(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
2025年3月27日(27.03.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/063183 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 23/12 (2006.01) *H01L 25/04* (2023.01)
B32B 7/025 (2019.01) *H01L 25/07* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) *H01L 25/18* (2023.01)
G03F 7/004 (2006.01) *H01L 25/065* (2023.01)
G03F 7/027 (2006.01) *H05K 3/00* (2006.01)
G03F 7/031 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/033166

(22) 国際出願日： 2024年9月18日(18.09.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-158192 2023年9月22日(22.09.2023) 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).

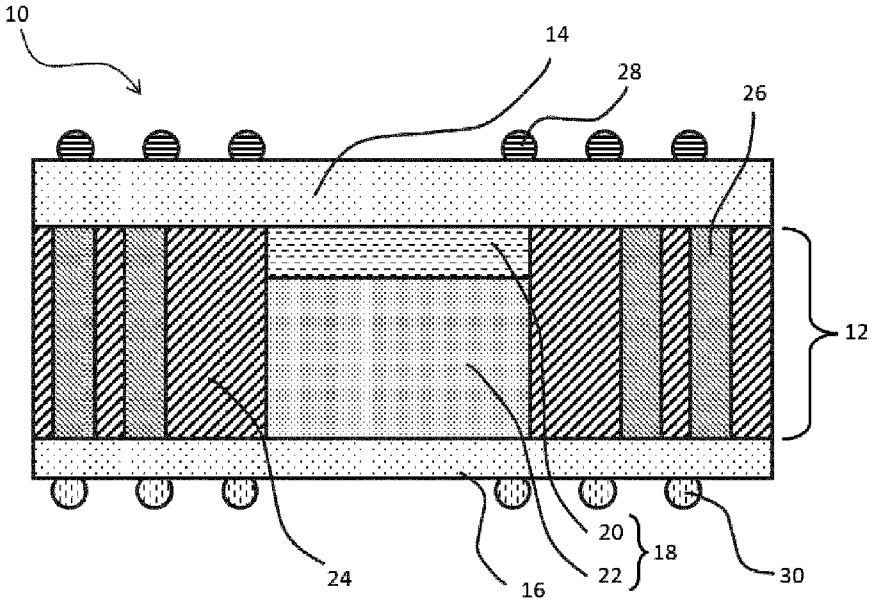
(72) 発明者: 柏木 大助 (**KASHIWAGI Daisuke**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 弁理士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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) **Title:** LAMINATE AND LAMINATE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称： 積層体及び積層体の製造方法



(57) **Abstract:** Provided are a laminate and a laminate production method, the laminate comprising: a sealing layer which includes a member having a circuit, and a sealing material; a rewiring layer A which is in contact with one surface of the sealing layer and is connected to the circuit of the member; and a rewiring layer B which is in contact with the other surface of the sealing layer and is not directly connected to the circuit of the member. The rewiring layer A and the rewiring layer B are formed so as to be electrically connectable to other members. The rewiring layer A includes an insulation pattern A and a conductive pattern A that exists between patterns of the insulation pattern A. The rewiring layer B includes an insulation pattern B and a conductive pattern B that exists between patterns of the insulation pattern B. The insulation pattern A is composed of a composition that exhibits a mass reduction rate of 10% or less when said composition is cured at 230°C for three hours and the cured product is kept at 250°C for one hour.

WO 2025/063183 A1

[続葉有]

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：回路を有する部材と封止材とを含む封止層と、上記封止層の一方の面に接する、上記部材の回路と接続する再配線層Ａと、上記封止層の他方の面に接する、上記部材の回路と直接接続しない再配線層Ｂとを備え、上記再配線層Ａ及び再配線層Ｂが他の部材と電気的に接続可能に形成されており、上記再配線層Ａは、絶縁パターンＡと、上記絶縁パターンＡのパターン間に存在する導電パターンＡとを含み、上記再配線層Ｂは、絶縁パターンＢと、上記絶縁パターンＢのパターン間に存在する導電パターンＢとを含み、上記絶縁パターンＡは、２３０℃、３時間で硬化した際の硬化物を２５０℃で１時間保持した際の質量減少率が１０％以下である組成物からなる、積層体及び積層体の製造方法。

明　細　書

発明の名称 ： 積層体及び積層体の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、積層体及び積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　現代では、携帯電話、タブレット型の端末、その他様々な電子機器において半導体パッケージが使用されている。半導体パッケージとは、繊細な半導体チップや電子回路等の部材を外部環境から保護し、プリント配線板等の基材に実装するためのケースである。半導体パッケージは、上記部材から発生する信号を他のデバイスへ伝え、他のデバイスからの信号を上記部材に伝える機能を有する。

携帯電話、タブレット型の端末、その他の電子機器においては小型化、軽量化、多機能化が進んでおり、そのニーズに対応するために、半導体パッケージにおいてもさらなる小型化、高集積化、高密度実装等の要求があり、例えば再配線層を用いた配線技術の進歩が望まれている。

[0003]　例えば、特許文献１には、半導体ダイと、半導体ダイを封止する封止材と、封止材上に配置されたコネクタと、上記封止材上に配置され、上記コネクタと接触し、上記封止材と上記コネクタとの間に配置された第１の導電パッドを備える再配線導電層と、上記再配線導電層に接触する第２の導電パッドと、上記第２の導電パッドに電気的に接続された半導体部材とを備え、上記第１の導電パッドが上記第２の導電パッドよりも低い高さに設置されており、第１の層間誘電体層は半導体ダイ及び上記再配線導電層上に配置されており、上記第１の層間誘電体層は開口部を含み、上記開口部の一部は第１の導電性パッド及び第１の電気コネクタにより占有されており、第２の層間誘電体層及び第３の層間誘電体層は、半導体ダイの上及び第１の層間誘電体層の下に配置され、第３の導電性パッドは、第２の層間誘電体層上に配置され、第１の層間誘電体層によって覆われており、第２の層間誘電体層内にはめ込

まれ、第３の層間誘電体層上に配置され、第１の導電性パッドと第３の導電性パッドとを接続するブリッジ構造であって、第１の導電性ビア、ルーティングライン、および第２の導電性ビアを備えるブリッジ構造を備え、ビア、第１の導電性ビアは第１の導電性パッドとルーティングラインを直接接続し、上記ルーティングラインは第１の導電性ビアと第２の導電性ビアを直接接続し、第２の導電性ビアはルーティングラインと第３の導電性パッドを直接接続し、全体ルーティングラインの底面は、第３の層間誘電体層の上面と直接接触している、半導体パッケージが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：米国特許出願公開第２０２３／００８９７９５号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ここで、再配線層を用いた半導体パッケージ等に用いられる積層体において、長期間に渡って信頼性に優れることが求められている。信頼性とは、絶縁性、接着性等の求められる性能を発揮し続ける性質をいい、特に高温高湿条件下などの加速試験後においても絶縁性、接着性等の求められる性能を発揮し続ける性質をいう。

[0006] 本発明は、長期間に渡って信頼性に優れる積層体、及び、上記積層体の製造方法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] 本発明の代表的な実施態様の例を以下に示す。

＜１＞ 回路を有する部材と封止材とを含む封止層と、

上記封止層の一方の面に接する、上記部材の回路と接続する再配線層Ａと、

上記封止層の他方の面に接する、上記部材の回路と直接接続しない再配線層Ｂとを備え、

上記再配線層Ａ及び再配線層Ｂが他の部材と電気的に接続可能に形成されており、

上記再配線層Ａは、絶縁パターンＡと、上記絶縁パターンＡのパターン間に存在する導電パターンＡとを含み、

上記再配線層Ｂは、絶縁パターンＢと、上記絶縁パターンＢのパターン間に存在する導電パターンＢとを含み、

上記絶縁パターンＡは、２３０℃、３時間で硬化した際の硬化物を２５０℃で１時間保持した際の質量減少率が１０％以下である組成物からなる、

積層体。

＜２＞　上記回路を有する部材が機能性ダイである、＜１＞に記載の積層体。

＜３＞　更に、上記再配線層Ａと電気的に接続する機能性ダイを備える、＜２＞に記載の積層体。

＜４＞　上記回路を有する部材が配線層であり、上記再配線層Ａと電気的に接続する半導体デバイスを２つ以上更に備える、＜１＞に記載の積層体。

＜５＞　上記再配線層Ｂと接続する回路部材であって、配線及び絶縁層を含む回路部材を更に備える、＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載の積層体。

＜６＞　上記再配線層Ａと再配線層Ｂとが配線を介して接続されている、＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載の積層体。

＜７＞　上記再配線層Ａが上記絶縁パターンＡ及び上記導電パターンＡを含んでなる層を２層以上含む、＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の積層体。

＜８＞　上記導電パターンＡがラインパターンを含み、上記ラインパターンの最小線幅が０．１～１０μｍである、＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載の積層体。

＜９＞　上記再配線層Ａの厚さが１～１００μｍである、＜１＞～＜８＞のいずれか１つに記載の積層体。

＜１０＞　上記導電パターンＡの少なくとも一部に、バリア層を有する、＜

１＞～＜９＞のいずれか１つに記載の積層体。

＜１１＞　上記再配線層Ａの上記封止層と接する面とは異なる面に、接続部材Ａを更に含む、＜１＞～＜１０＞のいずれか１つに記載の積層体。

＜１２＞　上記接続部材Ａが略球欠状である、＜１１＞に記載の積層体。

＜１３＞　上記接続部材Ａの高さが５０μｍ以下である、＜１２＞に記載の積層体。

＜１４＞　上記接続部材Ａが略柱状である、＜１１＞に記載の積層体。

＜１５＞　上記接続部材Ａの高さが２０μｍ以下である、＜１４＞に記載の積層体。

＜１６＞　上記接続部材Ａが、平均径５μｍ以下のボンディングパット構造を含む、＜１１＞に記載の積層体。

＜１７＞　回路を有する部材を封止材に埋め込み、一方の面に上記部材の回路が露出し、他方の面に上記部材の回路が露出しない封止層を形成する封止層形成工程、

上記封止層の上記回路が露出した面に、絶縁パターンＡと、絶縁パターンＡのパターン間に存在する導電パターンＡとを含む再配線層Ａを形成する再配線層Ａ形成工程、及び、

上記封止層の上記回路が露出しない面に、絶縁パターンＢと、絶縁パターンＢのパターン間に存在する導電パターンＢとを含む再配線層Ｂを形成する再配線層Ｂ形成工程、を含み

上記絶縁パターンＡを、２５０℃で１時間保持した際の質量減少率が１０％以下である

積層体の製造方法。

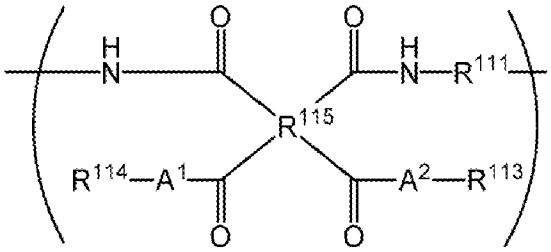
＜１８＞　上記回路を有する部材が機能性ダイである、＜１７＞に記載の積層体の製造方法。

＜１９＞　上記回路を有する部材が配線層であり、上記再配線層Ａと、２つ以上の機能性ダイを接合する工程を更に含む、＜１７＞に記載の積層体の製造方法。

＜２０＞　上記再配線層Ａ形成工程が、絶縁パターンＡ形成用組成物を封止材上に適用して膜を形成することを含む、＜１７＞～＜１９＞のいずれか１つに記載の積層体の製造方法。

＜２１＞　上記絶縁パターンＡ形成用組成物が、式（２）で表される繰返し単位、及び、式（４）で表される繰返し単位からなる群より選ばれた少なくとも１種の繰返し単位を有する樹脂を含む、＜２０＞に記載の積層体の製造方法。

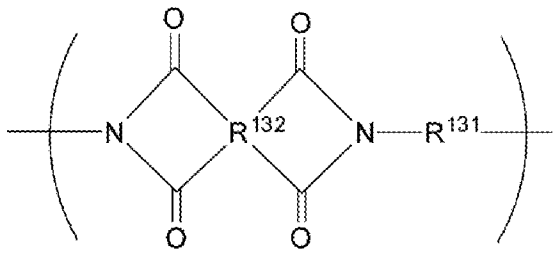
[化1]



(2)

式（２）中、A^1及びA^2は、それぞれ独立に、酸素原子又は－ＮＲ^z－を表し、R^{111}は、２価の有機基を表し、R^{115}は、４価の有機基を表し、R^{113}及びR^{114}は、それぞれ独立に、水素原子又は１価の有機基を表し、Ｒ^{z}は水素原子又は１価の有機基を表す。

[化2]



(4)

式（４）中、R^{131}は、２価の有機基を表し、R^{132}は、４価の有機基を表す。

＜２２＞　上記絶縁パターンＡ形成用組成物が、γ－ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、及び、Ｎ－メチル－２－ピロリドンから少なくとも１種以上の溶剤を含む、＜２０＞又は＜２１＞に記載の積層体の製造方法。

＜２３＞　上記絶縁パターンＡ形成用組成物が、重合性化合物を更に含む、

＜２０＞～＜２２＞のいずれか１つに記載の積層体の製造方法。

＜２４＞　上記重合性化合物が、エチレン性不飽和結合を２個以上有する化合物を含む、＜２３＞に記載の積層体の製造方法。

＜２５＞　上記絶縁パターンＡ形成用組成物が、光重合開始剤を更に含む、＜２０＞～＜２４＞のいずれか１つに記載の積層体の製造方法。

＜２６＞　上記光重合開始剤が、オキシム化合物を含む、＜２５＞に記載の積層体の製造方法。

発明の効果

[0008]　本発明によれば、長期間に渡って信頼性に優れる積層体、及び、上記積層体の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]接続部材Ａの具体例を示す概略断面図である。

[図2]本発明の積層体の一例を示す概略断面図である。

[図3]再配線層Ａの一例を示す概略断面図である。

[図4]本発明の積層体の別の一例を示す概略断面図である。

[図5]本発明の積層体の製造方法の一例を示す概略断面図である。

[図6]本発明の積層体の製造方法の別の一例を示す概略断面図である。

[図7]本発明の積層体の製造方法の別の一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0010]　以下、本発明の主要な実施形態について説明する。しかしながら、本発明は、明示した実施形態に限られるものではない。

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

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

本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記して

いない表記は、置換基を有しない基（原子団）と共に置換基を有する基（原子団）をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有しないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含する。

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

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

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

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

本明細書において、重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）は、特に述べない限り、ゲル浸透クロマトグラフィ（ＧＰＣ）法を用いて測定した値であり、ポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）は、例えば、ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてガードカラムＨＺ－Ｌ、ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺＭ－Ｍ、ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺ４０００、ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺ３０００、及び、ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺ２０００（以上、東ソー（株）製）を直列に連結して用いることによって求めることができる。それらの分子量は特に述べない

限り、溶離液としてＴＨＦ（テトラヒドロフラン）を用いて測定したものとする。ただし、溶解性が低い場合など、溶離液としてＴＨＦが適していない場合にはＮＭＰ（Ｎ－メチル－２－ピロリドン）を用いることもできる。また、ＧＰＣ測定における検出は特に述べない限り、ＵＶ線（紫外線）の波長２５４ｎｍ検出器を使用したものとする。

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

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

本明細書において、特に述べない限り、温度は２３℃、気圧は１０１，３２５Ｐａ（１気圧）、相対湿度は５０％ＲＨである。

本明細書において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[0011]（積層体）

本発明の積層体（以下、単に「積層体」ともいう。）は、回路を有する部材と封止材とを含む封止層と、上記封止層の一方の面に接する、上記部材の回路と接続する再配線層Ａと、上記封止層の他方の面に接する、上記部材の回路と直接接続しない再配線層Ｂとを備え、上記再配線層Ａ及び再配線層Ｂ

が他の部材と電気的に接続可能に形成されており、上記再配線層Ａは、絶縁パターンＡと、上記絶縁パターンＡのパターン間に存在する導電パターンＡとを含み、上記再配線層Ｂは、絶縁パターンＢと、上記絶縁パターンＢのパターン間に存在する導電パターンＢとを含み、上記絶縁パターンＡは、２３０℃、３時間で硬化した際の硬化物を２５０℃で１時間保持した際の質量減少率が１０％以下である組成物からなる。

[0012] 本発明の積層体は、長期間に渡って信頼性に優れる。

上記効果が得られるメカニズムは不明であるが、下記のように推測される。通常、絶縁パターンＡからはアウトガスが発生するため、長期間の使用により絶縁パターンは収縮する。ただしこの収縮量はごく微量であり、絶縁パターンＡと、これと接する部材との間で剥離が発生することもないため、これが直ちにデバイス信頼性を悪化させるとは考えにくい。このごく微量な収縮により、絶縁パターンＡ内に検出できないレベルのマイクロクラックが発生することで、時間が経つごとにそのマイクロクラック内に水分が侵入し、これにより絶縁パターンＡが接する部材、すなわち配線金属の部分腐食が進行、デバイスとしての長期信頼性を損なう結果になると思料される。

本発明において、絶縁パターンＡは、２３０℃、３時間で硬化した際の硬化物を２５０℃で１時間保持した際の質量減少率が１０％以下である組成物からなる。そのため、絶縁パターンＡは従来材料と比較しさらに収縮しにくいと考えられ、マイクロクラックが発生せず水分侵入も抑えられるため、配線金属が長期にわたって保護される結果、長期信頼性が高まるものと考えられる。

[0013] 以下、本発明の積層体について詳細に説明する。

[0014] ＜封止層＞

封止層は、封止材と回路を有する部材とを含み、回路を有する部材が封止材に埋め込まれて構成されていることが好ましい。

[0015] 〔封止剤〕

封止材としては、特に限定されず公知のものを用いることができるが、硬

化型組成物（硬化型接着剤）を硬化してなるものであることが好ましい。

硬化型組成物としては、紫外線硬化型等の光硬化型組成物、嫌気硬化型や湿気硬化型などの反応硬化型組成物、熱硬化型組成物などの各種硬化型組成物を用いることができる。その他、二液混合型の組成物や、接着用シートなどを用いてもよい。

これら硬化型組成物としては硬化型樹脂組成物が好ましく、用いられる樹脂としてはエポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、イミド樹脂、ＰＶＣ（ポリビニルクロライド）樹脂、ＰＶＢ（ポリビニルブチラル）樹脂、ＥＶＡ（エチレンビニルアセテート）樹脂等が挙げられる。

硬化型樹脂組成物は、樹脂以外にフィラー、重合開始剤、硬化剤、乾燥剤等の他の成分を更に含んでもよい。これらの成分としては、本分野において従来公知の成分を特に限定なく使用することができる。

[0016]〔回路を有する部材〕

回路を有する部材としては、特に限定されないが、機能性ダイ、配線層等が挙げられる。

封止層の一方の面において、回路を有する部材における回路又は回路と接続された導電性部材が露出することが好ましく、封止層の一方の面において回路を有する部材における回路又は回路と接続された導電性部材が露出し、他方の面において回路及び回路と接続された導電性部材がいずれも露出しないことが好ましい。

また、上記露出した回路又は回路と接続された導電性部材と、後述する再配線層Ａとが接続することが好ましい。

導電性部材としては、導電性パッドなどが挙げられる。

導電性部材の材質としては銅、アルミニウム、ニッケル、バナジウム、チタン、クロム、コバルト、金、タングステン、錫、銀及びこれらの金属の少なくとも１種を含む合金が例示され、銅、アルミニウム又はこれらの金属の少なくとも１種を含む合金が好ましく、銅又は銅を含む合金がより好ましく

、銅が更に好ましい。

[0017] －機能性ダイ－

本発明の一態様において、上記回路を有する部材は機能性ダイであることが好ましい。

本発明において、機能性ダイとは回路が組み込まれたチップをいい、メモリ、ロジック等の機能を発現するダイをいう。

機能性ダイは半導体チップであることが好ましい。機能性ダイは、例えば、シリコン等の基材に回路パターンを形成し、これを個片化することにより得られる。

機能性ダイとしては特に限定されないが、メモリＩＣ、ロジックＩＣ、ＡＳＩＣ、これらを更に集積回路化したものなどが挙げられる。

[0018] 封止層に封止される機能性ダイの数は特に限定されず、１つであっても複数個であってもよい。ただし、封止層が含む機能性ダイが１つのみである態様も、本発明の好ましい態様の１つである。

機能性ダイのサイズは特に限定されず、例えば、一辺が１００μｍ～１０ｃｍであるもの等が挙げられる。

[0019] －配線層－

本発明の別の一態様において、上記回路を有する部材は配線層であることが好ましい。

本発明において、配線層とはメモリ、ロジック等の機能を発現しない単なる配線からなる層をいう。

[0020] 封止層に封止される配線層の数は特に限定されず、封止層中で電気的に独立した配線層を１つのみ有してもよいし、複数個有してもよい。封止層中で電気的に独立したとは、封止層外の構造（例えば、再配線層Ａ中の導電パターンＡ等）により電気的に接続されていてもよいことを意味している。

配線層は単層であってもよいし、複数層からなる層であってもよい。

[0021] －導電部－

封止層は、封止層の一方の面と他方の面とを導通する導電部を更に含むこ

とが好ましい。このような導電部は、例えば、封止層を貫通する導電性貫通ビアとして含まれることが好ましい。

上記導電部により、例えば、再配線層Ａと再配線層Ｂとが接続される。

[0022] 封止層の厚さは特に限定されず、回路を有する部材の厚さ等を考慮して決定すればよいが、例えば、１μｍ～５００μｍであることが好ましく、１０μｍ～２００μｍであることがより好ましい。

[0023] ＜再配線層Ａ＞

再配線層Ａは、上記封止層の一方の面に接する、上記部材の回路と接続する層であって、絶縁パターンＡと、上記絶縁パターンＡのパターン間に存在する導電パターンＡとを含む層である。

ここで、上記導電パターンＡが、上記封止層における回路を有する部材と接続される。

例えば、上記導電パターンＡの少なくとも一部と、上記封止層の一方の面において露出した回路を有する部材における回路又は回路と接続された導電性部材とが接触する態様も好ましい態様の１つとして挙げられる。

[0024] 〔絶縁パターンＡ〕

絶縁パターンＡの２５℃における体積抵抗率は、特に限定されないが、１×１０^{8}Ω・ｃｍ以上であることが好ましく、１×１０^{10}Ω・ｃｍ以上であることがより好ましく、１×１０^{12}Ω・ｃｍ以上であることが更に好ましい。上限は特に限定されないが、例えば１×１０^{18}Ω・ｃｍ以下であることが好ましい。

[0025] 絶縁パターンＡは樹脂を含むことが好ましく、ポリイミドを含むことがより好ましい。

また、絶縁パターンＡは、後述の絶縁パターンＡ形成用組成物の硬化物であることが好ましい。

[0026] 絶縁パターンＡは、２３０℃、３時間で硬化した際の硬化物２５０℃で１時間保持した際の質量減少率が１０％以下である組成物からなる。上記質量減少率は、７．５％以下であることが好ましく、５％以下であることがより

好ましい。

上記質量減少率の下限は特に限定されず、例えば０％以上であることが好ましい。

質量減少率は、窒素雰囲気下において、下記（１）～（２）の順で温度条件を変化させ、（１）の前の質量（質量Ａ）と、（２）の後の質量（質量Ｂ）を測定し、下記式により質量減少率を算出する。

（１）２５℃から２５０℃まで、１０℃／分の速度で昇温して２５０℃で１時間維持する

（２）２５℃まで冷却する

質量減少率（％）＝（１－質量Ｂ／質量Ａ）×１００

上記質量減少率は、後述する絶縁パターンＡ形成用組成物に含まれる特定樹脂、重合性化合物等の構造、含有量、低分子成分の含有量などにより調整することができる。

[0027] 上記硬化物は、以下の方法により作製される。

まず、組成物をシリコンウエハに塗布する。塗布方法は特に限定されないが、スピンコート法を用いることができる。また、１回のスピンコート法では後述する膜厚が１５μｍの膜を形成することが困難である場合、スピンコート法を複数回行ってもよい。また、それでも、スピンコート法で膜厚が１５μｍの膜を形成することが困難である場合、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法、スプレーコート法、スリットコート法、インクジェット法等の公知の方法から、塗布方法を適宜選択すればよい。

[0028] 組成物が溶剤を含む場合、上記塗布後に乾燥を行う。その場合、シリコンウエハ表面から乾燥後の膜表面までの距離（すなわち、膜厚）が１５μｍとなるようにする。

乾燥は、膜中の溶剤量が０．５質量％以下となるまで行うことが好ましい。

乾燥条件としては、特に限定されないが、加熱による乾燥により行うこと

ができる。また、加熱のみでは十分に乾燥を行うことが困難である場合には、減圧を更に行ってもよい。

乾燥は大気下で行うことができる。ただし、樹脂組成物中に酸素により変性しやすい成分などが含まれている場合などには、窒素等の不活性ガス置換下、真空下などで行うこともできる。

乾燥手段としては、特に限定されないが、ホットプレートにより行うことができる。ただし、上述の減圧、不活性ガス置換等が必要な場合には、減圧機能付きオーブン、ガス置換機能付きオーブン等を用いることもできる。

加熱による乾燥を行う場合、加熱温度（乾燥温度）は例えば１００℃で行うことができる。ただし、１００℃での乾燥が困難である場合には、樹脂組成物に含まれる溶剤の種類等に応じて、７０℃～１３０℃、好ましくは９０℃～１２０℃の間で乾燥温度を適宜変更してもよい。

加熱による乾燥を行う場合、乾燥時間（上記加熱温度に供される時間）としては、例えば５分間で行うことができる。ただし、５分間での乾燥が困難である場合には、樹脂組成物に含まれる溶剤の種類等に応じて、３０秒間～２０分間、好ましくは１分間～１０分間の間で乾燥時間を適宜変更してもよい。

加熱による乾燥を行う場合、加熱時の昇温速度としては、特に限定されず、例えば５℃／分とすることができる。上記昇温速度での乾燥が困難である場合、樹脂組成物に含まれる溶剤の種類等に応じて、１～１２℃／分、又は２～１０℃／分の間で昇温速度を適宜変更してもよい。

[0029] 上記塗布及び必要に応じて行われる乾燥により得られた塗布膜の全面に対して、ステッパー（Ｎｉｋｏｎ　ＮＳＲ　２００５　ｉ９Ｃ）を用いて、５００ｍＪ／ｃｍ^{2}の露光エネルギーでｉ線露光した。ステッパーによるi線以外では、例えば、レーザーによる露光も適用することができる。

上記露光後の組成物層（樹脂層）を、２３０℃、３時間の加熱により硬化物（硬化後の樹脂）とする。

上記加熱は、窒素雰囲気下でオーブンにより行うことができる。

上記加熱における圧力は、１気圧（１０１，３２５Ｐａ）とする。

上記加熱における昇温速度は、例えば１０℃／分とすることができる。上記昇温速度での乾燥が困難である場合、樹脂組成物に含まれる溶剤の種類等に応じて、１～１２℃／分、又は２～１０℃／分の間で昇温速度を適宜変更してもよい。

上記加熱における加熱時間（２３０℃に晒される時間）は、３時間とする。

[0030] 上記加熱により硬化後の樹脂が形成されたシリコンウエハを４．９質量％フッ化水素酸水溶液に浸漬し、シリコンウエハから硬化膜を剥離する。

剥離した硬化膜について、上述の方法により２５０℃で１時間保持した際の質量減少率が測定される。

[0031] 絶縁パターンＡの破断伸びは３０％以上であることが好ましく、４０％以上であることがより好ましく、５０％以上であることが更に好ましい。

また、上述の硬化後の樹脂膜の破断伸びは３０％以上であることが好ましく、４０％以上であることがより好ましく、５０％以上であることが更に好ましい。

上記破断伸びの上限は特に限定されず、例えば１００％以下であることが好ましい。

破断伸びの測定は、ＪＩＳ－Ｋ６２５１に記載の方法を参考に、引張り試験機（テンシロン）を用いて、クロスヘッドスピード３００ｍｍ／分で、２５℃、６５％ＲＨ（相対湿度）の環境下にて測定される。

上記破断伸びは、後述する絶縁パターンＡ形成用組成物に含まれる樹脂、重合性化合物等の構造、含有量などにより調整することができる。

[0032] 絶縁パターンＡのガラス転移温度は、２１５～２７５℃であることが好ましく、２２５～２６５℃であることがより好ましく、２３５～２５５℃であることが更に好ましい。

ガラス転移温度は、下記（１）～（４）の順で絶縁パターンＡの温度条件を変化させ、示差走査熱量測定曲線を作成し、示差走査熱量測定曲線におけ

る低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線の勾配が最大になる点で引いた接線との交点の温度として測定できる。

（１）２５℃から３００℃まで１０℃／分の速度で昇温する

（２）３００℃から２５℃まで冷却する

（３）２５℃から５００℃まで１０℃／分の速度で昇温する

（４）５００℃から２５℃まで冷却する

上記ガラス転移温度は、後述する絶縁パターンＡ形成用組成物に含まれる特定樹脂、重合性化合物等の構造、含有量などにより調整することができる。

[0033] 絶縁パターンＡの熱膨張係数（ＣＴＥ）は、２０～８０ｐｐｍ／Ｋであることが好ましく、３０～７０ｐｐｍ／Ｋであることがより好ましく、４０～６０ｐｐｍ／Ｋであることが更に好ましい。

絶縁パターンＡの熱膨張係数は以下の方法により測定される。

絶縁パターンＡを、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製の熱機械分析/熱膨張率測定装置 Discovery TMAを用いて、温度変化をさせながら伸び（変位）を測定する。

評価時の昇温及び降温条件は下記（１）～（４）の通りとする。

（１）５℃／分の昇温速度で室温から１３０℃まで昇温する。

（２）５℃／分の降温速度で１３０℃から１０℃まで降温する。

（３）５℃／分の昇温速度で１０℃から２２０℃まで昇温する。

（４）室温まで自然冷却する。

上記（１）～（４）の昇温及び降温過程で、試料の伸び（変位）を測定し、（３）の過程における２５℃と１２５℃での試料の長手方向の伸び（変位）を温度で割ったものを算出し、熱膨張係数とする。

測定方法の詳細は後述の実施例に記載の方法を参考にすることができる。

[0034] 〔導電パターンＡ〕

導電パターンＡの２５℃における体積抵抗率は、特に限定されないが、１

×１０$^{-5}$Ω・ｃｍ以下であることが好ましく、１×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ以下であることがより好ましく、１×１０$^{-7}$Ω・ｃｍ以下であることが更に好ましい。下限は特に限定されないが、例えば１×１０$^{-11}$Ω・ｃｍ以上であることが好ましい。

[0035] 導電パターンＡを構成する材料としては、金属が好ましい。

金属としては、特に限定なく、既存の金属種を使用することができるが、銅、アルミニウム、ニッケル、バナジウム、チタン、クロム、コバルト、金、タングステン、錫、銀及びこれらの金属の少なくとも１種を含む合金が例示され、銅、アルミニウム又はこれらの金属の少なくとも１種を含む合金が好ましく、銅又は銅を含む合金がより好ましく、銅が更に好ましい。

[0036] 導電パターンＡはラインパターンを含むことが好ましい。ラインパターンは、例えば、導電パターンＡをライン部、絶縁パターンＡをスペース部とするラインアンドスペースパターンとして含まれる。

導電パターンＡがラインパターンを含む場合、ラインパターンの最小線幅は、０．１～１０μｍであることが好ましく、０．２～８μｍであることがより好ましく、０．３～５μｍであることが更に好ましい。

[0037] 導電パターンＡは、少なくとも一部にバリア層を有することが好ましい。

導電パターンＡは、絶縁パターンＡとの間、及び、再配線層Ａと外部との界面（すなわち、再配線層Ａにおいて導電パターンＡが露出する位置）の少なくとも一方にバリア層を有することが好ましい。

バリア層を有することにより、導電パターンを構成する材料（金属等）が絶縁パターンＡや封止層等の他の部材に移行（マイグレーション）することを抑制できる。

[0038] バリア層を構成する部材としては、特に限定されないが、タングステン、チタン、又は、これらの金属の少なくとも１種を含む合金等が挙げられる。

その他、バリア層は、導電パターンＡを構成する材料よりもイオン化傾向が低い金属を用いて形成することができる。

[0039] 〔再配線層Ａの構成〕

再配線層Ａは、他の部材と電気的に接続可能に形成されている。

具体的には、再配線層Ａは封止層と接する面とは異なる面の表面に、導電パターンＡが露出するか、導電パターンＡと接するバリア層が露出した態様とすることができる。

例えば、この露出した導電パターンＡ又はバリア層が、後述する接続部材Ａと接続されることにより、再配線層Ａは他の部材と電気的に接続される。

[0040] また、再配線層Ａは最外層（すなわち、封止層から最も遠い層）に導電性パッドを含んでもよい。

導電性パッドの材料としては、金属が好ましい。

金属としては、特に限定なく、既存の金属種を使用することができるが、銅、アルミニウム、ニッケル、バナジウム、チタン、クロム、コバルト、金、タングステン、錫、銀及びこれらの金属の少なくとも１種を含む合金が例示され、銅、アルミニウム又はこれらの金属の少なくとも１種を含む合金が好ましく、銅又は銅を含む合金がより好ましく、銅が更に好ましい。

導電性パッドを有する場合、導電パターンＡは、導電性パッドを介して他の部材と電気的に接続される。

[0041] 再配線層Ａと再配線層Ｂとは、配線を介して接続されていることが好ましい。

具体的には、再配線層Ａに含まれる導電パターンＡと再配線層Ｂに含まれる導電パターンＢとが、配線を介して電気的に接続されていることが好ましく、再配線層Ａに含まれる導電パターンＡと再配線層Ｂに含まれる導電パターンＢとが、上述の封止層に含まれる導電部を介して接続されていることがより好ましい。

[0042] 再配線層Ａは、絶縁パターンＡ及び導電パターンＡを含んでなる層を２層以上含んでもよい。

具体的には、例えば、絶縁パターンＡ及び導電パターンＡを含んでなる層を２～２０層含むことが好ましく、３～１０層含むことがより好ましい。

[0043] 再配線層Ａの厚さは１～１００μｍであることが好ましく、１～５０μｍ

であることがより好ましく、１～２０μｍであることが更に好ましい。

[0044] ＜再配線層Ｂ＞

再配線層Ｂは、上記封止層の他方の面に接する、上記部材の回路と直接接続しない層であって、絶縁パターンＢと、上記絶縁パターンＢのパターン間に存在する導電パターンＢとを含む層である。

ここで、上記導電パターンＢが、上記封止層における回路を有する部材と直接接続しないとは、導電パターンＢと上記回路を有する部材における回路又は上述の導電性部材とが接触しないことをいう。

導電パターンＢは、回路を有する部材と直接接続しなければよく、他の部材を介して上記回路を有する部材と電気的に接続してもよい。例えば、上述の再配線層Ａにおける導電パターンＡ等を介して上記回路を有する部材と電気的に接続されることが好ましい。

例えば、上記再配線層Ｂが、上述の封止層の回路を有する部材における回路又は回路と接続された導電性部材が露出しない面に接するように形成され、再配線層Ａと再配線層Ｂとは上述の導電性貫通ビアを介して電気的に接続される態様も本発明の好ましい態様の１つとして挙げられる。

[0045] 〔絶縁パターンＢ〕

絶縁パターンＢの２５℃における体積抵抗率は、特に限定されないが、１×１０^{8}Ω・ｃｍ以上であることが好ましく、１×１０^{10}Ω・ｃｍ以上であることがより好ましく、１×１０^{12}Ω・ｃｍ以上であることが更に好ましい。上限は特に限定されないが、例えば１×１０^{18}Ω・ｃｍ以下であることが好ましい。

[0046] 絶縁パターンＢは樹脂を含むことが好ましく、ポリイミドを含むことがより好ましい。

また、絶縁パターンＢは、後述の絶縁パターンＡ形成用組成物の硬化物であることが好ましい。

[0047] 〔導電パターンＢ〕

導電パターンＢの２５℃における体積抵抗率は、特に限定されないが、１

×１０$^{-5}$Ω・ｃｍ以下であることが好ましく、１×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ以下であることがより好ましく、１×１０$^{-7}$Ω・ｃｍ以下であることが更に好ましい。下限は特に限定されないが、例えば１×１０$^{-11}$Ω・ｃｍ以上であることが好ましい。

[0048] 導電パターンＢを構成する材料としては、金属が好ましい。

金属としては、特に限定なく、既存の金属種を使用することができるが、銅、アルミニウム、ニッケル、バナジウム、チタン、クロム、コバルト、金、タングステン、錫、銀及びこれらの金属の少なくとも１種を含む合金が例示され、銅、アルミニウム又はこれらの金属の少なくとも１種を含む合金が好ましく、銅又は銅を含む合金がより好ましく、銅が更に好ましい。

[0049] 導電パターンＢはラインパターンを含むことが好ましい。ラインパターンは、例えば、導電パターンＢをライン部、絶縁パターンＢをスペース部とするラインアンドスペースパターンとして含まれる。

導電パターンＢがラインパターンを含む場合、ラインパターンの最小線幅は、０．１～１０μｍであることが好ましく、０．２～８μｍであることがより好ましく、０．３～５μｍであることが更に好ましい。

[0050] 導電パターンＢは、少なくとも一部にバリア層を有することが好ましい。

導電パターンＢは、絶縁パターンＢとの間、及び、再配線層Ｂと外部との界面（すなわち、再配線層Ｂにおいて導電パターンＢが露出する位置）の少なくとも一方にバリア層を有することが好ましい。

バリア層を有することにより、導電パターンを構成する材料（金属等）が絶縁パターンＢや封止層等の他の部材に移行（マイグレーション）することを抑制できる。

[0051] バリア層を構成する部材としては、特に限定されないが、タングステン、チタン、又は、これらの金属の少なくとも１種を含む合金等が挙げられる。

その他、バリア層は、導電パターンＢを構成する材料よりもイオン化傾向が低い金属を用いて形成することができる。

[0052] 〔再配線層Ｂの構成〕

再配線層Ｂは、他の部材と電気的に接続可能に形成されている。

具体的には、再配線層Ｂは封止層と接する面とは異なる面の表面に、導電パターンＢが露出するか、導電パターンＢと接するバリア層が露出した態様とすることができる。

例えば、この露出した導電パターンＢ又はバリア層が、後述する接続部材Ｂと接続されることにより、再配線層Ｂは他の部材と電気的に接続される。

[0053] また、再配線層Ｂは最外層（すなわち、封止層から最も遠い層）に導電性パッドを含んでもよい。

導電性パッドの材料としては、金属が好ましい。

金属としては、特に限定なく、既存の金属種を使用することができるが、銅、アルミニウム、ニッケル、バナジウム、チタン、クロム、コバルト、金、タングステン、錫、銀及びこれらの金属の少なくとも１種を含む合金が例示され、銅、アルミニウム又はこれらの金属の少なくとも１種を含む合金が好ましく、銅又は銅を含む合金がより好ましく、銅が更に好ましい。

導電性パッドを有する場合、導電パターンＢは、導電性パッドを介して他の部材と電気的に接続される。

[0054] 再配線層Ｂは、絶縁パターンＢ及び導電パターンＢを含んでなる層を２層以上含んでもよい。

具体的には、例えば、絶縁パターンＢ及び導電パターンＢを含んでなる層を２～２０層含むことが好ましく、３～１０層含むことがより好ましい。

[0055] 再配線層Ｂの厚さは１～１００μｍであることが好ましく、１～５０μｍであることがより好ましく、１～２０μｍであることが更に好ましい。

[0056] ＜他の機能性ダイ＞

積層体は、再配線層Ａと電気的に接続する他の機能性ダイを更に含んでもよい。

他の機能性ダイの好ましい態様は、封止層に封止されていない以外は、上述の封止層に含まれる機能性ダイの好ましい態様と同様である。

他の機能性ダイは、再配線層Ａの封止層と接する面とは異なる面に接続さ

れることが好ましい。

具体的には、他の機能性ダイは、後述する接続部材Ａと接続されることが好ましい。

[0057] 上記回路を有する部材が上記機能性ダイである場合、積層体は、上記再配線層Ａと電気的に接続する他の機能性ダイを更に備えることが好ましい。

このような態様において、他の機能性ダイの数は、１以上であればよく、２以上であることが好ましく、３以上であることが更に好ましい。

このような態様において、機能性ダイを２以上含む場合、各機能性ダイは同じものであってもよいし異なるものであってもよい。

[0058] 上記回路を有する部材が上記配線層である場合、積層体は、上記再配線層Ａと電気的に接続する他の機能性ダイを２つ以上更に備えることが好ましい。

このような態様において、他の機能性ダイの数は、２以上であればよく、５以上であることが好ましく、１０以上であることが更に好ましい。

このような態様において、各機能性ダイは同じものであってもよいし異なるものであってもよい。

[0059] ＜回路部材＞

本発明の積層体は、上記再配線層Ｂと接続する回路部材であって、配線及び絶縁層を含む回路部材を更に含んでもよい。

回路部材としては、回路が形成された基板等が挙げられる。この回路部材は、再配線層Ｂと接続する側の面とは異なる面に、更に他の部材との接続部位を有してもよい。

このような態様により、本発明の積層体を更に他の基板に複数個接続させたデバイスを容易に製造することも可能となる。

[0060] ＜接続部材Ａ＞

本発明の積層体は、上記再配線層Ａの上記封止層と接する面とは異なる面に、接続部材Ａを更に含んでもよい。

接続部材Ａは、略球欠状、略柱状、平均径５μｍ以下のボンディングパッ

ド構造のいずれかであることが好ましい。

また、本発明の積層体は、上記再配線層Ａと接続部材Ａの間に、バリア層を含んでもよい。

[0061] 接続部材Ａが略球欠状である場合、接続部材Ａは、はんだボール、ボールグリッドアレイ（ＢＧＡ）ボール、又はＣ４バンプであることが好ましい。

図１（ａ）は、接続部材Ａが略球欠状である場合の概略断面図である。

図１（ａ）において、接続部材Ａ１０２はバリア層１０６を介して導電パターンＡ１０８と接続しており、導電パターンＡ１０８は絶縁パターンＡ１０４の間に形成されている。

ここで、絶縁パターンＡ１０４及び導電パターンＡ１０８については簡略化して記載しているが、実際には絶縁パターンＡ１０４及び導電パターンＡ１０８は更に接続部材Ａ１０２とは反対側の面において積層されていることが好ましい。なお、バリア層１０６は設置しなくともよい。これは図１（ｂ）及び（ｃ）において同様である。

