

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年8月27日(27.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/170997 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 290/14 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
C08G 73/06 (2006.01) *G03F 7/037* (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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/JP2020/005967

(22) 国際出願日: 2020年2月17日(17.02.2020)

(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 2019-030183 2019年2月22日(22.02.2019) JP

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

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

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

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

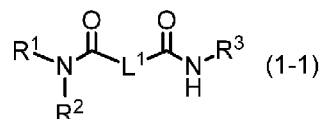
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(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,

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION, CURED FILM, LAMINATE, METHOD FOR PRODUCING CURED FILM, SEMICONDUCTOR DEVICE, AND THERMAL BASE GENERATOR

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



(57) Abstract: Provided are: a curable resin composition that includes a heterocycle-containing polymer precursor and a compound represented by formula (1-1) indicated below; a cured film obtained by curing the curable resin composition; a laminate including the cured film; a method for producing the cured film; and a semiconductor device including the cured film or the laminate. Also provided is a novel thermal base generator. In formula (1-1), R¹ and R² each independently represent a monovalent organic group, L¹ represents a divalent linking group, R³ represents a hydrogen atom or a monovalent organic group, and R¹ and R² may be bonded and form a ring structure.

(57) 要約: 複素環含有ポリマー前駆体、及び、下記式(1-1)で表される化合物を含む、硬化性樹脂組成物、上記硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜、上記硬化膜を含む積層体、上記硬化膜の製造方法、及び、上記硬化膜又は上記積層体を含む半導体デバイスを提供すること。また、新規な熱塩基発生剤。式(1-1)中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、1価の有機基を表し、L¹は2価の連結基を表し、R³は水素原子又は1価の有機基を表し、R¹とR²は結合して環構造を形成してもよい。

WO 2020/170997 A1

明 細 書

発明の名称：

硬化性樹脂組成物、硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法、半導体デバイス、及び、熱塩基発生剤

技術分野

[0001] 本発明は、複素環含有ポリマー前駆体を含有する硬化性樹脂組成物、硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法、半導体デバイス、及び、熱塩基発生剤に関する。

背景技術

[0002] ポリイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂などの複素環を含有するポリマーの前駆体（「複素環含有ポリマー前駆体」ともいう。）を環化して硬化した樹脂は、耐熱性及び絶縁性に優れるため、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、複素環含有ポリマー前駆体は、複素環含有ポリマー前駆体を含む硬化性樹脂組成物として用いられる。このような硬化性樹脂組成物を、例えば塗布等により基材に適用し、その後、加熱等により上記複素環含有ポリマー前駆体を環化することにより、硬化した樹脂を基材上に形成することができる。硬化性樹脂組成物は、公知の塗布方法等により適用可能であるため、例えば、適用される硬化性樹脂組成物の形状、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。ポリイミド樹脂等がもつ高い性能に加え、このような製造上の適応性に優れる観点から、複素環含有ポリマー前駆体を含む硬化性樹脂組成物の産業上の応用展開がますます期待されている。

[0004] 例えば、特許文献1には、40℃以上に加熱すると塩基を発生する酸性化

合物、及び、 pK_a が0～4のアニオンとアンモニウムカチオンとを有するアンモニウム塩から選ばれる少なくとも一種を含む熱塩基発生剤と、熱硬化性樹脂と、を含む熱硬化性樹脂組成物が記載されている。

[0005] また、特許文献2には、特定の構造単位を有するポリイミド前駆体と、活性光線照射によってラジカルを発生する化合物とを含有する硬化性樹脂組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2015／199219号

特許文献2：特開2014－201695号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ポリイミド前駆体等の複素環含有ポリマー前駆体を含む硬化性樹脂組成物において、硬化性樹脂組成物の保管時（例えば、室温（25℃、以下同様）における保管など）において環化が進行しにくく、かつ、得られる硬化物の破断伸び率に優れる硬化性樹脂組成物の提供が望まれている。

本明細書において、硬化性樹脂組成物の保管時において環化が進行しにくいことを、「硬化性樹脂組成物の保存安定性に優れる」ともいう。

[0008] 本発明の一つの態様は、保存安定性に優れ、かつ、得られる硬化膜の破断伸び率に優れる硬化性樹脂組成物、上記硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜、上記硬化膜を含む積層体、上記硬化膜の製造方法、及び、上記硬化膜又は上記積層体を含む半導体デバイスを提供することを目的とする。

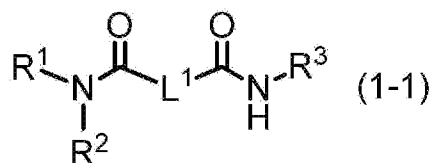
また、本発明の別の一つの態様は、新規な熱塩基発生剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] <1> 複素環含有ポリマー前駆体、及び、
下記式（1－1）で表される化合物を含む、

硬化性樹脂組成物。

[化1]



式（１－１）中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、１価の有機基を表し、 L^1 は２価の連結基を表し、 R^3 は水素原子又は１価の有機基を表し、 R^1 と R^2 は結合して環構造を形成してもよい。

<２> 上記 L^1 が連結鎖長１～５の２価の連結基である、<１>に記載の硬化性樹脂組成物。

<３> 上記 R^1 及び上記 R^2 がそれぞれ独立に、炭化水素基である、<１>又は<２>に記載の硬化性樹脂組成物。

<４> 上記 L^1 が、１，２－エチレン基、１，３－プロパンジイル基、１，２－シクロヘキサンジイル基、シスビニレン基、１，２－フェニレン基、１，２－フェニレンメチレン基、又は、１，２－エチレンオキシ－１，２－エチレン基である、<１>～<３>のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

<５> 上記 R^3 が、水素原子、アルキル基、又は、アリール基である、<１>～<４>のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

<６> 上記式（１－１）で表される化合物の分子量が１００以上２，０００以下である、<１>～<５>のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

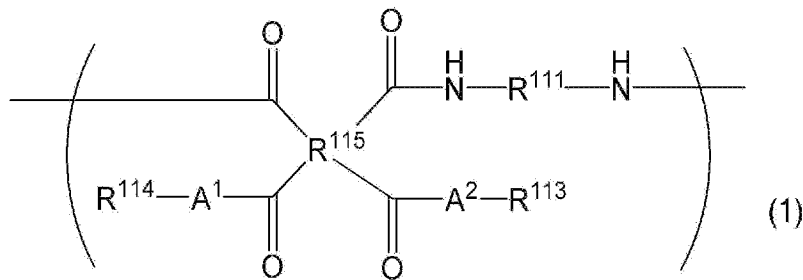
<７> 光ラジカル重合開始剤及びラジカル重合性化合物を更に含む、<１>～<６>のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

<８> 上記複素環含有ポリマー前駆体として、ポリイミド前駆体及びポリベンゾオキサゾール前駆体よりなる群から選ばれた少なくとも１種の前駆体を含む、<１>～<７>のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

<９> 上記複素環含有ポリマー前駆体として、ポリイミド前駆体を含む、<１>～<８>のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

<10> 上記ポリイミド前駆体が下記式(1)で表される繰返し単位を有する、<9>に記載の硬化性樹脂組成物；

[化2]



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

<11> 上記式(1)における R^{113} 及び R^{114} の少なくとも一方がラジカル重合性基を含む、<10>に記載の硬化性樹脂組成物。

<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つに記載の硬化性樹脂組成物。

<13> <1>~<12>のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。

<14> <13>に記載の硬化膜を2層以上含み、上記硬化膜同士のいずれかの間に金属層を含む積層体。

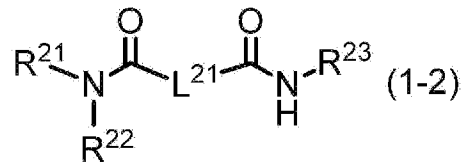
<15> <1>~<12>のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物を基材に適用して膜を形成する膜形成工程を含む、硬化膜の製造方法。

<16> 上記膜を加熱して上記式(1-1)により表される化合物を分解する加熱工程を更に含む、<15>に記載の硬化膜の製造方法。

<17> <13>に記載の硬化膜又は<14>に記載の積層体を含む、半導体デバイス。

<18> 下記式(1-2)により表される熱塩基発生剤。

[化3]



式(1)中、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ独立に、1価の有機基を表し、 L^{21} は2価の連結基を表し、 L^{21} の両末端の結合位置における原子はいずれも炭素原子であり、 R^{23} は水素原子又は1価の有機基を表す。

発明の効果

[0010] 本発明の一つの態様によれば、保存安定性に優れ、かつ、得られる硬化膜の破断伸び率に優れる硬化性樹脂組成物、上記硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜、上記硬化膜を含む積層体、上記硬化膜の製造方法、及び、上記硬化膜又は上記積層体を含む半導体デバイスが提供される。

また、本発明の別の一つの態様によれば、新規な熱塩基発生剤が提供される。

発明を実施するための形態

[0011] 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測定)に従い、ポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)は、例えば、HLC-8220GPC(東ソー(株)製)を用い、カラムとしてガードカラムHZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000、TSKgel Super HZ2000(東ソー(株)製)を用いることによって求めることができる。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。また、GPC測定における検出は特に述べない限り、UV線(紫外線)の波長254nm検出器を使用したものとする。

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

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

本明細書において、物性値は、特に述べない限り、温度23℃及び気圧101,325Pa（1気圧）の条件下での値である。

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。

[0012] （硬化性樹脂組成物）

本発明の硬化性樹脂組成物（以下、単に、「本発明の組成物」ともいう。）は、複素環含有ポリマー前駆体、及び、式（1-1）で表される化合物を含む。

また、本発明の硬化性樹脂組成物は、後述する光ラジカル重合開始剤及び後述するラジカル重合性化合物を更に含むことが好ましい。

[0013] 本発明の硬化性樹脂組成物は、保存安定性に優れ、かつ、得られる硬化膜の破断伸び率に優れる。

上記効果が得られるメカニズムは不明であるが、下記のように推測される。

本発明の硬化性樹脂組成物に含まれる式（１－１）で表される化合物は、室温等の保管時の温度においては分解しにくいため保存安定性に優れ、また、例えば加熱等による硬化時には塩基の発生効率に優れるため、複素環含有ポリマー前駆体の環化が進行しやすく、得られる硬化膜の破断伸び率に優れると考えられる。

また、硬化性樹脂組成物が式（１－１）で表される化合物を含むことにより、上述の通り加熱等によって複素環含有ポリマー前駆体の環化が進行しやすいため、銅等の基材との密着性にも優れやすいと考えられる。すなわち、本発明の硬化性樹脂組成物を用いることにより、層間の密着性に優れた積層体を得られやすいと考えられる。

[0014] ここで、特許文献１及び２には、式（１－１）で表される化合物を含む硬化性樹脂組成物については記載も示唆もない。

以下、本発明の硬化性樹脂組成物に含まれる成分について詳細に説明する。

[0015] ＜複素環含有ポリマー前駆体＞

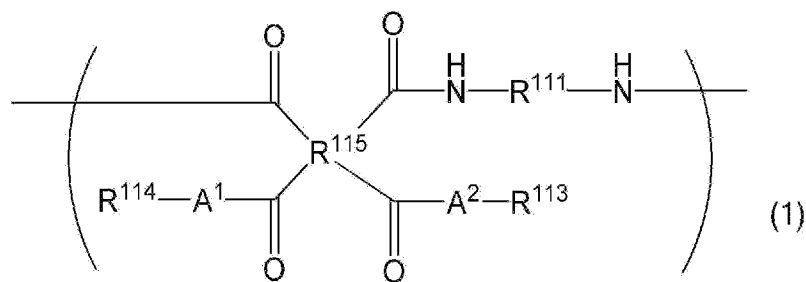
本発明の硬化性樹脂組成物は、複素環含有ポリマー前駆体を含む。

本発明の硬化性樹脂組成物は、上記複素環含有ポリマー前駆体として、ポリイミド前駆体及びポリベンゾオキサゾール前駆体よりなる群から選ばれた少なくとも１種の前駆体を含むことが好ましく、ポリイミド前駆体を含むことがより好ましい。

[0016] [ポリイミド前駆体]

得られる硬化膜の膜強度の観点からは、ポリイミド前駆体は、下記式（１）で表される繰返し単位を有することが好ましい。

[化4]



[0017] 式(1)中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立に酸素原子又は ---NH--- を表し、 R^{111} は、2価の有機基を表し、 R^{115} は、4価の有機基を表し、 R^{113} 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。

[0018] $\text{---}A^1$ 及び $A^2\text{---}$

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

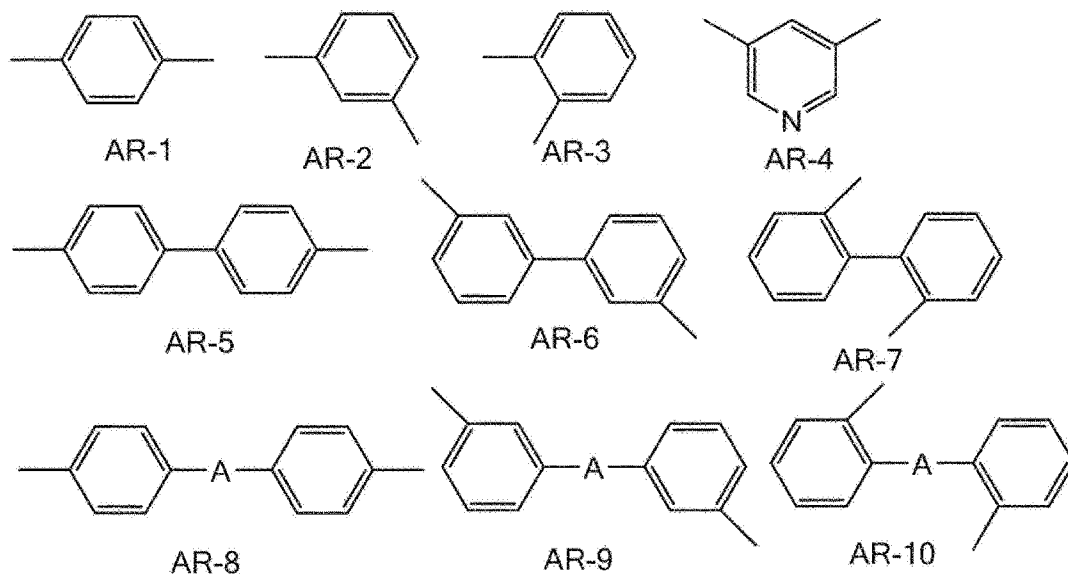
[0019] $\text{---}R^{111}\text{---}$

式(1)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、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族基、環状の脂肪族基、及び芳香族基、複素芳香族基、又はこれらを2以上組み合わせた基が例示され、炭素数2～20の直鎖の脂肪族基、炭素数3～20の分岐の脂肪族基、炭素数3～20の環状の脂肪族基、炭素数6～20の芳香族基、又は、これらの組み合わせからなる基が好ましく、炭素数6～20の芳香族基がより好ましい。

[0020] 式(1)における 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、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族、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。

[0021] 具体的には、ジアミンは、炭素数2～20の直鎖脂肪族基、炭素数3～20の分岐鎖状又は環状の脂肪族基、炭素数6～20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。芳香族基の例としては、下記が挙げられる。

[0022] [化5]



[0023] 式中、Aは、単結合、又は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NHC(=O)-$ 並びに、これらの組み合わせから選択される基であることが好ましく、単結合、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～3のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 及び $S(=O)_2-$ から選択される基であることがより好ましく、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、及び、 $-C(CH_3)_2-$ よりなる群から選択される2価の基であることが更に好ましい。

[0024] 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、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又はイソホロンジアミン；メタ又はパラ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 (4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル)、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、2, 2'-ビス (4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス (3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル) プロパン、2, 2'-ビス (3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) スルホン、4, 4'-ジアミノパラテルフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (2-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、9, 10-ビス (4-アミノフェニル) アントラセン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノフェニル) ベンゼン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、2, 2'-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2'-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス (4-アミノフェニル) -10-ヒドロアントラセン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエ

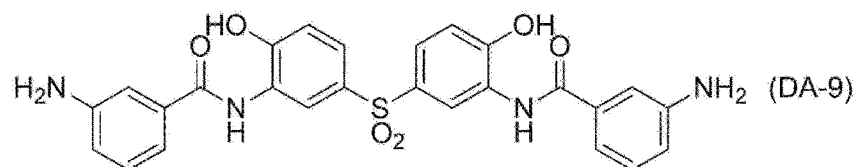
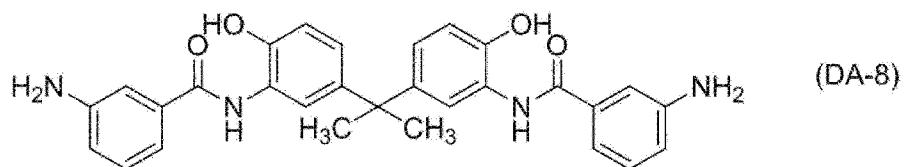
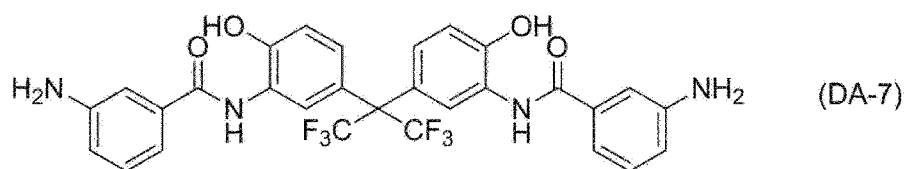
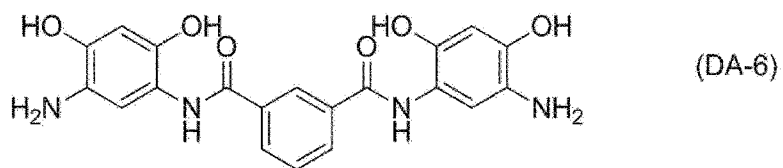
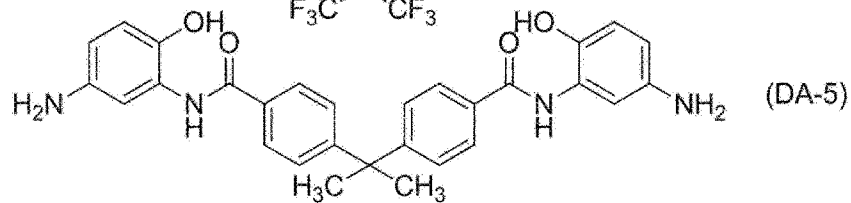
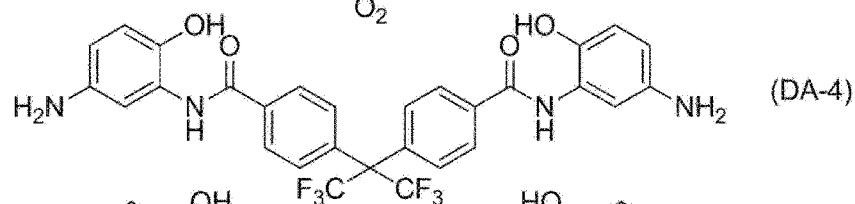
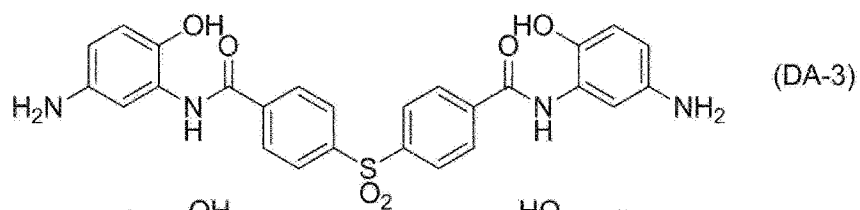
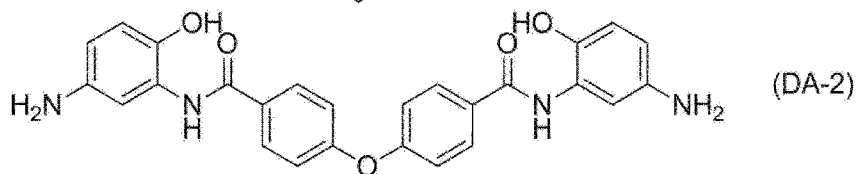
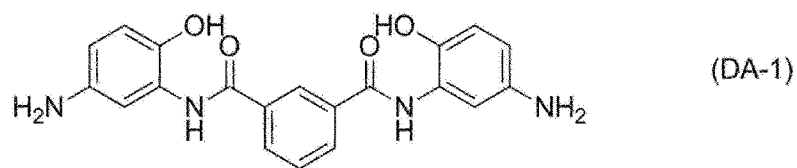
ーテル、1, 4-ジアミノアントラキノン、1, 5-ジアミノアントラキノン、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4, 4'-ジメチル-3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2-(3', 5'-ジアミノベンゾイルオキシ)エチルメタクリレート、2, 4-又は2, 5-ジアミノクメン、2, 5-ジメチル-パラフェニレンジアミン、アセトグアナミン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-パラフェニレンジアミン、2, 4, 6-トリメチル-メタフェニレンジアミン、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、2, 7-ジアミノフルオレン、2, 5-ジアミノピリジン、1, 2-ビス(4-アミノフェニル)エタン、ジアミノベンズアニリド、ジアミノ安息香酸のエステル、1, 5-ジアミノナフタレン、ジアミノベンゾトリフルオリド、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、パラビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5

