

(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12月7日(07.12.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/209178 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/40 (2006.01) H01L 23/12 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01) H05K 3/10 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)

士フィルム株式会社内 Shizuoka (JP). 前原
佳紀 (MAEHARA Yoshiki); 〒4210396 静岡県
榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイ
ルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/020251

(22) 国際出願日: 2017年5月31日(31.05.2017)

(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 2016-111115 2016年6月2日(02.06.2016) JP

(71) 出願人: 富士フィルム株式会社 (FUJIFILM
CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港
区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).

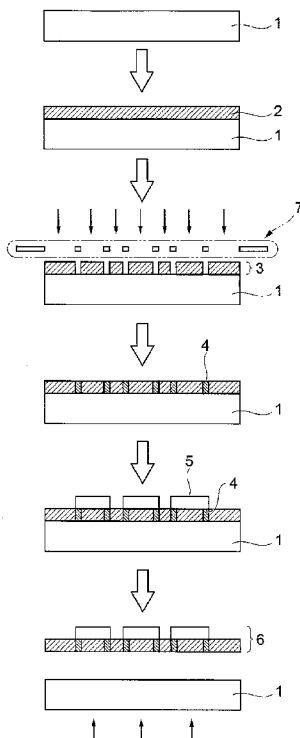
(72) 発明者: 犬 島 孝 能 (INUJIMA Takayoshi);
〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0
0 番地 富士フィルム株式会社内 Shizuoka
(JP). 沢野 充 (SAWANO Mitsuru); 〒4210396
静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富

(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, DJ, 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, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: PATTERN PRODUCTION METHOD, SEMICONDUCTOR DEVICE PRODUCTION METHOD, AND LAMINATE

(54) 発明の名称: パターン製造方法、半導体装置の製造方法および積層体



(57) Abstract: A pattern production method which makes it possible to directly peel the transparent substrate from a laminate comprising a transparent substrate and a resin pattern (for example, an insulation layer) positioned on the surface of the transparent substrate; a semiconductor device production method; and a laminate are provided. This pattern production method involves a peeling step for peeling a transparent substrate from a laminate by irradiating the transparent substrate side of the laminate, which comprises a transparent substrate and a resin pattern positioned on the surface of the transparent substrate, wherein the resin pattern contains at least one type selected from polyimide and polybenzoxazole, and the absorbance of the resin pattern in the wavelength of the irradiation is greater than or equal to 0.5.

(57) 要約: 透明基板と、上記透明基板の表面に位置する樹脂パターン(例えば、絶縁層)を有する積層体から、透明基板を直接に剥離することが可能なパターン製造方法、ならびに、半導体装置の製造方法および積層体の提供。透明基板と、透明基板の表面に位置する樹脂パターンを有する積層体に、積層体の透明基板側から放射光を照射して、積層体から透明基板を剥離する剥離工程を含み、樹脂パターンが、ポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールから選択される少なくとも1種を含み、照射する放射光の波長における樹脂パターンの吸光度が0.5以上である、パターン製造方法。

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

パターン製造方法、半導体装置の製造方法および積層体

技術分野

[0001] 本発明は、パターン製造方法、半導体装置の製造方法および積層体に関する。

背景技術

[0002] 近年の半導体装置への高集積化、低背化の要求から、ファンアウト型ウェハレベルパッケージ（F O W L P）が注目を集めている。F O W L Pでは、半導体チップの上に、絶縁層と再配線層（RDL : Redistribution layer）を交互に積層する構成が一般的である。絶縁層材料には感光性ポリイミド、再配線層材料には銅がよく用いられる。

近年、再配線層の数は増加する傾向にあり、半導体チップと bumps との間をポリイミドが4層、再配線層が3層といった多層で形成するようなケースも出てきている。

[0003] ここで、F O W L Pとして、半導体チップをウェハ状の支持体に配列したもの（擬似ウェハ）を準備し、モールド成形後に再配線層を形成し、擬似ウェハを切断する方式（チップファースト）と、ウェハ状の支持体に、最初に再配線層を形成し、その上に半導体チップを配列し、モールド成形後に切断する方式（R D Lファースト）の2方式が提案されている。

一般に、再配線層の数が増えるほど製造歩留りが低下するが、チップファースト方式では再配線層の不良が発生すると半導体チップが無駄になるのに対し、R D Lファースト方式ではチップ接続前に配線層を検査し、良品箇所だけにチップを接続することが可能なため半導体チップは無駄にならない。このため製造コストを低減する手法として、R D Lファースト方式への期待が高まっている。

[0004] このような状況のもと、特許文献1には、「ガラス板の上に、主として熱

可塑性ポリイミド樹脂からなる剥離層が設けられる。剥離層の上に第1絶縁層が形成される。スパッタリングにより、第1絶縁層50上にTiN、Ti及びCuからなる導体層が形成される。308nmのレーザー光がガラス板を透過させて剥離層に照射され、剥離層が軟化される。ガラス板が剥離される。」ことが記載されている。

また、特許文献2には、「電氣的構造を形成する方法であって、第1の電気コンポーネントを含む第1のデバイスウェハを用意し、第1のデバイスウェハは第1のデバイスウェハの第1の面に第1の電極を有し、上記第1のデバイスウェハの上記第1の面に、第1の接合材料を用いてキャリアウェハを接合し、上記キャリアウェハが上記第1のデバイスウェハに接合されたまま、上記第1のデバイスウェハの第2の面を処理し、レーザーからの光を、上記キャリアウェハを通過させて上記第1の接合材料に突き当たらせ、上記第1の接合材料がビームからのエネルギーを吸収することで上記第1の接合材料が上記キャリアウェハを上記第1のデバイスウェハから実質的に解放し、上記キャリアウェハは上記レーザーからの上記光に対して実質的に透明であり、上記第1のデバイスウェハから上記キャリアウェハを除去し、且つ上記第1のデバイスウェハから、残存する第1の接合材料を除去する、ことを有する方法。」が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2014-011289号公報

特許文献2：国際公開WO2014/037829号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記特許文献1および2について検討したところ、いずれも、透明基板側から放射光を照射して、剥離層と透明基板の界面で剥離する方式である。そのため、絶縁層に加え、剥離層が必要となる。本発明は、かかる課題を解決

することを目的とするものであって、透明基板と、上記透明基板の表面に位置する樹脂パターン（例えば、絶縁層）を有する積層体から、透明基板を直接に剥離することが可能なパターン製造方法、ならびに、半導体装置の製造方法および積層体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] かかる状況のもと、本発明者が検討を行った結果、透明基板と、その表面に位置する樹脂パターンを有する積層体から、透明基板を、放射光を照射して剥離するに際し、放射光の波長における樹脂パターンの吸光度が0.5以上となるように調整し、かつ、樹脂パターンを構成する樹脂として、ポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールから選択される樹脂を用いることにより、上記課題を解決しうることを見出した。具体的には、下記手段<1>により、好ましくは<2>～<13>により、上記課題は解決された。

<1>透明基板と、上記透明基板の表面に位置する樹脂パターンを有する積層体Aに、上記積層体Aの透明基板側から放射光を照射して、上記積層体Aから透明基板を剥離する剥離工程を含み、上記樹脂パターンが、ポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールから選択される少なくとも1種を含み、上記照射する放射光の波長における上記樹脂パターンの吸光度が0.5以上である、パターン製造方法。

<2>透明基板と感光性樹脂膜を有する積層体Bの感光性樹脂膜に対して露光し、さらに、現像処理を行って感光性樹脂膜の一部を除去することで上記積層体Aを得ることを含む、<1>に記載のパターン製造方法。

<3>上記感光性樹脂膜の一部を除去して形成された樹脂パターンの、除去された部分の表面積が、感光性樹脂膜の露光された全領域の表面積の20%以下である、<2>に記載のパターン製造方法。

<4>上記露光は、上記積層体Bの感光性樹脂膜側から行う、<2>または<3>に記載のパターン製造方法。

<5>上記積層体Aの、透明基板上であって上記樹脂パターンの間隙または透明基板の上であって透明基板と樹脂パターンの間に、金属を適用する工程

を有する、＜1＞～＜4＞のいずれかに記載のパターン製造方法。

＜6＞上記金属が、銅、アルミニウム、ニッケル、バナジウム、チタン、タンタル、クロム、コバルト、金、銀およびタングステンから選択される少なくとも1種を含む、＜5＞に記載のパターン製造方法。

＜7＞上記感光性樹脂膜が、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびポリベンゾオキサゾールから選択される少なくとも1種を含む、＜2＞～＜6＞のいずれかに記載のパターン製造方法。

＜8＞上記感光性樹脂膜が、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少なくとも1種を含む、＜2＞～＜6＞のいずれかに記載のパターン製造方法。

＜9＞上記露光現像工程後、剥離工程前に、上記樹脂パターンを硬化する硬化工程を含む、＜1＞～＜8＞のいずれかに記載のパターン製造方法。

＜10＞上記現像がネガ型現像である、＜2＞～＜9＞のいずれかに記載のパターン製造方法。

＜11＞＜1＞～＜10＞のいずれかに記載のパターン製造方法を含む、半導体装置の製造方法。

＜12＞透明基板と、上記透明基板の表面に位置する樹脂パターンと、上記透明基板の表面であって、上記樹脂パターンの間隙に位置する金属とを有し、上記樹脂パターンがポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールから選択される少なくとも1種を含む積層体。

＜13＞透明基板と、上記透明基板の表面に位置する樹脂パターンと、上記透明基板の表面であって、上記樹脂パターンの間隙に位置する金属と、上記金属と接している半導体素子を有し、上記半導体素子が、透明基板側とは反対側で上記金属に接しており、上記樹脂パターンがポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールから選択される少なくとも1種を含む積層体。

発明の効果

[0008] 本発明により、透明基板と、上記透明基板の表面に位置する樹脂パターンを有する積層体から、透明基板を直接に剥離することが可能なパターン製造

方法、ならびに、半導体装置の製造方法および積層体を提供可能になった。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]第1の実施形態を示す概略図である。

[図2]第2の実施形態を示す概略図である。

[図3]第3の実施形態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形態に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。

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

本明細書において「露光」とは、特に断らない限り、光を用いた露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線を用いた描画も露光に含める。また、露光に用いられる光としては、一般的に、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、電子線等の活性光線または放射線が挙げられる。

本明細書において、「～」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百分率である。また、固形分濃度は、特に述べる限り 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、特に述べる限り、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC測定) に従い、ポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量 (Mw) 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、TSK gel Super HZM-M、TSK gel Super HZ4000、TSK gel Super HZ3000、TSK gel 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。溶離液は特に述べる限り、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、検出は特に述べる限り、UV線 (紫外線) の波長 254 nm 検出器を使用したものとする。

[0011] 本発明のパターン製造方法は、透明基板と、上記透明基板の表面に位置する樹脂パターンを有する積層体 A (以下、単に、「透明基板と樹脂パターンを有する積層体」ということがある) に、上記積層体 A の透明基板側から放射光を照射して、上記積層体 A から透明基板を剥離する剥離工程を含み、上記樹脂パターンが、ポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールから選択される少なくとも 1 種を含み、上記照射する放射光の波長における上記樹脂パターンの吸光度が 0.5 以上であることを特徴とする。この理由は、樹脂パターンとして、ポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールから選択される少なくとも 1 種の樹脂を用いることにより、放射光に対する耐久性を高くすることができる。さらに、照射する放射光の波長における樹脂パターンの吸光度が 0.5 以上となるように照射することにより、放射光の吸収により、樹脂パターンの透明基板近傍が局所的に発熱するため、樹脂パターンが全体に発

熱することによる膜質劣化を避けながら、当面基板界面でアブレーションすることができ、透明基板と樹脂パターンを有する積層体から、透明基板を直接に剥離することが可能となり、樹脂パターンと透明基板の間に剥離層などが不要になる。

特に、本発明のパターン製造方法は、透明基板と樹脂パターンを有する積層体Aを、透明基板と感光性樹脂膜を有する積層体Bに対し、波長500nm以下の光で露光し、さらに、現像処理を行って得る態様に好ましく用いられる。すなわち、透明基板と感光性樹脂膜を有する積層体B（好ましくは、透明基板と上記透明基板の表面に位置する感光性樹脂膜を有する積層体）を露光現像して、感光性樹脂膜の感光性を喪失させることによって、樹脂パターンを形成した場合であっても、所定の条件を満たすように、放射光を照射することにより、樹脂パターンにダメージを与えることなく、透明基板と樹脂パターンを有する積層体Aから透明基板を適切に剥離できる。

[0012] 以下、本発明の実施形態を図面に従って説明する。本発明の構成が図面に記載の構成に限定されるものではないことは言うまでもない。

[0013] 図1は、第1の実施形態を示す概略図であって、透明基板1上に感光性樹脂膜2を設け（感光性樹脂膜製造工程）、露光現像して樹脂パターン3を製造する（露光現像工程）。その後、所定の条件を満たすように、放射光を照射することにより、透明基板1を剥離することができる（透明基板剥離工程）。

さらに、上記露光現像工程の後、透明基板1上（好ましくは表面）であって樹脂パターン3の間隙または透明基板1の上であって透明基板1と樹脂パターン3の間に、金属4を適用することができる（金属適用工程）。さらにまた、金属4に接するように半導体素子5を適用することができる（半導体素子適用工程）。

本実施形態では、特に、感光性樹脂膜製造工程、露光現像工程、金属適用工程、半導体素子適用工程、透明基板剥離工程の順に行うことが好ましい。

第1の実施形態では、樹脂パターン（例えば、絶縁層）の間隙に金属（例

例えば、金属配線や電極）が位置し、さらに、上記金属と接している半導体素子（例えば、半導体チップ）を有する半導体装置が得られる。以下、第1の実施形態をより具体的に説明する。

[0014] <感光性樹脂膜製造工程>

感光性樹脂膜2は、透明基板1の上、好ましくは表面に、感光性樹脂組成物を層状に適用することによって得られる。さらに、感光性樹脂組成物が溶剤を含む場合、感光性樹脂組成物を層状に適用後、乾燥することが好ましい。

また、感光性樹脂膜の厚さは、0.1～100 μm が好ましく、1～50 μm がより好ましく、3～20 μm がさらに好ましい。

[0015] <<透明基板>>

透明基板は、放射光を透過する基板であれば、その種類等は特に定めるものではなく、ガラス、石英、液晶ポリマー等が例示され、ガラスが好ましい。

また、透明基板は、耐熱性が高いことが好ましく、 T_g が150℃以上であることが好ましく、250℃以上であることがより好ましい。

透明基板の厚さは、特に定めるものではないが、通常、10～1000 μm である。

[0016] <<感光性樹脂組成物の適用>>

感光性樹脂組成物を透明基板に層状に適用する手段としては、塗布が好ましい。

具体的には、適用する手段としては、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法、スプレーコート法、スピンコート法、スリットコート法、およびインクジェット法などが例示される。層状の感光性樹脂組成物（以下、「感光性樹脂組成物層」ということがある）の厚さの均一性の観点から、スピンコート法、スリットコート法、スプレーコート法、インクジェット法がより好ましい。適用する手段に応じて適切な固形分濃度や塗布

条件を調整することで、所望の感光性樹脂組成物層を得ることができる。また、基板の形状によっても塗布方法を適宜選択でき、ウェハ等の円形基板であればスピンコート法やスプレーコート法、インクジェット法等が好ましく、矩形基板であればスリットコート法やスプレーコート法、インクジェット法等が好ましい。スピンコート法の場合は、例えば、500～2000 rpm (revolutions per minute) の回転数で、10秒間～1分間程度で適用することができる。

尚、感光性樹脂組成物は、その適用前に、濾過を行ってもよい。濾過は、フィルターを用いて行うことが好ましい。フィルター孔径としては、1 μ m以下が好ましく、0.5 μ m以下がより好ましく、0.1 μ m以下がさらに好ましい。

[0017] <<感光性樹脂組成物>>

本実施形態における感光性樹脂膜を構成する感光性樹脂組成物は露光により架橋構造を形成する化合物を含むことが好ましく、組成物はネガ型現像用であることがより好ましく、有機溶剤で現像するネガ型感光性樹脂であることがさらに好ましい。

まず、本実施形態で用いる感光性樹脂組成物が含んでもよい成分について説明する。感光性樹脂組成物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。

[0018] <<<樹脂>>>

本実施形態で用いる感光性樹脂組成物は、樹脂を含む。

本実施形態で用いる感光性樹脂組成物では、樹脂は特に制限は無く、公知の樹脂を用いることができる。樹脂は高耐熱性樹脂であることが好ましい。

[0019] 本実施形態で用いる感光性樹脂組成物は、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびポリベンゾオキサゾールから選択される少なくとも1種の樹脂を含むことが好ましい。本実施形態のパターン製造方法では、感光性樹脂組成物が、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を含むことがより好ましく、ポリイミド前駆体を含むことが

さらに好ましい。

[0020] 本実施形態で用いる感光性樹脂組成物はポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびポリベンゾオキサゾールのうち、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。また、ポリイミド前駆体を2種含む等、同じ種類の樹脂であって、構造の異なる樹脂を2種以上含んでいてもよい。

本実施形態で用いる感光性樹脂組成物における、樹脂の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分の10～99質量%が好ましく、50～98質量%がより好ましく、70～96質量%がさらに好ましい。

[0021] さらに、樹脂は重合性基を含むことが好ましい。

また、感光性樹脂組成物が重合性化合物を含むことが好ましい。このような構成とすることにより、露光部に3次元ネットワークが形成され、強固な架橋膜となり、後述の表面活性化処理により感光性樹脂組成物層（硬化膜）がダメージを受けず、表面活性化処理により、硬化膜と金属層の密着性または硬化膜同士の密着性がより効果的に向上する。

