

(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  
2022年10月27日(27.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/224838 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 73/10 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)  
C08F 2/44 (2006.01) G03F 7/095 (2006.01)  
C08F 290/14 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)  
C08G 73/14 (2006.01) G03F 7/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/017267

(22) 国際出願日: 2022年4月7日(07.04.2022)

(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 2021-073342 2021年4月23日(23.04.2021) JP  
特願 2021-141453 2021年8月31日(31.08.2021) 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2番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 野崎 敦 靖 (NOZAKI Atsuyasu); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 米倉 潤 造, 外 (YONEKURA Junzo et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 F F T P M O 棟 6 F 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, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

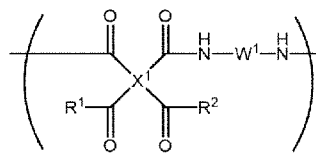
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

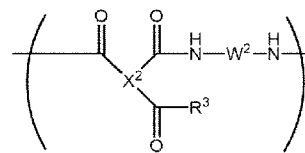
一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT, LAMINATE, METHOD FOR PRODUCING CURED PRODUCT, SEMICONDUCTOR DEVICE, AND RESIN

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、硬化物、積層体、硬化物の製造方法、半導体デバイス、及び、樹脂



(1-1)



(1-2)

(57) Abstract: Provided are: a resin composition that yields a cured product having exceptional elongation at break; a cured product obtained by curing the resin composition; a laminate containing the cured product; a method for producing the cured product; and a semiconductor device containing the cured product or the laminate, or a novel resin. The resin composition has repeating units represented by formula (1-1) and/or repeating units represented by formula (1-2).

(57) 要約: 破断伸びに優れた硬化物が得られる樹脂組成物、上記樹脂組成物を硬化してなる硬化物、上記硬化物を含む積層体、上記硬化物の製造方法、及び、上記硬化物又は上記積層体を含む半導体デバイス、又は、新規な樹脂を提供する。樹脂組成物は、下記式(1-1)で表される繰り返し単位及び式(1-2)で表される繰り返し単位の少なくとも一方を有する。



WO 2022/224838 A1

## 明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、硬化物、積層体、硬化物の製造方法、半導体デバイス、及び、樹脂

### 技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、硬化物、積層体、硬化物の製造方法、半導体デバイス、及び、樹脂に関する。

### 背景技術

[0002] ポリイミド等の環化樹脂は、耐熱性及び絶縁性等に優れるため、様々な用途に適用されている。上記用途としては、特に限定されないが、実装用の半導体デバイスを例に挙げると、絶縁膜や封止材の材料、又は、保護膜としての利用が挙げられる。また、フレキシブル基板のベースフィルムやカバーレイなどとしても用いられている。

[0003] 例えば上述した用途において、ポリイミド等の環化樹脂は、ポリイミド等の環化樹脂の前駆体を含む樹脂組成物の形態で用いられる。

このような樹脂組成物を、例えば塗布等により基材に適用して感光膜を形成し、その後、必要に応じて露光、現像、加熱等を行うことにより、硬化物を基材上に形成することができる。

ポリイミド前駆体等の上記環化樹脂の前駆体は、例えば加熱により環化され、硬化物中でポリイミド等の環化樹脂となる。

樹脂組成物は、公知の塗布方法等により適用可能であるため、例えば、適用される樹脂組成物の適用時の形状、大きさ、適用位置等の設計の自由度が高いなど、製造上の適応性に優れるといえる。ポリイミド等の環化樹脂が有する高い性能に加え、このような製造上の適応性に優れる観点から、上述の樹脂組成物の産業上の応用展開がますます期待されている。

[0004] 例えば、特許文献1には、特定の構造のポリイミド前駆体と、特定構造のカルボン酸化合物又はその無水物を含み、任意選択的に上記ポリイミド前駆

体以外の高分子化合物を含み、上記カルボン酸化合物又はその無水物は上記ポリイミド前駆体及び／又は上記ポリイミド前駆体以外の高分子化合物に化学結合していてもよい、ポリアミック酸エステル樹脂組成物が記載されている。

特許文献2には、特定の繰返し単位を有するポリイミド前駆体を含有する樹脂組成物が記載されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2020/080206号

特許文献2：特開2012-224755号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] ポリイミド前駆体等の樹脂を含む樹脂組成物において、得られる硬化物の破断伸びに優れることが求められている。

本発明は、破断伸びに優れた硬化物が得られる樹脂組成物、上記樹脂組成物を硬化してなる硬化物、上記硬化物を含む積層体、上記硬化物の製造方法、及び、上記硬化物又は上記積層体を含む半導体デバイス、又は、新規な樹脂を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

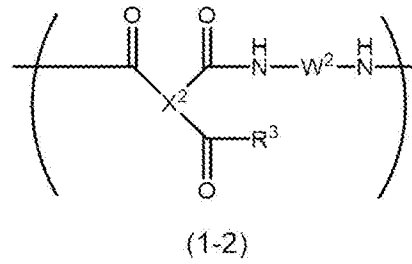
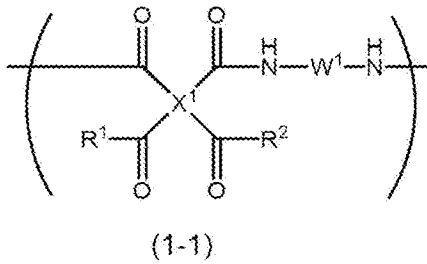
[0007] 本発明の代表的な実施態様の例を以下に示す。

<1> 式(1-1)で表される繰返し単位及び式(1-2)で表される繰返し単位の少なくとも一方を有する樹脂、及び、

溶剤を含む

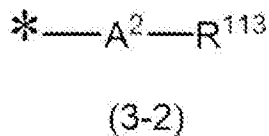
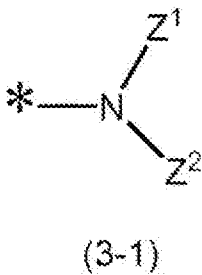
樹脂組成物。

[化1]



式(1-1)又は式(1-2)中、 $W^1$ は、2価の有機基を表し、 $X^1$ は、4価の有機基を表し、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、下記式(3-1)で表される基、又は、式(3-2)で表される基を表し、 $W^2$ は2価の有機基を表し、 $X^2$ は3価の有機基を表し、上記樹脂は、式(1-1)で表される繰返し単位であって $R^1$ 及び $R^2$ の少なくとも一方が式(3-1)で表される基である繰返し単位、並びに、式(1-2)で表される繰返し単位であって $R^3$ が式(3-1)で表される基である繰返し単位よりなる群から選ばれた少なくとも1種の繰返し単位を含む。

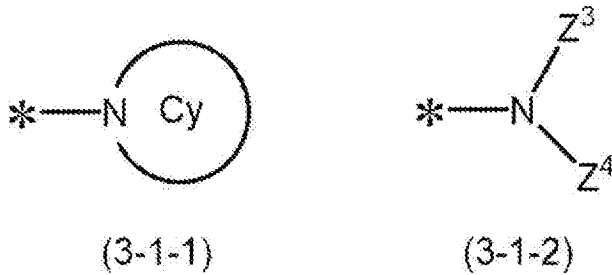
[化2]



式(3-1)、式(3-2)中、 $Z^1$ 及び $Z^2$ は、それぞれ独立に有機基を表し、 $Z^1$ と $Z^2$ は結合して環構造を形成していても良く、 $A^2$ は酸素原子又は $-NH-$ を表し、 $R^{113}$ は、水素原子又は一価の有機基を表し、 $*$ は他の構造との結合部位を表す。

<2> 式(3-1)で表される基が、下記式(3-1-1)又は式(3-1-2)で表される基である、<1>に記載の樹脂組成物。

[化3]



式(3-1-1)中、Cyは脂肪族環構造又は芳香族環構造を表し、\*は他の構造との結合部位を表す。

式(3-1-2)中、Z<sup>3</sup>及びZ<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、アルキル基を表し、\*は他の構造との結合部位を表す。

<3> 上記樹脂に含まれる式(3-1)で表される基、及び、式(3-2)で表される基の総モル量に対する式(3-1)で表される基のモル量の割合が、0.1モル%以上である、<1>又は<2>に記載の樹脂組成物。

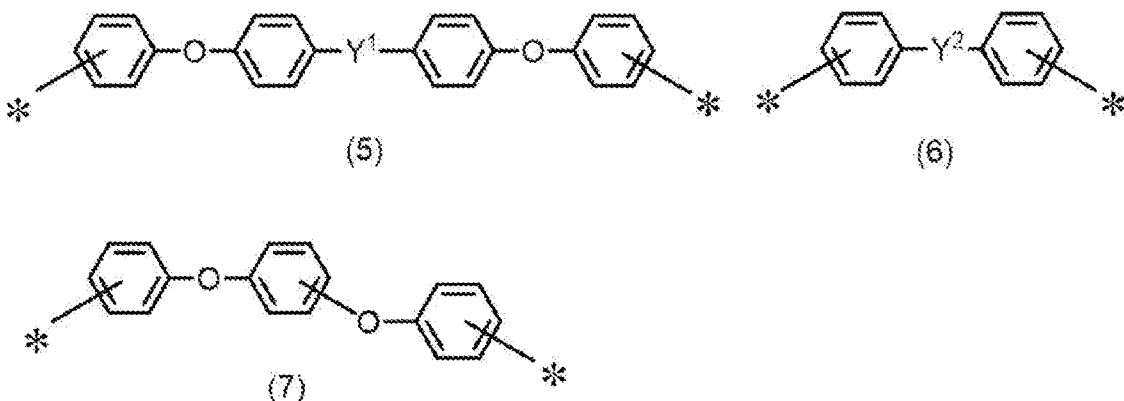
<4> 上記樹脂に含まれる式(3-1)で表される基、及び、式(3-2)で表される基の総モル量に対する式(3-1)で表される基のモル量の割合が、99.9モル%以下である、<1>~<3>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<5> 上記樹脂に含まれる式(3-1)で表される基、及び、式(3-2)で表される基の総モル量に対する式(3-1)で表される基のモル量の割合が、80モル%以上である、<1>~<4>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<6> 式(3-2)におけるR<sup>113</sup>が、重合性基を有する基である、<1>~<5>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<7> 式(1-1)中のW<sup>1</sup>、及び、式(1-2)中のW<sup>2</sup>が、式(5)~式(7)のいずれかで表される基を含む、<1>~<6>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

[化4]



式（５）中、 $Y^1$ は単結合又は２価の連結基を表し、\*はそれぞれ、他の構造との結合部位を表し、式（６）中、 $Y^2$ は単結合又は２価の連結基を表し、\*はそれぞれ、他の構造との結合部位を表し、式（７）中、\*はそれぞれ、他の構造との結合部位を表す。

< ８ > 上記樹脂の重量平均分子量が 10,000 以上である、< １ > ~ < ７ > のいずれか １ つに記載の樹脂組成物。

< ９ > 上記樹脂の酸価が 0 ~ 1 mmol / g である、< １ > ~ < ８ > のいずれか １ つに記載の樹脂組成物。

< １ ０ > 重合開始剤を更に含む、< １ > ~ < ９ > のいずれか １ つに記載の樹脂組成物。

< １ １ > 重合性化合物を更に含む、< １ > ~ < １ ０ > のいずれか １ つに記載の樹脂組成物。

< １ ２ > 上記重合性化合物が、イミド基、ウレア基、及び、ウレタン基よりなる群から選ばれた少なくとも １ 種の基を有する、< １ １ > に記載の樹脂組成物。

< １ ３ > マレイミド構造を有する化合物、及び、マレイミド構造を有する化合物の前駆体よりなる群から選ばれた少なくとも一方の化合物である化合物 B を更に含む、< １ > ~ < １ ２ > のいずれか １ つに記載の樹脂組成物。

< １ ４ > マレイミド構造と反応可能な基を有する化合物である化合物 C を更に含む、< １ ３ > に記載の樹脂組成物。

<15> 上記化合物Cにおけるマレイミド構造と反応可能な基が、エチレン性不飽和基、ヒドロキシ基、エポキシ基及びアミノ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の基である、<14>に記載の樹脂組成物。

<16> 再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられる、<1>～<15>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<17> <1>～<16>のいずれか1つに記載の樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

<18> <17>に記載の硬化物からなる層を2層以上含み、上記硬化物からなる層の間に金属層を少なくとも1つ含む積層体。

<19> <1>～<16>のいずれか1つに記載の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、硬化物の製造方法。

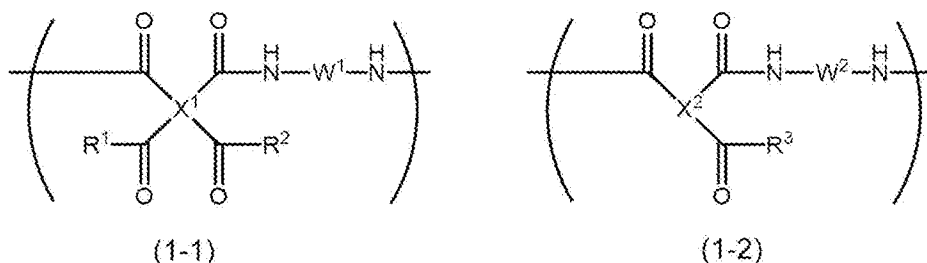
<20> 上記膜を露光する露光工程及び上記膜を現像する現像工程を含む、<19>に記載の硬化物の製造方法。

<21> 上記膜を50～450℃で加熱する加熱工程を含む、<19>又は<20>に記載の硬化物の製造方法。

<22> <17>に記載の硬化物又は<18>に記載の積層体を含む、半導体デバイス。

<23> 式(1-1)で表される繰返し単位及び式(1-2)で表される繰返し単位の少なくとも一方を有する樹脂。

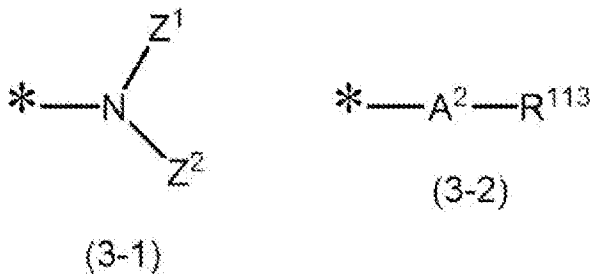
[化5]



式(1-1)又は式(1-2)中、W<sup>1</sup>は、2価の有機基を表し、X<sup>1</sup>は、4価の有機基を表し、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、下記式(3-1)で表される基、又は、式(3-2)で表される基を表し、W<sup>2</sup>は2価の有機基を表し、X<sup>2</sup>は3価の有機基を表し、樹脂は、式(1-1)で表される繰返し単位

であって  $R^1$  及び  $R^2$  の少なくとも一方が式 (3-1) で表される基である繰返し単位、並びに、式 (1-2) で表される繰返し単位であって  $R^3$  が式 (3-1) で表される基である繰返し単位よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の繰返し単位を含む。

[化6]

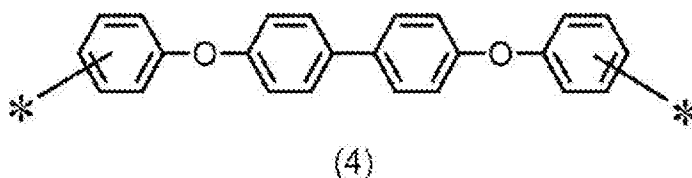


式 (3-1)、式 (3-2) 中、 $Z^1$  及び  $Z^2$  は、それぞれ独立に有機基を表し、 $Z^1$  と  $Z^2$  は結合して環構造を形成していても良く、 $A^2$  は酸素原子又は  $-NH-$  を表し、 $R^{113}$  は、水素原子又は一価の有機基を表し、\* は他の構造との結合部位を表す。

<24> 式 (3-2) における  $R^{113}$  が、重合性基を有する基である、<23>に記載の樹脂。

<25> 式 (1-1) 中の  $W^1$ 、及び、式 (1-2) 中の  $W^2$  が、下記式 (4) で表される基を含む、<23>又は<24>のいずれか 1 つに記載の樹脂。

[化7]



式 (4) 中、\* はそれぞれ、他の構造との結合部位を表す。

## 発明の効果

[0008] 本発明によれば、破断伸びに優れた硬化物が得られる樹脂組成物、上記樹脂組成物を硬化してなる硬化物、上記硬化物を含む積層体、上記硬化物の製造方法、及び、上記硬化物又は上記積層体を含む半導体デバイス、又は、樹

脂が提供される。

### 発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の主要な実施形態について説明する。しかしながら、本発明は、明示した実施形態に限られるものではない。

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

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

本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有しない基（原子団）と共に置換基を有する基（原子団）をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有しないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含する。

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

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

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

本明細書において、全固形分とは、組成物の全成分から溶剤を除いた成分

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

本明細書において、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び数平均分子量 ( $M_n$ ) は、特に述べない限り、ゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) 法を用いて測定した値であり、ポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び数平均分子量 ( $M_n$ ) は、例えば、HLC-8220GPC (東ソー (株) 製) を用い、カラムとしてガードカラムHZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000、及び、TSKgel Super HZ2000 (以上、東ソー (株) 製) を直列に連結して用いることによって求めることができる。それらの分子量は特に述べない限り、溶離液としてTHF (テトラヒドロフラン) を用いて測定したものとする。ただし、溶解性が低い場合など、溶離液としてTHFが適していない場合にはNMP (N-メチル-2-ピロリドン) を用いることもできる。また、GPC測定における検出は特に述べない限り、UV線 (紫外線) の波長254nm検出器を使用したものとする。

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

本明細書において、特段の記載がない限り、組成物は、組成物に含まれる各成分として、その成分に該当する2種以上の化合物を含んでもよい。また

、特段の記載がない限り、組成物における各成分の含有量とは、その成分に該当する全ての化合物の合計含有量を意味する。

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

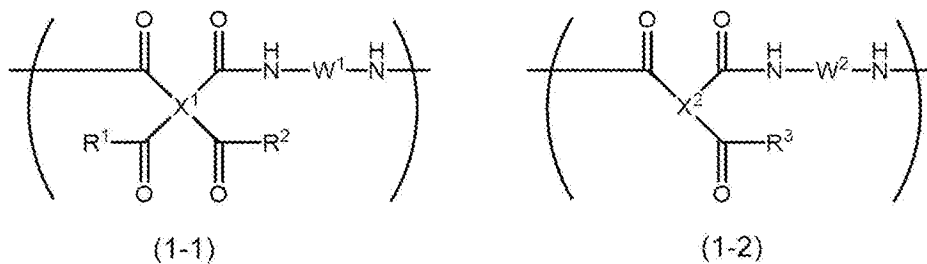
本明細書において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

#### [0010]（樹脂組成物）

本発明の樹脂組成物は、下記式（1-1）で表される繰返し単位及び式（1-2）で表される繰返し単位の少なくとも一方を有する樹脂、及び、溶剤を含む。

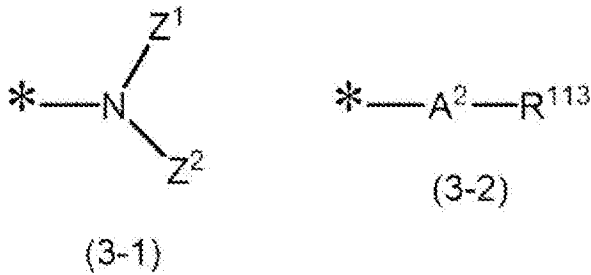
以下、下記式（1-1）で表される繰返し単位及び式（1-2）で表される繰返し単位の少なくとも一方を有する樹脂を「特定樹脂」とも記載する。

#### [化8]



式（1-1）又は式（1-2）中、 $W^1$ は、2価の有機基を表し、 $X^1$ は、4価の有機基を表し、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、下記式（3-1）で表される基、又は、式（3-2）で表される基を表し、 $W^2$ は2価の有機基を表し、 $X^2$ は3価の有機基を表し、樹脂は、式（1-1）で表される繰返し単位であって $R^1$ 及び $R^2$ の少なくとも一方が式（3-1）で表される基である繰返し単位、並びに、式（1-2）で表される繰返し単位であって $R^3$ が式（3-1）で表される基である繰返し単位よりなる群から選ばれた少なくとも1種の繰返し単位を含む。

[化9]



式(3-1)、式(3-2)中、 $\text{Z}^1$ 及び $\text{Z}^2$ は、それぞれ独立に有機基を表し、 $\text{Z}^1$ と $\text{Z}^2$ は結合して環構造を形成していても良く、 $\text{A}^2$ は酸素原子又は $-\text{NH}-$ を表し、 $\text{R}^{113}$ は、水素原子又は一価の有機基を表し、 $*$ は他の構造との結合部位を表す。

即ち、前記式(1-1)中、 $\text{W}^1$ は、2価の有機基を表し、 $\text{X}^1$ は、4価の有機基を表し、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、それぞれ独立に、下記式(3-1)で表される基、又は、式(3-2)で表される基を表し、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ の少なくとも一方が式(3-1)で表される基であり、

前記式(1-2)中、 $\text{W}^2$ は2価の有機基を表し、 $\text{X}^2$ は3価の有機基を表し、 $\text{R}^3$ が式(3-1)で表される基を表す。

[0011] 本発明の樹脂組成物は、露光及び現像に供される感光膜の形成に用いられることが好ましく、露光及び有機溶剤を含む現像液を用いた現像に供される膜の形成に用いられることが好ましい。

本発明の樹脂組成物は、例えば、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等の形成に用いることができ、再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられることが好ましい。

また、本発明の樹脂組成物は、ポジ型現像に供される感光膜の形成に用いられてもよいし、ネガ型現像に供される感光膜の形成に用いられてもよいが、ネガ型現像に供される感光膜の形成に用いられることが好ましい。

本発明において、ネガ型現像とは、露光及び現像において、現像により非露光部が除去される現像をいい、ポジ型現像とは、現像により露光部が除去される現像をいう。

上記露光の方法、上記現像液、及び、上記現像の方法としては、例えば、後述する硬化物の製造方法の説明における露光工程において説明された露光方法、現像工程において説明された現像液及び現像方法が使用される。

[0012] 本発明の樹脂組成物によれば、破断伸びに優れた硬化物が得られる。

上記効果が得られるメカニズムは不明であるが、下記のように推測される。

[0013] 従来から、ポリイミド前駆体樹脂、又は、ポリアミドイミド前駆体樹脂を含む樹脂組成物を用いて硬化物を得ることが行われている。

また、上記樹脂組成物に光塩基発生剤、又は、熱塩基発生剤を併用することにより、露光又は加熱時に塩基を発生させ、ポリイミド前駆体樹脂、又は、ポリアミドイミド前駆体樹脂の環化を促進して、硬化時の温度を低温化することが検討されている。

本発明では、式（１－１）又は式（１－２）で表される繰返し単位を有する樹脂を用いることにより、加熱硬化時に樹脂から２級アミンを発生することができる。

このように、主成分である樹脂の閉環に伴い２級アミンを発生させることができることにより、発生する２級アミンの量を熱塩基発生剤を用いる場合よりも増加することができる。

その結果、本発明の樹脂組成物を用いることにより、樹脂組成物に熱塩基発生剤のみを用いる場合と比較して、低温（例えば、１８０℃など）で加熱したとしても、樹脂の閉環が十分に進行し、破断伸びに優れた硬化物が得られると考えられる。

また、このように低温で加熱したとしても樹脂の閉環が十分に進行するため、得られる硬化膜は耐薬品性にも優れると考えられる。

また、本発明の塩基発生機構においては、光又は熱塩基発生剤の塩基発生後の残存物（カルボン酸、塩等）及び、光または熱塩基発生剤自体（未分解物）が組成物中に残りにくいため、耐湿性も向上する。

[0014] ここで、特許文献１及び２には、式（１－１）で表される繰返し単位及

び式（１－２）で表される繰返し単位の少なくとも一方を有する樹脂を用いることについては記載されていない。

[0015] 以下、本発明の樹脂組成物に含まれる成分について詳細に説明する。

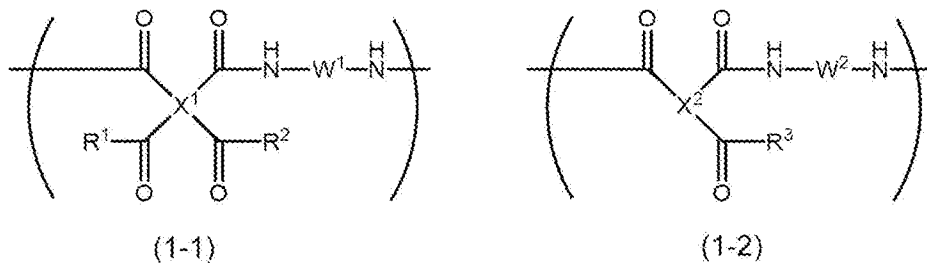
[0016] <特定樹脂>

本発明の樹脂組成物は、式（１－１）で表される繰返し単位及び式（１－２）で表される繰返し単位の少なくとも一方を有する樹脂（特定樹脂）を含む。

特定樹脂は、式（１－１）で表される繰返し単位を少なくとも含むことが好ましい。

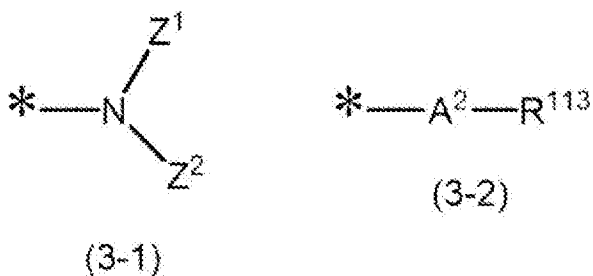
また、特定樹脂はポリイミド前駆体又はポリアミドイミド前駆体であることが好ましく、特定樹脂がポリイミド前駆体であることがより好ましい。

[化10]



式（１－１）又は式（１－２）中、 $\text{W}^1$ は、２価の有機基を表し、 $\text{X}^1$ は、４価の有機基を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立に、下記式（３－１）で表される基、又は、式（３－２）で表される基を表し、 $\text{W}^2$ は２価の有機基を表し、 $\text{X}^2$ は３価の有機基を表し、樹脂は、式（１－１）で表される繰返し単位であって $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ の少なくとも一方が式（３－１）で表される基である繰返し単位、並びに、式（１－２）で表される繰返し単位であって $\text{R}^3$ が式（３－１）で表される基である繰返し単位よりなる群から選ばれた少なくとも１種の繰返し単位を含む。

[化11]



式(3-1)、式(3-2)中、 $\text{Z}^1$ 及び $\text{Z}^2$ は、それぞれ独立に有機基を表し、 $\text{Z}^1$ と $\text{Z}^2$ は結合して環構造を形成していても良く、 $\text{A}^2$ は酸素原子又は $-\text{NH}-$ を表し、 $\text{R}^{113}$ は、水素原子又は一価の有機基を表し、 $*$ は他の構造との結合部位を表す。

また、式(1-1)において、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ がいずれも式(3-1)で表される基である場合、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ とはそれぞれが式(3-1)で表される基に該当する基であればよく、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

式(1-1)において、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ がいずれも式(3-2)で表される基である場合、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ とはそれぞれが式(3-2)で表される基に該当する基であればよく、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

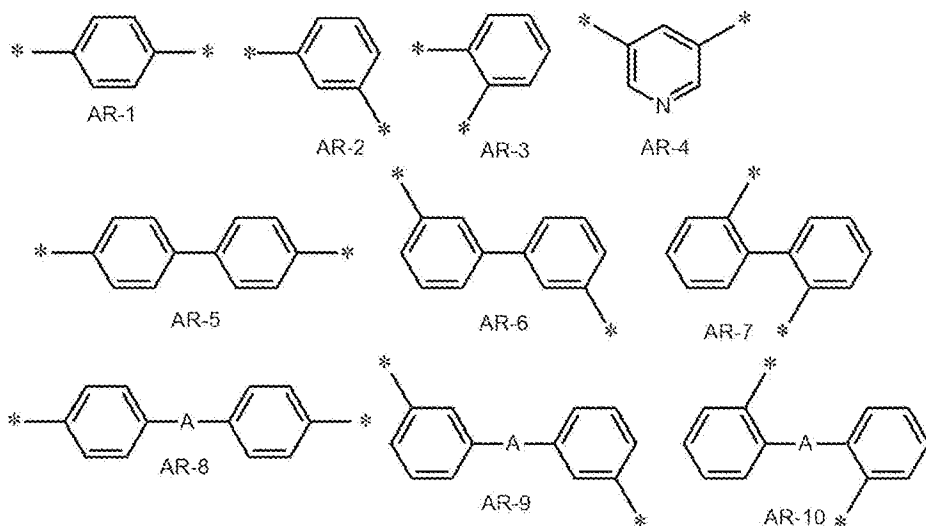
[0017] 式(1-1)中、 $\text{W}^1$ は、2価の有機基を表す。2価の有機基としては、直鎖又は分岐の脂肪族基、環状の脂肪族基及び芳香族基を含む基が例示され、炭素数2～20の直鎖又は分岐の脂肪族基、炭素数3～20の環状の脂肪族基、炭素数3～20の芳香族基、又は、これらの組み合わせからなる基が好ましく、炭素数6～20の芳香族基を含む基がより好ましい。上記直鎖又は分岐の脂肪族基は鎖中の炭化水素基がヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、上記環状の脂肪族基および芳香族基は環員の炭化水素基がヘテロ原子を含む基で置換されていてもよい。本発明の好ましい実施形態として、 $-\text{Ar}-$ および $-\text{Ar}-\text{L}-\text{Ar}-$ で表される基であることが例示され、特に好ましくは $-\text{Ar}-\text{L}-\text{Ar}-$ で表される基である。但し、 $\text{Ar}$ は、それぞ

れ独立に、芳香族基であり、L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、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-NHCO-$ 、あるいは、上記の2つ以上の組み合わせからなる基である。これらの好ましい範囲は、上述のとおりである。

[0018] W<sup>1</sup>は、ジアミンから誘導されることが好ましい。特定樹脂の製造に用いられるジアミンとしては、直鎖又は分岐の脂肪族、環状の脂肪族又は芳香族ジアミンなどが挙げられる。ジアミンは、1種のみ用いてもよいし、2種以上用いてもよい。

具体的には、炭素数2～20の直鎖又は分岐の脂肪族基、炭素数3～20の環状の脂肪族基、炭素数3～20の芳香族基、又は、これらの組み合わせからなる基を含むジアミンであることが好ましく、炭素数6～20の芳香族基を含むジアミンであることがより好ましい。上記直鎖又は分岐の脂肪族基は鎖中の炭化水素基がヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく上記環状の脂肪族基および芳香族基は環員の炭化水素基がヘテロ原子を含む基で置換されていてもよい。芳香族基を含む基の例としては、下記が挙げられる。

[0019] [化12]



式中、Aは単結合又は2価の連結基を表し、単結合、又は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NHCO-$ 、又は、これらの組み合わせから選択される基であることが好ましく、単結合、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、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、又は、 $-SO_2-$ から選択される基であることがより好ましく、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、又は、 $-C(CH_3)_2-$ であることが更に好ましい。

式中、\*は他の構造との結合部位を表す。

[0020] 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-ジアミノブタン及び1, 6-ジアミノヘキサン；

1, 2-又は1, 3-ジアミノシクロペンタン、1, 2-、1, 3-又は1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-、1, 3-又は1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（3-アミノシクロヘキシル）メタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルシクロヘキシルメタン及びイソホロンジアミン；m-又はp-フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、4, 4'-又は3, 3'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-及び3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-及び3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-及び3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-又は3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス（3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル）スルホン、4, 4'-ジアミノパラテルフェニル

ル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(2-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)-10-ヒドロアントラセン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル、1, 4-ジアミノアントラキノン、1, 5-ジアミノアントラキノン、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4, 4'-ジメチル-3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 4-及び2, 5-ジアミノクメン、2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、アセトグアナミン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、2, 4, 6-トリメチル-m-フェニレンジアミン、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(p-アミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサン、2, 7-ジアミノフルオレン、2, 5-ジアミノピリジン、1, 2-ビス(4-アミノフェニル)エタン、ジアミノベンズアニリド、ジアミノ安息香酸のエステル、1, 5-ジアミノナフタレン、ジアミノベンゾトリフルオリド、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

エニル) デカフルオロペンタン、1, 7-ビス (4-アミノフェニル) テトラデカフルオロヘプタン、2, 2-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (2-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) -3, 5-ジメチルフェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) -3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、p-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス (3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ) ジフェニルスルホン、2, 2-ビス [4- (4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ビフェニル、2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロトリジン及び4, 4'-ジアミノクアテルフェニルから選ばれる少なくとも1種のジアミンが挙げられる。

[0021] また、国際公開第2017/038598号の段落0030~0031に記載のジアミン (DA-1) ~ (DA-18) も好ましい。

[0022] また、国際公開第2017/038598号の段落0032~0034に記載の2つ以上のアルキレングリコール単位を主鎖にもつジアミンも好ましく用いられる。

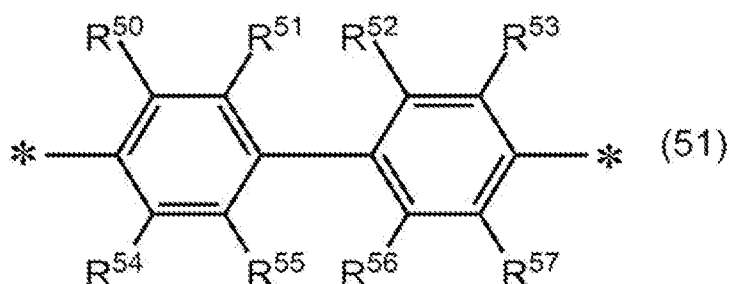
[0023]  $W^1$ は、得られる有機膜の柔軟性の観点から、 $-Ar-L-Ar-$ で表されることが好ましい。但し、 $Ar$ は、それぞれ独立に、芳香族基であり、 $L$ は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-NHCO-$ 、あるいは、上記の2つ以上の組み合わせからなる基である。 $Ar$ は、フェニレン基が好ましく

、Lは、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1又は2の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 又は $-SO_2-$ が好ましい。Lで表される脂肪族炭化水素基は、アルキレン基が好ましい。

[0024] また、 $W^1$ は、i線透過率の観点から、下記式(51)又は式(61)で表される2価の有機基であることが好ましい。特に、i線透過率、入手のし易さの観点から、式(61)で表される2価の有機基であることがより好ましい。

式(51)

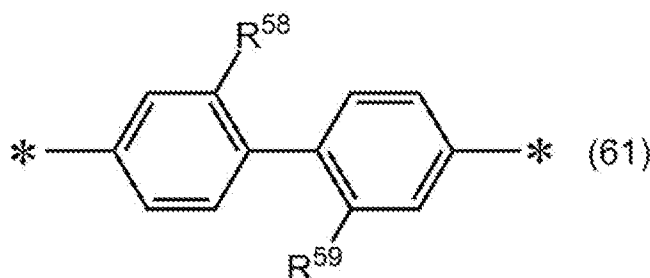
[化13]



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

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

[化14]



式(61)中、 $R^{58}$ 及び $R^{59}$ は、それぞれ独立に、フッ素原子、メチル基

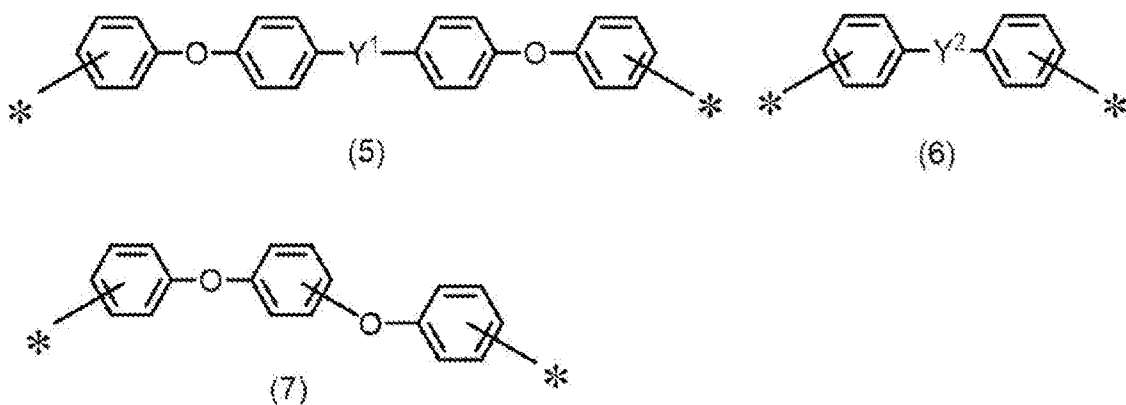
、又はトリフルオロメチル基であり、\*はそれぞれ独立に、式（１－１）中の窒素原子との結合部位を表す。

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

[0025] また、得られる硬化膜の耐湿性、耐薬品性の観点からは、 $W^1$ は下記式（５）～式（７）のいずれかで表される基を含むことが好ましく、下記式（５）～式（７）のいずれかで表される基であることがより好ましい。

これらの中でも、硬化時における膜の収縮の抑制の観点からは、 $W^1$ は下記式（５）で表される基であることが好ましい。

[化15]



式（５）～式（７）中、 $Y^1$ は単結合又は２価の連結基を表し、 $Y^2$ は単結合又は２価の連結基を表し、\*はそれぞれ、他の構造との結合部位を表す。

[0026] 式（５）中、 $Y^1$ は単結合、又は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－ＳＯ<sub>２</sub>－、－ＮＲ<sup>N</sup>－、若しくは、これらの組み合わせから選択される基であることが好ましく、単結合がより好ましい。上記Ｒ<sup>N</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又は炭化水素基を表し、水素原子、アルキル基又はアリール基がより好ましく、水素原子又はアルキル基が更に好ましく、水素原子が特に好ましい。

[0027] 式(6)中、 $Y^2$ は単結合、又は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^N-$ 、若しくは、これらの組み合わせから選択される基であることが好ましく、単結合がより好ましい。上記 $R^N$ は上述の通りである。

[0028] 式(7)で表される基は、下記式(7-1)で表される基であることが好ましい。

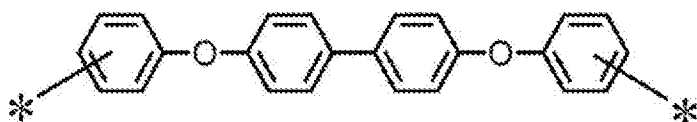
[化16]



(7-1)

[0029] 硬化収縮の抑制の観点からは、これらの中でも、 $W^1$ は下記式(4)で表される基を含むことが好ましく、式(4)で表される基であることがより好ましい。

[化17]

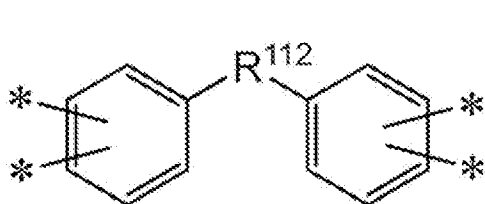


(4)

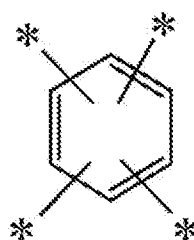
式(4)中、\*はそれぞれ、他の構造との結合部位を表す。

[0030] 式(1-1)における $X^1$ は、4価の有機基を表す。4価の有機基としては、芳香環を含む4価の有機基が好ましく、下記式(5)又は式(6)で表される基がより好ましい。式(5)又は式(6)中、\*はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す。

[化18]



(5)



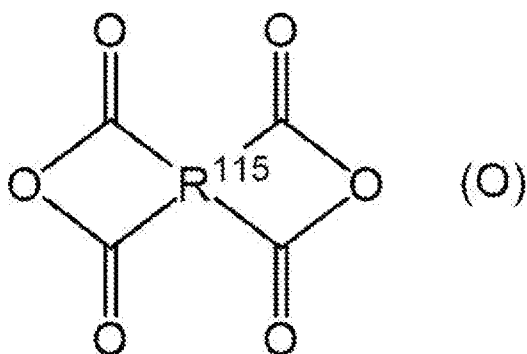
(6)

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

[0031]  $X^1$ は、具体的には、テトラカルボン酸二無水物から無水物基の除去後に残存するテトラカルボン酸残基などが挙げられる。特定樹脂は、 $X^1$ に該当する構造として、テトラカルボン酸二無水物残基を、1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。

テトラカルボン酸二無水物は、下記式(O)で表されることが好ましい。

[化19]



式(O)中、 $R^{115}$ は、4価の有機基を表す。 $R^{115}$ の好ましい範囲は式(1-1)における $X^1$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

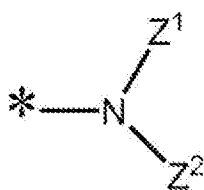
[0032] テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物(PMDA)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルフィドテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-

ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - オキシジフタル酸二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、2, 2 - ビス (2, 3 - ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物、1, 3 - ジフェニルヘキサフルオロプロパン - 3, 3, 4, 4 - テトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 6 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 8, 9, 10 - フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、1, 1 - ビス (2, 3 - ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、1, 1 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、1, 2, 3, 4 - ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、ならびに、これらの炭素数 1 ~ 6 のアルキル及び炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ誘導体が挙げられる。

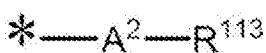
[0033] また、国際公開第 2017/038598 号の段落 0038 に記載のテトラカルボン酸二無水物 (DAA-1) ~ (DAA-5) も好ましい例として挙げられる。

[0034] 式 (1-1) 中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立に、下記式 (3-1) で表される基、又は、式 (3-2) で表される基を表す。

[化20]



(3-1)



(3-2)

式(3-1)、式(3-2)中、 $Z^1$ 及び $Z^2$ は、それぞれ独立に有機基を表し、 $Z^1$ と $Z^2$ は結合して環構造を形成していても良く、 $A^2$ は酸素原子又は $-NH-$ を表し、 $R^{113}$ は、水素原子又は一価の有機基を表し、 $*$ は他の構造との結合部位を表す。

[0035] 式(3-1)中、 $Z^1$ 及び $Z^2$ は、それぞれ独立に有機基を表し、炭化水素基、又は、炭化水素基と、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 及び $-NR^N-$ よりなる群から選ばれた少なくとも1種の基との組み合わせにより表される基が好ましく、炭化水素基、又は、炭化水素基と $-O-$ との組み合わせにより表される基がより好ましい。 $R^N$ は上述の通りである。

上記炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基のいずれであってもよいが、脂肪族炭化水素基が好ましく、飽和脂肪族炭化水素基がより好ましい。

上記脂肪族炭化水素基の炭素数は、1~20が好ましく、1~10がより好ましく、1~8が更に好ましい。

また、上記脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれの構造であってもよいし、これらの組み合わせにより表される構造であってもよい。

上記芳香族炭化水素基の炭素数は、6~20が好ましく、6~10がより好ましく、6が更に好ましい。

上記炭化水素基は、本発明の効果が得られる範囲内で公知の置換基を有してもよい。

[0036] また、 $Z^1$ 及び $Z^2$ の少なくとも一方が重合性基を有する態様も、本発明の好ましい態様の1つである。

重合性基としては、ラジカル重合性基、エポキシ基、オキセタニル基、メチロール基、アルコキシメチル基などが挙げられ、ラジカル重合性基が好ましい。

ラジカル重合性基としては、エチレン性不飽和基を有する基が好ましく、(メタ)アクリロキシ基、(メタ)アクリルアミド基、ビニルフェニル基、

マレイミド基、スチリル基、ビニル基、（メタ）アリル基などが挙げられる。

これらの中でも、反応性の観点からは、（メタ）アクリロキシ基が好ましい。

これらの重合性基は、式（３－１）中の窒素原子と直接結合していてもよいし、炭化水素基（例えば、アルキレン基）等の連結基を介して結合していてもよい。

[0037] また、式（３－１）中、 $Z^1$ 及び $Z^2$ は環構造を形成してもよい。

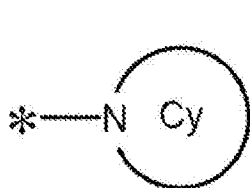
形成される環構造としては、芳香族環構造であっても脂肪族環構造であってもよいが、脂肪族環構造であることが好ましく、飽和脂肪族環構造であることがより好ましい。

上記環構造としては、炭素数２～１０の環状アミンが好ましく、例えば、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、オクタヒドロインドール環、ピロール環、ピリジン環などが挙げられ、ピロリジン環、ピペリジン環又はモルホリン環が好ましい。

