(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年4月2日(02.04.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/066435 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/037* (2006.01)
C08G 73/12 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
C08G 73/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/033659

(22) 国際出願日： 2019年8月28日(28.08.2019)

(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 2018-185115 2018年9月28日(28.09.2018) 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: 福原 敏明 (**FUKUHARA Toshiaki**); 〒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). 嶋田 和人(**SHIMADA Kazuto**); 〒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). 吉田 健太 (**YOSHIDA Kenta**); 〒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: 中島 順子, 外 (**NAKASHIMA Junko** et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松１２５０番地 ＦＦＴＰＭ０棟６Ｆ Kanagawa (JP).

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

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

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

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

(54) 発明の名称： 感光性樹脂組成物、硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法、半導体デバイス、および熱塩基発生剤

(57) **Abstract:** A novel thermobase generator is provided to increase the kinds of materials usable in the field of photosensitive resin compositions containing a specific polymer precursor. Provided are: a photosensitive resin composition which, according to need, can not only have excellent storage stability but also give cured films having excellent mechanical properties; a cured film; a layered product; a method for producing the cured film; and the thermobase generator. The photosensitive resin composition comprises at least one polymer precursor selected from the group consisting of polyimide precursors and polybenzoxazole precursors, a specific thermobase generator, and a photosensitizer.

(57) 要約：新規の熱塩基発生剤を提供し、特定のポリマー前駆体を含有する感光性樹脂組成物の分野における材料の豊富化を図る。また、必要により、感光性樹脂組成物における優れた保存安定性と、その硬化膜における優れた機械特性とを両立することができる感光性樹脂組成物、硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法、および熱塩基発生剤を提供する。感光性樹脂組成物は、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体からなる群から選択される少なくとも１種のポリマー前駆体と、特定の熱塩基発生剤と、感光剤とを含む。

WO 2020/066435 A1

明　細　書

発明の名称 ：

感光性樹脂組成物、硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法、半導体デバイス、および熱塩基発生剤

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物、硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法、半導体デバイス、および熱塩基発生剤に関する。

背景技術

[0002] ポリイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂などの環化して硬化した樹脂は、耐熱性および絶縁性に優れるため、様々な用途に適用されている。その用途は特に限定されないが、実装用の半導体デバイスを例に挙げると、絶縁膜や封止材の材料、あるいは保護膜としての利用が挙げられる（非特許文献１および２等参照）。また、フレキシブル基板のベースフィルムやカバーレイなどとしても用いられている。

このようなポリイミド樹脂等は、一般に、溶剤への溶解性が低い。そのため、環化反応前のポリマー前駆体、具体的には、ポリイミド前駆体やポリベンゾオキサゾール前駆体の状態で溶剤に溶解する方法がよく用いられる。これにより、優れた取り扱い性を実現することができ、上述のような各製品を製造する際に基板などに多様な形態で塗布して加工することができる。その後、加熱してポリマー前駆体を環化し、硬化した製品を形成することができる。ポリイミド樹脂等がもつ高い性能に加え、このような製造上の適応性に優れる観点から、その産業上の応用展開がますます期待されている。

[0003] 特許文献１には、ポリイミド樹脂等を絶縁層に用いた半導体デバイスの例が開示されている。この絶縁層を構成するポリイミド樹脂等は、ポリイミド前駆体等の熱硬化性樹脂を含む組成物を用いて形成されたものである。そこでは、本組成物に含有させる熱塩基発生剤として特定のものを採用することにより、熱硬化性樹脂の環化反応を低温で行うことができ、熱硬化性樹脂組

成物を安定性に優れたものとすることができると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開公報第ＷＯ２０１５／１９９２２０号パンフレット

非特許文献

[0005] 非特許文献1：サイエンス＆テクノロジー株式会社「ポリイミドの高機能化と応用技術」２００８年４月

非特許文献2：柿本雅明／監修、ＣＭＣテクニカルライブラリー「ポリイミド材料の基礎と開発」２０１１年１１月発行

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記特許文献１の技術により、熱硬化性樹脂の安定性を高めることができた。一方、この種の樹脂に要求される近年の多様化した要求特性に応えるためには、さらなる研究開発が必要である。

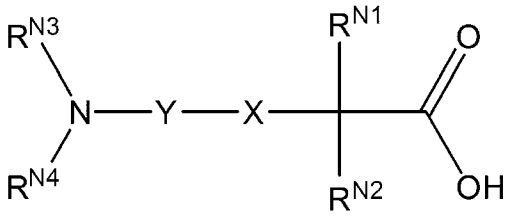
そこで本発明は、新規の熱塩基発生剤を提供し、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体からなる群から選択される少なくとも１種のポリマー前駆体（以下、これを「特定のポリマー前駆体」と称することがある）を含有する感光性樹脂組成物の分野における材料の豊富化を図ることを目的とする。さらには、感光性樹脂組成物における優れた保存安定性と、その硬化膜における優れた機械特性とを両立することができる感光性樹脂組成物、硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法、および熱塩基発生剤の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題のもと、本発明者が検討を行った結果、カルボキシル基とアミノ基とを有する特定の構造を有する熱塩基発生剤が上記の課題を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、下記の手段により、上記課題は解決された。

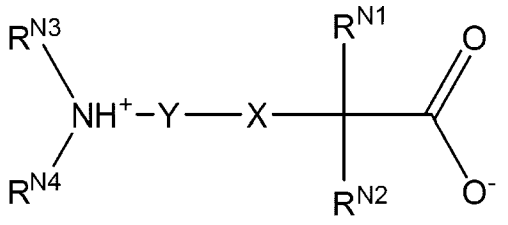
[0008] ＜１＞ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体からなる群から選択される少なくとも１種のポリマー前駆体と、下記式（Ｎ１）または（Ｎ２）で表される熱塩基発生剤と、感光剤とを含む、感光性樹脂組成物。

[化1]



（Ｎ１）

[化2]



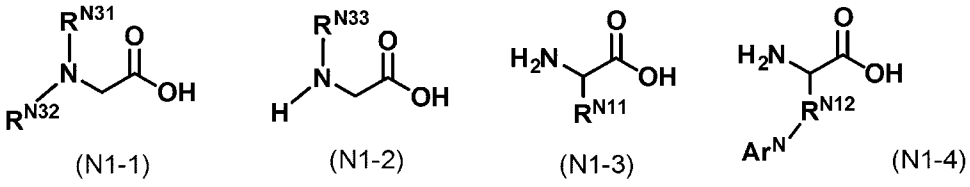
（Ｎ２）

式中、R^{N1}およびR^{N2}はそれぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表し、R^{N3}およびR^{N4}はそれぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基であり、ただし上記置換基はヒドロキシル基以外の酸基であることはなく、R^{N1}とR^{N2}は互いに連結して環状構造を形成してもよく、R^{N3}とR^{N4}は互いに連結して環状構造を形成してもよく、R^{N1}とR^{N3}は互いに連結して環状構造を形成してもよく、R^{N2}とR^{N4}は互いに連結して環状構造を形成してもよく、Ｘは単結合またはカルボニル基を表し、Ｘが単結合の場合、Ｙは単結合または２価の有機基を表し、Ｘがカルボニル基の場合、Ｙは２価の有機基を表す。

＜２＞上記式（Ｎ１）または（Ｎ２）で表される熱塩基発生剤において、ＸおよびＹが単結合である、＜１＞に記載の感光性樹脂組成物。

＜３＞上記式(Ｎ１)が下記式（Ｎ１－１）～（Ｎ１－４）のいずれかである、＜１＞または＜２＞に記載の感光性樹脂組成物。

[化3]



式中、R^{N31}、R^{N32}およびR^{N33}は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基であり、ただし上記置換基はヒドロキシル基以外の酸基であることはなく、R^{N11}は１価の有機基を表し、R^{N12}は２価の連結基であり、Ar^{N}は芳香族炭化水素基であり、

式（Ｎ１－１）において、R^{N31}とR^{N32}は連結して環状構造を形成してもよく、R^{N31}と式中の窒素原子とカルボニル基の間のメチレン基は連結して環状構造を形成してもよく、R^{N32}と式中の窒素原子とカルボニル基の間のメチレン基は連結して環状構造を形成してもよく、

式（Ｎ１－２）において、R^{N33}と式中の窒素原子とカルボニル基の間のメチレン基は連結して環状構造を形成してもよく、

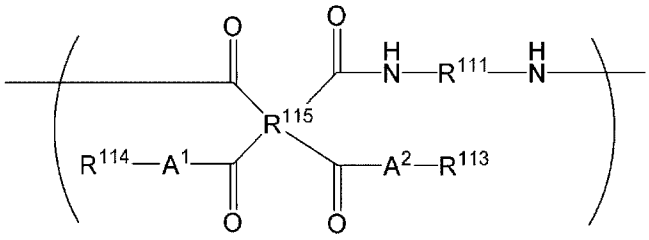
式（Ｎ１－３）において、R^{N11}とR^{N11}が置換する炭素原子は連結して環状構造を形成してもよく、

式（Ｎ１－４）において、R^{N12}とR^{N12}が置換する炭素原子は連結して環状構造を形成してもよく、Ar^{N}とR^{N12}が置換する炭素原子は連結して環状構造を形成してもよい。

＜４＞上記ポリマー前駆体がポリイミド前駆体を含む、＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物。

＜５＞上記ポリイミド前駆体が下記式（１）で表される、＜４＞に記載の感光性樹脂組成物。

[化4]



(1)

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

＜６＞上記感光剤が光重合開始剤と重合性化合物とを含む、＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物。

＜７＞再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられる、＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物。

＜８＞＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。

＜９＞＜８＞に記載の硬化膜を２層以上有し、２層の上記硬化膜の間に金属層を有する、積層体。

＜１０＞＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物を基板に適用して膜を形成する膜形成工程を含む、硬化膜の製造方法。

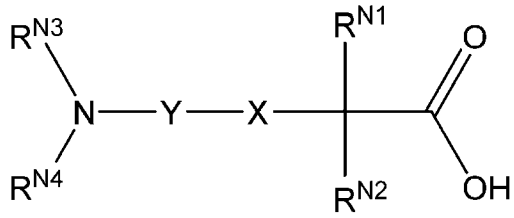
＜１１＞上記膜を露光する露光工程および露光後の上記膜を現像する現像工程を有する、＜１０＞に記載の硬化膜の製造方法。

＜１２＞＜１０＞に記載の上記膜形成工程後の上記膜を８０～４５０℃で加熱する工程をさらに含むか、または、＜１１＞に記載の上記現像工程後の上記膜を８０～４５０℃で加熱する工程を含む、硬化膜の製造方法。

＜１３＞＜８＞に記載の硬化膜または＜９＞に記載の積層体を有する、半導体デバイス。

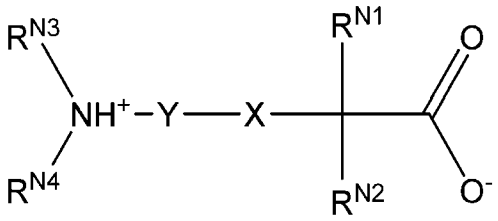
＜１４＞下記式（Ｎ１）または（Ｎ２）で表される熱塩基発生剤。

[化5]



（Ｎ１）

[化6]



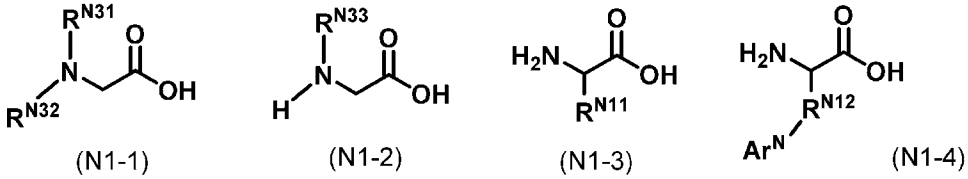
（Ｎ２）

式中、R^{N1}およびR^{N2}はそれぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表し、R^{N3}およびR^{N4}はそれぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基であり、ただし上記置換基はヒドロキシル基以外の酸基を有することはなく、R^{N1}とR^{N2}は互いに連結して環状構造を形成してもよく、R^{N3}とR^{N4}は互いに連結して環状構造を形成してもよく、R^{N1}とR^{N3}は互いに連結して環状構造を形成してもよく、R^{N2}とR^{N4}は互いに連結して環状構造を形成してもよく、Ｘは単結合またはカルボニル基を表し、Ｘが単結合の場合、Ｙは単結合または２価の有機基を表し、Ｘがカルボニル基の場合、Ｙは２価の有機基を表す。

＜１５＞上記式（Ｎ１）または（Ｎ２）で表される熱塩基発生剤において、ＸおよびＹが単結合である、＜１４＞に記載の熱塩基発生剤。

＜１６＞上記式(Ｎ１)が下記式（Ｎ１－１）～（Ｎ１－４）のいずれかである、＜１４＞または＜１５＞に記載の熱塩基発生剤。

[化7]



式中、R^{N31}、R^{N32}およびR^{N33}は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基であり、ただしこの置換基はヒドロキシル基以外の酸基であることはなく、R^{N11}は１価の有機基を表し、R^{N12}は２価の連結基であり、Ar^Nは芳香族炭化水素基であり、

式（Ｎ１－１）において、R^{N31}とR^{N32}は連結して環状構造を形成してもよく、R^{N31}と式中の窒素原子とカルボニル基の間のメチレン基は連結して環状構造を形成してもよく、R^{N32}と式中の窒素原子とカルボニル基の間のメチレン基は連結して環状構造を形成してもよく、

式（Ｎ１－２）において、R^{N33}と式中の窒素原子とカルボニル基の間のメチレン基は連結して環状構造を形成してもよく、

式（Ｎ１－３）において、R^{N11}とR^{N11}が置換する炭素原子は連結して環状構造を形成してもよく、

式（Ｎ１－４）において、R^{N12}とR^{N12}が置換する炭素原子は連結して環状構造を形成してもよく、Ar^NとR^{N12}が置換する炭素原子は連結して環状構造を形成してもよい。

発明の効果

[0009] 本発明により、新規の熱塩基発生剤を提供し、特定のポリマー前駆体を含有する感光性樹脂組成物の分野における材料の豊富化を図ることができる。また、必要により、感光性樹脂組成物における優れた保存安定性と、その硬化膜における優れた機械特性とを両立することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含

む意味で使用される。

[0011] 以下に記載する本発明における構成要素の説明は、本発明の代表的な実施形態に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。

本明細書における基（原子団）の表記に於いて、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。また、アルキル基という場合には、鎖状でも環状でもよく、鎖状の場合、直鎖でも分岐でもよい意味である。これらのことは、アルケニル基やアルキレン基、アルケニレン基についても同義である。

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描画も露光に含める。また、露光に用いられる光としては、一般的に、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また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」および「メタクリレート」の双方、または、いずれかを表し、「（メタ）アクリル」は、「アクリル」および「メタクリル」の双方、または、いずれかを表し、「（メタ）アクリロイル」は、「アクリロイル」および「メタクリロイル」の双方、または、いずれかを表す。

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

本発明における物性値は特に述べない限り、温度２３℃、気圧１０１３．２５ｈＰａの下での値とする。

本明細書において、重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ）

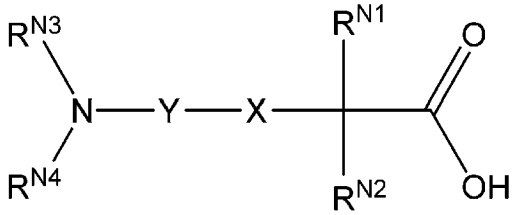
は、特に述べない限り、ゲル浸透クロマトグラフィ（ＧＰＣ測定）によって測定されたものであり、ポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ）は、例えば、ＨＬＣ－８２２０（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてガードカラムＨＺ－Ｌ、ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺＭ－Ｍ、ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺ４０００、ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺ３０００およびＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺ２０００（東ソー（株）製）を用いることによって求めることができる。この測定において、溶離液は特に述べない限り、ＴＨＦ（テトラヒドロフラン）を用いる。また、検出は特に述べ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

[0012] 本発明の感光性樹脂組成物（以下、単に、「本発明の組成物」または「本発明の樹脂組成物」ということがある）は、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体からなる群から選択される少なくとも１種のポリマー前駆体（特定のポリマー前駆体）と、下記式（Ｎ１）または（Ｎ２）で表される熱塩基発生剤と、感光剤とを含むことを特徴とする。

[0013] ＜特定の熱塩基発生剤＞

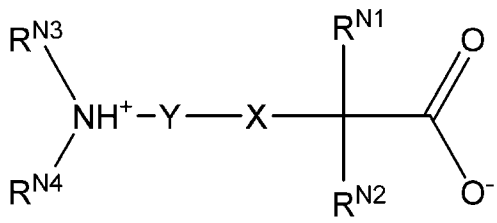
本発明の熱塩基発生剤は下記式（Ｎ１）または（Ｎ２）で表される。以下、この熱塩基発生剤を他の熱塩基発生剤と区別して「特定の熱塩基発生剤」と称することがある。

[0014] [化8]



（Ｎ１）

[化9]



（Ｎ２）

式中、R^{N1}およびR^{N2}はそれぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表し、R^{N3}およびR^{N4}はそれぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基であり、ただしこの置換基はヒドロキシル基以外の酸基であることはなく、R^{N1}とR^{N2}は互いに連結して環状構造を形成してもよく、R^{N3}とR^{N4}は互いに連結して環状構造を形成してもよく、R^{N1}とR^{N3}は互いに連結して環状構造を形成してもよく、R^{N2}とR^{N4}は互いに連結して環状構造を形成してもよく、Ｘは単結合またはカルボニル基を表し、Ｘが単結合の場合、Ｙは単結合または２価の有機基を表し、Ｘがカルボニル基の場合、Ｙは２価の有機基を表す。

[0015] 式中、R^{N1}およびR^{N2}はそれぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表し、R^{N3}およびR^{N4}はそれぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基である。ただしこの置換基はヒドロキシル基以外の酸基であることはない。

本明細書では、ヒドロキシル基以外の酸基を「酸基Ａ」と称することがある。酸基Ａとしては例えばカルボキシル基やスルホン酸基、リン酸基などが挙げられる。

[0016] R^{N1}およびR^{N2}はそれぞれ独立に水素原子または１価の有機基である。

１価の有機基としては、芳香族炭化水素基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい）または脂肪族炭化水素基（炭素数１～６０が好ましく、１～３６がより好ましく、１～２４がさらに好ましい）が好ましく、脂肪族炭化水素基がより好ましい。脂肪族炭化水素基としては、アルキル基（炭素数１～３６が好ましく、３～２４がより好ましく、４～１２がさらに好ましい；例えば、後述する置換基ＡＩｋ、な

かでも、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等）、アルケニル基（炭素数２～２４が好ましく、２～１２がより好ましく、２～６がさらに好ましい；例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ブタジエニル基等）が好ましい。

[0017] R^{N1}およびR^{N2}が脂肪族炭化水素基であるとき、その好ましいものとしては、上記アルキル基、上記アルケニル基、ヒドロキシアルキル基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～４がさらに好ましい；ヒドロキシル基の数は１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい；例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等）、スルファニルアルキル基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～４がさらに好ましい；スルファニル基の数は１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい；例えば、スルファニルメチル基、スルファニルエチル基、スルファニルプロピル基等）、ハロゲン化アルキル基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい；ハロゲン原子の数は１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい；例えば、フッ化アルキル基、塩化アルキル基、臭化アルキル基、ヨウ化アルキル基）、アリールアルキル基（炭素数７～２３が好ましく、７～１９がより好ましく、７～１１がさらに好ましい；例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ビフェニルメチル基等）、ヒドロキシアリールアルキル基（炭素数７～２３が好ましく、７～１９がより好ましく、７～１１がさらに好ましい）、アルコキシアルキル基（炭素数２～１２が好ましく、２～６がより好ましく、２～３がさらに好ましい）、アリールオキシアルキル基（炭素数７～２３が好ましく、７～１９がより好ましく、７～１１がさらに好ましい）、アルキルチオアルキル基（炭素数２～１２が好ましく、２～６がより好ましく、２～３がさらに好ましい）、アリールチオアルキル基（炭素数７～２３が好ましく、７～１９がより好ましく、７～１１がさら