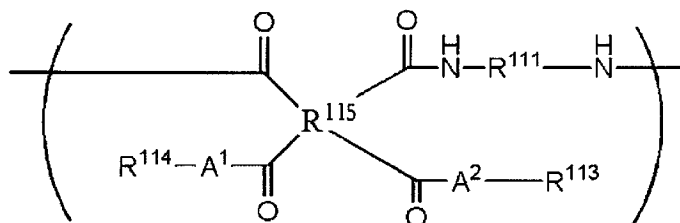
さらにまた、樹脂が、 $-Ar-L-Ar-$ で表される部分構造を含むことが好ましい。但し、 Ar は、それぞれ独立に、芳香族基であり、 L は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または $-NHCO-$ 、ならびに、上記の2つ以上の組み合わせからなる基である。このような構成とすることにより、感光性樹脂組成物層（硬化膜）が柔軟な構造となり、層間剥離の発生を抑制する効果がより効果的に発揮される。 Ar は、フェニレン基が好ましく、 L は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1または2の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ または $-SO_2-$ がさらに好ましい。ここでの脂肪族炭化水素基は、アルキレン基が好ましい。

[0022] （ポリイミド前駆体）

ポリイミド前駆体は、その種類等について特に定めるものではなく、下記式（2）で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。

式(2)

[化1]



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。

[0023] 式(2)における A^1 および A^2 は、酸素原子またはNHが好ましく、酸素原子がより好ましい。

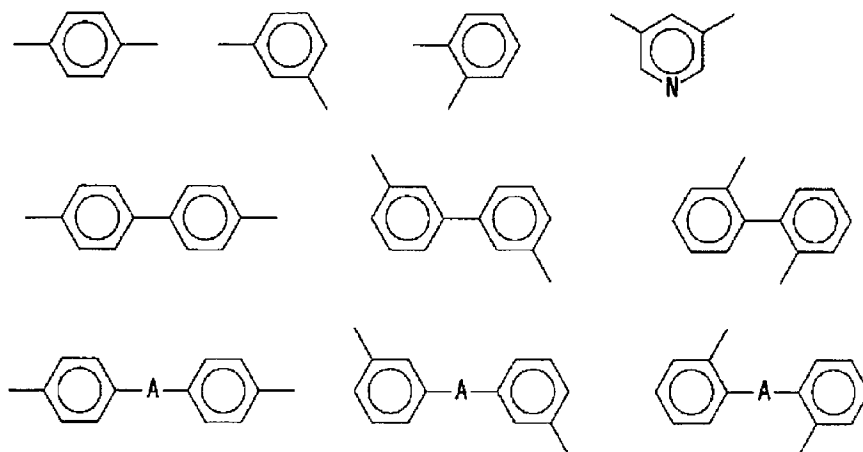
式(2)における R^{111} は、2価の有機基を表す。2価の有機基としては、直鎖または分岐の脂肪族基、環状の脂肪族基および芳香族基を含む基が例示され、炭素数2～20の直鎖または分岐の脂肪族基、炭素数6～20の環状の脂肪族基、炭素数6～20の芳香族基、または、これらの組み合わせからなる基が好ましく、炭素数6～20の芳香族基を含む基がより好ましい。特に好ましい実施形態として、式(2)における R^{111} が $-Ar-L-Ar-$ で表される基であることが例示される。但し、 Ar は、それぞれ独立に、芳香族基であり、 L は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または $-NHCO-$ 、ならびに、上記の2つ以上の組み合わせからなる基である。これらの好ましい範囲は、上述のとおりである。

[0024] 式(2)における R^{111} は、ジアミンから誘導されることが好ましい。ポリイミド前駆体の製造に用いられるジアミンとしては、直鎖または分岐の脂肪族、環状の脂肪族または芳香族ジアミンなどが挙げられる。ジアミンは、1種のみ用いてもよいし、2種以上用いてもよい。

具体的には、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の芳香族基、または、これらの組み合

わせからなる基を含むジアミンであることが好ましく、炭素数2～60の芳香族基からなる基を含むジアミンであることがより好ましい。芳香族基の例としては、下記の芳香族基が挙げられる。

[0025] [化2]



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

[0026] ジアミンとしては、具体的には、1,2-ジアミノエタン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタンおよび1,6-ジアミノヘキサン；1,2-または1,3-ジアミノシクロペンタン、1,2-、1,3-または1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,2-、1,3-または1,4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（3-アミノシクロヘキシル）メタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルシクロヘキシルメタンおよびイソホロンジアミン；メタおよびパラフェニレンジアミン、ジアミノト

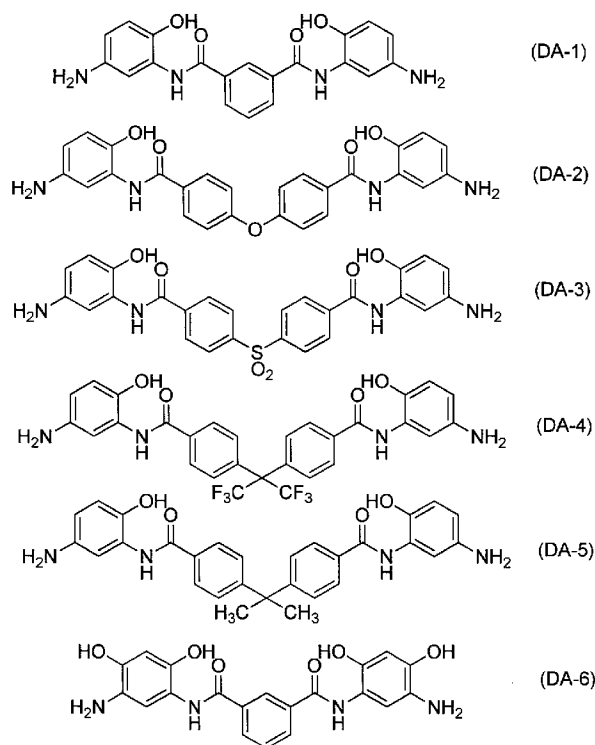
ルエン、4, 4' - および 3, 3' - ジアミノビフェニル、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - および 3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - および 3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - および 3, 3' - ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4' - および 3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、3, 3' - ジメチル-4, 4' - ジアミノビフェニル、2, 2' - ジメチル-4, 4' - ジアミノビフェニル、3, 3' - ジメトキシ-4, 4' - ジアミノ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

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

－4，4’－ジアミノビフェニル、4，4’－ジアミノ－2，2’－ビス（トリフルオロメチル）ビフェニル、2，2’，5，5’，6，6’－ヘキサフルオロトリジンおよび4，4’，4’，4’－ジアミノクアテルフェニルから選ばれる少なくとも1種のジアミンが挙げられる。

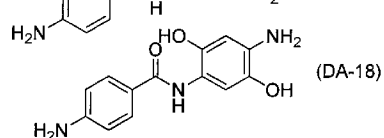
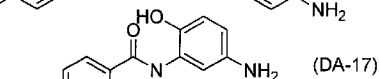
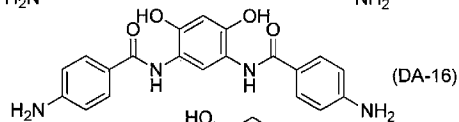
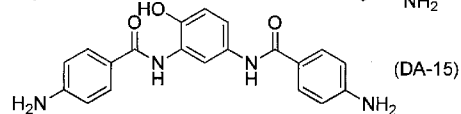
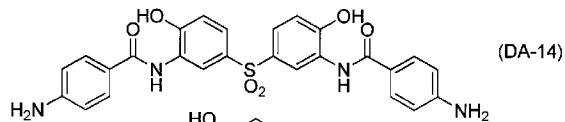
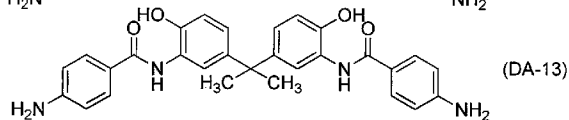
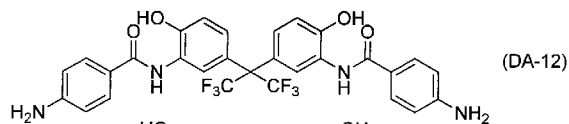
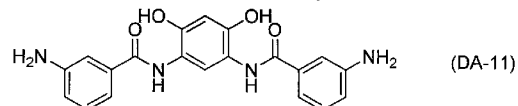
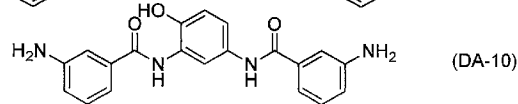
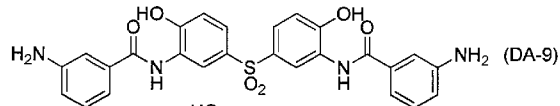
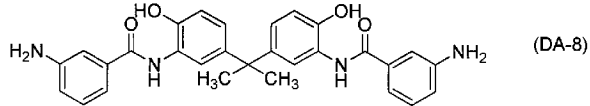
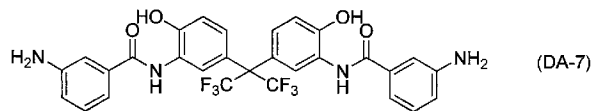
[0027] また、下記に示すジアミン（DA－1）～（DA－18）も好ましい。

[0028] [化3]



[0029]

[化4]

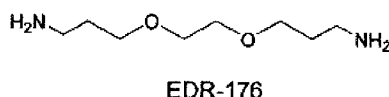
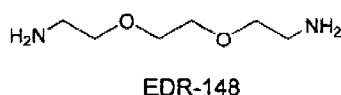
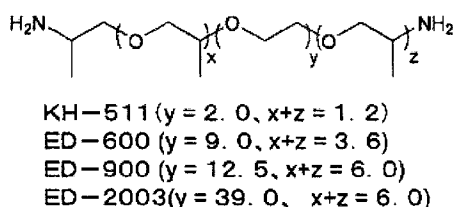


[0030] また、少なくとも2つ以上のアルキレングリコール単位を主鎖にもつジアミンも好ましい例として挙げられる。好ましくは、エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖のいずれかまたは両方を1分子中にあわせて2つ以上含むジアミン、より好ましくは芳香環を含まないジアミンである。具体例としては、ジェファーミン（登録商標）KH-511、ジェファーミン（登

録商標) ED-600、ジェファーミン (登録商標) ED-900、ジェファーミン (登録商標) ED-2003、ジェファーミン (登録商標) EDR-148、ジェファーミン (登録商標) EDR-176、D-200、D-400、D-2000、D-4000 (以上商品名、HUNTSMAN製)、1-(2-(2-(2-アミノプロポキシ)エトキシ)プロポキシ)プロパン-2-アミン、1-(1-(1-(2-アミノプロポキシ)プロパン-2-イル)オキシ)プロパン-2-アミンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

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

[0031] [化5]



[0032] 上記において、 x 、 y 、 z は平均値である。

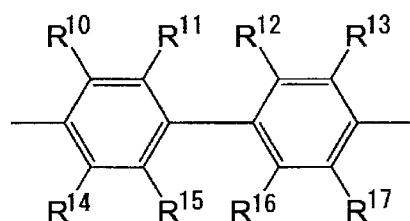
[0033] 式(2)における R^{111} は、得られる硬化膜の柔軟性の観点から、 $-Ar-L-Ar-$ で表されることが好ましい。但し、 Ar は、それぞれ独立に、芳香族基であり、 L は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または $-NHCO-$ 、ならびに、上記の2つ以上の組み合わせからなる基である。 Ar は、フェニレン基が好ましく、 L は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1または2の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ または $-SO_2-$ がさ

らに好ましい。ここでの脂肪族炭化水素基は、アルキレン基が好ましい。

[0034] 式(2)における R^{11} は、 i 線透過率の観点から下記式(51)または式(61)で表わされる2価の有機基であることが好ましい。特に、 i 線透過率、入手のし易さの観点から式(61)で表わされる2価の有機基であることがより好ましい。

式(51)

[化6]

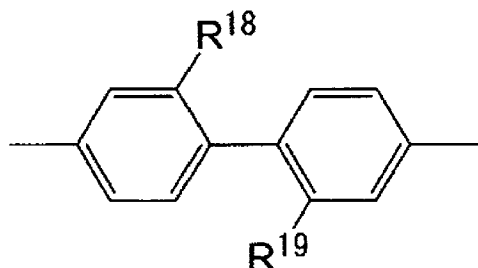


式(51)中、 $R^{10} \sim R^{17}$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子または1価の有機基であり、 $R^{10} \sim R^{17}$ の少なくとも1つはフッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基である。

$R^{10} \sim R^{17}$ の1価の有機基として、炭素数1～10（好ましくは炭素数1～6）の無置換のアルキル基、炭素数1～10（好ましくは炭素数1～6）のフッ化アルキル基等が挙げられる。

式(61)

[化7]



式(61)中、 R^{18} および R^{19} は、それぞれ独立にフッ素原子またはトリフルオロメチル基である。

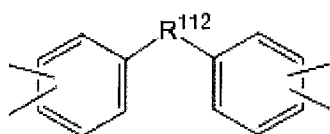
式(51)または(61)の構造を与えるジアミン化合物としては、2, 2'-ジメチルベンジジン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,

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

[0035] 式（2）における R^{115} は、4価の有機基を表す。4価の有機基としては、芳香環を含む4価の有機基が好ましく、下記式（5）または式（6）で表される基がより好ましい。

式（5）

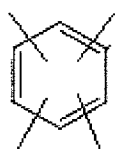
[化8]



式（5）中、 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の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NHCO-$ ならびに、これらの組み合わせから選択される基であることが好ましく、単結合、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～3のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ および $-SO_2-$ から選択される基であることがより好ましく、 $-CH_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 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。

[0036] 式（6）

[化9]

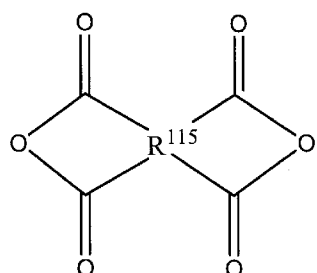


[0037] 式（2）における R^{115} は、具体的には、テトラカルボン酸二無水物から無水物基の除去後に残存するテトラカルボン酸残基などが挙げられる。テトラカルボン酸二無水物は、1種のみ用いても良いし、2種以上用いても良い。

テトラカルボン酸二無水物は、下記式（O）で表されることが好ましい。

式（O）

[化10]



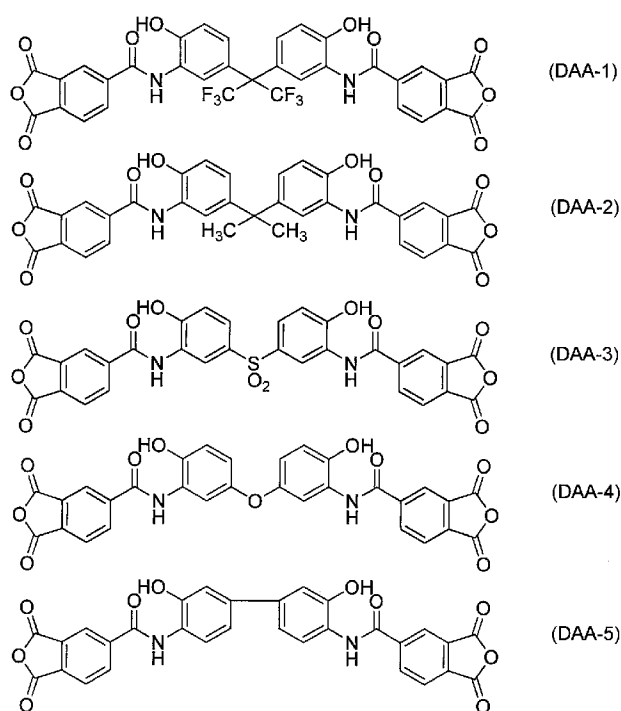
式（O）中、 R^{115} は、4価の有機基を表す。 R^{115} の好ましい範囲は式（2）における R^{115} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0038] テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物、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のアルキル誘導体ならびに炭素数1～6のアルコキシ誘導体から選ばれる少なくとも1種が例示される。

[0039] また、下記に示すテトラカルボン酸二無水物(DAA-1)～(DAA-5)も好ましい例として挙げられる。

[化11]



[0040] 式(2)における R^{111} と R^{115} の少なくとも一方にヒドロキシル基を有することも好ましい。より具体的には、 R^{111} として、ビスアミノフェノール誘導体の残基が挙げられる。

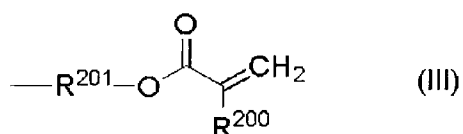
[0041] 式(2)における R^{113} および R^{114} は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表す。

式(2)における R^{113} および R^{114} の少なくとも一方が重合性基を含むことが好ましく、両方が重合性基を含むことがより好ましい。重合性基とは、熱、

ラジカル等の作用により、架橋反応することが可能な基である。重合性基としては、光ラジカル重合性基が好ましい。重合性基の具体例として、エチレン性不飽和結合を有する基、アルコキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アシルオキシメチル基、エポキシ基、オキセタニル基、ベンゾオキサゾリル基、ブロックイソシアネート基、メチロール基、アミノ基が挙げられる。ポリイミド前駆体が有するラジカル重合性基としては、エチレン性不飽和結合を有する基が好ましい。

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

[0042] [化12]



[0043] 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、 $\text{—CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{—}$ 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、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、1, 2-ブタンジイル基、1, 3-ブタンジイル基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、ドデカメチレン基、 $\text{—CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{—}$ が挙げられ、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、 $\text{—CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{—}$ がより好ましい。

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

[0044] 式（2）における R^{113} または R^{114} は重合性基以外の1価の有機基であってもよい。

有機溶剤への溶解度の観点からは、式（2）における R^{113} または R^{114} は、1価の有機基であることが好ましい。1価の有機基としては、直鎖または分岐

のアルキル基、環状アルキル基、あるいは、芳香族基を含むことが好ましい。1価の有機基としては、アリール基を構成する炭素に結合している1、2または3つ（好ましくは1つ）の酸性基を有する芳香族基、およびアリール基を構成する炭素に結合している1、2または3つ（好ましくは1つ）の酸性基を有するアラルキル基が特に好ましい。具体的には、酸性基を有する炭素数6～20の芳香族基、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、ヒドロキシル基が好ましい。