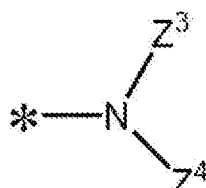
また、上記環構造は本発明の効果が得られる範囲において置換基を有してもよい。置換基としては、炭化水素基、ハロゲン原子等が挙げられる。置換基により置換された環構造としては、例えば、ジメチルピペリジン環などが挙げられる。

[0038] 式（３－１）で表される基は、下記式（３－１－１）又は式（３－１－２）で表される基であることが好ましい。

[化21]



(3-1-1)



(3-1-2)

式（３－１－１）中、 $Cy$ は脂肪族環構造又は芳香族環構造を表し、 $*$ は

他の構造との結合部位を表す。

式(3-1-2)中、 $Z^3$ 及び $Z^4$ はそれぞれ独立に、アルキル基を表し、  
\*は他の構造との結合部位を表す。

[0039] 式(3-1-1)中、Cyで表される環構造は、脂肪族環構造であることが好ましく、飽和脂肪族環構造であることがより好ましい。

上記Cyで表される環構造としては、例えば、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、オクタヒドロインドール環、ピロール環、ピリジン環などが挙げられ、ピロリジン環、ピペリジン環又はモルホリン環が好ましい。

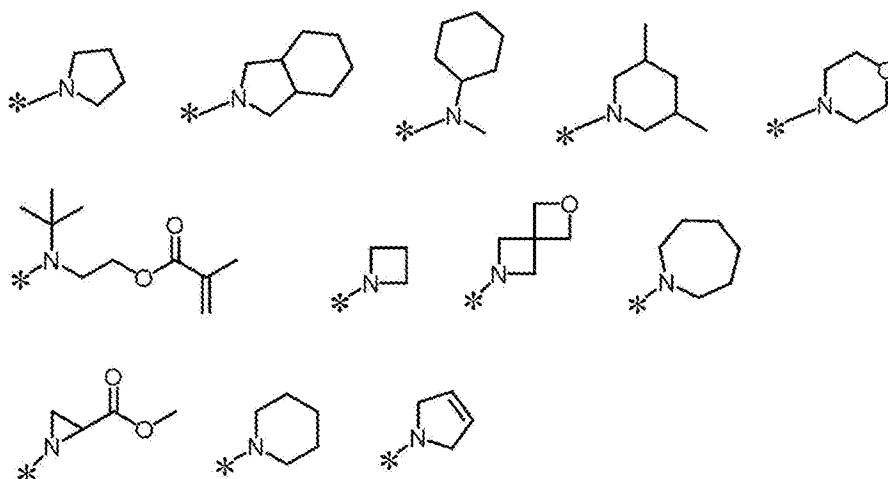
また、上記Cyで表される環構造は本発明の効果が得られる範囲において置換基を有してもよい。置換基としては、炭化水素基、ハロゲン原子等が挙げられる。置換基により置換された環構造としては、例えば、ジメチルピペリジン環などが挙げられる。

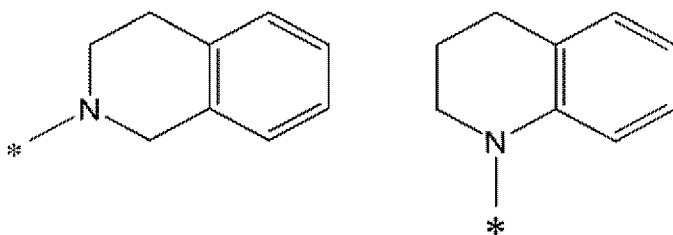
[0040] 式(3-1-2)中、 $Z^3$ 及び $Z^4$ はそれぞれ独立に、アルキル基を表し、炭素数1~20のアルキル基が好ましく、炭素数1~10のアルキル基がより好ましく、炭素数1~8のアルキル基が更に好ましい。

上記アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれの構造であってもよいし、これらの組み合わせにより表される構造であってもよい。

[0041] 式(3-1)で表される基の具体例としては下記が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[化22]





[0042] 特定樹脂は、250℃の加熱により塩基を発生する樹脂であることが好ましく、230℃の加熱により塩基を発生する樹脂であることがより好ましく、200℃の加熱により塩基を発生する樹脂であることが更に好ましく、120～180℃のいずれかの温度で塩基を発生することが特に好ましい。

特定樹脂がある温度X℃で塩基を発生するか否かは、下記方法により判断される。

1モルの特定樹脂を密閉容器中1気圧下、上記X℃、3時間の加熱後に、HPLC（高速液体クロマトグラフィ）などの方法で分解量を定量し、塩基が発生するか否かを判定することができる。上記塩基の発生量は0.1モル以上であることが好ましく、0.5モル以上であることがより好ましい。上記塩基の発生量の上限は特に限定されないが、例えば1000モル以下とすることができる。

[0043] 特定樹脂から発生する塩基の分子量は、40～1,000であることが好ましく、40～500であることがより好ましく、50～400であることが更に好ましい。

上記ピリジン構造を有する塩基の1気圧における沸点は、50～600℃が好ましく、50～500℃がより好ましく、50～450℃が更に好ましい。

[0044] 発生する塩基は、共役酸のpKaが0以上である塩基が好ましく、3以上である塩基がより好ましく、6以上である塩基がより好ましい。上記共役酸のpKaの上限は特に限定されないが、30以下であることが好ましい。

pKaとは、酸から水素イオンが放出される解離反応を考え、その平衡定数Kaをその負の常用対数pKaによって表したものである。本明細書において、pKaは、特に断らない限り、ACD/ChemSketch（登録

商標)による計算値とする。

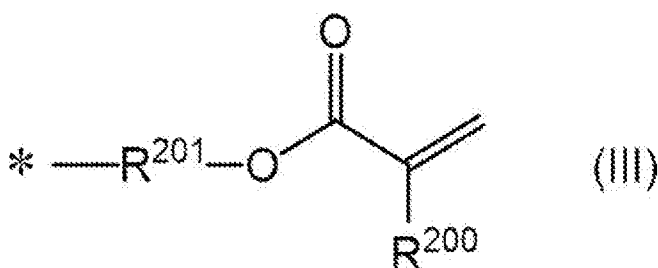
上記共役酸の  $pK_a$  が複数存在する場合、少なくとも1つが上記範囲内であることが好ましい。

[0045] 式(3-2)中、 $A^2$ は酸素原子が好ましい。

[0046] 式(3-2)における  $R^{113}$  は、水素原子又は1価の有機基を表す。1価の有機基としては、直鎖又は分岐のアルキル基、環状アルキル基、芳香族基、又はポリアルキレンオキシ基を含むことが好ましい。また、 $R^{113}$  が重合性基を含むことが好ましく、両方が重合性基を含むことがより好ましい。 $R^{113}$  が2以上の重合性基を含むことも好ましい。重合性基としては、熱、ラジカル等の作用により、架橋反応することが可能な基であって、ラジカル重合性基が好ましい。重合性基の具体例としては、エチレン性不飽和結合を有する基、アルコキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アシルオキシメチル基、エポキシ基、オキセタニル基、ベンゾオキサゾリル基、ブロックイソシアネート基、アミノ基が挙げられる。特定樹脂が有するラジカル重合性基としては、エチレン性不飽和結合を有する基が好ましい。

エチレン性不飽和結合を有する基としては、ビニル基、アリル基、イソアリル基、2-メチルアリル基、ビニル基と直接結合した芳香環を有する基(例えば、ビニルフェニル基など)、(メタ)アクリルアミド基、(メタ)アクリロイルオキシ基、下記式(III)で表される基などが挙げられ、下記式(III)で表される基が好ましい。

[0047] [化23]



[0048] 式(III)において、 $R^{200}$ は、水素原子、メチル基、エチル基又はメチロール基を表し、水素原子又はメチル基が好ましい。

式(III)において、\*は他の構造との結合部位を表す。

式 (111) において、 $R^{201}$  は、炭素数 2～12 のアルキレン基、 $-CH_2CH(OH)CH_2-$ 、シクロアルキレン基又はポリアルキレンオキシ基を表す。

好適な  $R^{201}$  の例は、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、ドデカメチレン基等のアルキレン基、1,2-ブタンジイル基、1,3-ブタンジイル基、 $-CH_2CH(OH)CH_2-$ 、ポリアルキレンオキシ基が挙げられ、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基、 $-CH_2CH(OH)CH_2-$ 、シクロヘキシル基、ポリアルキレンオキシ基がより好ましく、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基、又はポリアルキレンオキシ基が更に好ましい。

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

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

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

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

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

好ましく、2～6が更に好ましい。

ポリアルキレンオキシ基としては、溶剤溶解性及び耐溶剤性の観点からは、ポリエチレンオキシ基、ポリプロピレンオキシ基、ポリトリメチレンオキシ基、ポリテトラメチレンオキシ基、又は、複数のエチレンオキシ基と複数のプロピレンオキシ基とが結合した基が好ましく、ポリエチレンオキシ基又はポリプロピレンオキシ基がより好ましく、ポリエチレンオキシ基が更に好ましい。上記複数のエチレンオキシ基と複数のプロピレンオキシ基とが結合した基において、エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基とはランダムに配列していてもよいし、ブロックを形成して配列していてもよいし、交互等のパターン状に配列していてもよい。これらの基におけるエチレンオキシ基等の繰返し数の好ましい態様は上述の通りである。

[0049] 式(1-1)において、 $R^{113}$ が水素原子である場合、特定樹脂はエチレン性不飽和結合を有する3級アミン化合物と対塩を形成していてもよい。このようなエチレン性不飽和結合を有する3級アミン化合物の例としては、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレートが挙げられる。

[0050] 式(1-1)において、 $R^{113}$ が、酸分解性基等の極性変換基であってもよい。酸分解性基としては、酸の作用で分解して、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基等のアルカリ可溶性基を生じるものであれば特に限定されないが、アセタール基、ケタール基、シリル基、シリルエーテル基、第三級アルキルエステル基等が好ましく、露光感度の観点からは、アセタール基又はケタール基がより好ましい。

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

[0051] 特定樹脂が式(1-1)で表される繰返し単位を含む場合、特定樹脂は他

の繰返し単位を更に含んでもよい。

特定樹脂が式(1-1)で表される繰返し単位を含む場合、特定樹脂に含まれる全繰返し単位に対する式(1-1)で表される繰返し単位の含有量が50モル%以上である態様も、本発明の好ましい態様の1つである。

また、上記含有量は、70モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好ましく、90モル%以上であることが更に好ましく、95モル%以上であることが更に好ましい。

上記含有量の上限は特に限定されず、100モル%であってもよい。

[0052] 式(1-2)中、 $W^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ、式(1-1)中の $W^1$ 及び $R^2$ と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0053] 式(1-2)中、 $X^2$ は、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族基、環状の脂肪族基、及び芳香族基、複素芳香族基、又は単結合若しくは連結基によりこれらを2以上連結した基が例示され、炭素数2~20の直鎖の脂肪族基、炭素数3~20の分岐の脂肪族基、炭素数3~20の環状の脂肪族基、炭素数6~20の芳香族基、又は、単結合若しくは連結基によりこれらを2以上組み合わせた基が好ましく、炭素数6~20の芳香族基、又は、単結合若しくは連結基により炭素数6~20の芳香族基を2以上組み合わせた基がより好ましい。

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

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

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

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

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

[0054] また、 $X^2$ は少なくとも 1 つのカルボキシ基がハロゲン化されていてもよいトリカルボン酸化合物から誘導されることが好ましい。上記ハロゲン化としては、塩素化が好ましい。

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

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

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

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

[0055] 具体的には、トリカルボン酸化合物としては、炭素数 2～20 の直鎖の脂肪族基、炭素数 3～20 の分岐の脂肪族基、炭素数 3～20 の環状の脂肪族基、炭素数 6～20 の芳香族基、又は、単結合若しくは連結基によりこれらを 2 以上組み合わせた基を含むトリカルボン酸化合物が好ましく、炭素数 6～20 の芳香族基、又は、単結合若しくは連結基により炭素数 6～20 の芳香族基を 2 以上組み合わせた基を含むトリカルボン酸化合物がより好ましい

。

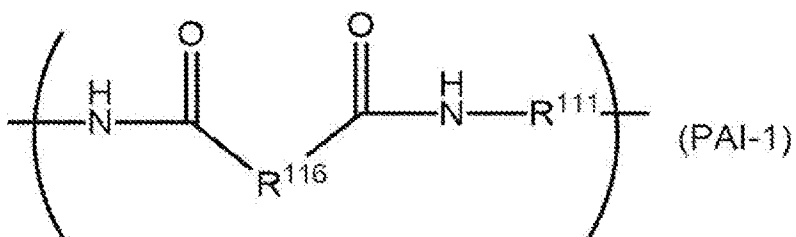
[0056] また、トリカルボン酸化合物の具体例としては、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸、1, 3, 5-ペンタントリカルボン酸、クエン酸、トリメリット酸、2, 3, 6-ナフタレントリカルボン酸、フタル酸（又は、無水フタル酸）と安息香酸とが単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 又はフェニレン基で連結された化合物等が挙げられる。

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

[0057] 特定樹脂は他の繰返し単位を更に含んでもよい。

他の繰返し単位としては、上述の式（1-1）で表される繰返し単位、下記式（PAI-1）で表される繰返し単位等が挙げられる。

[化24]



[0058] 式（PAI-1）中、 $R^{116}$ は2価の有機基を表し、 $R^{111}$ は2価の有機基を表す。

式（PAI-1）中、 $R^{116}$ は、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族基、環状の脂肪族基、及び芳香族基、複素芳香族基、又は単結合若しくは連結基によりこれらを2以上連結した基が例示され、炭素数2～20の直鎖の脂肪族基、炭素数3～20の分岐の脂肪族基、炭素数3～20の環状の脂肪族基、炭素数6～20の芳香族基、又は、単結合若しくは連結基によりこれらを2以上組み合わせさせた基が好ましく、炭素数6～20の芳香族基、又は、単結合若しくは連結基により炭素数6～20の芳香族基を2以上組み合わせさせた基がより好

ましい。

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

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

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

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

[0059] また、 $R^{116}$ はジカルボン酸化合物又はジカルボン酸ジハライド化合物から誘導されることが好ましい。

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

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

カルボン酸ジハライド化合物は、ジカルボン酸ジクロリド化合物であることが好ましい。

特定樹脂の製造に用いられるハロゲン化されていてもよいジカルボン酸化合物又はジカルボン酸ジハライド化合物としては、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族、環状の脂肪族又は芳香族ジカルボン酸化合物又はジカルボン酸ジハライド化合物などが挙げられる。

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

[0060] 具体的には、ジカルボン酸化合物又はジカルボン酸ジハライド化合物としては、炭素数2～20の直鎖の脂肪族基、炭素数3～20の分岐の脂肪族基、炭素数3～20の環状の脂肪族基、炭素数6～20の芳香族基、又は、単結合若しくは連結基によりこれらを2以上組み合わせた基を含むジカルボン酸化合物又はジカルボン酸ジハライド化合物が好ましく、炭素数6～20の芳香族基、又は、単結合若しくは連結基により炭素数6～20の芳香族基を2以上組み合わせた基を含むジカルボン酸化合物又はジカルボン酸ジハライド化合物がより好ましい。

[0061] また、ジカルボン酸化合物の具体例としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、エチルマロン酸、イソプロピルマロン酸、ジ-n-ブチルマロン酸、スクシン酸、テトラフルオロスクシン酸、メチルスクシン酸、2,2-ジメチルスクシン酸、2,3-ジメチルスクシン酸、ジメチルメチルスクシン酸、グルタル酸、ヘキサフルオログルタル酸、2-メチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、2,2-ジメチルグルタル酸、3,3-ジメチルグルタル酸、3-エチル-3-メチルグルタル酸、アジピン酸、オクタフルオロアジピン酸、3-メチルアジピン酸、ピメリン酸、2,2,6,6-テトラメチルピメリン酸、スベリン酸、ドデカフルオロスベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサデカフルオロセバシン酸、1,9-ノナン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、エイコサン

二酸、ヘンエイコサン二酸、ドコサン二酸、トリコサン二酸、テトラコサン二酸、ペンタコサン二酸、ヘキサコサン二酸、ヘプタコサン二酸、オクタコサン二酸、ノナコサン二酸、トリアコンタン二酸、ヘントリアコンタン二酸、ドトリアコンタン二酸、ジグリコール酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、4, 4'-ビフェニルカルボン酸、4, 4'-ビフェニルカルボン酸、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸等が挙げられる。

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

[0062] 式(PA1-1)中、 $R^{111}$ は上述の式(1-1)における $W^1$ と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0063] 特定樹脂が式(1-2)で表される繰返し単位を含む場合、特定樹脂に含まれる全繰返し単位に対する式(1-2)で表される繰返し単位、式(1-1)で表される繰返し単位、及び、式(PA1-1)で表される繰返し単位の含有量が50モル%以上である態様も、本発明の好ましい態様の1つである。

また、上記含有量は、70モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好ましく、90モル%以上であることが更に好ましく、95モル%以上であることが更に好ましい。

また、特定樹脂が式(1-2)で表される繰返し単位を含む場合、特定樹脂に含まれる全繰返し単位に対する式(1-2)で表される繰返し単位の含有量が50モル%以上である態様も、本発明の好ましい態様の1つである。

また、上記含有量は、70モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好ましく、90モル%以上であることが更に好ましく、95モル%以上であることが更に好ましい。

上記含有量の上限は特に限定されず、100モル%であってもよい。

[0064] 特定樹脂に含まれる式(3-1)で表される基、及び、式(3-2)で表

される基の総モル量に対する、式（３－１）で表される基の総モル量の割合は、０．１モル％以上であることが好ましく、５モル％以上であることがより好ましく、１０モル％以上であることが更に好ましい。

上記（３－２）で表される基の総モル量、及び、式（３－１）で表される基の総モル量は、例えばＮＭＲ（核磁気共鳴装置）により算出することができる。

また、耐薬品性、パターン形成性を向上させる理由から、特定樹脂に含まれる式（３－１）で表される基、及び、式（３－２）で表される基の総モル量に対する式（３－１）で表される基のモル量の割合は、９９．９モル％以下であることが好ましく、９５モル％以下であることがより好ましく、９０モル％以下であることが更に好ましく、８０モル％以下であることが特に好ましい。

また、ポリイミド前駆体樹脂、ポリアミドイミド前駆体樹脂の環化を促進して、硬化時の温度を低温化し、破断伸びを向上させる理由から、特定樹脂に含まれる式（３－１）で表される基、及び、式（３－２）で表される基の総モル量に対する式（３－１）で表される基のモル量の割合が、８０モル％以上であることが好ましく、９０モル％以上であることがより好ましく、９５モル％以上であることが更に好ましく、９８モル％以上であることが特に好ましい。特定樹脂に含まれる式（３－１）で表される基、及び、式（３－２）で表される基の総モル量に対する式（３－１）で表される基のモル量の割合は１００モル％である態様も本発明の好ましい態様の一つである。

[0065] また、特定樹脂の総質量に対する特定樹脂に含まれる式（３－１）の含有モル量は、０．００１～１０ｍｍｏｌ／ｇであることが好ましく、０．０１～５ｍｍｏｌ／ｇであることがより好ましく、０．１～３ｍｍｏｌ／ｇであることが更に好ましい。

また、特定樹脂の総質量に対する特定樹脂に含まれる式（３－１）の含有質量は、０．１～７０％であることが好ましく、０．５～４０％であることがより好ましく、１～２０％であることが更に好ましい。

[0066] 特定樹脂の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、2,000以上であることが好ましく、10,000以上であることがより好ましく、15,000以上であることが更に好ましい。

また、上記重量平均分子量は、200,000以下であることが好ましく、50,000以下であることがより好ましく、40,000以下であることが更に好ましい。

数平均分子量 ( $M_n$ ) は、1,000以上であることが好ましく、3,000以上であることがより好ましく、4,000以上であることが更に好ましい。

また、上記数平均分子量は、100,000以下であることが好ましく、30,000以下であることがより好ましく、20,000以下であることが更に好ましい。

上記特定樹脂の分子量の分散度は、1.5以上が好ましく、1.8以上がより好ましく、2.0以上であることが更に好ましい。特定樹脂の分子量の分散度の上限値は特に定めるものではないが、例えば、7.0以下が好ましく、6.5以下がより好ましく、6.0以下が更に好ましい。

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

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

[0067] 特定樹脂の酸価は、0～1 mmol/g以下であることが好ましく、0～0.8 mmol/gであることがより好ましく、0～0.6 mmol/gであることが更に好ましい。

上記酸価は、JIS (Japanese Industrial Standards) K 0070:1992の記載に準拠して測定される。

酸価が上記範囲内である樹脂を用いた硬化膜は、アルカリ性の薬液（例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等）により損傷を受けにくい。

[0068] 特定樹脂の具体例としては、後述の実施例に記載したSA-1～SA-18が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0069] 〔特定樹脂の製造方法〕

特定樹脂は、例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させる方法、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させてポリアミック酸を得、縮合剤又はアルキル化剤を用いてエステル化する方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得て、その後ジアミンと縮合剤の存在下で反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後残りのジカルボン酸をハロゲン化剤を用いて酸ハロゲン化し、ジアミンと反応させる方法、などの方法を利用して得ることができる。上記製造方法のうち、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後残りのジカルボン酸をハロゲン化剤を用いて酸ハロゲン化し、ジアミンと反応させる方法がより好ましい。

上記縮合剤としては、例えばジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、1-エトキシカルボニル-2-エトキシ-1,2-ジヒドロキノリン、1,1-カルボニルジオキシ-1,2,3-ベンゾトリアゾール、N,N'-ジスクシンイミジルカーボネート、無水トリフルオロ酢酸等が挙げられる。

上記アルキル化剤としては、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール、N,N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール、N,N-ジアアルキルホルムアミドジアアルキルアセタール、オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチル等が挙げられる。

上記ハロゲン化剤としては、塩化チオニル、塩化オキサリル、オキシ塩化リン等が挙げられる。

特定樹脂の製造方法では、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、N-エチルピロリドン、プロピオン酸エチル、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等が例示される。

特定樹脂の製造方法では、反応に際し、塩基性化合物を添加することが好ましい。塩基性化合物は1種でもよいし、2種以上でもよい。

塩基性化合物は、原料に応じて適宜定めることができるが、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー7-エン、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン等が例示される。

#### [0070] ー末端封止剤ー

特定樹脂の製造方法に際し、保存安定性をより向上させるため、特定樹脂の樹脂末端に残存するカルボン酸無水物、酸無水物誘導体、或いは、アミノ基を封止することが好ましい。樹脂末端に残存するカルボン酸無水物、及び酸無水物誘導体を封止する際、末端封止剤としては、モノアルコール、フェノール、チオール、チオフェノール、モノアミン等が挙げられ、反応性、膜の安定性から、モノアルコール、フェノール類やモノアミンを用いることがより好ましい。モノアルコールの好ましい化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデシノール、ベンジルアルコール、2-フェニルエタノール、2-メトキシエタノール、2-クロロメタノール、フルフリルアルコール等の1級アルコール、イソプロパノール、2-ブタノール、シクロヘキシルアルコール、シクロペンタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等の2級アルコール、 $t$ -ブチルアルコール、アダマンタンアルコール等の3級アルコールが挙げられる。フェノール類の好ましい化合物としては、フェノール、メトキシフェノール、メチルフェノール、ナフタレン-1-オール、ナフタレン-2-オール

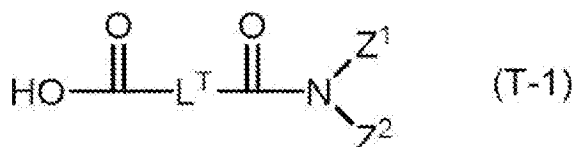
ール、ヒドロキシスチレン等のフェノール類などが挙げられる。また、モノアミンの好ましい化合物としては、アニリン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、4-エチルアニリン、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-カルボキシ-7-アミノナフタレン、2-カルボキシ-6-アミノナフタレン、2-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、2-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノ-4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、2-アミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノールなどが挙げられる。これらを2種以上用いてもよく、複数の末端封止剤を反応させることにより、複数の異なる末端基を導入してもよい。

また、樹脂末端のアミノ基を封止する際、アミノ基と反応可能な官能基を有する化合物で封止することが可能である。アミノ基に対する好ましい封止剤は、カルボン酸無水物、カルボン酸クロリド、カルボン酸ブロミド、スルホン酸クロリド、無水スルホン酸、スルホン酸カルボン酸無水物などが好ましく、カルボン酸無水物、カルボン酸クロリドがより好ましい。カルボン酸無水物の好ましい化合物としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水シュウ酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水安息香酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物などが挙げられる。また、カルボン酸クロリドの好ましい化合物としては、塩化アセチル、アクリル酸クロ

リド、プロピオニルクロリド、メタクリル酸クロリド、ピバロイルクロリド、シクロヘキサンカルボニルクロリド、2-エチルヘキサノイルクロリド、シンナモイルクロリド、1-アダマンタンカルボニルクロリド、ヘプタフルオロブチリルクロリド、ステアリン酸クロリド、ベンゾイルクロリド、などが挙げられる。

[0071] また、末端封止剤として、式(T-1)で表される化合物を用いてもよい。このような化合物により末端を封止することにより、末端に塩基が発生しやすい構造を導入することができ、低温で硬化した場合でも破断伸びが向上しやすいと考えられる。

[化25]



式(T-1)中、 $\text{L}^{\text{T}}$ は2価の有機基を、 $\text{Z}^1$ 及び $\text{Z}^2$ は、それぞれ独立に有機基を表し、 $\text{Z}^1$ と $\text{Z}^2$ は結合して環構造を形成していてもよい。

[0072] 式(T-1)中、 $\text{L}^{\text{T}}$ は炭化水素基であることが好ましく、芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基のいずれであってもよいが、芳香族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、環状脂肪族炭化水素基のいずれかであることが好ましい。

$\text{L}^{\text{T}}$ における連結鎖長(すなわち、 $\text{L}^{\text{T}}$ と結合する2つのカルボニル基を結ぶ原子数のうち、最小の原子数)は、2~4であることが好ましく、2であることがより好ましい。

式(T-1)中、 $\text{Z}^1$ 及び $\text{Z}^2$ は、式(3-1)中の $\text{Z}^1$ 及び $\text{Z}^2$ と同義であり、好ましい態様も同様である。

特に、 $\text{Z}^1$ 及び $\text{Z}^2$ の少なくとも一方が重合性基を有する態様も、本発明の好ましい態様の1つである。

重合性基としては、ラジカル重合性基、エポキシ基、オキセタニル基、メチロール基、アルコキシメチル基などが挙げられ、ラジカル重合性基が好ま

しい。

ラジカル重合性基としては、エチレン性不飽和基を有する基が好ましく、(メタ)アクリロキシ基、(メタ)アクリルアミド基、ビニルフェニル基、マレイミド基、スチリル基、ビニル基、(メタ)アリル基などが挙げられる。

これらの中でも、反応性の観点からは、(メタ)アクリロキシ基が好ましい。

これらの重合性基は、式(T-1)中の窒素原子と直接結合していてもよいし、炭化水素基(例えば、アルキレン基)等の連結基を介して結合していてもよい。

[0073] 式(T-1)で表される化合物の具体例としては、後述の実施例におけるCSA-1~CSA-7等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0074] ー固体析出ー

特定樹脂の製造に際し、固体を析出する工程を含んでいてもよい。具体的には、反応液中に共存している脱水縮合剤の吸水副生物を必要に応じて濾別した後、水、脂肪族低級アルコール、又はその混合液等の貧溶媒に、得られた重合体成分を投入し、重合体成分を析出させることで、固体として析出させ、乾燥させることで特定樹脂を得ることができる。精製度を向上させるために、特定樹脂を再溶解、再沈析出、乾燥等の操作を繰返してもよい。さらに、イオン交換樹脂を用いてイオン性不純物を除去する工程を含んでいてもよい。

[0075] [含有量]

本発明の樹脂組成物における特定樹脂の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることが更に好ましく、50質量%以上であることが一層好ましい。また、本発明の樹脂組成物における樹脂の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し、99.5質量%以下であることが好ま

しく、99質量%以下であることがより好ましく、98質量%以下であることが更に好ましく、97質量%以下であることが一層好ましく、95質量%以下であることがより一層好ましい。

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

[0076] また、本発明の樹脂組成物は、少なくとも2種の樹脂を含むことも好ましい。

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

本発明の樹脂組成物が特定樹脂を2種以上含む場合、例えば、特定樹脂であって、二無水物由来の構造（上述の式（1-1）でいう $X^1$ ）が異なる2種以上の特定樹脂を含むことが好ましい。

[0077] <他の樹脂>

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

他の樹脂としては、式（1-1）で表される繰返し単位であって $R^1$ 及び $R^2$ の少なくとも一方が式（3-1）で表される基である繰返し単位、並びに、式（1-2）で表される繰返し単位であって $R^3$ が式（3-1）で表される基である繰返し単位を有しないポリイミド前駆体、式（1-1）で表される繰返し単位であって $R^1$ 及び $R^2$ の少なくとも一方が式（3-1）で表される基である繰返し単位、並びに、式（1-2）で表される繰返し単位であって $R^3$ が式（3-1）で表される基である繰返し単位を有しないポリアミドイミド前駆体、フェノール樹脂、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリシロキサン、シロキサン構造を含む樹脂、（メタ）アクリル樹脂、（メタ）アクリルアミド樹脂、ウレタン樹脂、ブチラル樹脂、スチリル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。

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

例えば、後述する重合性化合物に代えて、又は、後述する重合性化合物に加えて、重量平均分子量が20,000以下の重合性基価の高い（例えば、樹脂1gにおける重合性基の含有モル量が $1 \times 10^{-3}$ モル/g以上である）

（メタ）アクリル樹脂を樹脂組成物に添加することにより、樹脂組成物の塗布性、パターン（硬化物）の耐溶剤性等を向上させることができる。

[0078] 本発明の樹脂組成物が他の樹脂を含む場合、他の樹脂の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し、0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましく、1質量%以上であることが更に好ましく、2質量%以上であることが一層好ましく、5質量%以上であることがより一層好ましく、10質量%以上であることが更に一層好ましい。

また、本発明の樹脂組成物における、他の樹脂の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し、80質量%以下であることが好ましく、75質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることが更に好ましく、60質量%以下であることが一層好ましく、50質量%以下であることがより一層好ましい。

また、本発明の樹脂組成物の好ましい一態様として、他の樹脂の含有量が低含有量である態様とすることもできる。上記態様において、他の樹脂の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し、20質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが更に好ましく、5質量%以下であることが一層好ましく、1質量%以下であることがより一層好ましい。上記含有量の下限は特に限定されず、0質量%以上であればよい。

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

## [0079] &lt;重合性化合物&gt;

本発明の樹脂組成物は、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、ラジカル架橋剤、又は、他の架橋剤が挙げられる。

また、重合性化合物は、イミド基、ウレア基、及び、ウレタン基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の基を有することが好ましく、ウレア基、及び、ウレタン基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の基を有することが更に好ましい。

本発明において、イミド基とは $-C(=O)NR^N C(=O)-$ により表される基を、ウレア基とは $-NR^N C(=O)NR^N-$ を、ウレタン基とは、 $-OC(=O)NR^N-$ を、それぞれ表す。上記 $R^N$ は上述の通りである。また、これらの基の向きは特に限定されない。

これらの基を含むことにより、これらの基同士、又は、これらの基と他の構造との間に水素結合が生じる等の理由により、特定樹脂同士、又は、特定樹脂と他の成分との相互作用が増大し、耐湿性が更に向上すると考えられる。

## [0080] [ラジカル架橋剤]

本発明の樹脂組成物は、ラジカル架橋剤を含むことが好ましい。

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

これらの中でも、上記エチレン性不飽和結合を含む基としては、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリルアミド基、ビニルフェニル基が好ましく、反応性の観点からは、(メタ)アクリロイル基がより好ましい。

[0081] ラジカル架橋剤は、エチレン性不飽和結合を1個以上有する化合物であることが好ましいが、2個以上有する化合物であることがより好ましい。ラジ

カル架橋剤は、エチレン性不飽和結合を３個以上有していてもよい。

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

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

[0082] ラジカル架橋剤の分子量は、２，０００以下が好ましく、１，５００以下がより好ましく、９００以下が更に好ましい。ラジカル架橋剤の分子量の下限は、１００以上が好ましい。

[0083] ラジカル架橋剤の具体例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、及び不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類である。また、ヒドロキシ基やアミノ基、スルファニル基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類又はエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更に、ハロゲ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又はアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。具体例としては、特開２０１６－０２７３５７号公報の段落０１１３～０１

22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。

[0084] また、ラジカル架橋剤は、常圧下で100℃以上の沸点を持つ化合物も好ましい。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、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後、(メタ)アクリレート化した化合物、特公昭48-041708号公報、特公昭50-006034号公報、特開昭51-037193号各公報に記載されているようなウレタン(メタ)アクリレート類、特開昭48-064183号、特公昭49-043191号、特公昭52-030490号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレート及びこれらの混合物を挙げることができる。また、特開2008-292970号公報の段落0254~0257に記載の化合物も好適である。また、多官能カルボン酸にグリシジル(メタ)アクリレート等の環状エーテル基とエチレン性不飽和結合を有する化合物を反応させて得られる多官能(メタ)アクリレートなども挙げることができる。

[0085] また、上述以外の好ましいラジカル架橋剤として、特開2010-160418号公報、特開2010-129825号公報、特許第4364216号公報等に記載される、フルオレン環を有し、エチレン性不飽和結合を有する基を2個以上有する化合物や、カルド樹脂も使用することが可能である。

[0086] 更に、その他の例としては、特公昭46-043946号公報、特公平0

1-040337号公報、特公平01-040336号公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平02-025493号公報に記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、特開昭61-022048号公報に記載のペルフルオロアルキル基を含む化合物を用いることもできる。更に日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300～308ページ（1984年）に光重合性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

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

[0088] また、特開平10-062986号公報において式（1）及び式（2）としてその具体例と共に記載の、多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に（メタ）アクリレート化した化合物も、ラジカル架橋剤として用いることができる。

[0089] 更に、特開2015-187211号公報の段落0104～0131に記載の化合物もラジカル架橋剤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。

[0090] ラジカル架橋剤としては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としては KAYARAD D-330；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては KAYARAD D-320；日本化薬（株）製、A-TMMT：新中村化学工業（株）製）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としては KAYARAD D-310；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としては KAYARAD DPHA；日本化薬（株）製、A-DPH；新中村化学工業社製）、及びこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコール残基又はプロピレングリコール残

基を介して結合している構造が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。

[0091] ラジカル架橋剤の市販品としては、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（株）製）、ブレンマーPME400（日油（株）製）などが挙げられる。

[0092] ラジカル架橋剤としては、特公昭48-041708号公報、特開昭51-037193号公報、特公平02-032293号公報、特公平02-016765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-049860号公報、特公昭56-017654号公報、特公昭62-039417号公報、特公昭62-039418号公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、ラジカル架橋剤として、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平01-105238号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する化合物を用いることもできる。

[0093] ラジカル架橋剤は、カルボキシ基、リン酸基等の酸基を有するラジカル架橋剤であってもよい。酸基を有するラジカル架橋剤は、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルが好ましく、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシ基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせたラジカル架橋剤がより好ましい。特に好ましくは、脂肪族ポ

リヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシ基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせたラジカル架橋剤において、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールである化合物である。市販品としては、例えば、東亜合成（株）製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、M-510、M-520などが挙げられる。

[0094] 酸基を有するラジカル架橋剤の好ましい酸価は、 $0.1 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ であり、特に好ましくは $1 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ である。ラジカル架橋剤の酸価が上記範囲であれば、製造上の取扱性に優れ、更には、現像性に優れる。また、重合性が良好である。上記酸価は、JIS K 0070 : 1992の記載に準拠して測定される。

[0095] 樹脂組成物は、パターンの解像性と膜の伸縮性の観点から、2官能のメタアクリレート又はアクリレートを用いることが好ましい。

具体的な化合物としては、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、PEG（ポリエチレングリコール）200ジアクリレート、PEG 200ジメタクリレート、PEG 600ジアクリレート、PEG 600ジメタクリレート、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、ポリテトラエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジメタクリレート、ビスフェノールAのEO（エチレンオキシド）付加物ジアクリレート、ビスフェノールAのEO付加物ジメタクリレート、ビスフェノールAのPO（プロピレンオキシド）付加物ジアクリレート、ビスフェノールAのPO付加物ジメタクリレート、2-ヒドロキシー-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート、イソシアヌル酸変性ジメタクリレート、その他ウレタ

ン結合を有する2官能アクリレート、ウレタン結合を有する2官能メタクリレートを使用することができる。これらは必要に応じ、2種以上を混合し使用することができる。

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

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

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

[0096] ラジカル架橋剤を含有する場合、その含有量は、本発明の樹脂組成物の全固形分に対して、0質量%超60質量%以下であることが好ましい。下限は5質量%以上がより好ましい。上限は、50質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることが更に好ましい。

[0097] ラジカル架橋剤は1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。2種以上を併用する場合にはその合計量が上記の範囲となること

が好ましい。

[0098] 〔他の架橋剤〕

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

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

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

他の架橋剤としては、アシルオキシメチル基、メチロール基及びアルコキシメチル基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の基を有する化合物が好ましく、アシルオキシメチル基、メチロール基及びアルコキシメチル基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の基が窒素原子に直接結合した構造を有する化合物がより好ましい。

他の架橋剤としては、例えば、メラミン、グリコールウリル、尿素、アルキレン尿素、ベンゾグアナミンなどのアミノ基含有化合物にホルムアルデヒド又はホルムアルデヒドとアルコールを反応させ、上記アミノ基の水素原子をアシルオキシメチル基、メチロール基又はアルコキシメチル基で置換した構造を有する化合物が挙げられる。これらの化合物の製造方法は特に限定されず、上記方法により製造された化合物と同様の構造を有する化合物であればよい。また、これらの化合物のメチロール基同士が自己縮合してなるオリゴマーであってもよい。

上記のアミノ基含有化合物として、メラミンを用いた架橋剤をメラミン系架橋剤、グリコールウリル、尿素又はアルキレン尿素を用いた架橋剤を尿素系架橋剤、アルキレン尿素を用いた架橋剤をアルキレン尿素系架橋剤、ベン

ゾグアナミンを用いた架橋剤をベンゾグアナミン系架橋剤という。

これらの中でも、本発明の樹脂組成物は、尿素系架橋剤及びメラミン系架橋剤よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物を含むことが好ましく、後述するグリコールウリル系架橋剤及びメラミン系架橋剤よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物を含むことがより好ましい。

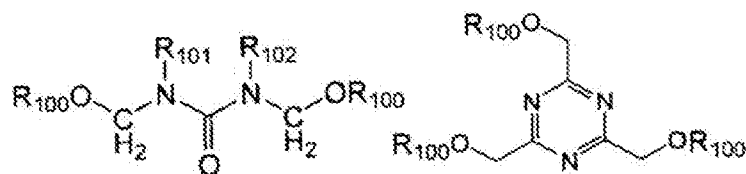
[0099] 本発明におけるアルコキシメチル基及びアシルオキシメチル基の少なくとも 1 つを含有する化合物としては、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基が、直接芳香族基や下記ウレア構造の窒素原子上に、又は、トリアジン上に置換した化合物を構造例として挙げることができる。

上記化合物が有するアルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基は、炭素数 2～5 が好ましく、炭素数 2 又は 3 が好ましく、炭素数 2 がより好ましい。

上記化合物が有するアルコキシメチル基及びアシルオキシメチル基の総数は 1～10 が好ましく、より好ましくは 2～8、特に好ましくは 3～6 である。

上記化合物の分子量は好ましくは 1500 以下であり、180～1200 が好ましい。

[0100] [化26]



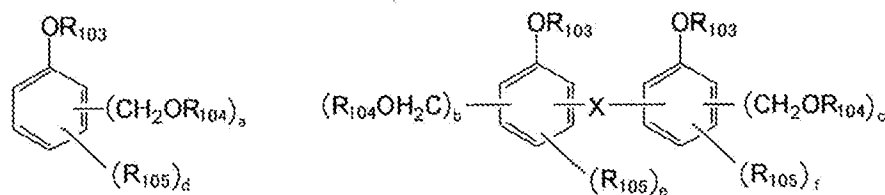
[0101]  $R_{100}$ は、アルキル基又はアシル基を表す。

$R_{101}$ 及び $R_{102}$ は、それぞれ独立に、一価の有機基を表し、互いに結合して環を形成してもよい。

[0102] アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基が直接芳香族基に置換した化合物としては、例えば下記一般式の様な化合物を挙げることができる。

[0103]

[化27]



[0104] 式中、Xは単結合又は2価の有機基を示し、個々のR<sub>104</sub>はそれぞれ独立にアルキル基又はアシル基を示し、R<sub>103</sub>は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、又は、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基（例えば、酸の作用により脱離する基、 $-\text{C}(\text{R}^4)_2\text{C}\text{OOR}^5$ で表される基（R<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、R<sup>5</sup>は酸の作用により脱離する基を表す。））を示す。

R<sub>105</sub>は各々独立にアルキル基又はアルケニル基を示し、a、b及びcは各々独立に1～3であり、dは0～4であり、eは0～3であり、fは0～3であり、a+dは5以下であり、b+eは4以下であり、c+fは4以下である。

酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基、酸の作用により脱離する基、 $-\text{C}(\text{R}^4)_2\text{C}\text{OOR}^5$ で表される基におけるR<sup>5</sup>については、例えば、 $-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{R}_{38})$ 、 $-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{OR}_{39})$ 、 $-\text{C}(\text{R}_{01})(\text{R}_{02})(\text{OR}_{39})$ 等を挙げることができる。

式中、R<sub>36</sub>～R<sub>39</sub>は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。R<sub>36</sub>とR<sub>37</sub>とは、互いに結合して環を形成してもよい。

上記アルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、炭素数1～5のアルキル基がより好ましい。

上記アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状のいずれであってもよい。

上記シクロアルキル基としては、炭素数3～12のシクロアルキル基が好ましく、炭素数3～8のシクロアルキル基がより好ましい。

上記シクロアルキル基は単環構造であってもよいし、縮合環等の多環構造

であってもよい。

上記アリール基は炭素数6～30の芳香族炭化水素基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。

上記アラルキル基としては、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、炭素数7～16のアラルキル基がより好ましい。

上記アラルキル基はアルキル基により置換されたアリール基を意図しており、これらのアルキル基及びアリール基の好ましい態様は、上述のアルキル基及びアリール基の好ましい態様と同様である。

上記アルケニル基は炭素数3～20のアルケニル基が好ましく、炭素数3～16のアルケニル基がより好ましい。

また、これらの基は本発明の効果が得られる範囲内で、公知の置換基を更に有していてもよい。

[0105]  $R_{01}$ 及び $R_{02}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。

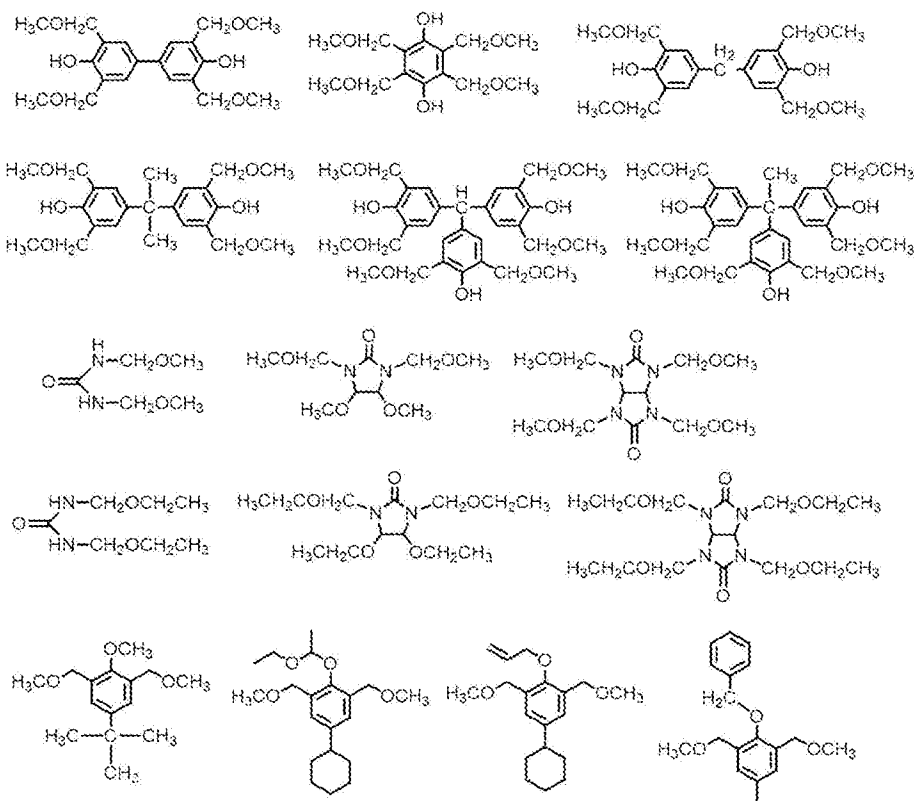
[0106] 酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基、または酸の作用により脱離する基としては好ましくは、第3級アルキルエステル基、アセタール基、クミルエステル基、エノールエステル基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、アセタール基である。