に好ましい）、アルケニルオキシアルキル基（炭素数３～２４が好ましく、３～１２がより好ましく、３～６がさらに好ましい）、アルケニルチオアルキル基（炭素数３～２４が好ましく、３～１２がより好ましく、３～６がさらに好ましい）などが挙げられる。

[0018] R^{N1}およびR^{N2}はさらに、置換基を有していてもよく、さらには、後述する置換基Ｔを有していてもよい。

[0019] R^{N1}およびR^{N2}は、両方が水素原子である態様、あるいは、一方が水素原子であり、一方が１価の有機基である態様が好ましい。

[0020] R^{N1}とR^{N2}は互いに連結して環状構造を形成してもよい。本明細書において「連結」とは、２つ以上の基が結合することによって連続した状態となることのほか、一部の原子を失って縮合することを含む意味である。環状構造を形成する際は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子（アミノ基）等を介在していてもよい。形成される環としては、例えば、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ピロリジン環、ピペリジン環、オキシラン環、オキセタン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロナフタレン環、デカヒドロナフタレン環等が挙げられる。

[0021] R^{N3}およびR^{N4}はそれぞれ独立に水素原子または置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基である。ただしこの置換基は酸基Ａ（ヒドロキシル基以外の酸基、例えば、カルボキシル基や、スルホン酸基、リン酸基等）を有することはない。すなわち、置換基が酸基を有する場合の酸基は、ヒドロキシル基である。脂肪族炭化水素基は、置換基として、芳香族炭化水素基（例えば、後述する置換基Ａｒｙ）を有していてもよい。

[0022] 脂肪族炭化水素基の置換基（本明細書では、ここで定義する置換基を「置換基Ｔ」と称する）としては、アリール基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい）、ヒドロキシル基、アルコキシル基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい）、アリールオキシ基（炭素数６～２２が好ましく、６～

１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい）、アルケニルオキシ基（炭素数２～１２が好ましく、２～６がより好ましく、２～３がさらに好ましい）、アリールアルキルオキシ基（炭素数７～２３が好ましく、７～１９がより好ましく、７～１１がさらに好ましい）、アシル基（炭素数２～１２が好ましく、２～６がより好ましく、２～３がさらに好ましい）、アリーロイル基（炭素数７～２３が好ましく、７～１９がより好ましく、７～１１がさらに好ましい）、アルコキシカルボニル基（炭素数２～１２が好ましく、２～６がより好ましく、２～３がさらに好ましい）、アリールオキシカルボニル基（炭素数７～２３が好ましく、７～１９がより好ましく、７～１１がさらに好ましい）、アルキルスルホニル基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい）、アリールスルホニル基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい）、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、スルファニル基、アルキルチオ基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい）、アルケニルチオ基（炭素数２～１２が好ましく、２～６がより好ましく、２～３がさらに好ましい）、アリールチオ基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい）、アリールアルキルチオ基（炭素数７～２３が好ましく、７～１９がより好ましく、７～１１がさらに好ましい）、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。

上記で例示した置換基のうち置換しうるものについては、本発明の効果を奏する範囲で、さらに上記で例示した各置換基を有していてもよい。例えば、アリール基にハロゲン原子が置換基したハロゲンン化アリール基となってもよい。

[0023] R^{N3}およびR^{N4}が置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基であるとき、置換基を含む総炭素数で、炭素数１～６０が好ましく、１～３６がより好ましく、１～２４がさらに好ましく、１～１８が一層好ましく、１～１２がより一層好ましい。脂肪族炭化水素基としては、具体的に、アルキル基（炭素数１

～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～４がさらに好ましい；例えば、後述する置換基Ａｌｋ、なかでも、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アルケニル基（炭素数２～２４が好ましく、２～１２がより好ましく、２～６がさらに好ましい；例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ブタジエニル基等）が好ましい。

[0024] R^{N3}およびR^{N4}は、水素以外の有機基であるとき、芳香族炭化水素基ではなく、脂肪族炭化水素基であることにより、溶剤溶解性に優れる。また、その脂肪族炭化水素基であるとき酸基Ａを含まないことで、同様に溶剤溶解性に優れる。

[0025] R^{N3}およびR^{N4}は、R^{N1}およびR^{N2}がともに水素原子であるときにはR^{N3}およびR^{N4}の少なくとも一方が脂肪族炭化水素基であることが好ましく、R^{N1}およびR^{N2}のいずれかが１価の有機基であるときにはR^{N3}およびR^{N4}がともに水素原子であることが好ましい。

[0026] R^{N3}とR^{N4}は互いに連結して環状構造を形成してもよい。環状構造を形成するにあたっては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子（アミノ基）等を介在していてもよい。形成される環状構造としては、５員環または６員環が好ましく、例えば、ピロール環、ピロリン環、イミダゾール環、イミダゾリン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピラゾリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環などが挙げられる。

[0027] R^{N1}とR^{N3}、R^{N2}とR^{N4}は互いに連結して環状構造を形成してもよい。R^{N1}とR^{N3}ないしR^{N2}とR^{N4}が連結して形成される環状構造としては、例えば、ピロール環、ピロリン環、イミダゾール環、イミダゾリン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピラゾリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環などが挙げられる。ただし、R^{N1}とR^{N3}、R^{N3}とR^{N4}は、加熱により分解して塩基を放出する観点から、環状構造を形成しないことが好ましい。

[0028] Ｘは単結合またはカルボニル基を表す。Ｘが単結合の場合、Ｙは単結合または２価の有機基を表す。Ｘがカルボニル基の場合、Ｙは２価の有機基を表す。Ｘがカルボニル基であるときには、特定の熱塩基発生剤が熱により分解する際に、脱炭酸がより効果的に進行するため好ましい。本発明においては、なかでも、ＸおよびＹが単結合であることが好ましい。

[0029] Ｙが２価の有機基であるとき、その構造は特に限定されないが、芳香族炭化水素基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい；例えば、後述する置換基Ａｒｙ）または脂肪族炭化水素基（炭素数１～６０が好ましく、１～３６がより好ましく、１～２４がさらに好ましい）が好ましく、中でも脂肪族炭化水素基がより好ましい。脂肪族炭化水素基としては、アルキレン基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい；例えば、メチレン基、エチレン基、プロパンジイル基、ブタンジイル基、ペンタンジイル基、ヘキサンジイル基、ヘプタンジイル基、オクタンジイル基、ノナンジイル基、デカンジイル基、ウンデカンジイル基、ドデカンジイル基等）、アルケニレン基（炭素数２～１２が好ましく、２～６がより好ましく、２～３がさらに好ましい；例えば、ビニレン基、アリレン基、メタリレン基、プロペニレン基等）、アリーレン基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい；例えば、フェニレン基、ナフチレン基等）、アリーレンアルキレン基（炭素数７～２３が好ましく、７～１９がより好ましく、７～１１がさらに好ましい；例えば、フェニレンメチレン基、フェニレンエチレン基、ナフチレンメチレン基、ナフチレンエチレン基、フェニレンビスメチレン基等）、酸素原子または硫黄原子を介在するアルキレン基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい；酸素原子または硫黄原子の数は１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい；例えば、オキシランジイル基、オキセタンジイル基、テトラヒドロフランジイル基、テトラヒドロピランジイル基、式（Ｏ）：－［（CH_2）$_{no}$－Ｚ－］$_{mo}$－（CH_2）$_{no}$－、ｎｏ＝１～６、ｍｏ＝１～６、Ｚ：

Ｏ、Ｃ（＝Ｏ）、ＯＣ（＝Ｏ）、Ｃ（＝Ｏ）Ｏ、Ｓ）、これらの基が複数連結した連結基などが好ましい。

Ｙが有機基であるとき、Ｙは後述する置換基Ｔを有していてもよい。

[0030] 特定の熱塩基発生剤は、感光性樹脂組成物中に含有させて用いることが好ましく、感光性樹脂組成物中で加熱により分解して塩基を発生することが好ましい。分解温度は特に限定されないが、５０℃以上であることが好ましく、８０℃以上であることがより好ましく、１００℃以上であることがさらに好ましい。上限としては、４５０℃以下であることが好ましく、３５０℃以下であることがより好ましく、２５０℃以下であることがさらに好ましい。

このように、特定の熱塩基発生剤は感光性樹脂組成物中で加熱により分解することが好ましく、分解して発生する塩基が、特定のポリマー前駆体を環化して硬化させる硬化剤として働くことが特に好ましい。このような実施態様において、特定の熱塩基発生剤によれば、感光性樹脂組成物に含まれる感光剤と反応する等してその感光性を阻害してしまうことがなく、硬化後の感光性が効果的に維持でき、その後の良好な露光現像特性を発揮できるため特に好ましい。

[0031] 特定の熱塩基発生剤が加熱により分解する際には、式中のカルボキシル基の部位がその他の部位と解離して、脱炭酸することで分解することが好ましい。分解後の塩基となる窒素原子を含有する化合物、換言するとアミノ基を含有する化合物（以下、この化合物を「分解生成塩基」と称することがある）の沸点（気圧１０１３．２５ｈＰａ）は、３０℃以上であることが好ましく、５０℃以上であることがより好ましく、６５℃以上であることがさらに好ましい。分解生成塩基の沸点が低すぎないことにより、感光性樹脂組成物から揮発してしまわずに、効果的に特定のポリマー前駆体を環化し感光性樹脂組成物を硬化させることができる。

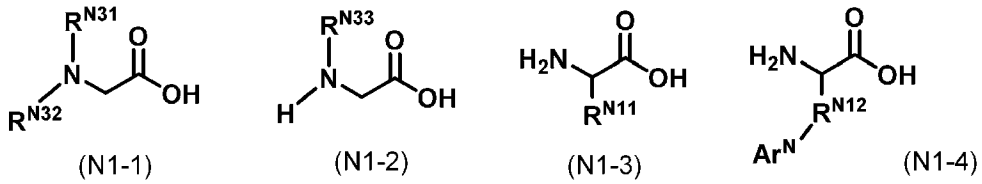
かかる観点から、R^{N1}、R^{N2}、R^{N3}、R^{N4}は、単独で、または、それらの組み合わせにおいて、相応の炭素数を有することが好ましい。R^{N1}、R^{N2}、R^{N3}、R^{N4}の炭素数の合計は、３以上であることが好ましく、４以上であることがより

好ましい。上限としては、２０以下であることが好ましい。

分解生成塩基の沸点の上限は特にないが、６００℃以下であることが好ましく、４００℃以下であることがより好ましく３００℃以下であることがさらに好ましい。

[0032] 上記式(Ｎ１)は下記式（Ｎ１－１）～（Ｎ１－４）のいずれかであることが好ましい。

[化10]



式中、R^{N31}、R^{N32}およびR^{N33}は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基である。ただしこの置換基は酸基Ａを有することはない。脂肪族炭化水素基は、置換基として、芳香族炭化水素基（例えば、後述する置換基Ａｒｙ）を有していてもよい。脂肪族炭化水素基が有してもよい置換基としては、上記置換基Ｔが挙げられる。

[0033] R^{N31}、R^{N32}およびR^{N33}が置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基であるとき、それぞれ、置換基を含む総炭素数で、炭素数１～６０が好ましく、１～３６がより好ましく、１～２４がさらに好ましく、１～１８が一層好ましく、１～１２がより一層好ましい。脂肪族炭化水素基としては、具体的に、アルキル基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～４がさらに好ましい；例えば、後述する置換基Ａｌｋ、なかでも、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アルケニル基（炭素数２～２４が好ましく、２～１２がより好ましく、２～６がさらに好ましい；例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ブタジエニル基等）が好ましい。

[0034] R^{N31}とR^{N32}は互いに連結して環状構造を形成してもよい。環状構造を形成す

るにあたっては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子（アミノ基）等を介在していてもよい。形成される環状構造としては、５員環または６員環が好ましく、例えば、ピロール環、ピロリン環、イミダゾール環、イミダゾリン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピラゾリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環などが挙げられる。

[0035] R^{N31}、R^{N32}およびR^{N33}は、それぞれ独立に、式中の窒素原子とカルボニル基との間のメチレン基と連結して環状構造を形成していてもよい。形成される環状構造としては、例えば、ピロール環、ピロリン環、イミダゾール環、イミダゾリン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピラゾリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環などが挙げられる。ただし、ここでの環状構造は形成されないことが好ましい。

[0036] R^{N11}は１価の有機基を表す。

１価の有機基としては、芳香族炭化水素基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい）または脂肪族炭化水素基（炭素数１～６０が好ましく、１～３６がより好ましく、１～２４がさらに好ましい）が好ましく、脂肪族炭化水素基がより好ましい。脂肪族炭化水素基としては、アルキル基（炭素数１～３６が好ましく、３～２４がより好ましく、４～１２がさらに好ましい；例えば、後述する置換基Ａｌｋ、なかでも、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等）、アルケニル基（炭素数２～２４が好ましく、２～１２がより好ましく、２～６がさらに好ましい；例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ブタジエニル基等）が好ましい。

[0037] R^{N11}が脂肪族炭化水素基であるとき、その好ましいものとしては、上記アルキル基、上記アルケニル基、ヒドロキシアルキル基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～４がさらに好ましい；ヒドロキシル基の数は１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい；例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル

基等）、スルファニルアルキル基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～４がさらに好ましい；スルファニル基の数は１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい；例えば、スルファニルメチル基、スルファニルエチル基、スルファニルプロピル基等）、ハロゲン化アルキル基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい；ハロゲン原子の数は１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい；例えば、フッ化アルキル基、塩化アルキル基、臭化アルキル基、ヨウ化アルキル基）、アリールアルキル基（炭素数７～２３が好ましく、７～１９がより好ましく、７～１１がさらに好ましい；例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ビフェニルメチル基等）、ヒドロキシアリールアルキル基（炭素数７～２３が好ましく、７～１９がより好ましく、７～１１がさらに好ましい）、アルコキシアルキル基（炭素数２～１２が好ましく、２～６がより好ましく、２～３がさらに好ましい）、アリールオキシアルキル基（炭素数７～２３が好ましく、７～１９がより好ましく、７～１１がさらに好ましい）、アルキルチオアルキル基（炭素数２～１２が好ましく、２～６がより好ましく、２～３がさらに好ましい）、アリールチオアルキル基（炭素数７～２３が好ましく、７～１９がより好ましく、７～１１がさらに好ましい）、アルケニルオキシアルキル基（炭素数３～２４が好ましく、３～１２がより好ましく、３～６がさらに好ましい）、アルケニルチオアルキル基（炭素数３～２４が好ましく、３～１２がより好ましく、３～６がさらに好ましい）などが挙げられる。

[0038] R^{N11}はさらに、置換基を有していてもよく、さらには、上記置換基Ｔを有していてもよい。

[0039] R^{N11}はこれが置換する炭素原子に連結して環状構造を形成してもよい。環状構造を形成するにあたっては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子（アミノ基）等を介在していてもよい。形成される環としては、例えば、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ピロリジン環

、ピペリジン環、オキシラン環、オキセタン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロナフタレン環、デカヒドロナフタレン環等が挙げられる。

[0040] R^{N12}は２価の連結基であり、上記の式（Ｎ１）のＹの例が挙げられ、なかでも、アルキレン基（炭素数１～６が好ましく、１～４がより好ましく、１または２がさらに好ましい；例えば、メチレン基、エチレン基等）、アルケニレン基（炭素数２～１２が好ましく、２～６がより好ましく、２～３がさらに好ましい；例えば、ビニレン基、アリレン基、メタリレン基、プロペニレン基等）が好ましい。R^{N12}は置換基Ｔを有していてもよい。

Ar^{N}は芳香族炭化水素基（例えば、後述する置換基Ａｒｙが挙げられる）であり、なかでも、アリール基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい；例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等）が好ましい。Ar^{N}は置換基Ｔを有していてもよい。

[0041] R^{N12}またはAr^{N}はR^{N12}が置換している炭素原子または式中の窒素原子と連結して環状構造を形成していてもよい。

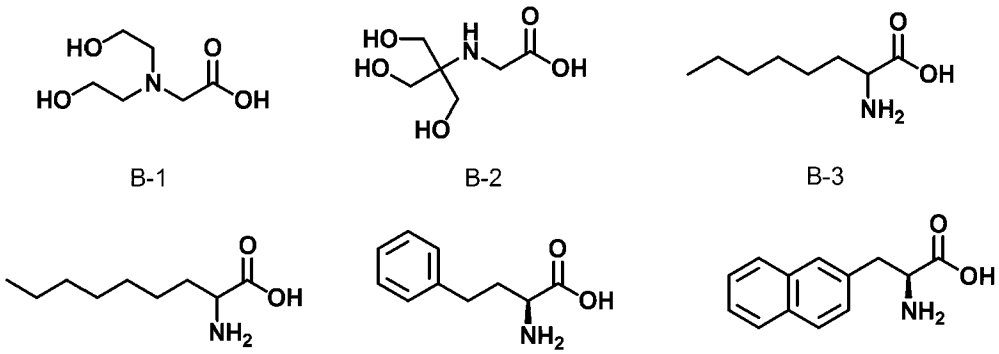
R^{N12}とこれが置換する炭素原子とが連結して形成される環状構造は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子（アミノ基）等を介在していてもよい。形成される環としては、例えば、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ピロリジン環、ピペリジン環、オキシラン環、オキセタン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロナフタレン環、デカヒドロナフタレン環等が挙げられる。

Ar^{N}とR^{N12}が置換する炭素原子とが連結して形成される環状構造としては、例えば、ベンゾシクロブタン環、ベンゾシクロペンタン環、テトラヒドロナフタレン環、フルオレン環、インダン環、アセナフテン環が挙げられる。

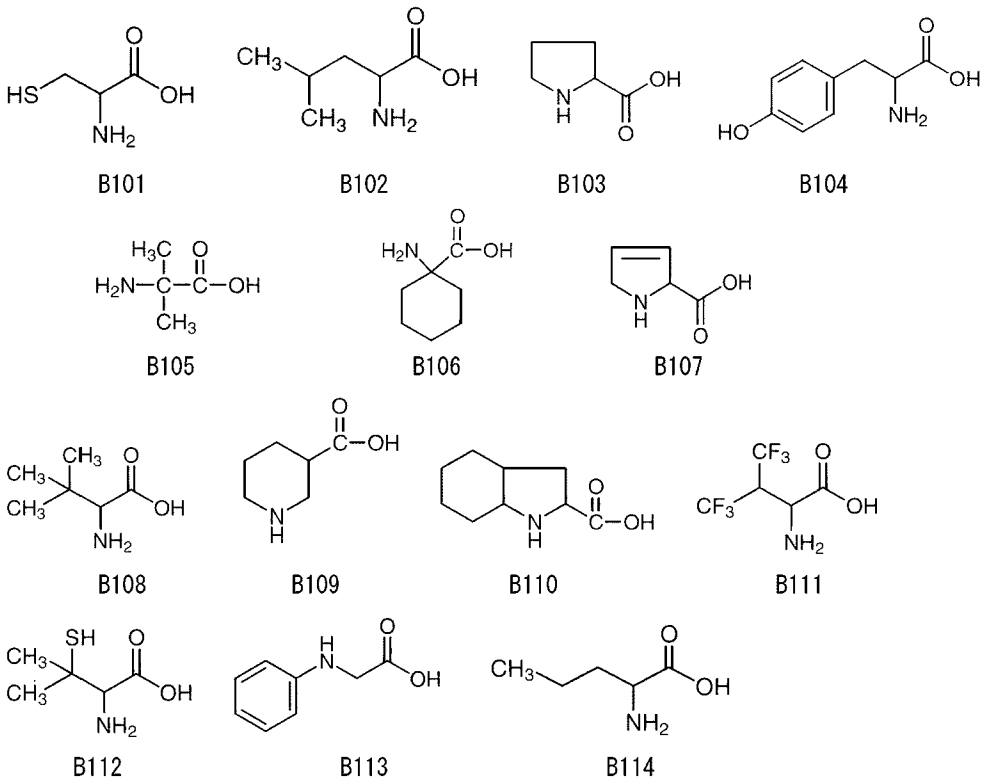
Ar^{N}と式中の窒素原子とが連結して形成される環状構造としては、インドリン環、イソインドリン環、インドール環、イソインドール環、テトラヒドロキノリン環が挙げられる。