[0062] 接続部材Ａが略球欠状である場合、接続部材Ａを構成する材料としては特に限定されないが、Ｓｎ、Ｐｂ、Ａｇ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｂｉ、またはこれらのいずれかを含む合金であることが好ましい。

接続部材Ａが略球欠状である場合、接続部材Ａの高さは５０μｍ以下であることが好ましく、２０～５０μｍであることがより好ましく、２０～４０μｍであることが更に好ましい。

[0063] 接続部材Ａが略柱状である場合、接続部材Ａは、はんだ部材を上部に有するピラーであることが好ましい。

図１（ｂ）は、接続部材Ａが略柱状である場合の概略断面図である。

図１（ｂ）において、接続部材Ａ１０２ははんだ部材１１０及びピラー１１２からなる部材である。

図１（ｂ）においては、はんだ部材１１０を仮に半球状に記載したが、この形状は特に限定されず、円柱状などで上部が平らな形状であってもよい。

図１（ｂ）において、接続部材Ａ１０２はバリア層１０６を介して導電パ

ターンＡ１０８と接続しており、導電パターンＡ１０８は絶縁パターンＡ１０４の間に形成されている。

[0064] 接続部材Ａが略柱状である場合、ピラーを構成する材料としては特に限定されないが、Ｓｎ、Ｐｂ、Ａｇ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｂｉ、またはこれらのいずれかを含む合金であることが好ましく、Ｃｕであることがより好ましい。

はんだ部材を含む場合、はんだ部材を構成する材料としては特に限定されないが、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｎｉ、Ｂｉ、またはこれらのいずれかを含む合金であることが好ましい。

接続部材Ａが略柱状である場合、接続部材Ａの高さは２０μｍ以下であることが好ましく、１０～２０μｍであることがより好ましく、１０～１５μｍであることが更に好ましい。

[0065] 接続部材Ａが平均径５μｍ以下のボンディングパッド構造である場合、接続部材Ａは、絶縁パターンＡと高さを揃えて、接続部材Ａと絶縁部材とがほぼ平坦になるように形成されることが好ましい。

図１（ｃ）は、接続部材Ａが平均径５μｍ以下のボンディングパッド構造である場合の概略断面図である。

図１（ｃ）において、接続部材Ａ１０２は導電パターンＡ１０８と接続しており、導電パターンＡ１０８は絶縁パターンＡ１０４の間に形成されている。

[0066] 接続部材Ａが平均径５μｍ以下のボンディングパッド構造である場合、ボンディングパッド構造を構成する材料としては特に限定されないが、Ｓｎ、Ｐｂ、Ａｇ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｂｉ、またはこれらのいずれかを含む合金であることが好ましく、Ｃｕであることがより好ましい。

接続部材Ａが平均径５μｍ以下のボンディングパッド構造である場合、上記平均径は５μｍ以下であり、１～５μｍであることが好ましく、２～５μｍであることがより好ましい。

上記平均径は、ボンディングパッド構造の上面の平均径である。ボンディングパッド構造の上面が円形でない場合、平均径とは円相当径の平均値をい

う。

[0067] ＜接続部材Ｂ＞

本発明の積層体は、上記再配線層Ｂの上記封止層と接する面とは異なる面に、接続部材Ｂを更に含んでもよい。

接続部材Ｂの好ましい態様は、再配線層Ｂに形成されること以外は、接続部材Ａの好ましい態様と同様である。

[0068] ＜積層体の具体例＞

以下、本発明の積層体の具体的な態様の例を図に示して説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

図２は、本発明の積層体の一例を示す概略断面図である。

図２において、積層体１０は封止層１２、再配線層Ａ１４及び再配線層Ｂ１６を含む。

図２において、各層の厚さは適宜図面を確認しやすいように変更されており、実際には例えば再配線層Ａ１４の厚さは封止層１２に対して数十～数百分の一であるなど、現実のスケールとは異なる場合がある。

封止層１２は回路を有する部材１８、封止材２４及び導電性貫通ビア２６を含んでなる。

回路を有する部材１８は、半導体部材２２及び回路２０を含んでなり、回路２０が再配線層Ａと接続されている。

回路を有する部材１８は半導体部材２２を含む機能性ダイとして記載しているが、回路を有する部材１８が配線層である場合、回路を有する部材１８は回路２０のみにより構成され、半導体部材２２が存在しなくともよい。

図２において図示は省略したが、再配線層Ａ１４は絶縁パターンＡと、上記絶縁パターンＡのパターン間に存在する導電パターンＡとを含む。また、再配線層Ｂ１６は絶縁パターンＢと、上記絶縁パターンＢのパターン間に存在する導電パターンＢとを含む。

導電性貫通ビア２６は封止層を貫通する貫通ビアとして形成されており、導電パターンＡと導電パターンＢとを導通している。

ここで、回路２０と再配線層Ａ１４とは直接接続されているが、回路２０と再配線層Ｂ１６とは直接接続しておらず、再配線層Ａを介して接続されている。

また、図２において、再配線層Ａ上には接続部材Ａ２８が、再配線層Ｂ上には接続部材Ｂ３０がそれぞれ形成されている。接続部材Ａ２８は導電パターンＡと、接続部材Ｂ３０は導電パターンＢとそれぞれ接続されている。図２において接続部材Ａ２８及び接続部材Ｂ３０は略球欠状として記載されているが、上述の通り、略柱状、ボンディングパッド等の他の形状であってもよい。

また、図２においては位置関係を説明するため接続部材Ａ２８が記載されているが、接続部材Ａ２８は他の機能性ダイ等との接合直前に形成してもよい。

更に、図２においては位置関係を説明するため接続部材Ｂ３０が記載されているが、接続部材Ｂ３０は他の回路部材等との接合直前に形成してもよい。

[0069] このような積層体１０によれば、再配線層Ａ１４を接続部材Ａ２８を介して他の機能性ダイと接続することができ、再配線層Ｂ１６を接続部材Ｂ３０を介して回路部材と接続することができる。

[0070] 図２において省略した再配線層Ａ１４及び接続部材Ａ２８の詳細について図３を用いて説明する。

図３は、接続部材Ａ２８が形成された再配線層Ａ１４の一例を示す概略断面図である。

再配線層Ａ１４は導電パターンＡ３４及び絶縁パターンＡ３２を含む。ここで、図３において再配線層Ａ１４は導電パターンＡ及び絶縁パターンＡからなる層を合計で４層含む再配線層として記載されている。導電パターンＡの接続部材Ａ２８とは反対の側の表面３６は、図２における回路２０と接続される。

[0071] 図４は、本発明の積層体の別の一例を示す概略断面図である。

図４における各符号が付された部材のうち、図２における各符号と同じ符号が付された部材は、図２における部材と同様の部材である。

図４における積層体５０は、再配線層Ａ１４に他の機能性ダイ３２が２つ接続されており、再配線層Ｂ１６に回路部材３４が接続されている。

この態様においても、回路を有する部材１８は半導体部材２２を含む機能性ダイであってもよいし、回路を有する部材１８が配線層である場合、回路を有する部材１８は回路２０のみにより構成され、半導体部材２２が存在しなくともよいことはいうまでもない。

ここで、再配線層Ａ１４と機能性ダイ３２との間の空間には公知のアンダーフィル材が充填されていてもよい。

また、再配線層Ｂ１６と回路部材３４との間の空間には公知のアンダーフィル材が充填されていてもよい。

回路部材３４の再配線層Ｂ１６とは反対側の面には、更にはんだボール等の公知の接続部材が形成されてもよい。

[0072] （積層体の製造方法）

本発明の積層体の製造方法は、回路を有する部材を封止材に埋め込み、一方の面に上記部材の回路が露出し、他方の面に上記部材の回路が露出しない封止層を形成する封止層形成工程、上記封止層の上記回路が露出した面に、絶縁パターンＡと、絶縁パターンＡのパターン間に存在する導電パターンＡとを含む再配線層Ａを形成する再配線層Ａ形成工程、及び、上記封止層の上記回路が露出しない面に、絶縁パターンＢと、絶縁パターンＢのパターン間に存在する導電パターンＢとを含む再配線層Ｂを形成する再配線層Ｂ形成工程、を含み、上記絶縁パターンＡを、２５０℃で１時間保持した際の質量減少率が１０％以下である。

[0073] 本発明の積層体の製造方法によれば、上述の本発明の積層体が得られる。すなわち、長期間に渡って信頼性に優れた積層体を得ることができる。

[0074] ＜封止層形成工程＞

本発明の積層体の製造方法は、封止層形成工程を含む。

封止層形成工程により、封止材と、封止材に埋め込まれた回路を有する部材とを含む封止層であって、一方の面に上記部材の回路が露出し、他方の面に上記部材の回路が露出しない封止層が得られる。

封止層形成工程においては、例えば、キャリアウエハ（仮支持体）上に、上記回路を有する部材を配置し、上述の硬化型組成物を上記回路を有する部材を埋め込むように適用して硬化させることにより行うことができる。

また、キャリアウエハ上には公知の仮接着層が形成されていてもよい。

これらの適用、硬化については公知の方法を参考に行うことができる。

硬化型組成物及び回路を有する部材の好ましい態様は上述の通りである。

[0075] 上記回路を有する部材が上述の機能性ダイである態様も、本発明の好ましい態様の１つである。

また、上記回路を有する部材が上述の配線層であり、本発明の積層体の製造方法が後述の機能性ダイ積層工程を更に含む態様も、本発明の好ましい態様の１つである。

[0076] また、封止層形成工程において、封止材の硬化後に表面を研磨することが行われてもよい。

上記研磨としては、化学機械的研磨（Chemical Mechanical Polishing,CMP）、物理的研磨等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

例えば、回路を有する部材の回路を有する面側において、硬化後の封止材を研磨することにより、回路を有する部材の回路を封止層の表面に露出させることができる。

その他、封止層形成工程としては、封止層が形成される方法であれば、本分野において公知の方法を特に制限なく用いることができる。

また、封止層形成工程において研磨を行わず、単に回路を有する部材の回路が配置された面を封止しないなどにより封止層から上記回路を露出させてもよい。

[0077] 封止層形成工程により得られる封止層の好ましい態様は、上述の本発明の積層体における封止層の好ましい態様と同様である。

ただし、封止層形成工程においては上述の導電部を形成せず、後述の通り、上述の導電部については再配線層Ａ形成工程及び再配線層Ｂ形成工程の少なくとも一方の後に行ってもよい。

[0078] ＜パッシベーション層形成工程＞

本発明の積層体の製造方法は、封止層形成工程後に、パッシベーション層を形成するパッシベーション層形成工程を更に含んでもよい。

パッシベーション層形成工程は、封止層形成工程後、再配線層Ａ形成工程前に行われることが好ましい。

パッシベーション層は、回路を有する部材の表面に不動態膜をコートすることにより行われる。パッシベーション層が形成されることにより、回路を有する部材に対する外気の影響、ごみの付着、水や金属による汚染が抑制される場合がある。

パッシベーション層の材料としては、特に限定されないが、SiO_2、ＳｉＮ等が挙げられる。その他、ポリイミド等の樹脂を用いてもよい。

コート方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。例えばＳｉＮをコートしたい場合、ＣＶＤ（化学気相成長）等により行うことができる。

[0079] ＜再配線層Ａ形成工程＞

本発明の積層体の製造方法は、上記封止層の上記回路が露出した面に、絶縁パターンＡと、絶縁パターンＡのパターン間に存在する導電パターンＡとを含む再配線層Ａを形成する再配線層Ａ形成工程を含む。

再配線層Ａ形成工程により、封止材の上記回路が露出した面に再配線層Ａが形成される。再配線層Ａの好ましい態様は、上述の本発明の積層体における再配線層Ａの好ましい態様と同様である。

[0080] 再配線層Ａ形成工程は絶縁パターンＡ形成用組成物を封止層上に適用して膜を形成すること（膜形成工程）を含むことが好ましい。

また、再配線層Ａ形成工程は、上記膜形成工程、膜形成工程により形成された膜を選択的に露光する露光工程、及び、露光工程により露光された膜を

現像液を用いて現像してパターンを形成する現像工程を含むことがより好ましい。

再配線層Ａ形成工程は、上記膜形成工程、上記露光工程、上記現像工程、並びに、現像工程により得られたパターンを加熱する加熱工程及び現像工程により得られたパターンを露光する現像後露光工程の少なくとも一方を含むことが特に好ましい。

以下、各工程の詳細について説明する。また、絶縁パターンＡ形成用組成物（以下、単に「組成物」ともいう。）の詳細については後述する。

[0081] ＜膜形成工程＞

再配線層Ａ形成工程は、組成物を封止層上に適用して膜を形成する膜形成工程を含むことが好ましい。

[0082] 組成物を封止層上に適用する手段としては、塗布が好ましい。

適用する手段としては、具体的には、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法、スプレーコート法、スピンコート法、スリットコート法、インクジェット法などが挙げられる。膜の厚さの均一性の観点から、スピンコート法、スリットコート法、スプレーコート法、又は、インクジェット法が好ましく、膜の厚さの均一性の観点および生産性の観点からスピンコート法およびスリットコート法がより好ましい。適用する手段に応じて組成物の固形分濃度や塗布条件を調整することで、所望の厚さの膜を得ることができる。また、基材の形状によっても塗布方法を適宜選択でき、ウエハ等の円形基材であればスピンコート法、スプレーコート法、インクジェット法等が好ましく、矩形基材であればスリットコート法、スプレーコート法、インクジェット法等が好ましい。スピンコート法の場合は、例えば、５００～３，５００ｒｐｍの回転数で、１０秒～３分程度適用することができる。

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

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

また、封止層の端部において余分な膜の除去を行なう工程を行なってもよい。このような工程の例には、エッジビードリンス（ＥＢＲ）、バックリンスなどが挙げられる。

組成物を封止層に塗布する前に基材に種々の溶剤を塗布し、封止層の濡れ性を向上させた後に組成物を塗布するプリウェット工程を採用しても良い。

[0083] ＜乾燥工程＞

上記膜は、膜形成工程（層形成工程）の後に、溶剤を除去するため、形成された膜（層）を乾燥する工程(乾燥工程)に供されてもよい。

すなわち、再配線層Ａ形成工程は、膜形成工程により形成された膜を乾燥する乾燥工程を含んでもよい。

上記乾燥工程は膜形成工程の後、露光工程の前に行われることが好ましい。

乾燥工程における膜の乾燥温度は５０～１５０℃が好ましく、７０℃～１３０℃がより好ましく、９０℃～１１０℃が更に好ましい。また、減圧により乾燥を行っても良い。乾燥時間としては、３０秒～２０分が例示され、１分～１０分が好ましく、２分～７分がより好ましい。

[0084] ＜露光工程＞

上記膜は、膜を選択的に露光する露光工程に供されてもよい。

再配線層Ａ形成工程は、膜形成工程により形成された膜を選択的に露光する露光工程を含んでもよい。

選択的に露光するとは、膜の一部を露光することを意味している。また、選択的に露光することにより、膜には露光された領域（露光部）と露光されていない領域（非露光部）が形成される。

露光量は、上記膜を硬化できる限り特に限定されないが、例えば、波長３６５ｎｍでの露光エネルギー換算で５０～１０，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}が好まし

く、２００～８，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}がより好ましい。

[0085] 露光波長は、１９０～１，０００ｎｍの範囲で適宜定めることができ、２４０～５５０ｎｍが好ましい。

[0086] 露光波長は、光源との関係でいうと、（１）半導体レーザー（波長　８３０ｎｍ、５３２ｎｍ、４８８ｎｍ、４０５ｎｍ、３７５ｎｍ、３５５ｎｍ　ｅｔｃ．）、（２）メタルハライドランプ、（３）高圧水銀灯、ｇ線（波長　４３６ｎｍ）、ｈ線（波長　４０５ｎｍ）、ｉ線（波長　３６５ｎｍ）、ブロード（ｇ，ｈ，ｉ線の３波長）、（４）エキシマレーザー、ＫｒＦエキシマレーザー（波長　２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー（波長　１９３ｎｍ）、F_2エキシマレーザー（波長　１５７ｎｍ）、（５）極紫外線；ＥＵＶ（波長　１３．６ｎｍ）、（６）電子線、（７）ＹＡＧレーザーの第二高調波５３２ｎｍ、第三高調波３５５ｎｍ等が挙げられる。特に高圧水銀灯による露光が好ましく、露光感度の観点で、ｉ線による露光がより好ましい。

露光の方式は特に限定されず、上記膜の少なくとも一部が露光される方式であればよいが、フォトマスクを使用した露光、レーザーダイレクトイメージング法による露光等が挙げられる。

[0087] ＜露光後加熱工程＞

上記膜は、露光後に加熱する工程（露光後加熱工程）に供されてもよい。

すなわち、再配線層Ａ形成工程は、露光工程により露光された膜を加熱する露光後加熱工程を含んでもよい。

露光後加熱工程は、露光工程後、現像工程前に行うことができる。

露光後加熱工程における加熱温度は、５０℃～１４０℃が好ましく、６０℃～１２０℃がより好ましい。

露光後加熱工程における加熱時間は、３０秒間～３００分間が好ましく、１分間～１０分間がより好ましい。

露光後加熱工程における昇温速度は、加熱開始時の温度から最高加熱温度まで１～１２℃／分が好ましく、２～１０℃／分がより好ましく、３～１０

℃／分が更に好ましい。

また、昇温速度は加熱途中で適宜変更してもよい。

露光後加熱工程における加熱手段としては、特に限定されず、公知のホットプレート、オーブン、赤外線ヒーター等を用いることができる。

また、加熱に際し、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを流す等により、低酸素濃度の雰囲気下で行うことも好ましい。

[0088] ＜現像工程＞

露光後の上記膜は、現像液を用いて現像してパターンを形成する現像工程に供されてもよい。

すなわち、再配線層Ａ形成工程は、露光工程により露光された膜を現像液を用いて現像してパターンを形成する現像工程を含んでもよい。

現像を行うことにより、膜の露光部及び非露光部のうち一方が除去され、パターンが形成される。

ここで、膜の非露光部が現像工程により除去される現像をネガ型現像といい、膜の露光部が現像工程により除去される現像をポジ型現像という。

[0089] 〔現像液〕

現像工程において用いられる現像液としては、アルカリ水溶液、又は、有機溶剤を含む現像液が挙げられる。

[0090] 現像液がアルカリ水溶液である場合、アルカリ水溶液が含みうる塩基性化合物としては、無機アルカリ類、第一級アミン類、第二級アミン類、第三級アミン類、第四級アンモニウム塩が挙げられ、ＴＭＡＨ（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキ

シド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリアミルアンモニウムヒドロキシド、ジブチルジペンチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルビス（２－ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジンが好ましく、より好ましくはＴＭＡＨである。現像液における塩基性化合物の含有量は、現像液全質量中０．０１～１０質量％が好ましく、０．１～５質量％がより好ましく、０．３～３質量％が更に好ましい。

[0091] 現像液が有機溶剤を含む場合、有機溶剤としては、国際公開第２０２１／１１２１８９号の段落０３８７に記載の化合物を用いることができる。この内容は本明細書に組み込まれる。また、アルコール類として、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、オクタノール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、メチルイソブチルカルビノール、トリエチレングリコール等、アミド類として、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－エチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等も好適に挙げられる。

[0092] 現像液が有機溶剤を含む場合、有機溶剤は１種又は、２種以上を混合して使用することができる。本発明では特にシクロペンタノン、γ－ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、及び、シクロヘキサノンよりなる群から選ばれた少なくとも１種を含む現像液が好ましく、シクロペンタノン、γ－ブチロラクトン及びジメチルスルホキシドよりなる群から選ばれた少なくとも１種を含む現像液がより好ましく、シクロペンタノンを含む現像液が特に好ましい。

[0093] 現像液が有機溶剤を含む場合、現像液の全質量に対する有機溶剤の含有量は、５０質量％以上であることが好ましく、７０質量％以上であることがより好ましく、８０質量％以上であることが更に好ましく、９０質量％以上で

あることが特に好ましい。また、上記含有量は、１００質量％であってもよい。

[0094] 現像液が有機溶剤を含む場合、現像液は塩基性化合物及び塩基発生剤の少なくとも一方を更に含んでもよい。現像液中の塩基性化合物及び塩基発生剤の少なくとも一方がパターンに浸透することにより、パターンの破断伸び等の性能が向上する場合がある。

[0095] 塩基性化合物としては、硬化後の膜に残存した場合の信頼性（硬化物を更に加熱した場合の基材との密着性）の観点からは、有機塩基が好ましい。

塩基性化合物としては、アミノ基を有する塩基性化合物が好ましく、１級アミン、２級アミン、３級アミン、アンモニウム塩、３級アミドなどが好ましいが、イミド化反応を促進する為には、１級アミン、２級アミン、３級アミン又はアンモニウム塩が好ましく、２級アミン、３級アミン又はアンモニウム塩がより好ましく、２級アミン又は３級アミンが更に好ましく、３級アミンが特に好ましい。

塩基性化合物としては、硬化物の機械特性（破断伸び）の観点からは、硬化膜（得られる硬化物）中に残存しにくいものが好ましく、環化の促進の観点からは、気化等により、加熱前に残存量が減少しにくいものであることが好ましい。

したがって、塩基性化合物の沸点は、常圧（１０１，３２５Ｐａ）で３０℃～３５０℃が好ましく、８０℃～２７０℃がより好ましく、１００℃～２３０℃が更に好ましい。

塩基性化合物の沸点は、現像液に含まれる有機溶剤の沸点から２０℃を減算した温度よりも高いことが好ましく、現像液に含まれる有機溶剤の沸点よりも高いことがより好ましい。

例えば、有機溶剤の沸点が１００℃である場合、使用される塩基性化合物は、沸点が８０℃以上が好ましく、沸点が１００℃以上がより好ましい。

現像液は塩基性化合物を１種のみ含有してもよいし、２種以上を含有してもよい。

[0096] 塩基性化合物の具体例としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ヘキシルアミン、ドデシルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、アニリン、Ｎ－メチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、ピリジン、ブチルアミン、イソブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ＤＢＵ（ジアザビシクロウンデセン）、ＤＡＢＣＯ（１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン）、Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルエチルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、エチレンジアミン、ブタンジアミン、１，５－ジアミノペンタン、Ｎ－メチルヘキシルアミン、Ｎ－メチルジシクロヘキシルアミン、トリオクチルアミン、Ｎ－エチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラブチルー１，６－ヘキサンジアミン、スペルミジン、ジアミノシクロヘキサン、ビス（２－メトキシエチル）アミン、ピペリジン、メチルピペリジン、ジメチルピペリジン、ピペラジン、トロパン、Ｎ－フェニルベンジルアミン、１，２－ジアニリノエタン、２－アミノエタノール、トルイジン、アミノフェノール、ヘキシルアニリン、フェニレンジアミン、フェニルエチルアミン、ジベンジルアミン、ピロール、Ｎ－メチルピロール、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎテトラメチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－テトラメチルー１，３－プロパンジアミン等が挙げられる。

[0097] 塩基発生剤の好ましい態様は、上述の組成物に含まれる塩基発生剤の好ましい態様と同様である。特に、塩基発生剤は熱塩基発生剤であることが好ましい。

[0098] 現像液が塩基性化合物及び塩基発生剤の少なくとも一方を含む場合、塩基性化合物又は塩基発生剤の含有量は、現像液の全質量に対して、１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましい。上記含有量の下限は特に限定されないが、例えば０．１質量％以上が好ましい。

塩基性化合物又は塩基発生剤が現像液が用いられる環境で固体である場合、塩基性化合物又は塩基発生剤の含有量は、現像液の全固形分に対して、７０～１００質量％であることも好ましい。

現像液は塩基性化合物及び塩基発生剤の少なくとも一方を１種のみ含有してもよいし、２種以上を含有してもよい。塩基性化合物及び塩基発生剤の少なくとも一方が２種以上である場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0099] 現像液は、他の成分を更に含んでもよい。

他の成分としては、例えば、公知の界面活性剤や公知の消泡剤等が挙げられる。

[0100] 〔現像液の供給方法〕

現像液の供給方法は、所望のパターンを形成できれば特に制限は無く、膜が形成された基材を現像液に浸漬する方法、基材上に形成された膜にノズルを用いて現像液を供給するパドル現像、または、現像液を連続供給する方法がある。ノズルの種類は特に制限は無く、ストレートノズル、シャワーノズル、スプレーノズル等が挙げられる。

現像液の浸透性、非画像部の除去性、製造上の効率の観点から、現像液をストレートノズルで供給する方法、又はスプレーノズルにて連続供給する方法が好ましく、画像部への現像液の浸透性の観点からは、スプレーノズルで供給する方法がより好ましい。

また、現像液をストレートノズルにて連続供給後、基材をスピンし現像液を基材上から除去し、スピン乾燥後に再度ストレートノズルにて連続供給後、基材をスピンし現像液を基材上から除去する工程を採用してもよく、この工程を複数回繰り返しても良い。

現像工程における現像液の供給方法としては、現像液が連続的に基材に供給され続ける工程、基材上で現像液が略静止状態で保たれる工程、基材上で現像液を超音波等で振動させる工程及びそれらを組み合わせた工程などが挙げられる。

[0101] 現像時間としては、３秒～１０分間が好ましく、５秒～５分間がより好ましい。現像時の現像液の温度は、特に定めるものではないが、１０～４５℃が好ましく、１８℃～３０℃がより好ましい。

[0102] 現像工程において、現像液を用いた処理の後、更に、リンス液によるパターンの洗浄（リンス）を行ってもよい。また、パターン上に接する現像液が乾燥しきらないうちにリンス液を供給するなどの方法を採用しても良い。

[0103]〔リンス液〕

現像液がアルカリ水溶液である場合、リンス液としては、例えば水を用いることができる。現像液が有機溶剤を含む現像液である場合、リンス液としては、例えば、現像液に含まれる溶剤とは異なる溶剤（例えば、水、現像液に含まれる有機溶剤とは異なる有機溶剤）を用いることができる。

[0104] リンス液が有機溶剤を含む場合の有機溶剤としては、上述の現像液が有機溶剤を含む場合において例示した有機溶剤と同様の有機溶剤が挙げられる。

リンス液に含まれる有機溶剤は、現像液に含まれる有機溶剤とは異なる有機溶剤であることが好ましく、現像液に含まれる有機溶剤よりも、パターンの溶解度が小さい有機溶剤がより好ましい。

[0105] リンス液が有機溶剤を含む場合、有機溶剤は１種又は、２種以上を混合して使用することができる。有機溶剤は、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、Ｎ－メチルピロリドン、シクロヘキサノン、ＰＧＭＥＡ、ＰＧＭＥが好ましく、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、ＰＧＭＥＡ、ＰＧＭＥがより好ましく、シクロヘキサノン、ＰＧＭＥＡがさらに好ましい。

[0106] リンス液が有機溶剤を含む場合、リンス液の全質量に対し、有機溶剤は５０質量％以上が好ましく、７０質量％以上がより好ましく、９０質量％以上が更に好ましい。また、リンス液の全質量に対し、有機溶剤は１００質量％であってもよい。

[0107] リンス液は塩基性化合物及び塩基発生剤の少なくとも一方を含んでもよい。

特に限定されないが、現像液が有機溶剤を含む場合、リンス液が有機溶剤と塩基性化合物及び塩基発生剤の少なくとも一方とを含む態様も、本発明の好ましい態様の１つである。

リンス液に含まれる塩基性化合物及び塩基発生剤としては、上述の現像液が有機溶剤を含む場合に含まれてもよい塩基性化合物及び塩基発生剤として例示された化合物が挙げられ、好ましい態様も同様である。

リンス液に含まれる塩基性化合物及び塩基発生剤は、リンス液における溶剤への溶解度等を考慮して選択すればよい。

[0108] リンス液が塩基性化合物及び塩基発生剤の少なくとも一方を含む場合、塩基性化合物又は塩基発生剤の含有量はリンス液の全質量に対して、１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましい。上記含有量の下限は特に限定されないが、例えば０．１質量％以上が好ましい。

塩基性化合物又は塩基発生剤がリンス液が用いられる環境で固体である場合、塩基性化合物又は塩基発生剤の含有量は、リンス液の全固形分に対して、７０～１００質量％であることも好ましい。

リンス液が塩基性化合物及び塩基発生剤の少なくとも一方を含む場合、リンス液は塩基性化合物及び塩基発生剤の少なくとも一方を１種のみ含有してもよいし、２種以上を含有してもよい。塩基性化合物及び塩基発生剤の少なくとも一方が２種以上である場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0109] リンス液は、他の成分を更に含んでもよい。

他の成分としては、例えば、公知の界面活性剤や公知の消泡剤等が挙げられる。

[0110] 〔リンス液の供給方法〕

リンス液の供給方法は、所望のパターンを形成できれば特に制限は無く、基材をリンス液に浸漬する方法、基材に液盛りによりリンス液を供給する方法、基材にリンス液をシャワーで供給する方法、基材上にストレートノズル等の手段によりリンス液を連続供給する方法がある。

リンス液の浸透性、非画像部の除去性、製造上の効率の観点から、リンス液をシャワーノズル、ストレートノズル、スプレーノズルなどで供給する方法があり、スプレーノズルにて連続供給する方法が好ましく、画像部へのリンス液の浸透性の観点からは、スプレーノズルで供給する方法がより好ましい。ノズルの種類は特に制限は無く、ストレートノズル、シャワーノズル、スプレーノズル等が挙げられる。

すなわち、リンス工程は、リンス液を上記露光後の膜に対してストレートノズルにより供給、又は、連続供給する工程であることが好ましく、リンス液をスプレーノズルにより供給する工程であることがより好ましい。

リンス工程におけるリンス液の供給方法としては、リンス液が連続的に基材に供給され続ける工程、基材上でリンス液が略静止状態で保たれる工程、基材上でリンス液を超音波等で振動させる工程及びそれらを組み合わせた工程などが採用可能である。

[0111] リンス時間としては、１０秒～１０分間が好ましく、２０秒～５分間がより好ましい。リンス時のリンス液の温度は、特に定めるものではないが、１０～４５℃が好ましく、１８℃～３０℃がより好ましい。

[0112] 現像工程において、現像液を用いた処理の後、又は、リンス液によるパターンの洗浄の後に、処理液とパターンとを接触させる工程を含んでもよい。また、パターン上に接する現像液又はリンス液が乾燥しきらないうちに処理液を供給するなどの方法を採用しても良い。

[0113] 上記処理液としては、水及び有機溶剤の少なくとも一方と、塩基性化合物及び塩基発生剤の少なくとも一方とを含む処理液が挙げられる。

上記有機溶剤、及び、塩基性化合物及び塩基発生剤の少なくとも一方の好ましい態様は、上述のリンス液において用いられる有機溶剤、及び、塩基性化合物及び塩基発生剤の少なくとも一方の好ましい態様と同様である。

処理液のパターンへの供給方法は、上述のリンス液の供給方法と同様の方法を用いることができ、好ましい態様も同様である。

[0114] 処理液における塩基性化合物又は塩基発生剤の含有量は、処理液の全質量

に対して、１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましい。上記含有量の下限は特に限定されないが、例えば０．１質量％以上であることが好ましい。

また、塩基性化合物又は塩基発生剤が処理液が用いられる環境で固体である場合、塩基性化合物又は塩基発生剤の含有量は、処理液の全固形分に対して、７０～１００質量％であることも好ましい。

処理液が塩基性化合物及び塩基発生剤の少なくとも一方を含む場合、処理液は塩基性化合物及び塩基発生剤の少なくとも一方を１種のみ含有してもよいし、２種以上を含有してもよい。塩基性化合物及び塩基発生剤の少なくとも一方が２種以上である場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0115] ＜加熱工程＞

現像工程により得られたパターン（リンス工程を行う場合は、リンス後のパターン）は、上記現像により得られたパターンを加熱する加熱工程に供されてもよい。

すなわち、再配線層Ａ形成工程は、現像工程により得られたパターンを加熱する加熱工程を含んでもよい。

加熱工程において、ポリイミド前駆体等の樹脂は環化してポリイミド等の樹脂となる。

また、特定樹脂、又は特定樹脂以外の架橋剤における未反応の架橋性基の架橋なども進行する。

加熱工程における加熱温度（最高加熱温度）としては、５０～４５０℃が好ましく、１５０～３５０℃がより好ましく、１５０～２５０℃が更に好ましく、１６０～２５０℃が一層好ましく、１６０～２３０℃が特に好ましい。

[0116] 加熱工程は、加熱により、上記塩基発生剤から発生した塩基等の作用により、上記パターン内で上記ポリイミド前駆体の環化反応を促進する工程であることが好ましい。

[0117] 加熱工程における加熱は、加熱開始時の温度から最高加熱温度まで１～１２℃／分の昇温速度で行うことが好ましい。上記昇温速度は２～１０℃／分がより好ましく、３～１０℃／分が更に好ましい。昇温速度を１℃／分以上とすることにより、生産性を確保しつつ、酸又は溶剤の過剰な揮発を防止することができ、昇温速度を１２℃／分以下とすることにより、硬化物の残存応力を緩和することができる。

加えて、急速加熱可能なオーブンの場合、加熱開始時の温度から最高加熱温度まで１～８℃／秒の昇温速度で行うことが好ましく、２～７℃／秒がより好ましく、３～６℃／秒が更に好ましい。

[0118] 加熱開始時の温度は、２０℃～１５０℃が好ましく、２０℃～１３０℃がより好ましく、２５℃～１２０℃が更に好ましい。加熱開始時の温度は、最高加熱温度まで加熱する工程を開始する際の温度のことをいう。例えば、組成物を基材の上に適用した後、乾燥させる場合、この乾燥後の膜（層）の温度であり、例えば、組成物に含まれる溶剤の沸点よりも、３０～２００℃低い温度から昇温させることが好ましい。

[0119] 加熱時間（最高加熱温度での加熱時間）は、５～３６０分が好ましく、１０～３００分がより好ましく、１５～２４０分が更に好ましい。

[0120] 特に多層の積層体を形成する場合、層間の密着性の観点から、加熱温度は３０℃以上であることが好ましく、８０℃以上がより好ましく、１００℃以上が更に好ましく、１２０℃以上が特に好ましい。

上記加熱温度の上限は、３５０℃以下が好ましく、２５０℃以下がより好ましく、２４０℃以下が更に好ましい。

[0121] 加熱は段階的に行ってもよい。例として、２５℃から１２０℃まで３℃／分で昇温し、１２０℃にて６０分保持し、１２０℃から１８０℃まで２℃／分で昇温し、１８０℃にて１２０分保持する、といった工程を行ってもよい。また、米国特許第９１５９５４７号明細書に記載のように紫外線を照射しながら処理することも好ましい。このような前処理工程により膜の特性を向上させることが可能である。前処理工程は１０秒間～２時間程度の短い時間

で行うとよく、１５秒～３０分間がより好ましい。前処理工程は２段階以上のステップとしてもよく、例えば１００～１５０℃の範囲で１段階目の前処理工程を行い、その後に１５０～２００℃の範囲で２段階目の前処理工程を行ってもよい。

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

[0122] 加熱工程は、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを流す、減圧下で行う等により、低酸素濃度の雰囲気で行うことが特定樹脂の分解を防ぐ観点で好ましい。酸素濃度は、５０ｐｐｍ（体積比）以下が好ましく、２０ｐｐｍ（体積比）以下がより好ましい。

加熱工程における加熱手段としては、特に限定されないが、例えばホットプレート、赤外炉、電熱式オーブン、熱風式オーブン、赤外線オーブンなどが挙げられる。

[0123] ＜現像後露光工程＞

現像工程により得られたパターン（リンス工程を行う場合は、リンス後のパターン）は、上記加熱工程に代えて、又は、上記加熱工程に加えて、現像工程後のパターンを露光する現像後露光工程に供されてもよい。

すなわち、再配線層Ａ形成工程は、現像工程により得られたパターンを露光する現像後露光工程を含んでもよい。再配線層Ａ形成工程は、加熱工程及び現像後露光工程を含んでもよいし、加熱工程及び現像後露光工程の一方のみを含んでもよい。

現像後露光工程においては、例えば、光塩基発生剤の感光によってポリイミド前駆体等の環化が進行する反応や、光酸発生剤の感光によって酸分解性基の脱離が進行する反応などを促進することができる。

現像後露光工程においては、現像工程において得られたパターンの少なくとも一部が露光されればよいが、上記パターンの全部が露光されることが好ましい。

現像後露光工程における露光量は、感光性化合物が感度を有する波長にお

ける露光エネルギー換算で、５０～２０，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}が好ましく、１００～１５，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}がより好ましい。

現像後露光工程は、例えば、上述の露光工程における光源を用いて行うことができ、ブロードバンド光を用いることが好ましい。

[0124] ＜金属層形成工程＞

現像工程により得られたパターン（加熱工程及び現像後露光工程の少なくとも一方に供されたものが好ましい）は、パターン上に金属層を形成する金属層形成工程に供されてもよい。

現像工程により得られたパターンが絶縁パターンＡに、金属層形成工程により形成された金属層が導電パターンＡに該当する。

すなわち、再配線層Ａ形成工程は、現像工程により得られたパターン（加熱工程及び現像後露光工程の少なくとも一方に供されたものが好ましい）上に金属層を形成する金属層形成工程を含むことが好ましい。

[0125] 金属層としては、特に限定なく、既存の金属種を使用することができ、銅、アルミニウム、ニッケル、バナジウム、チタン、クロム、コバルト、金、タングステン、錫、銀及びこれらの金属を含む合金が例示され、銅及びアルミニウムがより好ましく、銅が更に好ましい。

[0126] 金属層の形成方法は、特に限定なく、既存の方法を適用することができる。例えば、特開２００７－１５７８７９号公報、特表２００１－５２１２８８号公報、特開２００４－２１４５０１号公報、特開２００４－１０１８５０号公報、米国特許第７８８８１８１Ｂ２、米国特許第９１７７９２６Ｂ２に記載された方法を使用することができる。例えば、フォトリソグラフィ、ＰＶＤ（物理蒸着法）、ＣＶＤ（化学気相成長法）、リフトオフ、電解めっき、無電解めっき、エッチング、印刷、及びこれらを組み合わせた方法などが考えられる。より具体的には、スパッタリング、フォトリソグラフィ及びエッチングを組み合わせたパターニング方法、フォトリソグラフィと電解めっきを組み合わせたパターニング方法が挙げられる。めっきの好ましい態様としては、硫酸銅やシアン化銅めっき液を用いた電解めっきが挙げられる。

また、金属層形成工程は、金属層形成後に、形成された金属層にバリア層を形成することを含むことも好ましい。バリア層の形成方法としては、従来公知の方法を特に限定なく使用することができる。

[0127] 金属層の厚さとしては、最も厚肉の部分で、０．０１～５０μｍが好ましく、１～１０μｍがより好ましい。

[0128] ＜レジスト層形成工程、レジスト層剥離工程＞

ここで、再配線層Ａ形成工程は、金属層形成工程の前に、レジスト層形成工程を含んでもよい。

更に、再配線層Ａ形成工程は、金属層形成工程の後に、レジスト層剥離工程を含んでもよい。

これらの工程は公知の方法により行うことができる。

これらの工程を行うことにより、導電パターンＡとしてラインアンドスペースパターン等を形成することもできる。

[0129] ＜研磨工程＞

再配線層Ａ形成工程は、金属層形成工程後に再配線層Ａの表面を研磨する研磨工程を更に含んでもよい。

研磨方法としては、化学機械的研磨（Chemical Mechanical Polishing,CMP）、物理的研磨等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、公知の方法を特に制限なく使用することができる。

[0130] ＜積層工程＞

本発明の再配線層Ａ形成工程は、積層工程を含むことが好ましい。

積層工程とは、パターン（樹脂層）又は金属層の表面に、再度、（ａ）膜形成工程（層形成工程）、（ｂ）露光工程、（ｃ）現像工程、（ｄ）加熱工程及び現像後露光工程の少なくとも一方を、この順に行うことを含む一連の工程である。ただし、（ａ）膜形成工程および（ｄ）加熱工程及び現像後露光工程の少なくとも一方を繰り返す態様であってもよい。また、（ｄ）加熱工程及び現像後露光工程の少なくとも一方の後には（ｅ）金属層形成工程を含んでもよい。積層工程には、更に、上記乾燥工程等を適宜含んでいてもよ

いことは言うまでもない。

[0131] 積層工程後、更に積層工程を行う場合には、上記露光工程後、上記加熱工程の後、又は、上記金属層形成工程後に、更に、表面活性化処理工程を行ってもよい。表面活性化処理としては、プラズマ処理が例示される。表面活性化処理の詳細については後述する。

[0132] 上記積層工程は、２～２０回行うことが好ましく、２～９回行うことがより好ましい。

例えば、樹脂層／金属層／樹脂層／金属層／樹脂層／金属層のように、樹脂層を２層以上２０層以下とする構成が好ましく、２層以上９層以下とする構成が更に好ましい。

上記各層はそれぞれ、組成、形状、膜厚等が同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0133] 再配線層Ａ形成工程では特に、金属層を設けた後、更に、上記金属層を覆うように、上記組成物の硬化物（樹脂層）を形成する態様が好ましい。具体的には、（ａ）膜形成工程、（ｂ）露光工程、（ｃ）現像工程、（ｄ）加熱工程及び現像後露光工程の少なくとも一方、（ｅ）金属層形成工程、の順序で繰り返す態様、又は、（ａ）膜形成工程、（ｄ）加熱工程及び現像後露光工程の少なくとも一方、（ｅ）金属層形成工程の順序で繰り返す態様が挙げられる。組成物層（樹脂層）を積層する積層工程と、金属層形成工程を交互に行うことにより、組成物層（樹脂層）と金属層を交互に積層することができる。