R^{113} または R^{114} が、水素原子、2-ヒドロキシベンジル、3-ヒドロキシベンジルおよび4-ヒドロキシベンジルであることが、より特に好ましい。

[0045] 式(2)における R^{113} または R^{114} が表すアルキル基の炭素数は1～30が好ましい。直鎖または分岐のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1-エチルペンチル基、および2-エチルヘキシル基が挙げられる。

式(2)における R^{113} または R^{114} が表す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、芳香族基で置換されたアルキル基としては、後述する芳香族基で置換された直鎖アルキル基が好ましい。

式(2)における R^{113} または R^{114} が表す芳香族基としては、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、ペントレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、インダセン環、ペリレン環、ペントセン環、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。

[0046] 式(2)におけるR¹¹³が水素原子である場合、または、式(2)におけるR¹¹⁴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。

[0047] また、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も好ましい。ポリイミド前駆体中のフッ素原子含有量は10質量%以上が好ましく、また、20質量%以下が好ましい。

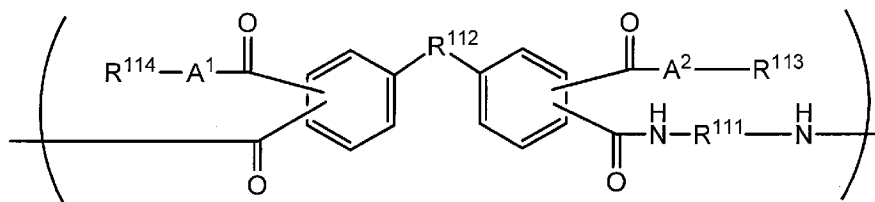
[0048] また、基板との密着性を向上させる目的で、ポリイミド前駆体にシロキサン構造を有する脂肪族基を共重合してもよい。具体的には、シロキサン構造を有する脂肪族基を導入するためのジアミン成分として、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(パラアミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサンなどが挙げられる。

[0049] 式(2)で表される繰り返し単位は、下記式(2-A)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、ポリイミド前駆体の少なくとも1種が、式(2-A)で表される繰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。

式（２－Ａ）

[化13]



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

[0050] 式（２－Ａ）における A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} および R^{114} は、それぞれ独立に、式（２）における A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} および R^{114} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式（２－Ａ）における R^{112} は、式（５）における R^{112} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0051] ポリイミド前駆体においては、式（２）で表される繰り返し単位が１種であってもよいが、２種以上であってもよい。また、ポリイミド前駆体は、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、上記の式（２）で表される繰り返し単位のほかに、他の種類の繰り返し単位も含んでよい。

[0052] 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９０モル％以上が式（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。

[0053] ポリイミド前駆体は、ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体とジアミンを反応させて得られることが好ましい。ポリイミド前駆体は、ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体をハロゲン化剤を用いてハロゲン化させた後、ジ

アミンと反応させて得られることがより好ましい。ポリイミド前駆体は、例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物（一部をモノアミンである末端封止剤に置換）を反応させる方法、低温中でテトラカルボン酸二無水物（一部を酸無水物またはモノ酸クロリド化合物またはモノ活性エステル化合物である末端封止剤に置換）とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後ジアミン（一部をモノアミンである末端封止剤に置換）と縮合剤の存在下で反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後残りのジカルボン酸を酸クロリド化し、ジアミン（一部をモノアミンである末端封止剤に置換）と反応させる方法などの方法を利用して、得られる。

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

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

[0054] ポリイミド前駆体の製造に際し、保存安定性をより向上させるため、前駆体の主鎖末端を酸無水物、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く、モノアミンの好ましい化合物としては、アニリン、2-エチニルアニリン、3-エチニルアニリン、4-エチニルアニリン、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-カルボキシ-7-アミノナフタレン、2-

カルボキシー 6-アミノナフタレン、2-カルボキシー 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。

[0055] ポリイミド前駆体の製造に際し、固体を析出する工程を含んでいても良い。具体的には、反応液中のポリイミド前駆体を、水中に沈殿させ、テトラヒドロフラン等のポリイミド前駆体が可溶な溶剤に溶解させることによって、固体析出することができる。

その後、ポリイミド前駆体を乾燥して、粉末状のポリイミド前駆体を得ることができる。

[0056] ポリイミド前駆体の重量平均分子量 (Mw) は、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。

上記ポリイミド前駆体の分散度は、2.5以上が好ましく、2.7以上がより好ましく、2.8以上であることがさらに好ましい。ポリイミド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以下が特に一層好ましい。

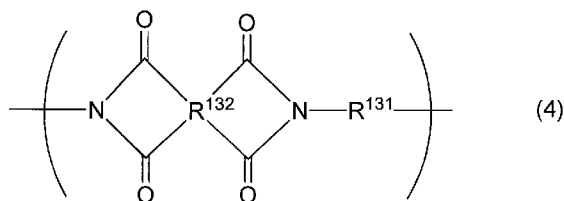
[0057] (ポリイミド)

ポリイミドとしては、イミド環を有する高分子化合物であれば、特に限定

されない。ポリイミドは、下記式（４）で表される化合物であることが好ましく、式（４）で表される化合物であって、重合性基を有する化合物であることがより好ましい。

式（４）

[化14]

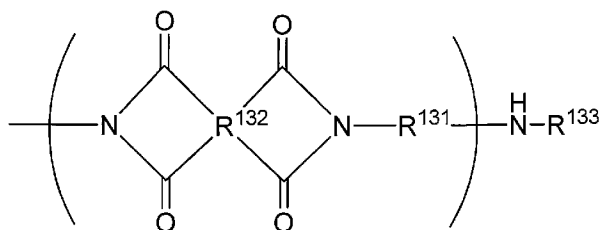


式（４）中、 R^{131} は、２価の有機基を表し、 R^{132} は、４価の有機基を表す。

ポリイミドが重合性基を有する場合、 R^{131} および R^{132} の少なくとも一方に重合性基を有していてもよいし、下記式（４－１）または式（４－２）に示すようにポリイミドの末端に重合性基を有していてもよい。

[0058] 式（４－１）

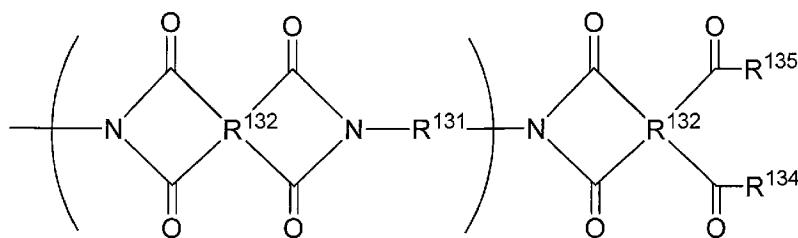
[化15]



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

[0059] 式（４－２）

[化16]



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

[0060] ポリイミドが有することが好ましい重合性基は、上記のポリイミド前駆体において、式（２）における R^{113} および R^{114} が含んでいてもよい重合性基で述べた重合性基と同義である。

[0061] 式（４）における R^{131} は、２価の有機基を表す。２価の有機基としては、式（２）における R^{111} と同様の２価の有機基が例示され、好ましい範囲も同様である。

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

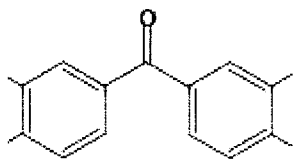
[0062] 式（４）における R^{131} は、少なくとも２つ以上のアルキレングリコール単位を主鎖にもつジアミン残基であることが、焼成時における反りの発生をより効果的に抑制する点で好ましい。より好ましくは、エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖のいずれかまたは両方を１分子中にあわせて２つ以上含むジアミン残基であり、さらに好ましくは芳香環を含まないジアミン残基である。

[0063] エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖のいずれか一方または両方を１分子中にあわせて２つ以上含むジアミンとしては、式（２）における R^{111} を誘導できるジアミンと同様の具体例などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0064] 式（４）における R^{132} は、４価の有機基を表す。 R^{132} が表す４価の有機基としては、式（２）における R^{115} と同様のものが例示され、好ましい範囲も同様である。

例えば、式（２）における R^{115} として例示される下記構造の４価の有機基の４つの結合子が、上記式（４）中の４つの $-C(=O)-$ の部分と結合して縮合環を形成する。

[化17]



[0065] 式(4)における R^{132} の例としては、テトラカルボン酸二無水物から無水物基を除去した後に残存するテトラカルボン酸残基などが挙げられる。具体的な例としては、ポリイミド前駆体の式(2)中の R^{115} の例が挙げられる。硬化膜の強度の観点から、 R^{132} は1～4つの芳香環を有する芳香族ジアミン残基であることが好ましい。

[0066] 式(4)における R^{131} と R^{132} の少なくとも一方にヒドロキシル基を有することも好ましい。より具体的には、式(4)における R^{131} として、2,2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、上記の(DA-1)～(DA-18)が好ましい例として挙げられる。式(4)における R^{132} として、上記の(DAA-1)～(DAA-5)が好ましい例として挙げられる。

[0067] また、ポリイミドは、構造単位中にフッ素原子を有することも好ましい。ポリイミド中のフッ素原子含有量は10質量%以上が好ましく、また、20質量%以下が好ましい。

[0068] また、基板との密着性を向上させる目的で、ポリイミドにシロキサン構造を有する脂肪族の基を共重合してもよい。具体的には、シロキサン構造を有する脂肪族基を導入するためのジアミン成分として、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(パラアミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサンなどが挙げられる。

[0069] また、感光性樹脂組成物の保存安定性を向上させるため、ポリイミドの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。モノアミンの好ましい化合物としては、アニリン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、4-エチルアニリン、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-カルボキシ-7-アミノナフタレン、2-カルボキシ-6-アミノナフタレン、2-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、2-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノ-4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、2-アミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノールなどが挙げられる。これらを2種以上用いてもよく、複数の末端封止剤を反応させることにより、複数の異なる末端基を導入してもよい。

[0070] ポリイミドはイミド化率が85%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。イミド化率が85%以上であることにより、加熱によりイミド化される場合に起こる閉環に起因する膜収縮が小さくなり、基板の反りの発生を抑制することができる。

[0071] ポリイミドは、すべてが1種の R^{131} または R^{132} である上記式(4)で表される繰り返し単位に加え、 R^{131} または R^{132} の2つ以上の異なる種である繰り返し単位を含んでもよい。また、ポリイミドは、上記式(4)で表される繰り返し単位のほかに、他の種類の繰り返し単位も含んでもよい。

[0072] ポリイミドは、ポリイミド前駆体を合成してから、加熱して環化させて製

造してもよいし、直接に、ポリイミドを合成してもよい。

ポリイミドは、ポリイミド前駆体を得、これを、既知のイミド化反応法を用いて完全イミド化させる方法、または、途中でイミド化反応を停止し、一部イミド構造を導入する方法、さらには、完全イミド化したポリマーと、そのポリイミド前駆体をブレンドすることによって、一部イミド構造を導入する方法を利用して合成することができる。

[0073] ポリイミドの市販品としては、Durimide（登録商標）284（富士フイルム社製）、Matrimide 5218（HUNTSMAN製）が例示される。

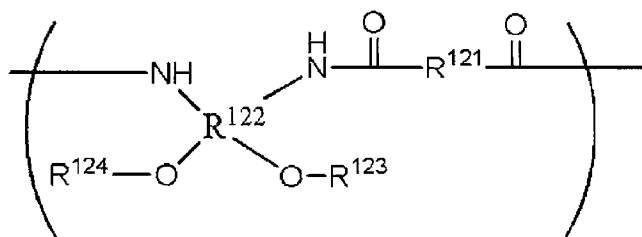
[0074] ポリイミドの重量平均分子量（M_w）は、5,000～70,000が好ましく、8,000～50,000がより好ましく、10,000～30,000が特に好ましい。重量平均分子量を5,000以上とすることにより、硬化後の膜の耐折れ性を向上させることができる。機械特性に優れた硬化膜を得るため、重量平均分子量は、20,000以上がより好ましい。また、ポリイミドを2種以上含有する場合、少なくとも1種のポリイミドの重量平均分子量が上記範囲であることが好ましい。

[0075] （ポリベンゾオキサゾール前駆体）

ポリベンゾオキサゾール前駆体は、その種類等について特に定めるものではなく、下記式（3）で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。

式（3）

[化18]



式（3）中、R¹²¹は、2価の有機基を表し、R¹²²は、4価の有機基を表し、R¹²³およびR¹²⁴は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表す。

[0076] 式（3）におけるR¹²³およびR¹²⁴は、それぞれ、式（2）におけるR¹¹³と同

義であり、好ましい範囲も同様である。すなわち、式（３）における R^{123} および R^{124} の少なくとも一方は、重合性基であることが好ましい。

[0077] 式（３）における R^{121} は、２価の有機基を表す。 R^{121} が表す２価の有機基としては、脂肪族基および芳香族基の少なくとも一方を含む基が好ましい。脂肪族基としては、直鎖の脂肪族基が好ましい。 R^{121} は、ジカルボン酸残基が好ましい。ジカルボン酸残基は、１種のみ用いても良いし、２種以上用いても良い。

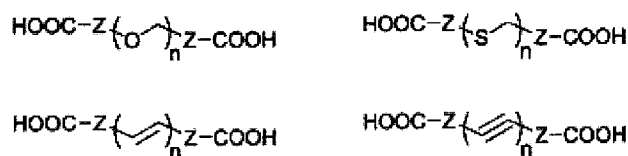
[0078] ジカルボン酸としては、脂肪族基を含むジカルボン酸および芳香族基を含むジカルボン酸が好ましく、芳香族基を含むジカルボン酸がより好ましい。

脂肪族基を含むジカルボン酸としては、直鎖または分岐（好ましくは直鎖）の脂肪族基を含むジカルボン酸が好ましく、直鎖または分岐（好ましくは直鎖）の脂肪族基と２つの COOH からなるジカルボン酸がより好ましい。直鎖または分岐（好ましくは直鎖）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、３～２０であることがさらに好ましく、４～１５であることが特に好ましく、５～１０であることが一層好ましい。直鎖の脂肪族基はアルキレン基であることが好ましい。

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

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

[0079] [化19]

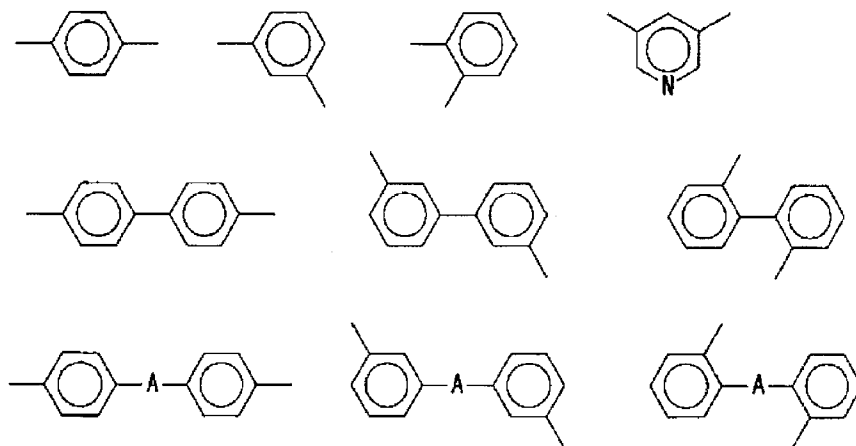


(式中、Zは炭素数1～6の炭化水素基であり、nは1～6の整数である。

)

[0080] 芳香族基を含むジカルボン酸としては、以下の芳香族基を有するジカルボン酸が好ましく、以下の芳香族基と2つのCOOHのみからなるジカルボン酸がより好ましい。

[0081] [化20]



上記の芳香族基中、Aは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、および、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ からなる群から選択される2価の基を表す。

[0082] 芳香族基を含むジカルボン酸の具体例としては、4,4'-カルボニルニ安息香酸、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテルおよびテレフタル酸

が好ましい。

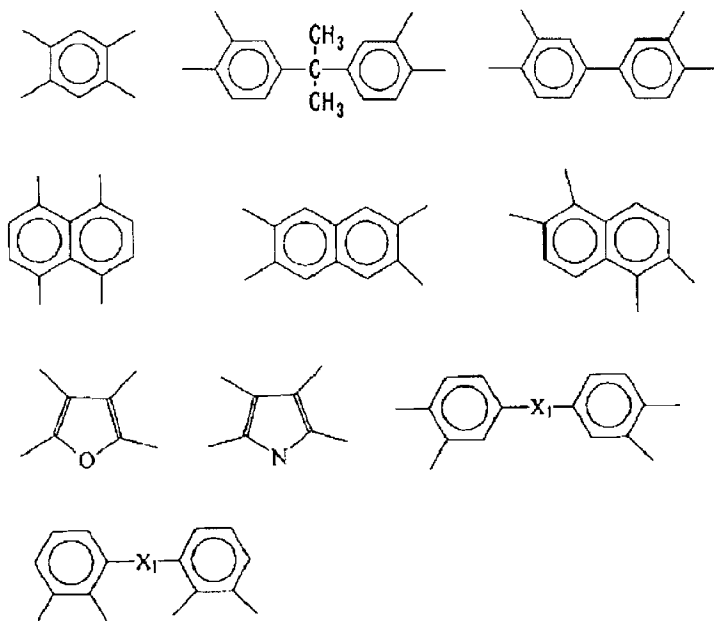
[0083] 式(3)における R^{122} は、4価の有機基を表す。 R^{122} が表す4価の有機基としては、上記式(2)における R^{115} と同様のものが例示され、好ましい範囲も同様である。

式(3)における R^{122} は、また、ビスアミノフェノール誘導体由来の基であることが好ましい。ビスアミノフェノール誘導体由来の基としては、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にて、あるいは混合して使用してもよい。