[0107] アルコキシメチル基を有する化合物としては具体的に以下の構造を挙げることができる。アシルオキシメチル基を有する化合物は下記化合物のアルコキシメチル基をアシルオキシメチル基に変更した化合物を挙げることができる。アルコキシメチル基又はアシルオキシメチルを分子内に有する化合物としては以下の様な化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0108]



## [化29]



[0110] アルコキシメチル基及びアシルオキシメチル基の少なくとも1つを含有する化合物は、市販のものを用いても、公知の方法により合成したものを用いてもよい。

耐熱性の観点で、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基が、直接芳香環やトリアジン環上に置換した化合物が好ましい。

[0111] メラミン系架橋剤の具体例としては、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサプロポキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミンなどが挙げられる。

[0112] 尿素系架橋剤の具体例としては、例えば、モノヒドロキシメチル化グリコールウリル、ジヒドロキシメチル化グリコールウリル、トリヒドロキシメチル化グリコールウリル、テトラヒドロキシメチル化グリコールウリル、モノメトキシメチル化グリコールウリル、ジメトキシメチル化グリコールウリル、トリメトキシメチル化グリコールウリル、テトラメトキシメチル化グリコールウリル、モノエトキシメチル化グリコールウリル、ジエトキシメチル化

グリコールウリル、トリエトキシメチル化グリコールウリル、テトラエトキシメチル化グリコールウリル、モノプロポキシメチル化グリコールウリル、ジプロポキシメチル化グリコールウリル、トリプロポキシメチル化グリコールウリル、テトラプロポキシメチル化グリコールウリル、モノブトキシメチル化グリコールウリル、ジブトキシメチル化グリコールウリル、トリブトキシメチル化グリコールウリル、又は、テトラブトキシメチル化グリコールウリルなどのグリコールウリル系架橋剤；

ビスメトキシメチル尿素、ビスエトキシメチル尿素、ビスプロポキシメチル尿素、ビスブトキシメチル尿素等の尿素系架橋剤；

モノヒドロキシメチル化エチレン尿素又はジヒドロキシメチル化エチレン尿素、モノメトキシメチル化エチレン尿素、ジメトキシメチル化エチレン尿素、モノエトキシメチル化エチレン尿素、ジエトキシメチル化エチレン尿素、モノプロポキシメチル化エチレン尿素、ジプロポキシメチル化エチレン尿素、モノブトキシメチル化エチレン尿素、又は、ジブトキシメチル化エチレン尿素などのエチレン尿素系架橋剤；

モノヒドロキシメチル化プロピレン尿素、ジヒドロキシメチル化プロピレン尿素、モノメトキシメチル化プロピレン尿素、ジメトキシメチル化プロピレン尿素、モノジエトキシメチル化プロピレン尿素、ジエトキシメチル化プロピレン尿素、モノプロポキシメチル化プロピレン尿素、ジプロポキシメチル化プロピレン尿素、モノブトキシメチル化プロピレン尿素、又は、ジブトキシメチル化プロピレン尿素などのプロピレン尿素系架橋剤；

1, 3-ジ（メトキシメチル）4, 5-ジヒドロキシ-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジ（メトキシメチル）-4, 5-ジメトキシ-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。

[0113] ベンゾグアナミン系架橋剤の具体例としては、例えばモノヒドロキシメチル化ベンゾグアナミン、ジヒドロキシメチル化ベンゾグアナミン、トリヒドロキシメチル化ベンゾグアナミン、テトラヒドロキシメチル化ベンゾグアナミン、モノメトキシメチル化ベンゾグアナミン、ジメトキシメチル化ベンゾ

グアナミン、トリメトキシメチル化ベンゾグアナミン、テトラメトキシメチル化ベンゾグアナミン、モノエトキシメチル化ベンゾグアナミン；

ジエトキシメチル化ベンゾグアナミン、トリエトキシメチル化ベンゾグアナミン、テトラエトキシメチル化ベンゾグアナミン、モノプロポキシメチル化ベンゾグアナミン、ジプロポキシメチル化ベンゾグアナミン、トリプロポキシメチル化ベンゾグアナミン、テトラプロポキシメチル化ベンゾグアナミン、モノブトキシメチル化ベンゾグアナミン、ジブトキシメチル化ベンゾグアナミン、トリブトキシメチル化ベンゾグアナミン、テトラブトキシメチル化ベンゾグアナミンなどが挙げられる。

[0114] その他、メチロール基及びアルコキシメチル基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の基を有する化合物としては、芳香環（好ましくはベンゼン環）にメチロール基及びアルコキシメチル基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の基が直接結合した化合物も好適に用いられる。

このような化合物の具体例としては、ベンゼンジメタノール、ビス（ヒドロキシメチル）クレゾール、ビス（ヒドロキシメチル）ジメトキシベンゼン、ビス（ヒドロキシメチル）ジフェニルエーテル、ビス（ヒドロキシメチル）ベンゾフェノン、ヒドロキシメチル安息香酸ヒドロキシメチルフェニル、ビス（ヒドロキシメチル）ビフェニル、ジメチルビス（ヒドロキシメチル）ビフェニル、ビス（メトキシメチル）ベンゼン、ビス（メトキシメチル）クレゾール、ビス（メトキシメチル）ジメトキシベンゼン、ビス（メトキシメチル）ジフェニルエーテル、ビス（メトキシメチル）ベンゾフェノン、メトキシメチル安息香酸メトキシメチルフェニル、ビス（メトキシメチル）ビフェニル、ジメチルビス（メトキシメチル）ビフェニル、4, 4', 4' ' - エチリデントリス [2, 6 - ビス（メトキシメチル）フェノール]、5, 5' - [2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - （トリフルオロメチル）エチリデン] ビス [2 - ヒドロキシ - 1, 3 - ベンゼンジメタノール]、3, 3', 5, 5' - テトラキス（メトキシメチル） - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジオール等が挙げられる。

[0115] 他の架橋剤としては市販品を用いてもよく、好適な市販品としては、46DMOC、46DMOEP（以上、旭有機材工業社製）、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DMLBisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP（以上、本州化学工業社製）、ニカラック（登録商標、以下同様）MX-290、ニカラックMX-280、ニカラックMX-270、ニカラックMX-279、ニカラックMW-100LM、ニカラックMX-750LM（以上、三和ケミカル社製）などが挙げられる。

[0116] また、本発明の樹脂組成物は、他の架橋剤として、エポキシ化合物、オキセタン化合物、及び、ベンゾオキサジン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含むことも好ましい。

[0117] ーエポキシ化合物（エポキシ基を有する化合物）ー

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、本発明の樹脂組成物の低温硬化及び反りの抑制に効果的である。

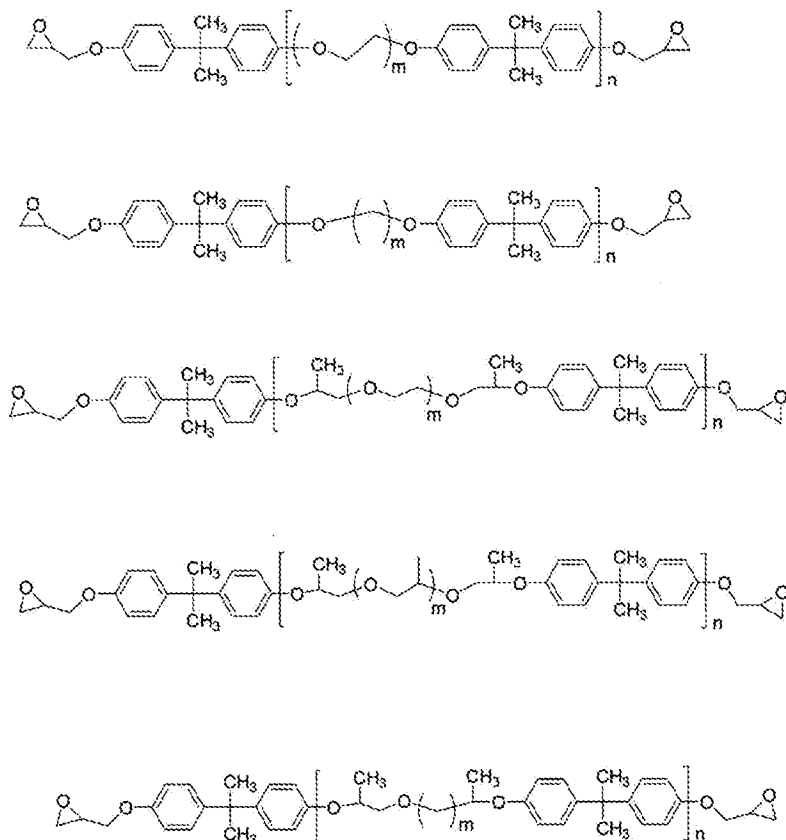
[0118] エポキシ化合物は、ポリエチレンオキサイド基を含有することが好ましい。これにより、より弾性率が低下し、また反りを抑制することができる。ポリエチレンオキサイド基は、エチレンオキサイドの繰返し単位数が2以上の

ものを意味し、繰返し単位数が2～15であることが好ましい。

[0119] 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、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ブチレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリ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又は多価アルコール炭化水素型エポキシ樹脂；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）HP-4770、エピクロン（登録商標）EXA-830LVP、エピクロン（登録商標）EXA-8183、エピクロン（登録商標）EXA-8169、エピクロン（登録商標）N-660、エピクロン（登録商標）N-665-EXP-S、エピクロン（登録商標）N-740（以上商品名、DIC（株）製）、リカレジン（登録商標）BEO-20E、リカレジン（登録商標）BEO-60E、リカレジン（登録商標）HBE-100、リカレジン（登録商標）DME-100、リカレジン（登録商標）L-200（商品名、新日本理化（株））、EP-4003S、EP-4000S、EP-4088S、EP-3950S（以上商品名、（株）ADEKA製）、セロキサイド（登録商標）2021P、セロキサイド（登録商標）2081、セロキサイド（登録商標）2000、EHPE3150、エポリード（登録商標）GT401、エポリード（登録商標）PB4700、エポリード（登録商標）PB3600（以上商品名、（株）ダイセル製）、NC-3000、NC-3000-L、NC-3000-H、NC-3000-FH-75M、NC-3100、CER-3

000-L、NC-2000-L、XD-1000、NC-7000L、NC-7300L、EPPN-501H、EPPN-501HY、EPPN-502H、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、CER-1020、EPPN-201、BREN-S、BREN-10S（以上商品名、日本化薬（株）製）などが挙げられる。また以下の化合物も好適に用いられる。

[0120] [化30]



[0121] 式中  $n$  は 1 ～ 5 の整数、 $m$  は 1 ～ 20 の整数である。

[0122] 上記構造の中でも、耐熱性と伸度向上を両立する点から、 $n$  は 1 ～ 2、 $m$  は 3 ～ 7 であることが好ましい。

[0123] ーオキセタン化合物（オキセタニル基を有する化合物）ー

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、東亜合成（株）製のアロンオキセタンシリーズ（例えば、 OXT－ 1 2 1、 OXT－ 2 2 1）が好適に使用することができる、これらは単独で、又は 2 種以上混合してもよい。

[0124] －ベンゾオキサジン化合物（ベンゾオキサゾリル基を有する化合物）－

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

[0125] ベンゾオキサジン化合物の好ましい例としては、 P－d 型ベンゾオキサジン、 F－a 型ベンゾオキサジン（以上、商品名、四国化成工業社製）、ポリヒドロキシスチレン樹脂のベンゾオキサジン付加物、フェノールノボラック型ジヒドロベンゾオキサジン化合物が挙げられる。これらは単独で用いるか、又は 2 種以上混合してもよい。

[0126] 他の架橋剤の含有量は、本発明の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、 0. 1～20 質量%であることがより好ましく、 0. 5～15 質量%であることが更に好ましく、 1. 0～10 質量%であることが特に好ましい。他の架橋剤は 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。他の架橋剤を 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。

[0127] －化合物 B－

また、本発明の樹脂組成物は、重合性化合物として、マレイミド構造を有する化合物、及び、マレイミド構造を有する化合物の前駆体よりなる群から選ばれた少なくとも一方の化合物（以下、「化合物 B」ともいう。）を含むことも好ましい。

以下、マレイミド構造を有する化合物を「化合物 B－1」、マレイミド構造を有する化合物の前駆体を「化合物 B－2」とも記載する。

本発明の特定樹脂は、加熱硬化時に樹脂から 2 級アミンを発生する。ここ

で、マレイミド構造の重合は、この２級アミンにより促進されると考えられる。

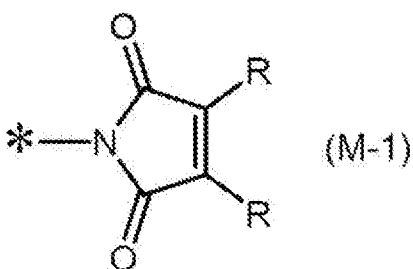
そのため、本発明の特定樹脂と化合物Ｂ－１又は化合物Ｂ－２とを併用することにより、未重合の化合物Ｂ－１、又は、化合物Ｂ－２から発生するマレイミド構造を有する化合物であって、未重合の化合物が膜に残存しにくくなると考えられる。

このような未重合の化合物は揮発しやすいと考えられ、未重合の化合物の含有量が多い膜は膜の硬化前後での硬化収縮が大きいと考えられる。

すなわち、本発明の特定樹脂と化合物Ｂとを併用することにより、膜中の未重合の化合物の残存が抑制される結果、膜の硬化前後での硬化収縮が抑制されることが考えられる。

[0128] 本発明において、マレイミド構造とは下記式（Ｍ－１）で表される構造をいう。

[化31]



式（Ｍ－１）中、Ｒはそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、＊は他の構造との結合部位を表す。Ｒは水素原子が好ましい。また、Ｒにおける置換基としては、特に限定なく公知の置換基を有することが可能であるが、例えば、炭化水素基等が挙げられ、アルキル基が好ましい。

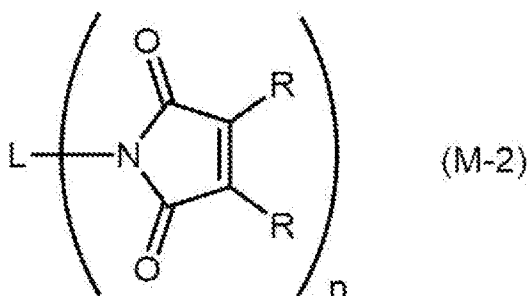
[0129] ＜＜マレイミド構造を有する化合物（化合物Ｂ－１）＞＞

化合物Ｂ－１は、マレイミド構造を２以上有することが好ましい。マレイミド構造の数は、２～１０であることが好ましく、２～６であることがより好ましく、２～４であることが更に好ましい。また、マレイミド構造を２個含む態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

[0130] 化合物Ｂ－１は、特に限定されないが、下記式（Ｍ－２）で表される化合

物であることが好ましい。

[化32]



式 (M-2) 中、R はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、L は  $n$  個の連結基を表し、 $n$  は 1 以上の整数を表す。

式 (M-2) 中、R の好ましい態様は、上述の式 (M-1) における R の好ましい態様と同様である。

式 (M-2) 中、L は炭化水素基、又は、炭化水素基と、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$  及び  $-NR^N-$  よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の基との組み合わせにより表される基が好ましく、炭化水素基、又は、炭化水素基と  $-O-$  との組み合わせにより表される基がより好ましい。

また、L における式 (M-2) 中のマレイミド構造における窒素原子との結合部位は、炭素原子であることが好ましく、炭化水素基であることがより好ましい。

式 (M-2) 中、 $n$  は 2 以上の整数であることが好ましく、2～10 の整数であることがより好ましく、2～6 の整数であることが更に好ましく、2～4 の整数であることが特に好ましい。また、 $n$  が 2 である態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

[0131] 化合物 B-1 の分子量は、90～2,000 であることが好ましく、100～1,000 であることがより好ましく、150～800 であることが更に好ましい。

また、化合物 B-1 におけるマレイミド構造の含有量 (1 g の化合物 B-1 におけるマレイミド構造の含有モル量) は、0.1～20 mmol/g で

あることが好ましく、 $1 \sim 15 \text{ mmol/g}$ であることがより好ましい。

[0132] 化合物B-1の具体例としては特に限定されないが、後述する実施例におけるBM-1～BM-3が挙げられる。

[0133] <<マレイミド構造を有する化合物の前駆体（化合物B-2）>>

化合物B-2から発生するマレイミド構造を有する化合物の好ましい態様は、化合物B-1の好ましい態様と同様である。

[0134] 化合物B-2は、熱によりマレイミド構造を有する化合物を発生する化合物であることが好ましい。

具体的には、化合物B-2は $230^{\circ}\text{C}$ 、3時間の加熱によってマレイミド構造を有する化合物を発生することが好ましく、 $200^{\circ}\text{C}$ 、3時間の加熱によってマレイミド構造を有する化合物を発生することがより好ましく、 $180^{\circ}\text{C}$ 、2時間の加熱によってマレイミド構造を有する化合物を発生することが更に好ましい。上記マレイミド構造を有する化合物を発生する温度の下限は特に限定されないが、組成物の保存安定性等の観点からは、例えば、 $100^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好ましい。

ある化合物Aがある温度 $X^{\circ}\text{C}$ でマレイミド構造を有する化合物を発生する性質を示すか否かは、下記方法により判断される。

1モルの化合物Aを密閉容器中1気圧下、上記 $X^{\circ}\text{C}$ 、3時間の加熱後に、HPLC（高速液体クロマトグラフィ）などの方法で分解量を定量し、0.01モル以上のマレイミド構造を有する化合物が発生する場合、化合物Aは $X^{\circ}\text{C}$ の加熱によりマレイミド構造を有する化合物を発生すると判定する。発生したマレイミド構造を有する化合物の構造は、例えば、 $^1\text{H-NMR}$ を用いることにより確認される。

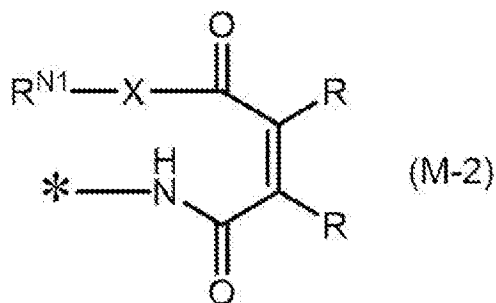
上記マレイミド構造を有する化合物の発生量は0.1モル以上であることが好ましく、0.5モル以上であることがより好ましい。マレイミド構造を有する化合物の発生量の上限は特に限定されないが、例えば1,000モル以下とすることができる。

[0135] 化合物B-2は、下記式（M-2）で表される構造を有する化合物である

ことが好ましい。

式 (M-2) で表される構造は、加熱等によりイミド環を形成し、式 (M-1) で表されるマレイミド構造となる。

[化33]



式 (M-2) 中、R はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、X は  $-O-$  又は  $-NR^{N2}-$  を表し、 $R^{N2}$  は水素原子又は有機基を表し、 $R^{N1}$  は水素原子又は有機基を表し、 $R^{N1}$  と  $R^{N2}$  とは結合して環構造を形成してもよく、\* は他の構造との結合部位を表す。

[0136] 式 (M-2) 中、R は上述の式 (M-1) における R と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0137] 式 (M-2) 中、X は  $-O-$  又は  $-NR^{N2}-$  を表し、塩基を発生する点からは  $-NR^{N2}-$  が好ましい。また、マレイミド構造を形成しやすい観点からは、 $-O-$  が好ましい。

[0138] 式 (M-2) 中、 $R^{N1}$  は水素原子又は有機基を表し、水素原子又は炭化水素基がこの案しく、水素原子又はアルキル基がより好ましい。

[0139] 式 (M-2) 中、 $R^{N2}$  は水素原子又は有機基を表し、水素原子又は炭化水素基がこの案しく、水素原子又はアルキル基がより好ましい。

[0140] 式 (M-2) 中、 $R^{N1}$  と  $R^{N2}$  とは結合して環構造を形成してもよく、形成される環構造としては 5 員環又は 6 員環が好ましい。

また、上記形成される環構造は脂肪族環構造でも芳香族環構造でもよいが、脂肪族環構造が好ましい。

上記形成される環構造は、 $R^{N1}$  が結合する窒素原子以外のヘテロ原子を含んでもよいが、 $R^{N1}$  が結合する窒素原子以外のヘテロ原子を含まない態様も

、本発明の好ましい態様の一つである。

[0141] 化合物B-2の分子量は、100～2,000であることが好ましく、100～1,500であることがより好ましく、200～1,000であることが更に好ましい。

[0142] 化合物B-2の具体例としては特に限定されないが、後述する実施例におけるBMB-1～BMB-2が挙げられる。

[0143] 化合物Bの含有量は、本発明の樹脂組成物の全固形分に対し、0.1～60質量%であることが好ましく、0.5～40質量%であることがより好ましく、1～20質量%であることが更に好ましく、1～7質量%であることが更に好ましい。

[0144] ー化合物Cー

また、樹脂組成物が化合物Bを含む場合、樹脂組成物は、マレイミド構造と反応可能な基を有する化合物（「化合物C」ともいう。）を含むことも好ましい。

[0145] 上記マレイミド構造と反応可能な基としては、エチレン性不飽和基、ヒドロキシ基、エポキシ基及びアミノ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の基が挙げられる。

また、加熱によりアミノ基を発生する基など、加熱によりエチレン性不飽和基、ヒドロキシ基、エポキシ基及びアミノ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の基を発生する基も、マレイミド構造と反応可能な基に含まれる。

[0146] 化合物Cにおけるエチレン性不飽和基を有する化合物の具体例としては、上述のラジカル架橋剤が挙げられる。

また、化合物Cにおけるエポキシ基を有する化合物の具体例としては、上述のエポキシ化合物が挙げられる。

その他、化合物Cの具体例としては、後述の実施例に記載のC-2～C-4に記載の化合物等が挙げられる。

[0147] 化合物Cは、マレイミド構造と反応可能な基を合計で2個以上含むことも

好ましい。上記基の数は、2～10であることが好ましく、2～6であることがより好ましく、2～4であることが更に好ましい。

[0148] 化合物Cの含有量は、本発明の樹脂組成物の全固形分に対し、0.1～60質量%であることが好ましく、0.5～40質量%であることがより好ましく、1～20質量%であることが更に好ましい。

[0149] <<化合物D>>

重合性化合物としては、開環重合可能な基と、ラジカル重合性基とを有する化合物である化合物Dを含むことも好ましい。

化合物Dを含むことにより、加熱等による特定樹脂のイミド環化の開始時には開環重合可能な基がまだ重合しておらず、重合後に形成される架橋構造により環化樹脂の前駆体の環化が阻害されることが抑制され、加熱等の後には開環重合可能な基の重合も進行しているため、高環化率と高架橋密度とを両立することができる。その結果、破断伸び及び耐薬品性がさらに向上しやすくなると考えられる。

[0150] 化合物Dにおける開環重合可能な基としては、加熱により開環重合する基が好ましく、本発明の樹脂組成物を乾燥してなる膜を250℃、3時間で加熱した場合に開環重合する基がより好ましく、上記膜を230℃、3時間で加熱した場合に開環重合する基が更に好ましく、上記膜を200℃、3時間で加熱した場合に開環重合する基が特に好ましく、上記膜を180℃、2時間で加熱した場合に開環重合する基が特に好ましい。

[0151] 化合物Dにおける開環重合可能な基としては、エポキシド構造、オキシタン構造、ラクトン構造、環状カーボナート構造、及び、環状アミド構造よりなる群から選ばれた少なくとも1種の構造を有する基が好ましい。

エポキシド構造を有する基としては、エポキシ基、グリシジル基などが挙げられる。

オキシタン構造を有する基としては、オキシタニル基、オキシタニルメチル基、(3-メチルオキシタン-3-イル)メチル基、(3-エチルオキシタン-3-イル)メチル基、オキシタニルメチルオキシ基などが挙げられる。

。

ラクトン構造を有する基としては、 $\beta$ -プロピオラクトン基、 $\gamma$ -ブチロラクトン基、 $\epsilon$ -カプロラクトン基などが挙げられる。

環状カーボネート構造を有する基としては、2-オキソ-1, 3-ジオキサラン-4-イル基、(2-オキソ-1, 3-ジオキサラン-4-イル)メチル基などが挙げられる。

環状アミド構造を有する基としては、2-オキサゼパン-1-イル基などが挙げられる。

[0152] 化合物Dはウレア結合、ウレタン結合、及び、環状構造に含まれないアミド結合よりなる群から選ばれた少なくとも1種の構造を含むことも好ましい。

化合物Dにおける上記ウレア結合は、 $-NR^N-C(=O)-NR^N-$ で表される構造である。ウレア結合の両端は、いずれも炭素原子と結合することが好ましく、炭化水素と結合することがより好ましい。 $R^N$ はそれぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表し、水素原子又は炭化水素基が好ましく、水素原子、アルキル基又は芳香族炭化水素基がより好ましく、水素原子、炭素数1~4のアルキル基又はフェニル基が更に好ましく、水素原子が特に好ましい。また、 $R^N$ 同士、又は、 $R^N$ の少なくとも一方とウレア結合と結合する他の構造とが結合して環構造を結合してもよい。

化合物Dにおける上記ウレタン結合は、 $-NR^N-C(=O)-O-$ で表される構造である。ウレタン結合の両端は、いずれも炭素原子と結合することが好ましく、炭化水素と結合することがより好ましい。 $R^N$ は上述のウレア結合における $R^N$ と同様である。また、 $R^N$ とウレタン結合と結合する他の構造とが結合して環構造を結合してもよい。

化合物Dにおける上記アミド結合は、 $-NR^N-C(=O)-$ で表される構造である。

アミド結合の両端は、いずれも炭素原子と結合することが好ましく、炭化水素と結合することがより好ましい。また、アミド結合のカルボニル基側の末

端は、上述のラクトン構造、環状カーボナート構造、及び、環状アミド構造と直接結合していてもよい。R<sup>N</sup>は上述のウレア結合におけるR<sup>N</sup>と同様である。また、化合物Bにおける上記アミド結合は環状構造に含まれない。

[0153] 化合物Dにおけるラジカル重合性基としては、エチレン性不飽和結合を有する基が挙げられ、ビニル基、アリル基、イソアリル基、2-メチルアリル基、ビニル基と直接結合した芳香環を有する基（例えば、ビニルフェニル基など）、（メタ）アクリルアミド基、（メタ）アクリロイルオキシ基、マレイミド基等が挙げられ、ビニル基と直接結合した芳香環を有する基、（メタ）アクリルアミド基、又は、（メタ）アクリロイルオキシ基が好ましく、（メタ）アクリロイルオキシ基がより好ましい。

[0154] 化合物Dにおけるラジカル重合性基としては、エチレン性不飽和結合を有する基が挙げられ、ビニル基、アリル基、イソアリル基、2-メチルアリル基、ビニル基と直接結合した芳香環を有する基（例えば、ビニルフェニル基など）、（メタ）アクリルアミド基、（メタ）アクリロイルオキシ基、マレイミド基等が挙げられ、ビニル基と直接結合した芳香環を有する基、（メタ）アクリルアミド基、又は、（メタ）アクリロイルオキシ基が好ましく、（メタ）アクリロイルオキシ基がより好ましい。

[0155] 化合物Dにおける開環重合可能な基の数は、特に限定されないが、1～10であることが好ましく、1～4であることがより好ましく、1又は2であることが更に好ましく、1であることが特に好ましい。

化合物Dにおけるラジカル重合性基の数は、特に限定されないが、1～10であることが好ましく、1～4であることがより好ましく、1又は2であることが更に好ましい。

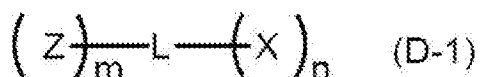
ここで、化合物Dにおいて、開環重合可能な基を1つのみ有し、かつ、ラジカル重合性基を1つ又は2つ有する態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

また、化合物Dがウレア結合、ウレタン結合、及び、環状構造に含まれないアミド結合よりなる群から選ばれた少なくとも1種の構造を含む場合、そ

の数は、1～10であることが好ましく、1～4であることがより好ましく、1又は2であることが更に好ましく、1であることが特に好ましい。

[0156] 化合物Dは、下記式(D-1)で表される構造の化合物であることが好ましい。

[化34]



式(D-1)中、Xはそれぞれ独立に、エポキシド構造、オキセタン構造、ラクトン構造、環状カーボナート構造、及び、環状アミド構造よりなる群から選ばれた少なくとも1種の構造を有する基を表し、nは1以上の整数を表し、Zはそれぞれ独立に、ラジカル重合性基を表し、mは1以上の整数を表し、Lはウレア結合、ウレタン結合及び環状構造に含まれないアミド結合よりなる群から選ばれた少なくとも1種の構造と、炭化水素基、又は、炭化水素基と、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 及び $-NR^N-$ よりなる群から選ばれた少なくとも1つの構造との組み合わせにより表されるn+m価の連結基を表し、 $R^N$ は水素原子又は炭化水素基である。

[0157] 式(D-1)中、Xはエポキシド構造、及び、オキセタン構造よりなる群から選ばれた少なくとも1種の構造を有する基であることが好ましい。

Xにおけるエポキシド構造、オキセタン構造、ラクトン構造、環状カーボナート構造、及び、環状アミド構造よりなる群から選ばれた少なくとも1種の構造を有する基の好ましい態様は、上述の通りである。

[0158] 式(D-1)中、nは1以上の整数を表し、1～10の整数であることが好ましく、1～4の整数であることがより好ましく、1又は2であることが更に好ましく、1であることが特に好ましい。

[0159] 式(D-1)中、Lはウレア結合、ウレタン結合及び環状構造に含まれないアミド結合よりなる群から選ばれた少なくとも1種の構造と、炭化水素基、又は、炭化水素基と、 $-O-$ 及び $-C(=O)-$ よりなる群から選ばれた少なくとも1つの構造との組み合わせにより表されるn+m価の連結基が好ましい。

Lにおける炭化水素基としては、芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、又は、これらの結合により表される基のいずれであってもよいが、芳香族炭化水素基、脂肪族飽和炭化水素基、又は、これらの結合により表される基であることが好ましい。

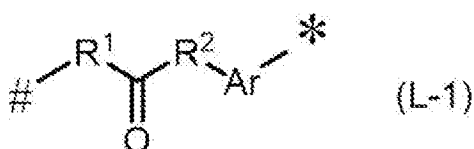
また、Lは芳香族炭化水素基を含むことが好ましく、Lが芳香族炭化水素基を含む場合、Lにおけるウレア結合、ウレタン結合及び環状構造に含まれないアミド結合よりなる群から選ばれた少なくとも1種の構造と、芳香族炭化水素基とが直接結合することが好ましい。

Lにおける芳香族炭化水素基としては、炭素数6～20の芳香族炭化水素基であることが好ましく、ベンゼン環から複数の水素原子を除いた基であることがより好ましい。

Lにおける脂肪族炭化水素基としては、脂肪族飽和炭化水素基が好ましく、炭素数1～20の脂肪族飽和炭化水素基がより好ましく、炭素数1～10の脂肪族飽和炭化水素基が更に好ましい。

[0160] これらの中でも、Lは下記式（L-1）で表される基を含むことが好ましい。

[化35]



式（L-1）中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、単結合、－NR<sup>N</sup>－又は－O－を表し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>のうち少なくとも一方は－NR<sup>N</sup>－であり、R<sup>N</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表し、Arは芳香族炭化水素基を表し、\*及び#はそれぞれ他の構造との結合部位を表す。

[0161] Lが式（L-1）で表される基を含む場合、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はいずれも－NR<sup>N</sup>－であるか、又は、R<sup>1</sup>が－NR<sup>N</sup>－であり、R<sup>2</sup>が－O－であることが好ましい。

[0162] 式（L-1）において、R<sup>N</sup>の好ましい態様は上述の通りである。

[0163] 式（L-1）中、Arは炭素数6～20の芳香族炭化水素基であることが好ましくフェニレン基であることがより好ましい。

[0164] Lが式（L-1）で表される基を含む場合、式（L-1）中の\*が式（B-1）中のXと結合する側であってもよいし、Zと結合する側であってもよく、式（B-1）中の式（L-1）で表される構造の向きは限定されないが、\*がXと結合する側であることが好ましい。

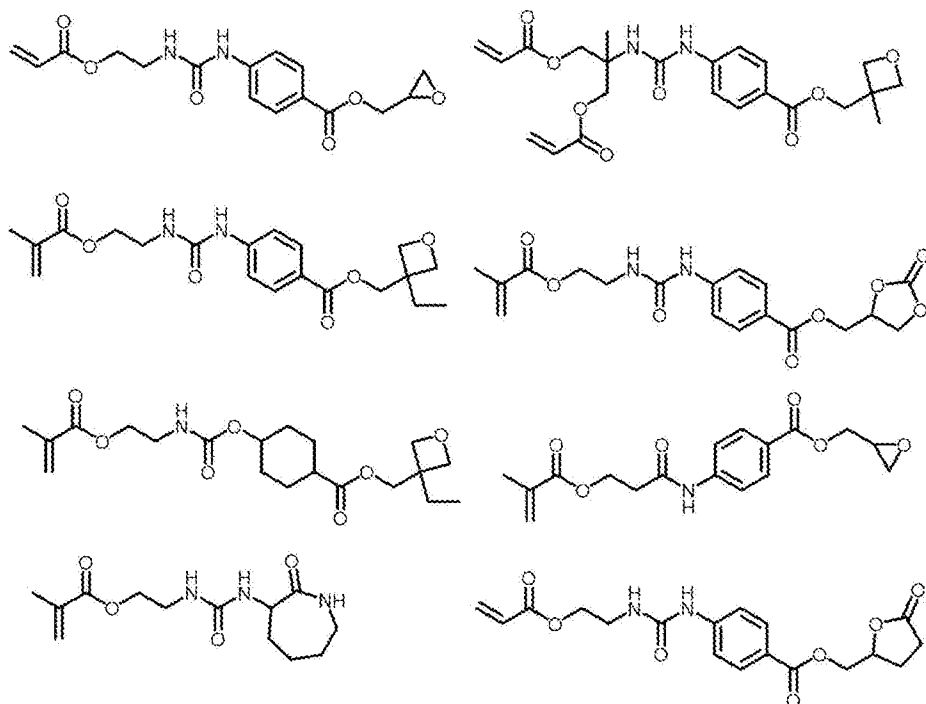
[0165] [分子量]

化合物Dの分子量は、200～1,000であることが好ましく、220～800であることがより好ましく、240～500であることが更に好ましい。

[0166] [具体例]

化合物Dの具体例としては、特に限定されないが、例えば、下記構造の化合物が挙げられる。その他、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸（3-エチルオキシタン-3-イル）メチル等も化合物Dとして使用可能である。

[化36]



[0167] 本発明の樹脂組成物の全固形分に対する、化合物Dの含有量は、0.1～

60質量%であることが好ましく、1～40質量%であることがより好ましく、3～30質量%であることが更に好ましい。

[0168] 〔重合開始剤〕

本発明の樹脂組成物は、重合開始剤を含むことが好ましく、ラジカル重合開始剤を含むことが好ましい。ラジカル重合開始剤は、光及び／又は熱により重合を開始させることができるラジカル重合開始剤を含むことが好ましい。特に光ラジカル重合開始剤を含むことが好ましい。

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。

[0169] 光ラジカル重合開始剤は、波長約240～800nm（好ましくは330～500nm）の範囲内で少なくとも約50L・mol<sup>-1</sup>・cm<sup>-1</sup>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。

[0170] 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、ヘキサリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノンなどの $\alpha$ -アミノケトン化合物、ヒドロキシアセトフェノンなどの $\alpha$ -ヒドロキシケトン化合物、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ素化合物、鉄アレーン錯体などが挙げられる。

これらの詳細については、特開2016-027357号公報の段落0165～0182、国際公開第2015/199219号の段落0138～0151の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。また、特開2014-130173号公報の段落0065～0111、特許第6301489号公報に記載された化合物、MATERIAL STAGE 37～60p, vol. 19, No. 3, 2019に記載されたパーオキサイド系光重合開始剤、国際公開第2018/221177号に記載の光重合開始剤、国際公開第2018/110179号に記載の光重合開始剤、特開2019-043864号公報に記載の光重合開始剤、特開2019-044030号公報に記載の光重合開始剤、特開2019-167313号公報に記載の過酸化物系開始剤が挙げられ、これらの内容も本明細書に組み込まれる。

[0171] 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DET X-S（日本化薬（株）製）も好適に用いられる。

[0172] 本発明の一実施態様において、光ラジカル重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、及び、アシルホスフィン化合物を好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第4225898号に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤を用いることができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0173]  $\alpha$ -ヒドロキシケトン系開始剤としては、Omni rad 184、Omni rad 1173、Omni rad 2959、Omni rad 127（以上、IGM Resins B. V. 社製）、IRGACURE 184（IRGACUREは登録商標）、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE-2959、IRGACURE 127（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。

[0174]  $\alpha$ -アミノケトン系開始剤としては、Omni rad 907、Omni

rad 369、Omni rad 369E、Omni rad 379EG  
(以上、IGM Resins B. V. 社製)、IRGACURE 907、IRGACURE 369、及び、IRGACURE 379 (商品名：いずれもBASF社製) を用いることができる。

[0175] アミノアセトフェノン系開始剤として、365nm又は405nm等の波長光源に極大吸収波長がマッチングされた特開2009-191179号公報に記載の化合物も用いることができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0176] アシルホスフィンオキシド系開始剤としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルルー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、Omni rad 819、Omni rad TPO (以上、IGM Resins B. V. 社製)、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。

[0177] メタロセン化合物としては、IRGACURE-784、IRGACURE-784EG (いずれもBASF社製)、Keycure VIS 813 (King Brother Chem社製) などが例示される。

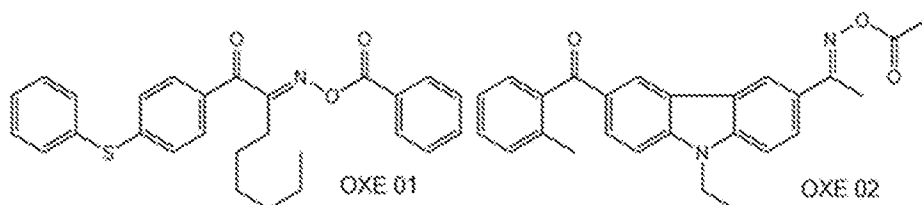
[0178] 光ラジカル重合開始剤として、より好ましくはオキシム化合物が挙げられる。オキシム化合物を用いることにより、露光ラチチュードをより効果的に向上させることが可能になる。オキシム化合物は、露光ラチチュード (露光マージン) が広く、かつ、光硬化促進剤としても働くため、特に好ましい。

[0179] オキシム化合物の具体例としては、特開2001-233842号公報に記載の化合物、特開2000-080068号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物、J. C. S. Perkin II (1979年、pp. 1653-1660) に記載の化合物、J. C. S. Perkin II (1979年、pp. 156-162) に記載の化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年、pp. 202-232) に記載の化合物、特開2000-066385号公報に記載の化合物、特表2

004-534797号公報に記載の化合物、特開2017-019766号公報に記載の化合物、特許第6065596号公報に記載の化合物、国際公開第2015/152153号に記載の化合物、国際公開第2017/051680号に記載の化合物、特開2017-198865号公報に記載の化合物、国際公開第2017/164127号の段落番号0025~0038に記載の化合物、国際公開第2013/167515号に記載の化合物などが挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0180] 好ましいオキシム化合物としては、例えば、下記の構造の化合物や、3-ベンゾイルオキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-トルエンスルホニルオキシ)イミノブタン-2-オン、及び2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。本発明の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（オキシム系の光ラジカル重合開始剤）を用いることが好ましい。オキシム系の光ラジカル重合開始剤は、分子内に  $>C=N-O-C(=O)-$  の連結基を有する。

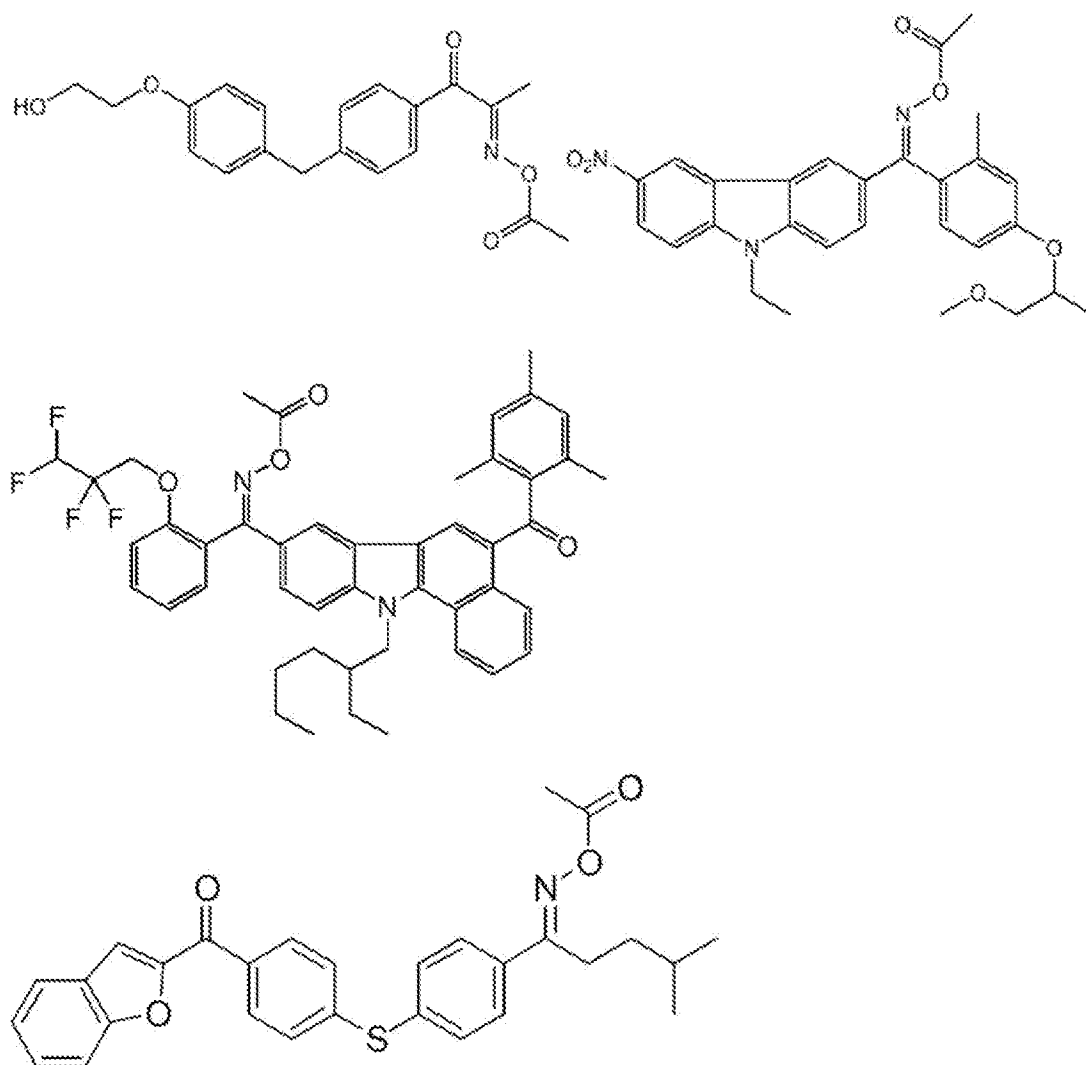
[0181] [化37]