[0042] 式（Ｎ１）または（Ｎ２）で表される化合物としては、下記の例示化合物が挙げられるが、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。なお、下記の例示化合物は式（Ｎ１）の態様を示す。これらは、共存する溶剤等により式（Ｎ２）の態様に変換されうる。

[0043] [化11]

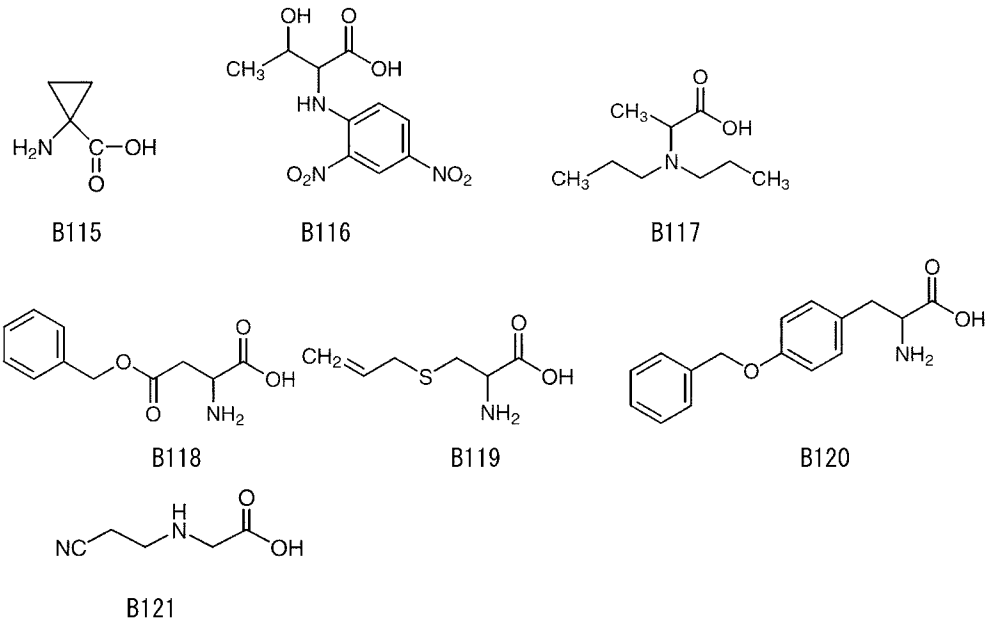


[0044] [化12]



[0045]

[化13]



[0046] 式（Ｎ１）または（Ｎ２）で表される化合物は、常法により製造することができる。また、市販の試薬を活用することができる。例えば、東京化成工業株式会社製のアミノ酸・ペプチド関連試薬のカタログに掲載の各化合物のうち、式（Ｎ１）または（Ｎ２）を満たすものを好適に使用することができる。

[0047] 特定の熱塩基発生剤の分子量は、３０～１０００であることが好ましく、８０～５００であることがより好ましい。

[0048] 特定の熱塩基発生剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対し、０．０１～５０質量％であることが好ましい。下限は、０．０５質量％以上がより好ましく、０．１質量％以上がさらに好ましい。上限は、１０質量％以下がより好ましく、５質量％以下がさらに好ましい。

[0049] ポリマー前駆体１００質量部に対する特定の熱塩基発生剤の含有量としては、０．０１５質量部以上であることが好ましく、０．０７５質量部以上であることがより好ましく、０．１５質量部以上であることがさらに好ましい。上限としては、例えば、１５．０質量部以下であることが好ましく、７．５質量部以下であることがより好ましく、１．５質量部以下であることがさ

らに好ましい。

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

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

[0050] 本発明の感光性樹脂組成物は、特定の熱塩基発生剤以外の他の熱塩基発生剤を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。他の熱塩基発生剤を含む場合、ＷＯ２０１５／１９９２１９号公報およびＷＯ２０１５／１９９２２０号公報に記載のものが例示され、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、本発明では、特定の熱塩基発生剤以外の他の熱塩基発生剤を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、本発明の感光性樹脂組成物に含まれる特定の熱塩基発生剤の含有量の５質量％以下であることをいい、好ましくは３質量％以下、より好ましくは１質量％であることをいう。

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

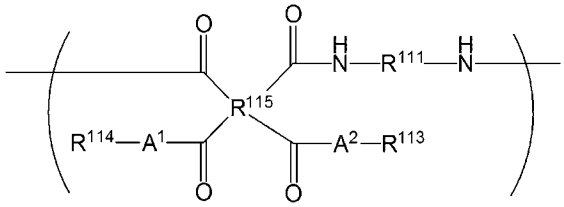
[0051] ＜ポリマー前駆体＞

本発明の感光性樹脂組成物は、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体から選択されるポリマー前駆体（特定のポリイミド前駆体）を含む。特定のポリマー前駆体としては、ポリイミド前駆体がより好ましい。

[0052] ＜＜ポリイミド前駆体＞＞

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

[化14]



(1)

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

[0053] A^1およびA^2は、それぞれ独立に、酸素原子またはＮＨであり、酸素原子が好ましい。

[0054] ＜＜＜R^{111}＞＞＞

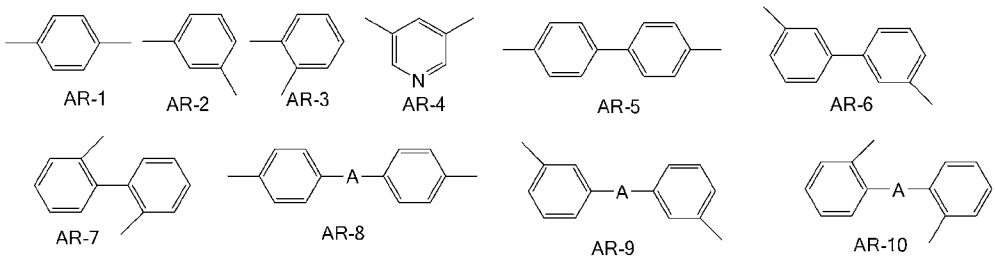
R^{111}は、２価の有機基を表す。２価の有機基としては、直鎖または分岐の脂肪族基、環状の脂肪族基、および芳香族基、複素芳香族基、またはこれらの組み合わせからなる基が例示され、炭素数２～２０の直鎖の脂肪族基、炭素数３～２０の分岐の脂肪族基、炭素数３～２０の環状の脂肪族基、炭素数６～２０の芳香族基、または、これらの組み合わせからなる基が好ましく、炭素数６～２０の芳香族基がより好ましい。

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

具体的には、ジアミンは、炭素数２～２０の直鎖脂肪族基、炭素数３～２０の分岐または環状の脂肪族基、炭素数６～２０の芳香族基、または、これらの組み合わせからなる基を含むものであることが好ましく、炭素数６～２０の芳香族基を含むジアミンであることがより好ましい。芳香族基の例としては、下記が挙げられる。

[0055]

[化15]



[0056] 式中、Ａは、単結合、または、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－、－ＮＨＣＯ－ならびに、これらの組み合わせから選択される基であることが好ましく、単結合、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～３のアルキレン基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－および－Ｓ$Ｏ_2$－から選択される基であることがより好ましく、－Ｃ$Ｈ_2$－、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｓ$Ｏ_2$－、－Ｃ（Ｃ$Ｆ_3$）$_2$－、および、－Ｃ（Ｃ$Ｈ_3$）$_2$－からなる群から選択される２価の基であることがさらに好ましい。

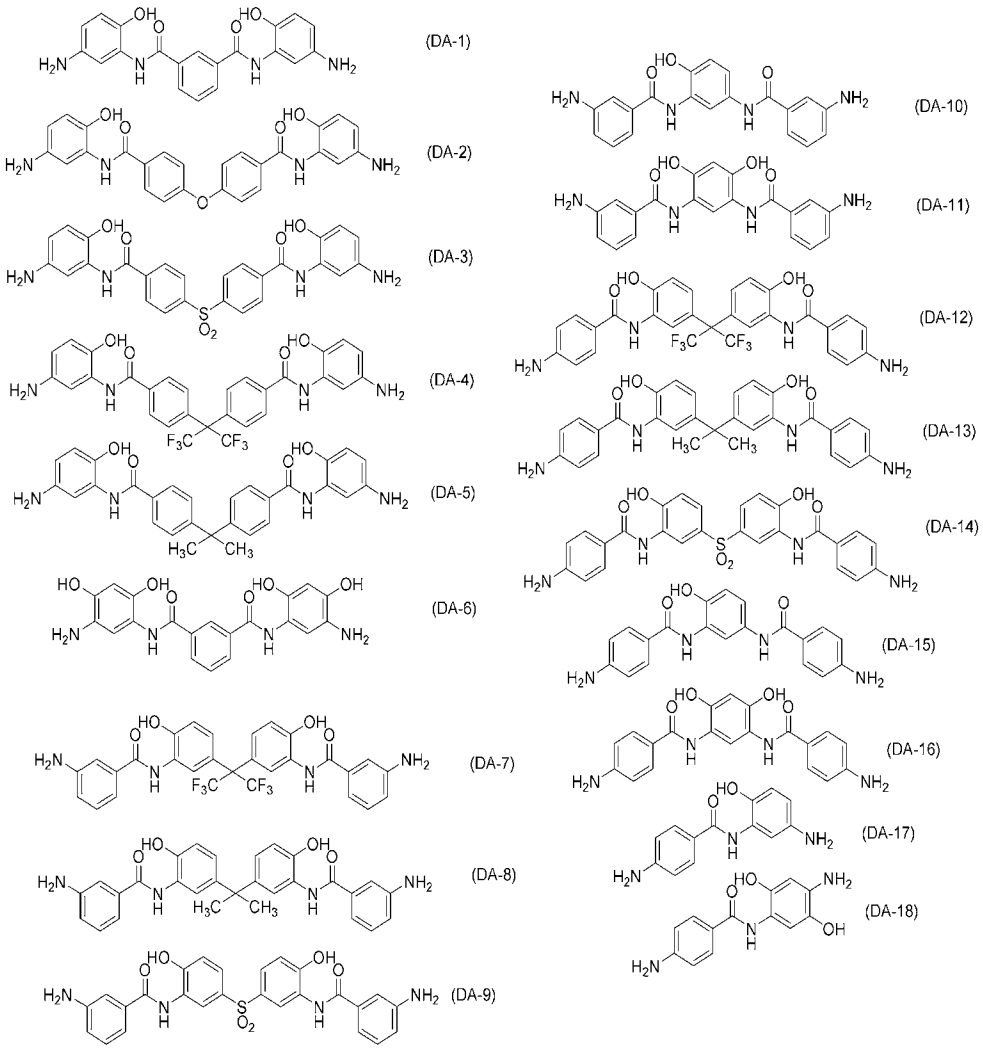
[0057] ジアミンとしては、具体的には、１，２－ジアミノエタン、１，２－ジアミノプロパン、１，３－ジアミノプロパン、１，４－ジアミノブタンおよび１，６－ジアミノヘキサン；１，２－または１，３－ジアミノシクロペンタン、１，２－、１，３－または１，４－ジアミノシクロヘキサン、１，２－、１，３－または１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス－（４－アミノシクロヘキシル）メタン、ビス－（３－アミノシクロヘキシル）メタン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメチルシクロヘキシルメタンおよびイソホロンジアミン；メタおよびパラフェニレンジアミン、ジアミノトルエン、４，４’－および３，３’－ジアミノビフェニル、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－および３，３’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－および３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－および３，３’－ジアミノジフェニルスルフィド、４，４’－および３，３’－ジアミノベンゾフェノン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２’－ジメチル

－４，４’－ジアミノビフェニル（４，４’-ジアミノ-２，２’-ジメチルビフェニル）、３，３’－ジメトキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２－ビス（４－アミノフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（３－ヒドロキシ－４－アミノフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－ヒドロキシ－４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（４－アミノ－３－ヒドロキシフェニル）スルホン、４，４’－ジアミノパラテルフェニル、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［４－（２－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、９，１０－ビス（４－アミノフェニル）アントラセン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェニル）ベンゼン、３，３’－ジエチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノオクタフルオロビフェニル、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）－１０－ヒドロアントラセン、３，３’，４，４’－テトラアミノビフェニル、３，３’，４，４’－テトラアミノジフェニルエーテル、１，４－ジアミノアントラキノン、１，５－ジアミノアントラキノン、３，３－ジヒドロキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、９，９’－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、４，４’－ジメチル－３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、２－（３’，５’－

ジアミノベンゾイルオキシ）エチルメタクリレート、２，４－および２，５－ジアミノクメン、２，５－ジメチル－パラフェニレンジアミン、アセトグアナミン、２，３，５，６－テトラメチル－パラフェニレンジアミン、２，４，６－トリメチル－メタフェニレンジアミン、ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、２，７－ジアミノフルオレン、２，５－ジアミノピリジン、１，２－ビス（４－アミノフェニル）エタン、ジアミノベンズアニリド、ジアミノ安息香酸のエステル、１，５－ジアミノナフタレン、ジアミノベンゾトリフルオライド、１，３－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、１，４－ビス（４－アミノフェニル）オクタフルオロブタン、１，５－ビス（４－アミノフェニル）デカフルオロペンタン、１，７－ビス（４－アミノフェニル）テトラデカフルオロヘプタン、２，２－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス［４－（２－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）－３，５－ジメチルフェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）－３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、パラビス（４－アミノ－２－トリフルオロメチルフェノキシ）ベンゼン、４，４’－ビス（４－アミノ－２－トリフルオロメチルフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（４－アミノ－３－トリフルオロメチルフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（４－アミノ－２－トリフルオロメチルフェノキシ）ジフェニルスルホン、４，４’－ビス（３－アミノ－５－トリフルオロメチルフェノキシ）ジフェニルスルホン、２，２－ビス［４－（４－アミノ－３－トリフルオロメチルフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、４，４’－ジアミノ－２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ビフェニル、２，２’，５，５’，６，６’－ヘキサフルオロトリジンおよび４，４’－ジアミノクアテルフェニルから選ばれる少なくとも１種のジアミンが挙げられる。

[0058] また、下記に示すジアミン（ＤＡ－１）～（ＤＡ－１８）も好ましい。

[0059] [化16]

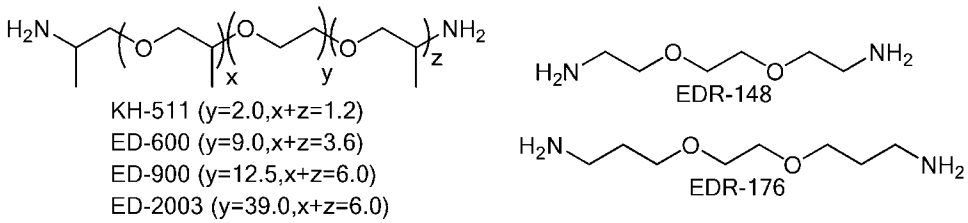


[0060] また、少なくとも２つ以上のアルキレングリコール単位を主鎖にもつジアミンも好ましい例として挙げられる。好ましくは、エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖のいずれか一方または両方を一分子中にあわせて２つ以上含むジアミン、より好ましくは芳香環を含まないジアミンである。具体例としては、ジェファーミン（登録商標）ＫＨ－５１１、ジェファーミン（登録商標）ＥＤ－６００、ジェファーミン（登録商標）ＥＤ－９００、ジェファーミン（登録商標）ＥＤ－２００３、ジェファーミン（登録商標）ＥＤＲ－１４８、ジェファーミン（登録商標）ＥＤＲ－１７６、Ｄ－２００、

Ｄ－４００、Ｄ－２０００、Ｄ－４０００（以上商品名、ＨＵＮＴＳＭＡＮ社製）、１－（２－（２－（２－アミノプロポキシ）エトキシ）プロポキシ）プロパン－２－アミン、１－（１－（１－（２－アミノプロポキシ）プロパン－２－イル）オキシ）プロパン－２－アミンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

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

[0061] [化17]

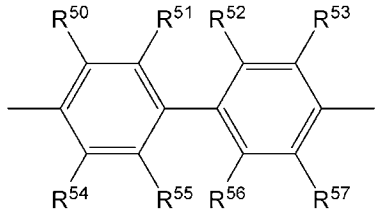


[0062] 上記において、ｘ、ｙ、ｚは平均値である。

[0063] R^{111}は、得られる硬化膜の柔軟性の観点から、－Ａｒ^{0}－Ｌ^{0}－Ａｒ^{0}－で表されることが好ましい。但し、Ａｒ^{0}は、それぞれ独立に、芳香族炭化水素基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０が特に好ましい）であり、フェニレン基が好ましい。Ｌ^{0}は、単結合、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－、－ＮＨＣＯ－ならびに、これらの組み合わせから選択される基を表す。好ましい範囲は、上述のＡと同義である。

[0064] R^{111}は、ｉ線透過率の観点から下記式（５１）または式（６１）で表される２価の有機基であることが好ましい。特に、ｉ線透過率、入手のし易さの観点から式（６１）で表される２価の有機基であることがより好ましい。

[化18]

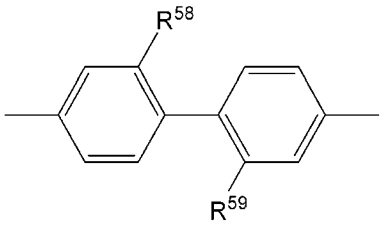


(51)

R^{50}～R^{57}は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子または１価の有機基であり、R^{50}～R^{57}の少なくとも１つはフッ素原子、メチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、または、トリフルオロメチル基である。

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

[化19]



(61)

R^{58}およびR^{59}は、それぞれ独立にフッ素原子、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、または、トリフルオロメチル基である。

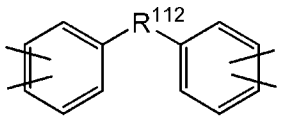
式（５１）または（６１）の構造を与えるジアミン化合物としては、ジメチル－４,４’－ジアミノビフェニル、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２’－ビス（フルオロ）－４，４’－ジアミノビフェニル、４，４’－ジアミノオクタフルオロビフェニル等が挙げられる。これらの１種を用いるか、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0065] ＜＜＜R^{115}＞＞＞

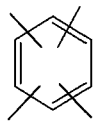
式（１）におけるR^{115}は、４価の有機基を表す。４価の有機基としては、芳香環を含む基であることが好ましく、下記式（５）または式（６）で表され

る基がより好ましい。

[化20]



(5)