[0084] ビスアミノフェノール誘導体のうち、下記芳香族基を有するビスアミノフェノール誘導体が好ましい。

[0085]

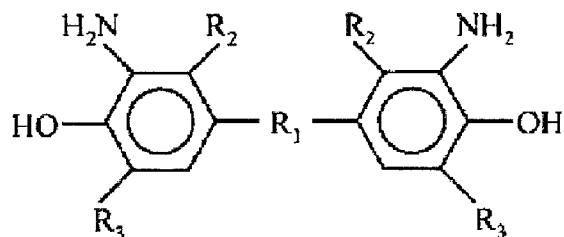
[化21]



上記式中、 X_1 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-NHCO-$ を表す。

[0086] ビスアミノフェノール誘導体は例えば式(A-s)で示される。

[化22]



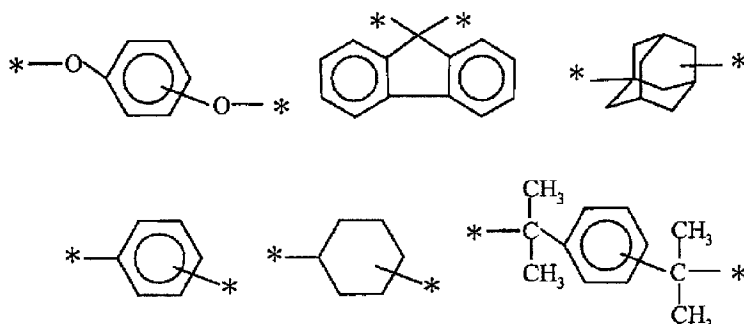
[0087] 式(A-s)中、 R_1 は、水素原子、アルキレン、置換アルキレン、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-NHCO-$ 、単結合、または下記式(A-sc)の群から選ばれる有機基である。

式(A-s)中、 R_2 は水素原子、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。

式(A-s)中、 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。

[0088] 式 (A-s c)

[化23]



(式 (A-s c) 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。)

[0089] 上記式 (A-s) 中、フェノール性ヒドロキシル基のオルソ位、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ヒドロキシル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さらに高まる点で、特に好ましい。

[0090] 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することができ、好ましい。

[0091] 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、さらに好ましい。 R_1 が表す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、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 等が挙げられるが、その中でも $-\text{CH}_2-$

、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 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、溶剤に対して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。

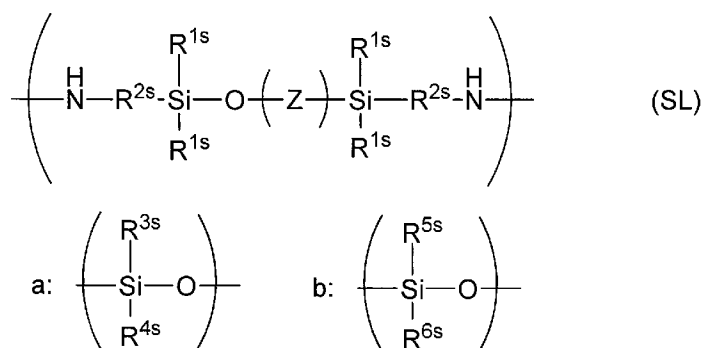
[0092] 上記式(A-s)で示されるビスアミノフェノール誘導体の製造方法としては、例えば、特開2013-256506号公報の段落0085~0094および実施例1(段落0189~0190)を参考にすることができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0093] 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。

[0094] ポリベンゾオキサゾール前駆体は上記式(3)で表される繰り返し単位のほかに、他の種類の繰り返し単位も含んでよい。

ポリベンゾオキサゾール前駆体の閉環に伴う基板の反りの発生を抑制できる点で、ポリベンゾオキサゾール前駆体は下記式(SL)で表されるジアミン残基を他の種類の繰り返し単位として含むことが好ましい。

[0095] [化24]



式(SL)中、Zは、a構造とb構造を有し、 R^{1s} は水素原子または炭素数1~10の炭化水素基であり、 R^{2s} は炭素数1~10の炭化水素基であり、 R^{3s} 、 R^{4s} 、 R^{5s} 、 R^{6s} のうち少なくとも1つは芳香族基で、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構造およびb構造の和は100モル％である。

[0096] 式(SL)において、好ましいZとしては、b構造中のR^{5s}およびR^{6s}がフェニル基であるものが挙げられる。

また、式(SL)で表されるジアミン残基の分子量は、400～4,000であることが好ましく、500～3,000がより好ましい。式(SL)で表されるジアミン残基の分子量を上記範囲とすることで、より効果的に、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、基板の反りを抑制できる効果と溶剤溶解性を向上させる効果を両立することができる。

[0097] 他の種類の繰り返し単位として式(SL)で表されるジアミン残基を含む場合、テトラカルボン酸二無水物から無水物基を除去した後に残存するテトラカルボン酸残基を繰り返し単位として含むことも好ましい。このようなテトラカルボン酸残基の例としては、式(2)中のR¹¹⁵の例が挙げられる。

[0098] 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。

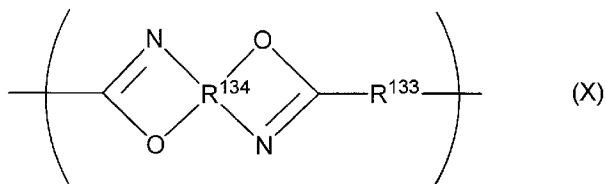
上記ポリベンゾオキサゾール前駆体の分散度は、1.4以上であることが好ましく、1.5以上がより好ましく、1.6以上であることがさらに好ましい。ポリベンゾオキサゾール前駆体の分散度の上限値は特に定めるものではないが、例えば、2.6以下が好ましく、2.5以下がより好ましく、2.4以下がさらに好ましく、2.3以下が一層好ましく、2.2以下がより一層好ましい。

[0099] (ポリベンゾオキサゾール)

ポリベンゾオキサゾールとしては、ベンゾオキサゾール環を有する高分子

化合物であれば、特に限定されない。ポリベンゾオキサゾールは、下記式（X）で表される化合物であることが好ましく、下記式（X）で表される化合物であって、重合性基を有する化合物であることがより好ましい。

[化25]

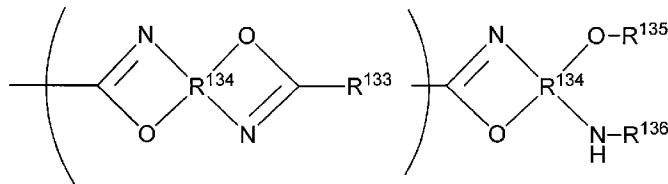


式（X）中、 R^{133} は、2価の有機基を表し、 R^{134} は、4価の有機基を表す。

重合性基を有する場合、 R^{133} および R^{134} の少なくとも一方に重合性基を有していてもよいし、下記式（X-1）または式（X-2）に示すようにポリベンゾオキサゾールの末端に重合性基を有していてもよい。

[0100] 式（X-1）

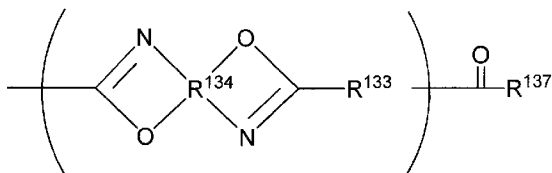
[化26]



式（X-1）中、 R^{135} および R^{136} の少なくとも一方は重合性基であり、他方は有機基であり、他の基は式（X）と同義である。

[0101] 式（X-2）

[化27]



式（X-2）中、 R^{137} は重合性基であり、他は置換基であり、他の基は式（X）と同義である。

[0102] ポリベンゾオキサゾールが有することが好ましい重合性基は、上記のポリ

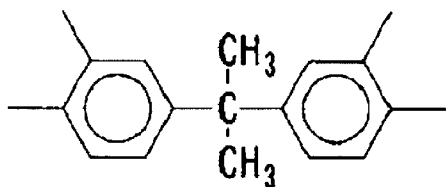
イミド前駆体が有している重合性基で述べた重合性基と同義である。

[0103] R^{133} は、2価の有機基を表す。2価の有機基としては、脂肪族基または芳香族基が挙げられる。具体的な例としては、ポリベンゾオキサゾール前駆体の式(3)中の R^{121} の例が挙げられる。また、その好ましい例は R^{121} と同様である。

[0104] R^{134} は、4価の有機基を表す。4価の有機基としては、ポリベンゾオキサゾール前駆体の式(3)中の R^{122} の例が挙げられる。また、その好ましい例は R^{122} と同様である。

例えば、 R^{122} として例示される4価の有機基の4つの結合子が、上記式(X)中の窒素原子、酸素原子と結合して縮合環を形成する。例えば、 R^{134} が、下記有機基である場合、下記構造を形成する。

[化28]



[0105] ポリベンゾオキサゾールはオキサゾール化率が85%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。オキサゾール化率が85%以上であることにより、加熱によりオキサゾール化される場合に起こる閉環に起因する膜収縮が小さくなり、反りの発生をより効果的に抑えることができる。

[0106] ポリベンゾオキサゾールは、すべてが1種の R^{131} または R^{132} に基づく上記式(X)で表される繰り返し単位に加え、2つ以上の異なる R^{131} または R^{132} の基を含む上記式(X)で表される繰り返し単位を含んでもよい。また、ポリベンゾオキサゾールは、上記の式(X)で表される繰り返し単位のほかに、他の種類の繰り返し単位も含んでよい。

[0107] ポリベンゾオキサゾールは、例えば、ビスアミノフェノール誘導体と、 R^{133} 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させてポリベンゾオキサゾール前駆体を得、これを既知のオキサゾール化反応法を用いてオキサゾール化させることで得られる。

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。

[0108] ポリベンゾオキサゾールの重量平均分子量 (Mw) は、5, 000~70, 000が好ましく、8, 000~50, 000がより好ましく、10, 000~30, 000が特に好ましい。重量平均分子量を5, 000以上とすることにより、硬化後の膜の耐折れ性を向上させることができる。機械特性に優れた硬化膜を得るため、重量平均分子量は、20, 000以上がより好ましい。また、ポリベンゾオキサゾールを2種以上含有する場合、少なくとも1種のポリベンゾオキサゾールの重量平均分子量が上記範囲であることが好ましい

[0109] (その他の感光性樹脂)

上記以外の感光性樹脂であっても本実施形態を適用することが可能である。そのほかの樹脂としては、エポキシ樹脂やフェノール樹脂、ベンゾシクロブテン系樹脂が使用可能である。

[0110] <<<重合性化合物>>>

樹脂が重合性基を有するか、感光性樹脂組成物が重合性化合物を含むことが好ましい。このような構成とすることにより、より耐熱性に優れた硬化膜を形成することができる。

重合性化合物は、重合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。重合性基としては、上記ポリイミド前駆体で述べた重合性基などが例示される。重合性化合物は1種のみ含まれていてもよいし、2種以上含まれていてもよい。

重合性化合物は、例えば、モノマー、プレポリマー、オリゴマーまたは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。

[0111] 本実施形態において、モノマータイプの重合性化合物（以下、重合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。重合性モノマーは、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、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、重合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重合性化合物は、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個の重合性モノマーが結合した重合体であることが好ましい。オリゴマータイプの重合性化合物の重量平均分子量は、2000～20000であることが好ましく、2000～15000がより好ましく、2000～10000であることが最も好ましい。

[0112] 重合性化合物の官能基数は、1分子中における重合性基の数を意味する。

感光性樹脂組成物は、現像性の観点から、重合性基を2個以上含む2官能以上の重合性化合物を少なくとも1種含むことが好ましく、3官能以上の重合性化合物を少なくとも1種含むことがより好ましい。

感光性樹脂組成物は、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官能以上の重合性化合物を少なくとも1種含むことが好ましい。また、2官能以下の重合性化合物と3官能以上の重合性化合物との混合物であってもよい。

[0113] 重合性化合物としては、エチレン性不飽和結合を有する基を含む化合物；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；エポキシ化合物；オキセタン化合物；ベンゾオキサジン化合物が好ましい。

[0114] （エチレン性不飽和結合を有する基を含む化合物）

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。

[0115] エチレン性不飽和結合を有する基を含む化合物の具体例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類、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、ヒドロキシル基やアミノ基、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エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

[0116] 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、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサ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。

[0117] 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〔パラ（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、ビスー〔パラ（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。

[0118] 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。

[0119] 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。

[0120] 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。

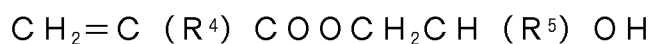
[0121] マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

[0122] 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もの、特開平1-165613号公報に記載のアミノ基を含むもの等も好適に用いられる。

[0123] 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。

[0124] 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ものを挙げることができる。

[0125] また、イソシアネートとヒドロキシル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下記式で示されるヒドロキシル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。



(ただし、 R^4 および R^5 は、Hまたは CH_3 を示す。)

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。

[0126] また、エチレン性不飽和結合を有する基を含む化合物としては、特開 2009-288705 号公報の段落番号 0095～段落番号 0108 に記載されている化合物を本実施形態においても好適に用いることができる。

[0127] また、エチレン性不飽和結合を有する基を含む化合物としては、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やメタクリレート；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 号各公報に記載されているようなウレタン（メタ）アクリレート類、特開昭 48-64183 号、特公昭 49-43191 号、特公昭 52-30490 号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートおよびこれらの混合物を挙げることができる。また、特開 2008-292970 号公報の段落番号 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て得られる多官能（メタ）アクリレートなども挙げることができる。

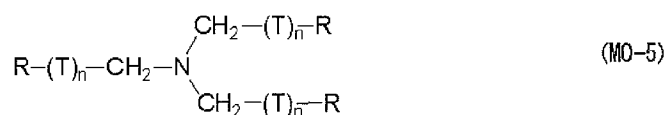
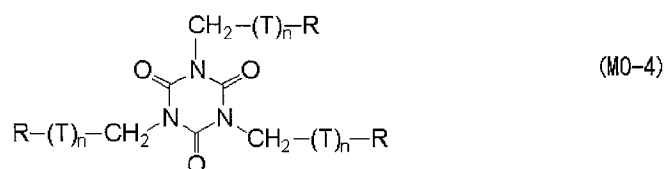
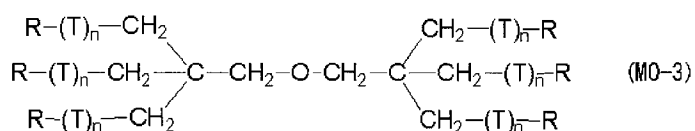
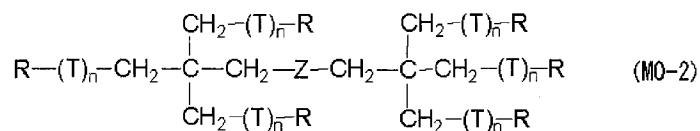
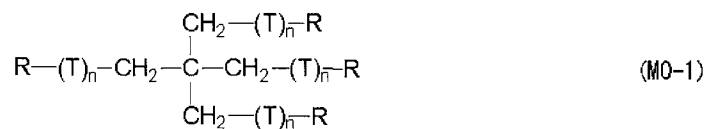
また、その他の好ましいエチレン性不飽和結合を有する基を含む化合物として、特開2010-160418号公報、特開2010-129825号公報、特許第4364216号等に記載される、フルオレン環を有し、エチレン性不飽和結合を有する基を2個以上有する化合物や、カルド樹脂も使用することが可能である。

さらに、その他の例としては、特公昭46-43946号公報、特公平1-40337号公報、特公平1-40336号公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報に記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、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）に光重合性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

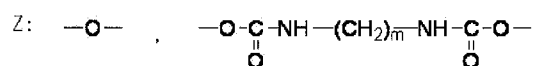
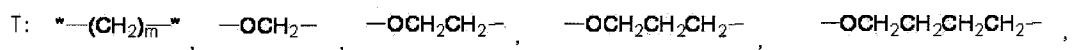
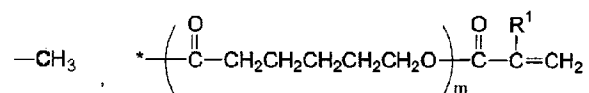
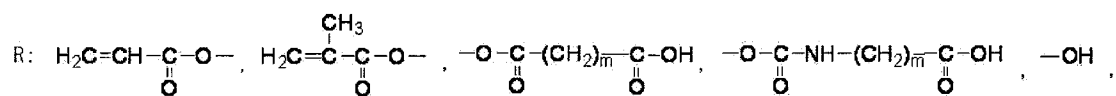
[0128] 上記のほか、下記式（MO-1）～（MO-5）で表される、エチレン性不飽和結合を有する基を含む化合物も好適に用いることができる。なお、式中、Tがオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端がRに結合する。

[0129]

[化29]



[0130] [化30]



[0131] 上記の各式において、 n は0～14の整数であり、 m は0～8の整数である。分子内に複数存在する R 、 T 、は、各々同一であっても、異なっているもよい。

上記式(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。

上記式(MO-1)～(MO-5)で表される、エチレン性不飽和結合を有する基を含む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実施形態においても好適に用いることができる。

[0132] また、特開平10-62986号公報において式(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。

[0133] さらに、特開2015-187211号公報の段落0104～0131に記載の化合物も採用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。特に、同公報の段落0128～0130に記載の化合物が好ましい形態として例示される。

[0134] エチレン性不飽和結合を有する基を含む化合物としては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート(市販品としては KAYARAD D-330; 日本化薬(株)製)、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート(市販品としては KAYARAD D-320; 日本化薬(株)製)、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート(市販品としては KAYARAD D-310; 日本化薬(株)製)、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート(市販品としては KAYARAD DPHA; 日本化薬(株)製)、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。

