

(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  
2024年9月6日(06.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/181275 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 79/08 (2006.01) C08K 5/13 (2006.01)  
B32B 15/088 (2006.01) C08K 5/21 (2006.01)  
C08F 290/14 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)  
C08G 73/10 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)  
C08K 5/05 (2006.01) G03F 7/037 (2006.01)  
C08K 5/07 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/006351

(22) 国際出願日: 2024年2月21日(21.02.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2023-030770 2023年3月1日(01.03.2023) JP

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

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

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

添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

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

(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、積層体の製造方法、半導体デバイスの製造方法、及び、半導体デバイス

(57) Abstract: Provided is a resin composition containing: at least one resin selected from the group consisting of polyimides and polyimide precursors having a cyclic imide structure; and a compound A having a molecular weight of 1,000 or less, and having at least one structure selected from the group consisting of 1,3-dicarbonyl structures and  $\beta$ -hydroxycarbonyl structures. Also provided are a cured product, a laminate, a method for producing a cured product, a method for producing a laminate, a method for producing a semiconductor device, and a semiconductor device.

(57) 要約: ポリイミド及び環状イミド構造を有するポリイミド前駆体からなる群より選ばれた少なくとも1種の樹脂、並びに、1,3-ジカルボニル構造及び $\beta$ -ヒドロキシカルボニル構造からなる群より選ばれた少なくとも一方の構造を有し、分子量が1,000以下である化合物Aを含む樹脂組成物、硬化物、積層体、硬化物の製造方法、積層体の製造方法、半導体デバイスの製造方法、及び、半導体デバイス。

WO 2024/181275 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、積層体の製造方法、半導体デバイスの製造方法、及び、半導体デバイス

### 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、積層体の製造方法、半導体デバイスの製造方法、及び、半導体デバイスに関する。

### 背景技術

[0002] 現代では様々な分野において、樹脂を含む樹脂組成物から製造された樹脂材料を活用することが行われている。

例えば、ポリイミドは、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、ポリイミドは、ポリイミド、又は、ポリイミド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、表面の少なくとも一部に金属を有する基材（以下、金属含有基材ともいう。）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、硬化物を金属含有基材上に形成することができる。

ポリイミド前駆体は、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。

また、このような樹脂材料について、金属含有基材との密着性に優れることが求められており、様々な方法により金属含有基材との密着性を向上させることが検討されている。

[0004] 例えば、特許文献1には、(a) アルカリ可溶樹脂と、(b) 2級の芳香族アミノ基およびアルコキシル基を有するケイ素化合物と(c) 光重合開始剤、光酸発生剤および光塩基発生剤から選ばれた少なくとも1つを含む感光性樹脂組成物が記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2007/004345号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] ポリイミド又はその前駆体を含む樹脂組成物について、長期間に渡って(また、加速試験後において)金属含有基材との密着性に優れた硬化物が得られることが求められている。

[0007] 本発明は、長期間に渡って金属含有基材との密着性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、上記積層体の製造方法、上記硬化物の製造方法を含む半導体デバイスの製造方法、及び、上記硬化物を含む半導体デバイスを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明の代表的な実施態様の例を以下に示す。

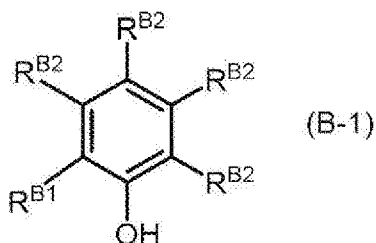
<1> ポリイミド及び環状イミド構造を有するポリイミド前駆体からなる群より選ばれた少なくとも1種の樹脂、並びに、

1, 3-ジカルボニル構造及び $\beta$ -ヒドロキシカルボニル構造からなる群より選ばれた少なくとも一方の構造を有する化合物Aを含む

樹脂組成物。

<2> 下記式（B-1）で表される化合物Bを更に含む、<1>に記載の樹脂組成物。

[化1]



式（B-1）中、 $R^{B1}$ は第三級アルキル基を表し、 $R^{B2}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。

<3> 上記ポリイミド前駆体における上記環状イミド構造及び環状イソイミド構造の合計量が、 $0.06 \sim 2.40 \text{ mmol/g}$ である、<1>又は<2>に記載の樹脂組成物。

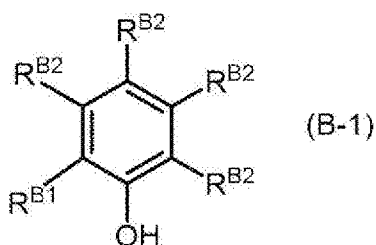
<4> ポリイミド及びポリイミド前駆体からなる群より選ばれた少なくとも1種の樹脂、

1, 3-ジカルボニル構造及び $\beta$ -ヒドロキシカルボニル構造からなる群より選ばれた少なくとも一方の構造を有する化合物A、並びに、

下記式（B-1）で表される化合物Bを含む

樹脂組成物。

[化2]

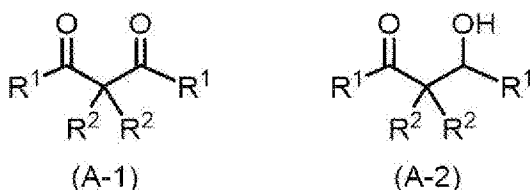


式（B-1）中、 $R^{B1}$ は第三級アルキル基を表し、 $R^{B2}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。

<5> 上記化合物Aが式（A-1）及び式（A-2）で表される化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物を含む、<1>～<4>のい

ずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

[化3]



式 (A-1) 中、 $R^1$  はそれぞれ独立に、水素原子が置換基で置換されてもよい炭化水素基、水素原子が置換基で置換されてもよいアルコキシ基、水素原子が置換基で置換されてもよいアミノ基、又は、水素原子が置換基で置換されてもよいアルキルチオ基を表し、 $R^2$  はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $R^1$  と  $R^2$  のうち少なくとも 2 つが結合して環構造を形成してもよい。

式 (A-2) 中、 $R^1$  はそれぞれ独立に、水素原子が置換基で置換されてもよい炭化水素基、水素原子が置換基で置換されてもよいアルコキシ基、水素原子が置換基で置換されてもよいアミノ基、又は、水素原子が置換基で置換されてもよいアルキルチオ基を表し、 $R^2$  はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $R^1$  と  $R^2$  のうち少なくとも 2 つが結合して環構造を形成してもよい。

<6> アミド結合又はヒドロキシ基の少なくとも一つを有する溶剤を更に含む、<1>～<5>のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

<7> 重合開始剤及び増感剤を更に含む、<1>～<6>のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

<8> ウレア化合物を更に含む、<1>～<7>のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

<9> 第四族元素を含む化合物を更に含む、<1>～<8>のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

<10> 上記第四族元素を含む化合物が、チタン原子を含む化合物である、<9>に記載の樹脂組成物。

<11> 上記チタン原子を含む化合物が、有機チタン錯体を更に含む、<

10>に記載の樹脂組成物。

<12> 再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられる、<1>～<11>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<13> <1>～<12>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。

<14> <13>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同士のいずれかの間に金属層を含む積層体。

<15> <1>～<12>のいずれか1つに記載の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、硬化物の製造方法。

<16> 上記膜を選択的に露光する露光工程及び上記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、<15>に記載の硬化物の製造方法。

<17> 上記膜を50～450℃で加熱する加熱工程を含む、<15>又は<16>に記載の硬化物の製造方法。

<18> <15>～<17>のいずれか1つに記載の硬化物の製造方法を含む、積層体の製造方法。

<19> <15>～<17>のいずれか1つに記載の硬化物の製造方法を含む、半導体デバイスの製造方法。

<20> <13>に記載の硬化物を含む、半導体デバイス。

## 発明の効果

[0009] 本発明によれば、長期間に渡って金属含有基材との密着性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、上記積層体の製造方法、上記硬化物の製造方法を含む半導体デバイスの製造方法、及び、上記硬化物を含む半導体デバイスが提供される。

## 発明を実施するための形態

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

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

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

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

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

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

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

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

本明細書において、重量平均分子量（Mw）及び数平均分子量（Mn）は、特に述べない限り、ゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）法を用いて測定

した値であり、ポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量（ $M_w$ ）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。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。特段の記載がない限り、組成物における各成分の含有量とは、その成分に該当する全ての化合物の合計含有量を意味する。

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

本明細書において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[0011] (樹脂組成物)

本発明の第一の態様に係る樹脂組成物（以下、単に「第一の樹脂組成物」ともいう。）は、ポリイミド及び環状イミド構造を有するポリイミド前駆体からなる群より選ばれた少なくとも１種の樹脂、並びに、１，３－ジカルボニル構造及びβ－ヒドロキシカルボニル構造からなる群より選ばれた少なくとも一方の構造を有する化合物Ａを含む。

本発明の第二の態様に係る樹脂組成物（以下、単に「第二の樹脂組成物」ともいう。）は、ポリイミド及びポリイミド前駆体からなる群より選ばれた少なくとも１種の樹脂、１，３－ジカルボニル構造及びβ－ヒドロキシカルボニル構造からなる群より選ばれた少なくとも一方の構造を有する化合物Ａ、並びに、式（Ｂ－１）で表される化合物Ｂを含む。

以下、第一の樹脂組成物と第二の樹脂組成物とを合わせて単に「樹脂組成物」ともいう。

以下、第一の樹脂組成物に含まれる、ポリイミド及び環状イミド構造を有するポリイミド前駆体からなる群より選ばれた少なくとも１種の樹脂を「第一の特定樹脂」ともいう。

以下、第二の樹脂組成物に含まれる、ポリイミド及びポリイミド前駆体からなる群より選ばれた少なくとも１種の樹脂を、「第二の特定樹脂」ともいう。

以下、単に「特定樹脂」と記載した場合には、第一の特定樹脂、及び、第二の特定樹脂の全てを指すものとする。

[0012] 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。

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。

[0013] 本発明の樹脂組成物によれば、長期間に渡って金属含有基材との密着性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。

[0014] 本発明の樹脂組成物は、1, 3-ジカルボニル構造及び $\beta$ -ヒドロキシカルボニル構造からなる群より選ばれた少なくとも一方の構造を有する化合物Aを含む。

1, 3-ジカルボニル構造を有する化合物及び $\beta$ -ヒドロキシカルボニル構造を有する化合物は、金属に配位して錯体形成することが知られている。そのため、化合物Aを組成物に添加することで、膜中でこの化合物Aが金属含有基材における金属に配位すると考えられる。このため、本発明の樹脂組成物から得られる硬化物は、高温保存試験後の基板密着性に優れると考えられる。

また、本発明の第一の態様において、組成物はポリイミド及び環状イミド構造を有するポリイミド前駆体からなる群より選ばれた少なくとも1種の樹脂、並びに、化合物Aを含む。

これらの樹脂に含まれるイミド構造は極性が高いため、同様に高極性である化合物Aが膜中で均一に近い状態で分散しやすくなると考えられる。

その結果、金属含有基材に由来する金属イオンをばらつきなく捕捉できる

ようになり、金属含有基材から硬化物への金属イオンのマイグレーションが効果的に抑制されると推測される。

本発明の第二の態様は、化合物 A、及び、特定構造の化合物 B を含む。

酸化防止効果のある化合物 B の働きにより、金属含有基材の表面の酸化が抑制できる。しかしながら、完全に酸化抑制することは困難であり、経時により、又は、経時のモデルである高温保存試験により、金属含有基材が酸化されることで金属イオンが界面から硬化物へとマイグレーションすると考えられる。

化合物 A は金属含有基材から硬化物へマイグレーションしてくる金属イオンを捕捉し、マイグレーションを効果的に抑制する。即ち、化合物 A と化合物 B との併用により、金属表面の酸化および金属イオンのマイグレーションの両方を効果的に抑制できるため、高温保存試験後の基板密着性に優れると考えられる。

以上のように、高温保存試験後の基板密着性に優れる結果、顕著に硬化膜の絶縁信頼性を改良できると考えられる。

[0015] ここで、特許文献 1 には、第一の樹脂組成物及び第二の樹脂組成物については記載されていない。

[0016] 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。

[0017] <特定樹脂>

本発明の第二の樹脂組成物は、ポリイミドおよびポリイミド前駆体からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の樹脂（第二の特定樹脂）を含む。

ポリイミド前駆体とは、外部刺激により化学構造の変化を生じてポリイミドとなる樹脂をいい、熱により化学構造の変化を生じてポリイミドとなる樹脂が好ましく、熱により閉環反応を生じて環構造が形成されることによりポリイミドとなる樹脂がより好ましい。

樹脂組成物は、特定樹脂として、ポリイミド前駆体を含むことが好ましい。

[0018] 本発明の第一の特定樹脂は、ポリイミド及び環状イミド構造を有するポリ

イミド前駆体からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の樹脂（第一の特定樹脂）を含む。

ここで、第一の特定樹脂として含まれるポリイミドは、第二の特定樹脂におけるポリイミドと同様であり、好ましい態様も同様である。

[0019] 第一の特定樹脂として含まれるポリイミド前駆体は、環状イミド構造を有する。

また、第二の特定樹脂として含まれるポリイミド前駆体は、環状イミド構造を有することが好ましい。

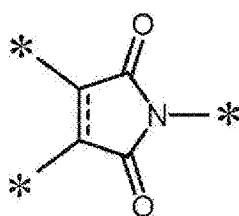
環状イミド構造とは、環状構造であって、環構造の環員としてイミド基（ $*-C(=O)N(-*)C(=O)-*$ 、\*は他の構造との結合部位を表す。）に含まれる 2 つの炭素原子と窒素原子とを含む構造をいう。

環状イミド構造としては、特に限定されないが、5 員環構造であることが好ましい。

また、環状イミド構造は、ポリイミド前駆体の主鎖に含まれることが好ましい。

環状イミド構造としては、下記式（C I - 1）で表される構造が好ましい。

[化4]



(CI-1)

式（C I - 1）中、破線が付された結合は単結合又は二重結合を表し、\*は他の結合との結合部位を表す。

式（C I - 1）中、破線が付された結合は二重結合であることが好ましい。破線が付された結合が単結合である場合、\*と単結合で結合する 2 つの炭素原子における水素原子は公知の置換基により置換されていてもよい。

[0020] 特定樹脂がポリイミド前駆体である場合、ポリイミド前駆体は環状イソイミド構造を含んでもよい。

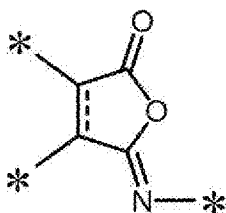
環状イソイミド構造とは、環状構造であって、環構造の環員としてイソイミド基（ $*-C(=O)OC(=N(-*))-*$ 、\*は他の構造との結合部位を表す。）に含まれる2つの炭素原子と窒素原子とを含む構造をいう。

環状イソイミド構造としては、特に限定されないが、5員環構造であることが好ましい。

また、環状イソイミド構造は、ポリイミド前駆体の主鎖に含まれることが好ましい。

環状イソイミド構造としては、下記式（C1-2）で表される構造が好ましい。

[化5]



(C1-2)

式（C1-2）中、破線が付された結合は単結合又は二重結合を表し、\*は他の結合との結合部位を表す。

式（C1-2）中、破線が付された結合は二重結合であることが好ましい。破線が付された結合が単結合である場合、\*と単結合で結合する2つの炭素原子における水素原子は公知の置換基により置換されていてもよい。

[0021] ポリイミド前駆体における環状イミド構造及び環状イソイミド構造の合計量は、 $0.06 \sim 2.40 \text{ mmol/g}$ であることが好ましく、 $0.08 \sim 2.35 \text{ mmol/g}$ であることがより好ましく、 $0.10 \sim 2.20 \text{ mmol/g}$ であることが更に好ましい。

環状イミド構造の量が上記範囲内であれば、ポリイミド前駆体自体も組成物中で溶剤への溶解性や他の成分との相溶性に優れ、また、化合物Aとの相

溶性にも優れるため、化合物Aが膜中で均一に近い状態で分散しやすくなり、長期間に渡って金属含有基材との密着性に優れた硬化物が得られると考えられる。

ポリイミド前駆体における環状イミド構造の量は、例えば、ポリイミド前駆体におけるアミック酸構造又はアミック酸エステル構造を一部閉環させることにより調節することができる。

具体的には、後述する実施例に記載の方法により調節できる。

[0022] 現像性を向上する観点からは、ポリイミドの酸価は、 $35\text{ mg KOH/g}$ 以下であることが好ましく、 $30\text{ mg KOH/g}$ 以下であることがより好ましく、 $25\text{ mg KOH/g}$ 以下であることが更に好ましく、 $20\text{ mg KOH/g}$ 以下であることが一層好ましく、 $15\text{ mg KOH/g}$ 以下であることが特に好ましく、 $10\text{ mg KOH/g}$ 以下であることが最も好ましい。

上記酸価の下限は、特に限定されず、 $0\text{ mg KOH/g}$ 以上であればよい。

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

特定樹脂が酸基を含む場合、酸基としては、保存安定性及び現像性の両立の観点から、 $pK_a$ が0～10である酸基が好ましく、3～8である酸基がより好ましい。

$pK_a$ 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 $K_a$ をその負の常用対数 $pK_a$ によって表したものである。本明細書において、 $pK_a$ は、特に断らない限り、ACD/ChemSketch（登録商標）による計算値とする。 $pK_a$ は、日本化学会編「改定5版 化学便覧 基礎編」に掲載の値を参照してもよい。

酸基が例えばリン酸等の多価の酸である場合、上記 $pK_a$ は第一解離定数である。

特定樹脂が酸基を含む場合、酸基として、カルボキシ基、及び、フェノール性ヒドロキシ基からなる群より選ばれた少なくとも1種を含むことが好ま

しく、フェノール性ヒドロキシ基を含むことがより好ましい。

[0023] 特定樹脂は重合性基を有することが好ましく、ラジカル重合性基を含むことがより好ましい。

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

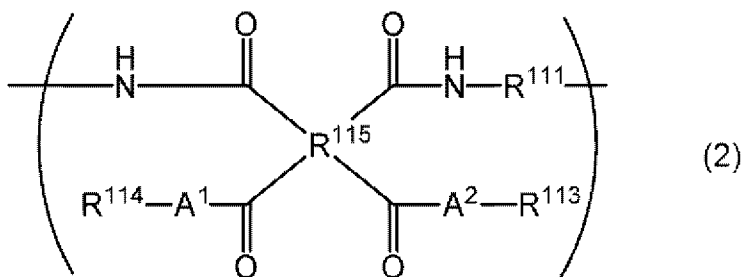
また、特定樹脂は、酸分解性基等の極性変換基を有していてもよい。

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

[0024] [ポリイミド前駆体]

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

[化6]



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

[0025] 式(2)における $A^1$ 及び $A^2$ は、それぞれ独立に、酸素原子又は $\text{---NR}^z\text{---}$ を表し、酸素原子が好ましい。

$R^z$ は水素原子又は1価の有機基を表し、水素原子が好ましい。

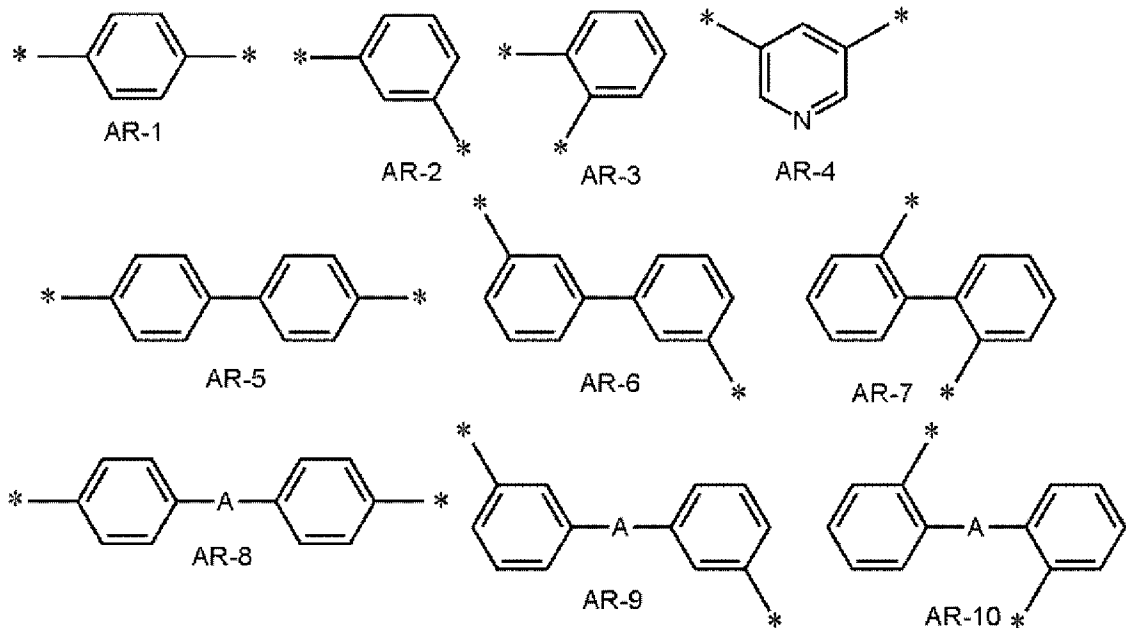
式(2)における $R^{111}$ は、2価の有機基を表す。2価の有機基としては、直鎖又は分岐の脂肪族基、環状の脂肪族基及び芳香族基を含む基が例示され、炭素数2～20の直鎖又は分岐の脂肪族基、炭素数3～20の環状の脂肪族基、炭素数3～20の芳香族基、又は、これらの組み合わせからなる基が好ましく、炭素数6～20の芳香族基を含む基がより好ましい。上記直鎖又は分岐の脂肪族基は鎖中の炭化水素基がヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく、上記環状の脂肪族基および芳香族基は環員の炭化水素基がヘテロ原子を含む基で置換されていてもよい。式(2)における $R^{111}$ の例としては、 $-Ar-$ および $-Ar-L-Ar-$ で表される基が挙げられ、 $-Ar-L-Ar-$ で表される基が好ましい。但し、 $Ar$ は、それぞれ独立に、芳香族基であり、 $L$ は、単結合、又は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 若しくは $-NHCO-$ 、あるいは、上記の2つ以上の組み合わせからなる基である。これらの好ましい範囲は、上述のとおりである。

[0026]  $R^{111}$ は、ジアミンから誘導されることが好ましい。ポリイミド前駆体の製造に用いられるジアミンとしては、直鎖又は分岐の脂肪族、環状の脂肪族又は芳香族ジアミンなどが挙げられる。ジアミンは、1種のみ用いてもよいし、2種以上用いてもよい。

具体的には、 $R^{111}$ は、炭素数2～20の直鎖又は分岐の脂肪族基、炭素数3～20の環状の脂肪族基、炭素数3～20の芳香族基、又は、これらの組み合わせからなる基を含むジアミンであることが好ましく、炭素数6～20の芳香族基を含むジアミンであることがより好ましい。上記直鎖又は分岐の脂肪族基は鎖中の炭化水素基がヘテロ原子を含む基で置換されていてもよく上記環状の脂肪族基および芳香族基は環員の炭化水素基がヘテロ原子を含む基で置換されていてもよい。芳香族基を含む基の例としては、下記が挙げられる。

[0027]

[化7]



式中、Aは単結合又は2価の連結基を表し、単結合、又は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NHCO-$ 、又は、これらの組み合わせから選択される基であることが好ましく、単結合、又は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～3のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、若しくは、 $-SO_2-$ から選択される基であることがより好ましく、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、又は、 $-C(CH_3)_2-$ であることが更に好ましい。

式中、\*は他の構造との結合部位を表す。

[0028] ジアミンとしては、具体的には、1,2-ジアミノエタン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン又は1,6-ジアミノヘキサン；

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

m-又はp-フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、4, 4'-又は3, 3'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-又は3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-又は3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-又は3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-又は3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、4, 4'-ジアミノパラテルフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(2-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)-10-ヒドロアントラセン、3, 3', 4

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

ロメチルフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ジアミノビフェニル、4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ビス(トリフルオロメチル) ビフェニル、2, 2', 5, 5', 6, 6' -ヘキサフルオロトリジン及び4, 4' -ジアミノクアテルフェニルから選ばれる少なくとも1種のジアミンが挙げられる。

[0029] 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。

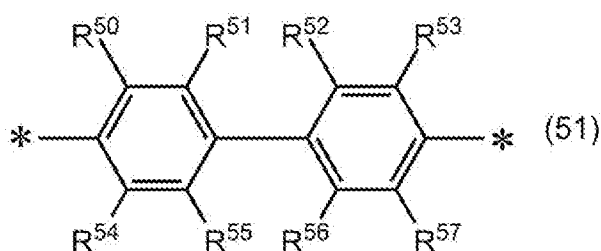
[0030] また、国際公開第2017/038598号の段落0032~0034に記載の2つ以上のアルキレングリコール単位を主鎖にもつジアミンも好ましく用いられる。

[0031] R<sup>111</sup>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<sub>2</sub>-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<sub>2</sub>-が好ましい。ここでの脂肪族炭化水素基は、アルキレン基が好ましい。

[0032] また、R<sup>111</sup>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)

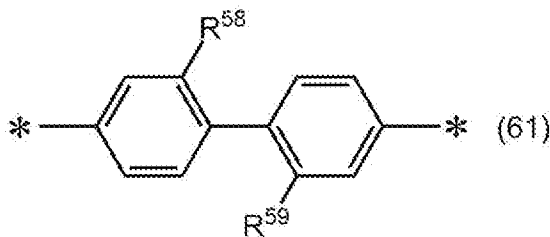
[化8]



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（２）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9]

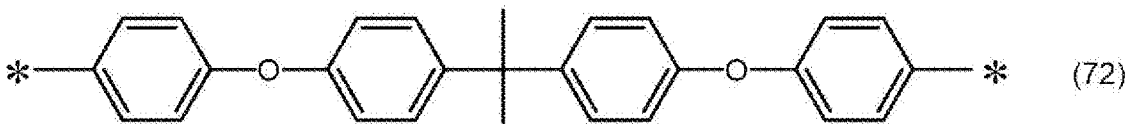
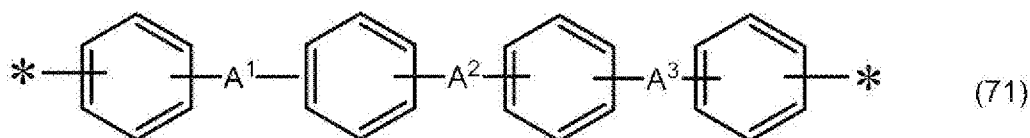


