(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
2017 年 1 月 5 日(05.01.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/002858 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) *C08G 73/22* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *G03F 7/023* (2006.01)
C08F 283/04 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
C08F 290/14 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069274

(22) 国際出願日: 2016 年 6 月 29 日(29.06.2016)

(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 2015-132079 2015 年 6 月 30 日(30.06.2015) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 渋谷　明規(SHIBUYA Akinori); 〒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). 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). 川端　健志(KAWABATA Takeshi); 〒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). 小山　一郎(KOYAMA Ichiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４００００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).

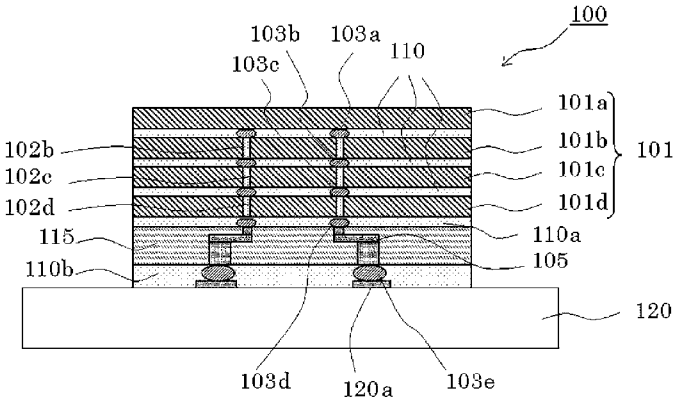
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

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

[続葉有]

(54) **Title**: PRECURSOR COMPOSITION, PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING PRECURSOR COMPOSITION, CURED FILM, METHOD FOR PRODUCING CURED FILM, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称 : 前駆体組成物、感光性樹脂組成物、前駆体組成物の製造方法、硬化膜、硬化膜の製造方法および半導体デバイス



(57) **Abstract**: Provided are: a photosensitive resin composition having a wide exposure latitude; a precursor composition for providing this photosensitive resin composition; a method for producing a precursor composition; a cured film; a method for producing a cured film; and a semiconductor device. A precursor composition which contains at least one heterocycle-containing polymer precursor, and wherein: the heterocycle-containing polymer precursor is selected from among polyimide precursors and polybenzoxazole precursors; and the degree of dispersion, which is expressed by (weight average molecular weight)/(number average molecular weight) of the heterocycle-containing polymer precursor, is 2.5 or more.

(57) 要約: 露光ラチチュードが広い感光性樹脂組成物、かかる感光性樹脂組成物を提供するための前駆体組成物、前駆体組成物の製造方法、硬化膜、硬化膜の製造方法、および半導体デバイスの提供。複素環含有ポリマー前駆体の少なくとも一種を含み、上記複素環含有ポリマー前駆体は、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体から選択され、上記複素環含有ポリマー前駆体の重量平均分子量／数平均分子量である分散度が２．５以上である、前駆体組成物。

WO 2017/002858 A1

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)）

明　細　書

発明の名称 ：

前駆体組成物、感光性樹脂組成物、前駆体組成物の製造方法、硬化膜、硬化膜の製造方法および半導体デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、前駆体組成物、感光性樹脂組成物、前駆体組成物の製造方法、硬化膜、硬化膜の製造方法および半導体デバイスに関する。特に、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体から選択される複素環含有ポリマー前駆体を含む前駆体組成物等に関する。

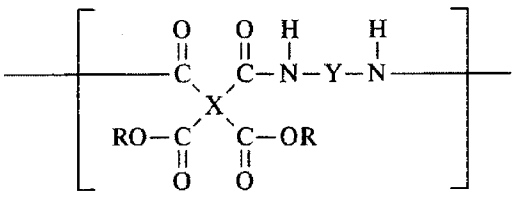
背景技術

[0002] ポリイミドやポリベンゾオキサゾールなどの環化して硬化する熱硬化性樹脂は、耐熱性および絶縁性に優れるため、半導体デバイスの絶縁層などに用いられている。

[0003] また、ポリイミド等は、溶媒への溶解性が低いため、環化反応前の前駆体（複素環含有ポリマー前駆体）の状態で使用し、基板などに適用した後、加熱して複素環含有ポリマー前駆体を環化して硬化膜を形成することが行われている。

このような複素環含有ポリマー前駆体を用いた感光性樹脂組成物として、特許文献１には、（ａ）下記一般式（１）で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸エステル１００質量部、（ｂ）光重合開始剤１～２０質量部、ならびに（ｃ）有機溶媒３０～６００質量部を含む組成物であって、（ｃ）有機溶媒中に占めるＮ－エチル－２－ピロリドンおよび／または１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノンの含有量が（ｃ）有機溶媒全量に対して５０質量％以上であることを特徴とする感光性樹脂組成物が開示されている。

[化1]



・・・(1)

（上記一般式（１）中、Ｘは少なくとも１つの炭素数６～３２の４価の有機基を示し、Ｙは炭素数４～３０の２価の芳香族基、脂肪族基およびケイ素数２～５０の２価のケイ素含有基からなる群から選ばれる少なくとも１つの基を示し、Ｒはオレフィン性二重結合を有する１価の基を示す。）

[0004] また、特許文献２には、（ａ１）アミド基とトリフルオロメチル基と芳香環を有する、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに可溶な芳香族アミド樹脂、（ｂ）感光剤、および（ｃ）溶剤を含む感光性樹脂組成物であって、固形分濃度２０重量%、２５℃における粘度が１～１５ｃｐである感光性樹脂組成物が開示されている。１ｃｐは、１×１０$^{-3}$Ｐａ・ｓである。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００７－２０６４２３号公報

特許文献2：国際公開ＷＯ２０１４／０９７９９２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ここで、半導体の再配線層用層間絶縁膜に用いる場合など、感光性樹脂組成物の解像性の適正露光範囲が広い、すなわち、露光ラチチュードが広い感光性樹脂組成物が求められている。しかしながら、上記特許文献１および特許文献２に記載の感光性樹脂組成物は、いずれも、露光ラチチュードが狭い。

本発明はかかる課題を解決することを目的としたものであって、露光ラチチュードが広い感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。特に、露光

ラチチュードが広い感光性樹脂組成物を提供するための前駆体組成物に関する。さらに、前駆体組成物の製造方法、硬化膜、硬化膜の製造方法および半導体デバイスにも関する。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題のもと、発明者が検討を行った結果、感光性樹脂組成物に、複素環含有ポリマー前駆体であって、分散度が高いものを採用することにより、露光ラチチュードを広くすることが可能であることを見出し、上記課題を解決するに至った。具体的には、下記＜１＞により、好ましくは＜２＞～＜１９＞により、上記課題は解決された。

＜１＞複素環含有ポリマー前駆体の少なくとも一種を含み、

上記複素環含有ポリマー前駆体は、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体から選択され、

上記複素環含有ポリマー前駆体の重量平均分子量／数平均分子量である分散度が２．５以上である、前駆体組成物。

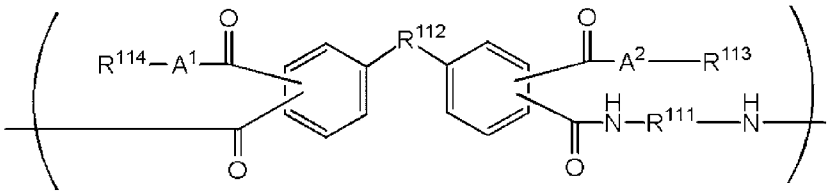
＜２＞上記複素環含有ポリマー前駆体が重合性不飽和基を有する、＜１＞に記載の前駆体組成物。

＜３＞上記分散度が２．８以上である、＜１＞または＜２＞に記載の前駆体組成物。

＜４＞上記複素環含有ポリマー前駆体として、重量平均分子量および構成する繰り返し単位の少なくとも１種が互いに異なる複素環含有ポリマー前駆体を、２種以上を含む、＜１＞～＜３＞のいずれかに記載の前駆体組成物。

＜５＞上記複素環含有ポリマー前駆体の少なくとも１種が、一般式（１－１）で表される繰り返し単位を有する前駆体である、＜１＞～＜４＞のいずれかに記載の前駆体組成物；

[化2]



(1-1)

一般式（１－１）中、Ａ^{1}およびＡ^{2}は、それぞれ独立に酸素原子またはＮＨを表し、Ｒ^{111}は、２価の有機基を表し、Ｒ^{112}は、単結合または２価の基を表し、Ｒ^{113}およびＲ^{114}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表す。

＜６＞上記Ａ^{1}およびＡ^{2}の少なくとも一方が、酸素原子である、＜５＞に記載の前駆体組成物。

＜７＞上記Ｒ^{112}は、単結合、または、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の炭化水素基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－ＳＯ$_{2}$－および－ＮＨＣＯ－ならびにこれらの組み合わせから選択される基である、＜５＞または＜６＞に記載の前駆体組成物。

＜８＞＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の前駆体組成物と光ラジカル重合開始剤とを含む、感光性樹脂組成物。

＜９＞＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の前駆体組成物と光酸発生剤とを含む、感光性樹脂組成物。

＜１０＞さらに、硬化性化合物を含む、＜８＞または＜９＞に記載の感光性樹脂組成物。

＜１１＞上記硬化性化合物が、エチレン性不飽和結合を有する化合物を含む、＜１０＞に記載の感光性樹脂組成物。

＜１２＞上記硬化性化合物が、エチレン性不飽和基を２個以上含む化合物である、＜１０＞に記載の感光性樹脂組成物。

＜１３＞再配線層用層間絶縁膜形成用である、＜８＞～＜１２＞のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

＜１４＞＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の前駆体組成物の製造方法であって、

複素環含有ポリマー前駆体であって、重量平均分子量が互いに異なる複素環含有ポリマー前駆体を、２種以上を用いることを含み、

上記複素環含有ポリマー前駆体は、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体から選択される、前駆体組成物の製造方法。

＜１５＞＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の前駆体組成物、または、＜８＞～＜１３＞のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる、硬化膜。

＜１６＞再配線層用層間絶縁膜である、＜１５＞に記載の硬化膜。

＜１７＞＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の前駆体組成物、または、＜８＞～＜１３＞のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を用いることを含む、硬化膜の製造方法。

＜１８＞前駆体組成物または感光性樹脂組成物を基板に適用する工程と、基板に適用された前駆体組成物または感光性樹脂組成物を硬化する工程とを有する、＜１７＞に記載の硬化膜の製造方法。

＜１９＞＜１５＞または＜１６＞に記載の硬化膜、あるいは、＜１７＞または＜１８＞に記載の製造方法で製造された硬化膜を有する、半導体デバイス。

発明の効果

[0008] 本発明により、露光ラチチュードが広い感光性樹脂組成物、かかる感光性樹脂組成物を提供するための前駆体組成物、前駆体組成物の製造方法、硬化膜、硬化膜の製造方法、および半導体デバイスを提供可能になった。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]半導体デバイスの一実施形態の構成を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に記載する本発明における構成要素の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

本明細書における基（原子団）の表記に於いて、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本明細書において、「活性光線」とは、例えば、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、電子線等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線または放射線を意味する。本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、Ｘ線、ＥＵＶ光などを用いた露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線を用いた描画も露光に含める。

本明細書において、「～」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下限値および上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、「アクリレート」および「メタクリレート」の双方、または、いずれかを表し、「（メタ）アリル」は、「アリル」および「メタリル」の双方、または、いずれかを表し、「（メタ）アクリル」は、「アクリル」および「メタクリル」の双方、または、いずれかを表し、「（メタ）アクリロイル」は、「アクリロイル」および「メタクリロイル」の双方、または、いずれかを表す。

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

本明細書において、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の質量百分率である。また、固形分濃度は、特に述べない限り２５℃における濃度をいう。

本明細書において、重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ）は、特に述べない限り、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定でのポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ）は、例えば、ＨＬＣ－８２２０（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてガードカラムＨＺ－Ｌ、ＴＳＫｇｅｌ Ｓｕｐｅｒ ＨＺＭ－Ｍ、ＴＳＫｇｅｌ Ｓｕｐｅｒ ＨＺ４０００、ＴＳＫｇｅｌ Ｓｕｐｅｒ ＨＺ３０００、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

。溶離液は特に述べない限り、ＴＨＦ(テトラヒドロフラン)を用いて測定したものとする。また、検出は特に述べない限り、紫外線（ＵＶ）２５４ｎｍ検出器を使用したものとする。

[0011] 前駆体組成物

本発明の前駆体組成物は、複素環含有ポリマー前駆体の少なくとも一種を含み、複素環含有ポリマー前駆体は、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体から選択され、複素環含有ポリマー前駆体の重量平均分子量／数平均分子量である分散度が２．５以上であることを特徴とする。

このような前駆体組成物を感光性樹脂組成物に用いることにより、感光性樹脂組成物の露光ラチチュードを広くすることが可能になる。感光性樹脂組成物は、ネガ型またはポジ型の現像が行われるが、複素環含有ポリマーの分散度が狭く、重量平均分子量が小さいと、現像液などに含まれる溶剤に溶けやすく、得られる硬化膜の膜減りが大きくなる。一方、複素環含有ポリマーの分散度が狭く、重量平均分子量が大きいと、溶剤に溶けにくく、現像不良を引き起こす。

ここで、通常の方法で作製した複素環含有ポリマー前駆体の分散度は、２．０以上２．５未満である。複素環含有ポリマー前駆体の分散度を、上記範囲よりも高くしようとすると、原材料を一気に混ぜる、原材料を高温で反応させる等、急激に反応させることが必要となる。しかしながら、このような方法は、当然のことながら、従来は全く検討されていないものであった。

また、単に、硬化膜の解像度を向上させるには、分散度は１．０が好ましいことは、公知である。しかしながら、本発明では、あえて、分散度を２．５以上と、大きくすることによって、露光ラチチュードの範囲を広げられることを見出した点に、高い技術的意義がある。

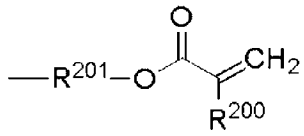
[0012] 前駆体組成物の重量平均分子量（Ｍｗ）は、用途に応じて適宜定めることができるが、例えば、好ましくは１８０００～３５０００であり、より好ましくは２００００～３００００であり、さらに好ましくは２３０００～２８０００である。また、数平均分子量（Ｍｎ）は、好ましくは７２００～１４

０００であり、より好ましくは８０００～１２０００であり、さらに好ましくは９２００～１１２００である。

[0013] 複素環含有ポリマー前駆体は重合性不飽和基を有することが好ましい。このように重合性不飽和基（特に、光ラジカル重合性基）を有することにより、ネガ型感光性樹脂組成物として用いるときに、より効果的である。しかしながら、本発明の前駆体組成物をネガ型感光性樹脂組成物以外の用途に用いる場合や、ネガ型感光性樹脂組成物として用いる場合でも、他の重合性化合物（特に、光ラジカル重合性化合物）を配合する場合には、重合性不飽和基は必須ではない。

重合性不飽和基としては、エポキシ基、オキセタニル基、エチレン性不飽和結合を有する基、ブロックイソシアネート基、アルコキシメチル基、メチロール基、アミノ基などが挙げられる。なかでも、感度が良好であるという理由からエチレン性不飽和結合を有する基が好ましい。エチレン性不飽和結合を有する基としては、ビニル基、（メタ）アリル基、下記式（ＩＩＩ）で表される基などが挙げられる。

[0014] [化3]



(III)

[0015] 式（ＩＩＩ）において、R^{200}は、水素原子またはメチル基を表し、メチル基がより好ましい。

式（ＩＩＩ）において、R^{201}は、炭素数２～１２のアルキレン基、－CH_2ＣＨ（ＯＨ）CH_2－、または炭素数４－３０のポリオキシアルキレン基を表す。

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

ーが好ましい。

特に好ましくは、R^{200}がメチルで、R^{201}がエチレンである。

[0016] 上記複素環含有ポリマー前駆体の分散度は、２．５以上であり、２．７以上が好ましく、２．８以上であることがより好ましい。複素環含有ポリマー前駆体の分散度の上限値は特に定めるものではないが、例えば、４．５以下が好ましく、４．０以下がより好ましく、３．８以下がさらに好ましく、３．２以下が一層好ましく、３．１以下がより一層好ましく、３．０以下がさらに一層好ましく、２．９５以下が特に好ましい。なお、本発明の前駆体組成物が複素環含有ポリマー前駆体を２種以上含む場合、複素環含有ポリマー前駆体の分散度の値は、前駆体組成物に含まれる２種以上の複素環含有ポリマー前駆体の混合物での値である。

分散度は、後述する実施例で記載する方法に従って測定した重量平均分子量（以下、「Ｍｗ」ということがある）および数平均分子量（以下、「Ｍｎ」ということがある）の値より算出した値とする。但し、実施例で採用する測定機器等が廃版等の理由により入手困難な場合、他の同等の性能を有する測定機器等を用いることができる。以下、他の測定方法についても、同様に考える。

[0017] 本発明の前駆体組成物は、複素環含有ポリマー前駆体として、重量平均分子量および構成する繰り返し単位の少なくとも１種が互いに異なる複素環含有ポリマー前駆体を、２種以上（好ましくは２種または３種）を含む態様とすることもできる。このような態様とすることにより、容易に分散度を調整することが可能となる。

[0018] ＜複素環含有ポリマー前駆体＞

本発明の前駆体組成物は、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体から選択される複素環含有ポリマー前駆体の少なくとも１種を含む。本発明の前駆体組成物は、複素環含有ポリマー前駆体を２種以上含む場合、ポリイミド前駆体またはポリベンゾオキサゾール前駆体のみを２種以上含んでいてもよいし、ポリイミド前駆体１種以上と、ポリベンゾオキサゾール

前駆体１種以上とを含んでいてもよい。本発明では、ポリイミド前駆体またはポリベンゾオキサゾール前駆体のみを１種または２種以上含む態様が好ましい。

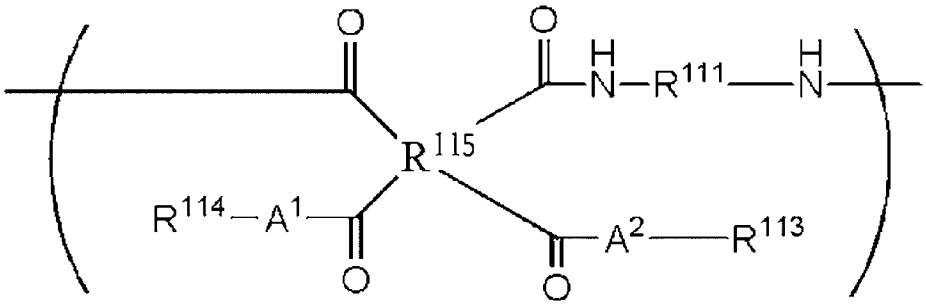
本発明における複素環含有ポリマー前駆体は、ポリイミド前駆体が好ましい。

以下、ポリイミド前駆体またはポリベンゾオキサゾール前駆体の好ましい範囲について、説明する。

[0019] ＜＜ポリイミド前駆体＞＞

本発明で用いるポリイミド前駆体は、ポリイミド化可能である限り、その構造等を特に定めるものではなく、ポリアミドイミド前駆体も含む趣旨である。本発明で用いるポリイミド前駆体は、下記一般式（２）で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。

[0020] [化4]



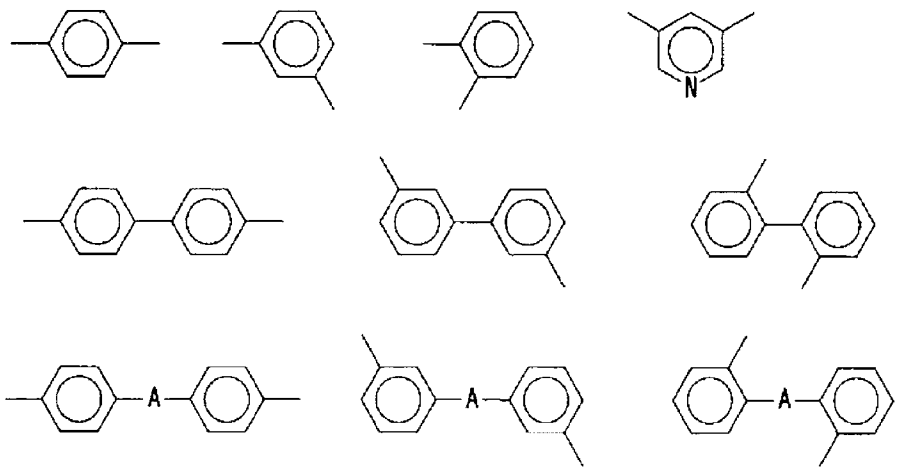
一般式（２）中、A^1およびA^2は、それぞれ独立に酸素原子またはＮＨを表し、R^{111}は、２価の有機基を表し、R^{115}は、４価の有機基を表し、R^{113}およびR^{114}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表す。

[0021] A^1およびA^2は、それぞれ独立に酸素原子またはＮＨを表し、酸素原子が好ましい。

[0022] R^{111}は、２価の有機基を表す。２価の有機基としては、直鎖または分岐の脂肪族基、環状の脂肪族基およびアリール基を含む基が例示され、炭素数２～２０の直鎖または分岐の脂肪族基、炭素数６～２０の環状の脂肪族基、炭素数６～２０のアリール基、または、これらの組み合わせからなる基が好まし

く、炭素数２～６０のアリール基からなる基がより好ましい。アリール基の例としては、下記が挙げられる。

[0023] [化5]



式中、Ａは、単結合、または、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の炭化水素基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－および－ＮＨＣＯ－ならびにこれらの組み合わせから選択される基であることが好ましく、単結合、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～３のアルキレン基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－SO_2－から選択される基であることがより好ましく、－CH_2－、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2－、－Ｃ（CF_3）$_2$－、－Ｃ（CH_3）$_2$－から選択される２価の基であることがさらに好ましい。

[0024] R^{111}は、より具体的には、ジアミンのアミノ基の除去後に残存するジアミン残基が挙げられる。ジアミンとしては、直鎖または分岐の脂肪族、環状の脂肪族または芳香族ジアミンなどが挙げられる。

具体的には、以下のジアミンのアミノ基の除去後に残存するジアミン残基などが挙げられる。

１，２－ジアミノエタン、１，２－ジアミノプロパン、１，３－ジアミノプロパン、１，４－ジアミノブタンおよび１，６－ジアミノヘキサン；１，２－または１，３－ジアミノシクロペンタン、１，２－、１，３－または１，４－ジアミノシクロヘキサン、１，２－、１，３－または１，４－ビス（

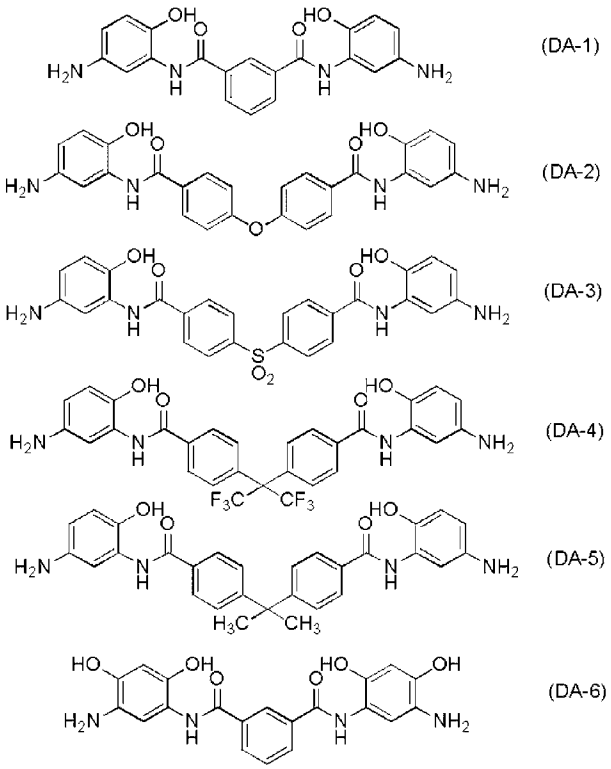
アミノメチル）シクロヘキサン、ビス（４－アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（３－アミノシクロヘキシル）メタン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメチルシクロヘキシルメタンおよびイソホロンジアミン；ｍ－およびｐ－フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、４，４’－および３，３’－ジアミノビフェニル、４，４’－および３，３’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－および３，３’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－および３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－および３，３’－ジアミノジフェニルスルフィド、４，４’－および３，３’－ジアミノベンゾフェノン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、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、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、３，３’－ジエチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノオクタ

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

４，４’－ビス（４－アミノ－２－トリフルオロメチルフェノキシ）ジフェニルスルホン、４，４’－ビス（３－アミノ－５－トリフルオロメチルフェノキシ）ジフェニルスルホン、２，２－ビス［４－（４－アミノ－３－トリフルオロメチルフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジメトキシ－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デンおよび４，４’’’－ジアミノクアテルフェニルから選ばれる少なくとも１種のジアミン。

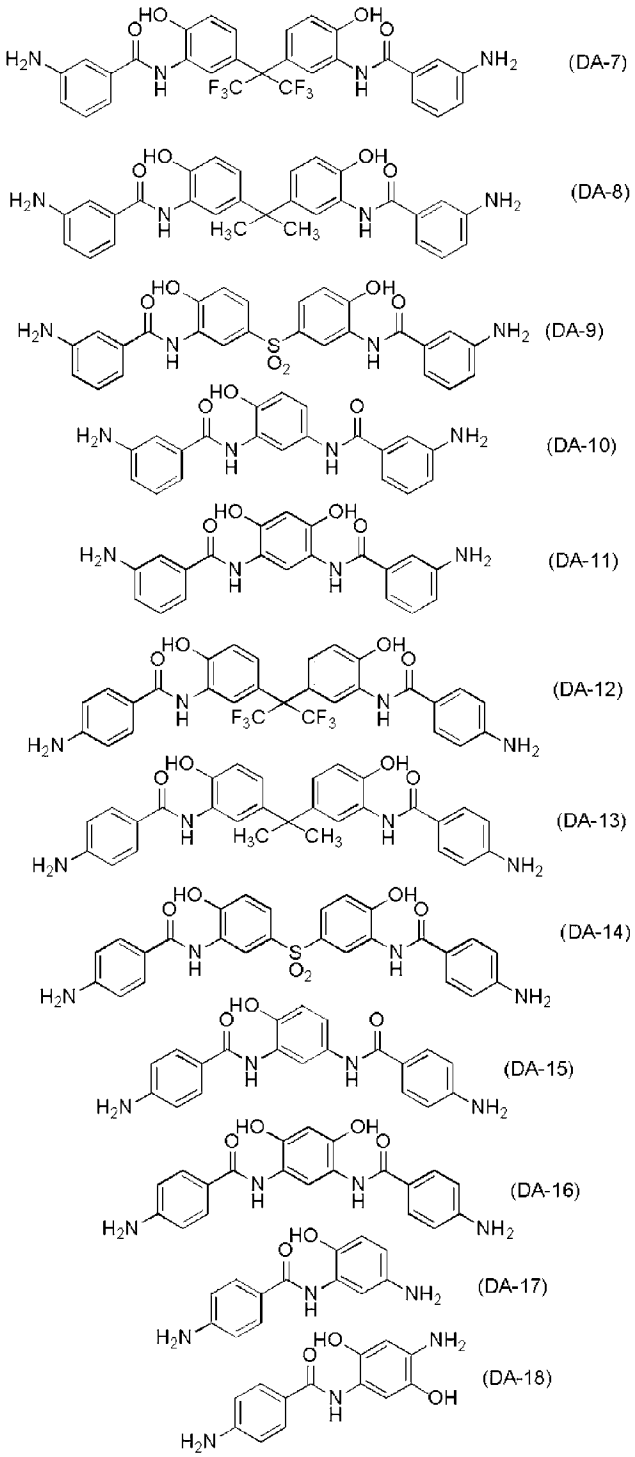
[0025] また、下記に示すジアミン（ＤＡ－１）～（ＤＡ－１８）のアミノ基の除去後に残存するジアミン残基もＲ[111]の例として挙げられる。

[0026] [化6]



[0027]

[化7]

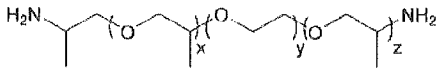


[0028] また、少なくとも２つ以上のアルキレングリコール単位を主鎖にもつジアミンのアミノ基の除去後に残存するジアミン残基もR[111]の例として挙げられる。好ましくは、エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖のいずれかまたは両方を一分子中にあわせて２つ以上含むジアミン残基であり、より好

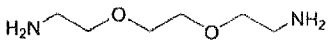
ましくは芳香環を含まないジアミン残基である。例としては、ジェファーミン（登録商標）ＫＨ－５１１、ＥＤ－６００、ＥＤ－９００、ＥＤ－２００３、ＥＤＲ－１４８、ＥＤＲ－１７６、Ｄ－２００、Ｄ－４００、Ｄ－２０００、Ｄ－４０００（以上商品名、ＨＵＮＴＳＭＡＮ（株）製）、１－（２－（２－（２－アミノプロポキシ）エトキシ）プロポキシ）プロパン－２－アミン、１－（１－（１－（２－アミノプロポキシ）プロパン－２－イル）オキシ）プロパン－２－アミンなどが挙げられるが、これに限定されない。

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

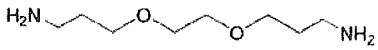
[0029] [化8]



KH－511(y＝2．0、x+z＝1．2)
ED－600 (y＝9．0、x+z＝3．6)
ED－900 (y＝12．5、x+z＝6．0)
ED－2003(y＝39．0、 x+z＝6．0)



EDR-148

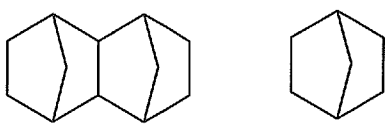


EDR-176

[0030] 上記において、ｘ、ｙ、ｚは平均値である。

[0031] Ｒ[115]は、４価の有機基を表す。４価の有機基としては、環状構造を含む基が挙げられる。環状構造としては、脂肪族環、芳香環などが挙げられ、芳香環が好ましい。脂肪族環は、単環の脂肪族環であってもよく、縮合環であってもよい。また脂肪族環は、架橋構造を有していてもよい。架橋構造を有する脂肪族環としては、例えば下記の脂肪族環が挙げられる。

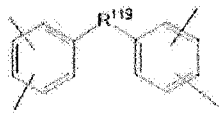
[化9]



[0032] Ｒ[115]が表す４価の有機基は、芳香環を含む４価の有機基が好ましく、下記一般式（５）または一般式（６）で表される基がより好ましい。

一般式（５）

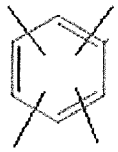
[化10]



一般式（５）中、R^{119}は、単結合、または、２価の基を表す。２価の基は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の炭化水素基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－SO_2－および－ＮＨＣＯ－ならびにこれらの組み合わせから選択される基であることが好ましい。R^{119}は、単結合、または、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～３のアルキレン基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－および－SO_2－から選択される２価の基であることがより好ましく、単結合、または、－CH_2－、－Ｃ（CF_3）$_2$－、－Ｃ（CH_3）$_2$－、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－および－SO_2－からなる群から選択される２価の基がさらに好ましい。

[0033] 一般式（６）

[化11]



[0034] R^{115}は、具体的には、テトラカルボン酸二無水物から無水物基の除去後に残存するテトラカルボン酸残基などが挙げられる。

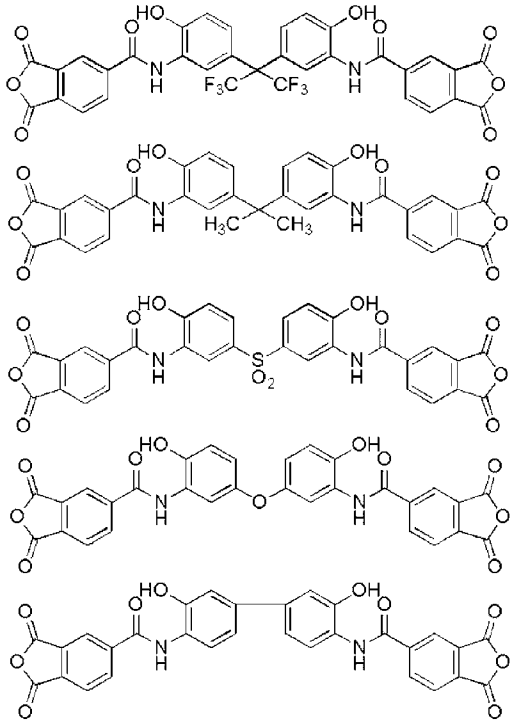
具体的には、以下のテトラカルボン酸二無水物から無水物基の除去後に残存しているテトラカルボン酸残基などが挙げられる。

ピロメリト酸二無水物（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、および、これらの炭素数１～６のアルキルならびに炭素数１～６のアルコキシ誘導体から選ばれる少なくとも１種のテトラカルボン酸二無水物。

[0035] また、下記に示すテトラカルボン酸二無水物（ＤＡＡ－１）～（ＤＡＡ－５）から無水物基の除去後に残存しているテトラカルボン酸残基もＲ[115]の例として挙げられる。

[化12]



[0036] アルカリ現像液への溶解度の観点からは、R^{111}とR^{115}の少なくとも一方にＯＨ基を有することが好ましい。より具体的には、R^{111}として、２，２－ビス（３－ヒドロキシ－４－アミノフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－ヒドロキシ－４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、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、上記の（ＤＡ－１）～（ＤＡ－１８）が好ましい例として挙げられ、R^{115}として、上記の（ＤＡＡ－１）～（ＤＡＡ－５）が好ましい例として挙げられる。

[0037] R^{113}およびR^{114}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表す。

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

[0038] 水性現像液への溶解度の観点からは、R^{113}およびR^{114}は、水素原子または１価の有機基が好ましい。１価の有機基としては、アリール基の炭素原子に結

合している１、２または３つの、好ましくは１つの酸性基を有する、アリール基およびアラルキル基などが挙げられる。具体的には、酸性基を有する炭素数６～２０のアリール基、酸性基を有する炭素数７～２５のアラルキル基が挙げられる。より具体的には、酸性基を有するフェニル基および酸性基を有するベンジル基が挙げられる。酸性基は、ＯＨ基が好ましい。

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

[0039] 有機溶剤への溶解度の観点からは、R^{113}およびR^{114}は、１価の有機基であることが好ましい。１価の有機基としては、直鎖または分岐のアルキル基、環状アルキル基、アリール基を含むことが好ましく、アリール基で置換されたアルキル基がより好ましい。

