においても好適に用いることができる。

[0115] また、エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、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、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等の単官能のアクリレートやメタクリレート；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もの、特公昭４８－４１７０８号、特公昭５０－６０３４号、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号公報の段落番号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基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。

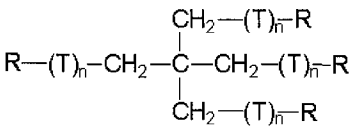
また、その他の好ましいエチレン性不飽和結合を有する化合物として、特開２０１０－１６０４１８号公報、特開２０１０－１２９８２５号公報、特許第４３６４２１６号等に記載される、フルオレン環を有し、エチレン性不飽和結合を有する基を２個以上有する化合物、カルド樹脂も使用することが可能である。

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

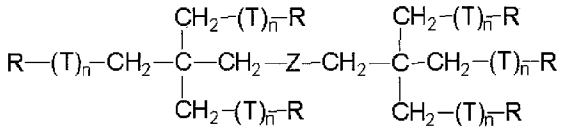
合物や、特開平２－２５４９３号公報に記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開昭６１－２２０４８号公報に記載のペルフルオロアルキル基を含む構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌　ｖｏｌ．２０、Ｎｏ．７、３００～３０８ページ（１９８４年）に光重合性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

[0116] 上記のほか、下記式（ＭＯ－１）～（ＭＯ－５）で表される、エチレン性不飽和結合を有する化合物も好適に用いることができる。なお、式中、Ｔがオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端がＲに結合する。

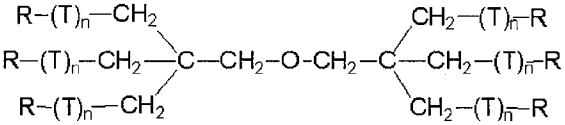
[0117] [化35]



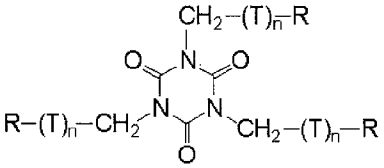
(MO-1)



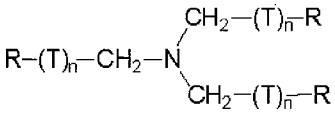
(MO-2)



(MO-3)



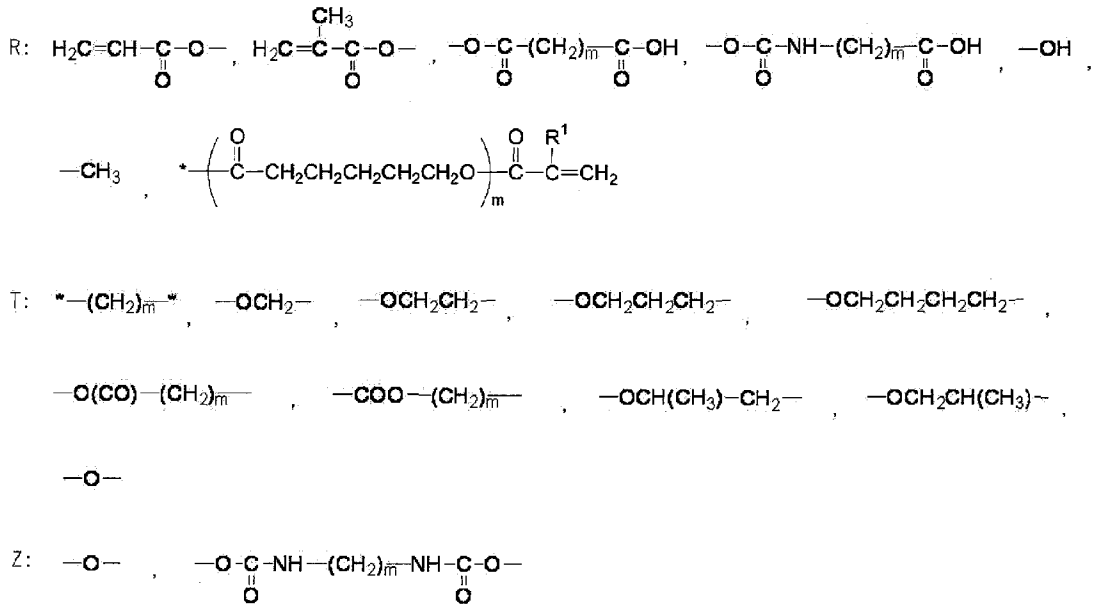
(MO-4)



(MO-5)

[0118]

[化36]



[0119] 式において、ｎは０～１４の整数であり、ｍは０～８の整数である。一分子内に複数存在するＲ、Ｔ、は、各々同一であっても、異なっていてもよい。

上記式（ＭＯ－１）～（ＭＯ－５）で表される重合性化合物の各々において、複数のＲの内の少なくとも１つは、－ＯＣ（＝Ｏ）ＣＨ＝CH_2、または、－ＯＣ（＝Ｏ）Ｃ（CH_3）＝CH_2で表される基を表す。

上記式（ＭＯ－１）～（ＭＯ－５）で表される、エチレン性不飽和結合を有する化合物の具体例としては、特開２００７－２６９７７９号公報の段落番号０２４８～０２５１に記載されている化合物を本発明においても好適に用いることができる。

[0120] また、特開平１０－６２９８６号公報において式（１）および（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、重合性化合物として用いることができる。

[0121] さらに、特開２０１５－１８７２１１号公報の段落０１０４～０１３１号公報に記載の化合物も採用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。特に、同公報の段落０１２８～０１３０に記載の化合物が好ましい形態とし

て例示される。

[0122] エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、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；日本化薬株式会社製）、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；日本化薬株式会社製）、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；日本化薬株式会社製）、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；日本化薬株式会社製）、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、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。

また、上記式（ＭＯ－１）、式（ＭＯ－２）のペンタエリスリトール誘導体および／またはジペンタエリスリトール誘導体も好ましい例として挙げられる。

[0123] 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、日本化薬株式会社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（山陽国策パルプ社製）、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(新中村化学社製)、ＤＰＨＡ－４０Ｈ（日本化薬製）、ＵＡ－３０６Ｈ、ＵＡ－３０６Ｔ、ＵＡ－３０６Ｉ、ＡＨ－６００、Ｔ－６００、ＡＩ－６００（共栄社化学（株）製）、ブレンマーＰＭＥ４００（日油（株）製）などが挙げられる。

[0124] エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、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、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付加重合性モノマー類を用いることもできる。

[0125] エチレン性不飽和結合を有する化合物は、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有する多官能モノマーであっても良い。酸基を有する多官能モノマーは、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルが好ましく、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシ基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能モノマーがより好ましく、特に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトール及び／又はジペンタエリスリトールであるものである。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。

酸基を有する多官能モノマーは、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。また、必要に応じて酸基を有しない多官能モノマーと酸基を有する多官能モノマーを併用してもよい。

酸基を有する多官能モノマーの好ましい酸価としては、０．１～４０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、特に好ましくは５～３０ｍｇＫＯＨ／ｇである。多官能モノマーの酸価が上記範囲であれば、製造や取扱性に優れ、更には、現像性に優れる。また、重合性が良好である。

[0126] このようなカプロラクトン構造を有する重合性化合物は、例えば、日本化薬（株）からＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＣＡシリーズとして市販されており、ＤＰＣＡ－２０（上記式（Ｃ）～（Ｅ）においてｍ＝１、式（Ｄ）で表される基の数＝２、R^1が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－３０（同式、ｍ＝１、式（Ｄ）で表される基の数＝３、R^1が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－６０（同式、ｍ＝１、式（Ｄ）で表される基の数＝６、R^1が全て

水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－１２０（同式においてｍ＝２、式（Ｄ）で表される基の数＝６、R^1が全て水素原子である化合物）等を挙げることができる。

本発明において、カプロラクトン構造とエチレン性不飽和結合を有する化合物は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

[0127] 組成物において、エチレン性不飽和結合を有する化合物の含有量は、良好な重合性と耐熱性の観点から、組成物の全固形分に対して、１～５０質量％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、３０質量％以下がより好ましい。エチレン性不飽和結合を有する化合物は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。

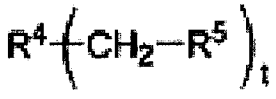
また、複素環含有ポリマー前駆体とエチレン性不飽和結合を有する化合物との質量割合（複素環含有ポリマー前駆体／重合性化合物）は、９８／２～１０／９０が好ましく、９５／５～３０／７０がより好ましく、９０／１０～５０／５０が最も好ましい。複素環含有ポリマー前駆体とエチレン性不飽和結合を有する化合物との質量割合は、上記範囲であれば、重合性および耐熱性により優れた硬化膜を形成できる。

[0128] ＜＜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）で示される化合物が好ましい。

[0129] （ＡＭ１）

[化37]



（式中、ｔは、１～２０の整数を示し、R^4は炭素数１～２００のｔ価の有機基を示し、R^5は下記式（ＡＭ２）または下記式（ＡＭ３）で示される基を示す。）

[0130] 式（ＡＭ２）　　式（ＡＭ３）

[化38]

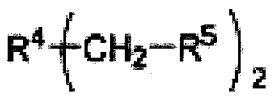


（式中R^6は、水酸基または炭素数１～１０の有機基を示す。）

[0131] 複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対して、式（ＡＭ１）で示される化合物が５質量部以上４０質量部以下であることが好ましい。さらに好ましくは、１０質量部以上３５質量部以下である。また、全重合性化合物中、下記式（ＡＭ４）で表される化合物を１０質量％以上９０質量％以下含有し、下記式（ＡＭ５）で表される化合物を全熱架橋剤中１０質量％以上９０質量％以下含有することも好ましい。

[0132] （ＡＭ４）

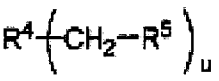
[化39]



（式中、R^4は炭素数１～２００の２価の有機基を示し、R^5は下記式（ＡＭ２）または下記式（ＡＭ３）で示される基を示す。）

[0133] （ＡＭ５）

[化40]



（式中ｕは３～８の整数を示し、R^4は炭素数１～２００のｕ価の有機基を示し、R^5は下記式（ＡＭ２）または下記式（ＡＭ３）で示される基を示す。）

[0134] 式（ＡＭ２） 式（ＡＭ３）

[化41]



（式中R^6は、水酸基または炭素数１～１０の有機基を示す。）

[0135] 上記範囲の含有量とすることで、凹凸のある基板上に組成物層を形成した際に、クラックが生じることがより少なくなる。また、組成物は、パターン加工性に優れ、５％重量減少温度が３５０℃以上、より好ましくは３８０℃以上となる高い耐熱性を有することができる。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。

[0136] 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。

[0137] ＜＜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、架橋によ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低反り化に効果的である。

[0138] 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、またより低反り化することができる。また柔軟性が高いため、伸度等にも優れた硬化膜を得ることができる。ポリエチレンオキサイド基は、エチレンオキサイドの繰り返し単位数が２以上のものを意味し、繰り返し単位数が２～１５であることが好ましい。

[0139] 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、新日本理化株式会社）、ＥＰ－４００３Ｓ、ＥＰ－４０００Ｓ（以上商品名、（株）アデカ）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、低反り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。

[0140] エポキシ化合物は、複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対し、５～５０質量部が好ましく、１０～５０質量部がより好ましく、１０～４０質量

部がさらに好ましい。配合量が、５質量部以上で硬化膜の反りをより抑制でき、５０質量部以下でキュア時のリフローによるパターン埋まりをより抑制できる。

[0141] ＜＜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。

[0142] オキセタン化合物の含有量は、複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対し、５～５０質量部が好ましく、１０～５０質量部がより好ましく、１０～４０質量部がさらに好ましい。

[0143] ＜＜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、開環付加反応による架橋反応のため、キュアによる脱ガスが発生せず、さらに熱による収縮が小さいために反りの発生が抑えられることから好ましい。

[0144] 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、あるいは２種以上混合してもよい。

[0145] ベンゾオキサジン化合物の含有量は、複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対し、５～５０質量部が好ましく、１０～５０質量部がより好ましく、１０～４０質量部がさらに好ましい。

[0146] ＜フェノール性ＯＨ基を含む樹脂＞

本発明の組成物が、アルカリ現像性のポジ型組成物である場合、フェノール性ＯＨ基を含む樹脂を含むことが、アルカリ現像液への溶解性を調整し、良好な感度が得られる点で好ましい。

フェノール性ＯＨ基を含む樹脂としては、ノボラック樹脂、およびポリヒドロキシスチレン樹脂が好ましい例として挙げられる。

[0147] ＜＜ノボラック樹脂＞＞

ノボラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類とを公知の方法で重縮合することによって得られる。ノボラック樹脂は２種以上組み合わせてもよい。

上記フェノール類の好ましい例としては、フェノール、ｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、２，３－キシレノール、２，５－キシレノール、３，４－キシレノール、３，５－キシレノール、２，３，５－トリメチルフェノール、３，４，５－トリメチルフェノール等を挙げることができる。特に、フェノール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、２，３－キシレノール、２，５－キシレノール、３，４－キシレノール、３，５－キシレノールおよび２，３，５－トリメチルフェノールが好ましい。これらのフェノール類を２種以上組み合わせて用いてもよい。アルカリ現像液に対する溶解性の観点から、ｍ－クレゾールが好ましく、ｍ－クレゾールおよびｐ－クレゾールの組み合わせもまた好ましい。すなわち、ノボラック樹脂として、ｍ－クレゾール残基、または、ｍ－クレゾール残基とｐ－クレゾール残基を含むクレゾールノボラック樹脂を含むことが好ましい。このとき、クレゾールノボラック樹脂中のｍ－クレゾール残基とｐ－クレゾール残基のモル比（ｍ－クレゾール残基／ｐ－クレゾール残基、ｍ／ｐ）は１．８以上が好ましい。この範囲であればアルカリ現像液への適度な溶解性を示し、良好な感度が得られる。より好ましくは４以上である。

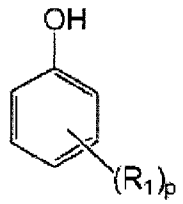
また、上記アルデヒド類の好ましい例としては、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアル

デヒド、クロロアセトアルデヒド等を挙げることができる。これらのアルデヒド類を２種以上用いてもよい。

[0148] また、フェノール類として下記式（Ｐｈｅ）で表される化合物、アルデヒド類として下記式（Ａｌｄ）で表される化合物を使用して酸触媒で重縮合して得られる全芳香族型ノボラック樹脂は、本発明の組成物の硬化膜に高い耐熱性を付与できる点で好ましい。

[0149] 式（Ｐｈｅ）

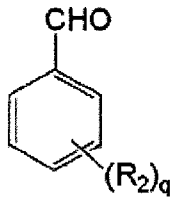
[化42]