式（６１）中、 $R^{58}$ 及び $R^{59}$ は、それぞれ独立に、フッ素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基であり、\*はそれぞれ独立に、式（２）中の窒素原子との結合部位を表す。

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

[0033] また、 $R^{111}$ は下記式（７１）で表される基であることも好ましい。上記態様において、 $R^{111}$ は下記式（７２）で表される基であることがより好ましい。

[化10]



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

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

式(72)中、\*は式(2)中の窒素原子との結合部位を表す。

[0034] 式(71)中、 $A^1 \sim A^3$ は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})-$ 、又は、これらの2つ以上の組み合わせからなる基であることが好ましく、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、又は、これらの2つ以上の組み合わせからなる基であることより好ましく、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基又は $-\text{O}-$ であることが更に好ましい。

特に、 $A^1$ 及び $A^3$ は $-\text{O}-$ であることが好ましい。

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

これらの中でも、 $A^1$ 及び $A^3$ が $-\text{O}-$ であり、かつ、 $A^2$ が $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ である態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

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

ることがより好ましい。

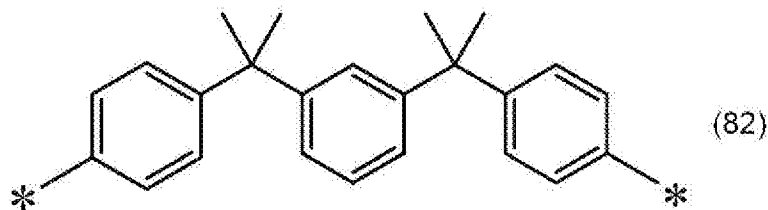
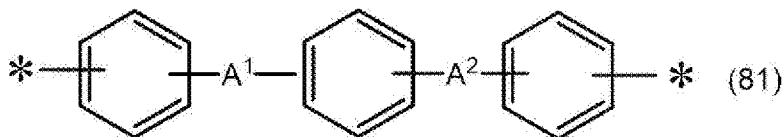
フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基具体例としては、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 等が挙げられ、中でも $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ が好ましい。

式(71)中に記載された4つのベンゼン環における置換基としては、フッ素原子、水素原子がフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～10の炭化水素基等が挙げられる。

また式(71)中に記載された4つのベンゼン環がいずれも無置換である態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

[0035] また、 $\text{R}^{111}$ は下記式(81)で表される基であることも好ましい。上記態様において、 $\text{R}^{111}$ は下記式(82)で表される基であることがより好ましい。

[化11]



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

式(82)中、\*は式(2)中の窒素原子との結合部位を表す。

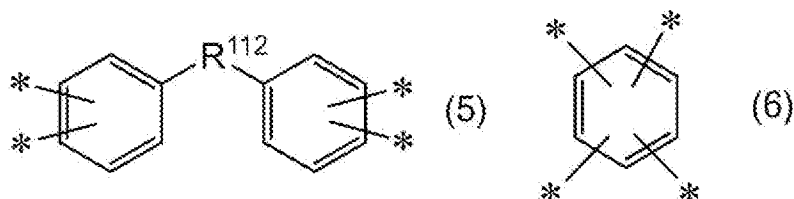
[0036] 式(81)中、 $\text{A}^1$ 及び $\text{A}^2$ はそれぞれ独立に、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})-$ 、又は、これらの2つ以上の組み合わせからなる基であることが好ましく、フッ素原子で置換されていても

よい炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、又は、これらの 2 つ以上の組み合わせからなる基であることより好ましく、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基又は  $-O-$  であることが更に好ましく、 $-C(CH_3)_2-$  であることが特に好ましい。

[0037] 式 (2) における  $R^{115}$  は、4 価の有機基を表す。4 価の有機基としては、芳香環を含む 4 価の有機基が好ましく、下記式 (5) 又は式 (6) で表される基がより好ましい。

式 (5) 又は式 (6) 中、\* はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す。

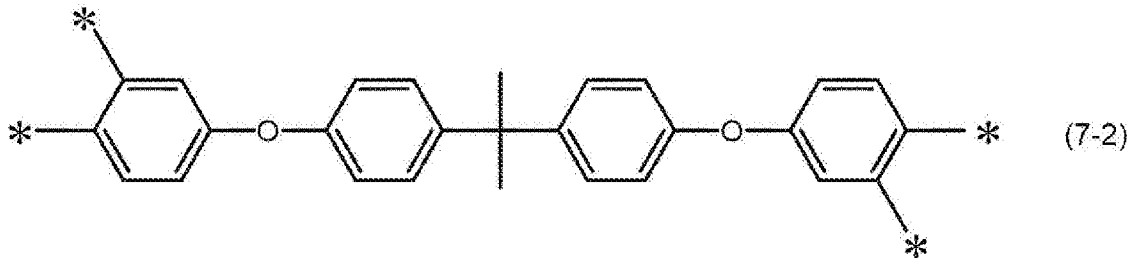
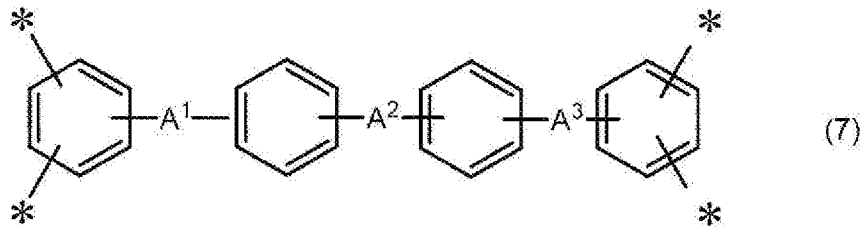
[化12]



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

[0038] また、 $R^{115}$  は下記式 (7) で表される基であることも好ましい。上記態様において、 $R^{115}$  は下記式 (7-2) で表される基であることがより好ましい。

[化13]



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

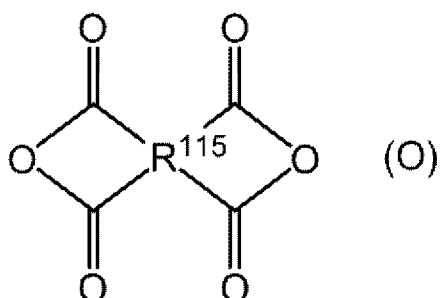
式(7-2)中、\*は式(2)中のカルボニル基との結合部位を表す。

[0039] 式(7)中、 $A^1 \sim A^3$ 、及び、ベンゼン環における置換基の好ましい態様は、上述の式(7-1)における $A^1 \sim A^3$ 、及び、ベンゼン環における置換基の好ましい態様と同様である。

[0040]  $R^{115}$ は、具体的には、テトラカルボン酸二無水物から無水物基の除去後に残存するテトラカルボン酸残基などが挙げられる。ポリイミド前駆体は、 $R^{115}$ に該当する構造として、テトラカルボン酸二無水物残基を、1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。

テトラカルボン酸二無水物は、下記式(O)で表されることが好ましい。

[化14]



式 (O) 中、 $R^{115}$  は、4 価の有機基を表す。 $R^{115}$  の好ましい範囲は式 (2) における  $R^{115}$  と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0041] 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。

[0042] 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

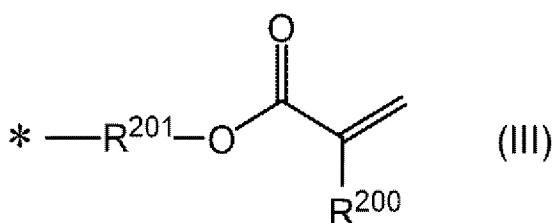
げられる。

[0043] 式(2)において、 $R^{111}$ と $R^{115}$ の少なくとも一方がOH基を有することも可能である。より具体的には、 $R^{111}$ として、ビスアミノフェノール誘導体の残基が挙げられる。

[0044] 式(2)における $R^{113}$ 及び $R^{114}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。1価の有機基としては、直鎖又は分岐のアルキル基、環状アルキル基、芳香族基、又はポリアルキレンオキシ基を含むことが好ましい。また、 $R^{113}$ 及び $R^{114}$ の少なくとも一方が重合性基を含むことが好ましく、両方が重合性基を含むことがより好ましい。 $R^{113}$ 及び $R^{114}$ の少なくとも一方が2以上の重合性基を含むことも好ましい。重合性基としては、熱、ラジカル等の作用により、架橋反応することが可能な基であって、ラジカル重合性基が好ましい。重合性基の具体例としては、エチレン性不飽和結合を有する基、アルコキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アシルオキシメチル基、エポキシ基、オキセタニル基、ベンゾオキサゾリル基、ブロックイソシアネート基、アミノ基が挙げられる。ポリイミド前駆体が有するラジカル重合性基としては、エチレン性不飽和結合を有する基が好ましい。

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

[0045] [化15]



[0046] 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 (I I I) において、\*は他の構造との結合部位を表す。

式 (I I I) 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、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であることがより一層好ましく、2～5であることが更に好ましく、2～4であることが一層好ましく、2又は3であることがより更に好ましく、2であることが特に好ましい。

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

また、ポリアルキレンオキシ基に含まれるアルキレンオキシ基の数（ポリ

アルキレンオキシ基の繰返し数)は、2～20が好ましく、2～10がより好ましく、2～6が更に好ましい。

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

[0047] 式(2)において、 $R^{113}$ が水素原子である場合、又は、 $R^{114}$ が水素原子である場合、ポリイミド前駆体はエチレン性不飽和結合を有する3級アミン化合物と対塩を形成していてもよい。このようなエチレン性不飽和結合を有する3級アミン化合物の例としては、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレートが挙げられる。

[0048] 式(2)において、 $R^{113}$ 及び $R^{114}$ の少なくとも一方が、酸分解性基等の極性変換基であってもよい。酸分解性基としては、酸の作用で分解して、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基等のアルカリ可溶性基を生じるものであれば特に限定されないが、アセタール基、ケタール基、シリル基、シリルエーテル基、第三級アルキルエステル基等が好ましく、露光感度の観点からは、アセタール基又はケタール基がより好ましい。

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

テトラヒドロフラニル基が好ましい。

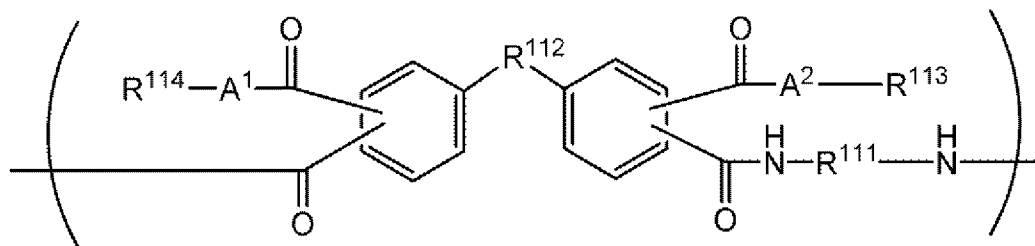
[0049] ポリイミド前駆体は、構造中にフッ素原子を有することも好ましい。ポリイミド前駆体中のフッ素原子含有量は、10質量%以上が好ましく、また、20質量%以下が好ましい。

[0050] また、基板との密着性を向上させる目的で、ポリイミド前駆体は、シロキサン構造を有する脂肪族基と共重合していてもよい。具体的には、ジアミンとして、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(p-アミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサンなどを用いる態様が挙げられる。

[0051] 式(2)で表される繰返し単位は、式(2-A)で表される繰返し単位であることが好ましい。すなわち、本発明で用いるポリイミド前駆体の少なくとも1種が、式(2-A)で表される繰返し単位を有する前駆体であることが好ましい。ポリイミド前駆体が式(2-A)で表される繰返し単位を含むことにより、露光ラチチュードの幅をより広げることが可能になる。

式(2-A)

[化16]



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

[0052]  $A^1$ 、 $A^2$ 、 $R^{111}$ 、 $R^{113}$ 及び $R^{114}$ は、それぞれ独立に、式(2)における $A^1$ 、 $A^2$ 、 $R^{111}$ 、 $R^{113}$ 及び $R^{114}$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。 $R^{112}$ は、式(5)における $R^{112}$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0053] ポリイミド前駆体は、式（２）で表される繰返し単位を１種含んでいてもよいが、２種以上で含んでいてもよい。また、式（２）で表される繰返し単位の構造異性体を含んでいてもよい。ポリイミド前駆体は、上記式（２）の繰返し単位のほかに、他の種類の繰返し単位をも含んでいてもよい。

[0054] 本発明におけるポリイミド前駆体の一実施形態として、式（２）で表される繰返し単位の含有量が、全繰返し単位の５０モル％以上である態様が挙げられる。上記合計含有量は、７０モル％以上であることがより好ましく、９０モル％以上であることが更に好ましく、９０モル％超であることが特に好ましい。上記合計含有量の上限は、特に限定されず、末端を除くポリイミド前駆体における全ての繰返し単位が、式（２）で表される繰返し単位であってもよい。

[0055] ポリイミド前駆体の重量平均分子量（ $M_w$ ）は、５，０００～１００，０００が好ましく、１０，０００～５０，０００がより好ましく、１５，０００～４０，０００が更に好ましい。ポリイミド前駆体の数平均分子量（ $M_n$ ）は、２，０００～４０，０００が好ましく、３，０００～３０，０００がより好ましく、４，０００～２０，０００が更に好ましい。

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

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

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

## [0056] [ポリイミド]

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

本明細書において、アルカリ可溶性ポリイミドとは、100gの2.38質量%テトラメチルアンモニウム水溶液に対し、23℃で0.1g以上溶解するポリイミドをいい、パターン形成性の観点からは、0.5g以上溶解するポリイミドであることが好ましく、1.0g以上溶解するポリイミドであることが更に好ましい。上記溶解量の上限は特に限定されないが、100g以下であることが好ましい。

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

## [0057] ーフッ素原子ー

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

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

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

## [0058] ーケイ素原子ー

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

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

がより好ましい。

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

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

#### [0059] エチレン性不飽和結合

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

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

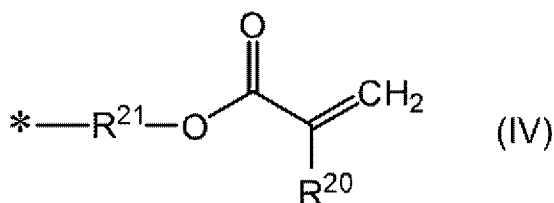
上記エチレン性不飽和結合は、ラジカル重合性を有することが好ましい。

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

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

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

#### [0060] [化17]



[0061] 式（IV）中、 $R^{20}$ は、水素原子、メチル基、エチル基又はメチロール基を表し、水素原子又はメチル基が好ましい。

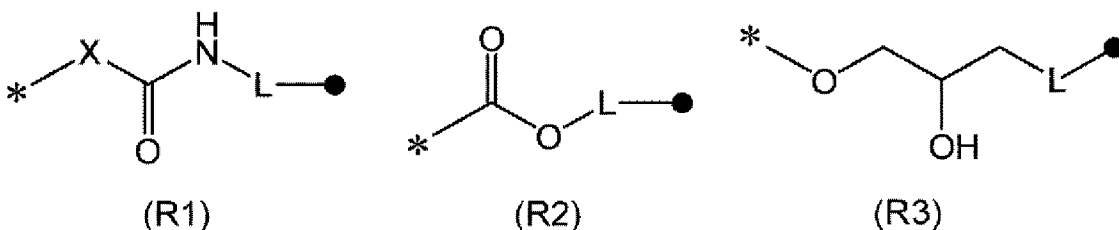
[0062] 式 (I V) 中、 $R^{21}$  は、炭素数 2～12 のアルキレン基、 $-O-CH_2CH(OH)CH_2-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O(C=O)NH-$ 、炭素数 2～30 の (ポリ) アルキレンオキシ基 (アルキレン基の炭素数は 2～12 が好ましく、2～6 がより好ましく、2 又は 3 が特に好ましい。アルキレンオキシ基の繰返し数は 1～12 が好ましく、1～6 がより好ましく、1～3 が特に好ましい)、又はこれらを 2 以上組み合わせた基を表す。

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

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

[0063] これらの中でも、 $R^{21}$  は下記式 (R1)～式 (R3) のいずれかで表される基であることが好ましく、式 (R1) で表される基であることがより好ましい。

[化18]



式 (R1)～(R3) 中、L は単結合、又は、炭素数 2～12 のアルキレン基、炭素数 2～30 の (ポリ) アルキレンオキシ基若しくはこれらを 2 以上結合した基を表し、X は酸素原子又は硫黄原子を表し、\* は他の構造との結合部位を表し、● は式 (I V) 中の  $R^{21}$  が結合する酸素原子との結合部位を表す。

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

式 (R 1) 中、X は酸素原子であることが好ましい。

式 (R 1) ~ (R 3) 中、\* は式 (I V) 中の \* と同義であり、好ましい態様も同様である。

式 (R 1) で表される構造は、例えば、フェノール性ヒドロキシ基等のヒドロキシ基を有するポリイミドと、イソシアナト基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物（例えば、2-イソシアナトエチルメタクリレート等）とを反応することにより得られる。

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

式 (R 3) で表される構造は、例えば、フェノール性ヒドロキシ基等のヒドロキシ基を有するポリイミドと、グリシジル基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物（例えば、グリシジルメタクリレート等）とを反応することにより得られる。

[0064] 式 (I V) 中、\* は他の構造との結合部位を表し、ポリイミドの主鎖との結合部位であることが好ましい。

[0065] ポリイミドの全質量に対するエチレン性不飽和結合の量は、0.0001 ~ 0.1 mol/g であることが好ましく、0.0005 ~ 0.05 mol/g であることがより好ましい。

[0066] エチレン性不飽和結合を有する基以外の重合性基—

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

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

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

ポリイミドの全質量に対するエチレン性不飽和結合を有する基以外の重合

性基の量は、 $0.0001 \sim 0.1 \text{ mol/g}$ であることが好ましく、 $0.001 \sim 0.05 \text{ mol/g}$ であることがより好ましい。

[0067] 一極性変換基一

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

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

[0068] 一酸価一

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

上記酸価は $500 \text{ mg KOH/g}$ 以下であることが好ましく、 $400 \text{ mg KOH/g}$ 以下であることがより好ましく、 $200 \text{ mg KOH/g}$ 以下であることが更に好ましい。

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

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

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

$pK_a$ 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 $K_a$ をその負の常用対数 $pK_a$ によって表したものである。本明細書において、 $pK_a$ は、特に断らない限り、ACD/ChemSketch（登録

商標)による計算値とする。pK<sub>a</sub>は、日本化学会編「改定5版 化学便覧 基礎編」に掲載の値を参照してもよい。

酸基が例えばリン酸等の多価の酸である場合、上記pK<sub>a</sub>は第一解離定数である。

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

[0069] −フェノール性ヒドロキシ基−

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

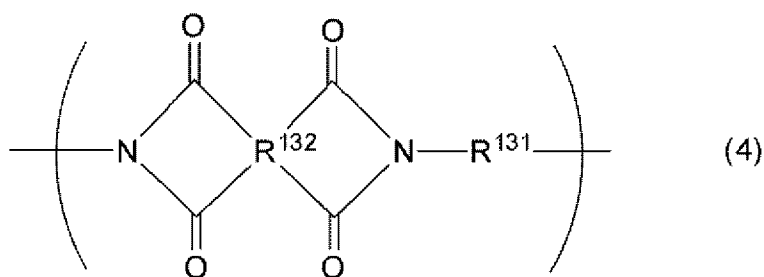
ポリイミドは、フェノール性ヒドロキシ基を主鎖末端に有してもよいし、側鎖に有してもよい。

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

ポリイミドの全質量に対するフェノール性ヒドロキシ基の量は、0.1〜30mol/gであることが好ましく、1〜20mol/gであることがより好ましい。

[0070] 本発明で用いるポリイミドとしては、イミド構造を有する高分子化合物であれば、特に限定はないが、下記式(4)で表される繰返し単位を含むことが好ましい。

[化19]

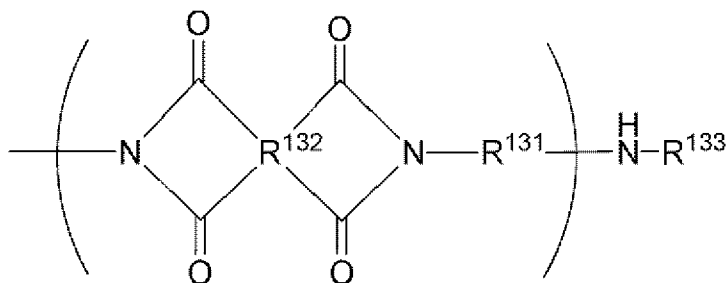


式(4)中、R<sup>131</sup>は、2価の有機基を表し、R<sup>132</sup>は、4価の有機基を表す。

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

式（４－１）

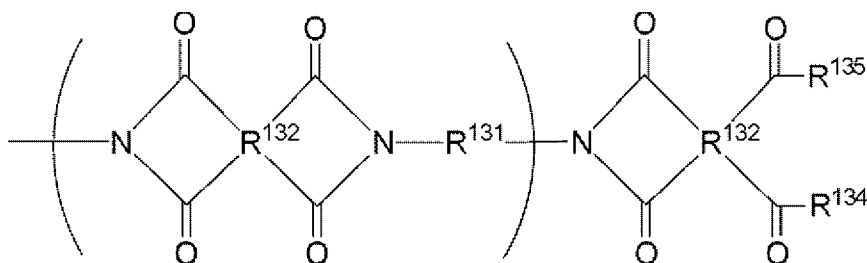
[化20]



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

式（４－２）

[化21]



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

[0071] 重合性基としては、上述のエチレン性不飽和結合を含む基、又は、上述のエチレン性不飽和結合を有する基以外の架橋性基が挙げられる。

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

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

[0072]  $R^{131}$ は、少なくとも２つのアルキレングリコール単位を主鎖にもつジアミ

ン残基であることが、焼成時における反りの発生をより効果的に抑制する点で好ましい。より好ましくは、エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖のいずれか又は両方を一分子中にあわせて2つ以上含むジアミン残基であり、更に好ましくは上記ジアミンであって、芳香環を含まないジアミン残基である。

[0073] エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖のいずれか又は両方を一分子中にあわせて2つ以上含むジアミンとしては、ジェファーミン（登録商標）KH-511、ED-600、ED-900、ED-2003、EDR-148、EDR-176、D-200、D-400、D-2000、D-4000（以上商品名、HUNTSMAN（株）製）、1-（2-（2-（2-アミノプロポキシ）エトキシ）プロポキシ）プロパン-2-アミン、1-（1-（1-（2-アミノプロポキシ）プロパン-2-イル）オキシ）プロパン-2-アミンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0074]  $R^{132}$ は、4価の有機基を表す。4価の有機基としては、式（2）における $R^{115}$ と同様のものが例示され、好ましい範囲も同様である。

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

[0075]  $R^{132}$ は、テトラカルボン酸二無水物から無水物基の除去後に残存するテトラカルボン酸残基などが挙げられる。具体的な例としては、ポリイミド前駆体の式（2）中の $R^{115}$ の例が挙げられる。有機膜の強度の観点から、 $R^{132}$ は1～4つの芳香環を有する芳香族ジアミン残基であることが好ましい。

[0076]  $R^{131}$ と $R^{132}$ の少なくとも一方にOH基を有することも好ましい。より具体的には、 $R^{131}$ として、2, 2-ビス（3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、上記の（DA-1）～（DA-18）が好ましい例として挙げられ、 $R^{132}$ として、上記の（DAA-1）～（DAA-5）がより好

ましい例として挙げられる。

[0077] ポリイミドは、構造中にフッ素原子を有することも好ましい。ポリイミド中のフッ素原子の含有量は10質量%以上が好ましく、20質量%以下がより好ましい。

[0078] 基板との密着性を向上させる目的で、ポリイミドは、シロキサン構造を有する脂肪族の基を共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(p-アミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサンなどが挙げられる。

[0079] 樹脂組成物の保存安定性を向上させるため、ポリイミドの主鎖末端はモノアミン、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物などの末端封止剤により封止されていることが好ましい。これらのうち、モノアミンを用いることがより好ましく、モノアミンの好ましい化合物としては、アニリン、2-エチニルアニリン、3-エチニルアニリン、4-エチニルアニリン、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-カルボキシ-7-アミノナフタレン、2-カルボキシ-6-アミノナフタレン、2-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、2-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノ-4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、2-アミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノールなどが挙げられる。これらを2種以上用いてもよく、複数の末端封止剤を

反応させることにより、複数の異なる末端基を導入してもよい。

[0080] イミド化率（閉環率）

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

上記イミド化率の上限は特に限定されず、100%以下であればよい。

上記イミド化率は、例えば下記方法により測定される。

ポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定し、イミド構造由来の吸収ピークである $1377\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク強度 $P_1$ を求める。次に、そのポリイミドを $350^\circ\text{C}$ で1時間熱処理した後、再度、赤外吸収スペクトルを測定し、 $1377\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク強度 $P_2$ を求める。得られたピーク強度 $P_1$ 、 $P_2$ を用い、下記式に基づいて、ポリイミドのイミド化率を求めることができる。

$$\text{イミド化率 (\%)} = (\text{ピーク強度 } P_1 / \text{ピーク強度 } P_2) \times 100$$

[0081] ポリイミドは、繰返し単位のすべてが $R^{131}$ 及び $R^{132}$ の組み合わせが同じである上記式（4）で表される繰返し単位を含んでいてもよく、 $R^{131}$ 及び $R^{132}$ の組み合わせが異なる2種以上を含む上記式（4）で表される繰返し単位を含んでいてもよい。ポリイミドは、上記式（4）で表される繰返し単位のほかに、他の種類の繰返し単位を含んでいてもよい。他の種類の繰返し単位としては、例えば、上述の式（2）で表される繰返し単位等が挙げられる。

[0082] ポリイミドは、例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン（一部をモノアミンである末端封止剤に置換）を反応させる方法、低温中でテトラカルボン酸二無水物（一部を酸無水物又はモノ酸クロリド化合物又はモノ活性エステル化合物である末端封止剤に置換）とジアミンを反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後ジアミン（一部をモノアミンである末端封止剤に置換）と縮合剤の存在下で反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエス

テルを得、その後残りのジカルボン酸を酸クロリド化し、ジアミン（一部をモノアミンである末端封止剤に置換）と反応させる方法などの方法を利用して、ポリイミド前駆体を得、これを、既知のイミド化反応法を用いて完全イミド化させる方法、又は、途中でイミド化反応を停止し、一部イミド構造を導入する方法、更には、完全イミド化したポリマーと、そのポリイミド前駆体をブレンドする事によって、一部イミド構造を導入する方法を利用して合成することができる。また、その他公知のポリイミドの合成方法を適用することもできる。

[0083] ポリイミドの重量平均分子量（ $M_w$ ）は、5,000～100,000が好ましく、10,000～50,000がより好ましく、15,000～40,000が更に好ましい。重量平均分子量を5,000以上とすることにより、硬化後の膜の耐折れ性を向上させることができる。機械特性（例えば、破断伸び）に優れた有機膜を得るため、重量平均分子量は、15,000以上が特に好ましい。

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

上記ポリイミドの分子量の分散度は、1.5以上が好ましく、1.8以上がより好ましく、2.0以上が更に好ましい。ポリイミドの分子量の分散度の上限値は特に定めるものではないが、例えば、7.0以下が好ましく、6.5以下がより好ましく、6.0以下が更に好ましい。

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

[0084] [ポリイミド前駆体等の製造方法]

ポリイミド前駆体等は、例えば、国際公開第2022/145355号の

段落 0134～0136に記載の方法により製造される。上記記載は本明細書に組み込まれる。

[0085] 〔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。

[0086] 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、ポリイミド前駆体であって、二無水物由来の構造（上述の式（2）でいう $R^{115}$ ）が異なる2種以上のポリイミド前駆体を含むことが好ましい。

[0087] <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、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドイミド前駆体、ポリアミドイミド、フェノール樹脂、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリシロキサン、シロキサン構造を含む樹脂、（メタ）アクリル樹脂、（メタ）アクリルアミド樹脂、ウレタン樹脂、ブチラー

ル樹脂、スチリル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。

例えば、（メタ）アクリル樹脂を更に加えることにより、塗布性に優れた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。

[0088] 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。

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、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。

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。

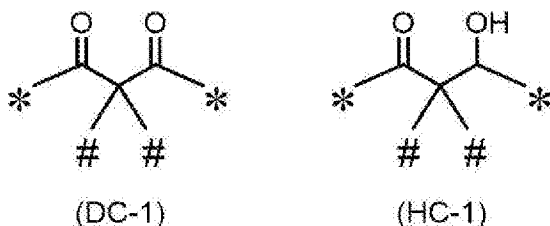
[0089] <化合物A>

本発明の樹脂組成物は、化合物Aを含む。

化合物Aは1, 3-ジカルボニル構造及びβ-ヒドロキシカルボニル構造からなる群より選ばれた少なくとも一方の構造を有する。

ここで、1, 3-ジカルボニル構造とは、下記式(DC-1)で表される構造をいい、β-ヒドロキシカルボニル構造とは、下記式(HC-1)で表される構造をいう。

[0090] [化22]

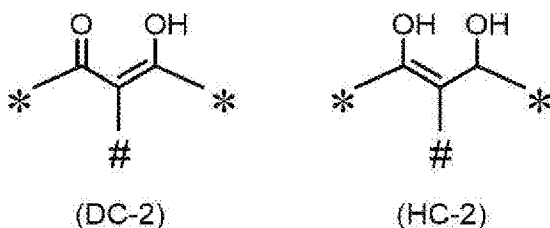


式(DC-1)又は式(HC-1)中、\*及び#はそれぞれ、他の構造との結合部位を表す。ここで、\*は炭素原子、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子との結合部位であることが好ましい。また、#は水素原子又は炭素原子との結合部位であることが好ましい。

ここで、上記(DC-1)で表される構造は、下記式(DC-2)のようにエノール型であってもよい。

また、上記(HC-1)で表される構造は、下記式(HC-2)のようにエノール型であってもよい。

[化23]



式(DC-2)又は式(HC-2)中、\*及び#はそれぞれ、他の構造と

の結合部位を表す。＊は炭素原子、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子との結合部位であることが好ましい。また、＃は水素原子又は炭素原子との結合部位であることが好ましい。

[0091] 化合物Aは、構造中に金属原子を含まないことが好ましい。ここでいう金属原子には、シリカ等の半金属原子は含まないものとする。

また、化合物Aは、樹脂組成物中で金属原子に配位していないことが好ましい。

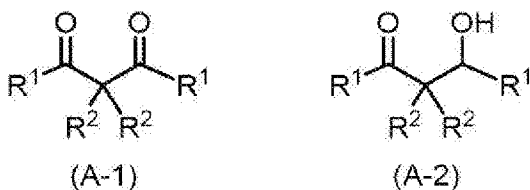
[0092] [分子量]

化合物Aの分子量は、1,000以下であることが好ましく、100～500であることがより好ましく、100～400であることが更に好ましく、100～350であることが特に好ましく、100～300であることがより一層好ましく、100～250であることが更に一層好ましい。

[0093] [式(A-1)及び式(A-2)で表される化合物]

化合物Aは、下記式(A-1)及び式(A-2)で表される化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。

[化24]



式(A-1)中、R<sup>1</sup>はそれぞれ独立に、水素原子が置換基で置換されてもよい炭化水素基、水素原子が置換基で置換されてもよいアルコキシ基、水素原子が置換基で置換されてもよいアミノ基、又は、水素原子が置換基で置換されてもよいアルキルチオ基を表し、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>のうち少なくとも2つが結合して環構造を形成してもよい。

式(A-2)中、R<sup>1</sup>はそれぞれ独立に、水素原子が置換基で置換されてもよい炭化水素基、水素原子が置換基で置換されてもよいアルコキシ基、水素原子が置換基で置換されてもよいアミノ基、又は、水素原子が置換基で置換

されてもよいアルキルチオ基を表し、 $R^2$ はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $R^1$ と $R^2$ のうち少なくとも2つが結合して環構造を形成してもよい。

[0094] 式(A-1)中、 $R^1$ はそれぞれ独立に、水素原子が置換基で置換されてもよい炭化水素基、水素原子が置換基で置換されてもよいアルコキシ基、又は、水素原子が置換基で置換されてもよいアミノ基が好ましく、水素原子が置換基で置換されてもよい炭化水素基、又は、水素原子が置換基で置換されてもよいアルコキシ基がより好ましい。

[0095]  $R^1$ が、水素原子が置換基で置換されてもよい炭化水素基である場合、上記炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

上記炭化水素基の炭素数は、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、1～3であることが更に好ましく、1又は2であることが特に好ましい。上記炭素数の好ましい範囲は、上記脂肪族炭化水素基及び上記アルキル基について同様である。

水素原子が置換基で置換されてもよい炭化水素基における置換基としては、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、水素原子が置換基で置換されていてもよいアミノ基、トリアルコキシシリル基等が挙げられる。

また、 $R^1$ が無置換の炭化水素基である態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

[0096]  $R^1$ が、水素原子が置換基で置換されてもよいアルコキシ基である場合、上記アルコキシ基の炭素数は、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、1～3であることが更に好ましく、1又は2であることが特に好ましい。

水素原子が置換基で置換されてもよいアルコキシ基における置換基としては、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、水素原子が置換基で置換されていてもよいアミノ基、トリアルコキシシリル基等が挙げられる。また、 $R^1$ が無置換のアルコキシ基である態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

。

[0097]  $R^1$ が、水素原子が置換基で置換されてもよいアミノ基である場合、水素原子が置換基により置換されたアミノ基であることがより好ましい。

また、アミノ基における2つの水素原子のうち、少なくとも一方が置換されていることが好ましく、一方のみが置換されていることがより好ましい。

水素原子が置換基で置換されてもよいアミノ基における置換基としては、水素原子が置換されていてもよい炭化水素基が挙げられ、水素原子が置換されてもよいアルキル基がより好ましい。上記炭化水素基又はアルキル基の炭素数は、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、1～3であることが更に好ましい。上記炭化水素基又はアルキル基における上記置換基としては、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、水素原子が置換基で置換されていてもよいアミノ基、トリアルコキシシリル基等が挙げられる。

[0098]  $R^1$ が、水素原子が置換基で置換されてもよいアルキルチオ基である場合、上記アルキルチオ基の炭素数は、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、1～3であることが更に好ましく、1又は2であることが特に好ましい。

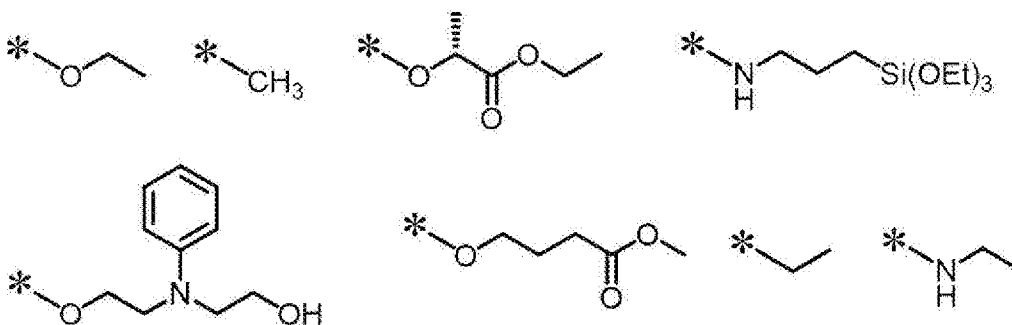
水素原子が置換基で置換されてもよいアルキルチオ基における置換基としては、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、水素原子が置換基で置換されていてもよいアミノ基、トリアルコキシシリル基等が挙げられる。また、 $R^1$ が無置換のアルキルチオ基である態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

[0099] これらの中でも、 $R^1$ の両方が、水素原子が置換基により置換されてもよい炭化水素基であるか、 $R^1$ の一方が、水素原子が置換基により置換されてもよい炭化水素基であり、他方が水素原子が置換基で置換されてもよいアルコキシ基、水素原子が置換基で置換されてもよいアミノ基、又は、水素原子が置換基で置換されてもよいアルキルチオ基であることが好ましい。

[0100]  $R^1$ の具体例について以下に記載するが、本発明はこれらに限定されるもの

ではない。

[化25]



[0101] 式(A-1)中、 $R^2$ はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、水素原子又はアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。上記アルキル基の炭素数は、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い。

[0102] 式(A-1)において、 $R^1$ と $R^2$ のうち少なくとも2つが結合して環構造を形成してもよい。

上記態様において、 $R^1$ 同士が結合して環構造を形成するか、 $R^1$ のうち一方と、 $R^2$ のうち一方とが結合して環構造を形成することが好ましい。

$R^1$ 同士が結合して環構造を形成する場合、形成される環構造は5員環構造又は6員環構造が好ましく、6員環構造がより好ましい。

$R^1$ 同士が結合して環構造を形成する場合、形成される環構造は環員として、炭素原子のみを含むか、炭素原子及び酸素原子を含むことが好ましい。

$R^1$ のうち一方と、 $R^2$ のうち一方とが結合して環構造を形成する場合、形成される環構造は5員環構造又は6員環構造が好ましく、5員環構造がより好ましい。

$R^1$ のうち一方と、 $R^2$ のうち一方とが結合して環構造を形成する場合、形成される環構造は環員として、炭素原子のみを含むことが好ましい。

[0103] [合成方法]

化合物Aは、例えば、ジカルボニル化合物の酸クロリド又はカルボン酸体、又は、 $\beta$ -ヒドロキシカルボニル化合物の酸クロリド又はカルボン酸体と、アルコール化合物又はアミン化合物を縮合させること後述する実施例に記

載の方法により合成できる。また、その他公知の合成方法を用いて合成してもよく、合成方法は特に限定されるものではない。

さらに、化合物Aとして市販品を用いてもよい。

[0104] 〔具体例〕

化合物A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いて使用された化合物が挙げられる。

[0105] 〔含有量〕

本発明の樹脂組成物の全固形分に対する、化合物Aの含有量は、0.01～30質量%であることが好ましい。下限は0.02質量%以上がより好ましく、0.05質量%以上が更に好ましく、0.10質量%以上が特に好ましい。上限は、20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%以下であることが特に好ましい。また、1質量%以下である態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

また、特定樹脂の全質量に対する、化合物Aの含有量は、0.02～40質量%であることが好ましい。下限は0.03質量%以上がより好ましく、0.05質量%以上が更に好ましく、0.1質量%以上が特に好ましい。上限は、30質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることが更に好ましく、10質量%以下であることが特に好ましい。また、1質量%以下である態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

樹脂組成物が第四族元素含有化合物を含む場合、第四族元素含有化合物の全質量に対する、化合物Aの含有量は、0.5～1000質量%であることが好ましい。下限は1.0質量%以上がより好ましく、2.0質量%以上が更に好ましく、4.0質量%以上が特に好ましい。上限は、500質量%以下であることがより好ましく、200質量%以下であることが更に好ましく、100質量%以下であることが特に好ましい。また、30質量%以下である態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

化合物Aは1種を単独で用いてもよいが、2種以上を併用してもよい。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。

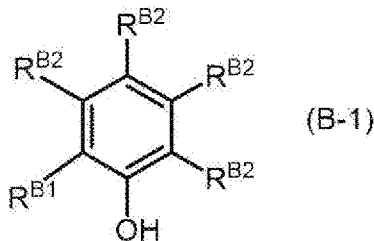
## [0106] &lt;化合物 B&gt;

本発明の第一の樹脂組成物は、化合物 B を含むことが好ましい。

本発明の第二の樹脂組成物は、化合物 B を含む。

化合物 B は下記式 (B-1) で表される化合物である。

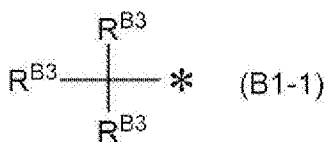
[化26]



式 (B-1) 中、 $R^{B1}$  は第三級アルキル基を表し、 $R^{B2}$  はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。

[0107] 式 (B-1) 中、 $R^{B1}$  は第三級アルキル基を表し、下記式 (B1-1) で表される基であることが好ましく、*t*-ブチル基であることがより好ましい。

[化27]



式 (B1-1) 中、 $R^{B3}$  はそれぞれ独立に、アルキル基を表し、\* は式 (B-1) 中のベンゼン環との結合部位を表す。

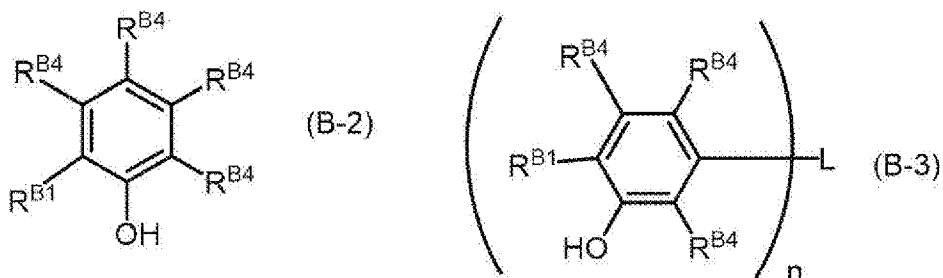
式 (B1-1) 中、 $R^{B3}$  はそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基がより好ましく、メチル基又はエチル基が更に好ましく、メチル基が特に好ましい。また、上記アルキル基は直鎖アルキル基であることが好ましい。

[0108] 式 (B-1) 中、 $R^{B2}$  が有機基である場合、 $R^{B2}$  は、炭化水素基、又は、炭化水素基と環構造の組み合わせにより表される基が好ましい。炭化水素基としては、脂肪族飽和炭化水素基、又は、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基との組み合わせにより表される基であることが好ましい。環構造として

は、芳香族環構造、脂肪族環構造のいずれであってもよいが、脂肪族環構造が好ましく、イソシアヌル環構造がより好ましい。

[0109] また、式（B-1）で表される化合物は、下記式（B-2）で表される化合物又は下記式（B-3）で表される化合物であることも好ましい。

[化28]



式（B-2）中、 $R^{B1}$ は第三級アルキル基を表し、 $R^{B4}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はヒドロキシ基を表す。

式（B-3）中、 $R^{B1}$ はそれぞれ独立に、第三級アルキル基を表し、 $R^{B4}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はヒドロキシ基を表し、 $L$ は $n$ 個の有機基を表し、 $n$ は2以上の整数を表す。

[0110] 式（B-2）中、 $R^{B1}$ の好ましい態様は、式（B-1）における好ましい態様と同様である。

式（B-2）中、 $R^{B4}$ がアルキル基である場合、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましい。

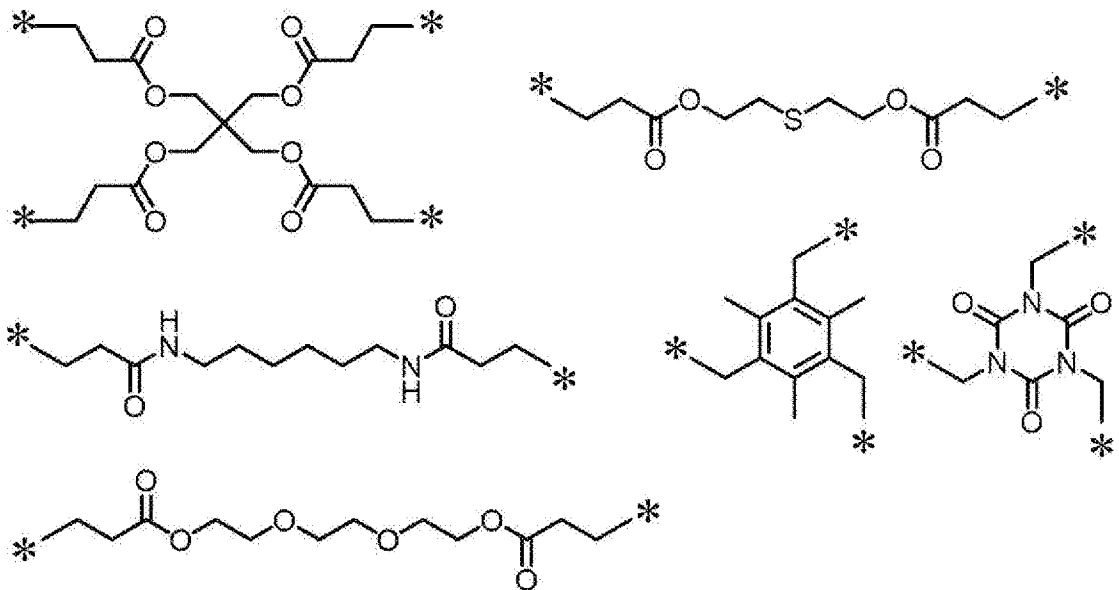
[0111] 式（B-3）中、 $R^{B1}$ の好ましい態様は、式（B-1）における好ましい態様と同様である。

式（B-3）中、 $R^{B4}$ がアルキル基である場合、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましい。

式（B-3）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、 $-NR^N-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の基とが結合した基がより好ましく、下記構造のいずれかであることが更に好ましい。 $R^N$ は水素原子又は炭化水素基を表し、水素原子が好ましい。下記構造中、\*は式（B-3）中の $n$ 個のベンゼン環との結

合部位を表す。

[化29]



式（B-3）中、 $n$ は2～6が好ましく、2～4がより好ましい。

[0112] 化合物Bの分子量は、100～2000であることが好ましく、150～1000であることがより好ましく、200～800であることが更に好ましい。

[0113] 式（B-1）で表される化合物の具体例としては、特に限定されないが、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、*N, N'*-ヘキサン-1, 6-ジイルビス[3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、3, 3', 3'', 5, 5', 5''-ヘキサ-*tert*-ブチル-*a, a', a''*-(メシチレン-2, 4, 6-トリイル)トリ-*p*-クレゾール、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-*m*-トリル)プロピオネート]、ヘキサメチレンビス[3-(3, 5-ジ-

ーtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) -トリオン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4- (4, 6-ビス (オクチルチオ) -1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ) フェノール、4, 4', 4'' - (1-メチルプロパニル-3-イリデン) トリス (6-tert-ブチル-m-クレゾール)、6, 6' -ジ-tert-ブチル-4, 4' -ブチリデン-m-クレゾール、3, 9-ビス [2- [3- (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ] -1, 1-ジメチルエチル] -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、t-ブチルハイドロキノン、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、4, 4-チオビス (3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-t-ブチルフェノール) 等が挙げられる。

[0114] 本発明の樹脂組成物の全固形分に対する、化合物Bの含有量は、0.1～5質量%であることが好ましい。下限は0.2質量%以上がより好ましく、0.3質量%以上が更に好ましい。上限は、3質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることが更に好ましい。

化合物Aの全質量に対する、化合物Bの含有量は、0.5～2000質量%であることが好ましい。下限は1.0質量%以上がより好ましく、10.0質量%以上が更に好ましく、50.0質量%以上が特に好ましい。上限は、500質量%以下であることがより好ましく、200質量%以下であることが更に好ましく、100質量%以下であることが特に好ましい。また、30質量%以下である態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

化合物Bは1種を単独で用いてもよいが、2種以上を併用してもよい。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。

[0115] <第四族元素を含む化合物>

本発明の樹脂組成物は、耐薬品性の観点から、第四族元素を含む化合物を含んでいてもよい。

ここで、第四族元素を含む化合物は熱や湿気に対して不安定であるため、樹脂組成物中で配位子とチタンイオンの配位結合が切断されてしまう場合がある。本発明においては、化合物Aと併用することで、錯体の配位結合が切断された場合でも、配位子として機能するジカルボニル化合物が速やかに配位することで錯体を安定化すると考えられる。そのため、組成物中での第四族元素を含む化合物の安定性が向上する。

第四族元素を含む化合物は、チタン、ジルコニウム又はハフニウムを含む化合物であることが好ましく、チタンを含む化合物であることがより好ましい。

また、第四族元素を含む化合物は、有機金属錯体であることが好ましく、有機チタン錯体であることがより好ましい。

[0116] チタンを含む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、アルコキシ基を2個以上有するチタンキレートが、ネガ型感光性樹脂組成物の保存安定性及び良好なパターンが得られることからより好ましく、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。

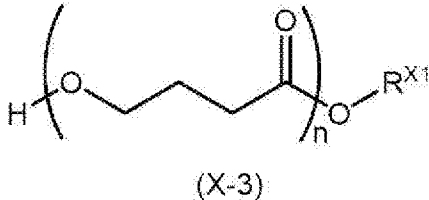
[0117] ⅠⅠ) テトラアルコキシチタン化合物：例えば、チタニウムテトラ(n-ブトキサイド)、チタニウムテトラエトキサイド、チタニウムテトラ(2-エチルヘキソキサイド)、チタニウムテトライソブトキサイド、チタニウムテトライソプロポキサイド、チタニウムテトラメトキサイド、チタニウムテトラメトキシプロポキサイド、チタニウムテトラメチルフェノキサイド、チタニウムテトラ(n-ノニロキサイド)、チタニウムテトラ(n-プロポキサイド)、チタニウムテトラステアリロキサイド、チタニウムテトラキス[ビス{2,2-(アリロキシメチル)ブトキサイド}]等である。

- [0118] I I I) 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。
- [0119] I V) 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。
- [0120] 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。
- [0121] V I) 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。
- [0122] V I I) 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。
- [0123] 上記 I) ~ V I I) の中でも、チタンを含む化合物が、上記 I) チタンキレート化合物、I I) テトラアルコキシチタン化合物、及び I I I) 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。
- [0124] 樹脂組成物が第四族元素を含む化合物を含有する場合、含有量は、特定樹脂100質量部に対し、0.05質量部~10質量部であることが好ましく、0.1質量部~2質量部であることがより好ましい。上記含有量が0.05質量部以上である場合には耐熱性及び耐薬品性が向上し、10質量部以下である場合には保存安定性が向上する。

## [0125] &lt;化合物X&gt;

本発明の樹脂組成物は、現像性の向上等の観点から、下記式（X-3）で表される化合物を含むことが好ましい。

[化30]



式（X-3）中、 $R^{X1}$ は、水素原子又はアルキル基を表し、 $n$ は1～10の整数である。

式（X-3）中、 $R^{X1}$ は水素原子又は炭素数1～15のアルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基がより好ましく、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基が更に好ましく、水素原子、メチル基又はエチル基であることが特に好ましい。

[0126] 化合物Xの具体例としては、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸メチル、4-ヒドロキシ酪酸エチル、4-ヒドロキシ酪酸プロピル、4-ヒドロキシ酪酸イソプロピル、4-ヒドロキシ酪酸ブチル、4-ヒドロキシ酪酸ペンチル、4-ヒドロキシ酪酸ヘキシル、4-ヒドロキシ酪酸ヘプチル、4-ヒドロキシ酪酸オクチル、4-ヒドロキシ酪酸ノニル、4-ヒドロキシ酪酸デシル等が挙げられる。

[0127] 化合物Xの含有量は、特定樹脂100質量部に対して、0.01～10質量部であることが好ましく、0.05～5質量部であることがより好ましい。

## [0128] &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。

[0129] [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が挙げられる。

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

[0130] 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。

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。

[0131] 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。

[0132] ラジカル架橋剤の具体例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)やそのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、及び不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類である。また、ヒドロキシ基やアミノ基、スルファニル基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と

、単官能若しくは多官能イソシアネート類又はエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更に、ハロゲノ基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。具体例としては、特開2016-027357号公報の段落0113～0122の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0133] ラジカル架橋剤は、常圧下で100℃以上の沸点を持つ化合物も好ましい。常圧下で100℃以上の沸点を持つ化合物としては、国際公開第2021/112189号公報の段落0203に記載の化合物等が挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

[0134] 上述以外の好ましいラジカル架橋剤としては、国際公開第2021/112189号公報の段落0204～0208に記載のラジカル重合性化合物等が挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

[0135] 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。

[0136] ラジカル架橋剤の市販品としては、例えばエチレンオキシ鎖を4個有する4官能アクリレートであるSR-494、エチレンオキシ鎖を4個有する2官能メタクリレートであるSR-209、231、239（以上、サートマー社製）、ペンチレンオキシ鎖を6個有する6官能アクリレートであるDPCA-60、イソブチレンオキシ鎖を3個有する3官能アクリレートであるTPA-330（以上、日本化薬（株）製）、ウレタンオリゴマーであるUAS-10、UAB-140（以上、日本製紙社製）、NKエステルM-40G、NKエステル4G、NKエステルM-9300、NKエステルA-9300、UA-7200（以上、新中村化学工業社製）、DPHA-40H（日本化薬（株）製）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（以上、共栄社化学社製）、ブレンマーPME400（日油（株）製）などが挙げられる。