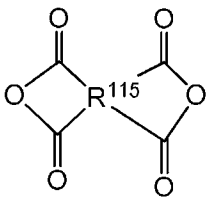


(6)

R^{112}は、Ａと同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0066] 式（１）におけるR^{115}が表す４価の有機基は、具体的には、テトラカルボン酸二無水物から酸二無水物基を除去した後に残存するテトラカルボン酸残基などが挙げられる。テトラカルボン酸二無水物は、１種のみ用いてもよいし、２種以上用いてもよい。テトラカルボン酸二無水物は、下記式（７）で表される化合物が好ましい。

[化21]



(7)

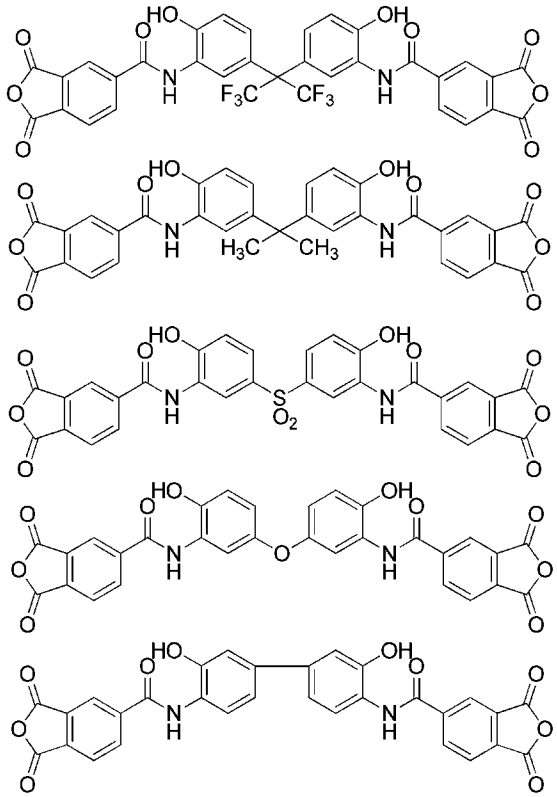
R^{115}は、４価の有機基を表す。R^{115}は式（１）のR^{115}と同義である。

[0067] テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸、ピロメリット酸二無水物（ＰＭＤＡ）、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ジフェニルスルフィドテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、２，２’，３，３’－ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，３，３’，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、４，４’－オキシジフタル酸二無水物、２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，４，５，７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカ

ルボキシフェニル）プロパン二無水物、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン二無水物、１，３－ジフェニルヘキサフルオロプロパン－３，３，４，４－テトラカルボン酸二無水物、１，４，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、２，２’，３，３’－ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，４，９，１０－ペリレンテトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，８，９，１０－フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、１，１－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、１，１－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、１，２，３，４－ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、ならびに、これらの炭素数１～６のアルキル誘導体および炭素数１～６のアルコキシ誘導体から選ばれる少なくとも１種が例示される。

[0068] また、下記に示すテトラカルボン酸二無水物（ＤＡＡ－１）～（ＤＡＡ－５）も好ましい例として挙げられる。

[化22]

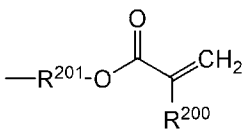


[0069] ＜＜＜Ｒ113およびＲ114＞＞＞

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

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

[0070] [化23]



[0071] 式（ＩＩＩ）において、R^{200}は、水素原子またはメチル基を表し、メチル基がより好ましい。

式（ＩＩＩ）において、R^{201}は、炭素数２～１２のアルキレン基、－CH_2ＣＨ（ＯＨ）CH_2－または炭素数４～３０の（ポリ）オキシアルキレン基（アルキレン基としては炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３が特に好ましい；繰り返し数は１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３が特に好ましい）を表す。なお、（ポリ）オキシアルキレン基とは、オキシアルキレン基またはポリオキシアルキレン基を意味する。

好適なR^{201}の例は、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、１，２－ブタンジイル基、１，３－ブタンジイル基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、ドデカメチレン基、－CH_2ＣＨ（ＯＨ）CH_2－が挙げられ、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、－CH_2ＣＨ（ＯＨ）CH_2－がより好ましい。

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

[0072] 本発明におけるポリイミド前駆体の好ましい実施形態として、R^{113}またはR^{114}の１価の有機基として、１、２または３つの、好ましくは１つの酸基を有する、脂肪族基、芳香族基およびアリールアルキル基などが挙げられる。具体的には、酸基を有する炭素数６～２０の芳香族基、酸基を有する炭素数７～２５のアリールアルキル基が挙げられる。より具体的には、酸基を有するフェニル基および酸基を有するベンジル基が挙げられる。酸基は、ヒドロキシル基が好ましい。すなわち、R^{113}またはR^{114}はヒドロキシル基を有する基であることが好ましい。

R^{113}またはR^{114}が表す１価の有機基としては、現像液の溶解度を向上させる置換基が好ましく用いられる。

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

[0073] 有機溶剤への溶解度の観点からは、R^{113}またはR^{114}は、１価の有機基である

ことが好ましい。１価の有機基としては、直鎖または分岐のアルキル基、環状アルキル基、芳香族基を含むことが好ましく、芳香族基で置換されたアルキル基がより好ましい。

アルキル基の炭素数は１～３０が好ましい（環状の場合は３以上）。アルキル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよい。直鎖または分岐のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、１－エチルペンチル基、および２－エチルヘキシル基が挙げられる。環状のアルキル基は、単環の環状のアルキル基であってもよく、多環の環状のアルキル基であってもよい。単環の環状のアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基およびシクロオクチル基が挙げられる。多環の環状のアルキル基としては、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基、カンフェニル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、カンホロイル基、ジシクロヘキシル基およびピネニル基が挙げられる。また、芳香族基で置換されたアルキル基としては、次に述べる芳香族基で置換された直鎖アルキル基が好ましい。本明細書では、ここで規定したアルキル基を「Ａｌｋ」と称する。

[0074] 芳香族基としては、具体的には、置換または無置換の芳香族炭化水素基（基を構成する環状構造としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フルオレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、インダセン環、ペリレン環、ペンタセン環、アセナフテン環、フェナントレン環、アントラセン環、ナフタセン環、クリセン環、トリフェニレン環等が挙げられる）（本明細書では、ここで規定した芳香族炭化水素基を「Ａｒｙ」と称する）あるいは置換または無置換の芳香族複素環基（基を構成する環状構造としては、フルオレン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イ

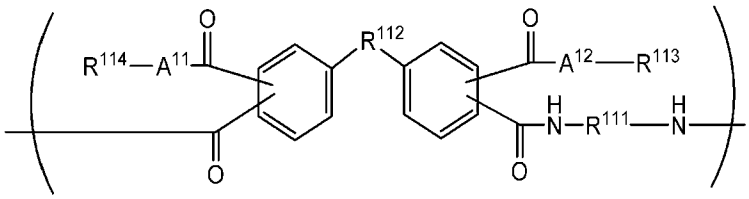
ミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環またはフェナジン環）（本明細書では、ここで規定した芳香族複素環を「Ａｒｏ」と称する）である。

[0075] また、ポリイミド前駆体は、構成単位中にフッ素原子を有することも好ましい。ポリイミド前駆体中のフッ素原子含有量は１０質量％以上が好ましく、２０質量％以下がより好ましい。上限は特にないが５０質量％以下が実際的である。

[0076] また、基板との密着性を向上させる目的で、シロキサン構造を有する脂肪族基を式（１）で表される構成単位に共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、ビス（パラアミノフェニル）オクタメチルペンタシロキサンなどが挙げられる。

[0077] 式（１）で表される構成単位は、式（１－Ａ）で表される構成単位であることが好ましい。

[化24]



(1-A)

A^{11}およびA^{12}は、酸素原子またはＮＨを表し、R^{111}およびR^{112}は、それぞれ独立に、２価の有機基を表し、R^{113}およびR^{114}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表し、R^{113}およびR^{114}の少なくとも一方は、ラジカル重合性基を含む基であり、ラジカル重合性基であることが好ましい。

[0078] A^{11}、A^{12}、R^{111}、R^{113}およびR^{114}は、それぞれ、独立に、式（１）におけるA^{1}、A^{2}、R^{111}、R^{113}およびR^{114}と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R^{112}は、式（５）におけるR^{112}と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0079] ポリイミド前駆体において、式（１）で表される構成単位は１種であってもよいが、２種以上であってもよい。また、式（１）で表される構成単位の構造異性体を含んでいてもよい。また、ポリイミド前駆体は、上記の式（１）の構成単位のほかに、他の種類の構成単位も含んでもよい。

[0080] 本発明におけるポリイミド前駆体の一実施形態として、全構成単位の５０モル％以上、さらには７０モル％以上、特には９０モル％以上が式（１）で表される構成単位であるポリイミド前駆体が例示される。上限としては１００モル％以下が実際的である。

[0081] ポリイミド前駆体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは２０００～５００００であり、より好ましくは５０００～１００００であり、さらに好ましくは１００００～５００００である。また、数平均分子量（Ｍｎ）は、好ましくは８００～２５００００であり、より好ましくは、２０００～５００００であり、さらに好ましくは、４０００～２５０００である。

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

[0082] ポリイミド前駆体は、ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体とジアミンを反応させて得られうる。好ましくは、ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体を、ハロゲン化剤を用いてハロゲン化させた後、ジアミンと反応させて得られる。

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

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

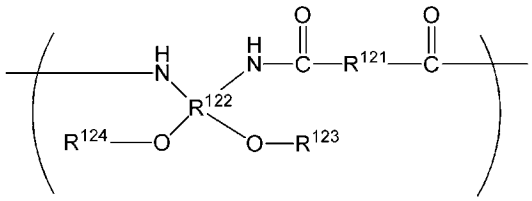
[0083] ポリイミド前駆体の製造に際し、固体を析出する工程を含んでいることが

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

[0084] ＜＜ポリベンゾオキサゾール前駆体＞＞

ポリベンゾオキサゾール前駆体は、下記式（２）で表される構成単位を含むことが好ましい。

[化25]



(2)

R^{121}は、２価の有機基を表し、R^{122}は、４価の有機基を表し、R^{123}およびR^{124}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表す。

[0085] R^{121}は、２価の有機基を表す。２価の有機基としては、脂肪族基（炭素数１～２４が好ましく、１～１２がより好ましく、１～６が特に好ましい）および芳香族基（炭素数６～２２が好ましく、６～１４がより好ましく、６～１２が特に好ましい）の少なくとも一方を含む基が好ましい。R^{121}を構成する芳香族基としては、上記式（１）のR^{111}の例が挙げられる。上記脂肪族基としては、直鎖の脂肪族基が好ましい。R^{121}は、４，４’－オキシジベンゾイルクロリドに由来することが好ましい。

式（２）において、R^{122}は、４価の有機基を表す。４価の有機基としては、上記式（１）におけるR^{115}と同義であり、好ましい範囲も同様である。R^{122}は、２，２’－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパンに由来することが好ましい。

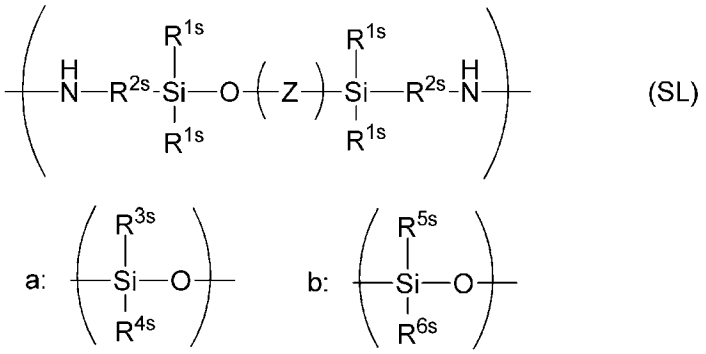
R^{123}およびR^{124}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表し、上記式（１）におけるR^{113}およびR^{114}と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0086] ポリベンゾオキサゾール前駆体は上記の式（２）の構成単位のほかに、他

の種類の構成単位も含んでよい。

閉環に伴う硬化膜の反りの発生を抑制できる点で、前駆体は、下記式（ＳＬ）で表されるジアミン残基を他の種類の構成単位として含むことが好ましい。

[0087] [化26]



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

[0088] 式（ＳＬ）において、好ましいＺとしては、ｂ構造中のR^{5s}およびR^{6s}がフェニル基であるものが挙げられる。また、式（ＳＬ）で示される構造の分子量は、４００～４，０００であることが好ましく、５００～３，０００がより好ましい。分子量は、一般的に用いられるゲル浸透クロマトグラフィによって求めることができる。上記分子量を上記範囲とすることで、ポリベンゾ

オキサゾール前駆体の脱水閉環後の弾性率を下げ、反りを抑制できる効果と溶解性を向上させる効果を両立することができる。

[0089] 前駆体が、他の種類の構成単位として式（ＳＬ）で表されるジアミン残基を含む場合、アルカリ可溶性を向上させる点で、さらに、テトラカルボン酸二無水物から酸二無水物基の除去後に残存するテトラカルボン酸残基を構成単位として含むことが好ましい。このようなテトラカルボン酸残基の例としては、式（１）中のR^{115}の例が挙げられる。

[0090] ポリベンゾオキサゾール前駆体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは２０００～５００００００であり、より好ましくは５０００～１０００００であり、さらに好ましくは１００００～５００００である。また、数平均分子量（Ｍｎ）は、好ましくは８００～２５００００であり、より好ましくは、２０００～５００００であり、さらに好ましくは、４０００～２５０００である。

ポリベンゾオキサゾール前駆体の分子量の分散度は、１．５～３．５が好ましく、２～３がより好ましい。

[0091] 本発明の感光性樹脂組成物における、ポリマー前駆体の含有量は、組成物の全固形分に対し２０質量％以上であることが好ましく、３０質量％以上であることがより好ましく、４０質量％以上であることがさらに好ましく、５０質量％以上であることが一層好ましく、６０質量％以上であることがより一層好ましく、７０質量％以上であることがさらに一層好ましい。また、本発明の感光性樹脂組成物における、ポリマー前駆体の含有量は、組成物の全固形分に対し、９９．５質量％以下であることが好ましく、９９質量％以下であることがより好ましく、９８質量％以下であることがさらに好ましく、９５質量％以下であることが一層好ましく、９５質量％以下であることがより一層好ましい。

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

[0092] ＜感光剤＞

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

[0093] ＜＜光重合開始剤＞＞

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

光ラジカル重合開始剤は、約３００～８００ｎｍ（好ましくは３３０～５００ｎｍ）の範囲内で少なくとも約５０のモル吸光係数を有する化合物を、少なくとも１種含有していることが好ましい。化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができる。例えば、紫外可視分光光度計（Ｖａｒｉａｎ社製Ｃａｒｙ－５　ｓｐｅｃｔｒｏｐｈｏｔｏｍｅｔｅｒ）にて、酢酸エチル溶剤を用い、０．０１ｇ／Ｌの濃度で測定することが好ましい。

[0094] 本発明の好ましい実施形態に係る感光性樹脂組成物が特定の熱塩基発生剤と光ラジカル重合開始剤とを含むことにより、以下の作用が期待される。

感光性樹脂組成物を半導体ウェハなどの基板等に適用して感光性樹脂組成物層を形成した後、加熱することにより、複素環含有ポリマーの前駆体を環化し組成物を硬化（一次硬化）することができる。この加熱硬化において、本発明に係る特定の熱塩基発生剤が有用である。次いで、硬化した感光性樹脂組成物層に光を照射する。これにより、上記光ラジカル重合開始剤の作用により発生するラジカルに起因する硬化が起こる（二次硬化）。このとき、例えば複素環含有ポリマーの前駆体がラジカル重合性基を有するものであれば、別途のラジカル重合性化合物の配合を必要としないが、必要により、ラ

ジカル重合性化合物を含有させてこれが重合することにより光硬化する形態としてもよい。その結果、光照射部における溶解性を低下させることができる。この作用を利用し、溶解性の異なる領域を簡便に作製できるという利点がある。具体的には、電極部のみをマスクするパターンを持つフォトマスクを介して、感光性樹脂組成物層を露光する。これにより、電極のパターンにしたがって、溶解性の異なる領域を作製できる。

[0095] 光ラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を任意に使用できる。例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有する化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物、トリハロメチル基を有する化合物など）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノン、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ素化合物、鉄アレーン錯体などが挙げられる。これらの詳細については、特開２０１６－０２７３５７号公報の段落０１６５～０１８２、国際公開ＷＯ２０１５／１９９２１９号の段落０１３８～０１５１の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0096] ケトン化合物としては、例えば、特開２０１５－０８７６１１号公報の段落００８７に記載の化合物が例示され、この内容は本明細書に組み込まれる。市販品では、カヤキュアーＤＥＴＸ（日本化薬（株）製）も好適に用いられる。

[0097] 光ラジカル重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、および、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平１０－２９１９６９号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第４２２５８９８号に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤も用いることができる。

ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　１８４

（ＩＲＧＡＣＵＲＥは登録商標）、ＤＡＲＯＣＵＲ　１１７３、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　５００、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－２９５９、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　１２７（商品名、いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるＩＲＧＡＣＵＲＥ９０７、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　３６９、および、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　３７９（商品名、いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

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

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

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

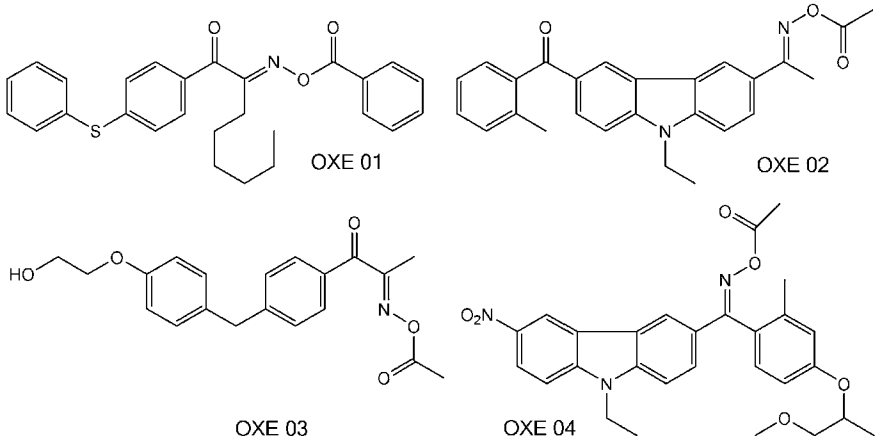
[0098] 光ラジカル重合開始剤として、より好ましくはオキシム化合物が挙げられる。オキシム化合物を用いることにより、露光ラチチュードをより効果的に向上させることが可能になる。オキシム化合物は、露光ラチチュード（露光マージン）が広く、かつ、光硬化促進剤としても働くため、特に好ましい。

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

好ましいオキシム化合物としては、例えば、下記の構造の化合物や、３－ベンゾオキシイミノブタン－２－オン、３－アセトキシイミノブタン－２－オン、３－プロピオニルオキシイミノブタン－２－オン、２－アセトキシイミノペンタン－３－オン、２－アセトキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、２－ベンゾイルオキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、３－（４－トルエンスルホニルオキシ）イミノブタン－２－オン、および

２－エトキシカルボニルオキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オンなどが挙げられる。本発明の感光性樹脂組成物においては、特に光ラジカル重合開始剤としてオキシム化合物（オキシム系の光重合開始剤）を用いることが好ましい。オキシム系の光重合開始剤は、分子内に　＞Ｃ＝Ｎ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－　の連結基を有する。

[化27]