[0182] 市販品ではIRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04（以上、BASF社製）、アデカオプトマーN-1919（（株）ADEKA製、特開2012-014052号公報に記載の光ラジカル重合開始剤2）も好適に用いられる。また、TR-PBG-304、TR-PBG-3

05（常州強力電子新材料有限公司製）、アデカアークルズNCI-730、NCI-831及びアデカアークルズNCI-930（（株）ADEKA製）も用いることができる。また、DFI-091（ダイソーケミックス（株）製）、SpeedCure PDO（SARTOMER ARKEMA製）を用いることができる。また、下記の構造のオキシム化合物を用いることもできる。

[化38]



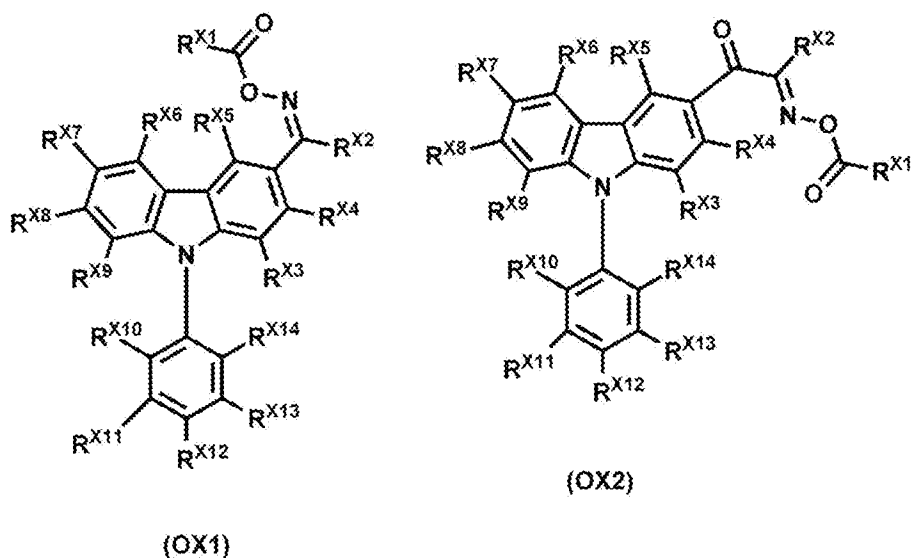
[0183] 光ラジカル重合開始剤としては、フルオレン環を有するオキシム化合物を用いることもできる。フルオレン環を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2014-137466号公報に記載の化合物、特許06636081号に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

- [0184] 光ラジカル重合開始剤としては、カルバゾール環の少なくとも1つのベンゼン環がナフタレン環となった骨格を有するオキシム化合物を用いることもできる。そのようなオキシム化合物の具体例としては、国際公開第2013/083505号に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。
- [0185] 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、この内容は本明細書に組み込まれる。
- [0186] 光重合開始剤としては、ニトロ基を有するオキシム化合物を用いることができる。ニトロ基を有するオキシム化合物は、二量体とすることも好ましい。ニトロ基を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2013-114249号公報の段落番号0031～0047、特開2014-137466号公報の段落番号0008～0012、0070～0079に記載されている化合物、特許4223071号公報の段落番号0007～0025に記載されている化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。また、ニトロ基を有するオキシム化合物としては、アデカアークルズNCI-831（（株）ADEKA製）も挙げられる。
- [0187] 光ラジカル重合開始剤としては、ベンゾフラン骨格を有するオキシム化合物を用いることもできる。具体例としては、国際公開第2015/036910号に記載されているOE-01～OE-75が挙げられる。
- [0188] 光ラジカル重合開始剤としては、カルバゾール骨格にヒドロキシ基を有する置換基が結合したオキシム化合物を用いることもできる。このような光重合開始剤としては国際公開第2019/088055号に記載された化合物などが挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。
- [0189] 光重合開始剤としては、芳香族環に電子求引性基が導入された芳香族環基

$Ar^{OX1}$ を有するオキシム化合物（以下、オキシム化合物OXともいう）を用いることもできる。上記芳香族環基 $Ar^{OX1}$ が有する電子求引性基としては、アシル基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、シアノ基が挙げられ、アシル基およびニトロ基が好ましく、耐光性に優れた膜を形成しやすいという理由からアシル基であることがより好ましく、ベンゾイル基であることが更に好ましい。ベンゾイル基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、複素環オキシ基、アルケニル基、アルキルスルファニル基、アリールスルファニル基、アシル基またはアミノ基であることが好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、アルキルスルファニル基、アリールスルファニル基またはアミノ基であることがより好ましく、アルコキシ基、アルキルスルファニル基またはアミノ基であることが更に好ましい。

[0190] オキシム化合物OXは、式（OX1）で表される化合物および式（OX2）で表される化合物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、式（OX2）で表される化合物であることがより好ましい。

[化39]



式中、 $R^{X1}$ は、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、複素環オキシ基、アルキルスルファニル基、アリールスルファニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルオキシ基、アミノ基、ホスフィノイル基、カルバモイル基またはスルファモイル基を表し、

$R^{X2}$ は、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、複素環オキシ基、アルキルスルファニル基、アリールスルファニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシルオキシ基またはアミノ基を表し、

$R^{X3} \sim R^{X14}$ は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表す。

ただし、 $R^{X10} \sim R^{X14}$ のうち少なくとも一つは、電子求引性基である。

[0191] 上記式において、 $R^{X12}$ が電子求引性基であり、 $R^{X10}$ 、 $R^{X11}$ 、 $R^{X13}$ 、 $R^{X14}$ は水素原子であることが好ましい。

[0192] オキシム化合物OXの具体例としては、特許第4600600号公報の段落番号0083～0105に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0193] 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、この内容は本明細書に組み込まれる。

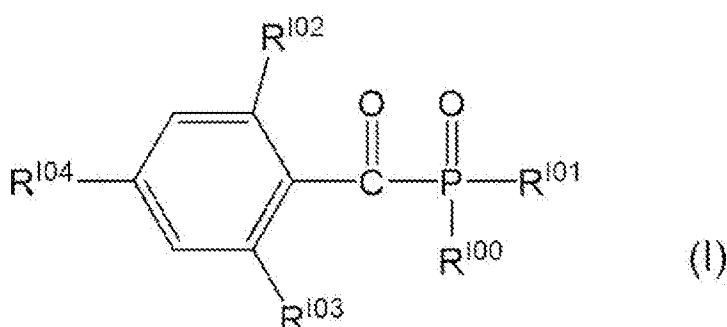
[0194] 光ラジカル重合開始剤は、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン化合物、 $\alpha$ -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、ホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、オニウム塩化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼ

ン-鉄錯体及びその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3-アリール置換クマリン化合物よりなる群から選択される化合物が好ましい。

[0195] 更に好ましい光ラジカル重合開始剤は、トリハロメチルトリアジン化合物、 $\alpha$ -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、 $\alpha$ -アミノケトン化合物、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、ベンゾフェノン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が一層好ましく、メタロセン化合物又はオキシム化合物を用いるのがより一層好ましい。

[0196] 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。

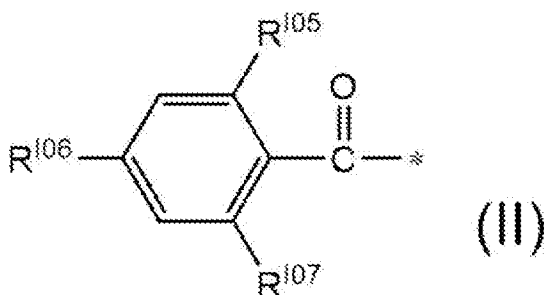
[0197] [化40]



[0198] 式（I）中、R<sup>100</sup>は、炭素数1～20のアルキル基、1個以上の酸素原子

によって中断された炭素数 2 ～ 20 のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、フェニル基、又は、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、ハロゲン原子、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、炭素数 2 ～ 12 のアルケニル基、1 個以上の酸素原子によって中断された炭素数 2 ～ 18 のアルキル基及び炭素数 1 ～ 4 のアルキル基の少なくとも 1 つで置換されたフェニル基、若しくは、ビフェニル基であり、 $R^{101}$ は、式 (I) で表される基であるか、 $R^{100}$ と同じ基であり、 $R^{102} \sim R^{104}$ は各々独立に炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基又はハロゲン原子である。

[0199] [化41]



[0200] 式中、 $R^{105} \sim R^{107}$ は、上記式 (I) の  $R^{102} \sim R^{104}$ と同じである。

[0201] また、光ラジカル重合開始剤は、国際公開第 2015/125469 号の段落 0048 ～ 0055 に記載の化合物を用いることもでき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0202] 光ラジカル重合開始剤としては、2 官能あるいは 3 官能以上の光ラジカル重合開始剤を用いてもよい。そのような光ラジカル重合開始剤を用いることにより、光ラジカル重合開始剤の 1 分子から 2 つ以上のラジカルが発生するため、良好な感度を得られる。また、非対称構造の化合物を用いた場合においては、結晶性が低下して溶剤などへの溶解性が向上して、経時で析出しにくくなり、樹脂組成物の経時安定性を向上させることができる。2 官能あるいは 3 官能以上の光ラジカル重合開始剤の具体例としては、特表 2010-527339 号公報、特表 2011-524436 号公報、国際公開第 2015/004565 号、特表 2016-532675 号公報の段落番号 04

07～0412、国際公開第2017/033680号の段落番号0039～0055に記載されているオキシム化合物の2量体、特表2013-522445号公報に記載されている化合物(E)および化合物(G)、国際公開第2016/034963号に記載されているCmpd1～7、特表2017-523465号公報の段落番号0007に記載されているオキシムエステル類光開始剤、特開2017-167399号公報の段落番号0020～0033に記載されている光開始剤、特開2017-151342号公報の段落番号0017～0026に記載されている光重合開始剤(A)、特許第6469669号公報に記載されているオキシムエステル光開始剤などが挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0203] 光ラジカル重合開始剤を含む場合、その含有量は、本発明の樹脂組成物の全固形分に対し0.1～30質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～20質量%であり、更に好ましくは0.5～15質量%であり、一層好ましくは1.0～10質量%である。光重合開始剤は1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。光重合開始剤を2種以上含有する場合は、合計量が上記範囲であることが好ましい。

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

[0204] [増感剤]

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

使用可能な増感剤として、ベンゾフェノン系、ミヒラーズケトン系、クマリン系、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、トリフェニルメタン系、アン

トラキノン系、アントラセン系、アントラピリドン系、ベンジリデン系、オキソノール系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサンテン系、フタロシアニン系、ペンゾピラン系、インジゴ系等の化合物を使用することができる。

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

ゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ナフト(1,2-d)チアゾール、2-(p-ジメチルアミノベンゾイル)スチレン、ジフェニルアセトアミド、ベンズアニリド、N-メチルアセトアニリド、3',4'-ジメチルアセトアニリド等が挙げられる。

また、他の増感色素を用いてもよい。

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

[0205] 樹脂組成物が増感剤を含む場合、増感剤の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し、0.01~20質量%であることが好ましく、0.1~15質量%であることがより好ましく、0.5~10質量%であることが更に好ましい。増感剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0206] [連鎖移動剤]

本発明の樹脂組成物は、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-S-S-、-SO<sub>2</sub>-S-、-N-O-、SH、PH、SiH、及びGeHを有する化合物群、RAFT (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer) 重合に用いられるチオカルボニルチオ基を有するジチオベンゾアート、トリチオカルボナート、ジチオカルバマート、キサント化合物等が用いられる。これらは、低活性のラジカルに水素を供与して、ラジカルを生成するか、若しくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。特に、チオール化合物を好ましく用いることができる。

[0207] また、連鎖移動剤は、国際公開第2015/199219号の段落0152~0153に記載の化合物を用いることもでき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0208] 本発明の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、0.1~10質量部がより好ましく、0.5~5質量部が更に

好ましい。連鎖移動剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。連鎖移動剤が2種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0209] <塩基発生剤>

本発明の樹脂組成物は、塩基発生剤を含んでもよい。ここで、塩基発生剤とは、物理的または化学的な作用によって塩基を発生することができる化合物である。ここでいう塩基発生剤には、上述の特定樹脂は含まれないものとする。本発明の樹脂組成物にとって好ましい塩基発生剤としては、熱塩基発生剤および光塩基発生剤が挙げられる。

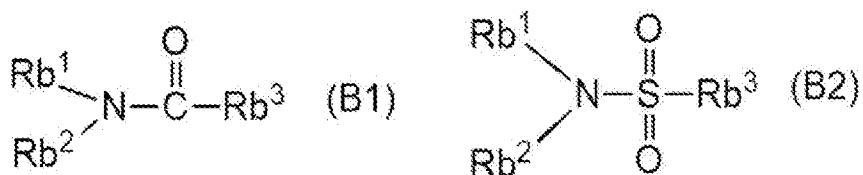
樹脂組成物が熱塩基発生剤を含有することによって、例えば加熱により前駆体の環化反応を促進でき、硬化物の機械特性や耐薬品性が良好なものとなり、例えば半導体パッケージ中に含まれる再配線層用層間絶縁膜としての性能が良好となる。

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

本発明に係る塩基発生剤について特に制限はなく、公知の塩基発生剤を用いることができる。公知の塩基発生剤としては、例えば、カルバモイルオキシム化合物、カルバモイルヒドロキシルアミン化合物、カルバミン酸化合物、ホルムアミド化合物、アセトアミド化合物、カルバメート化合物、ベンジルカルバメート化合物、ニトロベンジルカルバメート化合物、スルホンアミド化合物、イミダゾール誘導体化合物、アミンイミド化合物、ピリジン誘導体化合物、 $\alpha$ -アミノアセトフェノン誘導体化合物、4級アンモニウム塩誘導体化合物、ピリジニウム塩、 $\alpha$ -ラクトン環誘導体化合物、アミンイミド化合物、フタルイミド誘導体化合物、アシルオキシイミノ化合物、などを用いることができる。

非イオン型塩基発生剤の具体的な化合物としては、式(B1)、式(B2)、又は式(B3)で表される化合物が挙げられる。

[化42]



[0210] 式 (B 1) 及び式 (B 2) 中、R b<sup>1</sup>、R b<sup>2</sup>及びR b<sup>3</sup>はそれぞれ独立に、第三級アミン構造を有しない有機基、ハロゲン原子又は水素原子である。ただし、R b<sup>1</sup>及びR b<sup>2</sup>が同時に水素原子となることはない。また、R b<sup>1</sup>、R b<sup>2</sup>及びR b<sup>3</sup>はいずれもカルボキシ基を有することはない。なお、本明細書で第三級アミン構造とは、3 価の窒素原子の3つの結合手がいずれも炭化水素系の炭素原子と共有結合している構造を指す。したがって、結合した炭素原子がカルボニル基をなす炭素原子の場合、つまり窒素原子とともにアミド基を形成する場合はこの限りではない。

[0211] 式 (B 1)、(B 2) 中、R b<sup>1</sup>、R b<sup>2</sup>及びR b<sup>3</sup>は、これらのうち少なくとも1つが環状構造を含むことが好ましく、少なくとも2つが環状構造を含むことがより好ましい。環状構造としては、単環及び縮合環のいずれであってもよく、単環又は単環が2つ縮合した縮合環が好ましい。単環は、5員環又は6員環が好ましく、6員環がより好ましい。単環は、シクロヘキサン環及びベンゼン環が好ましく、シクロヘキサン環がより好ましい。

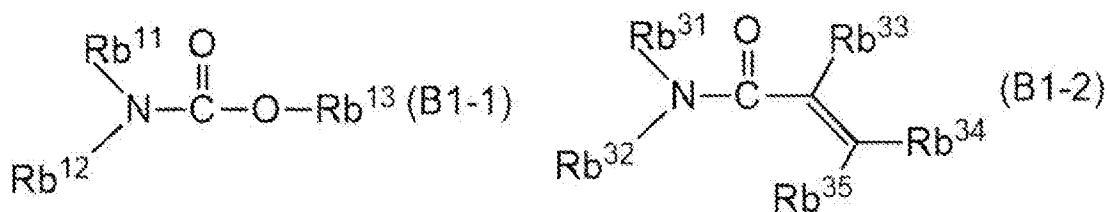
[0212] より具体的にR b<sup>1</sup>及びR b<sup>2</sup>は、水素原子、アルキル基（炭素数1～24が好ましく、2～18がより好ましく、3～12が更に好ましい）、アルケニル基（炭素数2～24が好ましく、2～18がより好ましく、3～12が更に好ましい）、アリール基（炭素数6～22が好ましく、6～18がより好ましく、6～10が更に好ましい）、又はアリールアルキル基（炭素数7～25が好ましく、7～19がより好ましく、7～12が更に好ましい）であることが好ましい。これらの基は、本発明の効果を奏する範囲で置換基を有していてもよい。R b<sup>1</sup>とR b<sup>2</sup>とは互いに結合して環を形成していてもよい。形成される環としては、4～7員の含窒素複素環が好ましい。R b<sup>1</sup>及びR b<sup>2</sup>は特に、置換基を有してもよい直鎖、分岐、又は環状のアルキル基（炭

素数 1～24 が好ましく、2～18 がより好ましく、3～12 が更に好ましい) であることが好ましく、置換基を有してもよいシクロアルキル基 (炭素数 3～24 が好ましく、3～18 がより好ましく、3～12 が更に好ましい) であることがより好ましく、置換基を有してもよいシクロヘキシル基が更に好ましい。

[0213]  $Rb^3$  としては、アルキル基 (炭素数 1～24 が好ましく、2～18 がより好ましく、3～12 が更に好ましい)、アリール基 (炭素数 6～22 が好ましく、6～18 がより好ましく、6～10 が更に好ましい)、アルケニル基 (炭素数 2～24 が好ましく、2～12 がより好ましく、2～6 が更に好ましい)、アリールアルキル基 (炭素数 7～23 が好ましく、7～19 がより好ましく、7～12 が更に好ましい)、アリールアルケニル基 (炭素数 8～24 が好ましく、8～20 がより好ましく、8～16 が更に好ましい)、アルコキシ基 (炭素数 1～24 が好ましく、2～18 がより好ましく、3～12 が更に好ましい)、アリールオキシ基 (炭素数 6～22 が好ましく、6～18 がより好ましく、6～12 が更に好ましい)、又はアリールアルキルオキシ基 (炭素数 7～23 が好ましく、7～19 がより好ましく、7～12 が更に好ましい) が挙げられる。中でも、シクロアルキル基 (炭素数 3～24 が好ましく、3～18 がより好ましく、3～12 が更に好ましい)、アリールアルケニル基、アリールアルキルオキシ基が好ましい。 $Rb^3$  は更に本発明の効果を奏する範囲で置換基を有していてもよい。

[0214] 式 (B1) で表される化合物は、下記式 (B1-1) 又は下記式 (B1-2) で表される化合物であることが好ましい。

[化43]



[0215] 式中、 $Rb^{11}$  及び  $Rb^{12}$ 、並びに、 $Rb^{31}$  及び  $Rb^{32}$  は、それぞれ、式 (

B 1) における  $Rb^{11}$  及び  $Rb^{12}$  と同じである。

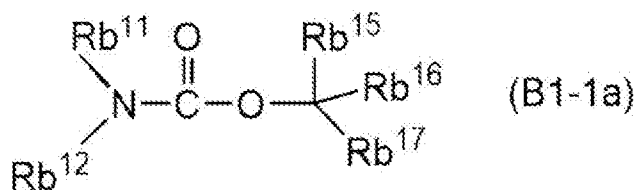
$Rb^{13}$  はアルキル基（炭素数 1～24 が好ましく、2～18 がより好ましく、3～12 が更に好ましい）、アルケニル基（炭素数 2～24 が好ましく、2～18 がより好ましく、3～12 が更に好ましい）、アリール基（炭素数 6～22 が好ましく、6～18 がより好ましく、6～12 が更に好ましい）、アリールアルキル基（炭素数 7～23 が好ましく、7～19 がより好ましく、7～12 が更に好ましい）であり、本発明の効果を奏する範囲で置換基を有していてもよい。中でも、 $Rb^{13}$  はアリールアルキル基が好ましい。

[0216]  $Rb^{33}$  及び  $Rb^{34}$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基（炭素数 1～12 が好ましく、1～8 がより好ましく、1～3 が更に好ましい）、アルケニル基（炭素数 2～12 が好ましく、2～8 がより好ましく、2～3 が更に好ましい）、アリール基（炭素数 6～22 が好ましく、6～18 がより好ましく、6～10 が更に好ましい）、アリールアルキル基（炭素数 7～23 が好ましく、7～19 がより好ましく、7～11 が更に好ましい）であり、水素原子が好ましい。

[0217]  $Rb^{35}$  は、アルキル基（炭素数 1～24 が好ましく、1～12 がより好ましく、3～8 が更に好ましい）、アルケニル基（炭素数 2～12 が好ましく、2～10 がより好ましく、3～8 が更に好ましい）、アリール基（炭素数 6～22 が好ましく、6～18 がより好ましく、6～12 が更に好ましい）、アリールアルキル基（炭素数 7～23 が好ましく、7～19 がより好ましく、7～12 が更に好ましい）であり、アリール基が好ましい。

[0218] 式 (B 1-1) で表される化合物は、式 (B 1-1 a) で表される化合物もまた好ましい。

[化44]



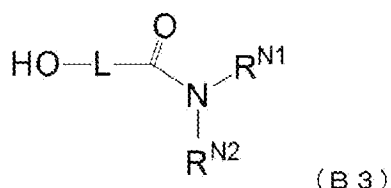
[0219]  $Rb^{11}$  及び  $Rb^{12}$  は式 (B 1-1) における  $Rb^{11}$  及び  $Rb^{12}$  と同義であ

る。

R<sup>b15</sup>及びR<sup>b16</sup>は水素原子、アルキル基（炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい）、アルケニル基（炭素数2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が更に好ましい）、アリール基（炭素数6～22が好ましく、6～18がより好ましく、6～10が更に好ましい）、アリールアルキル基（炭素数7～23が好ましく、7～19がより好ましく、7～11が更に好ましい）であり、水素原子又はメチル基が好ましい。

R<sup>b17</sup>はアルキル基（炭素数1～24が好ましく、1～12がより好ましく、3～8が更に好ましい）、アルケニル基（炭素数2～12が好ましく、2～10がより好ましく、3～8が更に好ましい）、アリール基（炭素数6～22が好ましく、6～18がより好ましく、6～12が更に好ましい）、アリールアルキル基（炭素数7～23が好ましく、7～19がより好ましく、7～12が更に好ましい）であり、中でもアリール基が好ましい。

[0220] [化45]

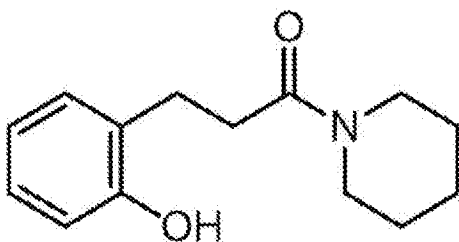


[0221] 式(B3)において、Lは、隣接する酸素原子と炭素原子を連結する連結鎖の経路上に飽和炭化水素基を有する2価の炭化水素基であって、連結鎖の経路上の原子数が3以上である炭化水素基を表す。また、R<sup>N1</sup>およびR<sup>N2</sup>は、それぞれ独立に1価の有機基を表す。

[0222] 本明細書において、「連結鎖」とは、連結対象の2つの原子または原子群の間を結ぶ経路上の原子鎖のうち、これらの連結対象を最短（最小原子数）で結ぶものをいう。例えば、下記式で表される化合物において、Lは、フェニレンエチレン基から構成され、飽和炭化水素基としてエチレン基を有し、連結鎖は4つの炭素原子から構成されており、連結鎖の経路上の原子数（つまり、連結鎖を構成する原子の数であり、以下、「連結鎖長」あるいは「連

結鎖の長さ」ともいう。)は4である。

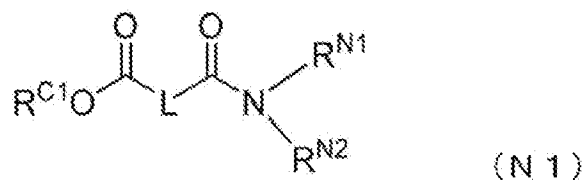
[化46]



[0223] 式(B3)におけるL中の炭素数(連結鎖中の炭素原子以外の炭素原子も含む)は、3～24であることが好ましい。上限は、12以下であることがより好ましく、10以下であることがさらに好ましく、8以下であることが特に好ましい。下限は、4以上であることがより好ましい。上記分子内環化反応を速やかに進行させる観点から、Lの連結鎖長の上限は、12以下であることが好ましく、8以下であることがより好ましく、6以下であることがさらに好ましく、5以下であることが特に好ましい。特に、Lの連結鎖長は、4または5であることが好ましく、4であることが最も好ましい。塩基発生剤の具体的な好ましい化合物としては、例えば、国際公開第2020/066416号の段落番号0102～0168に記載の化合物、国際公開第2018/038002号の段落番号0143～0177に記載の化合物も挙げられる。

[0224] また、塩基発生剤は下記式(N1)で表される化合物を含むことも好ましい。

[化47]



[0225] 式(N1)中、 $R^{N1}$ および $R^{N2}$ はそれぞれ独立に1価の有機基を表し、 $R^{C1}$ は水素原子または保護基を表し、Lは2価の連結基を表す。

[0226] Lは2価の連結基であり、2価の有機基であることが好ましい。連結基の

連結鎖長は1以上であることが好ましく、2以上であることがより好ましい。上限としては、12以下であることが好ましく、8以下であることがより好ましく、5以下であることがさらに好ましい。連結鎖長とは、式中の2つのカルボニル基の間において最短の道程となる原子配列に存在する原子の数である。

[0227] 式(N1)中、 $R^{N1}$ および $R^{N2}$ はそれぞれ独立に1価の有機基(炭素数1~24が好ましく、2~18がより好ましく、3~12がさらに好ましい)を表し、炭化水素基(炭素数1~24が好ましく、1~12がより好ましく、1~10がさらに好ましい)であることが好ましく、具体的には、脂肪族炭化水素基(炭素数1~24が好ましく、1~12がより好ましく、1~10がさらに好ましい)または芳香族炭化水素基(炭素数6~22が好ましく、6~18がより好ましく、6~10がさらに好ましい)を挙げることができ、脂肪族炭化水素基が好ましい。 $R^{N1}$ および $R^{N2}$ として、脂肪族炭化水素基を用いると、発生する塩基の塩基性が高く好ましい。なお、脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、また、脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基が脂肪族炭化水素鎖中や芳香環中、置換基中に酸素原子を有していてもよい。特に、脂肪族炭化水素基が炭化水素鎖中に酸素原子を有している態様が例示される。

[0228]  $R^{N1}$ および $R^{N2}$ を構成する脂肪族炭化水素基としては、直鎖または分岐の鎖状アルキル基、環状アルキル基、鎖状アルキル基と環状アルキル基の組合せに係る基、酸素原子を鎖中に有するアルキル基が挙げられる。直鎖または分岐の鎖状アルキル基は、炭素数1~24のものが好ましく、2~18がより好ましく、3~12がさらに好ましい。直鎖または分岐の鎖状アルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、セカンダリーブチル基、ターシャリーブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ターシャリーペンチル基、イソヘキシル基等が挙げられる。

環状アルキル基は、炭素数3～12のものが好ましく、3～6がより好ましい。環状アルキル基は、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

鎖状アルキル基と環状アルキル基の組合せに係る基は、炭素数4～24のものが好ましく、4～18がより好ましく、4～12がさらに好ましい。鎖状アルキル基と環状アルキル基の組合せに係る基は、例えば、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルプロピル基、メチルシクロヘキシルメチル基、エチルシクロヘキシルエチル基等が挙げられる。

酸素原子を鎖中に有するアルキル基は、炭素数2～12のものが好ましく、2～6がより好ましく、2～4がさらに好ましい。酸素原子を鎖中に有するアルキル基は、鎖状でも環状でもよく、直鎖でも分岐でもよい。

なかでも、後述する分解生成塩基の沸点を高める観点で、 $R^{N1}$ および $R^{N2}$ は炭素数5～12のアルキル基が好ましい。ただし、金属（例えば銅）の層と積層する際の密着性を重視する処方においては、環状のアルキル基を有する基や炭素数1～8のアルキル基であることが好ましい。

[0229]  $R^{N1}$ および $R^{N2}$ は互いに連結して環状構造を形成していてもよい。環状構造を形成するにあたっては、酸素原子等を鎖中に有していてもよい。また、 $R^{N1}$ および $R^{N2}$ が形成する環状構造は、単環であっても、縮合環であってもよいが、単環が好ましい。形成される環状構造としては、式(N1)中の窒素原子を含有する5員環または6員環が好ましく、例えば、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピロリン環、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピラゾリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環などが挙げられ、ピロリン環、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環が好ましく挙げられる。

[0230]  $R^{O1}$ は水素原子または保護基を表し、水素原子が好ましい。

[0231] 保護基としては、酸または塩基の作用により分解する保護基が好ましく、酸で分解する保護基が好ましく挙げられる。

[0232] 保護基の具体例としては、鎖状もしくは環状のアルキル基または鎖中に酸

素原子を有する鎖状もしくは環状のアルキル基が挙げられる。鎖状もしくは環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。鎖中に酸素原子を有する鎖状のアルキル基としては、具体的にはアルキルオキシアルキル基が挙げられ、さらに具体的には、メチルオキシメチル（MOM）基、エチルオキシエチル（EE）基等が挙げられる。鎖中に酸素原子を有する環状のアルキル基としては、エポキシ基、グリシジル基、オキセタニル基、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラニル（THP）基等が挙げられる。

[0233] Lを構成する2価の連結基としては、特に定めるものではないが、炭化水素基が好ましく、脂肪族炭化水素基がより好ましい。炭化水素基は、置換基を有していてもよく、また、炭化水素鎖の中に炭素原子以外の種類の原子を有していてもよい。より具体的には、鎖中に酸素原子を有していてもよい2価の炭化水素連結基であることが好ましく、鎖中に酸素原子を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基、または鎖中に酸素原子を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基と2価の芳香族炭化水素基の組み合わせに係る基がより好ましく、鎖中に酸素原子を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基がさらに好ましい。これらの基は、酸素原子を有していないほうが好ましい。

2価の炭化水素連結基は、炭素数1～24のものが好ましく、2～12がより好ましく、2～6がさらに好ましい。2価の脂肪族炭化水素基は、炭素数1～12のものが好ましく、2～6がより好ましく、2～4がさらに好ましい。2価の芳香族炭化水素基は、炭素数6～22のものが好ましく、6～18がより好ましく、6～10がさらに好ましい。2価の脂肪族炭化水素基と2価の芳香族炭化水素基の組み合わせに係る基（例えば、アリーレンアルキル基）は、炭素数7～22のものが好ましく、7～18がより好ましく、7～10がさらに好ましい。

[0234] 連結基Lとしては、具体的に、直鎖または分岐の鎖状アルキレン基、環状アルキレン基、鎖状アルキレン基と環状アルキレン基の組み合わせに係る基

、酸素原子を鎖中に有しているアルキレン基、直鎖または分岐の鎖状のアルケニレン基、環状のアルケニレン基、アリーレン基、アリーレンアルキレン基が好ましい。

直鎖または分岐の鎖状アルキレン基は、炭素数 1 ～ 12 のものが好ましく、2 ～ 6 がより好ましく、2 ～ 4 がさらに好ましい。

環状アルキレン基は、炭素数 3 ～ 12 のものが好ましく、3 ～ 6 がより好ましい。

鎖状アルキレン基と環状アルキレン基の組み合わせに係る基は、炭素数 4 ～ 24 のものが好ましく、4 ～ 12 がより好ましく、4 ～ 6 がさらに好ましい。

酸素原子を鎖中に有するアルキレン基は、鎖状でも環状でもよく、直鎖でも分岐でもよい。酸素原子を鎖中に有するアルキレン基は、炭素数 1 ～ 12 のものが好ましく、1 ～ 6 がより好ましく、1 ～ 3 がさらに好ましい。

[0235] 直鎖または分岐の鎖状のアルケニレン基は、炭素数 2 ～ 12 のものが好ましく、2 ～ 6 がより好ましく、2 ～ 3 がさらに好ましい。直鎖または分岐の鎖状のアルケニレン基は、C=C 結合の数は 1 ～ 10 のものが好ましく、1 ～ 6 がより好ましく、1 ～ 3 がさらに好ましい。

環状のアルケニレン基は、炭素数 3 ～ 12 のものが好ましく、3 ～ 6 がより好ましい。環状のアルケニレン基は、C=C 結合の数は 1 ～ 6 が好ましく、1 ～ 4 がより好ましく、1 ～ 2 がさらに好ましい。

アリーレン基は、炭素数 6 ～ 22 のものが好ましく、6 ～ 18 がより好ましく、6 ～ 10 がさらに好ましい。

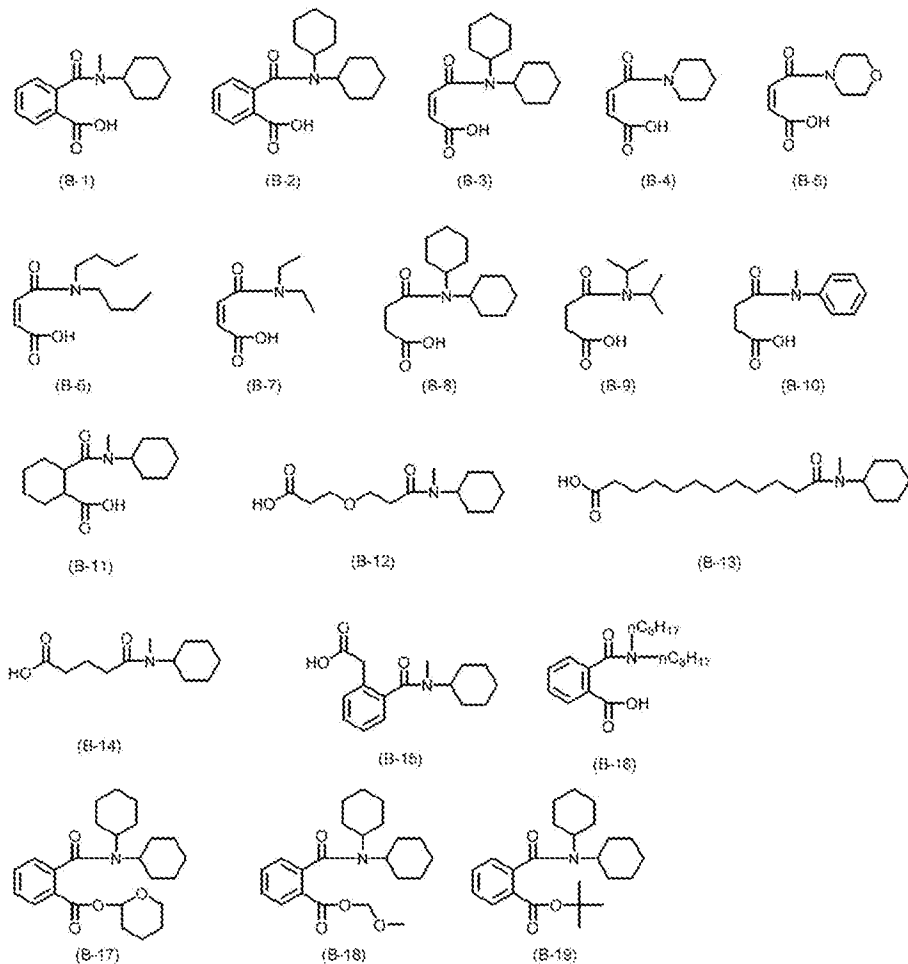
アリーレンアルキレン基は、炭素数 7 ～ 23 のものが好ましく、7 ～ 19 がより好ましく、7 ～ 11 がさらに好ましい。

中でも、鎖状アルキレン基、環状アルキレン基、酸素原子を鎖中に有するアルキレン基、鎖状のアルケニレン基、アリーレン基、アリーレンアルキレン基が好ましく、1, 2-エチレン基、プロパンジイル基（特に 1, 3-プロパンジイル基）、シクロヘキサンジイル基（特に 1, 2-シクロヘキサン

ジイル基)、ビニレン基(特にシスビニレン基)、フェニレン基(1, 2-フェニレン基)、フェニレンメチレン基(特に1, 2-フェニレンメチレン基)、エチレンオキシエチレン基(特に1, 2-エチレンオキシ-1, 2-エチレン基)がより好ましい。

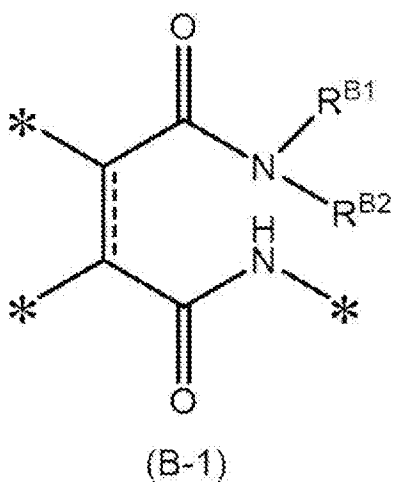
[0236] 塩基発生剤としては、下記の例が挙げられるが、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。

[0237] [化48]



[0238] また、非イオン型塩基発生剤としては、下記式(B-1)で表される構造を有する化合物も好ましい。

[化49]



式 (B-1) 中、 $R^{B1}$  及び  $R^{B2}$  はそれぞれ独立に、有機基を表し、 $R^{B1}$  及び  $R^{B2}$  が結合して環構造を形成してもよく、破線部を有する結合は単結合又は二重結合を表し、\* はそれぞれ他の構造との結合部位を表す。

[0239] 式 (B-1) 中、 $R^{B1}$  及び  $R^{B2}$  の好ましい態様は、上述の式 (3-1) 中の  $R^1$  及び  $R^2$  の好ましい態様と同様である。

式 (B-1) 中、破線部を有する結合は二重結合であることが好ましい。また、破線部を有する結合が単結合である場合、上記単結合に含まれる2つの炭素原子は1つの環構造の環員であることが好ましい。

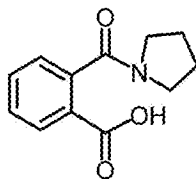
[0240] 式 (B-1) で表される化合物の分子量は、10,000以下であることが好ましく、8,000以下であることがより好ましく、5,000以下であることが更に好ましい。

また、上記分子量が2,000以下であることも好ましく、更には、1,000以下であることも好ましい。

上記分子量の下限は、特に限定されないが、例えば、100以上であることが好ましい。

[0241] 式 (B-1) で表される化合物としては、例えば、下記化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[化50]

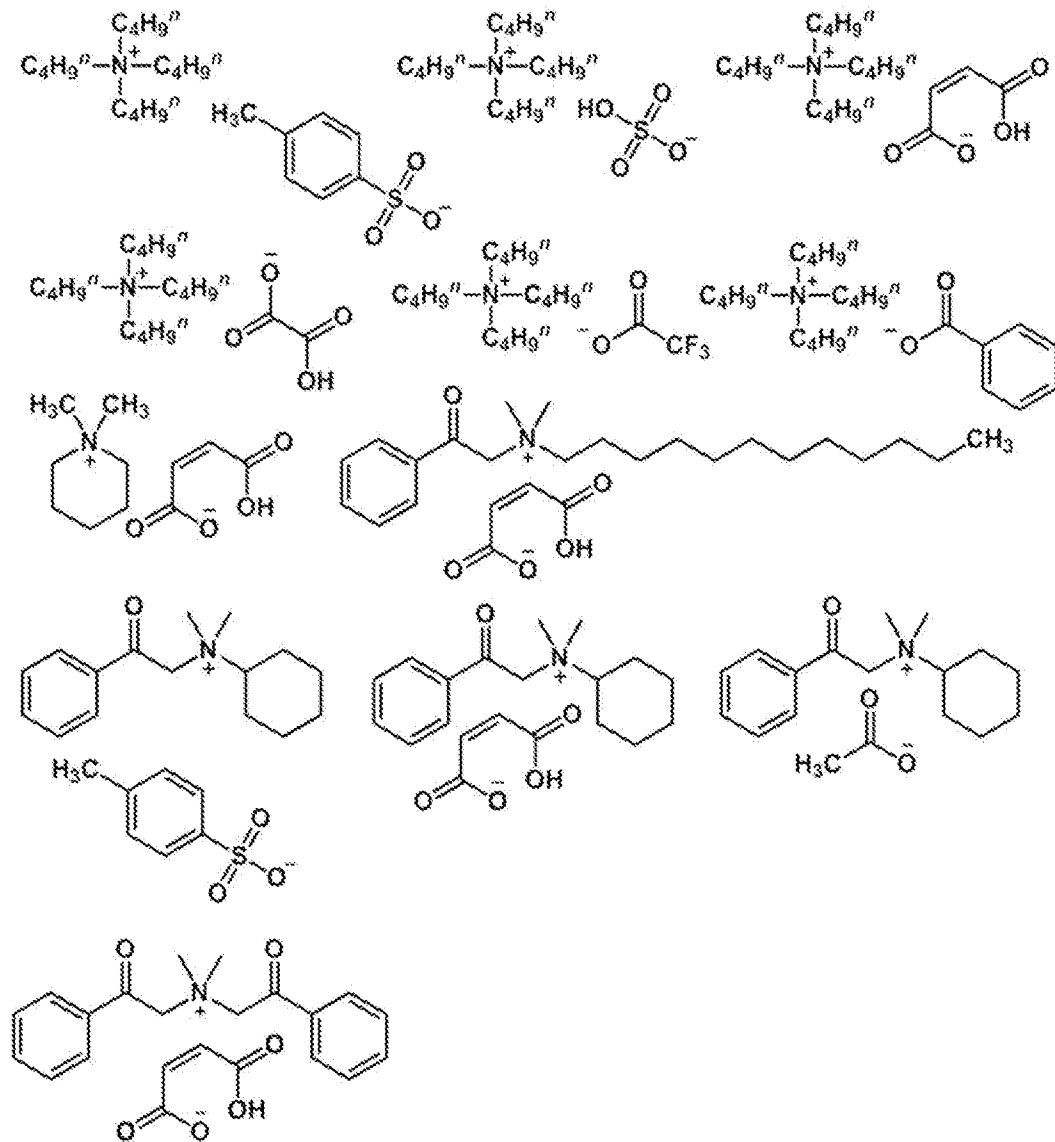


[0242] 非イオン型塩基発生剤の分子量は、800以下であることが好ましく、600以下であることがより好ましく、500以下であることが更に好ましい。下限としては、100以上であることが好ましく、200以上であることがより好ましく、300以上であることが更に好ましい。

[0243] イオン型塩基発生剤の具体的な好ましい化合物としては、例えば、国際公開第2018/038002号の段落番号0148～0163に記載の化合物も挙げられる。

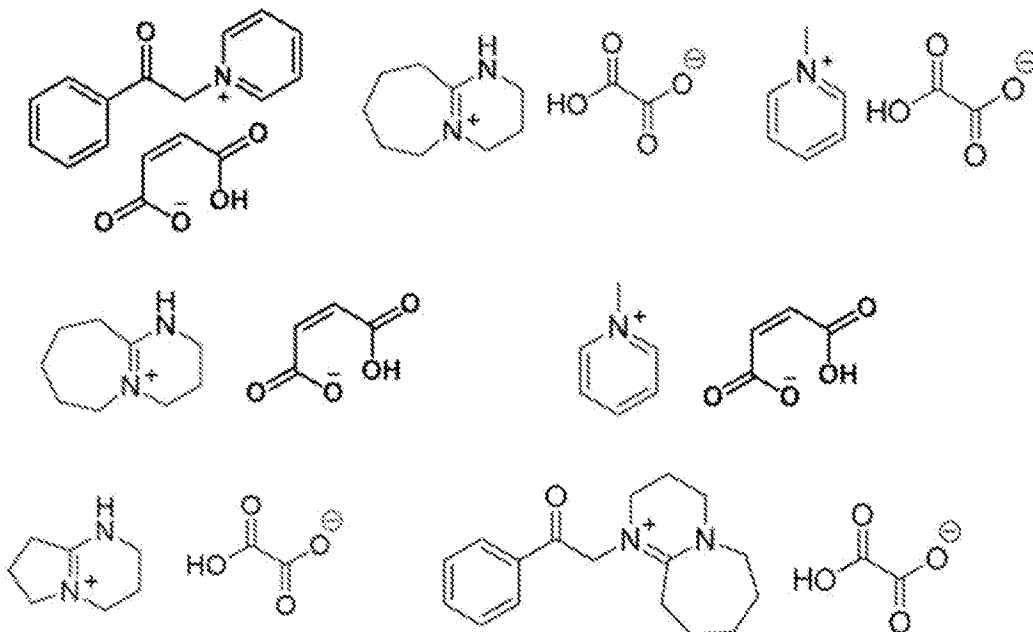
[0244] アンモニウム塩の具体例としては、以下の化合物を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[化51]