式（Ｐｈｅ）中、R_1は炭素数１以上２０以下のアルキル基及びアルコキシ基から選ばれる有機基を示し、ｐは１以上３以下の整数であり、好ましくは２以上３以下の整数である。

[0150] 式（Ａｌｄ）

[化43]



式（Ａｌｄ）中、R_2は水素原子、炭素数１以上２０以下のアルキル基、アルコキシ基及びヒドロキシ基から選ばれる基を示し、ｑは０以上３以下の整数である。

[0151] 上記式（Ｐｈｅ）で表されるフェノール化合物としては、置換基が１以上３以下、好ましくは２以上３以下のフェノール化合物を用いるものであり、上記置換基として、炭素数が１以上２０以下のアルキル基及びアルコキシ基から選ばれる有機基である。なお、上記炭素数が１以上２０以下のアルキル

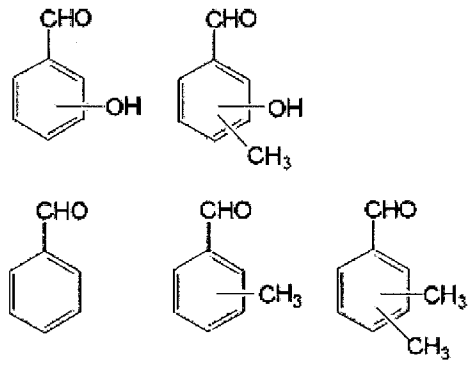
基及びアルコキシ基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。このようなフェノール化合物として好ましくは、例えばｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、２，３－ジメチルフェノール、２，４－ジメチルフェノール、２，５－ジメチルフェノール、３，４－ジメチルフェノール、３，５－ジメチルフェノール、２－メチル－３－エチル－フェノール、２－メチル－３－メトキシフェノール、２，３，４－トリメチルフェノール、２，３，５－トリメチルフェノール、２，３，６－トリメチルフェノール等を使用することができる。これらの中でも特に限定されないが、２，３－ジメチルフェノール、２，４－ジメチルフェノール、２，５－ジメチルフェノール、３，４－ジメチルフェノール、３，５－ジメチルフェノール、２，６－ジメチルフェノールの中から選ばれるものが好ましい。更にこれらフェノール類は１種または２種以上を混合して用いることが可能である。

上記フェノール化合物に、置換基が１以上３以下、好ましくは２以上３以下のフェノール化合物を用いることで、分子内回転を抑制し、組成物に必要な十分な耐熱性を持ったフェノール樹脂を得ることができる。

[0152] 上記式（Ａｉｄ）で表される芳香族アルデヒド化合物としては、無置換又は、置換基が３以下の芳香族アルデヒド化合物を用いるものであり、上記置換基として、炭素数が１以上２０以下のアルキル基、アルコキシ基及びヒドロキシ基から選ばれる有機基である。なお、上記炭素数が１以上２０以下のアルキル基及びアルコキシ基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。このような芳香族アルデヒド化合物として、例えば、ベンズアルデヒド、２－メチルベンズアルデヒド、３－メチルベンズアルデヒド、４－メチルベンズアルデヒト、２，３－ジメチルベンズアルデヒド、２，４－ジメチルベンズアルデヒド、２，５－ジメチルベンズアルデヒド、２，６－ジメチルベンズアルデヒド、３，４－ジメチルベンズアルデヒド、３，５－ジメチルベンズアルデヒド、２，３，４－トリメチルベンズアルデヒド、２，３，５－トリメチルベンズアル

デヒド、２，３，６－トリメチルベンズアルデヒド、２，４，５－トリメチルベンズアルデヒド、２，４，６－トリメチルベンズアルデヒド、３，４，５－トリメチルベンズアルデヒド、４－エチルベンズアルデヒド、４－ｔｅｒｔ－ブチルベンズアルデヒド、４－イソブチルベンズアルデヒド、４－メトキシベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド、３－ヒドロキシベンズアルデヒド、４－ヒドロキシベンズアルデヒド、３－メチルサリチルアルデヒド、４－メチルサリチルアルデヒド、２－ヒドロキシ－５－メトキシベンズアルデヒド、２，４－ジヒドロキシベンズアルデヒド、２，５－ジヒドロキシベンズアルデヒド、２，３，４－トリヒドロキシベンズアルデヒド、等を使用することができ、これらに限定されないが、これらの中でも、式（Ａｌｄ）におけるR_2が、水素原子、メチル基、ヒドロキシ基である芳香族アルデヒド化合物が好ましく、下記に示す芳香族アルデヒド化合物の中から選ばれるものがより好ましい。更にこれらアルデヒド類は１種または２種以上を混合して用いることが可能である。

[0153] [化44]



[0154] ノボラック樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量（Ｍｗ）は、１，０００以上が好ましく、２，０００以上がより好ましい。また、５，０００以下が好ましい。この範囲であれば、良好な感度を得ることができる。

[0155] ノボラック樹脂の含有量は、複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対し、１質量部以上７０質量部以下であることが好ましく、１０質量部以上７０質量部以下であることがより好ましい。この範囲であれば、高感度かつ、高温での熱処理後にフローしないパターンが得られる。ノボラック樹脂は、

１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0156] ＜＜ポリヒドロキシスチレン樹脂＞＞

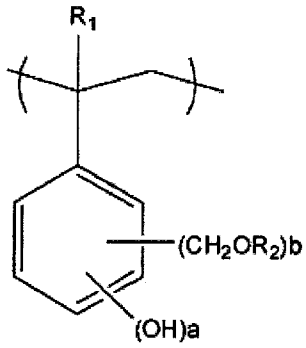
ヒドロキシスチレン樹脂は、ヒドロキシスチレン及び／又はその誘導体を含む重合体であり、特に限定されないが、ヒドロキシスチレン及び／又はその誘導体と、これら以外のモノマーを含む共重合体でもよい。ここで用いるモノマーとしては、例えばエチレン、プロピレン、１－ブテン、２－メチルプロペン、スチレン及びその誘導体等が挙げられる。中でも、アルカリ溶液への溶解性を容易に調整できる観点から、ヒドロキシスチレン及び／又はその誘導体と、スチレン及び／又はその誘導体から構成されている共重合体が好ましい。上記の誘導体とは、ヒドロキシスチレンおよびスチレンの芳香環のオルソ、メタ、パラ位にアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基などが置換されたものである。ヒドロキシスチレン樹脂のヒドロキシスチレンは、オルソヒドロキシスチレン、メタヒドロキシスチレン、パラヒドロキシスチレンのいずれでも構わない。また、上記ヒドロキシスチレンが複数混在していても構わない。

[0157] ヒドロキシスチレン樹脂における上記ヒドロキシスチレン及びその誘導体の構成比率は、５０％以上が好ましく、さらに好ましくは、６０％以上であり、好ましくは９０％以下、より好ましくは８０％以下である。上記範囲とすることにより、露光部の露光後残渣の低減と高感度化の両立に優れる効果を有する。

[0158] 中でも、下記式（ＰＨＳ－１）で表される繰り返し構造単位を有するヒドロキシスチレン樹脂が好ましい。

[0159] 式（ＰＨＳ－１）

[化45]



式（ＰＨＳ－１）中、R_1は水素原子または炭素数１～５のアルキル基を表し、ａは１～４、ｂは１～３を表し、ａ＋ｂは１～５の範囲内である。R_2は水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基の内から選ばれた原子または一つの基を表す。

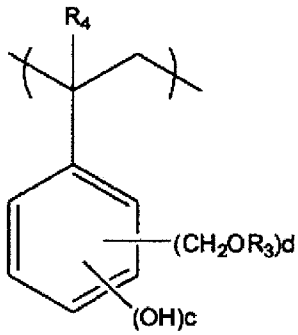
[0160] 上記式（ＰＨＳ－１）で表される構造単位は、例えば、ｐ－ヒドロキシスチレン、ｍ－ヒドロキシスチレン、ｏ－ヒドロキシスチレン、ｐ－イソプロペニルフェノール、ｍ－イソプロペニルフェノール、ｏ－イソプロペニルフェノールなどのフェノール性水酸基を有する芳香族ビニル化合物、および、スチレン、ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物のうち、単独または２種以上を公知の方法で重合して得られた重合体または共重合体の一部に、公知の方法でアルコキシ基を付加反応させることにより得られる。

フェノール性水酸基を有する芳香族ビニル化合物は、ｐ－ヒドロキシスチレンおよび／またはｍ－ヒドロキシスチレンが好ましく用いられ、芳香族ビニル化合物は、スチレンが好ましく用いられる。

[0161] 上記式（ＰＨＳ－１）で表される繰り返し構造単位を有するヒドロキシスチレン樹脂の中でも、感度をより向上させ、アルカリ現像液への溶解性を調整できる利便性の面から、式（ＰＨＳ－２）、式（ＰＨＳ－３）、および式（ＰＨＳ－４）で表される構造単位を含む共重合体であることが好ましい。さらに、アルカリ現像液への溶解性の点から、式（ＰＨＳ－４）の構造単位は、５０モル％以下であることが好ましい。

[0162] 式（ＰＨＳ－２）

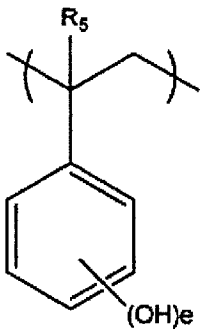
[化46]



式（ＰＨＳ－２）中、R_4は水素原子または炭素数１～５のアルキル基を表し、ｃは１～４、ｄは１～３を表し、ｃ＋ｄは２～５の範囲内である。R_3は水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基の中から選ばれた原子または一つの基を表す。

[0163] 式（ＰＨＳ－３）

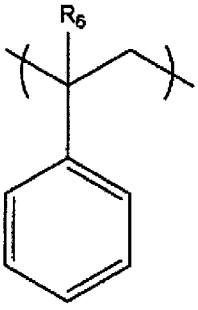
[化47]



式（ＰＨＳ－３）中、R_5は水素原子または炭素数１～５のアルキル基を表し、ｅは１～５を表す。

[0164] 式（ＰＨＳ－４）

[化48]



式（ＰＨＳ－４）中、R_6は水素原子または炭素数１～５のアルキル基を表す。

[0165] ヒドロキシスチレン樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は、１，０００以上が好ましく、さらに好ましくは２，０００以上、特に好ましくは、２，５００以上であり、１０，０００以下が好ましく、さらに好ましくは８，０００以下であり、特に好ましくは、７，０００以下である。上記範囲とすることにより、高感度化とワニスの常温保存性の両立に優れる効果を有する。

ヒドロキシスチレン樹脂の含有量は、複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対し、１質量部以上７０質量部以下であることが好ましく、１０質量部以上７０質量部以下であることがより好ましい。この範囲であれば、高感度かつ、高温での熱処理後にフローしないパターンが得られる。ヒドロキシスチレン樹脂は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0166] ＜熱塩基発生剤＞

本発明の組成物は、熱塩基発生剤を含んでいてもよい。

熱塩基発生剤としては、その種類等は特に定めるものではないが、４０℃以上に加熱すると塩基を発生する酸性化合物、および、ｐＫａ１が０～４のアニオンとアンモニウムカチオンとを有するアンモニウム塩から選ばれる少なくとも一種を含む熱塩基発生剤を含むことが好ましい。ここで、ｐＫａ１とは、多価の酸の第一のプロトンの解離定数（Ｋａ）の対数表示（$-Log_{10}Ka$）を示す。

このような化合物を配合することにより、ポリイミド前駆体の環化反応を低温で行うことができ、また、より安定性に優れた組成物とすることができる。また、熱塩基発生剤は、加熱しなければ塩基を発生しないので、ポリイミド前駆体と共存させても、保存中におけるポリイミド前駆体の環化を抑制でき、保存安定性に優れている。

[0167] 本発明における熱塩基発生剤は、４０℃以上に加熱すると塩基を発生する酸性化合物（Ａ１）、および、ｐＫａ１が０～４のアニオンとアンモニウム

カチオンとを有するアンモニウム塩（Ａ２）から選ばれる少なくとも一種を含む。

上記酸性化合物（Ａ１）および上記アンモニウム塩（Ａ２）は、加熱すると塩基を発生するので、これらの化合物から発生した塩基により、ポリイミド前駆体の環化反応を促進でき、ポリイミド前駆体の環化を低温で行うことができる。また、これらの化合物は、塩基により環化して硬化するポリイミド前駆体と共存させても、加熱しなければポリイミド前駆体の環化が殆ど進行しないので、安定性に優れたポリイミド前駆体組成物を調製することができる。

なお、本明細書において、酸性化合物とは、化合物を容器に１ｇ採取し、イオン交換水とテトラヒドロフランとの混合液（質量比は水／テトラヒドロフラン＝１／４）を５０ｍＬ加えて、室温で１時間攪拌する。その溶液をｐＨメーターを用いて、２０℃にて測定した値が７未満である化合物を意味する。

[0168] 本発明において、酸性化合物（Ａ１）およびアンモニウム塩（Ａ２）の塩基発生温度は、４０℃以上が好ましく、１２０～２００℃がより好ましい。塩基発生温度の上限は、１９０℃以下が好ましく、１８０℃以下がより好ましく、１６５℃以下がさらに好ましい。塩基発生温度の下限は、１３０℃以上が好ましく、１３５℃以上がより好ましい。

酸性化合物（Ａ１）およびアンモニウム塩（Ａ２）の塩基発生温度が１２０℃以上であれば、保存中に塩基が発生しにくいので、安定性に優れたポリイミド前駆体組成物を調製することができる。酸性化合物（Ａ１）およびアンモニウム塩（Ａ２）の塩基発生温度が２００℃以下であれば、ポリイミド前駆体の環化温度を低減できる。塩基発生温度は、例えば、示差走査熱量測定を用い、化合物を耐圧カプセル中５℃／分で２５０℃まで加熱し、最も温度が低い発熱ピークのピーク温度を読み取り、ピーク温度を塩基発生温度として測定することができる。

[0169] 本発明において、熱塩基発生剤により発生する塩基は、２級アミンまたは

３級アミンが好ましく、３級アミンがより好ましい。３級アミンは、塩基性が高いので、ポリイミド前駆体の環化温度をより低下できる。また、熱塩基発生剤により発生する塩基の沸点は、８０℃以上であることが好ましく、１００℃以上であることが好ましく、１４０℃以上であることが最も好ましい。また、発生する塩基の分子量は、８０～２０００が好ましい。下限は１００以上がより好ましい。上限は５００以下がより好ましい。なお、分子量の値は、構造式から求めた理論値である。

[0170] 本発明において、上記酸性化合物（Ａ１）は、アンモニウム塩および後述する式（１０１）または式（１０２）で表される化合物から選ばれる１種以上を含むことが好ましい。