[0137] ラジカル架橋剤としては、特公昭48-041708号公報、特開昭51-037193号公報、特公平02-032293号公報、特公平02-016765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-049860号公報、特公昭56-017654号公報、特公昭62-039417号公報、特公昭62-039418号公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。ラジカル架橋剤として、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平01-105238号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する化合物を用いることもできる。

[0138] 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。

[0139] 酸基を有するラジカル架橋剤の酸価は、 $0.1 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $1 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ がより好ましい。ラジカル架橋剤の酸価が上記範囲であれば、製造上の取扱性に優れ、現像性に優れる。また、重合性が良好である。上記酸価は、JIS K 0070:1992の記載に準拠して測定される。

[0140] ラジカル架橋剤としては、ウレア結合、及び、ウレタン結合からなる群より選ばれた少なくとも一方を有するラジカル架橋剤（以下、「架橋剤U」ともいう。）も好ましい。

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

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

樹脂組成物が架橋剤Uを含むことにより、耐薬品性、解像性等が向上する場合がある。

上記効果が得られるメカニズムは不明だが、例えば、加熱等による硬化時に架橋剤Uの一部が熱分解することにより、アミンなどが発生し、上記アミン等がポリイミド前駆体等のポリイミドの前駆体の環化を促進すると考えられる。

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

のウレタン結合を有してもよい。

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

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

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

[0141] 架橋剤Uにおけるラジカル重合性基は、特に限定されないが、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロキシ基、(メタ)アクリルアミド基、ビニルフェニル基、マレイミド基等が挙げられ、(メタ)アクリロキシ基、(メタ)アクリルアミド基、ビニルフェニル基、又は、マレイミド基が好ましく、(メタ)アクリロキシ基がより好ましい。

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

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

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

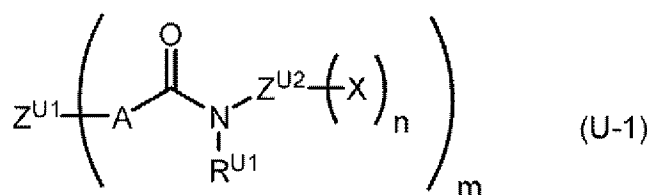
上記ラジカル重合性基価の下限は、硬化物の耐薬品性の観点より、200 g/mol以上であることがより好ましく、210 g/mol以上であることが更に好ましく、220 g/mol以上であることが一層好ましく、230 g/mol以上であることがより一層好ましく、240 g/mol以上であることがより更に好ましく、250 g/mol以上であることが特に好ましい。

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

中でも、架橋剤Uの重合性基価は、 $210\sim400\text{ g/mol}$ であることが好ましく、 $220\sim400\text{ g/mol}$ であることがより好ましい。

[0142] 架橋剤Uは、例えば下記式(U-1)で表される構造であることが好ましい。

[化31]



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

[0143]  $R^{U1}$ は水素原子、アルキル基又は芳香族炭化水素基が好ましく、水素原子がより好ましい。

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

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

上記炭化水素基としては、炭素数20以下の炭化水素基が好ましく、18以下の炭化水素基がより好ましく、16以下の炭化水素基が更に好ましい。

上記炭化水素基としては、飽和脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は、これらの結合により表される基などが挙げられる。 $R^N$ は水素原子又は1価

の有機基を表し、水素原子又は炭化水素基であることが好ましく、水素原子又はアルキル基であることがより好ましく、水素原子又はメチル基であることが更に好ましい。

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

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

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

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

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

[0144] 架橋剤Uは、ヒドロキシ基、アルキレンオキシ基、アミド基及びシアノ基の少なくとも1つを有することも好ましい。

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

得られる硬化膜の耐薬品性の観点から、アルキレンオキシ基としては、炭素数2～20のアルキレンオキシ基が好ましく、炭素数2～10のアルキレンオキシ基がより好ましく、炭素数2～4のアルキレンオキシ基が更に好ま

しく、エチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基が更により好ましく、エチレン基が特に好ましい。

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

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

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

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

特に、架橋剤Uがラジカル重合性基を1つのみ含む場合、架橋剤Uに含まれるラジカル重合性基と、ヒドロキシ基、アルキレンオキシ基、アミド基及びシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1つとが、ウレア結合又はウレタン結合を含む連結基（以下、「連結基L2-2」ともいう。）により連結されていることが好ましい。

架橋剤Uがアルキレンオキシ基（ただし、ポリアルキレンオキシ基を構成する場合は、ポリアルキレンオキシ基）を含み、かつ、上記連結基L2-1

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

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

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

[0145] 架橋剤Uは、特定樹脂との相溶性等の観点より、芳香族基を含むことが好ましい。

上記芳香族基は、架橋剤Uに含まれるウレア結合又はウレタン結合と直接結合することが好ましい。架橋剤Uがウレア結合又はウレタン結合を2以上

含む場合、ウレア結合又はウレタン結合のうち1つと、芳香族基とが直接結合することが好ましい。

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

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

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

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

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

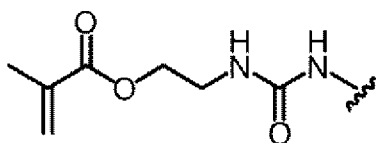
[0146] 架橋剤Uにおけるウレア結合又はウレタン結合とラジカル重合性基との間の原子数（連結鎖長）は、特に限定されないが、30以下であることが好ましく、2～20であることがより好ましく、2～10であることが更に好ましい。

架橋剤Uがウレア結合又はウレタン結合を合計で2以上含む場合、ラジカル重合性基を2以上含む場合、又は、ウレア結合若しくはウレタン結合を2

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

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

[化32]



[0147] 〔対称軸〕

架橋剤Uは対称軸を有しない構造の化合物であることも好ましい。

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

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

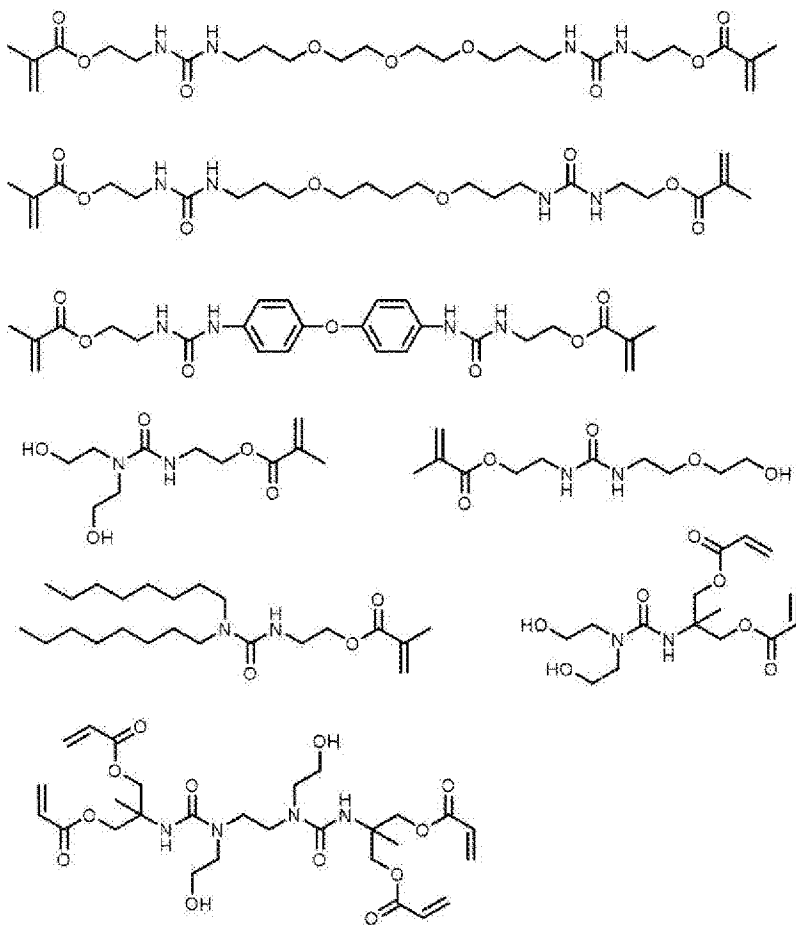
[0148] 〔分子量〕

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

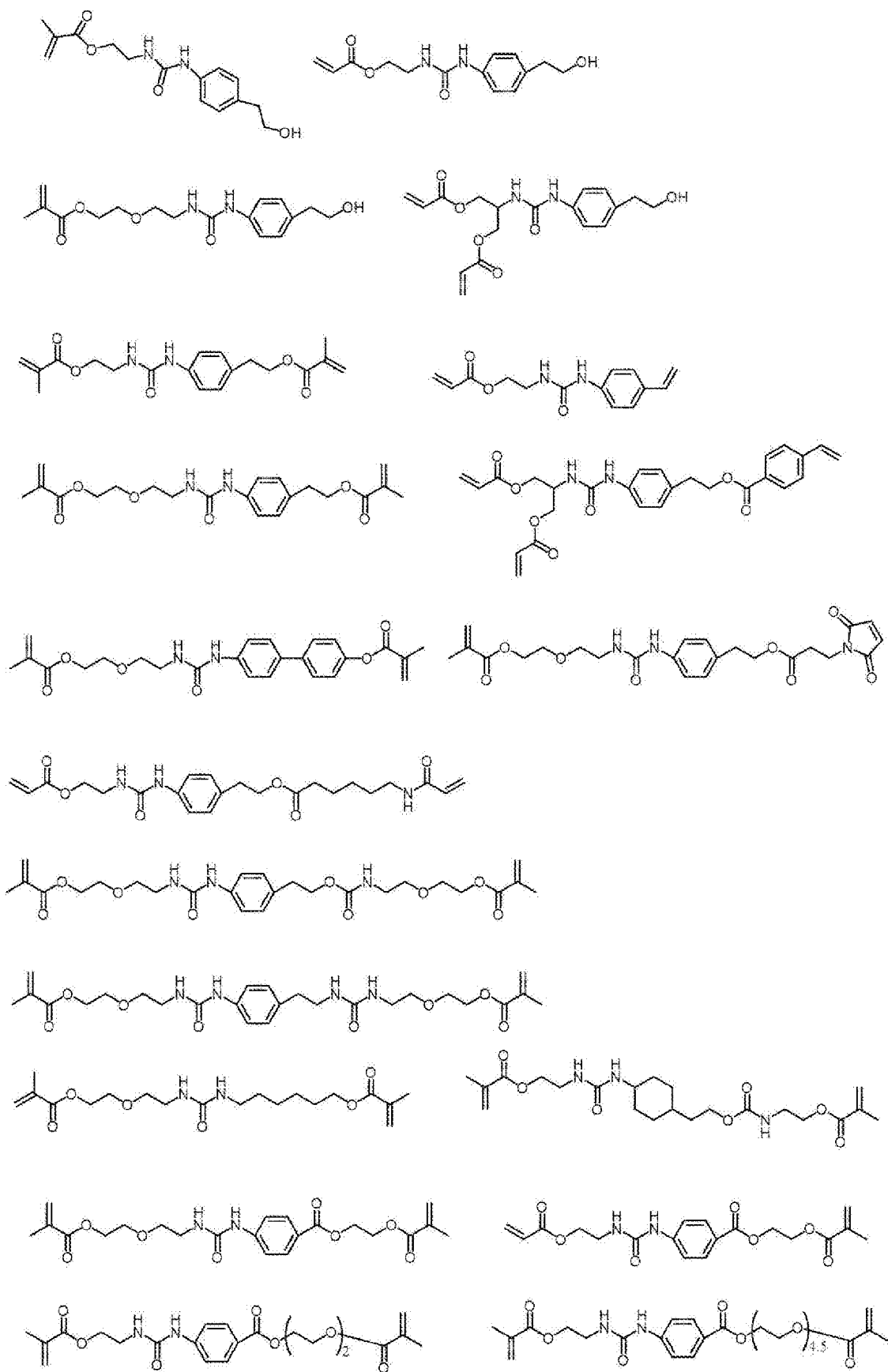
[0149] 架橋剤Uの製造方法は特に限定されないが、例えば、ラジカル重合性化合物とイソシアネート基とを有する化合物と、ヒドロキシ基又はアミノ基の少なくとも一方を有する化合物とを反応することにより得ることができる。

[0150] 架橋剤Uの具体例を以下に示すが、架橋剤Uはこれに限定されるものではない。

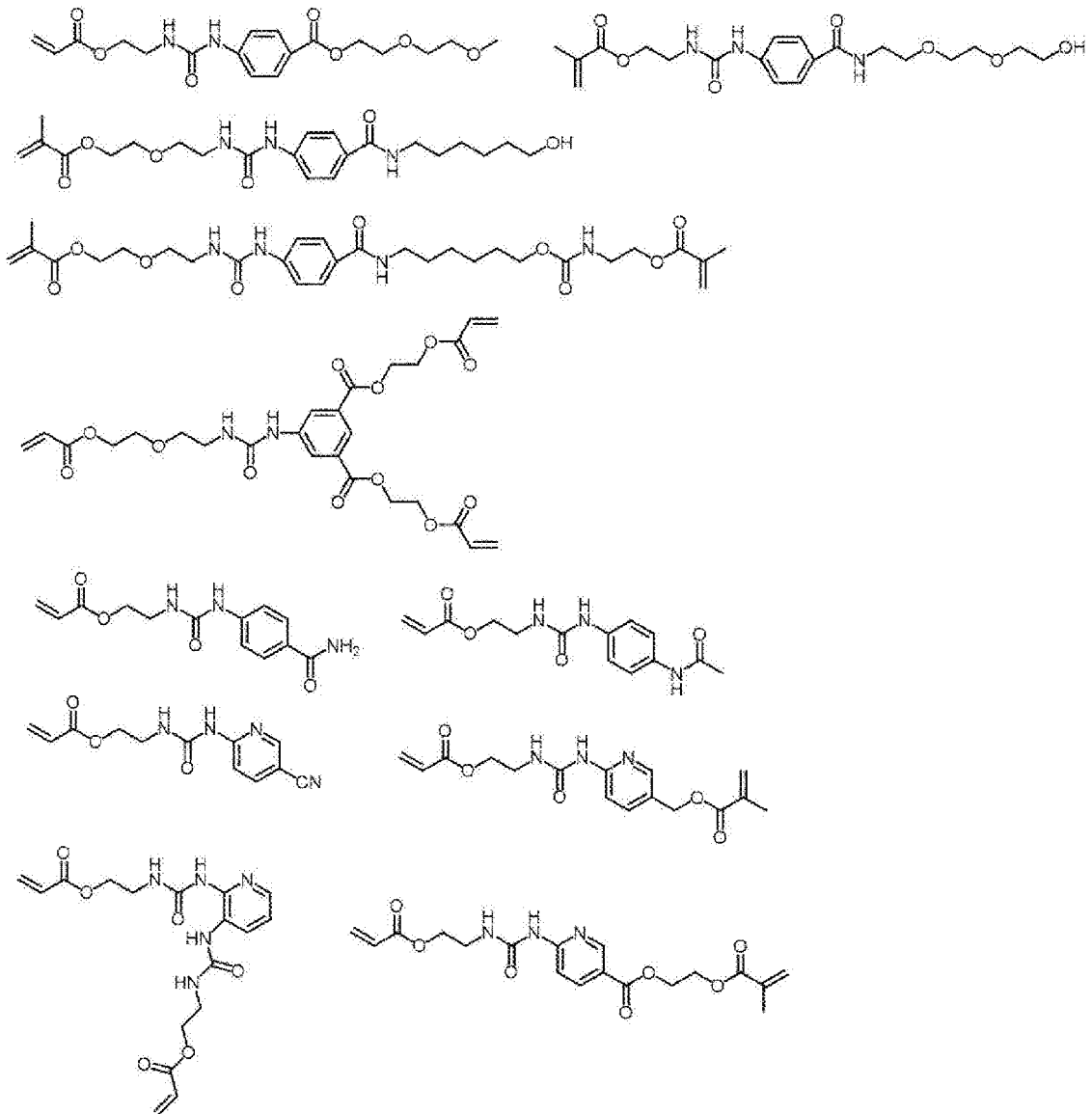
[化33]



[化34]



[化35]



[0151] 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、PEG200ジメタクリレート、PEG600ジアクリレート、PEG600ジメタクリレート、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、ポリテトラエチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコ

ールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサ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-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EO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）の反り抑制の観点から、ラジカル架橋剤として、単官能ラジカル架橋剤を好ましく用いることができる。単官能ラジカル架橋剤としては、n-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸誘導体、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等のN-ビニル化合物類、アリルグリシジルエーテル等が好ましく用いられる。単官能ラジカル架橋剤としては、露光前の揮発を抑制

するため、常圧下で100℃以上の沸点を持つ化合物も好ましい。

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

[0152] ラジカル架橋剤を含有する場合、ラジカル架橋剤の含有量は、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。

[0153] 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。

[0154] [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。

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

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

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

[0155] [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い。

また、本発明の樹脂組成物は、重合開始剤及び増感剤を含むことが好ましい。

一般的に重合開始剤や増感剤にはヘテロ原子が含まれるため、これらの化合物は極性が高く、膜中で凝集しやすい。一方、本発明においては化合物Aが共存するため、重合開始剤や増感剤の凝集を抑制できる。この理由は明確ではないが、化合物Aと重合開始剤などが相互作用することで、重合禁止剤や増感剤同士の相互作用性を低減できるためと推測する。その結果、膜全体で硬化反応が均一に進行しやすく、酸素透過率や吸湿性を低減でき、高温保存試験後の基板密着性に優れると考えられる。

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

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

[0156] 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 $50\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ のモル吸光係数を有する化合物を、少なくとも1種含有していることが好ましい。化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができる。例えば、紫外可視分光光度計（Varian社製Cary-5 spectrophotometer）にて、酢酸エチル溶剤を用い、 $0.01\text{ g/L}$ の濃度で測定することが好ましい。

[0157] 光ラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を任意に使用できる。例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有する化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物、トリハロメチル基を有する化合物など）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノンなどの $\alpha$ -アミノケトン化合物、ヒドロキシアセトフ

エノンなどの $\alpha$ -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、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0158] 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。

[0159] 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。

[0160]  $\alpha$ -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 1

27（以上、BASF社製）を用いることができる。

[0161]  $\alpha$ -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（以上、BASF社製）を用いることができる。

[0162] アミノアセトフェノン系開始剤、アシルホスフィンオキシド系開始剤、メタロセン化合物としては、例えば、国際公開第2021/112189号の段落0161～0163に記載の化合物も好適に使用することができる。この内容は本明細書に組み込まれる。

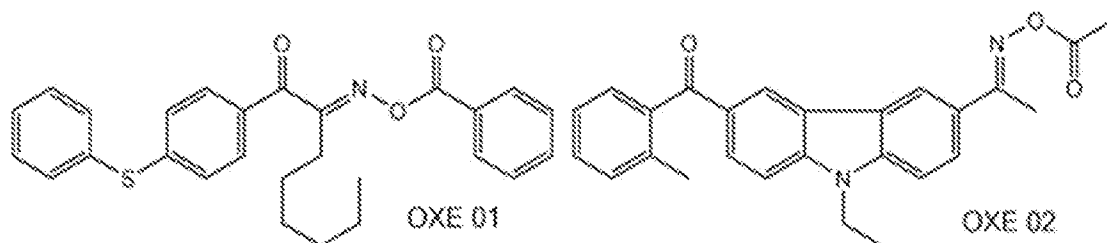
[0163] 光ラジカル重合開始剤として、より好ましくはオキシム化合物が挙げられる。オキシム化合物を用いることにより、露光ラチチュードをより効果的に向上させることが可能になる。オキシム化合物は、露光ラチチュード（露光マージン）が広く、かつ、光硬化促進剤としても働くため、特に好ましい。

[0164] オキシム化合物の具体例としては、特開2001-233842号公報に記載の化合物、特開2000-080068号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物、J. C. S. Perkin II（1979年、pp. 1653-1660）に記載の化合物、J. C. S. Perkin II（1979年、pp. 156-162）に記載の化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology（1995年、pp. 202-232）に記載の化合物、特開2000-066385号公報に記載の化合物、特表2004-534797号公報に記載の化合物、特開2017-019766号公報に記載の化合物、特許第6065596号公報に記載の化合物、国際公開第2015/152153号に記載の化合物、国際公開第2017/051680号に記載の化合物、特開2017-198865号公報に記載の化合物、国際公開第2017/164127号の段落番号0025～0038に記載の化合物、国際公開第2013/167515号に記載の化合物な

どが挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

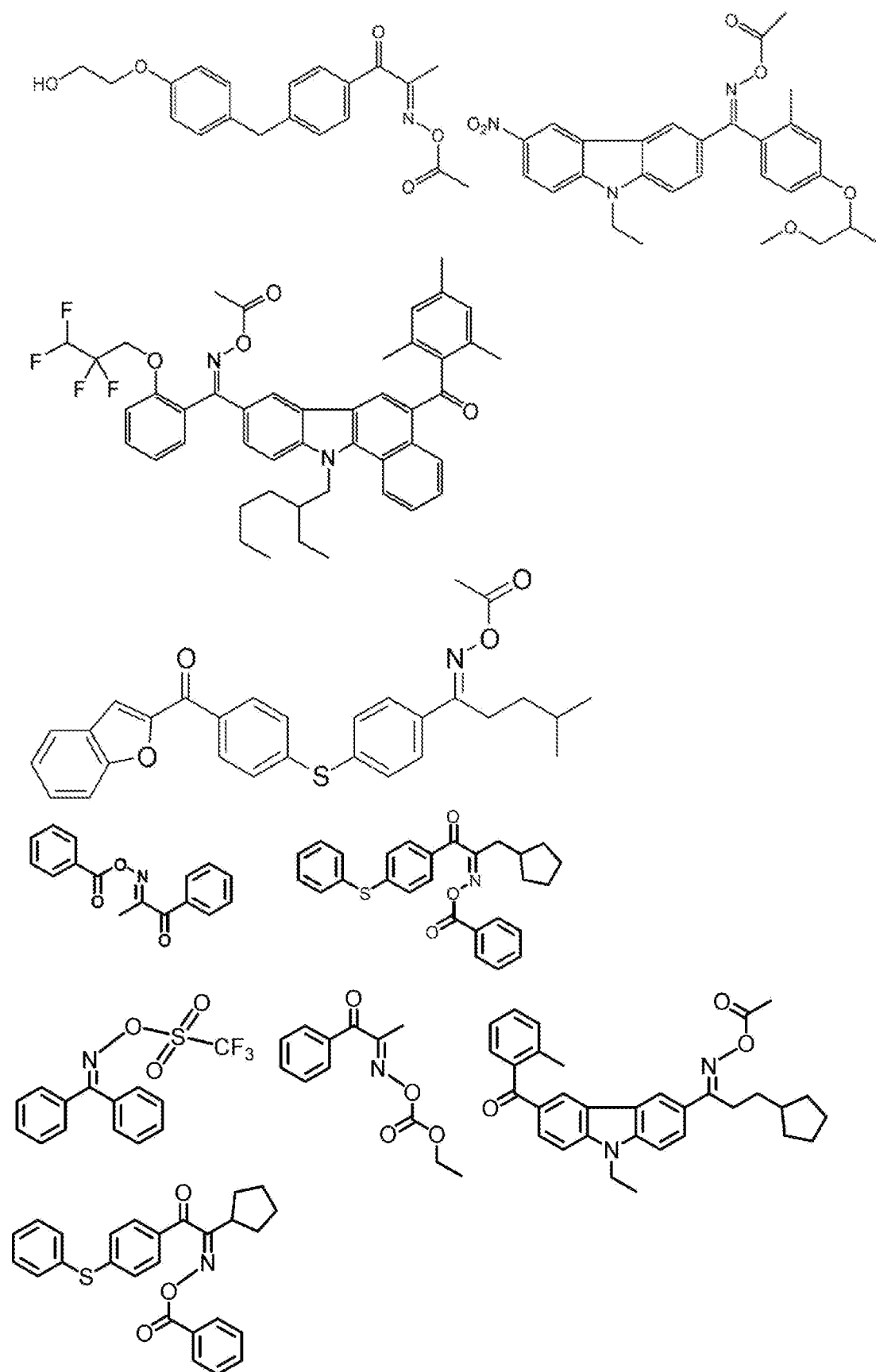
[0165] 好ましいオキシム化合物としては、例えば、下記の構造の化合物や、3-（ベンゾイルオキシ（イミノ））ブタン-2-オン、3-（アセトキシ（イミノ））ブタン-2-オン、3-（プロピオニルオキシ（イミノ））ブタン-2-オン、2-（アセトキシ（イミノ））ペンタン-3-オン、2-（アセトキシ（イミノ））-1-フェニルプロパン-1-オン、2-（ベンゾイルオキシ（イミノ））-1-フェニルプロパン-1-オン、3-（（4-トルエンスルホニルオキシ）イミノ）ブタン-2-オン、及び2-（エトキシカルボニルオキシ（イミノ））-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。樹脂組成物においては、特に光ラジカル重合開始剤としてオキシム化合物を用いることが好ましい。光ラジカル重合開始剤としてのオキシム化合物は、分子内に $\text{>C=N-O-C(=O)-}$ の連結基を有する。

[0166] [化36]



[0167] オキシム化合物の市販品としては、IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04（以上、BASF社製）、アデカオプトマーN-1919（（株）ADEKA製、特開2012-014052号公報に記載の光ラジカル重合開始剤2）、TR-PBG-304、TR-PBG-305（常州強力電子新材料有限公司製）、アデカアークルズNCI-730、NCI-831及びアデカアークルズNCI-930（（株）ADEKA製）、DFI-091（ダイソーケミックス（株）製）、Speed Cure PDO（SARTOMER ARKEMA製）が挙げられる。また、下記の構造のオキシム化合物を用いることもできる。

[化37]



[0168] 光ラジカル重合開始剤としては、例えば、国際公開第2021/112189号の段落0169～0171に記載のフルオレン環を有するオキシム化合物、カルバゾール環の少なくとも1つのベンゼン環がナフタレン環となった骨格を有するオキシム化合物、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることもできる。