アルキル基の炭素数は１～３０が好ましい。アルキル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよい。直鎖または分岐のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクダデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、１－エチルペンチル基、および２－エチルヘキシル基が挙げられる。環状のアルキル基は、単環の環状のアルキル基であってもよく、多環の環状のアルキル基であってもよい。単環の環状のアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、」およびシクロオクチル基が挙げられる。多環の環状のアルキル基としては、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基、カンフェニル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、カンホロイル基、ジシクロヘキシル基、およびピネニル基が挙げられる。中でも、高感度化との両立の観点から、シクロヘキシル基が最も好ましい。また、アリール基で置換されたアルキル基としては、後述するアリール基で置換された直鎖アルキル基が好ましい。

アリール基としては、具体的には、置換または無置換のベンゼン環、ナフタレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、インデセン環、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、フルオレン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環またはフェナジン環である。ベンゼン環が最も好ましい。

[0040] 一般式（２）において、R^{113}およびR^{114}の少なくとも一方は、重合性不飽和基を有することが好ましい。これによれば、感度および解像性がより良好なネガ型感光性樹脂を得ることができる。重合性不飽和基の例としては、上述の複素環含有ポリマー前駆体が有していてもよい、重合性不飽和基で述べた記載と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0041] 一般式（２）の繰り返し単位が重合性基を含む場合、R^{113}およびR^{114}が重合性不飽和基である割合は、重合性基：重合性基非含有のモル比が、好ましくは１００：０～５：９５であり、より好ましくは１００：０～２０：８０であり、さらに好ましくは１００：０～５０：５０である。

[0042] 一般式（２）において、A^2が酸素原子であってR^{113}が水素原子である場合、および／または、A^1が酸素原子であってR^{114}が水素原子である場合、ポリイミド前駆体は、エチレン性不飽和結合を有する３級アミン化合物と対塩を形成していてもよい。このようなエチレン性不飽和結合を有する３級アミン化合物の例としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルメタクリレートが挙げられる。

[0043] また、アルカリ現像の場合、解像性を向上させる点から、ポリイミド前駆体は、構造単位中にフッ素原子を有することが好ましい。フッ素原子により、アルカリ現像の際に膜の表面に撥水性が付与され、表面からのしみこみなどを抑えることができる。ポリイミド前駆体中のフッ素原子含有量は１０質量％以上が好ましく、また、アルカリ水溶液に対する溶解性の点から２０質量％以下が好ましい。

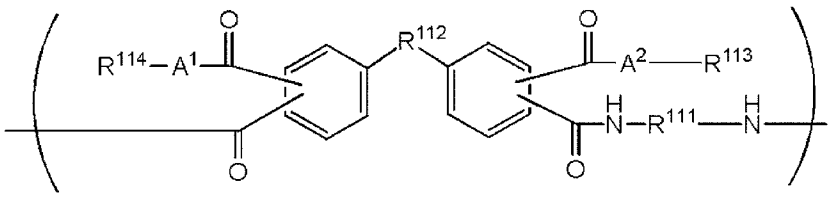
[0044] また、基板との密着性を向上させる目的で、シロキサン構造を有する脂肪族基を共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、ビス（ｐ－アミノフェニル）オクタメチルペンタシロキサンなどが挙げられる。

[0045] また、感光性樹脂組成物の保存安定性を向上させるため、ポリイミド前駆体は主鎖末端をモノアミン、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物などの末端封止剤で封止することが好ましい。これらのうち、モノアミンを用いることがより好ましい。モノアミンとしては、アニリン、２－エチニルアニリン、３－エチニルアニリン、４－エチニルアニリン、５－アミノ－８－ヒドロキシキノリン、１－ヒドロキシ－７－アミノナフタレン、１－ヒドロキシ－６－アミノナフタレン、１－ヒドロキシ－５－アミノナフタレン、１－ヒドロキシ－４－アミノナフタレン、２－ヒドロキシ－７－アミノナフタレン、２－ヒドロキシ－６－アミノナフタレン、２－ヒドロキシ－５－アミノナフタレン、１－カルボキシ－７－アミノナフタレン、１－カルボキシ－６－アミノナフタレン、１－カルボキシ－５－アミノナフタレン、２－カルボキシ－７－アミノナフタレン、２－カルボキシ－６－アミノナフタレン、２－カルボキシ－５－アミノナフタレン、２－アミノ安息香酸、３－アミノ安息香酸、４－アミノ安息香酸、４－アミノサリチル酸、５－アミノサリチル酸、６－アミノサリチル酸、２－アミノベンゼンスルホン酸、３－アミノベンゼンスルホン酸、４－アミノベンゼンスルホン酸、３－アミノ－４，６－ジヒドロキシピリミジン、２－アミノフェノール、３－アミノフェノール、４－アミノフェノール、２－アミノチオ

フェノール、３－アミノチオフェノール、４－アミノチオフェノールなどが挙げられる。これらを２種以上用いてもよく、複数の末端封止剤を反応させることにより、複数の異なる末端基を導入してもよい。

[0046] 一般式（２）で表される繰り返し単位は、一般式（１－１）で表される繰り返し単位であることが好ましい。すなわち、本発明で用いる複素環含有ポリマー前駆体の少なくとも１種が、一般式（１－１）で表される繰り返し単位を有する前駆体であることが好ましい。このような構造とすることにより、露光ラチチュードの幅をより広げることが可能になる。

[化13]



(1-1)

一般式（１－１）中、A^1およびA^2は、それぞれ独立に酸素原子またはＮＨを表し、R^{111}は、２価の有機基を表し、R^{112}は、単結合または２価の基を表し、R^{113}およびR^{114}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表す。

[0047] A^1、A^2、R^{111}、R^{113}およびR^{114}は、それぞれ独立に、一般式（２）におけるA^1、A^2、R^{111}、R^{113}およびR^{114}と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R^{112}は、一般式（５）におけるR^{112}と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0048] ポリイミド前駆体は、一般式（２）で表される繰り返し構造単位が１種であってもよいが、２種以上であってもよい。また、一般式（２）で表される繰り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、上記の一般式（２）の繰り返し単位のほかに、他の種類の繰り返し構造単位も含んでよいことはいうまでもない。

[0049] 本発明におけるポリイミド前駆体の一実施形態として、全繰り返し単位の

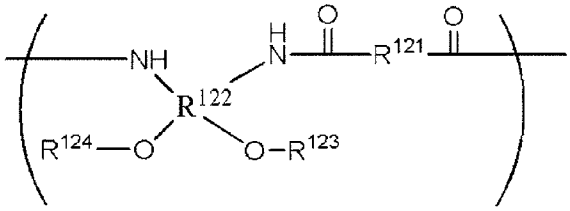
５０モル％以上、さらには７０モル％以上、特には９０モル％以上が一般式（２）で表される繰り返し単位であるポリイミド前駆体が例示される。

[0050] ポリイミド前駆体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、例えば、後述する感光性樹脂組成物に用いる場合、好ましくは１８０００～３００００であり、より好ましくは２００００～２７０００であり、さらに好ましくは２２０００～２５０００である。また、数平均分子量（Ｍｎ）は、好ましくは７２００～１４０００であり、より好ましくは８０００～１２０００であり、さらに好ましくは９２００～１１２００である。

[0051] ＜＜ポリベンゾオキサゾール前駆体＞＞

本発明で用いるポリベンゾオキサゾール前駆体は、ポリベンゾオキサゾール化可能な化合物であれば、その構造等、特に限定はないが、下記一般式（３）で表される化合物であることが好ましい。

[0052] [化14]



(3)

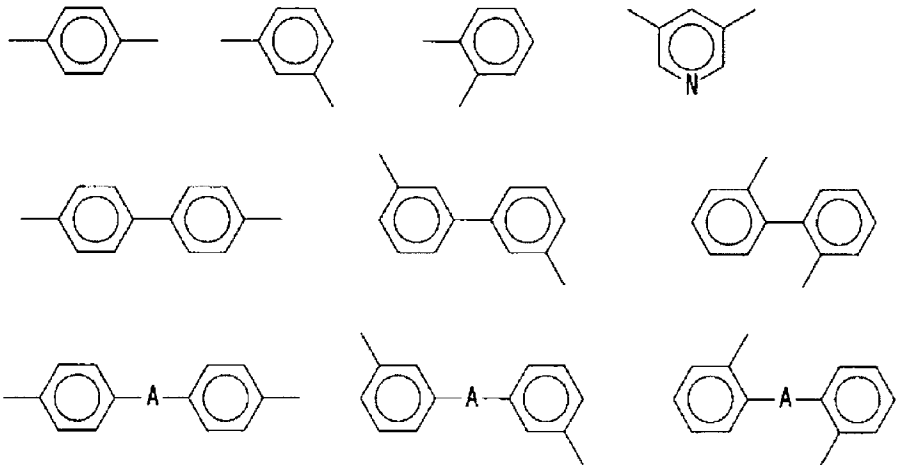
一般式（３）中、R^{121}は、２価の有機基を表し、R^{122}は、４価の有機基を表し、R^{123}およびR^{124}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表す。

[0053] R^{121}は、２価の有機基を表す。２価の有機基としては、脂肪族基またはアリール基が挙げられる。

２価のアリール基の例としては、下記が挙げられる。

[0054]

[化15]

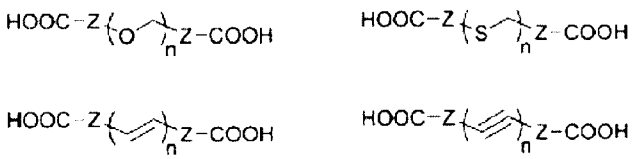


式中、Ａは－ＣＨ$_2$－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ$_2$－、－ＣＯ－、－ＮＨＣＯ－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、および、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－からなる群から選択される２価の基を表す。

[0055] ２価の脂肪族基としては、直鎖の脂肪族基であることが低温での環化を促進する点で好ましい。直鎖の脂肪族基の炭素数は、２～３０であることが好ましく、２～２５であることがより好ましく、５～２０であることがさらに好ましく、８～１５であることが特に好ましい。直鎖の脂肪族基を含むジカルボン酸類として、例えば、マロン酸、ジメチルマロン酸、エチルマロン酸、イソプロピルマロン酸、ジ－ｎ－ブチルマロン酸、スクシン酸、テトラフルオロスクシン酸、メチルスクシン酸、２，２－ジメチルスクシン酸、２，３－ジメチルスクシン酸、グルタル酸、ヘキサフルオログルタル酸、２－メチルグルタル酸、３－メチルグルタル酸、２，２－ジメチルグルタル酸、３，３－ジメチルグルタル酸、３－エチル－３－メチルグルタル酸、アジピン酸、オクタフルオロアジピン酸、３－メチルアジピン酸、ピメリン酸、２，２，６，６－テトラメチルピメリン酸、スベリン酸、ドデカフルオロスベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサデカフルオロセバシン酸、１，９－ノナン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、エイコサン二酸、ヘンエイコサン二酸、ドコサン二酸、トリ

コサン二酸、テトラコサン二酸、ペンタコサン二酸、ヘキサコサン二酸、ヘプタコサン二酸、オクタコサン二酸、ノナコサン二酸、トリアコンタン二酸、ヘントリアコンタン二酸、ドトリアコンタン二酸、ジグリコール酸、さらに下記一般式で表されるジカルボン酸等が挙げられる。

[0056] [化16]



（式中、Ｚは炭素数１～６の炭化水素基であり、ｎは１～６の整数である。）

[0057] Ｒ[122]は、４価の有機基を表す。４価の有機基としては、下記一般式（Ａ）で表されるビスアミノフェノール誘導体の残基であることが好ましい。

$Ar(NH_2)_2(OH)_2$ ・・・（Ａ）

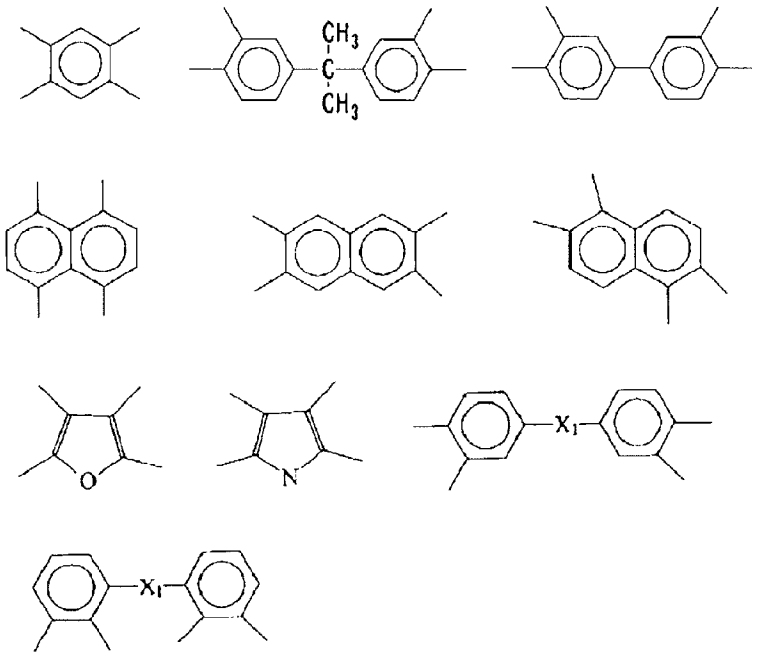
式中、Ａｒはアリール基である。

[0058] 上記一般式（Ａ）のビスアミノフェノール誘導体としては、例えば、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシビフェニル、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジヒドロキシビフェニル、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）メタン、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、２，２－ビス（４－アミノ－３－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（４－アミノ－３－ヒドロキシフェニル）メタン、２，２－ビス（４－アミノ－３－ヒドロキシフェニル）プロパン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジヒドロキシベンゾフェノン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、１，４－ジアミノ－２，５－ジヒドロキシベンゼン、

１，３－ジアミノ－２，４－ジヒドロキシベンゼン、１，３－ジアミノ－４，６－ジヒドロキシベンゼンなどが挙げられる。これらのビスアミノフェノールは単独で使用してもよく、２種以上を混合して使用してもよい。

[0059] 一般式（Ａ）で表されるビスアミノフェノール誘導体のうち、下記アリール基を有するビスアミノフェノール誘導体が好ましい。

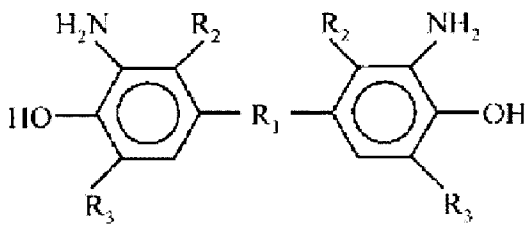
[0060] [化17]



式中、X_1は－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（CF_3）$_2$－、－CH_2－、－SO_2－、－ＮＨＣＯ－を表す。また、上記構造において、一般式（Ａ）の構造中に含まれる－ＯＨと－NH_2とは互いにオルト位（隣接位）に結合する。

[0061] ｉ線に対して高透明で、且つ低温で硬化可能なポリベンゾオキサゾール前駆体を得られる点から、上記一般式（Ａ）のビスアミノフェノール誘導体は、下記一般式（Ａ－ｓ）で示されるビスフェノールであることが好ましい。

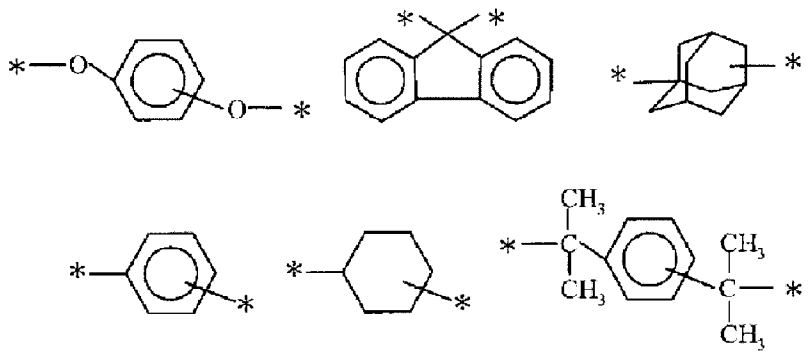
[0062] [化18]



（Ａ－ｓ）

式中、R_1はアルキレン、置換アルキレン、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2－、－ＣＯ－、－ＮＨＣＯ－、単結合、または下記式（Ａ－ｓｃ）の群から選ばれる有機基である。R_2はアルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、環状のアルキル基のいずれかであり、同一でも異なっても良い。R_3は水素原子、直鎖または分岐のアルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、環状のアルキル基のいずれかであり、同一でも異なっても良い。

[0063] [化19]



（Ａ－ｓｃ）

（式中、＊は上記式（Ａ－ｓ）で示されるビスアミノフェノール誘導体のアミノフェノー
ル基の芳香環に結合することを示す。）

[0064] 上記式（Ａ－ｓ）中、フェノール性水酸基のオルト位、すなわち、R_3にも置換基を有することが、アミド結合のカルボニル炭素と水酸基の距離をより接近させると考えられ、低温で硬化した際に高環化率になる効果が更に高まる点で、特に好ましい。

[0065] また、上記式（Ａ－ｓ）中、R_2がアルキル基であり、且つR_3がアルキル基であることが、ｉ線に対する高透明性と低温で硬化した際に高環化率であるという効果を維持しながら、アルカリ水溶液を現像液に用いる場合に十分な溶解性を持ち、バランスに優れるポリベンゾオキサゾール前駆体が得られる点で、特に好ましい。

[0066] また、上記式（Ａ－ｓ）中、R_1がアルキレンまたは置換アルキレンであることが、好ましい。R_1に係るアルキレンおよび置換アルキレンの具体的な例としては、－CH_2－、－ＣＨ（CH_3）－、－Ｃ（CH_3）$_2$－、－ＣＨ（Ｃ

H_2CH_3）－、－C（CH_3）（CH_2CH_3）－、－C（CH_2CH_3）（CH_2CH_3）－、－CH（$CH_2CH_2CH_3$）－、－C（CH_3）（$CH_2CH_2CH_3$）－、－CH（CH（CH_3）$_2$）－、－C（CH_3）（CH（CH_3）$_2$）－、－CH（$CH_2CH_2CH_2CH_3$）－、－C（CH_3）（$CH_2CH_2CH_2CH_3$）－、－CH（CH_2CH（CH_3）$_2$）－、－C（CH_3）（CH_2CH（CH_3）$_2$）－、－CH（$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$）－、－C（CH_3）（$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$）－、－CH（$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$）－、－C（CH_3）（$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$）－等が挙げられるが、その中でも－CH_2－、－CH（CH_3）－、－C（CH_3）$_2$－が、ｉ線に対する高透明性と低温で硬化した際の高環化率であるという効果を維持しながら、アルカリ水溶液だけでなく溶剤に対しても十分な溶解性を持つ、バランスに優れるポリベンゾオキサゾール前駆体を得ることができる点で、より好ましい。

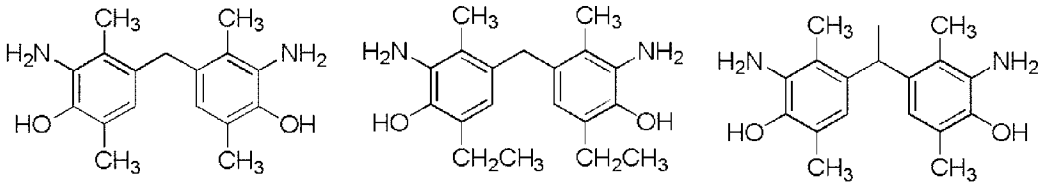
[0067] 上記式（Ａ－ｓ）で示されるビスアミノフェノール誘導体の製造方法としては、例えば、特開２０１３－２５６５０６号公報の段落番号００８５～００９４および実施例１（段落番号０１８９～０１９０）を参考にすることができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0068] 上記式（Ａ－ｓ）で示されるビスアミノフェノール誘導体の構造の具体例としては、特開２０１３－２５６５０６号公報の段落番号００７０～００８０に記載のものが挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。もちろん、これらに限定されるものではないことは言うまでもない。

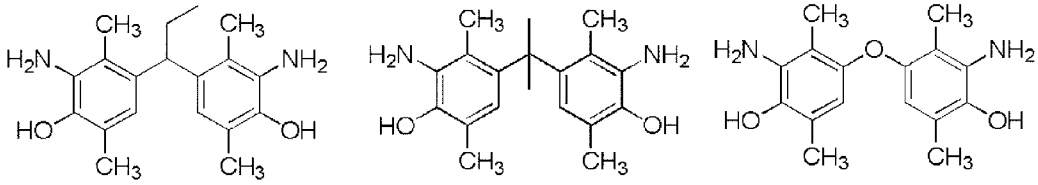
[0069] 中でも、下記に示すものが上記式（Ａ－ｓ）で示されるビスアミノフェノール誘導体として好ましい。

[0070]

[化20]



(A-s-1) (A-s-2) (A-s-3)



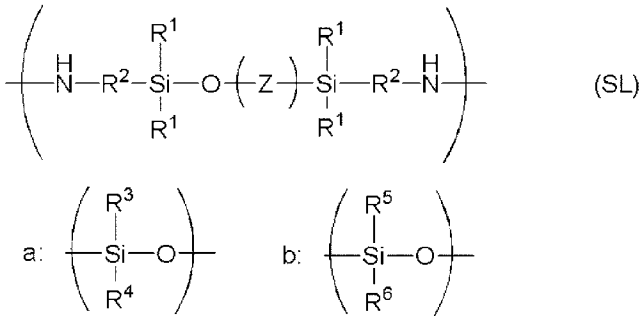
(A-s-4) (A-s-5) (A-s-6)

[0071] R^{123}およびR^{124}は、水素原子または１価の有機基を表し、感度および解像性がより良好なネガ型感光性樹脂を得ることができる点から、R^{123}およびR^{124}の少なくとも一方が、重合性不飽和基を表すことが好ましい。重合性不飽和基としては、上述した一般式（２）のR^{113}およびR^{114}で説明した態様と同一であり、好ましい範囲も同様である。

[0072] ポリベンゾオキサゾール前駆体は上記の一般式（３）の繰り返し単位のほかに、他の種類の繰り返し構造単位も含んでもよい。

閉環に伴う反りの発生を抑制できる点で、下記一般式（ＳＬ）で表されるジアミン残基を他の種類の繰り返し構造単位として含むことが好ましい。

[0073] [化21]



(SL)

式中、Ｚは、ａ構造とｂ構造とを有し、R^{1}は水素原子または炭素数１～１０の炭化水素基であり、R^{2}は炭素数１～１０の炭化水素基であり、R^{3}、R^{4}、R^{5}、R^{6}のうち少なくとも１つはアリール基で、残りは水素原子または炭

素数１～３０の有機基で、それぞれ同一でも異なっていてもよい。ａ構造およびｂ構造の重合は、ブロック重合でもランダム重合でもよい。Ｚ部分のモル％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。

[0074] 上記の式（ＳＬ）において、好ましいＺとしては、ｂ構造中のR^5およびR^6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ー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とを両立することができる。

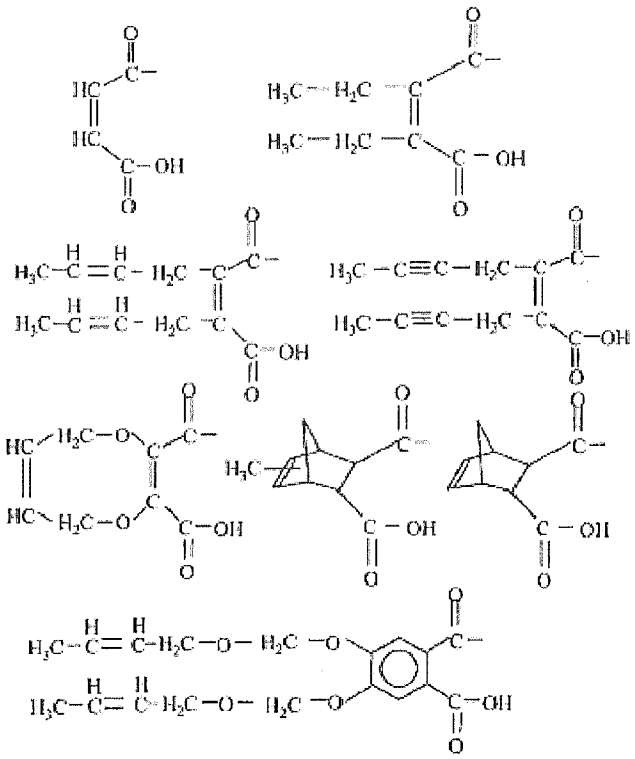
[0075] 他の種類の繰り返し構造単位として一般式（ＳＬ）で表されるジアミン残基を含む場合、アルカリ可溶性を向上させる点で、さらに、テトラカルボン酸二無水物から無水物基の除去後に残存するテトラカルボン酸残基を繰り返し構造単位として含むことが好ましい。このようなテトラカルボン酸残基の例としては、一般式（２）中のR^{115}の例が挙げられる。

[0076] また、前駆体組成物や感光性樹脂組成物の保存安定性を向上させるため、ポリベンゾオキサゾール前駆体の末端のアミノ基を、アルケニル基またはアルキニル基を少なくとも１個有する脂肪族基または環状の基を含む酸無水物を用いて、アミドにしてキャップすることが好ましい。

[0077] このような、アミノ基と反応した後のアルケニル基またはアルキニル基を少なくとも１個有する脂肪族基または環状の基を含む酸無水物に起因する基としては、すなわち、末端封止基は、例えば、下記で示される基を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、２種以上組み合わせて用いても良い。

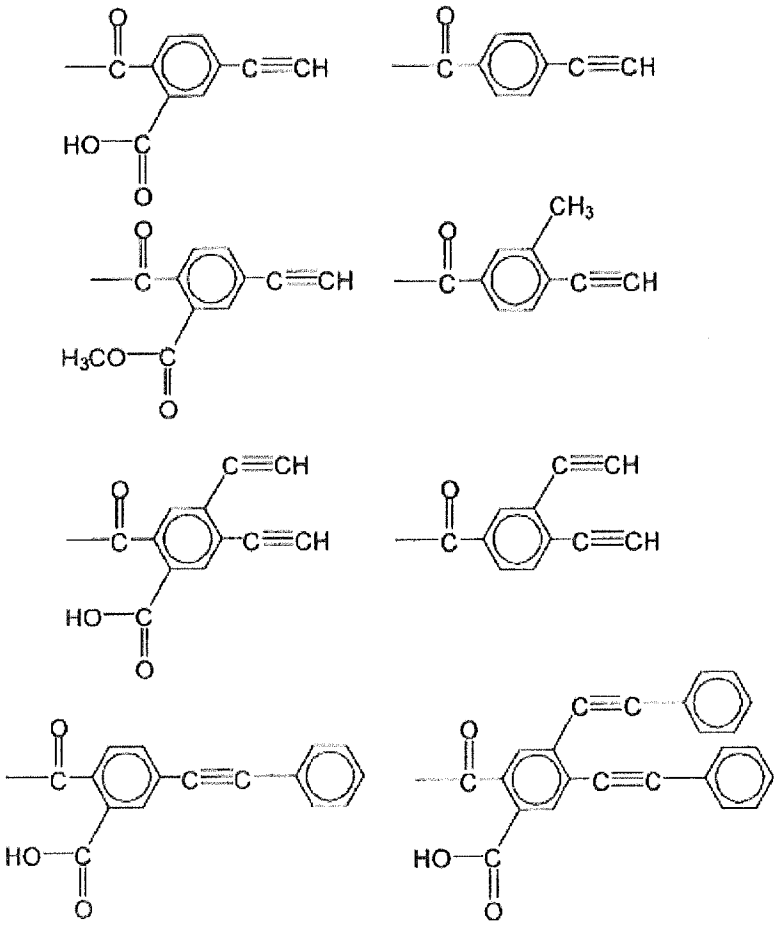
[0078]

[化22]



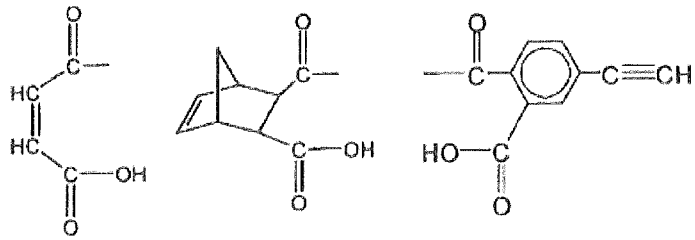
[0079]

[化23]



[0080] 特に下記で示される基が保存性向上できる点で好ましい。

[0081] [化24]



[0082] ポリベンゾオキサゾール前駆体は、例えば、一般式（Ａ）で表されるビスアミノフェノール誘導体と、Ｒ[121]を含むジカルボン酸並びに上記ジカルボン酸の、ジカルボン酸ジクロライドおよびジカルボン酸誘導体等から選ばれる化合物とを反応して得ることができる。

なお、ジカルボン酸の場合には反応収率等を高めるため、１－ヒドロキシ－１，２，３－ベンゾトリアゾール等を予め反応させた活性エステル型のジ

カルボン酸誘導体を用いてもよい。

[0083] ポリベンゾオキサゾール前駆体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、例えば、後述する感光性樹脂組成物に用いる場合、好ましくは１８０００～３００００であり、より好ましくは２００００～２９０００であり、さらに好ましくは２２０００～２８０００である。また、数平均分子量（Ｍｎ）は、好ましくは７２００～１４０００であり、より好ましくは８０００～１２０００であり、さらに好ましくは９２００～１１２００である。

[0084] ＜前駆体組成物の製造方法＞

本発明の前駆体組成物の製造方法としては、特に定めるものではないが、以下の態様が例示される。

（１）複素環含有ポリマー前駆体であって、互いに重量平均分子量が異なり、構成する繰り返し単位（すなわち、繰り返し単位を構成する原料モノマー）が同じである複素環含有ポリマー前駆体を、２種以上を用いて製造することができる。

このように重量平均分子量が異なる複素環含有ポリマー前駆体を２種以上ブレンドすることにより、所望の分散度を満たす前駆体組成物が得られる。また、このような前駆体組成物は、複素環含有ポリマー前駆体の構造が１種であるため、露光ラチチュードに特に優れた組成物が得られる。

本形態の一例として、Ｍｗが１００００～２００００の複素環含有ポリマー前駆体と、Ｍｗが２８０００～４２０００の複素環含有ポリマー前駆体を、質量比で、０．８～１．２：１．２～０．８でブレンドする形態が例示される。

尚、本態様において、複素環含有ポリマー前駆体であって、構成する繰り返し単位が同じである複素環含有ポリマー前駆体とは、本発明の前駆体組成物に含まれる複素環含有ポリマー前駆体が有する繰り返し単位を構成する原料モノマーが共通していることを言い、共重合体の場合には、原料モノマーの共重合比の異なる複素環含有ポリマー前駆体を含むことは言うまでもない。

[0085] （２）複素環含有ポリマー前駆体であって、互いに重量平均分子量および構成する繰り返し単位の少なくとも１種（すなわち、繰り返し単位を構成する原料モノマーの少なくとも１種）が異なる複素環含有ポリマー前駆体を、２種以上を用いて製造することができる。このような前駆体組成物は、分散度の調整が容易であるというメリットがある。

本形態の一例として、Ｍｗが１００００～２００００の複素環含有ポリマー前駆体と、Ｍｗが２８０００～４２０００の複素環含有ポリマー前駆体を、質量比で、０．８～１．２：１．２～０．８でブレンドする形態が例示される。

（３）複素環含有ポリマー前駆体の反応条件を工夫することによって、１種の複素環含有ポリマー前駆体を用いて、所望の分散度を有するように合成することができる。

具体的には、本発明の複素環含有ポリマー前駆体は、通常、ジアミン化合物とジカルボン酸またはジアミン化合物とジカルボン酸ハロゲン化物の重縮合反応により合成されるが、両原料の反応を不均一にさせる条件、具体的には、例えば反応温度を高くする、混合時間を早くする等の反応制御により所望の分散度の前駆体を合成可能である。

[0086] ＜用途＞

本発明の前駆体組成物の用途は特に定めるものではなく、ポリイミドやポリベンゾオキサゾールを用いる各種用途に広く採用できる。

本発明では特に、ポジ型またはネガ型の感光性樹脂組成物に配合して好ましく用いられ、ネガ型の感光性樹脂組成物に配合してより好ましく用いられる。

また、ポリイミドやポリベンゾオキサゾールは熱に強いため、本発明の前駆体組成物を硬化してなる硬化膜は、液晶ディスプレイ、電子ペーパーなどの表示装置用の透明プラスチック基板、自動車部品、耐熱塗料、コーティング剤、フィルム用途としても好適に利用できる。

[0087] 感光性樹脂組成物

次に、本発明の感光性樹脂組成物について説明する。

本発明の感光性樹脂組成物の第一の実施形態は、本発明の前駆体組成物と光ラジカル重合開始剤とを含む。このような感光性樹脂組成物は、ネガ型感光性樹脂組成物として好ましく用いられる。ネガ型感光性樹脂組成物として用いられる場合、本発明の前駆体組成物に含まれる複素環含有ポリマー前駆体が重合性不飽和基を有するか、硬化性化合物を含むことが好ましい。感光性樹脂組成物がネガ型感光性樹脂組成物である場合、硬化性化合物としては、エチレン性不飽和結合を有する化合物を含むことが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物の第二の実施形態は、本発明の前駆体組成物と光酸発生剤とを含む。このような感光性樹脂組成物は、ポジ型感光性樹脂組成物として好ましく用いられる。ポジ型感光性樹脂組成物として用いられる場合、硬化性組成物を含むことが好ましい。感光性樹脂組成物が、ポジ型感光性樹脂組成物である場合、硬化性化合物としては、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基またはアシルオキシメチル基を有する化合物、エポキシ化合物、オキセタン化合物およびベンゾオキサジン化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物が好ましい。

さらに、ネガ型感光性樹脂組成物は、増感剤、重合禁止剤等を含んでいても良い。また、これら以外の成分も含んでいても良いことは言うまでもない。

一方、ポジ型感光性樹脂組成物は、フェノール性ＯＨ基を含む樹脂を含んでいてもよい。また、これら以外の成分も含んでいても良いことは言うまでもない。

これらの成分の詳細は後述する。

特に、ポジ型感光性樹脂組成物の場合、本発明の前駆体組成物がポリベンゾオキサゾール前駆体を含むことが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物は、また、閉環構造のポリイミドやポリベンゾオキサゾール等を含んでいてもよい。

[0088] 本発明の感光性樹脂組成物における、前駆体組成物中の複素環含有ポリマ

一前駆体の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対し２０～１００質量％が好ましく、５０～９９質量％がより好ましく、７０～９８質量％がさらに好ましく、８０～９５質量％が特に好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物に含まれる複素環含有ポリマー前駆体の分散度は、上記本発明の前駆体組成物の分散度と同義であり、好ましい範囲も同様である。

以下、本発明の感光性樹脂組成物が含みうる成分について説明する。本発明はこれら以外の成分を含んでいてもよく、また、これらの成分を必須とするわけではないことは言うまでもない。