市販品ではＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０１、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０２、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０３、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０４（以上、ＢＡＳＦ社製）、アデカオプトマーＮ－１９１９（ＡＤＥＫＡ社製、特開２０１２－１４０５２号公報に記載の光ラジカル重合開始剤２）も好適に用いられる。また、ＴＲ－ＰＢＧ－３０４（常州強力電子新材料有限公司製）、アデカアークルズＮＣＩ－８３１およびアデカアークルズＮＣＩ－９３０（ＡＤＥＫＡ社製）も用いることができる。また、ＤＦＩ－０９１（ダイトーケミックス株式会社製）を用いることができる。

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

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

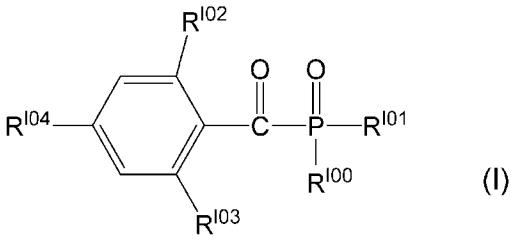
[0099] 光ラジカル重合開始剤は、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、α－ヒドロキシケトン化合物、α－アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、ホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、オニウム塩化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物およびその誘導体、シクロペンタジエン－ベンゼン－鉄錯体およびその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、３－アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

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

また、光ラジカル重合開始剤は、ベンゾフェノン、Ｎ，Ｎ’－テトラメチル－４，４’－ジアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）等のＮ，Ｎ’－テトラアルキル－４，４’－ジアミノベンゾフェノン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－ブタノン－１，２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルホリノ－プロパノン－１等の芳香族ケトン、アルキルアントラキノン等の芳香環と縮環したキノン類、ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、ベンゾ

イン、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体などを用いることもできる。また、下記式（Ｉ）で表される化合物を用いることもできる。

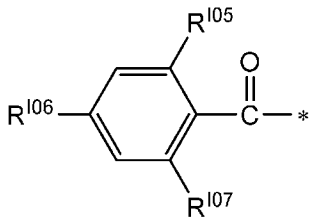
[化28]



(I)

式（Ｉ）中、R^{I00}は、炭素数１～２０のアルキル基、１個以上の酸素原子によって中断された炭素数２～２０のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシル基、フェニル基、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシル基、ハロゲン原子、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、炭素数２～１２のアルケニル基、１個以上の酸素原子によって中断された炭素数２～１８のアルキル基および炭素数１～４のアルキル基の少なくとも１つで置換されたフェニル基、またはビフェニルであり、R^{I01}は、式（ＩＩ）で表される基であるか、R^{I00}と同じ基であり、R^{I02}～R^{I04}は各々独立に炭素数１～１２のアルキル、炭素数１～１２のアルコキシまたはハロゲンである。

[化29]



(II)

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

[0100] また、光ラジカル重合開始剤は、国際公開ＷＯ２０１５／１２５４６９号の段落００４８～００５５に記載の化合物を用いることもできる。

[0101] 光重合開始剤を含む場合、その含有量は、本発明の感光性樹脂組成物の全

固形分に対し０．１～３０質量％であることが好ましく、より好ましくは０．１～２０質量％であり、さらに好ましくは０．５～１５質量％であり、一層好ましくは１．０～１０質量％である。光重合開始剤は１種のみ含有していてもよいし、２種以上含有していてもよい。光重合開始剤を２種以上含有する場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0102] ＜＜熱ラジカル重合開始剤＞＞

感光剤として熱ラジカル重合開始剤を用いてもよい。熱ラジカル重合開始剤は、熱のエネルギーによってラジカルを発生し、重合性を有する化合物の重合反応を開始または促進させる化合物である。熱ラジカル重合開始剤を添加することによって、ポリマー前駆体の環化と共に、ポリマー前駆体の重合反応を進行させることもできるので、より高度な耐熱化が達成できることとなる。

熱ラジカル重合開始剤として、具体的には、特開２００８－６３５５４号公報の段落００７４～０１１８に記載されている化合物が挙げられる。

[0103] 熱ラジカル重合開始剤を含む場合、その含有量は、本発明の感光性樹脂組成物の全固形分に対し０．１～３０質量％であることが好ましく、より好ましくは０．１～２０質量％であり、さらに好ましくは５～１５質量％である。熱ラジカル重合開始剤は１種のみ含有していてもよいし、２種以上含有していてもよい。熱ラジカル重合開始剤を２種以上含有する場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0104] ＜重合性化合物＞

＜＜ラジカル重合性化合物＞＞

本発明の感光性樹脂組成物は重合性化合物を含むことが好ましい。重合性化合物としては、ラジカル重合性化合物を用いることができる。ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合性基を有する化合物である。ラジカル重合性基としては、ビニル基、アリル基、ビニルフェニル基、（メタ）アクリロイル基などのエチレン性不飽和結合を有する基が挙げられる。ラジカル重合性基は、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

[0105] ラジカル重合性化合物が有するラジカル重合性基の数は、１個でもよく、２個以上でもよいが、ラジカル重合性化合物はラジカル重合性基を２個以上有することが好ましく、３個以上有することがより好ましい。上限は、１５個以下が好ましく、１０個以下がより好ましく、８個以下がさらに好ましい。

[0106] ラジカル重合性化合物の分子量は、２０００以下が好ましく、１５００以下がより好ましく、９００以下がさらに好ましい。ラジカル重合性化合物の分子量の下限は、１００以上が好ましい。

[0107] 本発明の感光性樹脂組成物は、現像性の観点から、重合性基を２個以上含む２官能以上のラジカル重合性化合物を少なくとも１種含むことが好ましく、３官能以上のラジカル重合性化合物を少なくとも１種含むことがより好ましい。また、２官能のラジカル重合性化合物と３官能以上のラジカル重合性化合物との混合物であってもよい。なお、ラジカル重合性化合物の官能基数は、１分子中におけるラジカル重合性基の数を意味する。

[0108] ラジカル重合性化合物の具体例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、および不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類である。また、ヒドロキシル基やアミノ基、スルファニル基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上

記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。具体例としては、特開２０１６－０２７３５７号公報の段落０１１３～０１２２の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0109] また、ラジカル重合性化合物は、常圧下で１００℃以上の沸点を持つ化合物も好ましい。その例としては、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後、（メタ）アクリレート化した化合物、特公昭４８－４１７０８号公報、特公昭５０－６０３４号公報、特開昭５１－３７１９３号各公報に記載されているようなウレタン（メタ）アクリレート類、特開昭４８－６４１８３号、特公昭４９－４３１９１号、特公昭５２－３０４９０号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートおよびこれらの混合物を挙げることができる。また、特開２００８－２９２９７０号公報の段落０２５４～０２５７に記載の化合物も好適である。また、多官能カルボン酸にグリシジル（メタ）アクリレート等の環状エーテル基とエチレン性不飽和結合を有する化合物を反応させて得られる多官能（メタ）アクリレートなども挙げることができる。

また、上述以外の好ましいラジカル重合性化合物として、特開２０１０－１６０４１８号公報、特開２０１０－１２９８２５号公報、特許第４３６４

２１６号公報等に記載される、フルオレン環を有し、エチレン性不飽和結合を有する基を２個以上有する化合物や、カルド樹脂も使用することが可能である。

さらに、その他の例としては、特公昭４６－４３９４６号公報、特公平１－４０３３７号公報、特公平１－４０３３６号公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平２－２５４９３号公報に記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、特開昭６１－２２０４８号公報に記載のペルフルオロアルキル基を含む化合物を用いることもできる。さらに日本接着協会誌　ｖｏｌ．２０、Ｎｏ．７、３００～３０８ページ（１９８４年）に光重合性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

[0110] 上記のほか、特開２０１５－０３４９６４号公報の段落００４８～００５１に記載の化合物、国際公開ＷＯ２０１５／１９９２１９号の段落００８７～０１３１に記載の化合物も好ましく用いることができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0111] また、特開平１０－６２９８６号公報において式（１）および式（２）としてその具体例と共に記載の、多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に（メタ）アクリレート化した化合物も、ラジカル重合性化合物として用いることができる。

[0112] さらに、特開２０１５－１８７２１１号公報の段落０１０４～０１３１に記載の化合物も他のラジカル重合性化合物として用いることができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0113] ラジカル重合性化合物としては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としては　ＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３３０　日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては　ＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３２０　日本化薬（株）製、Ａ－ＴＭＭＴ　新中村化学工業社製）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としては　ＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３１０　日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリト

ールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としては　ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ　日本化薬（株）製、Ａ－ＤＰＨ　新中村化学工業社製）、およびこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコール残基またはプロピレングリコール残基を介して結合している構造が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。

[0114] ラジカル重合性化合物の市販品としては、例えばサートマー社製のエチレンオキシ鎖を４個有する４官能アクリレートであるＳＲ－４９４、エチレンオキシ鎖を４個有する２官能メタクリレートであるサートマー社製のＳＲ－２０９、２３１、２３９、日本化薬（株）製のペンチレンオキシ鎖を６個有する６官能アクリレートであるＤＰＣＡ－６０、イソブチレンオキシ鎖を３個有する３官能アクリレートであるＴＰＡ－３３０、ウレタンオリゴマーＵＡＳ－１０、ＵＡＢ－１４０（日本製紙社製）、ＮＫエステルＭ－４０Ｇ、ＮＫエステル４Ｇ、ＮＫエステルＭ－９３００、ＮＫエステルＡ－９３００、ＵＡ－７２００（新中村化学工業社製）、ＤＰＨＡ－４０Ｈ（日本化薬（株）製）、ＵＡ－３０６Ｈ、ＵＡ－３０６Ｔ、ＵＡ－３０６Ｉ、ＡＨ－６００、Ｔ－６００、ＡＩ－６００（共栄社化学社製）、ブレンマーＰＭＥ４００（日油（株）製）などが挙げられる。

[0115] ラジカル重合性化合物としては、特公昭４８－４１７０８号公報、特開昭５１－３７１９３号公報、特公平２－３２２９３号公報、特公平２－１６７６５号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭５８－４９８６０号公報、特公昭５６－１７６５４号公報、特公昭６２－３９４１７号公報、特公昭６２－３９４１８号公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。さらに、ラジカル重合性化合物として、特開昭６３－２７７６５３号公報、特開昭６３－２６０９０９号公報、特開平１－１０５２３８号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する化合物を用いることもできる。

[0116] ラジカル重合性化合物は、カルボキシル基、リン酸基等の酸基を有するラジカル重合性化合物であってもよい。酸基を有するラジカル重合性化合物は

、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルが好ましく、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせたラジカル重合性化合物がより好ましい。特に好ましくは、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせたラジカル重合性化合物において、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトールである化合物である。市販品としては、例えば、東亞合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、Ｍ－５１０、Ｍ－５２０などが挙げられる。

酸基を有するラジカル重合性化合物の好ましい酸価は、０．１～４０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、特に好ましくは５～３０ｍｇＫＯＨ／ｇである。ラジカル重合性化合物の酸価が上記範囲であれば、製造や取扱性に優れ、さらには、現像性に優れる。また、重合性が良好である。

[0117] 本発明の感光性樹脂組成物は、硬化膜の弾性率制御に伴う反り抑制の観点から、ラジカル重合性化合物として、単官能ラジカル重合性化合物を好ましく用いることができる。単官能ラジカル重合性化合物としては、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸誘導体、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム等のＮ－ビニル化合物類、アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル化合物類等が好ましく用いられる。単官能ラジカル重合性化合物としては、露光前の揮発を抑制するため、常圧下で１００℃以上の沸点を持つ化合物も好ましい。

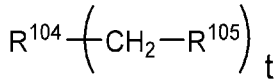
[0118] ＜＜上述したラジカル重合性化合物以外の重合性化合物＞＞

本発明の感光性樹脂組成物は、上述したラジカル重合性化合物以外の重合性化合物をさらに含むことができる。上述したラジカル重合性化合物以外の重合性化合物としては、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基またはアシルオキシメチル基を有する化合物；エポキシ化合物；オキセタン化合物；ベンゾオキサジン化合物が挙げられる。

[0119] ＜＜＜ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基またはアシルオキシメチル基を有する化合物＞＞＞

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

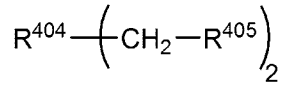
[0120] [化30]



(AM1)

（式中、ｔは、１～２０の整数を示し、Ｒ[104]は炭素数１～２００のｔ価の有機基を示し、Ｒ[105]は、－ＯＲ[106]または、－ＯＣＯ－Ｒ[107]で示される基を示し、Ｒ[106]は、水素原子または炭素数１～１０の有機基を示し、Ｒ[107]は、炭素数１～１０の有機基を示す。）

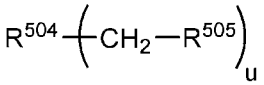
[0121] [化31]



(AM4)

（式中、Ｒ[404]は炭素数１～２００の２価の有機基を示し、Ｒ[405]は、－ＯＲ[406]または、－ＯＣＯ－Ｒ[407]で示される基を示し、Ｒ[406]は、水素原子または炭素数１～１０の有機基を示し、Ｒ[407]は、炭素数１～１０の有機基を示す。）

[0122] [化32]



(AM5)

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

[0123] 式（ＡＭ４）で示される化合物の具体例としては、４６ＤＭＯＣ、４６ＤＭＯＥＰ（以上、商品名、旭有機材工業（株）製）、ＤＭＬ－ＭＢＰＣ、ＤＭＬ－ＭＢＯＣ、ＤＭＬ－ＯＣＨＰ、ＤＭＬ－ＰＣＨＰ、ＤＭＬ－ＰＣ、ＤＭＬ－ＰＴＢＰ、ＤＭＬ－３４Ｘ、ＤＭＬ－ＥＰ、ＤＭＬ－ＰＯＰ、ｄｉｍｅｔｈｙｌｏｌＢｉｓＯＣ－Ｐ、ＤＭＬ－ＰＦＰ、ＤＭＬ－ＰＳＢＰ、ＤＭＬ－ＭＴｒｉｓＰＣ（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、ＮＩＫＡＬＡＣ　ＭＸ－２９０（商品名、（株）三和ケミカル製）、２，６－ｄｉｍｅｔｈｏｘｙｍｅｔｈｙｌ－４－ｔ－ｂｕｔｈｙｌｐｈｅｎｏｌ、２，６－ｄｉｍｅｔｈｏｘｙｍｅｔｈｙｌ－ｐ－ｃｒｅｓｏｌ、２，６－ｄｉａｃｅｔｈｏｘｙｍｅｔｈｙｌ－ｐ－ｃｒｅｓｏｌなどが挙げられる。

[0124] また、式（ＡＭ５）で示される化合物の具体例としては、ＴｒｉＭＬ－Ｐ、ＴｒｉＭＬ－３５ＸＬ、ＴＭＬ－ＨＱ、ＴＭＬ－ＢＰ、ＴＭＬ－ｐｐ－ＢＰＦ、ＴＭＬ－ＢＰＡ、ＴＭＯＭ－ＢＰ、ＨＭＬ－ＴＰＰＨＢＡ、ＨＭＬ－ＴＰＨＡＰ、ＨＭＯＭ－ＴＰＰＨＢＡ、ＨＭＯＭ－ＴＰＨＡＰ（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、ＴＭ－ＢＩＰ－Ａ（商品名、旭有機材工業（株）製）、ＮＩＫＡＬＡＣ　ＭＸ－２８０、ＮＩＫＡＬＡＣ　ＭＸ－２７０、ＮＩＫＡＬＡＣ　ＭＷ－１００ＬＭ（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）が挙げられる。

[0125] ＜＜＜エポキシ化合物（エポキシ基を有する化合物）＞＞＞

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

[0126] エポキシ化合物は、ポリエチレンオキサイド基を含有することが好ましい。これにより、より弾性率が低下し、また反りを抑制することができる。ポリエチレンオキサイド基は、エチレンオキサイドの構成単位数が２以上のものを意味し、構成単位数が２～１５であることが好ましい。

[0127] エポキシ化合物の例としては、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂；ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂；プロピレングリコールジグリシジルエーテル等のアルキレングリコール型エポキシ樹脂；ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコール型エポキシ樹脂；ポリメチル（グリシジロキシプロピル）シロキサン等のエポキシ基含有シリコーンなどを挙げることができるが、これらに限定されない。具体的には、エピクロン（登録商標）８５０－Ｓ、エピクロン（登録商標）ＨＰ－４０３２、エピクロン（登録商標）ＨＰ－７２００、エピクロン（登録商標）ＨＰ－８２０、エピクロン（登録商標）ＨＰ－４７００、エピクロン（登録商標）ＥＸＡ－４７１０、エピクロン（登録商標）ＨＰ－４７７０、エピクロン（登録商標）ＥＸＡ－８５９ＣＲＰ、エピクロン（登録商標）ＥＸＡ－１５１４、エピクロン（登録商標）ＥＸＡ－４８８０、エピクロン（登録商標）ＥＸＡ－４８５０－１５０、エピクロンＥＸＡ－４８５０－１０００、エピクロン（登録商標）ＥＸＡ－４８１６、エピクロン（登録商標）ＥＸＡ－４８２２（以上商品名、ＤＩＣ社製）、リカレジン（登録商標）ＢＥＯ－６０Ｅ（商品名、新日本理化（株））、ＥＰ－４００３Ｓ、ＥＰ－４０００Ｓ（以上商品名、ＡＤＥＫＡ社製）などが挙げられる。この中でも、ポリエチレンオキサイド基を含有するエポキシ樹脂が、反りの抑制および耐熱性に優れる点で好ましい。例えば、エピクロン（登録商標）ＥＸＡ－４８８０、エピクロン（登録商標）ＥＸＡ－４８２２、リカレジン（登録商標）ＢＥＯ－６０Ｅは、ポリエチレンオキサイド基を含有するので好ましい。

[0128] ＜＜＜オキセタン化合物（オキセタニル基を有する化合物）＞＞＞

オキセタン化合物としては、一分子中にオキセタン環を２つ以上有する化合物、３－エチル－３－ヒドロキシメチルオキセタン、１，４－ビス｛［（

３－エチル－３－オキセタニル）メトキシ］メチル｝ベンゼン、３－エチル－３－（２－エチルヘキシルメチル）オキセタン、１，４－ベンゼンジカルボン酸－ビス［（３－エチル－３－オキセタニル）メチル］エステル等を挙げることができる。具体的な例としては、東亞合成株式会社製のアロンオキセタンシリーズ（例えば、ＯＸＴ－１２１、ＯＸＴ－２２１、ＯＸＴ－１９１、ＯＸＴ－２２３）が好適に使用することができ、これらは単独で、あるいは２種以上混合してもよい。

[0129] ＜＜＜ベンゾオキサジン化合物（ベンゾオキサゾリル基を有する化合物）＞＞＞

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

[0130] ベンゾオキサジン化合物の好ましい例としては、Ｂ－ａ型ベンゾオキサジン、Ｂ－ｍ型ベンゾオキサジン（以上、商品名、四国化成工業社製）、ポリヒドロキシスチレン樹脂のベンゾオキサジン付加物、フェノールノボラック型ジヒドロベンゾオキサジン化合物が挙げられる。これらは単独で用いるか、あるいは２種以上混合してもよい。

[0131] 重合性化合物を含有する場合、その含有量は、本発明の感光性樹脂組成物の全固形分に対して、０質量％超６０質量％以下であることが好ましい。下限は５質量％以上がより好ましい。上限は、５０質量％以下であることがより好ましく、３０質量％以下であることがさらに好ましい。

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

[0132] ＜溶剤＞

本発明の感光性樹脂組成物は、溶剤を含有することが好ましい。溶剤は、公知の溶剤を任意に使用できる。溶剤は有機溶剤が好ましい。有機溶剤としては、エステル類、エーテル類、ケトン類、芳香族炭化水素類、スルホキシ