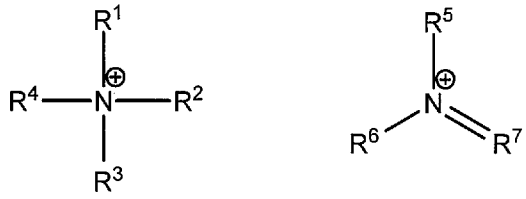
[0171] 本発明において、上記アンモニウム塩（Ａ２）は、酸性化合物であることが好ましい。なお、上記アンモニウム塩（Ａ２）は、４０℃以上（好ましくは１２０～２００℃）に加熱すると塩基を発生する酸性化合物を含む化合物であってもよいし、４０℃以上（好ましくは１２０～２００℃）に加熱すると塩基を発生する酸性化合物を除く化合物であってもよい。

[0172] ＜＜アンモニウム塩＞＞

本発明において、アンモニウム塩とは、下記式（１０１）または式（１０２）で表されるアンモニウムカチオンと、アニオンとの塩を意味する。アニオンは、アンモニウムカチオンのいずれかの一部と共有結合を介して結合していてもよく、アンモニウムカチオンの分子外に有していてもよいが、アンモニウムカチオンの分子外に有していることが好ましい。なお、アニオンが、アンモニウムカチオンの分子外に有するとは、アンモニウムカチオンとアニオンが共有結合を介して結合していない場合をいう。以下、カチオン部の分子外のアニオンを対アニオンともいう。

式（１０１）　　式（１０２）

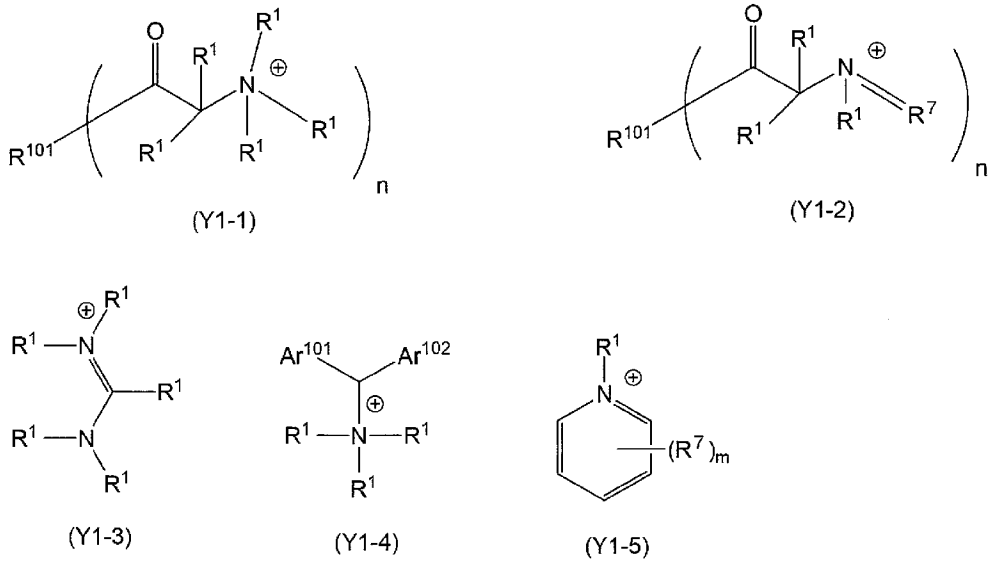
[化49]



式中R^1～R^6は、それぞれ独立に、水素原子または炭化水素基を表し、式R^7は炭化水素基を表す。R^1とR^2、R^3とR^4、R^5とR^6、R^5とR^7はそれぞれ結合して環を形成してもよい。

[0173] アンモニウムカチオンは、下記式（Ｙ１－１）～（Ｙ１－５）のいずれかで表されることが好ましい。

[化50]



(Y1-1)

(Y1-2)

(Y1-3)

(Y1-4)

(Y1-5)

[0174] 上記式において、R^{101}は、ｎ価の有機基を表し、R^1およびR^7は、式（１０１）または式（１０２）と同義である。

Ar^{101}およびAr^{102}は、それぞれ独立に、アリール基を表し、

ｎは、１以上の整数を表し、

ｍは、０～５の整数を表す。

[0175] 本発明において、アンモニウム塩は、ｐＫａ１が０～４のアニオンとアンモニウムカチオンとを有することが好ましい。アニオンのｐＫａ１の上限は、３．５以下がより好ましく、３．２以下が一層好ましい。下限は、０．５

以上が好ましく、１．０以上がより好ましい。アニオンのｐＫａ１が上記範囲であれば、ポリイミド前駆体を低温で環化でき、さらには、ポリイミド前駆体組成物の安定性を向上できる。ｐＫａ１が４以下であれば、熱塩基発生剤の安定性が良好で、加熱なしに塩基が発生することを抑制でき、ポリイミド前駆体組成物の安定性が良好である。ｐＫａ１が０以上であれば、発生した塩基が中和されにくく、ポリイミド前駆体の環化効率が良好である。

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

カルボン酸アニオンは、２個以上のカルボキシル基を持つ２価以上のカルボン酸のアニオンが好ましく、２価のカルボン酸のアニオンがより好ましい。この態様によれば、ポリイミド前駆体組成物の安定性、硬化性および現像性をより向上できる熱塩基発生剤とすることができる。特に、２価のカルボン酸のアニオンを用いることで、ポリイミド前駆体組成物の安定性、硬化性および現像性をさらに向上できる。

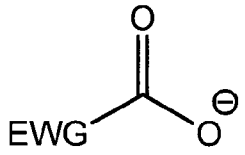
本発明において、カルボン酸アニオンは、ｐＫａ１が４以下のカルボン酸のアニオンであることが好ましい。ｐＫａ１は、３．５以下がより好ましく、３．２以下が一層好ましい。この態様によれば、ポリイミド前駆体組成物の安定性をより向上できる。

ここでｐＫａ１とは、酸の第一解離定数の逆数の対数を表し、Determination of Organic Structures by Physical Methods（著者：Brown, H. C., McDaniel, D. H., Hafliger, O., Nachod, F. C.; 編纂：Braude, E. A., Nachod, F. C.; Academic Press, New York, 1955）や、Data for Biochemical Research（著者：Dawson, R.M.C.et al; Oxford, Clarendon Press, 1959）に記載の値を参照することができる。これらの文献に記載の無い化合物については、ＡＣＤ／ｐＫａ（ＡＣＤ／Ｌａｂｓ製）のソフトを用いて構造式より

算出した値を用いることとする。

[0176] 本発明において、カルボン酸アニオンは、下記式（Ｘ１）で表されることが好ましい。

[化51]



(X1)

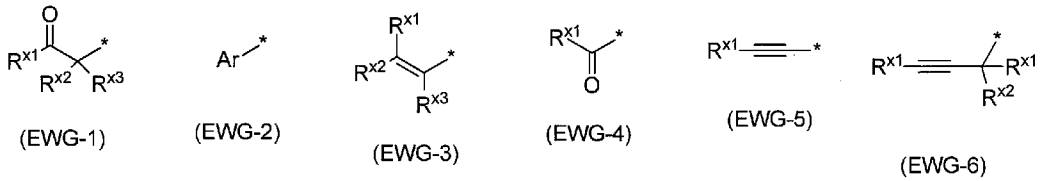
式（Ｘ１）において、ＥＷＧは、電子求引性基を表す。

[0177] 本発明において電子求引性基とは、ハメットの置換基定数σｍが正の値を示すものを意味する。ここでσｍは、都野雄甫による総説、有機合成化学協会誌第２３巻第８号（１９６５）Ｐ．６３１－６４２に詳しく説明されている。なお、本発明の電子求引性基は、上記文献に記載された置換基に限定されるものではない。

σｍが正の値を示す置換基の例としては例えば、CF_3基（σｍ＝０．４３）、CF_3CO基（σｍ＝０．６３）、ＨＣ≡Ｃ基（σｍ＝０．２１）、CH_2＝ＣＨ基（σｍ＝０．０６）、Ａｃ基（σｍ＝０．３８）、ＭｅＯＣＯ基（σｍ＝０．３７）、ＭｅＣＯＣＨ＝ＣＨ基（σｍ＝０．２１）、ＰｈＣＯ基（σｍ＝０．３４）、H_2NCOCH_2基（σｍ＝０．０６）などが挙げられる。なお、Ｍｅはメチル基を表し、Ａｃはアセチル基を表し、Ｐｈはフェニル基を表す。

[0178] 本発明において、ＥＷＧは、下記式（ＥＷＧ－１）～（ＥＷＧ－６）で表される基を表すことが好ましい。

[化52]



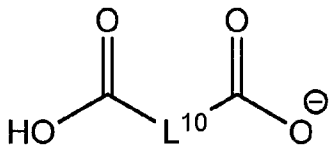
(EWG-1) (EWG-2) (EWG-3) (EWG-4) (EWG-5) (EWG-6)

式中、R^{x1}～R^{x3}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル

基、アリール基、ヒドロキシ基またはカルボキシル基を表し、Ａｒは芳香族基を表す。

[0179] 本発明において、カルボン酸アニオンは、下記式（Ｘ）で表されることが好ましい。

[化53]



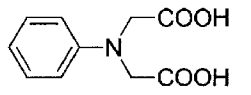
(X)

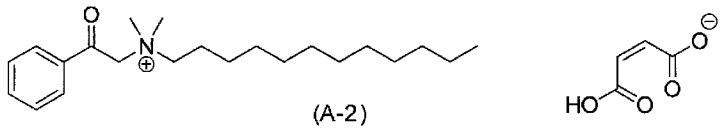
式（Ｘ）において、L^{10}は、単結合、または、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、－ＮＲ^{X}－およびこれらの組み合わせから選ばれる２価の連結基を表し、Ｒ^{X}は、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。

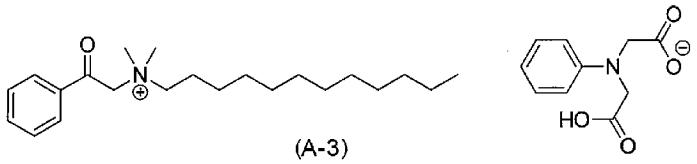
[0180] カルボン酸アニオンの具体例としては、マレイン酸アニオン、フタル酸アニオン、Ｎ－フェニルイミノ二酢酸アニオンおよびシュウ酸アニオンが挙げられる。これらを好ましく用いることができる。

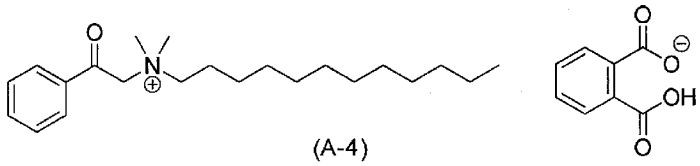
以下に、熱塩基発生剤の例を述べる。

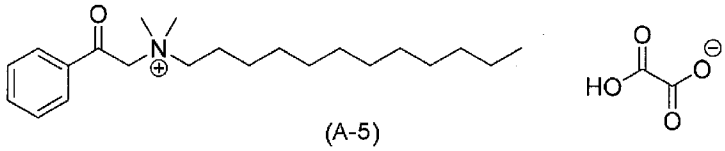
[化54]

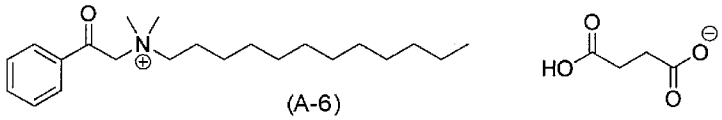

(A-1)

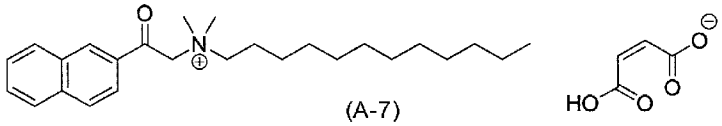

(A-2)

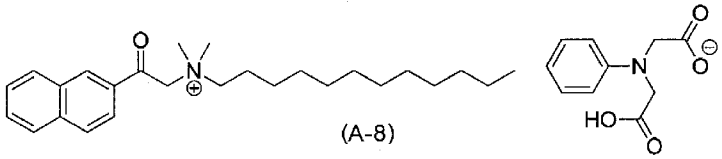

(A-3)


(A-4)

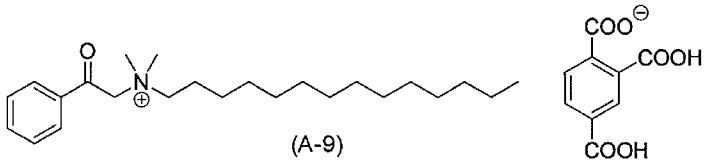

(A-5)


(A-6)

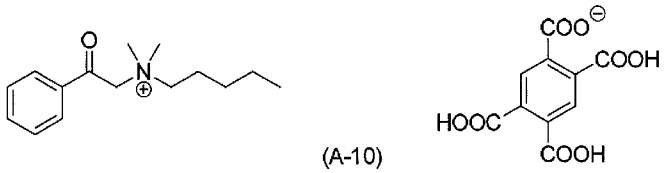

(A-7)


(A-8)

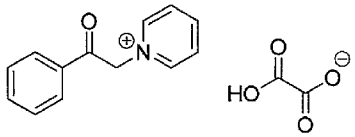
[化55]



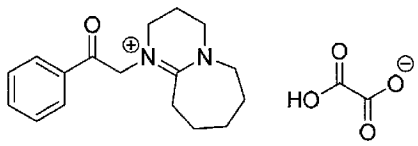
(A-9)



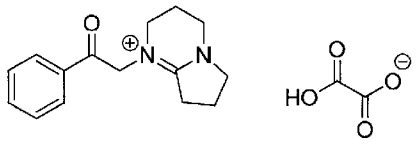
(A-10)



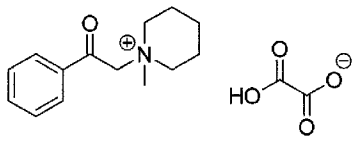
(A-11)



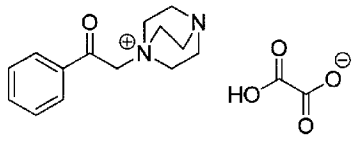
(A-12)



(A-13)

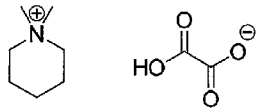


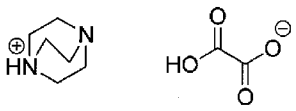
(A-14)

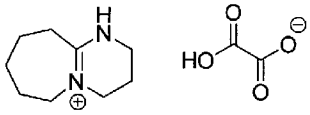


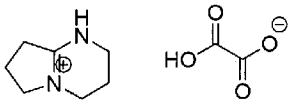
(A-15)