[0089] ＜フェノール性ＯＨ基を含む樹脂＞

本発明の感光性樹脂組成物が、アルカリ現像性のポジ型である場合、フェノール性ＯＨ基を含む樹脂を含むことが、アルカリ現像液への溶解性を調整し、良好な感度が得られる点で好ましい。

フェノール性ＯＨ基を含む樹脂としては、ノボラック樹脂、およびポリヒドロキシスチレン樹脂が好ましい例として挙げられる。

[0090] ＜＜ノボラック樹脂＞＞

ノボラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類とを公知の方法で重縮合することによって得られる。ノボラック樹脂は２種以上組み合わせてもよい。

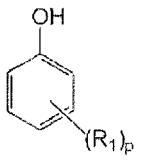
上記フェノール類の好ましい例としては、フェノール、ｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、２，３－キシレノール、２，５－キシレノール、３，４－キシレノール、３，５－キシレノール、２，３，５－トリメチルフェノール、３，４，５－トリメチルフェノール等を挙げることができる。特に、フェノール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、２，３－キシレノール、２，５－キシレノール、３，４－キシレノール、３，５－キシレノールおよび２，３，５－トリメチルフェノールが好ましい。これらのフェノール類を２種以上組み合わせて用いてもよい。アルカリ現像液に対する溶解性の観点から、ｍ－クレゾールが好ましい。また、ｍ－クレゾールとｐ－

クレゾールとの組み合わせも好ましい。すなわち、ノボラック樹脂として、ｍ－クレゾール残基、または、ｍ－クレゾール残基とｐ－クレゾール残基とを含むクレゾールノボラック樹脂を含むことが好ましい。このとき、クレゾールノボラック樹脂中のｍ－クレゾール残基とｐ－クレゾール残基とのモル比（ｍ－クレゾール残基／ｐ－クレゾール残基、ｍ／ｐ）は１．８以上が好ましい。この範囲であればアルカリ現像液への適度な溶解性を示し、良好な感度が得られる。より好ましくは４以上である。

また、上記アルデヒド類の好ましい例としては、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒド等を挙げることができる。これらのアルデヒド類を２種以上用いてもよい。

[0091] また、フェノール類として下記一般式（Ｐｈｅ）で表される化合物、アルデヒド類として下記一般式（Ａｌｄ）で表される化合物を使用して酸性触媒で重縮合して得られる全芳香族型ノボラック樹脂は、本発明の感光性樹脂組成物の硬化膜に高い耐熱性を付与できる点で好ましい。

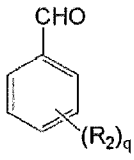
[0092] [化25]



（Ｐｈｅ）

式中Ｒ$_1$は炭素数１以上２０以下のアルキル基およびアルコキシ基から選ばれる有機基を示し、ｐは１以上３以下の整数であり、好ましくは２以上３以下の整数である。

[0093] [化26]



（Ａｌｄ）

式中Ｒ$_2$は水素、炭素数１以上２０以下のアルキル基、アルコキシ基およびヒドロキシル基から選ばれる有機基を示し、ｑは０以上３以下の整数である

。

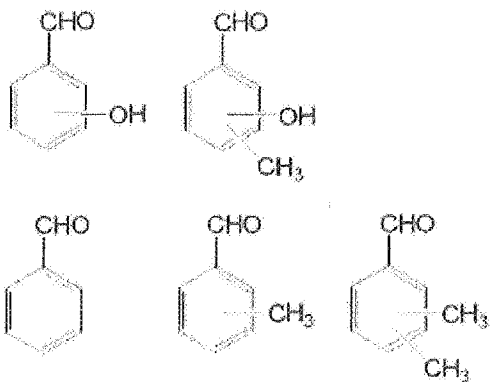
[0094] 上記一般式（Ｐｈｅ）で表されるフェノール化合物としては、置換基の数が１以上３以下、好ましくは２以上３以下のフェノール化合物を用いるものであり、上記置換基として、炭素数が１以上２０以下のアルキル基およびアルコキシ基から選ばれる基である。なお、上記炭素数が１以上２０以下のアルキル基およびアルコキシ基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。このようなフェノール化合物として好ましくは、例えばｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、２，３－ジメチルフェノール、２，４－ジメチルフェノール、２，５－ジメチルフェノール、３，４－ジメチルフェノール、３，５－ジメチルフェノール、２－メチル－３－エチル－フェノール、２－メチル－３－メトキシフェノール、２，３，４－トリメチルフェノール、２，３，５－トリメチルフェノール、２，３，６－トリメチルフェノール等を使用することができる。これらの中でも特に限定されないが、２，３－ジメチルフェノール、２，４－ジメチルフェノール、２，５－ジメチルフェノール、３，４－ジメチルフェノール、３，５－ジメチルフェノール、２，６－ジメチルフェノールの中から選ばれるものが好ましい。更にこれらフェノール類は１種または２種以上を混合して用いることが可能である。

上記フェノール化合物に、置換基の数が１以上３以下、好ましくは２以上３以下のフェノール化合物を用いることで、分子内回転を抑制し、感光性樹脂組成物に必要な十分な耐熱性を持ったフェノール樹脂を得ることができる。

[0095] 上記一般式（ＡｌｄＩ）で表される芳香族アルデヒド化合物としては、無置換または、置換基の数が３以下の芳香族アルデヒド化合物を用いるものであり、上記置換基として、炭素数が１以上２０以下のアルキル基、アルコキシ基およびヒドロキシル基から選ばれる基である。なお、上記炭素数が１以上２０以下のアルキル基およびアルコキシ基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。このよ

うな芳香族アルデヒド化合物として、例えば、ベンズアルデヒド、２－メチルベンズアルデヒド、３－メチルベンズアルデヒド、４－メチルベンズアルデヒト、２，３－ジメチルベンズアルデヒド、２，４－ジメチルベンズアルデヒド、２，５－ジメチルベンズアルデヒド、２，６－ジメチルベンズアルデヒド、３，４－ジメチルベンズアルデヒド、３，５－ジメチルベンズアルデヒド、２，３，４－トリメチルベンズアルデヒド、２，３，５－トリメチルベンズアルデヒド、２，３，６－トリメチルベンズアルデヒド、２，４，５－トリメチルベンズアルデヒド、２，４，６－トリメチルベンズアルデヒド、３，４，５－トリメチルベンズアルデヒド、４－エチルベンズアルデヒド、４－ｔｅｒｔ－ブチルベンズアルデヒド、４－イソブチルベンズアルデヒド、４－メトキシベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド、３－ヒドロキシベンズアルデヒド、４－ヒドロキシベンズアルデヒド、３－メチルサリチルアルデヒド、４－メチルサリチルアルデヒド、２－ヒドロキシ－５－メトキシベンズアルデヒド、２，４－ジヒドロキシベンズアルデヒド、２，５－ジヒドロキシベンズアルデヒド、２，３，４－トリヒドロキシベンズアルデヒド等を使用することができ、これらに限定されないが、これらの中でも、一般式（２）におけるR_2が、水素、メチル基、ヒドロキシル基である芳香族アルデヒド化合物が好ましく、下記に示す芳香族アルデヒド化合物の中から選ばれるものがより好ましい。更にこれらアルデヒド類は１種または２種以上を混合して用いることが可能である。

[0096] [化27]



[0097] フェノール類とアルデヒド類とからノボラック樹脂を得る合成反応におい

て、フェノール化合物１モルに対してアルデヒド化合物を０．５モル以上２モル以下で反応させることが好ましく、０．６モル以上１．２モル以下で反応させることがより好ましく、０．７モル以上１．０モル以下で反応させることが特に好ましい。上記モル比とすることで、感光性樹脂組成物として十分な特性を発揮できる分子量を得ることができる。

[0098] フェノール類とアルデヒド類との重縮合の反応には、通常、酸性触媒が使用される。この酸性触媒としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸、ｐ－トルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの酸性触媒の使用量は、通常、フェノール類１モルに対し、1×10^{-5}～5×10^{-1}モルである。重縮合の反応においては、通常、反応媒質として水が使用されるが、反応初期から不均一系になる場合は、反応媒質として親水性溶媒または親油性溶媒が用いられる。親水性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類が挙げられる。親油性溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、２－ヘプタノン等のケトン類が挙げられる。これらの反応媒質の使用量は、通常、反応原料１００質量部当り２０～１，０００質量部である。

[0099] 重縮合の反応温度は、原料の反応性に応じて適宜調整することができるが、通常１０～２００℃である。重縮合の反応方法としては、フェノール類、アルデヒド類、酸性触媒等を一括して仕込み、反応させる方法、または酸性触媒の存在下にフェノール類、アルデヒド類等を反応の進行とともに加えていく方法等を適宜採用することができる。重縮合の反応終了後、系内に存在する未反応原料、酸性触媒、反応媒質等を除去するために、一般的には、反応温度を１３０～２３０℃に上昇させ、減圧下で揮発分を除去し、ノボラック樹脂を回収する。

[0100] ノボラック樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Ｍｗ」という。）は、１，０００以上が好ましく、２，０００以上がより好ましい。ま

た、５，０００以下が好ましい。この範囲であれば、良好な感度を得ることができる。

[0101] ノボラック樹脂の含有量は、複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対し、１質量部以上７０質量部以下であることが好ましく、１０質量部以上７０質量部以下であることがより好ましい。この範囲であれば、高感度かつ、高温での熱処理後にフローしないパターンが得られる。ノボラック樹脂は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0102] ＜＜ポリヒドロキシスチレン樹脂＞＞

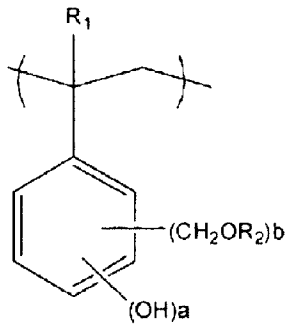
ヒドロキシスチレン樹脂は、ヒドロキシスチレンおよび／またはその誘導体を含む重合体であり、特に限定されないが、ヒドロキシスチレンおよび／またはその誘導体と、これら以外のモノマーとを含む共重合体でもよい。ここで用いるモノマーとしては、例えばエチレン、プロピレン、１－ブテン、２－メチルプロペン、スチレンおよびその誘導体等が挙げられる。中でも、アルカリ水溶液への溶解性を容易に調整できる観点から、ヒドロキシスチレンおよび／またはその誘導体と、スチレンおよび／またはその誘導体とから構成されている共重合体が好ましい。上記の誘導体とは、ヒドロキシスチレンおよびスチレンの芳香環のオルト、メタ、パラ位にアルキル基、アルコキシル基、ヒドロキシル基などが置換されたものである。ヒドロキシスチレン樹脂のヒドロキシスチレンは、オルトヒドロキシスチレン、メタヒドロキスチレン、パラヒドロキシスチレンのいずれでも構わない。また、上記ヒドロキシスチレンが複数混在していても構わない。

[0103] ヒドロキシスチレン樹脂における上記ヒドロキシスチレンおよびその誘導体の構成比率は、５０％以上が好ましく、６０％以上がより好ましい。上限は、９０％以下が好ましく、８０％以下がより好ましい。上記範囲とすることにより、露光部の露光後残渣の低減と高感度化の両立に優れる効果を有する。

[0104] 中でも、下記一般式（ＰＨＳ－１）で表される繰り返し構造単位を有する

ヒドロキシスチレン樹脂が好ましい。

[0105] [化28]



（ＰＨＳ－１）

式中、R_1は水素原子または炭素数１～５のアルキル基を表し、ａは１～４、ｂは１～３を表し、ａ＋ｂは１～５の範囲内である。R_2は水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基の内から選ばれた原子または一つの基を表す。

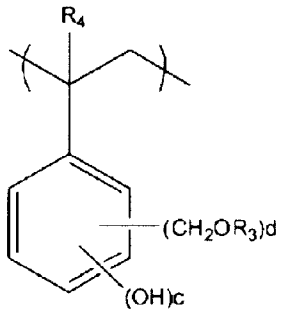
[0106] 上記一般式（ＰＨＳ－１）で表される構造単位は、例えば、ｐ－ヒドロキシスチレン、ｍ－ヒドロキシスチレン、ｏ－ヒドロキシスチレン、ｐ－イソプロペニルフェノール、ｍ－イソプロペニルフェノール、ｏ－イソプロペニルフェノールなどのフェノール性水酸基を有する芳香族ビニル化合物、および、スチレン、ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物のうち、単独または２種以上を公知の方法で重合して得られた重合体または共重合体の一部に、公知の方法でアルコキシ基を付加反応させることにより得られる。

フェノール性水酸基を有する芳香族ビニル化合物は、ｐ－ヒドロキシスチレンおよび／またはｍ－ヒドロキシスチレンが好ましく用いられ、芳香族ビニル化合物は、スチレンが好ましく用いられる。

[0107] 上記一般式（ＰＨＳ－１）で表される繰り返し構造単位を有するヒドロキシスチレン樹脂の中でも、感度をより向上させ、アルカリ現像液への溶解性を調整できる利便性の面から、一般式（ＰＨＳ－２）、一般式（ＰＨＳ－３）、および一般式（ＰＨＳ－４）で表される構造単位を含む共重合体が好ましい。さらに、アルカリ現像液への溶解性の点から、一般式（ＰＨＳ－４）

の構造単位は、５０モル％以下であることが好ましい。

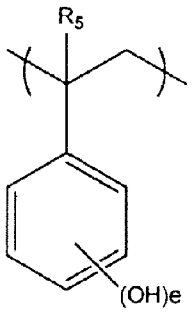
[0108] [化29]



（ＰＨＳ－２）

式中、R_4は水素原子または炭素数１～５のアルキル基を表し、ｃは１～４、ｄは１～３を表し、ｃ＋ｄは２～５の範囲内である。R_3は水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基の中から選ばれた原子または一つの基を表す。

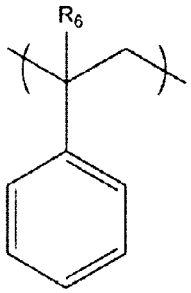
[0109] [化30]



（ＰＨＳ－３）

式中、R_5は水素原子または炭素数１～５のアルキル基を表し、ｅは１～５を表す。

[0110] [化31]



（ＰＨＳ－４）

式中、R_6は水素原子または炭素数１～５のアルキル基を表す。

[0111] ヒドロキシスチレン樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は、１，０００以上が好ましく、より好ましくは２，０００以上、特に好ましくは、２，５００以上であり、１０，０００以下が好ましく、より好ましくは８，０００以下であり、特に好ましくは、７，０００以下である。上記範囲とすることにより、高感度化とワニスの常温保存性の両立に優れる効果を有する。

ヒドロキシスチレン樹脂の含有量は、複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対し、１質量部以上７０質量部以下であることが好ましく、１０質量部以上７０質量部以下であることがより好ましい。この範囲であれば、高感度かつ、高温での熱処理後にフローしないパターンが得られる。ヒドロキシスチレン樹脂は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0112] ＜硬化性化合物＞

本発明の感光性樹脂組成物は、上記複素環含有ポリマー前駆体以外の硬化性化合物を含有する。硬化性化合物を含有させることにより、より耐熱性に優れた硬化膜を形成することができる。更には、フォトリソグラフィ法にてパターン形成を行うこともできる。

硬化性化合物は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。

硬化性化合物は、硬化性基を有する化合物であって、ラジカル、酸、塩基などにより架橋反応が可能な公知の化合物を用いることができる。硬化性基とは、活性光線、放射線、ラジカル、酸、または塩基の作用により、架橋反応することが可能な基であって、好ましい例として、エチレン性不飽和結合を有する基、ヒドロキシメチル基、アシルオキシメチル基、アルコキシメチル基、エポキシ基、オキセタニル基、ベンゾオキサゾリル基が挙げられる。本発明で用いるエチレン性不飽和結合を有する化合物としては、エチレン性不飽和基を２個以上含む化合物であることがより好ましく、エチレン性不飽和基を２～６個含む化合物であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和基を２～４個含む化合物であることが特に好ましい。

硬化性化合物は、例えば、モノマー、プレポリマー、オリゴマーおよびそ

れらの混合物並びにそれらの多量体などの化学的形態のいずれであってもよい。エチレン性不飽和結合を有する化合物は、モノマーであることが好ましい。

[0113] 本発明において、モノマータイプの硬化性化合物（以下、硬化性モノマーともいう）は、高分子化合物とは異なる化合物である。硬化性モノマーは、典型的には、低分子化合物であり、分子量２０００以下の低分子化合物であることが好ましく、分子量１５００以下の低分子化合物であることがより好ましく、分子量９００以下の低分子化合物であることがさらに好ましい。なお、硬化性モノマーの分子量は、通常、１００以上である。

また、オリゴマータイプの硬化性化合物は、典型的には比較的低い分子量の重合体であり、１０個から１００個の硬化性モノマーが結合した重合体であることが好ましい。分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法でのポリスチレン換算の重量平均分子量が、２０００～２００００であることが好ましく、２０００～１５０００がより好ましく、２０００～１００００であることがさらに好ましい。

[0114] 本発明における硬化性化合物の官能基数は、１分子中における硬化性基の数を意味する。

硬化性化合物は、解像性の観点から、硬化性基を２個以上含む２官能以上の硬化性化合物を少なくとも１種含むことが好ましく、３官能以上の硬化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、本発明における硬化性化合物は、三次元架橋構造を形成して耐熱性を向上できるという点から、３官能以上の硬化性化合物を少なくとも１種含むことが好ましい。また、２官能以下の硬化性化合物と３官能以上の硬化性化合物との混合物であってもよい。

[0115] ＜＜エチレン性不飽和結合を有する化合物＞＞

エチレン性不飽和結合を有する基としては、スチリル基、ビニル基、（メタ）アクリロイル基および（メタ）アリル基が好ましく、（メタ）アクリロイル基がより好ましい。

[0116] エチレン性不飽和結合を有する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）およびそのエステル類、アミド類、並びにこれらの多量体が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、および不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類、並びにこれらの多量体である。また、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸のエステルまたはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類また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のエステルまたはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸のエステルまたはアミド類と、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。

[0117] 多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、１，３－ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、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、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、１，４－シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリス

リトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

[0118] メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、１，３－ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔ｐ－（３－メタクリルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス－〔ｐ－（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

[0119] イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、１，３－ブタンジオールジイタコネート、１，４－ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

[0120] クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

[0121] イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソク

ロトネート等がある。

[0122] マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

[0123] その他のエステルの例として、例えば、特公昭４６－２７９２６号公報、特公昭５１－４７３３４号公報、特開昭５７－１９６２３１号公報に記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭５９－５２４０号公報、特開昭５９－５２４１号公報、特開平２－２２６１４９号公報に記載の芳香族系骨格を有する化合物、特開平１－１６５６１３号公報に記載のアミノ基を含む化合物等も好適に用いられる。

[0124] また、多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス－アクリルアミド、メチレンビス－メタクリルアミド、１，６－ヘキサメチレンビス－アクリルアミド、１，６－ヘキサメチレンビス－メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

[0125] その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭５４－２１７２６号公報に記載のシクロヘキシレン構造を有するモノマーを挙げることができる。

[0126] また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性モノマーも好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭４８－４１７０８号公報に記載されている１分子に２個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、水酸基を含むビニルモノマーを付加させた、１分子中に２個以上の重合性ビニル基を含むビニルウレタン化合物等が挙げられる。

また、特開昭５１－３７１９３号公報、特公平２－３２２９３号公報、特公平２－１６７６５号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭５８－４９８６０号公報、特公昭５６－１７６５４号公報、特公

昭６２－３９４１７号公報、特公昭６２－３９４１８号公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

[0127] また、エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、特開２００９－２８８７０５号公報の段落番号００９５～０１０８に記載されている化合物を、本発明においても好適に用いることができる。

[0128] また、エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、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、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等の、単官能のアクリレートおよびメタクリレート；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もの、特公昭４８－４１７０８号、特公昭５０－６０３４号、特開昭５１－３７１９３号の各公報に記載されているようなウレタン（メタ）アクリレート類、特開昭４８－６４１８３号、特公昭４９－４３１９１号、特公昭５２－３０４９０号の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およびメタクリレートならびにこれらの混合物を挙げることができる。また、特開２００８－２９２９７０号公報の段落番号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基を有する化合物を反応させ得

られる多官能（メタ）アクリレートなども挙げることができる。

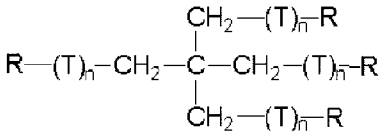
また、その他の好ましいエチレン性不飽和結合を有する化合物として、特開２０１０－１６０４１８号公報、特開２０１０－１２９８２５号公報、特許第４３６４２１６号公報等に記載される、フルオレン環を有し、エチレン性不飽和結合を有する基を２個以上有する化合物、カルド樹脂も使用することが可能である。

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

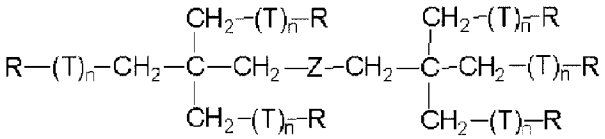
[0129] 上記のほか、下記一般式（ＭＯ－１）～（ＭＯ－５）で表される、エチレン性不飽和結合を有する化合物も好適に用いることができる。なお、式中、Ｔがオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端がＲに結合する。

[0130]

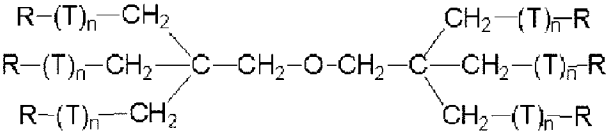
[化32]



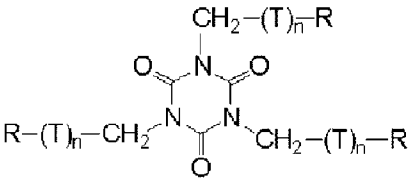
(MO-1)



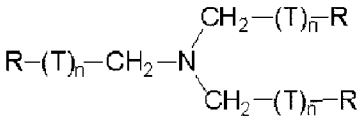
(MO-2)



(MO-3)



(MO-4)



(MO-5)

[0131] [化33]

R: $H_2C{=}CH{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O-$, $H_2C{=}\overset{CH_3}{C}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O-$, $-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_{\overline{m}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$, $-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-(CH_2)_{\overline{m}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$, $-OH$, $-CH_3$

T: $*-(CH_2)_{\overline{m}}-*$, $-OCH_2-$, $-OCH_2CH_2-$, $-OCH_2CH_2CH_2-$, $-OCH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-O(CO)-(CH_2)_{\overline{m}}-$, $-COO-(CH_2)_{\overline{m}}-$, $-OCH(CH_3)-CH_2-$, $-OCH_2CH(CH_3)-$

Z: $-O-$, $-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-(CH_2)_{\overline{m}}-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$

[0132] 一般式において、ｎは０～１４の整数であり、ｍは１～８の整数である。一分子内に複数存在するＲ、Ｔは、各々同一であっても、異なっていてもよい。

上記一般式（ＭＯ－１）～（ＭＯ－５）で表される重合性化合物の各々において、複数のＲの内の少なくとも１つは、－ＯＣ（＝Ｏ）ＣＨ＝CH_2、または、－ＯＣ（＝Ｏ）Ｃ（CH_3）＝CH_2で表される基を表す。

上記一般式（ＭＯ－１）～（ＭＯ－５）で表される、エチレン性不飽和結合を有する化合物の具体例としては、特開２００７－２６９７７９号公報の段落番号０２４８～０２５１に記載されている化合物を本発明においても好適に用いることができる。

[0133] また、特開平１０－６２９８６号公報において、一般式（１）および（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、重合性化合物として用いることができる。

[0134] エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、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；日本化薬株式会社製）、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；日本化薬株式会社製）、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；日本化薬株式会社製）、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；日本化薬株式会社製）、およびこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコール、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。

[0135] エチレン性不飽和結合を有する化合物は、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有する多官能モノマーであっても良い。酸基を有する多官能モノマーは、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルが好ましく、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に

非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能モノマーがより好ましく、特に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトールおよび／またはジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東亞合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーである、Ｍ－５１０、Ｍ－５２０などが挙げられる。

酸基を有する多官能モノマーは、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。また、必要に応じて酸基を有しない多官能モノマーと酸基を有する多官能モノマーを併用してもよい。

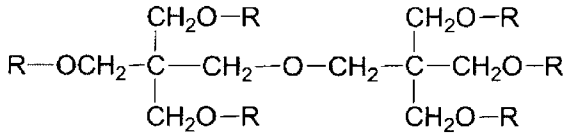
酸基を有する多官能モノマーの好ましい酸価としては、０．１～４０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、特に好ましくは５～３０ｍｇＫＯＨ／ｇである。多官能モノマーの酸価が上記範囲であれば、製造や取扱性に優れ、更には、現像性に優れる。また、硬化性が良好である。

[0136] エチレン性不飽和結合を有する化合物は、カプロラクトン構造をも有する化合物を用いることもできる。

カプロラクトン構造とエチレン性不飽和結合とを有する化合物としては、分子内にカプロラクトン構造を有する限り特に限定されるものではないが、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、（メタ）アクリル酸およびε－カプロラクトンをエステル化することにより得られる、ε－カプロラクトン変性多官能（メタ）アクリレートを挙げることができる。なかでも下記一般式（Ｃ）で表されるカプロラクトン構造を有する重合性化合物が好ましい。

[0137] 一般式（Ｃ）

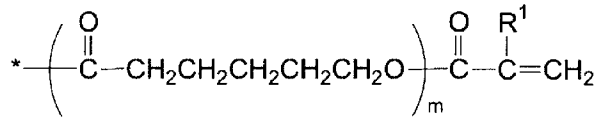
[化34]



[0138] （式中、６個のＲは全てが下記一般式（Ｄ）で表される基であるか、または６個のＲのうち１～５個が下記一般式（Ｄ）で表される基であり、残余が下記一般式（Ｅ）で表される基である。）

[0139] 一般式（Ｄ）

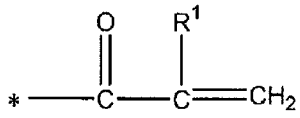
[化35]



[0140] （式中、Ｒ[1]は水素原子またはメチル基を示し、ｍは１または２の数を示し、「＊」は結合手であることを示す。）

[0141] 一般式（Ｅ）

[化36]



[0142] （式中、Ｒ[1]は水素原子またはメチル基を示し、「＊」は結合手であることを示す。）

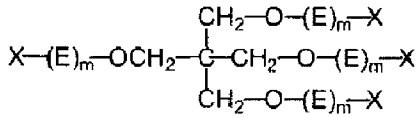
[0143] このようなカプロラクトン構造を有する重合性化合物は、例えば、日本化薬（株）からＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＣＡシリーズとして市販されており、ＤＰＣＡ－２０（上記一般式（Ｃ）～（Ｅ）においてｍ＝１、一般式（Ｄ）で表される基の数＝２、Ｒ[1]が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－３０（同式、ｍ＝１、一般式（Ｄ）で表される基の数＝３、Ｒ[1]が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－６０（同式、ｍ＝１、一般式（Ｄ）で表される基の数＝６、Ｒ[1]が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－１２０（同式においてｍ＝２、一般式（Ｄ）で表される基の数＝６、Ｒ[1]が全て水素原子である化

合物）等を挙げることができる。

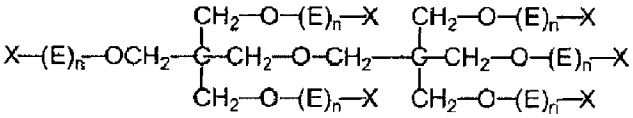
本発明において、カプロラクトン構造とエチレン性不飽和結合とを有する化合物は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

[0144] エチレン性不飽和結合を有する化合物は、下記一般式（ｉ）または（ｉｉ）で表される化合物の群から選択される少なくとも１種であることも好ましい。

[0145] [化37]



(i)



(ii)

[0146] 一般式（ｉ）および（ｉｉ）中、Ｅは、各々独立に、－（（ＣＨ$_2$）$_y$ＣＨ$_2$Ｏ）－、または－（（ＣＨ$_2$）$_y$ＣＨ（ＣＨ$_3$）Ｏ）－を表し、ｙは、各々独立に０～１０の整数を表し、Ｘは、各々独立に、（メタ）アクリロイル基、水素原子、またはカルボキシ基を表す。

一般式（ｉ）中、（メタ）アクリロイル基の合計は３個または４個であり、ｍは各々独立に０～１０の整数を表し、各ｍの合計は０～４０の整数である。但し、各ｍの合計が０の場合、Ｘのうちいずれか１つはカルボキシ基である。

一般式（ｉｉ）中、（メタ）アクリロイル基の合計は５個または６個であり、ｎは各々独立に０～１０の整数を表し、各ｎの合計は０～６０の整数である。但し、各ｎの合計が０の場合、Ｘのうちいずれか１つはカルボキシ基である。

[0147] 一般式（ｉ）中、ｍは、０～６の整数が好ましく、０～４の整数がより好ましい。

また、各ｍの合計は、２～４０の整数が好ましく、２～１６の整数がより好ましく、４～８の整数が特に好ましい。

一般式（ｉｉ）中、ｎは、０～６の整数が好ましく、０～４の整数がより好ましい。

また、各ｎの合計は、３～６０の整数が好ましく、３～２４の整数がより好ましく、６～１２の整数が特に好ましい。

一般式（ｉ）または一般式（ｉｉ）中の－（（CH_2）$_y$$CH_2O$）－または－（（$CH_2$）$_y$$CH(CH_3)O$）－は、酸素原子側の末端がＸに結合する形態が好ましい。特に、一般式（ｉｉ）において、６個のＸ全てがアクリロイル基である形態が好ましい。

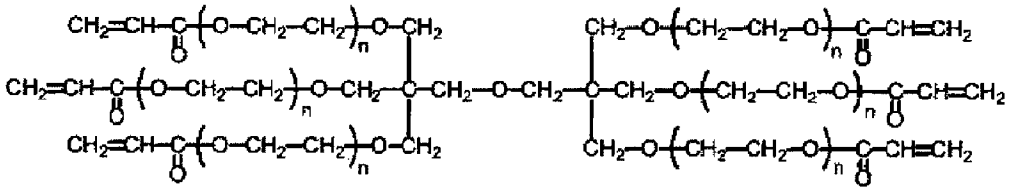
[0148] 一般式（ｉ）または一般式（ｉｉ）で表される化合物は、従来公知の工程である、ペンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトールにエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを開環付加反応させることにより、開環骨格を結合する工程と、開環骨格の末端水酸基に、例えば（メタ）アクリロイルクロライドを反応させて、（メタ）アクリロイル基を導入する工程とから合成することができる。各工程は良く知られた工程であり、当業者は容易に一般式（ｉ）または（ｉｉ）で表される化合物を合成することができる。

[0149] 一般式（ｉ）および一般式（ｉｉ）で表される化合物の中でも、ペンタエリスリトール誘導体およびジペンタエリスリトール誘導体がより好ましい。

具体的には、下記式（ａ）～（ｆ）で表される化合物（以下、「例示化合物（ａ）～（ｆ）」ともいう。）が挙げられ、中でも、例示化合物（ａ）、（ｂ）、（ｅ）、（ｆ）が好ましい。

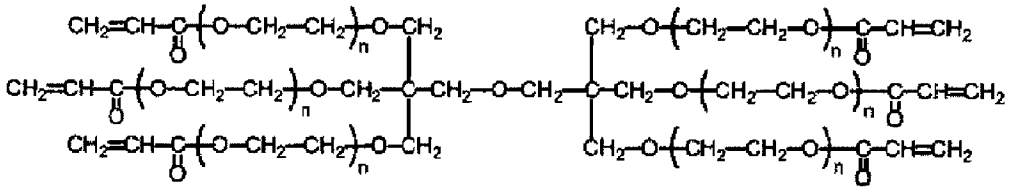
[0150]

[化38]



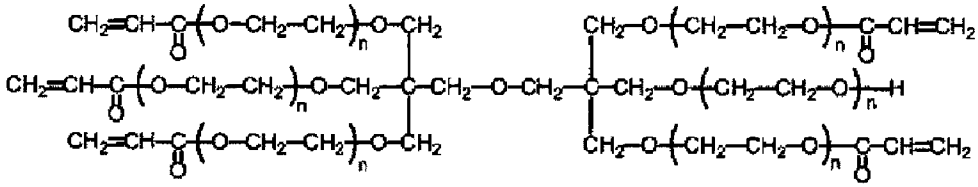
(a)

(各nの合計は6)



(b)

(各nの合計は12)

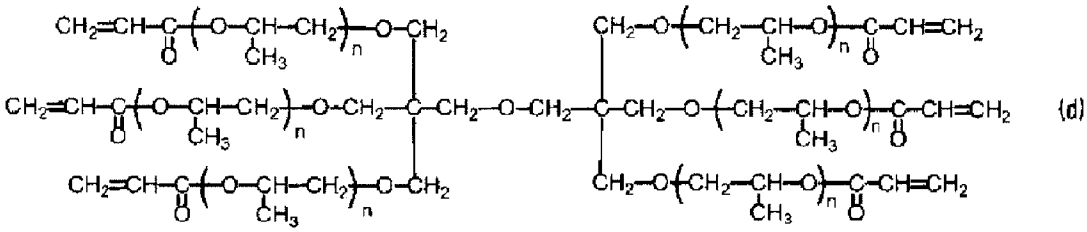


(c)

(各nの合計は12)

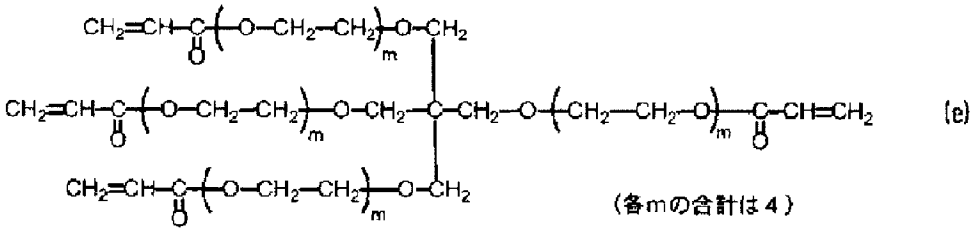
[0151]

[化39]



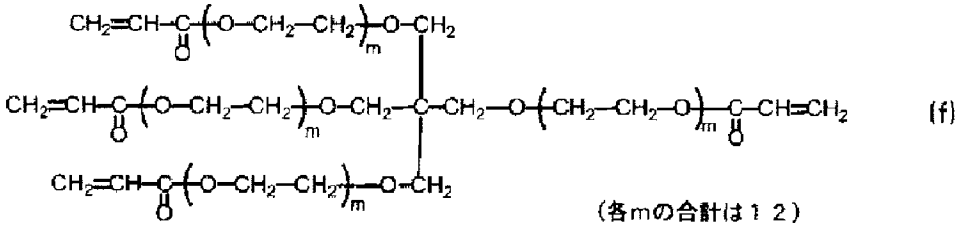
(各ｎの合計は６)