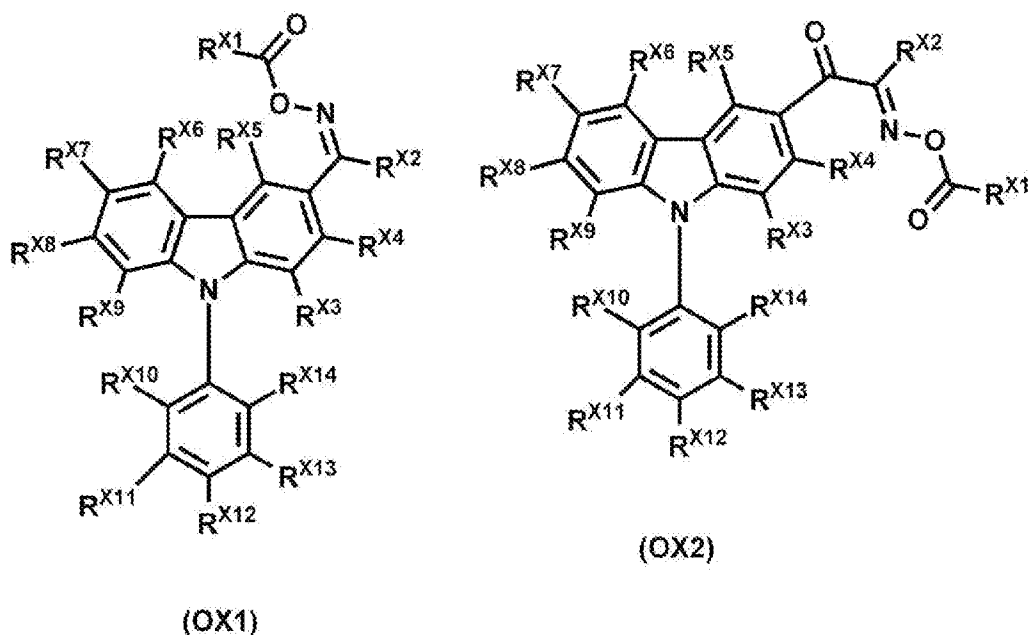
また、国際公開第2021/020359号に記載の段落0208～0210に記載のニトロ基を有するオキシム化合物、ベンゾフラン骨格を有するオキシム化合物、カルバゾール骨格にヒドロキシ基を有する置換基が結合したオキシム化合物を用いることもできる。これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0169] 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。

[0170] 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38]



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。

[0171] 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。

[0172] 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。

[0173] 特に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。

[0174] 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からなる群より選択される化合物が好ましい。

[0175] また、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からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物がより好ましく、メタロセン化合物又はオキシム化合物が更に好ましい。

[0176] 光ラジカル重合開始剤としては、国際公開第 2021/020359 号に記載の段落 0175～0179 に記載の化合物、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。

[0177] 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、良好な感度が得られる。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0407~0412、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。

[0178] 樹脂組成物が光重合開始剤を含む場合、その含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し0.1~30質量%が好ましく、0.1~20質量%がより好ましく、0.5~15質量%が更に好ましく、1.0~10質量%が更により好ましい。光重合開始剤は1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。光重合開始剤を2種以上含有する場合は、合計量が上記範囲であることが好ましい。

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

[0179] [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

）クマリンー3ーカルボン酸エチル）、NーフェニルーN'ーエチルエタノールアミン、Nーフェニルジエタノールアミン、Nーpートリルジエタノールアミン、Nーフェニルエタノールアミン、4ー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ーメルカプトベンズイミダゾール、1ーフェニルー5ーメルカプトテトラゾール、2ーメルカプトベンゾチアゾール、2ー（pージメチルアミノスチリル）ベンズオキサゾール、2ー（pージメチルアミノスチリル）ベンゾチアゾール、2ー（pージメチルアミノスチリル）ナフト（1，2ーd）チアゾール、2ー（pー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ーメチルアセトアニリド、3'，4'ー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。

[0180] 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%が好ましく、0.1～15質量%がより好ましく、0.5～10質量%が更に好ましい。増感剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0181] 〔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、キサントート化合物等が用いられる。これらは、低活性のラジカルに水素を供与して、ラジカルを生成するか、若しくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。特に

、チオール化合物を好ましく用いることができる。

[0182] 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。

[0183] 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、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。

[0184] また、本発明の樹脂組成物が、重合開始剤として、2種以上の重合開始剤を含むことも本発明の好ましい態様の一つである。

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

[0185] 光重合開始剤及び後述の熱重合開始剤を含むことにより、露光によるパターン形成が可能となり、かつ、後述の加熱工程による硬化時にラジカル重合も進行しやすくなり、耐薬品性等の性能が向上する場合がある。

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

[0186] 光ラジカル重合開始剤及び光酸発生剤を含むことにより解像性等の性能が向上する場合がある。

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

[0187] [熱重合開始剤]

熱重合開始剤としては、例えば、熱ラジカル重合開始剤が挙げられる。熱

ラジカル重合開始剤は、熱のエネルギーによってラジカルを発生し、重合性を有する化合物の重合反応を開始又は促進させる化合物である。熱ラジカル重合開始剤を添加することによって樹脂及び重合性化合物の重合反応を進行させることもできるので、より耐溶剤性を向上できる。

[0188] 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。

[0189] 熱重合開始剤を含む場合、その含有量は、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い。樹脂組成物は熱重合開始剤を 1 種のみ含有していてもよいし、2 種以上含有していてもよい。熱重合開始剤を 2 種以上含有する場合は、合計量が上記範囲であることが好ましい。

[0190] <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。好ましい塩基発生剤としては、熱塩基発生剤および光塩基発生剤が挙げられる。

特に、樹脂組成物がポリイミドの前駆体を含む場合、樹脂組成物は塩基発生剤を含むことが好ましい。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。

塩基発生剤は特に限定されず、公知の塩基発生剤を用いることができる。公知の塩基発生剤としては、例えば、カルバモイルオキシム化合物、カルバ

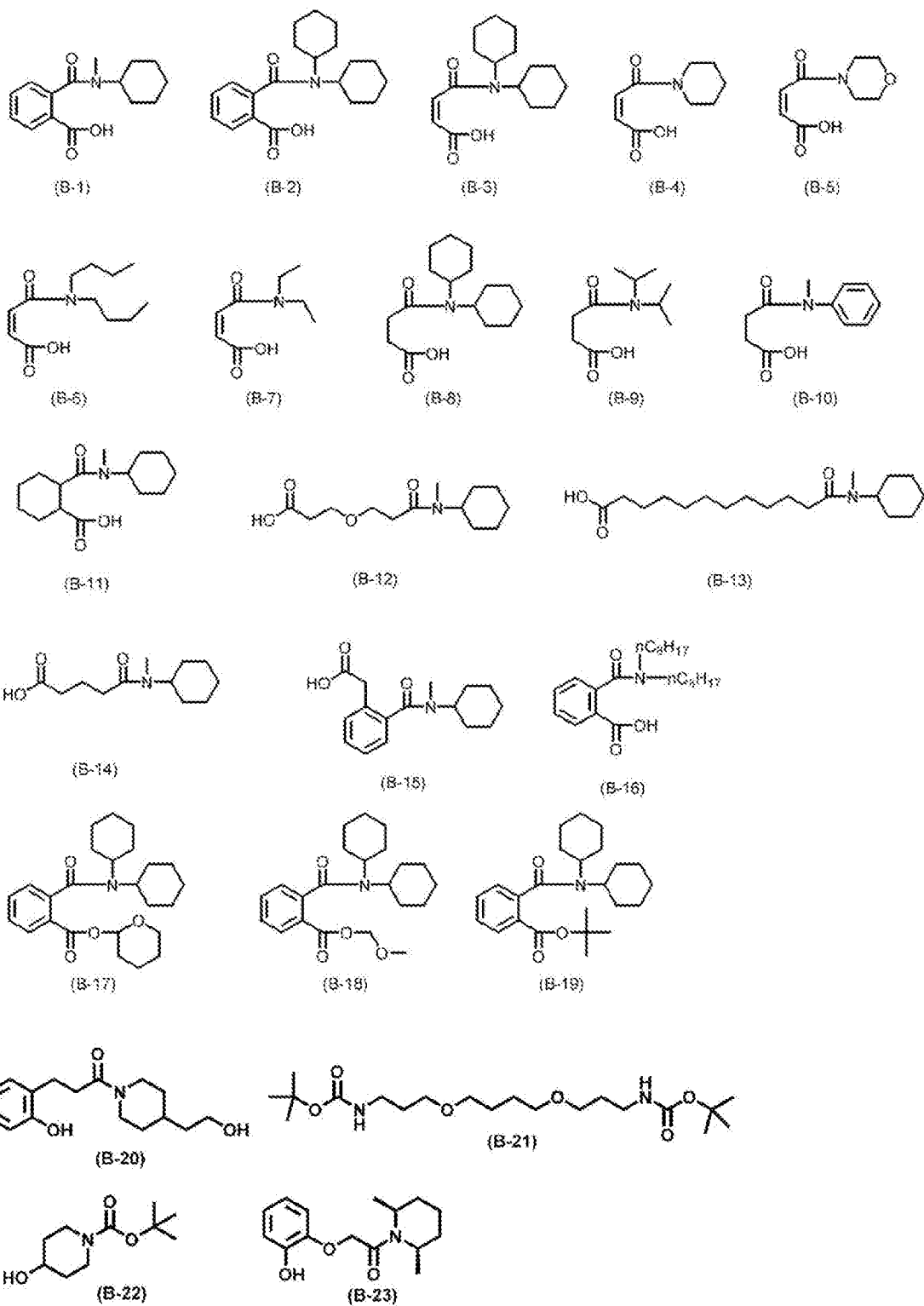
モイルヒドロキシルアミン化合物、カルバミン酸化合物、ホルムアミド化合物、アセトアミド化合物、カルバメート化合物、ベンジルカルバメート化合物、ニトロベンジルカルバメート化合物、スルホンアミド化合物、イミダゾール誘導体化合物、アミンイミド化合物、ピリジン誘導体化合物、 $\alpha$ -アミノアセトフェノン誘導体化合物、4級アンモニウム塩誘導体化合物、イミニウム塩、ピリジニウム塩、 $\alpha$ -ラクトン環誘導体化合物、アミンイミド化合物、フタルイミド誘導体化合物、アシルオキシイミノ化合物等が挙げられる。

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

[0191] 塩基発生剤としては、下記の化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

[0192]

[化39]



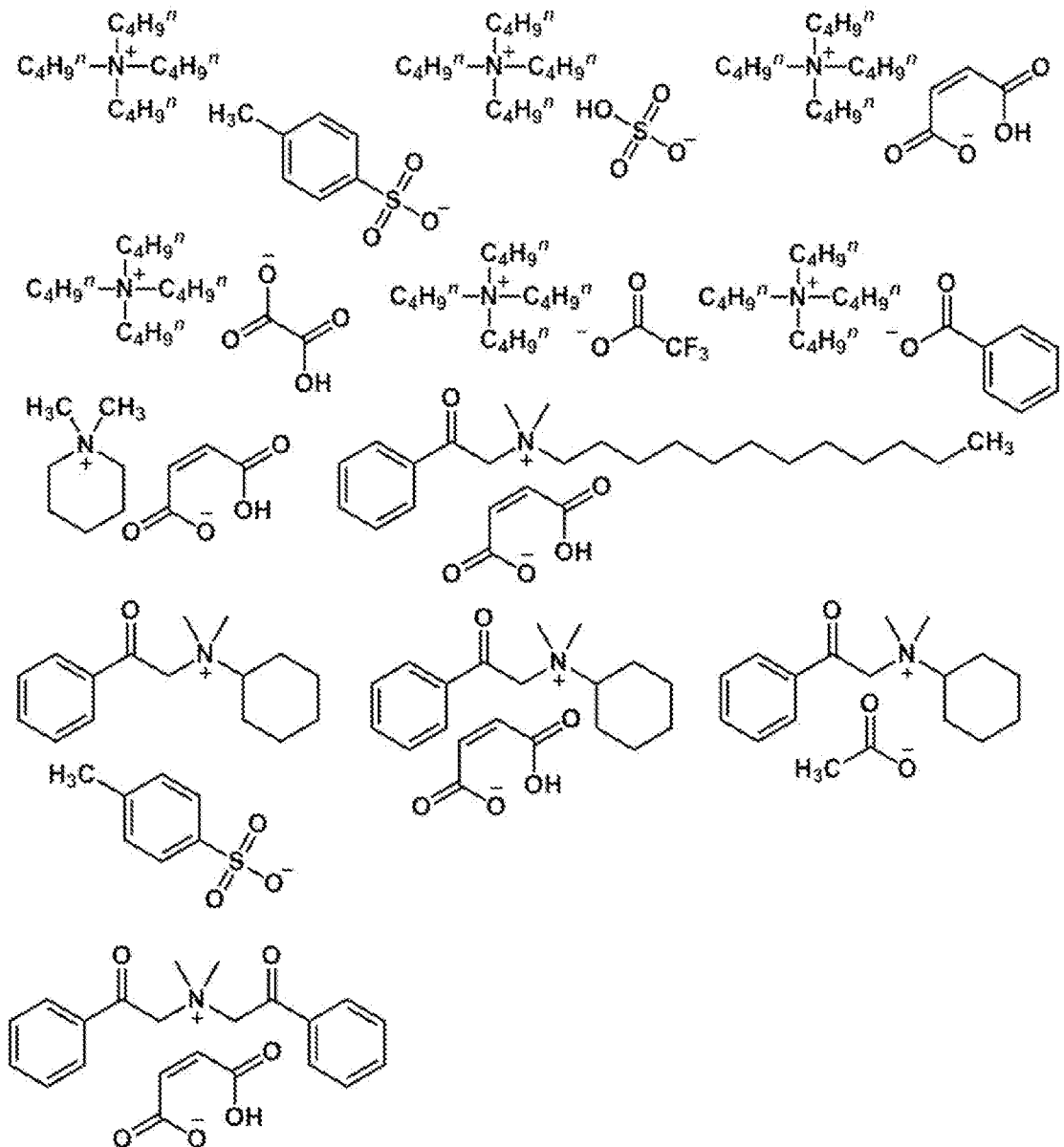
[0193] 非イオン型塩基発生剤の分子量は、８００以下が好ましく、６００以下がより好ましく、５００以下が更に好ましい。下限は、１００以上が好ましく

、２００以上がより好ましく、３００以上が更に好ましい。

[0194] イオン型塩基発生剤の具体的な好ましい化合物としては、例えば、国際公開第２０１８／０３８００２号の段落番号０１４８～０１６３に記載の化合物が挙げられる。

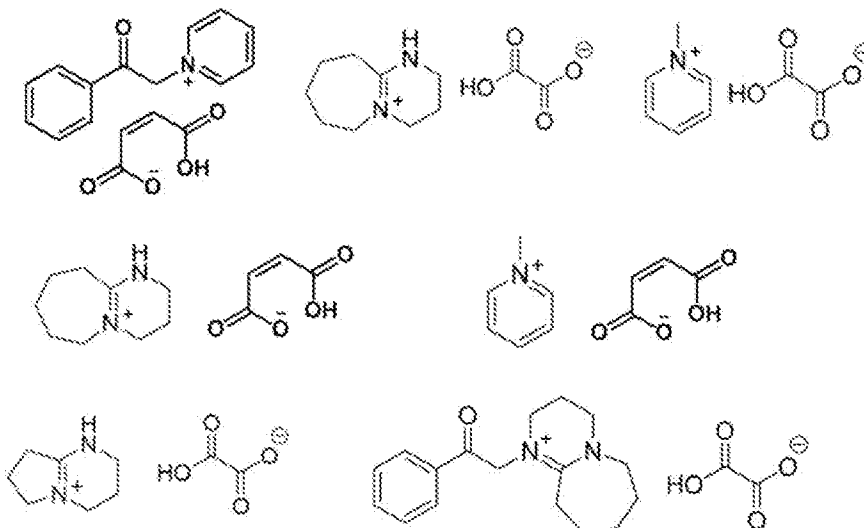
[0195] アンモニウム塩の具体例としては、下記の化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

[化40]



[0196] イミニウム塩の具体例としては、下記の化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

[化41]



[0197] また、塩基発生剤としては、保存安定性およびキュア時に脱保護で塩基を発生させる観点からアミノ基が $t$ -ブトキシカルボニル基によって保護されたアミンであることが好ましい。

[0198]  $t$ -ブトキシカルボニル基によって保護されたアミン化合物としては、例えば、エタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、1-アミノ-2-ブタノール、3-アミノ-2, 2-ジメチル-1-プロパノール、4-アミノ-2-メチル-1-ブタノール、バリノール、3-アミノ-1, 2-プロパンジオール、2-アミノ-1, 3-プロパンジオール、チラミン、ノルエフェドリン、2-アミノ-1-フェニル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノシクロヘキサノール、4-アミノシクロヘキサノール、4-アミノシクロヘキサンエタノール、4-(2-アミノエチル)シクロヘキサノール、 $N$ -メチルエタノールアミン、3-(メチルアミノ)-1-プロパノール、3-(イソプロピルアミノ)プロパノール、 $N$ -シクロヘキシルエタノールアミン、 $\alpha$ -[2-(メチルアミノ)エチル]ベンジルアルコール、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、3-ピロリジノール、2-ピロリジンメタノール、4-ヒドロキシピペリジン、3-ヒドロキシピペリジン、4-ヒドロキシ-

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

[0199] 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、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質量部以下が一層好ましく、4質量部以下が特に好ましい。

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

#### [0200] <溶剤>

本発明の樹脂組成物は、溶剤を含むことが好ましい。

本発明の樹脂組成物は、溶剤として、アミド結合又はヒドロキシ基の少なくとも一つを有する溶剤を含むことが好ましい。このような溶剤は、化合物A、化合物Bの溶解性に優れ、これらの化合物の凝集を抑制することができる。

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。

[0201] 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、 $\gamma$ -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。

[0202] 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。

[0203] 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。

[0204] 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。

[0205] 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。

[0206] 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。

[0207] ウレア類として、N, N, N', N'-テトラメチルウレア、1, 3-ジ

メチルー 2-イミダゾリジノン等が好適なものとして挙げられる。

[0208] 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。

[0209] 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。

[0210] 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、 $\gamma$ -バレロラクトン、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド、トルエン、ジメチルスルホキシド、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、N-メチルー 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 $\gamma$ -ブチロラクトンとの併用、ジメチルスルホキシドと $\gamma$ -バレロラクトンとの併用、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミドと $\gamma$ -ブチロラクトンとの併用、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミドと

γ-ブチロラクトンとジメチルスルホキシドとの併用、又は、N-メチル-2-ピロリドンと乳酸エチルとの併用が特に好ましい。これらの併用された溶剤に、更にトルエンを溶剤の全質量に対して1～10質量%程度添加する態様も、本発明の好ましい態様の1つである。

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

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

[0211] 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%となる量とすることがより好ましく、10～70質量%となる量とすることが更に好ましく、20～70質量%となるようにすることが一層好ましい。溶剤含有量は、塗膜の所望の厚さと塗布方法に応じて調節すればよい。溶剤を2種以上含有する場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0212] <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観点から、金属接着性改良剤を含むことが好ましい。金属接着性改良剤としては、アルコキシシリル基を有するシランカップリング剤、アルミニウム系接着助剤、チタン系接着助剤、スルホンアミド構造を有する化

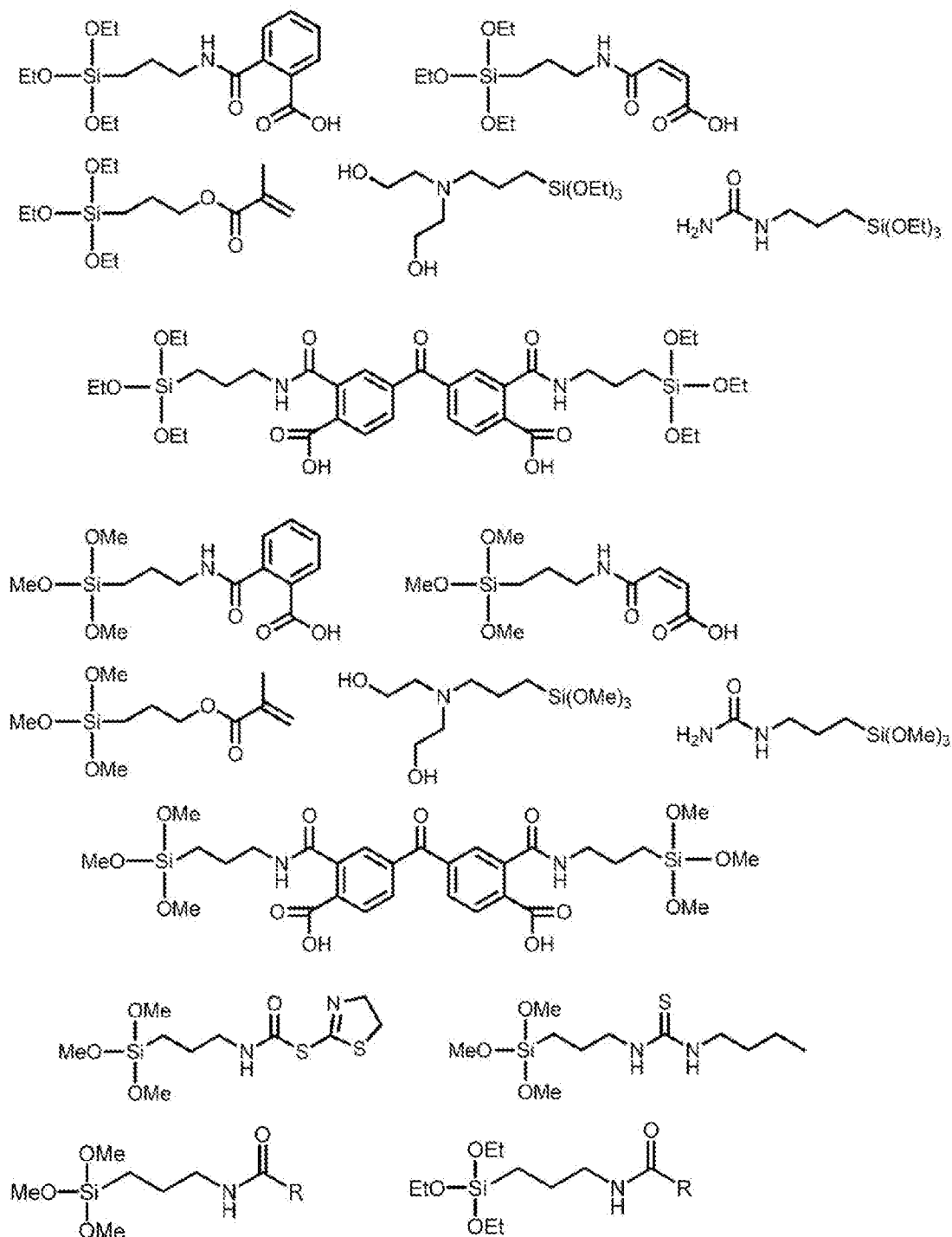
合物及びチオウレア構造を有する化合物、リン酸誘導体化合物、 $\beta$  ケトエステル化合物、アミノ化合物等が挙げられる。

[0213] [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 2 0 2 1 / 1 1 2 1 8 9 号の段落 0 3 1 6 に記載の化合物、特開 2 0 1 8 - 1 7 3 5 7 3 の段落 0 0 6 7 ~ 0 0 7 8 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 2 0 1 1 - 1 2 8 3 5 8 号公報の段落 0 0 5 0 ~ 0 0 5 8 に記載のように異なる 2 種以上のシランカップリング剤を用いることも好ましい。シランカップリング剤は、下記化合物を用いることも好ましい。以下の式中、Me はメチル基を、Et はエチル基を表す。また、下記 R はブロックイソシアネート基におけるブロック化剤由来の構造が挙げられる。ブロック化剤としては、脱離温度に応じて選択すればよいが、アルコール化合物、フェノール化合物、ピラゾール化合物、トリアゾール化合物、ラクタム化合物、活性メチレン化合物等が挙げられる。例えば、脱離温度を 1 6 0 ~ 1 8 0 °C としたい観点からは、カプロラクタムなどが好ましい。このような化合物の市販品としては、X - 1 2 - 1 2 9 3 (信越化学工業株式会社製) などが挙げられる。

[0214]

[化42]



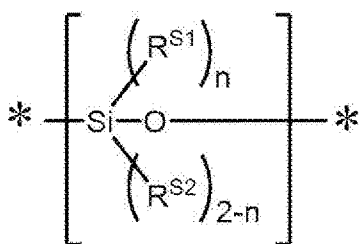
[0215] 他のシランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロ

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。

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

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

[化43]



(S-1)