[0134] ＜表面活性化処理工程＞

再配線層Ａ形成工程は、上記金属層および組成物層の少なくとも一部を表面活性化処理する、表面活性化処理工程を含むことが好ましい。

表面活性化処理工程は、通常、金属層形成工程の後に行うが、上記現像工程の後（好ましくは、加熱工程及び現像後露光工程の少なくとも一方の後）、組成物層に表面活性化処理工程を行ってから、金属層形成工程を行ってもよい。

表面活性化処理は、金属層の少なくとも一部のみに行ってもよいし、露光後の組成物層の少なくとも一部のみに行ってもよいし、金属層および露光後の組成物層の両方について、それぞれ、少なくとも一部に行ってもよい。表面活性化処理は、金属層の少なくとも一部について行うことが好ましく、金属層のうち、表面に組成物層を形成する領域の一部または全部に表面活性化処理を行うことが好ましい。このように、金属層の表面に表面活性化処理を行うことにより、その表面に設けられる組成物層（膜）との密着性を向上させることができる。

表面活性化処理は、露光後の組成物層（樹脂層）の一部または全部についても行うことが好ましい。このように、組成物層の表面に表面活性化処理を行うことにより、表面活性化処理した表面に設けられる金属層や樹脂層との密着性を向上させることができる。特にネガ型現像を行う場合など、組成物層が硬化されている場合には、表面処理によるダメージを受けにくく、密着性が向上しやすい。

表面活性化処理は、例えば、国際公開第２０２１／１１２１８９号の段落０４１５に記載の方法により実施することができる。この内容は本明細書に組み込まれる。

[0135] ＜接続パッド形成工程＞

再配線層Ａ形成工程は積層工程の後に接続パッド形成工程を更に含んでもよい。形成される接続パッドの好ましい態様は上述の通りである。

接続パッド形成工程は、本分野において公知の方法を特に制限なく用いることができ、例えば、必要に応じてレジスト層を形成した後に、めっき等により接続パッドを形成して、レジスト層を剥離する方法などが挙げられる。

[0136] ここで、上記再配線層Ａ形成工程が、上記絶縁パターンＡ形成用組成物を封止層上に塗布して塗布膜を形成する工程と、上記塗布膜を乾燥、露光及び現像して前駆パターンＡを形成する工程と、上記前駆パターンＡを加熱して絶縁パターンＡを得る工程とを含み、上記前駆パターンＡに対する上記絶縁パターンＡの膜厚変化率が２０％未満である態様も、本発明の好ましい態様

の１つである。

ここで、上記塗布、乾燥、露光、現像及び加熱は、上述の膜形成工程、乾燥工程、露光工程、現像工程及び加熱工程により行われる。

上記膜厚変化率は、（前駆パターンＡの膜厚－絶縁パターンＡの膜厚）／前駆パターンＡの膜厚×１００として算出される。

上記膜厚変化率は、１５％以下であることが好ましく、１０％以下であることがより好ましい。また、上記膜厚変化率の下限は特に限定されず、０％以上であればよい。

[0137] ＜再配線層Ｂ形成工程＞

本発明の積層体の製造方法は、上記封止層の上記回路が露出しない面に、絶縁パターンＢと、絶縁パターンＢのパターン間に存在する導電パターンＢとを含む再配線層Ｂを形成する再配線層Ｂ形成工程を含む。

再配線層Ｂ形成工程により、封止材の上記回路が露出しない面に再配線層Ｂが形成される。再配線層Ｂの好ましい態様は、上述の本発明の積層体における再配線層Ｂの好ましい態様と同様である。

[0138] 再配線層Ｂ形成工程は、封止材の上記回路が露出しない面に形成するという点以外の点においては、上述の再配線層Ａ形成工程と同様の方法により実施することができる。

再配線層Ｂ形成工程においても、絶縁パターンＡ形成用組成物を用いて、再配線層Ａの形成と同様に再配線層Ｂを形成することができる。

ここで、再配線層Ａの形成に用いられる絶縁パターンＡ形成用組成物と、再配線層Ｂの形成に用いられる絶縁パターンＡ形成用組成物とは組成が同一であってもよいし、異なっていてもよい。

また、再配線層Ｂ形成工程と再配線層Ａ形成工程とは、いずれの工程を先に行ってもよい。

[0139] ＜キャリアウエハ接着工程、キャリアウエハ剥離工程＞

本発明の積層体の製造方法は、製造中の積層体に対してキャリアウエハを接着するキャリアウエハ接着工程、接着されたキャリアウエハを剥離するキ

ャリアウエハ剥離工程を含むことができる。

例えば、封止層形成工程においてキャリアウエハを回路を有する部材に接着してキャリアウエハ上に封止層を形成し、再配線層Ａ形成工程により上記封止層上に再配線層Ａを形成した場合に、再配線層Ｂを形成するために、封止層から上記キャリアウエハを剥離し、必要に応じて新たなキャリアウエハを再配線層Ａの表面に接着することで、キャリアウエハが存在する面を反転することもできる。

キャリアウエハ剥離工程及びキャリアウエハ接着工程は、公知の方法により行うことができる。

またキャリアウエハとしても、公知のものを特に制限なく使用することができる。

[0140] ＜導電部形成工程＞

本発明の積層体の製造方法は、上述の導電部を形成する導電部形成工程を更に含んでもよい。

導電部形成工程は、例えば、封止層形成工程と、再配線層Ａ形成工程及び再配線層Ｂ形成工程との間に行ってもよいし、再配線層Ａ形成工程及び再配線層Ｂ形成工程の少なくとも一方の後に行ってもよい。

導電部形成工程は、例えば、レーザー等により封止層に孔を形成し、めっき等により上記孔に導電体を充填することにより行われる。

上記孔は貫通孔であってもよいし非貫通孔であってもよい。

また、上記孔の形成において、公知のデスミア処理等により、加工時に発生する封止層等の残渣を除去してもよい。

導電部形成工程の方法としては、本分野で公知の方法を特に制限なく使用することができる。

[0141] ＜検査工程＞

再配線層Ａ形成工程及び再配線層Ｂ形成工程の少なくとも一方の後に、形成された再配線層Ａ及び再配線層Ｂの少なくとも一方の面状、導通、絶縁性、空隙の有無などを検査する検査工程を更に含んでもよい。

検査工程の方法としては、本分野で公知の方法を特に制限なく使用することができる。

[0142] ＜接続部材Ａ形成工程＞

本発明の積層体の製造方法は、上記再配線層Ａの上記封止層と接する面とは異なる面に、接続部材Ａを形成する工程を更に含んでもよい。

接続部材Ａの好ましい態様は、本発明の積層体の接続部材Ａの好ましい態様と同様である。

接続部材Ａの形成方法としては、本分野で公知の方法を特に制限なく使用することができる。

[0143] ＜他の機能性ダイ接合工程＞

本発明の積層体の製造方法は、上記再配線層Ａの上記封止層と接する面とは異なる面に、他の機能性ダイを接合する工程を更に含んでもよい。

他の機能性ダイは、上述の接続部材Ａを介して再配線層Ａと接続することが好ましい。

他の機能性ダイの好ましい態様は、本発明の積層体の他の機能性ダイの好ましい態様と同様である。

他の機能性ダイの接合時には、加熱及び加圧の少なくとも一方を行ってもよい。他の機能性ダイの接合方法としては、本分野で公知の方法を特に制限なく使用することができる。

[0144] 本発明の積層体の製造方法において、上述の回路を有する部材が配線層であり、上記再配線層Ａと、２つ以上の他の機能性ダイを接合する工程を含むことも、本発明の好ましい態様の１つである。

上記２つ以上の他の機能性ダイの接合は、上述の他の機能性ダイ接合工程によりそれぞれ行われればよい。これらは同時に接合されてもよいし、それぞれ別に接合されてもよい。

[0145] ＜接続部材Ｂ形成工程＞

本発明の積層体の製造方法は、上記再配線層Ｂの上記封止層と接する面とは異なる面に、接続部材Ｂを形成する工程を更に含んでもよい。

接続部材Ｂの好ましい態様は、本発明の積層体の接続部材Ｂの好ましい態様と同様である。

接続部材Ｂの形成方法としては、本分野で公知の方法を特に制限なく使用することができる。

[0146] ＜回路部材接合工程＞

本発明の積層体の製造方法は、上記再配線層Ｂの上記封止層と接する面とは異なる面に、回路部材を接合する工程を更に含んでもよい。

回路部材は、上述の接続部材Ｂを介して再配線層Ｂと接続することが好ましい。

回路部材の好ましい態様は、本発明の積層体の回路部材の好ましい態様と同様である。

回路部材の接合時には、加熱及び加圧の少なくとも一方を行ってもよい。回路部材の接合方法としては、本分野で公知の方法を特に制限なく使用することができる。

[0147] ＜その他の工程＞

本発明の積層体の製造方法は、その他の工程を更に含んでもよい。

その他の工程としては、各工程後に必要に応じて部材を洗浄する工程等が挙げられる。

[0148] ＜積層体の製造方法の具体例＞

以下、本発明の積層体の製造方法の具体的な態様の例を図に示して説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

各図において、説明済みの符号は省略される場合がある。

図５は、本発明の積層体の製造方法の一例を示す概略断面図である。

図５（ａ）は、キャリアウエハ６２に、回路を有する部材１８を接着した状態を示す概略断面図である。

図５（ａ）では記載は省略されているが、キャリアウエハ６２の回路を有する部材１８側には仮接着層が形成されていてもよい。

回路を有する部材１８は半導体部材２２及び回路２０を含んでなり、回路

２０が半導体部材２２を挟んでキャリアウエハ６２とは反対の側に配置されている。回路を有する部材１８は半導体部材２２を含む機能性ダイとして記載しているが、回路を有する部材１８が配線層である場合、回路を有する部材１８は回路２０のみにより構成され、半導体部材２２が存在しなくともよい。

[0149] 図５（ｂ）は封止層形成工程によりキャリアウエハ６２上に回路を有する部材１８及び封止材２４を含む封止層１２が形成された状態を示す概略断面図である。

封止層１２は、図５（ａ）に示したキャリアウエハ６２及び回路を有する部材１８に硬化型組成物を適用して硬化する等の方法により封止材を形成することにより得られる。

続く再配線層Ａ形成工程前に、封止層１２の表面を上述の方法により研磨して回路２０を露出させてもよいし、回路２０を有する面に対して上述のパッシベーション層形成工程を行ってもよい。

[0150] 図５（ｃ）は再配線層Ａ形成工程により再配線層Ａ１４が形成された後に、第２のキャリアウエハ６４を接着し、キャリアウエハ６２が剥離された状態を示す概略断面図である。

図５（ｂ）に記載された封止層１２の回路２０を有する面に対して、再配線層Ａ形成工程を行うことにより再配線層Ａが形成される。

ここで、再配線層Ａ形成工程後に、キャリアウエハ６２とは異なる第２のキャリアウエハ６４を再配線層Ａに接着し、キャリアウエハ６２を剥離することにより、封止層１２の再配線層Ａが形成された面とは異なる面が露出する（反転工程）。

[0151] 図５（ｄ）は導電部形成工程により導電性貫通ビア２６が形成され、再配線層Ｂ形成工程により再配線層Ｂ１６が形成された状態を示す概略断面図である。

図５（ｃ）に記載された封止層１２の封止材２４に対して、導電部形成工程を行うことにより導電性貫通ビア２６が形成される。

また、図５（ｃ）に記載された封止層１２の回路２０を有しない面に対して、再配線層Ｂ形成工程を行うことにより再配線層Ｂが形成される。

この後、第２のキャリアウエハ６４を剥離することにより本発明の積層体が得られる。

[0152] 図６は、図５（ｄ）に示す積層体に更に他の機能性ダイを接合する態様の一例を示す概略断面図である。

図６において、図５（ｄ）に示した積層体における再配線層Ｂ１６に第３のキャリアウエハ６６を接着し、第２のキャリアウエハ６４は剥離されている。

上記第２のキャリアウエハ６４の剥離後に、接続部材Ａ形成工程を行い再配線層Ａ１４に接続部材Ａ２８を形成した後に、他の機能性ダイ接合工程を行い他の機能性ダイ３２を２つ接合することにより、図６に示す積層体が得られる。

ここで、再配線層Ａ１４と他の機能性ダイ３２との間にアンダーフィル材を更に充填してもよい。

その後、第３のキャリアウエハ６６を剥離した積層体を、半導体パッケージとして用いることができる。

[0153] 図７は、図６に示す積層体に更に回路部材を接合する態様の一例を示す概略断面図である。

図７において、図６に示した積層体における第３のキャリアウエハ６６は剥離されている。

上記第３のキャリアウエハ６６の剥離後に、接続部材Ｂ形成工程を行い再配線層Ｂ１６に接続部材Ｂ３０を形成し、回路部材接合工程を行い回路部材３４を接合することにより積層体が得られる。

[0154] 以下、絶縁パターンＡ形成用組成物（組成物）の詳細について説明する。

[0155] 組成物としては、絶縁パターンの形成に用いられる公知の組成物を特に限定なく用いることができるが、複素環含有ポリマーおよびその前駆体からなる群より選ばれた少なくとも１種の樹脂（以下、「特定樹脂」ともいう。）

を含むことが好ましく、ポリイミド又はポリイミド前駆体を含むことがより好ましい。

上記ポリイミド前駆体のイミド化率は５０％未満であることが好ましい。

上記ポリイミドのイミド化率は５０％以上であることが好ましい。

イミド化率の詳細については後述する。

[0156] ＜特定樹脂＞

複素環含有ポリマーは、主鎖構造中にイミド環構造又はオキサゾール環構造を含む樹脂であることが好ましい。

本発明において、「主鎖」とは、樹脂分子中で相対的に最も長い結合鎖を表し、「側鎖」とはそれ以外の結合鎖をいう。

複素環含有ポリマーとしては、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドイミド等が挙げられる。

複素環含有ポリマーの前駆体とは、外部刺激により化学構造の変化を生じて複素環含有ポリマーとなる樹脂をいい、熱により化学構造の変化を生じて複素環含有ポリマーとなる樹脂が好ましく、熱により閉環反応を生じて環構造が形成されることにより複素環含有ポリマーとなる樹脂がより好ましい。

複素環含有ポリマーの前駆体としては、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミドイミド前駆体等が挙げられる。

すなわち、組成物は、特定樹脂として、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミドイミド、及び、ポリアミドイミド前駆体からなる群より選ばれた少なくとも１種の樹脂を含むことが好ましい。

組成物は、特定樹脂として、ポリイミド又はポリイミド前駆体を含むことが好ましい。

また、特定樹脂は後述する式（２）で表される繰返し単位、及び、後述する式（４）で表される繰返し単位からなる群より選ばれた少なくとも１種の繰返し単位を有する樹脂であることが好ましい。

特定樹脂は重合性基を有することが好ましく、ラジカル重合性基を含むこ

とがより好ましい。

特定樹脂がラジカル重合性基を有する場合、組成物は、ラジカル重合開始剤を含むことが好ましく、ラジカル重合開始剤を含み、かつ、ラジカル架橋剤を含むことがより好ましい。さらに必要に応じて、増感剤を含むことができる。このような組成物からは、例えば、ネガ型感光膜が形成される。

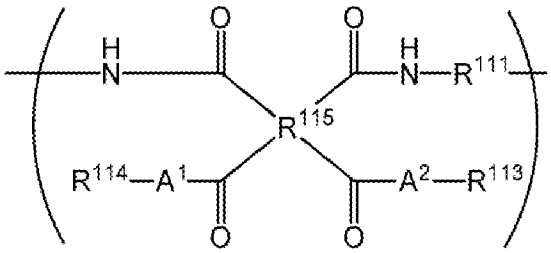
また、特定樹脂は、酸分解性基等の極性変換基を有していてもよい。

特定樹脂が酸分解性基を有する場合、組成物は、光酸発生剤を含むことが好ましい。このような組成物からは、例えば、化学増幅型であるポジ型感光膜又はネガ型感光膜が形成される。

[0157] 〔ポリイミド前駆体〕

本発明で用いるポリイミド前駆体は、その種類等は特に限定されないが、下記式（２）で表される繰返し単位を含むことが好ましい。

[化3]



(2)

式（２）中、A^1及びA^2は、それぞれ独立に、酸素原子又は－ＮＲ^z－を表し、R^{111}は、２価の有機基を表し、R^{115}は、４価の有機基を表し、R^{113}及びR^{114}は、それぞれ独立に、水素原子又は１価の有機基を表し、Ｒ^{z}は水素原子又は１価の有機基を表す。

[0158] 式（２）におけるA^1及びA^2は、それぞれ独立に、酸素原子又は－ＮＲ^z－を表し、酸素原子が好ましい。

Ｒ^{z}は水素原子又は１価の有機基を表し、水素原子が好ましい。

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、直鎖又は分岐の脂肪族基、環状の脂肪族基及び芳香族基を含む基が例示され、炭素数２～２０の直鎖又は分岐の脂肪族基、炭素数３～２０の環状の脂肪族基、炭素数３～２０の芳香族基、又は、これらの組み合わせからなる基が

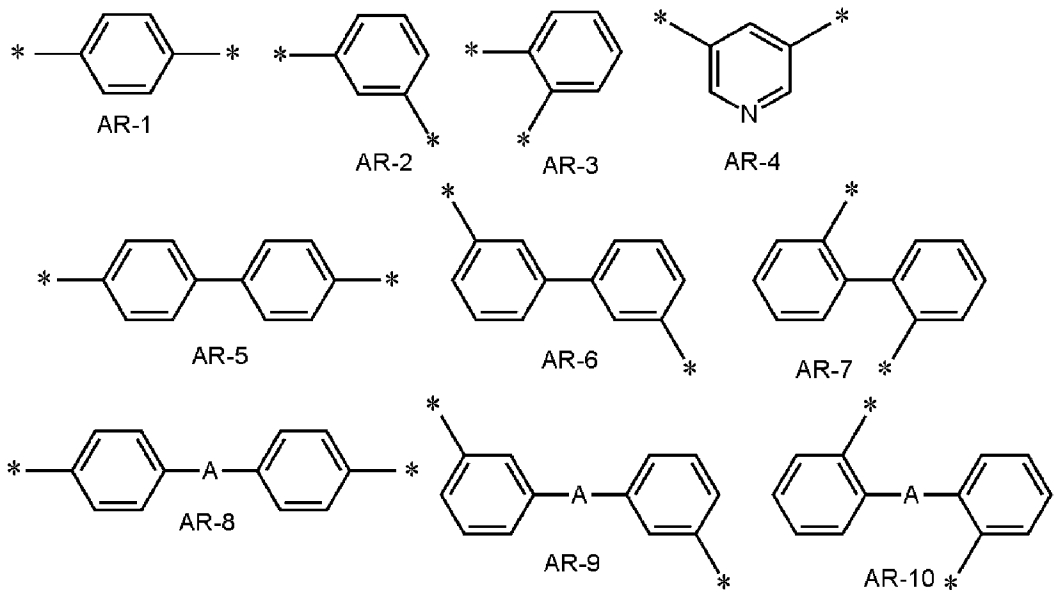
好ましく、炭素数６～２０の芳香族基を含む基がより好ましい。上記直鎖又は分岐の脂肪族基は鎖中の炭化水素基がヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、上記環状の脂肪族基および芳香族基は環員の炭化水素基がヘテロ原子を含む基で置換されていてもよい。式（２）におけるR^{111}の例としては、－Ａｒ－および－Ａｒ－Ｌ－Ａｒ－で表される基が挙げられ、－Ａｒ－Ｌ－Ａｒ－で表される基が好ましい。但し、Ａｒは、それぞれ独立に、芳香族基であり、Ｌは、単結合、又は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－SO_2－若しくは－ＮＨＣＯ－、あるいは、上記の２つ以上の組み合わせからなる基である。これらの好ましい範囲は、上述のとおりである。

[0159] R^{111}は、ジアミンから誘導されることが好ましい。ポリイミド前駆体の製造に用いられるジアミンとしては、直鎖又は分岐の脂肪族、環状の脂肪族又は芳香族ジアミンなどが挙げられる。ジアミンは、１種のみ用いてもよいし、２種以上用いてもよい。

具体的には、R^{111}は、炭素数２～２０の直鎖又は分岐の脂肪族基、炭素数３～２０の環状の脂肪族基、炭素数３～２０の芳香族基、又は、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の芳香族基を含むジアミンであることがより好ましい。上記直鎖又は分岐の脂肪族基は鎖中の炭化水素基がヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく上記環状の脂肪族基および芳香族基は環員の炭化水素基がヘテロ原子を含む基で置換されていてもよい。芳香族基を含む基の例としては、下記が挙げられる。

[0160]

[化4]



式中、Ａは単結合又は２価の連結基を表し、単結合、又は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－SO_2－、－ＮＨＣＯ－、又は、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、又は、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－、若しくは、－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）$_2$－、又は、－Ｃ（CH_3）$_2$－であることが更に好ましい。

式中、＊は他の構造との結合部位を表す。

[0161] 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－ジアミノブタン又は１，６－ジアミノヘキサン；

１，２－又は１，３－ジアミノシクロペンタン、１，２－、１，３－又は１，４－ジアミノシクロヘキサン、１，２－、１，３－又は１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス－（４－アミノシクロヘキシル）メタン、ビス－（３－アミノシクロヘキシル）メタン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメチルシクロヘキシルメタン及びイソホロンジアミン；

ｍ－又はｐ－フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、４，４’－又は３，３’－ジアミノビフェニル、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－又は３，３’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－又は３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－又は３，３’－ジアミノジフェニルスルフィド、４，４’－又は３，３’－ジアミノベンゾフェノン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、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－及び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、ビス（ｐ－アミノフェニル）オクタメチルペンタシロキサン、２，７－ジアミノフルオレン、２，５－ジアミノピリジン、１，２－ビス（４－アミノフェニル）エタン、ジアミノベンズアニリド、ジアミノ安息香酸のエステル、１，５－ジアミノナフタレン、ジアミノベンゾトリフルオライド、１，３－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、１，４－ビス（４－アミノフェニル）オクタフルオロブタン、１，５－ビス（４－アミノフェニル）デカフルオロペンタン、１，７－ビス（４－アミノフェニル）テトラデカフルオロヘプタン、２，２－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス［４－（２－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）－３，５－ジメチルフェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）－３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、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及び４，４’－ジアミノクアテルフェニルから選ばれる少なくとも１種のジアミンが挙げられる。

[0162] また、国際公開第２０１７／０３８５９８号の段落００３０～００３１に記載のジアミン（ＤＡ－１）～（ＤＡ－１８）も好ましい。

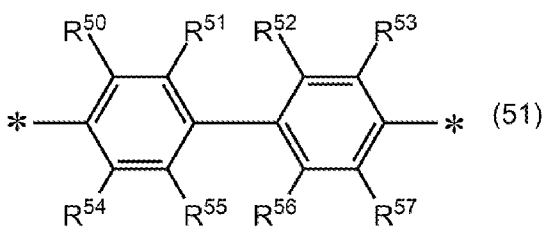
[0163] また、国際公開第２０１７／０３８５９８号の段落００３２～００３４に記載の２つ以上のアルキレングリコール単位を主鎖にもつジアミンも好ましく用いられる。

[0164] R^{111}は、得られる有機膜の柔軟性の観点から、－Ａｒ－Ｌ－Ａｒ－で表されることが好ましい。但し、Ａｒは、それぞれ独立に、芳香族基であり、Ｌは、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－SO_2－又は－ＮＨＣＯ－、あるいは、上記の２つ以上の組み合わせからなる基である。Ａｒは、フェニレン基が好ましく、Ｌは、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１又は２の脂肪族炭化水素基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－又は－SO_2－が好ましい。ここでの脂肪族炭化水素基は、アルキレン基が好ましい。

[0165] また、R^{111}は、ｉ線透過率の観点から、下記式（５１）又は式（６１）で表される２価の有機基であることが好ましい。特に、ｉ線透過率、入手のし易さの観点から、式（６１）で表される２価の有機基であることがより好ましい。

式（５１）

[化5]

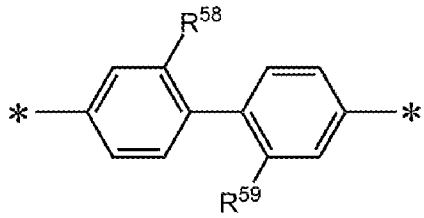


(51)

式（５１）中、Ｒ^{50}～Ｒ^{57}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は１価の有機基であり、Ｒ^{50}～Ｒ^{57}の少なくとも１つは、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であり、＊はそれぞれ独立に、式（２）中の窒素原子との結合部位を表す。

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

[化6]



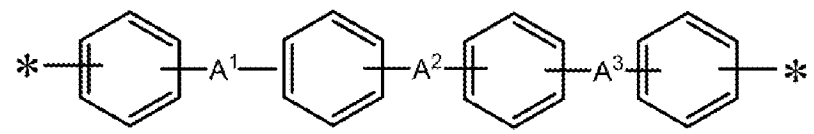
(61)

式（６１）中、Ｒ^{58}及びＲ^{59}は、それぞれ独立に、フッ素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基であり、＊はそれぞれ独立に、式（２）中の窒素原子との結合部位を表す。

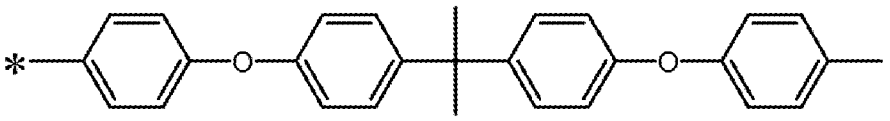
式（５１）又は式（６１）の構造を与えるジアミンとしては、２，２’－ジメチルベンジジン、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２’－ビス（フルオロ）－４，４’－ジアミノビフェニル、４，４’－ジアミノオクタフルオロビフェニル等が挙げられる。これらは１種又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0166] また、Ｒ^{111}は下記式（７１）で表される基であることも好ましい。上記態様において、Ｒ^{111}は下記式（７２）で表される基であることがより好ましい。

[化7]



(71)



(72)

式（７１）中、A^1～A^3はそれぞれ独立に、単結合又は２価の連結基であり、＊は式（２）中の窒素原子との結合部位を表し、式（７１）中に記載された４つのベンゼン環は、それぞれ水素原子が置換基により置換されていてもよい。

本明細書において、環構造の辺と交差する結合は、その環構造における水素原子のいずれかを置換することを意味している。

式（７２）中、＊は式（２）中の窒素原子との結合部位を表す。

[0167] 式（７１）中、A^1～A^3は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－、－ＮＨＣ（＝Ｏ）－、又は、これらの２つ以上の組み合わせからなる基であることが好ましく、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、又は、これらの２つ以上の組み合わせからなる基であることがより好ましく、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基又は－Ｏ－であることが更に好ましい。

特に、A^1及びA^3は－Ｏ－であることが好ましい。

特に、A^2はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基であることが好ましい。

これらの中でも、A^1及びA^3が－Ｏ－であり、かつ、A^2が－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－である態様も、本発明の好ましい態様の１つである。

フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基の炭素数は、特に限定されないが、１～６であることが好ましく、１～４であることがより好ましい。

フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基の具体例としては、－ＣＨ$_2$－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－等が挙げられ、中でも－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－が好ましい。

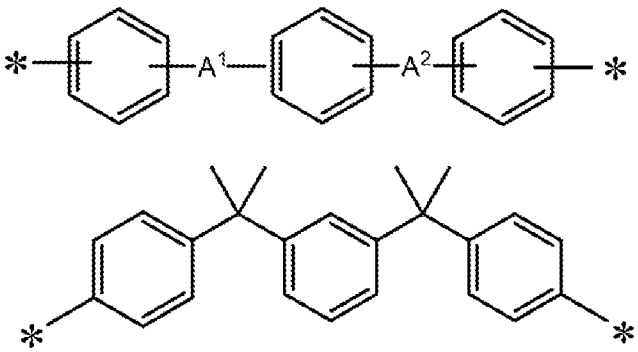
式（７１）中に記載された４つのベンゼン環における置換基としては、フッ素原子、水素原子がフッ素原子により置換されていてもよい炭素数１～１

０の炭化水素基等が挙げられる。

また式（７１）中に記載された４つのベンゼン環がいずれも無置換である態様も、本発明の好ましい態様の１つである。

[0168] また、R^{111}は下記式（８１）で表される基であることも好ましい。上記態様において、R^{111}は下記式（８２）で表される基であることがより好ましい。

[化8]



式（８１）中、A^1及びA^2はそれぞれ独立に、単結合又は２価の連結基であり、＊は式（２）中の窒素原子との結合部位を表し、式（８１）中に記載された３つのベンゼン環においては、それぞれ水素原子が置換基により置換されていてもよい。

式（８２）中、＊は式（２）中の窒素原子との結合部位を表す。

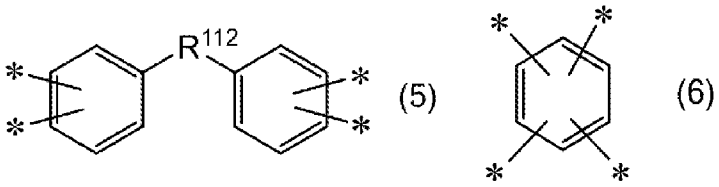
[0169] 式（８１）中、A^1及びA^2はそれぞれ独立に、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－、－ＮＨＣ（＝Ｏ）－、又は、これらの２つ以上の組み合わせからなる基であることが好ましく、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、又は、これらの２つ以上の組み合わせからなる基であることがより好ましく、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基又は－Ｏ－であることが更に好ましく、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－であることが特に好ましい。

[0170] 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）又は式（６）で表される基がより好ましい。

式（５）又は式（６）中、＊はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す。

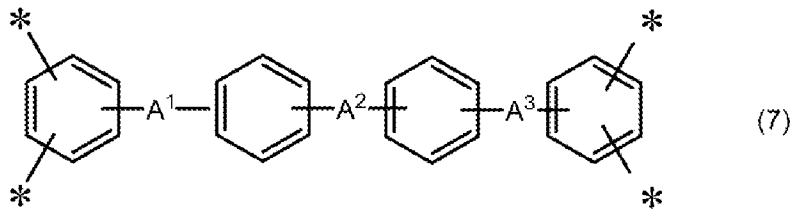
[化9]

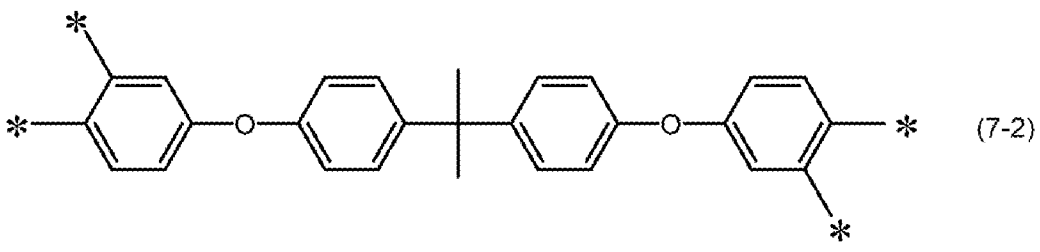


式（５）中、R^{112}は単結合又は２価の連結基であり、単結合、又は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－SO_2－、及び－ＮＨＣＯ－、ならびに、これらの組み合わせから選択される基であることが好ましく、単結合、または、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～３のアルキレン基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－及び－SO_2－から選択される基であることがより好ましく、－CH_2－、－$C(CF_3)_2$－、－$C(CH_3)_2$－、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－及び－SO_2－からなる群より選択される２価の基であることが更に好ましい。

[0171] また、R^{115}は下記式（７）で表される基であることも好ましい。上記態様において、R^{115}は下記式（７－２）で表される基であることがより好ましい。

[化10]





式（７）中、Ａ^{1}～Ａ^{3}はそれぞれ独立に、単結合又は２価の連結基であり、＊は式（２）中のカルボニル基との結合部位を表し、式（７）中に記載された４つのベンゼン環は、それぞれ水素原子が置換基により置換されていてもよい。

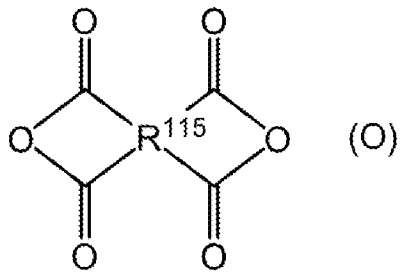
式（７－２）中、＊は式（２）中のカルボニル基との結合部位を表す。

[0172] 式（７）中、Ａ^{1}～Ａ^{3}、及び、ベンゼン環における置換基の好ましい態様は、上述の式（７－１）におけるＡ^{1}～Ａ^{3}、及び、ベンゼン環における置換基の好ましい態様と同様である。

[0173] Ｒ^{115}は、具体的には、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。ポリイミド前駆体は、Ｒ^{115}に該当する構造として、テトラカルボン酸二無水物残基を、１種のみ含んでもよいし、２種以上含んでもよい。

テトラカルボン酸二無水物は、下記式（Ｏ）で表されることが好ましい。

[化11]



(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。

[0174] 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、ならびに、これらの炭素数１～６のアルキル及び炭素数１～６のアルコキシ誘導体が挙げられる。

[0175] また、国際公開第２０１７／０３８５９８号の段落００３８に記載の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。

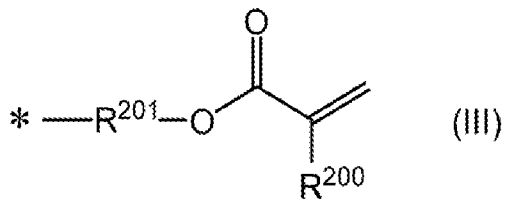
[0176] 式（２）において、R^{111}とR^{115}の少なくとも一方がＯＨ基を有することも可能である。より具体的には、R^{111}として、ビスアミノフェノール誘導体の残基が挙げられる。

[0177] 式（２）におけるR^{113}及びR^{114}は、それぞれ独立に、水素原子又は１価の有機基を表す。１価の有機基としては、直鎖又は分岐のアルキル基、環状アルキル基、芳香族基、又はポリアルキレンオキシ基を含むことが好ましい。また、R^{113}及びR^{114}の少なくとも一方が重合性基を含むことが好ましく、両方が重合性基を含むことがより好ましい。R^{113}及びR^{114}の少なくとも

一方が２以上の重合性基を含むことも好ましい。重合性基としては、熱、ラジカル等の作用により、架橋反応することが可能な基であって、ラジカル重合性基が好ましい。重合性基の具体例としては、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、アミノ基が挙げられる。ポリイミド前駆体が有するラジカル重合性基としては、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、アリル基、イソアリル基、２－メチルアリル基、ビニル基と直接結合した芳香環を有する基（例えば、ビニルフェニル基など）、（メタ）アクリルアミド基、（メタ）アクリロイルオキシ基、下記式（ＩＩＩ）で表される基などが挙げられ、下記式（ＩＩＩ）で表される基が好ましい。

[0178] [化12]



(III)

[0179] 式（ＩＩＩ）において、R^{200}は、水素原子、メチル基、エチル基又はメチロール基を表し、水素原子又はメチル基が好ましい。

式（ＩＩＩ）において、＊は他の構造との結合部位を表す。

式（ＩＩＩ）において、R^{201}は、炭素数２～１２のアルキレン基、－$CH_2CH(OH)CH_2$－、シクロアルキレン基又はポリアルキレンオキシ基を表す。

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、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、ドデカメチレン基等のアルキレン基、１，２－ブタンジイル基、１，３－ブタンジイル基、－$CH_2CH(OH)CH_2$－、ポリアルキレンオキシ基が挙げられ、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基、－$CH_2CH(OH)CH_2$－、シクロヘキシル基、ポリアルキレンオキシ基がより好ましく、エチレ

ン基、プロピレン基等のアルキレン基、又はポリアルキレンオキシ基が更に好ましい。

本発明において、ポリアルキレンオキシ基とは、アルキレンオキシ基が２以上直接結合した基をいう。ポリアルキレンオキシ基に含まれる複数のアルキレンオキシ基におけるアルキレン基は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。

ポリアルキレンオキシ基が、アルキレン基が異なる複数種のアルキレンオキシ基を含む場合、ポリアルキレンオキシ基におけるアルキレンオキシ基の配列は、ランダムな配列であってもよいし、ブロックを有する配列であってもよいし、交互等のパターンを有する配列であってもよい。

上記アルキレン基の炭素数（アルキレン基が置換基を有する場合、置換基の炭素数を含む）は、２以上であることが好ましく、２～１０であることがより好ましく、２～６であることがより一層好ましく、２～５であることが更に好ましく、２～４であることが一層好ましく、２又は３であることがより更に好ましく、２であることが特に好ましい。

また、上記アルキレン基は、置換基を有していてもよい。好ましい置換基としては、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子等が挙げられる。

また、ポリアルキレンオキシ基に含まれるアルキレンオキシ基の数（ポリアルキレンオキシ基の繰返し数）は、２～２０が好ましく、２～１０がより好ましく、２～６が更に好ましい。

ポリアルキレンオキシ基としては、溶剤溶解性及び耐溶剤性の観点からは、ポリエチレンオキシ基、ポリプロピレンオキシ基、ポリトリメチレンオキシ基、ポリテトラメチレンオキシ基、又は、複数のエチレンオキシ基と複数のプロピレンオキシ基とが結合した基が好ましく、ポリエチレンオキシ基又はポリプロピレンオキシ基がより好ましく、ポリエチレンオキシ基が更に好ましい。上記複数のエチレンオキシ基と複数のプロピレンオキシ基とが結合した基において、エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基とはランダムに配列していてもよいし、ブロックを形成して配列していてもよいし、交互等の

パターン状に配列していてもよい。これらの基におけるエチレンオキシ基等の繰返し数の好ましい態様は上述の通りである。

[0180] 式（２）において、R^{113}が水素原子である場合、又は、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。

[0181] 式（２）において、R^{113}及びR^{114}の少なくとも一方が、酸分解性基等の極性変換基であってもよい。酸分解性基としては、酸の作用で分解して、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基等のアルカリ可溶性基を生じるものであれば特に限定されないが、アセタール基、ケタール基、シリル基、シリルエーテル基、第三級アルキルエステル基等が好ましく、露光感度の観点からは、アセタール基又はケタール基がより好ましい。

酸分解性基の具体例としては、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、エトキシエチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、トリメチルシリル基、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルメチル基、トリメチルシリルエーテル基などが挙げられる。露光感度の観点からは、エトキシエチル基、又は、テトラヒドロフラニル基が好ましい。

[0182] ポリイミド前駆体は、構造中にフッ素原子を有することも好ましい。ポリイミド前駆体中のフッ素原子含有量は、１０質量％以上が好ましく、また、２０質量％以下が好ましい。

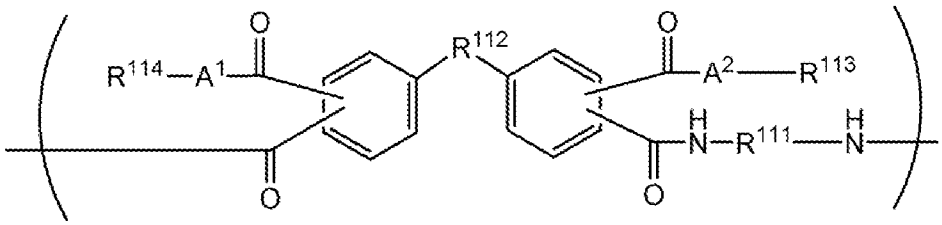
[0183] また、基板との密着性を向上させる目的で、ポリイミド前駆体は、シロキサン構造を有する脂肪族基と共重合していてもよい。具体的には、ジアミンとして、ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、ビス（ｐ－アミノフェニル）オクタメチルペンタシロキサンなどを用いる態様が挙げられる。

[0184] 式（２）で表される繰返し単位は、式（２－Ａ）で表される繰返し単位で

あることが好ましい。すなわち、本発明で用いるポリイミド前駆体の少なくとも１種が、式（２－Ａ）で表される繰返し単位を有する前駆体であることが好ましい。ポリイミド前駆体が式（２－Ａ）で表される繰返し単位を含むことにより、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－Ａ）

[化13]



式（２－Ａ）中、Ａ^{1}及びＡ^{2}は、酸素原子を表し、Ｒ^{111}及びＲ^{112}は、それぞれ独立に、２価の有機基を表し、Ｒ^{113}及びＲ^{114}は、それぞれ独立に、水素原子又は１価の有機基を表し、Ｒ^{113}及びＲ^{114}の少なくとも一方は、重合性基を含む基であり、両方が重合性基を含む基であることが好ましい。

[0185] Ａ^{1}、Ａ^{2}、Ｒ^{111}、Ｒ^{113}及びＲ^{114}は、それぞれ独立に、式（２）におけるＡ^{1}、Ａ^{2}、Ｒ^{111}、Ｒ^{113}及び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。

[0186] ポリイミド前駆体は、式（２）で表される繰返し単位を１種含んでいてもよいが、２種以上で含んでいてもよい。また、式（２）で表される繰返し単位の構造異性体を含んでいてもよい。ポリイミド前駆体は、上記式（２）の繰返し単位のほかに、他の種類の繰返し単位をも含んでいてもよい。