ド類、アミド類などの化合物が挙げられる。

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

エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プ

ロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等が好適なものとして挙げられる。

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

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

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。

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

[0133] 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。

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

[0134] 溶剤の含有量は、塗布性の観点から、本発明の感光性樹脂組成物の全固形分濃度が５～８０質量％になる量とすることが好ましく、５～７５質量％となる量にすることがより好ましく、１０～７０質量％となる量にすることが

さらに好ましく、４０～７０質量％となるようにすることが一層好ましい。溶剤含有量は、所望の厚さと塗布方法によって調節すればよい。

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

[0135] ＜マイグレーション抑制剤＞

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

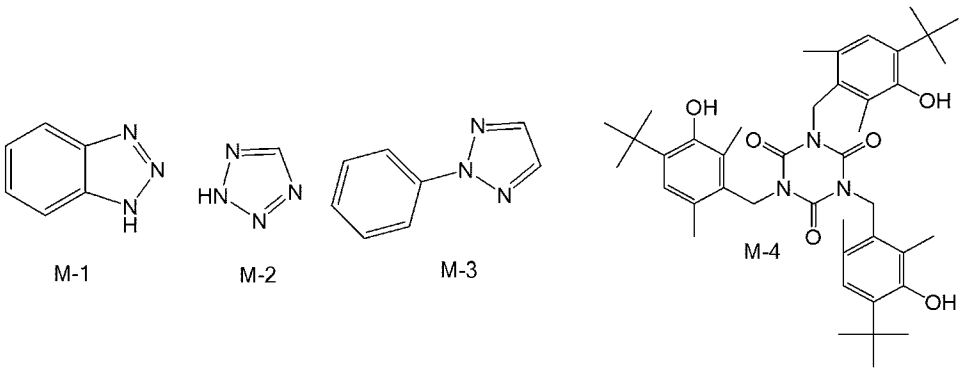
マイグレーション抑制剤としては、特に制限はないが、複素環（ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、イソチアゾール環、テトラゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、２Ｈ－ピラン環および６Ｈ－ピラン環、トリアジン環）を有する化合物、チオ尿素類およびスルファニル基を有する化合物、ヒンダードフェノール系化合物、サリチル酸誘導体系化合物、ヒドラジド誘導体系化合物が挙げられる。特に、１，２，４－トリアゾール、ベンゾトリアゾール等のトリアゾール系化合物、１Ｈ－テトラゾー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

[0136] また、ハロゲンイオンなどの陰イオンを捕捉するイオントラップ剤を使用することもできる。

[0137] その他のマイグレーション抑制剤としては、特開２０１３－１５７０１号公報の段落００９４に記載の防錆剤、特開２００９－２８３７１１号公報の段落００７３～００７６に記載の化合物、特開２０１１－５９６５６号公報の段落００５２に記載の化合物、特開２０１２－１９４５２０号公報の段落０１１４、０１１６および０１１８に記載の化合物、国際公開ＷＯ２０１５／１９９２１９号の段落０１６６に記載の化合物などを使用することができる。

[0138] 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。

[化33]



[0139] 感光性樹脂組成物がマイグレーション抑制剤を有する場合、マイグレーション抑制剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、０．０１～５．０質量％であることが好ましく、０．０５～２．０質量％であることがより好ましく、０．１～１．０質量％であることがさらに好ましい。

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。

[0140] ＜重合禁止剤＞

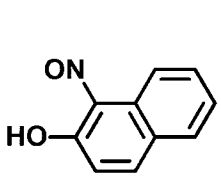
本発明の感光性樹脂組成物は、重合禁止剤を含むことが好ましい。

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

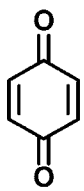
ノール、５－ニトロソ－８－ヒドロキシキノリン、１－ニトロソ－２－ナフトール、２－ニトロソ－１－ナフトール、２－ニトロソ－５－（Ｎ－エチル－Ｎ－スルホプロピルアミノ）フェノール、Ｎ－ニトロソ－Ｎ－（１－ナフチル）ヒドロキシアミンアンモニウム塩、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ｔｅｒｔ－ブチル）フェニルメタンなどが好適に用いられる。また、特開２０１５－１２７８１７号公報の段落００６０に記載の重合禁止剤、および、国際公開ＷＯ２０１５／１２５４６９号の段落００３１～００４６に記載の化合物を用いることもできる。

また、下記化合物を用いることができる（Ｍｅはメチル基である）。

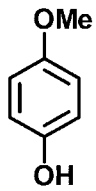
[化34]



F-1



F-2



F-3

本発明の感光性樹脂組成物が重合禁止剤を有する場合、重合禁止剤の含有量は、本発明の感光性樹脂組成物の全固形分に対して、０．０１～５質量％であることが好ましく、０．０２～３質量％であることがより好ましく、０．０５～２．５質量％であることがさらに好ましい。

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。

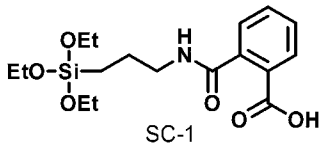
[0141] ＜金属接着性改良剤＞

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

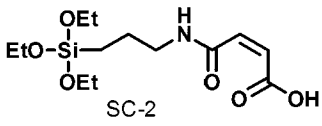
[0142] シランカップリング剤の例としては、国際公開ＷＯ２０１５／１９９２１９号の段落０１６７に記載の化合物、特開２０１４－１９１００２号公報の段落００６２～００７３に記載の化合物、国際公開ＷＯ２０１１／０８０９

９２Ａ１号の段落００６３～００７１に記載の化合物、特開２０１４－１９１２５２号公報の段落００６０～００６１に記載の化合物、特開２０１４－４１２６４号公報の段落００４５～００５２に記載の化合物、国際公開ＷＯ２０１４／０９７５９４号の段落００５５に記載の化合物が挙げられる。また、特開２０１１－１２８３５８号公報の段落００５０～００５８に記載のように異なる２種以上のシランカップリング剤を用いることも好ましい。また、シランカップリング剤は、下記化合物を用いることも好ましい。以下の式中、Ｅｔはエチル基を表す。

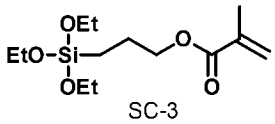
[化35]



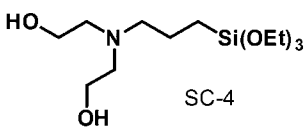
SC-1



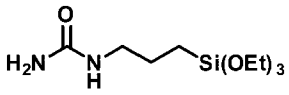
SC-2



SC-3



SC-4



SC-5

[0143] また、金属接着性改良剤は、特開２０１４－１８６１８６号公報の段落００４６～００４９に記載の化合物、特開２０１３－０７２９３５号公報の段落００３２～００４３に記載のスルフィド系化合物を用いることもできる。

[0144] 金属接着性改良剤の含有量はポリマー前駆体１００質量部に対して、好ましくは０．１～３０質量部であり、より好ましくは０．５～１５質量部の範囲であり、さらに好ましくは０．５～５質量部の範囲である。上記下限値以上とすることで硬化工程後の硬化膜と金属層との接着性が良好となり、上記上限値以下とすることで硬化工程後の硬化膜の耐熱性、機械特性が良好となる。金属接着性改良剤は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。２種以上用いる場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0145] ＜その他の添加剤＞

本発明の感光性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、各種の添加物、例えば、増感色素、連鎖移動剤、界面活性剤、高級

脂肪酸誘導体、無機粒子、硬化剤、硬化触媒、充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することができる。これらの添加剤を配合する場合、その合計配合量は組成物の固形分の３質量％以下とすることが好ましい。

[0146] ＜＜増感色素＞＞

本発明の感光性樹脂組成物は、増感色素を含んでいてもよい。増感色素は、特定の活性放射線を吸収して電子励起状態となる。電子励起状態となった増感色素は、熱硬化促進剤、熱ラジカル重合開始剤、光ラジカル重合開始剤などと接触して、電子移動、エネルギー移動、発熱などの作用が生じる。これにより、熱硬化促進剤、熱ラジカル重合開始剤、光ラジカル重合開始剤は化学変化を起こして分解し、ラジカル、酸あるいは塩基を生成する。増感色素の詳細については、特開２０１６－０２７３５７号公報の段落０１６１～０１６３の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0147] 本発明の感光性樹脂組成物が増感色素を含む場合、増感色素の含有量は、本発明の感光性樹脂組成物の全固形分に対し、０．０１～２０質量％であることが好ましく、０．１～１５質量％であることがより好ましく、０．５～１０質量％であることがさらに好ましい。増感色素は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0148] ＜＜連鎖移動剤＞＞

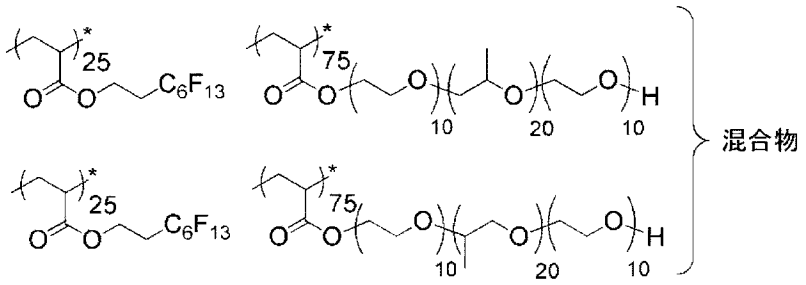
本発明の感光性樹脂組成物は、連鎖移動剤を含有してもよい。連鎖移動剤は、例えば高分子辞典第三版（高分子学会編、２００５年）６８３－６８４頁に定義されている。連鎖移動剤としては、例えば、分子内にＳＨ、ＰＨ、ＳｉＨ、およびＧｅＨを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカルに水素を供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。特に、チオール化合物を好ましく用いることができる。 また、連鎖移動剤は、国際公開ＷＯ２０１５／１９９２１９号の段落０１５２～０１５３に記載の化合物を用いることもできる。

[0149] 本発明の感光性樹脂組成物が連鎖移動剤を有する場合、連鎖移動剤の含有量は、本発明の感光性樹脂組成物の全固形分１００質量部に対し、０．０１～２０質量部が好ましく、１～１０質量部がより好ましく、１～５質量部がさらに好ましい。連鎖移動剤は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。連鎖移動剤が２種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0150] ＜＜界面活性剤＞＞

本発明の感光性樹脂組成物には、塗布性をより向上させる観点から、各種類の界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤などの各種類の界面活性剤を使用できる。また、下記界面活性剤も好ましい。

[化36]



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

[0151] 本発明の感光性樹脂組成物が界面活性剤を有する場合、界面活性剤の含有量は、本発明の感光性樹脂組成物の全固形分に対して、０．００１～２．０質量％であることが好ましく、より好ましくは０．００５～１．０質量％である。界面活性剤は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。界面活性剤が２種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0152] ＜＜高級脂肪酸誘導体＞＞

本発明の感光性樹脂組成物は、酸素に起因する重合阻害を防止するために

、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体を添加して、塗布後の乾燥の過程で組成物の表面に偏在させてもよい。

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

本発明の感光性樹脂組成物が高級脂肪酸誘導体を有する場合、高級脂肪酸誘導体の含有量は、本発明の感光性樹脂組成物の全固形分に対して、０．１～１０質量％であることが好ましい。高級脂肪酸誘導体は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。高級脂肪酸誘導体が２種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0153] ＜その他の含有物質についての制限＞

本発明の感光性樹脂組成物の水分含有量は、塗布面性状の観点から、５質量％未満が好ましく、１質量％未満がより好ましく、０．６質量％未満がさらに好ましい。

[0154] 本発明の感光性樹脂組成物の金属含有量は、絶縁性の観点から、５質量ｐｐｍ（ｐａｒｔｓ　ｐｅｒ　ｍｉｌｌｉｏｎ）未満が好ましく、１質量ｐｐｍ未満がより好ましく、０．５質量ｐｐｍ未満がさらに好ましい。金属としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、クロム、ニッケルなどが挙げられる。金属を複数含む場合は、これらの金属の合計が上記範囲であることが好ましい。

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

[0155] 本発明の感光性樹脂組成物は、半導体材料としての用途を考慮すると、ハロゲン原子の含有量が、配線腐食性の観点から、５００質量ｐｐｍ未満が好ましく、３００質量ｐｐｍ未満がより好ましく、２００質量ｐｐｍ未満がさ

らに好ましい。中でも、ハロゲンイオンの状態で存在するものは、５質量ｐｐｍ未満が好ましく、１質量ｐｐｍ未満がより好ましく、０．５質量ｐｐｍ未満がさらに好ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子および臭素原子が挙げられる。塩素原子および臭素原子、あるいは塩素イオンおよび臭素イオンの合計がそれぞれ上記範囲であることが好ましい。

[0156] 本発明の感光性樹脂組成物の収容容器としては従来公知の収容容器を用いることができる。また、収容容器としては、原材料や組成物中への不純物混入を抑制することを目的に、容器内壁を６種６層の樹脂で構成された多層ボトルや、６種の樹脂を７層構造にしたボトルを使用することも好ましい。このような容器としては例えば特開２０１５－１２３３５１号公報に記載の容器が挙げられる。

[0157] ＜組成物の調製＞

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

また、組成物中のゴミや微粒子等の異物を除去する目的で、フィルターを用いたろ過を行うことが好ましい。フィルター孔径は、１μｍ以下が好ましく、０．５μｍ以下がより好ましく、０．１μｍ以下がさらに好ましい。フィルターの材質は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンまたはナイロンが好ましい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものを用いてもよい。フィルターろ過工程では、複数種のフィルターを直列または並列に接続して用いてもよい。複数種のフィルターを使用する場合は、孔径または材質が異なるフィルターを組み合わせて使用してもよい。また、各種材料を複数回ろ過してもよい。複数回ろ過する場合は、循環ろ過であってもよい。また、加圧してろ過を行ってもよい。加圧してろ過を行う場合、加圧する圧力は０．０５ＭＰａ以上０．３ＭＰａ以下が好ましい。

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。

[0158] ＜硬化膜、積層体、半導体デバイス、およびそれらの製造方法＞

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

本発明の硬化膜は、本発明の感光性樹脂組成物を硬化してなる。本発明の硬化膜の膜厚は、例えば、０．５μｍ以上とすることができ、１μｍ以上とすることができる。また、上限値としては、１００μｍ以下とすることができ、３０μｍ以下とすることもできる。

[0159] 本発明の硬化膜を２層以上、さらには、３～７層積層して積層体としてもよい。本発明の硬化膜を２層以上有する積層体は、硬化膜の間に金属層を有する態様が好ましい。このような金属層は、再配線層などの金属配線として好ましく用いられる。

[0160] 本発明の硬化膜の適用可能な分野としては、半導体デバイスの絶縁膜、再配線層用層間絶縁膜、ストレスバッファ膜などが挙げられる。そのほか、封止フィルム、基板材料（フレキシブルプリント基板のベースフィルムやカバーレイ、層間絶縁膜）、あるいは上記のような実装用途の絶縁膜をエッチングでパターン形成することなどが挙げられる。これらの用途については、例えば、サイエンス＆テクノロジー株式会社「ポリイミドの高機能化と応用技術」２００８年４月、柿本雅明／監修、ＣＭＣテクニカルライブラリー「ポリイミド材料の基礎と開発」２０１１年１１月発行、日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会／編「最新ポリイミド　基礎と応用」エヌ・ティー・エス，２０１０年８月等を参照することができる。

[0161] また、本発明における硬化膜は、オフセット版面またはスクリーン版面などの版面の製造、成形部品のエッチングへの使用、エレクトロニクス、特に、マイクロエレクトロニクスにおける保護ラッカーおよび誘電層の製造などにも用いることもできる。

[0162] 本発明の硬化膜の製造方法は、本発明の感光性樹脂組成物を用いることを

含む。具体的には、本発明の感光性樹脂組成物を基板に適用して膜を形成する膜形成工程（層状にする層形成工程）と、層状にした感光性樹脂組成物を８０～４５０℃で加熱する加熱工程とを含むことが好ましい。好ましくは、硬化膜の製造方法は、上記の膜形成工程（層形成工程）の後、膜を露光する露光工程と、上記露光された感光性樹脂組成物層（膜、すなわち、樹脂層）に対して、現像処理を行う現像処理工程とを有する製造方法が挙げられる。この現像の後、加熱（好ましくは８０～４５０℃で加熱）することで露光された樹脂層をさらに硬化させることができる。なお、上記のとおり、感光性樹脂組成物を用いる場合には、あらかじめ露光により組成物を硬化しておき、その後に必要により所望の加工（例えば下記の積層）を施して、さらに加熱により硬化させることができる。

[0163] 本発明の積層体の製造方法は、本発明の硬化膜の製造方法を含む。本発明の積層体の製造方法は、上記の硬化膜の製造方法に従って、硬化膜を形成後、さらに、再度、感光性樹脂組成物の膜形成工程（層形成工程）および加熱工程、あるいは、感光性を付した場合には、膜形成工程（層形成工程）、露光工程、および現像処理工程（必要によりさらに加熱工程）を、上記順に行うことが好ましい。特に、上記各工程を順に、複数回、例えば、２～５回（すなわち、合計で３～６回）行うことが好ましい。このように硬化膜を積層することにより、積層体とすることができる。本発明では特に硬化膜を設けた部分の上または硬化膜の間、あるいはその両者に金属層を設けることが好ましい。

以下これらの詳細を説明する。

[0164] ＜＜膜形成工程（層形成工程）＞＞

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

基板の種類は、用途に応じて適宜定めることができるが、シリコン、窒化シリコン、ポリシリコン、酸化シリコン、アモルファスシリコンなどの半導体作製基板、石英、ガラス、光学フィルム、セラミック材料、蒸着膜、磁性

膜、反射膜、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｃｒ、Ｆｅなどの金属基板、紙、ＳＯＧ（Ｓｐｉｎ　Ｏｎ　Ｇｌａｓｓ）、ＴＦＴ（薄膜トランジスタ）アレイ基板、プラズマディスプレイパネル（ＰＤＰ）の電極板など特に制約されない。

本発明では、特に、半導体作製基板が好ましく、シリコン基板がより好ましい。

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

感光性樹脂組成物を基板に適用する手段としては、塗布が好ましい。

具体的には、適用する手段としては、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法、スプレーコート法、スピンコート法、スリットコート法、およびインクジェット法などが例示される。感光性樹脂組成物層の厚さの均一性の観点から、より好ましくはスピンコート法、スリットコート法、スプレーコート法、インクジェット法である。方法に応じて適切な固形分濃度や塗布条件を調整することで、所望の厚さの樹脂層を得ることができる。また、基板の形状によっても塗布方法を適宜選択でき、ウェハ等の円形基板であればスピンコート法やスプレーコート法、インクジェット法等が好ましく、矩形基板であればスリットコート法やスプレーコート法、インクジェット法等が好ましい。スピンコート法の場合は、例えば、５００～２０００ｒｐｍの回転数で、１０秒～１分程度適用することができる。

[0165] ＜＜乾燥工程＞＞

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

[0166] ＜＜露光工程＞＞

本発明の製造方法は、上記感光性樹脂組成物層を露光する露光工程を含ん

でもよい。露光量は、感光性樹脂組成物を硬化できる限り特に定めるものではないが、例えば、波長３６５ｎｍでの露光エネルギー換算で１００～１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}照射することが好ましく、２００～８０００ｍＪ／ｃｍ^{2}照射することがより好ましい。