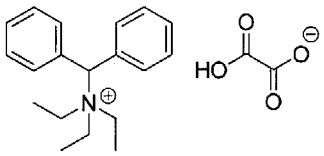
[化56]

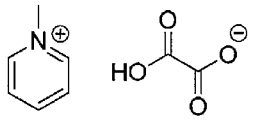

(A-16)


(A-17)


(A-18)


(A-19)


(A-20)


(A-21)

[0181] 熱塩基発生剤を用いる場合、組成物における熱塩基発生剤の含有量は、組成物の全固形分に対し、０．１～５０質量％であることが好ましい。下限は、０．５質量％以上がより好ましく、１質量％以上が更に好ましい。上限は、３０質量％以下がより好ましく、２０質量％以下が更に好ましい。

熱塩基発生剤は、１種または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。

[0182] ＜光酸発生剤＞

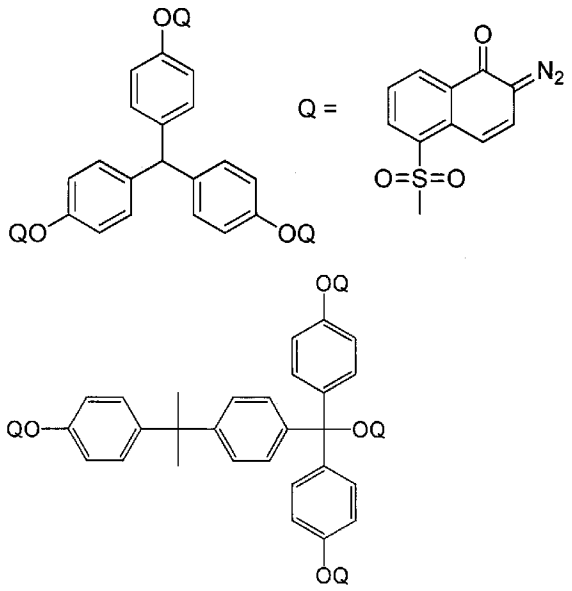
本発明の組成物は、光酸発生剤を含有していてもよい。光酸発生剤を含有することにより、露光部に酸が発生し、露光部のアルカリ水溶液に対する溶解性が増大するため、ポジ型感光性樹脂組成物として用いることができる。

[0183] 光酸発生剤としては、キノンジアジド化合物、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩などが挙げられる。中でも優れた溶解抑止効果を発現し、高感度かつ低膜減りのポジ型組成物を得られるという点から、キノンジアジド化合物が好ましく用いられる。また、光酸発生剤を２種以上含有してもよい。これにより、露光部と未露光部の溶解速度の比をより大きくすることができ、高感度なポジ型感光性樹脂組成物を得ることができる。

[0184] キノンジアジド化合物としては、ポリヒドロキシ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合したもの、ポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がスルホンアミド結合したもの、ポリヒドロキシポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合および／またはスルホンアミド結合したものなどが挙げられる。このようなキノンジアジド化合物を用いることで、一般的な紫外線である水銀灯のｉ線（波長３６５ｎｍ）、ｈ線（波長４０５ｎｍ）、ｇ線（波長４３６ｎｍ）に感光するポジ型感光性樹脂組成物を得ることができる。また、これらポリヒドロキシ化合物、ポリアミノ化合物、ポリヒドロキシポリアミノ化合物の全ての官能基がキノンジアジドで置換されていなくても良いが、１分子あたり２つ以上の官能基がキノンジアジドで置換されていることが好ましい。

一例としては、下記化合物が例示される。

[化57]



上記化合物において、Q全体の１～１０％が水素原子であってもよく、４～６％が水素原子であってもよい。

[0185] ポリヒドロキシ化合物は、Ｂｉｓ－Ｚ、ＢｉｓＰ－ＥＺ、ＴｅｋＰ－４ＨＢＰＡ、ＴｒｉｓＰ－ＨＡＰ、ＴｒｉｓＰ－ＰＡ、ＴｒｉｓＰ－ＳＡ、ＴｒｉｓＯＣＲ－ＰＡ、ＢｉｓＯＣＨＰ－Ｚ、ＢｉｓＰ－ＭＺ、ＢｉｓＰ－ＰＺ、ＢｉｓＰ－ＩＰＺ、ＢｉｓＯＣＰ－ＩＰＺ、ＢｉｓＰ－ＣＰ、ＢｉｓＲＳ－２Ｐ、ＢｉｓＲＳ－３Ｐ、ＢｉｓＰ－ＯＣＨＰ、メチレントリス－ＦＲ－ＣＲ、ＢｉｓＲＳ－２６Ｘ、ＤＭＬ－ＭＢＰＣ、ＤＭＬ－ＭＢＯＣ、ＤＭＬ－ＯＣＨＰ、ＤＭＬ－ＰＣＨＰ、ＤＭＬ－ＰＣ、ＤＭＬ－ＰＴＢＰ、ＤＭＬ－３４Ｘ、ＤＭＬ－ＥＰ，ＤＭＬ－ＰＯＰ、ジメチロール－ＢｉｓＯＣ－Ｐ、ＤＭＬ－ＰＦＰ、ＤＭＬ－ＰＳＢＰ、ＤＭＬ－ＭＴｒｉｓＰＣ、ＴｒｉＭＬ－Ｐ、ＴｒｉＭＬ－３５ＸＬ、ＴＭＬ－ＢＰ、ＴＭＬ－ＨＱ、ＴＭＬ－ｐｐ－ＢＰＦ、ＴＭＬ－ＢＰＡ、ＴＭＯＭ－ＢＰ、ＨＭＬ－ＴＰＰＨＢＡ、ＨＭＬ－ＴＰＨＡＰ（以上、商品名、本州化学工業製）、ＢＩＲ－ＯＣ、ＢＩＰ－ＰＣ、ＢＩＲ－ＰＣ、ＢＩＲ－ＰＴＢＰ、ＢＩＲ－ＰＣＨＰ、ＢＩＰ－ＢＩＯＣ－Ｆ、４ＰＣ、ＢＩＲ－ＢＩＰＣ－Ｆ、ＴＥＰ－ＢＩＰ－Ａ、４６ＤＭＯＣ、４６ＤＭＯＥＰ、ＴＭ－ＢＩＰ－Ａ（以上、商品名、旭有機材工

業製）、２，６－ジメトキシメチル－４－ｔ－ブチルフェノール、２，６－ジメトキシメチル－ｐ－クレゾール、２，６－ジアセトキシメチル－ｐ－クレゾール、ナフトール、テトラヒドロキシベンゾフェノン、没食子酸メチルエステル、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＥ、メチレンビスフェノール、ＢｉｓＰ－ＡＰ（商品名、本州化学工業製）、ノボラック樹脂などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0186] ポリアミノ化合物は、１，４－フェニレンジアミン、１，３－フェニレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィドなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0187] また、ポリヒドロキシポリアミノ化合物は、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、３，３’－ジヒドロキシベンジジンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0188] キノンジアジド化合物としては、５－ナフトキノンジアジドスルホニル基を有する化合物、４－ナフトキノンジアジドスルホニル基を有する化合物のいずれも好ましく用いられる。同一分子中にこれらの基を両方有する化合物を用いてもよいし、異なる基を用いた化合物を併用してもよい。

[0189] キノンジアジド化合物を製造する方法としては、例えば５－ナフトキノンジアジドスルホニルクロライドとフェノール化合物をトリエチルアミン存在下で反応させる方法が挙げられる。フェノール化合物の合成方法は、酸触媒下で、α－（ヒドロキシフェニル）スチレン誘導体を多価フェノール化合物と反応させる方法などが挙げられる。

[0190] 光酸発生剤の含有量は、複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対して、好ましくは３～４０質量部である。光酸発生剤の含有量をこの範囲とすることにより、より高感度化を図ることができる。さらに増感剤などを必要に応じて含有してもよい。

光酸発生剤は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0191] ＜熱酸発生剤＞

本発明の組成物は、熱酸発生剤を含んでいてもよい。熱酸発生剤は、加熱により酸を発生し、複素環含有ポリマー前駆体の環化を促進し硬化膜の機械特性をより向上させる他、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、オキセタン化合物およびベンゾオキサジン化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物の架橋反応を促進させる効果がある。

[0192] 熱酸発生剤の熱分解開始温度は、５０℃～２７０℃が好ましく、２５０℃以下がより好ましい。また、組成物を基板に塗布した後の乾燥（プリベーク：約７０～１４０℃）時には酸を発生せず、その後の露光、現像でパターニングした後の最終加熱（キュア：約１００～４００℃）時に酸を発生するものを選択すると、現像時の感度低下を抑制できるため好ましい。

[0193] 熱酸発生剤から発生する酸は強酸が好ましく、例えば、ｐ－トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などのアリールスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ブタンスルホン酸などのアルキルスルホン酸やトリフルオロメタンスルホン酸などのハロアルキルスルホン酸などが好ましい。このような熱酸発生剤の例としては、特開２０１３－０７２９３５号公報の段落００５５に記載のものが挙げられる。

[0194] 中でも、硬化膜中の残留が少なく硬化膜物性を低下させないという観点から、炭素数１～４のアルキルスルホン酸や炭素数１～４のハロアルキルスルホン酸を発生するものがより好ましく、メタンスルホン酸（４－ヒドロキシフェニル）ジメチルスルホニウム、メタンスルホン酸（４－（（メトキシカルボニル）オキシ）フェニル）ジメチルスルホニウム、メタンスルホン酸ベンジル（４－ヒドロキシフェニル）メチルスルホニウム、メタンスルホン酸ベンジル（４－（（メトキシカルボニル）オキシ）フェニル）メチルスルホニウム、メタンスルホン酸（４－ヒドロキシフェニル）メチル（（２－メチルフェニル）メチル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（４－ヒドロキシフェニル）ジメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン

酸（４－（（メトキシカルボニル）オキシ）フェニル）ジメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ベンジル（４－ヒドロキシフェニル）メチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ベンジル（４－（（メトキシカルボニル）オキシ）フェニル）メチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（４－ヒドロキシフェニル）メチル（（２－メチルフェニル）メチル）スルホニウム、３－（５－（（（プロピルスルホニル）オキシ）イミノ）チオフェン－２（５Ｈ）－イリデン）－２－（ｏ－トリル）プロパンニトリル、２，２－ビス（３－（メタンスルホニルアミノ）－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパンが好ましい。

[0195] また、特開２０１３－１６７７４２号公報の段落００５９に記載の化合物も熱酸発生剤として好ましい。

[0196] 熱酸発生剤の含有量は、複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対して０．０１質量部以上が好ましく、０．１質量部以上がより好ましい。０．０１質量部以上含有することで、架橋反応および複素環含有ポリマー前駆体の環化が促進されるため、硬化膜の機械特性および耐薬品性をより向上させることができる。また、硬化膜の電気絶縁性の観点から、２０質量部以下が好ましく、１５質量部以下がより好ましく、１０質量部以下がより好ましい。

熱酸発生剤は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0197] ＜熱重合開始剤＞

本発明の組成物は、熱重合開始剤（好ましくは熱ラジカル重合開始剤）を含んでいてもよい。熱ラジカル重合開始剤としては、公知の熱ラジカル重合開始剤を用いることができる。

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、重合性化合物の重合反応を開始又は促進させる化合物である。熱ラジカル重合開始剤を添加することによって、複素環含有ポリマー前駆体の環化反応を進行させる際に、重合性化合物の重合反応を進行させることができる。また、複素環含有ポリマー前駆体がエチレン性不飽和結合を含む場合は、複素環含

有ポリマー前駆体の環化と共に、複素環含有ポリマー前駆体の重合反応を進行させることもできるので、より高耐熱化が達成できることとなる。

熱ラジカル重合開始剤としては、芳香族ケトン類、オニウム塩化合物、過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物、活性エステル化合物、炭素ハロゲン結合を有する化合物、アゾ系化合物等が挙げられる。中でも、過酸化物又はアゾ系化合物がより好ましく、過酸化物が特に好ましい。

本発明で用いる熱ラジカル重合開始剤は、１０時間半減期温度が９０～１３０℃であることが好ましく、１００～１２０℃であることがより好ましい。

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。

市販品では、パーブチルＺおよびパークミルＤ（日油（株）製）を好適に用いることができる。

[0198] 組成物が熱ラジカル重合開始剤を有する場合、熱ラジカル重合開始剤の含有量は、組成物の全固形分に対し０．１～５０質量％であることが好ましく、０．１～３０質量％であることがより好ましく、０．１～２０質量％であることが特に好ましい。また、重合性化合物１００質量部に対し、熱ラジカル重合開始剤を０．１～５０質量部含むことが好ましく、０．５～３０質量部含むことが好ましい。この態様によれば、より耐熱性に優れた硬化膜を形成しやすい。

熱ラジカル重合開始剤は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。熱ラジカル重合開始剤が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。

[0199] ＜腐食防止剤＞

本発明の組成物には、腐食防止剤を添加することが好ましい。腐食防止剤は、金属配線からのイオンの流出を防ぐ目的で添加し、化合物としては例え

ば特開２０１３－１５７０１号公報の００９４段落に記載の防錆剤、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に記載の化合物などを使用することができる。中でも、トリアゾール環を有する化合物またはテトラゾール環を有する化合物を好ましく使用することができ、１，２，４－トリアゾール、１，２，３－ベンゾトリアゾール、５－メチル－１Ｈ－ベンゾトリアゾール、１Ｈ－テトラゾール、５－メチル－１Ｈ－テトラゾールがより好ましく、１Ｈ－テトラゾールがもっとも好ましい。

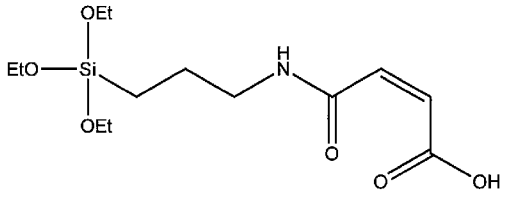
腐食防止剤の配合量は、複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対して好ましくは０．１～１０質量部であり、さらに好ましくは０．２～５質量部の範囲である。

腐食防止剤は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0200] ＜金属接着性改良剤＞

本発明の組成物は、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。金属接着性改良剤の例としては、特開２０１４－１８６１８６号公報の段落００４６～００４９や、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が挙げられる。金属接着性改良剤としては、また、下記化合物も例示される。Ｅｔはエチル基である。

[化58]



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

質量部の範囲である。０．１質量部以上とすることで熱硬化後の膜と金属との接着性が良好となり、３０質量部以下とすることで硬化後の膜の耐熱性、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種以上用いるは、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0201] ＜シランカップリング剤＞