， 5' -テトラメチル-4， 4' -ジアミノビフェニル、4， 4' -ジアミノ-2， 2' -ビス（トリフルオロメチル）ビフェニル、2， 2'， 5， 5'， 6， 6' -ヘキサフルオロトリジン及び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。

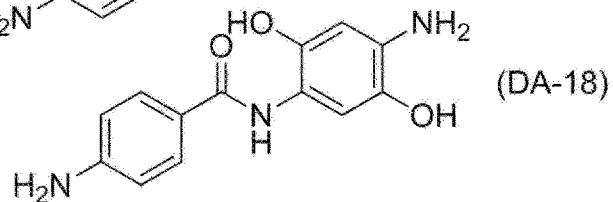
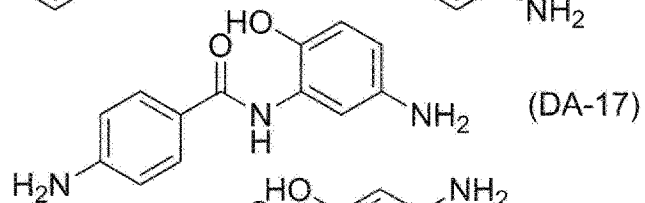
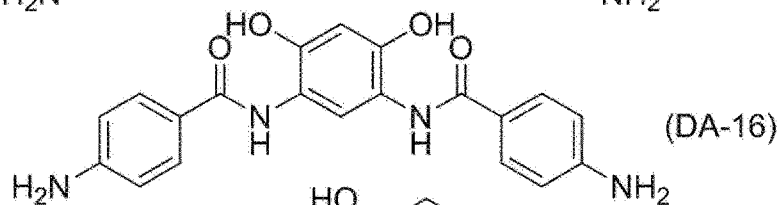
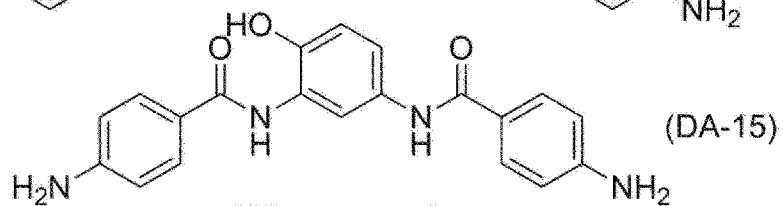
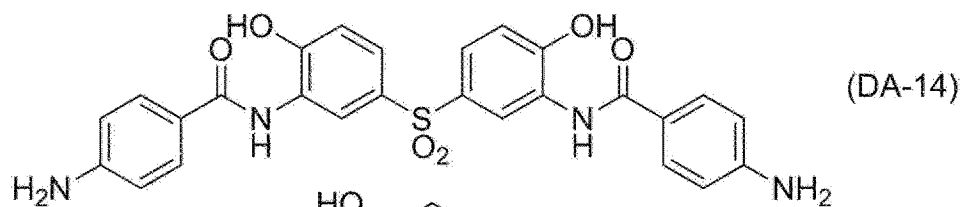
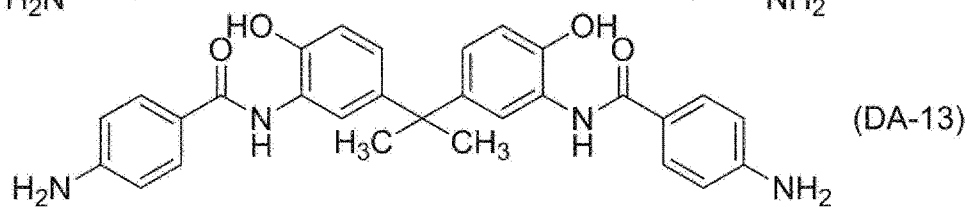
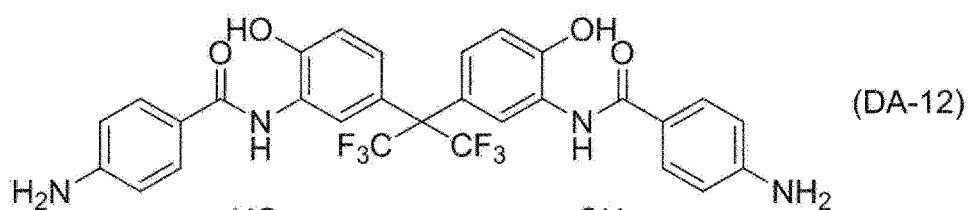
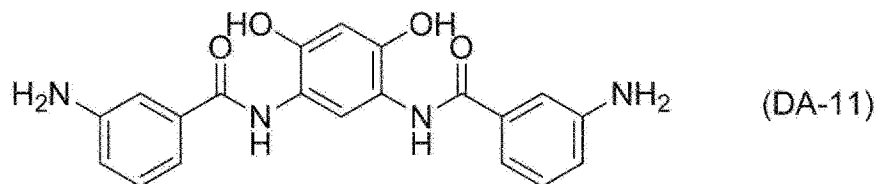
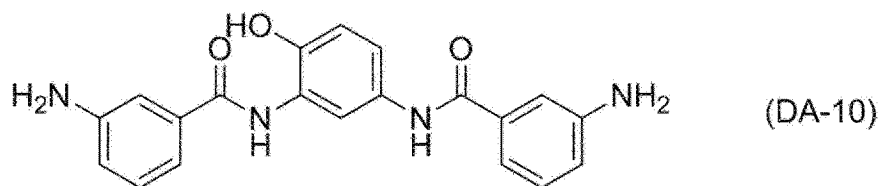
[0025] また、下記に示すジアミン（DA-1）～（DA-18）も好ましい。

[0026]

[化6]



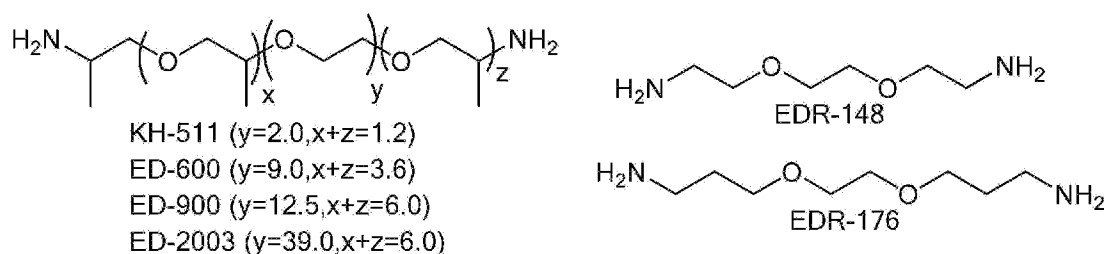
[0027] [化7]



[0028] また、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も好ましい例として挙げられる。好ましくは、エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖のいずれか一方又は両方を一分子中にあわせて2つ以上含むジアミン、より好ましくは芳香環を含まないジアミンである。具体例としては、ジェファーミン（登録商標）KH-511、ジェファーミン（登録商標）ED-600、ジェファーミン（登録商標）ED-900、ジェファーミン（登録商標）ED-2003、ジェファーミン（登録商標）EDR-148、ジェファーミン（登録商標）EDR-176、D-200、D-400、D-2000、D-4000（以上商品名、HUNTSMAN社製）、1-(2-(2-(2-アミノプロポキシ)エトキシ)プロポキシ)プロパン-2-アミン、1-(1-(1-(2-アミノプロポキシ)プロパン-2-イル)オキシ)プロパン-2-アミンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0029] ジェファーミン（登録商標）KH-511、ジェファーミン（登録商標）ED-600、ジェファーミン（登録商標）ED-900、ジェファーミン（登録商標）ED-2003、ジェファーミン（登録商標）EDR-148、ジェファーミン（登録商標）EDR-176の構造を以下に示す。

[0030] [化8]



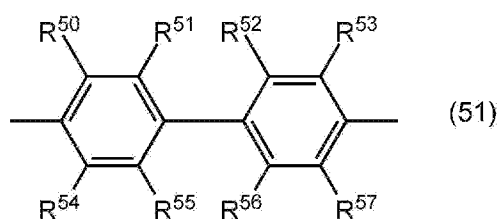
[0031] 上記において、 x 、 y 、 z は算術平均値である。

[0032] 式(1)における R^{111} は、得られる硬化膜の柔軟性の観点から、 $-\text{Ar}^0$ 、 $-\text{L}^0-\text{Ar}^0-$ で表されることが好ましい。 Ar^0 は、それぞれ独立に、芳香族炭化水素基（炭素数6~22が好ましく、6~18がより好ましく、6~10が特に好ましい）であり、フェニレン基が好ましい。 L^0 は、単結合、フ

ッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、及び、これらを 2 以上組み合わせた基よりなる群から選択された基を表す。 L^0 の好ましい範囲は、上述の A と同義である。

[0033] 式 (1) における R^{111} は、 i 線透過率の観点から下記式 (51) 又は式 (61) で表される 2 価の有機基であることが好ましい。特に、 i 線透過率、入手のし易さの観点から式 (61) で表される 2 価の有機基であることがより好ましい。

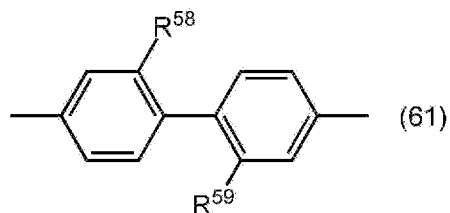
[0034] [化9]



[0035] 式 (51) 中、 $\text{R}^{50} \sim \text{R}^{57}$ 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、 $\text{R}^{50} \sim \text{R}^{57}$ の少なくとも 1 つはフッ素原子、メチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、又は、トリフルオロメチル基である。

[0036] $\text{R}^{50} \sim \text{R}^{57}$ 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。

[0037] [化10]



[0038] 式 (61) 中、 R^{58} 及び R^{59} は、それぞれ独立にフッ素原子、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、又は、トリフルオロメチル基である。

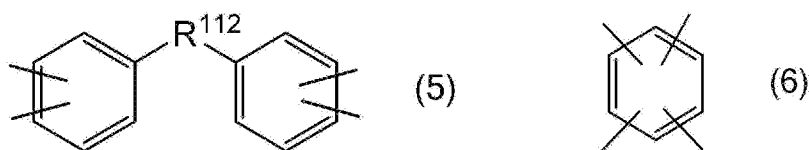
[0039] 式 (51) 又は (61) の構造を与えるジアミン化合物としては、ジメチ

ル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ビス(フルオロ)-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル等が挙げられる。これらの1種を用いるか、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0040] -R¹¹⁵-

式(1)におけるR¹¹⁵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。

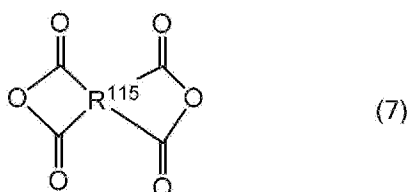
[0041] [化11]



[0042] R¹¹²は、Aと同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0043] 式(1)におけるR¹¹⁵が表す4価の有機基は、具体的には、テトラカルボン酸二無水物から酸二無水物基を除去した後に残存するテトラカルボン酸残基などが挙げられる。テトラカルボン酸二無水物は、1種のみ用いてもよいし、2種以上用いてもよい。テトラカルボン酸二無水物は、下記式(7)で表される化合物が好ましい。

[0044] [化12]



[0045] R¹¹⁵は、4価の有機基を表す。R¹¹⁵は式(1)のR¹¹⁵と同義である。

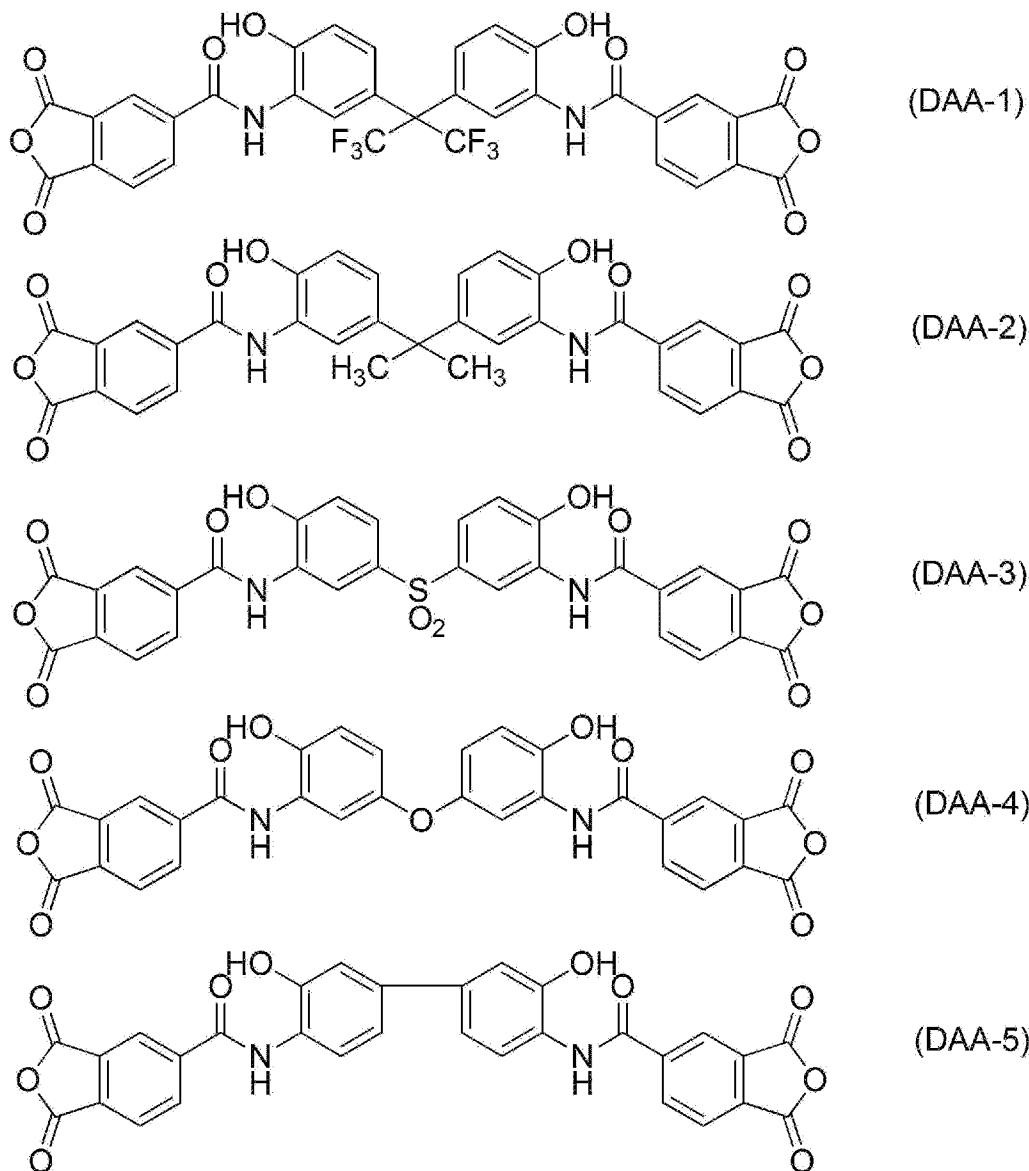
[0046] テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸、ピロメリット酸二無水物(PMDA)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルフィドテトラカルボ

ン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、1, 3-ジフェニルヘキサフルオロプロパン-3, 3, 4, 4-テトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 8, 9, 10-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、並びに、これらの炭素数1~6のアルキル誘導体及び炭素数1~6のアルコキシ誘導体から選ばれる少なくとも1種が例示される。

[0047] また、下記に示すテトラカルボン酸二無水物(DAA-1)~(DAA-5)も好ましい例として挙げられる。

[0048]

[化13]

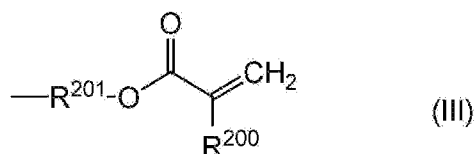
[0049] — R¹¹³及びR¹¹⁴ —

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

[0050] エチレン性不飽和結合を有する基としては、ビニル基、アリル基、(メタ

) アクリロイル基、下記式 (III) で表される基などが挙げられる。

[0051] [化14]



[0052] 式 (III) 中、 R^{200} は、水素原子又はメチル基を表し、メチル基が好ましい。

[0053] 式 (III) 中、 R^{201} は、炭素数 2～12 のアルキレン基、 $\text{—CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{—}$ 又は炭素数 4～30 の (ポリ) オキシアルキレン基 (アルキレン基としては炭素数 1～12 が好ましく、1～6 がより好ましく、1～3 が特に好ましい; 繰り返し数は 1～12 が好ましく、1～6 がより好ましく、1～3 が特に好ましい) を表す。なお、(ポリ) オキシアルキレン基とは、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基を意味する。

好適な R^{201} の例は、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、1, 2-ブタンジイル基、1, 3-ブタンジイル基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、ドデカメチレン基、 $\text{—CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{—}$ が挙げられ、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、 $\text{—CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{—}$ がより好ましい。

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

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

R^{113} 又は R^{114} が表す 1 価の有機基としては、現像液の溶解度を向上させ

る置換基が好ましく用いられる。

[0054] R^{113} 又は R^{114} が、水素原子、2-ヒドロキシベンジル、3-ヒドロキシベンジル及び4-ヒドロキシベンジルであることが、水性現像液に対する溶解性の点からは、より好ましい。

[0055] 有機溶剤への溶解度の観点からは、 R^{113} 又は R^{114} は、1価の有機基であることが好ましい。1価の有機基としては、直鎖又は分岐のアルキル基、環状アルキル基、芳香族基が好ましく、芳香族基で置換されたアルキル基がより好ましい。

[0056] アルキル基の炭素数は1～30が好ましい（環状の場合は3以上）。アルキル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよい。直鎖又は分岐のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1-エチルペンチル基、及び2-エチルヘキシル基が挙げられる。環状のアルキル基は、単環の環状のアルキル基であってもよく、多環の環状のアルキル基であってもよい。単環の環状のアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基及びシクロオクチル基が挙げられる。多環の環状のアルキル基としては、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基、カンフェニル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、カンホロイル基、ジシクロヘキシル基及びピネニル基が挙げられる。また、芳香族基で置換されたアルキル基としては、次に述べる芳香族基で置換された直鎖アルキル基が好ましい。

[0057] 芳香族基としては、具体的には、置換又は無置換の芳香族炭化水素基（基を構成する環状構造としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フルオレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、インダセン環、ペリレン環、ペンタセン環、アセナフテン環、フェナントレン

環、アントラセン環、ナフタセン環、クリセン環、トリフェニレン環等が挙げられる)、又は、置換若しくは無置換の芳香族複素環基(基を構成する環状構造としては、フルオレン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチン環、フェノチアジン環又はフェナジン環)である。