[0187] 本発明におけるポリイミド前駆体の一実施形態として、式（２）で表される繰返し単位の含有量が、全繰返し単位の５０モル％以上である態様が挙げられる。上記合計含有量は、７０モル％以上であることがより好ましく、９０モル％以上であることが更に好ましく、９０モル％超であることが特に好ましい。上記合計含有量の上限は、特に限定されず、末端を除くポリイミド前駆体における全ての繰返し単位が、式（２）で表される繰返し単位であっ

てもよい。

[0188] －環化率（イミド化率）－

ポリイミド前駆体の環化率（イミド化率）は、得られる有機膜の膜強度、絶縁性等の観点からは、５０％未満であることが好ましく、４０％以下であることがより好ましく、３０％以下であることが更に好ましく、２０％以下であることが一層好ましい。

上記環化率の下限は特に限定されず、０％であればよい。

上記環化率は、例えば下記方法により測定される。

ポリイミド前駆体の赤外吸収スペクトルを測定し、イミド構造由来の吸収ピークである１３７７ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度Ｐ１を求める。次に、そのポリイミド前駆体を３５０℃で１時間熱処理した後、再度、赤外吸収スペクトルを測定し、１３７７ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度Ｐ２を求める。得られたピーク強度Ｐ１、Ｐ２を用い、下記式に基づいて、ポリイミド前駆体の環化率を求めることができる。

環化率（％）＝（ピーク強度Ｐ１／ピーク強度Ｐ２）×１００

[0189] ポリイミド前駆体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、５，０００～１００，０００が好ましく、１０，０００～５０，０００がより好ましく、１５，０００～４０，０００が更に好ましい。ポリイミド前駆体の数平均分子量（Ｍｎ）は、２，０００～４０，０００が好ましく、３，０００～３０，０００がより好ましく、４，０００～２０，０００が更に好ましい。

上記ポリイミド前駆体の分子量の分散度は、１．５以上が好ましく、１．８以上がより好ましく、２．０以上であることが更に好ましい。ポリイミド前駆体の分子量の分散度の上限値は特に定めるものではないが、例えば、７．０以下が好ましく、６．５以下がより好ましく、６．０以下が更に好ましい。

本明細書において、分子量の分散度とは、重量平均分子量／数平均分子量により算出される値である。

組成物が特定樹脂として複数種のポリイミド前駆体を含む場合、少なくと

も１種のポリイミド前駆体の重量平均分子量、数平均分子量、及び、分散度が上記範囲であることが好ましい。また、上記複数種のポリイミド前駆体を１つの樹脂として算出した重量平均分子量、数平均分子量、及び、分散度が、それぞれ、上記範囲内であることも好ましい。

[0190] 〔ポリイミド〕

本発明に用いられるポリイミドは、アルカリ可溶性ポリイミドであってもよく、有機溶剤を主成分とする現像液に対して可溶なポリイミドであってもよい。

本明細書において、アルカリ可溶性ポリイミドとは、１００ｇの２．３８質量％テトラメチルアンモニウム水溶液に対し、２３℃で０．１ｇ以上溶解するポリイミドをいい、パターン形成性の観点からは、０．５ｇ以上溶解するポリイミドであることが好ましく、１．０ｇ以上溶解するポリイミドであることが更に好ましい。上記溶解量の上限は特に限定されないが、１００ｇ以下であることが好ましい。

ポリイミドは、得られる有機膜の膜強度及び絶縁性の観点からは、複数個のイミド構造を主鎖に有するポリイミドであることが好ましい。

[0191] －フッ素原子－

得られる有機膜の膜強度の観点からは、ポリイミドは、フッ素原子を有することも好ましい。

フッ素原子は、例えば、後述する式（４）で表される繰返し単位におけるR^{132}、又は、後述する式（４）で表される繰返し単位におけるR^{131}に含まれることが好ましく、後述する式（４）で表される繰返し単位におけるR^{132}、又は、後述する式（４）で表される繰返し単位におけるR^{131}にフッ化アルキル基として含まれることがより好ましい。

ポリイミドの全質量に対するフッ素原子の量は、５質量％以上が好ましく、また、２０質量％以下が好ましい。

[0192] －ケイ素原子－

得られる有機膜の膜強度の観点からは、ポリイミドは、ケイ素原子を有す

ることも好ましい。

ケイ素原子は、例えば、後述する式（４）で表される繰返し単位におけるR^{131}に含まれることが好ましく、後述する式（４）で表される繰返し単位におけるR^{131}に後述する有機変性（ポリ）シロキサン構造として含まれることがより好ましい。

上記ケイ素原子又は上記有機変性（ポリ）シロキサン構造はポリイミドの側鎖に含まれていてもよいが、ポリイミドの主鎖に含まれることが好ましい。

ポリイミドの全質量に対するケイ素原子の量は、１質量％以上が好ましく、また、２０質量％以下が好ましい。

[0193] －エチレン性不飽和結合－

得られる有機膜の膜強度の観点からは、ポリイミドは、エチレン性不飽和結合を有することが好ましい。

ポリイミドは、エチレン性不飽和結合を主鎖末端に有していてもよいし、側鎖に有していてもよいが、側鎖に有することが好ましい。

上記エチレン性不飽和結合は、ラジカル重合性を有することが好ましい。

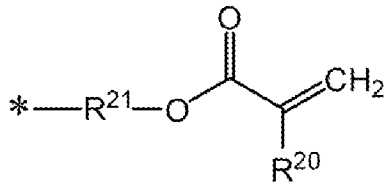
エチレン性不飽和結合は、後述する式（４）で表される繰返し単位におけるR^{132}又はR^{131}に含まれることが好ましく、R^{132}又はR^{131}にエチレン性不飽和結合を有する基として含まれることがより好ましい。

これらの中でも、エチレン性不飽和結合は、後述する式（４）で表される繰返し単位におけるR^{131}に含まれることが好ましく、R^{131}にエチレン性不飽和結合を有する基として含まれることがより好ましい。

エチレン性不飽和結合を有する基としては、ビニル基、アリル基、ビニルフェニル基等の芳香環に直接結合した、置換されていてもよいビニル基を有する基、（メタ）アクリルアミド基、（メタ）アクリロイルオキシ基、下記式（ＩＶ）で表される基などが挙げられる。

[0194]

[化14]



(IV)

[0195] 式（ＩＶ）中、Ｒ^{20}は、水素原子、メチル基、エチル基又はメチロール基を表し、水素原子又はメチル基が好ましい。

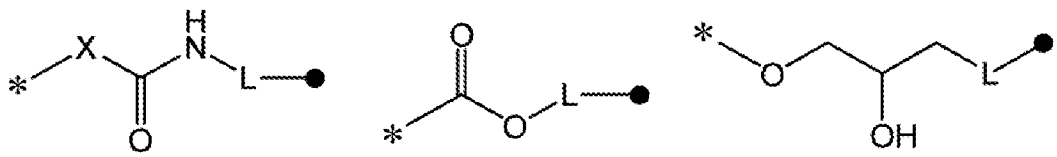
[0196] 式（ＩＶ）中、Ｒ^{21}は、炭素数２～１２のアルキレン基、－Ｏ－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＯＨ）ＣＨ$_2$－、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－、－Ｏ（Ｃ＝Ｏ）ＮＨ－、炭素数２～３０の（ポリ）アルキレンオキシ基（アルキレン基の炭素数は２～１２が好ましく、２～６がより好ましく、２又は３が特に好ましい、アルキレンオキシ基の繰返し数は１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３が特に好ましい）、又はこれらを２以上組み合わせた基を表す。

上記炭素数２～１２のアルキレン基としては、直鎖状、分岐鎖状、環状又はこれらの組み合わせにより表されるアルキレン基のいずれであってもよい。

上記炭素数２～１２のアルキレン基としては、炭素数２～８のアルキレン基が好ましく、炭素数２～４のアルキレン基がより好ましい。

[0197] これらの中でも、Ｒ^{21}は下記式（Ｒ１）～式（Ｒ３）のいずれかで表される基であることが好ましく、式（Ｒ１）で表される基であることがより好ましい。

[化15]



(R1) (R2) (R3)

式（Ｒ１）～（Ｒ３）中、Ｌは単結合、又は、炭素数２～１２のアルキレン基、炭素数２～３０の（ポリ）アルキレンオキシ基若しくはこれらを２以上結合した基を表し、Ｘは酸素原子又は硫黄原子を表し、＊は他の構造との

結合部位を表し、●は式（ＩＶ）中のＲ^{21}が結合する酸素原子との結合部位を表す。

式（Ｒ１）～（Ｒ３）中、Ｌとしての炭素数２～１２のアルキレン基、又は、炭素数２～３０の（ポリ）アルキレンオキシ基の好ましい態様は、式（ＩＶ）のＲ^{21}としての炭素数２～１２のアルキレン基、又は、炭素数２～３０の（ポリ）アルキレンオキシ基の好ましい態様と同様である。

式（Ｒ１）中、Ｘは酸素原子であることが好ましい。

式（Ｒ１）～（Ｒ３）中、＊は式（ＩＶ）中の＊と同義であり、好ましい態様も同様である。

式（Ｒ１）で表される構造は、例えば、フェノール性ヒドロキシ基等のヒドロキシ基を有するポリイミドと、イソシアナト基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物（例えば、２－イソシアナトエチルメタクリレート等）とを反応することにより得られる。

式（Ｒ２）で表される構造は、例えば、カルボキシ基を有するポリイミドと、ヒドロキシ基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物（例えば、２－ヒドロキシエチルメタクリレート等）とを反応することにより得られる。

式（Ｒ３）で表される構造は、例えば、フェノール性ヒドロキシ基等のヒドロキシ基を有するポリイミドと、グリシジル基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物（例えば、グリシジルメタクリレート等）とを反応することにより得られる。

[0198] 式（ＩＶ）中、＊は他の構造との結合部位を表し、ポリイミドの主鎖との結合部位であることが好ましい。

[0199] ポリイミドの全質量に対するエチレン性不飽和結合の量は、０．０００１～０．１ｍｏｌ／ｇであることが好ましく、０．０００５～０．０５ｍｏｌ／ｇであることがより好ましい。

[0200] －エチレン性不飽和結合を有する基以外の重合性基－

ポリイミドは、エチレン性不飽和結合を有する基以外の重合性基を有していてもよい。

エチレン性不飽和結合を有する基以外の重合性基としては、エポキシ基、オキセタニル基等の環状エーテル基、メトキシメチル基等のアルコキシメチル基、メチロール基等が挙げられる。

エチレン性不飽和結合を有する基以外の重合性基は、例えば、後述する式（４）で表される繰返し単位におけるR^{131}に含まれることが好ましい。

ポリイミドの全質量に対するエチレン性不飽和結合を有する基以外の重合性基の量は、０．０００１～０．１ｍｏｌ／ｇであることが好ましく、０．００１～０．０５ｍｏｌ／ｇであることがより好ましい。

[0201] －極性変換基－

ポリイミドは、酸分解性基等の極性変換基を有していてもよい。ポリイミドにおける酸分解性基は、上述の式（２）におけるR^{113}及びR^{114}において説明した酸分解性基と同様であり、好ましい態様も同様である。

極性変換基は、例えば、後述する式（４）で表される繰返し単位におけるR^{131}、R^{132}、ポリイミドの末端などに含まれる。

[0202] －酸価－

ポリイミドがアルカリ現像に供される場合、現像性を向上する観点からは、ポリイミドの酸価は、３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることが好ましく、５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることがより好ましく、７０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることが更に好ましい。

上記酸価は５００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましく、４００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることがより好ましく、２００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが更に好ましい。

ポリイミドが有機溶剤を主成分とする現像液を用いた現像（例えば、「溶剤現像」）に供される場合、ポリイミドの酸価は、１～３５ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましく、２～３０ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましく、５～２０ｍｇＫＯＨ／ｇが更に好ましい。

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

ポリイミドに含まれる酸基としては、保存安定性及び現像性の両立の観点から、ｐＫａが０～１０である酸基が好ましく、３～８である酸基がより好ましい。

ｐＫａとは、酸から水素イオンが放出される解離反応を考え、その平衡定数Ｋａをその負の常用対数ｐＫａによって表したものである。本明細書において、ｐＫａは、特に断らない限り、ＡＣＤ／ＣｈｅｍＳｋｅｔｃｈ（登録商標）による計算値とする。ｐＫａは、日本化学会編「改定５版　化学便覧　基礎編」に掲載の値を参照してもよい。

酸基が例えばリン酸等の多価の酸である場合、上記ｐＫａは第一解離定数である。

このような酸基として、ポリイミドは、カルボキシ基、及び、フェノール性ヒドロキシ基からなる群より選ばれた少なくとも１種を含むことが好ましく、フェノール性ヒドロキシ基を含むことがより好ましい。

[0203] －フェノール性ヒドロキシ基－

アルカリ現像液による現像速度を適切なものとする観点からは、ポリイミドは、フェノール性ヒドロキシ基を有することが好ましい。

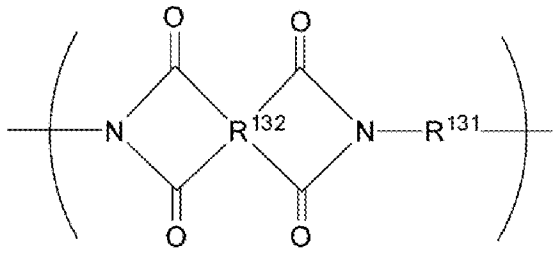
ポリイミドは、フェノール性ヒドロキシ基を主鎖末端に有してもよいし、側鎖に有してもよい。

フェノール性ヒドロキシ基は、例えば、後述する式（４）で表される繰返し単位におけるR^{132}又はR^{131}に含まれることが好ましい。

ポリイミドの全質量に対するフェノール性ヒドロキシ基の量は、０．１～３０ｍｏｌ／ｇであることが好ましく、１～２０ｍｏｌ／ｇであることがより好ましい。

[0204] 本発明で用いるポリイミドとしては、イミド構造を有する高分子化合物であれば、特に限定はないが、下記式（４）で表される繰返し単位を含むことが好ましい。

[化16]



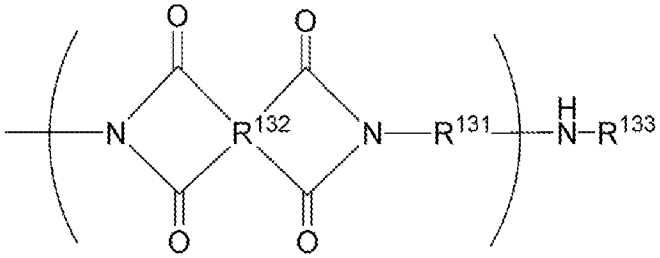
(4)

式（４）中、Ｒ^{131}は、２価の有機基を表し、Ｒ^{132}は、４価の有機基を表す。

重合性基を有する場合、重合性基は、Ｒ^{131}及びＲ^{132}の少なくとも一方に位置していてもよいし、下記式（４－１）又は式（４－２）に示すようにポリイミドの末端に位置していてもよい。

式（４－１）

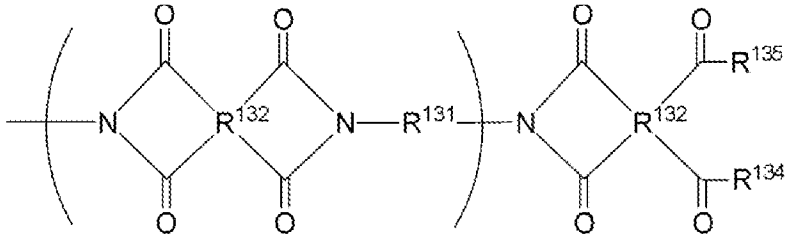
[化17]



式（４－１）中、Ｒ^{133}は重合性基であり、他の基は式（４）と同義である。

式（４－２）

[化18]



式（４－２）中、Ｒ^{134}及びＲ^{135}の少なくとも一方は重合性基であり、重合性基でない場合は有機基であり、他の基は式（４）と同義である。

[0205] 重合性基としては、上述のエチレン性不飽和結合を含む基、又は、上述のエチレン性不飽和結合を有する基以外の架橋性基が挙げられる。

R^{131}は、２価の有機基を表す。２価の有機基としては、式（２）におけるR^{111}と同様のものが例示され、好ましい範囲も同様である。

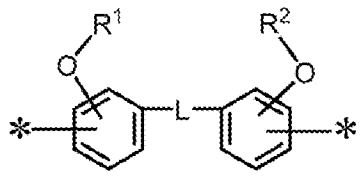
R^{131}としては、ジアミンのアミノ基の除去後に残存するジアミン残基が挙げられる。ジアミンとしては、脂肪族、環式脂肪族又は芳香族ジアミンなどが挙げられる。具体的な例としては、ポリイミド前駆体の式（２）中のR^{111}の例が挙げられる。

[0206] R^{131}は、少なくとも２つのアルキレングリコール単位を主鎖にもつジアミン残基であることが、焼成時における反りの発生をより効果的に抑制する点で好ましい。より好ましくは、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又は両方を一分子中にあわせて２つ以上含むジアミン残基であり、更に好ましくは上記ジアミンであって、芳香環を含まないジアミン残基である。

[0207] 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又は両方を一分子中にあわせて２つ以上含むジアミンとしては、ジェファーミン（登録商標）ＫＨ－５１１、ＥＤ－６００、ＥＤ－９００、ＥＤ－２００３、ＥＤＲ－１４８、ＥＤＲ－１７６、Ｄ－２００、Ｄ－４００、Ｄ－２０００、Ｄ－４０００（以上商品名、ＨＵＮＴＳＭＡＮ（株）製）、１－（２－（２－（２－アミノプロポキシ）エトキシ）プロポキシ）プロパン－２－アミン、１－（１－（１－（２－アミノプロポキシ）プロパン－２－イル）オキシ）プロパン－２－アミンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0208] また、R^{131}は式（２－１）で表される基を含む基であることが好ましく、式（２－１）で表される基であることがより好ましい。

[化19]



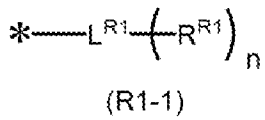
(2-1)

式（２－１）中、R^{1}及びR^{2}はそれぞれ独立に、エチレン性不飽和結合を

有する基を表し、Ｌは単結合、又は、イミド結合を含まない２価の連結基を表し、＊はそれぞれ、他の構造との結合部位を表す。

[0209] 式（２－１）中、Ｒ[1]及びＲ[2]はそれぞれ独立に、下記式（Ｒ１－１）で表される基であることが好ましい。

[化20]



(R1-1)

式（Ｒ１－１）中、Ｌ[R1]はｎ＋１価の連結基を表し、Ｒ[R1]はそれぞれ独立に、ビニル基と直接結合した芳香族基、マレイミド基、（メタ）アクリロキシ基、又は、（メタ）アクリルアミド基を表し、ｎは１～１０の整数を表し、＊は式（２－１）中の酸素原子との結合部位を表す。

Ｒ[R1]はそれぞれ独立に、ビニル基と直接結合した芳香族基又はマレイミド基が好ましく、ビニルフェニル基がより好ましい。

Ｌ[R1]は炭化水素基、又は、炭化水素基と、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－及び－ＮＲ[N]－よりなる群から選ばれた少なくとも１つの基との結合により表される基であることが好ましく、炭化水素基、＊[1]－Ｃ（＝Ｏ）－Ｌ[R2]－＊[2]又は、＊[1]－Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ[N]－Ｌ[R2]－＊[2]で表される基であることが好ましい。

上記Ｌ[R1]における炭化水素基としては、アルキレン基が好ましく、炭素数１～１０のアルキレン基がより好ましく、炭素数１～４のアルキレン基が更に好ましい。

上記Ｌ[R2]は炭化水素基を表し、アルキレン基が好ましく、炭素数２～１０のアルキレン基がより好ましく、炭素数２～６のアルキレン基が更に好ましい。

上記Ｒ[N]の好ましい態様は上述の通りである。

上記＊[1]は式（Ｒ１－１）中の＊と同義であり、＊[2]は式（Ｒ１－１）中のＲ[R1]との結合部位を表す。

また、Ｒ[R1]がビニルフェニル基である場合、Ｌ[R1]は炭素数１～４のアルキ

レン基であることが好ましく、メチレン基であることが好ましい。

R^{R1}がマレイミド基である場合、L^{R1}は炭素数１～４のアルキレン基又は$*^1-C(=O)-L^{R2}-*^2$で表される基であることが好ましい。

R^{R1}が（メタ）アクリロキシ基又は（メタ）アクリルアミド基である場合、L^{R1}は$*^1-C(=O)NR^N-L^{R2}-*^2$で表される基であることが好ましい。

ｎは１～４の整数が好ましく、１又は２が好ましく、１がより好ましい。

[0210] 式（２－１）中、Ｌは単結合、$-C(CH_3)_2-$、$-C(CF_3)_2-$、$-S(=O)_2-$、又は、９，９－フルオレンジイル基が好ましい。また、Ｌが単結合、$-C(CH_3)_2-$、又は、$-C(CF_3)_2-$である態様も、本発明の好ましい態様の１つである。

[0211] R^{132}は、４価の有機基を表す。４価の有機基としては、式（２）におけるR^{115}と同様のものが例示され、好ましい範囲も同様である。

例えば、R^{115}として例示される４価の有機基の４つの結合子が、式（４）中の４つの－Ｃ（＝Ｏ）－の部分と結合して縮合環を形成する。

[0212] R^{132}は、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。具体的な例としては、ポリイミド前駆体の式（２）中のR^{115}の例が挙げられる。有機膜の強度の観点から、R^{132}は１～４つの芳香環を有する芳香族ジアミン残基であることが好ましい。

[0213] R^{131}とR^{132}の少なくとも一方にＯＨ基を有することも好ましい。より具体的には、R^{131}として、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、上記の（ＤＡ－１）～（ＤＡ－１８）が好ましい例として挙げられ、R^{132}として、上記の（ＤＡＡ－１）～（ＤＡＡ－５）がより好ましい例として挙げられる。

[0214] ポリイミドは、構造中にフッ素原子を有することも好ましい。ポリイミド

中のフッ素原子の含有量は１０質量％以上が好ましく、２０質量％以下がより好ましい。

[0215] 基板との密着性を向上させる目的で、ポリイミドは、シロキサン構造を有する脂肪族の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。

[0216] 組成物の保存安定性を向上させるため、ポリイミドの主鎖末端はモノアミン、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により封止されていることが好ましい。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。

[0217] －イミド化率（閉環率）－

ポリイミドのイミド化率（「閉環率」ともいう）は、得られる有機膜の膜強度、絶縁性等の観点からは、５０％以上であることが好ましく、７０％以上であることがより好ましく、９０％以上であることが更に好ましい。

上記イミド化率の上限は特に限定されず、１００％以下であればよい。

上記イミド化率は、上述の方法により測定される。

[0218] ポリイミドは、繰り返し単位のすべてがR^{131}及びR^{132}の組み合わせが同じである上記式（４）で表される繰返し単位を含んでいてもよく、R^{131}及びR^{132}の組み合わせが異なる２種以上を含む上記式（４）で表される繰返し単位を含んでいてもよい。ポリイミドは、上記式（４）で表される繰返し単位のほかに、他の種類の繰返し単位を含んでいてもよい。他の種類の繰返し単位としては、例えば、上述の式（２）で表される繰返し単位等が挙げられる。

[0219] ポリイミドは、例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン（一部をモノアミンである末端封止剤に置換）を反応させる方法、低温中でテトラカルボン酸二無水物（一部を酸無水物又はモノ酸クロリド化合物又はモノ活性エステル化合物である末端封止剤に置換）とジアミンを反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後ジアミン（一部をモノアミンである末端封止剤に置換）と縮合剤の存在下で反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後残りのジカルボン酸を酸クロリド化し、ジアミン（一部をモノアミンである末端封止剤に置換）と反応させる方法などの方法を利用して、ポリイミド前駆体を得、これを、既知のイミド化反応法を用いて完全イミド化させる方法、又は、途中でイミド化反応を停止し、一部イミド構造を導入する方法、更には、完全イミド化したポリマーと、そのポリイミド前駆体をブレンドする事によって、一部イミド構造を導入する方法を利用して合成することができる。また、その他公知のポリイミドの合成方法を適用することもできる。

[0220] ポリイミドの重量平均分子量（Ｍｗ）は、５，０００～１００，０００が

好ましく、１０，０００～５０，０００がより好ましく、１５，０００～４０，０００が更に好ましい。重量平均分子量を５，０００以上とすることにより、硬化後の膜の耐折れ性を向上させることができる。機械特性（例えば、破断伸び）に優れた有機膜を得るため、重量平均分子量は、１５，０００以上が特に好ましい。

ポリイミドの数平均分子量（Ｍｎ）は、２，０００～４０，０００が好ましく、３，０００～３０，０００がより好ましく、４，０００～２０，０００が更に好ましい。

上記ポリイミドの分子量の分散度は、１．５以上が好ましく、１．８以上がより好ましく、２．０以上が更に好ましい。ポリイミドの分子量の分散度の上限値は特に定めるものではないが、例えば、７．０以下が好ましく、６．５以下がより好ましく、６．０以下が更に好ましい。

組成物が特定樹脂として複数種のポリイミドを含む場合、少なくとも１種のポリイミドの重量平均分子量、数平均分子量、及び、分散度が上記範囲であることが好ましい。上記複数種のポリイミドを１つの樹脂として算出した重量平均分子量、数平均分子量、及び、分散度が、それぞれ、上記範囲内であることも好ましい。

[0221] 〔ポリベンゾオキサゾール前駆体〕

ポリベンゾオキサゾール前駆体としては、国際公開第２０２２／１４５３５５号の段落００７３～００９５に記載の化合物が挙げられる。上記記載は本明細書に組み込まれる。

[0222] 〔ポリベンゾオキサゾール〕

ポリベンゾオキサゾールとしては、国際公開第２０２２／１４５３５５号の段落０１０１～０１０８に記載の化合物が挙げられる。上記記載は本明細書に組み込まれる。

[0223] 〔ポリアミドイミド前駆体〕

ポリアミドイミド前駆体としては、国際公開第２０２２／１４５３５５号の段落０１０４～０１１９に記載の化合物が挙げられる。上記記載は本明細

書に組み込まれる。

[0224] 〔ポリアミドイミド〕

ポリアミドイミドとしては、国際公開第２０２２／１４５３５５号の段落０１２５～０１３８に記載の化合物が挙げられる。上記記載は本明細書に組み込まれる。

[0225] 〔ポリイミド前駆体等の製造方法〕

ポリイミド前駆体等は、例えば、国際公開第２０２２／１４５３５５号の段落０１３４～０１３６に記載の方法により製造される。上記記載は本明細書に組み込まれる。

[0226] 〔含有量〕

組成物における特定樹脂の含有量は、組成物の全固形分に対し２０質量％以上であることが好ましく、３０質量％以上であることがより好ましく、４０質量％以上であることが更に好ましく、５０質量％以上であることが一層好ましい。また、組成物における樹脂の含有量は、組成物の全固形分に対し、９９．５質量％以下であることが好ましく、９９質量％以下であることがより好ましく、９８質量％以下であることが更に好ましく、９７質量％以下であることが一層好ましく、９５質量％以下であることがより一層好ましい。

組成物は、特定樹脂を１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0227] 組成物は、少なくとも２種の樹脂を含むことも好ましい。

具体的には、組成物は、特定樹脂と、後述する他の樹脂とを合計で２種以上含んでもよいし、特定樹脂を２種以上含んでいてもよいが、特定樹脂を２種以上含むことが好ましい。

組成物が特定樹脂を２種以上含む場合、例えば、ポリイミド前駆体であって、二無水物由来の構造（上述の式（２）でいうＲ^{115}）が異なる２種以上のポリイミド前駆体を含むことが好ましい。

[0228] ＜他の樹脂＞

組成物は、上述した特定樹脂と、特定樹脂とは異なる他の樹脂（以下、単に「他の樹脂」ともいう）とを含んでもよい。

他の樹脂としては、フェノール樹脂、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリシロキサン、シロキサン構造を含む樹脂、（メタ）アクリル樹脂、（メタ）アクリルアミド樹脂、ウレタン樹脂、ブチラール樹脂、スチリル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。

例えば、（メタ）アクリル樹脂を更に加えることにより、塗布性に優れた組成物が得られ、また、耐溶剤性に優れたパターン（硬化物）が得られる。

例えば、後述する重合性化合物に代えて、又は、後述する重合性化合物に加えて、重量平均分子量が２０，０００以下の重合性基価の高い（例えば、樹脂１ｇにおける重合性基の含有モル量が１×１０$^{-3}$モル／ｇ以上である）（メタ）アクリル樹脂を組成物に添加することにより、組成物の塗布性、パターン（硬化物）の耐溶剤性等を向上させることができる。

[0229] 組成物が他の樹脂を含む場合、他の樹脂の含有量は、組成物の全固形分に対し、０．０１質量％以上であることが好ましく、０．０５質量％以上であることがより好ましく、１質量％以上であることが更に好ましく、２質量％以上であることが一層好ましく、５質量％以上であることがより一層好ましく、１０質量％以上であることが更に一層好ましい。

組成物が他の樹脂を含む場合、他の樹脂の含有量は、組成物の全固形分に対し、８０質量％以下であることが好ましく、７５質量％以下であることがより好ましく、７０質量％以下であることが更に好ましく、６０質量％以下であることが一層好ましく、５０質量％以下であることがより一層好ましい。

組成物の好ましい一態様として、他の樹脂の含有量が低含有量である態様とすることもできる。上記態様において、他の樹脂の含有量は、組成物の全固形分に対し、２０質量％以下であることが好ましく、１５質量％以下であることがより好ましく、１０質量％以下であることが更に好ましく、５質量％以下であることが一層好ましく、１質量％以下であることがより一層好ま

しい。上記含有量の下限は特に限定されず、０質量％以上であればよい。

組成物は、他の樹脂を１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0230] ＜重合性化合物＞

組成物は、重合性化合物を含むことが好ましい。

重合性化合物としては、ラジカル架橋剤、又は、他の架橋剤が挙げられる。

[0231] 〔ラジカル架橋剤〕

組成物は、ラジカル架橋剤を含むことが好ましい。

ラジカル架橋剤は、ラジカル重合性基を有する化合物である。ラジカル重合性基としては、エチレン性不飽和結合を含む基が好ましい。上記エチレン性不飽和結合を含む基としては、ビニル基、アリル基、ビニルフェニル基、（メタ）アクリロイル基、マレイミド基、（メタ）アクリルアミド基などが挙げられる。

これらの中でも、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリルアミド基、ビニルフェニル基が好ましく、反応性の観点からは、（メタ）アクリロイル基がより好ましい。

[0232] ラジカル架橋剤は、エチレン性不飽和結合を１個以上有する化合物であることが好ましいが、２個以上有する化合物を含むことがより好ましい。ラジカル架橋剤は、エチレン性不飽和結合を３個以上有していてもよい。

上記エチレン性不飽和結合を２個以上有する化合物としては、エチレン性不飽和結合を２～１５個有する化合物が好ましく、エチレン性不飽和結合を２～１０個有する化合物がより好ましく、２～６個有する化合物が更に好ましい。

得られるパターン（硬化物）の膜強度の観点からは、組成物は、エチレン性不飽和結合を２個有する化合物と、上記エチレン性不飽和結合を３個以上有する化合物とを含むことも好ましい。

[0233] ラジカル架橋剤の分子量は、２，０００以下が好ましく、１，５００以下

がより好ましく、９００以下が更に好ましい。ラジカル架橋剤の分子量の下限は、１００以上が好ましい。

[0234] ラジカル架橋剤の具体例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、及び不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類である。また、ヒドロキシ基やアミノ基、スルファニル基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類又はエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更に、ハロゲノ基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。具体例としては、特開２０１６－０２７３５７号公報の段落０１１３～０１２２の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0235] ラジカル架橋剤は、常圧下で１００℃以上の沸点を持つ化合物も好ましい。常圧下で１００℃以上の沸点を持つ化合物としては、国際公開第２０２１／１１２１８９号公報の段落０２０３に記載の化合物等が挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

[0236] 上述以外の好ましいラジカル架橋剤としては、国際公開第２０２１／１１２１８９号公報の段落０２０４～０２０８に記載のラジカル重合性化合物等が挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

[0237] ラジカル架橋剤としては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市

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

[0238] ラジカル架橋剤の市販品としては、例えばエチレンオキシ鎖を４個有する４官能アクリレートであるＳＲ－４９４、エチレンオキシ鎖を４個有する２官能メタクリレートであるＳＲ－２０９、２３１、２３９（以上、サートマー社製）、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（以上、日本化薬（株）製）、ウレタンオリゴマーであるＵＡＳ－１０、ＵＡＢ－１４０（以上、日本製紙社製）、ＮＫエステルＭ－４０Ｇ、ＮＫエステル４Ｇ、ＮＫエステルＭ－９３００、ＮＫエステルＡ－９３００、ＵＡ－７２００（以上、新中村化学工業社製）、ＤＰＨＡ－４０Ｈ（日本化薬（株）製）、ＵＡ－３０６Ｈ、ＵＡ－３０６Ｔ、ＵＡ－３０６Ｉ、ＡＨ－６００、Ｔ－６００、ＡＩ－６００（以上、共栄社化学社製）、ブレンマーＰＭＥ４００（日油（株）製）などが挙げられる。

[0239] ラジカル架橋剤としては、特公昭４８－０４１７０８号公報、特開昭５１－０３７１９３号公報、特公平０２－０３２２９３号公報、特公平０２－０１６７６５号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭５８－０４９８６０号公報、特公昭５６－０１７６５４号公報、特公昭６２－０３９４１７号公報、特公昭６２－０３９４１８号公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。ラジカル架橋

剤として、特開昭６３－２７７６５３号公報、特開昭６３－２６０９０９号公報、特開平０１－１０５２３８号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する化合物を用いることもできる。

[0240] ラジカル架橋剤は、カルボキシ基、リン酸基等の酸基を有するラジカル架橋剤であってもよい。酸基を有するラジカル架橋剤は、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルが好ましく、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシ基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせたラジカル架橋剤がより好ましい。特に好ましくは、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシ基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせたラジカル架橋剤において、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールである化合物である。市販品としては、例えば、東亞合成（株）製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、Ｍ－５１０、Ｍ－５２０などが挙げられる。

[0241] 酸基を有するラジカル架橋剤の酸価は、０．１～３００ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましく、１～１００ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましい。ラジカル架橋剤の酸価が上記範囲であれば、製造上の取扱性に優れ、現像性に優れる。また、重合性が良好である。上記酸価は、ＪＩＳ　Ｋ　００７０：１９９２の記載に準拠して測定される。

[0242] ラジカル架橋剤としては、ウレア結合、及び、ウレタン結合からなる群より選ばれた少なくとも一方を有するラジカル架橋剤（以下、「架橋剤Ｕ」ともいう。）も好ましい。

本発明において、ウレア結合とは、＊－ＮＲᴺ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＲᴺ－＊で表される結合であり、Ｒᴺはそれぞれ独立に、水素原子又は１価の有機基を表し、＊はそれぞれ、炭素原子との結合部位を表す。

本発明において、ウレタン結合とは＊－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＲᴺ－＊で表される結合であり、Ｒᴺは水素原子又は１価の有機基を表し、＊はそれぞれ、炭素原子との結合部位を表す。

組成物が架橋剤Ｕを含むことにより、耐薬品性、解像性等が向上する場合

が有る。

架橋剤Ｕはウレア結合又はウレタン結合を１つのみ有してもよいし、１以上のウレア結合と１以上のウレタン結合とを有してもよいし、ウレタン結合を有さず２以上のウレア結合を有してもよいし、ウレア結合を有さず２以上のウレタン結合を有してもよい。

架橋剤Ｕにおけるウレア結合及びウレタン結合の合計数は、１以上であり、１～１０であることが好ましく、１～４であることがより好ましく、１又は２であることが更に好ましい。

架橋剤Ｕがウレタン結合を有しない場合、架橋剤Ｕにおけるウレア結合の数は１以上であり、１～１０であることが好ましく、１～４であることがより好ましく、１又は２であることが更に好ましい。

架橋剤Ｕがウレア結合を有しない場合、架橋剤Ｕにおけるウレタン結合の数は１以上であり、１～１０であることが好ましく、１～４であることがより好ましく、１又は２であることが更に好ましい。

[0243] 架橋剤Ｕにおけるラジカル重合性基は、特に限定されないが、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロキシ基、（メタ）アクリルアミド基、ビニルフェニル基、マレイミド基等が挙げられ、（メタ）アクリロキシ基、（メタ）アクリルアミド基、ビニルフェニル基、又は、マレイミド基が好ましく、（メタ）アクリロキシ基がより好ましい。

架橋剤Ｕがラジカル重合性基を２以上有する場合、それぞれのラジカル重合性基の構造は同一であってもよいし、異なっていてもよい。

架橋剤Ｕにおけるラジカル重合性基の数は、１つのみであってもよいし、２以上であってもよく、１～１０が好ましく、１～６が更に好ましく、１～４が特に好ましい。

架橋剤Ｕにおけるラジカル重合性基価（ラジカル重合性基１モル当たりの化合物の質量）は、１５０～４００ｇ／ｍｏｌであることが好ましい。

上記ラジカル重合性基価の下限は、硬化物の耐薬品性の観点より、２００ｇ／ｍｏｌ以上であることがより好ましく、２１０ｇ／ｍｏｌ以上であるこ

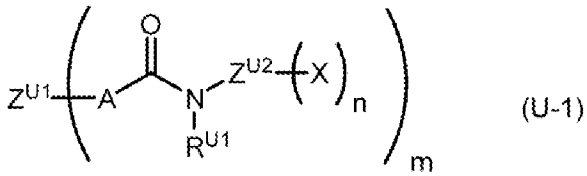
とが更に好ましく、２２０ｇ／ｍｏｌ以上であることが一層好ましく、２３０ｇ／ｍｏｌ以上であることがより一層好ましく、２４０ｇ／ｍｏｌ以上であることがより更に好ましく、２５０ｇ／ｍｏｌ以上であることが特に好ましい。

上記ラジカル重合性基価の上限は、現像性の観点より、３５０ｇ／ｍｏｌ以下であることがより好ましく、３３０ｇ／ｍｏｌ以下であることが更に好ましく、３００ｇ／ｍｏｌ以下であることが特に好ましい。

中でも、架橋剤Ｕの重合性基価は、２１０～４００ｇ／ｍｏｌであることが好ましく、２２０～４００ｇ／ｍｏｌであることがより好ましい。

[0244] 架橋剤Ｕは、例えば下記式（Ｕ－１）で表される構造であることが好ましい。

[化21]



(U-1)

式（Ｕ－１）中、R^{U1}は水素原子又は１価の有機基であり、Ａは－Ｏ－又は－ＮＲ^{N}－であり、R^{N}は水素原子又は１価の有機基であり、Z^{U1}はｍ価の有機基であり、Z^{U2}はｎ＋１価の有機基であり、Ｘはラジカル重合性基であり、ｎは１以上の整数であり、ｍは１以上の整数である。

[0245] R^{U1}は水素原子、アルキル基又は芳香族炭化水素基が好ましく、水素原子がより好ましい。

R^{N}は水素原子、アルキル基又は芳香族炭化水素基が好ましく、水素原子がより好ましい。

Z^{U1}は炭化水素基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－、－ＮＲ^{N}－、若しくは、これらが２以上結合した基が好ましく、炭化水素基、又は、炭化水素基と、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－、及び、－ＮＲ^{N}－からなる群より選ばれた少なくとも１種の基とが結合した基がより好ましい。

上記炭化水素基としては、炭素数２０以下の炭化水素基が好ましく、１８以下の炭化水素基がより好ましく、１６以下の炭化水素基が更に好ましい。上記炭化水素基としては、飽和脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は、これらの結合により表される基などが挙げられる。R^Nは水素原子又は１価の有機基を表し、水素原子又は炭化水素基であることが好ましく、水素原子又はアルキル基であることがより好ましく、水素原子又はメチル基であることが更に好ましい。

Z^{U2}は炭化水素基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－、－ＮＲ^N－、若しくは、これらが２以上結合した基が好ましく、炭化水素基、又は、炭化水素基と、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－、及び、－ＮＲ^N－からなる群より選ばれた少なくとも１種の基とが結合した基がより好ましい。

上記炭化水素基としては、Z^{U1}において挙げられたものと同様のものが挙げられ、好ましい態様も同様である。

Ｘは特に限定されないが、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロキシ基、（メタ）アクリルアミド基、ビニルフェニル基、マレイミド基等が挙げられ、（メタ）アクリロキシ基、（メタ）アクリルアミド基、ビニルフェニル基、又は、マレイミド基が好ましく、（メタ）アクリロキシ基がより好ましい。

ｎは１～１０の整数であることが好ましく、１～４の整数であることがより好ましく、１又は２であることが更に好ましく、１であることが特に好ましい。

ｍは１～１０の整数であることが好ましく、１～４の整数であることがより好ましく、１又は２であることが更に好ましい。

[0246] 架橋剤Ｕは、ヒドロキシ基、アルキレンオキシ基、アミド基及びシアノ基の少なくとも１つを有することも好ましい。

得られる硬化膜の耐薬品性の観点から、ヒドロキシ基は、アルコール性ヒドロキシ基であってもフェノール性ヒドロキシ基であってもよいが、アルコ

ール性ヒドロキシ基であることが好ましい。

得られる硬化膜の耐薬品性の観点から、アルキレンオキシ基としては、炭素数２～２０のアルキレンオキシ基が好ましく、炭素数２～１０のアルキレンオキシ基がより好ましく、炭素数２～４のアルキレンオキシ基が更に好ましく、エチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基が更により好ましく、エチレン基が特に好ましい。

アルキレンオキシ基は、ポリアルキレンオキシ基として架橋剤Ｕに含まれてもよい。この場合のアルキレンオキシ基の繰返し数は、２～１０であることが好ましく、２～６であることがより好ましい。