[0245] イミニウム塩の具体例としては、以下の化合物を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[化52]



[0246] 本発明の樹脂組成物が塩基発生剤を含む場合、塩基発生剤の含有量は、本発明の樹脂組成物中の樹脂100質量部に対し、0.1～50質量部が好ましい。下限は、0.3質量部以上がより好ましく、0.5質量部以上が更に好ましい。上限は、30質量部以下がより好ましく、20質量部以下が更に好ましく、10質量部以下が一層好ましく、5質量部以下であってもよく、4質量部以下であってもよい。

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

また、本発明においては、特定樹脂からも塩基が発生するため、従来の塩基発生剤及び環化樹脂又はその前駆体を含む樹脂組成物と比較して、塩基発生剤の含有量を減少させる設計とすることができる。その結果、塩基発生剤の塩基発生後の残存物、未分解の塩基発生剤自体等が組成物中に残りにくくなり、耐湿性が向上すると考えられる。

このような態様において、塩基発生剤の含有量を、樹脂100質量部に対して2質量%以下とする態様も好ましい。更には、塩基発生剤の含有量を、樹脂100質量部に対して1質量%以下とする態様も好ましく、0.5質量%以下とする態様もより好ましい。また、塩基発生剤の含有量を、樹脂10

0質量部に対して1質量%以下とする態様も好ましい。これらの態様において、塩基発生剤の含有量の下限は、0質量%であってもよい。

塩基発生剤の含有量は、特定樹脂から発生する塩基の量、加熱条件等を考慮して決定することができる。

[0247] <溶剤>

本発明の樹脂組成物は、溶剤を含むことが好ましい。

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

[0248] エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-nブチル、酢酸イソブチル、酢酸ヘキシル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、アルキルオキシ酢酸アルキル（例えば、アルキルオキシ酢酸メチル、アルキルオキシ酢酸エチル、アルキルオキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、3-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、3-アルキルオキシプロピオン酸メチル、3-アルキルオキシプロピオン酸エチル等（例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等））、2-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、2-アルキルオキシプロピオン酸メチル、2-アルキルオキシプロピオン酸エチル、2-アルキルオキシプロピオン酸プロピル等（例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル））、2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸メチル及び2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸エチル（例え

ば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル等)、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル、ヘキサン酸エチル、ヘプタン酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル等が好適なものとして挙げられる。

[0249] エーテル類として、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等が好適なものとして挙げられる。

[0250] ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、3-メチルシクロヘキサノン、レボグルコセノン、ジヒドロレボグルコセノン等が好適なものとして挙げられる。

[0251] 環状炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族炭化水素類、リモネン等の環式テルペン類が好適なものとして挙げられる。

- [0252] 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。
- [0253] アミド類として、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルイソブチルアミド、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド、3-ブトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド、N-ホルミルモルホリン、N-アセチルモルホリン等が好適なものとして挙げられる。
- [0254] ウレア類として、N, N, N', N'-テトラメチルウレア、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が好適なものとして挙げられる。
- [0255] アルコール類として、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、メチルフェニルカルビノール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール、および、ダイアセトンアルコール等が挙げられる。
- [0256] 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。
- [0257] 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、 $\gamma$ -ブチロラクトン、

ジメチルスルホキシド、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、N-メチル-2-ピロリドン、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、レボグルコセノン、ジヒドロレボグルコセノンから選択される1種の溶剤、又は、2種以上で構成される混合溶剤が好ましい。ジメチルスルホキシドとγ-ブチロラクトンとの併用、又は、N-メチル-2-ピロリドンと乳酸エチルとの併用が特に好ましい。

[0258] 溶剤の含有量は、塗布性の観点から、本発明の樹脂組成物の全固形分濃度が5～80質量%になる量とすることが好ましく、5～75質量%となる量にすることがより好ましく、10～70質量%となる量にすることが更に好ましく、20～70質量%となるようにすることが一層好ましい。溶剤含有量は、塗膜の所望の厚さと塗布方法に応じて調節すればよい。

[0259] 本発明の樹脂組成物は、溶剤を1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。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。

[0260] <金属接着性改良剤>

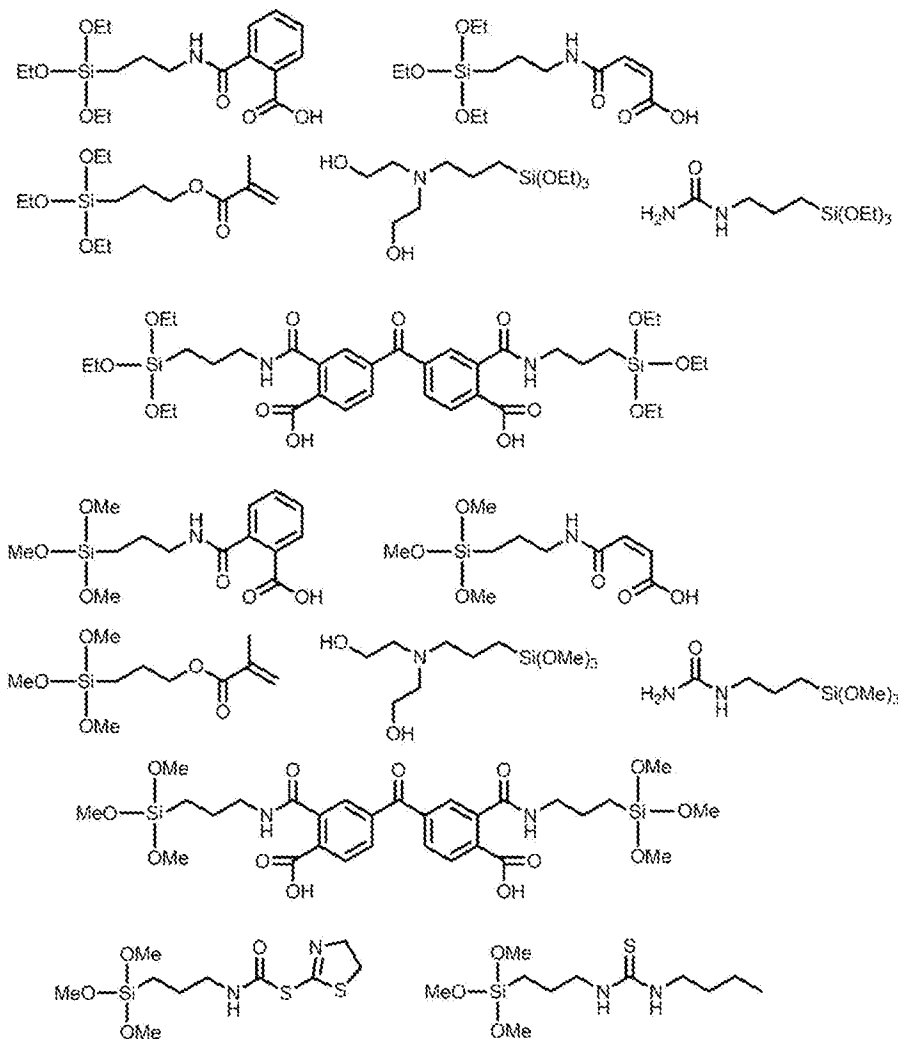
本発明の樹脂組成物は、電極や配線などに用いられる金属材料との接着性を向上させるための金属接着性改良剤を含んでいることが好ましい。金属接着性改良剤としては、アルコキシシリル基を有するシランカップリング剤、アルミニウム系接着助剤、チタン系接着助剤、スルホンアミド構造を有する化合物及びチオウレア構造を有する化合物、リン酸誘導体化合物、βケトエステル化合物、アミノ化合物等が挙げられる。

[0261] [シランカップリング剤]

シランカップリング剤としては、例えば、国際公開第2015/199219号の段落0167に記載の化合物、特開2014-191002号公報の段落0062～0073に記載の化合物、国際公開第2011/080992号の段落0063～0071に記載の化合物、特開2014-191252号公報の段落0060～0061に記載の化合物、特開2014-04

1264号公報の段落0045～0052に記載の化合物、国際公開第2014/097594号の段落0055に記載の化合物、特開2018-173573の段落0067～0078に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、特開2011-128358号公報の段落0050～0058に記載のように異なる2種以上のシランカップリング剤を用いることも好ましい。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、Meはメチル基を、Etはエチル基を表す。

[0262] [化53]



[0263] 他のシランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)

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

[0264] [アルミニウム系接着助剤]

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

[0265] また、その他の金属接着性改良剤としては、特開2014-186186号公報の段落0046~0049に記載の化合物、特開2013-072935号公報の段落0032~0043に記載のスルフィド系化合物を用いることもでき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0266] 金属接着性改良剤の含有量は特定樹脂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0.1～10質量部の範囲であり、更に好ましくは0.5～5質量部の範囲である。上記下限値以上とすることでパターンと金属層との接着性が良好となり、上記上限値以下とすることでパターンの耐熱性、機械特性が良好となる。金属接着性改良剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。2種以上用いる場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0267] <マイグレーション抑制剤>

本発明の樹脂組成物は、マイグレーション抑制剤を更に含むことが好ましい。マイグレーション抑制剤を含むことにより、金属層（金属配線）由来の金属イオンが膜内へ移動することを効果的に抑制可能となる。

[0268] マイグレーション抑制剤としては、特に制限はないが、複素環（ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、イソチアゾール環、テトラゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、2H-ピラン環及び6H-ピラン環、トリアジン環）を有する化合物、チオ尿素類及びスルファニル基を有する化合物、ヒンダードフェノール系化合物、サリチル酸誘導体系化合物、ヒドラジド誘導体系化合物が挙げられる。特に、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール等のトリアゾール系化合物、1H-テトラゾール、5-フェニルテトラゾール、5-アミノ-1H-テトラゾール等のテトラゾール系化合物が好ましく使用できる。

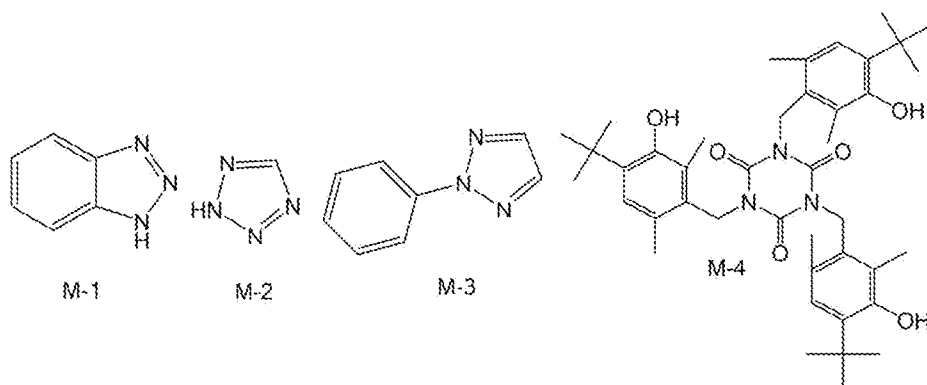
[0269] 又はハロゲンイオンなどの陰イオンを捕捉するイオントラップ剤を使用することもできる。

[0270] その他のマイグレーション抑制剤としては、特開2013-015701号公報の段落0094に記載の防錆剤、特開2009-283711号公報の段落0073～0076に記載の化合物、特開2011-059656号公報の段落0052に記載の化合物、特開2012-194520号公報の

段落0114、0116及び0118に記載の化合物、国際公開第2015／199219号の段落0166に記載の化合物などを使用することができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0271] 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。

[0272] [化54]



[0273] 本発明の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、本発明の樹脂組成物の全固形分に対して、0.01～5.0質量%であることが好ましく、0.05～2.0質量%であることがより好ましく、0.1～1.0質量%であることが更に好ましい。

[0274] 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、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0275] <重合禁止剤>

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

[0276] 重合禁止剤の具体的な化合物としては、p-ヒドロキノン、o-ヒドロキノン、o-メトキシフェノール、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチルー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、ジフェニルー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*－ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩、*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、*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、１，３，５－トリス（４－*tert*－ブチル－３－ヒドロキシ－２，６－ジメチルベンジル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６－（１*H*，３*H*，５*H*）－トリオン、４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカル、２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカル、フェノチアジン、フェノキサジン、１，１－ジフェニル－２－ピクリルヒドラジル、ジブチルジチオカーバネート銅（Ⅰ）、ニトロベンゼン、*N*－ニトロソ－*N*－フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩、*N*－ニトロソ－*N*－フェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩、などが好適に用いられる。また、特開２０１５－１２７８１７号公報の段落００６０に記載の重合禁止剤、及び、国際公開第２０１５／１２５４６９号の段落００３１～００４６に記載の化合物を用いることもでき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0277] 本発明の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、本発明の樹脂組成物の全固形分に対して、０．０１～２０質量％であることが好ましく、０．０２～１５質量％であることがより好ましく、０．０５～１０質量％であることが更に好ましい。

[0278] 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、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0279] <その他の添加剤>

本発明の樹脂組成物は、本発明の効果が得られる範囲で、必要に応じて、各種の添加物、例えば、界面活性剤、高級脂肪酸誘導体、熱重合開始剤、無機粒子、紫外線吸収剤、有機チタン化合物、酸化防止剤、凝集防止剤、フェノール系化合物、他の高分子化合物、可塑剤及びその他の助剤類（例えば、消泡剤、難燃剤など）等を配合することができる。これらの成分を適宜含有させることにより、膜物性などの性質を調整することができる。これらの成分は、例えば、特開2012-003225号公報の段落番号0183以降（対応する米国特許出願公開第2013/0034812号明細書の段落番号0237）の記載、特開2008-250074号公報の段落番号0101～0104、0107～0109等の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。これらの添加剤を配合する場合、その合計配合量は本発明の樹脂組成物の固形分の3質量%以下とすることが好ましい。

[0280] [界面活性剤]

界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、炭化水素系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。界面活性剤はノニオン型界面活性剤であってもよく、カチオン型界面活性剤であってもよく、アニオン型界面活性剤であってもよい。

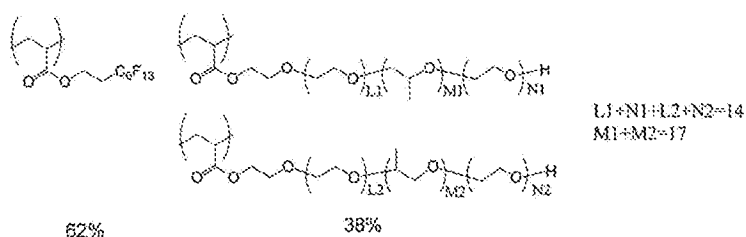
[0281] 本発明の樹脂組成物に界面活性剤を含有させることで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上し、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。即ち、界面活性剤を含有する組成物を適用した塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力が低下して、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行うことができる。

[0282] フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F173、同F176、同F177、同F141、同F142、同F

143、同F144、同R30、同F437、同F475、同F479、同F482、同F554、同F780、RS-72-K（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171、ノベックFC4430、同FC4432（以上、スリーエム ジャパン（株）製）、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-1068、同SC-381、同SC-383、同S-393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（OMNOVA社製）等が挙げられる。フッ素系界面活性剤は、特開2015-117327号公報の段落0015～0158に記載の化合物、特開2011-132503号公報の段落0117～0132に記載の化合物を用いることもでき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。フッ素系界面活性剤としてブロックポリマーを用いることもでき、具体例としては、例えば特開2011-89090号公報に記載された化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

フッ素系界面活性剤は、フッ素原子を有する（メタ）アクリレート化合物に由来する繰り返し単位と、アルキレンオキシ基（好ましくはエチレンオキシ基、プロピレンオキシ基）を2以上（好ましくは5以上）有する（メタ）アクリレート化合物に由来する繰り返し単位と、を含む含フッ素高分子化合物も好ましく用いることができ、下記化合物も本発明で用いられるフッ素系界面活性剤として例示される。

[化55]



[0283] 上記の化合物の重量平均分子量は、好ましくは3,000～50,000であり、5,000～30,000であることがより好ましい。

フッ素系界面活性剤は、エチレン性不飽和基を側鎖に有する含フッ素重合体をフッ素系界面活性剤として用いることもできる。具体例としては、特開2010-164965号公報の段落0050～0090および段落0289～0295に記載された化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。また、市販品としては、例えばDIC（株）製のメガファックRS-101、RS-102、RS-718K等が挙げられる。

[0284] フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3～40質量%が好適であり、より好ましくは5～30質量%であり、特に好ましくは7～25質量%である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、組成物中における溶解性も良好である。

[0285] シリコン系界面活性剤としては、例えば、トーレシリコンDC3PA、トーレシリコンSH7PA、トーレシリコンDC11PA、トーレシリコンSH21PA、トーレシリコンSH28PA、トーレシリコンSH29PA、トーレシリコンSH30PA、トーレシリコンSH8400（以上、東レ・ダウコーニング（株）製）、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452（以上、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製）、KP-341、KF6001、KF6002（以上、信越シリコン（株）製）、BYK307、BYK323、BYK330（以上、ビッケミー（株）製）等が挙げられる。

[0286] 炭化水素系界面活性剤としては、例えば、パイオニンA-76、ニューカルゲンFS-3PG、パイオニンB-709、パイオニンB-811-N、パイオニンD-1004、パイオニンD-3104、パイオニンD-3605、パイオニンD-6112、パイオニンD-2104-D、パイオニンD-212、パイオニンD-931、パイオニンD-941、パイオニンD-951、パイオニンE-5310、パイオニンP-1050-B、パイオニンP-1028-P、パイオニンP-4050-T等（以上、竹本油脂社製）

）、などが挙げられる。

[0287] ノニオン型界面活性剤としては、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレート及びプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセロールエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステルなどが例示される。市販品としては、プルロニック（登録商標）L10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2（BASF社製）、テトロニック304、701、704、901、904、150R1（BASF社製）、ソルスパース20000（日本ルーブリゾール（株）製）、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002（和光純薬工業（株）製）、パイオニンD-6112、D-6112-W、D-6315（竹本油脂（株）製）、オルフィンE1010、サーフィノール104、400、440（日信化学工業（株）製）などが挙げられる。

[0288] カチオン型界面活性剤として具体的には、オルガノシロキサンポリマーK P-341（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフロ-NO. 75、NO. 77、NO. 90、NO. 95（共栄社化学（株）製）、W001（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0289] アニオン型界面活性剤として具体的には、W004、W005、W017（裕商（株）製）、サンデットBL（三洋化成（株）製）等が挙げられる。

[0290] 界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。

界面活性剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.001～2.0質量%が好ましく、0.005～1.0質量%がより好ましい。

[0291] 〔高級脂肪酸誘導体〕

本発明の樹脂組成物は、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本発明の樹脂組成物の表面に偏在させてもよい。

[0292] また、高級脂肪酸誘導体は、国際公開第2015/199219号の段落0155に記載の化合物を用いることもでき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0293] 本発明の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、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0294] [熱重合開始剤]

本発明の樹脂組成物は、熱重合開始剤を含んでもよく、特に熱ラジカル重合開始剤を含んでもよい。熱ラジカル重合開始剤は、熱のエネルギーによってラジカルを発生し、重合性を有する化合物の重合反応を開始又は促進させる化合物である。熱ラジカル重合開始剤を添加することによって樹脂及び重合性化合物の重合反応を進行させることもできるので、より耐溶剤性を向上できる。また、上述した光重合開始剤も熱により重合を開始する機能を有する場合があり、熱重合開始剤として添加することができる場合がある。

[0295] 熱ラジカル重合開始剤として、具体的には、特開2008-063554号公報の段落0074～0118に記載されている化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0296] 熱重合開始剤を含む場合、その含有量は、本発明の樹脂組成物の全固形分に対し0.1～30質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～20質量%であり、更に好ましくは0.5～15質量%である。熱重合開始剤は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。熱重合開始剤を2種以上含有する場合は、合計量が上記範囲であることが好ましい。

## [0297] 〔無機粒子〕

本発明の樹脂組成物は、無機粒子を含んでもよい。無機粒子として、具体的には、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、シリカ、カオリン、タルク、二酸化チタン、アルミナ、硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、ゼオライト、硫化モリブデン、ガラス等を含むことができる。

[0298] 上記無機粒子の平均粒子径としては、 $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.02 \sim 1.5 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.03 \sim 1.0 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.04 \sim 0.5 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

無機粒子の上記平均粒子径は、一次粒子径であり、また体積平均粒子径である。体積平均粒子径は、Nanotrac WAVE 11 EX-150（日機装社製）による動的光散乱法で測定できる。

上記測定が困難である場合は、遠心沈降光透過法、X線透過法、レーザー回折・散乱法で測定することもできる。

## [0299] 〔紫外線吸収剤〕

本発明の組成物は、紫外線吸収剤を含んでもよい。紫外線吸収剤としては、サリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、置換アクリロニトリル系、トリアジン系などの紫外線吸収剤を使用することができる。

サリシレート系紫外線吸収剤の例としては、フェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレートなどが挙げられ、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤の例としては、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノンなどが挙げられる。また、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の例としては、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-

r t -ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、  
 2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-アミル-5'-イソブチルフェ  
 ニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-  
 イソブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2  
 -(2'-ヒドロキシ-3'-イソブチル-5'-プロピルフェニル)-5  
 -クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ  
 tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ  
 -5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ  
 -5'-(1, 1, 3, 3-テトラメチル)フェニル]ベンゾトリアゾールな  
 どが挙げられる。

[0300] 置換アクリロニトリル系紫外線吸収剤の例としては、2-シアノ-3, 3  
 -ジフェニルアクリル酸エチル、2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリル  
 酸2-エチルヘキシルなどが挙げられる。さらに、トリアジン系紫外線吸収  
 剤の例としては、2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロ  
 ピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメ  
 チルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[4-[(2-ヒドロキシ  
 -3-トリデシルオキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-  
 4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2  
 -(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフ  
 エニル)-1, 3, 5-トリアジンなどのモノ(ヒドロキシフェニル)トリ  
 アジン化合物；2, 4-ビス(2-ヒドロキシ-4-プロピルオキシフェニ  
 ル)-6-(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2,  
 4-ビス(2-ヒドロキシ-3-メチル-4-プロピルオキシフェニル)-  
 6-(4-メチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2  
 -ヒドロキシ-3-メチル-4-ヘキシルオキシフェニル)-6-(2, 4  
 -ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジンなどのビス(ヒドロキシフ  
 エニル)トリアジン化合物；2, 4-ビス(2-ヒドロキシ-4-ブトキシ  
 フェニル)-6-(2, 4-ジブトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジ

ン、2, 4, 6-トリス(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス[2-ヒドロキシ-4-(3-ブトキシ-2-ヒドロキシピロピルオキシ)フェニル]-1, 3, 5-トリアジンなどのトリス(ヒドロキシフェニル)トリアジン化合物等が挙げられる。

[0301] 本発明においては、上記各種の紫外線吸収剤は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の組成物は、紫外線吸収剤を含んでも含まなくてもよいが、含む場合、紫外線吸収剤の含有量は、本発明の組成物の全固形分質量に対して、0.001質量%以上1質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以上0.1質量%以下であることがより好ましい。

[0302] [有機チタン化合物]

本実施形態の樹脂組成物は、有機チタン化合物を含有してもよい。樹脂組成物が有機チタン化合物を含有することにより、低温で硬化した場合であっても耐薬品性に優れる樹脂層を形成できる。

[0303] 使用可能な有機チタン化合物としては、チタン原子に有機基が共有結合又はイオン結合を介して結合しているものが挙げられる。

有機チタン化合物の具体例を、以下のI)～VII)に示す：

I) チタンキレート化合物：中でも、樹脂組成物の保存安定性がよく、良好な硬化パターンが得られることから、アルコキシ基を2個以上有するチタンキレート化合物がより好ましい。具体的な例は、チタニウムビス(トリエタノールアミン)ジイソプロポキサイド、チタニウムジ(n-ブトキサイド)ビス(2, 4-ペンタンジオネート)、チタニウムジイソプロポキサイドビス(2, 4-ペンタンジオネート)、チタニウムジイソプロポキサイドビス(テトラメチルヘプタンジオネート)、チタニウムジイソプロポキサイドビス(エチルアセトアセテート)等である。

II) テトラアルコキシチタン化合物：例えば、チタニウムテトラ(n-ブトキサイド)、チタニウムテトラエトキサイド、チタニウムテトラ(2-

エチルヘキソキサイド)、チタニウムテトライソブトキサイド、チタニウムテトライソプロポキサイド、チタニウムテトラメトキサイド、チタニウムテトラメトキシプロポキサイド、チタニウムテトラメチルフェノキサイド、チタニウムテトラ(n-ノニロキサイド)、チタニウムテトラ(n-プロポキサイド)、チタニウムテトラステアリロキサイド、チタニウムテトラキス[ビス{2, 2-(アリロキシメチル)ブトキサイド}]等である。

ⅠⅠⅠ) チタノセン化合物: 例えば、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキサイド、ビス( $\eta^5$ -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)ビス(2, 6-ジフルオロフェニル)チタニウム、ビス( $\eta^5$ -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)フェニル)チタニウム等である。

ⅠⅤ) モノアルコキシチタン化合物: 例えば、チタニウムトリス(ジオクチルホスフェート)イソプロポキサイド、チタニウムトリス(ドデシルベンゼンスルホネート)イソプロポキサイド等である。

Ⅴ) チタニウムオキサイド化合物: 例えば、チタニウムオキサイドビス(ペンタンジオネート)、チタニウムオキサイドビス(テトラメチルヘプタンジオネート)、フタロシアニンチタニウムオキサイド等である。

ⅤⅠ) チタニウムテトラアセチルアセトネート化合物: 例えば、チタニウムテトラアセチルアセトネート等である。

ⅤⅠⅠ) チタネートカップリング剤: 例えば、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート等である。

[0304] 中でも、有機チタン化合物としては、上記Ⅰ) チタンキレート化合物、ⅠⅠ) テトラアルコキシチタン化合物、及びⅠⅠⅠ) チタノセン化合物から成る群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることが、より良好な耐薬品性を奏するという観点から好ましい。特に、チタニウムジイソプロポキサイドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムテトラ(n-ブトキサイド)、及びビス( $\eta^5$ -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)フェニル)チタニウム

が好ましい。

[0305] 有機チタン化合物を配合する場合、その配合量は、特定樹脂 100 質量部に対し、0.05～10 質量部であることが好ましく、より好ましくは 0.1～2 質量部である。配合量が 0.05 質量部以上である場合、得られる硬化パターンに良好な耐熱性及び耐薬品性がより効果的に発現し、一方 10 質量部以下である場合、組成物の保存安定性により優れる。

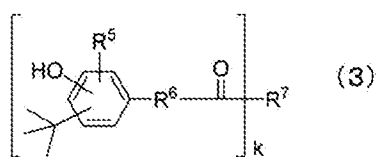
[0306] [酸化防止剤]

本発明の組成物は、酸化防止剤を含んでいてもよい。添加剤として酸化防止剤を含有することで、硬化後の膜の伸度特性や、金属材料との密着性を向上させることができる。酸化防止剤としては、フェノール化合物、亜リン酸エステル化合物、チオエーテル化合物などが挙げられる。フェノール化合物としては、フェノール系酸化防止剤として知られる任意のフェノール化合物を使用することができる。好ましいフェノール化合物としては、ヒンダードフェノール化合物が挙げられる。フェノール性ヒドロキシ基に隣接する部位（オルト位）に置換基を有する化合物が好ましい。上述の置換基としては炭素数 1～22 の置換又は無置換のアルキル基が好ましい。また、酸化防止剤は、同一分子内にフェノール基と亜リン酸エステル基を有する化合物も好ましい。また、酸化防止剤は、リン系酸化防止剤も好適に使用することができる。リン系酸化防止剤としてはトリス〔2-〔〔2, 4, 8, 10-テトラキス（1, 1-ジメチルエチル）ジベンゾ〔d, f〕〔1, 3, 2〕ジオキサホスフェピン-6-イル〕オキシ〕エチル〕アミン、トリス〔2-〔（4, 6, 9, 11-テトラ-tert-ブチルジベンゾ〔d, f〕〔1, 3, 2〕ジオキサホスフェピン-2-イル）オキシ〕エチル〕アミン、亜リン酸エチルビス（2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル）などが挙げられる。酸化防止剤の市販品としては、例えば、アデカスタブ AO-20、アデカスタブ AO-30、アデカスタブ AO-40、アデカスタブ AO-50、アデカスタブ AO-50F、アデカスタブ AO-60、アデカスタブ AO-60G、アデカスタブ AO-80、アデカスタブ

AO-330（以上、（株）ADEKA製）などが挙げられる。また、酸化防止剤は、特許第6268967号公報の段落番号0023～0048に記載された化合物を使用することもでき、この内容は本明細書に組み込まれる。また、本発明の組成物は、必要に応じて、潜在酸化防止剤を含有してもよい。潜在酸化防止剤としては、酸化防止剤として機能する部位が保護基で保護された化合物であって、100～250℃で加熱するか、又は酸／塩基触媒存在下で80～200℃で加熱することにより保護基が脱離して酸化防止剤として機能する化合物が挙げられる。潜在酸化防止剤としては、国際公開第2014/021023号、国際公開第2017/030005号、特開2017-008219号公報に記載された化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。潜在酸化防止剤の市販品としては、アデカアークルズGPA-5001（（株）ADEKA製）等が挙げられる。

好ましい酸化防止剤の例としては、2, 2-チオビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノールおよび式（3）で表される化合物が挙げられる。

[0307] [化56]



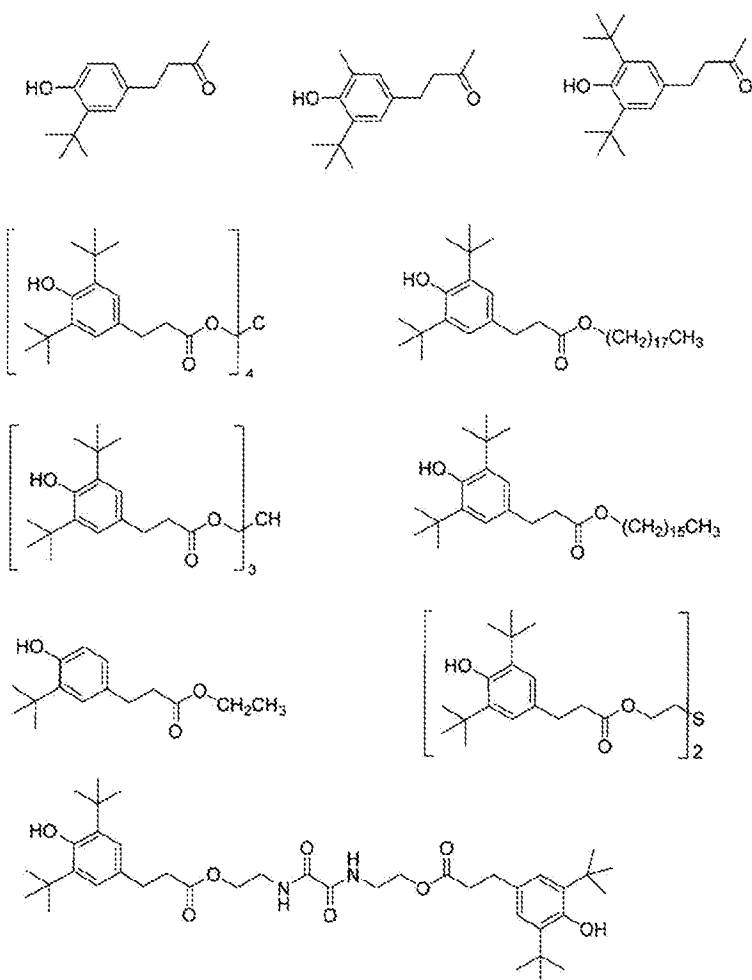
[0308] 一般式（3）中、R<sup>5</sup>は水素原子または炭素数2以上（好ましくは炭素数2～10）のアルキル基を表し、R<sup>6</sup>は炭素数2以上（好ましくは炭素数2～10）のアルキレン基を表す。R<sup>7</sup>は、炭素数2以上（好ましくは炭素数2～10）のアルキレン基、酸素原子、および窒素原子のうち少なくともいずれかを含有1～4価の有機基を示す。kは1～4の整数を示す。

[0309] 式（3）で表される化合物は、樹脂が有する脂肪族基やフェノール性水酸基の酸化劣化を抑制する。また、金属材料への防錆作用により、金属酸化を抑制することができる。

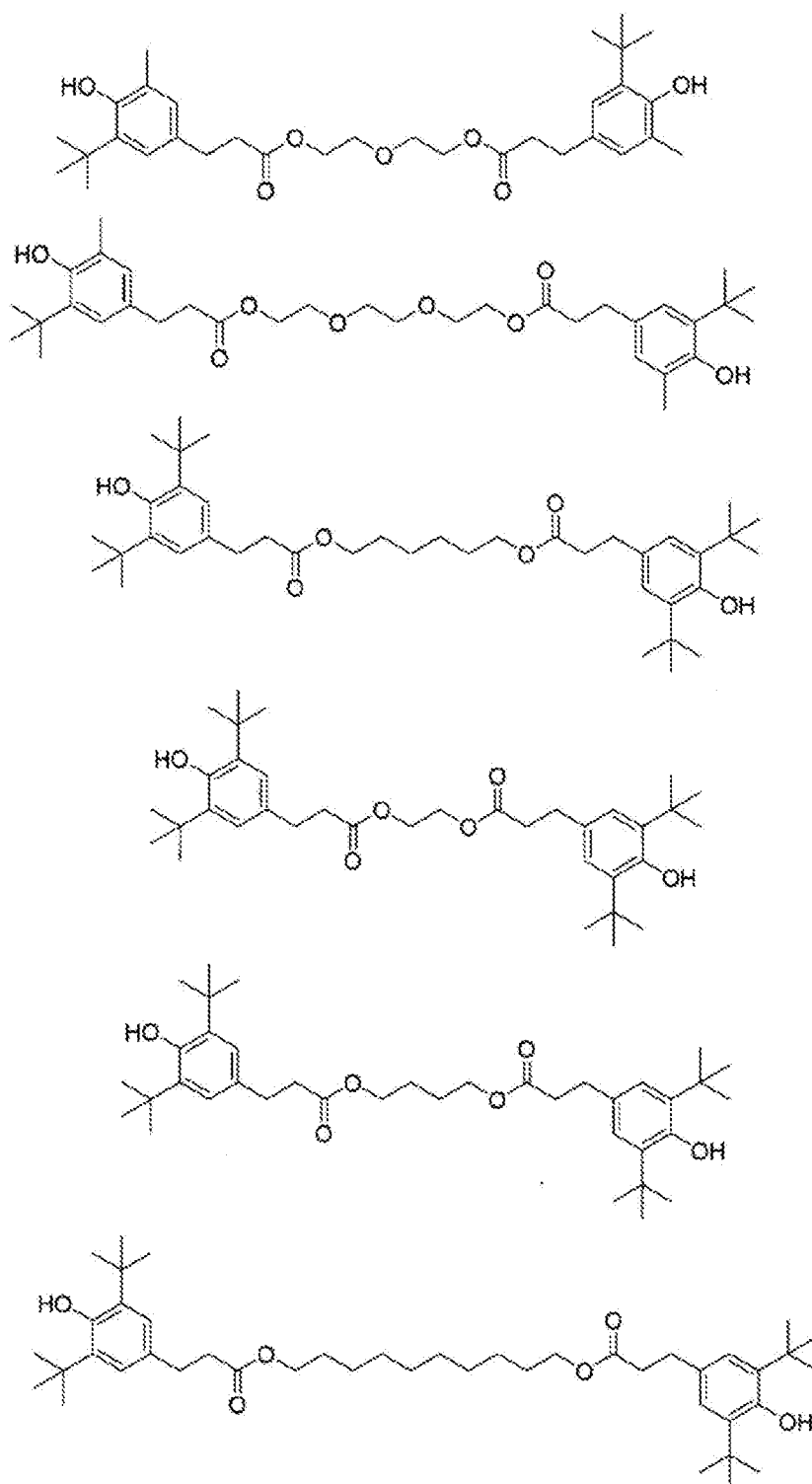
[0310] 樹脂と金属材料に同時に作用できるため、 $k$ は2～4の整数がより好ましい。 $R^7$ としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルエーテル基、アルキルシリル基、アルコキシシリル基、アリール基、アリールエーテル基、カルボキシル基、カルボニル基、アリル基、ビニル基、複素環基、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NHNH-$ 、それらを組み合わせたものなどが挙げられ、さらに置換基を有していてもよい。この中でも、現像液への溶解性や金属密着性の点から、アルキルエーテル基、 $-NH-$ を有することが好ましく、樹脂との相互作用と金属錯形成による金属密着性の点から $-NH-$ がより好ましい。

[0311] 一般式(3)で表される化合物は、例としては以下のものが挙げられるが、下記構造に限らない。

[0312] [化57]

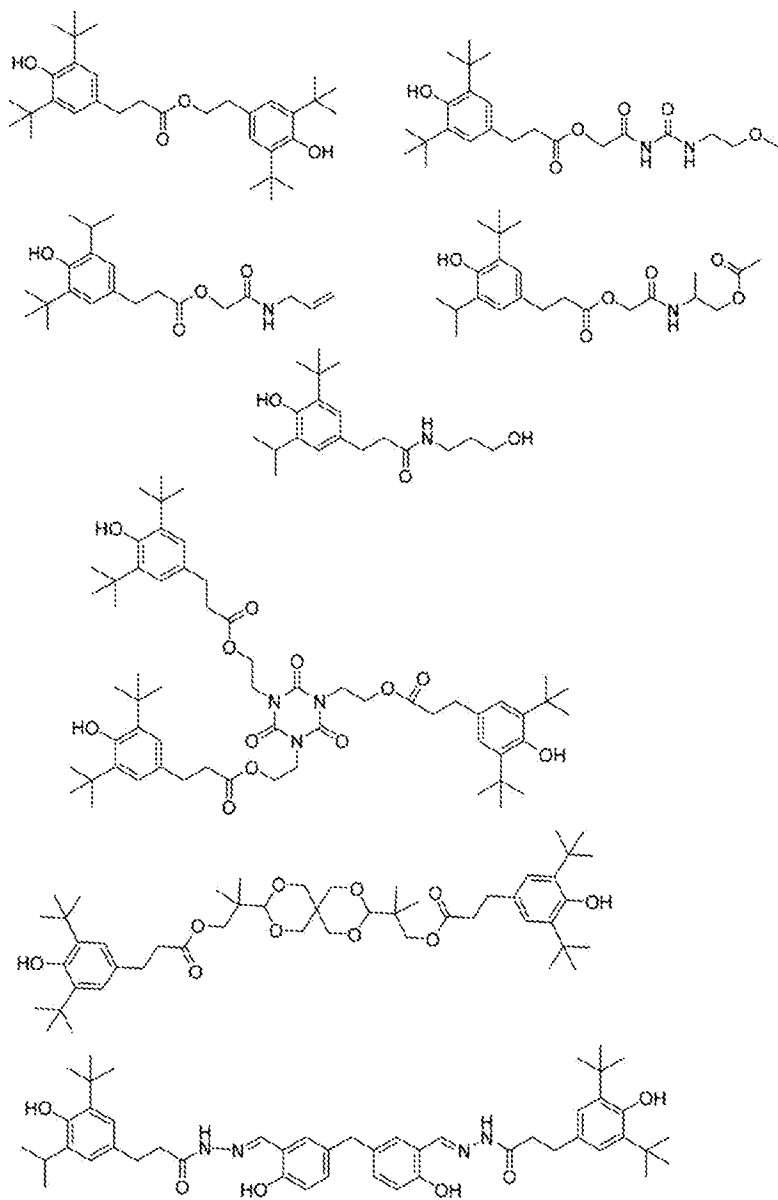


[0313] [化58]



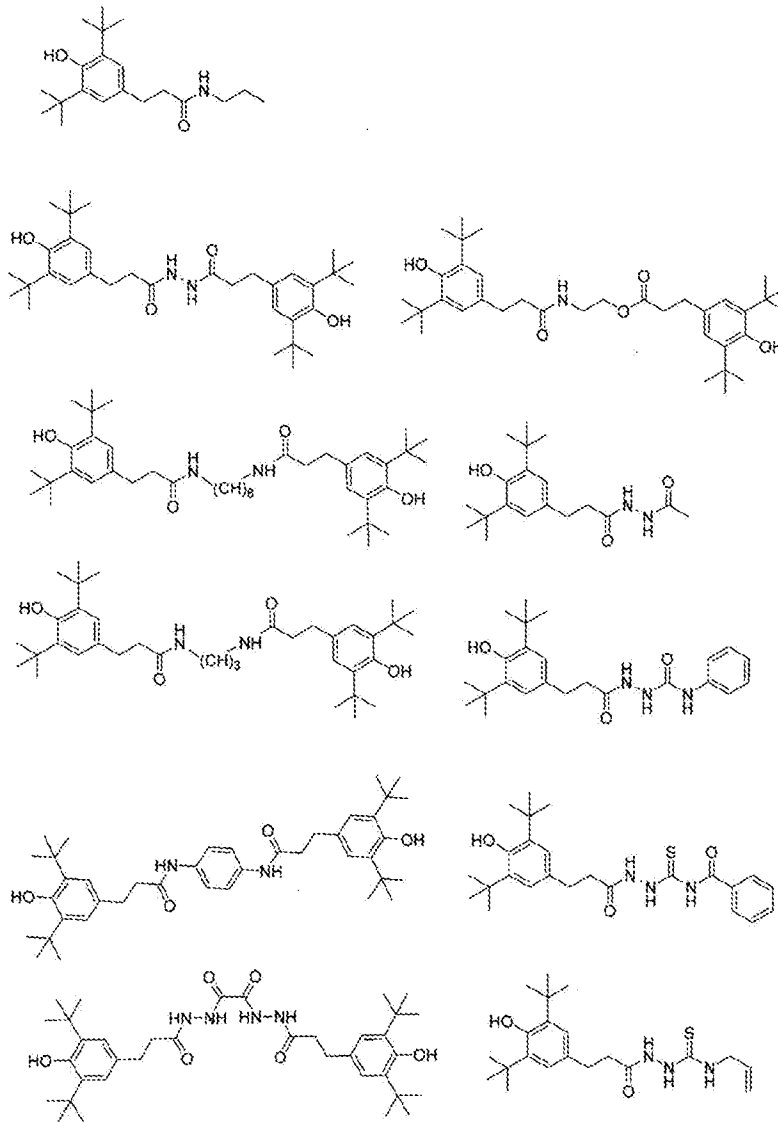
[0314]

[化59]



[0315]

## [化60]



[0316] 酸化防止剤の添加量は、樹脂に対し、0.1～10質量部が好ましく、0.5～5質量部がより好ましい。添加量を0.1質量部以上とすることにより、高温高湿環境下においても伸度特性や金属材料に対する密着性向上の効果が得られやすく、また10質量部以下とすることにより、例えば感光剤との相互作用により、樹脂組成物の感度が向上する。酸化防止剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0317] [凝集防止剤]

本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて凝集防止剤を含有してもよい。  
凝集防止剤としては、ポリアクリル酸ナトリウム等が挙げられる。

[0318] 本発明においては、凝集防止剤は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の組成物は、凝集防止剤を含んでも含まなくてもよいが、含む場合、凝集防止剤の含有量は、本発明の組成物の全固形分質量に対して、0.01質量%以上10質量%以下であることが好ましく、0.02質量%以上5質量%以下であることがより好ましい。

[0319] [フェノール系化合物]

本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じてフェノール系化合物を含有してもよい。フェノール系化合物としては、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F（以上、商品名、旭有機材工業（株）製）等が挙げられる。