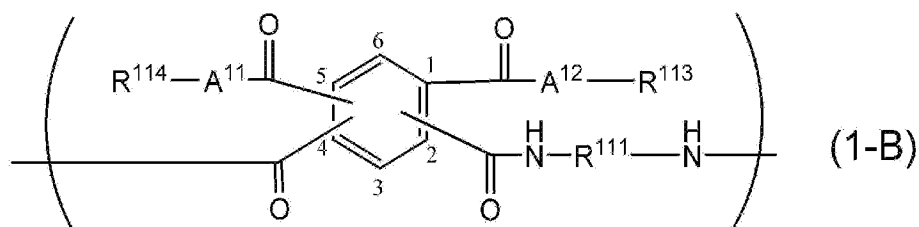
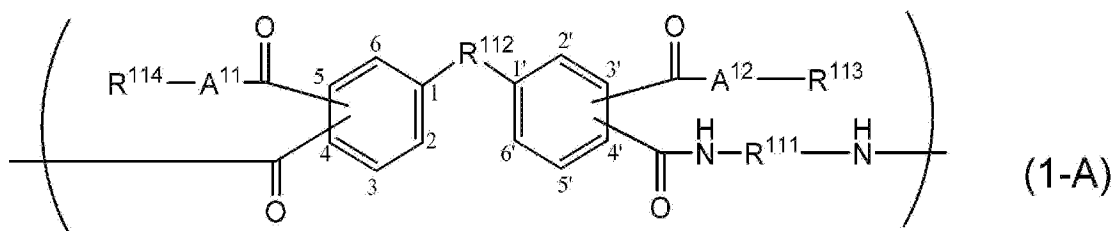
[0058] また、ポリイミド前駆体は、繰返し単位中にフッ素原子を有することも好ましい。ポリイミド前駆体中のフッ素原子含有量は10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましい。上限は特にはないが50質量%以下が実際である。

[0059] また、基材との密着性を向上させる目的で、シロキサン構造を有する脂肪族基を式(1)で表される繰返し単位に共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(パラアミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサンなどが挙げられる。

[0060] 式(1)で表される繰返し単位は、式(1-A)又は(1-B)で表される繰返し単位であることが好ましい。

[0061]

[化15]



[0062] A^{11} 及び A^{12} は、酸素原子又は $-NH-$ 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、ラジカル重合性基を含む基であることが好ましく、ラジカル重合性基であることがより好ましい。

[0063] A^{11} 、 A^{12} 、 R^{111} 、 R^{113} 及び R^{114} の好ましい範囲は、それぞれ、式 (1) における A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} 及び R^{114} の好ましい範囲と同義である。

[0064] R^{112} の好ましい範囲は、式 (5) における R^{112} と同義であり、中でも酸素原子であることがより好ましい。

[0065] 式中のカルボニル基のベンゼン環への結合位置は、式 (1-A) において、4, 5, 3', 4' であることが好ましい。式 (1-B) においては、1, 2, 4, 5 であることが好ましい。

[0066] ポリイミド前駆体において、式 (1) で表される繰返し単位は 1 種であってもよいが、2 種以上であってもよい。また、式 (1) で表される繰返し単位の構造異性体を含んでいてもよい。また、ポリイミド前駆体は、上記の式 (1) の繰返し単位のほかに、他の種類の繰返し単位も含んでもよい。

[0067] 本発明におけるポリイミド前駆体の一実施形態として、全繰返し単位の 5

0モル%以上、更には70モル%以上、特には90モル%以上が式(1)で表される繰返し単位であるポリイミド前駆体が例示される。上限としては100モル%以下が实际的である。

[0068] ポリイミド前駆体の重量平均分子量(M_w)は、好ましくは2,000～500,000であり、より好ましくは5,000～100,000であり、更に好ましくは10,000～50000である。また、数平均分子量(M_n)は、好ましくは800～250,000であり、より好ましくは、2,000～50,000であり、更に好ましくは、4,000～25,000である。

[0069] ポリイミド前駆体の分子量の分散度は、1.5～3.5が好ましく、2～3がより好ましい。

本明細書において、分子量の分散度とは、重量平均分子量を数平均分子量により除した値(重量平均分子量/数平均分子量)をいう。

[0070] ポリイミド前駆体は、ジカルボン酸又はジカルボン酸誘導体とジアミンとを反応させて得られる。好ましくは、ジカルボン酸又はジカルボン酸誘導体を、ハロゲン化剤を用いてハロゲン化させた後、ジアミンと反応させて得られる。

[0071] ポリイミド前駆体の製造方法では、反応に際し、有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤は1種でもよいし、2種以上でもよい。

[0072] 有機溶剤としては、原料に応じて適宜定めることができるが、ピリジン、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)、N-メチルピロリドン及びN-エチルピロリドンが例示される。

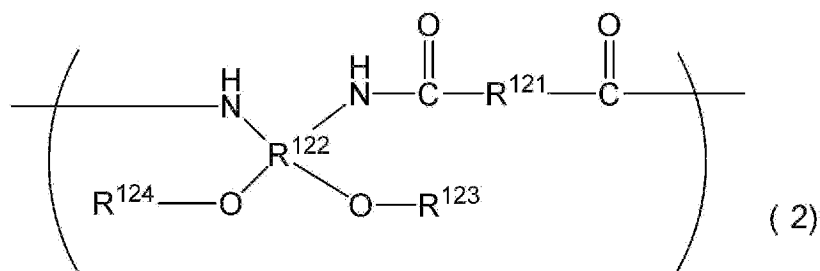
[0073] ポリイミド前駆体の製造に際し、固体を析出する工程を含んでいることが好ましい。具体的には、反応液中のポリイミド前駆体を、水中に沈殿させ、テトラヒドロフラン等のポリイミド前駆体が可溶な溶剤に溶解させることによって、固体析出することができる。

[0074] [ポリベンゾオキサゾール前駆体]

ポリベンゾオキサゾール前駆体は、下記式(2)で表される繰返し単位を

含むことが好ましい。

[化16]



[0075] 式(2)中、 R^{121} は、2価の有機基を表し、 R^{122} は、4価の有機基を表し、 R^{123} 及び R^{124} は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。

[0076] $-R^{121}-$

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

[0077] $-R^{122}-$

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

[0078] $-R^{123}$ 及び $R^{124}-$

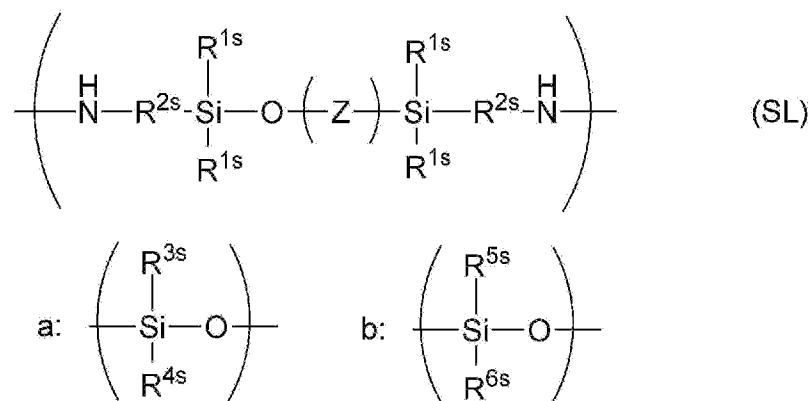
R^{123} 及び R^{124} は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表し、上記式(1)における R^{113} 及び R^{114} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0079] ポリベンゾオキサゾール前駆体は上記の式(2)の繰返し単位のほかに、

他の種類の繰返し単位も含んでよい。

[0080] 閉環に伴う硬化膜の反りの発生を抑制できる点で、ポリベンゾオキサゾール前駆体は、下記式（SL）で表されるジアミン残基を他の種類の繰返し単位として更に含むことが好ましい。

[0081] [化17]



[0082] Zは、a構造とb構造を有し、R^{1s}は水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基（好ましくは炭素数1～6、より好ましくは炭素数1～3）であり、R^{2s}は炭素数1～10の炭化水素基（好ましくは炭素数1～6、より好ましくは炭素数1～3）であり、R^{3s}、R^{4s}、R^{5s}、R^{6s}のうち少なくとも1つは芳香族基（好ましくは炭素数6～22、より好ましくは炭素数6～18、特に好ましくは炭素数6～10）で、残りは水素原子又は炭素数1～30（好ましくは炭素数1～18、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～6）の有機基で、それぞれ同一でも異なってもよい。a構造及びb構造の重合は、ブロック重合でもランダム重合でもよい。Z部分において、好ましくは、a構造は5～95モル%、b構造は95～5モル%であり、a+bは100モル%である。

[0083] 式（SL）中、好ましいZとしては、b構造中のR^{5s}及びR^{6s}がフェニル基であるものが挙げられる。また、式（SL）で示される構造の分子量は、400～4,000であることが好ましく、500～3,000がより好ましい。分子量は、一般的に用いられるゲル浸透クロマトグラフィによって求めることができる。上記分子量を上記範囲とすることで、ポリベンゾオキサ

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

[0084] ポリベンゾオキサゾール前駆体が、他の種類の繰返し単位として式（SL）で表されるジアミン残基を含む場合、硬化性樹脂組成物のアルカリ可溶性を向上させる点で、更に、テトラカルボン酸二無水物から酸二無水物基の除去後に残存するテトラカルボン酸残基を繰返し単位として含むことが好ましい。このようなテトラカルボン酸残基の例としては、式（1）中の R^{115} の例が挙げられる。

[0085] ポリベンゾオキサゾール前駆体の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは2,000～500,000であり、より好ましくは5,000～100,000であり、更に好ましくは10,000～50,000である。また、数平均分子量（Mn）は、好ましくは800～250,000であり、より好ましくは、2,000～50,000であり、更に好ましくは、4,000～25,000である。

[0086] ポリベンゾオキサゾール前駆体の分子量の分散度は、1.5～3.5が好ましく、2～3がより好ましい。

[0087] 本発明の硬化性樹脂組成物における、複素環含有ポリマー前駆体の含有量は、組成物の全固形分に対し20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く、60質量%以上であることがより一層好ましく、70質量%以上であることが更に一層好ましい。また、本発明の硬化性樹脂組成物における、複素環含有ポリマー前駆体の含有量は、組成物の全固形分に対し、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。

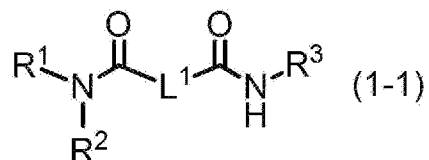
[0088] 本発明の硬化性樹脂組成物は、複素環含有ポリマー前駆体を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が

上記範囲となることが好ましい。

[0089] <式(1-1)で表される化合物>

本発明の硬化性樹脂組成物は式(1-1)で表される化合物を含む。

[化18]

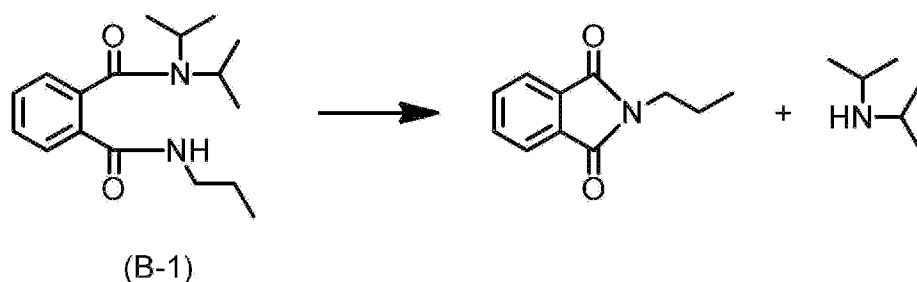


[0090] 式(1-1)中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、1価の有機基を表し、L¹は2価の連結基を表し、R³は水素原子又は1価の有機基を表し、R¹とR²は結合して環構造を形成してもよい。

[0091] 式(1-1)で表される化合物は、分解して塩基を発生する化合物であることが好ましい。また、硬化性樹脂組成物を熱により硬化する場合には、式(1-1)で表される化合物は熱により分解して塩基を発生する化合物であることがより好ましい。すなわち、式(1-1)で表される化合物は、塩基発生剤であることが好ましく、熱塩基発生剤であることがより好ましい。

例えば、下記式(B-1)により表される化合物は、加熱により、例えば下記反応式に記載のように分解し、発生したジイソプロピルアミンが塩基として働くことにより、硬化性樹脂組成物中の複素環含有ポリマー前駆体の環化を促進すると考えられる。

[化19]



[0092] -R¹及びR²-

式(1-1)中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、炭化水素基であることが

好ましく、炭素数1～20の炭化水素基であることがより好ましく、炭素数1～10の炭化水素基であることがより好ましい。上記炭化水素基としては、アルキル基又はアリール基が好ましく、炭素数1～10のアルキル基、又は、フェニル基がより好ましく、炭素数1～10のアルキル基が更に好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1-エチルペンチル基、2-エチルヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、又は、フェニル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1-エチルペンチル基、2-エチルヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、又は、シクロオクチル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基、又は、シクロヘキシル基が最も好ましい。

また、 R^1 と R^2 は結合して環構造を形成してもよく、形成される環構造としては、環員数5又は6の脂肪族環構造が好ましく、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環構造がより好ましい。

R^1 及び R^2 の式量（ R^1 又は R^2 に含まれる原子の原子量の総和）は、それぞれ、29～300であることが好ましく、57～282であることがより好ましく、57～200であることが更に好ましい。

また、発生する塩基の R^1 及び R^2 は、発生する塩基の塩基性が高くなり、かつ、発生する塩基の銅基材等の基材との相互作用が小さく、得られる硬化膜と基材との密着性が向上する観点からは、 R^1 及び R^2 がそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基であるか、又は、 R^1 及び R^2 が結合して環員数5若しくは6の脂肪族環構造を形成することが好ましく、 R^1 及び R^2 がそれぞれ独立にエチル基若しくはイソプロピル基であるか、又は、 R^1 及び R^2 が結

合してピペリジン環構造を形成することがより好ましい。

その他、 R^1 及び R^2 の構造は、例えば、発生する塩基の塩基性の強さ、発生する塩基と基材との相互作用の強さ、発生する塩基の運動性、発生する塩基の膜中の他素材との相互作用等を考慮して選択することができる。

[0093] $-L^1-$

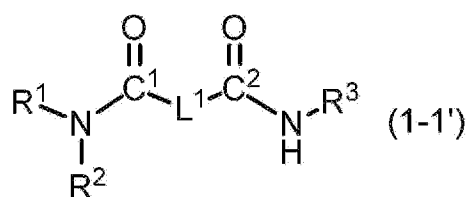
式(1-1)中、 L^1 は、連結鎖長1~5の2価の連結基であることが好ましく、連結鎖長2又は3の2価の連結基であることがより好ましい。

本明細書において、 L^1 の連結鎖長とは、 L^1 に含まれる原子であり、かつ、下記式(1-1')により表される化合物における2つの炭素原子 C^1 と C^2 との間に存在する原子の数のうち、最小の数をいう。

下記式(1-1')は、上述の式(1-1)における炭素原子にそれぞれ C^1 及び C^2 と記号を記載したものであり、式(1-1')中の R^1 、 R^2 、 R^3 及び L^1 はそれぞれ、式(1-1)中の R^1 、 R^2 、 R^3 及び L^1 と同義である。

例えば、上述の式(B-1)で表される化合物における L^1 は1, 2-フェニレン基であり、連結鎖長は2である。

[化20]



[0094] L^1 の両末端の結合位置における原子はいずれも炭素原子であることが好ましい。 L^1 の両末端の結合位置とは、上述の式(1-1')における、 L^1 と炭素原子 C^1 との結合部位及び L^1 と炭素原子 C^2 との結合部位の2か所をいう。

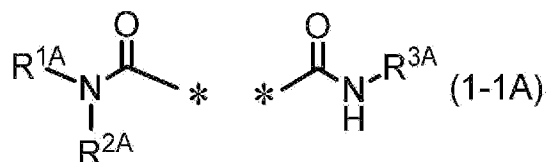
塩基の発生効率の観点からは、 L^1 における、炭素原子 C^1 と炭素原子 C^2 との間に存在する構造は、芳香環構造の一部であるか、又は、不飽和脂肪族炭化水素構造であることが好ましく、フェニレン基（特に好ましくは1, 2-フェニレン基）又はシスビニレン基がより好ましい。上記フェニレン基又は

シスビニレン基は、公知の置換基を更に有していてもよい。

また、 L^1 は、炭素原子 C^1 と炭素原子 C^2 との間に存在する構造以外の構造に塩基発生部位を更に含んでもよい。塩基発生部位としては、例えば、上述の式(1-1)における L^1 を除いた構造(下記式(1-1A)に記載の2つの構造の組み合わせ)が挙げられる。 L^1 が炭素原子 C^1 と炭素原子 C^2 との間に存在する構造以外の構造に塩基発生部位を更に含む化合物の例としては、後述する式(B-16、B-17、B-18)で表される化合物等が挙げられる。

その他、 L^1 の構造は、例えば、塩基の発生効率を考慮して選択することができる。

[化21]



式(1-1A)中、*はそれぞれ独立に他の構造との結合部位を表し、 R^{1A} 、 R^{2A} 、及び、 R^{3A} はそれぞれ、式(1-1)中の R^1 、 R^2 、及び、 R^3 と同義であり、好ましい態様と同様である。また、式(1-1A)中の2つの構造は、連結鎖長が1～5の連結基により結合していることが好ましく、連結鎖長が2又は3の連結基により結合していることが好ましい。また、式(1-1A)中の2つの構造の間に存在する構造は、芳香環構造の一部であるか、又は、不飽和脂肪族炭化水素構造であることが好ましい。

[0095] L^1 は炭化水素基であることも好ましい。上記炭化水素基としては、炭素数1～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルケニレン基、又は、アリーレン基が好ましく、炭素数2～3のアルキレン基、炭素数2～3のアルケニレン基、又は、フェニレン基であることがより好ましく、炭素数2～3のアルケニレン基、又は、フェニレン基であることがより好ましく、ビニレン基又はフェニレン基であることがより好ましい。

[0096] また、 L^1 は、1, 2-エチレン基、1, 3-プロパンジイル基（トリメチレン基）、1, 2-シクロヘキサンジイル基、シスビニレン基、1, 2-フェニレン基、1, 2-フェニレンメチレン基、又は、1, 2-エチレンオキシ-1, 2-エチレン基であることが好ましく、シスビニレン基又は1, 2-フェニレン基がより好ましい。

[0097] $-R^3-$

R^3 は、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、アリール基であることがより好ましく、炭素数1～20のアルキル基、又は、炭素数6～20のアリール基であることがより好ましく、炭素数2～8のアルキル基、又は、フェニル基であることが更に好ましく、発生する塩基の銅基材等の基材との相互作用が小さく、得られる硬化膜と基材との密着性が向上する観点からは、炭素数2～4のアルキル基、又は、フェニル基がより好ましい。

R^3 がアルキル基である場合、上記アルキル基は直鎖状、分岐鎖状のいずれの構造であってもよいし、環状構造を有する構造であってもよいが、塩基の発生効率の観点からは、直鎖状であることが好ましい。

その他、 R^3 の構造は、例えば、塩基の発生効率、分解後の化合物の銅基材等の基材との相互作用の強さ、電子供与性の強さ等を考慮して選択することができる。

[0098] $-$ 分子量 $-$

式(1-1)で表される化合物の分子量は、例えば分解温度、揮発性等を考慮して決定すればよいが、100以上であることが好ましく、150以上であることがより好ましく、200以上であることがより好ましく、250以上であることが更に好ましい。上限としては、特に限定されないが、1,000以下であることが好ましい。

[0099] $-$ 分解温度 $-$

式(1-1)で表される化合物が熱塩基発生剤である場合、分解温度は、50℃以上であることが好ましく、80℃以上であることがより好ましく、

120℃以上であることが更に好ましく、140℃以上であることが一層好ましい。上限としては、450℃以下であることがより一層好ましく、350℃以下であることがより好ましく、250℃以下であることが更に好ましい。

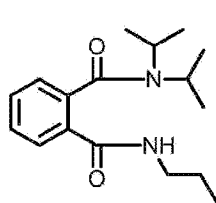
より低温で分解する化合物とすることにより、硬化性樹脂組成物の硬化に必要なエネルギーを減少することができる。

一方、分解温度を上記下限値以上とすることで、室温等での保管時に不意に塩基を発生し効果を促進することが抑制され、硬化性樹脂組成物の保存安定性が向上する。

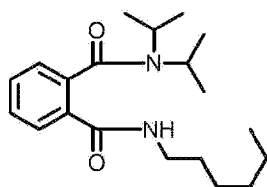
上記分解温度は、式(1-1)で表される化合物を耐圧カプセル中5℃/分で500℃まで加熱した場合に、最も温度が低い発熱ピークのピーク温度として求められる。

[0100] 式(1-1)で表される化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられるが、これらの化合物に限定されるものではない。

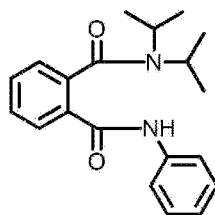
[化22]



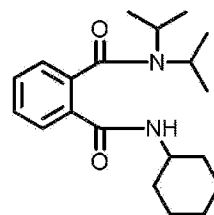
(B-1)