アミド基は、－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＲᴺ－により表される結合をいう。Ｒᴺは上述の通りである。架橋剤Ｕがアミド基を有する場合、架橋剤Ｕは、例えば、Ｒ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＲᴺ－＊で表される基、又は、＊－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＲᴺ－Ｒで表される基として含むことができる。Ｒは水素原子又は１価の置換基を表し、水素原子又は炭化水素基であることが好ましく、水素原子、アルキル基又は芳香族炭化水素基であることがより好ましい。

架橋剤Ｕは、ヒドロキシ基、アルキレンオキシ基（ただし、ポリアルキレンオキシ基を構成する場合は、ポリアルキレンオキシ基）、アミド基及びシアノ基からなる群より選ばれた構造を、分子内に２以上有してもよいが、分子内に１つのみ有する態様も好ましい。

上記ヒドロキシ基、アルキレンオキシ基、アミド基及びシアノ基は架橋剤Ｕのいずれの位置に存在してもよいが、耐薬品性の観点からは、架橋剤Ｕは、上記ヒドロキシ基、アルキレンオキシ基、アミド基及びシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも１つと、架橋剤Ｕに含まれる少なくとも１つのラジカル重合性基とが、ウレア結合又はウレタン結合を含む連結基（以下、「連結基Ｌ２－１」ともいう。）により連結されていることも好ましい。

特に、架橋剤Ｕがラジカル重合性基を１つのみ含む場合、架橋剤Ｕに含まれるラジカル重合性基と、ヒドロキシ基、アルキレンオキシ基、アミド基及びシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも１つとが、ウレア結合又はウ

レタン結合を含む連結基（以下、「連結基Ｌ２－２」ともいう。）により連結されていることが好ましい。

架橋剤Ｕがアルキレンオキシ基（ただし、ポリアルキレンオキシ基を構成する場合は、ポリアルキレンオキシ基）を含み、かつ、上記連結基Ｌ２－１又は上記連結基Ｌ２－２を有する場合、アルキレンオキシ基（ただし、ポリアルキレンオキシ基を構成する場合は、ポリアルキレンオキシ基）の連結基Ｌ２－１又は連結基Ｌ２－２とは反対の側に結合する構造は、特に限定されないが、炭化水素基、ラジカル重合性基又はこれらの組み合わせにより表される基が好ましい。上記炭化水素基としては、炭素数２０以下の炭化水素基が好ましく、１８以下の炭化水素基がより好ましく、１６以下の炭化水素基が更に好ましい。上記炭化水素基としては、飽和脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は、これらの結合により表される基などが挙げられる。また、ラジカル重合性基の好ましい態様は上述の架橋剤Ｕにおけるラジカル重合性基の好ましい態様と同様である。

架橋剤Ｕがアミド基を含み、かつ、上記連結基Ｌ２－１又は上記連結基Ｌ２－２を有する場合、アミド基の連結基Ｌ２－１又は連結基Ｌ２－２とは反対の側に結合する構造は、特に限定されないが、炭化水素基、ラジカル重合性基又はこれらの組み合わせにより表される基が好ましい。上記炭化水素基としては、炭素数２０以下の炭化水素基が好ましく、１８以下の炭化水素基がより好ましく、１６以下の炭化水素基が更に好ましい。また、上記炭化水素基としては、飽和脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は、これらの結合により表される基などが挙げられる。ラジカル重合性基の好ましい態様は上述の架橋剤Ｕにおけるラジカル重合性基の好ましい態様と同様である。また、上記態様において、アミド基の炭素原子側が連結基Ｌ２－１又は連結基Ｌ２－２と結合してもよいし、アミド基の窒素原子側が連結基Ｌ２－１又は連結基Ｌ２－２と結合してもよい。

これらの中でも、基材との密着性、耐薬品性、及び、Ｃｕボイド抑制の観点からは、架橋剤Ｕはヒドロキシ基を有することが好ましい。

[0247] 架橋剤Ｕは、複素環含有ポリマーとの相溶性等の観点より、芳香族基を含むことが好ましい。

上記芳香族基は、架橋剤Ｕに含まれるウレア結合又はウレタン結合と直接結合することが好ましい。架橋剤Ｕがウレア結合又はウレタン結合を２以上含む場合、ウレア結合又はウレタン結合のうち１つと、芳香族基とが直接結合することが好ましい。

芳香族基は、芳香族炭化水素基であっても、芳香族ヘテロ環基であってもよく、これらが縮合環を形成した構造でもよいが、芳香族炭化水素基であることが好ましい。

上記芳香族炭化水素基としては、炭素数６～３０の芳香族炭化水素基が好ましく、炭素数６～２０の芳香族炭化水素基がより好ましく、ベンゼン環構造から２以上の水素原子を除いた基が更に好ましい。

上記芳香族ヘテロ環基としては、５員環又は６員環の芳香族ヘテロ環基が好ましい。このような芳香族ヘテロ環基における芳香族ヘテロ環としては、ピロール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、ピラゾール、フラン、チオフェン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン等が挙げられる。これらの環は、例えば、インドール、ベンゾイミダゾールのように更に他の環と縮合していてもよい。

上記芳香族ヘテロ環基に含まれるヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子が好ましい。

上記芳香族基は、例えば、２以上のラジカル重合性基を連結し、ウレア結合又はウレタン結合を含む連結基、又は、上述のヒドロキシ基、アルキレンオキシ基、アミド基及びシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも１つと、架橋剤Ｕに含まれる少なくとも１つのラジカル重合性基とを連結する連結基に含まれることが好ましい。

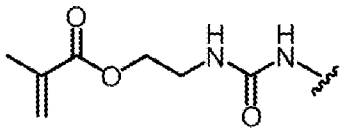
[0248] 架橋剤Ｕにおけるウレア結合又はウレタン結合とラジカル重合性基との間の原子数（連結鎖長）は、特に限定されないが、３０以下であることが好ま

しく、２～２０であることがより好ましく、２～１０であることが更に好ましい。

架橋剤Ｕがウレア結合又はウレタン結合を合計で２以上含む場合、ラジカル重合性基を２以上含む場合、又は、ウレア結合若しくはウレタン結合を２以上含み、かつ、ラジカル重合性基を２以上含む場合、ウレア結合又はウレタン結合とラジカル重合性基の間の原子数（連結鎖長）のうち、最小のものが上記範囲内であればよい。

本明細書において、「ウレア結合又はウレタン結合と重合性基との間の原子数（連結鎖長）」とは、連結対象の２つの原子または原子群の間を結ぶ経路上の原子鎖のうち、これらの連結対象を最短（最小原子数）で結ぶものをいう。例えば、下記式で表される構造において、ウレア結合とラジカル重合性基（メタクリロイルオキシ基）との間の原子数（連結鎖長）は２である。

[化22]



[0249] 〔対称軸〕

架橋剤Ｕは対称軸を有しない構造の化合物であることも好ましい。

架橋剤Ｕが対称軸を有しないとは、化合物全体を回転させることにより元の分子と同一の分子を生じる軸を有さず、左右非対称の化合物である事をいう。また、架橋剤Ｕの構造式を紙面上に表記した場合において、架橋剤Ｕが対称軸を有しないとは、架橋剤Ｕの構造式を、対称軸を有する形に表記することができないことをいう。

架橋剤Ｕが対称軸を有しないことにより、組成物膜中では架橋剤Ｕ同士の凝集が抑制されると考えられる。

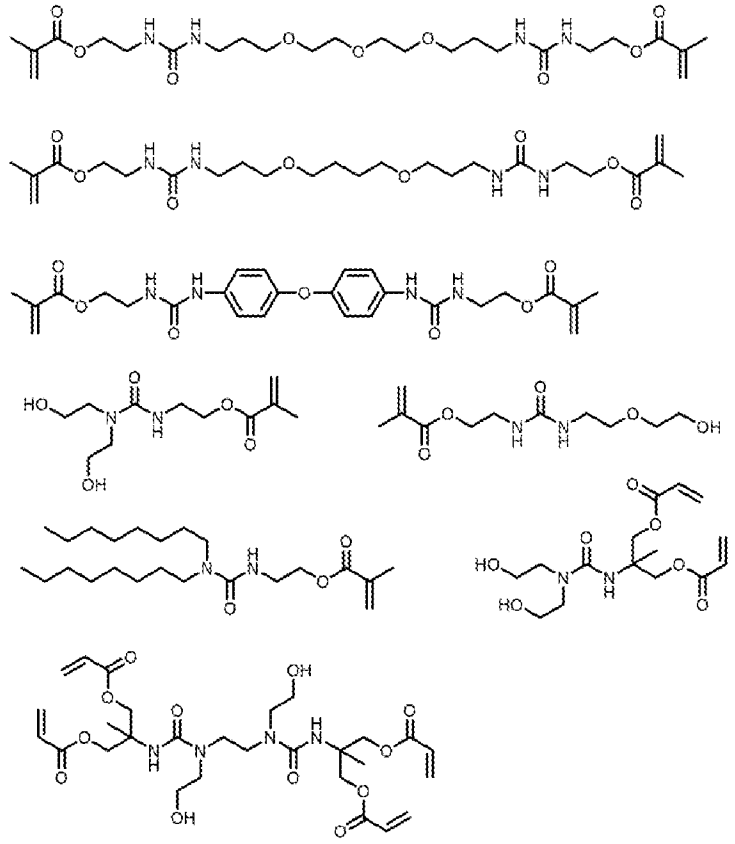
[0250] 〔分子量〕

架橋剤Ｕの分子量は、１００～２，０００であることが好ましく、１５０～１５００であることがより好ましく、２００～９００であることが更に好ましい。

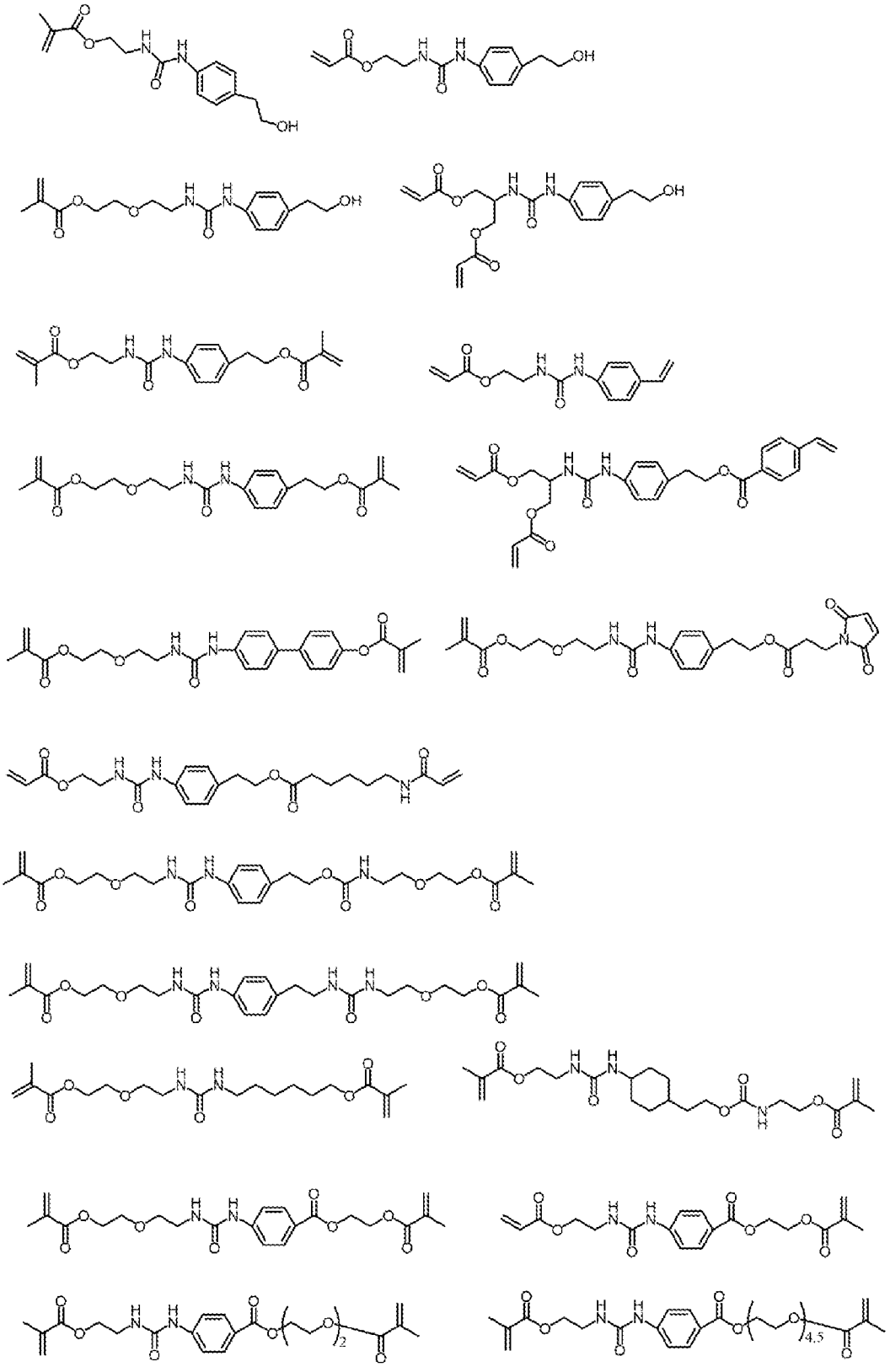
[0251] 架橋剤Ｕの製造方法は特に限定されないが、例えば、ラジカル重合性化合物とイソシアネート基とを有する化合物と、ヒドロキシ基又はアミノ基の少なくとも一方を有する化合物とを反応することにより得ることができる。

[0252] 架橋剤Ｕの具体例を以下に示すが、架橋剤Ｕはこれに限定されるものではない。

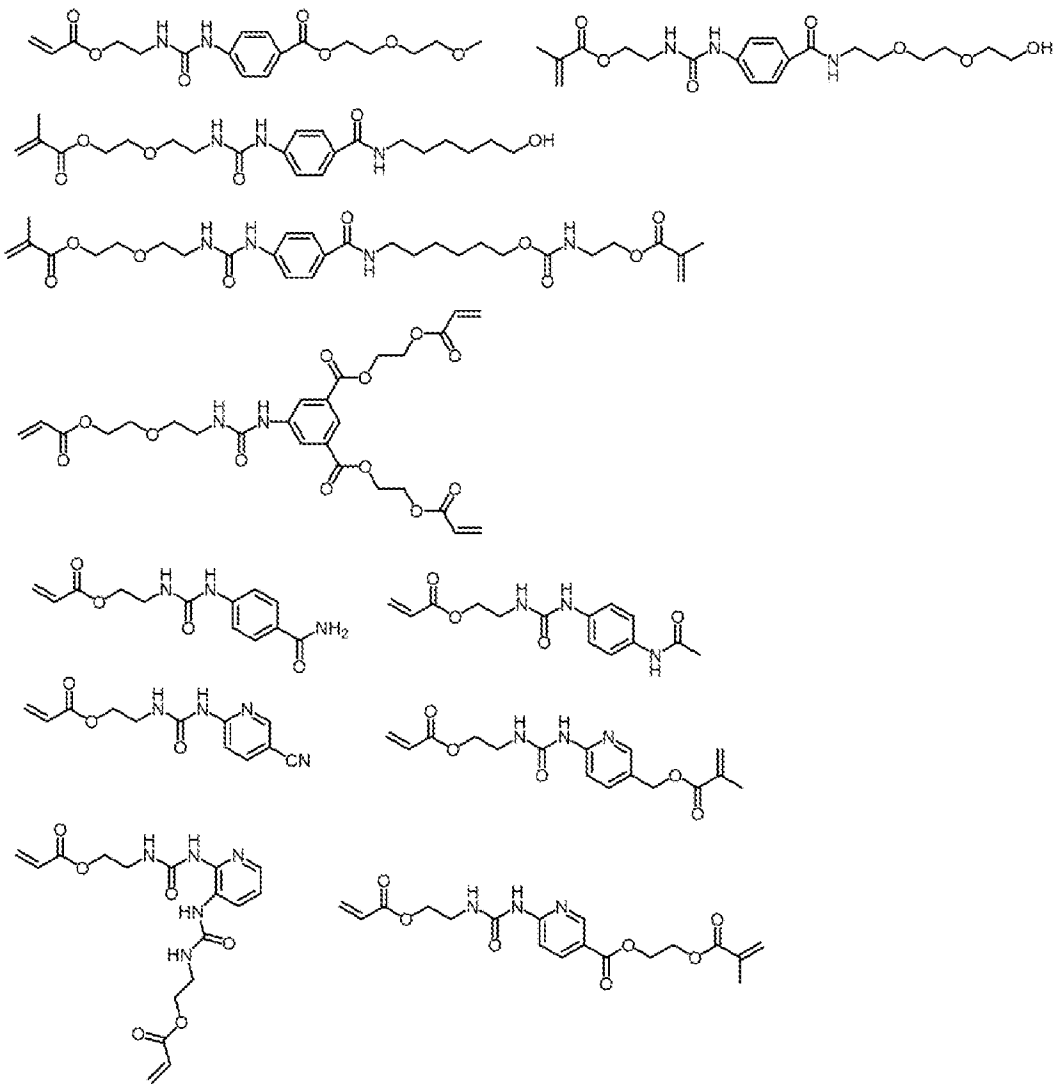
[化23]



[化24]



[化25]



[0253] 組成物は、パターンの解像性と膜の伸縮性の観点から、２官能のメタアクリレート又はアクリレートを用いることが好ましい。

具体的な化合物としては、トリ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メタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ＰＥＧ（ポリエチレングリコール）２００ジアクリレート、ＰＥＧ２００ジメタクリレート、ＰＥＧ６００ジアクリレート、ＰＥＧ６００ジメタクリレート、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、ポリテトラエチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリ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、ネオペンチ

ルグリコールジメタクリレート、３－メチル-１，５-ペンタンジオールジアクリレート、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、１，６－ヘキサンジオールジメタクリレート、ジメチロール－トリシクロデカンジアクリレート、ジメチロール－トリシクロデカンジメタクリレート、ビスフェノールＡのＥＯ（エチレンオキシド）付加物ジアクリレート、ビスフェノールＡのＥＯ付加物ジメタクリレート、ビスフェノールＡのＰＯ（プロピレンオキシド）付加物ジアクリレート、ビスフェノールＡのＰＯ付加物ジメタクリレート、２－ヒドロキシー３－アクリロイロキシプロピルメタクリレート、イソシアヌル酸ＥＯ変性ジアクリレート、イソシアヌル酸変性ジメタクリレート、その他ウレタン結合を有する２官能アクリレート、ウレタン結合を有する２官能メタクリレートを使用することができる。これらは必要に応じ、２種以上を混合し使用することができる。

なお、例えばＰＥＧ２００ジアクリレートとは、ポリエチレングリコールジアクリレートであって、ポリエチレングリコール鎖の式量が２００程度のものをいう。

組成物は、パターン（硬化物）の反り抑制の観点から、ラジカル架橋剤として、単官能ラジカル架橋剤を好ましく用いることができる。単官能ラジカル架橋剤としては、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸誘導体、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム等のＮ－ビニル化合物類、アリルグリシジルエーテル等が好ましく用いられる。単官能ラジカル架橋剤としては、露光前の揮発を抑制するため、常圧下で１００℃以上の沸点を持つ化合物も好ましい。

その他、２官能以上のラジカル架橋剤としては、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル化合物類が挙げられる。

[0254] ラジカル架橋剤を含有する場合、ラジカル架橋剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、０質量％超６０質量％以下であることが好ましい。下限は５質量％以上がより好ましい。上限は、５０質量％以下であることがより好ましく、３０質量％以下であることが更に好ましい。

[0255] ラジカル架橋剤は１種を単独で用いてもよいが、２種以上を混合して用いてもよい。２種以上を併用する場合にはその合計量が上記の範囲となることが好ましい。

[0256] 〔他の架橋剤〕

組成物は、上述したラジカル架橋剤とは異なる、他の架橋剤を含むことも好ましい。

他の架橋剤とは、上述したラジカル架橋剤以外の架橋剤をいい、上述の光酸発生剤、又は、光塩基発生剤の感光により、組成物中の他の化合物又はその反応生成物との間で共有結合を形成する反応が促進される基を分子内に複数個有する化合物であることが好ましく、組成物中の他の化合物又はその反応生成物との間で共有結合を形成する反応が酸又は塩基の作用によって促進される基を分子内に複数個有する化合物が好ましい。

上記酸又は塩基は、露光工程において、光酸発生剤又は光塩基発生剤から発生する酸又は塩基であることが好ましい。

他の架橋剤としては、国際公開第２０２２／１４５３５５号の段落０１７９～０２０７に記載の化合物が挙げられる。上記記載は本明細書に組み込まれる。

[0257] 〔重合開始剤〕

組成物は、重合開始剤を含むことが好ましい。

重合開始剤は熱重合開始剤であっても光重合開始剤であってもよいが、特に光重合開始剤を含むことが好ましい。

光重合開始剤は、光ラジカル重合開始剤であることが好ましい。光ラジカ

ル重合開始剤としては、特に制限はなく、公知の光ラジカル重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視領域の光線に対して感光性を有する光ラジカル重合開始剤が好ましい。また、光励起された増感剤と作用し、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよい。

[0258] 光ラジカル重合開始剤は、波長約２４０～８００ｎｍ（好ましくは３３０～５００ｎｍ）の範囲内で少なくとも約５０Ｌ・ｍｏｌ$^{-1}$・ｃｍ$^{-1}$のモル吸光係数を有する化合物を、少なくとも１種含有していることが好ましい。化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができる。例えば、紫外可視分光光度計（Ｖａｒｉａｎ社製Ｃａｒｙ－５　ｓｐｅｃｔｒｏｐｈｏｔｏｍｅｔｅｒ）にて、酢酸エチル溶剤を用い、０．０１ｇ／Ｌの濃度で測定することが好ましい。

[0259] 光ラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を任意に使用できる。例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有する化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物、トリハロメチル基を有する化合物など）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノンなどのα－アミノケトン化合物、ヒドロキシアセトフェノンなどのα－ヒドロキシケトン化合物、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ素化合物、鉄アレーン錯体などが挙げられる。これらの詳細については、特開２０１６－０２７３５７号公報の段落０１６５～０１８２、国際公開第２０１５／１９９２１９号の段落０１３８～０１５１の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。また、特開２０１４－１３０１７３号公報の段落００６５～０１１１、特許第６３０１４８９号公報に記載された化合物、ＭＡＴＥＲＩＡＬ　ＳＴＡＧＥ　３７～６０ｐ，ｖｏｌ．１９，Ｎｏ．３，２０１９に記載されたパーオキサイド系光重合開始剤、国際公開第２０１８／２２１１７７号に記載の光重合開始剤、国際公開第２０１８／１１０１７９号に記載の光重合開始剤、特開２０１９

－０４３８６４号公報に記載の光重合開始剤、特開２０１９－０４４０３０号公報に記載の光重合開始剤、特開２０１９－１６７３１３号公報に記載の過酸化物系開始剤が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0260] ケトン化合物としては、例えば、特開２０１５－０８７６１１号公報の段落００８７に記載の化合物が例示され、この内容は本明細書に組み込まれる。市販品では、カヤキュアーＤＥＴＸ－Ｓ（日本化薬（株）製）も好適に用いられる。

[0261] 本発明の一実施態様において、光ラジカル重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、及び、アシルホスフィン化合物を好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平１０－２９１９６９号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第４２２５８９８号に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤を用いることができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0262] α－ヒドロキシケトン系開始剤としては、Ｏｍｎｉｒａｄ　１８４、Ｏｍｎｉｒａｄ　１１７３、Ｏｍｎｉｒａｄ　２９５９、Ｏｍｎｉｒａｄ　１２７（以上、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ　Ｂ．Ｖ．社製）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　１８４（ＩＲＧＡＣＵＲＥは登録商標）、ＤＡＲＯＣＵＲ　１１７３、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　５００、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－２９５９、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　１２７（以上、ＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

[0263] α－アミノケトン系開始剤としては、Ｏｍｎｉｒａｄ　９０７、Ｏｍｎｉｒａｄ　３６９、Ｏｍｎｉｒａｄ　３６９Ｅ、Ｏｍｎｉｒａｄ　３７９ＥＧ（以上、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ　Ｂ．Ｖ．社製）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　９０７、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　３６９、及び、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　３７９（以上、ＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

[0264] アミノアセトフェノン系開始剤、アシルホスフィンオキシド系開始剤、メタロセン化合物としては、例えば、国際公開第２０２１／１１２１８９号の段落０１６１～０１６３に記載の化合物も好適に使用することができる。この内容は本明細書に組み込まれる。

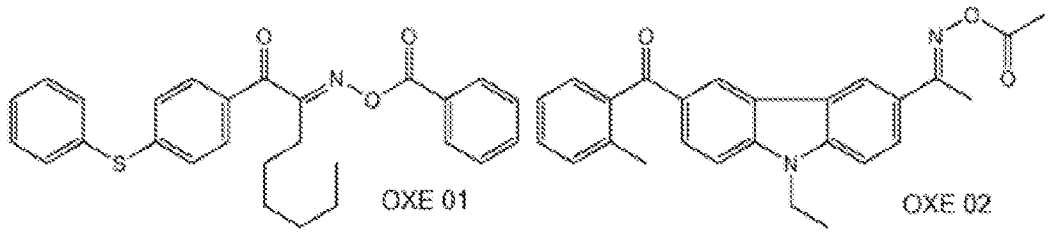
[0265] 光ラジカル重合開始剤として、より好ましくはオキシム化合物が挙げられる。オキシム化合物を用いることにより、露光ラチチュードをより効果的に向上させることが可能になる。オキシム化合物は、露光ラチチュード（露光マージン）が広く、かつ、光硬化促進剤としても働くため、特に好ましい。

[0266] オキシム化合物の具体例としては、特開２００１－２３３８４２号公報に記載の化合物、特開２０００－０８００６８号公報に記載の化合物、特開２００６－３４２１６６号公報に記載の化合物、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ ＩＩ（１９７９年、ｐｐ．１６５３－１６６０）に記載の化合物、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ ＩＩ（１９７９年、ｐｐ．１５６－１６２）に記載の化合物、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ（１９９５年、ｐｐ．２０２－２３２）に記載の化合物、特開２０００－０６６３８５号公報に記載の化合物、特表２００４－５３４７９７号公報に記載の化合物、特開２０１７－０１９７６６号公報に記載の化合物、特許第６０６５５９６号公報に記載の化合物、国際公開第２０１５／１５２１５３号に記載の化合物、国際公開第２０１７／０５１６８０号に記載の化合物、特開２０１７－１９８８６５号公報に記載の化合物、国際公開第２０１７／１６４１２７号の段落番号００２５～００３８に記載の化合物、国際公開第２０１３／１６７５１５号に記載の化合物などが挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0267] 好ましいオキシム化合物としては、例えば、下記の構造の化合物や、３－（ベンゾイルオキシ（イミノ））ブタン－２－オン、３－（アセトキシ（イミノ））ブタン－２－オン、３－（プロピオニルオキシ（イミノ））ブタン－２－オン、２－（アセトキシ（イミノ））ペンタン－３－オン、２－（アセトキシ（イミノ））－１－フェニルプロパン－１－オン、２－（ベンゾイルオキシ（イミノ））－１－フェニルプロパン－１－オン、３－（（４－トルエンスルホニルオキシ）イミノ）ブタン－２－オン、及び２－（エトキシカルボニルオキシ（イミノ））－１－フェニルプロパン－１－オンなどが挙げられる。組成物においては、特に光ラジカル重合開始剤としてオキシム化

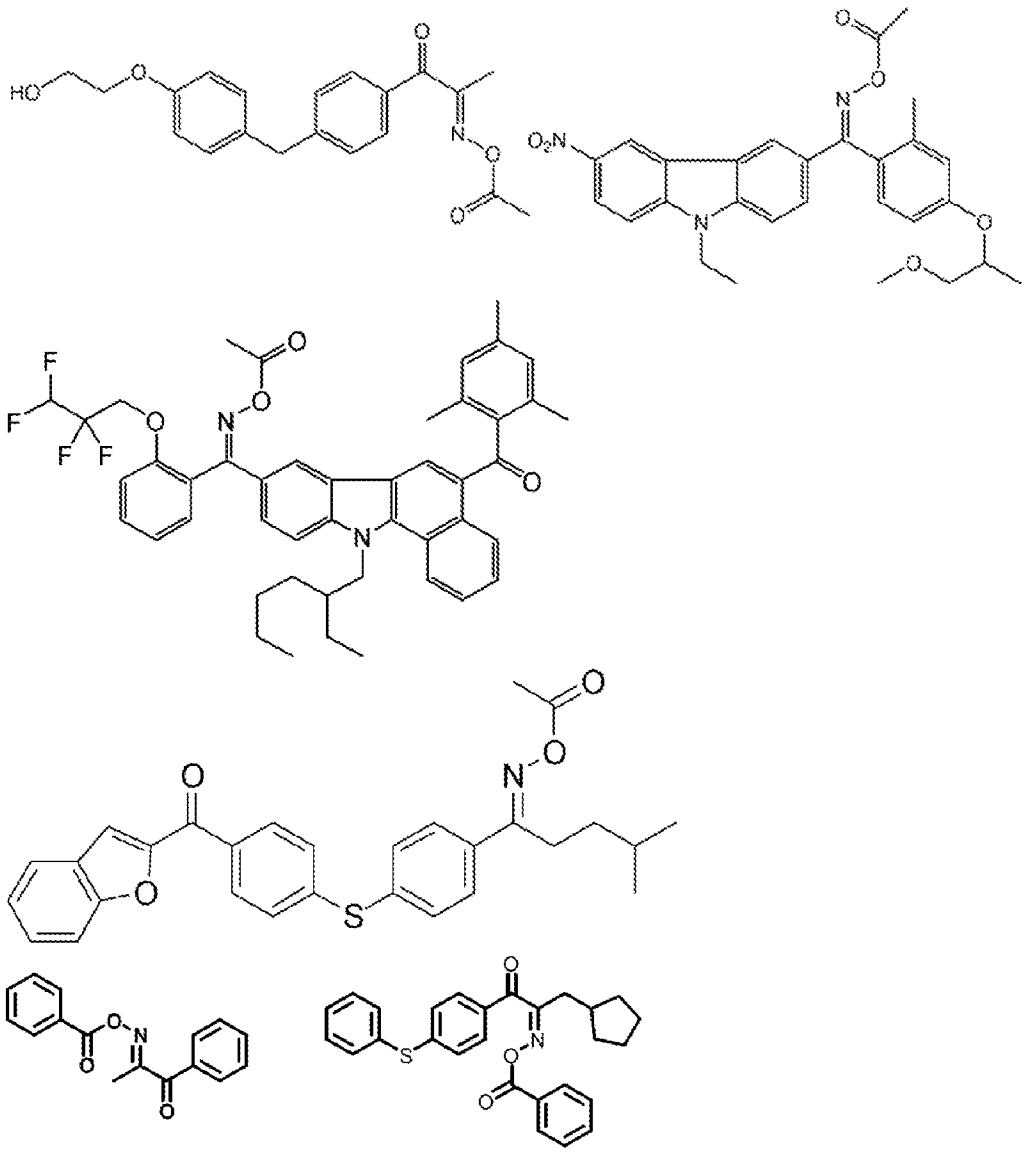
合物を用いることが好ましい。光ラジカル重合開始剤としてのオキシム化合物は、分子内に＞Ｃ＝Ｎ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－の連結基を有する。

[0268] [化26]

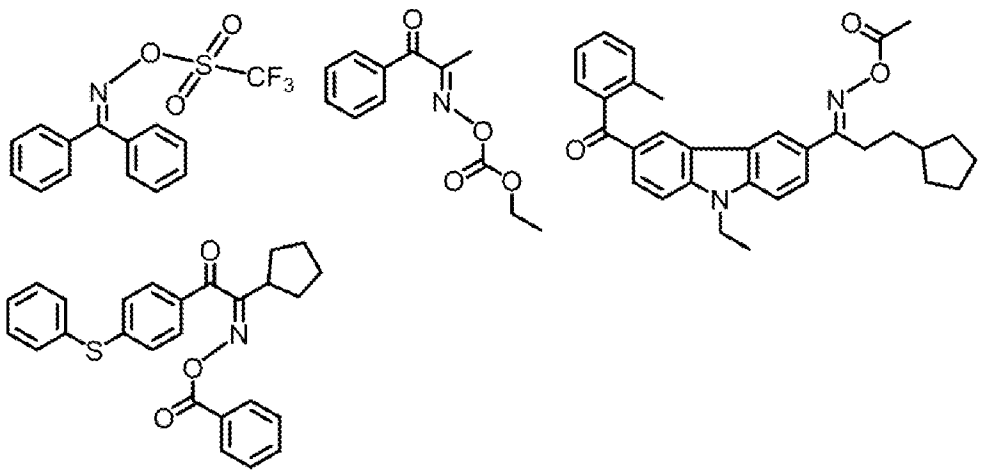


[0269] オキシム化合物の市販品としては、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０１、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０２、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０３、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０４（以上、ＢＡＳＦ社製）、アデカオプトマーＮ－１９１９（（株）ＡＤＥＫＡ製、特開２０１２－０１４０５２号公報に記載の光ラジカル重合開始剤２）、ＴＲ－ＰＢＧ－３０４、ＴＲ－ＰＢＧ－３０５（常州強力電子新材料有限公司製）、アデカアークルズＮＣＩ－７３０、ＮＣＩ－８３１及びアデカアークルズＮＣＩ－９３０（（株）ＡＤＥＫＡ製）、ＤＦＩ－０９１（ダイトーケミックス（株）製）、ＳｐｅｅｄＣｕｒｅ　ＰＤＯ（ＳＡＲＴＯＭＥＲ　ＡＲＫＥＭＡ製）が挙げられる。また、下記の構造のオキシム化合物を用いることもできる。

[化27]



[化28]



[0270] 光ラジカル重合開始剤としては、例えば、国際公開第２０２１／１１２１８９号の段落０１６９～０１７１に記載のフルオレン環を有するオキシム化合物、カルバゾール環の少なくとも１つのベンゼン環がナフタレン環となった骨格を有するオキシム化合物、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることもできる。

また、国際公開第２０２１／０２０３５９号に記載の段落０２０８～０２１０に記載のニトロ基を有するオキシム化合物、ベンゾフラン骨格を有するオキシム化合物、カルバゾール骨格にヒドロキシ基を有する置換基が結合したオキシム化合物を用いることもできる。これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0271] その他、光重合開始剤としては、特開２０２３－０５８５８５号公報の段落０１１３～０１１７に記載の化合物を用いることもできる。この記載は本願明細書に組み込まれる。

[0272] 組成物が光重合開始剤を含む場合、その含有量は、組成物の全固形分に対し０．１～３０質量％が好ましく、０．１～２０質量％がより好ましく、０．５～１５質量％が更に好ましく、１．０～１０質量％が更により好ましい。光重合開始剤は１種のみ含有していてもよいし、２種以上含有していてもよい。光重合開始剤を２種以上含有する場合は、合計量が上記範囲であることが好ましい。

なお、光重合開始剤は熱重合開始剤としても機能する場合があるため、オーブンやホットプレート等の加熱によって光重合開始剤による架橋を更に進行させられる場合がある。

[0273] 〔増感剤〕

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

する。

使用可能な増感剤として、ベンゾフェノン系、ミヒラーズケトン系、クマリン系、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、トリフェニルメタン系、アントラキノン系、アントラセン系、アントラピリドン系、ベンジリデン系、オキソノール系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサンテン系、フタロシアニン系、ペンゾピラン系、インジゴ系等の化合物を使用することができる。

増感剤としては、例えば、ミヒラーズケトン、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、２，５－ビス（４’－ジエチルアミノベンザル）シクロペンタン、２，６－ビス（４’－ジエチルアミノベンザル）シクロヘキサノン、２，６－ビス（４’－ジエチルアミノベンザル）－４－メチルシクロヘキサノン、４，４’－ビス（ジメチルアミノ）カルコン、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）カルコン、ｐ－ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、ｐ－ジメチルアミノベンジリデンインダノン、２－（ｐ－ジメチルアミノフェニルビフェニレン）－ベンゾチアゾール、２－（ｐ－ジメチルアミノフェニルビニレン）ベンゾチアゾール、２－（ｐ－ジメチルアミノフェニルビニレン）イソナフトチアゾール、１，３－ビス（４’－ジメチルアミノベンザル）アセトン、１，３－ビス（４’－ジエチルアミノベンザル）アセトン、３，３’－カルボニル－ビス（７－ジエチルアミノクマリン）、３－アセチル－７－ジメチルアミノクマリン、３－エトキシカルボニル－７－ジメチルアミノクマリン、３－ベンジロキシカルボニル－７－ジメチルアミノクマリン、３－メトキシカルボニル－７－ジエチルアミノクマリン、３－エトキシカルボニル－７－ジエチルアミノクマリン（７－（ジエチルアミノ）クマリン－３－カルボン酸エチル）、Ｎ－フェニル－Ｎ’－エチルエタノールアミン、Ｎ－フェニルジエタノールアミン、Ｎ－ｐ－トリルジエタノールアミン、Ｎ－フェニルエタノールアミン、４－モルホリノベンゾフェノン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル

、２－メルカプトベンズイミダゾール、１－フェニル－５－メルカプトテトラゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール、２－（ｐ－ジメチルアミノスチリル）ベンズオキサゾール、２－（ｐ－ジメチルアミノスチリル）ベンゾチアゾール、２－（ｐ－ジメチルアミノスチリル）ナフト（１，２－ｄ）チアゾール、２－（ｐ－ジメチルアミノベンゾイル）スチレン、ジフェニルアセトアミド、ベンズアニリド、Ｎ－メチルアセトアニリド、３‘，４’－ジメチルアセトアニリド等が挙げられる。

また、他の増感色素を用いてもよい。

増感色素の詳細については、特開２０１６－０２７３５７号公報の段落０１６１～０１６３の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0274] 組成物が増感剤を含む場合、増感剤の含有量は、組成物の全固形分に対し、０．０１～２０質量％が好ましく、０．１～１５質量％がより好ましく、０．５～１０質量％が更に好ましい。増感剤は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0275] 〔連鎖移動剤〕

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－Ｓ－Ｓ－、－SO_2－Ｓ－、－Ｎ－Ｏ－、ＳＨ、ＰＨ、ＳｉＨ、及びＧｅＨを有する化合物群、ＲＡＦＴ（Reversible Addition Fragmentation chain Transfer）重合に用いられるチオカルボニルチオ基を有するジチオベンゾアート、トリチオカルボナート、ジチオカルバマート、キサンタート化合物等が用いられる。これらは、低活性のラジカルに水素を供与して、ラジカルを生成するか、若しくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。特に、チオール化合物を好ましく用いることができる。

[0276] また、連鎖移動剤は、国際公開第２０１５／１９９２１９号の段落０１５２～０１５３に記載の化合物を用いることもでき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0277] 組成物が連鎖移動剤を有する場合、連鎖移動剤の含有量は、組成物の全固形分１００質量部に対し、０．０１～２０質量部が好ましく、０．１～１０質量部がより好ましく、０．５～５質量部が更に好ましい。連鎖移動剤は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。連鎖移動剤が２種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0278] また、組成物が、重合開始剤として、２種以上の重合開始剤を含むことも本発明の好ましい態様の１つである。

具体的には、組成物は、光重合開始剤及び後述の熱重合開始剤を含むか、又は、上述の光ラジカル重合開始剤及び上述の光酸発生剤を含むことが好ましい。

[0279] 光重合開始剤及び後述の熱重合開始剤を含むことにより、露光によるパターン形成が可能となり、かつ、後述の加熱工程による硬化時にラジカル重合も進行しやすくなり、耐薬品性等の性能が向上する場合が有る。

光重合開始剤及び後述の熱重合開始剤を含む場合の含有比率としては、光重合開始剤及び熱重合開始剤の合計含有量に対し、熱重合開始剤の含有量が２０～７０質量％であることが好ましく、３０～６０質量％であることがより好ましい。

[0280] 光ラジカル重合開始剤及び光酸発生剤を含むことにより解像性等の性能が向上する場合が有る。

光重合開始剤及び光酸発生剤を含む場合の含有比率としては、光重合開始剤及び光酸発生剤の合計含有量に対し、光酸発生剤の含有量が２０～７０質量％であることが好ましく、３０～６０質量％であることがより好ましい。

[0281]〔熱重合開始剤〕

熱重合開始剤としては、例えば、熱ラジカル重合開始剤が挙げられる。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、重合性を有する化合物の重合反応を開始又は促進させる化合物である。熱ラジカル重合開始剤を添加することによって樹脂及び重合性化合物の重合反応を進行させることもできるので、より耐溶剤性を向上できる。

[0282] 熱ラジカル重合開始剤として、具体的には、特開２００８－０６３５５４号公報の段落００７４～０１１８に記載されている化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0283] 熱重合開始剤を含む場合、その含有量は、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、０．１～２０質量％であることがより好ましく、０．５～１５質量％であることが更に好ましい。組成物は熱重合開始剤を１種のみ含有していてもよいし、２種以上含有していてもよい。熱重合開始剤を２種以上含有する場合は、合計量が上記範囲であることが好ましい。

[0284] ＜塩基発生剤＞

組成物は、塩基発生剤を含んでもよい。ここで、塩基発生剤とは、物理的または化学的な作用によって塩基を発生することができる化合物である。好ましい塩基発生剤としては、熱塩基発生剤および光塩基発生剤が挙げられる。

特に、組成物が複素環含有ポリマー前駆体を含む場合、組成物は塩基発生剤を含むことが好ましい。組成物が熱塩基発生剤を含有することによって、例えば加熱により前駆体の環化反応を促進でき、硬化物の機械特性や耐薬品性が良好なものとなり、例えば半導体パッケージ中に含まれる再配線層用層間絶縁膜としての性能が良好となる。