[0320] 本発明においては、フェノール系化合物は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の組成物は、フェノール系化合物を含んでも含まなくてもよいが、含む場合、フェノール系化合物の含有量は、本発明の組成物の全固形分質量に対して、0.01質量%以上30質量%以下であることが好ましく、0.02質量%以上20質量%以下であることがより好ましい。

[0321] [他の高分子化合物]

他の高分子化合物としては、シロキサン樹脂、（メタ）アクリル酸を共重合した（メタ）アクリルポリマー、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂およびそれらの共重合体などが挙げられる。他の高分

子化合物はメチロール基、アルコキシメチル基、エポキシ基などの架橋基が導入された変性体であってもよい。

[0322] 本発明においては、他の高分子化合物は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の組成物は、他の高分子化合物を含んでも含まなくてもよいが、含む場合、他の高分子化合物の含有量は、本発明の組成物の全固形分質量に対して、0.01質量%以上30質量%以下であることが好ましく、0.02質量%以上20質量%以下であることがより好ましい。

[0323] <樹脂組成物の特性>

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

[0324] <樹脂組成物の含有物質についての制限>

本発明の樹脂組成物の含水率は、2.0質量%未満であることが好ましく、1.5質量%未満であることがより好ましく、1.0質量%未満であることが更に好ましい。2.0%未満であれば、樹脂組成物の保存安定性が向上する。

水分の含有量を維持する方法としては、保管条件における湿度の調整、保管時の収容容器の空隙率低減などが挙げられる。

[0325] 本発明の樹脂組成物の金属含有量は、絶縁性の観点から、5質量ppm (parts per million) 未満が好ましく、1質量ppm未満がより好ましく、0.5質量ppm未満が更に好ましい。金属としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、銅、クロム、ニッケ

ルなどが挙げられるが、有機化合物と金属との錯体として含まれる金属は除く。金属を複数含む場合は、これらの金属の合計が上記範囲であることが好ましい。

[0326] また、本発明の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。

[0327] 本発明の樹脂組成物は、半導体材料としての用途を考慮すると、ハロゲン原子の含有量が、配線腐食性の観点から、500質量ppm未満が好ましく、300質量ppm未満がより好ましく、200質量ppm未満が更に好ましい。中でも、ハロゲンイオンの状態で存在するものは、5質量ppm未満が好ましく、1質量ppm未満がより好ましく、0.5質量ppm未満が更に好ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子及び臭素原子が挙げられる。塩素原子及び臭素原子、又は塩素イオン及び臭素イオンの合計がそれぞれ上記範囲であることが好ましい。

ハロゲン原子の含有量を調節する方法としては、イオン交換処理などが好ましく挙げられる。

[0328] 本発明の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、原材料や本発明の樹脂組成物中への不純物混入を抑制することを目的に、容器内壁を6種6層の樹脂で構成された多層ボトルや、6種の樹脂を7層構造にしたボトルを使用することも好ましい。このような容器としては例えば特開2015-123351号公報に記載の容器が挙げられる。

[0329] <樹脂組成物の硬化物>

本発明の樹脂組成物を硬化することにより、この樹脂組成物の硬化物を得ることができる。

本発明の硬化物は、本発明の樹脂組成物を硬化してなる硬化物である。

樹脂組成物の硬化は加熱によるものであることが好ましく、加熱温度が120℃～400℃の範囲内であることがより好ましく、140℃～380℃の範囲内にあることが更に好ましく、170℃～350℃の範囲内にあることが特に好ましい。樹脂組成物の硬化物の形態は、特に限定されず、フィルム状、棒状、球状、ペレット状など、用途に合わせて選択することができる。本発明において、この硬化物は、フィルム状であることが好ましい。また、樹脂組成物のパターン加工によって、壁面への保護膜の形成、導通のためのビアホール形成、インピーダンスや静電容量あるいは内部応力の調整、放熱機能付与など、用途にあわせて、この硬化物の形状を選択することもできる。この硬化物（硬化物からなる膜）の膜厚は、0.5 μm以上150 μm以下であることが好ましい。

本発明の樹脂組成物を硬化した際の収縮率は、50%以下が好ましく、45%以下がより好ましく、40%以下が更に好ましい。ここで、収縮率は、樹脂組成物の硬化前後の体積変化の百分率を指し、下記の式より算出することができる。

$$\text{収縮率} [\%] = 100 - (\text{硬化後の体積} \div \text{硬化前の体積}) \times 100$$

#### [0330] <樹脂組成物の硬化物の特性>

本発明の樹脂組成物の硬化物のイミド化反応率は、70%以上が好ましく、80%以上がより好ましく、90%以上が更に好ましい。70%以上であれば、機械特性に優れた硬化物となる場合がある。

本発明の樹脂組成物の硬化物の破断伸びは、30%以上が好ましく、40%以上がより好ましく、50%以上が更に好ましい。

本発明の樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）は、180℃以上であることが好ましく、210℃以上であることがより好ましく、230℃以上であることがさらに好ましい。

#### [0331] <樹脂組成物の調製>

本発明の樹脂組成物は、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。

混合は攪拌羽による混合、ボールミルによる混合、タンク自身を回転させる混合などを採用することができる。

混合中の温度は10～30℃が好ましく、15～25℃がより好ましい。

[0332] また、本発明の樹脂組成物中のゴミや微粒子等の異物を除去する目的で、フィルターを用いたろ過を行うことが好ましい。フィルター孔径は、例えば5  $\mu\text{m}$ 以下である態様が挙げられ、1  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、0.5  $\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、0.1  $\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。フィルターの材質は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン又はナイロンが好ましい。フィルターの材質がポリエチレンである場合はHDPE（高密度ポリエチレン）であることがより好ましい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものを用いてもよい。フィルターろ過工程では、複数種のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種のフィルターを使用する場合は、孔径又は材質が異なるフィルターを組み合わせ使用してもよい。接続態様としては、例えば、1段目として孔径1  $\mu\text{m}$ のHDPEフィルターを、2段目として孔径0.2  $\mu\text{m}$ のHDPEフィルターを、直列に接続した態様が挙げられる。また、各種材料を複数回ろ過してもよい。複数回ろ過する場合は、循環ろ過であってもよい。また、加圧してろ過を行ってもよい。加圧してろ過を行う場合、加圧する圧力は例えば0.01 MPa以上1.0 MPa以下である態様が挙げられ、0.03 MPa以上0.9 MPa以下が好ましく、0.05 MPa以上0.7 MPa以下がより好ましく、0.05 MPa以上0.5 MPa以下が更に好ましい。

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。

更にフィルターを用いたろ過後、ボトルに充填した樹脂組成物を減圧下に

置き、脱気する工程を施しても良い。

[0333] (硬化物の製造方法)

本発明の硬化物の製造方法は、樹脂組成物を基材上に適用して膜を形成する膜形成工程を含むことが好ましい。

また、本発明の硬化物の製造方法は、上記膜形成工程、膜形成工程により形成された膜を選択的に露光する露光工程、及び、露光工程により露光された膜を現像液を用いて現像してパターンを形成する現像工程を含むことがより好ましい。

本発明の硬化物の製造方法は、上記膜形成工程、上記露光工程、上記現像工程、並びに、現像工程により得られたパターンを加熱する加熱工程及び現像工程により得られたパターンを露光する現像後露光工程の少なくとも一方を含むことが特に好ましい。

また、本発明の製造方法は、上記膜形成工程、及び、上記膜を加熱する工程を含むことも好ましい。

以下、各工程の詳細について説明する。

[0334] <膜形成工程>

本発明の樹脂組成物は、基材上に適用して膜を形成する膜形成工程に用いることができる。

本発明の硬化物の製造方法は、樹脂組成物を基材上に適用して膜を形成する膜形成工程を含むことが好ましい。

[0335] [基材]

基材の種類は、用途に応じて適宜定めることができるが、シリコン、窒化シリコン、ポリシリコン、酸化シリコン、アモルファスシリコンなどの半導体作製基材、石英、ガラス、光学フィルム、セラミック材料、蒸着膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Feなどの金属基材（例えば、金属から形成された基材、及び、金属層が例えばめっきや蒸着等により形成された基材のいずれであってもよい）、紙、SOG (Spin On Glass)、TFT (薄膜トランジスタ) アレイ基材、モールド基材、プラズマディスプレイ

レイパネル（PDP）の電極板などが挙げられ、特に制約されない。本発明では、特に、半導体作製基材が好ましく、シリコン基材、Cu基材およびモールド基材がより好ましい。

また、これらの基材にはヘキサメチルジシラザン（HMDS）等による密着層や酸化層などの層が表面に設けられていてもよい。

また、基材の形状は特に限定されず、円形状であってもよく、矩形状であってもよい。

基材のサイズとしては、円形状であれば、例えば直径が100～450mmであり、好ましくは200～450mmである。矩形状であれば、例えば短辺の長さが100～1000mmであり、好ましくは200～700mmである。

また、基材としては、例えば板状、好ましくはパネル状の基材（基板）が用いられる。

[0336] また、樹脂層（例えば、硬化物からなる層）の表面や金属層の表面に樹脂組成物を適用して膜を形成する場合は、樹脂層や金属層が基材となる。

[0337] 本発明の樹脂組成物を基材上に適用する手段としては、塗布が好ましい。

[0338] 適用する手段としては、具体的には、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法、スプレーコート法、スピンコート法、スリットコート法、インクジェット法などが例示される。膜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、又は、インクジェット法であり、膜の厚さの均一性の観点および生産性の観点からスピンコート法およびスリットコート法が好ましい。方法に応じて樹脂組成物の固形分濃度や塗布条件を調整することで、所望の厚さの膜を得ることができる。

また、基材の形状によっても塗布方法を適宜選択でき、ウエハ等の円形基材であればスピンコート法、スプレーコート法、インクジェット法等が好ましく、矩形基材であればスリットコート法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、500～3,500 rpmの回転数で、10秒～3分程度適用することができる。

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

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

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

また樹脂組成物を基材に塗布する前に基材を種々の溶剤を塗布し、基材の濡れ性を向上させた後に樹脂組成物を塗布するプリウェット工程を採用しても良い。

#### [0339] <乾燥工程>

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

すなわち、本発明の硬化物の製造方法は、膜形成工程により形成された膜を乾燥する乾燥工程を含んでもよい。

また、上記乾燥工程は膜形成工程の後、露光工程の前に行われることが好ましい。

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

#### [0340] <露光工程>

上記膜は、膜を選択的に露光する露光工程に供されてもよい。

すなわち、本発明の硬化物の製造方法は、膜形成工程により形成された膜

を選択的に露光する露光工程を含んでもよい。

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

露光量は、本発明の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 365 nm での露光エネルギー換算で 50～10,000 mJ/cm<sup>2</sup> が好ましく、200～8,000 mJ/cm<sup>2</sup> がより好ましい。

[0341] 露光波長は、190～1,000 nm の範囲で適宜定めることができ、240～550 nm が好ましい。

[0342] 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 830 nm、532 nm、488 nm、405 nm、375 nm、355 nm etc.）、（２）メタルハライドランプ、（３）高圧水銀灯、g 線（波長 436 nm）、h 線（波長 405 nm）、i 線（波長 365 nm）、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 248 nm）、ArF エキシマレーザー（波長 193 nm）、F2 エキシマレーザー（波長 157 nm）、（５）極端紫外線；EUV（波長 13.6 nm）、（６）電子線、（７）YAG レーザーの第二高調波 532 nm、第三高調波 355 nm 等が挙げられる。本発明の樹脂組成物については、特に高圧水銀灯による露光が好ましく、中でも、i 線による露光が好ましい。これにより、特に高い露光感度を得られうる。

また、露光の方式は特に限定されず、本発明の樹脂組成物からなる膜の少なくとも一部が露光される方式であればよいが、フォトリソマスクを使用した露光、レーザーダイレクトイメージング法による露光等が挙げられる。

[0343] <露光後加熱工程>

上記膜は、露光後に加熱する工程（露光後加熱工程）に供されてもよい。

すなわち、本発明の硬化物の製造方法は、露光工程により露光された膜を加熱する露光後加熱工程を含んでもよい。

露光後加熱工程は、露光工程後、現像工程前に行うことができる。

露光後加熱工程における加熱温度は、 $50^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $60^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。

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

露光後加熱工程における昇温速度は、加熱開始時の温度から最高加熱温度まで $1\sim 12^{\circ}\text{C}/\text{分}$ が好ましく、 $2\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ がより好ましく、 $3\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ が更に好ましい。

また、昇温速度は加熱途中で適宜変更してもよい。

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

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

#### [0344] <現像工程>

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

すなわち、本発明の硬化物の製造方法は、露光工程により露光された膜を現像液を用いて現像してパターンを形成する現像工程を含んでもよい。

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

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

#### [0345] [現像液]

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

[0346] 現像液がアルカリ水溶液である場合、アルカリ水溶液が含む塩基性化合物としては、無機アルカリ類、第一級アミン類、第二級アミン類、第三級アミン類、第四級アンモニウム塩が挙げられ、TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリ

ウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリアミルアンモニウムヒドロキシド、ジブチルジペンチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルビス(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジンが好ましく、より好ましくはTMAHである。現像液における塩基性化合物の含有量は、例えばTMAHを用いる場合、現像液全質量中0.01~10質量%が好ましく、0.1~5質量%がより好ましく、0.3~3質量%が更に好ましい。

[0347] 現像液が有機溶剤を含む場合、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、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、アルキルオキシ酢酸アルキル（例：アルキルオキシ酢酸メチル、アルキルオキシ酢酸エチル、アルキルオキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、3-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：3-アルキルオキシプロピオン酸メチル、3-アルキルオキシプロピオン酸エチル等（例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等））、2-アルキルオキシプロピオン酸

アルキルエステル類（例：２－アルキルオキシプロピオン酸メチル、２－アルキルオキシプロピオン酸エチル、２－アルキルオキシプロピオン酸プロピル等（例えば、２－メトキシプロピオン酸メチル、２－メトキシプロピオン酸エチル、２－メトキシプロピオン酸プロピル、２－エトキシプロピオン酸メチル、２－エトキシプロピオン酸エチル））、２－アルキルオキシ－２－メチルプロピオン酸メチル及び２－アルキルオキシ－２－メチルプロピオン酸エチル（例えば、２－メトキシ－２－メチルプロピオン酸メチル、２－エトキシ－２－メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、２－オキソブタン酸メチル、２－オキソブタン酸エチル等、並びに、エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、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）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等、並びに、ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、N－メチル－２－ピロリドン等、並びに、環状炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族炭化水素類、リモネン等の環式テルペン類、スルホキシド類としてジメチルスルホキシド、並びに、アルコール類として、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、オクタノール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、メチルイソブチルカルビノール、トリエチレングリコール等、並びに、アミド類として、N－メチルピロリドン、N－エチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等が好適に挙げられる。

[0348] 現像液が有機溶剤を含む場合、有機溶剤は1種又は、2種以上を混合して使用することができる。本発明では特にシクロペンタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、及び、シクロヘキサノンよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含む現像液が好ましく、シクロペンタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びジメチルスルホキシドよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含む現像液がより好ましく、シクロペンタノンを含む現像液が最も好ましい。

[0349] 現像液が有機溶剤を含む場合、現像液の全質量に対する有機溶剤の含有量は、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることが更に好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。また、上記含有量は、100質量%であってもよい。

[0350] 現像液は、他の成分を更に含んでもよい。

他の成分としては、例えば、公知の界面活性剤や公知の消泡剤等が挙げられる。

[0351] [現像液の供給方法]

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

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

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

工程を複数回繰り返しても良い。

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

[0352] 現像時間としては、10秒～10分間が好ましく、20秒～5分間がより好ましい。現像時の現像液の温度は、特に定めるものではないが、好ましくは、10～45℃、より好ましくは、18℃～30℃で行うことができる。

[0353] 現像工程において、現像液を用いた処理の後、更に、リンス液によるパターンの洗浄（リンス）を行ってもよい。また、パターン上に接する現像液が乾燥しきらないうちにリンス液を供給するなどの方法を採用しても良い。

[0354] [リンス液]

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

[0355] リンス液が有機溶剤を含む場合の有機溶剤としては、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、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、アルキルオキシ酢酸アルキル（例：アルキルオキシ酢酸メチル、アルキルオキシ酢酸エチル、アルキルオキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、3-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：3-アルキルオキシプロピオン酸メチル、3-アルキルオキシプロピオン酸エチル等（例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等））、2-アルキルオキシプロ

ピオン酸アルキルエステル類（例：2-アルキルオキシプロピオン酸メチル、2-アルキルオキシプロピオン酸エチル、2-アルキルオキシプロピオン酸プロピル等（例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル））、2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸メチル及び2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸エチル（例えば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル等、並びに、エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、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）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等、並びに、ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、N-メチル-2-ピロリドン等、並びに、環状炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族炭化水素類、リモネン等の環式テルペン類、スルホキシド類としてジメチルスルホキシド、並びに、アルコール類として、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、オクタノール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、メチルイソブチルカルビノール、トリエチレングリコール等、並びに、アミド類として、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等が好適に挙げられる。

[0356] リンス液が有機溶剤を含む場合、有機溶剤は1種又は、2種以上を混合して使用することができる。本発明では特にシクロペンタノン、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、シクロヘキサノン、PGMEA、PGMEが好ましく、シクロペンタノン、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、PGMEA、PGMEがより好ましく、シクロヘキサノン、PGMEAがさらに好ましい。

[0357] リンス液が有機溶剤を含む場合、リンス液は、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更に好ましい。また、リンス液は、100質量%が有機溶剤であってもよい。

[0358] リンス液は、他の成分を更に含んでもよい。

他の成分としては、例えば、公知の界面活性剤や公知の消泡剤等が挙げられる。

[0359] [リンス液の供給方法]

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

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

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

またリンス工程におけるリンス液の供給方法としては、リンス液が連続的

に基材に供給され続ける工程、基材上でリンス液が略静止状態で保たれる工程、基材上でリンス液を超音波等で振動させる工程及びそれらを組み合わせた工程などが採用可能である。

[0360] リンス時間としては、10秒～10分間が好ましく、20秒～5分間がより好ましい。リンス時のリンス液の温度は、特に定めるものではないが、好ましくは、10～45℃、より好ましくは、18℃～30℃で行うことができる。

[0361] <加熱工程>

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

すなわち、本発明の硬化物の製造方法は、現像工程により得られたパターンを加熱する加熱工程を含んでもよい。

また、本発明の硬化物の製造方法は、現像工程を行わずに他の方法で得られたパターン、又は、膜形成工程により得られた膜を加熱する加熱工程を含んでもよい。

加熱工程において、特定樹脂は環化してポリイミド等の樹脂となる。

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

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

また、本発明の樹脂組成物は低温でも破断伸びに優れた硬化膜が得られるため、加熱温度を200℃以下、更には180℃以下とする態様も、好ましい態様の1つとして挙げられる。

[0362] 加熱工程は、加熱により、上記塩基発生剤から発生した塩基等の作用により、上記パターン内で上記特定樹脂の環化反応を促進する工程であることが

好ましい。

[0363] 加熱工程における加熱は、加熱開始時の温度から最高加熱温度まで1～12℃/分の昇温速度で行うことが好ましい。上記昇温速度は2～10℃/分がより好ましく、3～10℃/分が更に好ましい。昇温速度を1℃/分以上とすることにより、生産性を確保しつつ、酸又は溶剤の過剰な揮発を防止することができ、昇温速度を12℃/分以下とすることにより、硬化物の残存応力を緩和することができる。

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

[0364] 加熱開始時の温度は、20℃～150℃が好ましく、20℃～130℃がより好ましく、25℃～120℃が更に好ましい。加熱開始時の温度は、最高加熱温度まで加熱する工程を開始する際の温度のことをいう。例えば、本発明の樹脂組成物を基材の上に適用した後、乾燥させる場合、この乾燥後の膜（層）の温度であり、例えば、本発明の樹脂組成物に含まれる溶剤の沸点よりも、30～200℃低い温度から昇温させることが好ましい。

[0365] 加熱時間（最高加熱温度での加熱時間）は、5～360分であることが好ましく、10～300分であることがより好ましく、15～240分であることが更に好ましい。

[0366] 特に多層の積層体を形成する場合、層間の密着性の観点から、加熱温度は30℃以上であることが好ましく、80℃以上であることがより好ましく、100℃以上であることが更に好ましく、120℃以上であることが特に好ましい。

上記加熱温度の上限は、350℃以下であることが好ましく、250℃以下であることがより好ましく、240℃以下であることが更に好ましい。

[0367] 加熱は段階的に行ってもよい。例として、25℃から120℃まで3℃/分で昇温し、120℃にて60分保持し、120℃から180℃まで2℃/分で昇温し、180℃にて120分保持する、といった工程を行ってもよい。

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

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

[0368] 加熱工程は、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを流す、減圧下で行う等により、低酸素濃度の雰囲気で行うことが特定樹脂の分解を防ぐ点で好ましい。酸素濃度は、50ppm（体積比）以下が好ましく、20ppm（体積比）以下がより好ましい。

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

[0369] <現像後露光工程>

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

すなわち、本発明の硬化物の製造方法は、現像工程により得られたパターンを露光する現像後露光工程を含んでもよい。本発明の硬化物の製造方法は、加熱工程及び現像後露光工程を含んでもよいし、加熱工程及び現像後露光工程の一方のみを含んでもよい。

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

現像後露光工程においては、現像工程において得られたパターンの少なく

とも一部が露光されればよいが、上記パターンの全部が露光されることが好ましい。

現像後露光工程における露光量は、感光性化合物が感度を有する波長における露光エネルギー換算で、 $50 \sim 20,000 \text{ mJ/cm}^2$ であることが好ましく、 $100 \sim 15,000 \text{ mJ/cm}^2$ であることがより好ましい。

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

#### [0370] <金属層形成工程>

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

すなわち、本発明の硬化物の製造方法は、現像工程により得られたパターン（加熱工程及び現像後露光工程少なくとも一方に供されたものが好ましい）上に金属層を形成する金属層形成工程を含むことが好ましい。

[0371] 金属層としては、特に限定なく、既存の金属種を使用することができ、銅、アルミニウム、ニッケル、バナジウム、チタン、クロム、コバルト、金、タングステン、錫、銀及びこれらの金属を含む合金が例示され、銅及びアルミニウムがより好ましく、銅が更に好ましい。

[0372] 金属層の形成方法は、特に限定なく、既存の方法を適用することができる。例えば、特開2007-157879号公報、特表2001-521288号公報、特開2004-214501号公報、特開2004-101850号公報、米国特許第7888181B2、米国特許第9177926B2に記載された方法を使用することができる。例えば、フォトリソグラフィ、PVD（物理蒸着法）、CVD（化学気相成長法）、リフトオフ、電解めっき、無電解めっき、エッチング、印刷、及びこれらを組み合わせた方法などが考えられる。より具体的には、スパッタリング、フォトリソグラフィ及びエッチングを組み合わせたパターニング方法、フォトリソグラフィと電解めっきを組み合わせたパターニング方法が挙げられる。めっきの好ましい態様

としては、硫酸銅やシアン化銅めっき液を用いた電解めっきが挙げられる。

[0373] 金属層の厚さとしては、最も厚肉の部分で、 $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0374] <用途>

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

[0375] また、本発明の硬化物の製造方法、又は、本発明の硬化物は、オフセット版面又はスクリーン版面などの版面の製造、成形部品のエッチングへの使用、エレクトロニクス、特に、マイクロエレクトロニクスにおける保護ラッカー及び誘電層の製造などにも用いることもできる。

[0376] （積層体、及び、積層体の製造方法）

本発明の積層体とは、本発明の硬化物からなる層を複数層有する構造体という。

本発明の積層体は、硬化物からなる層を2層以上含む積層体であり、3層以上積層した積層体としてもよい。

上記積層体に含まれる2層以上の上記硬化物からなる層のうち、少なくとも1つが本発明の硬化物からなる層であり、硬化物の収縮、又は、上記収縮に伴う硬化物の変形等を抑制する観点からは、上記積層体に含まれる全ての硬化物からなる層が本発明の硬化物からなる層であることも好ましい。

[0377] すなわち、本発明の積層体の製造方法は、本発明の硬化物の製造方法を含

むことが好ましく、本発明の硬化物の製造方法を複数回繰り返すことを含むことがより好ましい。

[0378] 本発明の積層体は、硬化物からなる層を2層以上含み、上記硬化物からなる層同士のいずれかの間に金属層を含む態様が好ましい。上記金属層は、上記金属層形成工程により形成されることが好ましい。

すなわち、本発明の積層体の製造方法は、複数回行われる硬化物の製造方法の間に、硬化物からなる層上に金属層を形成する金属層形成工程を更に含むことが好ましい。金属層形成工程の好ましい態様は上述の通りである。

上記積層体としては、例えば、第一の硬化物からなる層、金属層、第二の硬化物からなる層の3つの層がこの順に積層された層構造を少なくとも含む積層体が好ましいものとして挙げられる。

上記第一の硬化物からなる層及び上記第二の硬化物からなる層は、いずれも本発明の硬化物からなる層であることが好ましい。上記第一の硬化物からなる層の形成に用いられる本発明の樹脂組成物と、上記第二の硬化物からなる層の形成に用いられる本発明の樹脂組成物とは、組成が同一の組成物であってもよいし、組成が異なる組成物であってもよい。本発明の積層体における金属層は、再配線層などの金属配線として好ましく用いられる。

[0379] <積層工程>

本発明の積層体の製造方法は、積層工程を含むことが好ましい。

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

[0380] 積層工程後、更に積層工程を行う場合には、上記露光工程後、上記加熱工

程の後、又は、上記金属層形成工程後に、更に、表面活性化処理工程を行ってもよい。表面活性化処理としては、プラズマ処理が例示される。表面活性化処理の詳細については後述する。

[0381] 上記積層工程は、2～20回行うことが好ましく、2～9回行うことがより好ましい。

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

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

[0382] 本発明では特に、金属層を設けた後、更に、上記金属層を覆うように、上記本発明の樹脂組成物の硬化物（樹脂層）を形成する態様が好ましい。具体的には、（a）膜形成工程、（b）露光工程、（c）現像工程、（d）加熱工程及び現像後露光工程の少なくとも一方（e）金属層形成工程、の順序で繰り返す態様、又は、（a）膜形成工程、（d）加熱工程及び現像後露光工程の少なくとも一方、（e）金属層形成工程の順序で繰り返す態様が挙げられる。本発明の樹脂組成物層（樹脂層）を積層する積層工程と、金属層形成工程を交互に行うことにより、本発明の樹脂組成物層（樹脂層）と金属層を交互に積層することができる。

[0383] （表面活性化処理工程）

本発明の積層体の製造方法は、上記金属層および樹脂組成物層の少なくとも一部を表面活性化処理する、表面活性化処理工程を含むことが好ましい。

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

表面活性化処理は、金属層の少なくとも一部のみに行ってもよいし、露光後の樹脂組成物層の少なくとも一部のみに行ってもよいし、金属層および露

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

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

表面活性化処理としては、具体的には、各種原料ガス（酸素、水素、アルゴン、窒素、窒素／水素混合ガス、アルゴン／酸素混合ガスなど）のプラズマ処理、コロナ放電処理、 $\text{CF}_4/\text{O}_2$ 、 $\text{NF}_3/\text{O}_2$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{NF}_3/\text{O}_2$ によるエッチング処理、紫外線（UV）オゾン法による表面処理、塩酸水溶液に浸漬して酸化皮膜を除去した後にアミノ基とチオール基を少なくとも一種有する化合物を含む有機表面処理剤への浸漬処理、ブラシを用いた機械的な粗面化処理から選択され、プラズマ処理が好ましく、特に原料ガスに酸素を用いた酸素プラズマ処理が好ましい。コロナ放電処理の場合、エネルギーは、 $500 \sim 200,000 \text{ J/m}^2$ が好ましく、 $1000 \sim 100,000 \text{ J/m}^2$ がより好ましく、 $10,000 \sim 50,000 \text{ J/m}^2$ が最も好ましい。

[0384] （半導体デバイス及びその製造方法）

本発明は、本発明の硬化物、又は、本発明の積層体を含む半導体デバイスも開示する。

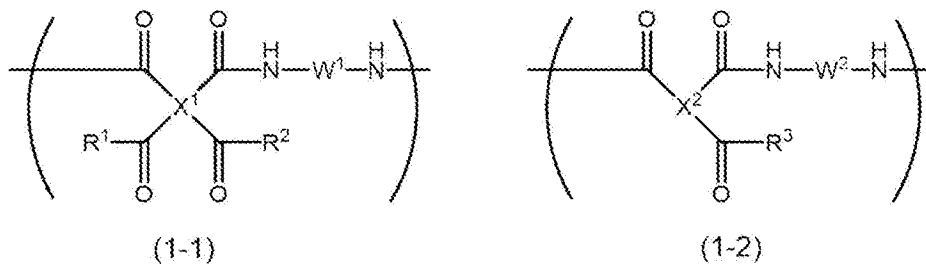
また、本発明は、本発明の硬化物の製造方法、又は、本発明の積層体の製造方法を含む半導体デバイスの製造方法も開示する。本発明の樹脂組成物を

再配線層用層間絶縁膜の形成に用いた半導体デバイスの具体例としては、特開2016-027357号公報の段落0213～0218の記載及び図1の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0385] (樹脂)

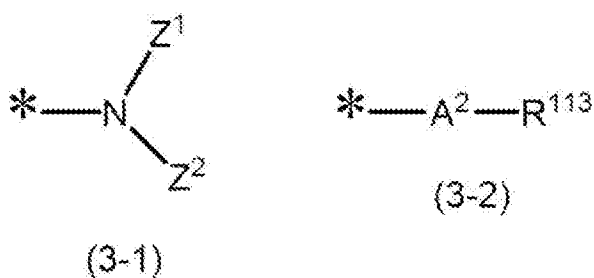
本発明の樹脂は、下記式(1-1)で表される繰返し単位及び式(1-2)で表される繰返し単位の少なくとも一方を有する。

[化61]



式(1-1)又は式(1-2)中、 $W^1$ は、2価の有機基を表し、 $X^1$ は、4価の有機基を表し、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、下記式(3-1)で表される基、又は、式(3-2)で表される基を表し、 $W^2$ は2価の有機基を表し、 $X^2$ は3価の有機基を表し、樹脂は、式(1-1)で表される繰返し単位であって $R^1$ 及び $R^2$ の少なくとも一方が式(3-1)で表される基である繰返し単位、並びに、式(1-2)で表される繰返し単位であって $R^3$ が式(3-1)で表される基である繰返し単位よりなる群から選ばれた少なくとも1種の繰返し単位を含む。

[化62]



式(3-1)、式(3-2)中、 $Z^1$ 及び $Z^2$ は、それぞれ独立に有機基を表し、 $Z^1$ と $Z^2$ は結合して環構造を形成していても良く、 $A^2$ は酸素原子又は $-NH-$ を表し、 $R^{113}$ は、水素原子又は一価の有機基を表し、 $*$ は他の

構造との結合部位を表す。

本発明の樹脂の好ましい態様は、上述の本発明の樹脂組成物に含まれる特定樹脂の好ましい態様と同様である。

## 実施例

[0386] 以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。「部」、「%」は特に述べない限り、質量基準である。

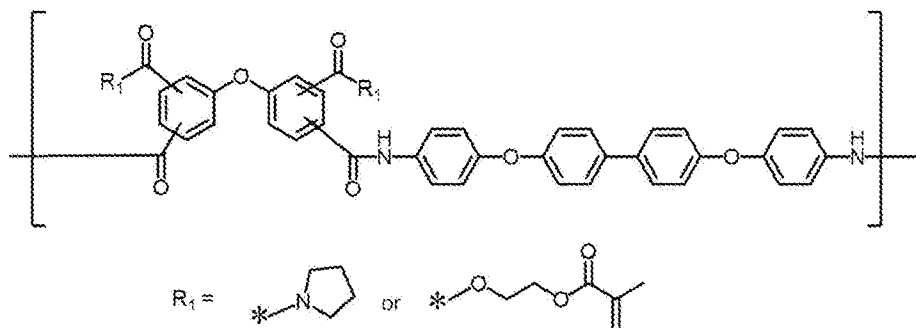
[0387] <ポリイミド前駆体樹脂（S A - 1）の合成>

19.1 g（61.2ミリモル）の4,4'-オキシジフタル酸二無水物と、12.3 g（94ミリモル）の2-ヒドロキシエチルメタクリレートと、0.05 gのヒドロキノンと、21.5 g（272ミリモル）のピリジンと、80 gのダイグライムとを混合し、25℃で攪拌した。続いて、2.18 g（30.6ミリモル）のピロリジンを10 gのダイグライムに溶解し30分かけて滴下したあと、60℃の温度で4時間攪拌し、25℃まで冷却した。続いて、上記反応液を-10℃まで冷却した後、塩化チオニル 15.3 g（127ミリモル）を90分かけて滴下し、2時間攪拌した。続いて、4,4'-ビス（4-アミノフェノキシ）ビフェニル 18.8 g（51ミリモル）をNMP 100 mL中に溶解させたものを、1時間かけて滴下したあと、2時間攪拌した。続いて、エタノール 9.0 g（195ミリモル）を加え、混合物を2時間攪拌し、4リットルの水の中でポリイミド前駆体樹脂を沈殿させ、水-ポリイミド前駆体樹脂混合物を500 rpmの速度で15分間攪拌した。ポリイミド前駆体樹脂を濾過して取得し、4リットルの水の中で再度30分間攪拌し再び濾過した。次いで、得られたポリイミド前駆体樹脂を減圧下、45℃で2日間乾燥しポリイミド前駆体（S A - 1）を得た。得られたポリイミド前駆体S A - 1の重量平均分子量（Mw）は23,100、数平均分子量（Mn）は8,900であった。

SA-1の構造は下記式(SA-1)により表される構造であると推測される。

[化63]

(SA-1)



[0388] <ポリイミド前駆体樹脂(SA-2～SA-5)の合成>

アミン(SA-1の合成におけるピロリジン)及びアルコール(SA-1の合成における2-ヒドロキシエチルメタクリレート)の種類並びにこれらのモル比を下記表に記載のように変更し、カルボン酸無水物(SA-1の合成における4,4'-オキシジフタル酸二無水物)及びジアミン(SA-1の合成における4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル)を適宜変更した以外は、SA-1と同様の方法で、SA-2～SA-5を合成した。

これらの樹脂の重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)はそれぞれ、下記表のMw、Mnの欄に記載した。

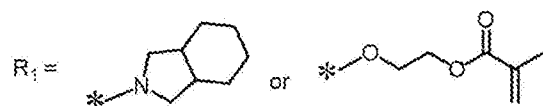
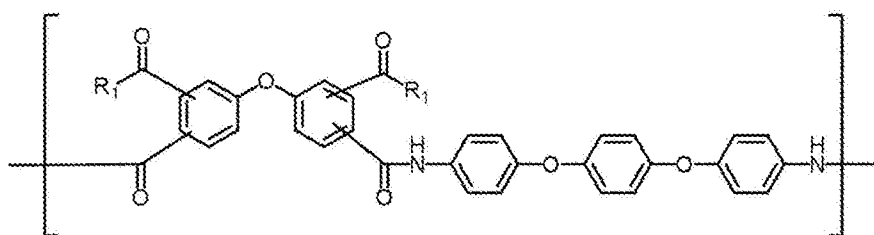
SA-2～SA-5の構造は、それぞれ、下記式(SA-2)～(SA-5)により表される構造であると推測される。下記式中、繰返し単位を表す括弧の添え字は各繰返し単位のモル比を表す。

[0389] [表1]

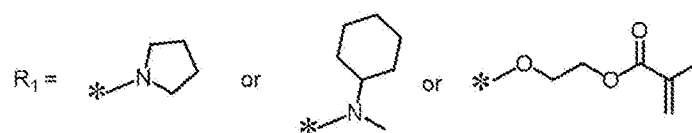
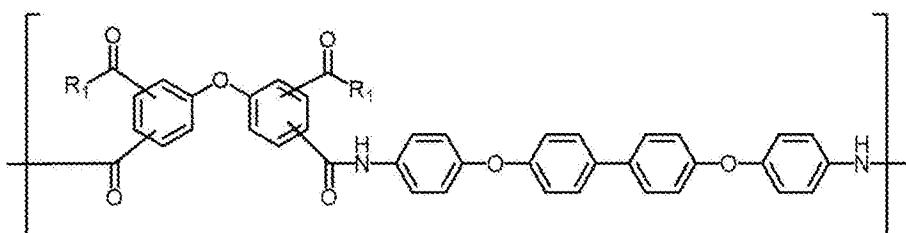
| 樹脂名  | 使用したアミン                           | 使用したアルコール        | アミン/アルコール<br>モル比 | Mw    | Mn    |
|------|-----------------------------------|------------------|------------------|-------|-------|
| SA-2 | cis-オクタヒドロイソフタル酸二無水物              | メタクリル酸2-ヒドロキシエチル | 10/90            | 25200 | 11000 |
| SA-3 | ピロリジン/メチルシクロヘキシルアミン<br>=80/20mol% | メタクリル酸2-ヒドロキシエチル | 50/50            | 19500 | 7900  |
| SA-4 | ピロリジン                             | メタクリル酸2-ヒドロキシエチル | 30/70            | 20500 | 8400  |
| SA-5 | ピロリジン                             | メタクリル酸2-ヒドロキシエチル | 25/75            | 22000 | 8900  |

[化64]

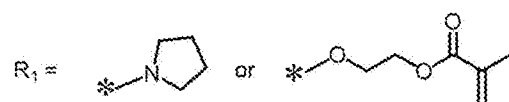
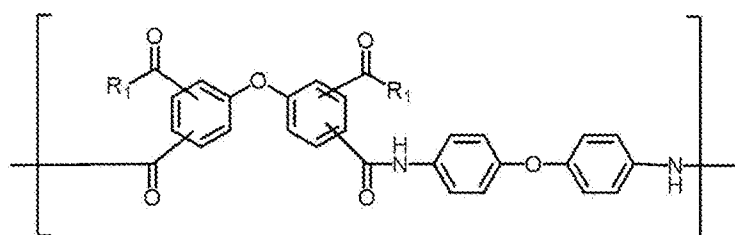
(SA-2)



(SA-3)

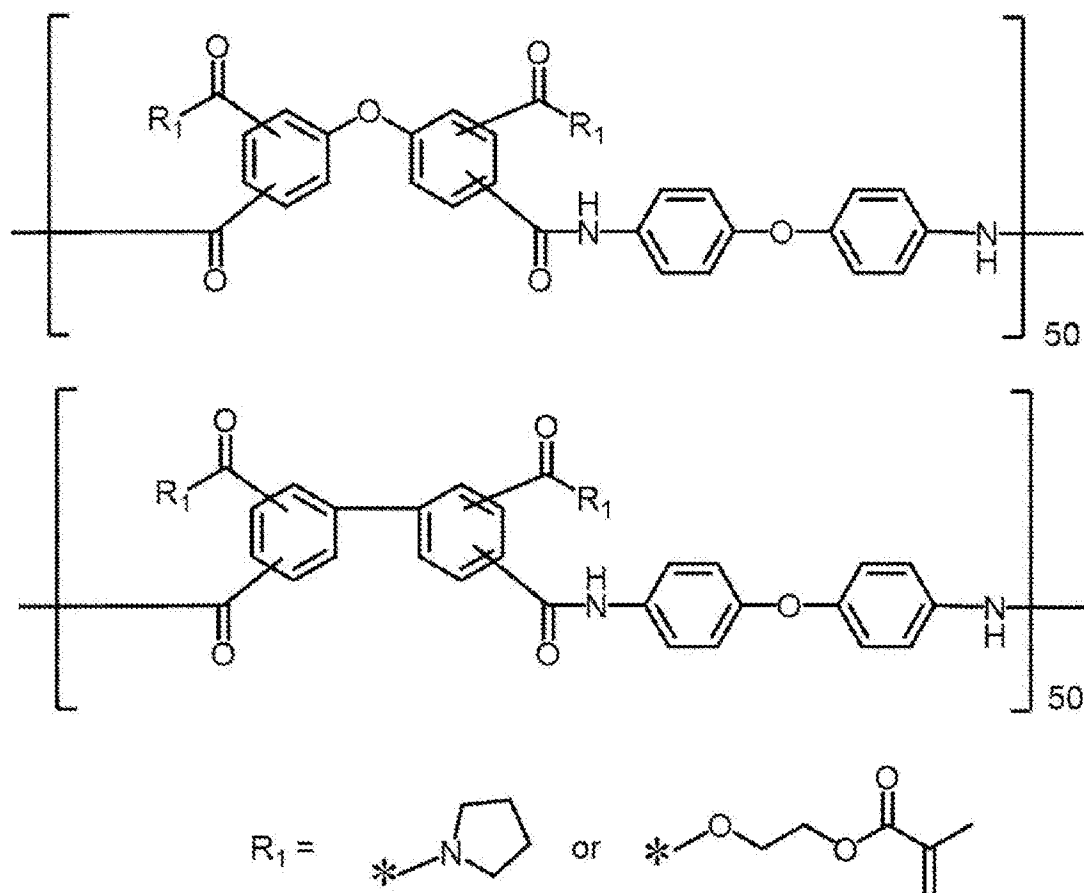


(SA-4)



[化65]

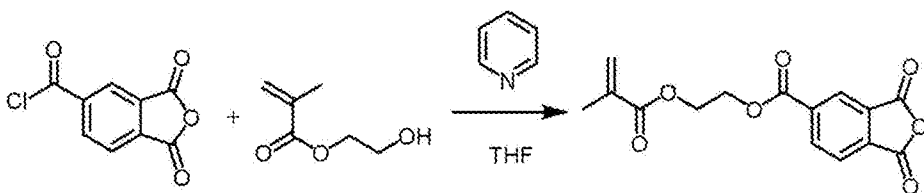
(SA-5)



## [0390] &lt;CSAH-1の合成&gt;

攪拌機、コンデンサーを取りつけたフラスコに、無水トリメリット酸クロリド（東京化成工業（株）製）22.1g（105ミリモル）、ピリジン（東京化成工業（株）製）8.70gをテトラヒドロフラン150mLに溶解し、0～10℃以下に冷却した。次いで、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル（東京化成工業（株）製）13.0g（100ミリモル）を1時間かけて滴下し、0～10℃で1時間攪拌した後、25℃に昇温し、3時間攪拌した。続いて、反応液を酢酸エチル700mLで希釈し、分液ロートに移した。続いて、これを水200mL、飽和重曹水300mL、希塩酸300mL、飽和食塩水300mLの順で洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過した後、エバポレーターで上記有機溶媒を除去し、CSAH-1を25g得た。CSAH-1である事は<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから確認した。

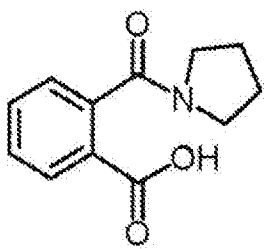
[化66]



[0391] &lt;CSA-1の合成&gt;

攪拌機、コンデンサーを取りつけたフラスコに、無水フタル酸（東京化成工業（株）製）20.0g（135ミリモル）、を酢酸エチル200mLに溶解し、0～10℃以下に冷却した。次いで、ピロリジン（東京化成工業（株）製）8.64g（122ミリモル）を1時間かけて滴下し、0～10℃で1時間攪拌した後、25℃に昇温し、3時間攪拌した。続いて、析出した結晶をろ過し、酢酸エチル100mLで洗浄し、これをろ過した。これを25℃で24時間乾燥し、CSA-1を19g得た。CSA-1である事は<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから確認した。

[化67]