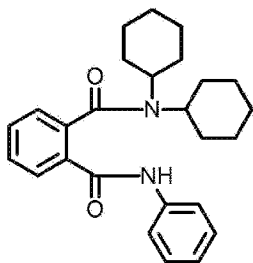
(B-2)



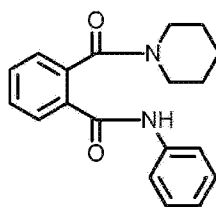
(B-3)



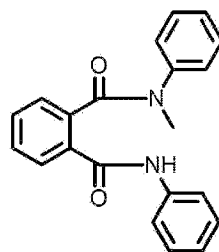
(B-4)



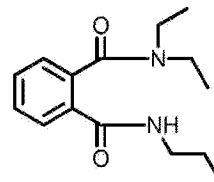
(B-5)



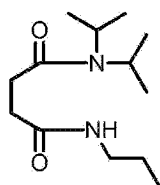
(B-6)



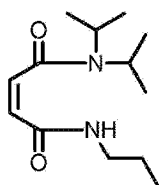
(B-7)



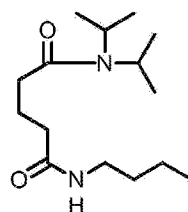
(B-8)



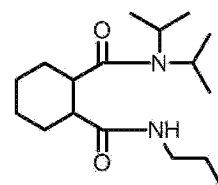
(B-9)



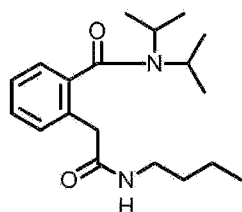
(B-10)



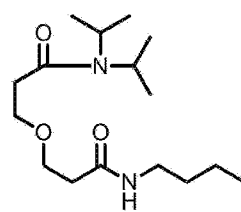
(B-11)



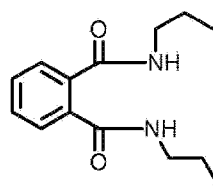
(B-12)



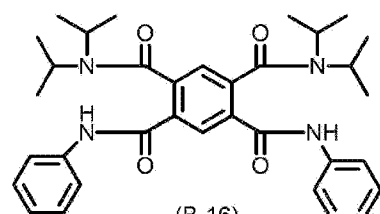
(B-13)



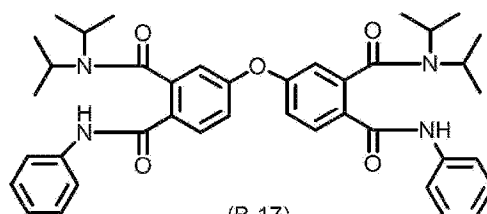
(B-14)



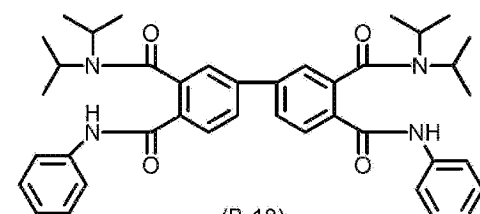
(B-15)



(B-16)

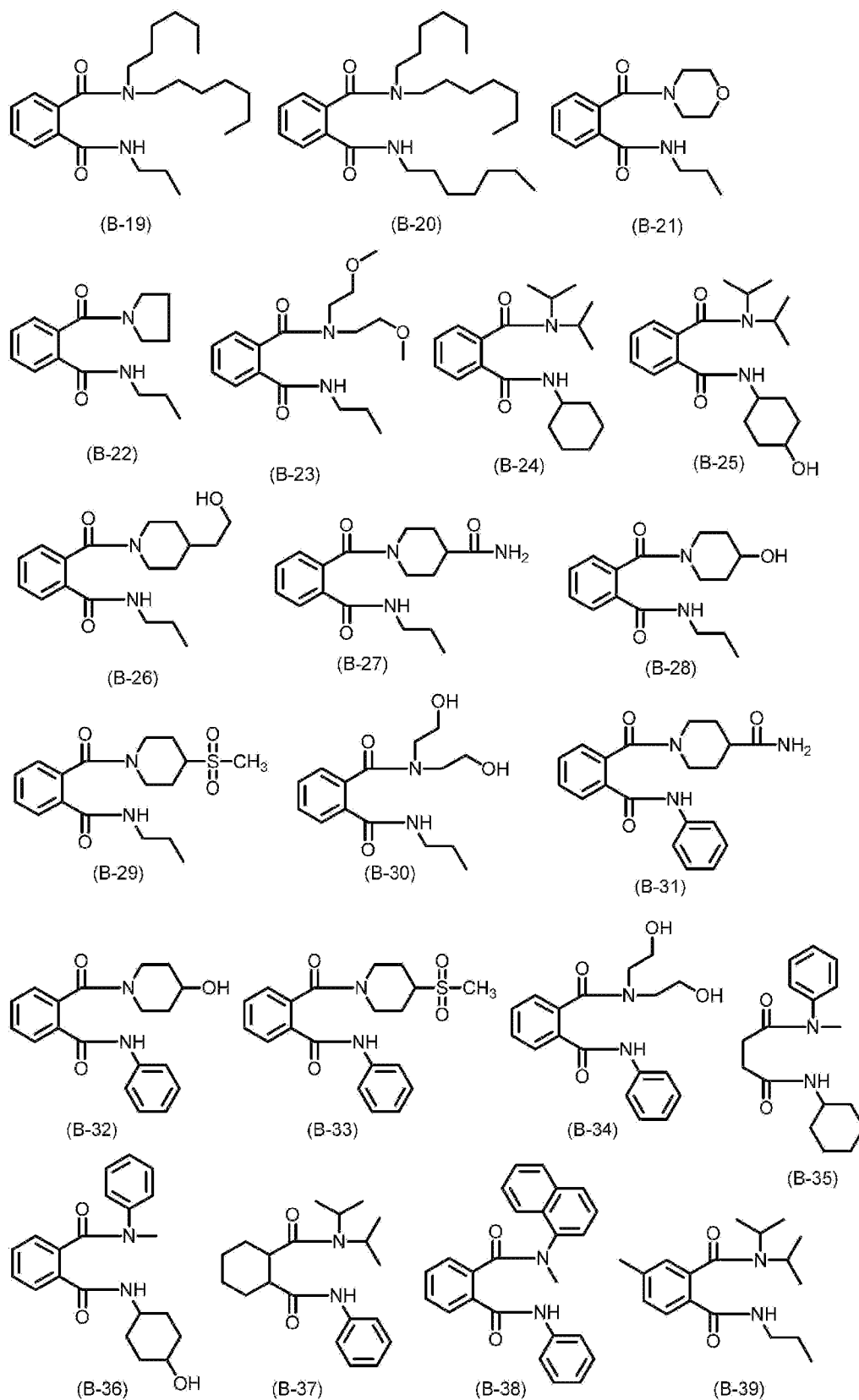


(B-17)



(B-18)

[化23]



[0101] これらの化合物は、例えば、酸無水物化合物とアミン化合物とを反応させ

てアミド酸化合物を合成した後に、更に上記アミド酸化合物とアミン化合物との縮合反応により合成することができる。上記酸無水物化合物、上記アミン化合物は、最終的に得たい化合物の構造を考慮して適宜選択すればよい。具体的には、Organic Chemistry International(2014), 576715/1-576715/10, 10pp等に記載の方法を利用して合成することができる。

[0102] 式(1-1)で表される化合物は、発生する塩基の共役酸の pK_a が8以上であることが好ましく、9以上であることがより好ましく、10以上であることが更に好ましい。上限は特にないが、14以下であることが実際的である。特定の熱塩基発生剤の pK_a を上記の範囲とすることにより、発生した塩基が複素環含有ポリマー前駆体の環化反応を効率よく進行させることが可能となり、低温で硬化膜の破断伸び率を高めることができる点で好ましい。ここでの pK_a は以下の方法で特定した値とする。

本明細書でいう 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。 pK_a が小さいほど強い酸であることを示す。 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。又は、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。

[0103] 式(1-1)で表される化合物の含有量は、組成物の保存安定性及び得られる硬化膜の破断伸び率を向上する等の観点からは、硬化性樹脂組成物の全固形分に対し、0.005~50質量%であることが好ましい。下限は、0.05質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が更に好ましく、1質量%以上が特に好ましい。上限は、金属(例えば、配線などに用いられる銅)の耐腐食性等の観点からは、20質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましく、5質量%以下が特に好ましい。

[0104] 複素環含有ポリマー前駆体100質量部に対する式(1-1)で表される化合物の含有量は、組成物の保存安定性及び得られる硬化膜の破断伸び率を向上する等の観点からは、0.005質量部以上であることが好ましく、0

、0.6質量部以上であることがより好ましく、0.5質量部以上であることが更に好ましく、1質量部以上であることが更に好ましい。上限は、金属（例えば、配線などに用いられる銅）の耐腐食性等の観点からは、例えば、20質量部以下であることが好ましく、15質量部以下であることがより好ましく、10質量部以下であることが更に好ましく、7.5質量部以下であることが特に好ましい。

式（1-1）で表される化合物は、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。

[0105] <他の塩基発生剤>

本発明の硬化性樹脂組成物は、他の塩基発生剤を含んでいてもよい。

他の塩基発生剤には、上述の式（1-1）で表される化合物は含まれないものとする。

他の塩基発生剤としては、熱塩基発生剤及び光塩基発生剤が挙げられる。

他の熱塩基発生剤を含む場合、国際公開第2015/199219号及び国際公開第2015/199220号に記載のものが例示され、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、本発明では、他の熱塩基発生剤を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、本発明の硬化性樹脂組成物において、他の熱塩基発生剤の含有量が、式（1-1）で表される化合物の含有量の5質量%以下であることをいい、好ましくは3質量%以下、より好ましくは1質量%であることをいう。

[0106] <光重合開始剤>

本発明の硬化性樹脂組成物は、光重合開始剤を含むことが好ましい。

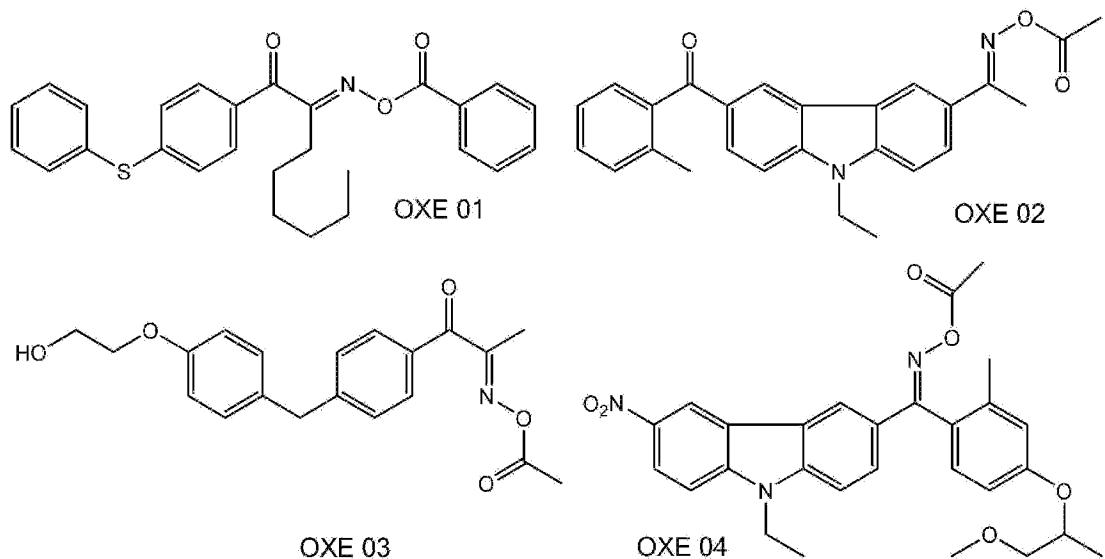
光重合開始剤は、光ラジカル重合開始剤であることが好ましい。光ラジカル重合開始剤としては、特に制限はなく、公知の光ラジカル重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視領域の光線に対して感光性を有する光ラジカル重合開始剤が好ましい。また、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよい。

- [0107] 光ラジカル重合開始剤は、約300～800nm（好ましくは330～500nm）の範囲内で少なくとも約50L・mol⁻¹・cm⁻¹のモル吸光係数を有する化合物を、少なくとも1種含有していることが好ましい。化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができる。例えば、紫外可視分光光度計（Varian社製Cary-5 spectrophotometer）にて、酢酸エチル溶剤を用い、0.01g/Lの濃度で測定することが好ましい。
- [0108] 光ラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を任意に使用できる。例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有する化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物、トリハロメチル基を有する化合物など）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノン、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ素化合物、鉄アレーン錯体などが挙げられる。これらの詳細については、特開2016-027357号公報の段落0165～0182、国際公開第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。
- [0109] ケトン化合物としては、例えば、特開2015-087611号公報の段落0087に記載の化合物が例示され、この内容は本明細書に組み込まれる。市販品では、カヤキュアーDETX（日本化薬（株）製）も好適に用いられる。
- [0110] 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も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第4225898号に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤も用いることができる。

- [0111] ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、IRGACURE 184 (IRGACUREは登録商標)、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE-2959、IRGACURE 127 (商品名：いずれもBASF社製)を用いることができる。
- [0112] アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE 907、IRGACURE 369、及び、IRGACURE 379 (商品名：いずれもBASF社製)を用いることができる。
- [0113] アミノアセトフェノン系開始剤として、365 nm又は405 nm等の波長光源に吸収極大波長がマッチングされた特開2009-191179号公報に記載の化合物も用いることができる。
- [0114] アシルホスフィン系開始剤としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイドなどが挙げられる。また、市販品であるIRGACURE-819やIRGACURE-TPO (商品名：いずれもBASF社製)を用いることができる。
- [0115] メタロセン化合物としては、IRGACURE-784 (BASF社製)などが例示される。
- [0116] 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。
- [0117] 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を用いることができる。
- [0118] 好ましいオキシム化合物としては、例えば、下記の構造の化合物や、3-ベンゾイルオキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-

オン、3-(4-トルエンスルホニルオキシ)イミノブタン-2-オン、及び2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。本発明の硬化性樹脂組成物においては、特に光ラジカル重合開始剤としてオキシム化合物（オキシム系の光重合開始剤）を用いることが好ましい。オキシム系の光重合開始剤は、分子内に $>C=N-O-C(=O)-$ の連結基を有する。

[0119] [化24]



[0120] 市販品ではIRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04（以上、BASF社製）、アデカオプトマーN-1919（（株）ADEKA製、特開2012-014052号公報に記載の光ラジカル重合開始剤2）も好適に用いられる。また、TR-PBG-304（常州強力電子新材料有限公司製）、アデカアークルズNCI-831及びアデカアークルズNCI-930（（株）ADEKA製）も用いることができる。また、DFI-091（ダイソーケミックス（株）製）を用いることができる。

[0121] また、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることも可能である。そのようなオキシム化合物の具体例としては、特開2010-262028号公報に記載されている化合物、特表2014-500852号公報の段落0

345に記載されている化合物24、36～40、特開2013-164471号公報の段落0101に記載されている化合物（C-3）などが挙げられる。

[0122] 最も好ましいオキシム化合物としては、特開2007-269779号公報に示される特定置換基を有するオキシム化合物や、特開2009-191061号公報に示されるチオアリール基を有するオキシム化合物などが挙げられる。

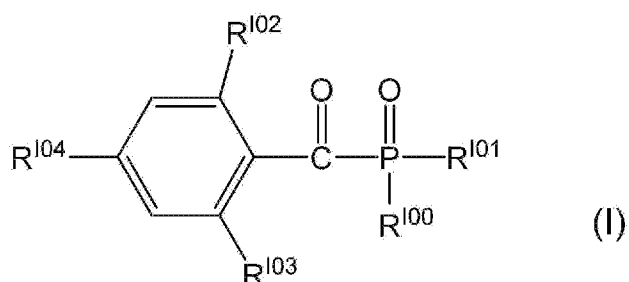
[0123] 光ラジカル重合開始剤は、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、ホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、オニウム塩化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体及びその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3-アリール置換クマリン化合物よりなる群から選択される化合物が好ましい。

[0124] 更に好ましい光ラジカル重合開始剤は、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、ホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、オニウム塩化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物であり、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、ベンゾフェノン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が一層好ましく、メタロセン化合物又はオキシム化合物を用いるのがより一層好ましく、オキシム化合物が更に一層好ましい。

[0125] また、光ラジカル重合開始剤は、ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）等のN, N'-テトラアルキル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-ブタノン-1, 2-メ

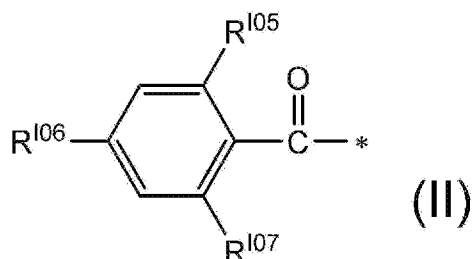
チルー 1 – [4 – (メチルチオ) フェニル] – 2 – モルホリノープロパノン – 1 等の芳香族ケトン、アルキルアントラキノンの芳香環と縮環したキノン類、ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、ベンゾイン、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体などを用いることもできる。また、下記式 (I) で表される化合物を用いることもできる。

[0126] [化25]



[0127] 式 (I) 中、 R^{100} は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、1 個以上の酸素原子によって中断された炭素数 2 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、フェニル基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、ハロゲン原子、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、1 個以上の酸素原子によって中断された炭素数 2 ~ 18 のアルキル基及び炭素数 1 ~ 4 のアルキル基の少なくとも 1 つで置換されたフェニル基、又はビフェニルであり、 R^{101} は、式 (II) で表される基であるか、 R^{100} と同じ基であり、 $R^{102} \sim R^{104}$ は各々独立に炭素数 1 ~ 12 のアルキル、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基又はハロゲンである。

[0128] [化26]



[0129] 式中、 $R^{105} \sim R^{107}$ は、上記式 (I) の $R^{102} \sim R^{104}$ と同じである。

[0130] また、光ラジカル重合開始剤は、国際公開第2015/125469号の段落0048～0055に記載の化合物を用いることもできる。

[0131] 光重合開始剤を含む場合、その含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対し0.1～30質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～20質量%であり、更に好ましくは0.5～15質量%であり、一層好ましくは1.0～10質量%である。光重合開始剤は1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。光重合開始剤を2種以上含有する場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0132] <熱重合開始剤>

本発明の硬化性樹脂組成物は、重合開始剤として熱重合開始剤を含んでもよく、とくに熱ラジカル重合開始剤を含んでもよい。熱ラジカル重合開始剤は、熱のエネルギーによってラジカルを発生し、重合性を有する化合物の重合反応を開始又は促進させる化合物である。熱ラジカル重合開始剤を添加することによって、複素環含有ポリマー前駆体の環化と共に、複素環含有ポリマー前駆体の重合反応を進行させることもできるので、より高度な耐熱化が達成できることとなる。

[0133] 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る。

[0134] 熱ラジカル重合開始剤を含む場合、その含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対し0.1～30質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～20質量%であり、更に好ましくは5～15質量%である。熱ラジカル重合開始剤は1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。熱ラジカル重合開始剤を2種以上含有する場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0135] <重合性化合物>

[ラジカル重合性化合物]

本発明の硬化性樹脂組成物は重合性化合物を含むことが好ましい。重合性化合物としては、ラジカル重合性化合物を用いることができる。ラジカル重

合性化合物は、ラジカル重合性基を有する化合物である。ラジカル重合性基としては、ビニル基、アリル基、ビニルフェニル基、（メタ）アクリロイル基などのエチレン性不飽和結合を有する基が挙げられる。ラジカル重合性基は、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

[0136] ラジカル重合性化合物が有するラジカル重合性基の数は、1個でもよく、2個以上でもよいが、ラジカル重合性化合物はラジカル重合性基を2個以上有することが好ましく、3個以上有することがより好ましい。上限は、15個以下が好ましく、10個以下がより好ましく、8個以下が更に好ましい。

[0137] ラジカル重合性化合物の分子量は、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。ラジカル重合性化合物の分子量の下限は、100以上が好ましい。

[0138] 本発明の硬化性樹脂組成物は、現像性の観点から、ラジカル重合性基を2個以上含む2官能以上のラジカル重合性化合物を少なくとも1種含むことが好ましく、3官能以上のラジカル重合性化合物を少なくとも1種含むことがより好ましい。また、2官能のラジカル重合性化合物と3官能以上のラジカル重合性化合物との混合物であってもよい。例えば2官能以上の重合性モノマーの官能基数とは、1分子中におけるラジカル重合性基の数が2個以上であることを意味する。