また、上記式（MO-1）、式（MO-2）のペンタエリスリトール誘導体および／またはジペンタエリスリトール誘導体も好ましい例として挙げられる。

[0135] 重合性化合物の市販品としては、例えばサートマー社製のエチレンオキシ鎖を4個有する4官能アクリレートであるSR-494、エチレンオキシ鎖を4個有する2官能メタクリレートであるサートマー社製のSR-209、日本化薬（株）製のペンチレンオキシ鎖を6個有する6官能アクリレートであるDPCA-60、イソブチレンオキシ鎖を3個有する3官能アクリレートであるTPA-330、ウレタンオリゴマーUAS-10、UAB-140（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（新中村化学社製）、DPHA-40H（日本化薬（株）製）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（共栄社化学社製）、ブレンマーPME400（日油（株）製）などが挙げられる。

[0136] エチレン性不飽和結合を有する基を含む化合物としては、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。

[0137] エチレン性不飽和結合を有する基を含む化合物は、カルボキシル基、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よい。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い。特に好ましくは、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能モノマーにおいて、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、東亜合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、M-510、M-520などが挙げられる。

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は、0.1～40 mg KOH/g であり、特に好ましくは5～30 mg KOH/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、さらには、現像性に優れる。また、重合性が良好である。

[0138] エチレン性不飽和結合を有する基を含む化合物の含有量は、良好な重合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%以下がより好ましい。エチレン性不飽和結合を有する基を含む化合物は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、樹脂とエチレン性不飽和結合を有する基を含む化合物との質量割合（樹脂／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が最も好ましい。樹脂とエチレン性不飽和結合を有する基を含む化合物との質量割合が上記範囲であれば、重合性および耐熱性により優れた硬化膜を形成できる。

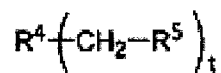
[0139] （ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基またはアシルオキシメチル基を有する化合物）

ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基またはアシルオキシメチル基を

有する化合物としては、下記式（AM1）で示される化合物が好ましい。

[0140] 式（AM1）

[化31]



（式中、tは、1～20の整数を示し、R⁴は炭素数1～200のt価の有機基を示し、R⁵は下記式（AM2）または下記式（AM3）で示される基を示す。）

[0141] 式（AM2） 式（AM3）

[化32]



（式中R⁶は、水酸基または炭素数1～10の有機基を示す。）

[0142] ポリイミド前駆体等100質量部に対して、式（AM1）で示される化合物が5質量部以上40質量部以下であることが好ましい。さらに好ましくは、10質量部以上35質量部以下である。また、全重合性化合物中、下記式（AM4）で表される化合物を10質量%以上90質量%以下含有し、下記式（AM5）で表される化合物を全架橋剤中10質量%以上90質量%以下含有することも好ましい。

[0143] 式（AM4）

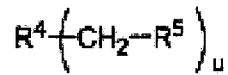
[化33]



（式中、R⁴は炭素数1～200の2価の有機基を示し、R⁵は下記式（AM2）または下記式（AM3）で示される基を示す。）

[0144] 式（AM5）

[化34]



(式中uは3～8の整数を示し、R⁴は炭素数1～200のu価の有機基を示し、R⁵は下記式(AM2)または下記式(AM3)で示される基を示す。)

[0145] 式(AM2) 式(AM3)

[化35]



(式中R⁶は、水酸基または炭素数1～10の有機基を示す。)

[0146] これらヒドロキシメチル基等を有する化合物を用いることで、凹凸のある基板上に感光性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。また、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。式(AM4)で示される化合物の具体例としては、46DMOC、46DMOEP(以上、商品名、旭有機材工業(株)製)、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、dimethylolbisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC(以上、商品名、本州化学工業(株)製)、NIKALAC MX-290(商品名、(株)三和ケミカル製)、2,6-dimethoxymethyl-4-t-butylphenol、2,6-dimethoxymethyl-p-cresol、2,6-diacethoxymethyl-p-cresolなどが挙げられる。

[0147] また、式(AM5)で示される化合物の具体例としては、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP(以上、商品

名、本州化学工業（株）製）、TM-BIP-A（商品名、旭有機材工業（株）製）、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MW-100LM（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）が挙げられる。

[0148]（エポキシ化合物（エポキシ基を有する化合物））

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

[0149] エポキシ化合物は、ポリエチレンオキサイド基を含有することが好ましい。これにより、より弾性率が低下し、また反りを抑制することができる。また膜の柔軟性を高くして、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。

[0150] エポキシ化合物の例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ビスフェノールF型エポキシ樹脂；プロピレングリコールジグリシジルエーテル等のアルキレングリコール型エポキシ樹脂；ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコール型エポキシ樹脂；ポリメチル（グリシジロキシプロピル）シロキサン等のエポキシ基含有シリコーンなどを挙げることができるが、これらに限定されない。具体的には、エピクロン（登録商標）850-S、エピクロン（登録商標）HP-4032、エピクロン（登録商標）HP-7200、エピクロン（登録商標）HP-820、エピクロン（登録商標）HP-4700、エピクロン（登録商標）EXA-4710、エピクロン（登録商標）HP-4770、エピクロン（登録商標）EXA-859CRP、エピクロン（登録商標）EXA-1514、エピクロン（登録商標）EXA-4880、エピクロン（登録商標）EXA-4850-150、エピクロンEXA-4850-1000、エピクロン（登

録商標) EXA-4816、エピクロン(登録商標) EXA-4822(以上商品名、大日本インキ化学工業(株)製)、リカレジン(登録商標) BEO-60E(商品名、新日本理化(株))、EP-4003S、EP-4000S(以上商品名、ADEKA社製)などが挙げられる。この中でも、ポリエチレンオキサイド基を含有するエポキシ樹脂が、反りの抑制および耐熱性に優れる点で好ましい。例えば、エピクロン(登録商標) EXA-4880、エピクロン(登録商標) EXA-4822、リカレジン(登録商標) BEO-60Eは、ポリエチレンオキサイド基を含有するので好ましい。

[0151] エポキシ化合物は、樹脂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質量部以上で硬化膜の反りをより抑制でき、50質量部以下でキュア時のリフローを原因とするパターン埋まりをより抑制できる。

[0152] (オキセタン化合物(オキセタニル基を有する化合物))

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

[0153] オキセタン化合物は、ポリイミド前駆体等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。

[0154] (ベンゾオキサジン化合物(ベンゾオキサゾリル基を有する化合物))

ベンゾオキサジン化合物は、開環付加反応に由来する架橋反応のため、キュア時に脱ガスが発生せず、さらに熱収縮を小さくして反りの発生が抑えら

れることから好ましい。

[0155] 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。

[0156] ベンゾオキサジン化合物は、樹脂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。

[0157] <<<光重合開始剤>>>

感光性樹脂組成物は、光重合開始剤を含有しても良い。特に、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ェハなどの基板に適用して感光性樹脂組成物層を形成した後、光を照射することで、ラジカルに起因する硬化が起こり、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するパターンを持つフォトリソマスクを介して感光性樹脂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。

[0158] 光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、公知の光重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視領域の光線に対して感光性を有するものが好ましい。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。

光重合開始剤は、約300～800nm（好ましくは330～500nm）の範囲内に少なくとも約50のモル吸光係数を有する化合物を、少なくとも1種含有していることが好ましい。化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができる。具体的には、例えば、紫外可視分光光度計（Varian社製Cary-5 spectrophotometer）

にて、酢酸エチル溶剤を用い、0.01 g/Lの濃度で測定することが好ましい。

[0159] 光重合開始剤としては、公知の化合物を任意に使用できるが、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、ヘキサアリアルビミダゾール、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。

[0160] トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (1969) 記載の化合物、英国特許1388492号明細書記載の化合物、特開昭53-133428号公報に記載の化合物、独国特許3337024号明細書記載の化合物、F. C. Schaeferなど著、J. Org. Chem.; 29, 1527 (1964) 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号明細書に記載されている化合物などが挙げられる。

[0161] 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-クロロスチリル)-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-(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。

[0162] また、上記以外の光重合開始剤として、特開2015-087611号公報の段落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。

[0163] ケトン化合物としては、例えば、特開2015-087611号公報の段落0087に記載の化合物が例示され、この内容は本明細書に組み込まれる。

市販品では、カヤキュアーDET X（日本化薬（株）製）も好適に用いられる。

[0164] 光重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、および、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第4225898号に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤も用いることができる。

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

アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品である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、365 nmまたは405 nm等の波長に極大吸収波長がマッチングされた特開2009-191179号公報に記載の化合物も用いることができる。

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

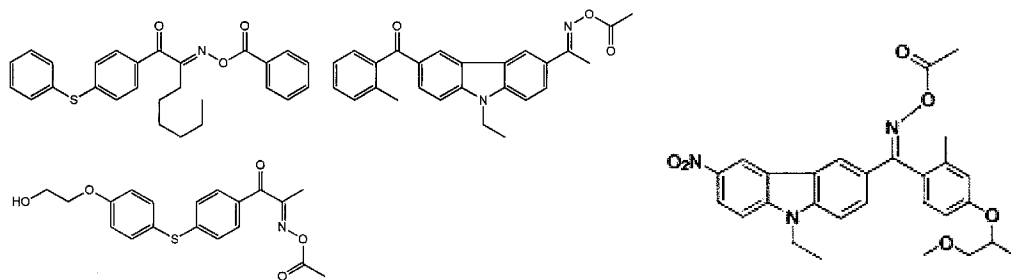
メタロセン化合物としては、IRGACURE-784(BASF社製)などが例示される。

[0165] 光重合開始剤として、より好ましくはオキシム化合物が挙げられる。オキシム化合物を用いることにより、露光ラチチュードをより効果的に向上させることが可能になる。オキシムエステル系化合物は、露光ラチチュード(露光マージン)が広く、かつ、熱塩基発生剤としても働くため、特に好ましい。

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

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

[化36]



[0166] オキシム化合物としては、J. C. S. Perkin II (1979年) p p. 1653-1660、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年) p p. 202-232の各文献に記載の化合物、特開2000-66385号公報に記載の化合物、特開2000-80068号公報、特表2004-534797号公報、特開2006-342166号公報、国際公開WO2015/036910号公報の各公報に記載の化合物等が挙げられる。

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

[0167] 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分子内に

含む米国特許 7 5 5 6 9 1 0 号公報に記載の化合物、4 0 5 n m 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 2 0 0 9 - 2 2 1 1 1 4 号公報に記載の化合物などを用いてもよい。

また、特開 2 0 0 7 - 2 3 1 0 0 0 号公報、および、特開 2 0 0 7 - 3 2 2 7 4 4 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 2 0 1 0 - 3 2 9 8 5 号公報、特開 2 0 1 0 - 1 8 5 0 7 2 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 2 0 0 9 - 2 4 2 4 6 9 号公報に記載の化合物も好適に使用することができる。

さらに、また、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることも可能である。そのようなオキシム化合物の具体例としては、特開 2 0 1 0 - 2 6 2 0 2 8 号公報に記載されている化合物、特表 2 0 1 4 - 5 0 0 8 5 2 号公報の 0 3 4 5 段落に記載されている化合物 2 4、3 6 ~ 4 0、特開 2 0 1 3 - 1 6 4 4 7 1 号公報の 0 1 0 1 段落に記載されている化合物 (C-3) などが挙げられる。

最も好ましいオキシム化合物としては、特開 2 0 0 7 - 2 6 9 7 7 9 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 2 0 0 9 - 1 9 1 0 6 1 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。

[0168] 光重合開始剤は、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、オニウム塩化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物およびその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-

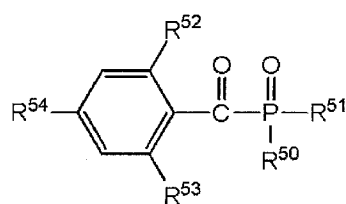
鉄錯体およびその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3-アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

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

また、光重合開始剤は、ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）等のN, N'-テトラアルキル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1等の芳香族ケトン、アルキルアントラキノン等の芳香環と縮環したキノン類、ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、ベンゾイン、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体などを用いることもできる。

また、下記式（I）で表される化合物を用いることもできる。

[化37]

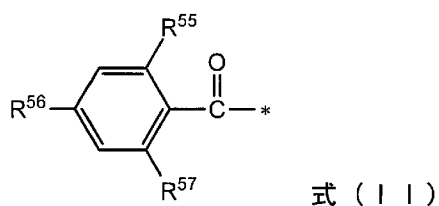


式（I）

式（I）中、R⁵⁰は、炭素数1～20のアルキル基；1個以上の酸素原子によって中断された炭素数2～20のアルキル基；炭素数1～12のアルコキシ

基；フェニル基；炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、ハロゲン原子、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、炭素数 1 ～ 12 のアルケニル基、1 個以上の酸素原子によって中断された炭素数 2 ～ 18 のアルキル基および炭素数 1 ～ 4 のアルキル基の少なくとも 1 つで置換されたフェニル基；またはビフェニリルであり、 R^{51} は、式 (11) で表される基であるか、 R^{50} と同じ基であり、 $R^{52} \sim R^{54}$ は各々独立に炭素数 1 ～ 12 のアルキル、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシまたはハロゲンである。

[化38]



式中、 $R^{55} \sim R^{57}$ は、上記式 (1) の $R^{52} \sim R^{54}$ と同じである。

[0169] また、光重合開始剤は、国際公開WO 2015 / 125469号の段落 0048 ～ 0055 に記載の化合物を用いることもできる。

[0170] 感光性樹脂組成物が光重合開始剤を含む場合、光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、さらに好ましくは 0.1 ～ 10 質量%である。

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

[0171] <<<マイグレーション抑制剤>>>

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

マイグレーション抑制剤としては、特に制限はないが、複素環（ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾー

ル環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、イソチアゾール環、テトラゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、2H-ピラン環および6H-ピラン環、トリアジン環)を有する化合物、チオ尿素類およびメルカプト基を有する化合物、ヒンダードフェノール系化合物、サリチル酸誘導体系化合物、ヒドラジド誘導体系化合物が挙げられる。特に、トリアゾール、ベンゾトリアゾール等のトリアゾール系化合物、テトラゾール、ベンゾテトラゾール等のテトラゾール系化合物が好ましく使用できる。

[0172] また、ハロゲンイオンなどの陰イオンを捕捉するイオントラップ剤を使用することもできる。

[0173] その他のマイグレーション抑制剤としては、特開2013-15701号公報の0094段落に記載の防錆剤、特開2009-283711号公報の段落0073~0076に記載の化合物、特開2011-59656号公報の段落0052に記載の化合物、特開2012-194520号公報の段落0114、0116および0118に記載の化合物などを使用することができる。

[0174] マイグレーション抑制剤の具体例としては、1H-1,2,3-トリアゾール、1H-テトラゾールを挙げることができる。

[0175] 感光性樹脂組成物がマイグレーション抑制剤を有する場合、マイグレーション抑制剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、0.01~5.0質量%が好ましく、0.05~2.0質量%がより好ましく、0.1~1.0質量%がさらに好ましい。

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

[0176] <<<重合禁止剤>>>

本実施形態で用いる感光性樹脂組成物は、重合禁止剤を含むことが好ましい。

重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、パラメトキシフェノール、ジ-*tert*-ブチル-パラクレゾール、ピロガロール、パラ-*tert*-ブチルカテコール、パラベンゾキノン、ジフェニル-パラベンゾキノン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、フェノチアジン、N-ニトロソジフェニルアミン、N-フェニルナフチルアミン、エチレンジアミン四酢酸、1, 2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、5-ニトロソ-8-ヒドロキシキノリン、1-ニトロソ-2-ナフトール、2-ニトロソ-1-ナフトール、2-ニトロソ-5-(N-エチル-N-スル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)ヒドロキシアミンアンモニウム塩、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-*tert*-ブチル)フェニルメタンなどが好適に用いられる。また、特開2015-127817号公報の段落0060に記載の重合禁止剤、および、国際公開WO2015/125469号の段落0031~0046に記載の化合物を用いることもできる。

組成物が重合禁止剤を有する場合、重合禁止剤の含有量は、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。

[0177] <<<熱塩基発生剤>>>

本実施形態で用いる感光性樹脂組成物は、熱塩基発生剤を含んでいてもよい。

熱塩基発生剤としては、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、 pK_a が0~4のアニオンとアンモニウムカチオンとを有するアンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種を含む熱塩基発生剤を含むことが好ましい。ここで、 pK_a

とは、酸の第一のプロトンの解離定数 (K_a) の対数 ($-\log_{10} K_a$) を表し、詳細は後述する。

このような化合物を配合することにより、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など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、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などと共存させても、保存中における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などの環化を抑制でき、保存安定性に優れている。

[0178] 熱塩基発生剤は、 40°C 以上に加熱すると塩基を発生する酸性化合物 (A_1)、および、 pK_a が $0\sim 4$ 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 (A_2) から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

上記酸性化合物 (A_1) および上記アンモニウム塩 (A_2) 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、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などの環化反応を促進でき、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など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などと共存させても、加熱しなければ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などの環化が殆ど進行しないので、安定性に優れた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などを含む感光性樹脂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 1 g 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 50 mL 加えて、室温で1時間攪拌して得られた溶液を、 pH (power of hydrogen) メーターを用いて、 20°C にて測定した値が7未満である化合物を意味する。

[0179] 本実施形態において、酸性化合物（A 1）およびアンモニウム塩（A 2）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℃以下が好ましく、180℃以下がより好ましく、165℃以下がさらに好ましい。塩基発生温度の下限は、130℃以上が好ましく、135℃以上がより好ましい。

酸性化合物（A 1）およびアンモニウム塩（A 2）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などを含む感光性樹脂組成物を調製することができる。酸性化合物（A 1）およびアンモニウム塩（A 2）の塩基発生温度が200℃以下であれば、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などの環化温度を低くできる。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。

[0180] 本実施形態において、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、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などの環化温度をより低くできる。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℃以上であることがさらに好ましい。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。

[0181] 本実施形態において、上記酸性化合物（A 1）は、アンモニウム塩および後述する式（101）または（102）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。

[0182] 本実施形態において、上記アンモニウム塩（A 2）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（A 2）は、40℃以上（好ま