本発明の組成物は、基板との接着性を向上させられる点で、シランカップリング剤を含んでいることが好ましい。シランカップリング剤の例としては、特開２０１４－１９１００２号公報の段落００６２～００７３に記載の化合物、ＷＯ２０１１／０８０９９２Ａ１号公報の段落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、ＷＯ２０１４／０９７５９４号公報の段落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。

シランカップリング剤の含有量は複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対して好ましくは０．１～２０質量部であり、さらに好ましくは１～１０質量部の範囲である。０．１質量部以上であると、基板とのより充分な密着性を付与することができ、２０質量部以下であると室温保存時において粘度上昇等の問題をより抑制できる。

シランカップリング剤は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0202] ＜溶解促進剤＞

本発明の組成物は、アルカリ現像液を用いたポジ型である場合、感度向上の観点で、溶解促進剤（溶解性を促進する化合物）を添加することが好ましい。溶解促進剤としては、低分子フェノール類（例えば、Ｂｉｓ－Ｚ、ＴｅｋＰ－４ＨＢＰＡ、ＴｒｉｓＰ－ＨＡＰ、ＴｒｉｓＰ－ＰＡ、ＢｉｓＲＳ－

２Ｐ、ＢｉｓＲＳ－３Ｐ（以上、商品名、本州化学工業製）、ＢＩＲ－ＰＣ、ＢＩＲ－ＰＴＢＰ、ＢＩＲ－ＢＩＰＣ－Ｆ（以上、商品名、旭有機材工業製）、特開２０１３－１５２３８１号公報の段落００５６～００６２に記載のフェノール類）やアリールスルホンアミド誘導体（例えば、特開２０１１－１６４４５４号公報の段落００５８に記載の化合物）を挙げることができる。

溶解促進剤の含有量は、複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対して０．１～２０質量部であり、さらに好ましくは１～１０質量部の範囲である。

溶解促進剤は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0203] ＜溶解阻害剤＞

本発明の組成物は、アルカリ現像液を用いたポジ型である場合、アルカリ現像液への溶解性を調整するために、溶解阻害剤（溶解性を阻害する化合物）を含有させることができる。このような化合物として、オニウム塩、ジアリール化合物及びテトラアルキルアンモニウム塩が好ましい。オニウム塩としては、ジアリールヨードニウム塩等のヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩等のスルホニウム塩、ホスホニウム塩、アリールジアゾニウム塩等のジアゾニウム塩等が挙げられる。ジアリール化合物としては、ジアリール尿素、ジアリールスルホン、ジアリールケトン、ジアリールエーテル、ジアリールプロパン、ジアリールヘキサフルオロプロパン等の二つのアリール基が結合基を介して結合したものが挙げられ、上記アリール基としては、フェニル基が好ましい。

テトラアルキルアンモニウム塩としては、上記アルキル基がメチル基、エチル基等のテトラアルキルアンモニウムハライドが挙げられる。

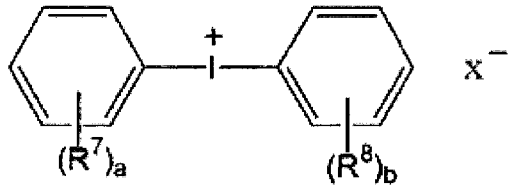
[0204] これらの中で良好な溶解阻害効果を示すものとしては、ジアリールヨードニウム塩、ジアリール尿素化合物、ジアリールスルホン化合物、テトラメチルアンモニウムハライド化合物等が挙げられ、ジアリール尿素化合物として

はジフェニル尿素、ジメチルジフェニル尿素等が挙げられ、テトラメチルアンモニウムハライド化合物としては、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムヨーダイド等が挙げられる。

[0205] 中でも、式（Ｉｎｈ）で表されるジアリールヨードニウム塩化合物が好ましい。

式（Ｉｎｈ）

[化59]



（式中、X^-は対陰イオンを示し、R^7及びR^8は各々独立に１価の有機基を示し、ａ及びｂは各々独立に０～５の整数である）

[0206] 陰イオンX^-としては、硝酸イオン、４弗化硼素イオン、過塩素酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ｐ－トルエンスルホン酸イオン、チオシアン酸イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン等が挙げられる。

[0207] ジアリールヨードニウム塩としては、例えば、ジフェニルヨードニウムニトラート、ビス（ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムニトラート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ビス（ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムブロマイド、ジフェニルヨードニウムクロリド、ジフェニルヨードニウムヨーダイト等が使用できる。

これらの中で、ジフェニルヨードニウムニトラート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート及びジフェニルヨードニウム－８－アニリノナフタレン－１－スルホナートが、効果が高く好ましいものとして挙げられる。

[0208] 溶解阻害剤を含有する場合の含有量は、感度と、現像時間の許容幅の点から、複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対して０．１～２０質量部が好ましく、０．１～１５質量部がより好ましく、０．５～１０質量部がさらに好ましい。

溶解阻害剤は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0209] ＜増感色素＞

本発明の組成物は、増感色素を含んでも良い。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、アミン発生剤、熱ラジカル重合開始剤、光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、アミン発生剤、熱ラジカル重合開始剤、光重合開始剤は化学変化を起こして分解し、ラジカル、酸或いは塩基を生成する。

[0210] 好ましい増感色素の例としては、以下の化合物類に属しており、かつ３００ｎｍから４５０ｎｍ域に吸収波長を有するものを挙げることができる。例えば、多核芳香族類（例えば、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、９．１０－ジアルコキシアントラセン）、キサンテン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンＢ、ローズベンガル）、チオキサントン類（例えば、２，４-ジエチルチオキサントン）、シアニン類（例えばチアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリリウム類（例えば、スクアリリウム）、クマリン類（例えば、７－ジエチルアミノ－４－メチルクマリン）、スチリルベンゼン類、ジスチリルベンゼン類、カルバゾール類等が挙げられる。

[0211] 中でも本発明においては、多核芳香族類（例えば、フェナントレン、アン

トラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン）、チオキサントン類、ジスチリルベンゼン類、スチリルベンゼン類と組み合わせるのが開始効率の観点で好ましく、アントラセン骨格を有する化合物を使用することがより好ましい。特に好ましい具体的な化合物としては９，１０－ジエトキシアントラセン、９，１０－ジブトキシアントラセンなどが挙げられる。

[0212] 組成物が増感色素を含む場合、増感色素の含有量は、組成物の全固形分に対し、０．０１～２０質量％であることが好ましく、０．１～１５質量％であることがより好ましく、０．５～１０質量％であることが更に好ましい。増感色素は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0213] ＜連鎖移動剤＞

本発明の組成物は、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、ＧｅＨを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、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（例えば、２－メルカプトベンズイミダゾール類、２－メルカプトベンズチアゾール類、２－メルカプトベンズオキサゾール類、３－メルカプトトリアゾール類、５－メルカプトテトラゾール類等）を好ましく用いることができる。

[0214] 組成物が連鎖移動剤を有する場合、連鎖移動剤の好ましい含有量は、組成物の全固形分１００質量部に対し、好ましくは０．０１～２０質量部、さらに好ましくは１～１０質量部、特に好ましくは１～５質量部である。

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。

[0215] ＜重合禁止剤＞

本発明の組成物には、複素環含有ポリマー前駆体に取り込まれた重合禁止剤に、さらに、重合禁止剤を配合してもよい。

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、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－ｐ－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－スルフォプロピルアミノ）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）フェニルメタンが好適に挙げられる。

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、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い。

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。

また、本発明の組成物は、複素環含有ポリマー前駆体に取り込まれた重合禁止剤以外の重合禁止剤を実質的に配合しない構成とすることもできる。実質的に配合しないとは、本発明の組成物に含まれる固形分の０．０１質量％未満、さらには、０．００１質量％未満、特には、０．０００１質量％未満のことをいう。

[0216] ＜界面活性剤＞

本発明の組成物には、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

特に、フッ素系界面活性剤を含むことで、塗布液として調製したときの液

特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

フッ素系界面活性剤を含む塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力を低下させることにより、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、少量の液量で数μｍ程度の薄膜を形成した場合であっても、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行える点で有効である。

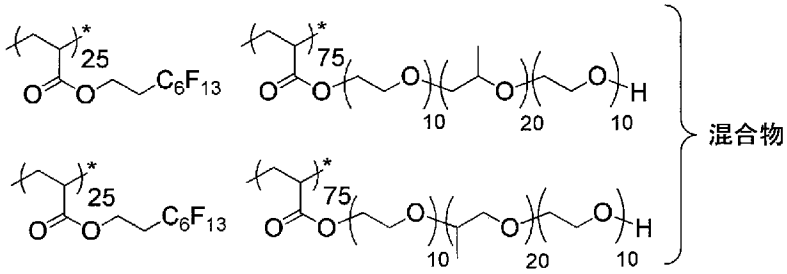
[0217] フッ素系界面活性剤のフッ素含有率は、３～４０質量％であることが好適であり、より好ましくは５～３０質量％であり、特に好ましくは７～２５質量％である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、溶解性も良好である。

フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックＦ１７１、同Ｆ１７２、同Ｆ１７３、同Ｆ１７６、同Ｆ１７７、同Ｆ１４１、同Ｆ１４２、同Ｆ１４３、同Ｆ１４４、同Ｒ３０、同Ｆ４３７、同Ｆ４７５、同Ｆ４７９、同Ｆ４８２、同Ｆ５５４、同Ｆ７８０、同Ｆ７８１（以上、ＤＩＣ（株）製）、フロラードＦＣ４３０、同ＦＣ４３１、同ＦＣ１７１（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンＳ－３８２、同ＳＣ－１０１、同ＳＣ－１０３、同ＳＣ－１０４、同ＳＣ－１０５、同ＳＣ１０６８、同ＳＣ－３８１、同ＳＣ－３８３、同Ｓ３９３、同ＫＨ－４０（以上、旭硝子（株）製）、ＰＦ６３６、ＰＦ６５６、ＰＦ６３２０、ＰＦ６５２０、ＰＦ７００２（ＯＭＮＯＶＡ社製）等が挙げられる。

フッ素系界面活性剤としてブロックポリマーを用いることもでき、具体例としては、例えば特開２０１１－８９０９０号公報に記載された化合物が挙げられる。

また、下記化合物も本発明で用いられるフッ素系界面活性剤として例示される。

[化60]



上記の化合物の重量平均分子量は、例えば、１４，０００である。

[0218] ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレートおよびプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセロールエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（ＢＡＳＦ社製のプルロニックＬ１０、Ｌ３１、Ｌ６１、Ｌ６２、１０Ｒ５、１７Ｒ２、２５Ｒ２、テトロニック３０４、７０１、７０４、９０１、９０４、１５０Ｒ１）、ソルスパース２００００（日本ルーブリゾール（株））等が挙げられる。また、竹本油脂（株）製のパイオニンＤ－６１１２－Ｗ、和光純薬工業社製の、ＮＣＷ－１０１、ＮＣＷ－１００１、ＮＣＷ－１００２を使用することもできる。

[0219] カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：ＥＦＫＡ－７４５、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフローＮｏ．７５、Ｎｏ．９０、Ｎｏ．９５（共栄社化学（株）製）、Ｗ００１（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0220] アニオン系界面活性剤として具体的には、Ｗ００４、Ｗ００５、Ｗ０１７（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0221] シリコーン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）

製「トーレシリコーンＤＣ３ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ７ＰＡ」、「トーレシリコーンＤＣ１１ＰＡ」，「トーレシリコーンＳＨ２１ＰＡ」，「トーレシリコーンＳＨ２８ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ２９ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ３０ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ８４００」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「ＴＳＦ－４４４０」、「ＴＳＦ－４３００」、「ＴＳＦ－４４４５」、「ＴＳＦ－４４６０」、「ＴＳＦ－４４５２」、信越シリコーン株式会社製「ＫＰ３４１」、「ＫＦ６００１」、「ＫＦ６００２」、ビックケミー社製「ＢＹＫ３０７」、「ＢＹＫ３２３」、「ＢＹＫ３３０」等が挙げられる。

[0222] 組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、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。

[0223] ＜＜重合禁止剤＞＞

本発明の組成物は、製造中または保存中において複素環含有ポリマー前駆体および重合性化合物の不要な熱重合を防止するために、少量の重合禁止剤を含むことが好ましい。

重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、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、ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、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ルアミンアルミニウム塩が好適に挙げられる。

組成物が重合禁止剤を含有する場合、重合禁止剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、０．０１～５質量％であることが好ましい。

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。

[0224] ＜高級脂肪酸誘導体等＞

本発明の組成物には、酸素によ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等を添加して、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。

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、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。

高級脂肪酸誘導体等は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。高級脂肪酸誘導体等が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。

[0225] ＜溶媒＞

本発明の組成物を塗布によって層状にする場合、溶媒を配合することが好ましい。溶媒は、組成物を層状に形成できれば、公知のものを制限なく使用できる。

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

[0226] 溶媒は、塗布面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。なかでも、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、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２種以上で構成される混合溶液が好ましい。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。

[0227] 組成物が溶媒を有する場合、溶媒の含有量は、塗布性の観点から、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、５～７０質量％であることがさらに好ましく、１０～６０質量％であることが特に好ましい。

溶媒は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。溶媒が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。

また、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およびＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドの含有量は、膜強度の観点から、組成物の全質量に対して５質量％未満が好ましく、１質量％未満がさらに好ましく、０．５質量％未満が一層好ましく、０．１質量％未満が特に好ましい。

[0228] ＜その他の添加剤＞

本発明の組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、各種添加物、例えば、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。

[0229] 本発明の組成物の水分含有量は、塗布面状の観点から、５質量％未満が好ましく、１質量％未満がさらに好ましく、０．６質量％未満が特に好ましい。

[0230] 本発明の組成物の金属含有量は、絶縁性の観点から、５質量ｐｐｍ未満が好ましく、１質量ｐｐｍ未満がさらに好ましく、０．５質量ｐｐｍ未満が特に好ましい。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。

また、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、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、組成物を構成する原料に対してフィルター濾過を行う、装置内をポリテトラフロロエ

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。

[0231] 本発明の組成物は、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未満が好ましく、２００質量ｐｐｍ未満が特に好ましい。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未満がさらに好ましく、０．５質量ｐｐｍ未満が特に好ましい。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、あるいは塩化物イオンおよび臭化物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。

[0232] ＜組成物の調製＞

本発明の組成物は、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。

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。フィルター孔径としては、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。フィルターの材質としては、ポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のフィルターが好ましい。フィルターは、有機溶媒であらかじめ洗浄したものを用いてもよい。フィルター濾過工程では、複数種のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種のフィルターを使用する場合は、孔径及び／又は材質が異なるフィルターを組み合わせて使用しても良い。また、各種材料を複数回濾過してもよく、複数回濾過する工程が循環濾過工程であっても良い。また、加圧してろ過を行ってもよく、加圧する圧力は０．０５ＭＰａ以上０．３ＭＰａ以下が好ましい。