[0139] ラジカル重合性化合物の具体例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、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A

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。

[0140] また、ラジカル重合性化合物は、常圧下で100℃以上の沸点を持つ化合物も好ましい。その例としては、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後、（メタ）アクリレート化した化合物、特公昭48-041708号公報、特公昭50-006034号公報、特開昭51-037193号各公報に記載されているようなウレタン（メタ）アクリレート類、特開昭48-064183号、特公昭49-043191号、特公昭52-030490号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレート及びこれらの混合物を挙げることができる。また、特開2008-292970号公報の段落0254～0257に記載の化合物も好適である。また、多官能カルボン酸にグリシジル（メタ）アクリレート等の環状エーテル基とエチレン性不飽和結合を有する化合

物を反応させて得られる多官能（メタ）アクリレートなども挙げることができる。

[0141] また、上述以外の好ましいラジカル重合性化合物として、特開2010-160418号公報、特開2010-129825号公報、特許第4364216号公報等に記載される、フルオレン環を有し、エチレン性不飽和結合を有する基を2個以上有する化合物や、カルド樹脂も使用することが可能である。

[0142] 更に、その他の例としては、特公昭46-043946号公報、特公平01-040337号公報、特公平01-040336号公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平02-025493号公報に記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、特開昭61-022048号公報に記載のペルフルオロアルキル基を含む化合物を用いることもできる。更に日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300～308ページ（1984年）に光重合性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

[0143] 上記のほか、特開2015-034964号公報の段落0048～0051に記載の化合物、国際公開第2015/199219号の段落0087～0131に記載の化合物も好ましく用いることができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0144] また、特開平10-062986号公報において式（1）及び式（2）としてその具体例と共に記載の、多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に（メタ）アクリレート化した化合物も、ラジカル重合性化合物として用いることができる。

[0145] 更に、特開2015-187211号公報の段落0104～0131に記載の化合物も他のラジカル重合性化合物として用いることができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0146] ラジカル重合性化合物としては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としては KAYARAD D-330；日本化薬（株）製）、

ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては KAYARAD D-320；日本化薬（株）製、A-TMMT：新中村化学工業社製）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としては KAYARAD D-310；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としては KAYARAD DPHA；日本化薬（株）製、A-DPH；新中村化学工業社製）、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。

[0147] ラジカル重合性化合物の市販品としては、例えばサートマー社製のエチレンオキシ鎖を4個有する4官能アクリレートであるSR-494、エチレンオキシ鎖を4個有する2官能メタクリレートであるサートマー社製のSR-209、231、239、日本化薬（株）製のペンチレンオキシ鎖を6個有する6官能アクリレートであるDPCA-60、イソブチレンオキシ鎖を3個有する3官能アクリレートであるTPA-330、ウレタンオリゴマーUAS-10、UAB-140（日本製紙社製）、NKエステルM-40G、NKエステル4G、NKエステルM-9300、NKエステルA-9300、UA-7200（新中村化学工業社製）、DPHA-40H（日本化薬（株）製）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（共栄社化学社製）、ブレンマーPME400（日油（株）製）などが挙げられる。

[0148] ラジカル重合性化合物としては、特公昭48-041708号公報、特開昭51-037193号公報、特公平02-032293号公報、特公平02-016765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-049860号公報、特公昭56-017654号公報、特公昭62-039417号公報、特公昭62-039418号公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、ラジカル重合性化合物として、特開昭63-277653号公報、特開昭6

3-260909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。

[0149] ラジカル重合性化合物は、カルボキシ基、リン酸基等の酸基を有するラジカル重合性化合物であってもよい。酸基を有するラジカル重合性化合物は、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルが好ましく、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシ基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせたラジカル重合性化合物がより好ましい。特に好ましくは、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシ基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせたラジカル重合性化合物において、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトール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、東亜合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、M-510、M-520などが挙げられる。

[0150] 酸基を有するラジカル重合性化合物の好ましい酸価は、0.1～40mg KOH/gであり、特に好ましくは5～30mg KOH/gである。ラジカル重合性化合物の酸価が上記範囲であれば、製造上の取扱性に優れ、更には、現像性に優れる。また、重合性が良好である。上記酸価は、JIS K 0070：1992の記載に準拠して測定される。

[0151] 本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化膜の弾性率制御に伴う反り抑制の観点から、ラジカル重合性化合物として、単官能ラジカル重合性化合物を好ましく用いることができる。単官能ラジカル重合性化合物としては、n-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレ

ングリコールモノ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸誘導体、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等のN-ビニル化合物類、アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル化合物類等が好ましく用いられる。単官能ラジカル重合性化合物としては、露光前の揮発を抑制するため、常圧下で100℃以上の沸点を持つ化合物も好ましい。

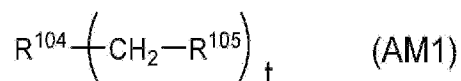
[0152] [上述したラジカル重合性化合物以外の重合性化合物]

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

[0153] -ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を有する化合物-

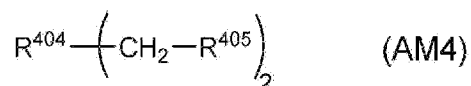
ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を有する化合物としては、下記式（AM1）、（AM4）又は（AM5）で示される化合物が好ましい。

[0154] [化27]



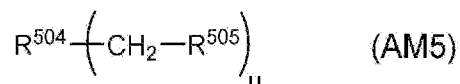
（式中、tは、1～20の整数を示し、 R^{104} は炭素数1～200のt価の有機基を示し、 R^{105} は、 $-OR^{106}$ 又は、 $-OCO-R^{107}$ で示される基を示し、 R^{106} は、水素原子又は炭素数1～10の有機基を示し、 R^{107} は、炭素数1～10の有機基を示す。）

[化28]



(式中、 R^{404} は炭素数1～200の2価の有機基を示し、 R^{405} は、 $-OR^{406}$ 又は、 $-OCO-R^{407}$ で示される基を示し、 R^{406} は、水素原子又は炭素数1～10の有機基を示し、 R^{407} は、炭素数1～10の有機基を示す。)

[化29]



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

[0155] 式(AM4)で示される化合物の具体例としては、46DMOC、46DMOEP(以上、商品名、旭有機材工業(株)製)、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、dimethyloIBisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC(以上、商品名、本州化学工業(株)製)、NIKALAC MX-290(商品名、(株)三和ケミカル製)、2,6-dimethoxymethyl-4-t-butylphenol、2,6-dimethoxymethyl-p-cresol、2,6-diacetoxymethyl-p-cresolなどが挙げられる。

[0156] また、式(AM5)で示される化合物の具体例としては、Tr i ML-P、Tr i ML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP(以上、商品名、本州化学工業(株)製)、TM-BIP-A(商品名、旭有機材工業(株)製)、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MW-100LM(以上、商品名、(株)三和ケミカル製)が挙げられる。

[0157] エポキシ化合物（エポキシ基を有する化合物）

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

[0158] エポキシ化合物は、ポリエチレンオキサイド基を含有することが好ましい。これにより、より弾性率が低下し、また反りを抑制することができる。ポリエチレンオキサイド基は、エチレンオキサイドの繰返し単位数が2以上のものを意味し、繰返し単位数が2～15であることが好ましい。

[0159] エポキシ化合物の例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ビスフェノールF型エポキシ樹脂；プロピレングリコールジグリシジルエーテル等のアルキレングリコール型エポキシ樹脂；ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコール型エポキシ樹脂；ポリメチル（グリシジロキシプロピル）シロキサン等のエポキシ基含有シリコーンなどを挙げることができるが、これらに限定されない。具体的には、エピクロン（登録商標）850-S、エピクロン（登録商標）HP-4032、エピクロン（登録商標）HP-7200、エピクロン（登録商標）HP-820、エピクロン（登録商標）HP-4700、エピクロン（登録商標）EXA-4710、エピクロン（登録商標）HP-4770、エピクロン（登録商標）EXA-859CRP、エピクロン（登録商標）EXA-1514、エピクロン（登録商標）EXA-4880、エピクロン（登録商標）EXA-4850-150、エピクロンEXA-4850-1000、エピクロン（登録商標）EXA-4816、エピクロン（登録商標）EXA-4822（以上商品名、DIC（株）製）、リカレジン（登録商標）BEO-60E（商品名、新日本理化（株））、EP-4003S、EP-4000S（以上商品名、（株）ADEKA製）などが挙げられる。この中でも、ポリエチレンオキサイド基を含有するエポキシ樹脂が、反りの抑制及び耐熱性に優れる点

で好ましい。例えば、エピクロン（登録商標）EXA-4880、エピクロン（登録商標）EXA-4822、リカレジン（登録商標）BEO-60Eは、ポリエチレンオキサイド基を含有するので好ましい。

[0160] オキセタン化合物（オキセタニル基を有する化合物）

オキセタン化合物としては、一分子中にオキセタン環を2つ以上有する化合物、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、1,4-ビス{[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]メチル}ベンゼン、3-エチル-3-(2-エチルヘキシルメチル)オキセタン、1,4-ベンゼンジカルボン酸-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メチル]エステル等を挙げることができる。具体的な例としては、東亜合成株式会社製のアロンオキセタンシリーズ（例えば、OXT-121、OXT-221、OXT-191、OXT-223）が好適に使用することができ、これらは単独で、又は2種以上混合してもよい。

[0161] ベンゾオキサジン化合物（ベンゾオキサゾリル基を有する化合物）

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

[0162] ベンゾオキサジン化合物の好ましい例としては、B-a型ベンゾオキサジン、B-m型ベンゾオキサジン（以上、商品名、四国化成工業社製）、ポリヒドロキシスチレン樹脂のベンゾオキサジン付加物、フェノールノボラック型ジヒドロベンゾオキサジン化合物が挙げられる。これらは単独で用いるか、又は2種以上混合してもよい。

[0163] 重合性化合物を含有する場合、その含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対して、0質量%超60質量%以下であることが好ましい。下限は5質量%以上がより好ましい。上限は、50質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることが更に好ましい。

[0164] 重合性化合物は1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。2種以上を併用する場合にはその合計量が上記の範囲となることが

好ましい。

[0165] <溶剤>

本発明の硬化性樹脂組成物は、溶剤を含有することが好ましい。溶剤は、公知の溶剤を任意に使用できる。溶剤は有機溶剤が好ましい。有機溶剤としては、エステル類、エーテル類、ケトン類、芳香族炭化水素類、スルホキシド類、アミド類などの化合物が挙げられる。

[0166] エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、アルキルオキシ酢酸アルキル（例えば、アルキルオキシ酢酸メチル、アルキルオキシ酢酸エチル、アルキルオキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、3-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、3-アルキルオキシプロピオン酸メチル、3-アルキルオキシプロピオン酸エチル等（例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等））、2-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、2-アルキルオキシプロピオン酸メチル、2-アルキルオキシプロピオン酸エチル、2-アルキルオキシプロピオン酸プロピル等（例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル））、2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸メチル及び2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸エチル（例えば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル等が好適なものとして挙げられる。

- [0167] エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等が好適なものとして挙げられる。
- [0168] ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等が好適なものとして挙げられる。
- [0169] 芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン、アニソール、リモネン等が好適なものとして挙げられる。
- [0170] 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。
- [0171] アミド類として、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等が好適なものとして挙げられる。
- [0172] 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。
- [0173] 本発明では、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、N-メチル-2-ピロリドン、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択さ

れる1種の溶剤、又は、2種以上で構成される混合溶剤が好ましい。ジメチルスルホキシドとγ-ブチロラクトンとの併用が特に好ましい。

[0174] 溶剤の含有量は、塗布性の観点から、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分濃度が5～80質量%になる量とすることが好ましく、5～75質量%となる量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、40～70質量%となるようにすることが一層好ましい。溶剤含有量は、所望の厚さと塗布方法によって調節すればよい。

[0175] 溶剤は1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。溶剤を2種以上含有する場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0176] <マイグレーション抑制剤>

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

[0177] 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等のトリアゾール系化合物、1H-テトラゾール、5-フェニルテトラゾール等のテトラゾール系化合物が好ましく使用できる。

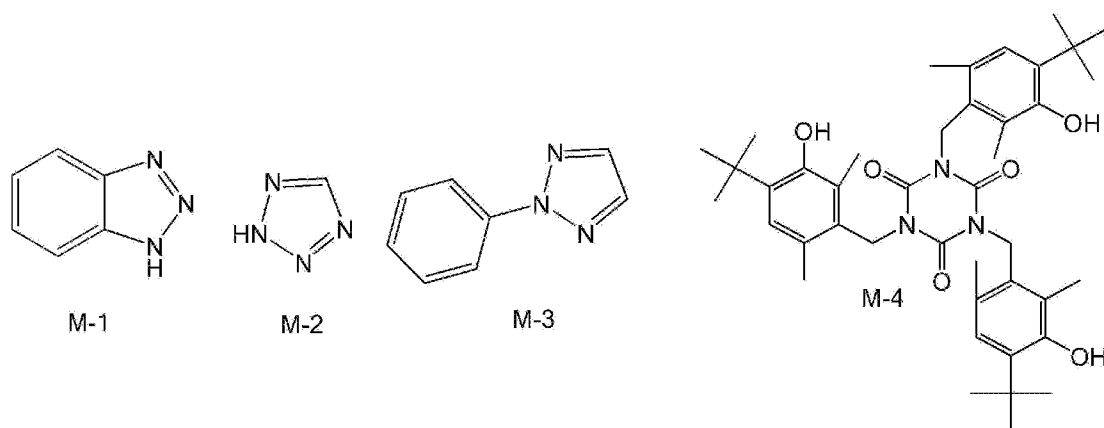
[0178] 又はハロゲンイオンなどの陰イオンを捕捉するイオントラップ剤を使用することもできる。

[0179] 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る。

[0180] 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。

[0181] [化30]



[0182] 硬化性樹脂組成物がマイグレーション抑制剤を有する場合、マイグレーション抑制剤の含有量は、硬化性樹脂組成物の全固形分に対して、0.01～5.0質量%であることが好ましく、0.05～2.0質量%であることがより好ましく、0.1～1.0質量%であることが更に好ましい。

[0183] マイグレーション抑制剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。マイグレーション抑制剤が2種以上の場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0184] <重合禁止剤>

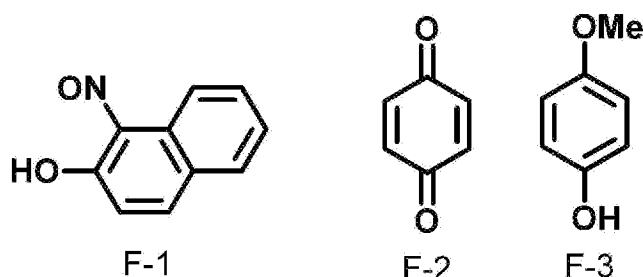
本発明の硬化性樹脂組成物は、重合禁止剤を含むことが好ましい。

[0185] 重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、p-tert-ブチルカテコール、1,4-ベンゾキノン、ジフェニル-p-ベンゾキノン、

4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、フェノチアジン、N-ニトロソジフェニルアミン、N-フェニルナフチルアミン、エチレンジアミン四酢酸、1, 2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、5-ニトロソ-8-ヒドロキシキノリン、1-ニトロソ-2-ナフトール、2-ニトロソ-1-ナフトール、2-ニトロソ-5-(N-エチル-N-スルホプロピルアミノ)フェノール、N-ニトロソ-N-(1-ナフチル)ヒドロキシアミンアンモニウム塩、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-tert-ブチル)フェニルメタンなどが好適に用いられる。また、特開2015-127817号公報の段落0060に記載の重合禁止剤、及び、国際公開第2015/125469号の段落0031~0046に記載の化合物を用いることもできる。

[0186] また、下記化合物を用いることができる(Meはメチル基である)。

[0187] [化31]



[0188] 本発明の硬化性樹脂組成物が重合禁止剤を有する場合、重合禁止剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対して、0.01~5質量%であることが好ましく、0.02~3質量%であることがより好ましく、0.05~2.5質量%であることが更に好ましい。

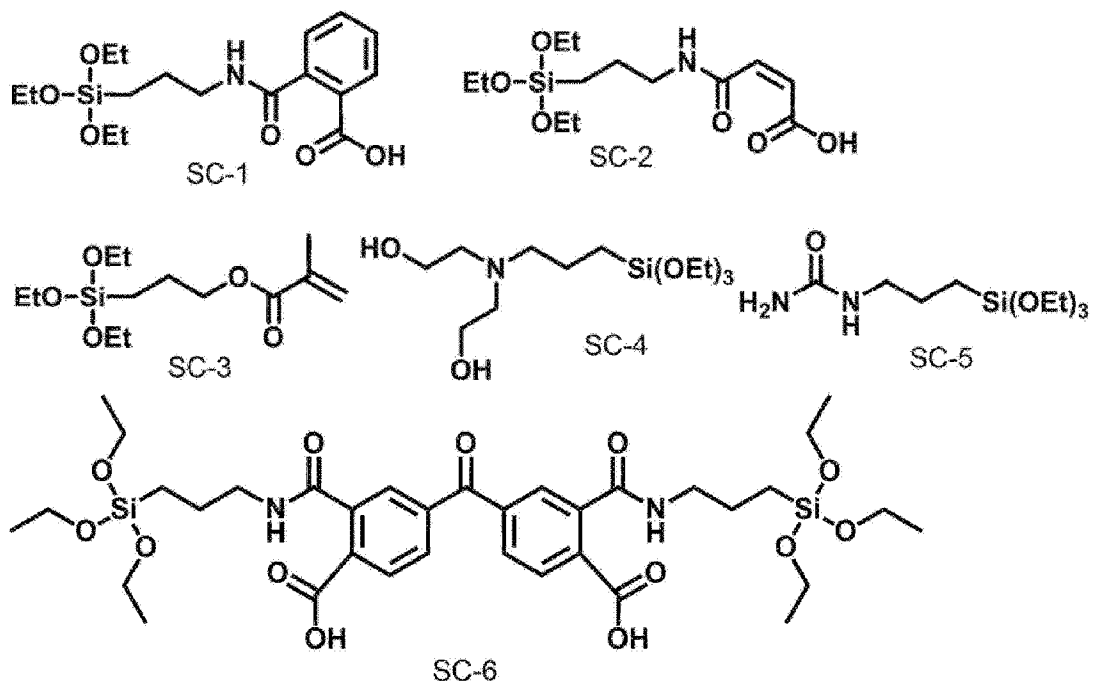
[0189] 重合禁止剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。重合禁止剤が2種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0190] <金属接着性改良剤>

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

[0191] シランカップリング剤の例としては、国際公開第2015/199219号の段落0167に記載の化合物、特開2014-191002号公報の段落0062～0073に記載の化合物、国際公開第2011/080992号の段落0063～0071に記載の化合物、特開2014-191252号公報の段落0060～0061に記載の化合物、特開2014-041264号公報の段落0045～0052に記載の化合物、国際公開第2014/097594号の段落0055に記載の化合物が挙げられる。また、特開2011-128358号公報の段落0050～0058に記載のように異なる2種以上のシランカップリング剤を用いることも好ましい。また、シランカップリング剤は、下記化合物を用いることも好ましい。以下の式中、Etはエチル基を表す。

[0192] [化32]



[0193] また、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る。

[0194] 金属接着性改良剤の含有量は複素環含有ポリマー前駆体100質量部に対して、好ましくは0.1～30質量部であり、より好ましくは0.5～15質量部の範囲であり、更に好ましくは0.5～5質量部の範囲である。上記下限値以上とすることで硬化工程後の硬化膜と金属層との接着性が良好となり、上記上限値以下とすることで硬化工程後の硬化膜の耐熱性、機械特性が良好となる。金属接着性改良剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。2種以上用いる場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0195] <その他の添加剤>

本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、各種の添加物、例えば、熱酸発生剤、N-フェニルジエタノールアミンなどの増感剤、連鎖移動剤、界面活性剤、高級脂肪酸誘導体、無機粒子、硬化剤、硬化触媒、充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することができる。これらの添加剤を配合する場合、その合計配合量は組成物の固形分の3質量%以下とすることが好ましい。

[0196] [増感剤]