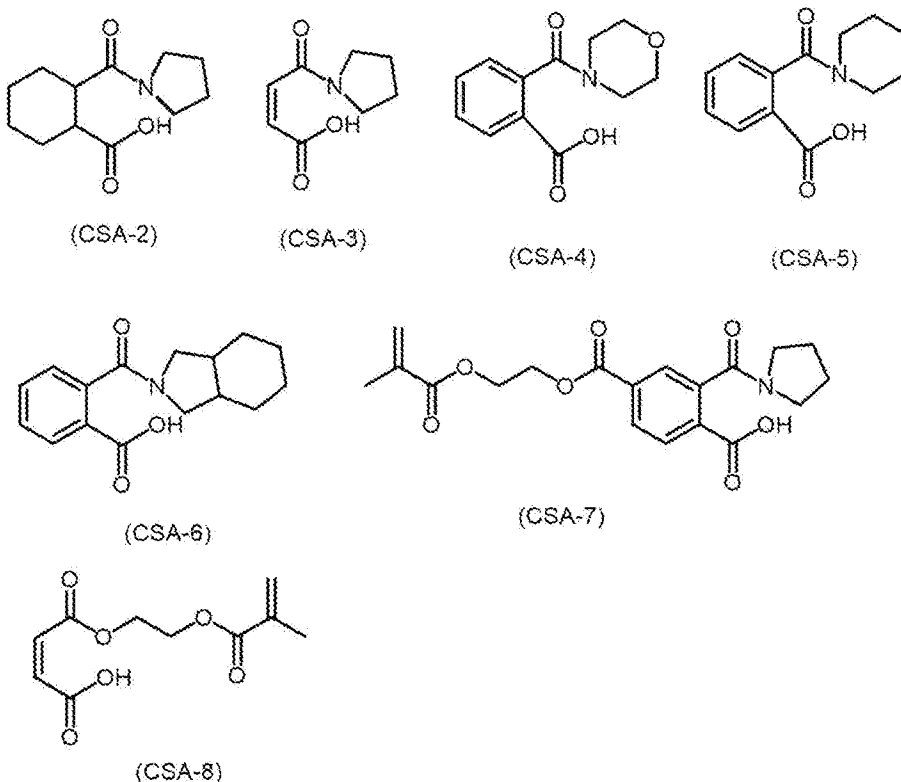


(CSA-1)

[0392] &lt;CSA-2～CSA-8の合成&gt;

原料を適宜変更した以外は、上記CSA-1の合成と同様の方法により、CSA-2～CSA-8を合成した。

[化68]

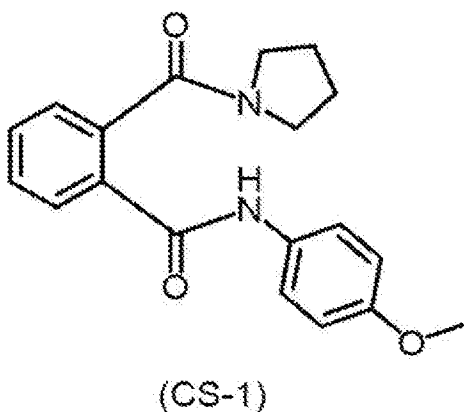


## [0393] ＜CS－１の合成＞

攪拌機、コンデンサーを取りつけたフラスコに、上記で合成したCSA－１を11.0g（50ミリモル）、4－メトキシアニリン（東京化成工業（株）製）6.16g（50ミリモル）、4－ジメチルアミノピリジン（東京化成工業（株）製）7.41g（60ミリモル）、テトラヒドロフラン100gを添加し、0～10℃以下に冷却した。次いで、1－（3－ジメチルアミノプロピル）－3－エチルカルボジイミド塩酸塩（東京化成工業（株）製）11.5g（60ミリモル）を添加し、0～10℃で1時間攪拌した後、25℃に昇温し、3時間攪拌した。続いて、上記反応液を酢酸エチル500mLにあけ、分液ロートに移し、水300mL、飽和重曹水300mL、1N塩酸水300mLの順で洗浄し、硫酸マグネシウムを用いて乾燥した後、エバポレーターで、酢酸エチルを除去した。これに、テトラヒドロフラン70gを加え、溶解した後、ヘキサン700gに晶析し、30分攪拌し、ろ過した。これを25℃で24時間乾燥し、CS－１を19g得た。CS－１

である事は $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから確認した。

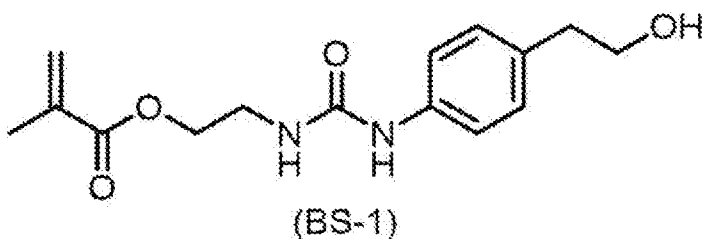
[化69]



[0394] <BS-1の合成>

攪拌機、コンデンサーを取りつけたフラスコ中で、2-(4-アミノフェニル)エチルアルコール（東京化成工業（株）製）27.44g（200ミリモル）、p-メトキシフェノール（東京化成工業（株）製）0.03gをテトラヒドロフラン250mLに溶解し、0℃に冷却した。次いで、カレンズMOI（昭和電工（株）製）29.48g（190ミリモル）を1時間かけて滴下し、0℃～10℃で1時間攪拌した後、25℃に昇温し、2時間攪拌した。続いて、これを酢酸エチル800mL／ヘキサン200mLの溶液に晶析し、ろ過した。続いてろ物を酢酸エチル500mLで1時間攪拌し、ろ過した。これを45℃で24時間乾燥し、BS-1を45g得た。BS-1である事は $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから確認した。

[化70]

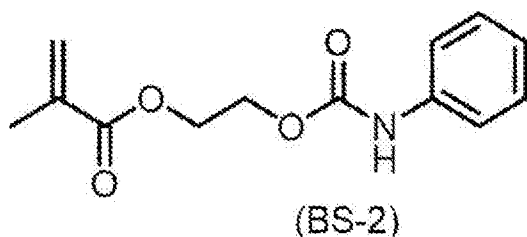


[0395] <BS-2の合成>

攪拌機、コンデンサーを取りつけたフラスコにメタクリル酸2-ヒドロキシエチル（東京化成工業（株）製）13.0g（100ミリモル）、p-メ

トキシフェノール（東京化成工業（株）製）0.001 g、ネオスタンU-600（日東化成株式会社製）0.01 gをテトラヒドロフラン60 mLに溶解し、25℃で攪拌した。次いで、イソシアン酸フェニル（東京化成工業（株）製）11.9 g（100ミリモル）を1時間かけて滴下した後、50℃に昇温し、4時間攪拌した。続いて、これを酢酸エチル800 mLに溶解し、分液ロートに移した。続いて、希塩酸、重曹、飽和食塩水の順で洗浄し、エバポレーターで溶媒を除去し、BS-2を18 g得た。BS-2である事は<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから確認した。

[化71]



[0396] <SA-6の合成>

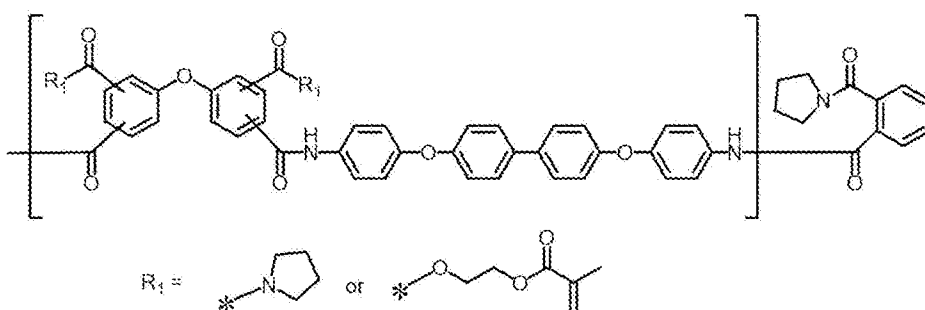
19.1 g（61.2ミリモル）の4,4'-オキシジフタル酸二無水物と、13.9 g（105ミリモル）の2-ヒドロキシエチルメタクリレートと、0.05 gのヒドロキノンと、21.5 g（272ミリモル）のピリジンと、80 gのダイグライムとを混合し、25℃で攪拌した。続いて、1.31 g（18.4ミリモル）のピロリジンを10 gのダイグライムに溶解し30分かけて滴下したあと、60℃の温度で4時間攪拌し、25℃まで冷却した。続いて、CSA-1を2.42 g添加し、上記反応液を-10℃まで冷却した後、塩化チオニル 18.1 g（150ミリモル）を90分かけて滴下し、2時間攪拌した。続いて、4,4'-ビス（4-アミノフェノキシ）ビフェニル22.4 g（60.6ミリモル）をNMP 100 mL中に溶解させたものを、1時間かけて滴下したあと、3時間攪拌した。続いて、テトラヒドロフラン100 mLを加え、4リットルの水の中でポリイミド前駆体樹脂を沈殿させ、水-ポリイミド前駆体樹脂混合物を500 rpmの速度で15分間攪拌した。ポリイミド前駆体樹脂を濾過して取得し、4リット

ルの水の中で再度30分間攪拌し再び濾過し、得られたポリイミド前駆体樹脂を減圧下、45℃で24時間乾燥した。続いて、乾燥したポリイミド前駆体樹脂をテトラヒドロフラン300mLに溶解し、イオン交換樹脂50gを加え、6時間攪拌した後、4リットルの水の中でポリイミド前駆体樹脂を沈殿させ、水-ポリイミド前駆体樹脂混合物を500rpmの速度で15分間攪拌した。ポリイミド前駆体樹脂を濾過して取得し、45℃で2日間乾燥し、ポリイミド前駆体(SA-6)を得た。得られたポリイミド前駆体SA-6の重量平均分子量は19700、数平均分子量は7,900であった。

SA-6の構造は下記式(SA-6)により表される構造であると推測される。

[化72]

(SA-6)



[0397] <ポリイミド前駆体樹脂(SA-7～SA-12)の合成>

アミン(SA-6の合成におけるピロリジン)及びアルコール(SA-6の合成における2-ヒドロキシエチルメタクリレート)の種類、これらのモル比並びに末端封止剤(SA-6の合成におけるCSA-1)を下記表に記載のように変更し、カルボン酸無水物(SA-6の合成における4,4'-オキシジフタル酸二無水物)及びジアミン(4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル)を適宜変更した以外は、SA-6と同様の方法で、SA-7～SA-12を合成した。

これらの樹脂の重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)はそれぞれ、下記表のMw、Mnの欄に記載した。

SA-7～SA-12の構造は、それぞれ、下記式(SA-7)～(SA-

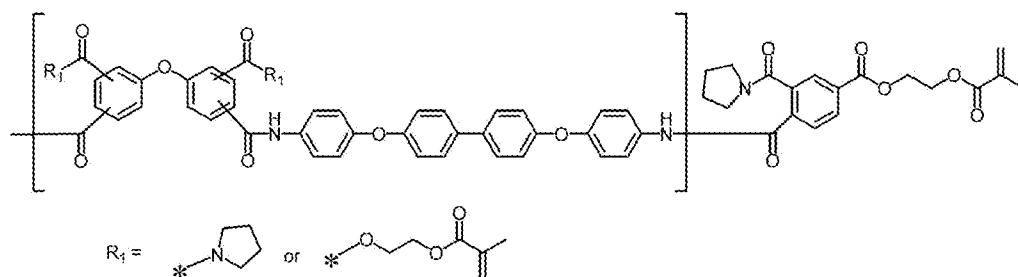
12) により表される構造であると推測される。

[0398] [表2]

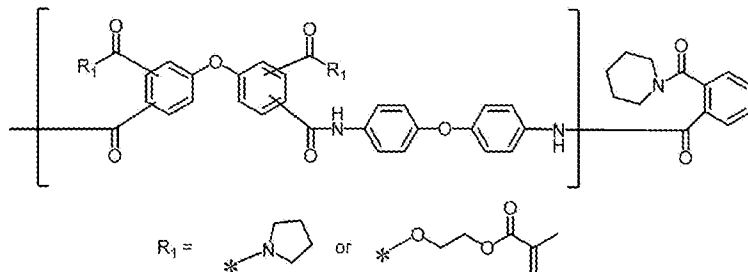
| 樹脂名   | 使用したアミン       | 使用したアルコール        | アミン/アルコール<br>モル比 | 末端<br>封止剤 | Mw    | Mn    |
|-------|---------------|------------------|------------------|-----------|-------|-------|
| SA-7  | ピロリジン         | メタクリル酸2-ヒドロキシエチル | 10/90            | CSA-7     | 16900 | 6500  |
| SA-8  | ピロリジン         | メタクリル酸2-ヒドロキシエチル | 0.5/99.5         | CSA-5     | 18900 | 7200  |
| SA-9  | 3,5-ジメチルピロリジン | メタクリル酸2-ヒドロキシエチル | 30/70            | CSA-1     | 21800 | 8600  |
| SA-10 | モルホリン         | メタクリル酸2-ヒドロキシエチル | 25/75            | CSA-1     | 20000 | 8100  |
| SA-11 | ピロリジン         | グリセロールシメタクリレート   | 25/75            | CSA-2     | 26400 | 9800  |
| SA-12 | ピロリジン         | BS-1             | 25/75            | CSA-6     | 35200 | 12600 |

[0399] [化73]

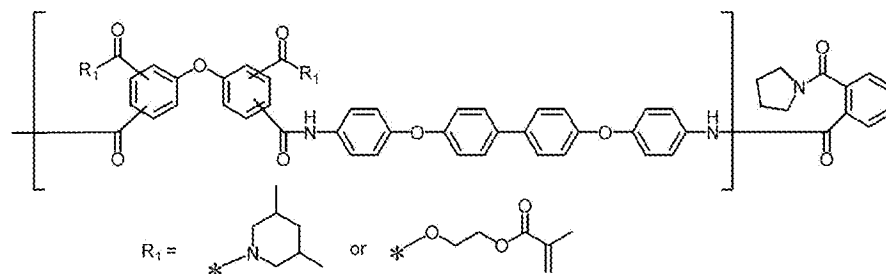
(SA-7)



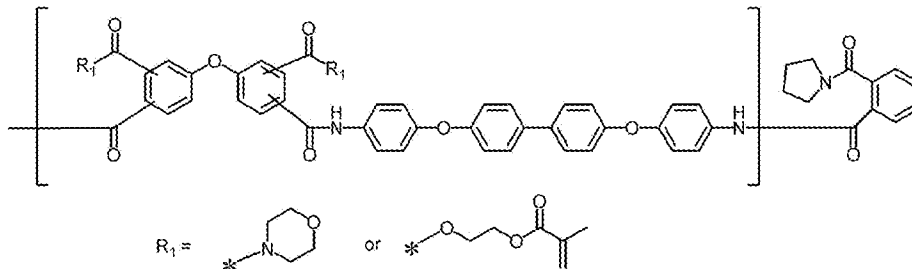
(SA-8)



(SA-9)

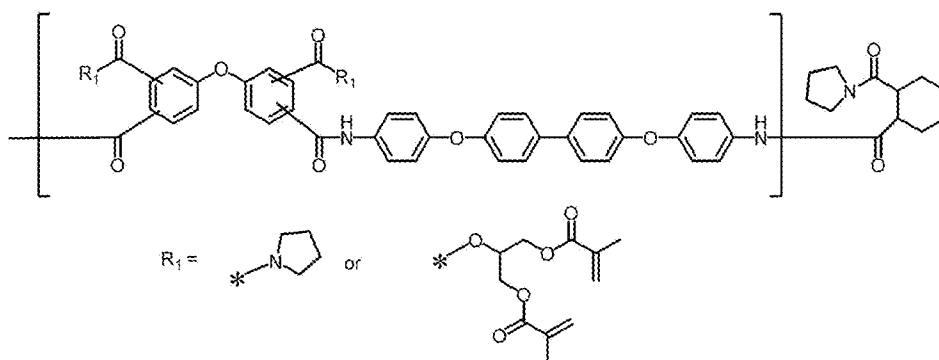


(SA-10)

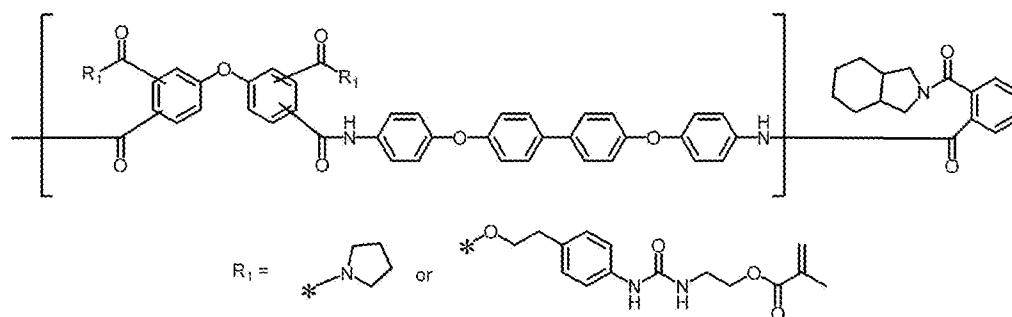


## [化74]

(SA-11)



(SA-12)



## [0400] &lt;SA-13の合成&gt;

4, 4'-オキシジフタル酸二無水物 (ODPA) 15.1 g をセパラブルフラスコに入れ、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 97.6 g、ピロリジン 17.8 g 及び γ-ブチロラクトン 400 ml を加えた。室温下で攪拌しながら、ピリジン 79.1 g を加えることにより、反応混合物を得た。反応による発熱の終了後、室温まで放冷し、更に 16 時間静置した。

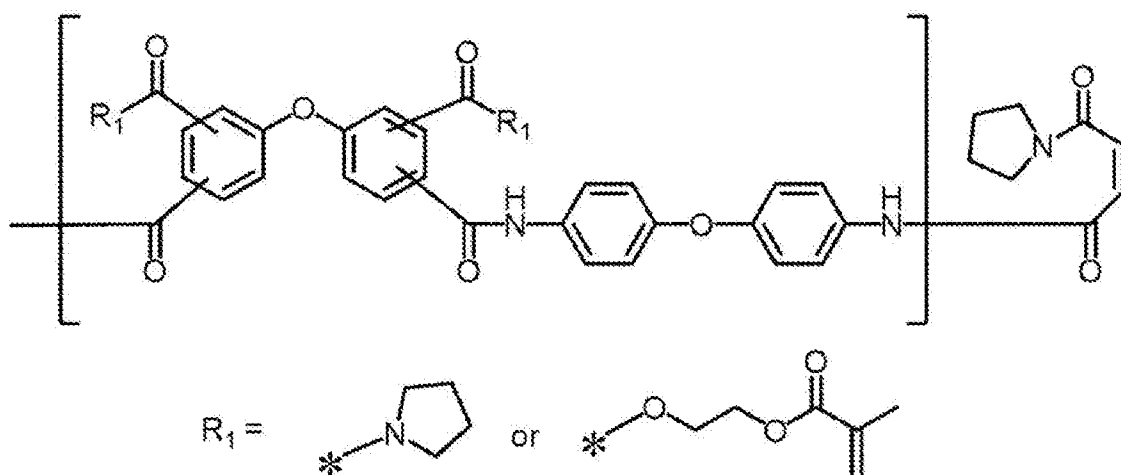
次に、氷冷下において、CSA-3 を 15.2 g 反応液に添加した後、反応混合物に、ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) 24.3 g を γ-ブチロラクトン 180 ml に溶解した溶液を、攪拌しながら 40 分かけて加えた。続いて、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 99.1 g を γ-ブチロラクトン 350 ml に懸濁した懸濁液を、攪拌しながら 60 分かけて加えた。更に室温で 2 時間攪拌した後、エチルアルコール 30 ml を加えて 1 時間攪拌した。その後、γ-ブチロラクトン 400 ml を加えた。反応混合物に生じた沈殿物を、ろ過により取得し、反応液を得た。

得られた反応液を３リットルのエチルアルコールに加えて、粗ポリマーからなる沈殿物を生成した。生成した粗ポリマーを濾取し、テトラヒドロフラン１．５リットルに溶解して粗ポリマー溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液を２８リットルの水に滴下してポリマーを沈殿させ、得られた沈殿物を濾取した後に真空乾燥することにより、粉末状のポリマーＳＡ－１３を得た。このポリマーＳＡ－１３の重量平均分子量（ $M_w$ ）を測定したところ、２０，１００、数平均分子量（ $M_n$ ）は、８，０００であった。

ＳＡ－１３の構造は下記式（ＳＡ－１３）により表される構造であると推測される。

[化75]

(SA-13)



#### [0401] ＜ＳＡ－１４の合成＞

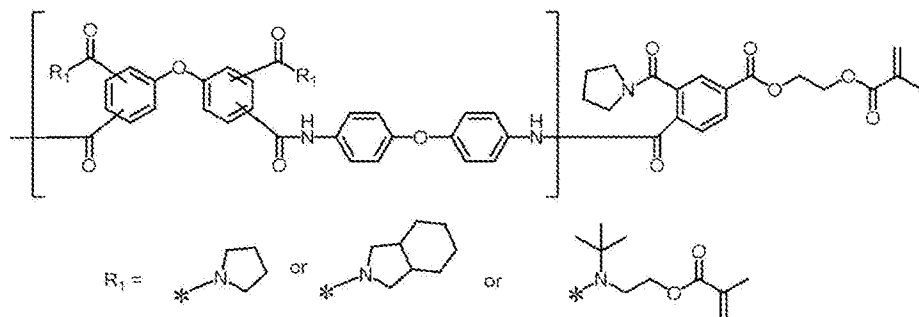
１９．１ｇ（６１．２ミリモル）の４，４′－オキシジフタル酸二無水物と、０．０５ｇのハイドロキノンと、２１．５ｇ（２７２ミリモル）のピリジンと、８０ｇのダイグライムとを混合し、２５℃で攪拌した。続いて、２．４５ｇ（４０ミリモル）のピロリジン、５．０１ｇ（４０ミリモル）のcis-オクタヒドロイソインドール、７．９７（４３ミリモル）のメタクリル酸２－（tert-ブチルアミノ）エチルを２０ｇのダイグライムに溶解し、１時間かけて滴下したあと、６０℃の温度で４時間攪拌し、２５℃まで冷却した。続いて、CSA－７を２．５２ｇ添加し、上記反応液を－１０℃

まで冷却した後、塩化チオニル 15.5 g (129ミリモル) を90分かけて滴下し、2時間攪拌した。続いて、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル12.1 g (60.6ミリモル) をNMP 100 mL中に溶解させたものを、1時間かけて滴下したあと、3時間攪拌した。続いて、テトラヒドロフラン100 mLを加え、4リットルの水の中でポリイミド前駆体樹脂を沈殿させ、水-ポリイミド前駆体樹脂混合物を500 rpmの速度で15分間攪拌した。ポリイミド前駆体樹脂を濾過して取得し、4リットルの水の中で再度30分間攪拌し再び濾過し、得られたポリイミド前駆体樹脂を減圧下、45℃で24時間乾燥した。続いて、乾燥したポリイミド前駆体樹脂をテトラヒドロフラン300 mLに溶解し、イオン交換樹脂50 gを加え、6時間攪拌した後、4リットルの水の中でポリイミド前駆体樹脂を沈殿させ、水-ポリイミド前駆体樹脂混合物を500 rpmの速度で15分間攪拌した。ポリイミド前駆体樹脂を濾過して取得し、45℃で2日間乾燥し、ポリイミド前駆体(SA-14)を得た。得られたポリイミド前駆体SA-14の重量平均分子量は22000、数平均分子量は8,600であった。

SA-14の構造は下記式(SA-14)により表される構造であると推測される。

[化76]

{SA-14}



[0402] <SA-15～SA-18の合成>

アミン(SA-14の合成におけるピロリジン、cis-オクタヒドロイソインドール、メタクリル酸2-(tert-ブチルアミノ)エチル)及びアルコールの種類、これらのモル比並びに末端封止剤(SA-6の合成にお

けるCSA-7)を下記表に記載のように変更し、カルボン酸無水物(SA-14の合成における4,4'-オキシジフタル酸二無水物)及びジアミン(4,4'-ジアミノジフェニルエーテル)を適宜変更した以外は、SA-14と同様の方法で、SA-15~SA-18を合成した。

これらの樹脂の重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)はそれぞれ、下記表のMw、Mnの欄に記載した。

SA-15~SA-18の構造は、それぞれ、下記式(SA-15)~(SA-18)により表される構造であると推測される。

[0403] [表3]

| 樹脂名   | 使用したアミン又は使用したアルコール |                          |                          | A/B/C<br>(モル比) | 末端<br>封止剤 | Mw    | Mn   |
|-------|--------------------|--------------------------|--------------------------|----------------|-----------|-------|------|
|       | A                  | B                        | C                        |                |           |       |      |
| SA-15 | ビロリジン              | cis-オクタジドロイソインドール        | メタクリル酸2-(tert-ブチルアミノ)エチル | 30/20/50       | CSA-7     | 16900 | 6500 |
| SA-16 | ビロリジン              | メタクリル酸2-(tert-ブチルアミノ)エチル | —                        | 30/70          | CSA-4     | 18900 | 7200 |
| SA-17 | ビロリジン              | —                        | —                        | 100            | CSA-1     | 21800 | 8600 |
| SA-18 | ビロリジン              | メタクリル酸2-ヒドロキシエチル         | —                        | 45/55          | CSA-1     | 20000 | 8100 |

[0404]



－１）で表される基、及び、式（３－２）で表される基の総モル量に対する、式（３－１）で表される基の総モル量の割合（％）を示している。

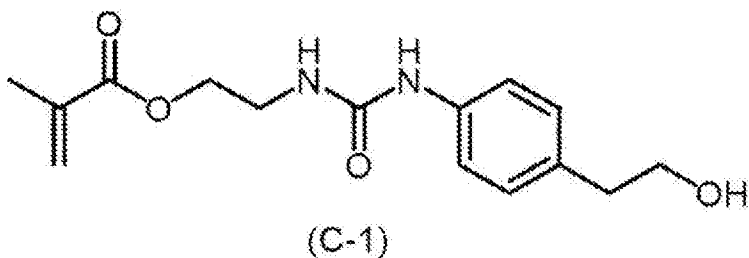
[0406] [表4]

| 樹脂名   | 式(3-1)で表される基の<br>総モル量の割合 | 式(3-2)で表される基の<br>総モル量の割合 | 割合1 |
|-------|--------------------------|--------------------------|-----|
| SA-1  | 15                       | 85                       | 15  |
| SA-2  | 10                       | 90                       | 10  |
| SA-3  | 50                       | 50                       | 50  |
| SA-4  | 30                       | 70                       | 30  |
| SA-5  | 25                       | 75                       | 25  |
| SA-6  | 15                       | 85                       | 15  |
| SA-7  | 10                       | 90                       | 10  |
| SA-8  | 0.5                      | 99.5                     | 0.5 |
| SA-9  | 30                       | 70                       | 30  |
| SA-10 | 25                       | 75                       | 25  |
| SA-11 | 25                       | 75                       | 25  |
| SA-12 | 25                       | 75                       | 25  |
| SA-13 | 25                       | 75                       | 25  |
| SA-14 | 100                      | 0                        | 100 |
| SA-15 | 100                      | 0                        | 100 |
| SA-16 | 100                      | 0                        | 100 |
| SA-17 | 100                      | 0                        | 100 |
| SA-18 | 45                       | 55                       | 45  |

[0407] &lt; C-1 の合成 &gt;

攪拌機、コンデンサーを取りつけたフラスコ中で、2-（4-アミノフェニル）エチルアルコール（東京化成工業（株）製）27.44g（200ミリモル）、p-メトキシフェノール（東京化成工業（株）製）0.03gをテトラヒドロフラン250mLに溶解し、0℃に冷却した。次いで、カルンズMOI（昭和電工（株）製）29.48g（190ミリモル）を1時間かけて滴下し、0℃～10℃で1時間攪拌した後、25℃に昇温し、2時間攪拌した。続いて、これを酢酸エチル800mL／ヘキサン200mLの溶液に晶析し、ろ過した。続いてろ物を酢酸エチル500mLで1時間攪拌し、ろ過した。これを45℃で24時間乾燥し、C-1を45g得た。C-1である事は<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから確認した。

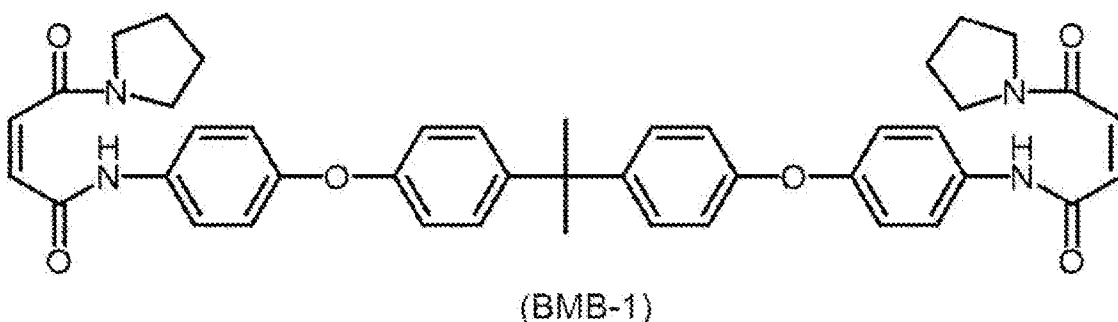
[化78]



[0408] &lt;BMB-1の合成&gt;

攪拌機、コンデンサーを取りつけたフラスコに、上記で合成したCSA-3を8.88g(52.5ミリモル)、2,2-ビス[4-(4-アミノドフェノキシ)フェニル]プロパン10.26g(25ミリモル)、4-ジメチルアミノピリジン1.22g(10ミリモル)、1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩10.54g(55ミリモル)、テトラヒドロフラン60gを添加し、25℃で6時間攪拌した。続いて、この反応液を酢酸エチル500mLで希釈しながら分液ロートに移し、水300mL、希塩酸300mL、飽和重曹水300mL、飽和食塩水300mLの順で洗浄し、硫酸マグネシウム50gで乾燥した。これをろ紙でろ過した後、エバポレーターで溶媒を除き、BMB-1を11g得た。BMB-1である事は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから確認した。

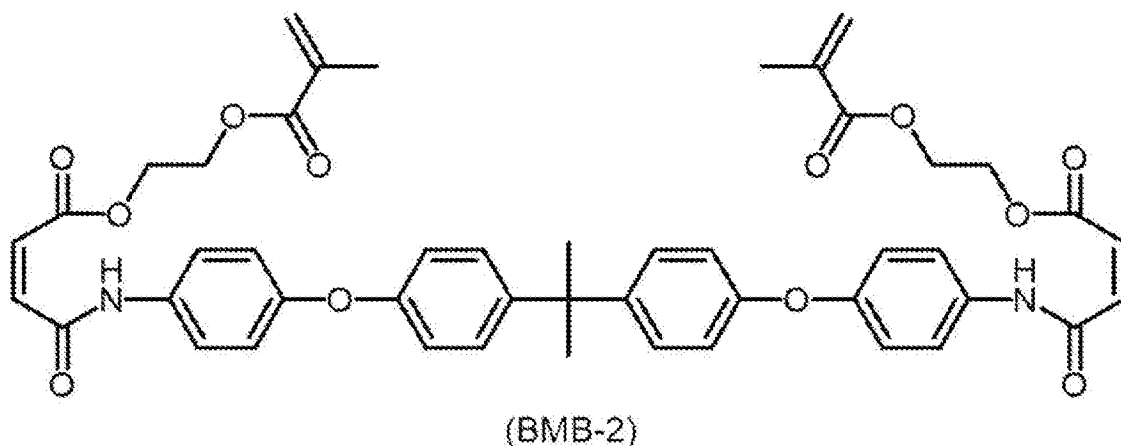
[化79]



[0409] &lt;BMB-2の合成&gt;

BMB-1のCSA-1をCSA-8に変更した以外は、BMB-1と同様の方法で合成した。

[化80]



## [0410] &lt;比較例Cmp-1の合成&gt;

〔Cmp-1：4，4′-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、及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートからのポリイミド前駆体（Cmp-1：ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体）の合成〕

4，4′-オキシジフタル酸二無水物（ODPA）155.1gをセパブルフラスコに入れ、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）134.0g及びγ-ブチロラクトン400mlを加えた。室温下で撹拌しながら、ピリジン79.1gを加えることにより、反応混合物を得た。反応による発熱の終了後、室温まで放冷し、更に16時間静置した。

次に、氷冷下において、反応混合物に、ジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC）206.3gをγ-ブチロラクトン180mlに溶解した溶液を、撹拌しながら40分かけて加えた。続いて、4，4′-ジアミノジフェニルエーテル93.0gをγ-ブチロラクトン350mlに懸濁した懸濁液を、撹拌しながら60分かけて加えた。更に室温で2時間撹拌した後、エチルアルコール30mlを加えて1時間撹拌した。その後、γ-ブチロラクトン400mlを加えた。反応混合物に生じた沈殿物を、ろ過により取得し、反応液を得た。

得られた反応液を3リットルのエチルアルコールに加えて、粗ポリマーからなる沈殿物を生成した。生成した粗ポリマーを濾取し、テトラヒドロフラ

ン 1. 5 リットルに溶解して粗ポリマー溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液を 28 リットルの水に滴下してポリマーを沈殿させ、得られた沈殿物を濾取した後に真空乾燥することにより、粉末状のポリマー C m p - 1 を得た。このポリマー C m p - 1 の重量平均分子量 (Mw) を測定したところ、24, 000 であった。

[0411] <実施例及び比較例>

各実施例において、それぞれ、下記表に記載の成分を混合し、各樹脂組成物を得た。また、各比較例において、それぞれ、下記表に記載の成分を混合し、各比較用組成物を得た。

具体的には、表に記載の各成分の含有量は、表の各欄の「添加量」の欄に記載の量（質量部）とした。

得られた樹脂組成物及び比較用組成物を、細孔の幅が 0.5  $\mu$ m のポリテトラフルオロエチレン製フィルターを用いて加圧ろ過した。

また、表中、「-」の記載は該当する成分を組成物が含有していないことを示している。

[0412]

[表5]

|       | 樹脂    |      | 重合性化合物      |     | 重合開始剤  |     | 塩基発生剤 |     | マイグレーション抑制剤 |      | 金属接合性改良剤 |     | 重合禁止剤 |      | その他添加剤 |     | 溶剤       |    | 硬化条件  | 現像方法<br>(現像液)   | 破断伸び | 耐薬品性 | 耐湿性 |
|-------|-------|------|-------------|-----|--------|-----|-------|-----|-------------|------|----------|-----|-------|------|--------|-----|----------|----|-------|-----------------|------|------|-----|
|       |       |      |             |     |        |     |       |     |             |      |          |     |       |      |        |     |          |    |       |                 |      |      |     |
| 実施例1  | SA-1  | 32   | SR-209      | 5.9 | CXE-01 | 1.2 | -     | 0   | E-1         | 0.12 | F-1      | 0.7 | G-2   | 0.08 | -      | -   | DMSO/GBL | 60 | 180°C | 溶剤<br>(シクロヘキサン) | A    | B    | A   |
| 実施例2  | SA-2  | 31   | BS-2        | 6.8 | CXE-02 | 1.2 | D-2   | 0.1 | E-2         | 0.12 | F-2      | 0.7 | G-2   | 0.08 | -      | -   | NMP      | 60 | 180°C | 溶剤<br>(シクロヘキサン) | A    | A    | B   |
| 実施例3  | SA-3  | 32   | SR-209/BS-1 | 7.9 | CXE-01 | 1.2 | -     | 0   | E-3         | 0.12 | F-1      | 0.7 | G-1   | 0.08 | -      | -   | DMSO/GBL | 58 | 180°C | 溶剤<br>(シクロヘキサン) | B    | A    | B   |
| 実施例4  | SA-4  | 32   | SR-209      | 6.0 | CXE-02 | 0.8 | -     | 0   | E-4         | 0.1  | F-1      | 1.0 | G-2   | 0.1  | -      | -   | DMSO/GBL | 60 | 180°C | 溶剤<br>(シクロヘキサン) | A    | B    | B   |
| 実施例5  | SA-5  | 30.5 | SR-209      | 7.4 | CXE-01 | 1.2 | -     | 0   | E-5         | 0.12 | F-2      | 0.7 | G-2   | 0.08 | -      | -   | DMSO/GBL | 60 | 180°C | 溶剤<br>(シクロヘキサン) | B    | B    | B   |
| 実施例6  | SA-1  | 31.8 | SR-209/BS-2 | 6.0 | CXE-01 | 1.2 | D-1   | 0.1 | E-6         | 0.12 | F-3      | 0.7 | G-2   | 0.08 | -      | -   | DMSO/GBL | 60 | 180°C | 溶剤<br>(シクロヘキサン) | A    | A    | A   |
| 実施例7  | SA-2  | 31.5 | BS-1        | 5.0 | CXE-01 | 1.4 | CS-1  | 1.5 | -           | 0    | F-1      | 0.5 | G-2   | 0.1  | -      | -   | DMSO/GBL | 60 | 180°C | 溶剤<br>(シクロヘキサン) | A    | A    | A   |
| 実施例8  | SA-1  | 33   | SR-231      | 4.9 | CXE-01 | 1.3 | -     | 0   | E-3         | 0.2  | -        | 0   | G-3   | 0.1  | H-1    | 0.5 | DMSO/GBL | 60 | 180°C | 溶剤<br>(シクロヘキサン) | A    | B    | A   |
| 実施例9  | SA-16 | 40   | -           | 0.0 | -      | 0   | -     | 0   | -           | 0    | -        | 0   | -     | 0    | -      | 0   | NMP      | 60 | 180°C | -               | A    | -    | -   |
| 実施例10 | SA-6  | 32   | SR-209      | 5.9 | CXE-01 | 1.2 | -     | 0   | E-1         | 0.12 | F-1      | 0.7 | G-2   | 0.08 | -      | -   | DMSO/GBL | 60 | 180°C | 溶剤<br>(シクロヘキサン) | A    | B    | A   |
| 実施例11 | SA-7  | 32.2 | BS-2        | 4.7 | CXE-02 | 1.2 | CS-1  | 1.0 | E-2         | 0.12 | F-2      | 0.7 | G-2   | 0.08 | -      | -   | DMSO/GBL | 60 | 180°C | 溶剤<br>(シクロヘキサン) | A    | A    | A   |
| 実施例12 | SA-8  | 32   | SR-209/BS-1 | 5.7 | CXE-01 | 1.2 | D-2   | 2.2 | E-3         | 0.12 | F-1      | 0.7 | G-1   | 0.08 | -      | -   | DMSO/GBL | 58 | 180°C | 溶剤<br>(シクロヘキサン) | B    | B    | B   |
| 実施例13 | SA-9  | 32   | SR-209      | 6.0 | CXE-02 | 0.8 | -     | 0   | E-4         | 0.1  | F-1      | 1.0 | G-2   | 0.1  | -      | -   | NMP      | 60 | 180°C | 溶剤<br>(シクロヘキサン) | B    | B    | A   |
| 実施例14 | SA-10 | 30.5 | BS-1        | 5.4 | CXE-01 | 1.2 | D-3   | 2   | E-5         | 0.12 | F-2      | 0.7 | G-2   | 0.08 | -      | -   | NMP      | 60 | 180°C | 溶剤<br>(シクロヘキサン) | A    | A    | A   |
| 実施例15 | SA-11 | 32   | BS-2        | 5.9 | CXE-01 | 1.2 | -     | 0   | E-1         | 0.12 | F-1      | 0.7 | G-2   | 0.08 | -      | -   | DMSO/GBL | 60 | 180°C | 溶剤<br>(シクロヘキサン) | B    | A    | A   |

[0413]

[表6]

|       | 樹脂              |           | 重合性化合物 |     | 重合開始剤  |     | 塩基発生剤 |     | マイグレーション抑制剤 |      | 金属接合性改良剤 |     | 重合禁止剤 |      | その他添加剤 |     | 溶剤           |     | 硬化条件  | 破断伸び | 耐薬品性 | 耐熱性 |
|-------|-----------------|-----------|--------|-----|--------|-----|-------|-----|-------------|------|----------|-----|-------|------|--------|-----|--------------|-----|-------|------|------|-----|
|       | 種類              | 添加量       | 種類     | 添加量 | 種類     | 添加量 | 種類    | 添加量 | 種類          | 添加量  | 種類       | 添加量 | 種類    | 添加量  | 種類     | 添加量 | 種類           | 添加量 |       |      |      |     |
| 実施例16 | SA-12           | 32        | SR-209 | 5.9 | OXE-01 | 1.2 | -     | 0   | E-1         | 0.12 | F-1      | 0.7 | G-2   | 0.08 | -      | -   | DMSO<br>/GBL | 60  | 180°C | B    | A    | B   |
| 実施例17 | SA-13           | 32        | BS-1   | 5.9 | OXE-01 | 1.2 | -     | 0   | E-1         | 0.12 | F-1      | 0.7 | G-2   | 0.08 | -      | -   | NMP          | 60  | 180°C | A    | A    | B   |
| 実施例18 | SA-14           | 32        | BS-2   | 5.9 | OXE-01 | 1.2 | -     | 0   | E-1         | 0.12 | F-1      | 0.7 | G-2   | 0.08 | -      | -   | NMP          | 60  | 180°C | A    | B    | A   |
| 実施例19 | SA-15           | 31.2      | BS-1   | 4.5 | OXE-01 | 1.2 | CS-1  | 2.2 | E-1         | 0.12 | F-1      | 0.7 | G-2   | 0.08 | -      | -   | DMSO<br>/GBL | 60  | 180°C | A    | A    | A   |
| 実施例20 | SA-16<br>/Cmp-1 | 22<br>/10 | SR-209 | 5.9 | OXE-01 | 1.2 | -     | 0   | E-1         | 0.12 | F-1      | 0.7 | G-4   | 0.08 | -      | -   | DMSO<br>/GBL | 60  | 180°C | B    | B    | A   |
| 実施例21 | SA-17           | 32        | BS-1   | 5.9 | OXE-01 | 1.2 | -     | 0   | E-1         | 0.12 | F-1      | 0.7 | G-2   | 0.08 | -      | -   | DMSO<br>/GBL | 60  | 180°C | B    | A    | A   |
| 実施例22 | SA-18           | 32        | BS-1   | 5.9 | OXE-01 | 1.2 | -     | 0   | E-1         | 0.12 | F-1      | 0.7 | G-2   | 0.08 | -      | -   | DMSO<br>/GBL | 60  | 200°C | B    | A    | B   |
| 実施例23 | SA-1            | 32        | SR-209 | 5.9 | OXE-01 | 1.2 | -     | 0   | E-1         | 0.12 | F-1      | 0.7 | G-2   | 0.08 | -      | -   | DMSO<br>/GBL | 60  | 200°C | A    | A    | A   |
| 実施例24 | SA-1            | 32        | SR-209 | 5.9 | OXE-01 | 1.2 | -     | 0   | E-1         | 0.12 | F-1      | 0.7 | G-2   | 0.08 | -      | -   | DMSO<br>/GBL | 60  | 230°C | A    | A    | A   |
| 実施例25 | SA-15           | 31.2      | BS-1   | 4.5 | OXE-01 | 1.2 | CS-1  | 2.2 | E-1         | 0.12 | F-1      | 0.7 | G-2   | 0.08 | -      | -   | NMP          | 60  | 200°C | A    | A    | A   |
| 実施例26 | SA-15           | 31.2      | BS-1   | 4.5 | OXE-01 | 1.2 | CS-1  | 2.2 | E-1         | 0.12 | F-1      | 0.7 | G-2   | 0.08 | -      | -   | DMSO<br>/GBL | 60  | 230°C | A    | A    | A   |
| 比較例1  | Cmp-1           | 32        | SR-209 | 5.9 | OXE-01 | 1.2 | -     | 0   | E-1         | 0.12 | F-3      | 0.7 | G-4   | 0.08 | -      | -   | DMSO<br>/GBL | 60  | 180°C | C    | D    | C   |
| 比較例2  | Cmp-1           | 30        | SR-209 | 4.5 | OXE-01 | 1.2 | D-3   | 3.4 | E-1         | 0.12 | F-1      | 0.7 | G-2   | 0.08 | -      | -   | DMSO<br>/GBL | 60  | 180°C | C    | C    | D   |

[0414]