(d)



(各ｍの合計は４)

(e)



(各ｍの合計は１２)

(f)

[0152] 一般式（ｉ）または一般式（ｉｉ）で表される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、日本化薬株式会社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などが挙げられる。

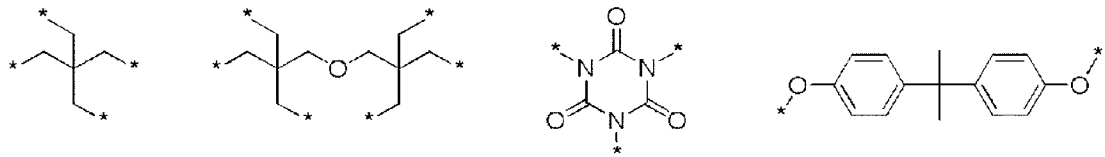
[0153] エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、特公昭４８－４１７０８号公報、特開昭５１－３７１９３号公報、特公平２－３２２９３号公報、特公平２－１６７６５号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭５８－４９８６０号公報、特公昭５６－１７６５４号公報、特公昭６２－３９４１７号公報、特公昭６２－３９４１８号公報に記載のエチレ

ンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。さらに、重合性化合物として、特開昭６３－２７７６５３号公報、特開昭６３－２６０９０９号公報、特開平１－１０５２３８号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性モノマー類を用いることもできる。

エチレン性不飽和結合を有する化合物の市販品としては、ウレタンオリゴマーＵＡＳ－１０、ＵＡＢ－１４０（山陽国策パルプ社製）、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（株）製)、ＤＰＨＡ－４０Ｈ（日本化薬製）、ＵＡ－３０６Ｈ、ＵＡ－３０６Ｔ、ＵＡ－３０６Ｉ、ＡＨ－６００、Ｔ－６００、ＡＩ－６００（共栄社化学（株）製）、ブレンマーＰＭＥ４００（日油（株）製）などが挙げられる。

[0154] エチレン性不飽和結合を有する化合物は、耐熱性の観点から、下記式で表される部分構造を有することが好ましい。ただし、式中の＊は連結手である。

[0155] [化40]



[0156] 上記部分構造を有するエチレン性不飽和結合を有する化合物の具体例としては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリ（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、ジメチロールプロパンテトラ（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、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレートなどが挙げられ、本発明においてはこれらの重合性化合物を特に好ましく用い

ることができる。

[0157] 感光性樹脂組成物において、エチレン性不飽和結合を有する化合物の含有量は、良好な硬化性と耐熱性の観点から、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、１～５０質量％が好ましい。下限は５質量％以上がより好ましい。上限は、３０質量％以下がより好ましく、２５質量％以下が更に好ましい。エチレン性不飽和結合を有する化合物は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。

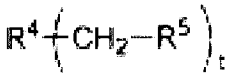
また、複素環含有ポリマー前駆体とエチレン性不飽和結合を有する化合物との質量割合（複素環含有ポリマー前駆体／重合性化合物）は、９８／２～１０／９０が好ましく、９５／５～３０／７０がより好ましく、９０／１０～５０／５０がさらに好ましく、９０／１０～７０／３０が一層好ましい。複素環含有ポリマー前駆体とエチレン性不飽和結合を有する化合物との質量割合が上記範囲であれば、硬化性および耐熱性により優れた硬化膜を形成できる。

エチレン性不飽和結合を有する化合物は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0158] ＜ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基またはアシルオキシメチル基を有する化合物＞＞

ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基またはアシルオキシメチル基を有する化合物としては、下記一般式（ＡＭ１）で示される化合物が好ましい。

[0159] [化41]

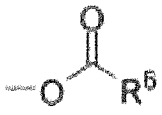


（ＡＭ１）

（式中、ｔは、１～２０の整数を示し、R^4は炭素数１～２００のｔ価の有機基を示し、R^5は下記一般式（ＡＭ２）または下記一般式（ＡＭ３）で示される基を示す。）

[0160] [化42]

（ＡＭ２）


（ＡＭ３）

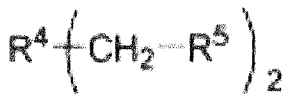
（式中Ｒ^{6}は、水酸基または炭素数１～１０の有機基を示す。）

[0161] 複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対して、一般式（ＡＭ１）で示される化合物の含有量は５質量部以上４０質量部以下であることが好ましい。より好ましくは、１０質量部以上３５質量部以下である。

また、全硬化性化合物中、下記一般式（ＡＭ４）で表される化合物を１０質量％以上９０質量％以下含有し、下記一般式（ＡＭ５）で表される化合物を全熱架橋剤中１０質量％以上９０質量％以下含有することも好ましい。

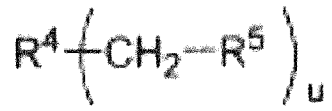
これらの化合物は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0162] [化43]


（ＡＭ４）

（式中、Ｒ^{4}は炭素数１～２００の２価の有機基を示し、Ｒ^{5}は下記一般式（ＡＭ２）または下記一般式（ＡＭ３）で示される基を示す。）

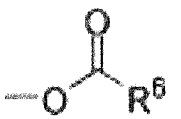
[0163] [化44]


（ＡＭ５）

（式中ｕは３～８の整数を示し、Ｒ^{4}は炭素数１～２００のｕ価の有機基を示し、Ｒ^{5}は下記一般式（ＡＭ２）または下記一般式（ＡＭ３）で示される基を示す。）

[0164] [化45]

（ＡＭ２）


（ＡＭ３）

（式中R^6は、炭素数１～１０の有機基を示す。）

[0165] この範囲とすることで、凹凸のある基板上に感光性樹脂組成物を形成した際に、クラックが生じることがより少なくなる。さらに、パターン加工性に優れ、５％質量減少温度が３５０℃以上、より好ましくは３８０℃以上となる高い耐熱性を有することができる。一般式（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、ｄｉｍｅｔｈｙｏｌＢｉｓＯＣ－Ｐ、ＤＭＬ－ＰＦＰ、ＤＭＬ－ＰＳＢＰ、ＤＭＬ－ＭＴｒｉｓＰＣ（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、ＮＩＫＡＬＡＣ　ＭＸ－２９０（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）、２，６－ｄｉｍｅｔｈｏｘｙｍｅｔｈｙｌ－４－ｔ－ｂｕｔｈｙｌｐｈｅｎｏｌ、２，６－ｄｉｍｅｔｈｏｘｙｍｅｔｈｙｌ－ｐ－ｃｒｅｓｏｌ、２，６－ｄｉａｃｅｔｈｏｘｙｍｅｔｈｙｌ－ｐ－ｃｒｅｓｏｌなどが挙げられる。

[0166] また、一般式（ＡＭ５）で示される化合物の具体例としては、ＴｒｉＭＬ－Ｐ、ＴｒｉＭＬ－３５ＸＬ、ＴＭＬ－ＨＱ、ＴＭＬ－ＢＰ、ＴＭＬ－ｐｐ－ＢＰＦ、ＴＭＬ－ＢＰＡ、ＴＭＯＭ－ＢＰ、ＨＭＬ－ＴＰＰＨＢＡ、ＨＭＬ－ＴＰＨＡＰ、ＨＭＯＭ－ＴＰＰＨＢＡ、ＨＭＯＭ－ＴＰＨＡＰ（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、ＴＭ－ＢＩＰ－Ａ（以上、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。

[0167] ＜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。エポキシ化合物は、２００℃以下で架橋反応し、かつ、架橋反応において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、感光性樹脂組成物の低温硬化およ

び低反り化に効果的である。

[0168] 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、またより低反り化することができる。また柔軟性が高いため、伸度等にも優れた硬化膜を得ることができる。ポリエチレンオキサイド基は、エチレンオキサイドの繰り返し単位数が２以上のものを意味し、繰り返し単位数が２～１５であることが好ましい。

[0169] 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（登録商標）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、大日本インキ化学工業（株）製）、リカレジン（登録商標）ＢＥＯ－６０Ｅ（以上商品名、新日本理化株式会社）、ＥＰ－４００３Ｓ、ＥＰ－４０００Ｓ（以上商品名、（株）アデカ）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、低反りおよび耐熱性に優れる点で好ましい。例えば、エピクロン（登録商標）ＥＸＡ－４８８０、エピクロン（登録商標）ＥＸＡ－４８２２、リカレジン（登録商標）ＢＥＯ－６０Ｅは、ポリエチレンオキサイド基を含有するので好ましい。

[0170] エポキシ化合物の含有量は、複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対し、５～５０質量部が好ましく、１０～５０質量部がより好ましく、１０～４０質量部がさらに好ましい。配合量が、５質量部以上であれば硬化膜の反りをより抑制でき、５０質量部以下であれば最終加熱（キュア）時のリフローに伴うパターン埋まりをより抑制できる。

エポキシ化合物は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0171] ＜オキセタン化合物（オキセタニル基を有する化合物）＞

オキセタン化合物としては、一分子中にオキセタン環を２つ以上有する化合物、３－エチル－３－ヒドロキシメチルオキセタン、１，４－ビス｛［（３－エチル－３－オキセタニル）メトキシ］メチル｝ベンゼン、３－エチル－３－（２－エチルヘキシルメチル）オキセタン、１，４－ベンゼンジカルボン酸－ビス［（３－エチル－３－オキセタニル）メチル］エステル等を挙げることができる。具体的な例としては、東亞合成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）を好適に使用することができ、これらは単独で、あるいは２種以上混合してもよい。

[0172] オキセタン化合物の含有量は、複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対し、５～５０質量部が好ましく、１０～５０質量部がより好ましく、１０～４０質量部がさらに好ましい。

オキセタン化合物は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0173] ＜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、開環付加反応により架橋反応が生じるため、キュアによる脱ガスが発生せず、さらに熱による収縮が小さい。このため反りの発生を抑制できる。

[0174] 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、あるいは２種以上混合してもよい。

[0175] ベンゾオキサジン化合物の含有量は、複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対し、５～５０質量部が好ましく、１０～５０質量部がより好ましく、１０～４０質量部がさらに好ましい。

ベンゾオキサジン化合物は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0176] ＜光ラジカル重合開始剤＞

本発明の感光性樹脂組成物は、光ラジカル重合開始剤を含有しても良い。感光性樹脂組成物が光ラジカル重合開始剤を含むことにより、感光性樹脂組成物を半導体ウエハなどに適用して層状の組成物層を形成した後、光を照射することで、ラジカルによって硬化が起こり、光照射部における溶解性を低下させることができる。このため、例えば、電極部のみをマスクしたパターンを持つフォトマスクを介して上記組成物層を露光することで、電極のパターンにしたがって、溶解性の異なる領域を簡便に作製できるという利点がある。

[0177] 光ラジカル重合開始剤としては、重合性化合物の重合反応（架橋反応）を開始する能力を有する限り、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の光線に対して感光性を有するものが好ましい。また、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよい。

光ラジカル重合開始剤としては、約３００～８００ｎｍ（好ましくは３３０～５００ｎｍ）の範囲内に少なくとも約５０の分子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。化合物の分子吸光係数は、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、酢酸エチル溶媒を用い、０．０１ｇ／Ｌの濃度で測定することが好

ましい。

[0178] 光ラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を制限なく使用できるが、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もの、オキサジアゾール骨格を有するもの、トリハロメチル基を有するものなど）、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。

[0179] トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素誘導体としては、例えば、若林ら著、Ｂｕｌｌ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．Ｊａｐａｎ，４２、２９２４（１９６９）に記載の化合物、英国特許１３８８４９２号明細書に記載の化合物、特開昭５３－１３３４２８号公報に記載の化合物、独国特許３３３７０２４号明細書に記載の化合物、Ｆ．Ｃ．ＳｃｈａｅｆｅｒなどによるＪ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．；２９、１５２７（１９６４）に記載の化合物、特開昭６２－５８２４１号公報に記載の化合物、特開平５－２８１７２８号公報に記載の化合物、特開平５－３４９２０号公報に記載の化合物、米国特許第４２１２９７６号明細書に記載の化合物などが挙げられる。

[0180] 米国特許第４２１２９７６号明細書に記載されている化合物としては、例えば、オキサジアゾール骨格を有する化合物（例えば、２－トリクロロメチル－５－フェニル－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（４－クロロフェニル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（１－ナフチル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（２－ナフチル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリブロモメチル－５－フェニル－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリブロモメチル－５－（２－ナフチル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－スチリル－１，３，４－オキサジアゾ

ール、２－トリクロロメチル－５－（４－クロルスチリル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（４－メトキシスチリル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（１－ナフチル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－（４－ｎ－ブトキシスチリル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリブロモメチル－５－スチリル－１，３，４－オキサジアゾールなど）などが挙げられる。

[0181] また、上記以外の光ラジカル重合開始剤として、特開２０１５－０８７６１１号公報の段落番号００８６に記載の化合物、特開昭５３－１３３４２８号公報、特公昭５７－１８１９号公報、同５７－６０９６号公報、および米国特許第３６１５４５５号明細書に記載された化合物などが例示され、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0182] ケトン化合物としては、例えば、特開２０１５－０８７６１１号公報の段落番号００８７に記載の化合物が例示され、これら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（日本化薬製）も好適に用いられる。

[0183] メタロセン化合物としては、光照射により活性ラジカルを発生し得る化合物であればいずれであってもよい。例えば、特開昭５９－１５２３９６号公報、特開昭６１－１５１１９７号公報、特開昭６３－４１４８４号公報、特開平２－２４９号公報、特開平２－２９１号、特開平２－４７０５号公報に記載のチタノセン化合物、特開平１－３０４４５３号公報、特開平１－１５２１０９号公報に記載の鉄アレーン錯体を挙げることができる。メタロセン化合物は、チタノセン化合物であることが好ましい。

[0184] 上記チタノセン化合物の具体例としては、ビス（シクロペンタジエニル）－Ｔｉ－ジ－クロライド、ビス（シクロペンタジエニル）－Ｔｉ－ビス－フェニル、ビス（シクロペンタジエニル）－Ｔｉ－ビス（２，３，４，５，６－ペンタフルオロフェニル）、ビス（シクロペンタジエニル）－Ｔｉ－ビス（２，３，５，６－テトラフルオロフェニル）、ビス（シクロペンタジエニ

ル）－Ｔｉ－ビス（２，４，６－トリフルオロフェニル）、ビス（シクロペンタジエニル）－Ｔｉ－ビス（２，６－ジフルオロフェニル）、ビス（シクロペンタジエニル）－Ｔｉ－ビス（２，４－ジフルオロフェニル）、ビス（メチルシクロペンタジエニル）－Ｔｉ－ビス（２，３，４，５，６－ペンタフルオロフェニル）、ビス（メチルシクロペンタジエニル）－Ｔｉ－ビス（２，３，５，６－テトラフルオロフェニル）、ビス（メチルシクロペンタジエニル）－Ｔｉ－ビス（２，６－ジフルオロフェニル）、ビス（シクロペンタジエニル）－ビス（２，６－ジフルオロ－３－（ピリ－１－イル）フェニル）チタニウム、ビス（シクロペンタジエニル）－ビス（２，４，６－トリフルオロ－３－（ピリ－１－イル）フェニル）チタニウム、ビス（シクロペンタジエニル）－ビス（２，４，６－トリフルオロ－３－（２－５－ジメチルピリ－１－イル）フェニル）チタニウム等が挙げられ、ビス（シクロペンタジエニル）－ビス（２，６－ジフルオロ－３－（ピリ－１－イル）フェニル）チタニウムが好ましい。

[0185] また、メタロセン化合物の具体例としては、ビス（シクロペンタジエニル）ビス［２，６－ジフルオロ－３－（メチルスルホンアミド）フェニル］チタン、ビス（シクロペンタジエニル）ビス［２，６－ジフルオロ－３－（Ｎ－ブチルビアロイル－アミノ）フェニル］チタン、ビス（シクロペンタジエニル）ビス［２，６－ジフルオロ－３－（Ｎ－ブチル－（４－クロロベンゾイル）アミノ）フェニル］チタン、ビス（シクロペンタジエニル）ビス［２，６－ジフルオロ－３－（Ｎ－ベンジル－２，２－ジメチルペンタノイルアミノ）フェニル］チタン、ビス（シクロペンタジエニル）ビス［２，６－ジフルオロ－３－（Ｎ－（２－エチルヘキシル）－４－トリル－スルホニルアミノ）フェニル］チタン、ビス（シクロペンタジエニル）ビス［２，６－ジフルオロ－３－（Ｎ－（３－オキサヘプチル）ベンゾイルアミノ）フェニル］チタン、ビス（シクロペンタジエニル）ビス［２，６－ジフルオロ－３－（Ｎ－（３，６－ジオキサデシル）ベンゾイルアミノ）フェニル］チタン、ビス（シクロペンタジエニル）ビス［２，６－ジフルオロ－３－（トリフル

オロメチルスルホニルアミノ）フェニル］チタン、ビス（シクロペンタジエニル）ビス［２，６－ジフルオロ－３－（トリフルオロアセチルアミノ）フェニル］チタン、ビス（シクロペンタジエニル）ビス［２，６－ジフルオロ－３－（２－クロロベンゾイル）アミノフェニル］チタン、ビス（シクロペンタジエニル）ビス［２，６－ジフルオロ－３－（４－クロロベンゾイルアミノ）フェニル］チタン、ビス（シクロペンタジエニル）ビス［２，６－ジフルオロ－３－（Ｎ－（３，６－ジオキサデシル）－２，２－ジメチルペンタノイルアミノ）フェニル］チタン、ビス（シクロペンタジエニル）ビス［２，６－ジフルオロ－３－（Ｎ－（３，７－ジメチル－７－メトキシオクチル）ベンゾイルアミノ）フェニル］チタン、ビス（シクロペンタジエニル）ビス［２，６－ジフルオロ－３－（Ｎ－シクロヘキシルベンゾイルアミノ）フェニル］チタン等を挙げることができる。

[0186] メタロセン化合物は、市販品を用いることができる。例えば、ビス（メチルシクロペンタジエニル）－Ｔｉ－ビス（２，６－ジフルオロフェニル）として、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－７２７（ＢＡＳＦ社製）等が挙げられる。ビス（シクロペンタジエニル）－ビス（２，６－ジフルオロ－３－（ピリ－１－イル）フェニル）チタニウムとして、ＩＲＵＧＡＣＵＲＥ－７８４（ＢＡＳＦ社製）等が挙げられる。

[0187] 光ラジカル重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、および、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平１０－２９１９６９号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第４２２５８９８号公報に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤も用いることができる。

ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１８４（ＩＲＧＡＣＵＲＥは登録商標）、ＤＡＲＯＣＵＲ－１１７３、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－５００、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－２９５９、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１２７（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるＩＲＧＡＣＵＲＥ

－９０７、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３６９、および、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３７９（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

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

アシルホスフィン系開始剤としては、市販品であるＩＲＧＡＣＵＲＥ－８１９やＤＡＲＯＣＵＲ－ＴＰＯ（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

[0188] 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。オキシム化合物の具体例としては、特開２００１－２３３８４２号公報に記載の化合物、特開２０００－８００６８号公報に記載の化合物、特開２００６－３４２１６６号公報に記載の化合物を用いることができる。

好ましいオキシム化合物としては、例えば、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、および２－エトキシカルボニルオキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オンなどが挙げられる。

[0189] オキシム化合物としては、J.C.S.Perkin II（１９７９年）ｐｐ.1653-1660、J.C.S.Perkin II（１９７９年）pp.156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology（１９９５年）ｐｐ．２０２－２３２、特開２０００－６６３８５号、特開２０００－８００６８号、特表２００４－５３４７９７号、特開２００６－３４２１６６号の各公報に記載の化合物等が挙げられる。

市販品ではＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０１（ＢＡＳＦ社製）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０２（ＢＡＳＦ社製）、Ｎ－１９１９（ＡＤＥＫＡ社製）も好適に用いられる。

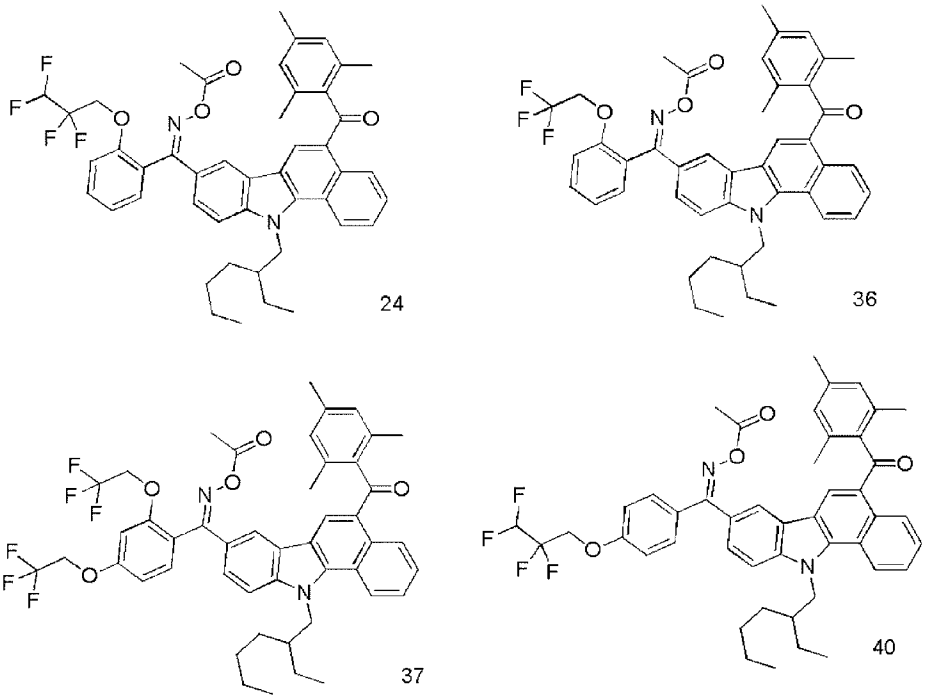
[0190] また、カルバゾール環のＮ位にオキシムが連結した特表２００９－５１９９０４号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許７６２６９５７号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開２０１０－１５０２５号公報および米国特許公開２００９－２９２０３９号公報に記載の化合物、国際公開ＷＯ２００９／１３１１８９号公報に記載のケトオキシム化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含む米国特許７５５６９１０号公報に記載の化合物、４０５ｎｍに吸収極大を有しｇ線光源に対して良好な感度を有する特開２００９－２２１１１４号公報に記載の化合物などを用いてもよい。

また、特開２００７－２３１０００号公報、および、特開２００７－３２２７４４号公報に記載される環状オキシム化合物も好適に用いることができる。環状オキシム化合物の中でも、特に特開２０１０－３２９８５号公報、特開２０１０－１８５０７２号公報に記載される、カルバゾール色素に縮環した環状オキシム化合物は、高い光吸収性を有し、高感度化の観点から好ましい。

また、オキシム化合物の特定部位に不飽和結合を有する化合物である、特開２００９－２４２４６９号公報に記載の化合物も好適に使用することができる。

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号公報の段落番号０３４５に記載されている化合物２４、３６～４０、特開２０１３－１６４４７１号公報の段落番号０１０１に記載されている化合物（Ｃ－３）などが挙げられる。具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

[化46]



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。

[0191] 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、フォ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、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物およびその誘導体、シクロペンタジエン－ベンゼン－鉄錯体およびその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、３－アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

より好ましくは、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、フォ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、さらに好ま

しくは、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、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、ベンゾフェノン化合物であり、一層好ましくは、メタロセン化合物、およびオキシム化合物であり、より好ましくはオキシム化合物である。

[0192] 感光性樹脂組成物が光ラジカル重合開始剤を含む場合、光ラジカル重合開始剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対し０．１～３０質量％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０．１～１０質量％である。また、光ラジカル重合性化合物１００質量部に対し、光ラジカル重合開始剤を１～２０質量部含むことが好ましく、５～１５質量部含むことがより好ましい。

光ラジカル重合開始剤は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。光ラジカル重合開始剤が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。

[0193] ＜光酸発生剤＞

本発明の感光性樹脂組成物は、光酸発生剤を含有していてもよい。光酸発生剤を含有することにより、露光部に酸が発生し、露光部のアルカリ水溶液に対する溶解性が増大するため、ポジ型感光性樹脂組成物として用いることができる。

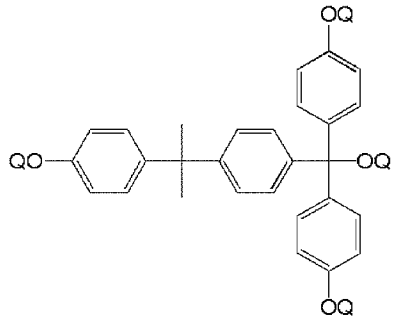
[0194] 光酸発生剤としては、キノンジアジド化合物、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩などが挙げられる。中でも優れた溶解抑止効果を発現し、高感度かつ低膜減りのポジ型感光性樹脂組成物を得られるという点から、キノンジアジド化合物が好ましく用いられる。また、光酸発生剤を２種以上含有してもよい。これにより、露光部と未露光部の溶解速度の比をより大きくすることができ、高感度なポジ型感光性樹脂組成物を得ることができる。

[0195] キノンジアジド化合物としては、ポリヒドロキシ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合したもの、ポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がスルホンアミド結合したもの、ポリヒドロキシポリアミノ化合

物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合および／またはスルホンアミド結合したものなどが挙げられる。このようなキノンジアジド化合物を用いることで、一般的な紫外線である水銀灯のｉ線（波長３６５ｎｍ）、ｈ線（波長４０５ｎｍ）、ｇ線（波長４３６ｎｍ）に感光するポジ型感光性樹脂組成物を得ることができる。また、これらポリヒドロキシ化合物、ポリアミノ化合物、ポリヒドロキシポリアミノ化合物の全ての官能基がキノンジアジドで置換されていなくても良いが、１分子あたり２つ以上の官能基がキノンジアジドで置換されていることが好ましい。

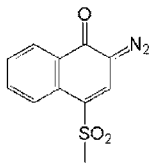
一例としては、下記化合物が例示される。

[化47]



Ｑは水素原子または

[化48]



を表す。Ｑ全体の１～１０％が水素原子であり、４～６％が水素原子であることが好ましい。

[0196] ポリヒドロキシ化合物としては、Ｂｉｓ－Ｚ、ＢｉｓＰ－ＥＺ、ＴｅｋＰ－４ＨＢＰＡ、ＴｒｉｓＰ－ＨＡＰ、ＴｒｉｓＰ－ＰＡ、ＴｒｉｓＰ－ＳＡ、ＴｒｉｓＯＣＲ－ＰＡ、ＢｉｓＯＣＨＰ－Ｚ、ＢｉｓＰ－ＭＺ、ＢｉｓＰ－ＰＺ、ＢｉｓＰ－ＩＰＺ、ＢｉｓＯＣＰ－ＩＰＺ、ＢｉｓＰ－ＣＰ、ＢｉｓＲＳ－２Ｐ、ＢｉｓＲＳ－３Ｐ、ＢｉｓＰ－ＯＣＨＰ、メチレントリス－

ＦＲ－ＣＲ、ＢｉｓＲＳ－２６Ｘ、ＤＭＬ－ＭＢＰＣ、ＤＭＬ－ＭＢＯＣ、ＤＭＬ－ＯＣＨＰ、ＤＭＬ－ＰＣＨＰ、ＤＭＬ－ＰＣ、ＤＭＬ－ＰＴＢＰ、ＤＭＬ－３４Ｘ、ＤＭＬ－ＥＰ、ＤＭＬ－ＰＯＰ、ジメチロール－ＢｉｓＯＣ－Ｐ、ＤＭＬ－ＰＦＰ、ＤＭＬ－ＰＳＢＰ、ＤＭＬ－ＭＴｒｉｓＰＣ、ＴｒｉＭＬ－Ｐ、ＴｒｉＭＬ－３５ＸＬ、ＴＭＬ－ＢＰ、ＴＭＬ－ＨＱ、ＴＭＬ－ｐｐ－ＢＰＦ、ＴＭＬ－ＢＰＡ、ＴＭＯＭ－ＢＰ、ＨＭＬ－ＴＰＰＨＢＡ、ＨＭＬ－ＴＰＨＡＰ（以上、商品名、本州化学工業製）、ＢＩＲ－ＯＣ、ＢＩＰ－ＰＣ、ＢＩＲ－ＰＣ、ＢＩＲ－ＰＴＢＰ、ＢＩＲ－ＰＣＨＰ、ＢＩＰ－ＢＩＯＣ－Ｆ、４ＰＣ、ＢＩＲ－ＢＩＰＣ－Ｆ、ＴＥＰ－ＢＩＰ－Ａ、４６ＤＭＯＣ、４６ＤＭＯＥＰ、ＴＭ－ＢＩＰ－Ａ（以上、商品名、旭有機材工業製）、２，６－ジメトキシメチル－４－ｔ－ブチルフェノール、２，６－ジメトキシメチル－ｐ－クレゾール、２，６－ジアセトキシメチル－ｐ－クレゾール、ナフトール、テトラヒドロキシベンゾフェノン、没食子酸メチルエステル、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＥ、メチレンビスフェノール、ＢｉｓＰ－ＡＰ（商品名、本州化学工業製）、ノボラック樹脂などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0197] ポリアミノ化合物としては、１，４－フェニレンジアミン、１，３－フェニレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィドなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0198] また、ポリヒドロキシポリアミノ化合物としては、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、３，３’－ジヒドロキシベンジジンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0199] キノンジアジド化合物としては、５－ナフトキノンジアジドスルホニル基を有する化合物、４－ナフトキノンジアジドスルホニル基を有する化合物のいずれも好ましく用いられる。同一分子中にこれらの基を両方有する化合物を用いてもよいし、異なる基を用いた化合物を併用してもよい。

[0200] キノンジアジド化合物を製造する方法としては、例えば５－ナフトキノンジアジドスルホニルクロライドとフェノール化合物とをトリエチルアミン存在下で反応させる方法が挙げられる。フェノール化合物の合成方法は、酸性触媒下で、α－（ヒドロキシフェニル）スチレン誘導体を多価フェノール化合物と反応させる方法などが挙げられる。

[0201] 光酸発生剤の含有量は、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３～４０質量部である。光酸発生剤の含有量をこの範囲とすることにより、より高感度化を図ることができる。さらに増感剤などを必要に応じて含有してもよい。

光酸発生剤は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0202] ＜光塩基発生剤＞

本発明の感光性樹脂組成物は、光塩基発生剤を含んでいてもよい。光塩基発生剤とは、露光により塩基を発生するものであり、常温常圧の通常の条件下では活性を示さないが、外部刺激として電磁波の照射と加熱が行なわれると、塩基（塩基性物質）を発生するものであれば特に限定されるものではない。露光により発生した塩基は複素環含有ポリマー前駆体を加熱により硬化させる際の触媒として働くため、ネガ型において好適に用いることができる。

[0203] 光塩基発生剤の含有量は、所望のパターンを形成できるものであれば特に限定されるものではなく、一般的な含有量とすることができる。光塩基発生剤の含有量は、感光性樹脂組成物１００質量部に対して、１質量部以上３０質量部未満の範囲内であることが好ましく、０．５質量部～２５質量部の範囲内であることがより好ましく、０．５質量部～２０質量部の範囲内であることがさらに好ましい。光塩基発生剤は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0204] 本発明においては、光塩基発生剤として公知のものを用いることが出来る

。例えば、M. Shirai, and M. Tsunooka, Prog. Polym. Sci., 21, 1（1996）；角岡正弘，高分子加工，46，2（1997）；C. Kutal, Coord. Chem. Rev., 211, 353（2001）；Y. Kaneko, A. Sarker, and D. Neckers, Chem. Mater., 11, 170（1999）；H. Tachi, M. Shirai, and M. Tsunooka, J. Photopolym. Sci. Technol., 13, 153（2000）；M. Winkle, and K. Graziano, J. Photopolym. Sci. Technol., 3, 419（1990）；M. Tsunooka, H. Tachi, and S. Yoshitaka, J. Photopolym. Sci. Technol., 9, 13（1996）；K. Suyama, H. Araki, M. Shirai, J. Photopolym. Sci. Technol., 19, 81（2006）に記載されているように、遷移金属化合物錯体や、アンモニウム塩などの構造を有するものや、アミジン部分がカルボン酸と塩を形成することで潜在化されたもののように、塩基成分が塩を形成することにより中和されたイオン性の化合物や、カルバメート誘導体、オキシムエステル誘導体、アシル化合物などのウレタン結合やオキシム結合などにより塩基成分が潜在化された非イオン性の化合物を挙げることができる。

本発明に用いることができる光塩基発生剤は、特に限定されず公知のものを用いることができ、例えば、カルバメート誘導体、アミド誘導体、イミド誘導体、αコバルト錯体類、イミダゾール誘導体、桂皮酸アミド誘導体、オキシム誘導体等が挙げられる。

[0205] 光塩基発生剤から発生する塩基性物質は特に限定されないが、アミノ基を有する化合物、特にモノアミンや、ジアミンなどのポリアミン、また、アミジンなどが挙げられる。

発生する塩基性物質は、より塩基性度の高いアミノ基を有する化合物が好ましい。複素環含有ポリマー前駆体のイミド化における脱水縮合反応等に対

する触媒作用が強く、より少量の添加で、より低い温度での脱水縮合反応等における触媒効果の発現が可能となるからである。つまりは、発生した塩基性物質の触媒効果が大きい為、感光性樹脂組成物としての見た目の感度が向上する。

上記触媒効果の観点からアミジン、脂肪族アミンであることが好ましい。

[0206] 光塩基発生剤は、構造中に塩を含まない光塩基発生剤であることが好ましく、光塩基発生剤において発生する塩基部分の窒素原子上に電荷がないことがより好ましい。光塩基発生剤は、発生する塩基が共有結合を用いて潜在化されていることが好ましく、塩基の発生機構が、発生する塩基部分の窒素原子と隣接する原子との間の共有結合が切断されて塩基が発生する化合物であることがより好ましい。構造中に塩を含まない塩基発生剤であると、塩基発生剤を中性にすることができるため、溶剤溶解性が良好であり、ポットライフが向上する。このような理由から、本発明で用いられる光塩基発生剤から発生するアミンは、１級アミンまたは２級アミンが好ましい。