本発明の硬化性樹脂組成物は、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剤は、熱塩基発生剤、熱ラジカル重合開始剤、光ラジカル重合開始剤などと接触して、電子移動、エネルギー移動、発熱などの作用が生じる。これにより、熱塩基発生剤、熱ラジカル重合開始剤、光ラジカル重合開始剤は化学変化を起こして分解し、ラジカル、酸又は塩基を生成する。増感剤の詳細については、特開2016-027357号公報の段落0161～0163に記載の増感色素の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0197] 本発明の硬化性樹脂組成物が増感剤を含む場合、増感剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対し、0.01～20質量%であることが好ましく、0.1～15質量%であることがより好ましく、0.5～10

質量%であることが更に好ましい。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。

[0198] 〔連鎖移動剤〕

本発明の硬化性樹脂組成物は、連鎖移動剤を含有してもよい。連鎖移動剤は、例えば高分子辞典第三版（高分子学会編、2005年）683－684頁に定義されている。連鎖移動剤としては、例えば、分子内にS H、P H、S i H、及びG e Hを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカルに水素を供与して、ラジカルを生成するか、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。

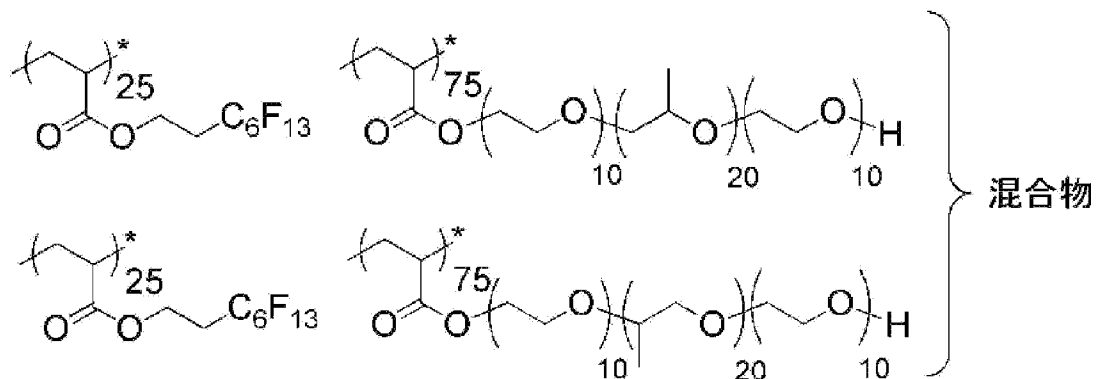
[0199] また、連鎖移動剤は、国際公開第2015／199219号の段落0152～0153に記載の化合物を用いることもできる。

[0200] 本発明の硬化性樹脂組成物が連鎖移動剤を有する場合、連鎖移動剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分100質量部に対し、0.01～20質量部が好ましく、1～10質量部がより好ましく、1～5質量部が更に好ましい。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。

[0201] 〔界面活性剤〕

本発明の硬化性樹脂組成物には、塗布性をより向上させる観点から、各種種類の界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤などの各種種類の界面活性剤を使用できる。また、下記界面活性剤も好ましい。下記式中、主鎖の構成単位を示す括弧は各構成単位の含有量（モル%）を、側鎖の構成単位を示す括弧は各構成単位の繰り返し数をそれぞれ表す。

[化33]



また、界面活性剤は、国際公開第2015/199219号の段落0159～0165に記載の化合物を用いることもできる。

[0202] 本発明の硬化性樹脂組成物が界面活性剤を有する場合、界面活性剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対して、0.001～2.0質量%であることが好ましく、より好ましくは0.005～1.0質量%である。界面活性剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。界面活性剤が2種以上の場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0203] 〔高級脂肪酸誘導体〕

本発明の硬化性樹脂組成物は、酸素に起因する重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体を添加して、塗布後の乾燥の過程で組成物の表面に偏在させてもよい。

[0204] また、高級脂肪酸誘導体は、国際公開第2015/199219号の段落0155に記載の化合物を用いることもできる。

[0205] 本発明の硬化性樹脂組成物が高級脂肪酸誘導体を有する場合、高級脂肪酸誘導体の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対して、0.1～10質量%であることが好ましい。高級脂肪酸誘導体は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。高級脂肪酸誘導体が2種以上の場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0206] <その他の含有物質についての制限>

本発明の硬化性樹脂組成物の水分含有量は、塗布面性状の観点から、5質

量%未満が好ましく、1質量%未満がより好ましく、0.6質量%未満が更に好ましい。

[0207] 本発明の硬化性樹脂組成物の金属含有量は、絶縁性の観点から、5質量ppm (parts per million) 未満が好ましく、1質量ppm未満がより好ましく、0.5質量ppm未満が更に好ましい。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、クロム、ニッケルなどが挙げられる。金属を複数含む場合は、これらの金属の合計が上記範囲であることが好ましい。

[0208] また、本発明の硬化性樹脂組成物に意図せずに含まれる金属不純物を低減する方法としては、本発明の硬化性樹脂組成物を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する、本発明の硬化性樹脂組成物を構成する原料に対してフィルターろ過を行う、装置内をポリテトラフルオロエチレン等でライニングしてコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う等の方法を挙げることができる。

[0209] 本発明の硬化性樹脂組成物は、半導体材料としての用途を考慮すると、ハロゲン原子の含有量が、配線腐食性の観点から、500質量ppm未満が好ましく、300質量ppm未満がより好ましく、200質量ppm未満が更に好ましい。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。

[0210] 本発明の硬化性樹脂組成物の収容容器としては従来公知の収容容器を用いることができる。また、収容容器としては、原材料や組成物中への不純物混入を抑制することを目的に、容器内壁を6種6層の樹脂で構成された多層ボトルや、6種の樹脂を7層構造にしたボトルを使用することも好ましい。このような容器としては例えば特開2015-123351号公報に記載の容器が挙げられる。

[0211] <組成物の調製>

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

[0212] また、組成物中のゴミや微粒子等の異物を除去する目的で、フィルターを用いたろ過を行うことが好ましい。フィルター孔径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。フィルターの材質は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン又はナイロンが好ましい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものを用いてもよい。フィルターろ過工程では、複数種のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種のフィルターを使用する場合は、孔径又は材質が異なるフィルターを組み合わせて使用してもよい。また、各種材料を複数回ろ過してもよい。複数回ろ過する場合は、循環ろ過であってもよい。また、加圧してろ過を行ってもよい。加圧してろ過を行う場合、加圧する圧力は 0.05 MPa 以上 0.3 MPa 以下が好ましい。

フィルターを用いたろ過の他、吸着材を用いた不純物の除去処理を行ってもよい。フィルターろ過と吸着材を用いた不純物除去処理とを組み合わせてもよい。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができる。例えば、シリカゲル、ゼオライトなどの無機系吸着材、活性炭などの有機系吸着材が挙げられる。

[0213] <組成物の用途>

本発明の硬化性樹脂組成物は、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、その他、半導体デバイスの絶縁膜の形成、又は、ストレスバッファ膜の形成等にも用いることができる。

[0214] (硬化膜、積層体、半導体デバイス、及びそれらの製造方法)

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

[0215] 本発明の硬化膜は、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化してなる。本発明の

硬化膜の膜厚は、例えば、 $0.5\mu\text{m}$ 以上とすることができ、 $1\mu\text{m}$ 以上とすることができる。また、上限値としては、 $100\mu\text{m}$ 以下とすることができ、 $30\mu\text{m}$ 以下とすることもできる。

[0216] 本発明の硬化膜を2層以上、更には、3～7層積層して積層体としてもよい。本発明の積層体は、硬化膜を2層以上含み、上記硬化膜同士のいずれかの間に金属層を含む態様が好ましい。このような金属層は、再配線層などの金属配線として好ましく用いられる。

[0217] 本発明の硬化膜の適用可能な分野としては、半導体デバイスの絶縁膜、再配線層用層間絶縁膜、ストレスバッファ膜などが挙げられる。そのほか、封止フィルム、基板材料（フレキシブルプリント基板のベースフィルムやカバレー、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&テクノロジー株式会社「ポリイミドの高機能化と応用技術」2008年4月、柿本雅明／監修、CMCテクニカルライブラリー「ポリイミド材料の基礎と開発」2011年11月発行、日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会／編「最新ポリイミド 基礎と応用」エヌ・ティー・エス、2010年8月等を参照することができる。

[0218] また、本発明における硬化膜は、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。

[0219] 本発明の硬化膜の製造方法（以下、単に「本発明の製造方法」ともいう。）は、本発明の硬化性樹脂組成物を基材に適用して膜を形成する膜形成工程を含むことが好ましい。また、本発明の硬化膜の製造方法は、上記膜形成工程を含み、かつ、上記膜を加熱して上記式（1-1）により表される化合物を分解する加熱工程を更に含むことがより好ましい。

具体的には、以下の（a）～（d）の工程を含むことも好ましい。

（a）硬化性樹脂組成物を基材に適用して膜（硬化性樹脂組成物層）を形成

する膜形成工程

(b) 膜形成工程の後、膜を露光する露光工程

(c) 露光された上記膜に対して、現像処理を行う現像工程

(d) 現像された上記膜を加熱して上記式 (1-1) により表される化合物を分解する加熱工程

上記加熱工程において加熱することにより、露光で硬化した樹脂層を更に硬化させることができる。この加熱工程で、例えば上記式 (1-1) により表される化合物が分解し、十分な硬化性が得られる。

[0220] 本発明の好ましい実施形態に係る積層体の製造方法は、本発明の硬化膜の製造方法を含む。本実施形態の積層体の製造方法は、上記の硬化膜の製造方法に従って、硬化膜を形成後、更に、再度、(a) の工程、又は (a) ~ (c) の工程、又は (a) ~ (d) の工程を行う。特に、上記各工程を順に、複数回、例えば、2~5回（すなわち、合計で3~6回）行うことが好ましい。このように硬化膜を積層することにより、積層体とすることができる。本発明では特に硬化膜を設けた部分の上又は硬化膜の間、又はその両者に金属層を設けることが好ましい。なお、積層体の製造においては、(a) ~ (d) の工程をすべて繰り返す必要はなく、上記のとおり、少なくとも (a)、好ましくは (a) ~ (c) 又は (a) ~ (d) の工程を複数回行うことで硬化膜の積層体を得ることができる。

<膜形成工程（層形成工程）>

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

[0221] 基材の種類は、用途に応じて適宜定めることができるが、シリコン、窒化シリコン、ポリシリコン、酸化シリコン、アモルファスシリコンなどの半導体作製基材、石英、ガラス、光学フィルム、セラミック材料、蒸着膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Feなどの金属基材、紙、SOG (Spin On Glass)、TFT（薄膜トランジスタ）アレイ基材、プラズマディスプレイパネル（PDP）の電極板など特に制約されない。本発明で

は、特に、半導体作製基材が好ましく、シリコン基材がより好ましい。

また、基材としては、例えば板状の基材（基板）が用いられる。

[0222] また、樹脂層の表面や金属層の表面に硬化性樹脂組成物層を形成する場合は、樹脂層や金属層が基材となる。

[0223] 硬化性樹脂組成物を基材に適用する手段としては、塗布が好ましい。

[0224] 具体的には、適用する手段としては、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法、スプレーコート法、スピコート法、スリットコート法、及びインクジェット法などが例示される。硬化性樹脂組成物層の厚さの均一性の観点から、より好ましくはスピコート法、スリットコート法、スプレーコート法、インクジェット法である。方法に応じて適切な固形分濃度や塗布条件を調整することで、所望の厚さの樹脂層を得ることができる。また、基材の形状によっても塗布方法を適宜選択でき、ウェハ等の円形基材であればスピコート法やスプレーコート法、インクジェット法等が好ましく、矩形基材であればスリットコート法やスプレーコート法、インクジェット法等が好ましい。スピコート法の場合は、例えば、500～2,000 rpmの回転数で、10秒～1分程度適用することができる。

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

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

[0225] <乾燥工程>

本発明の製造方法は、上記膜（硬化性樹脂組成物層）を形成後、膜形成工程（層形成工程）の後に、溶剤を除去するために乾燥する工程を含んでもよい。好ましい乾燥温度は50～150℃で、70℃～130℃がより好ましく、90℃～110℃が更に好ましい。乾燥時間としては、30秒～2

0分が例示され、1分～10分が好ましく、3分～7分がより好ましい。

[0226] <露光工程>

本発明の製造方法は、上記膜（硬化性樹脂組成物層）を露光する露光工程を含んでもよい。露光量は、硬化性樹脂組成物を硬化できる限り特に定めるものではないが、例えば、波長365nmでの露光エネルギー換算で100～10,000mJ/cm²照射することが好ましく、200～8,000mJ/cm²照射することがより好ましい。

[0227] 露光波長は、190～1,000nmの範囲で適宜定めることができ、240～550nmが好ましい。

[0228] 露光波長は、光源との関係でいうと、（1）半導体レーザー（波長 830nm、532nm、488nm、405nm etc.）、（2）メタルハライドランプ、（3）高圧水銀灯、g線（波長 436nm）、h線（波長 405nm）、i線（波長 365nm）、ブロード（g、h、i線の3波長）、（4）エキシマレーザー、KrFエキシマレーザー（波長 248nm）、ArFエキシマレーザー（波長 193nm）、F2エキシマレーザー（波長 157nm）、（5）極端紫外線；EUV（波長 13.6nm）、（6）電子線等が挙げられる。本発明の硬化性樹脂組成物については、特に高圧水銀灯による露光が好ましく、なかでも、i線による露光が好ましい。これにより、特に高い露光感度を得られうる。

[0229] <現像処理工程>

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

[0230] 現像は現像液を用いて行う。現像液は、露光されていない部分（非露光部）が除去されるのであれば、特に制限なく使用できる。現像液は、有機溶剤を含むことが好ましく、現像液が有機溶剤を90%以上含むことがより好ま

しい。本発明では、現像液は、 ClogP 値が $-1 \sim 5$ の有機溶剤を含むことが好ましく、 ClogP 値が $0 \sim 3$ の有機溶剤を含むことがより好ましい。 ClogP 値は、ChemBioDrawにて構造式を入力して計算値として求めることができる。

[0231] 有機溶剤は、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸 n -ブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、アルキルオキシ酢酸アルキル（例：アルキルオキシ酢酸メチル、アルキルオキシ酢酸エチル、アルキルオキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、3-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：3-アルキルオキシプロピオン酸メチル、3-アルキルオキシプロピオン酸エチル等（例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等））、2-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：2-アルキルオキシプロピオン酸メチル、2-アルキルオキシプロピオン酸エチル、2-アルキルオキシプロピオン酸プロピル等（例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル））、2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸メチル及び2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸エチル（例えば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル等、並びに、エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソ

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

[0232] 本発明では、特にシクロペンタノン、γ-ブチロラクトンが好ましく、シクロペンタノンがより好ましい。

[0233] 現像液は、50質量%以上が有機溶剤であることが好ましく、70質量%以上が有機溶剤であることがより好ましく、90質量%以上が有機溶剤であることが更に好ましい。また、現像液は、100質量%が有機溶剤であってもよい。

[0234] 現像時間としては、10秒～5分が好ましい。現像時の現像液の温度は、特に定めるものではないが、通常、20～40℃で行うことができる。

[0235] 現像液を用いた処理の後、更に、リンスを行ってもよい。リンスは、現像液とは異なる溶剤で行うことが好ましい。例えば、硬化性樹脂組成物に含まれる溶剤を用いてリンスすることができる。リンス時間は、5秒～1分が好ましい。

[0236] <加熱工程>

本発明の製造方法は、上記膜を加熱して上記式(1-1)により表される化合物を分解する工程(加熱工程)を含むことが好ましい。

加熱工程は、膜形成工程(層形成工程)、乾燥工程、及び現像工程の後に含まれることが好ましい。加熱工程では、例えば上記式(1-1)により表される化合物が分解することにより塩基が発生し、複素環含有ポリマー前駆

体の環化反応が進行する。また、本発明の組成物は複素環含有ポリマー前駆体以外のラジカル重合性化合物を含んでいてもよいが、未反応の複素環含有ポリマー前駆体以外のラジカル重合性化合物の硬化などもこの工程で進行させることができる。加熱工程における層の加熱温度（最高加熱温度）としては、50℃以上であることが好ましく、80℃以上であることがより好ましく、140℃以上であることが更に好ましく、150℃以上であることが一層好ましく、160℃以上であることがより一層好ましく、170℃以上であることが更に一層好ましい。上限としては、500℃以下であることが好ましく、450℃以下であることがより好ましく、350℃以下であることが更に好ましく、250℃以下であることが一層好ましく、220℃以下であることがより一層好ましい。

[0237] 加熱は、加熱開始時の温度から最高加熱温度まで1～12℃/分の昇温速度で行うことが好ましく、2～10℃/分がより好ましく、3～10℃/分が更に好ましい。昇温速度を1℃/分以上とすることにより、生産性を確保しつつ、アミンの過剰な揮発を防止することができ、昇温速度を12℃/分以下とすることにより、硬化膜の残存応力を緩和することができる。

[0238] 加熱開始時の温度は、20℃～150℃が好ましく、20℃～130℃がより好ましく、25℃～120℃が更に好ましい。加熱開始時の温度は、最高加熱温度まで加熱する工程を開始する際の温度のことをいう。例えば、硬化性樹脂組成物を基材の上に適用した後、乾燥させる場合、この乾燥後の膜（層）の温度であり、例えば、硬化性樹脂組成物に含まれる溶剤の沸点よりも、30～200℃低い温度から徐々に昇温させることが好ましい。

[0239] 加熱時間（最高加熱温度での加熱時間）は、10～360分であることが好ましく、20～300分であることがより好ましく、30～240分であることが更に好ましい。

[0240] 特に多層の積層体を形成する場合、硬化膜の層間の密着性の観点から、加熱温度は180℃～320℃で加熱することが好ましく、180℃～260℃で加熱することがより好ましい。その理由は定かではないが、この温度と

することで、層間の複素環含有ポリマー前駆体のエチニル基同士が架橋反応を進行しているためと考えられる。

[0241] 加熱は段階的に行ってもよい。例として、25℃から180℃まで3℃/分で昇温し、180℃にて60分保持し、180℃から200℃まで2℃/分で昇温し、200℃にて120分保持する、といった前処理工程を行ってもよい。前処理工程としての加熱温度は100～200℃が好ましく、110～190℃であることがより好ましく、120～185℃であることが更に好ましい。この前処理工程においては、米国特許9159547号明細書に記載のように紫外線を照射しながら処理することも好ましい。このような前処理工程により膜の特性を向上させることが可能である。前処理工程は10秒間～2時間程度の短い時間で行うとよく、15秒～30分間がより好ましい。前処理は2段階以上のステップとしてもよく、例えば100～150℃の範囲で前処理工程1を行い、その後に150～200℃の範囲で前処理工程2を行ってもよい。

[0242] 更に、加熱後冷却してもよく、この場合の冷却速度としては、1～5℃/分であることが好ましい。

[0243] 加熱工程は、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを流す等により、低酸素濃度の雰囲気で行うことが複素環含有ポリマー前駆体の分解を防ぐ点で好ましい。酸素濃度は、50ppm（体積比）以下が好ましく、20ppm（体積比）以下がより好ましい。

[0244] <金属層形成工程>

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

[0245] 金属層としては、特に限定なく、既存の金属種を使用することができ、銅、アルミニウム、ニッケル、バナジウム、チタン、クロム、コバルト、金及びタングステンが例示され、銅及びアルミニウムがより好ましく、銅が更に好ましい。

[0246] 金属層の形成方法は、特に限定なく、既存の方法を適用することができる

。例えば、特開2007-157879号公報、特表2001-521288号公報、特開2004-214501号公報、特開2004-101850号公報に記載された方法を使用することができる。例えば、フォトリソグラフィ、リフトオフ、電解メッキ、無電解メッキ、エッチング、印刷、及びこれらを組み合わせた方法などが考えられる。より具体的には、スパッタリング、フォトリソグラフィ及びエッチングを組み合わせたパターニング方法、フォトリソグラフィと電解メッキを組み合わせたパターニング方法が挙げられる。

[0247] 金属層の厚さとしては、最も厚肉部で、0.1～50 μm が好ましく、1～10 μm がより好ましい。

<積層工程>

本発明の製造方法は、更に、積層工程を含むことが好ましい。

[0248] 積層工程とは、硬化膜（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）現像処理工程、（d）加熱工程を、この順に行うことを含む一連の工程である。ただし、（a）の膜形成工程のみを繰り返す態様であってもよい。また、（d）加熱工程は積層の最後又は中間に一括して行う態様としてもよい。すなわち、（a）～（c）の工程を所定の回数繰り返し行い、その後に（d）の加熱をすることで、積層された硬化性樹脂組成物層を一括で硬化する態様としてもよい。また、（c）現像工程の後には（e）金属層形成工程を含んでもよく、このときにも都度（d）の加熱を行っても、所定回数積層させた後に一括して（d）の加熱を行ってもよい。積層工程には、更に、上記乾燥工程や加熱工程等を適宜含んでいてもよいことは言うまでもない。