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

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

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

$n$ は0～2の整数を表し、1であることが好ましい。

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

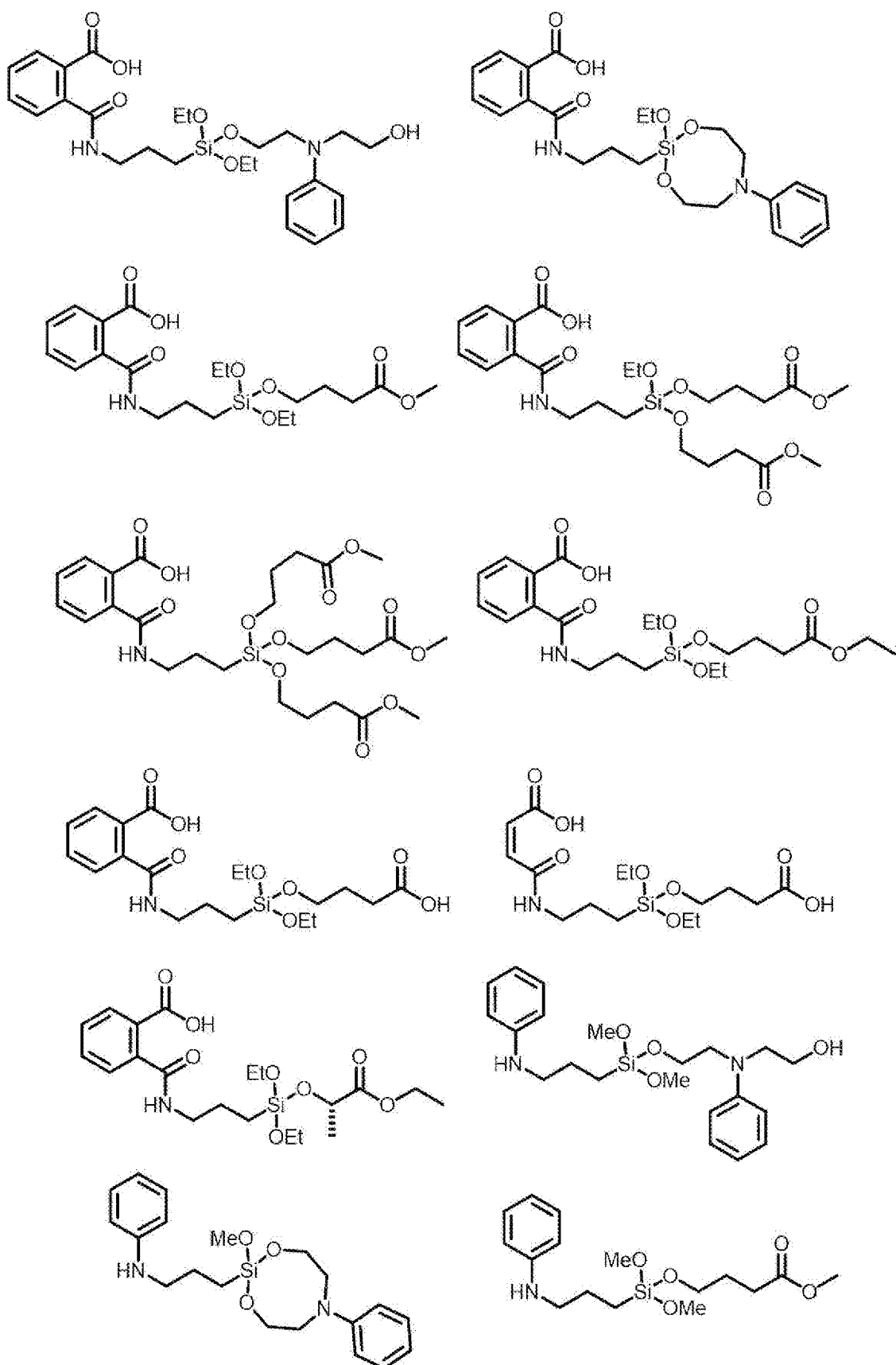
ここで、オリゴマータイプの化合物に含まれる複数の式（S-1）で表される繰返し単位のうち、少なくとも1つにおいて $n$ が1又は2であることが好ましく、少なくとも2つにおいて $n$ が1又は2であることがより好ましく、少なくとも2つにおいて $n$ が1であることが更に好ましい。

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

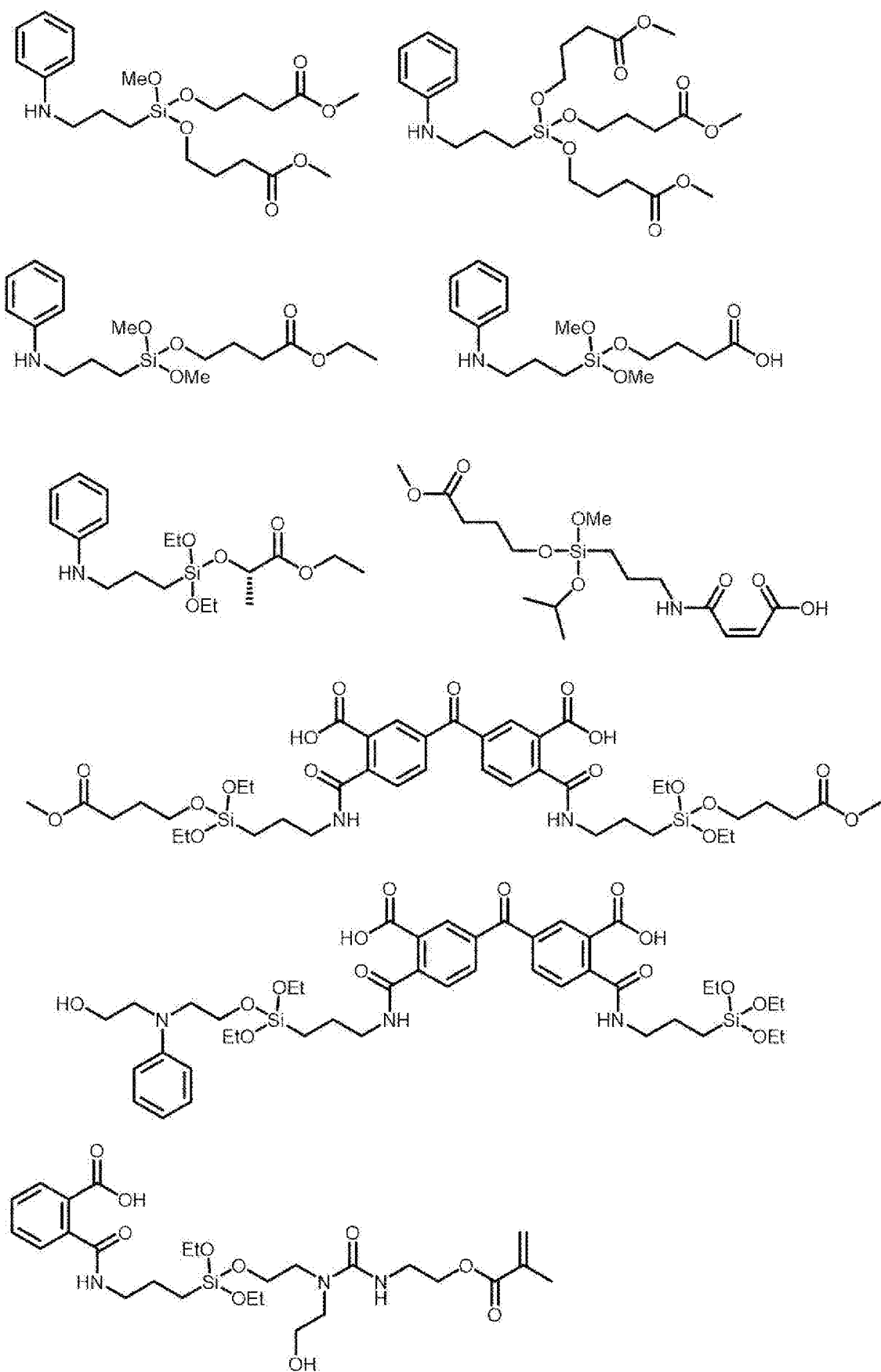
[0216] また、シランカップリング剤として、アルコキシシリル基のアルコキシ基における水素原子が、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれる少なくとも1つ以上の原子を有する有機基により置換された構造を有する化合物を用いることも好ましい。

このような化合物としては、例えば下記化合物が例示される。

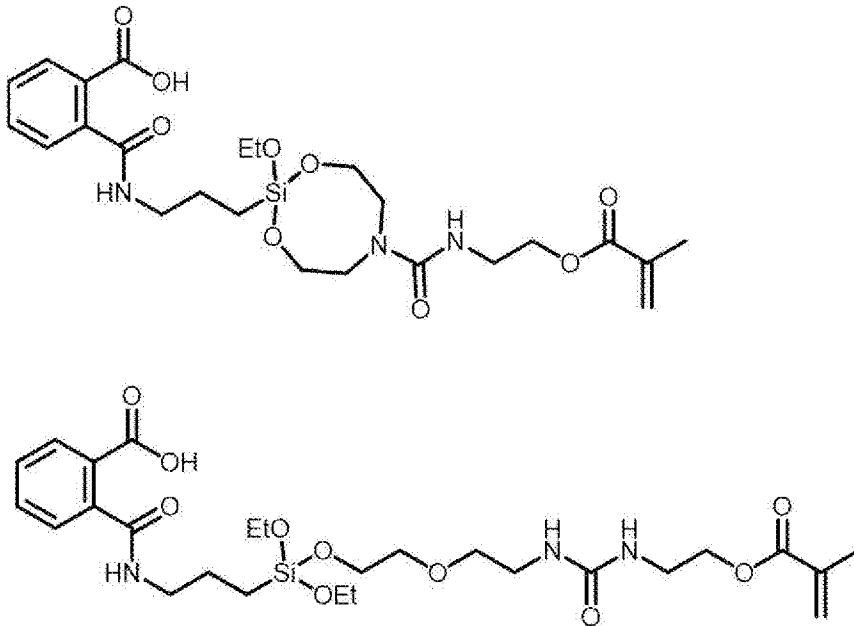
[化44]



[化45]



[化46]



[0217] [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。

[0218] 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。

[0219] 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、0.01～30質量部が好ましく、0.1～10質量部がより好ましく、0.5～5質量部が更に好ましい。上記下限値以上とすることでパターンと金属層との接着性が良好となり、上記上限値以下とすることでパターンの耐熱性、機械特性が良好となる。金属接着性改良剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。2種以上用いる場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0220] &lt;マイグレーション抑制剤&gt;

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、例えば、樹脂組成物を金属層（又は金属配線）に適用して膜を形成した際に、金属層（又は金属配線）由来の金属イオンが膜内へ移動することを効果的に抑制することができる。

ここでいうマイグレーション抑制剤には、上述の化合物 A 又は化合物 B に該当する化合物は該当しないものとする。

[0221] 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。

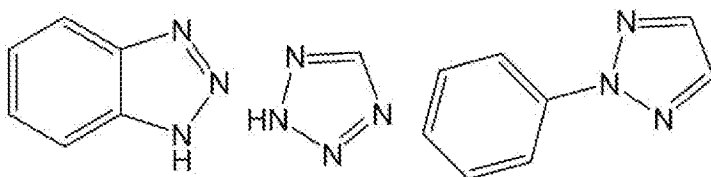
[0222] マイグレーション抑制剤としては、ハロゲンイオンなどの陰イオンを捕捉するイオントラップ剤を使用することもできる。

[0223] その他のマイグレーション抑制剤としては、特開2013-015701号公報の段落0094に記載の防錆剤、特開2009-283711号公報の段落0073～0076に記載の化合物、特開2011-059656号公報の段落0052に記載の化合物、特開2012-194520号公報の段落0114、0116及び0118に記載の化合物、国際公開第2015/199219号の段落0166に記載の化合物などを使用することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0224] 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。

[0225] [化47]



[0226] 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、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。

[0227] マイグレーション抑制剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。マイグレーション抑制剤が2種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0228] <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。

ここでいう重合禁止剤には、上述の化合物A又は化合物Bに該当する化合物は該当しないものとする。

[0229] 重合禁止剤の具体的な化合物としては、国際公開第2021/112189の段落0310に記載の化合物、p-ヒドロキノン、o-ヒドロキノン、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシルフリーラジカル、フェノキサジン、1,4,4-トリメチル-2,3-ジアザビシクロ[3.2.2]ノナ-2-エン-N,N-ジオキシド等が挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

[0230] 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、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。

[0231] 重合禁止剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。重合禁止剤が2種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0232] [ウレア化合物、カルボジイミド化合物、イソウレア化合物]

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

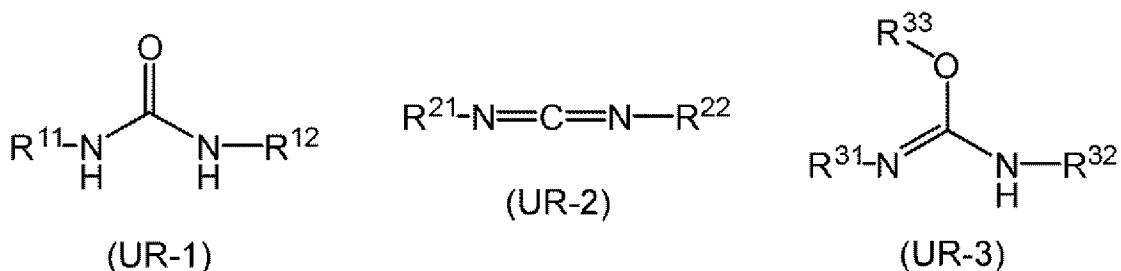
これらの中でも、本発明の樹脂組成物は、ウレア化合物を更に含むことが好ましい。

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

特に、本発明の樹脂組成物はウレア化合物を含むことが好ましい。化合物Aは金属基材に由来する金属イオンを膜中で捕捉するため、金属基材から硬化物への金属イオンのマイグレーションが効果的に抑制できる。一方、ウレア化合物は適切な弱塩基性を有するため、例えば微量の酸成分による金属基板表面の腐食を抑制できる。即ち、ウレア化合物とジカルボニル化合物を併用することで、基板金属のイオン化抑制と、イオン化した金属の捕捉の両方を効果的に同時に実現できるため、高温保存試験後の基板密着性に優れると推察される。

ウレア化合物としては、下記式（UR-1）で表される化合物が、カルボジイミド化合物としては、下記（UR-2）で表される化合物が、イソウレア化合物としては、下記式（UR-3）で表される化合物が挙げられる。

[化48]



[0233] 式 (UR-1)、式 (UR-2) 又は式 (UR-3) 中、 $\text{R}^{11}$  及び  $\text{R}^{12}$  はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基を表し、 $\text{R}^{21}$  及び  $\text{R}^{22}$  はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基を表し、 $\text{R}^{31}$  及び  $\text{R}^{32}$  はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基を表し、 $\text{R}^{33}$  は置換基を有してもよい炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基を表す。

式 (UR-1) 中、 $\text{R}^{11}$  及び  $\text{R}^{12}$  はそれぞれ独立に、無置換の炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基、又は、置換基として第一級アミン塩構造、第二級アミン塩構造、第三級アミノ基、第三級アミン塩構造、及び、第四級アンモニウム基からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の置換基を有する炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基が好ましく、無置換の炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基がより好ましい。

$\text{R}^{11}$  及び  $\text{R}^{12}$  における無置換の炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基としては、無置換の炭素数 1～7 の飽和脂肪族炭化水素基が好ましく、無置換の炭素数 2～7 の飽和脂肪族炭化水素基がより好ましく、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基又はシクロヘキシル基が更に好ましい。

[0234] 式 (UR-1) 中、 $\text{R}^{11}$  及び  $\text{R}^{12}$  はそれぞれ独立に、ヒドロキシ基、アルコキシ基、チオール基、及び、アルキルチオ基からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の置換基を有する炭素数 2～7 の脂肪族炭化水素基であってもよい。

上記炭素数 2～7 の脂肪族炭化水素基は、上記置換基を 2 以上有してもよいが、上記置換基を 1 つのみ有することも好ましい。

[0235] 式 (UR-2) 中、 $R^{21}$  及び  $R^{22}$  はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基を表す。

式 (UR-2) 中、 $R^{21}$  及び  $R^{22}$  は、無置換の炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基、又は、置換基としてアミノ基又は第四級アンモニウム基を有する炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基が好ましく、無置換の炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基がより好ましい。

式 (UR-2) 中、 $R^{21}$  及び  $R^{22}$  における上記無置換の炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基、又は、上記置換基を有する炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基の好ましい態様は、それぞれ、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  の説明において示したものと同様である。

[0236] 式 (UR-3) 中、 $R^{31}$  及び  $R^{32}$  は、無置換の炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基、又は、置換基としてアミノ基又は第四級アンモニウム基を有する炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基が好ましく、無置換の炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基がより好ましい。

式 (UR-3) 中、 $R^{31}$  及び  $R^{32}$  における上記無置換の炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基、又は、上記置換基を有する炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基の好ましい態様は、それぞれ、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  の説明において示したものと同様である。

[0237] 式 (UR-3) 中、 $R^{33}$  は置換基を有してもよい炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基を表し、無置換の炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、無置換の炭素数 1～7 の飽和脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、無置換の炭素数 1～4 の飽和脂肪族炭化水素基であることが更に好ましい。

式 (UR-3) 中、 $R^{33}$  としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基又は *t*-ブチル基が好ましく、エチル基がより好ましい。

[0238] ウレア化合物等の具体例としては、ジシクロヘキシルウレア、ジイソプロピルウレア、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイ

ミド、ジシクロヘキシルイソウレア、ジイソプロピルイソウレア等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0239] ウレア化合物等の合計含有量は、特定樹脂 100 質量部に対して 0.1 ~ 10.0 質量部が好ましく、0.5 ~ 8.0 質量部がより好ましく、1.0 ~ 6.0 質量部が更に好ましい。

ウレア化合物等は、1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。塩基含有処理液において 2 種以上の塩基を併用する場合、それらの合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0240] <光吸収剤>

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

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

[0241] 本発明の樹脂組成物の全固形分に対する光吸収剤の含有量は、特に限定されないが、0.1 ~ 20 質量%であることが好ましく、0.5 ~ 10 質量%であることがより好ましく、1 ~ 5 質量%であることが更に好ましい。

[0242] <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、光酸発生剤、凝集防止剤、フェノール系化合物、他の高分子化合物、可塑剤及びその他の助剤類（例えば、消泡剤、難燃剤など）等を含んでいてもよい。これらの成分を適宜含有させることにより、膜物性などの性質を調整することができる。これらの成分は、例えば、特開 2012-003225 号公報の段落番号 0183 以降（対応する米国特許出願公開第 2013/0034812 号明細書の段落番号 0237）の記載、特開 2008-250074 号公報の段落番

号0101～0104、0107～0109等の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。これらの添加剤を配合する場合、その合計含有量は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。

これらの他の添加剤としては、国際公開第2022/145355号の段落0316～0358に記載の化合物が挙げられる。上記記載は本明細書に組み込まれる。

[0243] <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。

[0244] <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。

[0245] 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。

[0246] 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。

[0247] 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。

[0248] 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。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。

[0249] <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、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、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℃がより好ましく、140℃～380℃が更に好ましく、170℃～350℃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、硬化物は、フィルム状であることが好ましい。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、硬化物の形状を選択することもできる。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。

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

#### [0250] <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。

#### [0251] <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。

樹脂組成物の調製方法としては、例えば国際公開第2022/21053

2号の段落0283～0284に記載の方法を用いることができる。これらの記載は、本明細書に組み込まれる。

[0252] (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。

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。

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、硬化物の製造方法は、上記膜形成工程、及び、上記膜を加熱する工程（加熱工程）を含むことも好ましい。

上記加熱工程は、上記膜を50～450℃で加熱する加熱工程であることが好ましい。

また、本発明の硬化物の製造方法は、乾燥工程、露光後加熱工程、現像後露光工程、及び、金属層形成工程等の、国際公開第2022/210532号に記載の工程を更に含んでもよい。

本発明の硬化物の製造方法における各工程は、例えば国際公開第2022/210532号の段落0285～0325に記載の各工程と同様の方法より行うことができる。これらの記載は、本願明細書に組み込まれる。

[0253] <用途>

本発明の硬化物の製造方法、又は、硬化物の適用可能な分野としては、電子デバイスの絶縁膜、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。

[0254] 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。

[0255] （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。

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。

[0256] 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。

[0257] 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。

[0258] <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）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。

[0259] 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。

[0260] 上記積層工程は、2～20回行うことが好ましく、2～9回行うことがより好ましい。

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

上記各層はそれぞれ、組成、形状、膜厚等が同一であってもよいし、異な

っていてもよい。

[0261] 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。

[0262] （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。

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。

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

[0263] (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、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、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。

## 実施例

[0264] 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。

[0265] <ポリイミドの前駆体の製造方法>

[合成例1：ポリイミドの前駆体（樹脂1）の合成]

4, 4'-オキシジフタル酸二無水物（ODPA）23.48gとビスフタル酸二無水物（BPDA）22.27gをセパラブルフラスコに入れ、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）39.69gとテトラヒドロフラン136.83gを入れて室温（25℃）下で攪拌し、攪拌しながらピリジン24.66gを加えて反応混合物を得た。反応による発熱の終了後

に室温まで放冷し、16時間放置した。

次に、氷冷下において、ジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC）62.46gをテトラヒドロフラン61.57gに溶解した溶液を攪拌しながら40分かけて反応混合物に加え、続いて4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（DADPE）27.42gをテトラヒドロフラン119.73gに懸濁したものを攪拌しながら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7.17gを加えて1時間攪拌し、次に、テトラヒドロフラン136.83gを加えた。反応混合物に生じた沈殿物をろ過により取り除き、反応液を得た。

得られた反応液を716.21gのエチルアルコールに加えて粗ポリマーから成る沈殿物を生成した。生成した粗ポリマーを濾別し、テトラヒドロフラン403.49g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8470.26gの水に滴下してポリマーを沈殿させ、得られた沈殿物を濾別した後、真空乾燥して粉末状の樹脂1を80.3g得た。樹脂1の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（標準ポリスチレン換算）で測定したところ、重量平均分子量（Mw）は20,000であった。<sup>1</sup>H-NMRにより、樹脂1の構造は、下記式（P-1）で表される構造であることを確認した。また、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルの当量を適宜調整することにより、Mwが5,000、10,000、30,000、13,000、14,000、16,000、17,000である樹脂1をそれぞれ合成した。

さらに、合成時の温度とpHを調製することにより、Mwが20,000であって、環状イミド構造の量が0.59、0.32、0.11、0.06、0.72、1.26、1.88、2.10、2.39mmol/gである樹脂1についても合成した。

[0266] [合成例2A：ポリイミドの前駆体（樹脂2A）の合成]

21.2gの4,4'-オキシジフタル酸無水物と、18.0gの2-ヒドロキシエチルメタクリレートと、23.9gのピリジンと、250mLの

ジグリム（ダイグライム、ジエチレングリコールジメチルエーテル）とを混合し、60℃の温度で4時間攪拌して、4, 4'-オキシジフタル酸と2-ヒドロキシエチルメタクリレートとのジエステルを合成した。次いで、反応混合物を-10℃に冷却し、温度を-10±5℃に保ちながら、17.0gの塩化チオニルを60分かけて加えた。50mLのN-メチルピロリドンで希釈した後、100mLのN-メチルピロリドンに12.6gの4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを溶解させた溶液を、-10±5℃で60分かけて反応混合物に滴下して、混合物を室温で2時間攪拌した。その後、エタノール10.0gを添加して室温で1時間攪拌した。

次いで、6000gの水を加えてポリイミド前駆体を沈殿させ、沈殿物（水-ポリイミド前駆体混合物）を15分間攪拌した。攪拌後の沈殿物（ポリイミド前駆体の固体）をろ取し、テトラヒドロフラン500gに溶解させた。得られた溶液に6000gの水（貧溶媒）を加えてポリイミド前駆体を沈殿させ、沈殿物（水-ポリイミド前駆体混合物）を15分間攪拌した。攪拌後の沈殿物（ポリイミド前駆体の固体）を再びろ過して減圧下で、45℃で3日間乾燥した。

乾燥後の粉体46.6gをテトラヒドロフラン419.6gに溶解させた後に、2.3gのトリエチルアミンを添加して室温で35分間攪拌した。その後、エタノール3000gを添加して、沈殿物をろ取した。得られた沈殿物をテトラヒドロフラン281.8gに溶解した。そこに水17.1gとイオン交換樹脂UP6040（Amber Tec社製）46.6gを添加して、4時間攪拌した。その後、イオン交換樹脂をろ過で取り除き、得られたポリマー溶液を5,600gの水に加えて沈殿物を得た。沈殿物をろ取し、減圧下45℃で24時間乾燥させることで、樹脂2Aを45.1g得た。

<sup>1</sup>H-NMRにより、樹脂2Aの構造は、下記式（P-2）で表される構造であることを確認した。樹脂2Aの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（標準ポリスチレン換算）で測定したところ、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）は20,000であった。

## [0267] [合成例 2 B : ポリイミドの前駆体 (樹脂 2 B) の合成]

使用する化合物を適宜変更した以外は、合成例 1 と同様の方法により下記式 (P-2) で表される構造の樹脂 2 B を合成した。<sup>1</sup>H-NMR により、樹脂 2 B の構造は、下記式 (P-2) で表される構造であることを確認した。

樹脂 2 B の Mw は 20,000 であった。

## [0268] [合成例 3 ~ 9、12 ~ 15 : ポリイミドの前駆体 (樹脂 3 ~ 樹脂 9、樹脂 12 ~ 樹脂 15) の合成]

使用する化合物を適宜変更した以外は、合成例 1 と同様の方法により下記式 (P-3) ~ 式 (P-9)、式 (P-12) ~ 式 (P-15) のいずれかで表される構造の樹脂 3 ~ 樹脂 9、樹脂 12 ~ 樹脂 15 を合成した。

樹脂 3 の Mw は 20,000、樹脂 4 の Mw は 20,000、樹脂 5 の Mw は 20,000、樹脂 6 の Mw は 20,000、樹脂 7 の Mw は 20,000、樹脂 8 の Mw は 20,000、樹脂 9 の Mw は 20,000、樹脂 12 の Mw は 20,000、樹脂 13 の Mw は 20,000、樹脂 14 の Mw は 20,000、樹脂 15 の Mw は 20,000 であった。<sup>1</sup>H-NMR により、樹脂 3 ~ 樹脂 9、樹脂 12 ~ 樹脂 15 の構造は、それぞれ、下記式 (P-3) ~ 式 (P-9)、式 (P-12) ~ 式 (P-15) で表される構造であることを確認した。

## [0269] [合成例 10 : ポリイミド (樹脂 10) の合成]

コンデンサー及び攪拌機を取り付けたフラスコ中で、水分を除去しながら、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物(東京化成工業(株)製)18.0g(40.5ミリモル)をN-メチルピロリドン(NMP)80.0gに溶解した。次いで、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(東京化成工業(株)製)7.95g(39.7ミリモル)を添加し、25℃で3時間攪拌し、45℃で更に3時間攪拌した。次いで、ピリジン12.8g(160ミリモル)、無水酢酸10.3g(101ミリモル)、N-メチルピロリドン(NMP)40.0gを添加し、80℃で、3時間攪拌し、N-メチルピロリドン(NMP)50gを加え、希釈した。

この反応液を、１リットルのメタノールの中で沈殿させ、３０００rpmの速度で１５分間攪拌した。樹脂を濾過して取得し、１リットルのメタノールの中で再度３０分間攪拌し再び濾過した。得られた樹脂を減圧下で、４０℃で１日乾燥し、樹脂１０を得た。樹脂１０の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（標準ポリスチレン換算）で測定したところ、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）は２０，０００であった。<sup>1</sup>H-NMRにより、樹脂１０の構造は、下記式（P-10）で表される構造であることを確認した。