塩基発生剤としては、イオン型塩基発生剤でもよく、非イオン型塩基発生剤でもよい。塩基発生剤から発生する塩基としては、例えば、２級アミン、３級アミンが挙げられる。

塩基発生剤は特に限定されず、公知の塩基発生剤を用いることができる。公知の塩基発生剤としては、例えば、カルバモイルオキシム化合物、カルバモイルヒドロキシルアミン化合物、カルバミン酸化合物、ホルムアミド化合物、アセトアミド化合物、カルバメート化合物、ベンジルカルバメート化合物、ニトロベンジルカルバメート化合物、スルホンアミド化合物、イミダゾール誘導体化合物、アミンイミド化合物、ピリジン誘導体化合物、α－アミ

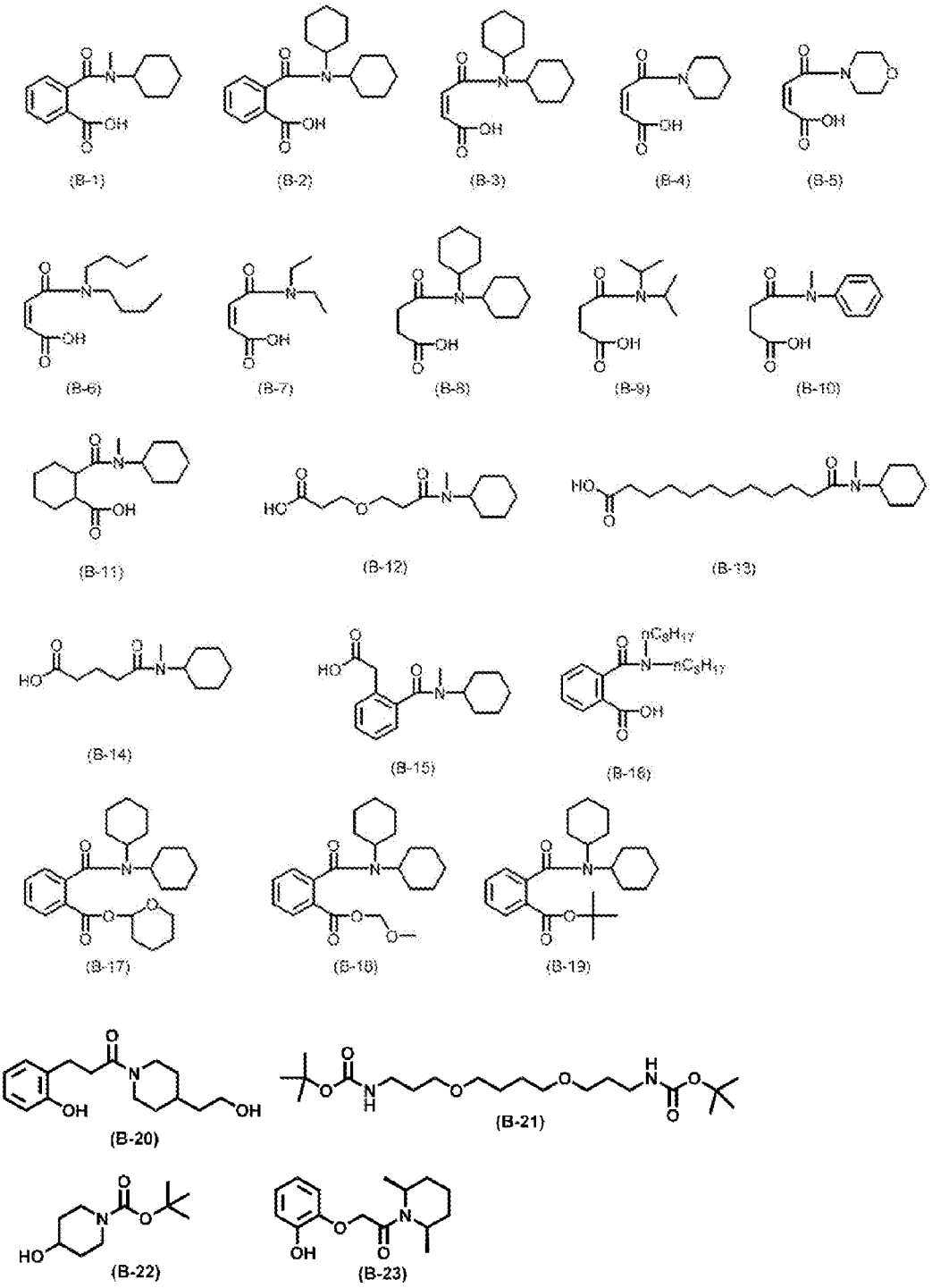
ノアセトフェノン誘導体化合物、４級アンモニウム塩誘導体化合物、イミニウム塩、ピリジニウム塩、α－ラクトン環誘導体化合物、アミンイミド化合物、フタルイミド誘導体化合物、アシルオキシイミノ化合物等が挙げられる。

非イオン型塩基発生剤の具体例としては、国際公開第２０２２／１４５３５５号の段落０２４９～０２７５に記載の化合物が挙げられる。上記記載は本明細書に組み込まれる。

[0285] 塩基発生剤としては、下記の化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

[0286]

[化29]



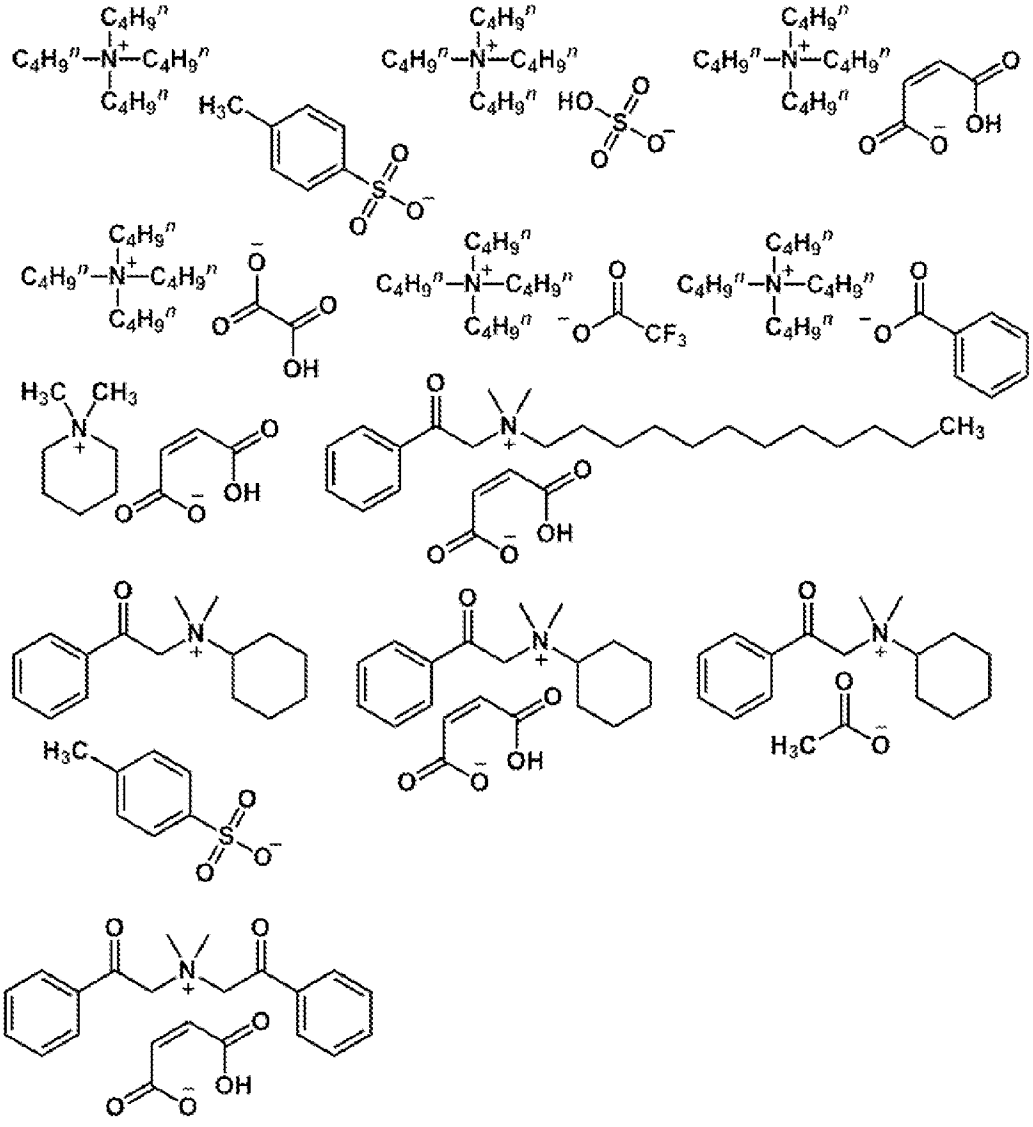
[0287] 非イオン型塩基発生剤の分子量は、８００以下が好ましく、６００以下がより好ましく、５００以下が更に好ましい。下限は、１００以上が好ましく、２００以上がより好ましく、３００以上が更に好ましい。

[0288] イオン型塩基発生剤の具体的な好ましい化合物としては、例えば、国際公

開第２０１８／０３８００２号の段落番号０１４８～０１６３に記載の化合物が挙げられる。

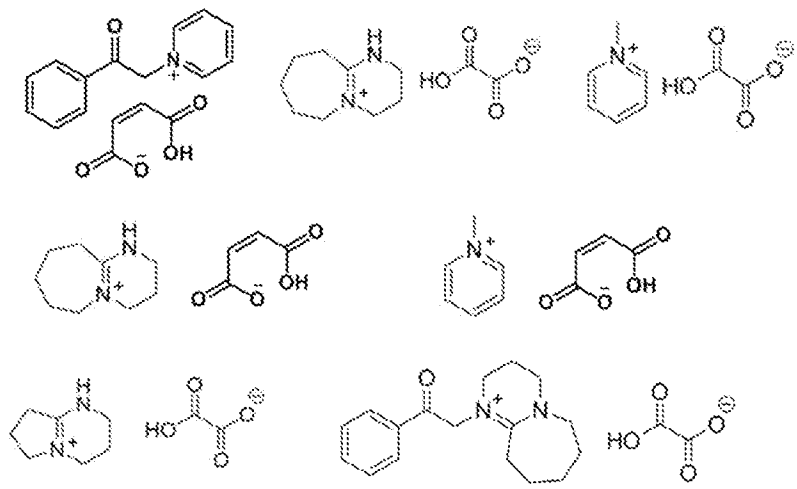
[0289] アンモニウム塩の具体例としては、下記の化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

[化30]



[0290] イミニウム塩の具体例としては、下記の化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

[化31]



[0291] また、塩基発生剤としては、保存安定性およびキュア時に脱保護で塩基を発生させる観点からアミノ基がｔ－ブトキシカルボニル基によって保護されたアミンであることが好ましい。

[0292] ｔ－ブトキシカルボニル基によって保護されたアミン化合物としては、例えば、エタノールアミン、３－アミノ－１－プロパノール、１－アミノ－２－プロパノール、２－アミノ－１－プロパノール、４－アミノ－１－ブタノール、２－アミノ－１－ブタノール、１－アミノ－２－ブタノール、３－アミノ－２，２－ジメチル－１－プロパノール、４－アミノ－２－メチル－１－ブタノール、バリノール、３－アミノ－１，２－プロパンジオール、２－アミノ－１，３－プロパンジオール、チラミン、ノルエフェドリン、２－アミノ－１－フェニル－１，３－プロパンジオール、２－アミノシクロヘキサノール、４－アミノシクロヘキサノール、４－アミノシクロヘキサンエタノール、４－（２－アミノエチル）シクロヘキサノール、Ｎ－メチルエタノールアミン、３－（メチルアミノ）－１－プロパノール、３－（イソプロピルアミノ）プロパノール、Ｎ－シクロヘキシルエタノールアミン、α－［２－（メチルアミノ）エチル］ベンジルアルコール、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、３－ピロリジノール、２－ピロリジンメタノール、４－ヒドロキシピペリジン、３－ヒドロキシピペリジン、４－ヒドロキシ－４－フェニルピペリジン、４－（３－ヒドロキシフェニル）ピペリジン、４

－ピペリジンメタノール、３－ピペリジンメタノール、２－ピペリジンメタノール、４－ピペリジンエタノール、２－ピペリジンエタノール、２－（４－ピペリジル）－２－プロパノール、１，４－ブタノールビス（３－アミノプロピル）エーテル、１，２－ビス（２－アミノエトキシ）エタン、２，２’－オキシビス（エチルアミン）、１，１４－ジアミノ－３，６，９，１２－テトラオキサテトラデカン、１－アザ－１５－クラウン５－エーテル、ジエチレングリコールビス（３－アミノプロピル）エーテル、１，１１－ジアミノ－３，６，９－トリオキサウンデカン、又は、アミノ酸及びその誘導体のアミノ基をｔ－ブトキシカルボニル基によって保護した化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0293] 組成物が塩基発生剤を含む場合、塩基発生剤の含有量は、組成物中の樹脂１００質量部に対し、０．１～５０質量部が好ましい。下限は、０．３質量部以上がより好ましく、０．５質量部以上が更に好ましい。上限は、３０質量部以下がより好ましく、２０質量部以下が更に好ましく、１０質量部以下が一層好ましく、５質量部以下がより一層好ましく、４質量部以下が特に好ましい。

塩基発生剤は、１種又は２種以上を用いることができる。２種以上を用いる場合は、合計量が上記範囲であることが好ましい。

[0294] ＜溶剤＞

組成物は、溶剤を含むことが好ましい。

溶剤は、公知の溶剤を任意に使用できる。溶剤は有機溶剤が好ましい。有機溶剤としては、エステル類、エーテル類、ケトン類、環状炭化水素類、スルホキシド類、アミド類、ウレア類、アルコール類などの化合物が挙げられる。

[0295] 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、酢酸ヘキシル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、γ－ブチロラクトン、ε－カプロラクトン、δ－バレロラクトン、γ－バレロ

ラクトン、アルキルオキシ酢酸アルキル（例えば、アルキルオキシ酢酸メチル、アルキルオキシ酢酸エチル、アルキルオキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、３－アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、３－アルキルオキシプロピオン酸メチル、３－アルキルオキシプロピオン酸エチル等（例えば、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル等））、２－アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、２－アルキルオキシプロピオン酸メチル、２－アルキルオキシプロピオン酸エチル、２－アルキルオキシプロピオン酸プロピル等（例えば、２－メトキシプロピオン酸メチル、２－メトキシプロピオン酸エチル、２－メトキシプロピオン酸プロピル、２－エトキシプロピオン酸メチル、２－エトキシプロピオン酸エチル））、２－アルキルオキシ－２－メチルプロピオン酸メチル及び２－アルキルオキシ－２－メチルプロピオン酸エチル（例えば、２－メトキシ－２－メチルプロピオン酸メチル、２－エトキシ－２－メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、２－オキソブタン酸メチル、２－オキソブタン酸エチル、ヘキサン酸エチル、ヘプタン酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル等が好適なものとして挙げられる。

[0296] エーテル類として、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラ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ジメチルエーテル、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、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、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、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等が好適なものとして挙げられる。

[0297] 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、３－メチルシクロヘキサノン、レボグルコセノン、ジヒドロレボグルコセノン等が好適なものとして挙げられる。

[0298] 環状炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族炭化水素類、リモネン等の環式テルペン類が好適なものとして挙げられる。

[0299] スルホキシド類として、例えば、ジメチルスルホキシドが好適なものとして挙げられる。

[0300] アミド類として、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、Ｎ－シクロヘキシル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルイソブチルアミド、３－メトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミド、３－ブトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミド、Ｎ－ホルミルモルホリン、Ｎ－アセチルモルホリン等が好適なものとして挙げられる。

[0301] ウレア類として、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルウレア、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等が好適なものとして挙げられる。

[0302] アルコール類として、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、１－ブタノール、１－ペンタノール、１－ヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、１－メトキシ－２－プロパノール、２－エトキシエタノール、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ヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、メチルフェニルカルビノール、ｎ－アミルアルコール、メチルアミルアルコール、および、ダイアセトンアルコール等が挙げられる。

[0303] 溶剤は、塗布面性状の改良などの観点から、２種以上を混合する形態も好ましい。

[0304] 本発明では、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、２－ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、３－メトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミド、トルエン、ジメチルスルホキシド、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、レボグルコセノン、ジヒドロレボグルコセノンから選択される１種の溶剤、又は、２種以上で構成される混合溶剤が好ましく、γ－ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、及び、Ｎ－メチル－２－ピロリドンから少なくとも１種以上の溶剤を含むことがより好ましい。ジメチルスルホキシドとγ－ブチロラクトンとの併用、ジメチルスルホキシドとγ－バレロラクトンとの併用、３－メトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミドとγ－ブチロラクトンとの併用、３－メトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミドとγ－ブチロラクトンとジメチルスルホキシドとの併用、又は、Ｎ－メチル－２－ピロリドンと乳酸エチルとの併用が特に好ましい。これらの併用された溶剤に、更にトルエンを溶剤の全質量に対して１～１０質量％程度添加する態様も、

本発明の好ましい態様の１つである。

特に、組成物の保存安定性等の観点からは、溶剤としてγ－バレロラクトンを含む態様も、本発明の好ましい態様の１つである。このような態様において、溶剤の全質量に対するγ－バレロラクトンの含有量は、５０質量％以上であることが好ましく、６０質量％以上であることがより好ましく、７０質量％以上であることが更に好ましい。また、上記含有量の上限は、特に限定されず１００質量％であってもよい。上記含有量は、組成物に含まれる複素環含有ポリマーなどの成分の溶解度等を考慮して決定すればよい。

また、ジメチルスルホキシドとγ－バレロラクトンとを併用する場合、溶剤の全質量に対して、６０～９０質量％のγ－バレロラクトンと１０～４０質量％のジメチルスルホキシドとを含むことが好ましく、７０～９０質量％のγ－バレロラクトンと１０～３０質量％のジメチルスルホキシドとを含むことがより好ましく、７５～８５質量％のγ－バレロラクトンと１５～２５質量％のジメチルスルホキシドとを含むことが更に好ましい。

[0305] 溶剤の含有量は、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、５～７５質量％となる量にすることがより好ましく、１０～７０質量％となる量にすることが更に好ましく、２０～７０質量％となるようにすることが一層好ましい。溶剤含有量は、塗膜の所望の厚さと塗布方法に応じて調節すればよい。溶剤を２種以上含有する場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0306] ＜金属接着性改良剤＞

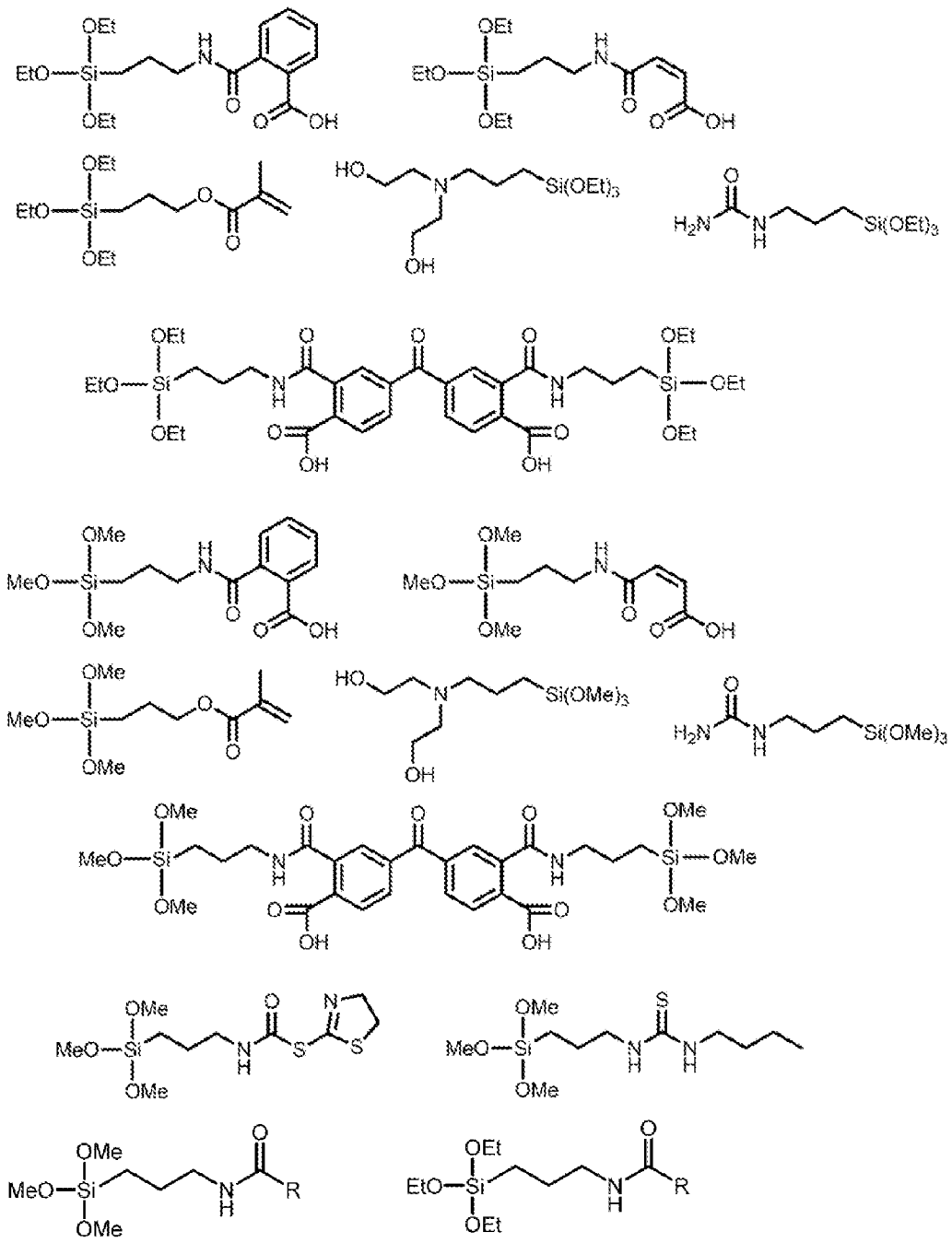
組成物は、電極や配線などに用いられる金属材料との接着性を向上させる観点から、金属接着性改良剤を含むことが好ましい。金属接着性改良剤としては、アルコキシシリル基を有するシランカップリング剤、アルミニウム系接着助剤、チタン系接着助剤、スルホンアミド構造を有する化合物及びチオウレア構造を有する化合物、リン酸誘導体化合物、βケトエステル化合物、アミノ化合物等が挙げられる。

[0307] 〔シランカップリング剤〕

シランカップリング剤としては、例えば、国際公開第２０２１／１１２１８９号の段落０３１６に記載の化合物、特開２０１８－１７３５７３の段落００６７～００７８に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。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は、下記化合物を用いることも好ましい。以下の式中、Ｍｅはメチル基を、Ｅｔはエチル基を表す。また、下記Ｒはブロックイソシアネート基におけるブロック化剤由来の構造が挙げられる。ブロック化剤としては、脱離温度に応じて選択すればよいが、アルコール化合物、フェノール化合物、ピラゾール化合物、トリアゾール化合物、ラクタム化合物、活性メチレン化合物等が挙げられる。例えば、脱離温度を１６０～１８０℃としたい観点からは、カプロラクタムなどが好ましい。このような化合物の市販品としては、Ｘ－１２－１２９３（信越化学工業株式会社製）などが挙げられる。

[0308]

[化32]



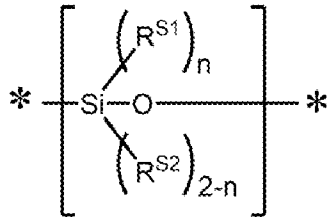
[0309] 他のシランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、ｐ－スチリルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチル

ジメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－トリエトキシシリル－Ｎ－（１，３－ジメチル－ブチリデン）プロピルアミン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、トリス－（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、３－ウレイドプロピルトリアルコキシシラン、３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物が挙げられる。これらは１種単独または２種以上を組み合わせて使用することができる。

また、シランカップリング剤として、アルコキシシリル基を複数個有するオリゴマータイプの化合物を用いることもできる。

このようなオリゴマータイプの化合物としては、下記式（Ｓ－１）で表される繰返し単位を含む化合物などが挙げられる。

[化33]



(S-1)

式（Ｓ－１）中、R^{S1}は１価の有機基を表し、R^{S2}は水素原子、ヒドロキシ基又はアルコキシ基を表し、ｎは０～２の整数を表す。

R^{S1}は重合性基を含む構造であることが好ましい。重合性基としては、エチレン性不飽和結合を有する基、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、アミノ基等が挙げられる。エチレン性不飽和結合を有する基としては、ビニル基、アリル基、イソアリル基、２－メチルアリル基、ビニル基と直接結合した芳香環を有する基（例えば、ビニルフェニル基など）、（メタ）アクリルアミド基、（メタ）アクリロイルオキシ基などが挙げられ、ビニルフェニル基、（メタ）アクリルアミド基又は（メタ）アクリロイルオキシ基が好ましく、ビニルフェニル基又は（メタ）アクリロイルオキシ基がより好ましく、（メタ）アクリロイルオキシ基が更に好ましい。

R^{S2}はアルコキシ基であることが好ましく、メトキシ基又はエトキシ基であることがより好ましい。

ｎは０～２の整数を表し、１であることが好ましい。

ここで、オリゴマータイプの化合物に含まれる複数の式（Ｓ－１）で表される繰返し単位の構造は、それぞれ同一であってもよい。

ここで、オリゴマータイプの化合物に含まれる複数の式（Ｓ－１）で表される繰返し単位のうち、少なくとも１つにおいてｎが１又は２であることが好ましく、少なくとも２つにおいてｎが１又は２であることがより好ましく、少なくとも２つにおいてｎが１であることが更に好ましい。

このようなオリゴマータイプの化合物としては市販品を用いることができ、市販品としては例えば、ＫＲ－５１３（信越化学工業株式会社製）が挙げられる。

[0310] 〔アルミニウム系接着助剤〕

アルミニウム系接着助剤としては、例えば、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート等を挙げることができる。

[0311] その他の金属接着性改良剤としては、特開２０１４－１８６１８６号公報の段落００４６～００４９に記載の化合物、特開２０１３－０７２９３５号公報の段落００３２～００４３に記載のスルフィド系化合物を用いることも

でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0312] 金属接着性改良剤の含有量は複素環含有ポリマー１００質量部に対して、０．０１～３０質量部が好ましく、０．１～１０質量部がより好ましく、０．５～５質量部が更に好ましい。上記下限値以上とすることでパターンと金属層との接着性が良好となり、上記上限値以下とすることでパターンの耐熱性、機械特性が良好となる。金属接着性改良剤は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。２種以上用いる場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0313] ＜マイグレーション抑制剤＞

組成物は、マイグレーション抑制剤を更に含むことが好ましい。マイグレーション抑制剤を含むことにより、例えば、組成物を金属層（又は金属配線）に適用して膜を形成した際に、金属層（又は金属配線）由来の金属イオンが膜内へ移動することを効果的に抑制することができる。

[0314] マイグレーション抑制剤としては、特に制限はないが、複素環（ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、イソチアゾール環、テトラゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、２Ｈ－ピラン環及び６Ｈ－ピラン環、トリアジン環）を有する化合物、チオ尿素類及びスルファニル基を有する化合物、ヒンダードフェノール系化合物、サリチル酸誘導体系化合物、ヒドラジド誘導体系化合物が挙げられる。特に、１，２，４－トリアゾール、ベンゾトリアゾール、３－アミノ－１，２，４－トリアゾール、３，５－ジアミノ－１，２，４－トリアゾール等のトリアゾール系化合物、１Ｈ－テトラゾール、５－フェニルテトラゾール、５－アミノ－１Ｈ－テトラゾール等のテトラゾール系化合物が好ましく使用できる。

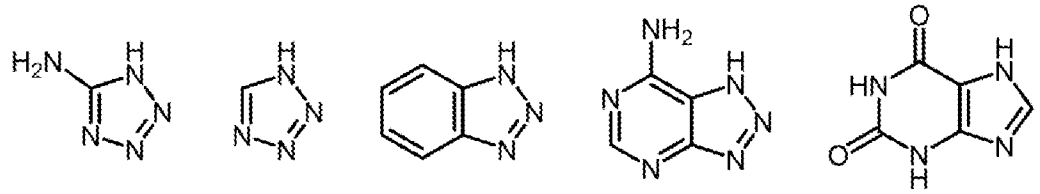
[0315] マイグレーション抑制剤としては、ハロゲンイオンなどの陰イオンを捕捉するイオントラップ剤を使用することもできる。

[0316] その他のマイグレーション抑制剤としては、特開２０１３－０１５７０１

号公報の段落００９４に記載の防錆剤、特開２００９－２８３７１１号公報の段落００７３～００７６に記載の化合物、特開２０１１－０５９６５６号公報の段落００５２に記載の化合物、特開２０１２－１９４５２０号公報の段落０１１４、０１１６及び０１１８に記載の化合物、国際公開第２０１５／１９９２１９号の段落０１６６に記載の化合物などを使用することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0317] マイグレーション抑制剤の具体例としては、下記化合物を挙げることができる。

[0318] [化34]



[0319] 組成物がマイグレーション抑制剤を有する場合、マイグレーション抑制剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、０．０１～５．０質量％であることが好ましく、０．０５～２．０質量％であることがより好ましく、０．１～１．０質量％であることが更に好ましい。

[0320] マイグレーション抑制剤は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。マイグレーション抑制剤が２種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0321] ＜重合禁止剤＞

組成物は、重合禁止剤を含むことが好ましい。重合禁止剤としてはフェノール系化合物、キノン系化合物、アミノ系化合物、Ｎ－オキシルフリーラジカル化合物系化合物、ニトロ系化合物、ニトロソ系化合物、ヘテロ芳香環系化合物、金属化合物などが挙げられる。

[0322] 重合禁止剤の具体的な化合物としては、国際公開第２０２１／１１２１８９の段落０３１０に記載の化合物、ｐ－ヒドロキノン、ｏ－ヒドロキノン、４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカル、フェノキサジン、１，４，４－トリメチル－２，３－ジアザ

ビシクロ［３．２．２］ノナ－２－エン－Ｎ，Ｎ－ジオキシド等が挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

[0323] 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、０．０１～２０質量％であることが好ましく、０．０２～１５質量％であることがより好ましく、０．０５～１０質量％であることが更に好ましい。

[0324] 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。

[0325]〔ウレア化合物、カルボジイミド化合物、イソウレア化合物〕

破断伸び、及び、金属又は樹脂層との密着性の観点から、組成物は、ウレア結合を有する化合物（ウレア化合物）、カルボジイミド構造を有する化合物（カルボジイミド化合物）及びイソウレア結合を有する化合物（イソウレア化合物）からなる群より選ばれた少なくとも１種の化合物（以下、「ウレア化合物等」ともいう）を含んでもよい。

これらの中でも、組成物は、ウレア結合を有する化合物を更に含むことが好ましい。

ここでいうウレア化合物等には、上述の重合性化合物、シランカップリング剤に該当する化合物は含まれないものとする。

ウレア化合物としては、国際公開第２０２２／０７０７３０号の段落０３３４～０３３９に記載の化合物等が挙げられる。

[0326] ウレア化合物等の具体例としては、ジシクロヘキシルウレア、ジイソプロピルウレア、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジシクロヘキシルイソウレア、ジイソプロピルイソウレア等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0327] ウレア化合物等の合計含有量は、複素環含有ポリマー１００質量部に対して０．１～１０．０質量部が好ましく、０．５～８．０質量部がより好ましく、１．０～６．０質量部が更に好ましい。

ウレア化合物等は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよ

い。塩基含有処理液において２種以上の塩基を併用する場合、それらの合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0328] ＜光吸収剤＞

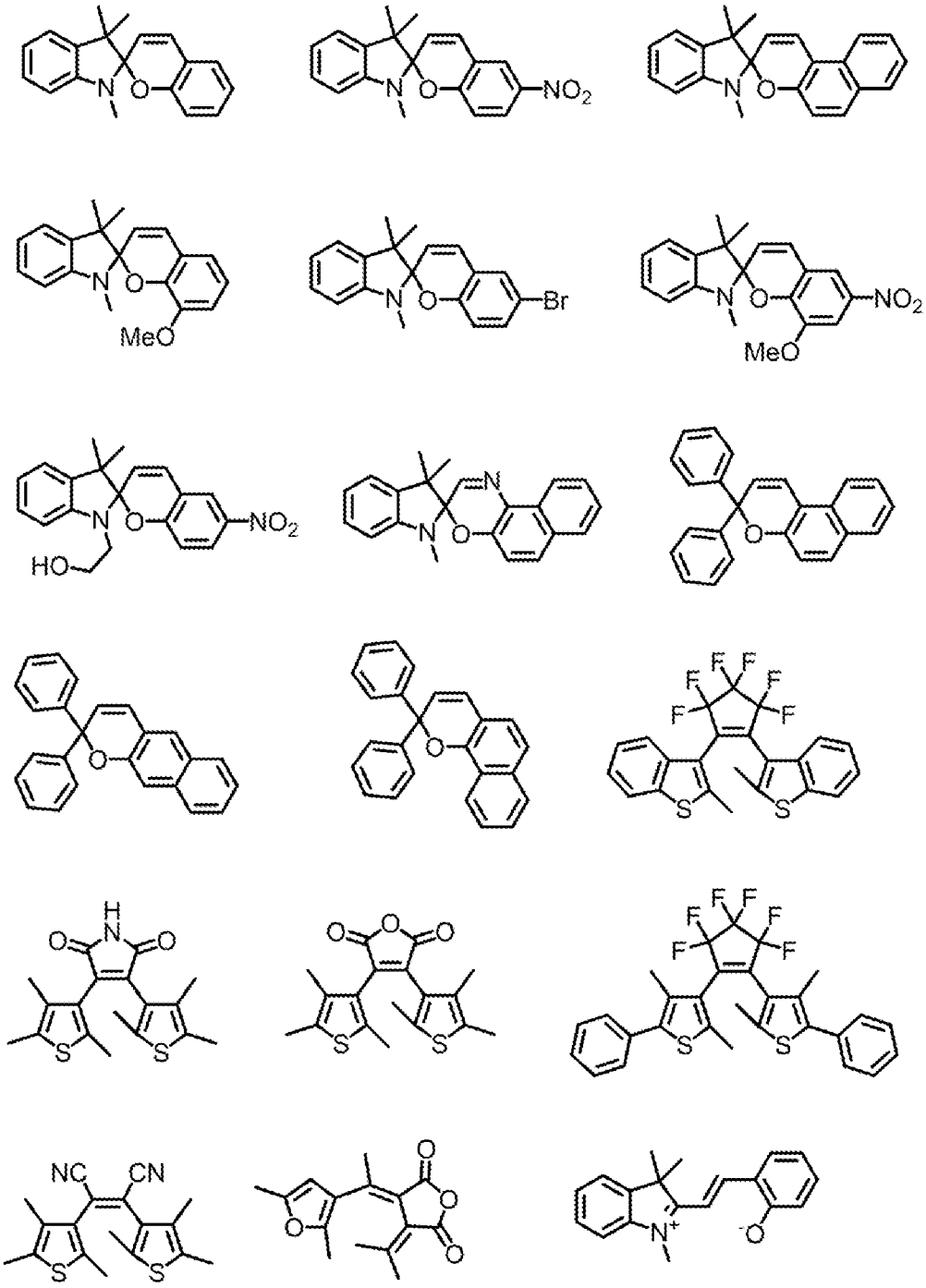
組成物は、露光によりその露光波長の吸光度が小さくなる化合物（光吸収剤）を含むことも好ましい。

光吸収剤としては、国際公開第２０２２／２０２６４７号の段落０１５９～０１８３に記載の化合物、特開２０１９－２０６６８９号公報の段落００８８～０１０８に記載の化合物等が挙げられる。これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0329] また、光吸収剤としてフォトクロミック化合物を含むことも、本発明の好ましい態様の１つである。フォトクロミック化合物とは、光の吸収により分子の幾何学構造が変化することにより、吸収スペクトルが変化する化合物をいう。

フォトクロミック化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[化35]



[0330] 組成物の全固形分に対する光吸収剤の含有量は、特に限定されないが、０．１～２０質量％であることが好ましく、０．５～１０質量％であることがより好ましく、１～５質量％であることが更に好ましい。

[0331] ＜その他の添加剤＞

組成物は、本発明の効果が得られる範囲で、必要に応じて、各種の添加物

、例えば、界面活性剤、高級脂肪酸誘導体、熱重合開始剤、無機粒子、紫外線吸収剤、有機チタン化合物、酸化防止剤、光酸発生剤、凝集防止剤、フェノール系化合物、他の高分子化合物、可塑剤及びその他の助剤類（例えば、消泡剤、難燃剤など）等を含んでいてもよい。これらの成分を適宜含有させることにより、膜物性などの性質を調整することができる。これらの成分は、例えば、特開２０１２－００３２２５号公報の段落番号０１８３以降（対応する米国特許出願公開第２０１３／００３４８１２号明細書の段落番号０２３７）の記載、特開２００８－２５００７４号公報の段落番号０１０１～０１０４、０１０７～０１０９等の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。これらの添加剤を配合する場合、その合計含有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。

[0332] ＜組成物の特性＞

組成物の粘度は、組成物の固形分濃度により調整できる。塗布膜厚の観点から、１，０００ｍｍ^2／ｓ～１２，０００ｍｍ^2／ｓが好ましく、２，０００ｍｍ^2／ｓ～１０，０００ｍｍ^2／ｓがより好ましく、２，５００ｍｍ^2／ｓ～８，０００ｍｍ^2／ｓが更に好ましい。上記範囲であれば、均一性の高い塗布膜を得ることが容易になる。１，０００ｍｍ^2／s以上であれば、例えば再配線用絶縁膜として必要とされる膜厚で塗布することが容易であり、１２，０００ｍｍ^2／s以下であれば、塗布面状に優れた塗膜が得られる。

[0333] 組成物を塗布した塗布膜を２３０℃、２時間加熱した後のヤング率は３．８ＧＰａ以上であることが好ましい。

上記ヤング率は、３．９ＧＰａ以上であることが好ましく、４．０ＧＰａ以上であることがより好ましい。上記ヤング率の上限は特に限定されないが、例えば１０．０ＧＰａ以下であることが好ましい。

[0334] ここで、上記ヤング率の測定における樹脂組成物の塗布方法は特に限定されず、基材から膜表面までの距離（すなわち、塗布膜厚）が例えば２０μｍとなる方法であればよいが、スピンコート法を用いることができる。また、１回のスピンコート法では上記距離が２０μｍの膜を形成することが困難で

ある場合、スピンコート法を複数回行ってもよい。また、それでも、スピンコート法で上記距離が２０μｍの膜を形成することが困難である場合、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法、スプレーコート法、スリットコート法、インクジェット法等の公知の方法から、塗布方法を適宜選択すればよい。

[0335] 組成物が溶剤を含む場合、上記塗布後に乾燥を行うことが好ましい。その場合、基材から乾燥後の膜表面までの距離が２０μｍとなる。

乾燥は、膜中の溶剤量が０．５質量％以下となるまで行うことが好ましい。

乾燥条件としては、特に限定されないが、加熱による乾燥により行うことができる。また、加熱のみでは十分に乾燥を行うことが困難である場合には、減圧を更に行ってもよい。

乾燥は大気下で行うことができる。ただし、樹脂組成物中に酸素により変性しやすい成分などが含まれている場合などには、窒素等の不活性ガス置換下、真空下などで行うこともできる。

乾燥手段としては、特に限定されないが、ホットプレート等が挙げられる。ただし、上述の減圧、不活性ガス置換等が必要な場合には、減圧機能付きオーブン、ガス置換機能付きオーブン等を用いることもできる。

加熱による乾燥を行う場合、加熱温度（乾燥温度）は例えば１００℃で行うことができる。ただし、１００℃での乾燥が困難である場合には、樹脂組成物に含まれる溶剤の種類等に応じて、７０℃～１３０℃、好ましくは９０℃～１２０℃の間で乾燥温度を適宜変更してもよい。

加熱による乾燥を行う場合、乾燥時間（上記加熱温度に供される時間）としては、例えば５分間で行うことができる。ただし、５分間での乾燥が困難である場合には、樹脂組成物に含まれる溶剤の種類等に応じて、３０秒間～２０分間、好ましくは１分間～１０分間の間で乾燥時間を適宜変更してもよい。

加熱による乾燥を行う場合、加熱時の昇温速度としては、特に限定されず、例えば５℃／分とすることができる。上記昇温速度での乾燥が困難である場合、樹脂組成物に含まれる溶剤の種類等に応じて、１～１２℃／分、又は２～１０℃／分の間で昇温速度を適宜変更してもよい。

[0336] 上記塗布及び必要に応じて行われる乾燥により得られた塗布膜の全面に対して、ステッパー（Ｎｉｋｏｎ　ＮＳＲ　２００５　ｉ９Ｃ）を用いて、５００ｍＪ／ｃｍ^{2}の露光エネルギーでｉ線露光した。

上記露光後の組成物層（樹脂層）を、２３０℃、２時間の加熱により硬化物とする。

付与により得られた樹脂組成物の膜は、可能な限り露光されることを避けて加熱に供される。また、現像液等の溶剤との接触も可能な限り避けられる。

上記加熱は、窒素雰囲気下でオーブンにより行うことができる。

上記加熱における圧力は、１気圧（１０１，３２５Ｐａ）とする。

上記加熱における昇温速度は、例えば１０℃／分とすることができる。上記昇温速度での乾燥が困難である場合、樹脂組成物に含まれる溶剤の種類等に応じて、１～１２℃／分、又は２～１０℃／分の間で昇温速度を適宜変更してもよい。