フィルターを用いたろ過の他、吸着材による不純物の除去を行っても良く、フィルターろ過と吸着材を組み合わせて使用しても良い。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、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を使用することができる。

[0233] 次に、本発明の硬化膜及び硬化膜の製造方法、ならびに、半導体デバイス

について説明する。

本発明の硬化膜は、本発明の組成物を硬化してなる。本発明の硬化膜の製造方法は、本発明の組成物を基板に適用する工程と、基板に適用された組成物を硬化する工程とを含む。

本発明の硬化膜の適用可能な分野には、半導体デバイスの絶縁膜、再配線層用層間絶縁膜などに好ましく用いることができる。特に、解像性が良好であるため、３次元実装デバイスにおける再配線層用層間絶縁膜などに好ましく用いることができる。すなわち、本発明は、本発明の硬化膜を含む半導体デバイスも開示する。

また、本発明における硬化膜は、エレクトロニクス用のフォトレジスト（ガルバニック（電解）レジスト（ｇａｌｖａｎｉｃ　ｒｅｓｉｓｔ）、エッチングレジスト、ソルダートップレジスト（ｓｏｌｄｅｒ　ｔｏｐ　ｒｅｓｉｓｔ））などに用いることもできる。

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用いることもできる。

[0234] 次に、上記組成物を再配線層用層間絶縁膜に用いた半導体デバイスの一実施形態について説明する。

図１に示す半導体デバイス１００は、いわゆる３次元実装デバイスであり、複数の半導体素子（半導体チップ）１０１ａ～１０１ｄが積層した積層体１０１が、配線基板１２０上に配置されている。

なお、この実施形態では、半導体素子（半導体チップ）の積層数が４層である場合を中心に説明するが、半導体素子（半導体チップ）の積層数は特に限定されるものではなく、例えば、２層、８層、１６層、３２層等であってもよい。また、１層であってもよい。

[0235] 複数の半導体素子１０１ａ～１０１ｄは、いずれもシリコン基板等の半導体ウエハからなる。

最上段の半導体素子１０１ａは、貫通電極を有さず、その一方の面に電極パッド（図示せず）が形成されている。

半導体素子１０１ｂ～１０１ｄは、貫通電極１０２ｂ～１０２ｄを有し、各半導体素子の両面には、貫通電極に一体に設けられた接続パッド（図示せず）が設けられている。

[0236] 積層体１０１は、貫通電極を有さない半導体素子１０１ａと、貫通電極１０２ｂ～１０２ｄを有する半導体素子１０１ｂ～１０１ｄとをフリップチップ接続した構造を有している。

すなわち、貫通電極を有さない半導体素子１０１ａの電極パッドと、これに隣接する貫通電極１０２ｂを有する半導体素子１０１ｂの半導体素子１０１ａ側の接続パッドが、半田バンプ等の金属バンプ１０３ａで接続され、貫通電極１０２ｂを有する半導体素子１０１ｂの他側の接続パッドが、それに隣接する貫通電極１０２ｃを有する半導体素子１０１ｃの半導体素子１０１ｂ側の接続パッドと、半田バンプ等の金属バンプ１０３ｂで接続されている。同様に、貫通電極１０２ｃを有する半導体素子１０１ｃの他側の接続パッドが、それに隣接する貫通電極１０２ｄを有する半導体素子１０１ｄの半導体素子１０１ｃ側の接続パッドと、半田バンプ等の金属バンプ１０３ｃで接続されている。

[0237] 各半導体素子１０１ａ～１０１ｄの間隙には、アンダーフィル層１１０が形成されており、各半導体素子１０１ａ～１０１ｄは、アンダーフィル層１１０を介して積層している。

[0238] 積層体１０１は、配線基板１２０に積層されている。

配線基板１２０としては、例えば樹脂基板、セラミックス基板、ガラス基板等の絶縁基板を基材として用いた多層配線基板が使用される。樹脂基板を適用した配線基板１２０としては、多層銅張積層板（多層プリント配線板）等が挙げられる。

[0239] 配線基板１２０の一方の面には、表面電極１２０ａが設けられている。

配線基板１２０と積層体１０１との間には、再配線層１０５が形成された

絶縁層１１５が配置されており、配線基板１２０と積層体１０１とは、再配線層１０５を介して電気的に接続されている。絶縁層１１５は、本発明における組成物を用いて形成してなるものである。

すなわち、再配線層１０５の一端は、半田バンプ等の金属バンプ１０３ｄを介して、半導体素子１０１ｄの再配線層１０５側の面に形成された電極パッドに接続されている。また、再配線層１０５の他端は、配線基板の表面電極１２０ａと、半田バンプ等の金属バンプ１０３ｅを介して接続している。

そして、絶縁層１１５と積層体１０１との間には、アンダーフィル層１１０ａが形成されている。また、絶縁層１１５と配線基板１２０との間には、アンダーフィル層１１０ｂが形成されている。

[0240] 上記の他、本発明における硬化膜は、ポリイミドやポリベンゾオキサゾールを用いる各種用途に広く採用できる。

また、ポリイミドやポリベンゾオキサゾールは熱に強いため、本発明における硬化膜等は、液晶ディスプレイ、電子ペーパーなどの表示装置用の透明プラスチック基板、自動車部品、耐熱塗料、コーティング剤、フィルム用途としても好適に利用できる。

実施例

[0241] 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。

[0242] （合成例１）

［４，４’－オキシジフタル酸二無水物、２－ヒドロキシエチルメタクリレートおよび下記に示すジアミン（ＤＡ－７）からのポリイミド前駆体組成物Ａ－１の合成］

２１．２ｇ（６８．３ｍｍｏｌ）の４，４’－オキシジフタル酸二無水物と、１８．０ｇの２－ヒドロキシエチルメタクリレートと、２３．９ｇのピ

リジンと、２５０ｍｌのジグリム（ダイグライム、ジエチレングリコールジメチルエーテル）と混合し、６０℃の温度で４時間撹拌して、４，４’－オキシジフタル酸無水物と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。その得られた反応液の水分量を測定した結果、１．３ｍｍｏｌ含まれていた。次いで、反応混合物を－１０℃に冷却し、温度を－１０±５℃に保ちながら１６．３ｇ（１３７．２ｍｍｏｌ）の$SOCl_2$を６０分かけて加えた。５０ｍｌのＮ－メチルピロリドンで希釈した後、１００ｍｌのＮ－メチルピロリドンに３８．０ｇの下記に示すヒドロキシ基含有ジアミン（ＤＡ－７）を溶解させた溶液を－１０±５℃で６０分かけて反応混合物に滴下して、混合物を２時間攪拌した。次いで、６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。ポリイミド前駆体の固体を濾過してテトラヒドロフラン３８０ｇに溶解させた。得られた溶液を６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。ポリイミド前駆体の固体を再び濾過して減圧下で、４５℃で３日間乾燥した。このポリイミド前駆体は、重量平均分子量２８，８００、数平均分子量８９００、酸価（酸基の中和点はｐＨ５．０～９．０の範囲にある）２．５ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

ハロゲン化剤と水のモル量の差分／原料ジカルボン酸等のモル量：

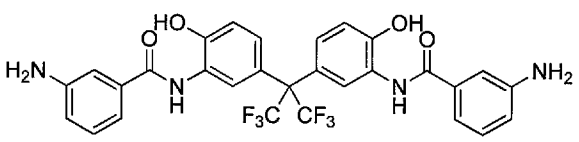
（１３７．２ｍｍｏｌ－１．３ｍｍｏｌ）÷６８．３ｍｍｏｌ＝１．９９

ハロゲン化剤のモル量／原料ジカルボン酸等のモル量：

１３７．２ｍｍｏｌ÷６８．３ｍｍｏｌ＝２．０１

[0243] ジアミン（ＤＡ－７）

[化61]



[0244] （合成例２）

［ピロメリット酸二無水物、２－ヒドロキシエチルメタクリレートおよび４，４’－ジアミノ－２，２’-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニルからのポリイミド前駆体組成物Ａ－２の合成］

１４．９ｇ（６８．３ｍｍｏｌ）のピロメリット酸二無水物と、１８．０ｇの２－ヒドロキシエチルメタクリレートと、２３．９ｇのピリジンと、０．１０ｇの水と、２５０ｍｌのジグリムと混合し、６０℃の温度で４時間撹拌して、ピロメリット酸無水物と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。その得られた反応液の水分量を測定した結果、６．９ｍｍｏｌ含まれていた。次いで、反応混合物を－１０℃に冷却し、温度を－１０±５℃に保ちながら１６．９ｇ（１４２．１ｍｍｏｌ）の$SOCl_2$を６０分かけて加えた。５０ｍｌのＮ－メチルピロリドンで希釈した後、１００ｍｌのＮ－メチルピロリドンに２０．１ｇの４，４’－ジアミノ－２，２’-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニルを溶解させた溶液を－１０±５℃で６０分かけて反応混合物に滴下して、混合物を２時間攪拌した。次いで、６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。ポリイミド前駆体の固体を濾過してテトラヒドロフラン３８０ｇに溶解させた。得られた溶液を６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。ポリイミド前駆体の固体を再び濾過して減圧下で、４５℃で３日間乾燥した。このポリイミド前駆体は、重量平均分子量２６，８００、数平均分子量８４００、酸価（酸基の中和点はｐＨ５．０～９．０の範囲にある）２．４ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

ハロゲン化剤と水のモル量の差分／原料ジカルボン酸等のモル量：

（１４２．１ｍｍｏｌ－６．９ｍｍｏｌ）÷６８．３ｍｍｏｌ＝１．９８

ハロゲン化剤のモル量／原料ジカルボン酸等のモル量：

１４２．１ｍｍｏｌ÷６８．３ｍｍｏｌ＝２．０８

[0245] （合成例３）

［ピロメリット酸二無水物、２－ヒドロキシエチルメタクリレートおよび４，

４’－ジアミノ－２，２’-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニルからのポリイミド前駆体組成物Ａ－３の合成]

１４．９ｇ（６８．３ｍｍｏｌ）のピロメリット酸二無水物と、１８．０ｇの２－ヒドロキシエチルメタクリレートと、２３．９ｇのピリジンと、２５０ｍｌのジグリムと混合し、６０℃の温度で４時間撹拌して、ピロメリット酸無水物と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。その得られた反応液の水分量を測定した結果、３．４ｍｍｏｌ含まれていた。次いで、反応混合物を－１０℃に冷却し、温度を－１０±５℃に保ちながら１７．２ｇ（１４４．８ｍｍｏｌ）の$SOCl_2$を６０分かけて加えた。５０ｍｌのＮ－メチルピロリドンで希釈した後、１００ｍｌのＮ－メチルピロリドンに２０．１ｇの４，４’－ジアミノ－２，２’-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニルを溶解させた溶液を－１０±５℃で６０分かけて反応混合物に滴下して、混合物を２時間攪拌した。次いで、６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。ポリイミド前駆体の固体を濾過してテトラヒドロフラン３８０ｇに溶解させた。得られた溶液を６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。ポリイミド前駆体の固体を再び濾過して減圧下で、４５℃で３日間乾燥した。このポリイミド前駆体は、重量平均分子量２４，９００、数平均分子量７９００、酸価（酸基の中和点はｐＨ５．０～９．０の範囲にある）３．５ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

ハロゲン化剤と水のモル量の差分／原料ジカルボン酸等のモル量：

（１４４．８ｍｍｏｌ－３．４ｍｍｏｌ）÷６８．３ｍｍｏｌ＝２．１３

ハロゲン化剤のモル量／原料ジカルボン酸等のモル量：

１４４．８ｍｍｏｌ÷６８．３ｍｍｏｌ＝２．１７２．１２

[0246] （合成例４）

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

組成物Ａ－４の合成］

２１．２ｇ（６８．３ｍｍｏｌ）の４，４’－オキシジフタル酸二無水物と、１８．０ｇの２－ヒドロキシエチルメタクリレートと、２３．９ｇのピリジンと、０．０５ｇの水と、２５０ｍｌのジグリムと混合し、６０℃の温度で４時間撹拌して、４，４’－オキシジフタル酸無水物と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。その得られた反応液の水分量を測定した結果、４．７ｍｍｏｌ含まれていた。次いで、反応混合物を－１０℃に冷却し、温度を－１０±５℃に保ちながら１６．５ｇ（１３８．６ｍｍｏｌ）の$SOCl_2$を６０分かけて加えた。５０ｍｌのＮ－メチルピロリドンで希釈した後、１００ｍｌのＮ－メチルピロリドンに１２．６ｇ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－１０±５℃で６０分かけて反応混合物に滴下して、混合物を２時間攪拌した。次いで、６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。ポリイミド前駆体の固体を濾過してテトラヒドロフラン３８０ｇに溶解させた。得られた溶液を６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。ポリイミド前駆体の固体を再び濾過して減圧下で、４５℃で３日間乾燥した。このポリイミド前駆体は、重量平均分子量２５，２００、数平均分子量８０００、酸価（酸基の中和点はｐＨ５．０～９．０の範囲にある）１．８ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

ハロゲン化剤と水のモル量の差分／原料ジカルボン酸等のモル量：

（１３８．６ｍｍｏｌ－４．７ｍｍｏｌ）÷６８．３ｍｍｏｌ＝１．９６

ハロゲン化剤のモル量／原料ジカルボン酸等のモル量：

１３８．６ｍｍｏｌ÷６８．３ｍｍｏｌ＝２．０３

[0247]（合成例５）

［４，４’－オキシジフタル酸二無水物、２－ヒドロキシエチルメタクリレートおよび４，４’－ジアミノジフェニルエーテルからのポリイミド前駆体組成物Ａ－５の合成］

２１．２ｇ（６８．３ｍｍｏｌ）の４，４’－オキシジフタル酸二無水物と、１８．０ｇの２－ヒドロキシエチルメタクリレートと、２３．９ｇのピリジンと、０．１０ｇの水と、２５０ｍｌのジグリムと混合し、６０℃の温度で４時間撹拌して、４，４’－オキシジフタル酸無水物と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。その得られた反応液の水分量を測定した結果、２．７ｍｍｏｌ含まれていた。次いで、反応混合物を－１０℃に冷却し、温度を－１０±５℃に保ちながら１７．１ｇ（１４４．１ｍｍｏｌ）の$SOCl_2$を６０分かけて加えた。５０ｍｌのＮ－メチルピロリドンで希釈した後、１００ｍｌのＮ－メチルピロリドンに１２．６ｇ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－１０±５℃で６０分かけて反応混合物に滴下して、混合物を２時間攪拌した。次いで、６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。ポリイミド前駆体の固体を濾過してテトラヒドロフラン３８０ｇに溶解させた。得られた溶液を６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。ポリイミド前駆体の固体を再び濾過して減圧下で、４５℃で３日間乾燥した。このポリイミド前駆体は、重量平均分子量２６，２００、数平均分子量８５００、酸価（酸基の中和点はｐＨ５．０～９．０の範囲にある）３．６ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