[0270] 〔合成例１１：ポリイミド（樹脂１１）の合成〕

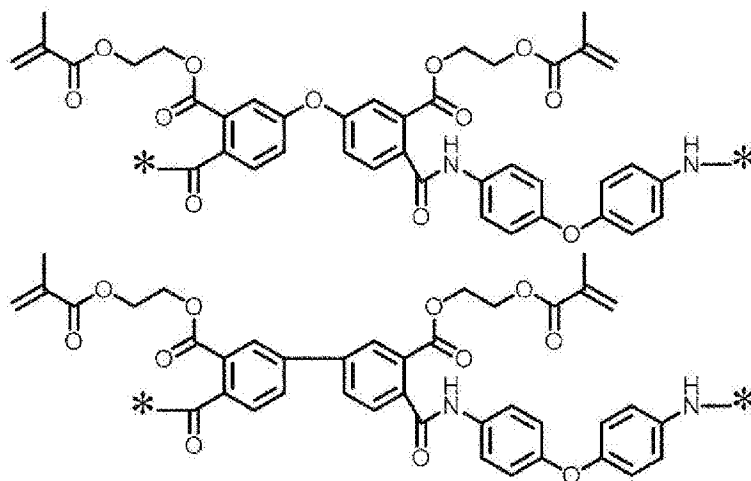
使用する化合物を適宜変更した以外は、合成例１０と同様の方法により下記式（P-11）で表される構造の樹脂１１を合成した。<sup>1</sup>H-NMRにより、樹脂１１の構造は、下記式（P-11）で表される構造であることを確認した。

樹脂１１のM<sub>w</sub>は２０，０００であった。

[0271]

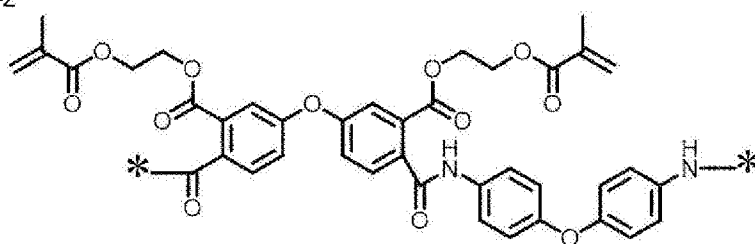
## [化49]

P-1

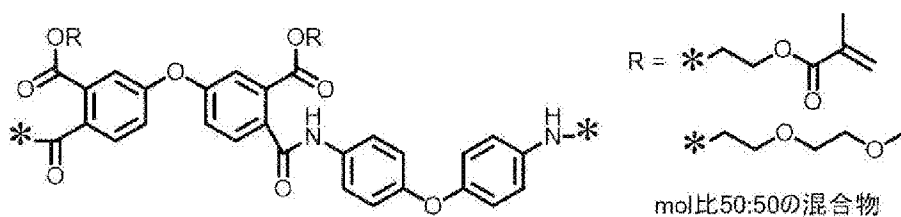


※2種類の酸無水物由来骨格がmol比50:50の混合物

P-2

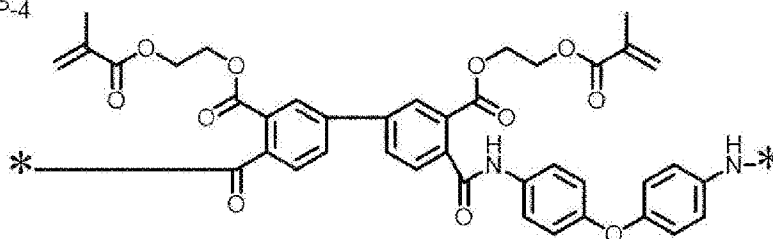


P-3

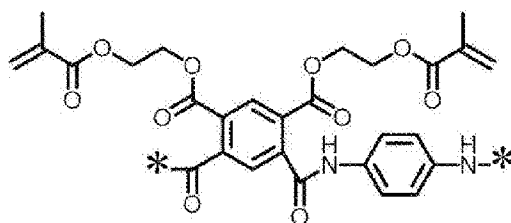


mol比50:50の混合物

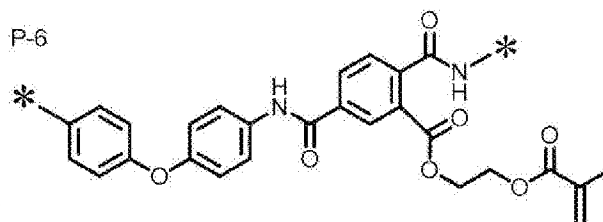
P-4



P-5

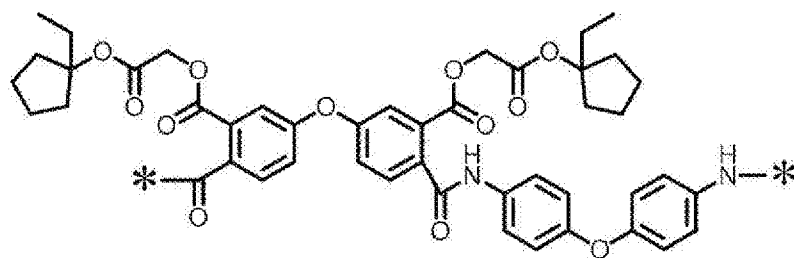


P-6

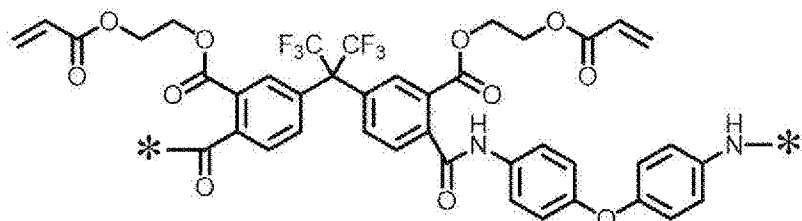


[化50]

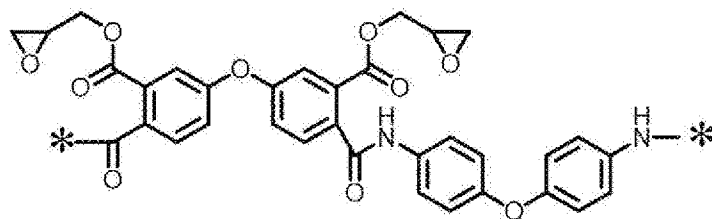
P-7



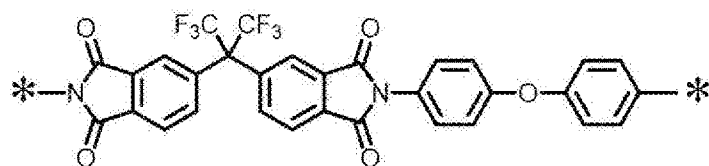
P-8



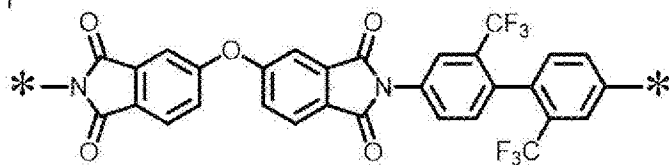
P-9



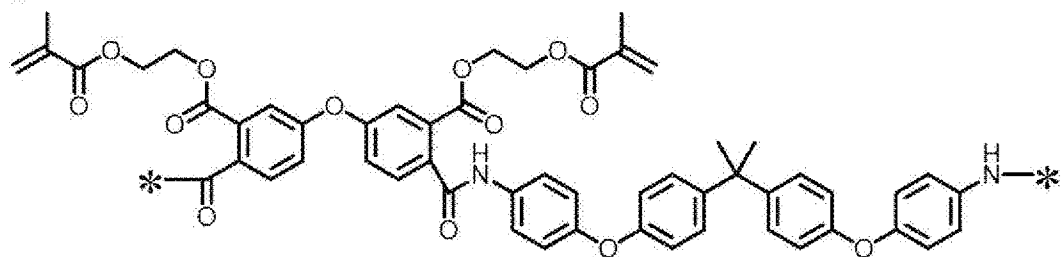
P-10



P-11

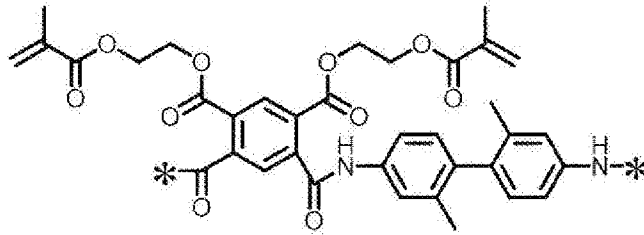


P-12

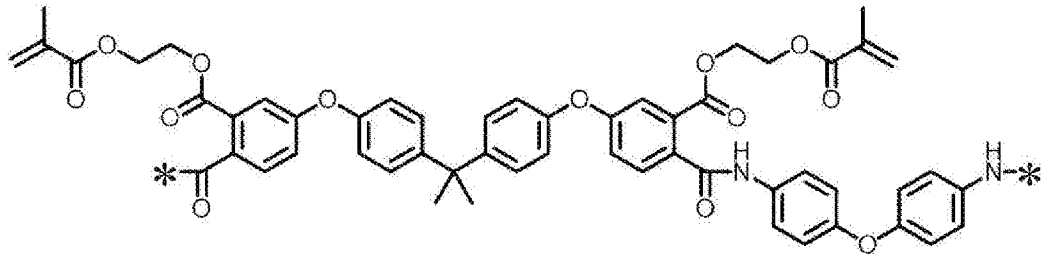


[化51]

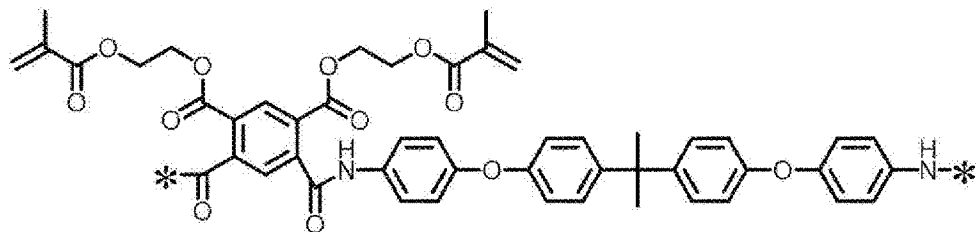
P-13



P-14



P-15



## [0272] &lt;実施例及び比較例&gt;

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、比較例において、下記表に記載の成分を混合し、比較用組成物を得た。

具体的には、溶剤以外の表に記載の各成分の含有量（配合量）は、表の各欄の「質量部」の欄に記載の量（質量部）とした。

溶剤の含有量（配合量）は、組成物の固形分濃度が表中の「固形分濃度」の値（質量％）となるようにし、溶剤の全質量に対する各溶剤の含有量の比率（質量比）は、表中の「比率」の欄に記載の比率となるようにした。

得られた樹脂組成物及び比較用組成物を、細孔の幅が $0.8\ \mu\text{m}$ 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。

「樹脂の環状イミド量」の欄には、ポリイミド前駆体における前記環状イ

ミド構造及び環状イソイミドの合計量を記載した。単位はmmol/gである。

[0273]

[表1]

[illegible]

[0274] [表2]

[illegible]

[0275] [表3]

[illegible]

[0276] [表4]

[illegible]

[0277] [表5]

[illegible]

[0278] [表6]

[illegible]

[0279] [表7]

| 組成           | 実施例       | 96    | 97    | 98          | 99         | 100   | 101   | 102         | 103   | 104   | 105   | 106   | 107   | 108   |
|--------------|-----------|-------|-------|-------------|------------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|              |           | 樹脂1   | 樹脂1   | 樹脂1         | 樹脂1        | 樹脂1   | 樹脂1   | 樹脂2B/樹脂3    | 樹脂1   | 樹脂1   | 樹脂1   | 樹脂1   | 樹脂1   | 樹脂1   |
| 樹脂の種類        | 樹脂の環状イミド鎖 | 0.59  | 0.59  | 0.59/0.59   | 0.59/0.59  | 0.59  | 0.59  | 0.59        | 0.59  | 0.59  | 0.59  | 0.59  | 0.59  | 0.59  |
|              | 樹脂のMW     | 16000 | 17000 | 20000/10000 | 30000/5000 | 20000 | 20000 | 20000/20000 | 20000 | 20000 | 20000 | 20000 | 20000 | 20000 |
| モ/マ-         | 種類        | 35    | 35    | 17/17       | 17/17      | 25    | 45    | 17/17       | 35    | 35    | 35    | 35    | 35    | 35    |
|              | 質量部       | M-1   | M-1   | M-1         | M-1        | M-1   | M-1   | M-1         | M-1   | M-1   | M-1   | M-1   | M-1   | M-1   |
| 重合開始剤又は光線発生剤 | 種類        | 1-2   | 1-2   | 1-2         | 1-2        | 1-2   | 1-2   | 1-2         | 1-2   | 1-2   | 1-1   | 1-5   | 1-6   | 1-7   |
|              | 質量部       | 1.4   | 1.4   | 1.4         | 1.4        | 1.4   | 1.4   | 1.4         | 0.7   | 2.8   | 1.4   | 1.4   | 1.4   | 1.4   |
| 熱重合発生剤       | 種類        | -     | -     | -           | -          | -     | -     | -           | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
|              | 質量部       | -     | -     | -           | -          | -     | -     | -           | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| 重合禁止剤        | 種類        | E-9   | E-9   | E-9         | E-9        | E-9   | E-9   | E-9         | E-9   | E-9   | E-9   | E-9   | E-9   | E-9   |
|              | 質量部       | 0.1   | 0.1   | 0.1         | 0.1        | 0.1   | 0.1   | 0.1         | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   |
| シラン          | 種類        | C-1   | C-1   | C-1         | C-1        | C-1   | C-1   | C-1         | C-1   | C-1   | C-1   | C-1   | C-1   | C-1   |
|              | 質量部       | 1     | 1     | 1           | 1          | 1     | 1     | 1           | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |
| カブレーション抑制剤   | 種類        | B-5   | B-5   | B-5         | B-5        | B-5   | B-5   | B-5         | B-5   | B-5   | B-5   | B-5   | B-5   | B-5   |
|              | 質量部       | 0.2   | 0.2   | 0.2         | 0.2        | 0.2   | 0.2   | 0.2         | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.2   |
| 添加剤          | 種類        | E-1   | E-1   | E-1         | E-1        | E-1   | E-1   | E-1         | E-1   | E-1   | E-1   | E-1   | E-1   | E-1   |
|              | 質量部       | 2.4   | 2.4   | 2.4         | 2.4        | 2.4   | 2.4   | 2.4         | 2.4   | 2.4   | 2.4   | 2.4   | 2.4   | 2.4   |
| 化合物A         | 種類        | E-2   | E-2   | E-2         | E-2        | E-2   | E-2   | E-2         | E-2   | E-2   | E-2   | E-2   | E-2   | E-2   |
|              | 質量部       | 0.8   | 0.8   | 0.8         | 0.8        | 0.8   | 0.8   | 0.8         | 0.8   | 0.8   | 0.8   | 0.8   | 0.8   | 0.8   |
| 溶剤           | 種類        | F-5   | F-5   | F-5         | F-5        | F-5   | F-5   | F-5         | F-5   | F-5   | F-5   | F-5   | F-5   | F-5   |
|              | 質量部       | 2     | 2     | 2           | 2          | 2     | 2     | 2           | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     |
| 固形分濃度        | 種類        | F-1   | F-1   | F-1         | F-1        | F-1   | F-1   | F-1         | F-1   | F-1   | F-1   | F-1   | F-1   | F-1   |
|              | 質量部       | 0.3   | 0.3   | 0.3         | 0.3        | 0.3   | 0.3   | 0.3         | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   |
| 厚さ(μm)       | 種類        | -     | -     | -           | -          | -     | -     | -           | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
|              | 質量部       | -     | -     | -           | -          | -     | -     | -           | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| 露光波長 (nm)    | 種類        | NMP   | NMP   | NMP         | NMP        | NMP   | NMP   | NMP         | NMP   | NMP   | NMP   | NMP   | NMP   | NMP   |
|              | 質量部       | 45    | 45    | 45          | 45         | 45    | 45    | 45          | 45    | 45    | 45    | 45    | 45    | 45    |
| 露光条件         | 種類        | EL    | EL    | EL          | EL         | EL    | EL    | EL          | EL    | EL    | EL    | EL    | EL    | EL    |
|              | 質量部       | 10    | 10    | 10          | 10         | 10    | 10    | 10          | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    |
| キュア温度(°C)    | 種類        | -     | -     | -           | -          | -     | -     | -           | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
|              | 質量部       | -     | -     | -           | -          | -     | -     | -           | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| キュア時間(min)   | 種類        | 42    | 42    | 42          | 42         | 42    | 42    | 42          | 42    | 42    | 42    | 42    | 42    | 42    |
|              | 質量部       | 20    | 20    | 20          | 20         | 20    | 20    | 20          | 20    | 20    | 20    | 20    | 20    | 20    |
| 耐熱試験後の透過性    | 種類        | 365   | 365   | 365         | 365        | 365   | 365   | 365         | 365   | 365   | 365   | 365   | 365   | 365   |
|              | 質量部       | M     | M     | M           | M          | M     | M     | M           | M     | M     | M     | M     | M     | M     |
| 耐熱試験後のボイド率   | 種類        | CP    | CP    | CP          | CP         | CP    | CP    | CP          | CP    | CP    | CP    | CP    | CP    | CP    |
|              | 質量部       | 230   | 230   | 230         | 230        | 230   | 230   | 230         | 230   | 230   | 230   | 230   | 230   | 230   |
| 評価           | 種類        | 180   | 180   | 180         | 180        | 180   | 180   | 180         | 180   | 180   | 180   | 180   | 180   | 180   |
|              | 質量部       | A     | A     | A           | A          | A     | A     | A           | A     | A     | A     | A     | A     | A     |

[0280]





[表10]

[illegible]

[0283] [表11]

[illegible]

[0284] 表に記載した各成分の詳細は下記の通りである。

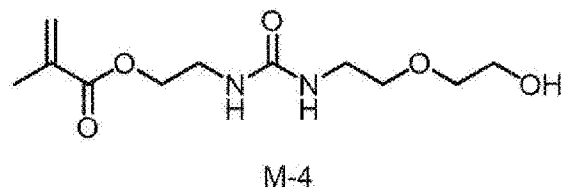
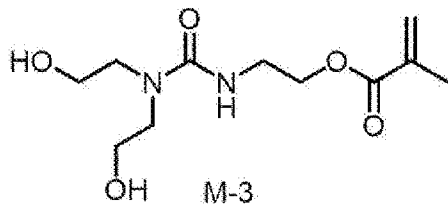
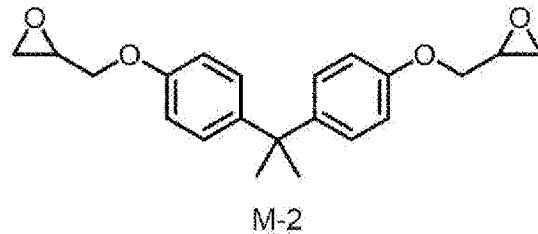
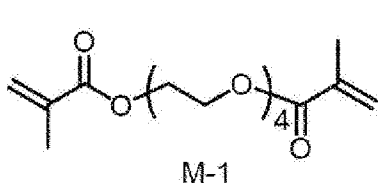
[0285] 〔樹脂〕

・樹脂 1 ～樹脂 1 5：上記合成例により得られた樹脂 1 ～樹脂 1 5

[0286]〔モノマー（重合性化合物）〕

・M－1～M－4：下記構造の化合物

[化52]



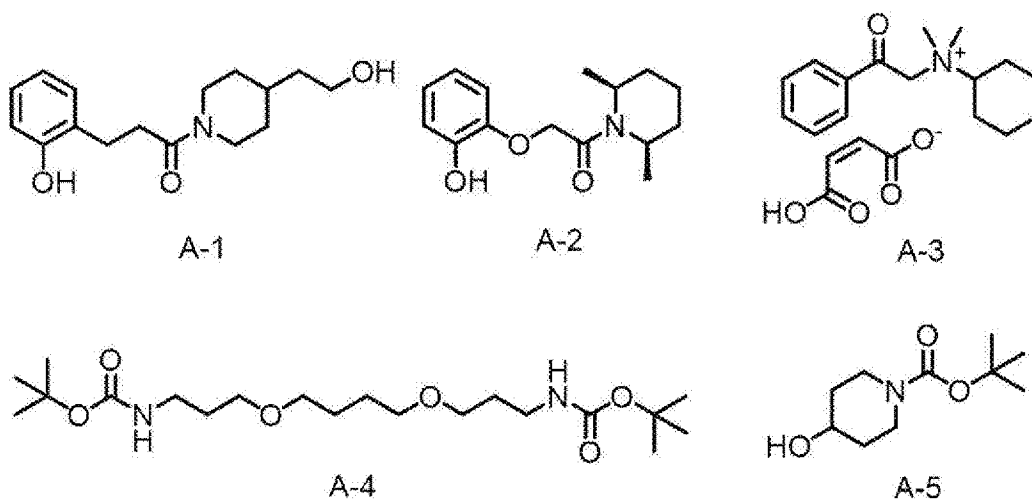
・DPHA：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

[0287]〔重合開始剤又は光酸発生剤〕

・I－1～I－9：下記構造の化合物



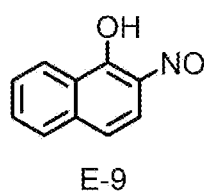
[化54]



[0289] [重合禁止剤]

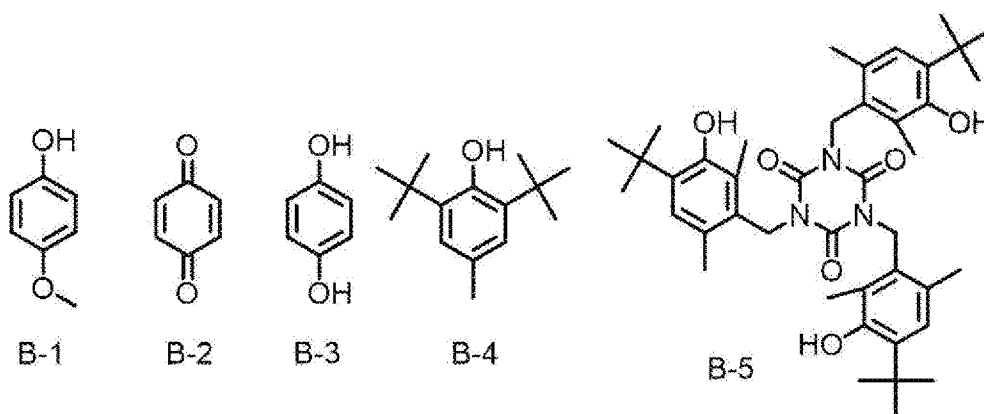
・ E - 9 : 下記構造の化合物

[化55]



・ B - 1 ~ B - 5 : 下記構造の化合物、B - 4 及び B - 5 は化合物 B に該当する化合物である。

[化56]

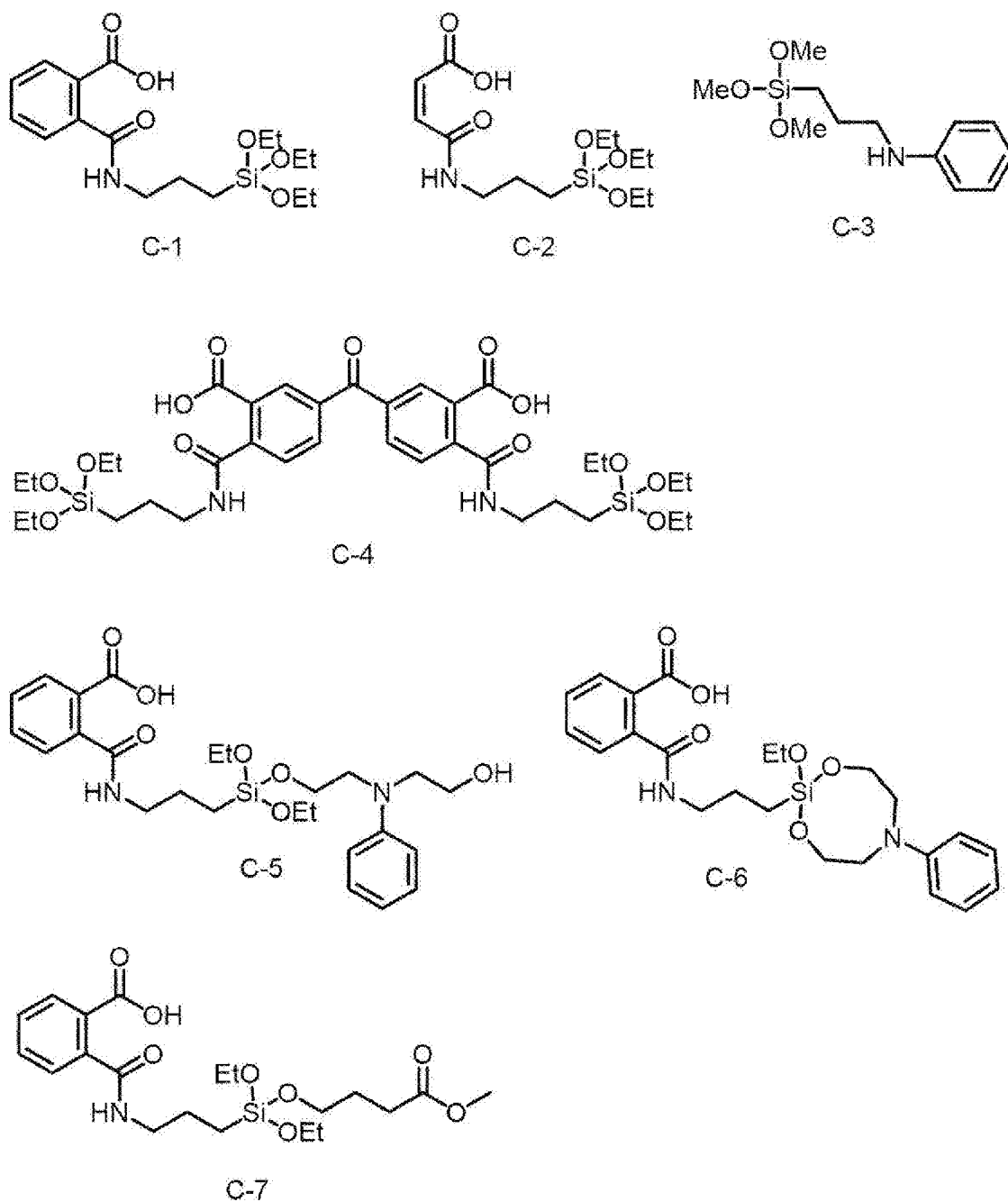


[0290] [シランカップリング剤（金属接着性改良剤）]

・ C - 1 ~ C - 7 : 下記構造の化合物。（ただし、Me はメチル基を、Et はエチル基を、

はエチル基を表す)