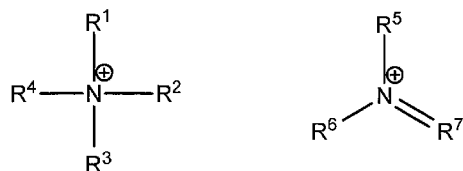
しくは120～200℃)に加熱すると塩基を発生する酸性化合物を含む化合物であってもよい、40℃以上(好ましくは120～200℃)に加熱すると塩基を発生する酸性化合物を除く化合物であってもよい。

[0183] 本実施形態において、アンモニウム塩とは、下記式(101)または式(102)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していてもよいが、アンモニウムカチオンの分子外に有していることが好ましい。なお、アニオンが、アンモニウムカチオンの分子外に有するとは、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。

式(101)

式(102)

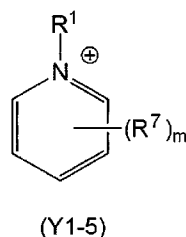
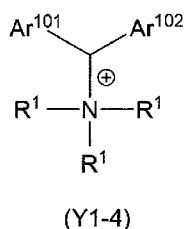
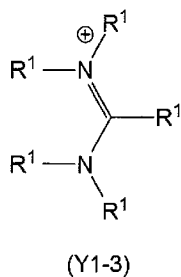
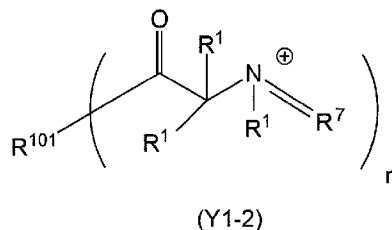
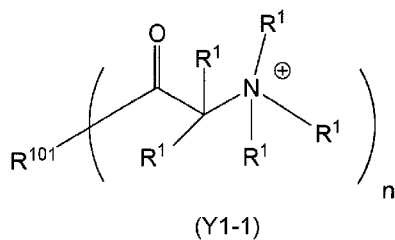
[化39]



式(101)および式(102)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭化水素基を表し、 R^7 は炭化水素基を表す。式(101)および式(102)における 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。

[0184] アンモニウムカチオンは、下記式(Y1-1)～(Y1-5)のいずれかで表されることが好ましい。

[化40]



[0185] 式 (Y1-1) ~ (Y1-5) において、 R^{101} は、 n 価の有機基を表し、 R^1 および R^7 は、式 (101) または式 (102) と同義である。

式 (Y1-1) ~ (Y1-5) において、 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。

[0186] 本実施形態において、アンモニウム塩は、 $pK_a 1$ 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 $pK_a 1$ の上限は、3.5以下がより好ましく、3.2以下が一層好ましい。下限は、0.5以上が好ましく、1.0以上がより好ましい。アニオンの $pK_a 1$ が上記範囲であれば、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などを低温で環化でき、さらには、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などを含む感光性樹脂組成物の安定性を向上できる。 $pK_a 1$ 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、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などを含む感光性樹脂組成物の安定性が良好である。 $pK_a 1$ が0以上であれば、発生した塩基が中和されにくく、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など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ル基を持つ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、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などを含む感光性樹脂組成物の安定性、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、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などを含む感光性樹脂組成物の安定性、硬化性および現像性をさらに向上できる。

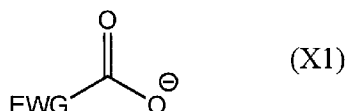
本実施形態において、カルボン酸アニオンは、 pK_{a1} が4以下のカルボン酸のアニオンであることが好ましい。 pK_{a1} は、3.5以下がより好ましく、3.2以下が一層好ましい。この態様によれば、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体などを含む感光性樹脂組成物の安定性をより向上できる。

ここで pK_{a1} とは、酸の第一のプロトンの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。

[0187] カルボン酸アニオンは、下記式 (X1) で表されることが好ましい。

[化41]



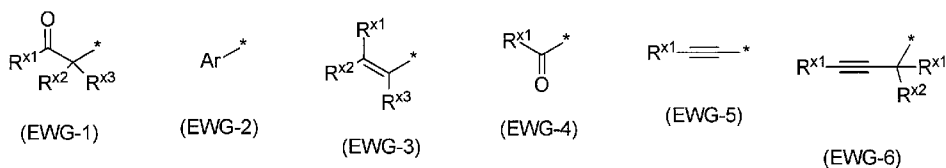
式 (X1) において、EWGは、電子求引性基を表す。

[0188] 本実施形態において電子求引性基とは、ハメットの置換基定数 σ_m が正の値を示すものを意味する。ここで σ_m は、都野雄甫総説、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、本実施形態における電子求引性基は、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。

σ_m が正の値を示す置換基の例としては例えば、 CF_3 基 ($\sigma_m = 0.43$)、 CF_3CO 基 ($\sigma_m = 0.63$)、 $\text{HC}\equiv\text{C}$ 基 ($\sigma_m = 0.21$)、 $\text{CH}_2=\text{CH}$ 基 ($\sigma_m = 0.06$)、 Ac 基 ($\sigma_m = 0.38$)、 MeOCO 基 ($\sigma_m = 0.37$)、 $\text{MeCOCH}=\text{CH}$ 基 ($\sigma_m = 0.21$)、 PhCO 基 ($\sigma_m = 0.34$)、 H_2NCOCH_2 基 ($\sigma_m = 0.06$) 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。

[0189] EWGは、下記式 (EWG-1) ~ (EWG-6) で表される基であることが好ましい。

[化42]



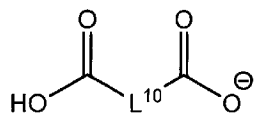
式 (EWG-1) ~ (EWG-6) 中、 $\text{R}^{\text{x}1} \sim \text{R}^{\text{x}3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヒドロキシル基またはカ

ルボキシル基を表し、A rは芳香族基を表す。

[0190] 本実施形態において、カルボン酸アニオンは、下記式（X A）で表されることが好ましい。

式（X A）

[化43]

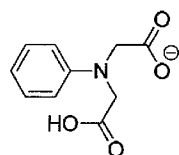
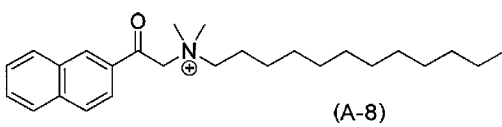
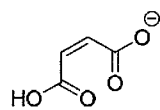
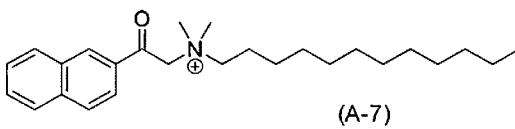
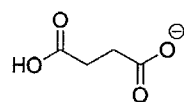
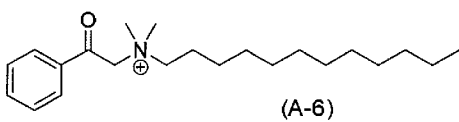
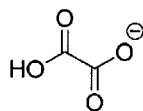
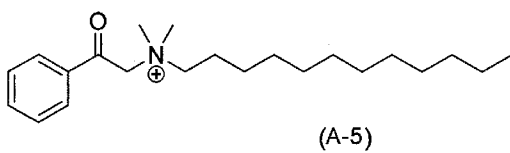
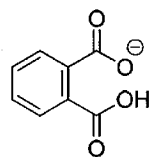
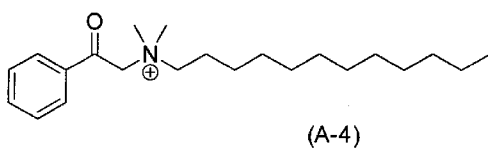
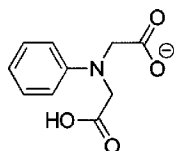
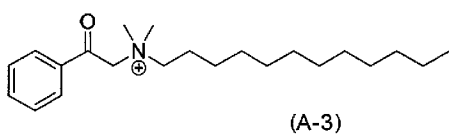
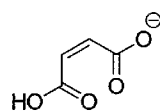
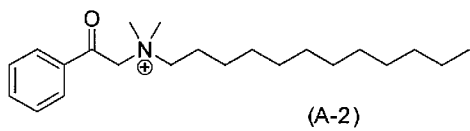
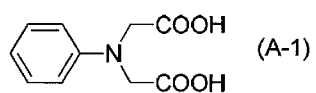


式（X A）において、L¹⁰は、単結合、または、アルキレン基、アルケニレン基、芳香族基、-N R^x-およびこれらの組み合わせから選ばれる2価の連結基を表し、R^xは、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。

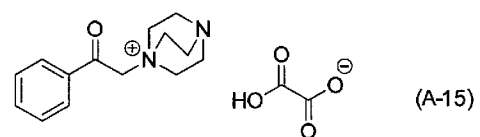
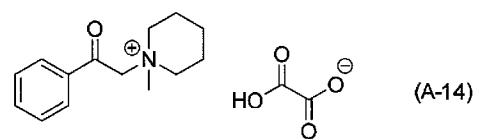
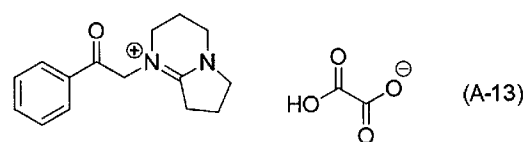
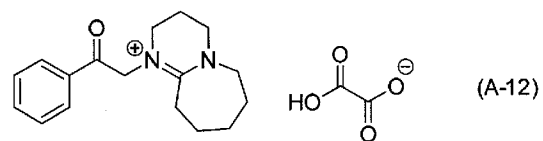
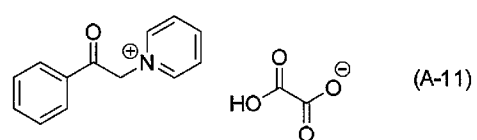
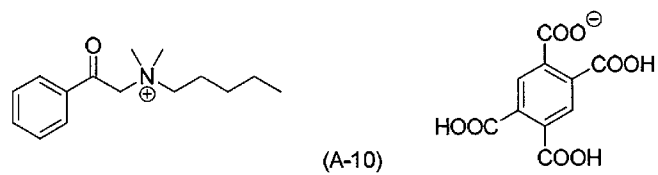
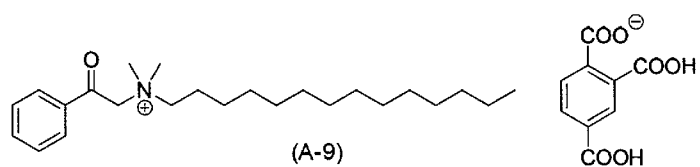
[0191] カルボン酸アニオンの具体例としては、マレイン酸アニオン、フタル酸アニオン、N-フェニルイミノ二酢酸アニオンおよびシュウ酸アニオンが挙げられる。これらを好ましく用いることができる。

[0192] 熱塩基発生剤の具体例としては、以下の化合物を挙げることができる。

[化44]

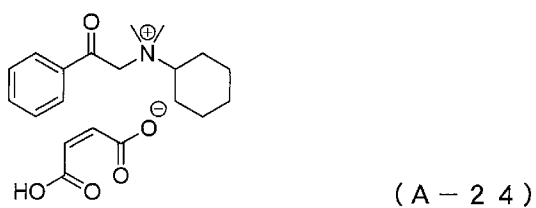
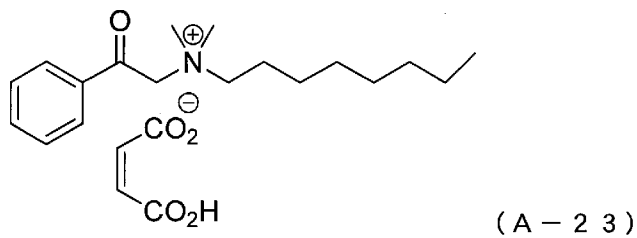
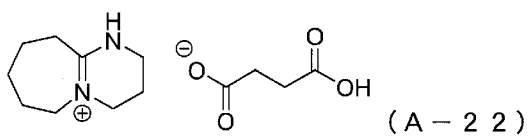
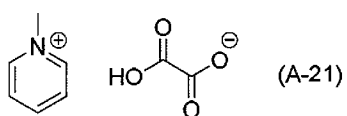
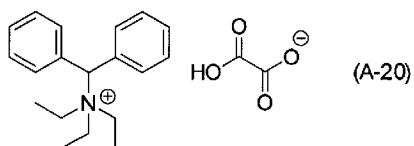
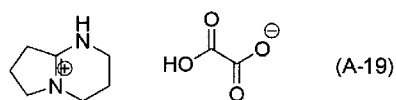
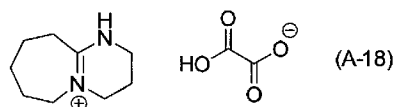
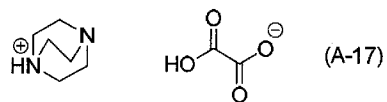
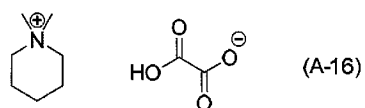


[化45]



[0193]

[化46]



[0194] 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

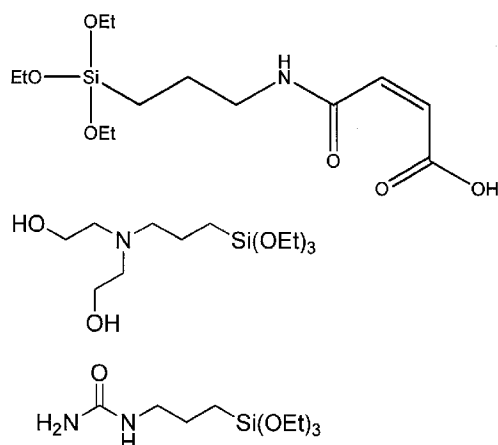
有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対し、0.1～50質量％が好ましい。下限は、0.5質量％以上がより好ましく、1質量％以上がさらに好ましい。上限は、30質量％以下がより好ましく、20質量％以下がさらに好ましい。

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。

[0195] <<<金属接着性改良剤>>>

本実施形態で用いる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。金属接着性改良剤の例としては、特開2014-186186号公報の段落0046～0049や、特開2013-072935号公報の段落0032～0043に記載のスルフィド系化合物が挙げられる。金属接着性改良剤としては、また、下記化合物（N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]マレイン酸モノアミドなど）も例示される。

[化47]



金属接着性改良剤は樹脂100質量部に対して好ましくは0.1～30質量部であり、さらに好ましくは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硬化工程後の硬化膜と金属層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工程後の硬化膜の耐熱性、機械特性が良好となる。

金属接着性改良剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。2種

以上用いる場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0196] <<<溶剤>>>

本実施形態で用いる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、公知のものを任意に使用できる。溶剤としては、エステル類、エーテル類、ケトン類、芳香族炭化水素類、スルホキッド類などの化合物が挙げられる。

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

ル等が好適に挙げられる。

エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等が好適に挙げられる。

ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、N-メチル-2-ピロリドン等が好適に挙げられる。

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

[0197] 溶剤は、塗布面性状の改良などの観点から、2種以上を混合する形態も好ましい。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。

[0198] 感光性樹脂組成物が溶剤を有する場合、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。溶剤含有量は、所望の厚さと塗布方法によって調節すればよい。例えば塗布方法がスピンコートやスリットコートであれば上記範囲の固形分濃度となる溶剤の含有量が好ましい。スプレーコートであれば0.1質量%～50質量%になる量とすることが好ましく、1.0質量%～25質量%とすることが好ましい。塗布方法によって溶剤量を調節することで、所望の厚さの感光性樹脂組成物層を均一に形成することができる。

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%未満が一層好ましい。

[0199] <<<その他の添加剤>>>

本実施形態で用いる感光性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、各種の添加物、例えば、光塩基発生剤、熱重合開始剤、熱酸発生剤、シランカップリング剤、増感色素、連鎖移動剤、界面活性剤、高級脂肪酸誘導体、無機粒子、硬化剤、硬化触媒、充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することができる。これらの添加剤を配合する場合、その合計配合量は組成物の固形分の3質量%以下とすることが好ましい。

[0200] (光塩基発生剤)

本実施形態で用いる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ポリイミド前駆体およびベンゾオキサゾール前駆体など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。

[0201] 光塩基発生剤の含有量としては、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。光塩基発生剤が、樹脂100質量部に対して、0.01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、0.05質量部～25質量部の範囲内であることがより好ましく、0.1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種のみでもよいし、2種以上であってもよい。光塩基発生剤が2種以上の場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

本実施形態においては、光塩基発生剤として公知のものを用いることができる。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. Sarke, 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、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。

本実施形態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。

光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WO2009/123122号で開示されたような桂皮酸アミド構造を有する光塩基発生剤、特開2006-189591号公報および特開2008-247747号公報で開示されたようなカルバメート構造を有する光塩基発生剤、特開2007-249013号公報および特開2008-003581号公報で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光塩基発生剤等が挙げられるが、これらに限定されず、その他にも公知の光塩基発生剤を用いることができる。

その他、光塩基発生剤としては、特開2012-93746号公報の段落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0022～0069に記載の化合物、特開2013-204019号公報の段落0026～0074に記載の化合物、ならびに国際公開WO2010/064631号の段落0052に記載の化合物が例として挙げられる。

[0202] (熱重合開始剤)

本実施形態で用いる感光性樹脂組成物は、熱重合開始剤（好ましく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、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、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾ

ール前駆体がエチレン性不飽和結合を含む場合は、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の環化と共に、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の重合反応を進行させることもできるので、より高度な耐熱化が達成できることとなる。

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

[0203] 感光性樹脂組成物が熱ラジカル重合開始剤を有する場合、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、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0204] (熱酸発生剤)

本実施形態で用いる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、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の環化を促進し硬化膜の機械特性をより向上させる。さらに熱酸発生剤は、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 種の化合物の架橋反応を促進させる効果がある。

[0205] また、特開 2013-167742 号公報の段落 0059 に記載の化合物も熱酸発生剤として好ましい。

[0206] 熱酸発生剤の含有量は、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 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、その含有量は、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質量部以下が特に好ましい。

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。

[0207] (シランカップリング剤)