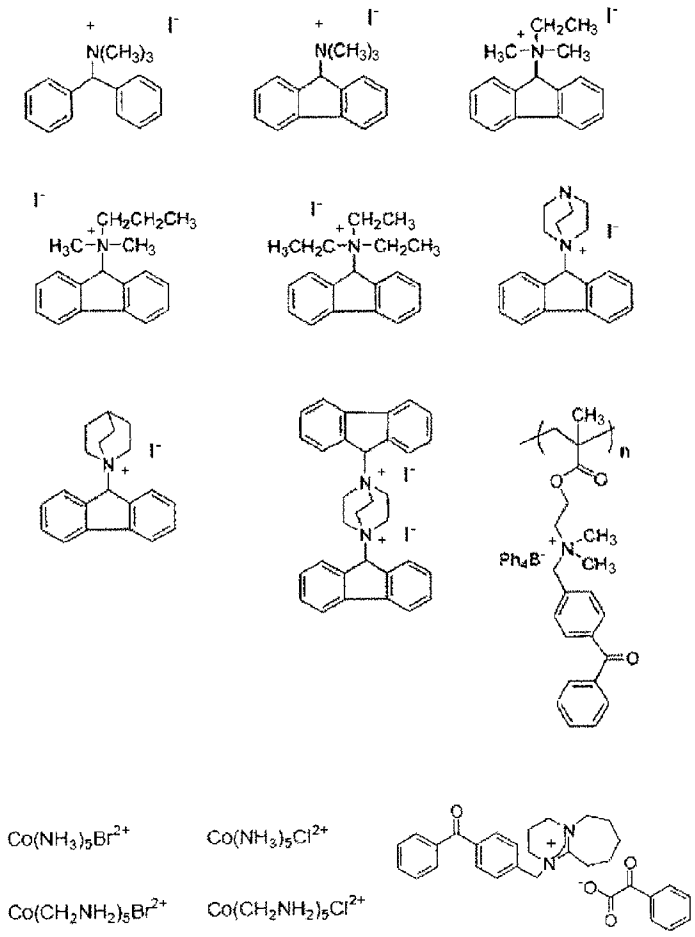
[0207] また、上記のような理由から、光塩基発生剤は、前述のように発生する塩基が共有結合を用いて潜在化されていることが好ましく、発生する塩基がアミド結合、カルバメート結合、オキシム結合を用いて潜在化されていることがより好ましい。

本発明に係る塩基発生剤としては、例えば、特開２００９－８０４５２号公報および国際公開第２００９／１２３１２２号公報に開示されたような桂皮酸アミド構造を有する塩基発生剤、特開２００６－１８９５９１号公報および特開２００８－２４７７４７号公報に開示されたようなカルバメート構造を有する塩基発生剤、特開２００７－２４９０１３号公報および特開２００８－００３５８１号公報に開示されたようなオキシム構造、カルバモイルオキシム構造を有する塩基発生剤等が挙げられるが、これらに限定されず、その他にも公知の塩基発生剤の構造を用いることができる。

[0208] 以下、本発明に用いることができる光塩基発生剤について具体例を挙げて説明する。

イオン性化合物としては、例えば下記構造式のものが挙げられる。

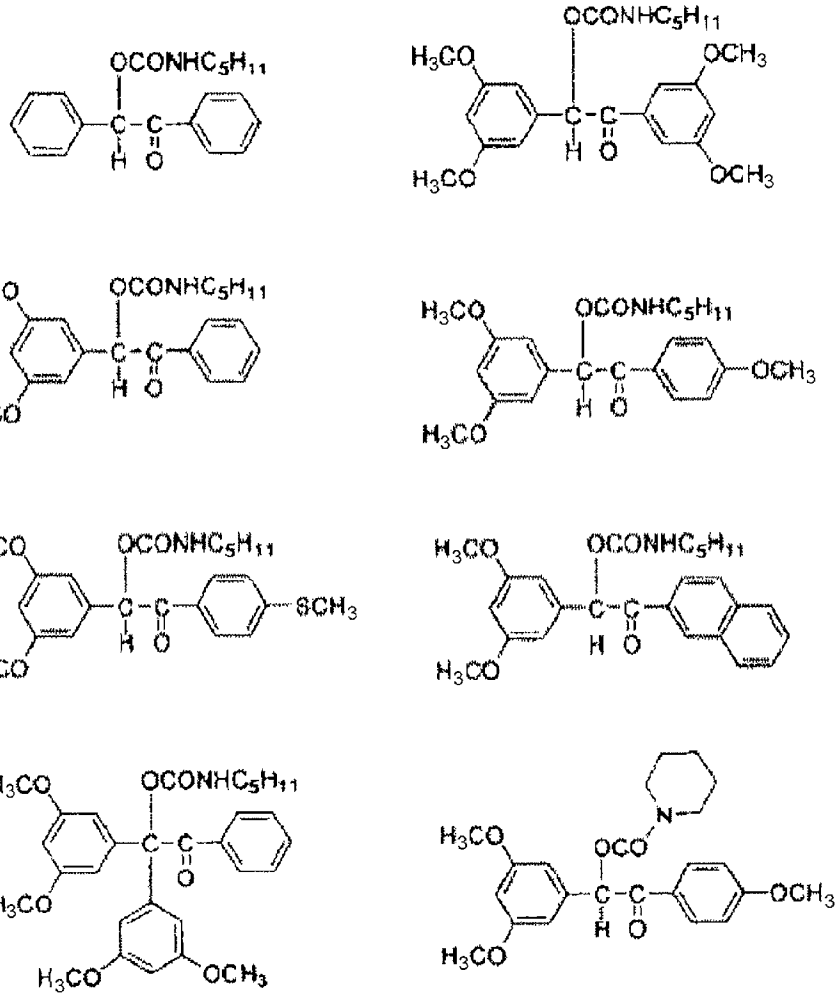
[0209] [化49]



[0210] アシル化合物としては、例えば下記式に示すような化合物が挙げられる。

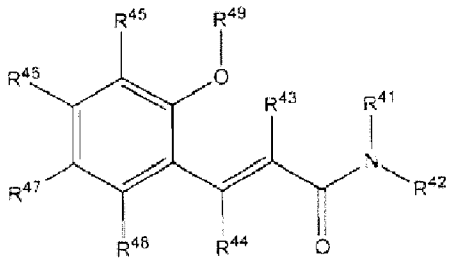
[0211]

[化50]



[0212] また、光塩基発生剤として、例えば、下記一般式（ＰＢ－１）に示す化合物が挙げられる。

[0213] [化51]



（ＰＢ－１）

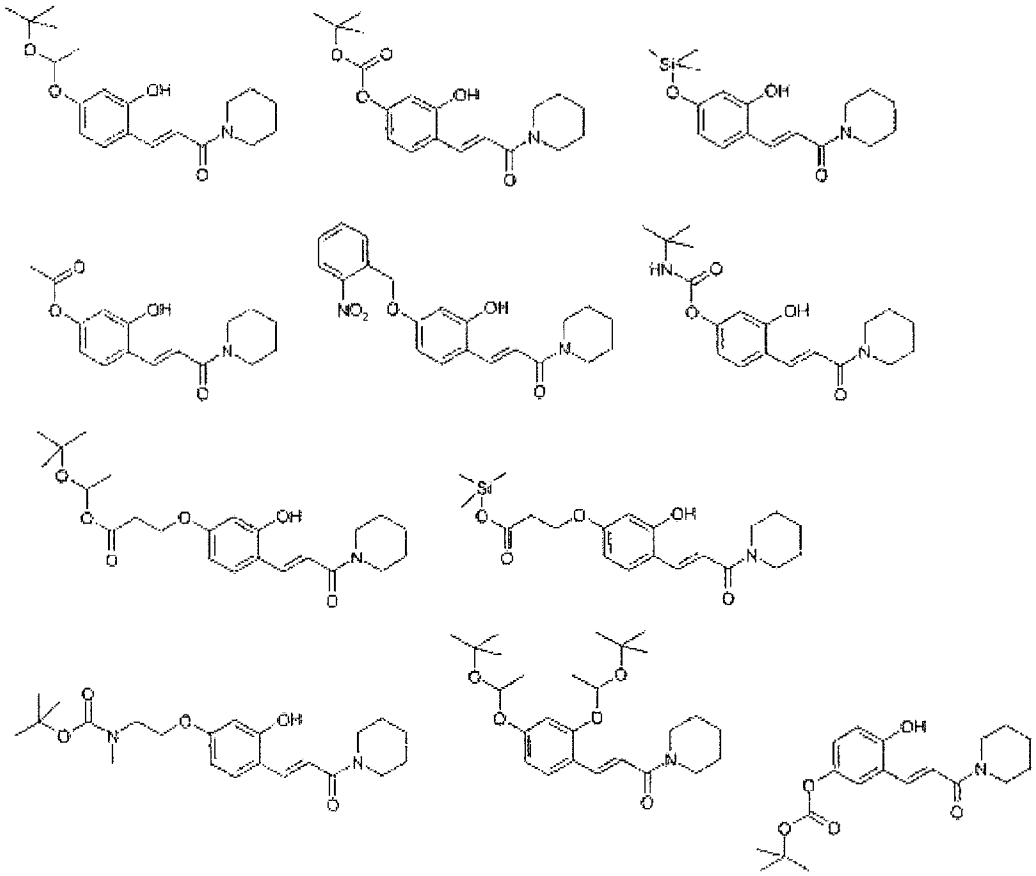
[0214] （一般式（ＰＢ－１）中、Ｒ^{41}およびＲ^{42}は、水素原子または有機基であり、同一であっても異なっていても良い。但し、Ｒ^{41}およびＲ^{42}の少なくとも１つは有機基である。または、Ｒ^{41}およびＲ^{42}は、それらが結合して環構造

を形成していても良く、ヘテロ原子の結合を含んでいても良い。R^{43}およびR^{44}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、または有機基であり、同一であっても異なっていても良い。R^{45}、R^{46}、R^{47}およびR^{48}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、または有機基であり、同一であっても異なっていても良い。または、R^{45}、R^{46}、R^{47}およびR^{48}は、それらの２つ以上が結合して環構造を形成していても良く、ヘテロ原子の結合を含んでいても良い。R^{49}は、水素原子、或いは、加熱および／または電磁波の照射により脱保護可能な保護基である。）

[0215] 一般式（ＰＢ－１）の具体例を以下に挙げるが、これに限定されるものではない。

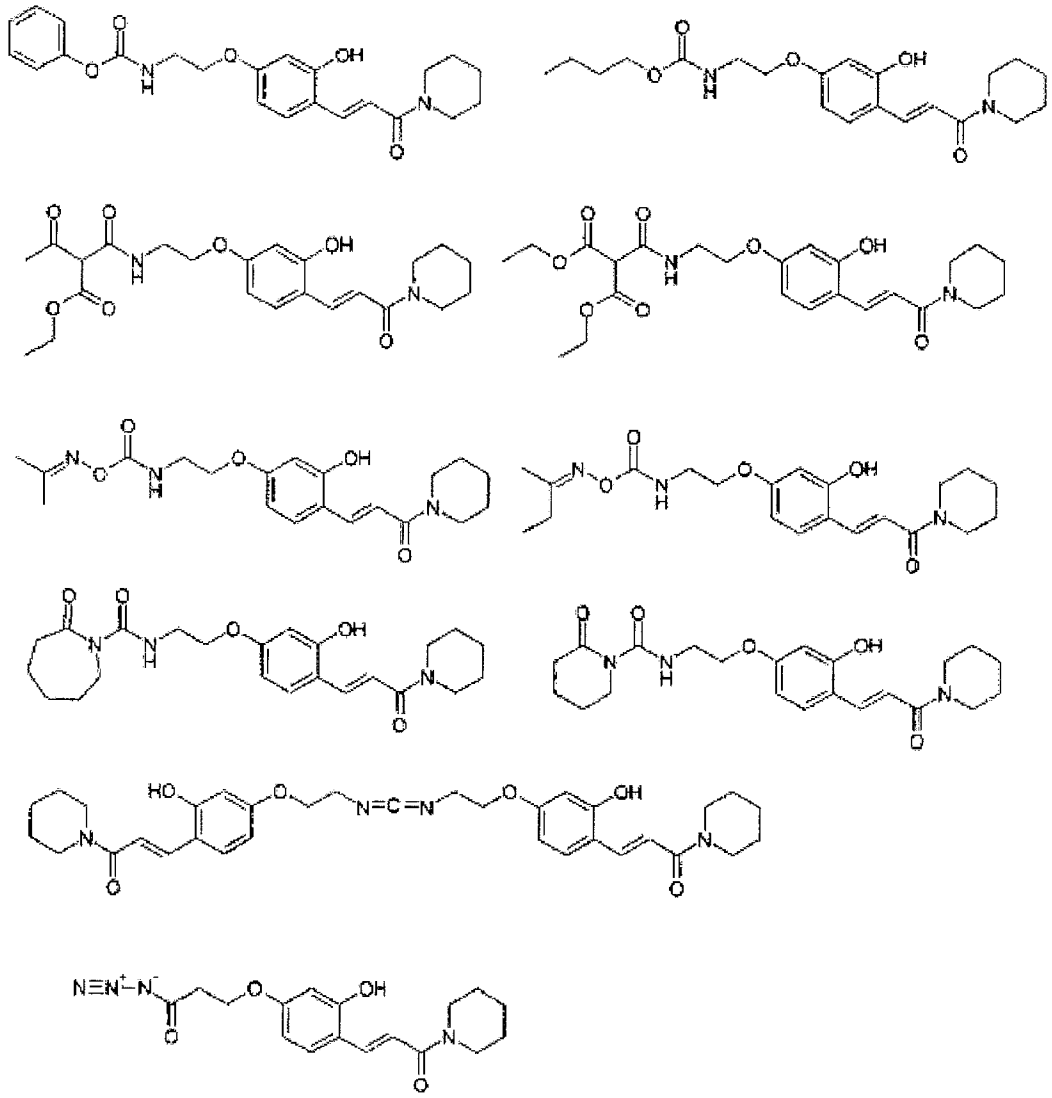
[0216]

[化52]



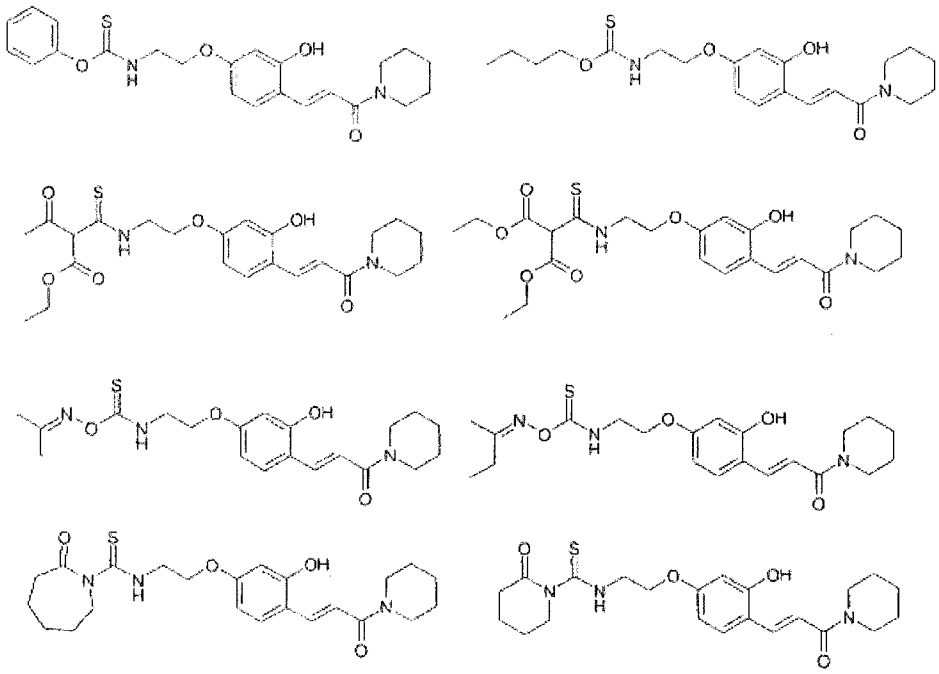
[0217]

[化53]



[0218]

[化54]



[0219] その他、光塩基発生剤としては、特開２０１２－９３７４６号公報の段落番号０１８５～０１８８、０１９９～０２００および０２０２に記載の化合物、特開２０１３－１９４２０５号公報の段落番号００２２～００６９に記載の化合物、特開２０１３－２０４０１９号公報の段落番号００２６～００７４に記載の化合物、ならびにＷＯ２０１０／０６４６３１号公報の段落番号００５２に記載の化合物が例として挙げられる。

[0220] ＜熱塩基発生剤＞

本発明の感光性樹脂組成物は、熱塩基発生剤を含んでいてもよい。

熱塩基発生剤は、その種類等は特に定めるものではないが、４０℃以上に加熱すると塩基を発生する酸性化合物、および、ｐＫａ１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を含むことが好ましい。ここで、ｐＫａ１とは、多価の酸の第一のプロトンの解離定数（Ｋａ）の対数表示（$-Log_{10}Ka$）を示す。

このような化合物を配合することにより、複素環含有ポリマー前駆体の環化反応を低温で行うことができ、また、より安定性に優れた感光性樹脂組成

物とすることができる。また、熱塩基発生剤は、加熱しなければ塩基を発生しないので、複素環含有ポリマー前駆体と共存させても、保存中における複素環含有ポリマー前駆体の環化を抑制でき、保存安定性に優れている。

[0221] 本発明における熱塩基発生剤は、４０℃以上に加熱すると塩基を発生する酸性化合物（Ａ１）、および、ｐＫａ１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（Ａ２）から選ばれる少なくとも一種を含む。

上記酸性化合物（Ａ１）および上記アンモニウム塩（Ａ２）は、加熱すると塩基を発生するので、これらの化合物から発生した塩基により、複素環含有ポリマー前駆体の環化反応を促進でき、複素環含有ポリマー前駆体の環化を低温で行うことができる。また、これらの化合物は、塩基により環化して硬化する複素環含有ポリマー前駆体と共存させても、加熱しなければ複素環含有ポリマー前駆体の環化が殆ど進行しないので、安定性に優れた前駆体組成物を調製することができる。

なお、本明細書において、酸性化合物とは、化合物を容器に１ｇ採取し、イオン交換水とテトラヒドロフランとの混合液（質量比は水／テトラヒドロフラン＝１／４）を５０ｍｌ加えて、室温で１時間攪拌し、得られた溶液をｐＨ（potential hydrogen）メーターを用いて、２０℃にて測定した値が７未満である化合物を意味する。

[0222] 本発明において、酸性化合物（Ａ１）およびアンモニウム塩（Ａ２）の塩基発生温度は、４０℃以上が好ましく、１２０～２００℃がより好ましい。塩基発生温度の上限は、１９０℃以下がより好ましく、１８０℃以下がさらに好ましく、１６５℃以下が一層好ましい。塩基発生温度の下限は、１３０℃以上がさらに好ましく、１３５℃以上が一層好ましい。

酸性化合物（Ａ１）およびアンモニウム塩（Ａ２）の塩基発生温度が１２０℃以上であれば、保存中に塩基が発生しにくいので、安定性に優れた前駆体組成物を調製することができる。酸性化合物（Ａ１）およびアンモニウム塩（Ａ２）の塩基発生温度が２００℃以下であれば、複素環含有ポリマー前

駆体の環化温度を低くすることができる。塩基発生温度は、例えば、示差走査熱量測定を用い、化合物を耐圧カプセル中５℃／分で２５０℃まで加熱し、最も温度が低い発熱ピークのピーク温度を読み取り、ピーク温度を塩基発生温度として測定することができる。

[0223] 本発明において、熱塩基発生剤により発生する塩基は、２級アミンまたは３級アミンが好ましく、３級アミンがより好ましい。３級アミンは、塩基性が高いので、複素環含有ポリマー前駆体の環化温度をより低くすることができる。また、熱塩基発生剤により発生する塩基の沸点は、８０℃以上であることが好ましく、１００℃以上であることがより好ましく、１４０℃以上であることが最も好ましい。また、発生する塩基の分子量は、８０～２０００が好ましい。下限は１００以上がより好ましい。上限は５００以下がより好ましい。なお、分子量の値は、構造式から求めた理論値である。

[0224] 本発明において、上記酸性化合物（Ａ１）は、アンモニウム塩および後述する一般式（１Ａ）で表される化合物から選ばれる１種以上を含むことが好ましい。

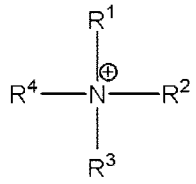
[0225] 本発明において、上記アンモニウム塩（Ａ２）は、酸性化合物であることが好ましい。なお、上記アンモニウム塩（Ａ２）は、４０℃以上（好ましくは１２０～２００℃）に加熱すると塩基を発生する酸性化合物を含む化合物であってもよいし、４０℃以上（好ましくは１２０～２００℃）に加熱すると塩基を発生する酸性化合物以外の化合物であってもよい。

[0226] ＜＜アンモニウム塩＞＞

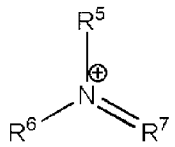
本発明において、アンモニウム塩とは、下記一般式（１）、または一般式（２）で表されるアンモニウムカチオンと、アニオンとの塩を意味する。アニオンは、アンモニウムカチオンのいずれかの一部と共有結合を介して結合していてもよく、アンモニウムカチオンの分子外に有ってもよいが、アンモニウムカチオンの分子外に有ることが好ましい。なお、アニオンが、アンモニウムカチオンの分子外に有るとは、アンモニウムカチオンとアニオンが共有結合を介して結合していない場合をいう。以下、カチオン部の分子外のア

ニオンを対アニオンともいう。

[化55]



(1)



(2)

上記一般式（１）、（２）中、Ｒ[1]～Ｒ[6]は、それぞれ独立に、水素原子または炭化水素基を表し、式Ｒ[7]は炭化水素基を表す。Ｒ[1]とＲ[2]、Ｒ[3]とＲ[4]、Ｒ[5]とＲ[6]、Ｒ[5]とＲ[7]はそれぞれ結合して環を形成してもよい。

[0227] 本発明において、アンモニウム塩は、ｐＫａ１が０～４のアニオンとアンモニウムカチオンとを有することが好ましい。アニオンのｐＫａ１の上限は、３．５以下がより好ましく、３．２以下がさらに好ましい。下限は、０．５以上がより好ましく、１．０以上がさらに好ましい。アニオンのｐＫａ１が上記範囲であれば、複素環含有ポリマー前駆体を低温で環化でき、さらには、前駆体組成物の安定性を向上できる。ｐＫａ１が４以下であれば、熱塩基発生剤の安定性が良好で、加熱なしに塩基が発生することを抑制でき、前駆体組成物の安定性が良好である。ｐＫａ１が０以上であれば、発生した塩基が中和されにくく、複素環含有ポリマー前駆体の環化効率が良好である。

アニオンの種類は、カルボン酸アニオン、フェノールアニオン、リン酸アニオンおよび硫酸アニオンから選ばれる１種が好ましく、塩の安定性と熱分解性を両立させられるという理由からカルボン酸アニオンがより好ましい。すなわち、アンモニウム塩は、アンモニウムカチオンとカルボン酸アニオンとの塩がより好ましい。

カルボン酸アニオンは、２個以上のカルボキシ基を持つ２価以上のカルボン酸のアニオンが好ましく、２価のカルボン酸のアニオンがより好ましい。この態様によれば、前駆体組成物の安定性、硬化性および現像性をより向上できる熱塩基発生剤とすることができる。特に、２価のカルボン酸のアニオ

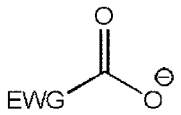
ンを用いることで、前駆体組成物の安定性、硬化性および現像性をさらに向上できる。

本発明において、カルボン酸アニオンは、ｐＫａ１が４以下のカルボン酸のアニオンであることが好ましい。ｐＫａ１は、３．５以下がより好ましく、３．２以下がさらに好ましい。この態様によれば、前駆体組成物の安定性をより向上できる。

ここでｐＫａ１とは、酸の第一解離定数の逆数の対数を表し、Determination of Organic Structures by Physical Methods（著者：Brown, H. C., McDaniel, D. H., Hafliger, O., Nachod, F. C.; 編纂：Braude, E. A., Nachod, F. C.; Academic Press, New York, 1955）や、Data for Biochemical Research（著者：Dawson, R.M.C.et al; Oxford, Clarendon Press, 1959）に記載の値を参照することができる。これらの文献に記載の無い化合物については、ＡＣＤ／ｐＫａ（ＡＣＤ／Ｌａｂｓ製）のソフトを用いて構造式より算出した値を用いることとする。

[0228] 本発明において、カルボン酸アニオンは、下記一般式（Ｘ１）で表されることが好ましい。

[化56]



(X1)

一般式（Ｘ１）において、ＥＷＧは、電子吸引性基を表す。

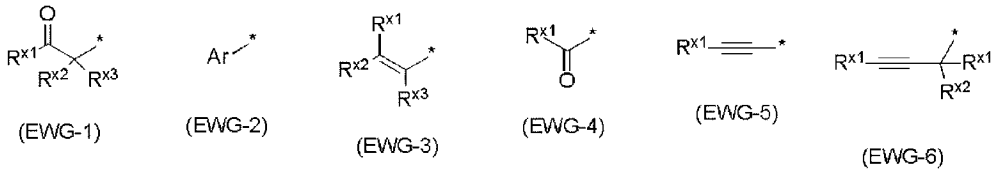
[0229] 本発明において電子吸引性基とは、ハメットの置換基定数σｍが正の値を示すものを意味する。ここでσｍは、都野雄甫による総説、有機合成化学協会誌第２３巻第８号（１９６５）Ｐ．６３１－６４２に詳しく説明されている。なお、本発明の電子吸引性基は、上記文献に記載された置換基に限定されるものではない。

σｍが正の値を示す置換基の例としては例えば、CF_3基（σｍ＝０．４３）、CF_3CO基（σｍ＝０．６３）、ＨＣ≡Ｃ基（σｍ＝０．２１）、ＣＨ

$_2$＝ＣＨ基（σｍ＝０．０６）、Ａｃ基（σｍ＝０．３８）、ＭｅＯＣＯ基（σｍ＝０．３７）、ＭｅＣＯＣＨ＝ＣＨ基（σｍ＝０．２１）、ＰｈＣＯ基（σｍ＝０．３４）、H_2NCOCH_2基（σｍ＝０．０６）などが挙げられる。なお、Ｍｅはメチル基を表し、Ａｃはアセチル基を表し、Ｐｈはフェニル基を表す。

[0230] 本発明において、ＥＷＧは、下記一般式（ＥＷＧ－１）～（ＥＷＧ－６）で表される基を表すことが好ましい。

[化57]



式中、R^{x1}～R^{x3}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヒドロキシル基またはカルボキシ基を表し、Ａｒはアリール基を表す。

アルキル基の炭素数は、１～３０が好ましく、１～２０がより好ましく、１～１０がさらに好ましい。アルキル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、後述するA^1が表す有機基が有していてもよい置換基で説明したものが挙げられる。置換基としては、カルボキシ基が好ましい。

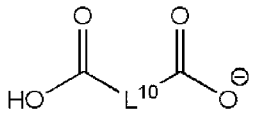
アルケニル基の炭素数は、２～３０が好ましく、２～２０がより好ましく、２～１０がさらに好ましい。アルケニル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。アルケニル基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、後述するA^1が表す有機基が有していてもよい置換基で説明したものが挙げられる。置換基としては、カルボキシ基が好ましい。

アリール基の炭素数は、６～３０が好ましく、６～２０がより好ましく、６～１２がさらに好ましい。アリール基は、置換基を有していてもよく、無

置換であってもよい。置換基としては、後述するＡ^{1}が表す有機基が有していてもよい置換基で説明したものが挙げられる。置換基としては、カルボキシ基が好ましい。

[0231] 本発明において、カルボン酸アニオンは、下記一般式（Ｘ）で表されるものも好ましい。

[化58]



(X)

一般式（Ｘ）において、Ｌ^{10}は、単結合、または、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、－ＮＲ^{X}－およびこれらの組み合わせから選ばれる２価の連結基を表し、Ｒ^{X}は、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。

[0232] Ｌ^{10}が表すアルキレン基の炭素数は、１～３０が好ましく、１～２０がより好ましく、１～１０がさらに好ましい。アルキレン基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。アルキレン基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、後述するＡ^{1}が表す有機基が有していてもよい置換基で説明したものが挙げられる。

Ｌ^{10}が表すアルケニレン基の炭素数は、２～３０が好ましく、２～２０がより好ましく、２～１０がさらに好ましい。アルケニレン基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。アルケニレン基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、後述するＡ^{1}が表す有機基が有していてもよい置換基で説明したものが挙げられる。

Ｌ^{10}が表すアリーレン基の炭素数は、６～３０が好ましく、６～２０がより好ましく、６～１２がさらに好ましい。アリーレン基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、後述するＡ^{1}が表す有機基が有していてもよい置換基で説明したものが挙げられる。

[0233] R^Xが表すアルキル基の炭素数は、１～３０が好ましく、１～２０がより好ましく、１～１０がさらに好ましい。アルキル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、後述するA^1が表す有機基が有していてもよい置換基で説明したものが挙げられる。

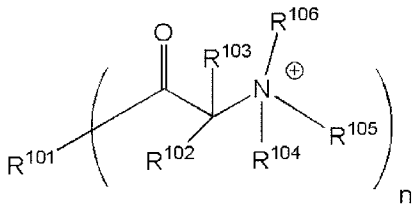
R^Xが表すアルケニル基の炭素数は、２～３０が好ましく、２～２０がより好ましく、２～１０がさらに好ましい。アルケニル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。アルケニル基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、後述するA^1が表す有機基が有していてもよい置換基で説明したものが挙げられる。

R^Xが表すアリール基の炭素数は、６～３０が好ましく、６～２０がより好ましく、６～１２がさらに好ましい。アリール基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、後述するA^1が表す有機基が有していてもよい置換基で説明したものが挙げられる。

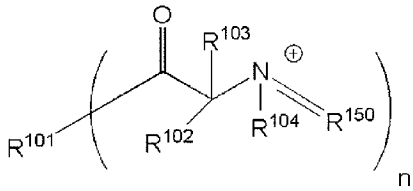
[0234] カルボン酸アニオンの具体例としては、マレイン酸アニオン、フタル酸アニオン、Ｎ－フェニルイミノ二酢酸アニオンおよびシュウ酸アニオンが挙げられる。これらを好ましく用いることができる。

[0235] アンモニウムカチオンは、下記一般式（Ｙ１－１）～（Ｙ１－６）のいずれかで表されることが好ましい。

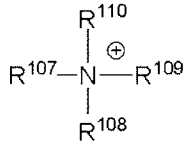
[化59]



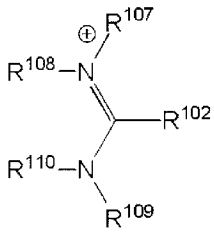
(Y1-1)



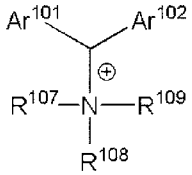
(Y1-2)



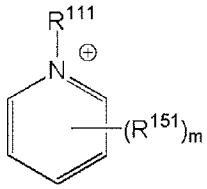
(Y1-3)



(Y1-4)



(Y1-5)



(Y1-6)

[0236] 上記一般式において、R^{101}は、ｎ価の有機基を表し、

R^{102}～R^{111}は、それぞれ独立に、水素原子、または、炭化水素基を表し、

R^{150}およびR^{151}は、それぞれ独立に、炭化水素基を表し、

R^{104}とR^{105}、R^{104}とR^{150}、R^{107}とR^{108}、および、R^{109}とR^{110}は、互いに結合して環を形成していてもよく、

Ar^{101}およびAr^{102}は、それぞれ独立に、アリール基を表し、

ｎは、１以上の整数を表し、

ｍは、０～５の整数を表す。

[0237] R^{101}は、ｎ価の有機基を表す。１価の有機基としては、アルキル基、アルキレン基、アリール基などが挙げられる。２価以上の有機基としては、１価の有機基から水素原子を１個以上除いてｎ価の基としたものが挙げられる。

R^{101}は、アリール基であることが好ましい。アリール基の具体例としては、後述するAr^{10}で説明したものが挙げられる。

[0238] R^{102}～R^{111}は、それぞれ独立に、水素原子、または、炭化水素基を表し、R^{150}およびR^{151}は、それぞれ独立に炭化水素基を表す。

R^{102}～R^{111}、R^{150}およびR^{151}が表す炭化水素基としては、アルキル

基、アルケニル基またはアリール基が好ましい。アルキル基、アルケニル基およびアリール基はさらに置換基を有していてもよい。置換基としては、後述するＡ^{1}が表す有機基が有していてもよい置換基で説明したものが挙げられる。

[0239] アルキル基の炭素数は、１～３０が好ましく、１～２０がより好ましく、１～１０がさらに好ましい。アルキル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。

アルケニル基の炭素数は、２～３０が好ましく、２～２０がより好ましく、２～１０がさらに好ましい。アルケニル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。アルケニル基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。

アリール基の炭素数は、６～３０が好ましく、６～２０がより好ましく、６～１２がさらに好ましい。アリール基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。

[0240] Ａｒ^{101}およびＡｒ^{102}は、それぞれ独立に、アリール基を表す。

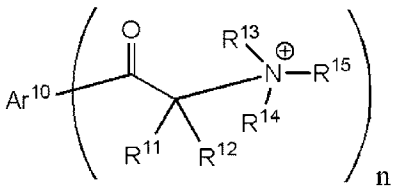
アリール基の炭素数は、６～３０が好ましく、６～２０がより好ましく、６～１２がさらに好ましい。アリール基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。

[0241] Ｒ^{104}とＲ^{105}、Ｒ^{104}とＲ^{150}、Ｒ^{107}とＲ^{108}、および、Ｒ^{109}とＲ^{110}は、互いに結合して環を形成していてもよい。環としては、環状の脂肪族（非芳香性の炭化水素環）、芳香環、複素環などが挙げられる。環は単環であってもよく、複環であってもよい。上記の基が結合して環を形成する場合の連結基としては、－ＣＯ－、－Ｏ－、－ＮＨ－、２価の脂肪族基、２価のアリール基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる２価の連結基が挙げられる。形成される環の具体例としては、例えば、ピロリジン環、ピロール環、ピペリジン環、ピリジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラジン環、モルホリン環、チアジン環、イン

ドール環、イソインドール環、ベンゾイミダゾール環、プリン環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、シンノリン環、カルバゾール環などが挙げられる。

[0242] 本発明において、アンモニウムカチオンは、一般式（Ｙ１－１）または一般式（Ｙ１－２）で表される構造が好ましく、一般式（Ｙ１－１）または一般式（Ｙ１－２）で表され、Ｒ^{101}がアリール基である構造がより好ましく、一般式（Ｙ１－１）で表され、Ｒ^{101}がアリール基である構造が特に好ましい。すなわち、本発明において、アンモニウムカチオンは、下記一般式（Ｙ）で表されることが好ましい。

[化60]



(Y)

一般式（Ｙ）中、Ａｒ^{10}は、アリール基を表し、Ｒ^{11}～Ｒ^{15}は、それぞれ独立に、水素原子または炭化水素基を表し、Ｒ^{14}とＲ^{15}は互いに結合して環を形成していてもよく、ｎは、１以上の整数を表す。