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

露光波長は、光源との関係でいうと、（１）半導体レーザー（波長　８３０ｎｍ、５３２ｎｍ、４８８ｎｍ、４０５ｎｍ　ｅｔｃ．）、（２）メタルハライドランプ、（３）高圧水銀灯、ｇ線（波長　４３６ｎｍ）、ｈ線（波長　４０５ｎｍ）、ｉ線（波長　３６５ｎｍ）、ブロード（ｇ，ｈ，ｉ線の３波長）、（４）エキシマレーザー、ＫｒＦエキシマレーザー（波長　２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー（波長　１９３ｎｍ）、Ｆ２エキシマレーザー（波長　１５７ｎｍ）、（５）極端紫外線；ＥＵＶ（波長　１３．６ｎｍ）、（６）電子線等が挙げられる。本発明の感光性樹脂組成物については、特に高圧水銀灯による露光が好ましく、なかでも、ｉ線による露光が好ましい。これにより、特に高い露光感度が得られうる。

[0167] ＜＜現像処理工程＞＞

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

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

して求めることができる。

有機溶剤は、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸－ｎ－ブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、γ－ブチロラクトン、ε－カプロラクトン、δ－バレロラクトン、アルキルオキシ酢酸アルキル（例：アルキルオキシ酢酸メチル、アルキルオキシ酢酸エチル、アルキルオキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、３－アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：３－アルキルオキシプロピオン酸メチル、３－アルキルオキシプロピオン酸エチル等（例えば、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル等））、２－アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：２－アルキルオキシプロピオン酸メチル、２－アルキルオキシプロピオン酸エチル、２－アルキルオキシプロピオン酸プロピル等（例えば、２－メトキシプロピオン酸メチル、２－メトキシプロピオン酸エチル、２－メトキシプロピオン酸プロピル、２－エトキシプロピオン酸メチル、２－エトキシプロピオン酸エチル））、２－アルキルオキシ－２－メチルプロピオン酸メチルおよび２－アルキルオキシ－２－メチルプロピオン酸エチル（例えば、２－メトキシ－２－メチルプロピオン酸メチル、２－エトキシ－２－メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、２－オキソブタン酸メチル、２－オキソブタン酸エチル等、ならびに、エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテ

ル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等、ならびに、ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン等、ならびに、芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン、アニソール、リモネン等、スルホキシド類としてジメチルスルホキシドが好適に挙げられる。

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

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

また、現像液は、１００質量％が有機溶剤であってもよい。

[0168] 現像時間としては、１０秒～５分が好ましい。現像時の現像液の温度は、特に定めるものではないが、通常、２０～４０℃で行うことができる。

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

[0169] ＜＜加熱工程＞＞

本発明の製造方法は、膜形成工程（層形成工程）、乾燥工程、または現像工程の後に加熱する工程を含むことが好ましい。加熱工程では、ポリマー前駆体の環化反応が進行する。また、本発明の組成物はポリマー前駆体以外のラジカル重合性化合物を含ませてもよいが、未反応のポリマー前駆体以外のラジカル重合性化合物の硬化などもこの工程で進行させることができる。加熱工程における層の加熱温度（最高加熱温度）としては、５０℃以上であることが好ましく、８０℃以上であることがより好ましく、１４０℃以上であることがさらに好ましく、１５０℃以上であることが一層好ましく、１６０

℃以上であることがより一層好ましく、１７０℃以上であることがさらに一層好ましい。上限としては、５００℃以下であることが好ましく、４５０℃以下であることがより好ましく、３５０℃以下であることがさらに好ましく、２５０℃以下であることが一層好ましく、２２０℃以下であることがより一層好ましい。

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

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

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

特に多層の積層体を形成する場合、硬化膜の層間の密着性の観点から、加熱温度は１８０℃～３２０℃で加熱することが好ましく、１８０℃～２６０℃で加熱することがより好ましい。その理由は定かではないが、この温度とすることで、層間のポリマー前駆体のエチニル基同士が架橋反応を進行しているためと考えられる。

[0170] 加熱は段階的に行ってもよい。例として、２５℃から１８０℃まで３℃／分で昇温し、１８０℃にて６０分保持し、１８０℃から２００℃まで２℃／分で昇温し、２００℃にて１２０分保持する、といった前処理工程を行ってもよい。前処理工程としての加熱温度は１００～２００℃が好ましく、１１

０～１９０℃であることがより好ましく、１２０～１８５℃であることがさらに好ましい。この前処理工程においては、米国特許９１５９５４７号公報に記載のように紫外線を照射しながら処理することも好ましい。このような前処理工程により膜の特性を向上させることが可能である。前処理工程は１０秒間～２時間程度の短い時間で行うとよく、１５秒～３０分間がより好ましい。前処理は２段階以上のステップとしてもよく、例えば１００～１５０℃の範囲で前処理工程１を行い、その後に１５０～２００℃の範囲で前処理工程２を行ってもよい。

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

[0171] 加熱工程は、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを流す等により、低酸素濃度の雰囲気で行うことがポリマー前駆体の分解を防ぐ点で好ましい。酸素濃度は、５０ｐｐｍ（体積比）以下が好ましく、２０ｐｐｍ（体積比）以下がより好ましい。

[0172] ＜＜金属層形成工程＞＞

本発明の製造方法は、現像処理後の感光性樹脂組成物層の表面に金属層を形成する金属層形成工程を含んでいることが好ましい。

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

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

方法、フォトリソグラフィと電解メッキを組み合わせたパターニング方法が挙げられる。

金属層の厚さとしては、最も厚肉部で、０．１～５０μｍが好ましく、１～１０μｍがより好ましい。

[0173] ＜＜積層工程＞＞

本発明の製造方法は、さらに、積層工程を含むことが好ましい。

積層工程とは、硬化膜（樹脂層）または金属層の表面に、再度、上記膜形成工程（層形成工程）および加熱工程、あるいは、感光性樹脂組成物には、上記膜形成工程（層形成工程）、上記露光工程、および上記現像処理工程を、上記順に行うことを含む一連の工程である。積層工程には、さらに、上記乾燥工程や加熱工程等を含んでいてもよいことは言うまでもない。

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

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

本発明では、硬化膜を２層以上有し、上記硬化膜の間に金属層を有する、積層体であることが好ましい。より好ましくは、樹脂層／金属層／樹脂層／金属層／樹脂層／金属層のような、樹脂層が３層以上７層以下の構成であり、３層以上５層以下がさらに好ましい。

すなわち、本発明では特に、金属層を設けた後、さらに、上記金属層を覆うように、上記感光性樹脂組成物の膜形成工程（層形成工程）および加熱工程、あるいは、感光性樹脂組成物には、上記膜形成工程（層形成工程）、上記露光工程、および、上記現像処理工程（必要によりさらに加熱工程）を、上記順に行うことが好ましい。感光性樹脂組成物層（樹脂）を積層する積層工程と、金属層形成工程を交互に行うことにより、感光性樹脂組成物層（樹脂層）と金属層を交互に積層することができる。

[0174] 本発明は、本発明の硬化膜または積層体を有する半導体デバイスも開示す

る。本発明の感光性樹脂組成物を再配線層用層間絶縁膜の形成に用いた半導体デバイスの具体例としては、特開２０１６－０２７３５７号公報の段落０２１３～０２１８の記載および図１の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

実施例

[0175] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。「部」、「％」は特に述べない限り、質量基準である。

[0176] ＜合成例１＞

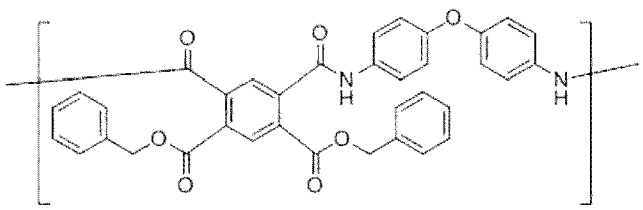
［ピロメリット酸二無水物、４，４’－ジアミノジフェニルエーテルおよびベンジルアルコールからのポリイミド前駆体（Ａ－１：ラジカル重合性基を有さないポリイミド前駆体）の合成］

１４．０６ｇ（６４．５ミリモル）のピロメリット酸二無水物（１４０℃で１２時間乾燥）と、１４．２２ｇ（１３１．５８ミリモル）のベンジルアルコールを、５０ｍＬのＮ－メチルピロリドンに懸濁させ、モレキュラーシーブで乾燥させた。懸濁液を１００℃で３時間加熱した。加熱してから数分後に透明な溶液が得られた。反応混合物を室温に冷却し、２１．４３ｇ（２７０．９ミリモル）のピリジンおよび９０ｍＬのＮ－メチルピロリドンを加えた。次いで、反応混合物を－１０℃に冷却し、温度を－１０±４℃に保ちながら１６．１２ｇ（１３５．５ミリモル）の$SOCl_2$を１０分かけて加えた。$SOCl_2$を加えている間、粘度が増加した。５０ｍＬのＮ－メチルピロリドンで希釈した後、反応混合物を室温で２時間撹拌した。次いで、１００ｍＬのＮ－メチルピロリドンに１１．０８ｇ（５８．７ミリモル）の４，４’－ジアミノジフェニルエーテルを溶解させた溶液を、－５～０℃で２０分かけて反応混合物に滴下した。次いで、反応混合物を０℃で１時間反応させたのち、エタノールを７０ｇ加えて、室温で１晩撹拌した。次いで、５リッ

トルの水の中でポリイミド前駆体を沈殿させ、水－ポリイミド前駆体混合物を５０００ｒｐｍの速度で１５分間撹拌した。ポリイミド前駆体をろ過して除き、４リットルの水の中で再度３０分間撹拌し再びろ過した。次いで、得られたポリイミド前駆体を減圧下で、４５℃で３日間乾燥した。このポリイミド前駆体の重量平均分子量は、１８，０００であった。

Ａ－１

[化37]



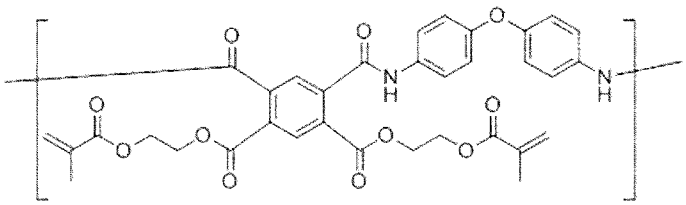
[0177] ＜合成例２＞

［ピロメリット酸二無水物、４，４’－ジアミノジフェニルエーテルおよび２－ヒドロキシエチルメタクリレートとからのポリイミド前駆体（Ａ－２：ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体）の合成］

１４．０６ｇ（６４．５ミリモル）のピロメリット酸二無水物（１４０℃で１２時間乾燥した）と、１６．８ｇ（１２９ミリモル）の２－ヒドロキシエチルメタクリレートと、０．０５ｇのハイドロキノンと、２０．４ｇのピリジン（２５８ミリモル）と、１００ｇのダイグライム（ジエチレングリコールジメチルエーテル）を混合し、６０℃の温度で１８時間撹拌して、ピロメリット酸と２－ヒドロキシエチルメタクリレートのジエステルを製造した。次いで、得られたジエステルを$SOCl_2$により塩素化した後、合成例１と同様の方法で４，４’－ジアミノジフェニルエーテルでポリイミド前駆体に変換し、合成例１と同様の方法でポリイミド前駆体を得た。このポリイミド前駆体の重量平均分子量は、１９，０００であった。

Ａ－２

[化38]



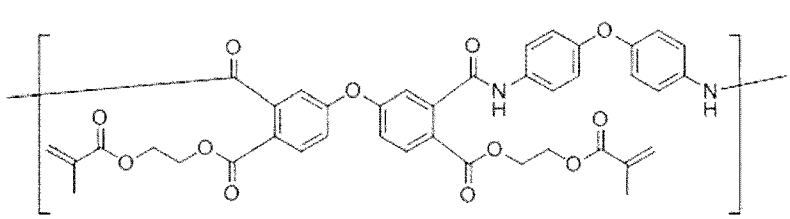
[0178] ＜合成例３＞

［４，４’－オキシジフタル酸無水物、４，４’－ジアミノジフェニルエーテルおよび２－ヒドロキシエチルメタクリレートとからのポリイミド前駆体（Ａ－３：ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体）の合成］

２０．０ｇ（６４．５ミリモル）の４，４’－オキシジフタル酸無水物（１４０℃で１２時間乾燥した）と、１６．８ｇ（１２９ミリモル）の２－ヒドロキシエチルメタクリレートと、０．０５ｇのハイドロキノンと、２０．４ｇのピリジン（２５８ミリモル）と、１００ｇのダイグライムとを混合し、６０℃の温度で１８時間撹拌して、４，４’－オキシジフタル酸と２－ヒドロキシエチルメタクリレートのジエステルを製造した。次いで、得られたジエステルを$SOCl_2$により塩素化した後、合成例１と同様の方法で４，４’－ジアミノジフェニルエーテルでポリイミド前駆体に変換し、合成例１と同様の方法でポリイミド前駆体を得た。このポリイミド前駆体の重量平均分子量は、１８，０００であった。

Ａ－３

[化39]



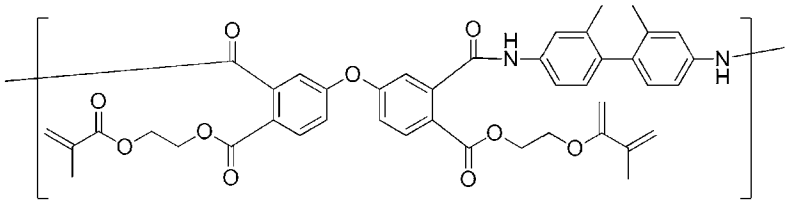
[0179] ＜合成例４＞

［４，４’－オキシジフタル酸無水物、４，４’-ジアミノ-２，２’-ジメチルビフェニル（オルトトリジン）および２－ヒドロキシエチルメタクリレートとからのポリイミド前駆体（Ａ－４：ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体）の合成］

２０．０ｇ（６４．５ミリモル）の４，４’－オキシジフタル酸無水物（１４０℃で１２時間乾燥した）と、１６．８ｇ（１２９ミリモル）の２－ヒドロキシエチルメタクリレートと、０．０５ｇのハイドロキノンと、２０．４ｇのピリジン（２５８ミリモル）と、１００ｇのダイグライムとを混合し、６０℃の温度で１８時間撹拌して、４，４’－オキシジフタル酸と２－ヒドロキシエチルメタクリレートのジエステルを製造した。次いで、得られたジエステルを$SOCl_2$により塩素化した後、合成例１と同様の方法で４，４’-ジアミノ-２，２’-ジメチルビフェニルでポリイミド前駆体に変換し、合成例１と同様の方法でポリイミド前駆体を得た。このポリイミド前駆体の重量平均分子量は、１９，０００であった。

Ａ－４

[化40]



[0180] ＜合成例５＞

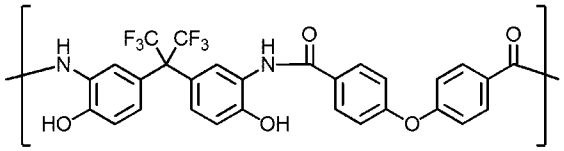
［２，２’－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、４，４’－オキシジベンゾイルクロリドからのポリベンゾオキサゾール前駆体（Ａ－５）の合成］

Ｎ－メチル－２－ピロリドン１００ｍＬに、２，２’－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン１３．９２ｇを添加し、撹拌溶解した。続いて、温度を０～５℃に保ちながら、１１．２１ｇの４，

４’－オキシジベンゾイルクロリドを１０分間で滴下した後、６０分間撹拌を続けた。次いで、６リットルの水の中でポリベンゾオキサゾール前駆体を沈殿させ、水－ポリベンゾオキサゾール前駆体混合物を５０００ｒｐｍの速度で１５分間撹拌した。ポリベンゾオキサゾール前駆体を濾過して除き、６リットルの水の中で再度３０分間撹拌し再び濾過した。次いで、得られたポリベンゾオキサゾール前駆体を減圧下で、４５℃で３日間乾燥した。このポリベンゾオキサゾール前駆体の重量平均分子量は、１５，０００であった。

Ａ－５

[化41]



[0181] ＜実施例および比較例＞

下記表に記載の成分を混合し、各感光性樹脂組成物を得た。得られた感光性樹脂組成物を、細孔の幅が０．８μｍのフィルターを通して加圧ろ過した。各感光性樹脂組成物について後述する各性能試験を行った。試験結果を併せて下記表１～３に示した。

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
ポリマー前駆体	A-1	34.6	34.6			34.6	34.6
	A-2				34.6		
	A-5			34.6			
熱塩基発生剤等	B-1	0.4		0.4	0.4		
	B-3		0.4				
	B-4					0.4	
	B-5						0.4
光重合開始剤	IRGACURE OXE01	1.5	1.5	1	1.5	1.5	1.5
	IRGACURE 784			0.5			
重合性化合物	SR-209 (2官能)	3.5	3.5	3.5	3.5	1.5	3.5
	DPHA(6官能)					2.5	
重合禁止剤	F-1	0.01			0.01	0.005	
	F-2					0.005	
	F-3			0.01			0.02
マイグレーション抑制剤	M-1	0.01					
	M-2		0.005			0.01	
	M-3		0.005				
	M-4				0.01		0.01
金属接着性改良剤	SC-1	0.06					
	SC-2		0.05	0.01			
	SC-3			0.02			
	SC-4				0.02		
	SC-5					0.03	
溶剤	GBL/DMSO	60	60	60	60	60	60
保存安定性		A	A	A	A	A	A
機械特性		A	B	B	A	A	B
未露光部の現像液溶解性		A	A	B	B	A	A
リソグラフィー性		C	C	C	B	B	C

[表2]

		実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
ポリマー前駆体	A-1						34.6
	A-3			24.6			
	A-4	34.6	34.6	20	34.6	34.6	
熱塩基発生剤等	B-1	0.4		0.2	0.4	0.4	
	B-2		0.4	0.2			
	B-6						0.4
光重合開始剤	IRGACURE OXE01	1.5	1.5				1.5
	IRGACURE 784			1.5			
	IRGACURE OXE01/784				1.5	1.5	
重合性化合物	SR-209 (2官能)	3.5	3.5		3.5		3.5
	A-TMMT (4官能)					3.5	
	DPHA(6官能)			3.5			
重合禁止剤	F-2	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
マイグレーション抑制剤	M-1				0.01		
	M-2	0.01	0.02	0.01			
	M-3					0.01	
	M-4						0.01
金属接着性改良剤	SC-1				0.11		
	SC-2			0.1			
	SC-3	0.06	0.07			0.06	0.05
溶剤	NMP/乳酸エチル		60				
	GBL/DMSO	60		60	60	60	60
保存安定性		A	A	A	A	A	B
機械特性		A	A	B	A	B	B
未露光部の現像液溶解性		A	A	A	A	A	B
リソグラフィー性		A	A	B	B	B	B

[表3]

		比較例1	比較例2	比較例3
ポリマー前駆体	A-1	35		
	A-4		35	34.6
	A-5			
熱塩基発生剤等	X-6			0.4
光重合開始剤	IRGACURE OXE01	1.5	1.5	1.5
重合性化合物	SR-209 (2官能)	3.5	3.5	3.5
重合禁止剤	F-1	0.01		
	F-2		0.01	0.01
マイグレーション抑制剤	M-1	0.01		
	M-2		0.01	
	M-4			0.01
金属接着性改良剤	SC-2		0.04	
	SC-3	0.04		0.04
	SC-5			
溶剤	GBL/DMSO	60	60	60
保存安定性		B	B	B
機械特性		C	C	C
未露光部の現像液溶解性		B	B	C
リソグラフィー性		C	C	C