[表7]

|       | 樹脂    | 化合物B |               | 重合性化合物      |                | 重合開始剤       |        | 重合剤 |     | マイグレーション抑制剤 |      | 重合停止剤 |     | 重合剤 |      | 硬化条件 |    | 耐薬品性 | 硬化収縮性 | 耐熱性 |
|-------|-------|------|---------------|-------------|----------------|-------------|--------|-----|-----|-------------|------|-------|-----|-----|------|------|----|------|-------|-----|
|       |       | 種類   | 添加量           | 種類          | 添加量            | 種類          | 添加量    | 種類  | 添加量 | 種類          | 添加量  | 種類    | 添加量 | 種類  | 添加量  | 温度   | 時間 |      |       |     |
| 実施例27 | SA-1  | 31.5 | BM-1          | 2.0         | C-1            | 4.4         | OXE-01 | 1.2 | -   | E-1         | 0.12 | F-1   | 0.7 | G-3 | 0.08 | 230℃ | 60 | A    | A     | A   |
| 実施例28 | SA-2  | 30.5 | BM-2          | 2.4         | SR-209         | 5.0         | OXE-01 | 1.2 | -   | E-2         | 0.12 | F-1   | 0.7 | G-2 | 0.08 | 230℃ | 60 | A    | A     | B   |
| 実施例29 | SA-3  | 30.4 | BM-3          | 5.0         | A-DPH          | 2.5         | OXE-01 | 1.2 | -   | E-3         | 0.12 | F-1   | 0.7 | G-1 | 0.08 | 180℃ | 60 | A    | B     | A   |
| 実施例30 | SA-4  | 32   | BM-1          | 2.4         | SR-209         | 3.5         | OXE-01 | 1.2 | -   | E-4         | 0.12 | F-1   | 0.7 | G-2 | 0.08 | 200℃ | 60 | A    | A     | A   |
| 実施例31 | SA-5  | 30   | BM-1          | 2.4         | C-1/<br>C-3    | 3.5/<br>2   | OXE-02 | 1.2 | -   | E-5         | 0.12 | F-1   | 0.7 | G-3 | 0.08 | 230℃ | 60 | A    | A     | A   |
| 実施例32 | SA-6  | 31   | BM-2          | 2.3         | SR-209/<br>C-4 | 3.5/<br>1.5 | OXE-01 | 1.5 | -   | E-6         | 0.15 | -     | -   | G-2 | 0.05 | 230℃ | 60 | A    | A     | A   |
| 実施例33 | SA-7  | 31.7 | BM-1          | 2.0         | A-DPH/<br>C-4  | 3.0/<br>2.0 | OXE-01 | 1.2 | -   | E-1         | 0.1  | -     | -   | -   | -    | 180℃ | 60 | B    | A     | A   |
| 実施例34 | SA-8  | 31   | BM-3          | 1.9         | SR-209/<br>C-3 | 3.0/<br>2.0 | OXE-01 | 1.2 | -   | E-1         | 0.12 | F-1   | 0.7 | G-2 | 0.08 | 200℃ | 60 | A    | A     | B   |
| 実施例35 | SA-9  | 29.4 | BM-2          | 2.5         | C-1<br>/SR-209 | 3.0/<br>3.0 | OXE-02 | 1.2 | -   | E-1         | 0.12 | F-2   | 0.7 | G-2 | 0.08 | 230℃ | 60 | A    | A     | A   |
| 実施例36 | SA-10 | 31.4 | BM-3          | 1.5         | A-DPH<br>/C-2  | 4.0/<br>1.0 | OXE-01 | 1.2 | -   | E-1         | 0.12 | F-3   | 0.7 | G-4 | 0.08 | 230℃ | 60 | A    | A     | A   |
| 実施例37 | SA-11 | 30.2 | BM-3          | 3.5         | C-1<br>/C-4    | 3.0/<br>2.0 | OXE-01 | 1.3 | -   | -           | -    | -     | -   | -   | -    | 230℃ | 60 | A    | A     | A   |
| 実施例38 | SA-12 | 31.5 | BM-3<br>/BM-1 | 1.2<br>/1.2 | C-1            | 4.0         | OXE-01 | 1.2 | -   | E-2         | 0.12 | F-1   | 0.7 | G-2 | 0.08 | 230℃ | 60 | A    | A     | A   |
| 実施例39 | SA-13 | 31.5 | BM-3          | 2.4         | SR-209         | 4.0         | OXE-01 | 1.2 | -   | E-1         | 0.12 | F-2   | 0.7 | G-2 | 0.08 | 230℃ | 60 | A    | B     | B   |
| 実施例40 | SA-14 | 31.5 | BM-3          | 2.4         | A-DPH          | 4.0         | OXE-01 | 1.2 | -   | E-1         | 0.12 | F-1   | 0.7 | G-2 | 0.08 | 230℃ | 60 | A    | A     | B   |

[0415]

[表8]

|       | 樹脂    |      | 化合物B          |             | 重合性化合物         |             | 重合開始剤  |     | 重合促進剤 |     | マイグレーション抑制剤 |      | 金属増着性改善剤 |     | 重合禁止剤 |      | その他添加剤 |     | 溶剤   |     | 硬化条件 |    | 耐薬品性 | 硬化収縮性 | 耐湿性 |
|-------|-------|------|---------------|-------------|----------------|-------------|--------|-----|-------|-----|-------------|------|----------|-----|-------|------|--------|-----|------|-----|------|----|------|-------|-----|
|       | 種類    | 添加量  | 種類            | 添加量         | 種類             | 添加量         | 種類     | 添加量 | 種類    | 添加量 | 種類          | 添加量  | 種類       | 添加量 | 種類    | 添加量  | 種類     | 添加量 | 種類   | 添加量 | 温度   | 時間 |      |       |     |
| 実施例41 | SA-15 | 31.4 | BM-3          | 1.5         | C-1/<br>C-3    | 3.0/<br>1.0 | OXE-01 | 1.2 | D-2   | 1.0 | E-1         | 0.12 | F-3      | 0.7 | G-1   | 0.08 | -      | -   | DMSO | 60  | 180℃ | 60 | A    | B     | A   |
| 実施例42 | SA-16 | 30.5 | BM-3          | 1.4         | SR-209/<br>C-4 | 3.5/<br>1.5 | OXE-01 | 1.2 | -     | -   | E-1         | 0.12 | F-3      | 0.7 | G-2   | 0.08 | H-1    | 1.0 | DMSO | 60  | 180℃ | 60 | B    | B     | A   |
| 実施例43 | SA-17 | 30.5 | BM-3          | 2.4         | A-DPH/<br>C-4  | 3.0/<br>2.0 | OXE-01 | 1.2 | -     | -   | E-1         | 0.12 | F-3      | 0.7 | G-3   | 0.08 | -      | -   | DMSO | 60  | 200℃ | 60 | A    | A     | B   |
| 実施例44 | SA-18 | 30.9 | BM-3          | 2.0         | C-1<br>/SR-209 | 3.0/<br>2.0 | OXE-02 | 1.2 | -     | -   | E-1         | 0.12 | F-3      | 0.7 | G-4   | 0.08 | -      | -   | DMSO | 60  | 230℃ | 60 | A    | A     | B   |
| 実施例45 | SA-1  | 30   | BM-2<br>/BM-3 | 3.0<br>/3.9 | -              | -           | OXE-01 | 1.2 | D-1   | 1.0 | E-1         | 0.12 | F-3      | 0.7 | G-4   | 0.08 | -      | -   | DMSO | 60  | 230℃ | 60 | A    | B     | B   |
| 実施例46 | SA-1  | 30   | BM-1          | 2.0         | C-1            | 4.4         | OXE-01 | 1.2 | -     | -   | E-1         | 0.12 | F-1      | 0.7 | G-3   | 0.08 | BS-3   | 1.5 | DMSO | 60  | 230℃ | 60 | A    | A     | A   |
| 実施例47 | SA-2  | 30.5 | BM-2          | 2.4         | SR-209         | 3.0         | OXE-01 | 1.2 | -     | -   | E-2         | 0.12 | F-1      | 0.7 | G-2   | 0.08 | BS-2   | 2.0 | DMSO | 60  | 200℃ | 60 | A    | A     | B   |
| 実施例48 | SA-3  | 30.4 | BM-3          | 3.0         | A-DPH          | 1.5         | OXE-01 | 1.2 | -     | -   | E-3         | 0.12 | F-1      | 0.7 | G-1   | 0.08 | BS-1   | 3.0 | DMSO | 60  | 180℃ | 60 | A    | A     | B   |

[0416] 表に記載した各成分の詳細は下記の通りである。

[0417] [樹脂]

- ・ SA-1～SA-18：上記で合成したSA-1～SA-18
- ・ Cmp-1：上記合成品（比較例）

## [0418] [化合物B]

- ・ BM-1 : N, N' -エチレンビスマレイミド (東京化成工業 (株) 製)
- ・ BM-2 : 1, 8-ビス (マレイミド) ジエチレングリコール (東京化成工業 (株) 製)
- ・ BM-3 : 2, 2-ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン (東京化成工業 (株) 製)
- ・ BMB-1 ~ BMB-2 : 上記合成品

## [0419] [重合性化合物 (いずれも商品名)]

- ・ SR-209 : SR-209 (サートマー社製)
- ・ SR-231 : SR-231 (サートマー社製)
- ・ A-DPH : A-DPH (新中村化学工業社製、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート)
- ・ BS-1 ~ BS-2 : 上記合成品
- ・ C-1 : 上記合成品
- ・ C-2 : 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンジグリシジルエーテル (東京化成工業 (株) 製)
- ・ C-3 : 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジグリシジル (東京化成工業 (株) 製)
- ・ C-4 : カレンズBEI (昭和電工 (株) )

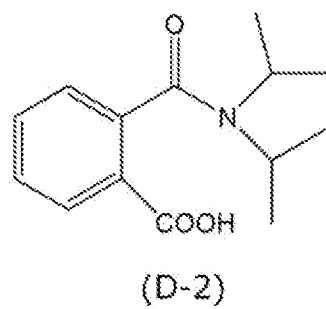
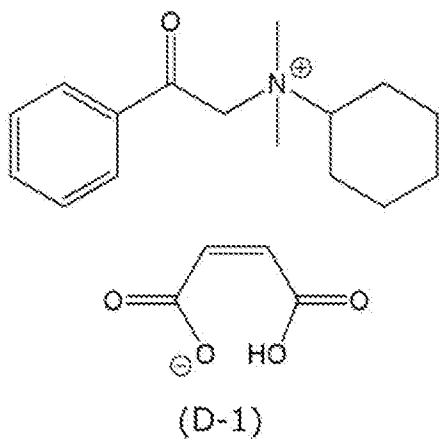
## [0420] [重合開始剤 (いずれも商品名)]

- ・ OXE-01 : IRGACURE OXE 01 (BASF社製)
- ・ OXE-02 : IRGACURE OXE 02 (BASF社製)

## [0421] [塩基発生剤]

- ・ D-1 ~ D-2 : 下記構造の化合物
- ・ D-3 : WPBG-027 (富士フイルム和光純薬社製)
- ・ CS-1 : 上記合成品

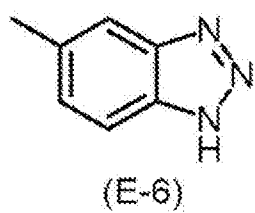
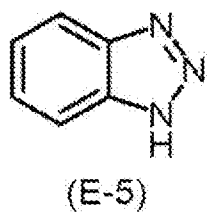
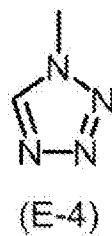
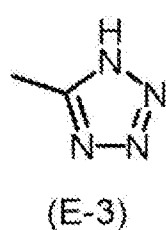
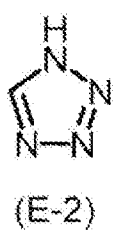
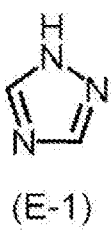
[化81]



[0422] [マイグレーション抑制剤]

・ E-1 ~ E-6 : 下記構造の化合物

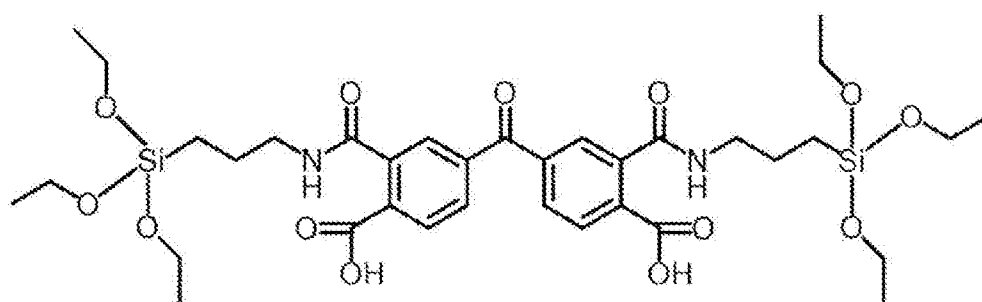
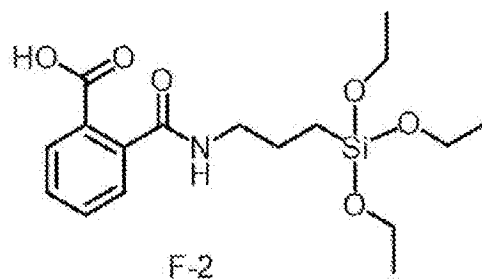
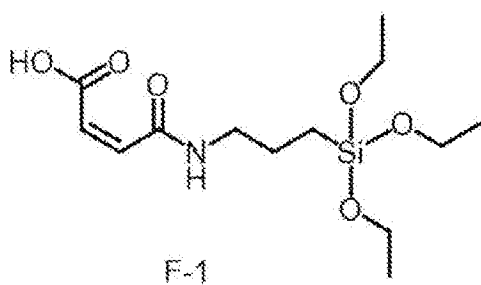
[化82]



[0423] [金属接着性改良剤]

・ F-1 ~ F-3 : 下記構造の化合物

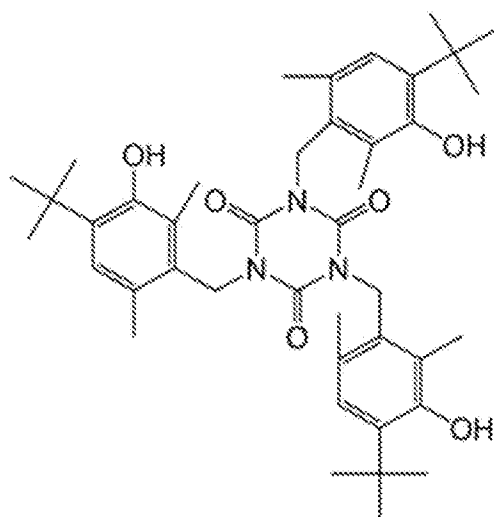
[化83]



[0424] [重合禁止剤]

- ・ G-1 : 1, 4-ベンゾキノン
- ・ G-2 : 4-メトキシフェノール
- ・ G-3 : 1, 4-ジヒドロキシベンゼン
- ・ G-4 : 下記構造の化合物

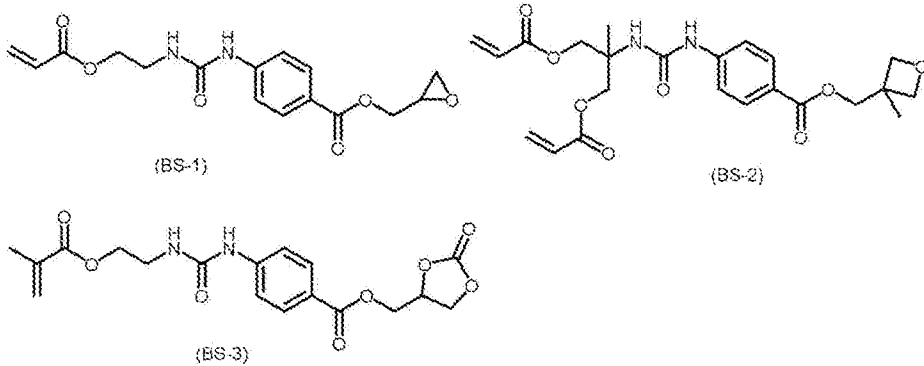
[化84]



[0425] [その他の添加剤]

- ・ H-1 : N-フェニルジエタノールアミン（東京化成工業（株）製）
- ・ BS-1～BS-3 : 下記構造の化合物、BS-1～BS-3は上述の化合物Dに該当する化合物である。

[化85]



[0426] [溶剤]

- ・ DMSO : ジメチルスルホキシド
- ・ GBL : γ-ブチロラクトン
- ・ NMP : N-メチルピロリドン

表中、「DMSO／GBL」の記載はDMSOとGBLをDMSO：GBL＝80：20の混合比（質量比）で混合したものを示している。

[0427] <評価>

[破断伸びの評価]

各実施例及び比較例において、それぞれ、樹脂組成物又は比較用組成物をスピンコート法でシリコンウエハ上に適用して樹脂組成物層を形成した。得られた樹脂組成物層を適用したシリコンウエハをホットプレート上で、100℃で5分間乾燥し、シリコンウエハ上に約15 μmの厚さの均一な樹脂組成物層を得た。

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

上記露光後の樹脂組成物層（樹脂層）を、窒素雰囲気下で、10℃/分の

昇温速度で昇温し、表の「硬化条件」の「温度」の欄に記載の温度に達した後、3時間加熱した。硬化後の樹脂層（硬化膜）を4.9質量%フッ化水素酸水溶液に浸漬し、シリコンウエハから硬化膜を剥離した。剥離した硬化膜を、打ち抜き機を用いて打ち抜いて、試料幅3mm、試料長30mmの試験片を作製した。得られた試験片を、引張り試験機（テンシロン）を用いて、クロスヘッドスピード300mm/分で、25℃、65%RH（相対湿度）の環境下にて、JIS-K6251に準拠して試験片の長手方向の破断伸び率を測定した。評価は各5回ずつ実施し、試験片が破断した時の伸び率（破断伸び率）について、その算術平均値を指標値として用いた。

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

A：上記指標値が70%以上であった。

B：上記指標値が60%以上70%未満であった。

C：上記指標値が50%以上60%未満であった。

D：上記指標値が50%未満であった。

#### [0428] [耐薬品性の評価]

各実施例及び比較例において調製した各樹脂組成物又は比較用組成物を、それぞれ、シリコンウエハ上にスピンコート法により適用し、樹脂組成物層を形成した。得られた樹脂組成物層を適用したシリコンウエハをホットプレート上で、100℃で5分間乾燥し、シリコンウエハ上に15μmの均一な厚さの樹脂組成物層を形成した。シリコンウエハ上の樹脂組成物層を、ステッパー（Nikon NSR 2005 i9C）を用いて、500mJ/cm<sup>2</sup>の露光エネルギーで全面露光し、露光した樹脂組成物層（樹脂層）を、窒素雰囲気下で、10℃/分の昇温速度で昇温し、表の「硬化条件」の「温度」の欄に記載の温度で180分間加熱して、樹脂組成物層の硬化層（樹脂層）を得た。

得られた樹脂層について下記の薬液に下記の条件で浸漬し、溶解速度を算

定した。

薬液：ジメチルスルホキシド（DMSO）と25質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液の90：10（質量比）の混合物  
評価条件：薬液中に樹脂層を75℃で15分間浸漬して浸漬前後の膜厚を比較し、溶解速度（nm/分）を算出した。膜厚は、エリプソメーター（F o o t h i l l 社製KT-22）で塗布面10点において膜厚測定を実施し、その算術平均値として求めた。

評価は下記評価基準に従って行い、評価結果は表の「耐薬品性」の欄に記載した。溶解速度が小さいほど、耐薬品性に優れるといえる。

表の「耐薬品性」の欄に「－」と記載された例においては、耐薬品性の評価は行わなかった。

－評価基準－

A：溶解速度が200nm/分未満であった。

B：溶解速度が200nm/分以上300nm/分未満であった。

C：溶解速度が300nm/分以上400nm/分未満であった。

D：溶解速度が400nm/分以上であった。

#### [0429] 〔耐湿性の評価〕

各実施例及び比較例において調製した各樹脂組成物又は比較用組成物を、それぞれ、シリコンウエハ上にスピンコート法により適用し、樹脂組成物層を形成した。得られた樹脂組成物層を適用したシリコンウエハをホットプレート上で、100℃で5分間乾燥し、シリコンウエハ上に15μmの均一な厚さの樹脂組成物層を形成した。シリコンウエハ上の樹脂組成物層を、ステッパー（N i k o n N S R 2005 i9C）を用いて、500mJ/cm<sup>2</sup>の露光エネルギーで全面露光し、露光した樹脂組成物層（樹脂層）を、窒素雰囲気下で、10℃/分の昇温速度で昇温し、表の「硬化条件」の「温度」の欄に記載の温度で180分間加熱して、樹脂組成物層の硬化層（樹脂層）を得た。

得られた硬化層を温度121℃、湿度100%の高温高湿槽に250時間

投入し、投入前と投入後の硬化層について、下記の薬液に下記の条件で浸漬し、膜べり量を測定した。

薬液：ジメチルスルホキシド（DMSO）と25質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液の90：10（質量比）の混合物

評価条件：薬液中に樹脂層を75℃で15分間浸漬して浸漬前後の膜厚を比較し、膜べり量（%）を算出した。膜厚は、エリプソメーター（F o o t h i l l 社製K T - 2 2）で塗布面10点において膜厚測定を実施し、その算術平均値として求めた。

評価は下記評価基準に従って行い、評価結果は表の「耐湿性」の欄に記載した。高温高湿槽に投入する前と投入した後の膜べり量の差（%）が小さいほど、耐湿性に優れるといえる。

高温高湿投入前後の膜べり量の差＝A－B

A：高温高湿槽に投入する前の硬化層における、上記薬液に上記条件で浸漬した後の膜厚／浸漬する前の膜厚×100

B：高温高湿槽に投入した後の硬化層における、上記薬液に上記条件で浸漬した後の膜厚／浸漬する前の膜厚×100

－評価基準－

A：高温高湿投入前後の膜べり量の差が5%未満であった。

B：高温高湿投入前後の膜べり量の差が5%以上10%未満であった。

C：高温高湿投入前後の膜べり量の差が10%以上20%未満であった。

D：高温高湿投入前後の膜べり量の差が20%以上であった。

#### [0430] [硬化収縮の評価]

各実施例及び比較例において、それぞれ、樹脂組成物又は比較用組成物をスピンコート法でシリコンウェハ上に適用して樹脂組成物層を形成した。得られた樹脂組成物層を適用したシリコンウェハをホットプレート上で、100℃で5分間乾燥し、シリコンウェハ上に約15μmの厚さの均一な硬化性樹脂組成物層を得た。上記硬化性樹脂組成物層の膜厚を、反射分光膜厚計（FE－3000大塚電子製）を用いて測定し、この値を「膜厚A」とした。

続いて、得られた硬化性樹脂組成物層の全面に対して、ステッパー（N i k o n N S R 2 0 0 5 i 9 C）を用いて、 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光エネルギーでi線露光した。

上記露光後の硬化性樹脂組成物層（樹脂層）を、窒素雰囲気下で、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で昇温し、表の「硬化条件」の「温度」の欄に記載の温度に達した後、3時間加熱し、 $25^\circ\text{C}$ まで冷却し、硬化物を得た。

上記硬化物の膜厚を反射分光膜厚計（F E - 3 0 0 0 大塚電子製）を用いて測定し、この値を「膜厚B」とした。

下記計算式から、膜の収縮率を算出した。

計算式： 収縮率（％）＝ $100 - (\text{膜厚B} \div \text{膜厚A} \times 100)$

下記評価基準に従って評価を行い、評価結果は表の「硬化収縮性」の欄に記載した。上記収縮率の値が小さいほど、得られた組成物層は硬化収縮性に優れるといえる。なお、表に「硬化収縮性」の欄がない実施例又は比較例においては、硬化収縮の評価については行わなかった。

（評価基準）

A：膜の収縮率が20％未満であった。

B：膜の収縮率が20％以上25％未満であった。

C：膜の収縮率が25％以上30％未満であった。

D：膜の収縮率が30％以上であった。

[0431] 以上の結果から、本発明に係る樹脂組成物からなる硬化膜は、破断伸びに優れることがわかる。

比較例1～2に係る比較用組成物に含まれる樹脂は、式（1-1）で表される繰返し単位であって $R^1$ 及び $R^2$ の少なくとも一方が式（3-1）で表される基である繰返し単位、並びに、式（1-2）で表される繰返し単位であって $R^3$ が式（3-1）で表される基である繰返し単位のいずれをも含まない。このような比較用組成物からなる硬化膜は、破断伸びに劣ることがわかる。

<実施例101>

実施例 1 において使用した樹脂組成物を、表面に銅薄層が形成された樹脂基材の銅薄層の表面にスピコート法により層状に適用して、100℃で4分間乾燥し、膜厚20 $\mu$ mの樹脂組成物層を形成した後、ステッパー（（株）ニコン製、NSR1505 i 6）を用いて露光した。露光はマスク（パターンが1：1ラインアンドスペースであり、線幅が10 $\mu$ mであるバイナリマスク）を介して、波長365nmで行った。露光後シクロヘキサノンで2分間現像し、PGMEAで30秒間リンスし、層のパターンを得た。

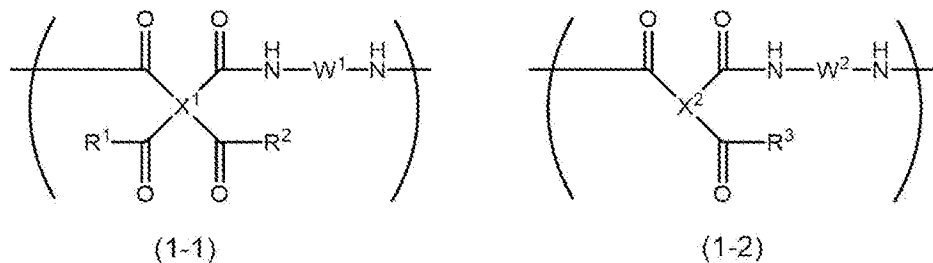
次いで、窒素雰囲気下で、10℃／分の昇温速度で昇温し、230℃に達した後、230℃で3時間維持して、再配線層用層間絶縁膜を形成した。この再配線層用層間絶縁膜は、絶縁性に優れていた。

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

## 請求の範囲

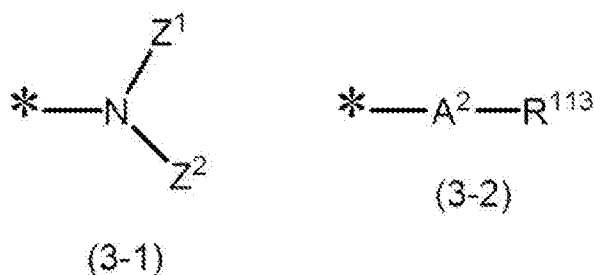
[請求項1] 式(1-1)で表される繰返し単位及び式(1-2)で表される繰返し単位の少なくとも一方を有する樹脂、及び、  
 溶剤を含む  
 樹脂組成物。

[化1]



式(1-1)又は式(1-2)中、 $W^1$ は、2価の有機基を表し、 $X^1$ は、4価の有機基を表し、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、下記式(3-1)で表される基、又は、式(3-2)で表される基を表し、 $W^2$ は2価の有機基を表し、 $X^2$ は3価の有機基を表し、  
 前記樹脂は、式(1-1)で表される繰返し単位であって $R^1$ 及び $R^2$ の少なくとも一方が式(3-1)で表される基である繰返し単位、並びに、式(1-2)で表される繰返し単位であって $R^3$ が式(3-1)で表される基である繰返し単位よりなる群から選ばれた少なくとも1種の繰返し単位を含む。

[化2]

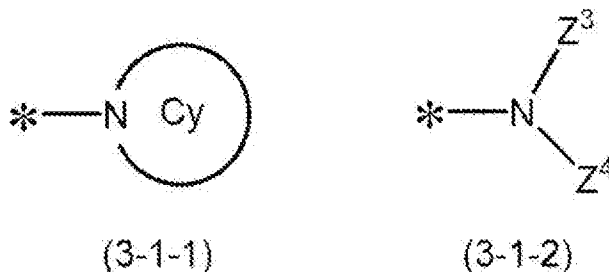


式(3-1)、式(3-2)中、 $Z^1$ 及び $Z^2$ は、それぞれ独立に有機基を表し、 $Z^1$ と $Z^2$ は結合して環構造を形成していても良く、 $A^2$ は酸素原子又は $-\text{NH}-$ を表し、 $R^{113}$ は、水素原子又は一価の

有機基を表し、\*は他の構造との結合部位を表す。

[請求項2] 式(3-1)で表される基が、式(3-1-1)又は式(3-1-2)で表される基である、請求項1に記載の樹脂組成物。

[化3]



式(3-1-1)中、Cyは脂肪族環構造又は芳香族環構造を表し、\*は他の構造との結合部位を表す。

式(3-1-2)中、Z<sup>3</sup>及びZ<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、アルキル基を表し、\*は他の構造との結合部位を表す。

[請求項3] 前記樹脂に含まれる式(3-1)で表される基、及び、式(3-2)で表される基の総モル量に対する式(3-1)で表される基のモル量の割合が、0.1モル%以上である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 前記樹脂に含まれる式(3-1)で表される基、及び、式(3-2)で表される基の総モル量に対する式(3-1)で表される基のモル量の割合が、99.9モル%以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

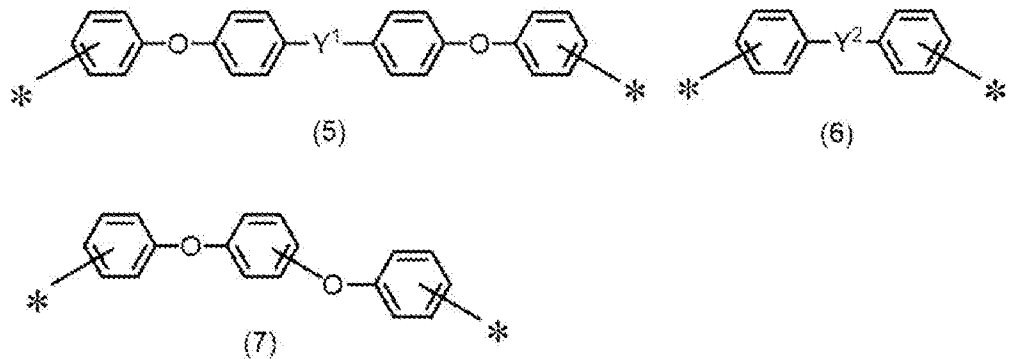
[請求項5] 前記樹脂に含まれる式(3-1)で表される基、及び、式(3-2)で表される基の総モル量に対する式(3-1)で表される基のモル量の割合が、80モル%以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項6] 式(3-2)におけるR<sup>113</sup>が、重合性基を有する基である、請求項1～5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 式(1-1)中のW<sup>1</sup>、又は、式(1-2)中のW<sup>2</sup>が、下記式(

5) ～式 (7) のいずれかで表される基を含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

[化4]



式 (5) 中、 $Y^1$  は単結合又は 2 価の連結基を表し、\* はそれぞれ、他の構造との結合部位を表し、

式 (6) 中、 $Y^2$  は単結合又は 2 価の連結基を表し、\* はそれぞれ、他の構造との結合部位を表し、

式 (7) 中、\* はそれぞれ、他の構造との結合部位を表す。

[請求項8]            前記樹脂の重量平均分子量が 10,000 以上である、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

[請求項9]            前記樹脂の酸価が 0 ～ 1 mmol / g である、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

[請求項10]           重合開始剤を更に含む、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

[請求項11]           重合性化合物を更に含む、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

[請求項12]           前記重合性化合物が、イミド基、ウレア基、及び、ウレタン基よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の基を有する、請求項 11 に記載の樹脂組成物。

[請求項13]           マレイミド構造を有する化合物、及び、マレイミド構造を有する化合物の前駆体よりなる群から選ばれた少なくとも一方の化合物である化合物 B を更に含む、請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成

物。

[請求項14] マレイミド構造と反応可能な基を有する化合物である化合物Cを更に含む、請求項13に記載の樹脂組成物。

[請求項15] 前記化合物Cにおけるマレイミド構造と反応可能な基が、エチレン性不飽和基、ヒドロキシ基、エポキシ基及びアミノ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の基である、請求項14に記載の樹脂組成物。

[請求項16] 再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられる、請求項1～15のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項17] 請求項1～16のいずれか1項に記載の樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

[請求項18] 請求項17に記載の硬化物からなる層を2層以上含み、前記硬化物からなる層の間に金属層を少なくとも1つ含む積層体。

[請求項19] 請求項1～16のいずれか1項に記載の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、硬化物の製造方法。

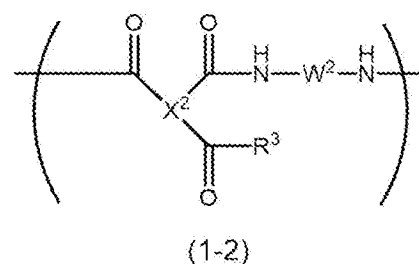
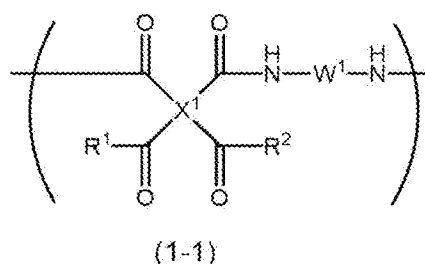
[請求項20] 前記膜を露光する露光工程及び前記膜を現像する現像工程を含む、請求項19に記載の硬化物の製造方法。

[請求項21] 前記膜を50～450℃で加熱する加熱工程を含む、請求項19又は20に記載の硬化物の製造方法。

[請求項22] 請求項17に記載の硬化物又は請求項18に記載の積層体を含む、半導体デバイス。

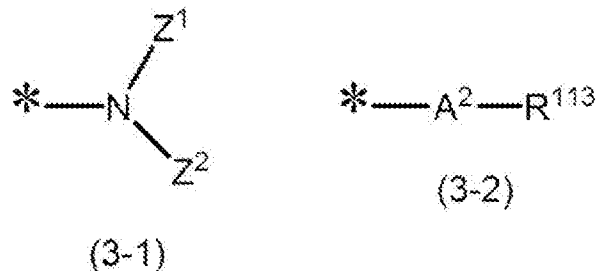
[請求項23] 式(1-1)で表される繰り返し単位及び式(1-2)で表される繰り返し単位の少なくとも一方を有する樹脂。

[化5]



式(1-1)又は式(1-2)中、 $W^1$ は、2価の有機基を表し、 $X^1$ は、4価の有機基を表し、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、下記式(3-1)で表される基、又は、式(3-2)で表される基を表し、 $W^2$ は2価の有機基を表し、 $X^2$ は3価の有機基を表し、前記樹脂は、式(1-1)で表される繰返し単位であって $R^1$ 及び $R^2$ の少なくとも一方が式(3-1)で表される基である繰返し単位、並びに、式(1-2)で表される繰返し単位であって $R^3$ が式(3-1)で表される基である繰返し単位よりなる群から選ばれた少なくとも1種の繰返し単位を含む。

[化6]

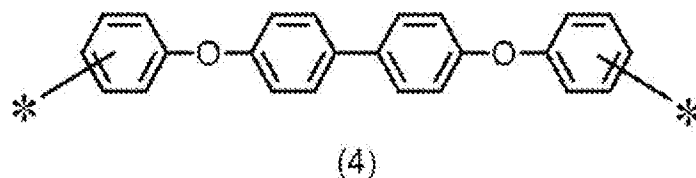


式(3-1)、式(3-2)中、 $Z^1$ 及び $Z^2$ は、それぞれ独立に有機基を表し、 $Z^1$ と $Z^2$ は結合して環構造を形成していても良く、 $A^2$ は酸素原子又は $-NH-$ を表し、 $R^{113}$ は、水素原子又は一価の有機基を表し、 $*$ は他の構造との結合部位を表す。

[請求項24] 式(3-2)における $R^{113}$ が、重合性基を有する基である、請求項23に記載の樹脂。

[請求項25] 式(1-1)中の $W^1$ 、及び、式(1-2)中の $W^2$ が、下記式(4)で表される基を含む、請求項23又は24のいずれか1項に記載の樹脂。

[化7]



式（４）中、＊はそれぞれ、他の構造との結合部位を表す。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/017267

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**C08G 73/10**(2006.01)i; **C08F 2/44**(2006.01)i; **C08F 290/14**(2006.01)i; **C08G 73/14**(2006.01)i; **G03F 7/027**(2006.01)i; **G03F 7/095**(2006.01)i; **G03F 7/20**(2006.01)i; **G03F 7/40**(2006.01)i  
 FI: C08G73/10; G03F7/40 501; G03F7/027 514; G03F7/027; G03F7/095; C08F290/14; C08G73/14; G03F7/20 521; G03F7/20 501; C08F2/44 Z

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G73/10; C08F2/44; C08F290/14; C08G73/14; G03F7/027; G03F7/095; G03F7/20; G03F7/40

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 1971-2022  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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 07-228777 A (CHISSO CORP) 29 August 1995 (1995-08-29)<br>claims, paragraphs [0001], [0003], [0021], [0049], examples | 1-10, 16-25           |
| A         | JP 2014-148604 A (FUJI XEROX CO LTD) 21 August 2014 (2014-08-21)<br>claims, examples                                    | 1-25                  |
| A         | JP 2014-178666 A (JSR CORP) 25 September 2014 (2014-09-25)<br>claims, examples                                          | 1-25                  |
| A         | JP 60-228537 A (SIEMENS AG) 13 November 1985 (1985-11-13)<br>claims, examples                                           | 1-25                  |

☐ 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

**04 July 2022**

Date of mailing of the international search report

**12 July 2022**

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)  
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915  
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/017267**

| Patent document<br>cited in search report |             |   | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-------------|---|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| JP                                        | 07-228777   | A | 29 August 1995                       | (Family: none)          |                                      |
| JP                                        | 2014-148604 | A | 21 August 2014                       | (Family: none)          |                                      |
| JP                                        | 2014-178666 | A | 25 September 2014                    | US 2014/0226116         | A1                                   |
|                                           |             |   |                                      | claims, examples        |                                      |
|                                           |             |   |                                      | KR 10-2014-0102117      | A                                    |
| JP                                        | 60-228537   | A | 13 November 1985                     | US 4654415              | A                                    |
|                                           |             |   |                                      | claims, examples        |                                      |
|                                           |             |   |                                      | EP 157929               | A1                                   |

| <p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G 73/10(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08F 290/14(2006.01)i; C08G 73/14(2006.01)i;<br/>G03F 7/027(2006.01)i; G03F 7/095(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/40(2006.01)i<br/>FI: C08G73/10; G03F7/40 501; G03F7/027 514; G03F7/027; G03F7/095; C08F290/14; C08G73/14; G03F7/20<br/>521; G03F7/20 501; C08F2/44 Z</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                            |                                                                              |                 |                                   |                |            |                                                                                            |             |             |                                                                    |      |   |                                                                  |      |   |                                                                         |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|----------------|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|--------------------------------------------------------------------|------|---|------------------------------------------------------------------|------|---|-------------------------------------------------------------------------|------|
| <p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G73/10; C08F2/44; C08F290/14; C08G73/14; G03F7/027; G03F7/095; G03F7/20; G03F7/40</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> <p>国際調査で利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）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>                                                                                                                                                                                               |                                                                                            |                                                                              | 日本国実用新案公報       | 1922-1996年                        | 日本国公開実用新案公報    | 1971-2022年 | 日本国実用新案登録公報                                                                                | 1996-2022年  | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2022年                                                         |      |   |                                                                  |      |   |                                                                         |      |
| 日本国実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 1922-1996年                                                                                 |                                                                              |                 |                                   |                |            |                                                                                            |             |             |                                                                    |      |   |                                                                  |      |   |                                                                         |      |
| 日本国公開実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 1971-2022年                                                                                 |                                                                              |                 |                                   |                |            |                                                                                            |             |             |                                                                    |      |   |                                                                  |      |   |                                                                         |      |
| 日本国実用新案登録公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 1996-2022年                                                                                 |                                                                              |                 |                                   |                |            |                                                                                            |             |             |                                                                    |      |   |                                                                  |      |   |                                                                         |      |
| 日本国登録実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 1994-2022年                                                                                 |                                                                              |                 |                                   |                |            |                                                                                            |             |             |                                                                    |      |   |                                                                  |      |   |                                                                         |      |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の<br/>カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する<br/>請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 07-228777 A（チッソ株式会社）29.08.1995（1995-08-29）<br/>特許請求の範囲，段落[0001]，[0003]，[0021]，[0049]，実施例</td> <td>1-10, 16-25</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-148604 A（富士ゼロックス株式会社）21.08.2014（2014-08-21）<br/>特許請求の範囲，実施例</td> <td>1-25</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-178666 A（J S R株式会社）25.09.2014（2014-09-25）<br/>特許請求の範囲，実施例</td> <td>1-25</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 60-228537 A（シーメンス、アクチエンゲゼルシャフト）13.11.1985（1985-11-13）<br/>特許請求の範囲，実施例</td> <td>1-25</td> </tr> </tbody> </table> |                                                                                            |                                                                              | 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 | X          | JP 07-228777 A（チッソ株式会社）29.08.1995（1995-08-29）<br>特許請求の範囲，段落[0001]，[0003]，[0021]，[0049]，実施例 | 1-10, 16-25 | A           | JP 2014-148604 A（富士ゼロックス株式会社）21.08.2014（2014-08-21）<br>特許請求の範囲，実施例 | 1-25 | A | JP 2014-178666 A（J S R株式会社）25.09.2014（2014-09-25）<br>特許請求の範囲，実施例 | 1-25 | A | JP 60-228537 A（シーメンス、アクチエンゲゼルシャフト）13.11.1985（1985-11-13）<br>特許請求の範囲，実施例 | 1-25 |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                                                               |                 |                                   |                |            |                                                                                            |             |             |                                                                    |      |   |                                                                  |      |   |                                                                         |      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | JP 07-228777 A（チッソ株式会社）29.08.1995（1995-08-29）<br>特許請求の範囲，段落[0001]，[0003]，[0021]，[0049]，実施例 | 1-10, 16-25                                                                  |                 |                                   |                |            |                                                                                            |             |             |                                                                    |      |   |                                                                  |      |   |                                                                         |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | JP 2014-148604 A（富士ゼロックス株式会社）21.08.2014（2014-08-21）<br>特許請求の範囲，実施例                         | 1-25                                                                         |                 |                                   |                |            |                                                                                            |             |             |                                                                    |      |   |                                                                  |      |   |                                                                         |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | JP 2014-178666 A（J S R株式会社）25.09.2014（2014-09-25）<br>特許請求の範囲，実施例                           | 1-25                                                                         |                 |                                   |                |            |                                                                                            |             |             |                                                                    |      |   |                                                                  |      |   |                                                                         |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | JP 60-228537 A（シーメンス、アクチエンゲゼルシャフト）13.11.1985（1985-11-13）<br>特許請求の範囲，実施例                    | 1-25                                                                         |                 |                                   |                |            |                                                                                            |             |             |                                                                    |      |   |                                                                  |      |   |                                                                         |      |
| <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                            |                                                                              |                 |                                   |                |            |                                                                                            |             |             |                                                                    |      |   |                                                                  |      |   |                                                                         |      |
| <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>                                                                                                                                                                                                |                                                                                            |                                                                              |                 |                                   |                |            |                                                                                            |             |             |                                                                    |      |   |                                                                  |      |   |                                                                         |      |
| <p>国際調査を完了した日</p> <p>04.07.2022</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                            | <p>国際調査報告の発送日</p> <p>12.07.2022</p>                                          |                 |                                   |                |            |                                                                                            |             |             |                                                                    |      |   |                                                                  |      |   |                                                                         |      |
| <p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)<br/>〒100-8915<br/>日本国<br/>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                            | <p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>佐藤 貴浩 4J 5811</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p> |                 |                                   |                |            |                                                                                            |             |             |                                                                    |      |   |                                                                  |      |   |                                                                         |      |

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/017267

| 引用文献 |             |   | 公表日        | パテントファミリー文献          | 公表日 |
|------|-------------|---|------------|----------------------|-----|
| JP   | 07-228777   | A | 29.08.1995 | (ファミリーなし)            |     |
| JP   | 2014-148604 | A | 21.08.2014 | (ファミリーなし)            |     |
| JP   | 2014-178666 | A | 25.09.2014 | US 2014/0226116 A1   |     |
|      |             |   |            | 請求の範囲, 実施例           |     |
|      |             |   |            | KR 10-2014-0102117 A |     |
| JP   | 60-228537   | A | 13.11.1985 | US 4654415 A         |     |
|      |             |   |            | 請求の範囲, 実施例           |     |
|      |             |   |            | EP 157929 A1         |     |