ハロゲン化剤と水のモル量の差分／原料ジカルボン酸等のモル量：

（１４４．１ｍｍｏｌ－２．７ｍｍｏｌ）÷６８．３ｍｍｏｌ＝２．０７

ハロゲン化剤のモル量／原料ジカルボン酸等のモル量：

１４４．１ｍｍｏｌ÷６８．３ｍｍｏｌ＝２．１１

[0248]（合成例６）

［４，４’－カルボニル二安息香酸、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からのポリベンゾオキサゾール前駆体組成物Ａ－６の合成］

１８．５ｇ（６８．３ｍｍｏｌ）の４，４’－カルボニル二安息香酸と、

０．０３ｇの水と、２５０ｍｌのＮ－メチルピロリドンと混合し、その反応液の水分量を測定した結果、６．８ｍｍｏｌ含まれていた。次いで、反応混合物を－１０℃に冷却し、温度を－１０±５℃に保ちながら１７．２ｇ（１４４．８ｍｍｏｌ）の$SOCl_2$を６０分かけて加えた。次に、１００ｍｌのＮ－メチルピロリドンに２１．０ｇの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を溶解させた溶液を－１０±５℃で６０分かけて反応混合物に滴下して、混合物を２時間攪拌した。次いで、６リットルの水の中でポリベンゾオキサゾール前駆体を沈殿させ、水－ポリベンゾオキサゾール前駆体混合物を５０００ｒｐｍの速度で１５分間撹拌した。ポリベンゾオキサゾール前駆体の固体を濾過してテトラヒドロフラン３８０ｇに溶解させた。得られた溶液を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の固体を再び濾過して減圧下で、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は、重量平均分子量２９，８００、数平均分子量９２００、酸価（酸基の中和点はｐＨ５．０～９．０の範囲にある）２．８ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

ハロゲン化剤と水のモル量の差分／原料ジカルボン酸等のモル量：

（１４４．８ｍｍｏｌ－６．８ｍｍｏｌ）÷６８．３ｍｍｏｌ＝２．０２

ハロゲン化剤のモル量／原料ジカルボン酸等のモル量：

１４４．８ｍｍｏｌ÷６８．３ｍｍｏｌ＝２．１２

[0249] （合成例７）

［４，４’－オキシジフタル酸二無水物、２－ヒドロキシエチルメタクリレートおよび４，４’－ジアミノジフェニルエーテルからのポリイミド前駆体組成物Ａ－７の合成］

２１．２ｇ（６８．３ｍｍｏｌ）の４，４’－オキシジフタル酸二無水物と、１８．０ｇの２－ヒドロキシエチルメタクリレートと、２３．９ｇのピリジンと、２５０ｍｌのジグリムと混合し、６０℃の温度で４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。その得られた反応液の水分量を測定した結果、１．４ｍｍｏｌ含まれていた。次いで、反応混合物を－１０℃に冷却し、温度を－１０±５℃に保ちながら１７．６ｇ（１４８．２ｍｍｏｌ）の$SOCl_2$を６０分かけて加えた。５０ｍｌのＮ－メチルピロリドンで希釈した後、１００ｍｌのＮ－メチルピロリドンに１２．６ｇ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－１０±５℃で６０分かけて反応混合物に滴下して、混合物を２時間攪拌した。次いで、６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。ポリイミド前駆体の固体を濾過してテトラヒドロフラン３８０ｇに溶解させた。得られた溶液を６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。ポリイミド前駆体の固体を再び濾過して減圧下で、４５℃で３日間乾燥した。このポリイミド前駆体は、重量平均分子量２４，６００、数平均分子量７６００、酸価（酸基の中和点はｐＨ５．０～９．０の範囲にある）４．５ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

ハロゲン化剤と水のモル量の差分／原料ジカルボン酸等のモル量：

（１４８．２ｍｍｏｌ－１．４ｍｍｏｌ）÷６８．３ｍｍｏｌ＝２．１５

ハロゲン化剤のモル量／原料ジカルボン酸等のモル量：

１４８．２ｍｍｏｌ÷６８．３ｍｍｏｌ＝２．１７

[0250] （合成例８）

［４，４’－カルボニル二安息香酸、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からのポリベンゾオキサゾール前駆体組成物Ａ－８の合成］

１８．５ｇ（６８．３ｍｍｏｌ）の４，４’－カルボニル二安息香酸と、２５０ｍｌのＮ－メチルピロリドンと混合し、その反応液の水分量を測定した結果、１．４ｍｍｏｌ含まれていた。次いで、反応混合物を－１０℃に冷却し、温度を－１０±５℃に保ちながら１７．６ｇ（１４８．２ｍｍｏｌ）

のＳＯＣｌ$_2$を６０分かけて加えた。次に、１００ｍｌのＮ－メチルピロリドンに２１．０ｇの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を溶解させた溶液を－１０±５℃で６０分かけて反応混合物に滴下して、混合物を２時間攪拌した。次いで、６リットルの水の中でポリベンゾオキサゾール前駆体を沈殿させ、水－ポリベンゾオキサゾール前駆体混合物を５０００ｒｐｍの速度で１５分間撹拌した。ポリベンゾオキサゾール前駆体の固体を濾過してテトラヒドロフラン３８０ｇに溶解させた。得られた溶液を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の固体を再び濾過して減圧下で、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は、重量平均分子量２８，９００、数平均分子量８８００、酸価（酸基の中和点はｐＨ５．０～９．０の範囲にある）５．０ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

ハロゲン化剤と水のモル量の差分／原料ジカルボン酸等のモル量：

（１４８．２ｍｍｏｌ－１．４ｍｍｏｌ）÷６８．３ｍｍｏｌ＝２．１５

ハロゲン化剤のモル量／原料ジカルボン酸等のモル量：

１４８．２ｍｍｏｌ÷ ６８．３ｍｍｏｌ＝ ２．１７

[0251] （評価）

［水分量の測定］

複素環含有ポリマー前駆体の合成反応液中の水分量について、以下の方法に従って測定した。

合成反応液１．０ｇをカールフィッシャー水分計（京都電子工業（株）製）を用いて測定して、合成反応液中の水分量を測定した。

[0252] ［重量平均分子量および数平均分子量の測定］

複素環含有ポリマー前駆体の重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定によるポリスチレン換算値であり、以下の方法により測定した。

測定装置としてＨＬＣ－８２２０（東ソー（株）製）を使用、カラムとし

てガードカラムＨＺ－Ｌ、ＴＳＫｇｅｌ Ｓｕｐｅｒ ＨＺＭ－Ｍ、ＴＳＫｇｅｌ Ｓｕｐｅｒ ＨＺ４０００、ＴＳＫｇｅｌ Ｓｕｐｅｒ ＨＺ３０００、ＴＳＫｇｅｌ Ｓｕｐｅｒ ＨＺ２０００（東ソー（株）製）を用いた。また溶離液はＴＨＦ(テトラヒドロフラン)を用い、４０℃で流速０．３５ｍｌ／分にて測定を行った。検出は紫外線（ＵＶ）２５４ｎｍ検出器を使用した。また測定サンプルは複素環含有ポリマー前駆体をＴＨＦで０．１質量％に希釈調整したサンプルを使用した。

[0253] ［酸価の測定方法］

複素環含有ポリマー前駆体中の中和点のｐＨが５．０～９．０の範囲にある酸基の酸価について、以下の方法に従って測定した。

複素環含有ポリマー前駆体３．０ｇをＮ－メチルピロリドン８０ｍＬと水１ｍＬに溶解させ、０．０１Ｎの水酸化ナトリウム水溶液で滴定を行い、ｐＨが５．０～９．０の範囲にあるピークから酸価を算出した。

[0254] ［環化時間］

表１に記載の成分を混合し、均一な溶液として、感光性樹脂組成物の塗布液を調製した。

上記で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後、シリコンウエハ上にスピニング（１２００ｒｐｍ、３０秒）して適用した。感光性樹脂組成物を適用したシリコンウエハをホットプレート上で、１００℃で５分間乾燥し、シリコンウエハ上に厚さ１０μｍの均一な膜を形成した。次に、シリコンウエハ上に塗布された膜を、アライナー（Ｋａｒｌ－Ｓｕｓｓ ＭＡ１５０）を用いて露光した。露光は高圧水銀ランプで行い、波長３６５ｎｍでの露光エネルギー換算で５００ｍＪ／ｃｍ^{2}照射した。露光の後、感光性樹脂組成物を掻きとり、窒素雰囲気中、５℃／分の速度で１８０℃まで昇温し、１８０℃に維持した状態での熱重量分析（ＴＧＡ測定）を行い、環化時間を評価した。

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は環化反応の進行にともない、重量減少が起こるが、この重量減少が発生しなくなるまでの時

間を以下の基準で評価した。時間が短ければ短いほど環化速度が速くなっていることを表し、好ましい結果となる。

Ａ：０分を超えて２０分以下

Ｂ：２０分を超えて３０分以下

Ｃ：３０分を超えて６０分以下

Ｄ：６０分を超えて１２０分以下

Ｅ：１２０分を超えた。

[0255] ［環化速度の一定性の評価］

上記合成例Ａ－１～Ａ－８について、３回ずつ複素環含有ポリマー前駆体の合成を行い、それぞれの回で得られた複素環含有ポリマー前駆体について、上述と同様に環化時間を測定した。３回の合成で得られた複素環含有ポリマー前駆体の環化速度のうち、最も速い回の環化速度と、最も遅い回の環化速度の差を以下の通り評価した。

Ａ：３０分以下

Ｂ：３０分を超え５０分以下

Ｃ：５０分を超える

[0256] （感光性樹脂組成物の成分）

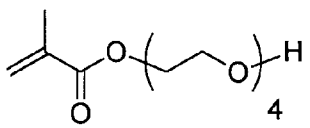
複素環含有ポリマー前駆体

Ａ－１～Ａ－８：合成例１～８で製造した複素環含有ポリマー前駆体

[0257] 重合性化合物

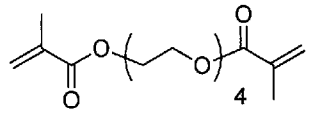
Ｂ－１：ＮＫエステル　Ｍ－４０Ｇ（新中村化学工業（株）製、単官能メタクリレート、下記構造）

[化62]



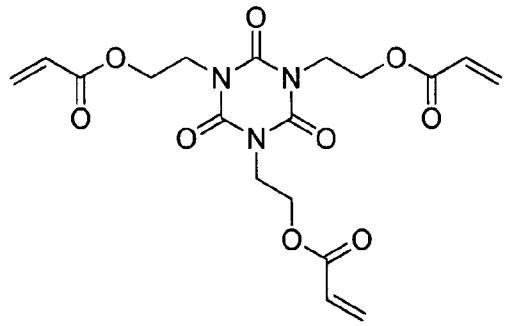
Ｂ－２：ＮＫエステル　４Ｇ（新中村化学工業（株）製、２官能メタクリレート、下記構造）

[化63]



Ｂ－３：ＮＫエステル　Ａ－９３００（新中村化学工業（株）製、３官能アクリレート、下記構造）

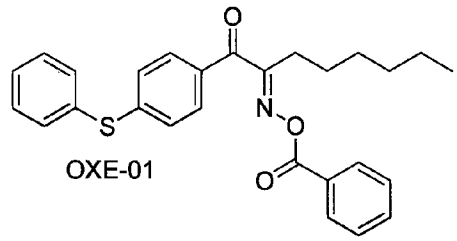
[化64]



[0258] 光重合開始剤

Ｃ－１：ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ－０１（ＢＡＳＦ製）

[化65]



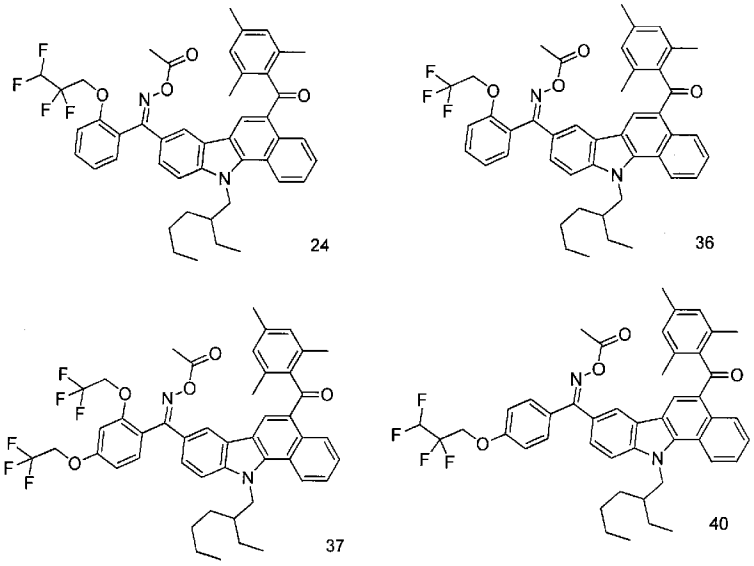
Ｃ－２：特表２０１４－５００８５２号公報の０３４５段落に記載されている化合物２４

Ｃ－３：特表２０１４－５００８５２号公報の０３４５段落に記載されている化合物３６

Ｃ－４：特表２０１４－５００８５２号公報の０３４５段落に記載されている化合物３７

Ｃ－５：特表２０１４－５００８５２号公報の０３４５段落に記載されている化合物４０

[化66]



[0259] 熱重合開始剤

Ｄ－１：パーブチルＺ（日油（株）製、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、分解温度（１０時間半減期温度＝１０４℃））

Ｄ－２：パークミルＤ（日油（株）製、ジクミルパーオキシド、分解温度（１０時間半減期温度＝１１６．４℃））

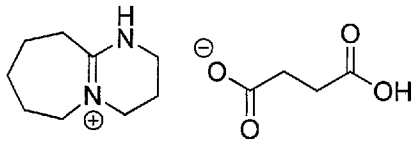
[0260] 添加剤

Ｅ－１：１Ｈ－テトラゾール

Ｅ－２：１，２，４－トリアゾール

Ｅ－３：下記化合物

[化67]



Ｅ－４：　１，４－ベンゾキノン

[0261] 溶媒

Ｆ－１：γ－ブチロラクトン

Ｆ－２：ジメチルスルホキシド

[0262]

[表1]