[0243] Ａｒ^{10}はアリール基を表す。アリール基としては、具体的には、置換または無置換のベンゼン環、ナフタレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、インデセン環、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、フルオレン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサン

テン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、および、フェナジン環が挙げられる。中でも、保存安定性と高感度化の観点から、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェノチアジン環、またはカルバゾール環が好ましく、ベンゼン環またはナフタレン環が最も好ましい。

アリール基が有していてもよい置換基の例としては、後述するA^{1}が表す有機基が有していてもよい置換基で説明したものが挙げられる。

[0244] R^{11}およびR^{12}は、それぞれ独立に、水素原子または炭化水素基を表す。炭化水素基としては、特に限定はないが、アルキル基、アルケニル基またはアリール基が好ましい。

R^{11}およびR^{12}は、水素原子が好ましい。

[0245] アルキル基の炭素数は、１～３０が好ましく、１～２０がより好ましく、１～１０がさらに好ましい。アルキル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよい。

直鎖または分岐のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクダデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、１－エチルペンチル基、および２－エチルヘキシル基が挙げられる。

環状のアルキル基は、単環の環状のアルキル基であってもよく、多環の環状のアルキル基であってもよい。単環の環状のアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基およびシクロオクチル基が挙げられる。多環の環状のアルキル基としては、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基、カンフェニル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、カンホロイル基、ジシクロヘキシル基およびピネニル基が挙げられる。中でも、高感度化との両立の観点から、シクロヘキシル基が最も好ましい。

アルケニル基の炭素数は、２～３０が好ましく、２～２０がより好ましく

、２～１０が更に好ましい。アルケニル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。

アリール基の炭素数は、６～３０が好ましく、６～２０がより好ましく、６～１２が更に好ましい。

[0246] R^{13}～R^{15}は、水素原子または炭化水素基を表す。

炭化水素基としては、上述したR^{11}、R^{12}で説明した炭化水素基を挙げられる。R^{13}～R^{15}は、特にアルキル基が好ましく、好ましい態様もR^{11}、R^{12}で説明したものと同じである。

[0247] R^{14}とR^{15}は、互いに結合して環を形成していてもよい。環としては、環状脂肪族（非芳香性の炭化水素環）、芳香環、複素環などが挙げられる。環は単環であってもよく、複環であってもよい。R^{4}とR^{5}が結合して環を形成する場合の連結基としては、－ＣＯ－、－Ｏ－、－ＮＨ－、２価の脂肪族基、２価のアリール基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる２価の連結基が挙げられる。形成される環の具体例としては、例えば、ピロリジン環、ピロール環、ピペリジン環、ピリジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラジン環、モルホリン環、チアジン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾイミダゾール環、プリン環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、シンノリン環、カルバゾール環などが挙げられる。

[0248] R^{13}～R^{15}は、R^{14}とR^{15}が互いに結合して環を形成しているか、あるいは、R^{13}が、炭素数５～３０（より好ましくは炭素数６～１８）の直鎖アルキル基であり、R^{14}およびR^{15}が、それぞれ独立に炭素数１～３（より好ましくは炭素数１または２）のアルキル基であることが好ましい。この態様によれば、沸点の高いアミン種を発生しやすくすることができる。

また、R^{13}～R^{15}は、発生するアミン種の塩基性や沸点の観点から、R^{13}とR^{14}とR^{15}の炭素原子の総数が７～３０であることが好ましく、１０～２０であることがより好ましい。

また、沸点の高いアミン種を発生しやすいという理由から、一般式（Ｙ）

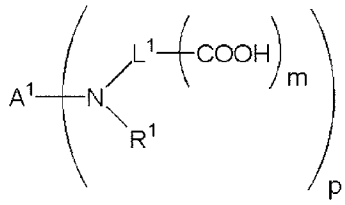
における「－ＮＲ^{13}Ｒ^{14}Ｒ^{15}」の化学式量は、８０～２０００が好ましく、１００～５００がより好ましい。

[0249] 一方、銅配線との密着性をより向上させるための実施形態として、一般式（Ｙ）において、Ｒ^{13}およびＲ^{14}がメチル基またはエチル基であり、Ｒ^{15}が炭素数５以上の直鎖、分岐または環状のアルキル基であるか、アリール基である形態が挙げられる。本実施形態においては、Ｒ^{13}およびＲ^{14}がメチル基であり、Ｒ^{15}が炭素数５～２０の直鎖アルキル基、炭素数６～１７の分岐アルキル基、炭素数６～１０の環状アルキル基またはフェニル基であることが好ましく、Ｒ^{13}およびＲ^{14}がメチル基であり、Ｒ^{15}が炭素数５～１０の直鎖アルキル基、炭素数６～１０の分岐アルキル基、炭素数６～８の環状アルキル基またはフェニル基であることがより好ましい。このようにアミン種の疎水性を低くすることで、銅配線上にアミンが付着した場合にも、銅表面とポリイミドとの親和性が低下してしまうのをより効果的に抑止できる。本実施形態において、Ａｒ^{10}、Ｒ^{11}、Ｒ^{12}およびｎの好ましい範囲は、上述と同様である。

[0250] ＜一般式（１Ａ）で表される化合物＞

本発明において、酸性化合物は、下記一般式（１Ａ）で表される化合物であることも好ましい。この化合物は、室温では酸性であるが、加熱により、カルボキシ基が脱炭酸または、脱水環化して失われることで、それまで中和され不活性化していたアミン部位が活性となることにより、塩基性となる。以下、一般式（１Ａ）について説明する。

[0251] [化61]



一般式（１Ａ）において、Ａ^{1}はｐ価の有機基を表し、Ｒ^{1}は１価の有機基を表し、Ｌ^{1}は（ｍ＋１）価の有機基を表し、ｍは１以上の整数を表し、ｐは

１以上の整数を表す。

[0252] 一般式（１Ａ）中、Ａ[1]はｐ価の有機基を表す。有機基としては、脂肪族基、アリール基などが挙げられ、アリール基が好ましい。Ａ[1]をアリール基とすることにより、より低温で、沸点の高い塩基を発生しやすくできる。発生する塩基の沸点を高くすることにより、複素環含有ポリマー前駆体の硬化時の加熱による揮発または分解を抑制し、複素環含有ポリマー前駆体の環化をより効果的に進行させることができる。

１価の脂肪族基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基等が挙げられる。

アルキル基の炭素数は、１～３０が好ましく、１～２０がより好ましく、１～１０が更に好ましい。アルキル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよい。アルキル基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、アダマンチル基等が挙げられる。

アルケニル基の炭素数は、２～３０が好ましく、２～２０がより好ましく、２～１０が更に好ましい。アルケニル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよい。アルケニル基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。アルケニル基としては、ビニル基、（メタ）アリル基等が挙げられる。

２価以上の脂肪族基としては、上記の１価の脂肪族基から水素原子を１個以上除いた基が挙げられる。

アリール基は、単環であってもよく、多環であってもよい。アリール基は、ヘテロ原子を含むヘテロアリール基であってもよい。アリール基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。無置換が好ましい。アリール基の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、インデセン環、ペリレン環、ペンタセン環、アセナフタレン環、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、フルオレン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、および、フェナジン環が挙げられ、ベンゼン環が最も好ましい。

アリール基は、複数の芳香環が、単結合または後述する連結基を介して連結していてもよい。連結基としては、例えば、アルキレン基が好ましい。アルキレン基は、直鎖、分岐のいずれも好ましい。複数の芳香環が、単結合または連結基を介して連結したアリール基の具体例としては、ビフェニル、ジフェニルメタン、ジフェニルプロパン、ジフェニルイソプロパン、トリフェニルメタン、テトラフェニルメタンなどが挙げられる。

[0253] A^1が表す有機基が有していてもよい置換基の例としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基およびｔｅｒｔ－ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基およびｐ－トリルオキシ基等のアリールオキシ基；メトキシカルボニル基、およびブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基等のアリールカルボニル基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基およびベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；アセチル基、ベンゾイル基、イソブチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基およびメトキサリル基等のアシル基；メチルスルファニル基およびｔｅｒｔ－ブチルスルファニル基等のアルキルスルファニル基；フェニルスルファニル基およびｐ－トリルスルファニル基等のアリールスルファニル基；メチル基、エチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基およびドデシル基等の直鎖または分岐のアルキル基；フッ化アルキル基等のハロゲン化アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル

基、シクロヘプチル基およびアダマンチル基等の環状のアルキル基；フェニル基、ｐ－トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基、アンスリル基およびフェナントリル基等のアリール基；ヒドロキシル基；カルボキシ基；ホルミル基；スルホ基；シアノ基；アルキルアミノカルボニル基；アリールアミノカルボニル基；スルホンアミド基；シリル基；アミノ基；モノアルキルアミノ基；ジアルキルアミノ基；アリールアミノ基；ジアリールアミノ基；チオキシ基；またはこれらの組み合わせが挙げられる。

[0254] Ｌ[1]は（ｍ＋１）価の連結基を表す。連結基としては特に限定されず、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、アルキレン基（好ましくは炭素数１～１０の直鎖または分岐アルキレン基）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数３～１０のシクロアルキレン基）、アルケニレン基（好ましくは炭素数１～１０の直鎖または分岐アルケニレン基）、またはこれらの複数が連結した連結基などを挙げることができる。連結基の総炭素数は、３以下が好ましい。連結基は、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基が好ましく、直鎖または分岐アルキレン基がより好ましく、直鎖アルキレン基が更に好ましく、エチレン基またはメチレン基が特に好ましく、メチレン基が最も好ましい。

[0255] Ｒ[1]は１価の有機基を表す。１価の有機基としては、脂肪族基、アリール基などが挙げられる。脂肪族基、アリール基については、上述したＡ[1]で説明したものが挙げられる。Ｒ[1]が表す１価の有機基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、上述したものが挙げられる。

Ｒ[1]は、カルボキシ基を有する基であることが好ましい。すなわち、Ｒ[1]は、下記式で表される基が好ましい。

－Ｌ[2]－（ＣＯＯＨ）$_n$

式中、Ｌ[2]は（ｎ＋１）価の連結基を表し、ｎは１以上の整数を表す。

Ｌ[2]が表す連結基は、上述したＬ[1]で説明した基が挙げられ、好ましい範囲も同様であり、エチレン基またはメチレン基が特に好ましく、メチレン基が最も好ましい。

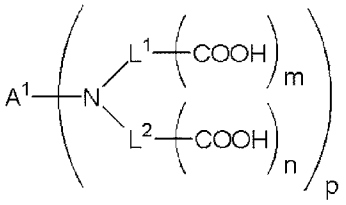
ｎは１以上の整数を表し、１または２が好ましく、１がより好ましい。ｎの上限は、Ｌ[2]が表す連結基が取り得る置換基の最大数である。ｎが１であれば、２００℃以下の加熱により、沸点の高い３級アミンを発生しやすい。更には、前駆体組成物の安定性を向上できる。

[0256] ｍは１以上の整数を表し、１または２が好ましく、１がより好ましい。ｍの上限は、Ｌ[1]が表す連結基が取り得る置換基の最大数である。ｍが１であれば、２００℃以下の加熱により、沸点の高い３級アミンを発生しやすい。更には、前駆体組成物の安定性を向上できる。

ｐは、１以上の整数を表し、１または２が好ましく、１がより好ましい。ｐの上限は、Ａ[1]が表す有機基が取り得る置換基の最大数である。ｐが１であれば、２００℃以下の加熱により、沸点の高い３級アミンを発生しやすい。

[0257] 本発明において、一般式（１Ａ）で表される化合物は、下記一般式（１ａ）で表される化合物であることが好ましい。

[化62]



一般式（１ａ）中、Ａ[1]はｐ価の有機基を表し、Ｌ[1]は（ｍ＋１）価の連結基を表し、Ｌ[2]は（ｎ＋１）価の連結基を表し、ｍは１以上の整数を表し、ｎは１以上の整数を表し、ｐは１以上の整数を表す。

一般式（１ａ）のＡ[1]、Ｌ[1]、Ｌ[2]、ｍ、ｎおよびｐは、一般式（１Ａ）で説明した範囲と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0258] 本発明において、一般式（１Ａ）で表される化合物は、Ｎ－アリールイミノ二酢酸であることが好ましい。Ｎ－アリールイミノ二酢酸は、一般式（１Ａ）におけるＡ[1]がアリール基であり、Ｌ[1]およびＬ[2]がメチレン基であり、ｍが１であり、ｎが１であり、ｐが１である化合物である。Ｎ－アリールイミノ二酢酸は、１２０～２００℃にて、沸点の高い３級アミンを発生しやすい

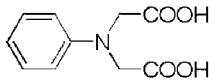
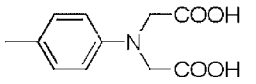
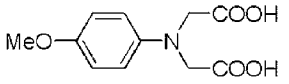
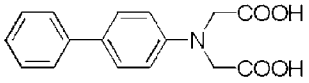
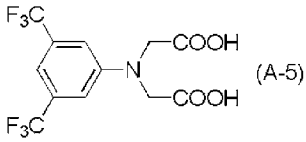
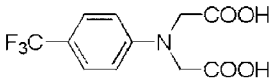
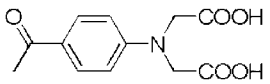
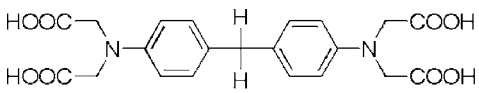
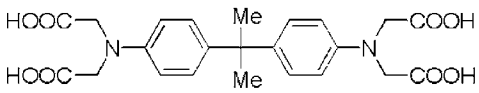
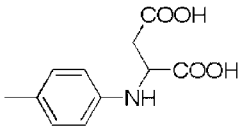
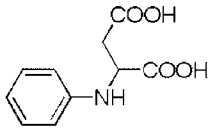
。

[0259] 以下に、本発明における熱塩基発生剤の具体例を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。これらは、それぞれ単独でまたは２種以上を混合して用いることができる。以下の式中におけるＭｅは、メチル基を表す。以下に示す化合物のうち、（Ａ－１）～（Ａ－１１）、（Ａ－１８）、（Ａ－１９）が、上記式（１）で表される化合物である。以下に示す化合物のうち、（Ａ－１）～（Ａ－１１）、（Ａ－１８）～（Ａ－２６）がより好ましく、（Ａ－１）～（Ａ－９）、（Ａ－１８）～（Ａ－２１）、（Ａ－２３）、（Ａ－２４）がさらに好ましい。

また、銅との密着性を向上させる観点からは、（Ａ－１８）～（Ａ－２６）、（Ａ－３８）～（Ａ－４３）が好ましく、（Ａ－２６）、（Ａ－３８）～（Ａ－４３）がより好ましい。

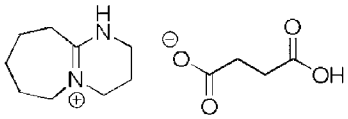
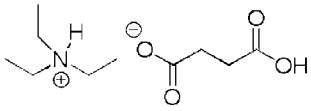
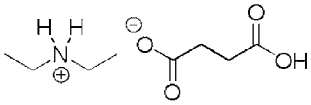
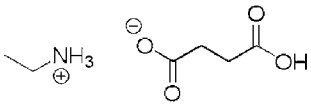
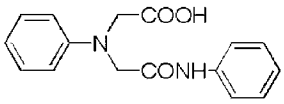
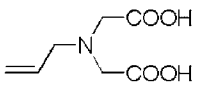
[0260]

[表1]

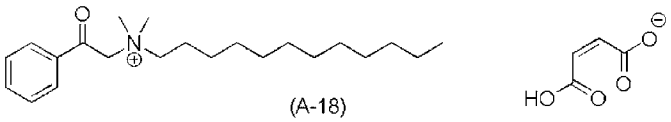
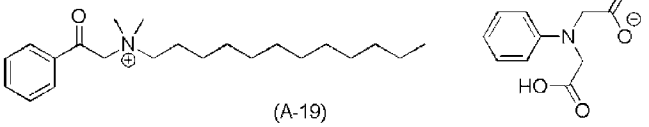
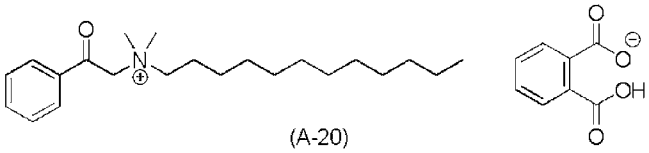
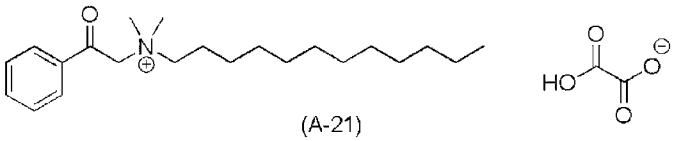
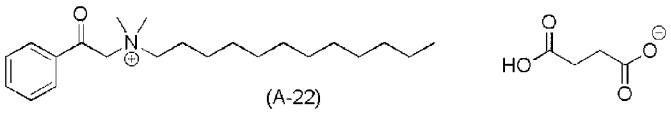
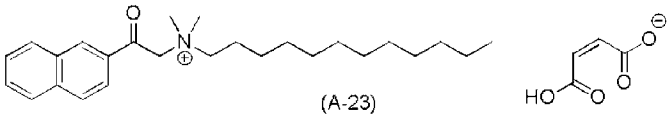
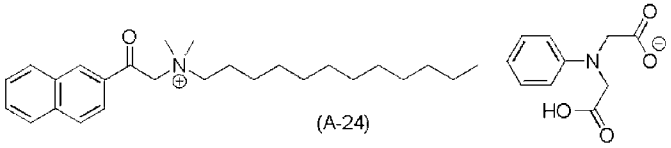
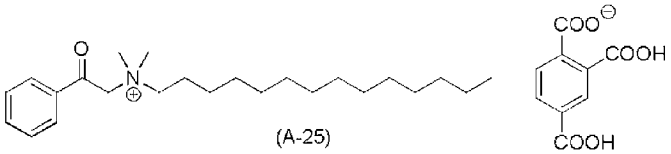
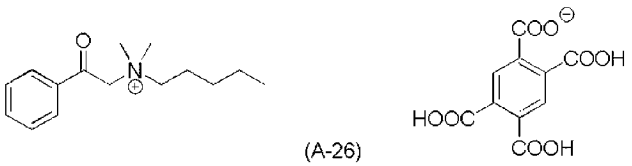
構造	塩基発生温度
 (A-1)	１４５℃
 (A-2)	１４０℃
 (A-3)	１４０℃
 (A-4)	１５０℃
 (A-5)	１５５℃
 (A-6)	１５５℃
 (A-7)	１５５℃
 (A-8)	１４５℃
 (A-9)	１４０℃
 (A-10)	２００℃
 (A-11)	２００℃

[0261]

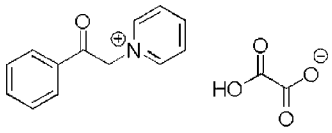
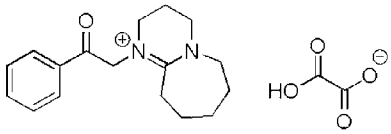
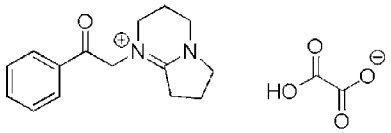
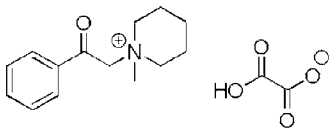
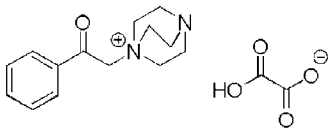
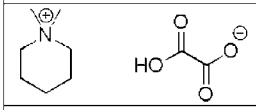
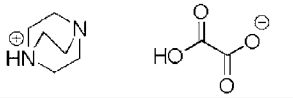
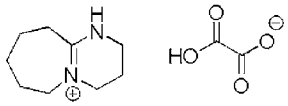
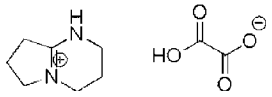
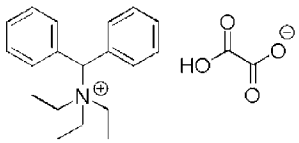
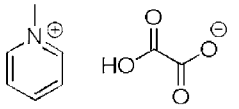
[表2]

構造	塩基発生温度
 (A-12)	１５０℃
 (A-13)	１７０℃
 (A-14)	１７０℃
 (A-15)	１７０℃
 (A-16)	１３０℃
 (A-17)	１９０℃

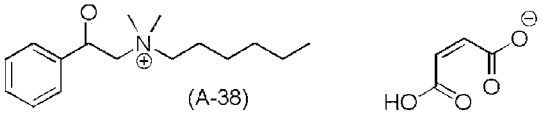
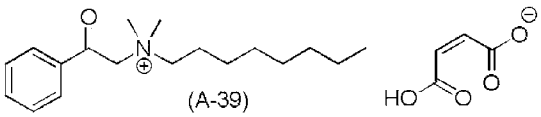
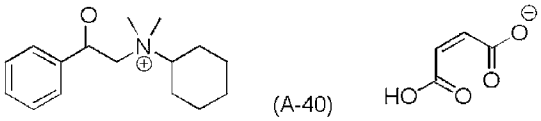
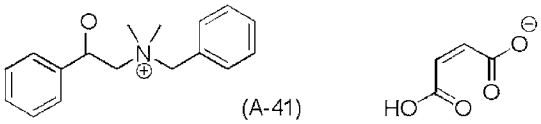
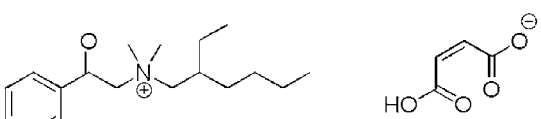
[表3]

構造	塩基発生温度 アニオンのｐＫａ１
 (A-18)	塩基発生温度＝１５０℃ ｐＫａ１＝１．９
 (A-19)	塩基発生温度＝１５０℃ ｐＫａ１＝２．０
 (A-20)	塩基発生温度＝１５０℃ ｐＫａ１＝３．０
 (A-21)	塩基発生温度＝１５０℃ ｐＫａ１＝１．２
 (A-22)	塩基発生温度＝１３０℃ ｐＫａ１＝４．２
 (A-23)	塩基発生温度＝１４０℃ ｐＫａ１＝１．９
 (A-24)	塩基発生温度＝１４０℃ ｐＫａ１＝２．０
 (A-25)	塩基発生温度＝１５０℃ ｐＫａ１＝３．０以下
 (A-26)	塩基発生温度＝１５０℃ ｐＫａ１＝３．０以下

[表4]

構造	塩基発生温度 アニオンのｐＫａ１
 (A-27)	塩基発生温度＝１４０℃ ｐＫａ１＝１．２
 (A-28)	塩基発生温度＝１４０℃ ｐＫａ１＝１．２
 (A-29)	塩基発生温度＝１４０℃ ｐＫａ１＝１．２
 (A-30)	塩基発生温度＝１４０℃ ｐＫａ１＝１．２
 (A-31)	塩基発生温度＝１４０℃ ｐＫａ１＝１．２
 (A-32)	塩基発生温度＝１９０℃ ｐＫａ１＝１．２
 (A-33)	塩基発生温度＝７０℃ ｐＫａ１＝１．２
 (A-34)	塩基発生温度＝８０℃ ｐＫａ１＝１．２
 (A-35)	塩基発生温度＝８０℃ ｐＫａ１＝１．２
 (A-36)	塩基発生温度＝１７０℃ ｐＫａ１＝１．２
 (A-37)	塩基発生温度＝１８０℃ ｐＫａ１＝１．２

[表5]

構造	塩基発生温度 アニオンのｐＫａ１
 (A-38)	塩基発生温度＝１５０℃ ｐＫａ１＝１．９
 (A-39)	塩基発生温度＝１５０℃ ｐＫａ１＝１．９
 (A-40)	塩基発生温度＝１５０℃ ｐＫａ１＝１．９
 (A-41)	塩基発生温度＝１５０℃ ｐＫａ１＝１．９
 (A-42)	塩基発生温度＝１５０℃ ｐＫａ１＝１．９

[0262] 本発明で用いる熱塩基発生剤としては、特願２０１５－０３４３８８号明細書の段落番号００１５～００５５に記載のものも好ましく用いられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0263] 熱塩基発生剤を用いる場合、感光性樹脂組成物における熱塩基発生剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対し、０．１～５０質量％が好ましい。下限は、０．５質量％以上がより好ましく、１質量％以上が更に好ましい。上限は、３０質量％以下がより好ましく、２０質量％以下が更に好ましい。

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

[0264] ＜熱酸発生剤＞

本発明の感光性樹脂組成物は、熱酸発生剤を含んでいてもよい。熱酸発生剤は、加熱により酸を発生し、複素環含有ポリマー前駆体の環化を促進し硬化膜の機械特性をより向上させる他、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチ

ル基またはアシルオキシメチル基を有する化合物、エポキシ化合物、オキセタン化合物およびベンゾオキサジン化合物から選ばれる少なくとも１種の化合物の架橋反応を促進させる効果がある。

[0265] 熱酸発生剤の熱分解開始温度は、５０℃～２７０℃が好ましく、２５０℃以下がより好ましい。また、感光性樹脂組成物を基板に塗布した後の乾燥（プリベーク：約７０～１４０℃）時には酸を発生せず、その後の露光、現像でパターニングした後の最終加熱（キュア：約１００～４００℃）時に酸を発生するものを選択すると、現像時の感度低下を抑制できるため好ましい。

[0266] 熱酸発生剤から発生する酸は強酸が好ましく、例えば、ｐ－トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などのアリールスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ブタンスルホン酸などのアルキルスルホン酸、およびトリフルオロメタンスルホン酸などのハロアルキルスルホン酸などが好ましい。このような熱酸発生剤の例としては、特開２０１３－０７２９３５号公報の段落番号００５５に記載のものが挙げられる。

[0267] 中でも、硬化膜中の残留が少なく硬化膜物性を低下させないという観点から、炭素数１～４のアルキルスルホン酸または炭素数１～４のハロアルキルスルホン酸を発生するものがより好ましい。

熱酸発生剤としては、メタンスルホン酸（４－ヒドロキシフェニル）ジメチルスルホニウム、メタンスルホン酸（４－（（メトキシカルボニル）オキシ）フェニル）ジメチルスルホニウム、メタンスルホン酸ベンジル（４－ヒドロキシフェニル）メチルスルホニウム、メタンスルホン酸ベンジル（４－（（メトキシカルボニル）オキシ）フェニル）メチルスルホニウム、メタンスルホン酸（４－ヒドロキシフェニル）メチル（（２－メチルフェニル）メチル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（４－ヒドロキシフェニル）ジメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（４－（（メトキシカルボニル）オキシ）フェニル）ジメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ベンジル（４－ヒドロキシフェニル）メチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ベンジル（４－（（メトキシカルボニル

）オキシ）フェニル）メチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（４－ヒドロキシフェニル）メチル（（２－メチルフェニル）メチル）スルホニウム、３－（５－（（（プロピルスルホニル）オキシ）イミノ）チオフェン－２（５Ｈ）－イリデン）－２－（ｏ－トリル）プロパンニトリル、２，２－ビス（３－（メタンスルホニルアミノ）－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパンが好ましい。

[0268] また、特開２０１３－１６７７４２号公報の段落番号００５９に記載の化合物も熱酸発生剤として好ましい。

[0269] 熱酸発生剤を用いる場合、熱酸発生剤の含有量は、複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対して０．０１質量部以上が好ましく、０．１質量部以上がより好ましい。０．０１質量部以上含有することで、架橋反応および複素環含有ポリマー前駆体の環化が促進されるため、硬化膜の機械特性および耐薬品性をより向上させることができる。また、硬化膜の電気絶縁性の観点から、２０質量部以下が好ましく、１５質量部以下がより好ましく、１０質量部以下がさらに好ましい。

熱酸発生剤は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0270] ＜熱ラジカル重合開始剤＞

本発明の感光性樹脂組成物は、熱ラジカル重合開始剤を含んでいてもよい。熱ラジカル重合開始剤としては、公知の熱ラジカル重合開始剤を用いることができる。

熱ラジカル重合開始剤は、熱のエネルギーによってラジカルを発生し、重合性化合物の重合反応を開始または促進させる化合物である。熱ラジカル重合開始剤を添加することによって、複素環含有ポリマー前駆体の環化反応を進行させる際に、重合性化合物の重合反応を進行させることができる。また、複素環含有ポリマー前駆体がエチレン性不飽和結合を含む場合は、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、より高耐熱化が達成できることとなる。

熱ラジカル重合開始剤としては、芳香族ケトン類、オニウム塩化合物、過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物、活性エステル化合物、炭素ハロゲン結合を有する化合物、アゾ系化合物等が挙げられる。中でも、過酸化物またはアゾ系化合物がより好ましく、過酸化物が特に好ましい。

本発明で用いる熱ラジカル重合開始剤は、１０時間半減期温度が９０～１３０℃であることが好ましく、１００～１２０℃であることがより好ましい。

具体的には、特開２００８－６３５５４号公報の段落番号００７４～０１１８に記載されている化合物が挙げられる。

市販品では、パーブチルＺおよびパークミルＤ（日油（株）製）を好適に用いることができる。

[0271] 感光性樹脂組成物が熱ラジカル重合開始剤を含有する場合、熱ラジカル重合開始剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対し０．１～５０質量％が好ましく、０．１～３０質量％がより好ましく、０．１～２０質量％が特に好ましい。また、重合性化合物１００質量部に対し、熱ラジカル重合開始剤を０．１～５０質量部含むことが好ましく、０．５～３０質量部含むことがより好ましい。この態様によれば、より耐熱性に優れた硬化膜を形成しやすい。

熱ラジカル重合開始剤は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。熱ラジカル重合開始剤が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。

[0272] ＜腐食防止剤＞

本発明の感光性樹脂組成物には、腐食防止剤を添加することが好ましい。腐食防止剤は、金属配線からのイオンの流出を防ぐ目的で添加し、化合物としては、例えば、特開２０１３－１５７０１号公報の段落番号００９４に記載の防錆剤、特開２００９－２８３７１１号公報の段落番号００７３～００

７６に記載の化合物、特開２０１１－５９６５６号公報の段落番号００５２に記載の化合物、特開２０１２－１９４５２０号公報の段落番号０１１４、０１１６および０１１８に記載の化合物などを使用することができる。中でも、トリアゾール環を有する化合物またはテトラゾール環を有する化合物を好ましく使用することができ、１，２，４－トリアゾール、１，２，３－ベンゾトリアゾール、５－メチル－１Ｈ－ベンゾトリアゾール、１Ｈ－テトラゾール、５－メチル－１Ｈ－テトラゾールがより好ましく、１Ｈ－テトラゾールがもっとも好ましい。

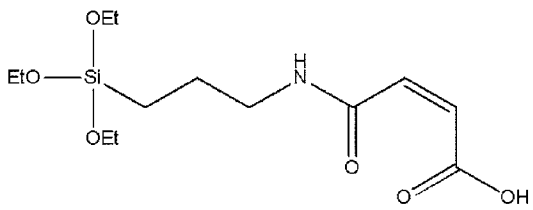
腐食防止剤を添加する場合、腐食防止剤の配合量は、複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対して好ましくは０．１～１０質量部の範囲であり、より好ましくは０．２～５質量部の範囲である。

腐食防止剤は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0273] ＜金属接着性改良剤＞

本発明の感光性樹脂組成物は、電極や配線などに用いられる金属材料との接着性を向上させるための金属接着性改良剤を含んでいることが好ましい。金属接着性改良剤例としては、特開２０１４－１８６１８６号公報の段落番号００４６～００４９や、特開２０１３－０７２９３５号公報の段落番号００３２～００４３に記載のスルフィド系化合物が挙げられる。金属接着性改良剤としては、また、下記化合物も例示される。

[化63]



金属接着性改良剤を用いる場合、金属接着性改良剤の配合量は、ポリイミド前駆体１００質量部に対して好ましくは０．１～３０質量部の範囲であり、より好ましくは０．５～１５質量部の範囲である。０．１質量部以上とす

ることで熱硬化後の膜と金属との接着性が良好となり、３０質量部以下とすることで硬化後の膜の耐熱性、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、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0274] ＜シランカップリング剤＞

本発明の感光性樹脂組成物は、基板との接着性を向上させられる点で、シランカップリング剤を含んでいることが好ましい。シランカップリング剤の例としては、特開２０１４－１９１００２号公報の段落番号００６２～００７３に記載の化合物、ＷＯ２０１１／０８０９９２Ａ１号公報の段落番号００６３～００７１に記載の化合物、特開２０１４－１９１２５２号公報の段落番号００６０～００６１に記載の化合物、特開２０１４－４１２６４号公報の段落番号００４５～００５２に記載の化合物、ＷＯ２０１４／０９７５９４号公報の段落番号００５５に記載の化合物が挙げられる。また、特開２０１１－１２８３５８号公報の段落番号００５０～００５８に記載されているように異なる２種以上のシランカップリング剤を用いることも好ましい。

シランカップリング剤を用いる場合、シランカップリング剤の配合量は、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０．１～２０質量部の範囲であり、より好ましくは１～１０質量部の範囲である。０．１質量部以上であると、基板とのより充分な密着性を付与することができ、２０質量部以下であると室温保存時において粘度上昇等の問題をより抑制できる。

シランカップリング剤は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0275] ＜溶解促進剤＞

本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ現像液を用いたポジ型である場合、感度向上の観点で、溶解促進剤（溶解性を促進する化合物）を添加することが好ましい。溶解促進剤としては、低分子フェノール類（例えば、Ｂｉｓ－Ｚ、ＴｅｋＰ－４ＨＢＰＡ、ＴｒｉｓＰ－ＨＡＰ、ＴｒｉｓＰ－ＰＡ、Ｂ

ｉｓＲＳ－２Ｐ、ＢｉｓＲＳ－３Ｐ（以上、商品名、本州化学工業製）、ＢＩＲ－ＰＣ、ＢＩＲ－ＰＴＢＰ、ＢＩＲ－ＢＩＰＣ－Ｆ（以上、商品名、旭有機材工業製）、特開２０１３－１５２３８１号公報の段落番号００５６～００６２に記載のフェノール類）やアリールスルホンアミド誘導体（例えば、特開２０１１－１６４４５４号公報の段落番号００５８に記載の化合物）を挙げることができる。

溶解促進剤を用いる場合、溶解促進剤の配合量は、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０．１～２０質量部の範囲であり、より好ましくは１～１０質量部の範囲である。

溶解促進剤は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0276] ＜溶解阻害剤＞

本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ現像液を用いたポジ型である場合、アルカリ現像液への溶解性を調整するために、溶解阻害剤（溶解性を阻害する化合物）を含有させることができる。このような化合物として、オニウム塩、ジアリール化合物およびテトラアルキルアンモニウム塩が好ましい。