本実施形態で用いる感光性樹脂組成物は、基板との密着性を向上させるために、シランカップリング剤を含んでもよい。

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0062～0073に記載の化合物、国際公開WO2011/080992A1号の段落0063～0071に記載の化合物、特開2014-191252号公報の段落0060～0061に記載の化合物、特開2014-41264号公報の段落0045～0052に記載の化合物、国際公開WO2014/097594号の段落0055に記載の化合物が挙げられる。また、特開2011-128358号公報の段落0050～0058に記載のように異なる2種以上のシランカップリング剤を用いることも好ましい。

シランカップリング剤は樹脂100質量部に対して好ましくは0.1～20質量部であり、さらに好ましくは1～10質量部の範囲である。0.1質量部以上であると、基板との十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。

[0208] (増感色素)

本実施形態で用いる感光性樹脂組成物は、増感色素を含んでもよい。増感色素は、特定の活性放射線を吸収して電子励起状態となる。電子励起状態となった増感色素は、アミン発生剤、熱ラジカル重合開始剤、光重合開始

剤などと接触して、電子移動、エネルギー移動、発熱などの作用が生じる。

これにより、アミン発生剤、熱ラジカル重合開始剤、光重合開始剤は化学変化を起こして分解し、ラジカル、酸或いは塩基を生成する。

[0209] 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300 nmから450 nm領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）、キサントン類（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。

[0210] 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%がさらに好ましい。増感色素は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0211] （連鎖移動剤）

本実施形態で用いる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S H、P H、S i H、G e Hを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカルに水素を供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。特に、チオール

化合物（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。

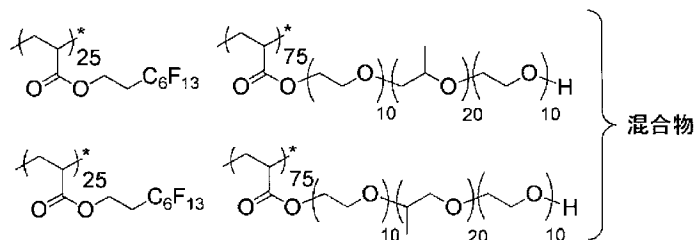
[0212] 感光性樹脂組成物が連鎖移動剤を有する場合、連鎖移動剤の好ましい含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分１００質量部に対し、好ましくは０．０１～２０質量部、さらに好ましくは１～１０質量部、特に好ましくは１～５質量部である。

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。

[0213] （界面活性剤）

本実施形態で用いる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、シリコン系界面活性剤などの各種の界面活性剤を使用できる。また、下記界面活性剤も好ましい。

[化48]



[0214] 感光性樹脂組成物が界面活性剤を有する場合、界面活性剤の含有量は、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。

[0215] （高級脂肪酸誘導体）

本実施形態で用いる感光性樹脂組成物には、酸素に起因する重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体を添加して、塗布後の乾燥の過程で組成物の表面に偏在させてもよい。

感光性樹脂組成物が高級脂肪酸誘導体を有する場合、高級脂肪酸誘導体の含有量は、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。

高級脂肪酸誘導体は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。高級脂肪酸誘導体が2種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0216] <<<その他の含有物質についての制限>>>

本実施形態で用いる感光性樹脂組成物の水分含有量は、塗布面性状の観点から、5質量%未満が好ましく、1質量%未満がさらに好ましく、0.6質量%未満が特に好ましい。

[0217] 本実施形態で用いる感光性樹脂組成物の金属含有量は、絶縁性の観点から、5質量ppm (parts per million) 未満が好ましく、1質量ppm未満がさらに好ましく、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。

[0218] 本実施形態で用いる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未満がさらに好ましく、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、あるい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。

[0219] <<乾燥工程>>

感光性樹脂組成物を層状に適用した後、溶剤を乾燥する工程を含んでもよい。乾燥温度は50～150℃が好ましく、70℃～130℃がより好ましく、90℃～110℃がさらに好ましい。乾燥時間としては、30秒間～20分間が好ましく、1分間～10分間がより好ましく、3分間～7分間がさらに好ましい。

[0220] <露光現像工程>

本実施形態では、感光性樹脂膜を露光および現像して、樹脂パターン3を製造する。樹脂パターンの厚さは、感光性樹脂膜の厚さと同様であり、0.1～100μmが好ましく、1～50μmがより好ましく、3～20μmがさらに好ましい。

[0221] <<露光工程>>

露光の条件は、特に定めるものではなく、感光性樹脂膜の露光部の現像液に対する溶解度を変化させられることが好ましく、感光性樹脂膜の露光部を硬化できることがより好ましい。例えば、露光は感光性樹脂膜に対して、波長500nm以下の光を照射して行うことが好ましい。波長が500nm以下の光を照射することにより、透明基板から感光性樹脂をはがれにくくすることができる。

露光波長の下限は、100nm以上が好ましく、190nm以上がより好ましく、240nm以上がさらに好ましい。露光波長の上限は、500nm以下が好ましく、400nm以下がより好ましい。

露光量は、波長365nmでの露光エネルギー換算で100～10000mJ/cm²であることが好ましく、200～8000mJ/cm²であること

がより好ましい。

- [0222] 露光に際し、所望の樹脂パターンを形成するため、マスク7を用いることが好ましい。マスクの開口率は、所望のパターンに応じて、適宜、定めることができる。

ネガ型現像の場合、感光性樹脂膜の一部を除去して形成された樹脂パターンの、除去された部分の表面積が、感光性樹脂膜全領域の表面積の30%以下が好ましく、25%以下がより好ましく、20%以下がさらに好ましく、15%以下が一層好ましく、10%以下がより一層好ましく、5%以下がさらに一層好ましく、3%以下が特に一層好ましい。このような範囲とすることにより、得られる成形品の歩留りがより向上する傾向にある。感光性樹脂膜の一部を除去して形成された樹脂パターンの、除去された部分の表面積が、感光性樹脂膜の全領域の表面積に占める割合の下限值は特に定めるものではないが、例えば、0.5%以上とすることができる。

マスクの開口部の大きさは、用途等に応じて適宜定めることができるが、最大長さが30 μm 以下（好ましくは、最大長さ3 μm 以上）の開口部となるようなマスクが例示される。

- [0223] 本実施形態で形成された樹脂パターンの間隙（開口部）は、コンタクトホール、配線を設ける部位、電極を設ける部位等となる。配線や電極は、後述する金属を適用することによって形成される。

- [0224] <<現像処理工程>>

現像処理工程は、ポジ型現像処理であっても、ネガ型現像処理であってもよいが、ネガ型現像処理が好ましい。ネガ型現像を行うことにより、露光されていない部分（非露光部）が除去される。現像方法は、特に制限は無く、所望のパターンを形成できることが好ましく、例えば、パドル、スプレー、浸漬、超音波等の現像方法が採用可能である。

現像は現像液を用いて行うことが好ましい。現像液は、露光されていない部分（非露光部）が除去されるものであれば、特に制限なく使用できる。有機溶剤を用いた現像が好ましく、エステル類として、例えば、酢酸エチル、

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

ルモノプロピルエーテルアセテート等が挙げられる。

ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。

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

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。

中でも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が好ましく、シクロペンタノン、 γ -ブチロラクトンがより好ましい。

現像時間は、10秒間～5分間が好ましい。

現像時の温度は、特に定めるものではないが、通常、20～40℃で行うことができる。

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

[0225] <硬化工程>

本実施形態では、露光現像工程後、透明基板剥離工程前に、硬化工程を含むことが好ましい。また、金属適用工程を含む場合は、金属適用工程前に、上記樹脂パターンを硬化する硬化工程を含んでいることが好ましい。

感光性樹脂膜が、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少なくとも1種を含む場合、硬化工程により、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の環化反応を進行させることができる。また、感光性樹脂膜が、ポリイミドやポリベンゾオキサゾールである場合でも、架橋剤と共に加熱して、3次元ネットワーク構造を形成することができる。さらに、感光性樹脂組成物が、ラジカル重合性化合物等を含有する場合、未反応のラジカル重合性化合物の硬化なども進行させることができる。

硬化工程は、通常、感光性樹脂膜を、感光性樹脂膜を構成する樹脂のガラス転移温度以上の温度に昇温することによって行われる。また、昇温した場合の最終到達温度は、感光性樹脂膜が、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少なくとも1種を含む場合、感光性樹脂膜に含まれる樹脂の環化温度以上であることが好ましい。

昇温した場合の最終到達温度は、最高加熱温度であることが好ましい。最高加熱温度としては、100～500℃が好ましく、150～450℃がより好ましく、160～350℃がさらに好ましい。

[0226] 昇温は、20～150℃の温度から最高加熱温度まで1～12℃/分の昇温速度で行うことが好ましく、2～11℃/分がより好ましく、3～10℃/分がさらに好ましい。昇温速度を1℃/分以上とすることにより、生産性を確保しつつ、アミンの過剰な揮発を防止することができ、昇温速度を12℃/分以下とすることにより、硬化膜の残留応力を緩和することができる。

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

[0227] 加熱は段階的に行ってもよい。例として、25℃～180℃まで3℃/分で昇温し、180℃にて60分間置き、180～200℃まで2℃/分で昇温し、200℃にて120分間置く、といった前処理工程を行ってもよい。

前処理工程としての加熱は100～200℃が好ましく、110～190℃であることがより好ましく、120～185℃であることが最も好ましい。この前処理工程においては、米国特許9159547号に記載のとおりUVを照射しながら処理することも好ましい。このような前処理工程により硬化膜の特性を向上させることが可能である。前処理工程は10秒間～2時間程度の短い時間で行うことが好ましく、15秒間～30分間がより好ましい。前処理工程は2段階以上のステップとしてもよく、例えば100～150℃の範囲で前処理工程1を行い、その後に150～200℃の範囲で前処理工程2を行ってもよい。

[0228] 昇温時間は、20～200分間であることが好ましく、20～100分間であることがより好ましい。

[0229] 本実施形態では、昇温により最終到達温度に到達した後、上記最終到達温度で30～360分間加熱を行うことが好ましく、30～300分間加熱を行うことがさらに好ましく、30～240分間加熱を行うことが特に好ましい。

[0230] 本実施形態では、昇温工程後に感光性樹脂膜を冷却することが好ましい。冷却速度は、2℃/分以下であることが好ましく、1℃/分以下であることがより好ましい。冷却工程の降温速度は0.1℃/分以上であることが好ましい。冷却時間は、30～600分間であることが好ましく、60～600分間であることがより好ましく、120～600分間であることが特に好ましい。

[0231] 冷却後の温度が硬化工程後の感光性樹脂膜のガラス転移温度（ T_g ）より30℃以上低いことが好ましい。冷却後の温度が感光性樹脂膜の T_g より30℃以上低い温度まで降温すれば、ポリイミドが十分に硬化し、かつ層間剥離の発生を抑制しやすい。

[0232] <金属適用工程>

本実施形態では、透明基板1と、上記透明基板の表面に位置する樹脂パターン3を有する積層体に金属4を適用する工程を有することが好ましい。本

実施形態における金属4は、透明基板1の表面であって、樹脂パターン3の間に設けられることが好ましい。金属の適用方法としては、特に定めるものではないが、無電解めっき方法が挙げられる。

また、透明基板の上であって、透明基板1と樹脂パターン3の間に設けることもできる。透明基板1と樹脂パターン3の間に金属を設ける態様としては、透明基板1の表面と樹脂パターン3の間、および、透明基板1の上であって、透明基板1に概ね垂直な方向における、樹脂パターン3と樹脂パターン3の間に設ける態様が例示される。

無電解めっき方法の場合、以下の(1)および(2)の方法に従って金属を適用することが好ましい。

(1) 無電解めっき液を含むめっき槽に透明基板1と樹脂パターン3を有する積層体を浸漬し、透明基板1の表面および樹脂パターン3の表面に、それぞれ、金属層(めっき膜)を形成する。このときの金属層の厚さは、0.1~100 μ mであることが好ましく、1~20 μ mであることがより好ましく、1~10 μ mであることが特に好ましい。金属層は1層であっても、2層以上であってもよい。

(2) 次に、金属層のうち、樹脂パターン3の表面に設けられた金属層等の不要な金属層は、研磨等により削除して、樹脂パターンを露出させる。

無電解めっきの詳細は、日刊工業新聞社：プレーティング研究会編「めっき基礎のきそ」2006年6月28日、日刊工業新聞社：電気鍍金研究会編「次世代めっき技術」2004年11月30日の記載を参酌でき、これらの記載は本明細書に組み込まれる。

また、他の金属の適用方法としては、蒸着などが例示される。この場合の金属層の厚さも、上記無電解めっき方法の場合と同様の範囲が好ましい。

[0233] 本実施形態で用いられる金属としては、銅、アルミニウム、ニッケル、バナジウム、チタン、タンタル、クロム、コバルト、金、銀およびタングステンの少なくとも1種を含むことが好ましく、無電解めっきを行う場合、銅が特に好ましい。金属は、1種であっても2種であってもよい。

[0234] <積層工程>

本実施形態では、樹脂パターン3と金属層をさらに複数層積層してもよい。具体的には、金属適用工程の後に、さらに、再度、樹脂パターンを製造する工程を繰り返すことができる。

[0235] <半導体素子適用工程>

本実施形態では、さらに、半導体素子5を適用する工程を含んでもよい。具体的には、透明基板1と、上記透明基板の表面に位置する樹脂パターン3と、上記透明基板の表面であって、上記樹脂パターンの間隙に位置する金属4と、上記金属と接している半導体素子5を有し、上記半導体素子5が、透明基板側とは反対側で上記金属に接するように配置することが好ましい。ここで、樹脂パターンの間隙とは、透明基板の上であって、樹脂パターンが設けられている側の、樹脂と樹脂の間の領域をいい、例えば、感光性樹脂を露光現像して得られる開口部をいう。また、樹脂パターンを積層する場合は、下層の樹脂パターンおよび／または金属の表面であって、樹脂と樹脂の間の領域となろう。

ここでの半導体素子としては、半導体チップ等が例示される。

[0236] <透明基板剥離工程>

本実施形態では、透明基板1と、上記透明基板の表面に位置する樹脂パターンを有する積層体6に、積層体の透明基板側から放射光を照射して、上記積層体から透明基板を剥離する剥離工程を含む。上記放射光の照射に際し、照射する放射光の波長における樹脂パターンの吸光度を0.5以上にする。このような構成とすることにより、樹脂パターンの透明基板側の表面付近を照射し、透明基板と樹脂パターンの剥離が可能になる。また、本実施形態では、金属なども基材表面に有するが、透明基板と金属は通常密着性が弱いいため、金属も樹脂パターンと共に、積層体側に残る。

本実施形態では、上記吸光度は、0.5以上であり、0.8以上が好ましく、1.0以上がより好ましく、1.2以上がさらに好ましい。上記吸光度の上限値は、特に無く、高いほど好ましいが、例えば、9以下、さらには6

以下、特には4以下でも十分に本発明の効果を達成できる。

放射光の波長は、透明基板を透過し、樹脂パターンが吸収する波長が好ましいので、使用する材料に応じて適宜さだめることができる。例えば、透過波長が広い石英の透明性が確保できる必要があり、下限が、170nm以上が好ましく、220nm以上がより好ましく、260nm以上がさらに好ましい。また、上記波長の上限は、4000nm以下が好ましく、3000nm以下がより好ましい。

レーザーの種類は特に定めるものではないが、YAGレーザー（イットリウム・アルミニウム・ガーネットレーザー）のTHG（Third Harmonic Generation）（355nm）、またエキシマレーザーのうち、KrF（248nm）、XeCl（308nm）、XeF（351nm）が好ましい。

放射光の照射の際には、焦点は、透明基板1と樹脂パターン3の界面±10μmの距離の位置にするのが好ましい。また、レーザー光源は、100～1000000μm²の面積で、繰り返し周波数10～5000Hz、走査速度0.1～1000mm/sであることが好ましい。走査ピッチは、1～100μmであることが好ましい。露光量としては、0.5～50J/cm²であることが好ましい。

[0237] 第2の実施形態

図2は、第2の実施形態を示す概略図であって、透明基板1の表面にシード層21を設け、さらにシード層の表面にフォトレジスト層22を設け、露光および現像を行って、フォトレジストパターン23を形成した後、金属を適用し、フォトレジストパターン23を除去した後、シード層21を削除し、金属パターン24を作製する（金属パターン形成工程）。次に、金属パターン24の間に樹脂パターン3を設ける（樹脂パターン形成工程）。また、金属パターン24の透明基板1と反対側から、さらに、半導体素子5を適用した後（半導体素子適用工程）、所定の条件を満たすように、放射光を照射することにより、積層体6から透明基板1を剥離することができる（透明基板剥離工程）。本実施形態では、特に、金属パターン形成工程、樹脂パター

ン形成工程、半導体素子適用工程および透明基板剥離工程の順であることが好ましい。

尚、図2は、図1と共通する部材については、同じ符号を用いている（図3についても同じ）。

第2の実施形態では、樹脂パターン（例えば、絶縁層）の間隙に金属（例えば、金属配線や電極）が位置し、さらに、上記金属と接している半導体素子（例えば、半導体チップ）を有する半導体装置が得られる。以下、第2の実施形態をより具体的に説明する。

[0238] <金属パターン形成工程>

本実施形態では、金属パターン24を形成する工程を含む。金属パターンを形成する工程は、例えば、シード層形成工程、フォトレジストパターン形成工程、金属適用工程、フォトレジストパターンおよびシード層除去工程を含むことが好ましい。

[0239] <<シード層形成工程>>

第2の実施形態では、透明基板1の表面にシード層21を設ける。透明基板の詳細は、第1の実施形態と同義であり、好ましい範囲も同様である。

シード層は、スパッタリング、CVD（chemical vapor deposition）、無電解めっきなどで形成することが好ましい。シード層の材料としては、錫、銀、銅が例示される。シード層の厚さとしては、0.02～2μmが好ましい。