[0249] 積層工程後、更に積層工程を行う場合には、上記加熱工程後、上記露光工程後、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。

[0250] 上記積層工程は、2～5回行うことが好ましく、3～5回行うことがより好ましい。

[0251] 例えば、樹脂層／金属層／樹脂層／金属層／樹脂層／金属層のような、樹脂層が3層以上7層以下の構成が好ましく、3層以上5層以下が更に好ましい。

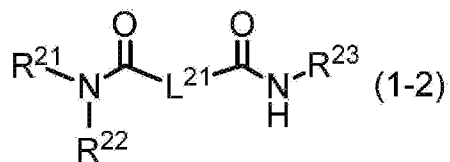
[0252] 本発明では特に、金属層を設けた後、更に、上記金属層を覆うように、上記硬化性樹脂組成物の硬化膜（樹脂層）を形成する態様が好ましい。具体的には、（a）膜形成工程、（b）露光工程、（c）現像工程、（e）金属層形成工程、（d）加熱工程の順序で繰り返す態様、又は、（a）膜形成工程、（b）露光工程、（c）現像工程、（e）金属層形成工程の順序で繰り返し、最後又は中間に一括して（d）加熱工程を設ける態様が挙げられる。硬化性樹脂組成物層（樹脂層）を積層する積層工程と、金属層形成工程を交互に行うことにより、硬化性樹脂組成物層（樹脂層）と金属層を交互に積層することができる。

[0253] 本発明は、本発明の硬化膜又は積層体を有する半導体デバイスも開示する。本発明の硬化性樹脂組成物を再配線層用層間絶縁膜の形成に用いた半導体デバイスの具体例としては、特開2016-027357号公報の段落0213～0218の記載及び図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。

[0254] （熱塩基発生剤）

本発明の熱塩基発生剤は、下記式（1-2）により表される熱塩基発生剤である。

[化34]



式（1-2）中、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ独立に、1価の有機基を表し、 L^{21} は2価の連結基を表し、 L^{21} の両末端の結合位置における原子はいずれも炭素原子であり、 R^{23} は水素原子又は1価の有機基を表す。

[0255] 式（1-2）における R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{23} はそれぞれ独立に、式（1-

1) における R^1 、 R^2 、及び R^3 とそれぞれ同義であり、好ましい態様も同様である。

式 (1-2) における $L^{2'}$ は、両末端の結合位置における原子がいずれも炭素原子に限定されている以外は、式 (1-1) における L^1 と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0256] <用途>

本発明の熱塩基発生剤の用途としては、特に限定されないが、例えば、上述の複素環含有ポリマー前駆体と併用することにより、硬化性樹脂組成物を構成することができる。

また、本発明の熱塩基発生剤は、例えば、室温において分解しにくく、加熱時の塩基発生効率に優れると考えられる。そのため、公知の熱塩基発生剤が用いられている様々な用途において、従来の熱塩基発生剤の代わりに、又は、従来の熱塩基発生剤と併用して、本発明の熱塩基発生剤を用いることが有用であると考えられる。

実施例

[0257] 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。

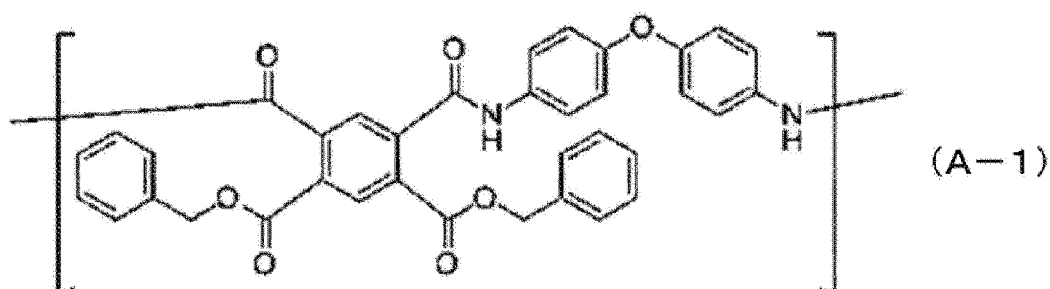
[0258] <合成例 1>

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

14.06 g (64.5 ミリモル) のピロメリット酸二無水物 (140℃で12時間乾燥) と、14.22 g (131.58 ミリモル) のベンジルアルコールを、50 mL のN-メチルピロリドンに懸濁させ、モレキュラーシーブで乾燥させた。懸濁液を100℃で3時間加熱した。反応混合物を室温

に冷却し、21.43 g (270.9ミリモル) のピリジン及び90 mL のN-メチルピロリドンを加えた。次いで、反応混合物を -10°C に冷却し、温度を $-10 \pm 4^{\circ}\text{C}$ に保ちながら16.12 g (135.5ミリモル) の SOCl_2 を10分かけて加えた。 SOCl_2 を加えている間、粘度が増加した。50 mL のN-メチルピロリドンで希釈した後、反応混合物を室温で2時間攪拌した。次いで、100 mL のN-メチルピロリドンに11.08 g (58.7ミリモル) の4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを溶解させた溶液を、 $-5 \sim 0^{\circ}\text{C}$ で20分かけて反応混合物に滴下した。次いで、反応混合物を 0°C で1時間反応させたのち、エタノールを70 g加えて、室温で1晩攪拌した。次いで、5リットルの水の中でポリイミド前駆体を沈殿させ、水-ポリイミド前駆体混合物を5,000 rpmの速度で15分間攪拌した。ポリイミド前駆体をろ過して除き、4リットルの水の中で再度30分間攪拌し再びろ過した。次いで、得られたポリイミド前駆体を減圧下で、 45°C で3日間乾燥した。このポリイミド前駆体の重量平均分子量は、18,000であった。

[化35]



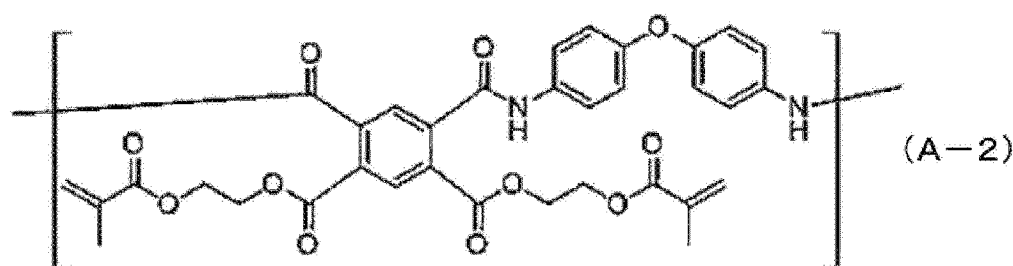
[0259] <合成例2>

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

14.06 g (64.5ミリモル) のピロメリット酸二無水物(140°C で12時間乾燥した)と、16.8 g (129ミリモル) の2-ヒドロキシエチルメタクリレートと、0.05 g のヒドロキノンと、20.4 g (2

58ミリモル)のピリジンと、100gのダイグライム(ジエチレングリコールジメチルエーテル)を混合し、60℃の温度で18時間攪拌して、ピロメリット酸と2-ヒドロキシエチルメタクリレートのジエステルを製造した。次いで、得られたジエステルを SOCl_2 により塩素化した後、合成例1と同様の方法で4,4'-ジアミノジフェニルエーテルでポリイミド前駆体に変換し、合成例1と同様の方法でポリイミド前駆体を得た。このポリイミド前駆体の重量平均分子量は、19,000であった。

[化36]

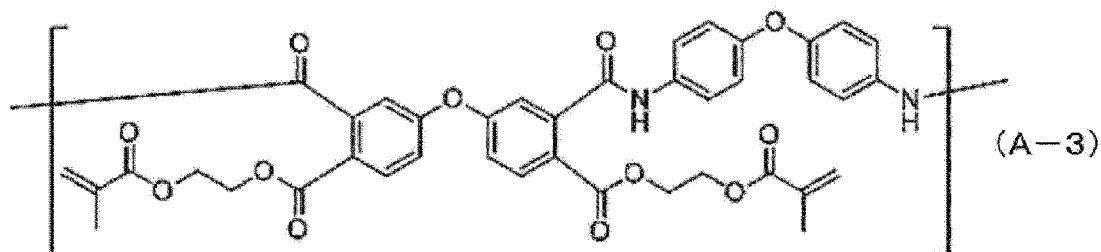


[0260] <合成例3>

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

20.0g(64.5ミリモル)の4,4'-オキシジフタル酸無水物(140℃で12時間乾燥した)と、16.8g(129ミリモル)の2-ヒドロキシエチルメタクリレートと、0.05gのヒドロキノンと、20.4g(258ミリモル)のピリジンと、100gのダイグライムとを混合し、60℃の温度で18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のジエステルを製造した。次いで、得られたジエステルを SOCl_2 により塩素化した後、合成例1と同様の方法で4,4'-ジアミノジフェニルエーテルでポリイミド前駆体に変換し、合成例1と同様の方法でポリイミド前駆体を得た。このポリイミド前駆体の重量平均分子量は、18,000であった。

[化37]

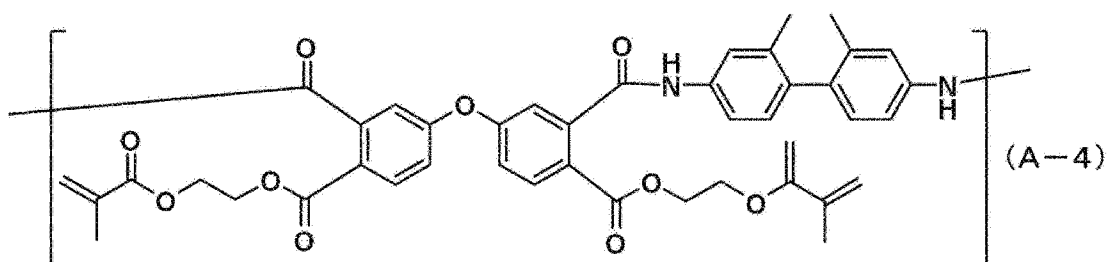


[0261] <合成例4>

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

20.0 g（64.5ミリモル）の4，4′－オキシジフタル酸無水物（140℃で12時間乾燥した）と、16.8 g（129ミリモル）の2－ヒドロキシエチルメタクリレートと、0.05 gのヒドロキノンと、20.4 g（258ミリモル）のピリジンと、100 gのダイグライムとを混合し、60℃の温度で18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のジエステルを製造した。次いで、得られたジエステルをSOCl₂により塩素化した後、合成例1と同様の方法で4，4′－ジアミノ－2，2′－ジメチルビフェニルでポリイミド前駆体に変換し、合成例1と同様の方法でポリイミド前駆体を得た。このポリイミド前駆体の重量平均分子量は、19,000であった。

[化38]

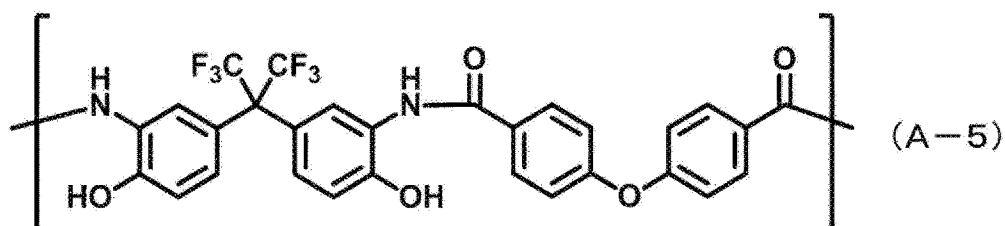


[0262] <合成例5>

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

N-メチル-2-ピロリドン100 mLに、2, 2′-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン13.92 gを添加し、攪拌溶解した。続いて、温度を0~5℃に保ちながら、11.21 gの4, 4′-オキシジベンゾイルクロリドを10分間で滴下した後、60分間攪拌を続けた。次いで、6リットルの水の中でポリベンゾオキサゾール前駆体を沈殿させ、水-ポリベンゾオキサゾール前駆体混合物を5000 rpmの速度で15分間攪拌した。ポリベンゾオキサゾール前駆体を濾過して除き、6リットルの水の中で再度30分間攪拌し再び濾過した。次いで、得られたポリベンゾオキサゾール前駆体を減圧下で、45℃で3日間乾燥した。このポリベンゾオキサゾール前駆体の重量平均分子量は、15,000であった。

[化39]



[0263] <合成例6>

〔化合物B-1~B-18の合成〕

Organic Chemistry International(2014), 576715/1-576715/10, 10ppに記載の方法を参考に化合物B-1~B-18を合成した。

[0264] <合成例7>

〔4, 4′-オキシジフタル酸無水物、4, 4′-ジアミノジフェニルエーテル、及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートからのポリイミド前駆体(A-6:ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体)の合成〕

4, 4′-オキシジフタル酸無水物(ODPA)155.1 gを2リットル

容量の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）134.0g及びγ-ブチロラクトン400mlを加えた。室温下で攪拌しながら、ピリジン79.1gを加えることにより、反応混合物を得た。反応による発熱の終了後、室温まで放冷し、更に16時間静置した。

[0265] 次に、氷冷下において、反応混合物に、ジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC）206.3gをγ-ブチロラクトン180mlに溶解した溶液を、攪拌しながら40分かけて加えた。続いて、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル93.0gをγ-ブチロラクトン350mlに懸濁した懸濁液を、攪拌しながら60分かけて加えた。更に室温で2時間攪拌した後、エチルアルコール30mlを加えて1時間攪拌した。その後、γ-ブチロラクトン400mlを加えた。反応混合物に生じた沈殿物を、ろ過により取り除き、反応液を得た。

[0266] 得られた反応液を3リットルのエチルアルコールに加えて、粗ポリマーからなる沈殿物を生成した。生成した粗ポリマーを濾取し、テトラヒドロフラン1.5リットルに溶解して粗ポリマー溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液を28リットルの水に滴下してポリマーを沈殿させ、得られた沈殿物を濾取した後に真空乾燥することにより、粉末状のポリマーA-6を得た。このポリマーA-6の重量平均分子量（Mw）を測定したところ、20,000であった。

[0267] <合成例8>

[3,3'-4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートからのポリイミド前駆体（A-7：ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体）の合成]

合成例7において、4,4'-オキシジフタル酸無水物155.1gに代えて、3,3'-4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物147.1gを用いた以外は、合成例7に記載の方法と同様にして反応を行うことにより、ポリマーA-7を得た。このポリマーA-7の重量平均分子量（Mw）

を測定したところ、22,000であった。

[0268] <実施例1～40及び比較例C1、C2>

各実施例及び比較例において、それぞれ、下記表1又は表2に記載の成分を混合し、各硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物を、細孔の幅が0.45 μm のポリテトラフルオロエチレン製フィルターを通して加圧ろ過した。

表1又は表2中、「質量部」の欄の数値は各成分の含有量（質量部）を示している。

また、表1又は表2中、「－」の記載は該当する成分を含有していないことを示している。

[0269]

[表1]

硬化性 樹脂 組成物	複素環含有 ポリマー 前駆体		式(1-1)で 表される 化合物		光ラジカル 重合開始剤		ラジカル 重合性 化合物		重合禁止剤		マイグ レーション 抑制剤		金属接着性 改良剤		溶剤			
	種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部
1	A-1	31.5	B-1	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
2	A-2	31.5	B-1	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
3	A-3	31.5	B-1	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
4	A-4	31.5	B-1	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
5	A-5	31.5	B-1	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	60	I-2	0
6	A-3	31.5	B-2	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
7	A-3	31.5	B-3	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
8	A-3	31.5	B-4	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
9	A-3	31.5	B-5	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
10	A-3	31.5	B-6	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
11	A-3	31.5	B-7	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
12	A-3	31.5	B-8	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
13	A-3	31.5	B-9	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
14	A-3	31.5	B-10	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
15	A-3	31.5	B-11	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
16	A-3	31.5	B-12	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
17	A-3	31.5	B-13	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
18	A-3	31.5	B-14	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
19	A-3	31.5	B-15	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
20	A-3	31.5	B-16	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
21	A-3	31.5	B-17	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
22	A-3	31.5	B-18	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15

[0270]

[表2]

硬化性 樹脂 組成物	複素環含有 ポリマー 前駆体		式(1-1)で 表される 化合物		光ラジカル 重合開始剤		ラジカル 重合性 化合物		重合禁止剤		マイグ レーション 抑制剤		金属接着性 改良剤		溶剤			添加剤	
	種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部	種類
23	A-3	32.0	B-3	0.002	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15	-
24	A-3	32.0	B-3	0.030	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15	-
25	A-3	31.0	B-3	1.0	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15	-
26	A-3	29.5	B-3	2.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15	-
27	A-3	31.5	B-3	0.5	C-2	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15	-
28	A-3	31.5	B-3	0.5	C-3	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15	-
29	A-3	31.5	B-3	0.5	C-1	1.3	D-2	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15	-
30	A-3	31.5	B-3	0.5	C-1	1.3	D-3	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15	-
31	A-3	31.5	B-3	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-2	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15	-
32	A-3	31.5	B-3	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-3	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15	-
33	A-3	31.5	B-3	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-2	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15	-
34	A-3	31.5	B-3	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-3	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15	-
35	A-3	31.5	B-3	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-4	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15	-
36	A-3	31.5	B-3	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-2	0.6	I-1	45	I-2	15	-
37	A-3	31.5	B-3	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-3	0.6	I-1	45	I-2	15	-
38	A-3	30.4	B-2	0.3	C-1	1.1	D-1	5.3	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15	-
		0.3	B-8	0.3															-
39	A-3	31.5	B-2	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-3	60	-	-	-
40	A-6	17.2	B-1	0.5	C-1	0.7	D-2	2.7	E-4	0.02	-	-	G-1	0.2	I-3	48	I-4	12	H-1
	A-7	17.2																	
C1	A-1	31.5	RB-1	0.5	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15	-
C2	A-1	32.0	-	-	C-1	1.3	D-1	5.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15	-

[0271] 表1又は表2に記載した各成分の詳細は下記の通りである。

〔複素環含有ポリマー前駆体〕

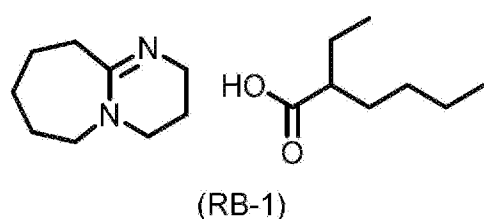
・ A-1～A-5 : 上記で合成した A-1～A-5

〔式(1-1)で表される化合物〕

・ B-1～B-18 : 上記の例示化合物 B-1～B-18

・ 比較例のための化合物 RB-1 : 下記式 (RB-1) により表される化合物

[化40]



〔光ラジカル重合開始剤〕

・ C-1 : IRGACURE OXE 01 (BASF社製)

・ C-2 : IRGACURE OXE 02 (BASF社製)

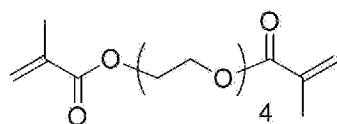
・ C-3 : IRGACURE 369 (BASF社製)

〔ラジカル重合性化合物〕

・ D-1 : A-DPH (新中村化学工業(株)製、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート)

・ D-2 : SR-209 (サートマー社製、下記化合物)

[化41]