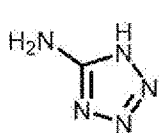
[化57]



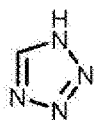
[0291] [マイグレーション抑制剤]

・ D-1 ~ D-3 : 下記構造の化合物

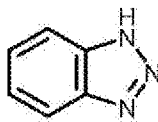
[化58]



D-1



D-2

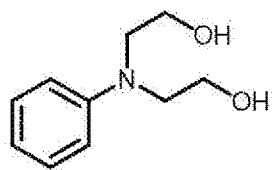


D-3

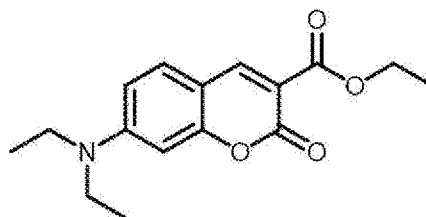
[0292] [添加剤]

・ E-1～E-6、E-10～E-17：下記構造の化合物

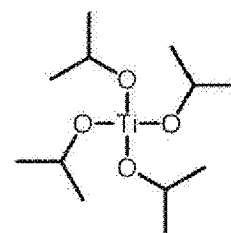
[化59]



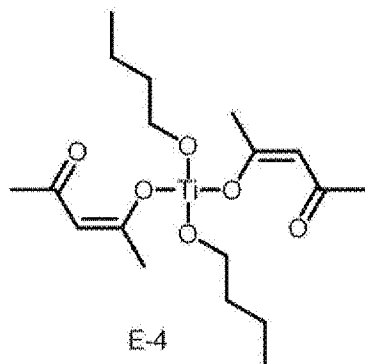
E-1



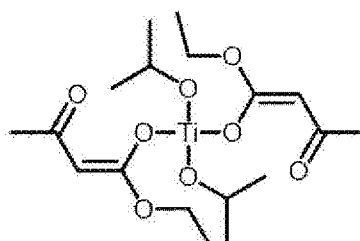
E-2



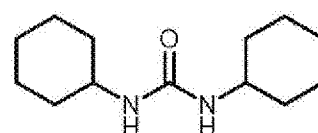
E-3



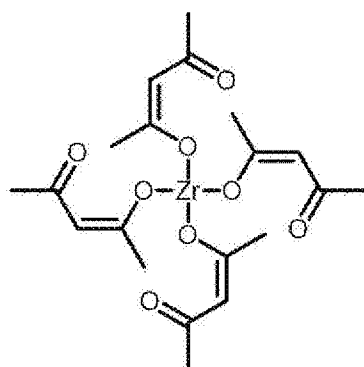
E-4



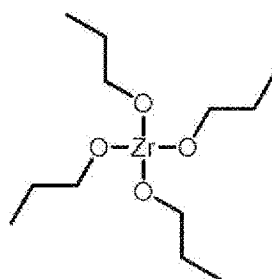
E-5



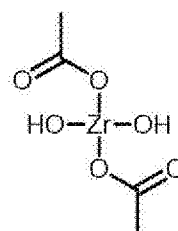
E-6



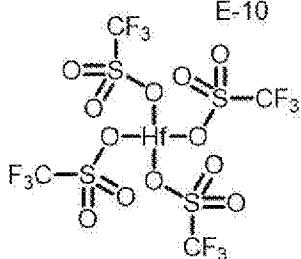
E-10



E-11



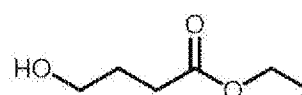
E-12



E-13



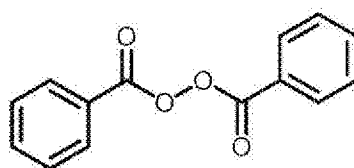
E-14



E-15



E-16



E-17

・E-7 : 2, 2', 3, 3' -テトラヒドロ-3, 3, 3', 3' -テトラメチル-1, 1' -スピロビ(1H-インデン)-5, 5', 6, 6',

7, 7' ヘキサノールと 1, 2-ナフトキノン- (2) -ジアゾ-5-スルホン酸とのエステル

・ E-8 : 下記合成品

[0293] <添加剤 : ジアゾナフトキノン化合物 E-8 の合成>

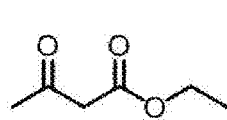
フラスコに 4, 4' - (1 - (2 - (4 ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル) フェニル) エチリデン) ビスフェノール (本州化学工業 (株) 製 : T r i s - P A) を 29. 72 g (70 ミリモル) 添加した。続いて、アセトン 300 g に 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライドを 46. 93 g (174. 9 ミリモル)、トリエチルアミン 17. 9 g を攪拌溶解し、滴下ロートを用いてフラスコに 30 分かけて滴下し、内温 30℃ で 30 分攪拌した。続いて、塩酸を滴下して、更に 30 分攪拌した。続いて、ビーカーに純水 1640 g と塩酸 30 g の溶解液を準備し、これに、反応液中の塩酸塩をろ過したろ液を滴下し、析出物をろ過、水洗し、40℃ で 50 時間真空乾燥し、ジアゾナフトキノン化合物 E-8 を得た。

[0294] [化合物 A]

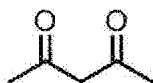
・ F-1 ~ F-23 : 下記構造の化合物、F-1 ~ F-23 は化合物 A に該当する化合物である (ただし、構造式中、E t はエチル基を表す)。

・ F R-1 : 下記構造の化合物、F R-1 は化合物 A に該当しない化合物である。

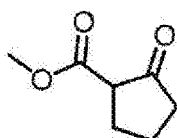
[化60]



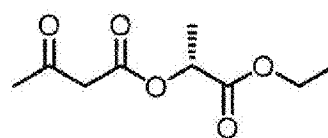
F-1



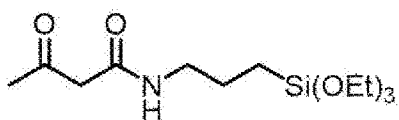
F-2



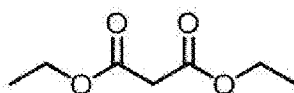
F-3



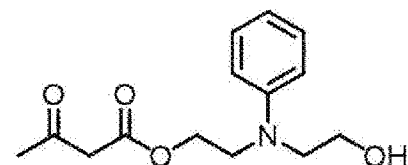
F-4



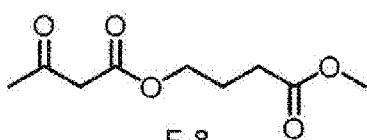
F-5



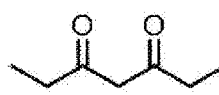
F-6



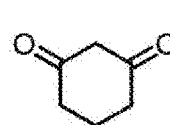
F-7



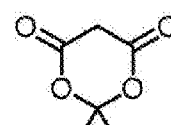
F-8



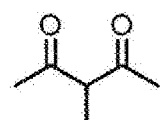
F-9



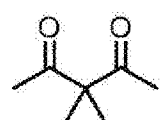
F-10



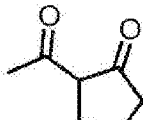
F-11



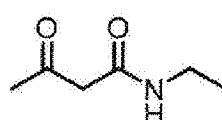
F-12



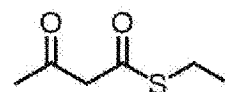
F-13



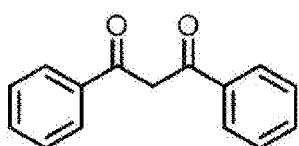
F-14



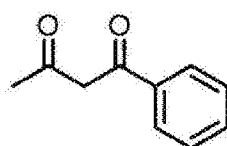
F-15



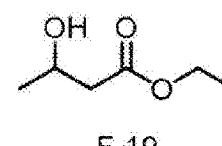
F-16



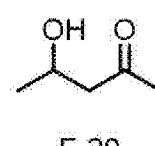
F-17



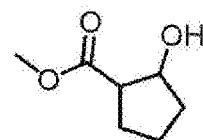
F-18



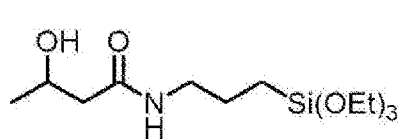
F-19



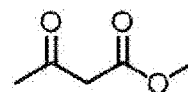
F-20



F-21



F-22



F-23



FR-1

[0295] [溶剤]

- ・ NMP : N-メチル-2-ピロリドン
- ・ EL : 乳酸エチル
- ・ DMSO : ジメチルスルホキシド
- ・ GBL : γ-ブチロラクトン
- ・ GVL : γ-バレロラクトン

- ・ MDMPA : 3-メトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド
- ・ toluene : トルエン

## [0296] &lt;評価&gt;

[耐熱試験後の密着性の評価]

各実施例及び比較例において調製した樹脂組成物又は比較用組成物を、それぞれ、銅基板上にスピンコート法により層状に適用して、樹脂組成物層又は比較用組成物層を形成した。得られた樹脂組成物層又は比較用組成物層を形成した銅基板をホットプレート上で、100℃で5分間乾燥し、銅基板上に表の「膜厚(μm)」の欄に記載の膜厚であって、均一な厚さの樹脂組成物層又は比較用組成物層とした。銅基板上の樹脂組成物層又は比較用組成物層を、500mJ/cm<sup>2</sup>の露光エネルギーで、表の「現像液」の欄に「CP」と記載された例においては100μm四方の正形状の非マスク部が形成されたフォトマスクを、表の「現像液」の欄に「T」と記載された例においては100μm四方の正形状のマスク部が形成されたフォトマスクをそれぞれ使用して表の「露光波長(nm)」の欄に記載の露光波長(nm)の光により露光した。

露光条件の欄に「M」と記載された例においては、光源としてステッパーを用いて露光した。

露光条件の欄に「D」と記載された例においては、光源として、ダイレクト露光装置(アドテック DE-6UH III)を用いて、フォトマスクは使用せず、100μm四方の範囲にレーザーダイレクトイメージング露光を行った。

その後、表に記載の現像液で60秒間現像して、100μm四方の正形状の樹脂層を得た。表の「CP」の記載は、シクロペンタノン、表の「T」の記載は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38質量%水溶液をそれぞれ意味している。

「キュア温度」の欄に数値が記載された例においては、ホットプレートを使用して、上記露光後の樹脂組成物層を、窒素雰囲気下で、10℃/分の昇

温速度で昇温し、表の「キュア温度（℃）」の欄に記載の温度に達した後、上記温度を表の「キュア時間（min）」の時間において維持し、硬化物を得た。

「キュア温度（℃）」の欄に「IR」と記載された例においては、赤外線ランプ加熱装置（アドバンス理工社製、RTP-6）を用いて、各実施例において得られた樹脂膜を、窒素雰囲気下で、10℃/分の昇温速度で昇温し、230℃に達した後、上記温度を表の「キュア時間（min）」の時間において維持し、硬化物を得た。

得られた硬化物付きの銅基板を、温度175℃、大気下の槽内で192時間経過させた。銅基板上の100μm四方の正形状の硬化物に対して、25℃、65%相対湿度（RH）の環境下にて、ボンドテスター（XYZTEC社製、CondorSigma）を用いて、せん断力を測定し、下記評価基準に従って評価した。評価結果は表の「耐熱試験後の密着性」の欄に記載した。せん断力が大きければ大きいほど耐熱試験後の硬化膜の密着性に優れるといえる。

—評価基準—

A：せん断力が30gfを超えた。

B：せん断力が25gfを超えて30gf以下であった。

C：せん断力が20gfを超えて25gf以下であった。

D：せん断力が20gf以下であった。

また、1gfは0.00980665Nである。

[0297] [耐熱試験後の銅基板／硬化物界面ボイド量の評価]

前処理を行っていない8inchのCu配線パターンつきシリコンウエハ（L/S（ラインアンドスペース）10μm（厚み5μm）の（楕円型）Cu配線パターンつきシリコンウエハ）上に各実施例及び比較例において調製した樹脂組成物又は比較用組成物をそれぞれスピンコート法により層状に適用して、樹脂組成物層又は比較用組成物層を形成した。得られた樹脂組成物層又は比較用組成物層を形成したSiウエハをホットプレート上で、100

℃で5分間乾燥し、基板（S i ウエハ）上に表の「膜厚（ $\mu\text{m}$ ）」の欄に記載の膜厚であって、厚さの均一な樹脂組成物層又は比較用組成物層とした。

S i ウエハ上の樹脂組成物層又は比較用組成物層を、 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光エネルギーで、表の「現像液」の欄に「C P」と記載された例においては $100\mu\text{m}$ 四方の正形状の非マスク部が形成されたフォトマスクを、表の「現像液」の欄に「T」と記載された例においては $100\mu\text{m}$ 四方の正形状のマスク部が形成されたフォトマスクをそれぞれ使用して表の「露光波長（ $\text{nm}$ ）」の欄に記載の露光波長（ $\text{nm}$ ）の光により露光した。

露光条件の欄に「M」と記載された例においては、光源としてステッパーを用いて露光した。

露光条件の欄に「D」と記載された例においては、光源として、ダイレクト露光装置（アドテック DE-6UH III）を用いて、フォトマスクは使用せず、 $100\mu\text{m}$ 四方の範囲にレーザーダイレクトイメージング露光を行った。

その後、表に記載の現像液で60秒間現像して、 $100\mu\text{m}$ 四方の正形状の樹脂層を得た。表の「C P」の記載は、シクロペンタノン、表の「T」の記載は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38質量%水溶液をそれぞれ意味している。

「キュア温度」の欄に数値が記載された例においては、ホットプレートを使用して、上記露光後の樹脂組成物層を、窒素雰囲気下で、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で昇温し、表の「キュア温度（ $^\circ\text{C}$ ）」の欄に記載の温度に達した後、上記温度を表の「キュア時間（ $\text{min}$ ）」の時間において維持し、硬化物を得た。

「キュア温度（ $^\circ\text{C}$ ）」の欄に「IR」と記載された例においては、赤外線ランプ加熱装置（アドバンス理工社製、RTP-6）を用いて、各実施例において得られた樹脂膜を、窒素雰囲気下で、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で昇温し、 $230^\circ\text{C}$ に達した後、上記温度を表の「キュア時間（ $\text{min}$ ）」の時間において維持し、硬化物を得た。

得られた硬化物付きのS i ウエハを、温度175℃、大気下の槽内で192時間経過させた。

断面SEM（走査型顕微鏡）測定を実施し、Cu配線パターンと硬化物の間の空隙面積率を評価した。空隙面積率は、下記の式により算出した。

空隙面積率（％）＝（SEM測定により観察された空隙部の面積）／（硬化物の全面積）×100

得られた空隙面積率の値から、下記評価基準に従って評価を行った。評価結果は表の「耐熱試験後のボイド量」の欄に記載した。空隙面積率が小さければ小さいほど硬化膜の耐熱試験後の密着性に優れるといえ、長期間の経過後であっても金属層と硬化物との間に空隙が生じにくいといえる。

－評価基準－

A：空隙面積率が0.5％以下であった。

B：空隙面積率が0.5％を超えて1％以下であった。

C：空隙面積率が1％を超えて2％以下であった。

D：空隙面積率が2％を超えた。

[0298] 以上の結果から、本発明の樹脂組成物から形成される硬化物は、長期間に渡って密着性に優れることが分かる。

比較例1に係る比較用組成物は、化合物Aに該当する化合物を含有しない。このような比較用組成物については、長期間経過後の密着性に劣ることが分かる。

[0299] <実施例201>

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ンコート法により層状に適用して、100℃で5分間乾燥し、膜厚20μmの感光膜を形成した後、ステッパー（（株）ニコン製、NSR1505 i6）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10μmであるバイナリマスク）を介して、波長365nmで行った。上記露光後、シクロペンタノンで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、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で昇温し、 $230^{\circ}\text{C}$ に達した後、 $230^{\circ}\text{C}$ で180分間維持して、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。

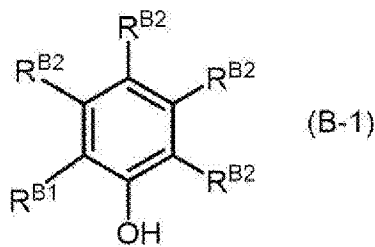
## 請求の範囲

[請求項1]           ポリイミド及び環状イミド構造を有するポリイミド前駆体からなる群より選ばれた少なくとも1種の樹脂、並びに、

1, 3-ジカルボニル構造及び $\beta$ -ヒドロキシカルボニル構造からなる群より選ばれた少なくとも一方の構造を有する化合物Aを含む樹脂組成物。

[請求項2]           下記式（B-1）で表される化合物Bを更に含む、請求項1に記載の樹脂組成物。

[化1]



式（B-1）中、 $R^{B1}$ は第三級アルキル基を表し、 $R^{B2}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。

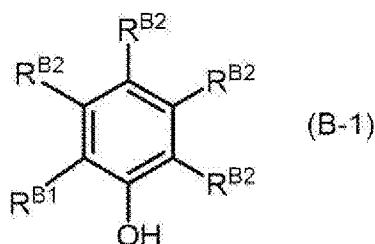
[請求項3]           前記ポリイミド前駆体における前記環状イミド構造及び環状イソイミド構造の合計量が、 $0.06 \sim 2.40 \text{ mmol/g}$ である、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項4]           ポリイミド及びポリイミド前駆体からなる群より選ばれた少なくとも1種の樹脂、

1, 3-ジカルボニル構造及び $\beta$ -ヒドロキシカルボニル構造からなる群より選ばれた少なくとも一方の構造を有する化合物A、並びに、

下記式（B-1）で表される化合物Bを含む樹脂組成物。

[化2]

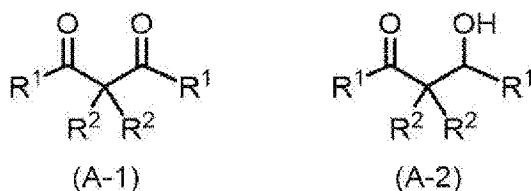


式 (B-1) 中、 $R^{B1}$  は第三級アルキル基を表し、 $R^{B2}$  はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。

[請求項5]

前記化合物 A が式 (A-1) 及び式 (A-2) で表される化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の化合物を含む、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

[化3]



式 (A-1) 中、 $R^1$  はそれぞれ独立に、水素原子が置換基で置換されてもよい炭化水素基、水素原子が置換基で置換されてもよいアルコキシ基、水素原子が置換基で置換されてもよいアミノ基、又は、水素原子が置換基で置換されてもよいアルキルチオ基を表し、 $R^2$  はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $R^1$  と  $R^2$  のうち少なくとも 2 つが結合して環構造を形成してもよい。

式 (A-2) 中、 $R^1$  はそれぞれ独立に、水素原子が置換基で置換されてもよい炭化水素基、水素原子が置換基で置換されてもよいアルコキシ基、水素原子が置換基で置換されてもよいアミノ基、又は、水素原子が置換基で置換されてもよいアルキルチオ基を表し、 $R^2$  はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $R^1$  と  $R^2$  のうち少なくとも 2 つが結合して環構造を形成してもよい。

[請求項6]

アミド結合又はヒドロキシ基の少なくとも一つを有する溶剤を更に含む、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

- [請求項7] 重合開始剤及び増感剤を更に含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] ウレア化合物を更に含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項9] 第四族元素を含む化合物を更に含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項10] 前記第四族元素を含む化合物が、チタン原子を含む化合物である、請求項9に記載の樹脂組成物。
- [請求項11] 前記チタン原子を含む化合物が、有機チタン錯体を更に含む、請求項10に記載の樹脂組成物。
- [請求項12] 再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられる、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項13] 請求項1～4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14] 請求項13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同士のいずれかの間に金属層を含む積層体。
- [請求項15] 請求項1～4のいずれか1項に記載の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、硬化物の製造方法。
- [請求項16] 前記膜を選択的に露光する露光工程及び前記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、請求項15に記載の硬化物の製造方法。
- [請求項17] 前記膜を50～450℃で加熱する加熱工程を含む、請求項15に記載の硬化物の製造方法。
- [請求項18] 請求項15に記載の硬化物の製造方法を含む、積層体の製造方法。
- [請求項19] 請求項15に記載の硬化物の製造方法を含む、半導体デバイスの製造方法。
- [請求項20] 請求項13に記載の硬化物を含む、半導体デバイス。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/006351

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                      |                                                                                |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><i>C08L 79/08</i> (2006.01)i; <i>B32B 15/088</i> (2006.01)i; <i>C08F 290/14</i> (2006.01)i; <i>C08G 73/10</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/05</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/07</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/13</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/21</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/004</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/027</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/037</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/039</i> (2006.01)i<br>FI: C08L79/08; B32B15/088; C08F290/14; C08G73/10; C08K5/05; C08K5/07; C08K5/13; C08K5/21; G03F7/004 501; G03F7/027 514; G03F7/037 501; G03F7/039 601<br><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                      |                                                                                |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C08L79/08; B32B15/088; C08F290/14; C08G73/10; C08K5/05; C08K5/07; C08K5/13; C08K5/21; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/037; G03F7/039<br><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996<br>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024<br>Registered utility model specifications of Japan 1996-2024<br>Published registered utility model applications of Japan 1994-2024<br><br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>CAplus/REGISTRY (STN)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                      |                                                                                |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                      |                                                                                |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                   | Relevant to claim No.                                                          |
| X<br>A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | JP 2016-167036 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 15 September 2016 (2016-09-15)<br>claims, paragraphs [0091]-[0093], [0111], [0114], [0128], examples | 1-5, 7-14, 20<br><br>6, 15-19                                                  |
| X<br>A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | JP 11-302375 A (KANEKAFUCHI CHEM IND CO., LTD.) 02 November 1999 (1999-11-02)<br>claims, examples                                                    | 1, 3, 5, 9-11, 13-14, 20<br><br>2, 4, 6-8, 12, 15-19                           |
| X<br>A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | JP 58-122920 A (KANEKAFUCHI CHEM IND CO., LTD.) 21 July 1983 (1983-07-21)<br>claims, examples                                                        | 1, 3, 5, 13, 20<br><br>2, 4, 6-12, 14-19                                       |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                      |                                                                                |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> |                                                                                                                                                      |                                                                                |
| Date of the actual completion of the international search<br><br><b>13 March 2024</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                      | Date of mailing of the international search report<br><br><b>16 April 2024</b> |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br><br><b>Japan Patent Office (ISA/JP)<br/>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915<br/>Japan</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                      | Authorized officer<br><br><br><br>Telephone No.                                |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2024/006351**

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages            | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 58-122921 A (KANEGAFUCHI CHEM IND CO., LTD.) 21 July 1983 (1983-07-21)<br>claims, examples | 1, 3, 5, 13, 20       |
| A         |                                                                                               | 2, 4, 6-12, 14-19     |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/JP2024/006351**

| Patent document<br>cited in search report |             |   | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-------------|---|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| JP                                        | 2016-167036 | A | 15 September 2016                    | (Family: none)          |                                      |
| JP                                        | 11-302375   | A | 02 November 1999                     | US 6207739 B1           |                                      |
|                                           |             |   |                                      | claims, examples        |                                      |
| JP                                        | 58-122920   | A | 21 July 1983                         | US 4454276 A            |                                      |
|                                           |             |   |                                      | claims, examples        |                                      |
|                                           |             |   |                                      | EP 83690 A1             |                                      |
| JP                                        | 58-122921   | A | 21 July 1983                         | US 4454276 A            |                                      |
|                                           |             |   |                                      | claims, examples        |                                      |
|                                           |             |   |                                      | EP 83690 A1             |                                      |

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08L 79/08(2006.01)i; B32B 15/088(2006.01)i; C08F 290/14(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i;  
C08K 5/05(2006.01)i; C08K 5/07(2006.01)i; C08K 5/13(2006.01)i; C08K 5/21(2006.01)i;  
G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; G03F 7/037(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i  
FI: C08L79/08; B32B15/088; C08F290/14; C08G73/10; C08K5/05; C08K5/07; C08K5/13; C08K5/21; G03F7/004  
501; G03F7/027 514; G03F7/037 501; G03F7/039 601

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

C08L79/08; B32B15/088; C08F290/14; C08G73/10; C08K5/05; C08K5/07; C08K5/13; C08K5/21; G03F7/004;  
G03F7/027; G03F7/037; G03F7/039

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報1922-1996年  
日本国公開実用新案公報1971-2024年  
日本国実用新案登録公報1996-2024年  
日本国登録実用新案公報1994-2024年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 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 2016-167036 A（旭化成株式会社）15.09.2016（2016-09-15）<br>特許請求の範囲，[0091]-[0093]，[0111]，[0114]，[0128]，実施例 | 1-5，7-14，20             |
| A               |                                                                                                   | 6，15-19                 |
| X               | JP 11-302375 A（鐘淵化学工業株式会社）02.11.1999（1999-11-02）<br>特許請求の範囲，実施例                                   | 1，3，5，9-<br>11，13-14，20 |
| A               |                                                                                                   | 2，4，6-8，<br>12，15-19    |
| X               | JP 58-122920 A（鐘淵化学工業株式会社）21.07.1983（1983-07-21）<br>特許請求の範囲，実施例                                   | 1，3，5，13，20             |
| A               |                                                                                                   | 2，4，6-12，14-19          |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー  
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの  
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献  
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
“I” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
13.03.2024

国際調査報告の発送日  
16.04.2024

名称及びあて先  
日本国特許庁(ISA/JP)  
〒100-8915  
日本国  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）  
  
堀内 建吾 4J 7885  
  
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

### C. 関連すると認められる文献

| 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 58-122921 A (鐘淵化学工業株式会社) 21.07.1983 (1983 - 07 - 21) | 1, 3, 5, 13, 20   |
| A               | 特許請求の範囲, 実施例                                            | 2, 4, 6-12, 14-19 |

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
PCT/JP2024/006351

| 引用文献 |             |   | 公表日        | パテントファミリー文献      | 公表日 |
|------|-------------|---|------------|------------------|-----|
| JP   | 2016-167036 | A | 15.09.2016 | (ファミリーなし)        |     |
| JP   | 11-302375   | A | 02.11.1999 | US 6207739 B1    |     |
|      |             |   |            | Claims, Examples |     |
| JP   | 58-122920   | A | 21.07.1983 | US 4454276 A     |     |
|      |             |   |            | Claims, Examples |     |
|      |             |   |            | EP 83690 A1      |     |
| JP   | 58-122921   | A | 21.07.1983 | US 4454276 A     |     |
|      |             |   |            | Claims, Examples |     |
|      |             |   |            | EP 83690 A1      |     |