[0182] 数値は配合量（質量%）である。

ポリマー前駆体：上記で合成した表記載の化合物である。

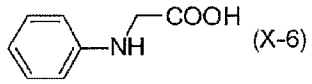
熱塩基発生剤等：

Ｂ－１～Ｂ－６：先に＜熱塩基発生剤＞の項で例示した例示化合物

比較のための化合物

Ｘ－６：下記の化合物

[化42]



光重合開始剤：下記の市販試薬

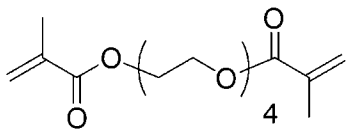
ＩＲＧＡＣＵＲＥ製　ＯＸＥ０１（商品名）

ＩＲＧＡＣＵＲＥ製　７８４（商品名）

ＩＲＧＡＣＵＲＥ製　ＯＸＥ０１／７８４の５０／５０（質量比）の混合物重合性化合物：下記の市販試薬

ＳＲ－２０９（２官能）（サートマー社製）

[化43]



Ａ－ＴＭＭＴ（４官能）（新中村化学工業社製）

Ａ－ＤＰＨ（６官能）（新中村化学工業社製）

重合禁止剤

上記＜重合禁止剤＞の項に記載の化合物Ｆ－１～Ｆ－３マイグレーション抑制剤

上記＜マイグレーション抑制剤＞の項に記載の化合物Ｍ－１～Ｍ－４金属接着性改良剤

上記＜金属接着性改良剤＞の項に記載の化合物ＳＣ－１～ＳＣ－５

溶剤：下記の化合物

ＮＭＰ／乳酸エチル：Ｎ－メチル－２－ピロリドン（Ａｓｈｌａｎｄ社製）と乳酸エチルの混合液（４０：６０質量基準）

ＧＢＬ／ＤＭＳＯ：ジメチルスルホキシド（和光純薬工業社製）とγ－ブチロラクトン（三和油化社製）の混合液（２０：８０質量基準）

[0183] ＜保存安定性＞

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

粘変動度率＝｜１００×｛１－（粘度（１４日）／粘度（０日））｝｜

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

Ａ：粘度変動率が５％以下

Ｂ：粘度変動率が５％を超えて１０％以下

Ｃ：粘度変動率が１０％を超えて１５％以下

Ｄ：粘度変動率が１５％を超えて２０％以下

Ｅ：粘度変動率が２０％を超える

[0184] ＜機械特性（引張り強度）＞

各感光性樹脂組成物をシリコンウェハ上にスピンコート法により適用し、感光性樹脂組成物層を形成した。得られた感光性樹脂組成物層を適用したシリコンウェハをホットプレート上で、１００℃で４分間乾燥し、シリコンウェハ上に２０μｍの厚さの均一な感光性樹脂組成物層とした。シリコンウェハ上の感光性樹脂組成物層を、ブロードバンド露光機（ウシオ電機株式会社製　ＵＸ－１０００ＳＮ－ＥＨ０１）を用いて、４００ｍＪ／ｃｍ^{2}の露光エネルギーで露光し、露光した感光性樹脂組成物層（樹脂層）を、窒素雰囲気下で、５℃／分の昇温速度で昇温し、２３０℃に達した後、３時間加熱した。硬化後の樹脂層を３％フッ化水素酸溶液に浸漬し、シリコンウェハから樹脂層を剥離し、樹脂膜を得た。

シリコンウェハから剥離した樹脂膜について引張り強度試験を行った。試験は、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、幅１０ｍｍ、試料長５０ｍｍとして、フィルムの長手方向および

幅方向について、２５℃、６５％ＲＨ（相対湿度）の環境下にて、ＪＩＳ－Ｋ６２５１（日本工業規格）に準拠して測定した。評価は切断時の破断伸びを各１０回ずつ測定し、平均値を用いた。結果は下記のとおり区分して評価した。

Ａ：６０％以上

Ｂ：５０％以上６０％未満

Ｃ：５０％未満

[0185] ＜未露光部の現像液溶解性＞

各感光性樹脂組成物を、シリコンウェハ上にスピンコートで適用した。感光性樹脂組成物を適用したシリコンウェハを、１００℃のホットプレートで４分間加熱し、それぞれ厚さ２０μｍの感光性樹脂組成物層を得た。上記感光性樹脂組成物層を２３℃のシクロペンタノンに浸漬し、完全溶解に必要な時間を測定することで溶解速度を算出した。試験は、レジスト現像アナライザー（ＬＴＪ社製ＲＤＡ－７９０ＥＢ）を用いた。結果は下記のとおり区分して評価した。

Ａ：０．５５μｍ／秒以上

Ｂ：０．４μｍ／秒以上０．５５μｍ／秒未満

Ｃ：０．４μｍ／秒未満

[0186] ＜リソグラフィー性評価＞

上記ろ過後の各感光性樹脂組成物を、シリコンウェハ上にスピンコートした。感光性樹脂組成物を適用したシリコンウェハをホットプレート上で、１００℃で５分間乾燥し、シリコンウェハ上に２０μｍの膜厚の均一な感光性樹脂組成物層を形成した。シリコンウェハ上の感光性樹脂組成物層を、ステッパー（Ｎｉｋｏｎ　ＮＳＲ　２００５　ｉ９Ｃ）を用いて露光した。露光はi線で行い、波長３６５ｎｍにおいて、２００、３００、４００、５００、６００、７００、８００ｍＪ／ｃｍ^{2}の各露光エネルギーで、５μｍから２５μｍまで１μｍ刻みのラインアンドスペースのフォトマスクを使用して、露光を行って、樹脂層を得た。

[0187] 上記樹脂層を、シクロペンタノンで６０秒間現像した。得られた樹脂層（ラインパターン）の線幅が小さければ小さいほど微細なパターンを形成可能であることを表し、好ましい結果となる。また、形成可能な最小線幅が露光量の変動に対して変化しにくいほど、微細パターン形成における露光量の任意性が増大し、好ましい結果となる。測定限界は５μｍである。

Ａ：５μｍ以上８μｍ以下であった

Ｂ：８μｍを超えて１０μｍ以下であった

Ｃ：１０μｍを超えていた

[0188] 上記の結果から分かるとおり、本発明において特定のポリマー前駆体と特定の熱塩基発生剤と感光剤（光重合開始剤）とを組み合わせて用いたものでは、高い保存安定性と機械特性とを両立して実現することができることが分かった（実施例１～１２）。また、必要な場合には、得られる感光性の硬化膜の未露光部の現像液への溶解性を示しネガ型の現像に適合し、さらに、良好なリソグラフィー性を達成しており、感光材料におけるニーズに応じて高い性能を発揮しうることが分かった（実施例４、５、７～１２）。

一方、熱塩基発生剤を用いていない比較例１、２では、保存安定性と機械特性との両立はできなかった。比較例の熱塩基発生剤（Ｘ－６）を用いたものでも、保存安定性と機械特性との両立はできず、未露光部の現像液溶解性も劣っていた（比較例３）。また、比較例１～３のいずれにおいてもリソグラフィー性に劣っており、感光材料に応じた性能を発揮することは難しかった。

この結果から、本発明の感光性樹脂組成物が硬化膜、それを用いた積層体および半導体デバイスの製造に適合し、その製品において優れた性能を発揮しうることが分かった。

また、以上の結果から、本発明の熱塩基発生剤（式（Ｎ１）または（Ｎ２）で表される化合物）は有用性を有し、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体を用いた感光性樹脂組成物の用途において、材料の豊富化に資するものであることが分かった。

[0189] ＜実施例１００＞

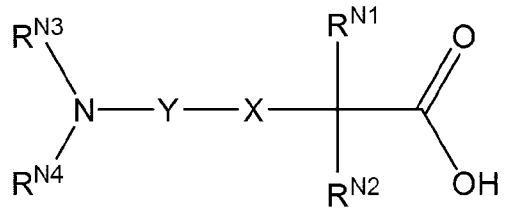
実施例１の感光性樹脂組成物を、細孔の幅が１．０μｍのフィルターを通して加圧濾過した後、銅薄層が形成された樹脂基板の表面にスピニング（３５００ｒｐｍ、３０秒）して適用した。樹脂基板に適用した感光性樹脂組成物を、１００℃で２分間乾燥した後、ステッパー（ニコン製、ＮＳＲ１５０５ｉ６）を用いて露光した。露光はマスクを介して、波長３６５ｎｍで２００ｍＪ／ｃｍ^{2}の露光量で露光した。露光の後、ベークを行い、シクロペンタノンで３０秒間現像し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）で２０秒間リンスし、パターンを得た。

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

請求の範囲

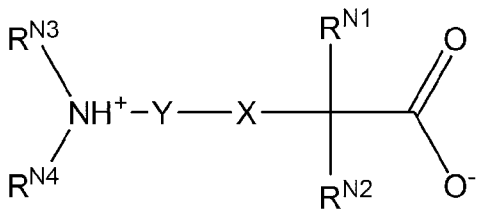
[請求項1] ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体からなる群から選択される少なくとも１種のポリマー前駆体と、下記式（Ｎ１）または（Ｎ２）で表される熱塩基発生剤と、感光剤とを含む、感光性樹脂組成物。

[化1]



（Ｎ１）

[化2]



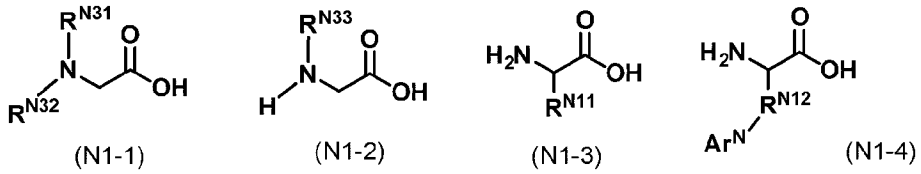
（Ｎ２）

式中、R^{N1}およびR^{N2}はそれぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表し、R^{N3}およびR^{N4}はそれぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基であり、ただし前記置換基はヒドロキシル基以外の酸基であることはなく、R^{N1}とR^{N2}は互いに連結して環状構造を形成してもよく、R^{N3}とR^{N4}は互いに連結して環状構造を形成してもよく、R^{N1}とR^{N3}は互いに連結して環状構造を形成してもよく、R^{N2}とR^{N4}は互いに連結して環状構造を形成してもよく、Ｘは単結合またはカルボニル基を表し、Ｘが単結合の場合、Ｙは単結合または２価の有機基を表し、Ｘがカルボニル基の場合、Ｙは２価の有機基を表す。

[請求項2] 前記式（Ｎ１）または（Ｎ２）で表される熱塩基発生剤において、ＸおよびＹが単結合である、請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項3] 前記式（Ｎ１）が下記式（Ｎ１－１）～（Ｎ１－４）のいずれかである、請求項１または２に記載の感光性樹脂組成物。

[化3]



式中、R^{N31}、R^{N32}およびR^{N33}は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基であり、ただし前記置換基はヒドロキシル基以外の酸基であることはなく、R^{N11}は１価の有機基を表し、R^{N12}は２価の連結基であり、Ar^{N}は芳香族炭化水素基であり、

式（Ｎ１－１）において、R^{N31}とR^{N32}は連結して環状構造を形成してもよく、R^{N31}と式中の窒素原子とカルボニル基の間のメチレン基は連結して環状構造を形成してもよく、R^{N32}と式中の窒素原子とカルボニル基の間のメチレン基は連結して環状構造を形成してもよく、

式（Ｎ１－２）において、R^{N33}と式中の窒素原子とカルボニル基の間のメチレン基は連結して環状構造を形成してもよく、

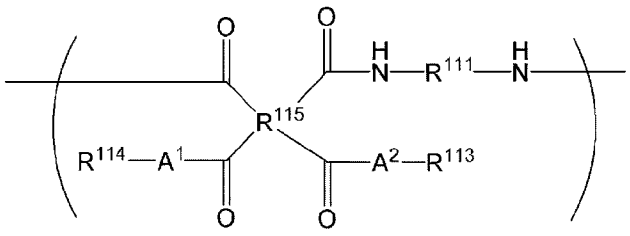
式（Ｎ１－３）において、R^{N11}とR^{N11}が置換する炭素原子は連結して環状構造を形成してもよく、

式（Ｎ１－４）において、R^{N12}とR^{N12}が置換する炭素原子は連結して環状構造を形成してもよく、Ar^{N}とR^{N12}が置換する炭素原子は連結して環状構造を形成してもよい。

[請求項4] 前記ポリマー前駆体がポリイミド前駆体を含む、請求項１～３のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項5] 前記ポリイミド前駆体が下記式（１）で表される、請求項４に記載の感光性樹脂組成物。

[化4]



(1)

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

[請求項6] 前記感光剤が光重合開始剤と重合性化合物とを含む、請求項１～５のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項7] 再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられる、請求項１～６のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。

[請求項9] 請求項８に記載の硬化膜を２層以上有し、２層の前記硬化膜の間に金属層を有する、積層体。

[請求項10] 請求項１～７のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物を基板に適用して膜を形成する膜形成工程を含む、硬化膜の製造方法。

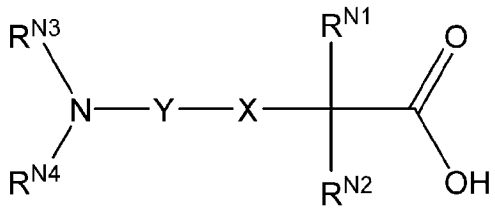
[請求項11] 前記膜を露光する露光工程および露光後の前記膜を現像する現像工程を有する、請求項１０に記載の硬化膜の製造方法。

[請求項12] 請求項１０に記載の前記膜形成工程後の前記膜を８０～４５０℃で加熱する工程をさらに含むか、または、請求項１１に記載の前記現像工程後の前記膜を８０～４５０℃で加熱する工程をさらに含む、硬化膜の製造方法。

[請求項13] 請求項８に記載の硬化膜または請求項９に記載の積層体を有する、半導体デバイス。

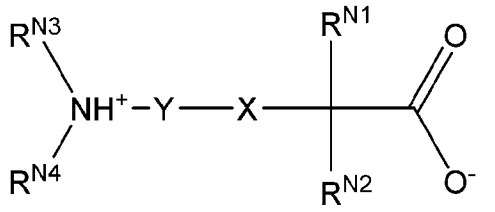
[請求項14] 下記式（Ｎ１）または（Ｎ２）で表される熱塩基発生剤。

[化5]



（Ｎ１）

[化6]



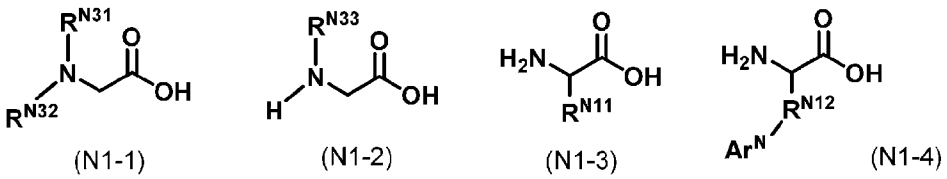
（Ｎ２）

式中、R^{N1}およびR^{N2}はそれぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表し、R^{N3}およびR^{N4}はそれぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基であり、ただし前記置換基はヒドロキシル基以外の酸基を有することはなく、R^{N1}とR^{N2}は互いに連結して環状構造を形成してもよく、R^{N3}とR^{N4}は互いに連結して環状構造を形成してもよく、R^{N1}とR^{N3}は互いに連結して環状構造を形成してもよく、R^{N2}とR^{N4}は互いに連結して環状構造を形成してもよく、Ｘは単結合またはカルボニル基を表し、Ｘが単結合の場合、Ｙは単結合または２価の有機基を表し、Ｘがカルボニル基の場合、Ｙは２価の有機基を表す。

[請求項15] 前記式（Ｎ１）または（Ｎ２）で表される熱塩基発生剤において、ＸおよびＹが単結合である、請求項１４に記載の熱塩基発生剤。

[請求項16] 前記式(Ｎ１)が下記式（Ｎ１－１）～（Ｎ１－４）のいずれかである、請求項１４または１５に記載の熱塩基発生剤。

[化7]



(N1-1) (N1-2) (N1-3) (N1-4)

式中、R^{N31}、R^{N32}およびR^{N33}は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基であり、ただしこの置換基はヒドロキシル基以外の酸基であることはなく、R^{N11}は１価の有機基を表し、R^{N12}は２価の連結基であり、Ar^Nは芳香族炭化水素基であり、

式（Ｎ１－１）において、R^{N31}とR^{N32}は連結して環状構造を形成してもよく、R^{N31}と式中の窒素原子とカルボニル基の間のメチレン基は連結して環状構造を形成してもよく、R^{N32}と式中の窒素原子とカルボニル基の間のメチレン基は連結して環状構造を形成してもよく、

式（Ｎ１－２）において、R^{N33}と式中の窒素原子とカルボニル基の間のメチレン基は連結して環状構造を形成してもよく、

式（Ｎ１－３）において、R^{N11}とR^{N11}が置換する炭素原子は連結して環状構造を形成してもよく、

式（Ｎ１－４）において、R^{N12}とR^{N12}が置換する炭素原子は連結して環状構造を形成してもよく、Ar^NとR^{N12}が置換する炭素原子は連結して環状構造を形成してもよい。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/033659

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, C08G73/12(2006.01)i, C08G73/22(2006.01)i, G03F7/037(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. G03F7/004, C08G73/12, C08G73/22, G03F7/037, G03F7/038

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-212380 A (FUJIFILM CORP.) 15 December 2016, examples 4-5 & KR 10-2016-0128216 A	1-2, 7-8, 10-12, 14-15
A		3-6, 9, 13, 16
X	JP 2010-061087 A (FUJIFILM CORP.) 18 March 2010, paragraphs [0194]-[0195], examples (Family: none)	14-16
A		1-13
X	JP 07-146558 A (TOSHIBA CORP.) 06 June 1995, examples 10-15 & US 6703181 B1, examples 10-15 & DE 4408318 A1 & KR 10-1994-0022196 A	14-16
A		1-13

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

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

Date of the actual completion of the international search 31 October 2019 (31.10.2019)	Date of mailing of the international search report 12 November 2019 (12.11.2019)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/033659

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/199219 A1 (FUJIFILM CORP.) 30 December 2015 & US 2017/0101521 A1 & KR 10-2017-0012416 A & CN 106471089 A & TW 201602193 A	1-16
A	JP 2013-029619 A (FUJIFILM CORP.) 07 February 2013 & US 2014/0134540 A1 & CN 103703417 A	1-16

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０３３６５９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/004(2006.01)i, C08G73/12(2006.01)i, C08G73/22(2006.01)i, G03F7/037(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/004, C08G73/12, C08G73/22, G03F7/037, G03F7/038

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	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2016-212380 A (富士フイルム株式会社) 2016.12.15, 実施例４－５	1-2, 7-8, 10-12, 14-15
A	& KR 10-2016-0128216 A	3-6, 9, 13, 16
X	JP 2010-061087 A (富士フイルム株式会社)	14-16
A	2010.03.18, ［０１９４］－［０１９５］、[実施例] (ファミリーなし)	1-13
X	JP 07-146558 A (株式会社東芝)	14-16

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

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
３１．１０．２０１９	１２．１１．２０１９

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

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　３７１８
外川　敬之
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	1995.06.06, 実施例１０－１５ & US 6703181 B1 Examples 10-15 & DE 4408318 A1 & KR 10-1994-0022196 A	1-13
A	WO 2015/199219 A1 (富士フイルム株式会社) 2015.12.30, & US 2017/0101521 A1 & KR 10-2017-0012416 A & CN 106471089 A & TW 201602193 A	1-16
A	JP 2013-029619 A (富士フイルム株式会社) 2013.02.07, & US 2014/0134540 A1 & CN 103703417 A	1-16