オニウム塩としては、ジアリールヨードニウム塩等のヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩等のスルホニウム塩、ホスホニウム塩、アリールジアゾニウム塩等のジアゾニウム塩等が挙げられる。

ジアリール化合物としては、ジアリール尿素、ジアリールスルホン、ジアリールケトン、ジアリールエーテル、ジアリールプロパン、ジアリールヘキサフルオロプロパン等の二つのアリール基が結合基を介して結合したものが挙げられ、上記アリール基としては、フェニル基が好ましい。

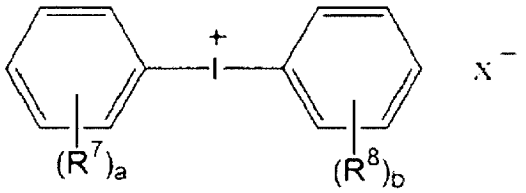
テトラアルキルアンモニウム塩としては、上記アルキル基がメチル基、エチル基等のテトラアルキルアンミニウムハライドが挙げられる。

[0277] これらの中で良好な溶解阻害効果を示すものとしては、ジアリールヨードニウム塩、ジアリール尿素、ジアリールスルホン、テトラメチルアンモニウムハライド等が挙げられ、ジアリール尿素としてはジフェニル尿素、ジメチ

ルジフェニル尿素等が挙げられ、テトラメチルアンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムヨーダイド等が挙げられる。

[0278] 中でも、一般式（Ｉｎｈ）で表されるジアリールヨードニウム塩が好ましい。

[化64]



（Ｉｎｈ）

（式中、Ｘ⁻は対陰イオンを示し、Ｒ⁷およびＲ⁸は各々独立に１価の有機基を示し、ａおよびｂは各々独立に０～５の整数である）

[0279] 対陰イオンＸ⁻としては、硝酸イオン、四フッ化ホウ素イオン、過塩素酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ｐ－トルエンスルホン酸イオン、チオシアン酸イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン等が挙げられる。

[0280] ジアリールヨードニウム塩としては、例えば、ジフェニルヨードニウムニトラート、ビス（ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムニトラート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ビス（ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムブロマイド、ジフェニルヨードニウムクロリド、ジフェニルヨードニウムヨーダイト、ジフェニルヨードニウム－８－アニリノナフタレン－１－スルホナート等が使用できる。

これらの中で、ジフェニルヨードニウムニトラート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナートおよびジフェニルヨードニウム－８－アニリノナフタレン－１－スルホナートが、効果が高く好ましいものとして挙げられる。

[0281] 溶解阻害剤を含有する場合の含有量は、感度と、現像時間の許容幅の点か

ら、複素環含有ポリマー前駆体１００質量部に対して０．１～２０質量部が好ましく、０．１～１５質量部がより好ましく、０．５～１０質量部がさらに好ましい。

溶解阻害剤は、１種のみ用いても、２種以上用いてもよい。２種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0282] ＜増感色素＞

本発明の感光性樹脂組成物は、増感色素を含んでも良い。増感色素は、特定の活性放射線を吸収して電子励起状態となる。電子励起状態となった増感色素は、熱塩基発生剤、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、発熱などの作用を引き起こす。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、酸または塩基を生成する。

[0283] 好ましい増感色素の例としては、以下の化合物類に属しており、かつ３００ｎｍから４５０ｎｍ域に吸収波長を有するものを挙げることができる。例えば、多核芳香族類（例えば、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、９．１０－ジアルコキシアントラセン）、キサンテン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンＢ、ローズベンガル）、チオキサントン類（例えば、２，４－ジエチルチオキサントン）、シアニン類（例えばチアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリリウム類（例えば、スクアリリウム）、クマリン類（例えば、７－ジエチルアミノ－４－メチルクマリン）、スチリルベンゼン類、ジスチリルベンゼン類、カルバゾール類等が挙げられる。

[0284] 中でも本発明においては、多核芳香族類（例えば、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン）、チオキサントン類、ジス

チリルベンゼン類、スチリルベンゼン類を使用することが開始効率の観点で好ましく、アントラセン骨格を有する化合物を使用することがより好ましい。特に好ましい具体的な化合物としては、９，１０－ジエトキシアントラセン、９，１０－ジブトキシアントラセンなどが挙げられる。

[0285] 感光性樹脂組成物が増感色素を含む場合、増感色素の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対し、０．０１～２０質量％が好ましく、０．１～１５質量％がより好ましく、０．５～１０質量％が更に好ましい。増感色素は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0286] ＜連鎖移動剤＞

本発明の感光性樹脂組成物は、連鎖移動剤を含有してもよい。連鎖移動剤は、例えば高分子辞典第三版（高分子学会編、２００５年）６８３－６８４頁に定義されている。連鎖移動剤としては、例えば、分子内にＳＨ、ＰＨ、ＳｉＨ、ＧｅＨを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成し得る。特に、チオール化合物（例えば、２－メルカプトベンズイミダゾール類、２－メルカプトベンズチアゾール類、２－メルカプトベンズオキサゾール類、３－メルカプトトリアゾール類、５－メルカプトテトラゾール類等）を好ましく用いることができる。

[0287] 感光性樹脂組成物が連鎖移動剤を含有する場合、連鎖移動剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分１００質量部に対し、好ましくは０．０１～２０質量部、より好ましくは１～１０質量部、さらに好ましくは１～５質量部である。

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。

[0288] ＜重合禁止剤＞

本発明の感光性樹脂組成物は、製造中または保存中において複素環含有ポリマー前駆体およびラジカル重合性化合物の不要な熱重合を防止するために、少量の重合禁止剤を含むことが好ましい。

重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、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、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ル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－ｐ－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－スルフォプロピルアミノ）フェノール、Ｎ－ニトロソ－Ｎ－（１－ナフチル）ヒドロキシルアミンアンモニウム塩、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ｔｅｒｔ－ブチル）フェニルメタンが好適に挙げられる。

感光性樹脂組成物が重合禁止剤を含有する場合、重合禁止剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、０．０１～５質量％が好ましい。

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

[0289] ＜界面活性剤＞

本発明の感光性樹脂組成物には、塗布性をより向上させる観点から、各種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界面活性剤を使用できる。

特に、フッ素系界面活性剤を含むことで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

フッ素系界面活性剤を含む塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力を低下させることにより、被塗布面への濡れ性

が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、少量の液量で数μｍ程度の薄膜を形成した場合であっても、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行える点で有効である。

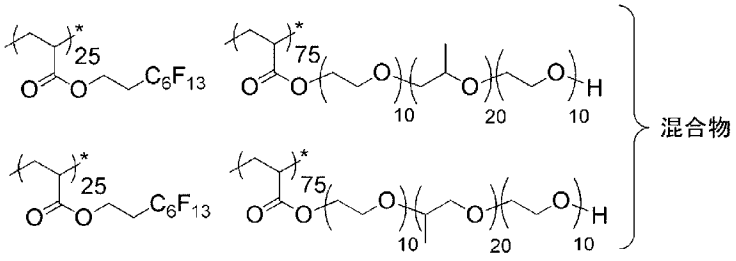
[0290] フッ素系界面活性剤のフッ素含有率は、３～４０質量％が好適であり、より好ましくは５～３０質量％であり、特に好ましくは７～２５質量％である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、溶解性も良好である。

フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックＦ１７１、同Ｆ１７２、同Ｆ１７３、同Ｆ１７６、同Ｆ１７７、同Ｆ１４１、同Ｆ１４２、同Ｆ１４３、同Ｆ１４４、同Ｒ３０、同Ｆ４３７、同Ｆ４７５、同Ｆ４７９、同Ｆ４８２、同Ｆ５５４、同Ｆ７８０、同Ｆ７８１（以上、ＤＩＣ（株）製）、フロラードＦＣ４３０、同ＦＣ４３１、同ＦＣ１７１（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンＳ－３８２、同ＳＣ－１０１、同ＳＣ－１０３、同ＳＣ－１０４、同ＳＣ－１０５、同ＳＣ１０６８、同ＳＣ－３８１、同ＳＣ－３８３、同Ｓ３９３、同ＫＨ－４０（以上、旭硝子（株）製）、ＰＦ６３６、ＰＦ６５６、ＰＦ６３２０、ＰＦ６５２０、ＰＦ７００２（ＯＭＮＯＶＡ社製）等が挙げられる。

フッ素系界面活性剤としてブロックポリマーを用いることもでき、具体例としては、例えば特開２０１１－８９０９０号公報に記載された化合物が挙げられる。

また、下記化合物も本発明で用いられるフッ素系界面活性剤として例示される。

[化65]



上記の化合物の重量平均分子量は、例えば、１４，０００である。

[0291] ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレートおよびプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（ＢＡＳＦ社製のプルロニックＬ１０、Ｌ３１、Ｌ６１、Ｌ６２、１０Ｒ５、１７Ｒ２、２５Ｒ２、テトロニック３０４、７０１、７０４、９０１、９０４、１５０Ｒ１）、ソルスパース２００００（日本ルーブリゾール（株））等が挙げられる。また、竹本油脂（株）製のパイオニンＤ－６１１２－W、和光純薬工業社製の、ＮＣＷ－１０１、ＮＣＷ－１００１、ＮＣＷ－１００２を使用することもできる。

[0292] カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：ＥＦＫＡ－７４５、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフローＮｏ．７５、Ｎｏ．９０、Ｎｏ．９５（共栄社化学（株）製）、Ｗ００１（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0293] アニオン系界面活性剤として具体的には、Ｗ００４、Ｗ００５、Ｗ０１７（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0294] シリコーン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）製「トーレシリコーンＤＣ３ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ７ＰＡ」、「トーレシリコーンＤＣ１１ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ２１ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ２８ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ２９ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ３０ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ８４００」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「ＴＳＦ－４４４０」、「ＴＳＦ－４３００」、「ＴＳＦ－４４４５」、「ＴＳＦ－４４６０」、「Ｔ

ＳＦ－４４５２」、信越シリコーン株式会社製「ＫＰ３４１」、「ＫＦ６００１」、「ＫＦ６００２」、ビックケミー社製「ＢＹＫ３０７」、「ＢＹＫ３２３」、「ＢＹＫ３３０」等が挙げられる。

[0295] 感光性樹脂組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、０．００１～２．０質量％が好ましく、より好ましくは０．００５～１．０質量％である。

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

[0296] ＜高級脂肪酸誘導体等＞

本発明の感光性樹脂組成物には、酸素によ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等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光性樹脂組成物の表面に偏在させてもよい。

感光性樹脂組成物が高級脂肪酸誘導体等を含有する場合、高級脂肪酸誘導体等の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、０．１～１０質量％が好ましい。

高級脂肪酸誘導体等は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。高級脂肪酸誘導体等が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。

[0297] ＜溶剤＞

本発明の感光性樹脂組成物を塗布によって層状にする場合、溶剤を配合することが好ましい。溶剤は、感光性樹脂組成物を層状に形成できれば、公知のものを制限なく使用できる。

本発明の感光性樹脂組成物に用いられる溶剤としては、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸－ｎ－ブチル、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、オキシ酢酸アルキル（例：オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、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－オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：３－オキシプロピオン酸メチル、３－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－オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：２－オキシプロピオン酸メチル、２－オキシプロピオン酸エチル、２－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－オキシ－２－メチルプロピオン酸メチルおよび２－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、および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、および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、および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、およびリモネン等、並びに、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。

[0298] 溶剤は、塗布面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。なかでも、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、プロピレングリコールメチルエーテル、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される２種以上で構成される混合溶液が好ましい。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。

[0299] 感光性樹脂組成物が溶剤を含有する場合、溶剤の含有量は、塗布性の観点から、感光性樹脂組成物の全固形分濃度が５～８０質量％になる量とすることが好ましく、５～７０質量％がさらに好ましく、１０～６０質量％が特に好ましい。

溶剤は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。溶剤が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。

また、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およびＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドの含有量は、膜強度の観点から、感光性樹脂組成物の全質量に対して５質量％未満が好ましく、１質量％未満がより好ましく、０．５質量％未満がさらに好ましく、０．１質量％未満が特に好ましい。

[0300] ＜その他の添加剤＞

本発明の感光性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、各種添加物、例えば、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、その合計配合量は感光性樹脂組成物の固形分の３質量％以下とすることが好ましい。

[0301] 本発明の感光性樹脂組成物の水分含有量は、塗布面状の観点から、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％未満が特に好ましい。

[0302] 本発明の感光性樹脂組成物の金属含有量は、絶縁性の観点から、５質量ｐｐｍ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未満が特に好ましい。金属としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、クロム、ニッケルなどが挙げられる。金属を複数含む場合は、これらの金属の合計が上記範囲であることが好ましい。

また、感光性樹脂組成物に意図せずに含まれる金属不純物を低減する方法としては、感光性樹脂組成物を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する、感光性樹脂組成物を構成する原料に対してフィルター濾過を行う、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。

[0303] 本発明の感光性樹脂組成物は、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未満が特に好ましい。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未満が特に好ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子および臭素原子が挙げられる。塩素原子および臭素原子、または、塩化物イオンおよび臭化物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。

[0304] ＜感光性樹脂組成物の調製＞

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

また、感光性樹脂組成物中のゴミや微粒子等の異物を除去する目的で、フィルターを用いたろ過を行うことが好ましい。フィルターの孔径としては、１μｍ以下が好ましく、０．５μｍ以下がより好ましく、０．１μｍ以下がさらに好ましい。フィルターの材質としては、ポリテトラフルオロエチレン

製、ポリエチレン製、ナイロン製のフィルターが好ましい。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。フィルター濾過工程では、複数種類のフィルターを直列または並列に接続して用いてもよい。複数種類のフィルターを使用する場合は、孔径および／または材質が異なるフィルターを組み合わせて使用しても良い。また、各種材料を複数回濾過してもよく、複数回濾過する工程が循環濾過工程であっても良い。また、加圧してろ過を行ってもよく、加圧する圧力は０．０５ＭＰａ以上０．３ＭＰａ以下が好ましい。

フィルターを用いたろ過の他、吸着材を用いて不純物の除去を行っても良い。また、フィルターを用いたろ過と、吸着材を用いた不純物の除去とを組み合わせて行ってもよい。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、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を使用することができる。

[0305] ＜感光性樹脂組成物の用途＞

本発明の感光性樹脂組成物は硬化して硬化膜として用いることができる。本発明の感光性樹脂組成物は、耐熱性および絶縁性に優れる硬化膜を形成できるので、半導体デバイスの絶縁膜、再配線層用層間絶縁膜などに好ましく用いることができる。特に、３次元実装デバイスにおける再配線層用層間絶縁膜などに好ましく用いることができる。

また、エレクトロニクス用のフォトレジスト（ガルバニック（電解）レジスト（ｇａｌｖａｎｉｃ　ｒｅｓｉｓｔ）、エッチングレジスト、ソルダートップレジスト（ｓｏｌｄｅｒ　ｔｏｐ　ｒｅｓｉｓｔ））などに用いることもできる。

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

[0306] ＜硬化膜の製造方法＞

次に、本発明の硬化膜の製造方法について説明する。硬化膜の製造方法は

、本発明の前駆体組成物または本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成される限り、特に定めるものではない。本発明の硬化膜の製造方法は、本発明の前駆体組成物または本発明の感光性樹脂組成物を基板に適用する工程と、基板に適用された前駆体組成物または感光性樹脂組成物を硬化する工程とを有することが好ましい。以下、感光性樹脂組成物を用いる場合を例にとって説明する。

[0307] ＜＜感光性樹脂組成物を基板に適用する工程＞＞

感光性樹脂組成物の基板への適用方法としては、スピニング、浸漬、ドクターブレード塗布、懸濁キャスティング（ｓｕｓｐｅｎｄｅｄ　ｃａｓｔｉｎｇ）、塗布、噴霧、静電噴霧、リバースロール塗布などが挙げられ、スピニング、静電噴霧およびリバースロール塗布が基板上に均一に適用できるという理由から好ましい。例えば積層による層の移動による銅被膜プリント回路基板のように、感光性層を一時的な、柔軟性のある担体上に導入し、次いで最終的な基板を塗布することも可能である。

[0308] 基板としては、無機基板、樹脂、樹脂複合材料などが挙げられる。

無機基板としては、例えばガラス基板、石英基板、シリコン基板、シリコンナイトライド基板、および、それらのような基板上にモリブデン、チタン、アルミニウム、銅などを蒸着した複合基板が挙げられる。

樹脂基板としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、アリルジグリコールカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンズアゾール、ポリフェニレンスルフィド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリクロロトリフルオロエチレン等のフッ素樹脂、液晶ポリマー、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アイオノマー樹脂、シアネート樹脂、架橋フマル酸ジエステル、環状ポリオレフィン、芳香族エーテル、マレイミド－オレフィン、セルロース、エピスルフィド化合物等の合成樹脂からなる基板が挙げられ

る。これらの基板は、上記の形態のまま用いられる場合は少なく、通常、最終製品の形態によって、例えば薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）素子のような多層積層構造が形成されている。

[0309] 感光性樹脂組成物を適用する量（層の厚さ）および基板の種類（層の担体）は、望まれる用途の分野に依存する。感光性樹脂組成物が広範囲に変化可能な層の厚さで使用できることが特に有利である。層の厚さの範囲は、０．５～１００μｍが好ましい。

感光性樹脂組成物を基板へ適用した後、乾燥することが好ましい。乾燥は、例えば、６０～１５０℃で、１０秒～２分行うことが好ましい。

[0310] ＜＜加熱する工程＞＞

基板に適用した感光性樹脂組成物を加熱することにより、複素環含有ポリマー前駆体の環化反応が進み、耐熱性に優れた硬化膜を形成できる。

加熱温度は、５０～３００℃が好ましく、１００～２５０℃がより好ましい。

本発明によれば、より環化速度が速い異性体を多く含むため、複素環含有ポリマー前駆体の環化反応をより低温で行うこともできる。

[0311] 加熱速度、加熱時間、および冷却速度から選ばれる少なくとも１種を調整することが、硬化膜の内部応力低減や反り抑制の観点から好ましい。

加熱速度としては、２０～１５０℃を加熱開始温度として、３～５℃／分であることが好ましい。

加熱温度が２００～２４０℃である場合は、加熱時間は、１８０分以上が好ましい。上限は例えば、２４０分以下が好ましい。加熱温度が２４０～３００℃である場合は、加熱時間は、９０分以上が好ましい。上限は例えば、１８０分以下が好ましい。加熱温度が３００～３８０である場合は、加熱時間は、６０分以上が好ましい。上限は例えば、１２０分以下が好ましい。

冷却速度は、１～５℃／分であることが好ましい。

加熱は段階的に行ってもよい。例として、２０℃から１５０℃まで５℃／分で昇温し、１５０℃にて３０分置き、１５０℃から２３０℃まで５℃／分

で昇温し、２３０℃にて１８０分置く、といった工程が挙げられる。

[0312] 加熱工程は、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを流す等により、低酸素濃度の雰囲気で行うことが、ポリイミドなどの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、５０体積ｐｐｍ以下が好ましく、２０体積ｐｐｍ以下がより好ましい。

[0313] 本発明では、上記感光性樹脂組成物を基板に適用する工程と、上記加熱する工程との間に、パターン形成工程を行ってもよい。パターン形成工程は、例えば、フォトリソグラフィ法により行うことができる。例えば、露光する工程と現像処理を行う工程を経て行う方法が挙げられる。

フォトリソグラフィ法によるパターン形成は、ネガ型の場合、上述した複素環含有ポリマー前駆体と、上述した硬化性化合物としてのエチレン性不飽和結合を有する化合物と、光ラジカル重合開始剤とを含む感光性樹脂組成物を用いて行うことが好ましい。また、ポジ型の場合、上述した複素環含有ポリマー前駆体と、光酸発生剤とを含む感光性樹脂組成物を用いて行うことが好ましい。また、ネガ型の場合、複素環含有ポリマー前駆体はエチレン性不飽和結合を有することが好ましい。

以下、フォトリソグラフィ法によりパターン形成する場合について説明する。

[0314] ＜＜露光する工程＞＞

露光する工程では、基板に適用された感光性樹脂組成物に対して、所定のパターンの活性光線または放射線を照射する。

活性光線または放射線の波長は、感光性樹脂組成物の組成により異なるが、２００～６００ｎｍが好ましく、３００～４５０ｎｍがより好ましい。

光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ＬＥＤ光源、エキシマレーザー発生装置などを用いることができ、ｉ線（３６５ｎｍ）、ｈ線（４０５ｎｍ）、ｇ線（４３６ｎｍ）などの３００ｎｍ以上４５０ｎｍ以下の波長を有する活性光線が好ましく使用できる。また、必要に応じて長波長カットフィルター、短波長カットフィルター、バンドパ

スフィルターのような分光フィルターを通して照射光を調整することもできる。露光量は好ましくは１～１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}であり、より好ましくは、２００～８００ｍＪ／ｃｍ^{2}である。このように広い範囲で、高い現像性で現像することができる点で本発明の価値は高い。

露光装置としては、ミラープロジェクションアライナー、ステッパー、スキャナー、プロキシミティ、コンタクト、マイクロレンズアレイ、レンズスキャナ、レーザー露光など、各種方式の露光機を用いることができる。

なお、（メタ）アクリレートおよび類似のオレフィン不飽和化合物を使用する場合、それらの光重合は、公知のとおり、特に薄層中では空気中の酸素により防止される。この効果は、例えばポリビニルアルコールの一時的な被膜層導入や、不活性ガス中での前露光または前調整などの公知の従来法により緩和できる。

[0315] ＜＜現像処理を行う工程＞＞

現像処理を行う工程では、感光性樹脂組成物の未露光の部分を、現像液を用いて現像する。現像液としては、水性アルカリ現像液、有機溶剤などを用いることができる。

水性アルカリ現像液に使用するアルカリ化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、アンモニアまたはアミンなどが挙げられる。アミンとしては、例えば、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、アルカノールアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、四級アンモニウム水酸化物、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）または水酸化テトラエチルアンモニウムなどが挙げられる。なかでも金属を含まないアルカリ化合物が好ましい。好適な水性アルカリ現像液は、一般的にアルカリに関して０．５規定までであるが、使用前に適当に希釈してもよい。例えば、約０．１５～０．４規定、好ましくは０．２０～０

．３５規定の水性アルカリ現像液も適切である。アルカリ化合物は１種のみでもよいし、２種以上であってもよい。アルカリ化合物が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。

有機溶剤としては、上述した感光性樹脂組成物に用いることができる溶剤と同様のものを用いることができる。例えば、酢酸－ｎ－ブチル、γ－ブチロラクトン、シクロペンタノン、およびこれらの混合したものが好適に挙げられる。

さらに、現像処理を行う工程後に、現像された感光性樹脂組成物を５０～５００℃の温度で加熱する工程を含むことも好ましい。このような工程を経ることにより、パターン強度が増大し、耐久性が向上するというメリットがある。

[0316] 本発明の硬化膜の製造方法が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などに好ましく用いることができる。特に、解像性が良好であるため、３次元実装デバイスにおける再配線層用層間絶縁膜などに好ましく用いることができる。

また、エレクトロニクス用のフォトレジスト（ガルバニック（電解）レジスト（ｇａｌｖａｎｉｃ　ｒｅｓｉｓｔ）、エッチングレジスト、ソルダートップレジスト（ｓｏｌｄｅｒ　ｔｏｐ　ｒｅｓｉｓｔ））などに用いることもできる。

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

[0317] ＜半導体デバイス＞

次に、感光性樹脂組成物を再配線層用層間絶縁膜に用いた半導体デバイスの一実施形態について説明する。

図１に示す半導体デバイス１００は、いわゆる３次元実装デバイスであり、複数の半導体素子（半導体チップ）１０１ａ～１０１ｄが積層した積層体１０１が、配線基板１２０に配置されている。

なお、この実施形態では、半導体素子（半導体チップ）の積層数が４層である場合を中心に説明するが、半導体素子（半導体チップ）の積層数は特に限定されるものではなく、例えば、２層、８層、１６層、３２層等であってもよい。また、１層であってもよい。

[0318] 複数の半導体素子１０１ａ～１０１ｄは、いずれもシリコン基板等の半導体ウエハからなる。

最上段の半導体素子１０１ａは、貫通電極を有さず、その一方の面に電極パッド（図示せず）が形成されている。

半導体素子１０１ｂ～１０１ｄは、貫通電極１０２ｂ～１０２ｄを有し、各半導体素子の両面には、貫通電極に一体に設けられた接続パッド（図示せず）が設けられている。

[0319] 積層体１０１は、貫通電極を有さない半導体素子１０１ａと、貫通電極１０２ｂ～１０２ｄを有する半導体素子１０１ｂ～１０１ｄとをフリップチップ接続した構造を有している。

すなわち、貫通電極を有さない半導体素子１０１ａの電極パッドと、これに隣接する貫通電極１０２ｂを有する半導体素子１０１ｂの半導体素子１０１ａ側の接続パッドが、半田バンプ等の金属バンプ１０３ａで接続され、貫通電極１０２ｂを有する半導体素子１０１ｂの他側の接続パッドが、それに隣接する貫通電極１０２ｃを有する半導体素子１０１ｃの半導体素子１０１ｂ側の接続パッドと、半田バンプ等の金属バンプ１０３ｂで接続されている。同様に、貫通電極１０２ｃを有する半導体素子１０１ｃの他側の接続パッドが、それに隣接する貫通電極１０２ｄを有する半導体素子１０１ｄの半導体素子１０１ｃ側の接続パッドと、半田バンプ等の金属バンプ１０３ｃで接続されている。

[0320] 各半導体素子１０１ａ～１０１ｄの間隙には、アンダーフィル層１１０が形成されており、各半導体素子１０１ａ～１０１ｄは、アンダーフィル層１１０を介して積層している。

[0321] 積層体１０１は、配線基板１２０に積層されている。

配線基板１２０としては、例えば樹脂基板、セラミックス基板、ガラス基板等の絶縁基板を基材として用いた多層配線基板が使用される。樹脂基板を適用した配線基板１２０としては、多層銅張積層板（多層プリント配線板）等が挙げられる。

[0322] 配線基板１２０の一方の面には、表面電極１２０ａが設けられている。

配線基板１２０と積層体１０１との間には、再配線層１０５が形成された絶縁層１１５が配置されており、配線基板１２０と積層体１０１とは、再配線層１０５を介して電気的に接続されている。絶縁層１１５は、本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成してなるものである。

すなわち、再配線層１０５の一端は、半田バンプ等の金属バンプ１０３ｄを介して、半導体素子１０１ｄの再配線層１０５側の面に形成された電極パッドに接続されている。また、再配線層１０５の他端は、配線基板の表面電極１２０ａと、半田バンプ等の金属バンプ１０３ｅを介して接続している。

そして、絶縁層１１５と積層体１０１との間には、アンダーフィル層１１０ａが形成されている。また、絶縁層１１５と配線基板１２０との間には、アンダーフィル層１１０ｂが形成されている。

実施例

[0323] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「％」および「部」は質量基準である。ＮＭＲは、核磁気共鳴の略称である。

[0324] ＜複素環含有ポリマー前駆体の重量平均分子量（Ｍｗ）・数平均分子量（Ｍｎ）の測定方法＞

複素環含有ポリマー前駆体のＭｗおよびＭｎは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定によるポリスチレン換算値であり、以下の方法により測定した。

測定装置としてＨＬＣ－８２２０（東ソー（株）製）を使用し、カラムとしてガードカラムＨＺ－Ｌ、ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＺＭ－Ｍ、ＴＳＫ

ｇｅｌ Ｓｕｐｅｒ ＨＺ４０００、ＴＳＫｇｅｌ Ｓｕｐｅｒ ＨＺ３０００、ＴＳＫｇｅｌ Ｓｕｐｅｒ ＨＺ２０００（東ソー（株）製）を用いた。また溶離液はＴＨＦ(テトラヒドロフラン)を用い、４０℃で流速０．３５ｍｌ／分の速度にて測定を行った。検出は紫外線（ＵＶ）２５４ｎｍ検出器を使用した。また測定サンプルとしては、複素環含有ポリマー前駆体をＴＨＦで０．１質量％に希釈調整したサンプルを使用した。

複素環含有ポリマー前駆体の分散度は、上記ＭｗおよびＭｎから算出した。また２種類のポリマー前駆体を含む場合のＭｗ、Ｍｎは、両者を所望のブレンド比にて混合後、ＴＨＦで０．１質量％に希釈調整したサンプルについて測定を行った。

複素環含有ポリマー前駆体の分散度は、上記ＭｗおよびＭｎから算出した。

[0325] （合成例１）

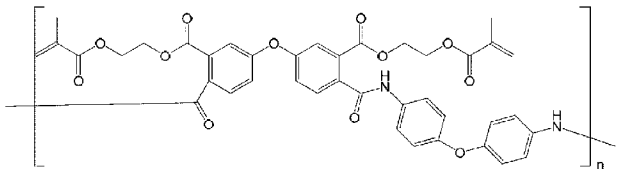
［４，４’－オキシジフタル酸無水物、２－ヒドロキシエチルメタクリレートおよび４，４’－ジアミノジフェニルエーテルからのポリイミド前駆体（Ａ－１：ラジカル重合性不飽和基を有するポリイミド前駆体）の合成］

２１．２ｇの４，４’－オキシジフタル酸無水物（１４０℃で１２時間乾燥）と、１８．１ｇの２－ヒドロキシエチルメタクリレートと、０．０５ｇのハイドロキノンと、２３．９ｇのピリジンと、１５０ｍｌのジグリム（ジエチレングリコールジメチルエーテル）とを混合し、６０℃の温度で２時間撹拌して、４，４’－オキシジフタル酸と２－ヒドロキシエチルメタクリレートとのジエステルを製造した。次いで、反応混合物を－１０℃に冷却し、温度を－１０±４℃に保ちながら１７．１ｇの$SOCl_2$を６０分かけて加えた。５０ｍｌのＮ－メチルピロリドンで希釈した後、１００ｍｌのＮ－メチルピロリドンに１１．７ｇの４，４’－ジアミノジフェニルエーテルを溶解させた溶液を－１０±４℃で６０分かけて反応混合物に滴下して、混合物を２時間攪拌した。次いで、６リットルの水に投入しポリイミド前駆体を沈殿させ、水－ポリイミド前駆体混合物を５０００ｒｐｍの速度で１５分間撹拌

した。ポリイミド前駆体を濾取し、再度４リットルの水に投入してさらに３０分間撹拌し再び濾過した。次いで、得られたポリイミド前駆体を減圧下で、４５℃で３日間乾燥した。

このポリイミド前駆体は、重量平均分子量１６０００、数平均分子量７６２０、分散度２．１であった。

[化66]

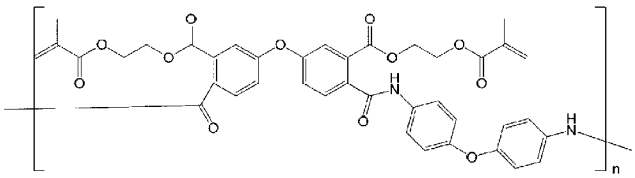


[0326] （合成例２）

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

４，４’－ジアミノジフェニルエーテルの添加量を１２．９ｇに変更した以外は合成例１と同様に合成した。このポリイミド前駆体は、重量平均分子量３８５００、数平均分子量１６７４０、分散度２．３であった。

[化67]



[0327] （合成例３）

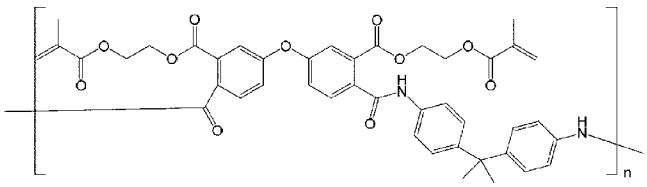
［４，４’－オキシジフタル酸無水物、２－ヒドロキシエチルメタクリレートおよび４，４’－イソプロピリデンビスアニリンからのポリイミド前駆体（Ａ－３：ラジカル重合性不飽和基を有するポリイミド前駆体）の合成］

２１．２ｇの４，４’－オキシジフタル酸無水物（１４０℃で１２時間乾燥）と、１８．１ｇの２－ヒドロキシエチルメタクリレートと、０．０５ｇのハイドロキノンと、２３．９ｇのピリジンと、１５０ｍｌのジグリムとを

混合し、６０℃の温度で２時間撹拌して、４，４’－オキシジフタル酸と２－ヒドロキシエチルメタクリレートとのジエステルを製造した。次いで、反応混合物を－１０℃に冷却し、温度を－１０±４℃に保ちながら１７．１ｇの$SOCl_2$を６０分かけて加えた。５０ｍｌのＮ－メチルピロリドンで希釈した後、１００ｍｌのＮ－メチルピロリドンに１４．３ｇの４，４’－イソプロピリデンビスアニリンを溶解させた溶液を－１０±４℃で６０分かけて反応混合物に滴下して、混合物を２時間攪拌した。次いで、６リットルの水に投入しポリイミド前駆体を沈殿させ、水－ポリイミド前駆体混合物を５０００ｒｐｍの速度で１５分間撹拌した。ポリイミド前駆体を濾取し、再度４リットルの水に投入し、さらに３０分間撹拌し再び濾過した。次いで、得られたポリイミド前駆体を減圧下で、４５℃で３日間乾燥した。

このポリイミド前駆体は、重量平均分子量３００００、数平均分子量１３６４０、分散度２．２であった。

[化68]

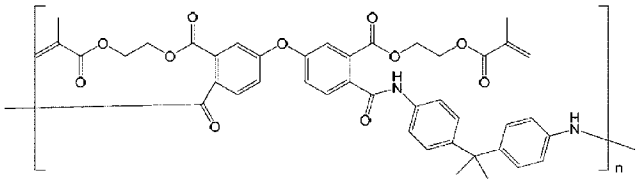


[0328] （合成例４）

［４，４’－オキシジフタル酸無水物、２－ヒドロキシエチルメタクリレートおよび４，４’－イソプロピリデンビスアニリンからのポリイミド前駆体（Ａ－４：ラジカル重合性不飽和基を有するポリイミド前駆体）の合成］

４，４’－イソプロピリデンビスアニリンを溶解させた溶液の反応混合物への滴下温度、時間を５±４℃、２０分に変更した以外は、合成例３と同様に合成した。このポリイミド前駆体は、重量平均分子量２２０００、数平均分子量７１００、分散度３．１であった。

[化69]



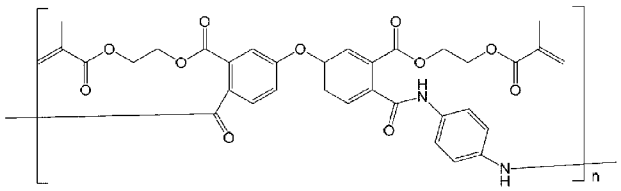
[0329] （合成例５）

［４，４’－オキシジフタル酸無水物、２－ヒドロキシエチルメタクリレートおよび１，４－フェニレンジアミンからのポリイミド前駆体（Ａ－５：ラジカル重合性不飽和基を有するポリイミド前駆体）の合成］