	複素環含有ポリマー前駆体		重合性化合物		光重合開始剤		熱重合開始剤		添加剤		溶剤		環化時間	環化速度の一定性の評価
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%		
実施例1	A-1	39.0			C-1	1.0					F-1	60	B	A
実施例2	A-1	33.8	B-1	5.0	C-1	1.0			E-1	0.2	F-1	60	B	A
実施例3	A-1	33.0	B-2	5.0	C-1	1.0	D-1	1.0			F-1/F-2	48+12	B	A
実施例4	A-2	33.9	B-1	5.0	C-2	1.0			E-4	0.1	F-1	60	B	A
実施例5	A-2	34.0	B-2	5.0	C-1	1.0					F-1	60	B	A
実施例6	A-2	27.0	B-3	7.0	C-1	1.0			E-3	5.0	F-1	60	B	A
実施例7	A-3	39.0			C-3	1.0					F-1/F-2	48+12	C	A
実施例8	A-3	33.0	B-1	5.0	C-1	1.0	D-2	1.0			F-1	60	C	A
実施例9	A-3	32.0	B-2	7.0	C-1	1.0					F-1	60	C	A
実施例10	A-4	33.8	B-2	5.0	C-1	1.0			E-2	0.2	F-1	60	A	A
実施例11	A-4	34.0	B-2	5.0	C-1	1.0					F-1/F-2	48+12	A	A
実施例12	A-4	33.0	B-3	5.0	C-1	1.0	D-1	1.0			F-1	60	A	A
実施例13	A-5	34.0			C-1	1.0			E-3	5.0	F-1	60	C	A
実施例14	A-5	34.0	B-2	5.0	C-1	1.0					F-1	60	C	A
実施例15	A-5	34.0	B-3	5.0	C-4	1.0					F-1/F-2	48+12	C	A
実施例16	A-6	39.0			C-1	1.0					F-1	60	B	A
実施例17	A-6	33.9	B-2	5.0	C-1	1.0			E-4	0.1	F-1	60	B	A
実施例18	A-6	34.0	B-3	5.0	C-5	1.0					F-1	60	B	A
比較例1	A-7	34.0	B-1	5.0	C-1	1.0					F-1	60	D	C
比較例2	A-7	33.9	B-2	5.0	C-1	1.0			E-4	0.1	F-1/F-2	48+12	D	C
比較例3	A-8	34.0	B-2	5.0	C-1	1.0					F-1	60	E	B

[0263] 上記表から明らかなとおり、本発明の複素環含有ポリマー前駆体の製造方法で得られた複素環含有ポリマー前駆体は、環化時間が短く、かつ、同じ合成法で複数回に分けて合成したとき、環化時間が一定であった。

これに対し、ハロゲン化剤のモル量とハロゲン化剤の反応前の反応系に含まれる水のモル量の差分が、原料ジカルボン酸等のモル量の２．１０倍を超える場合（比較例１～３）、環化時間が長く、かつ、同じ合成法で複数回に分けて合成した時、環化時間のばらつきが大きかった。

[0264] ＜実施例１００＞

実施例１の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濾過した後、銅薄層が形成された樹脂基板にスピニング（３５００ｒｐｍ、３０秒）して適用した。樹脂基板に適用した感光性樹脂組成物を、１００℃で５分間乾燥した後、アライナー（Ｋａｒｌ－Ｓｕｓｓ ＭＡ１５０）を用いて露光した。露光は高圧水銀ランプで行い、波長３６５ｎｍでの露光エネルギーを測定した。露光の後、シクロペンタノンで７５秒間画像を現像した。

次いで、基板を１８０℃で２０分加熱した。このようにして、再配線層用層間絶縁膜を形成した。

この再配線層用層間絶縁膜は、絶縁性に優れていた。

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

符号の説明

[0265] １００：半導体デバイス

１０１ａ～１０１ｄ：半導体素子

１０１：積層体

１０２ｂ～１０２ｄ：貫通電極

１０３ａ～１０３ｅ：金属バンプ

１０５：再配線層

１１０、１１０ａ、１１０ｂ：アンダーフィル層

１１５：絶縁層

１２０：配線基板

１２０ａ：表面電極

請求の範囲

[請求項1] ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体とジアミンとを原料として用いる複素環含有ポリマー前駆体の製造方法であって、

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した後、ジアミンと反応させることを含み、

前記ハロゲン化剤のモル量とハロゲン化剤の反応前の反応系に含まれる水のモル量の差分が、原料のジカルボン酸およびジカルボン酸誘導体の合計モル量の２．１０倍以下となるように調整することを含む、複素環含有ポリマー前駆体の製造方法。

[請求項2] 前記複素環含有ポリマー前駆体は、中和点のｐＨが５．０～９．０の範囲にある酸基の酸価が４．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である、請求項１に記載の複素環含有ポリマー前駆体の製造方法。

[請求項3] 前記ハロゲン化剤の反応前の反応系の水分量を測定し、水分量に応じて、ハロゲン化剤の添加量を調整することを含む、請求項１または２に記載の複素環含有ポリマー前駆体の製造方法。

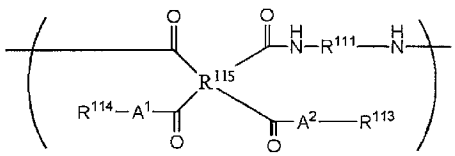
[請求項4] ハロゲン化剤の添加前に、水を添加することを含む、請求項１または２に記載の複素環含有ポリマー前駆体の製造方法。

[請求項5] 前記ハロゲン化剤のモル量が、原料のジカルボン酸およびジカルボン酸誘導体の合計モル量の２．００～２．１０倍である、請求項１～４のいずれか１項に記載の複素環含有ポリマー前駆体の製造方法。

[請求項6] 前記複素環含有ポリマー前駆体が、下記式（２）で表される繰り返し単位または式（３）で表される繰り返し単位を含む、請求項１～５のいずれか１項に記載の複素環含有ポリマー前駆体の製造方法；

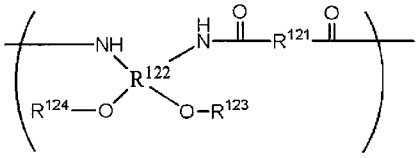
式（２）

[化1]



式（３）

[化2]



式（２）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、

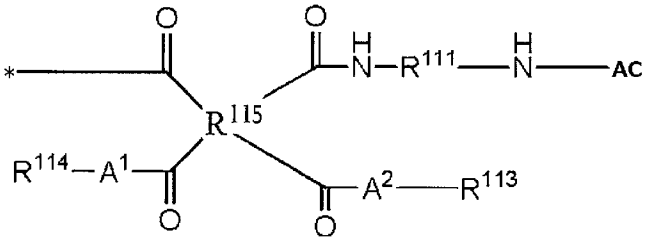
R^{111}は、２価の有機基を表し、R^{115}は、４価の有機基を表し、R^{113}およびR^{114}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表す；

式（３）中、R^{121}は、２価の有機基を表し、R^{122}は、４価の有機基を表し、R^{123}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。

[請求項7] 前記複素環含有ポリマー前駆体に含まれる、下記式（２－２）で表される末端基および式（３－２）で表される末端基の合計数が、全繰り返し単位の合計数の２．５％以下である、請求項１～６のいずれか１項に記載の複素環含有ポリマー前駆体の製造方法；

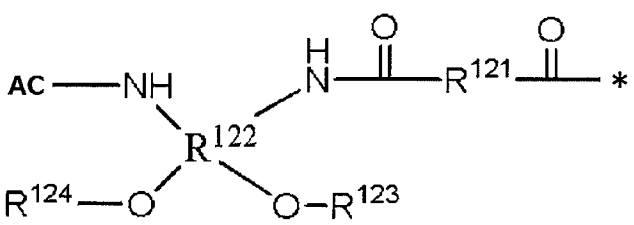
式（２－２）

[化3]



式（３－２）

[化4]



式（２－２）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価の有機基を表し、ＡＣは中和点のｐＨが５．０～９．０の範囲にある酸基を示し、＊はポリイミド前駆体の主鎖との結合位置を示す；

式（３－２）中、R^{121}は、２価の有機基を表し、R^{122}は、４価の有機基を表し、R^{123}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、ＡＣは中和点のｐＨが５．０～９．０の範囲にある酸基を示し、＊はポリベンゾオキサゾール前駆体の主鎖との結合位置を示す。

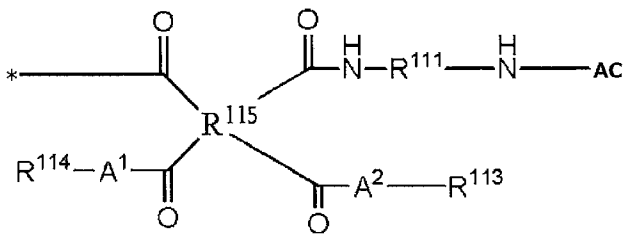
[請求項8] 前記複素環含有ポリマー前駆体の重量平均分子量が、２０，０００～３０，０００である、請求項１～７のいずれか１項に記載の複素環含有ポリマー前駆体の製造方法。

[請求項9] ポリイミド前駆体材料およびポリベンゾオキサゾール前駆体材料から選択される、複素環含有ポリマー前駆体であって、中和点のｐＨが５．０～９．０の範囲にある酸基の酸価が４．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である、複素環含有ポリマー前駆体。

[請求項10] 前記複素環含有ポリマー前駆体に含まれる、下記式（２－２）で表される末端基および式（３－２）で表される末端基の合計数が、全繰り返し単位の合計数の２．５％以下である、請求項９に記載の複素環含有ポリマー前駆体；

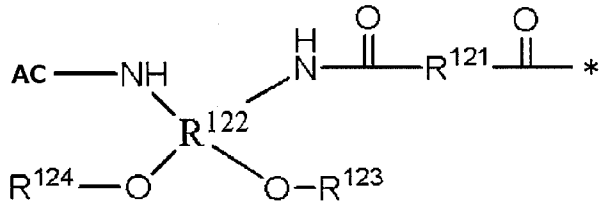
式（２－２）

[化5]



式（３－２）

[化6]



式（２－２）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価の有機基を表し、ＡＣは中和点のｐＨが５．０～９．０の範囲にある酸基を示し、＊はポリイミド前駆体の主鎖との結合位置を示す；

式（３－２）中、Ｒ[121]は、２価の有機基を表し、Ｒ[122]は、４価の有機基を表し、Ｒ[123]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、ＡＣは中和点のｐＨが５．０～９．０の範囲にある酸基を示し、＊はポリベンゾオキサゾール前駆体の主鎖との結合位置を示す。

[請求項11] 前記複素環含有ポリマー前駆体の重量平均分子量が、２０，０００～３０，０００である、請求項９または１０に記載の複素環含有ポリマー前駆体。

[請求項12] 請求項９～１１のいずれか１項に記載の複素環含有ポリマー前駆体を含む組成物。

[請求項13] さらに、光重合開始剤を含む、請求項１２に記載の組成物。

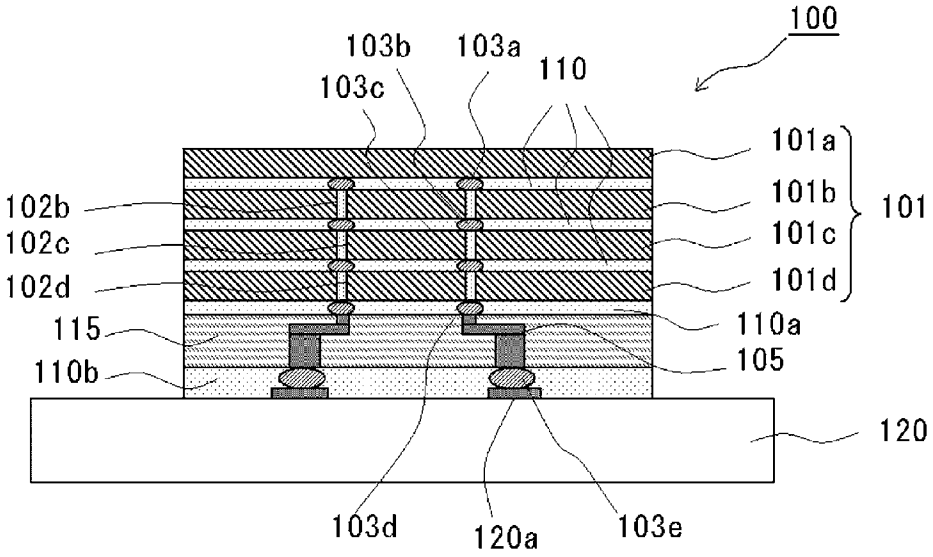
[請求項14] 請求項１２または１３に記載の組成物を硬化してなる硬化膜。

[請求項15] 再配線層用層間絶縁膜である、請求項１４に記載の硬化膜。

[請求項16] 請求項１２または１３に記載の組成物を基板に適用する工程と、基板に適用された組成物を硬化する工程とを含む硬化膜の製造方法。

[請求項17] 請求項１４または１５に記載の硬化膜を有する半導体デバイス。

[図1]


100
103b
103a
110
103c
101a
101b
101
101c
101d
102b
102c
102d
115
110a
105
110b
120
103d
120a
103e

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/087094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G73/10(2006.01)i, *C08G73/22*(2006.01)i, *G03F7/037*(2006.01)i, *G03F7/038*(2006.01)i, *G03F7/20*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G73/10, C08G73/22, G03F7/037, G03F7/038, G03F7/20

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 59-068332 A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), 18 April 1984 (18.04.1984), claim 1; page 1, lower left column, line 15 to page 2, lower right column, line 6; page 6, upper right column, line 17 to page 7, lower right column, line 1 (Family: none)	9-17 1-8
A	JP 2014-122279 A (Hitachi Chemical DuPont MicroSystems, Ltd.), 03 July 2014 (03.07.2014), claims 1 to 9; paragraphs [0085] to [0104] (Family: none)	1-17

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 February 2017 (27.02.17)	07 March 2017 (07.03.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/087094

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 44-006068 B1 (Standard Oil Co.), 14 March 1969 (14.03.1969), page 6, referential example 1 (Family: none)	1-17

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０８７０９４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G73/10(2006.01)i, C08G73/22(2006.01)i, G03F7/037(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G73/10, C08G73/22, G03F7/037, G03F7/038, G03F7/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 59-068332 A（日東電気工業株式会社）1984.04.18 請求項1、第1頁左下欄第15行-第2頁右下欄第6行、第6頁右上欄第17行-第7頁右下欄第1行 (ファミリーなし)	9-17 1-8
A	JP 2014-122279 A（日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社）2014.07.03 請求項1-9、[0085]－[0104] (ファミリーなし)	1-17

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２７．０２．２０１７	０７．０３．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４７７２
中村　英司
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 44-006068 B1（スタンダード・オイル・カンパニー）1969.03.14 第6頁参考例1 (ファミリーなし)	1-17