上記加熱における加熱時間（２３０℃に晒される時間）は、２時間とする。

硬化物のヤング率は、硬化物を２５℃に冷却した後に測定される。

ヤング率の測定は、ＪＩＳ　Ｋ　７１６１－１：２０１４に記載の方法に従ってにより行われる。

[0337] ＜組成物の含有物質についての制限＞

組成物の含水率は、２．０質量％未満であることが好ましく、１．５質量％未満であることがより好ましく、１．０質量％未満であることが更に好ましい。２．０％未満であれば、組成物の保存安定性が向上する。

水分の含有量を維持する方法としては、保管条件における湿度の調整、保

管時の収容容器の空隙率低減などが挙げられる。

[0338] 組成物の金属含有量は、絶縁性の観点から、５質量ｐｐｍ（ｐａｒｔｓ ｐｅｒ ｍｉｌｌｉｏｎ）未満が好ましく、１質量ｐｐｍ未満がより好ましく、０．５質量ｐｐｍ未満が更に好ましい。金属としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、銅、クロム、ニッケルなどが挙げられるが、有機化合物と金属との錯体として含まれる金属は除く。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。

[0339] 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ろ過を行う、装置内をポリテトラフルオロエチレン等でライニングしてコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う等の方法を挙げることができる。

[0340] 組成物は、半導体材料としての用途を考慮すると、ハロゲン原子の含有量が、配線腐食性の観点から、５００質量ｐｐｍ未満が好ましく、３００質量ｐｐｍ未満がより好ましく、２００質量ｐｐｍ未満が更に好ましい。中でも、ハロゲンイオンの状態で存在するものは、５質量ｐｐｍ未満が好ましく、１質量ｐｐｍ未満がより好ましく、０．５質量ｐｐｍ未満が更に好ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子及び臭素原子が挙げられる。塩素原子及び臭素原子、又は塩素イオン及び臭素イオンの合計がそれぞれ上記範囲であることが好ましい。

ハロゲン原子の含有量を調節する方法としては、イオン交換処理などが好ましく挙げられる。

[0341] 組成物の収容容器としては従来公知の収容容器を用いることができる。収容容器としては、原材料や組成物中への不純物混入を抑制することを目的に、容器内壁を６種６層の樹脂で構成された多層ボトルや、６種の樹脂を７層構造にしたボトルを使用することも好ましい。このような容器としては例えば特開２０１５－１２３３５１号公報に記載の容器が挙げられる。

[0342] ＜組成物の調製＞

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。

混合方法としては、撹拌羽による混合、ボールミルによる混合、タンクを回転させる混合などが挙げられる。

混合中の温度は１０～３０℃が好ましく、１５～２５℃がより好ましい。

[0343] 組成物中のゴミや微粒子等の異物を除去する目的で、フィルターを用いたろ過を行うことが好ましい。フィルター孔径は、例えば５μｍ以下が好ましく、１μｍ以下がより好ましく、０．５μｍ以下が更に好ましく、０．１μｍ以下が更により好ましい。フィルターの材質は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン又はナイロンが好ましい。フィルターの材質がポリエチレンである場合はＨＤＰＥ（高密度ポリエチレン）であることがより好ましい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものを用いてもよい。フィルターろ過工程では、複数種のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種のフィルターを使用する場合は、孔径又は材質が異なるフィルターを組み合わせて使用してもよい。接続態様としては、例えば、１段目として孔径１μｍのＨＤＰＥフィルターを、２段目として孔径０．２μｍのＨＤＰＥフィルターを、直列に接続した態様が挙げられる。また、各種材料を複数回ろ過してもよい。複数回ろ過する場合は、循環ろ過であってもよい。また、加圧してろ過を行ってもよい。加圧してろ過を行う場合、加圧する圧力は例えば０．０１ＭＰａ以上１．０ＭＰａ以下が好ましく、０．０３ＭＰａ以上０．９ＭＰａ以下がより好ましく、０．０５ＭＰａ以上０．７ＭＰａ以下が更に好ましく、０．０５ＭＰａ以上０．５ＭＰａ以下が更により好ましい。

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

フィルターを用いたろ過後、ボトルに充填した組成物を減圧下に置き、脱気する工程を施しても良い。

実施例

[0344] 以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。「部」、「％」は特に述べない限り、質量基準である。

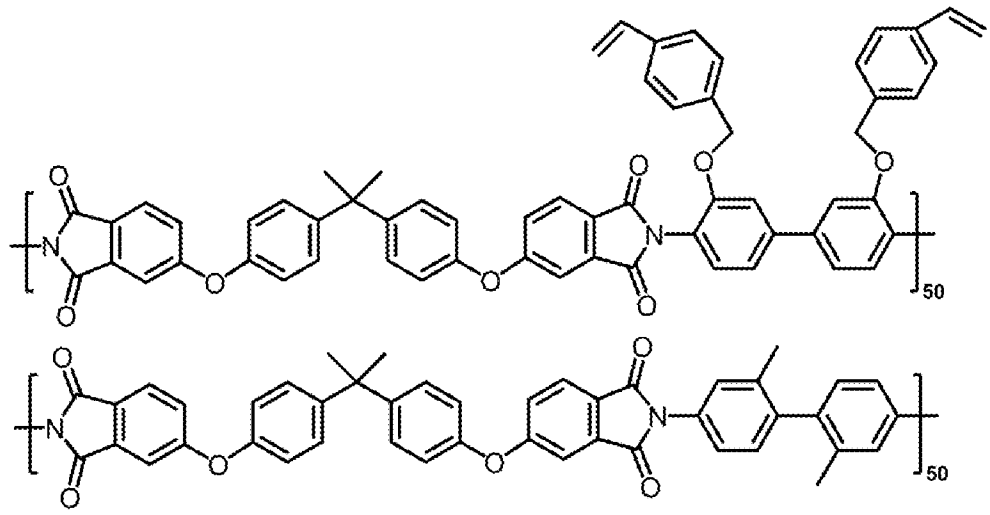
[0345] ＜樹脂の合成＞

〔合成例：ポリマー１の合成〕

２０．８０ｇ（４０ミリモル）の４，４’－（４，４’－イソプロピリデンジフェノキシ）ジフタル酸無水物をＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）７０ｇに溶解した。続いて、３．８１ｇ（１７．６ミリモル）の３，３’－ジヒドロキシベンジジン及び３．７４ｇ（１７．６ミリモル）の２，２’－ジメチルベンジジンを５０ｇのＮＭＰに溶解させ、１０℃～２５℃の温度で１時間かけて滴下し、２５℃で３０分撹拌した後、トルエンを１０ｇ添加し、窒素フローしながら２００℃で４時間反応させ、２５℃まで冷却した。続いて、４－（クロロメチル）スチレン１５．３ｇ（５０ミリモル）、炭酸カリウム１６．６ｇ（１２０ミリモル）、ヨウ化カリウム１．６６ｇ（１２ミリモル）、２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシル　フリーラジカル０．０８ｇを添加し、９５℃で１５時間反応させた後、２５℃に冷却し、テトラヒドロフラン１２０ｇで希釈した。続いて、１．８Ｌのメタノールと０．６Ｌの水の混合液に反応液を滴下させて、１５分撹拌した後、ポリイミド樹脂をろ過した。次に、１Ｌの水で上記樹脂をリスラリーし、ろ過した後、１Ｌのメタノールで再度リスラリーし、ろ過し、減圧下、４０℃で８時間乾燥させた。続いて、上記で乾燥した樹脂をテトラヒドロフラン２５０ｇに溶解し、イオン交換樹脂（ＭＢ－１：オルガノ社製）４０ｇを添加し、４時間撹拌し、イオン交換樹脂をろ過して取り除いた後、２Ｌのメタノールの

中でポリイミド樹脂を沈殿させ、１５分間撹拌した。ポリイミド樹脂を濾過して取得し、減圧下、４５℃で１日間乾燥しポリマー１を得た。ポリマー１は、下記式で表される繰返し単位を有する樹脂である。下記繰返し単位の括弧の添え字は、各繰返し単位の含有モル比を表す。繰返し単位の構造は、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルから決定した。ポリマー１の重量平均分子量は２５，０００、数平均分子量は１０，５００、イミド化率は９９％以上であった。

[化36]



(ポリマー1)

[0346] 〔合成例：ポリマー２の合成〕

－ポリマー２合成用のジアミン２ａの合成－

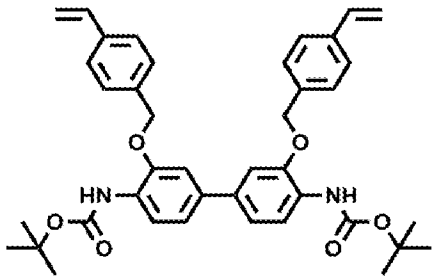
４８．６５ｇ（２２５ミリモル）の３，３’－ジヒドロキシベンジジンとジメチルホルムアミド３７５ｍＬをフラスコ中で混合した。氷冷下、二炭酸ジ－ｔ－ブチル９８．２１ｇ（４５０ミリモル）を滴下した。滴下終了後６０℃の温度で５時間撹拌した。反応終了後、室温まで冷却した後、２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシル　フリーラジカルを３５ｍｇ、ｐ－クロロメチルスチレン６８．６８ｇ（４５０ミリモル）、炭酸カリウム７４．６３ｇ（５４０ミリモル）とヨウ化カリウム８．９６ｇ（５４．０ミリモル）を添加し、６０℃の温度で３時間撹拌した。反応終了後、吸引ろ過操作によりろ過を行い、ろ液を５００ｍＬの水中に滴下した。白色結晶が析出したので吸引ろ過により析出固体を回収した。得られた白色固体はアセ

トン１０００ｍＬを用いて６０℃下で再結晶精製を行った。下記中間体２ｂが１２５ｇ（収率８５．６％）得られた。

２ｂの構造を下記に示す。下記構造であることは^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルから確認した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（BRUKER、AVANCE NEO ４００）：δ(ppm,DMSO-ｄ６)8.04-7.94(ｓ,2H), 7.75-7.64(d,2H), 7.56-7.42(m,8H), 7.27-7.20(d,2H), 7.19-7.12(d,2H), 6.79-6.64(2H), 5.89-5.77(2H), 5.30-5.15(6H), 1.49-1.43(s,18H)

[化37]

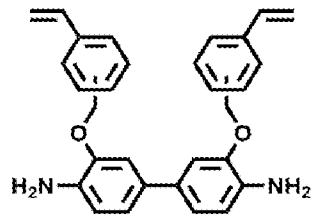


（２ｂ）

[0347] ７５．０ｇ（１１５．６ミリモル）の２ｂと塩化メチレン５００ｍＬを１Ｌのフラスコ中で混合した。室温下でトリフルオロ酢酸１３１．８ｇ（１１５６ミリモル）を添加した後、４０℃の温度で５時間撹拌した。反応終了後、氷冷下でメタノール２５０ｍＬ、次いでトリエチルアミン１１７．０ｇ（１１５６ミリモル）を滴下した。淡黄色の結晶が析出したので吸引ろ過により析出固体を回収した。メタノール７５０ｍＬで懸濁洗浄を行い、（２ａ）４０．５ｇ（収率７３％）を得た。２ａの構造を下記に示す。下記構造であることは^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルから確認した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（BRUKER、AVANCE NEO ４００）：δ(ppm,DMSO-ｄ６)7.53-7.45(ｓ,8H), 7.05-6.98(d,2H), 6.92-6.85(d,2H), 6.79-6.63(4H), 5.89-5.78(d,2H), 5.29-5.22(d,2H), 5.20-5.13(s,4H), 4.92-4.64(4H)

[化38]

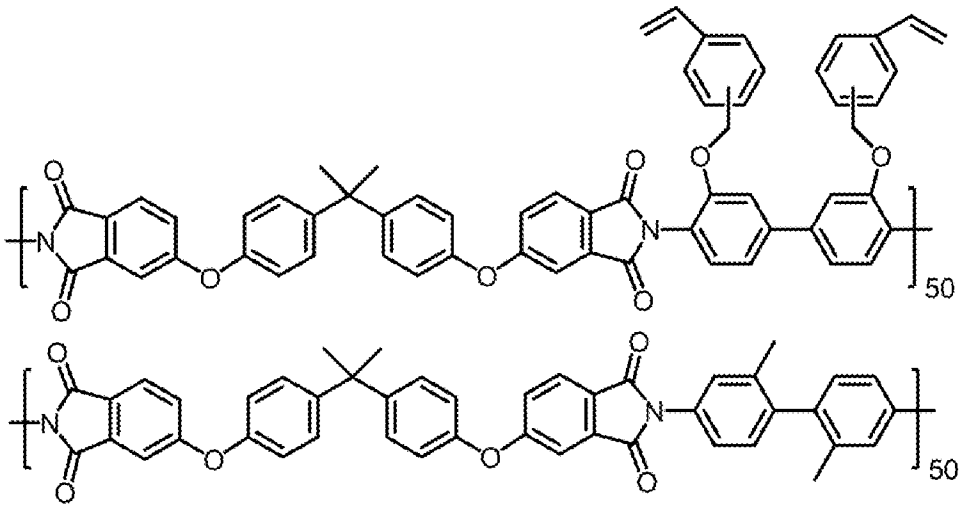


（２ａ）

[0348] －ポリマー２の合成－

３０．０ｇ（５７．６４ミリモル）の４，４’－（４，４’－イソプロピリデンジフェノキシ）ジフタル酸無水物と０．０８ｇの２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシル　フリーラジカルをＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）１２０ｇに溶解し、溶解液を得た。続いて、５．５０ｇ（２５．９ミリモル）の２，２’－ジメチルベンジジン、１１．６２ｇ（２５．９ミリモル）の２ａを１００ｇのＮＭＰに溶解させ、０℃～１０℃の温度で１時間かけて上記溶解液に滴下し、２５℃で６０分撹拌した後、ピリジン１８．２ｇと無水酢酸１４．７ｇを添加し、８０℃で４時間反応させた。反応終了後、２５℃まで冷却し、テトラヒドロフラン２００ｇで希釈した。続いて、２．０Ｌのメタノールと０．５Ｌの水の混合液に反応液を滴下させて、１５分撹拌した後、ポリイミド樹脂をろ過した。次に、１Ｌの水で上記樹脂をリスラリーし、ろ過した後、１Ｌのメタノールで再度リスラリーし、ろ過し、減圧下、４０℃で１０時間乾燥させた。続いて、上記で乾燥した樹脂をテトラヒドロフラン２５０ｇに溶解し、イオン交換樹脂（ＭＢ－１：オルガノ社製）４０ｇを添加し、４時間撹拌し、イオン交換樹脂をろ過して取り除いた後、２Ｌのメタノールの中でポリイミド樹脂を沈殿させ、１５分間撹拌した。ポリイミド樹脂を濾過して取得し、減圧下、４５℃で１日間乾燥しポリマー２を得た。ポリマー２は、下記式で表される繰返し単位を有する樹脂である。下記繰返し単位の括弧の添え字は、各繰返し単位の含有モル比を表す。ポリマー２の重量平均分子量は２５，０００、数平均分子量は１２，５００、イミド化率は９９％以上であった。繰返し単位の構造は、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルから決定した。

[化39]



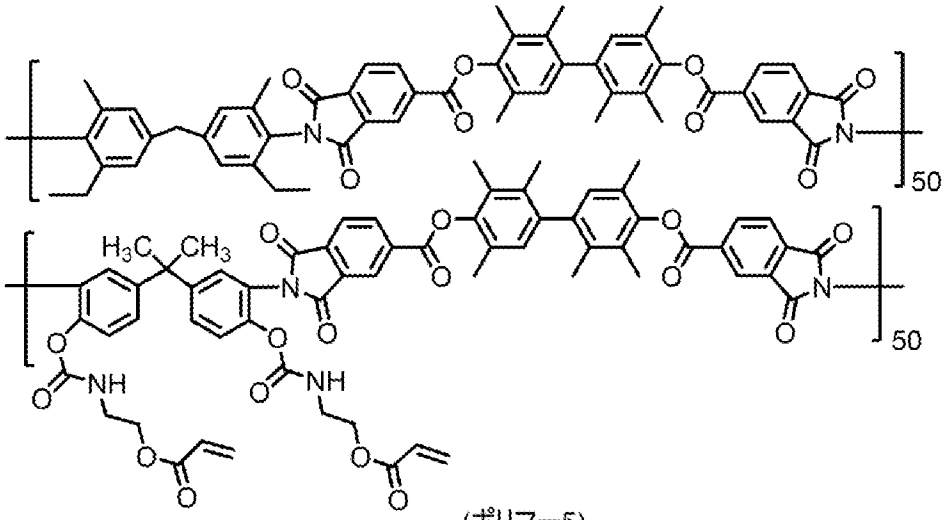
（ポリマー2）

〔合成例：ポリマー５～ポリマー７の合成〕

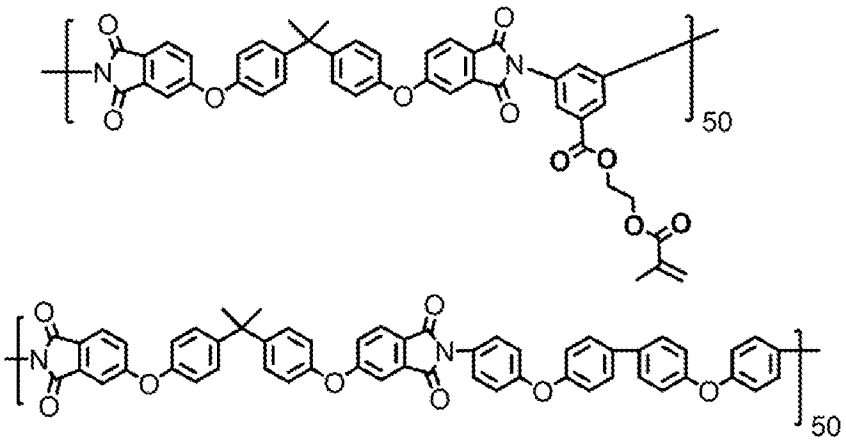
使用する原料を適宜変更した以外は、ポリマー２と同様の方法でポリマー５～ポリマー７を合成した。

ポリマー５～ポリマー７は、それぞれ、下記式で表される繰返し単位を有する樹脂である。各繰返し単位の構造は、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルから決定した。下記構造中、括弧の添え字の記載は各構造の含有モル比を表す。これらの樹脂の重量平均分子量、数平均分子量及びイミド化率は後掲する表に記載した。

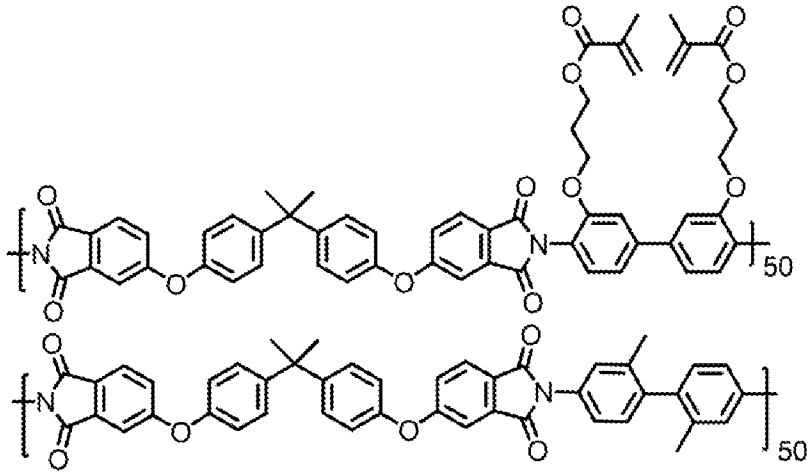
[化40]



(ポリマー5)



(ポリマー6)



(ポリマー7)

[0349]

[表1]

樹脂	重量平均分子量（Ｍｗ）	数平均分子量（Ｍｎ）	イミド化率（%）
ポリマー５	２５，０００	１０，２００	９９%以上
ポリマー６	２５，０００	１２，０００	９９%以上
ポリマー７	２５，０００	１１，５００	９９%以上

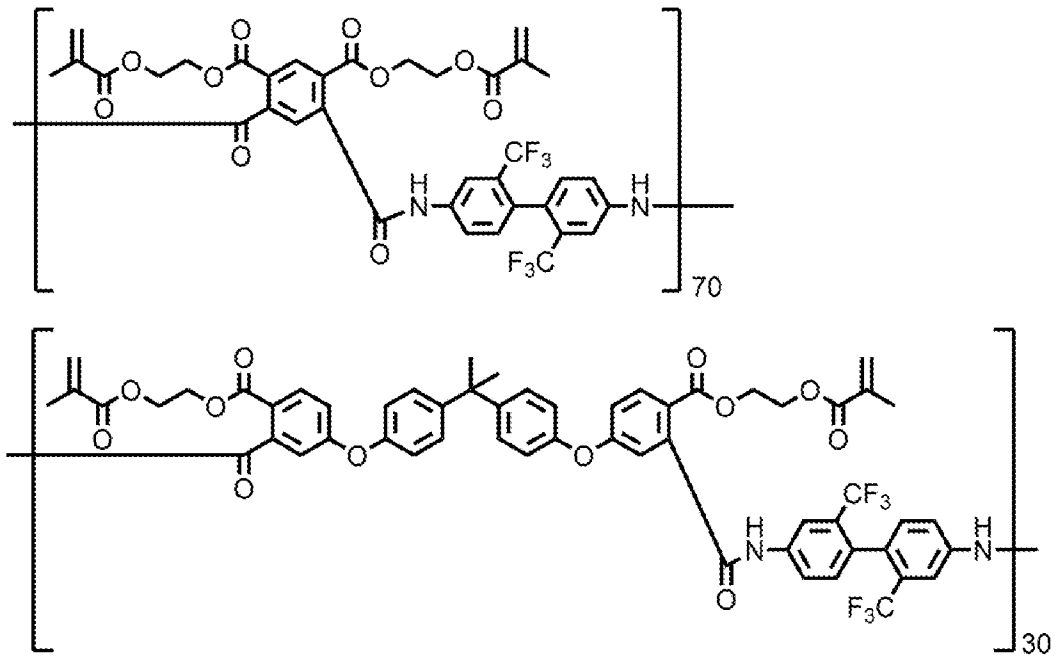
[0350]〔合成例：ポリマー３の合成〕

１０．４ｇ（４７．６ミリモル）のピロメリット酸無水物と、１０．６ｇ（２０．４ミリモル）の４，４’－（４，４’－イソプロピリデンジフェノキシ）ビス（フタル酸無水物）と、１７．８ｇ（１３７ミリモル）の２－ヒドロキシエチルメタクリレートと、０．０５ｇのハイドロキノンと、２２．８ｇ（２８９ミリモル）のピリジンと、７５ｇのダイグライムとを混合し、６０℃の温度で５時間撹拌して、ピロメリット酸無水物及び４，４’－（４，４’－イソプロピリデンジフェノキシ）ビス（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。次いで、混合物を－２０℃まで冷却した後、塩化チオニル　１７．７０ｇ（１４１ミリモル）を９０分かけて滴下し、２時間撹拌し、ピリジニウムヒドロクロリドの白色沈澱が得られた。

次いで、４，４’－ジアミノ－２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ビフェニル　１９．３ｇ（６０．５ミリモル）をＮＭＰ（Ｎ－メチルー２－ピロリドン）　１００ｍＬ中に溶解させたものを、２時間かけて滴下した。次いで、エタノール　１０．０ｇ（２１７ミリモル）を加え、混合物を２時間撹拌した。次いで、４Ｌ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５００ｒｐｍの速度で１５分間撹拌した。ポリイミド前駆体を濾過して取得し、４Ｌの水の中で再度３０分間撹拌し再び濾過した。次いで、得られたポリイミド前駆体を減圧下、４５℃で２日間乾燥しポリイミド前駆体（ポリマー３）を得た。得られたポリイミド前駆体（ポリマー３）の重量平均分子量（Ｍｗ）は２５，０００、数平均分子量（Ｍｎ）は１０，０００であった。ポリイミド前駆体（ポリマー３）は、下記式（ポリマー３）で表される２つの繰返し単位を含む構造であると推測される。下記繰

返し単位の括弧の添え字は、各繰返し単位の含有モル比を表す。ポリマー３の重量平均分子量は２５，０００、数平均分子量は１０，０００、イミド化率は５％未満であった。

[化41]



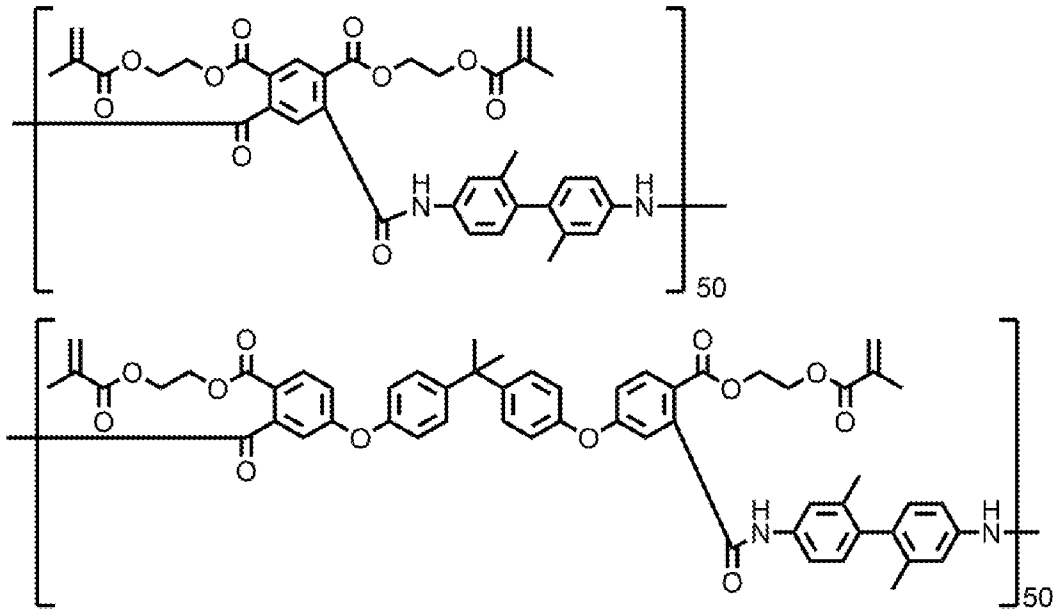
(ポリマー3)

[0351] 〔合成例：ポリマー４の合成〕

７．４３ｇ（３４．０ミリモル）のピロメリット酸無水物と、１７．７ｇ（３４．０ミリモル）の４，４’－（４，４’－イソプロピリデンジフェノキシ）ビス（フタル酸無水物）と、１７．８ｇ（１３７ミリモル）の２－ヒドロキシエチルメタクリレートと、０．０５ｇのハイドロキノンと、２２．８ｇ（２８９ミリモル）のピリジンと、７５ｇのダイグライムとを混合し、６０℃の温度で５時間撹拌して、ピロメリット酸無水物及び４，４’－（４，４’－イソプロピリデンジフェノキシ）ビス（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。次いで、混合物を－２０℃まで冷却した後、塩化チオニル　１７．７０ｇ（１４１ミリモル）を９０分かけて滴下し、２時間撹拌し、ピリジニウムヒドロクロリドの白色沈澱が得られた。

次いで、２，２’－ジメチルベンジジン１２．７ｇ（５９．８ミリモル）をＮＭＰ（Ｎ－メチル－２－ピロリドン）　１００ｍＬ中に溶解させたものを、２時間かけて滴下した。次いで、エタノール　１０．０ｇ（２１７ミリモル）を加え、混合物を２時間撹拌した。次いで、４Ｌ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５００ｒｐｍの速度で１５分間撹拌した。ポリイミド前駆体を濾過して取得し、４Ｌの水の中で再度３０分間撹拌し再び濾過した。次いで、得られたポリイミド前駆体を減圧下、４５℃で２日間乾燥しポリイミド前駆体（ポリマー４）を得た。得られたポリイミド前駆体（ポリマー４）の重量平均分子量（Ｍｗ）は２５，０００、数平均分子量（Ｍｎ）は９，９５０であった。ポリイミド前駆体（ポリマー４）は、下記式（ポリマー４）で表される２つの繰返し単位を含む構造であると推測される。下記繰返し単位の括弧の添え字は、各繰返し単位の含有モル比を表す。ポリマー４の重量平均分子量は２５，０００、数平均分子量は９，９５０、イミド化率は５％未満であった。

[化42]



(ポリマー4)

[0352] 〔合成例：ポリマー８の合成〕

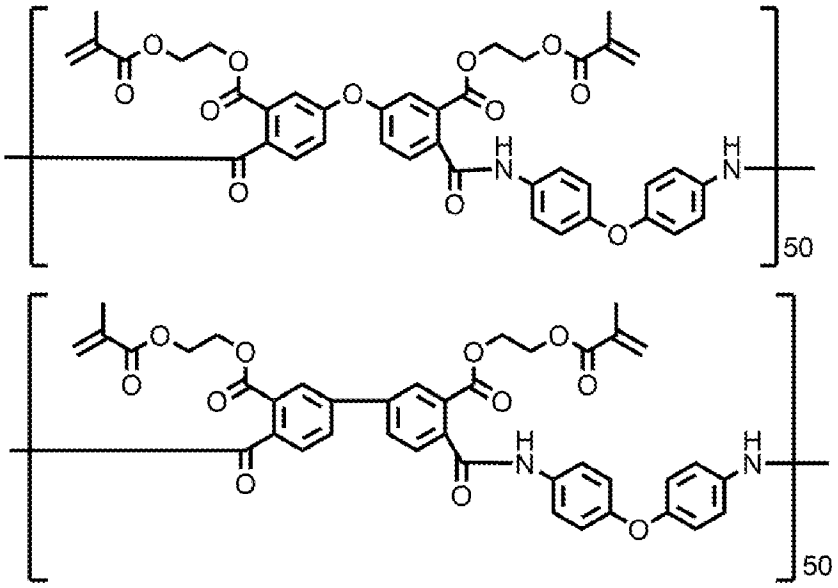
２３．５ｇ（７５．７ミリモル）の４，４’－オキシジフタル酸二無水物

（ＯＤＰＡ）と２２．３ｇ（７５．７ミリモル）のビスフタル酸二無水物（ＢＰＤＡ）をセパラブルフラスコに入れ、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）３９．７ｇとテトラヒドロフラン１３６．８ｇを入れて室温（２５℃）下で撹拌し、撹拌しながらピリジン２４．７ｇを加えて反応混合物を得た。反応による発熱の終了後に室温まで放冷し、１６時間放置した。

次に、氷冷下において、ジシクロヘキシルカルボジイミド（ＤＣＣ）６２．５ｇをテトラヒドロフラン６１．６ｇに溶解した溶液を撹拌しながら４０分かけて反応混合物に加え、続いて２７．６ｇ（１３７．８ミリモル）の４，４’－ジアミノジフェニルエーテル（ＤＡＤＰＥ）をテトラヒドロフラン１１９．７ｇに懸濁したものを撹拌しながら６０分かけて加えた。更に室温で２時間撹拌した後、エタノール７．１７ｇを加えて１時間撹拌し、次に、テトラヒドロフラン１３６．８ｇを加えた。反応混合物に生じた沈殿物をろ過により取り除き、反応液を得た。

得られた反応液を７１６．２ｇのエタノールに加えて粗ポリマーから成る沈殿物を生成した。生成した粗ポリマーを濾別し、テトラヒドロフラン４０３．５ｇに溶解して粗ポリマー溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液を８４７０ｇの水に滴下してポリマーを沈殿させ、得られた沈殿物を濾別した。次いで、得られたポリイミド前駆体を減圧下、４５℃で２日間乾燥しポリイミド前駆体（ポリマー８）を得た。得られたポリイミド前駆体（ポリマー８）の重量平均分子量（Ｍｗ）は２５，３００、数平均分子量（Ｍｎ）は１０，１５０であった。ポリイミド前駆体（ポリマー８）は、下記式（ポリマー８）で表される２つの繰返し単位を含む構造であると推測される。下記繰返し単位の括弧の添え字は、各繰返し単位の含有モル比を表す。ポリマー８の重量平均分子量は２５，０００、数平均分子量は１０，１５０、イミド化率は２０％であった。

[化43]

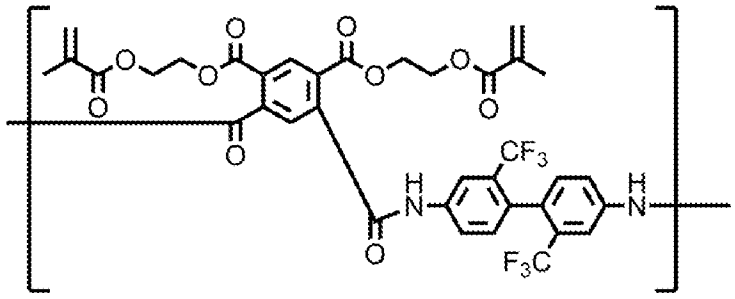


(ポリマー8)

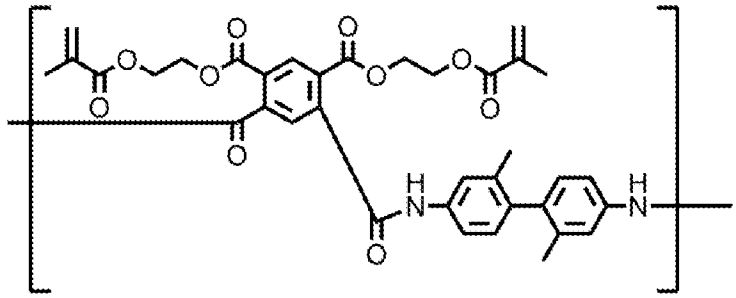
[0353] 〔合成例：ポリマー９～１５の合成〕

使用する原料を適宜変更した以外は、ポリマー３、ポリマー４と同様の方法でポリマー９～１５を合成した。各ポリマーは、それぞれ、下記式で表される繰返し単位を有する樹脂である。各繰返し単位の構造は、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルから決定した。下記構造中、括弧の添え字の記載は各構造の含有モル比を表す。

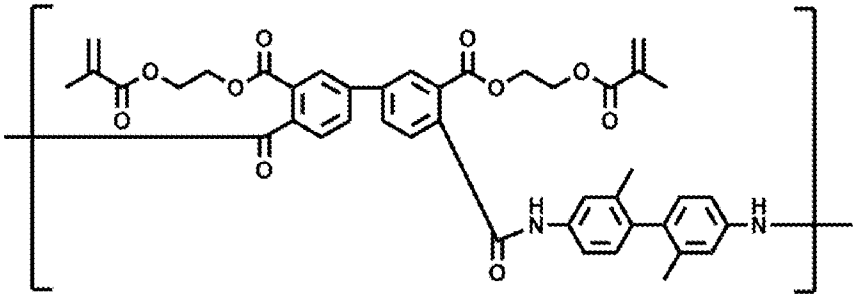
[化44]



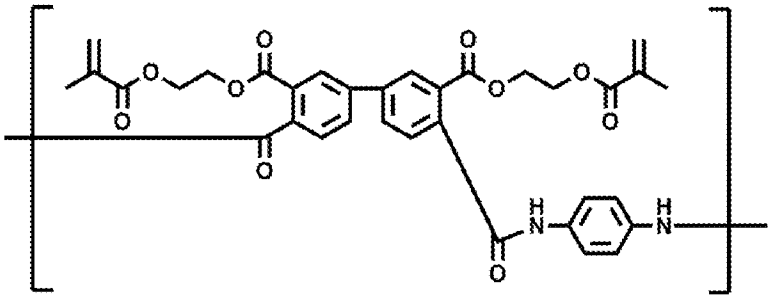
(ポリマー9)



(ポリマー10)

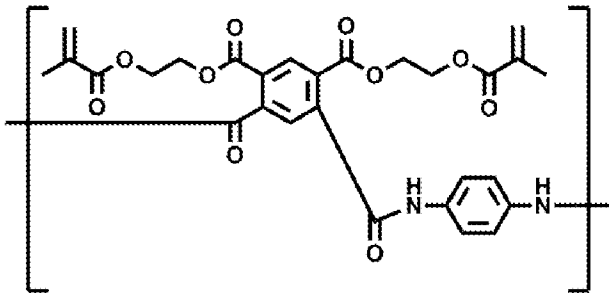


(ポリマー11)

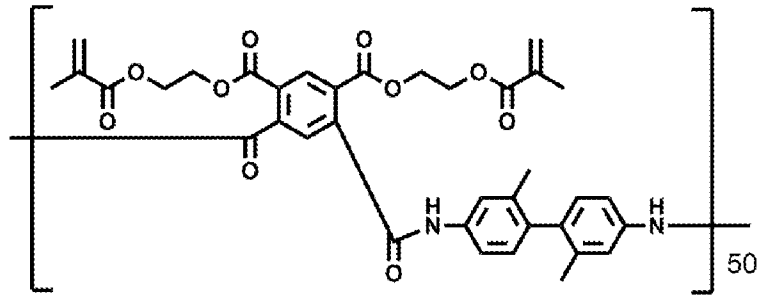


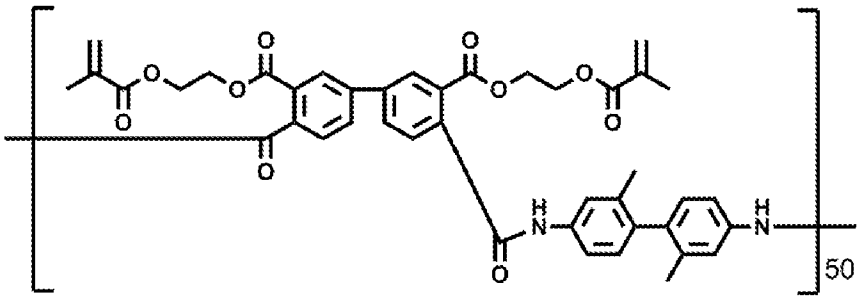
(ポリマー12)

[化45]



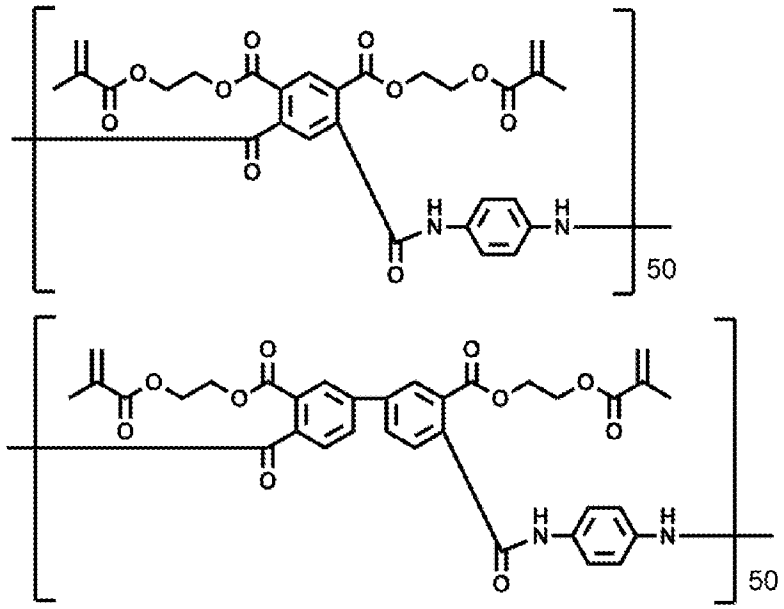
(ポリマー13)





(ポリマー14)

[化46]



(ポリマー15)

[表2]

樹脂	重量平均分子量(Mw)	数平均分子量(Mn)	ｲﾐﾄﾞ化率(%)
ポリマー9	25,000	10,000	2
ポリマー10	25,000	10,000	0
ポリマー11	25,000	10,500	10
ポリマー12	25,000	10,500	10
ポリマー13	25,000	10,000	2
ポリマー14	25,000	11,000	20
ポリマー15	25,000	12,500	15

[0354] ＜実施例＞

各実施例において、それぞれ、下記表に記載の成分を混合し、各絶縁パターンＡ形成用組成物を得た。

具体的には、表に記載の各成分の含有量は、表の各欄の「質量部」の欄に記載の量（質量部）とした。

得られた絶縁パターンＡ形成用組成物及び比較用組成物を、細孔の幅が０．４５μｍのポリプロピレン製フィルターを用いて加圧ろ過した。

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

[0355]