２１．２ｇの４，４’－オキシジフタル酸無水物（１４０℃で１２時間乾燥）と、１８．１ｇの２－ヒドロキシエチルメタクリレートと、０．０５ｇのハイドロキノンと、２３．９ｇのピリジンと、１５０ｍｌのジグリムとを混合し、６０℃の温度で２時間撹拌して、４，４’－オキシジフタル酸と２－ヒドロキシエチルメタクリレートとのジエステルを製造した。次いで、反応混合物を－１０℃に冷却し、温度を－１０±４℃に保ちながら１７．１ｇの$SOCl_2$を６０分かけて加えた。５０ｍｌのＮ－メチルピロリドンで希釈した後、１００ｍｌのＮ－メチルピロリドンに６．７ｇの１，４－フェニレンジアミンを溶解させた溶液を５±４℃で２０分かけて反応混合物に滴下して、混合物を２時間攪拌した。次いで、６リットルの水に投入しポリイミド前駆体を沈殿させ、水－ポリイミド前駆体混合物を５０００ｒｐｍの速度で１５分間撹拌した。ポリイミド前駆体を濾取し、再度４リットルの水に投入してさらに３０分間撹拌し再び濾過した。次いで、得られたポリイミド前駆体を減圧下で、４５℃で３日間乾燥した。

このポリイミド前駆体は、重量平均分子量２３０００、数平均分子量７６７０、分散度３．０であった。

[化70]



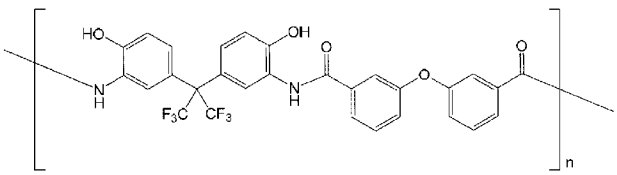
[0330] （合成例６）

［４，４’－オキシジフタル酸および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からのポリベンゾオキサゾール前駆体（Ａ－６：ポリベンゾオキサゾール前駆体）の合成］

ジフェニルエーテル－４，４’－ジカルボン酸２３．２４ｇと１－ヒドロキシ－１，２，３－ベンゾトリアゾール１２．１６ｇを反応させて得られたジカルボン酸誘導体（４，４’－オキシジフタル酸）４４．３２ｇと、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２８．２５ｇとを、Ｎ－メチルピロリドン２７５ｇに混合し溶解させた後、７５℃の温度で１６時間撹拌した。その後、Ｎ－メチルピロリドン１０ｇに溶解させた４－エチニルフタル酸無水物３．５ｇを加え、混合物を３時間攪拌した。次いで、反応混合物を４リットルの水と２リットルのメタノールとの混合溶媒に投入し、ポリベンゾオキサゾール前駆体を沈殿させ、水－ポリベンゾオキサゾール前駆体混合物を５０００ｒｐｍの速度で１５分間撹拌した。ポリベンゾオキサゾール前駆体を濾取し水で十分に洗浄後、得られた前駆体を減圧下で、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は、重量平均分子量１７０００、数平均分子量７７３０、分散度２．２であった。

[化71]

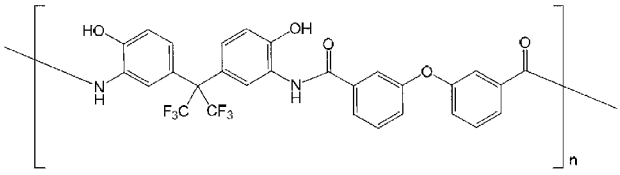


[0331] （合成例７）

［４，４’－オキシジフタル酸および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からのポリベンゾオキサゾール前駆体（Ａ－７：ポリベンゾオキサゾール前駆体）の合成］

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の添加量を３１．３２ｇに変更した以外は合成例６と同様に合成した。このポリベンゾオキサゾール前駆体は、重量平均分子量４００００、数平均分子量１８１８０、分散度２．２であった。

[化72]



[0332] ［実施例１～２０、比較例１～４］

＜感光性樹脂組成物の組成＞

下記の構成成分を混合し、均一な溶液として、感光性樹脂組成物の塗布液を調製した。

（Ａ）複素環含有ポリマー前駆体：表６記載の質量％

（Ｂ）重合開始剤：表６記載の質量％

（Ｃ）重合性化合物：表６記載の質量％

（Ｄ）添加剤：表６記載の質量％

（Ｅ）溶剤：表６記載の質量％

[0333]

[表6]

	(A)複素環含有ポリマー前駆体		(B)重合開始剤	(C)重合性化合物	(D)添加剤	(E)溶剤
	前駆体	Mw 分散度				
実施例1	A-1/ A-2	25000	B-1	C-1	D-1	E-1/E-2
	20.0/20.0	2.9	1	5	0.2	43.8/10.0
実施例2	A-4	22000	B-2	C-2	D-2	E-1
	38	3.1	2	5	0.3	54.7
実施例3	A-1/ A-3	23500	B-1	C-3	D-3	E-1
	20.0/20.0	2.5	1	5.5	3	50.5
実施例4	A-5	23000	B-1/B-3	C-1	D-6	E-1/E-2
	39	3	1.0/1.0	5	0.2	43.8/10.0
実施例5	A-6/ A-7	28000	—	—	D-7	E-3
	16.0/16.0	3.1			5	63
実施例6	A-1/ A-2	25000	B-1	C-1	D-4	E-1/E-2
	20.0/20.0	2.9	1	5	0.2	43.8/10.0
実施例7	A-4	22000	B-2	C-2	D-5	E-1
	38	3.1	2	5	0.3	54.7
実施例8	A-1/ A-2	25000	B-2	C-1	D-1	E-1/E-2
	20.0/20.0	2.9	1	5	0.2	43.8/10.0
実施例9	A-1/ A-2	25000	B-1	C-3	D-4	E-1/E-2
	20.0/20.0	2.9	1	5	0.2	43.8/10.0
実施例10	A-1/ A-3	23500	B-3	C-3	D-3	E-1
	20.0/20.0	2.5	1	5.5	3	50.5
実施例11	A-1/ A-3	23500	B-1	C-3	D-3	E-1
	20.0/20.0	2.5	1	5.5	3	50.5
実施例12	A-8/ A-9	24500	B-1	C-2	D-4	E-1/E-2
	15.0/25.0	3	1	5.5	2	43.8/7.7
実施例13	A-10	21000	B-1	C-2	D-5	E-1/E-2
	38	2.8	1	5.5	2	43.8/9.7
実施例14	A-11/ A-12	25000	B-4	C-3	D-3	E-3
	20.0/20.0	2.8	1	5	3	53
実施例15	A-13/ A-14	22000	B-2	C-1	D-3	E-1
	20.0/20.0	2.8	1	6	3	50
実施例16	A-15	24000	B-2	C-3	D-3	E-1
	38	2.7	1	5.5	1	54.5
実施例17	A-16/ A-17	25000	B-1	C-3	D-3	E-1
	20.0/20.0	2.9	1	5.5	3	50.5
実施例18	A-18/ A-19	28000	B-1	C-2	D-4	E-1/E-2
	20.0/20.0	3.1	1	5.5	2	43.8/7.7
実施例19	A-20	24000	B-1	C-2	D-5	E-1/E-2
	38	2.8	1	5.5	2	43.8/9.7
実施例20	A-21/ A-22	25000	B-1	C-2	D-4	E-1/E-2
	20.0/20.0	3	1	5.5	1	43.8/10.7
比較例1	A-1	16000	B-1	C-1	D-1	E-1/E-2
	38	2.1	1	5	0.2	45.8/10.0
比較例2	A-2	38500	B-1	C-1	D-1	E-1/E-2
	38	2.3	1	5	0.2	45.8/10.0
比較例3	A-3	30000	B-2	C-3	D-3	E-1
	40	2.2	1	5	3	51
比較例4	A-7	40000	—	—	D-7	E-3
	32	2.2			5	63

[0334] 上記表において、（A）複素環含有ポリマー前駆体の「前駆体」の欄には

、上段が前駆体の化合物の種類を、下段が配合量（質量%）を示している。例えば、実施例１は、複素環含有ポリマー前駆体として、Ａ－１を２０質量%とＡ－２を２０質量%とを含むことを示している。（Ａ）複素環含有ポリマー前駆体の「Ｍｗ」と「分散度」の欄には、上段が複素環含有ポリマー前駆体のＭｗを、下段が複素環含有ポリマー前駆体の分散度を示している（前駆体を混合した例では、混合した前駆体組成物の分散度、Ｍｗを示す。例えば、実施例１は、Ａ－１とＡ－２とを表に記載の量比で混合した前駆体組成物の分散度、Ｍｗを示している。）。

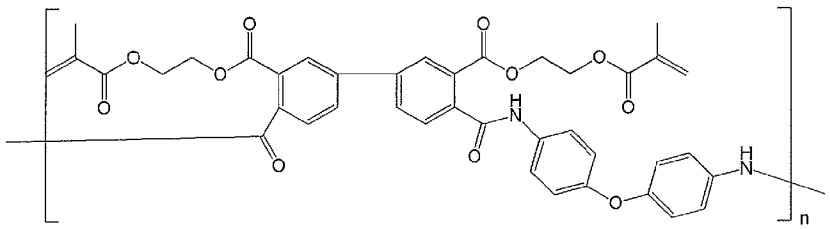
（Ｂ）重合開始剤、（Ｃ）重合性化合物、（Ｄ）添加剤および（Ｅ）溶剤の欄には、上段が用いた化合物の種類を、下段が配合量（質量%）を示している。（Ｂ）重合開始剤、（Ｃ）重合性化合物、（Ｄ）添加剤および（Ｅ）溶剤の化合物は以下の通りである。

[0335] （Ａ）複素環含有ポリマー前駆体

Ａ－１～Ａ－７：上記合成例１～７で製造したＡ－１～Ａ－７

Ａ－８～Ａ－１０：下記構造の複素環含有ポリマー前駆体（ポリイミド前駆体）

[化73]



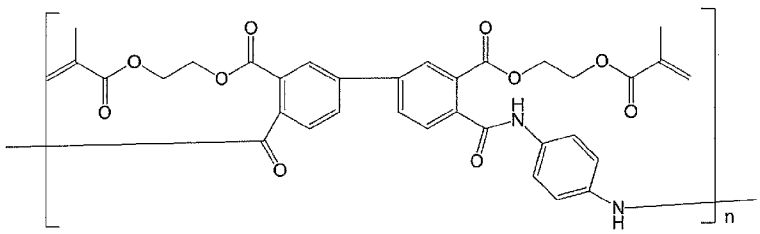
A-8 Mw:15000 分散度:2.0

A-9 Mw:40000 分散度:2.1

A-10 Mw:21000 分散度:2.8

Ａ－１１、Ａ－１２：下記構造の複素環含有ポリマー前駆体（ポリイミド前駆体）

[化74]

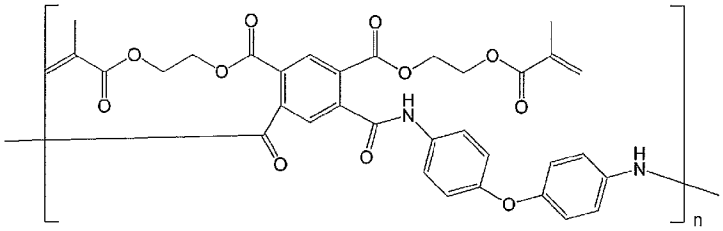


A-11 Mw:15000 分散度:2.2

A-12 Mw:35000 分散度:2.1

Ａ－１３、Ａ－１４：下記構造の複素環含有ポリマー前駆体（ポリイミド前駆体）

[化75]

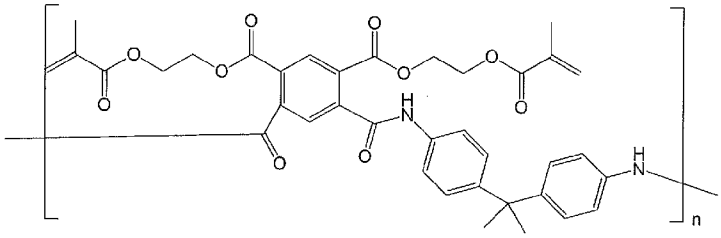


A-13 Mw:17000 分散度:2.0

A-14 Mw:28000 分散度:2.1

Ａ－１５：下記構造の複素環含有ポリマー前駆体（ポリイミド前駆体）

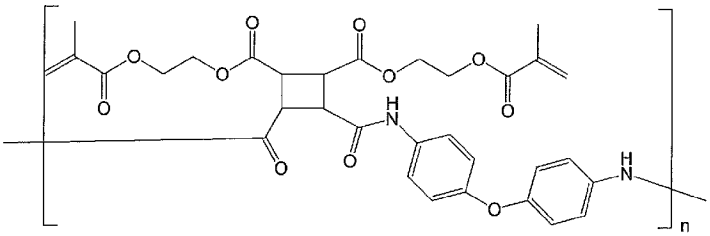
[化76]



A-15 Mw:24000 分散度:2.6

Ａ－１６、Ａ－１７：下記構造の複素環含有ポリマー前駆体（ポリイミド前駆体）

[化77]

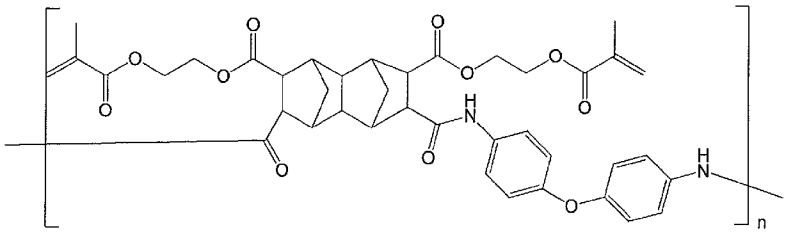


A-16 Mw:20000 分散度:2.0

A-17 Mw:30000 分散度:2.2

Ａ－１８、Ａ－１９、Ａ－２０：下記構造の複素環含有ポリマー前駆体（ポリイミド前駆体）

[化78]



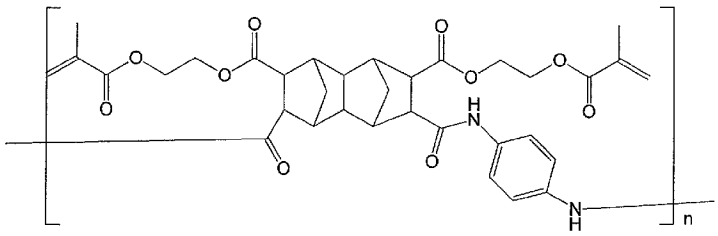
A-18 Mw:17000 分散度:2.1

A-19 Mw:30000 分散度:2.2

A-20 Mw:24000 分散度:2.8

Ａ－２１、Ａ－２２：下記構造の複素環含有ポリマー前駆体（ポリイミド前駆体）

[化79]



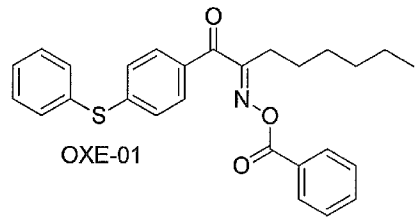
A-21 Mw:19000 分散度:2.2

A-22 Mw:30000 分散度:2.2

（Ｂ）重合開始剤

Ｂ－１：ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０１（ＢＡＳＦ製）

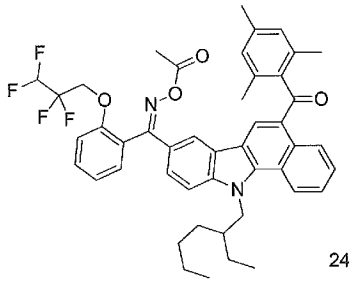
[化80]



OXE-01

Ｂ－２：特表２０１４－５００８５２号公報の段落番号０３４５に記載されている化合物２４

[化81]



24

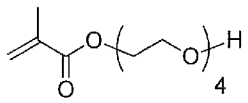
[0336] Ｂ－３：パーブチルＺ（日油（株）製、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、分解温度（１０時間半減期温度＝１０４℃））

Ｂ－４：ＩＲＧＡＣＵＲＥ－７８４（ＢＡＳＦ社製）　メタロセン化合物

[0337] （Ｃ）重合性化合物

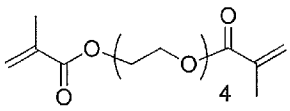
Ｃ－１：ＮＫエステル　Ｍ－４０Ｇ　（新中村化学工業（株）製　単官能メタクリレート　下記構造）

[化82]



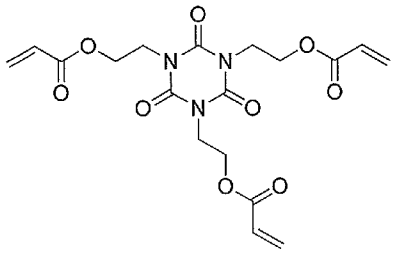
Ｃ－２：ＮＫエステル　４Ｇ　（新中村化学工業（株）製　２官能メタリレート　下記構造）

[化83]



Ｃ－３：ＮＫエステルＡ－９３００　（新中村化学工業（株）製　３官能アクリレート　下記構造）

[化84]



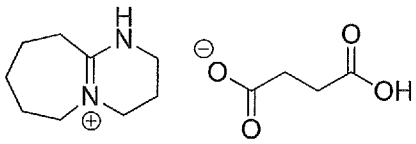
[0338]（Ｄ）添加剤

Ｄ－１：腐食防止剤、１Ｈ－テトラゾール

Ｄ－２：腐食防止剤、１，２，４－トリアゾール

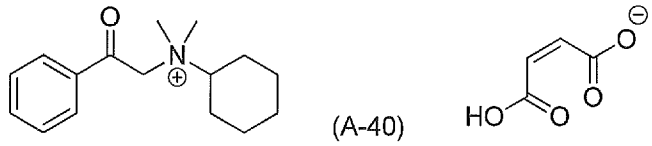
Ｄ－３：熱塩基発生剤、下記化合物、塩基発生温度１５０℃、アニオンｐＫａ４．２

[化85]



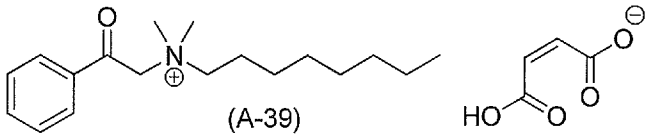
Ｄ－４：熱塩基発生剤、下記化合物、塩基発生温度１５０℃、アニオンｐＫａ１．９

[化86]



Ｄ－５：熱塩基発生剤、下記化合物、塩基発生温度１５０℃、アニオンｐＫａ１．９

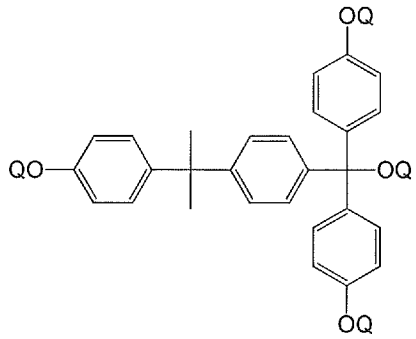
[化87]



Ｄ－６：重合禁止剤、１，４－ベンゾキノン

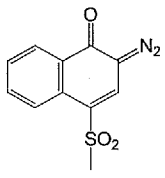
Ｄ－７：光酸発生剤、下記化合物

[化88]



Ｑは水素原子または

[化89]



を表しＱ全体の５％が水素原子である。

[0339] （Ｅ）溶剤

Ｅ－１：γ－ブチロラクトン

Ｅ－２：ジメチルスルホキシド

Ｅ－３：Ｎ－メチル－２－ピロリドン

[0340] ＜感光性樹脂組成物層の形成＞

各感光性樹脂組成物を、細孔の幅が０．８μｍのフィルターを通して加圧濾過した後、シリコンウエハ上にスピニング（３５００ｒｐｍ、３０秒）して適用した。感光性樹脂組成物を適用したシリコンウエハをホットプレート上で、１００℃で５分間乾燥し、シリコンウエハ上に厚さ１６μｍの均一な感光性樹脂組成物層を形成した。

[0341] ＜評価＞

［露光］

シリコンウエハ上の感光性樹脂組成物層を、ステッパー（Ｎｉｋｏｎ NSR 2005 i9C）を用いて露光した。露光はi線で行い、波長３６５ｎｍにおいて、２００、３００、４００、５００、６００、７００、８００ｍＪ／ｃｍ^{2}の各露光エネルギーで、５μｍ～２５μｍまで１μｍ刻みのラインアンドスペースのフォトマスクを使用して、露光を行った。

[0342] ［露光ラチチュード（ネガ型現像）（実施例１～４、６～２０、比較例１～３）］

露光した感光性樹脂組成物層を、シクロペンタノンで６０秒間現像した。良好なエッジの鋭さを持つことができた感光性樹脂組成物層の線幅を以下の基準で評価した。線幅が小さければ小さいほど光照射部と光非照射部との現像液に対する溶解性の差が大きくなっていることを表し、好ましい結果となる。また、露光エネルギーの変化に対して、線幅の変化が小さければ、適性露光量範囲が広い即ち露光ラチチュードが広いことを表し、好ましい結果となる。結果を表７に示す。

Ａ：５μｍを超えて８μｍ以下

Ｂ：８μｍを超えて１０μｍ以下

Ｃ：１０μｍを超えて１５μｍ以下

Ｄ：１５μｍを超えて２０μｍ以下

Ｅ：２０μｍを超えた。

[0343] ［露光ラチチュード（ポジ型現像）（実施例５、比較例４）］

露光した感光性樹脂組成物層を、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）の０．２６２規定水溶液で７５秒間を現像した。良好なエッジの鋭さを持つことができた感光性樹脂組成物層の線幅を以下の基準で評価した。線幅が小さければ小さいほど光照射部と光非照射部との現像液に対する溶解性の差が大きくなっていることを表し、好ましい結果となる。また、露光エネルギーの変化に対して、線幅の変化が小さければ、適性露光量範囲が広い即ち露光ラチチュードが広いことを表し、好ましい結果となる。結果を表７に示す。

Ａ：５μｍを超えて８μｍ以下

Ｂ：８μｍを超えて１０μｍ以下

Ｃ：１０μｍを超えて１５μｍ以下

Ｄ：１５μｍを超えて２０μｍ以下

Ｅ：２０μｍを超えた。

[0344]

[表7]

	現像方式	露光ラチチュード						
		200	300	400	500	600	700	800
実施例1	ネガ型	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	ネガ型	A	A	A	A	B	B	B
実施例3	ネガ型	A	A	A	A	A	B	B
実施例4	ネガ型	A	A	A	B	B	B	B
実施例5	ポジ型	B	B	B	B	A	A	A
実施例6	ネガ型	A	A	A	A	A	A	A
実施例7	ネガ型	A	A	A	A	B	B	B
実施例8	ネガ型	A	A	A	A	A	A	A
実施例9	ネガ型	A	A	A	A	A	A	A
実施例10	ネガ型	A	A	A	A	A	B	B
実施例11	ネガ型	A	A	A	A	A	B	B
実施例12	ネガ型	A	A	A	A	A	A	A
実施例13	ネガ型	A	A	A	A	B	B	B
実施例14	ネガ型	A	A	A	A	A	B	B
実施例15	ネガ型	A	A	A	A	A	A	B
実施例16	ネガ型	A	A	A	B	B	B	B
実施例17	ネガ型	A	A	A	A	A	A	B
実施例18	ネガ型	A	A	A	A	A	A	B
実施例19	ネガ型	A	A	A	A	B	B	B
実施例20	ネガ型	A	A	A	A	A	B	B
比較例1	ネガ型	画像流れ	画像流れ	A	A	A	A	B
比較例2	ネガ型	B	B	C	D	E	現像不良	現像不良
比較例3	ネガ型	A	A	A	B	C	D	現像不良
比較例4	ポジ型	現像不良	現像不良	D	D	C	B	B

[0345] 上記表における、２００、３００、４００、５００、６００、７００、８００の数値は、露光に用いた露光エネルギーであり、単位は、ｍＪ／ｃｍ^{2}である。

上記結果より、実施例の前駆体組成物を用いた感光性樹脂組成物は、露光ラチチュードが広かった。一方、比較例１～４の前駆体組成物を用いた感光性樹脂組成物は、露光ラチチュードが狭かった。

[0346] ＜実施例１００＞

実施例１の感光性樹脂組成物を、細孔の幅が０．８μｍのフィルターを通して加圧濾過した後、銅薄層が形成された樹脂基板にスピニング（３５００ｒｐｍ、３０秒）して適用した。樹脂基板に適用した感光性樹脂組成物を、１００℃で５分間乾燥した後、アライナー（Ｋａｒｌ－Ｓｕｓｓ ＭＡ１５０）を用いて露光した。露光は高圧水銀ランプで行い、波長３６５ｎｍでの露光エネルギーを測定した。露光の後、シクロペンタノンで７５秒間画像を現像した。

次いで、１８０℃で２０分加熱した。このようにして、再配線層用層間絶縁膜を形成した。

この再配線層用層間絶縁膜は、絶縁性に優れていた。

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

符号の説明

[0347] １００：半導体デバイス

１０１ａ～１０１ｄ：半導体素子

１０１：積層体

１０２ｂ～１０ｄ：貫通電極

１０３ａ～１０３ｅ：金属バンプ

１０５：再配線層

１１０、１１０ａ、１１０ｂ：アンダーフィル層

１１５：絶縁層

１２０：配線基板

１２０ａ：表面電極

請求の範囲

[請求項1] 複素環含有ポリマー前駆体の少なくとも一種を含み、
前記複素環含有ポリマー前駆体は、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体から選択され、
前記複素環含有ポリマー前駆体の重量平均分子量／数平均分子量である分散度が２．５以上である、前駆体組成物。

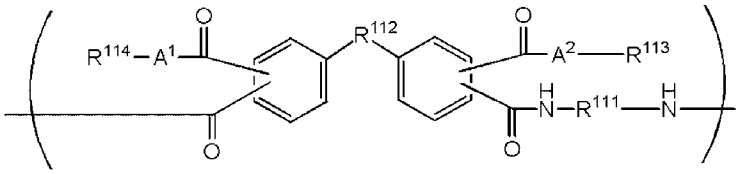
[請求項2] 前記複素環含有ポリマー前駆体が重合性不飽和基を有する、請求項１に記載の前駆体組成物。

[請求項3] 前記分散度が２．８以上である、請求項１または２に記載の前駆体組成物。

[請求項4] 前記複素環含有ポリマー前駆体として、重量平均分子量および構成する繰り返し単位の少なくとも１種が互いに異なる複素環含有ポリマー前駆体を、２種以上含む、請求項１～３のいずれか１項に記載の前駆体組成物。

[請求項5] 前記複素環含有ポリマー前駆体の少なくとも１種が、一般式（１－１）で表される繰り返し単位を有する前駆体である、請求項１～４のいずれか１項に記載の前駆体組成物；

[化1]



(1-1)

一般式（１－１）中、A^1およびA^2は、それぞれ独立に酸素原子またはＮＨを表し、R^{111}は、２価の有機基を表し、R^{112}は、単結合または２価の基を表し、R^{113}およびR^{114}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表す。

[請求項6] 前記A^1およびA^2の少なくとも一方が、酸素原子である、請求項５に記載の前駆体組成物。

[請求項7] 前記R^{112}は、単結合、または、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の炭化水素基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－SO_2－および－ＮＨＣＯ－、ならびにこれらの組み合わせから選択される基である、請求項５または６に記載の前駆体組成物。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか１項に記載の前駆体組成物と光ラジカル重合開始剤とを含む、感光性樹脂組成物。

[請求項9] 請求項１～７のいずれか１項に記載の前駆体組成物と光酸発生剤とを含む、感光性樹脂組成物。

[請求項10] さらに、硬化性化合物を含む、請求項８または９に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項11] 前記硬化性化合物が、エチレン性不飽和結合を有する化合物を含む、請求項１０に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項12] 前記硬化性化合物が、エチレン性不飽和基を２個以上含む化合物である、請求項１０に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項13] 再配線層用層間絶縁膜形成用である、請求項８～１２のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項14] 請求項１～７のいずれか１項に記載の前駆体組成物の製造方法であって、

複素環含有ポリマー前駆体であって、重量平均分子量が互いに異なる複素環含有ポリマー前駆体を、２種以上を用いることを含み、

前記複素環含有ポリマー前駆体は、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体から選択される、前駆体組成物の製造方法。

[請求項15] 請求項１～７のいずれか１項に記載の前駆体組成物、または、請求項８～１３のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる、硬化膜。

[請求項16] 再配線層用層間絶縁膜である、請求項１５に記載の硬化膜。

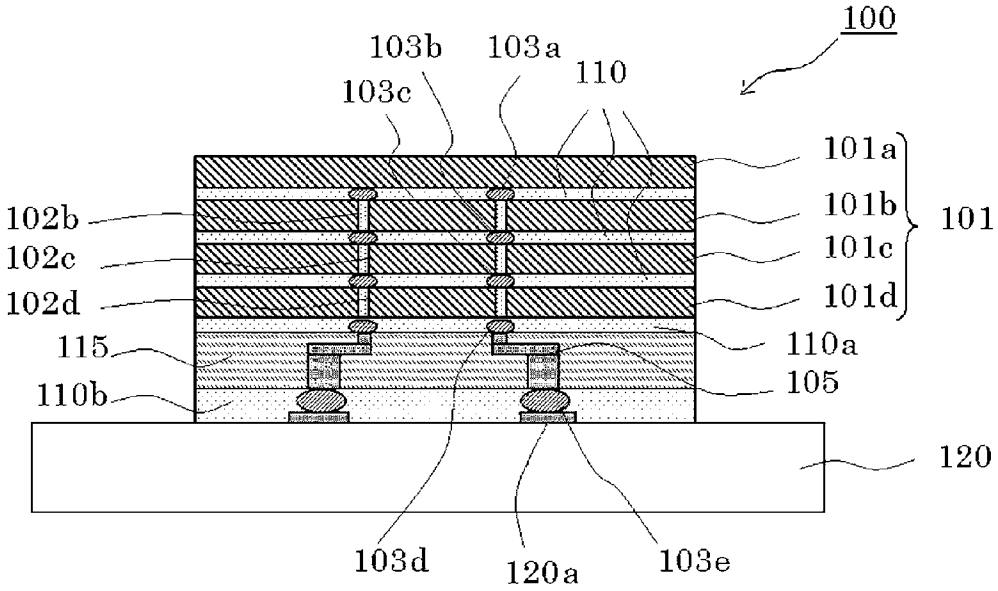
[請求項17] 請求項１～７のいずれか１項に記載の前駆体組成物、または、請求項８～１３のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物を用いることを含

む、硬化膜の製造方法。

[請求項18] 前駆体組成物または感光性樹脂組成物を基板に適用する工程と、基板に適用された前駆体組成物または感光性樹脂組成物を硬化する工程とを有する、請求項１７に記載の硬化膜の製造方法。

[請求項19] 請求項１５または１６に記載の硬化膜、あるいは、請求項１７または１８に記載の製造方法で製造された硬化膜を有する、半導体デバイス。

[図1]


100
103b
103a
110
103c
101a
101b
101
101c
101d
102b
102c
102d
115
110a
105
110b
120
103d
120a
103e

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/069274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G73/10(2006.01)i, *C08F2/44*(2006.01)i, *C08F283/04*(2006.01)i, *C08F290/14*(2006.01)i, *C08G73/22*(2006.01)i, *G03F7/023*(2006.01)i, *G03F7/027*(2006.01)i, *G03F7/20*(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G73/10, C08F2/44, C08F283/04, C08F290/14, C08G73/22, G03F7/023, G03F7/027, G03F7/20

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-59379 A (Toray Industries, Inc.), 04 March 1997 (04.03.1997), claims; paragraphs [0024] to [0029]; examples; comparative examples (Family: none)	1-3,5-13, 15-19 4,14
X Y A	JP 2009-258433 A (Hitachi Chemical DuPont MicroSystems, Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims; paragraphs [0083] to [0088]; examples (Family: none)	1,3,5-7,9, 13,15-19 4,14 2,8,10-12
X Y A	JP 2009-175358 A (Hitachi Chemical DuPont MicroSystems, Ltd.), 06 August 2009 (06.08.2009), claims; paragraphs [0084] to [0107]; examples (Family: none)	1,3,5-7,9, 13,15-19 4,14 2,8,10-12

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 August 2016 (16.08.16)	23 August 2016 (23.08.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/069274

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-122991 A (Toray Industries, Inc.),	1,3,5-7,9,
	26 April 2002 (26.04.2002),	13,15-19
Y	claims; paragraphs [0030], [0033]; examples	4,14
A	(Family: none)	2,8,10-12
X	JP 2004-155911 A (Kaneka Corp.),	1,3,5-7,9,
	03 June 2004 (03.06.2004),	13,15-19
Y	claims; examples; comparative examples	4,14
A	(Family: none)	2,8,10-12
X	JP 11-310769 A (Kaneka Corp.),	1,3,5-7,9,
	09 November 1999 (09.11.1999),	13,15-19
Y	claims; examples; comparative examples	4,14
A	(Family: none)	2,8,10-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６９２７４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G73/10(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F283/04(2006.01)i, C08F290/14(2006.01)i, C08G73/22(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G73/10, C08F2/44, C08F283/04, C08F290/14, C08G73/22, G03F7/023, G03F7/027, G03F7/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 9-59379 A (東レ株式会社) 1997.03.04, 特許請求の範囲、[0024]-[0029]、実施例、比較例	1-3、5-13、15-19
Y	(ファミリーなし)	4、14
X	JP 2009-258433 A (日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社) 2009.11.05, 特許請求の範囲、[0083]-[0088]、実施例	1、3、5-7、9、13、15-19
Y		4、14
A	(ファミリーなし)	2、8、10-12

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

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１６．０８．２０１６	２３．０８．２０１６

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

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４５１４
久保　道弘
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2009-175358 A（日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社）2009.08.06, 特許請求の範囲、[0084]-[0107]、実施例	1、3、5-7、9、13、15-19
Y	（ファミリーなし）	4、14
A		2、8、10-12
X	JP 2002-122991 A（東レ株式会社）2002.04.26, 特許請求の範囲、[0030][0033]、実施例	1、3、5-7、9、13、15-19
Y	（ファミリーなし）	4、14
A		2、8、10-12
X	JP 2004-155911 A（鐘淵化学工業株式会社）2004.06.03, 特許請求の範囲、実施例、比較例	1、3、5-7、9、13、15-19
Y	（ファミリーなし）	4、14
A		2、8、10-12
X	JP 11-310769 A（鐘淵化学工業株式会社）1999.11.09, 特許請求の範囲、実施例、比較例	1、3、5-7、9、13、15-19
Y	（ファミリーなし）	4、14
A		2、8、10-12