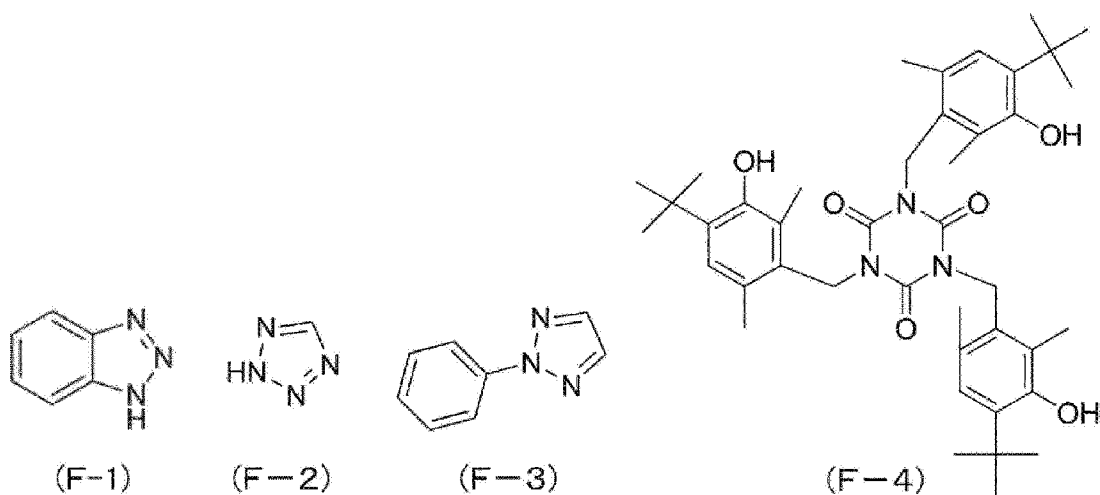
・ D-3 : A-TMMT (新中村化学工業(株)製、ペンタエリスリトールテトラアクリレート)

〔重合禁止剤〕

・ E-1 : 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (東京化成工業社製)

- ・ E-2 : パラベンゾキノン (東京化成工業 (株) 製)
 - ・ E-3 : パラメトキシフェノール (東京化成工業 (株) 製)
 - ・ E-4 : 2-ニトロソー1-ナフトール (東京化成工業 (株) 製)
- [マイグレーション抑制剤]
- ・ F-1 ~ F-4 : 下記式 (F-1) ~ 式 (F-4) で表される化合物

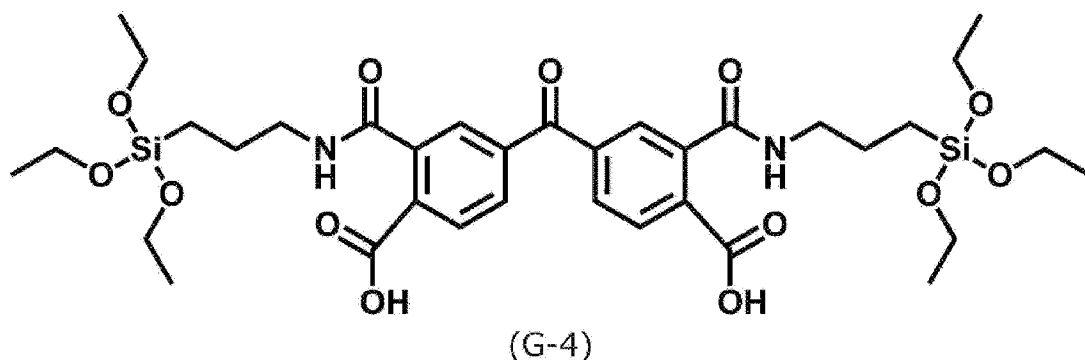
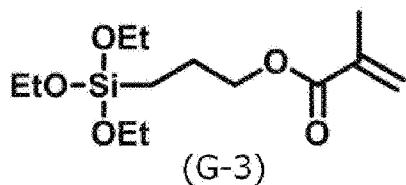
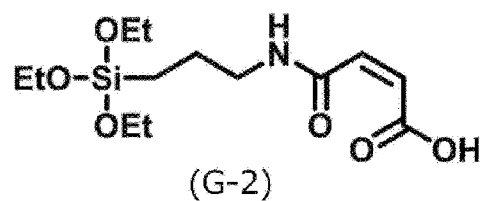
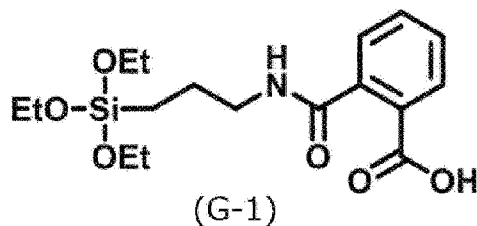
[化42]



[金属接着性改良剤]

- ・ G-1 ~ G-3 : 下記式 (G-1) ~ 式 (G-4) で表される化合物

[化43]



〔溶剤〕

I-1 : γ-ブチロラクトン (三和油化社製)

I-2 : ジメチルスルホキシド (富士フィルム和光純薬 (株) 製)

I-3 : N-メチル-2-ピロリドン (Ashland社製)

I-4 : 乳酸エチル (東京化成工業 (株) 製)

〔添加剤〕

H-1 : N-フェニルジエタノールアミン (東京化成工業 (株) 製)

[0272] <評価>

各実施例及び比較例において、それぞれ、表3に記載の硬化性樹脂組成物を用いて、保存安定性、破断伸び率、及び、密着性の評価を行った。

各評価における評価方法の詳細を下記に記載する。

[0273] 〔保存安定性〕

各実施例及び比較例において、それぞれ、E型粘度計を用いて各硬化性樹

脂組成物の粘度（０日）を測定した。遮光の密閉容器中、２５℃で１４日間、硬化性樹脂組成物を静置した後、再度Ｅ型粘度計を用いて上記静置後の各硬化性樹脂組成物の粘度（１４日）を測定した。各実施例及び各比較例において、それぞれ、上記粘度（０日）及び上記粘度（１４日）の値を用いて、以下の式から、粘度変動率を算出した。粘度変動率が低ければ低い程、保存安定性が高いことを表す。評価は下記評価基準に従い行った。評価結果は表３の「保存安定性」の欄に記載した。

$$[0274] \quad \text{粘度変動率 (\%)} = |100 \times \{1 - (\text{粘度 (14 日)} / \text{粘度 (0 日)})\}|$$

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

—評価基準—

A：粘度変動率が５％以下であった。

B：粘度変動率が５％を超えて２０％以下であった。

C：粘度変動率が２０％を超えた。

[0275] 〔破断伸び率〕

各実施例及び比較例において、それぞれ、各硬化性樹脂組成物を、シリコンウェハ上にスピンコート法により層状に適用（塗布）して、硬化性樹脂組成物層を形成した。得られた硬化性樹脂組成物層を適用したシリコンウェハをホットプレート上で、１００℃で５分間乾燥し、シリコンウェハ上に２０μmの厚さの均一な硬化性樹脂組成物層とした。シリコンウェハ上の硬化性樹脂組成物層を、ステッパー（N i k o n NSR 2005 i9C）を用いて、５００mJ/cm²の露光エネルギーで露光した。上記露光した硬化性樹脂組成物層（樹脂層）を、窒素雰囲気下で、１０℃／分の昇温速度で昇温し、１８０℃に達した後、この温度を３時間維持した。硬化後の樹脂層を４．９％フッ化水素酸溶液に浸漬し、シリコンウェハから樹脂層を剥離し、樹脂膜１を得た。

[0276] 樹脂膜１の破断伸び率を引張り試験機（テンシロン）を用いてクロスヘッ

ドスピード300mm/分、試料幅10mm、試料長50mmとしてフィルムの長手方向、及び、幅方向について、25℃、65%相対湿度（RH）の環境下にてJIS-K6251：2017に準拠して破断伸び率を測定した。破断伸び率は、 $E_b(\%) = (L_b - L_0) / L_0 \times 100$ （ E_b ：切断時伸び、 L_0 ：試験前の試験片の長さ、 L_b ：試験片が切断した時の試験片の長さ）で算出した。評価は長手方向の破断伸び率を5回測定し、その平均値を用いた。評価は下記評価基準に従い行った。評価結果は表3の「破断伸び率」の欄に記載した。

－評価基準－

A：破断伸び率が60%を超えた。

B：破断伸び率が55%を超えて60%以下であった。

C：破断伸び率が40%を超えて55%以下であった。

D：破断伸び率が40%以下であった。

[0277] [密着性（銅密着性）]

各実施例及び比較例において、それぞれ、各硬化性樹脂組成物を、銅基板上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の硬化性樹脂組成物層を形成した。得られた硬化性樹脂組成物層を適用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20μmの厚さの均一な硬化性樹脂組成物層を形成した。銅基板上の硬化性樹脂組成物層を、ステッパー（Nikon NSR 2005 i9C）を用いて、500mJ/cm²の露光エネルギーで100μm四方の正方形形状の非マスク部を有するフォトリソマスクを使用して露光し、その後シクロペンタノンで60秒間現像して、100μm四方形の樹脂層を得た。さらに、窒素雰囲気下で、10℃/分の昇温速度で昇温し、180℃に達した後、この温度を3時間維持した。

[0278] 銅基板上の100μm四方形の樹脂層に対して、25℃、65%相対湿度（RH）の環境下にて、ボンドテスター（XYZTEC社製、Condor Sigma）を用いて、せん断力を測定した。せん断力が大きければ大きい

ほど密着力が大きく好ましい結果となる。評価は下記評価基準に従い行った。評価結果は表3の「密着性」の欄に記載した。

－評価基準－

A：せん断力が40gfを超えた。

B：せん断力が25gfを超えて40gf以下であった。

C：せん断力が25gf以下であった。

ただし、1gfは $9.80665 \times 10^{-3} \text{N}$ （ニュートン）とする。

[0279] [表3]

	硬化性 樹脂 組成物	保存 安定性	破断 伸び率	密着性		硬化性 樹脂 組成物	保存 安定性	破断 伸び率	密着性
実施例1	1	A	B	B	実施例23	23	A	C	A
実施例2	2	A	B	B	実施例24	24	A	B	A
実施例3	3	A	A	A	実施例25	25	A	A	A
実施例4	4	A	A	A	実施例26	26	B	A	B
実施例5	5	A	B	B	実施例27	27	A	A	A
実施例6	6	A	A	B	実施例28	28	A	A	A
実施例7	7	A	A	A	実施例29	29	A	A	A
実施例8	8	A	A	A	実施例30	30	A	A	A
実施例9	9	A	A	B	実施例31	31	A	A	A
実施例10	10	A	A	A	実施例32	32	A	A	A
実施例11	11	A	C	A	実施例33	33	A	A	A
実施例12	12	A	A	A	実施例34	34	A	A	A
実施例13	13	A	C	A	実施例35	35	A	A	B
実施例14	14	A	A	A	実施例36	36	A	A	A
実施例15	15	A	C	A	実施例37	37	A	A	A
実施例16	16	A	B	A	実施例38	38	A	A	A
実施例17	17	A	C	B	実施例39	39	A	A	A
実施例18	18	A	C	B	実施例40	40	A	A	A
実施例19	19	B	B	A	比較例1	C1	C	B	B
実施例20	20	A	A	A	比較例2	C2	A	D	C
実施例21	21	A	A	A					
実施例22	22	A	A	A					

[0280] 以上の結果から、本発明に係る、複素環含有ポリマー前駆体、及び、式（1-1）で表される化合物を含む硬化性樹脂組成物は、保存安定性に優れ、かつ、得られる硬化膜の破断伸び率に優れることが分かる。

比較例 1 に係る硬化性樹脂組成物は、式 (1-1) で表される化合物を含有せず、式 (RB-1) で表される化合物を熱塩基発生剤として含有する。この比較例 1 に係る硬化性樹脂組成物は、保存安定性に劣ることが分かる。

比較例 2 に係る硬化性樹脂組成物は、式 (1-1) で表される化合物を含有しない。この比較例 2 に係る硬化性樹脂組成物は、破断伸び率に劣ることが分かる。

[0281] <実施例 101>

実施例 1 に記載の硬化性樹脂組成物を、銅薄層が形成された樹脂基材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の硬化性樹脂組成物層を形成した後、ステッパー（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。露光の後、シクロペンタノンで30秒間現像し、PGMEAで20秒間リンスし、パターンを得た。

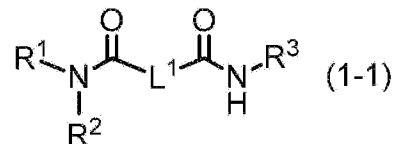
次いで、230℃で3時間加熱し、再配線層用層間絶縁膜を形成した。この再配線層用層間絶縁膜は、絶縁性に優れていた。

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

請求の範囲

- [請求項1] 複素環含有ポリマー前駆体、及び、
下記式（１－１）で表される化合物を含む、
硬化性樹脂組成物。

[化1]



式（１－１）中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、１価の有機基を表し、 L^1 は２価の連結基を表し、 R^3 は水素原子又は１価の有機基を表し、 R^1 と R^2 は結合して環構造を形成してもよい。

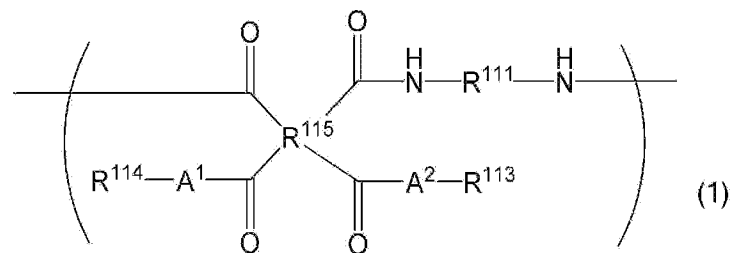
- [請求項2] 前記 L^1 が連結鎖長１～５の２価の連結基である、請求項１に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記 R^1 及び前記 R^2 がそれぞれ独立に、炭化水素基である、請求項１又は２に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記 L^1 が、１，２－エチレン基、１，３－プロパンジイル基、１，２－シクロヘキサンジイル基、シスビニレン基、１，２－フェニレン基、１，２－フェニレンメチレン基、又は、１，２－エチレンオキシ－１，２－エチレン基である、請求項１～３のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記 R^3 が、水素原子、アルキル基、又は、アリール基である、請求項１～４のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記式（１－１）で表される化合物の分子量が１００以上２，０００以下である、請求項１～５のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] 光ラジカル重合開始剤及びラジカル重合性化合物を更に含む、請求項１～６のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項8] 前記複素環含有ポリマー前駆体として、ポリイミド前駆体及びポリ

ベンゾオキサゾール前駆体よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の前駆体を含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項 9] 前記複素環含有ポリマー前駆体として、ポリイミド前駆体を含む、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項 10] 前記ポリイミド前駆体が下記式 (1) で表される繰返し単位を有する、請求項 9 に記載の硬化性樹脂組成物；

[化 2]



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

[請求項 11] 前記式 (1) における R^{113} 及び R^{114} の少なくとも一方がラジカル重合性基を含む、請求項 10 に記載の硬化性樹脂組成物。

[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 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項 13] 請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。

[請求項 14] 請求項 13 に記載の硬化膜を 2 層以上含み、前記硬化膜同士の間には金属層を含む積層体。

[請求項 15] 請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物を基材に適用して膜を形成する膜形成工程を含む、硬化膜の製造方法。

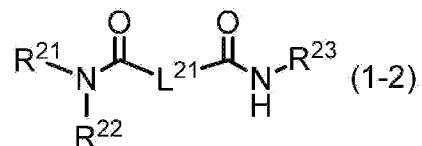
[請求項 16] 前記膜を加熱して前記式 (1-1) により表される化合物を分解す

る加熱工程を更に含む、請求項 1 5 に記載の硬化膜の製造方法。

[請求項17] 請求項 1 3 に記載の硬化膜又は請求項 1 4 に記載の積層体を含む、半導体デバイス。

[請求項18] 下記式（1－2）により表される熱塩基発生剤。

[化3]



式（1）中、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ独立に、1価の有機基を表し、 L^{21} は2価の連結基を表し、 L^{21} の両末端の結合位置における原子はいずれも炭素原子であり、 R^{23} は水素原子又は1価の有機基を表す。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/005967

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 290/14(2006.01)i; C08G 73/06(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; G03F 7/037(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i

FI: C08G73/06; C08L79/08 A; G03F7/004 501; G03F7/027 514; G03F7/037 501; G03F7/20 521; G03F7/20 501; C08F290/14; B32B15/08 U

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F290/14; C08G73/06; C08L79/08; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/037; G03F7/20; B32B15/08

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-93746 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 17.05.2012 (2012-05-17) claims, paragraphs [0169], [0202], examples	1-18
A	WO 2018/025738 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 08.02.2018 (2018-02-08) claims, paragraphs [0054]-[0071], [0186], examples	1-18
A	WO 2018/151195 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 23.08.2018 (2018-08-23) claims, paragraphs [0116]-[0140], [0196], examples	1-18
A	WO 2018/181182 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 04.10.2018 (2018-10-04) claims, paragraphs [0071]-[0085]	1-18
A	JP 2009-80452 A (TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE) 16.04.2009 (2009-04-16) claims, paragraphs [0018]-[0028], examples	1-18

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 14 April 2020 (14.04.2020)	Date of mailing of the international search report 28 April 2020 (28.04.2020)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/005967

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2012-93746 A	17 May 2012	(Family: none)	
WO 2018/025738 A1	08 Feb. 2018	EP 3492982 A1 claims, paragraphs [0080]-[0105], [0267], examples	
WO 2018/151195 A1	23 Aug. 2018	KR 10-2019-0021423 A TW 201831995 A US 2019/0369496 A1 claims, paragraphs [0250]-[0283], [0400]-[0402], examples	
WO 2018/181182 A1	04 Oct. 2018	KR 10-2019-0103391 A CN 110325911 A TW 201840645 A CN 110462514 A KR 10-2019-0120320 A TW 201837119 A	
JP 2009-80452 A	16 Apr. 2009	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 290/14(2006.01)i; C08G 73/06(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; G03F 7/037(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i FI: C08G73/06; C08L79/08 A; G03F7/004 501; G03F7/027 514; G03F7/037 501; G03F7/20 521; G03F7/20 501; C08F290/14; B32B15/08 U																				
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）） C08F290/14; C08G73/06; C08L79/08; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/037; G03F7/20; B32B15/08 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-93746 A（大日本印刷株式会社）17.05.2012（2012-05-17） 特許請求の範囲、0169、0202、実施例</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/025738 A1（富士フイルム株式会社）08.02.2018（2018-02-08） 請求の範囲、0054-0071、0186、実施例</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/151195 A1（富士フイルム株式会社）23.08.2018（2018-08-23） 請求の範囲、0116-0140、0196、実施例</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/181182 A1（富士フイルム株式会社）04.10.2018（2018-10-04） 請求の範囲、0071-0085</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2009-80452 A（学校法人東京理科大学）16.04.2009（2009-04-16） 特許請求の範囲、0018-0028、実施例</td> <td>1-18</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 2012-93746 A（大日本印刷株式会社）17.05.2012（2012-05-17） 特許請求の範囲、0169、0202、実施例	1-18	A	WO 2018/025738 A1（富士フイルム株式会社）08.02.2018（2018-02-08） 請求の範囲、0054-0071、0186、実施例	1-18	A	WO 2018/151195 A1（富士フイルム株式会社）23.08.2018（2018-08-23） 請求の範囲、0116-0140、0196、実施例	1-18	A	WO 2018/181182 A1（富士フイルム株式会社）04.10.2018（2018-10-04） 請求の範囲、0071-0085	1-18	A	JP 2009-80452 A（学校法人東京理科大学）16.04.2009（2009-04-16） 特許請求の範囲、0018-0028、実施例	1-18
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																		
A	JP 2012-93746 A（大日本印刷株式会社）17.05.2012（2012-05-17） 特許請求の範囲、0169、0202、実施例	1-18																		
A	WO 2018/025738 A1（富士フイルム株式会社）08.02.2018（2018-02-08） 請求の範囲、0054-0071、0186、実施例	1-18																		
A	WO 2018/151195 A1（富士フイルム株式会社）23.08.2018（2018-08-23） 請求の範囲、0116-0140、0196、実施例	1-18																		
A	WO 2018/181182 A1（富士フイルム株式会社）04.10.2018（2018-10-04） 請求の範囲、0071-0085	1-18																		
A	JP 2009-80452 A（学校法人東京理科大学）16.04.2009（2009-04-16） 特許請求の範囲、0018-0028、実施例	1-18																		
☐ 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 14.04.2020		国際調査報告の発送日 28.04.2020																		
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） 久保田 葵 4J 5283 電話番号 03-3581-1101 内線 3457																		

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/JP2020/005967

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2012-93746	A	17.05.2012	(ファミリーなし)	
WO	2018/025738	A1	08.02.2018	EP 3492982 A1	
				特許請求の範囲、0080-0105、0267、実施例	
				KR 10-2019-0021423	A
				TW 201831995	A
WO	2018/151195	A1	23.08.2018	US 2019/0369496 A1	
				特許請求の範囲、0250-0283、0400-0402、実施例	
				KR 10-2019-0103391	A
				CN 110325911	A
				TW 201840645	A
WO	2018/181182	A1	04.10.2018	CN 110462514	A
				KR 10-2019-0120320	A
				TW 201837119	A
JP	2009-80452	A	16.04.2009	(ファミリーなし)	