[表3]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
ポリマー	名称	ポリマー1	ポリマー1	ポリマー1	ポリマー2	ポリマー3	ポリマー4	ポリマー4	ポリマー5	ポリマー6	ポリマー7	ポリマー9	ポリマー10	ポリマー11	ポリマー12
	質量部	75.16	75.16	73.16	75.16	75.16	75.16	75.16	75.16	75.16	75.16	75.16	75.16	75.16	75.16
重合性化合物	名称	重合性化合物2	重合性化合物2	重合性化合物1	重合性化合物2	重合性化合物2	重合性化合物1	重合性化合物2	重合性化合物1	重合性化合物2	重合性化合物2	重合性化合物1	重合性化合物2	重合性化合物2	重合性化合物1
	質量部	18.50	18.50	18.50	18.50	18.50	18.50	18.50	18.50	18.50	18.50	18.50	18.50	18.50	18.50
重合開始剤	名称	重合開始剤1	重合開始剤1	重合開始剤1	重合開始剤1	重合開始剤1	重合開始剤1	重合開始剤1	重合開始剤1	重合開始剤1	重合開始剤1	重合開始剤1	重合開始剤1	重合開始剤1	重合開始剤1
	質量部	4.31	4.31	4.31	4.31	4.31	4.31	4.31	4.31	4.31	4.31	4.31	4.31	4.31	4.31
	名称	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	質量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	名称	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	質量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
マイグレーション抑制剤	名称	マイグレーション抑制剤1	マイグレーション抑制剤1	マイグレーション抑制剤1	マイグレーション抑制剤1	マイグレーション抑制剤1	マイグレーション抑制剤1	マイグレーション抑制剤1	マイグレーション抑制剤1	マイグレーション抑制剤1	マイグレーション抑制剤1	マイグレーション抑制剤1	マイグレーション抑制剤1	マイグレーション抑制剤1	マイグレーション抑制剤1
	質量部	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
金属接着性改良剤	名称	金属接着性改良剤1	金属接着性改良剤1	金属接着性改良剤1	金属接着性改良剤1	金属接着性改良剤1	金属接着性改良剤1	金属接着性改良剤1	金属接着性改良剤1	金属接着性改良剤1	金属接着性改良剤1	金属接着性改良剤1	金属接着性改良剤1	金属接着性改良剤1	金属接着性改良剤1
	質量部	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64
光吸収剤	名称	-	-	光吸収剤1	-	光吸収剤1	-	-	-	光吸収剤1	-	-	-	-	光吸収剤1
	質量部	-	-	2.00	-	2.00	-	-	-	2.00	-	-	-	-	2.00
有機チタン化合物	名称	有機チタン化合物1	-	-	-	-	有機チタン化合物1	有機チタン化合物1	有機チタン化合物1	有機チタン化合物1	有機チタン化合物1	有機チタン化合物1	-	有機チタン化合物1	有機チタン化合物1
	質量部	2.00	-	-	-	-	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	-	2.00	2.00
重合禁止剤	名称	重合禁止剤1	重合禁止剤1	重合禁止剤1	重合禁止剤1	重合禁止剤1	重合禁止剤1	重合禁止剤1	重合禁止剤1	重合禁止剤1	重合禁止剤1	重合禁止剤1	重合禁止剤1	重合禁止剤1	重合禁止剤1
	質量部	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
塩基発生剤	名称	-	塩基発生剤1	-	-	塩基発生剤1	-	塩基発生剤1	塩基発生剤1	塩基発生剤1	-	塩基発生剤1	-	-	-
	質量部	-	2.04	-	-	2.04	-	2.04	2.04	2.04	-	2.04	-	-	-
溶剤	名称	溶剤1	溶剤2	溶剤1	溶剤1	溶剤1	溶剤1	溶剤1	溶剤1	溶剤1	溶剤1	溶剤1	溶剤1	溶剤1	溶剤1
	質量部	160.00	200.00	160.00	160.00	160.00	160.00	160.00	160.00	160.00	160.00	160.00	160.00	160.00	160.00
	名称	溶剤3	-	溶剤3	溶剤3	溶剤3	溶剤3	溶剤3	溶剤3	溶剤3	溶剤3	溶剤3	溶剤3	溶剤3	溶剤3
	質量部	40.00	-	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00

[0356]

[表4]

			実施例15	実施例16	実施例17	比較例1
		名称	ポリマー13	ポリマー14	ポリマー15	ポリマー8
ポリマー		質量部	75.16	75.16	75.16	75.16
重合性化合物		名称	重合性化合物2	重合性化合物1	重合性化合物1	重合性化合物1
		質量部	18.50	18.50	18.50	18.50
重合開始剤		名称	重合開始剤1	重合開始剤1	重合開始剤1	重合開始剤2
		質量部	4.31	4.31	4.31	2.20
		名称	-	-	-	重合開始剤3
		質量部	-	-	-	1.50
		名称	-	-	-	重合開始剤4
		質量部	-	-	-	1.50
マイグレーション抑制剤		名称	マイグレーション抑制剤1	マイグレーション抑制剤1	マイグレーション抑制剤1	マイグレーション抑制剤1
		質量部	0.27	0.27	0.27	0.27
金属接着性改良剤		名称	金属接着性改良剤1	金属接着性改良剤1	金属接着性改良剤1	金属接着性改良剤1
		質量部	1.64	1.64	1.64	1.64
光吸収剤		名称	-	-	光吸収剤1	-
		質量部	-	-	-	-
有機チタン化合物		名称	-	有機チタン化合物1	有機チタン化合物1	-
		質量部	-	2.00	2.00	-
重合禁止剤		名称	重合禁止剤1	重合禁止剤1	重合禁止剤1	重合禁止剤1
		質量部	0.11	0.11	0.11	0.11
塩基発生剤		名称	塩基発生剤1	塩基発生剤1	-	-
		質量部	2.04	2.04	-	-
溶剤		名称	溶剤1	溶剤1	溶剤1	溶剤1
		質量部	160.00	160.00	160.00	160.00
		名称	溶剤3	溶剤3	溶剤3	溶剤3
		質量部	40.00	40.00	40.00	40.00

[0357] 表に記載した各成分の詳細は下記の通りである。

[0358] 〔ポリマー（樹脂）〕

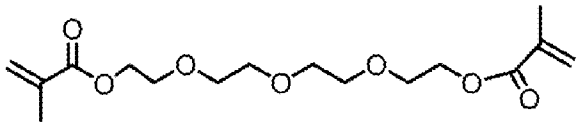
・ポリマー１～８：上記で合成したポリマー１～８

[0359] 〔重合性化合物〕

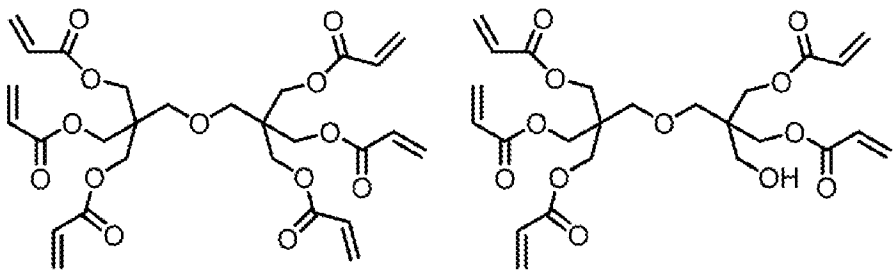
・重合性化合物１：下記構造の化合物

・重合性化合物２：下記構造の化合物（下記構造中、数字は各構造の含有モル比を表す。）

[化47]



重合性化合物1



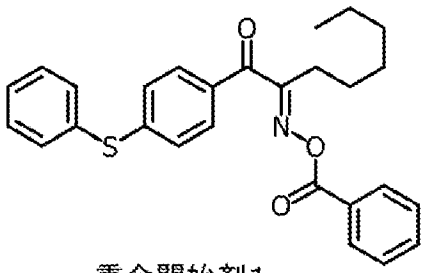
70 30

重合性化合物2

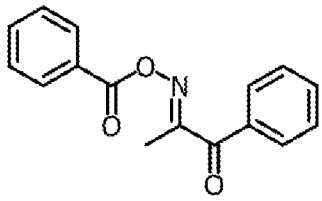
[0360] 〔重合開始剤〕

・重合開始剤１～４：下記構造の化合物

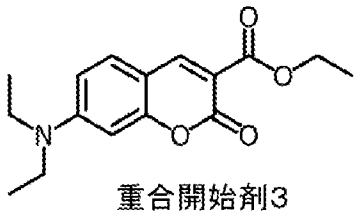
[化48]



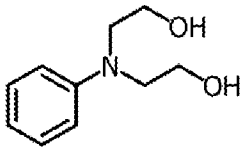
重合開始剤1



重合開始剤2



重合開始剤3

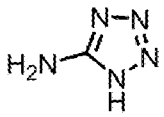


重合開始剤4

[0361] 〔マイグレーション抑制剤〕

・マイグレーション抑制剤１：下記構造の化合物

[化49]

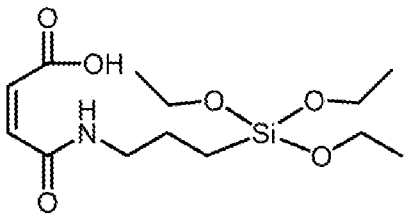


マイグレーション抑制剤1

[0362] 〔金属接着性改良剤〕

・金属接着性改良剤１：下記構造の化合物

[化50]

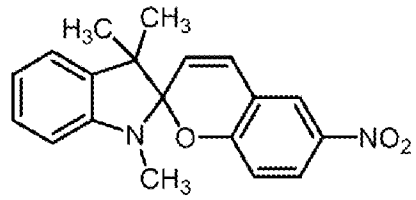


金属接着性改良剤1

[0363] 〔光吸収剤〕

・光吸収剤１：下記構造の化合物

[化51]

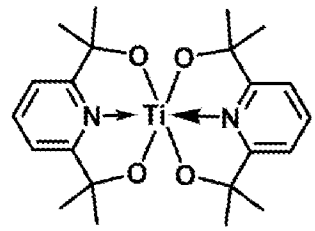


光吸収剤1

[0364] 〔有機チタン化合物〕

有機チタン化合物１：下記構造の化合物

[化52]



有機チタン化合物1

[0365] 〔重合禁止剤〕

・重合禁止剤１：下記構造の化合物

[化53]

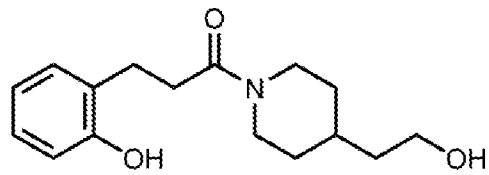


重合禁止剤1

[0366] 〔塩基発生剤〕

・塩基発生剤１：下記構造の化合物

[化54]



塩基発生剤1

[0367] 〔溶剤〕

溶剤１：ＧＢＬ（γ－ブチロラクトン）

溶剤２：ＮＭＰ（Ｎ－メチル－２－ピロリドン）

溶剤３：ＤＭＳＯ（ジメチルスルホキシド）

[0368]＜評価＞

〔質量減少率の評価〕

各実施例において、それぞれ、樹脂組成物をスピンコート法でシリコンウエハ上に適用して樹脂組成物層を形成した。得られた樹脂組成物層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分間乾燥した。得られた樹脂組成物層の全面に対して、ステッパー（Ｎｉｋｏｎ　ＮＳＲ　２００５　ｉ９Ｃ）を用いて、５００ｍＪ／ｃｍ^{2}の露光エネルギーでｉ線露光した。上記露光後、シクロペンタノンを現像液として６０秒間現像し、ＰＧＭＥＡを用いて３０秒間リンスした。

上記リンス後の樹脂組成物層（樹脂層）を、窒素雰囲気下で、１０℃／分の昇温速度で昇温し、２３０℃に達した後、３時間加熱した。硬化後の樹脂層（硬化物）を４．９質量％フッ化水素酸水溶液に浸漬し、シリコンウエハから硬化物を剥離した。上記で剥離した膜をアルミパンに１～５ｍｇ秤り入れ、NETZSCH Japan（株）製のＴＧ－ＤＴＡ２５００を用いて下記条件で質量減少率を測定した。

－測定条件－

窒素雰囲気下において、下記（１）～（２）の順で温度条件を変化させ、（１）の前の質量（質量Ａ）と、（２）の後の質量（質量Ｂ）を測定し、下記式により質量減少率を算出した。

（１）２５℃から２５０℃まで、１０℃／分の速度で昇温して２５０℃で１時間維持する

（２）２５℃まで冷却する

質量減少率（％）＝（１－質量Ｂ／質量Ａ）×１００

評価は下記評価基準に従って行い、評価結果は表の「質量減少率」の欄に記載した。

－評価基準－

Ａ：質量減少率が５％未満であった。

Ｂ：質量減少率が５％以上７．５％以下であった。

Ｃ：質量減少率が７．５％を超え１０％以下であった。

Ｄ：質量減少率が１０％を超えた。

[0369]〔長期信頼性の評価〕

シリコン基板上に銅薄膜をスパッタし、既知の方法にてフォトリソグラフィーを行って銅配線パターンを形成したのち、表２に記載の組成物をスピンコーターを用いて上記銅配線パターン上に塗布、１００℃５分で乾燥させたのち、２５０℃１時間焼成を行い、信頼性評価用テストピースを作成した。本テストピースの銅配線パターンはライン１０μｍ、スペース１０μｍからなるライン＆スペースパターンであり、銅配線の厚みは１μｍであった。本テストピースの銅端子部分に印可電圧５Ｖの電圧をかけ、１００時間後の導通状態を評価した。

－評価基準－

４：試験に投入したテストピース１０片のうち、導通不良が１片もなかった。

３：試験に投入したテストピース１０片のうち、１片が導通不良となった。

２：試験に投入したテストピース１０片のうち、２～３片が導通不良となった。

１：試験に投入したテストピース１０片のうち、導通不良が４片以上あった。

[0370]

[表5]

	質量減少率	長期信頼性
実施例１	Ａ	４
実施例２	Ａ	４
実施例３	Ａ	４
実施例４	Ａ	３
実施例５	Ｂ	３
実施例６	Ｂ	４
実施例７	Ｂ	３
実施例８	Ａ	４
実施例９	Ａ	４
実施例１０	Ａ	４
実施例１１	Ｂ	４
実施例１２	Ａ	４
実施例１３	Ｂ	３
実施例１４	Ｂ	４
実施例１５	Ａ	３
実施例１６	Ｂ	３
実施例１７	Ａ	４
比較例１	Ｄ	１

符号の説明

[0371] １０　積層体

１２　封止層

１４　再配線層Ａ

１６　再配線層Ｂ

１８　回路を有する部材

２０　回路

２２　半導体部材

２４　封止材

２６　導電性貫通ビア

２８　接続部材Ａ

３０　接続部材Ｂ

３２　他の機能性ダイ

３４　回路部材

５０　積層体

６２　キャリアウエハ

６４　第２のキャリアウエハ

６６　第３のキャリアウエハ

１０２　接続部材Ａ

１０４　絶縁パターンＡ

１０６　バリア層

１０８　導電パターンＡ

１１０　はんだ部材

１１２　ピラー

請求の範囲

[請求項1] 回路を有する部材と封止材とを含む封止層と、

前記封止層の一方の面に接する、前記部材の回路と接続する再配線層Ａと、

前記封止層の他方の面に接する、前記部材の回路と直接接続しない再配線層Ｂとを備え、

前記再配線層Ａ及び再配線層Ｂが他の部材と電気的に接続可能に形成されており、

前記再配線層Ａは、絶縁パターンＡと、前記絶縁パターンＡのパターン間に存在する導電パターンＡとを含み、

前記再配線層Ｂは、絶縁パターンＢと、前記絶縁パターンＢのパターン間に存在する導電パターンＢとを含み、

前記絶縁パターンＡは、２３０℃、３時間で硬化した際の硬化物を２５０℃で１時間保持した際の質量減少率が１０％以下である組成物からなる

積層体。

[請求項2] 前記回路を有する部材が機能性ダイである、請求項１に記載の積層体。

[請求項3] 更に、前記再配線層Ａと電気的に接続する機能性ダイを備える、請求項２に記載の積層体。

[請求項4] 前記回路を有する部材が配線層であり、前記再配線層Ａと電気的に接続する半導体デバイスを２つ以上更に備える、請求項１に記載の積層体。

[請求項5] 前記再配線層Ｂと接続する回路部材であって、配線及び絶縁層を含む回路部材を更に備える、請求項１～４のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項6] 前記再配線層Ａと再配線層Ｂとが配線を介して接続されている、請求項１～４のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項7] 前記再配線層Ａが前記絶縁パターンＡ及び前記導電パターンＡを含んでなる層を２層以上含む、請求項１～４のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項8] 前記導電パターンＡがラインパターンを含み、前記ラインパターンの最小線幅が０．１～１０μｍである、請求項１～４のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項9] 前記再配線層Ａの厚さが１～１００μｍである、請求項１～４のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項10] 前記導電パターンＡの少なくとも一部に、バリア層を有する、請求項１～４のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項11] 前記再配線層Ａの前記封止層と接する面とは異なる面に、接続部材Ａを更に含む、請求項１～４のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項12] 前記接続部材Ａが略球欠状である、請求項１１に記載の積層体。

[請求項13] 前記接続部材Ａの高さが５０μｍ以下である、請求項１２に記載の積層体。

[請求項14] 前記接続部材Ａが略柱状である、請求項１１に記載の積層体。

[請求項15] 前記接続部材Ａの高さが２０μｍ以下である、請求項１４に記載の積層体。

[請求項16] 前記接続部材Ａが、平均径５μｍ以下のボンディングパット構造を含む、請求項１１に記載の積層体。

[請求項17] 回路を有する部材を封止材に埋め込み、一方の面に前記部材の回路が露出し、他方の面に前記部材の回路が露出しない封止層を形成する封止層形成工程、

前記封止層の前記回路が露出した面に、絶縁パターンＡと、絶縁パターンＡのパターン間に存在する導電パターンＡとを含む再配線層Ａを形成する再配線層Ａ形成工程、及び、

前記封止層の前記回路が露出しない面に、絶縁パターンＢと、絶縁パターンＢのパターン間に存在する導電パターンＢとを含む再配線層

Ｂを形成する再配線層Ｂ形成工程、を含み

前記絶縁パターンＡを、２５０℃で１時間保持した際の質量減少率が１０％以下である

積層体の製造方法。

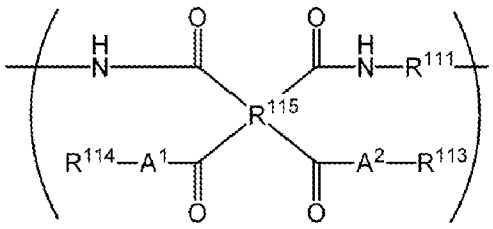
[請求項18] 前記回路を有する部材が機能性ダイである、請求項１７に記載の積層体の製造方法。

[請求項19] 前記回路を有する部材が配線層であり、前記再配線層Ａと、２つ以上の機能性ダイを接合する工程を更に含む、請求項１７に記載の積層体の製造方法。

[請求項20] 前記再配線層Ａ形成工程が、絶縁パターンＡ形成用組成物を封止材上に適用して膜を形成することを含む、請求項１７に記載の積層体の製造方法。

[請求項21] 前記絶縁パターンＡ形成用組成物が、式（２）で表される繰返し単位、及び、式（４）で表される繰返し単位からなる群より選ばれた少なくとも１種の繰返し単位を有する樹脂を含む、請求項２０に記載の積層体の製造方法。

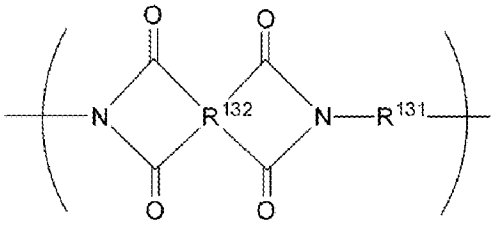
[化1]



(2)

式（２）中、Ａ[1]及びＡ[2]は、それぞれ独立に、酸素原子又は－ＮＲ[z]－を表し、Ｒ[111]は、２価の有機基を表し、Ｒ[115]は、４価の有機基を表し、Ｒ[113]及びＲ[114]は、それぞれ独立に、水素原子又は１価の有機基を表し、Ｒ[z]は水素原子又は１価の有機基を表す。

[化2]



(4)

式（４）中、Ｒ^{131}は、２価の有機基を表し、Ｒ^{132}は、４価の有機基を表す。

[請求項22] 前記絶縁パターンＡ形成用組成物が、γ－ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、及び、Ｎ－メチル－２－ピロリドンから少なくとも１種以上の溶剤を含む、請求項２０又は２１に記載の積層体の製造方法。

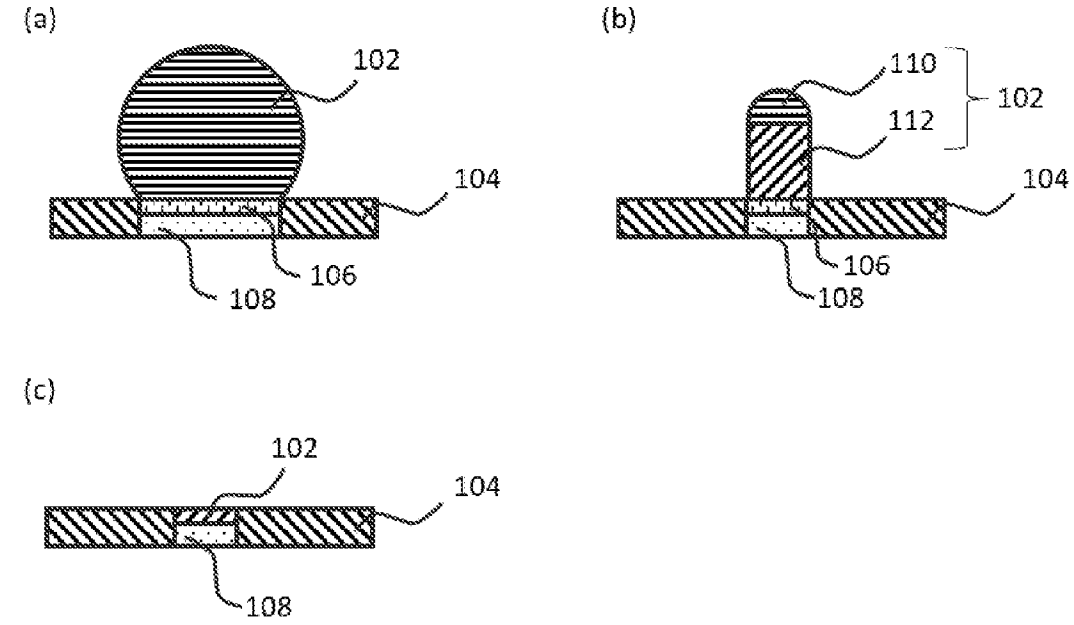
[請求項23] 前記絶縁パターンＡ形成用組成物が、重合性化合物を更に含む、請求項２０又は２１に記載の積層体の製造方法。

[請求項24] 前記重合性化合物が、エチレン性不飽和結合を２個以上有する化合物を含む、請求項２３に記載の積層体の製造方法。

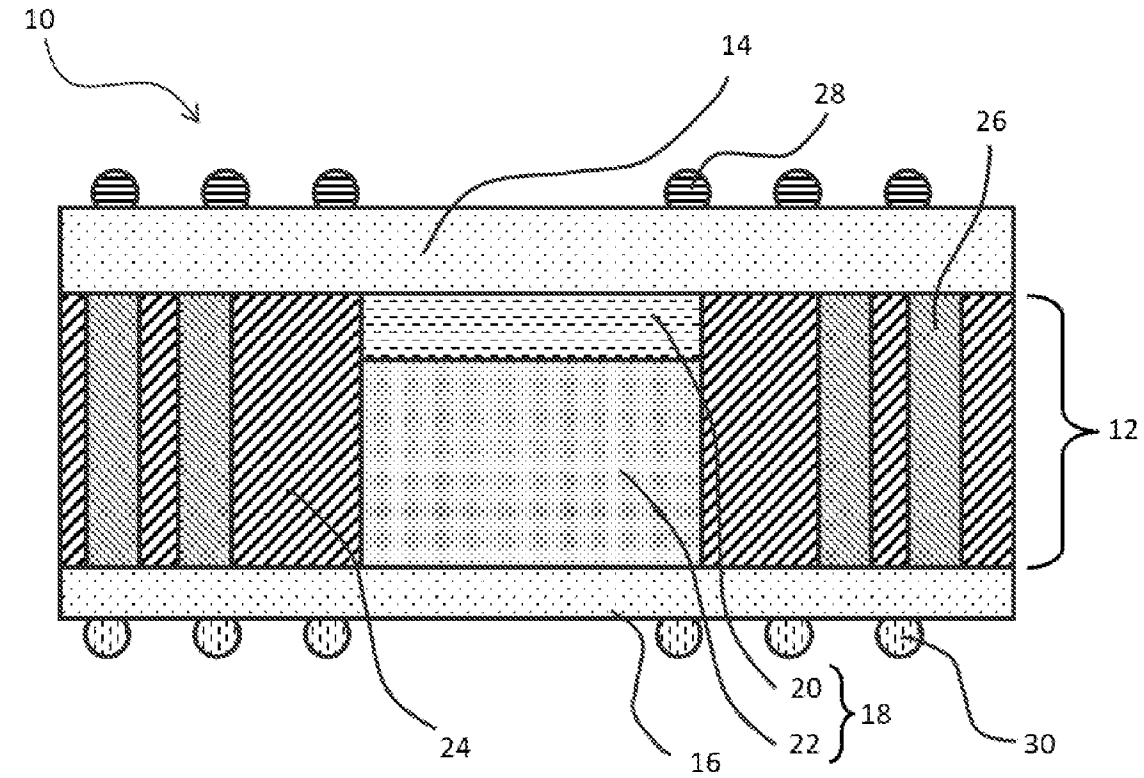
[請求項25] 前記絶縁パターンＡ形成用組成物が、光重合開始剤を更に含む、請求項２０又は２１に記載の積層体の製造方法。

[請求項26] 前記光重合開始剤が、オキシム化合物を含む、請求項２５に記載の積層体の製造方法。

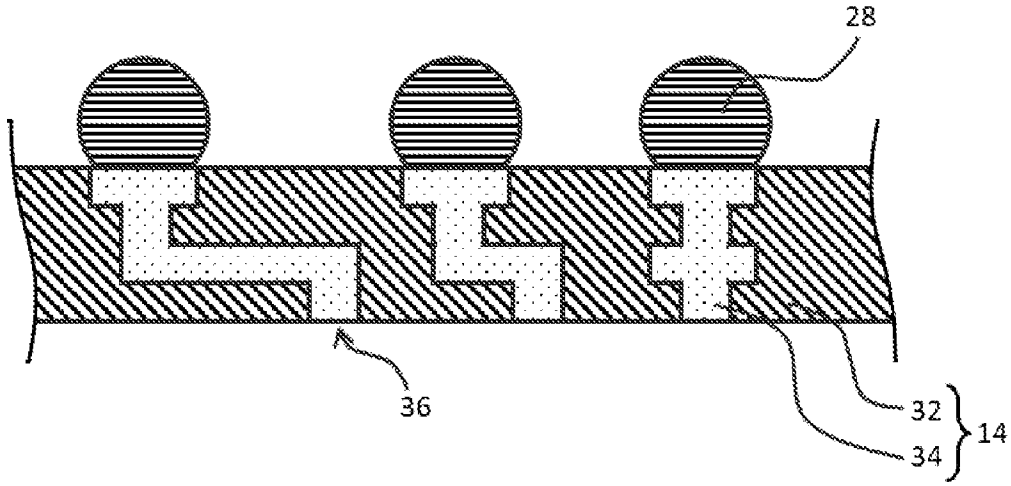
[図1]


(a)
102
104
106
108
(b)
110
112
102
104
106
108
(c)
102
104
108

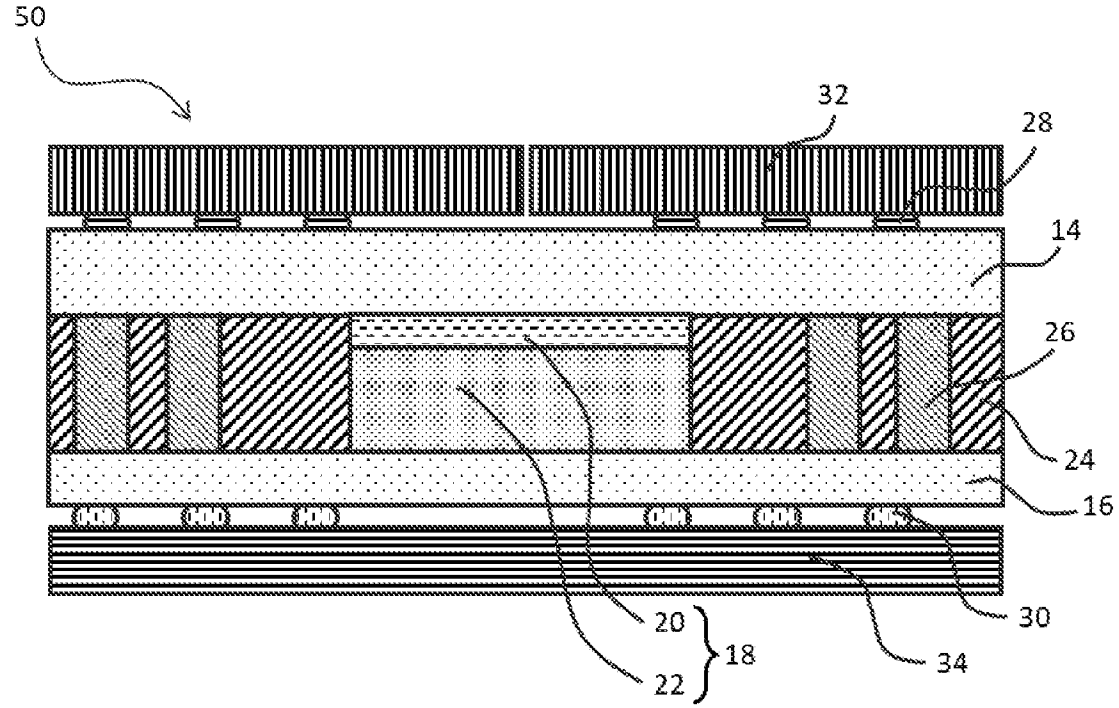
[図2]


10
14
28
26
12
24
16
20
22
18
30

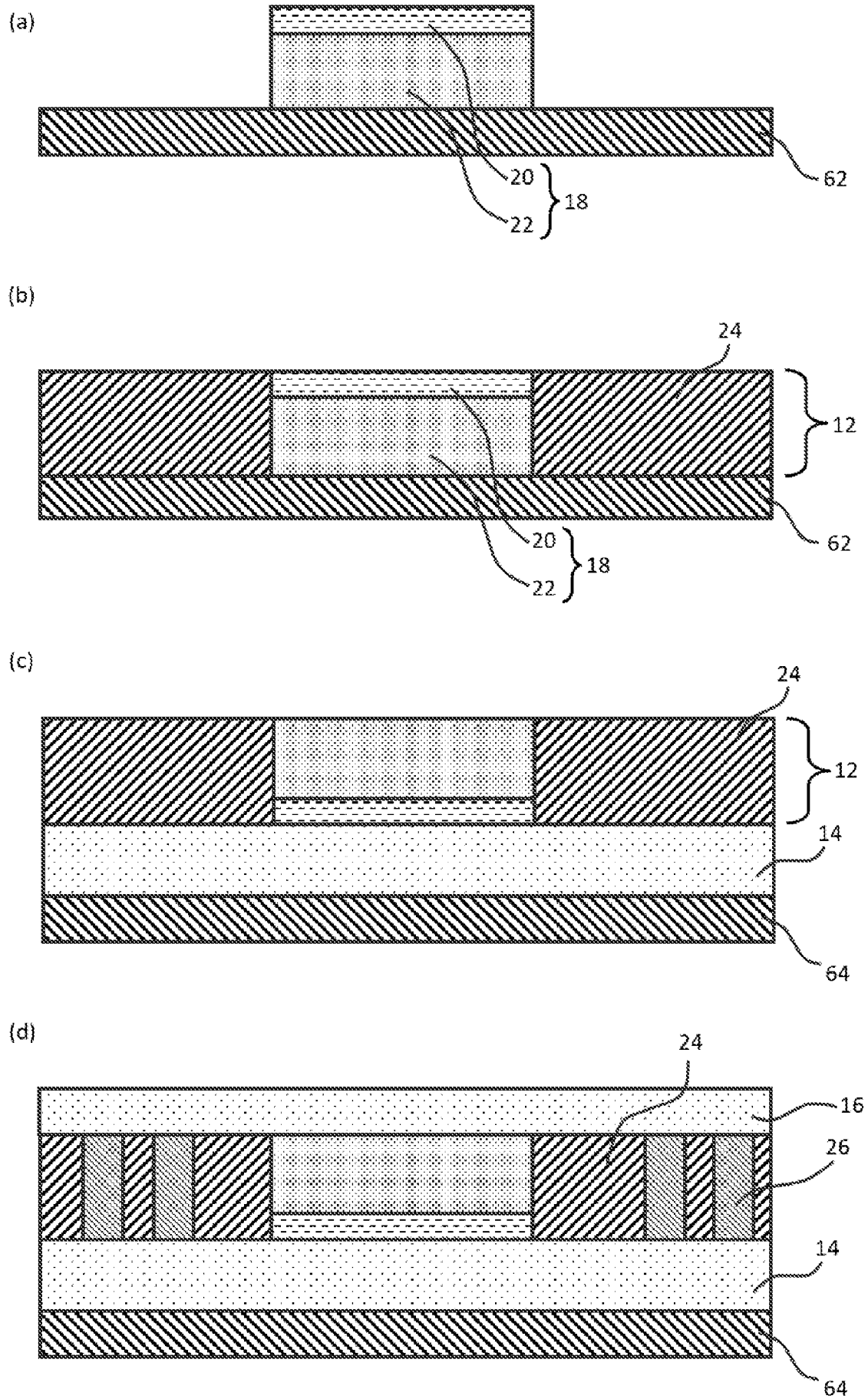
[図3]



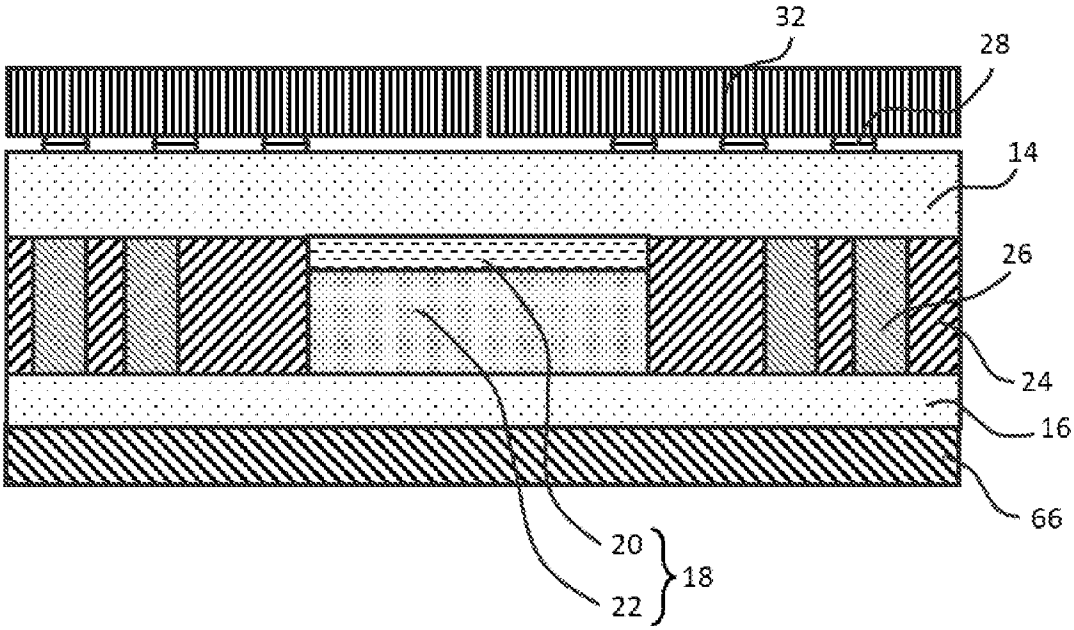
[図4]



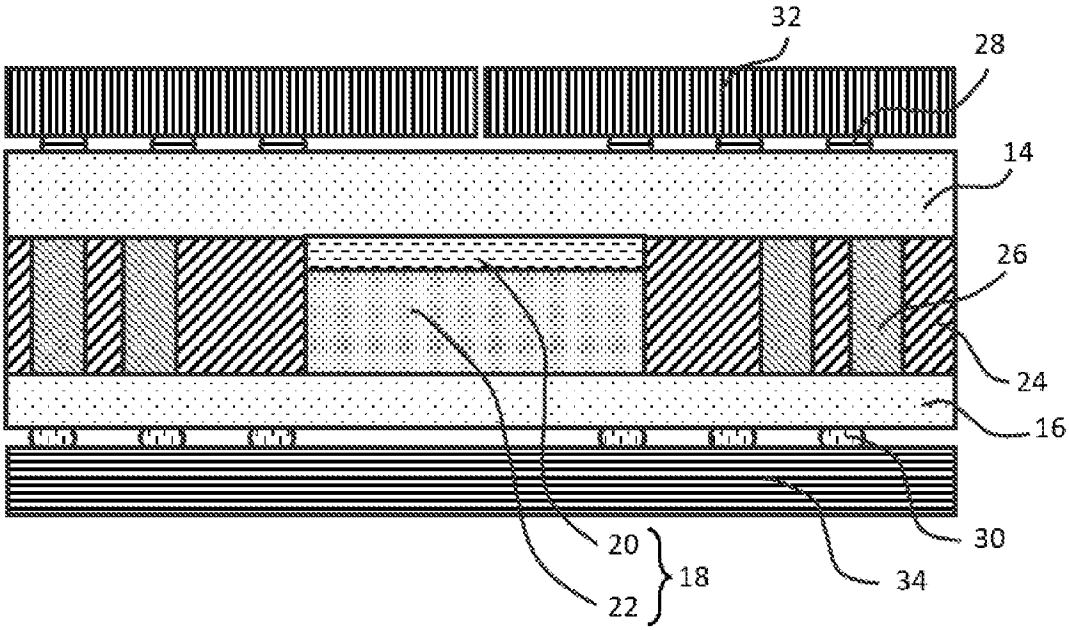
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/033166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 23/12(2006.01)i; ***B32B 7/025***(2019.01)i; ***C08G 73/10***(2006.01)i; ***G03F 7/004***(2006.01)i; ***G03F 7/027***(2006.01)i; ***G03F 7/031***(2006.01)i; ***H01L 25/04***(2023.01)i; ***H01L 25/07***(2006.01)i; ***H01L 25/18***(2023.01)i; ***H01L 25/065***(2023.01)i; ***H05K 3/00***(2006.01)i

FI: H01L23/12 501P; G03F7/027 514; G03F7/004 501; G03F7/027 502; G03F7/031; C08G73/10; H01L25/04 Z; H01L25/08 Y; H05K3/00 W; B32B7/025

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)

H01L23/12; B32B7/025; C08G73/10; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/031; H01L25/04; H01L25/07; H01L25/18; H01L25/065; H05K3/00

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-110201 A (RENESAS ELECTRONICS CORPORATION) 04 July 2019 (2019-07-04) paragraphs [0030]-[0038], fig. 4, 5	1-26
A	US 2023/0207544 A1 (ADVANCED MICRO DEVICES, INC.) 29 June 2023 (2023-06-29) paragraphs [0021]-[0028], fig. 1A	1-26
A	WO 2023/008049 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 02 February 2023 (2023-02-02) paragraphs [0383]-[0425], table 2	1-26
A	WO 2020/116238 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 11 June 2020 (2020-06-11) paragraph [0185]	1-26
A	JP 2023-124872 A (FUJIFILM CORPORATION) 06 September 2023 (2023-09-06) paragraphs [0414], [0427]	1-26

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 November 2024	**03 December 2024**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/033166

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-110201 A	04 July 2019	US 2019/0189601 A1 paragraphs [0044]-[0052], fig. 4, 5 EP 3499568 A1 CN 109935573 A CN 209447791 U	
US 2023/0207544 A1	29 June 2023	WO 2023/121843 A1 CN 118435716 A	
WO 2023/008049 A1	02 February 2023	CN 117730280 A KR 10-2024-0027107 A	
WO 2020/116238 A1	11 June 2020	US 2021/0302836 A1 paragraph [0467] EP 3893054 A1 CN 113168093 A KR 10-2021-0090205 A	
JP 2023-124872 A	06 September 2023	WO 2023/008090 A1 paragraphs [0414], [0427] CN 117751326 A KR 10-2024-0028462 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/033166

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L 23/12(2006.01)i; B32B 7/025(2019.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; G03F 7/031(2006.01)i; H01L 25/04(2023.01)i; H01L 25/07(2006.01)i; H01L 25/18(2023.01)i; H01L 25/065(2023.01)i; H05K 3/00(2006.01)i
FI: H01L23/12 501P; G03F7/027 514; G03F7/004 501; G03F7/027 502; G03F7/031; C08G73/10; H01L25/04 Z; H01L25/08 Y; H05K3/00 W; B32B7/025

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））

H01L23/12; B32B7/025; C08G73/10; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/031; H01L25/04; H01L25/07; H01L25/18; H01L25/065; H05K3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

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

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
A	JP 2019-110201 A (ルネサスエレクトロニクス株式会社) 04.07.2019 (2019-07-04) 【００３０】－【００３８】，図４，５	1-26
A	US 2023/0207544 A1 (ADVANCED MICRO DEVICES, INC.) 29.06.2023 (2023-06-29) [0021]-[0028], 図1A	1-26
A	WO 2023/008049 A1 (富士フイルム株式会社) 02.02.2023 (2023-02-02) ［０３８３］－［０４２５］，表２	1-26
A	WO 2020/116238 A1 (富士フイルム株式会社) 11.06.2020 (2020-06-11) ［０１８５］	1-26
A	JP 2023-124872 A (富士フイルム株式会社) 06.09.2023 (2023-09-06) 【０４１４】，【０４２７】	1-26

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
26.11.2024	03.12.2024

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

権限のある職員（特許庁審査官）
栗栖　正和 5D 3987
電話番号 03-3581-1101 内線 3549

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/033166

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-110201 A	04.07.2019	US 2019/0189601 A1 [0044]-[0052], 図4,5 EP 3499568 A1 CN 109935573 A CN 209447791 U	
US 2023/0207544 A1	29.06.2023	WO 2023/121843 A1 CN 118435716 A	
WO 2023/008049 A1	02.02.2023	CN 117730280 A KR 10-2024-0027107 A	
WO 2020/116238 A1	11.06.2020	US 2021/0302836 A1 [0467] EP 3893054 A1 CN 113168093 A KR 10-2021-0090205 A	
JP 2023-124872 A	06.09.2023	WO 2023/008090 A1 [0414],[0427] CN 117751326 A KR 10-2024-0028462 A	