[0240] <<フォトレジストパターン形成工程>>

第2の実施形態では、シード層21の上、好ましくは表面に、フォトレジスト層22を設ける。次いで、フォトレジスト層22を露光現像し、フォトレジストパターン23を形成する。フォトレジストパターンの詳細としては、電学論 E, 131 巻1号, 2011年の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。フォトレジスト層の厚さとしては、0.5～50μmが好ましい。

[0241] <<金属適用工程>>

本実施形態では、透明基板 1 と、フォトリジストパターン 2 3 を有する積層体に、金属を適用する工程を有することが好ましい。本実施形態における金属は、透明基板 1 とフォトリジストパターン 2 3 を有する積層体の、透明基板 1 の上であって、フォトリジストパターンのパターン間隙に適用される。金属の適用方法としては、特に定めるものではないが、無電解めっき方法が挙げられる。無電界めっき方法および金属の詳細は、第 1 の実施形態における金属適用工程と同義であり、好ましい範囲も同様である。このようにしてフォトリジストパターン 2 3 に対応する金属パターン 2 4 を設ける。

[0242] <<フォトリジストパターンおよびシード層除去工程>>

金属パターン 2 4 を形成した後、フォトリジストパターン 2 3 を除去する。フォトリジストパターンの除去は、溶剤を用いた除去、ヒドロキシアミン系剥離剤を用いた除去によって行うことができる。

フォトリジストパターンを除去した後、シード層 2 1 を除去する。シード層 2 1 の除去は、金属パターン 2 4 の材質に応じて、エッチングを行って除去することが好ましい。

[0243] <樹脂パターン形成工程>

次いで、透明基板 1 と金属パターン 2 4 を有する積層体の表面に、樹脂パターン 2 3 を設ける。樹脂パターンの製造方法は、特に定めるものではないが、樹脂組成物を塗布して製造することが好ましい。好ましい実施形態としては、感光性樹脂組成物を適用し、現像露光して、金属パターン 2 4 を露出させることが好ましい。現像露光工程の詳細は、第 1 の実施形態の記載を参照できる。また、樹脂組成物を塗布して硬化膜とした後、表面を削ることによって、金属パターン 2 4 を露出させてもよい。

[0244] <積層工程>

本実施形態では、金属パターン 2 4 と樹脂パターン 3 をさらに交互に積層してもよい。

[0245] <半導体素子適用工程>

本実施形態では、さらに、半導体素子を適用する工程を含んでもよい。

。これらの詳細は、第 1 の実施形態における半導体素子適用工程と同様である。

[0246] <透明基板剥離工程>

本実施形態では、透明基板 1 と、上記透明基板の表面に位置する樹脂パターン 3 を有する積層体 6 に、積層体の透明基板側から放射光を照射して、上記積層体から透明基板を剥離する剥離工程を含む。これらの詳細は、第 1 の実施形態における透明基板剥離工程と同様である。

[0247] 第 3 の実施形態

図 3 は、第 3 の実施形態を示す概略図であって、透明基板 1 の表面に感光性樹脂膜 2 を設け（感光性樹脂膜製造工程）、露光現像して樹脂パターン 3 を製造する（露光現像工程）。その後、樹脂パターン 3 の透明基板 1 と接していない側に、半導体素子 5 を適用する（半導体素子適用工程）。その後、所定の条件を満たすように、透明基板側から放射光を照射することにより、透明基板 1 を剥離することができる（透明基板剥離工程）。透明基板 1 を剥離した後、透明基板 1 を剥離した側から、金属 4 を適用することができる（金属適用工程）。本実施形態では、特に、感光性樹脂膜製造工程、露光現像工程、半導体素子適用工程、透明基板剥離工程および金属適用工程の順で実施することが好ましい。

第 3 の実施形態では、樹脂パターン（例えば、絶縁膜）の表面の半導体素子 5 が、樹脂パターン 3 の間隙の金属（例えば、金属配線や電極）と結合している半導体装置が得られる。以下、第 3 の実施形態をより具体的に説明する。

[0248] <感光性樹脂膜製造工程>

第 1 の実施形態と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0249] <現像露光工程>

第 1 の実施形態と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0250] <硬化工程>

本実施形態では、現像露光工程の後、硬化工程を有することが好ましい。

第 1 の実施形態と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0251] <半導体素子適用工程>

本実施形態では、さらに、半導体素子 5 を適用する工程を含んでいることが好ましい。具体的には、樹脂パターン 3 の表面であって、透明基板 1 と接している側と反対側の表面に設けることが好ましい。ここでの半導体素子としては、半導体チップ等が例示される。

[0252] <透明基板剥離工程>

本実施形態では、透明基板 1 と、上記透明基板の表面に位置する樹脂パターンを有する積層体 6 に、積層体の透明基板側から放射光を照射して、上記積層体から透明基板を剥離する剥離工程を含む。これらの詳細は、第 1 の実施形態における透明基板剥離工程と同様である。

[0253] <金属適用工程>

本実施形態では、さらに、樹脂パターン 3 の間隙に金属を適用することが好ましい。具体的には、透明基板 1 を剥離した側から、金属を適用することが好ましい。本実施形態における金属の適用方法としては、金属ペーストの印刷が好ましい。金属が層状の場合、金属層の厚さは、樹脂パターンの厚さに相当することが好ましい。このような構成とすることにより、金属層が電極としての役割を果たす。

本実施形態で用いられる金属としては、銅、アルミニウム、ニッケル、バナジウム、チタン、タンタル、クロム、コバルト、金、銀およびタングステンから選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましく、金属ペーストの印刷を行う場合、銀が好ましい。金属は、1 種であっても 2 種であってもよい。

[0254] 半導体装置の製造方法

次に、半導体装置の製造方法について、説明する。本発明の半導体装置の製造方法は、本発明のパターン製造方法を含む。特に、以下の積層体を経て製造されることが好ましい。

<積層体 1>

透明基板と、上記透明基板の表面に位置する樹脂パターンと、上記透明基板の表面であって、上記樹脂パターンの間隙に位置する金属とを有し、上記樹脂パターンがポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールから選択される少なくとも1種を含む積層体。

<積層体2>

透明基板と、上記透明基板の表面に位置する樹脂パターンと、上記透明基板の表面であって、上記樹脂パターンの間隙に位置する金属と、上記金属と接している半導体素子を有し、上記半導体素子が、透明基板側とは反対側で上記金属に接しており、上記樹脂パターンがポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールから選択される少なくとも1種を含む積層体。

[0255] 半導体装置の詳細は、特開2016-027357号公報の段落0213～0218および図1の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

実施例

[0256] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。「部」、「%」は特に述べない限り、質量基準である。

[0257] [実施例1]

<ポリイミド前駆体の合成>

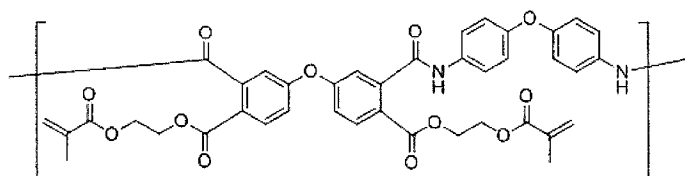
<<4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、4, 4'-オキシジアニリンおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレートからのポリイミド前駆体A a-1 (ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体)の合成>>

20.0g (64.5ミリモル)の4, 4'-オキシジフタル酸二無水物 (4, 4'-オキシジフタル酸を140℃で12時間乾燥したもの)と、18.6g (129ミリモル)の2-ヒドロキシエチルメタクリレートと、0.05gのハイドロキノンと、10.7gのピリジンと、140gのダイグ

ライム（ジエチレングリコールジメチルエーテル）を混合した。混合物を 60℃の温度で 18 時間攪拌して、4, 4'-オキシジフタル酸と 2-ヒドロキシエチルメタクリレートのジエステルを製造した。次いで、反応混合物を -10℃に冷却し、温度を -10±4℃に保ちながら 16.12 g（135.5 ミリモル）の SOCl_2 を 10 分かけて加えた。反応混合物を 50 mL の N-メチルピロリドンで希釈した後、反応混合物を室温で 2 時間攪拌した。次いで、100 mL の N-メチルピロリドンに 11.08 g（58.7 ミリモル）の 4, 4'-オキシジアニリンを溶解させた溶液を、20～23℃で 20 分かけて反応混合物に滴下した。次いで、反応混合物を室温で 1 晩攪拌した。次いで、5 リットルの水の中に反応混合物を加えて、ポリイミド前駆体を沈殿させた。水およびポリイミド前駆体の混合物を 5000 rpm の速度で 15 分間攪拌した。水およびポリイミド前駆体の混合物を濾過して、濾液を除き、4 リットルの水の中にポリイミド前駆体を含む残渣を加えた。水およびポリイミド前駆体の混合物を再度 30 分間攪拌し、再び濾過して、残渣としてポリイミド前駆体を得た。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、ポリイミド前駆体 A a-1 を得た。

ポリイミド前駆体 A a-1 の構造を以下に示す。

[化49]



[0258] <感光性樹脂組成物の調製>

下記の成分を混合し、均一な溶液として、感光性樹脂組成物を調製した。

[0259] <<感光性樹脂組成物 A-1 の組成>>

感光性樹脂：ポリイミド前駆体（A a-1）	32 質量部
重合性化合物 B-1	6.9 質量部
光重合開始剤 C-1	1.0 質量部
重合禁止剤：パラベンゾキノン（東京化成工業社製）	0.08 質量部

マイグレーション抑制剤：1 H-テトラゾール（東京化成工業社製）

0.12質量部

金属接着性改良剤：N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]マレイン酸モノアミド

0.70質量部

溶剤：γ-ブチロラクトン

48.00質量部

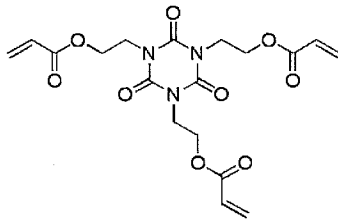
溶剤：ジメチルスルホキシド

12.00質量部

[0260] 各添加剤の詳細は以下のとおりである。

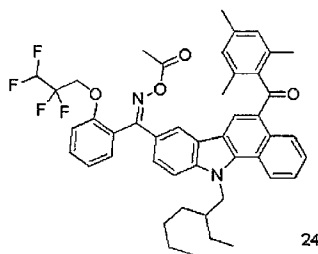
B-1：NKエステル A-9300（新中村化学工業（株）製、3官能アクリレート、下記構造）

[化50]



[0261] C-1：特表2014-500852号公報の0345段落に記載されている化合物24

[化51]



[0262] ＜パターン製造方法＞

上記感光性樹脂組成物を、細孔の幅が0.8 μmのフィルターを通して、（0.3 MPa）の圧力で、加圧濾過した。濾過後、感光性樹脂組成物を透明基板（厚さ0.6 mmのガラス基板）の表面にスピンコート法により適用して層状にし、ホットプレート上で、100℃で5分間乾燥し、10 μmの厚さの均一な感光性樹脂膜を得た。

得られた透明基板と感光性樹脂膜からなる積層体の感光性樹脂膜側をマスク（直径 $10\mu\text{m}$ のホールをマスク面内に均一に有するマスク、開口率 98% ）で覆い、ステッパー（N i k o n NSR 2005 i9C）を用いて、 365nm （i線）の露光波長で、 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光エネルギーで露光した。露光後に、露光部と未露光部を有する樹脂膜をシクロペンタノンで60秒間スピン洗浄して未露光部を除去した（ネガ型現像）。さらに、プロピレングリコールー1ーモノメチルエーテルー2ーアセタート（P G M E A）でリンスして残渣を除去して、樹脂パターンを得た。

次いで、室温から昇温して、最高加熱温度が 350°C に達してから1時間加熱して樹脂パターンを硬化させ、その後室温まで冷却した。透明基板の表面に得られた樹脂パターンは、厚さ $6\mu\text{m}$ で直径約 $10\mu\text{m}$ のホールを有する樹脂パターンであった。

尚、本発明における感光性樹脂膜の全領域の表面積に対する、感光性樹脂膜の除去された部分の表面積の割合は、 100% からマスクの開口率を引いた値に従って計算した値とする。

[0263] 次に、以下の方法により、無電解銅めっき膜を形成した。

水溶性有機溶媒として、ジエチレングリコールジエチルエーテル（和光純薬社製）39質量部、水40.75質量部、硝酸（和光純薬社製）20質量部、および酢酸パラジウム（和光純薬社製）0.25質量部からなるパラジウム触媒液を調製し、このパラジウム触媒液に、上記で得られた透明基板と樹脂パターンからなる積層体を5分間浸漬した後、水で洗浄を行った。

その後、上村工業（株）製、スルカップP G T（P G T－A、P G T－B、P G T－C）を含む下記組成の無電解めっき液を用い、無電解めっき温度 26°C で、60分間無電解めっきを行った。得られた無電解銅めっき膜の厚みは、樹脂パターンの表面、および、露光現像により露出した透明基板の表面（ホールの底部）のいずれも、 $3.0\mu\text{m}$ であった。

[0264] <<無電解めっき浴の原料>>

・ 蒸留水 79.2質量%

- ・ P G T - A 9.0質量%
- ・ P G T - B 6.0質量%
- ・ P G T - C 3.5質量%
- ・ホルマリン（和光純薬：ホルムアルデヒド液） 2.3質量%

[0265] 上記露光現像により露出した透明基板の表面（ホール底部）以外に製膜された無電解銅めっき膜を除去するために、表面の無電解銅めっき膜を研磨した。研磨用の洗浄液（酸）で無電解銅めっき膜を除去した。研磨により余分な無電解銅めっき膜が除去され、無電解銅めっき膜の貫通電極が、透明基板の表面であって、樹脂パターンの間隙（ホール部）に、形成された積層体を得た。

[0266] 上記積層体について、樹脂パターンの間隙（ホール部）に存在する無電解銅めっき膜の、銅貫通電極としての性能を確認するため、導通試験を行い、合格したもののみを選択し、半導体チップを接続した。具体的には、半導体チップのはんだバンプと形成した銅貫通電極の位置合わせを行い、リフローで半導体チップを銅貫通電極に接続した。

[0267] 上記で得られた半導体チップを接続した積層体の透明基板側から、以下の方法により、放射光を照射して、透明基板から積層体を剥離した。

<<照射条件>>

照射した放射光：355nmパルス（YAG-THG）レーザー（パルス幅：5ns）

・ガラスと樹脂膜の界面に焦点を合せた60μm角のレーザービーム（繰返し周波数50Hz）を1.5mm/s、走査ピッチ30μmで全面に走査した。フルエンス1.9J/cm²の露光を行った。

[0268] <樹脂膜の吸光度の測定>

照射する放射光の波長における樹脂パターンの吸光度の測定は以下の方法により行った。

金属適用前（無電解めっき前）の、透明基板上の樹脂パターンの除去部が無い部分を5か所選んで、照射した放射光の波長（波長355nm）におけ

る吸光度を測定し、平均値を求めた。

吸光度の測定は、日立ハイテクサイエンス製のU-3900を用いた。

[0269] <剥離性>

積層体からの透明基板の剥離性について、以下の通り評価した。

A：剥離できた

B：一部剥離できたが、一部が透明基板に残ってしまった

C：剥離できなかった

[0270] <良品率>

剥離後の積層体上の半導体チップの電極接続を全て確認し、不具合の無かった割合を評価した。単位は、%で示した。

[0271] [実施例2]

実施例1において、マスクを、開口率が95%のマスクに変更した他は、実施例1と同様に行った。

[0272] [実施例3]

実施例1において、マスクを、開口率が90%のマスクに変更した他は、実施例1と同様に行った。

[0273] [実施例4]

実施例1において、マスクを、開口率が80%のマスクに変更した他は、実施例1と同様に行った。

[0274] [実施例5]

実施例1において、マスクを、開口率が70%のマスクに変更した他は、実施例1と同様に行った。

[0275] [実施例6]

実施例1において、感光性樹脂組成物を、下記感光性樹脂組成物A-2に変更した以外は、実施例1と同様に行った。

<<感光性樹脂組成物A-2の組成>>

感光性樹脂：ポリイミド前駆体（Aa-1）

32質量部

重合性化合物B-1

6.9質量部

光重合開始剤 C-1	1.0 質量部
重合禁止剤：2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール（東京化成工業社製）	0.1 質量部
マイグレーション抑制剤：1,2,4-トリアゾール（東京化成工業社製）	0.1 質量部
溶剤： γ -ブチロラクトン	48.00 質量部
溶剤：ジメチルスルホキシド	12.00 質量部

[0276] [実施例 7]

実施例 1 において、透明基板の表面に得られた樹脂パターンの厚さを調整して、吸光度が 0.55 になるように調整し、他は同様に行った。

[0277] [比較例 1]

実施例 1 と同様の手順を行って、半導体チップを接続した積層体を得た。得られた積層体について、放射光の照射をせずに、透明基板の剥離を試みたが、剥離ができなかった。

[0278] [比較例 2]

実施例 1 において、透明基板の表面に得られた樹脂パターンの厚さを 10 μm から 3 μm となるように調整し、他は同様に行った。しかしながら、剥離ができなかった。

[0279] [比較例 3]

実施例 1 において、透明基板の表面に得られた樹脂パターンの厚さを調整して、吸光度が 0.45 になるように調整し、他は同様に行った。

[0280] 上記実施例および比較例の結果を下記に示す。

[表1]

	吸光度	剥離性	良品率
実施例 1	1 . 4	A	1 0 0 %
実施例 2	1 . 4	A	1 0 0 %
実施例 3	1 . 4	A	1 0 0 %
実施例 4	1 . 4	A	9 5 %
実施例 5	1 . 4	A	7 0 %
実施例 6	1 . 4	A	1 0 0 %
実施例 7	0 . 5 5	A	1 0 0 %
比較例 1	1 . 4	C	—
比較例 2	0 . 4	C	—
比較例 3	0 . 4 5	B	—

[0281] 上記結果から明らかなとおり、樹脂パターンの吸光度が0.5以上の場合、積層体から透明基板を剥離できた。これに対し、吸光度が0.5未満の場合、積層体から透明基板を剥離できなかった。

符号の説明

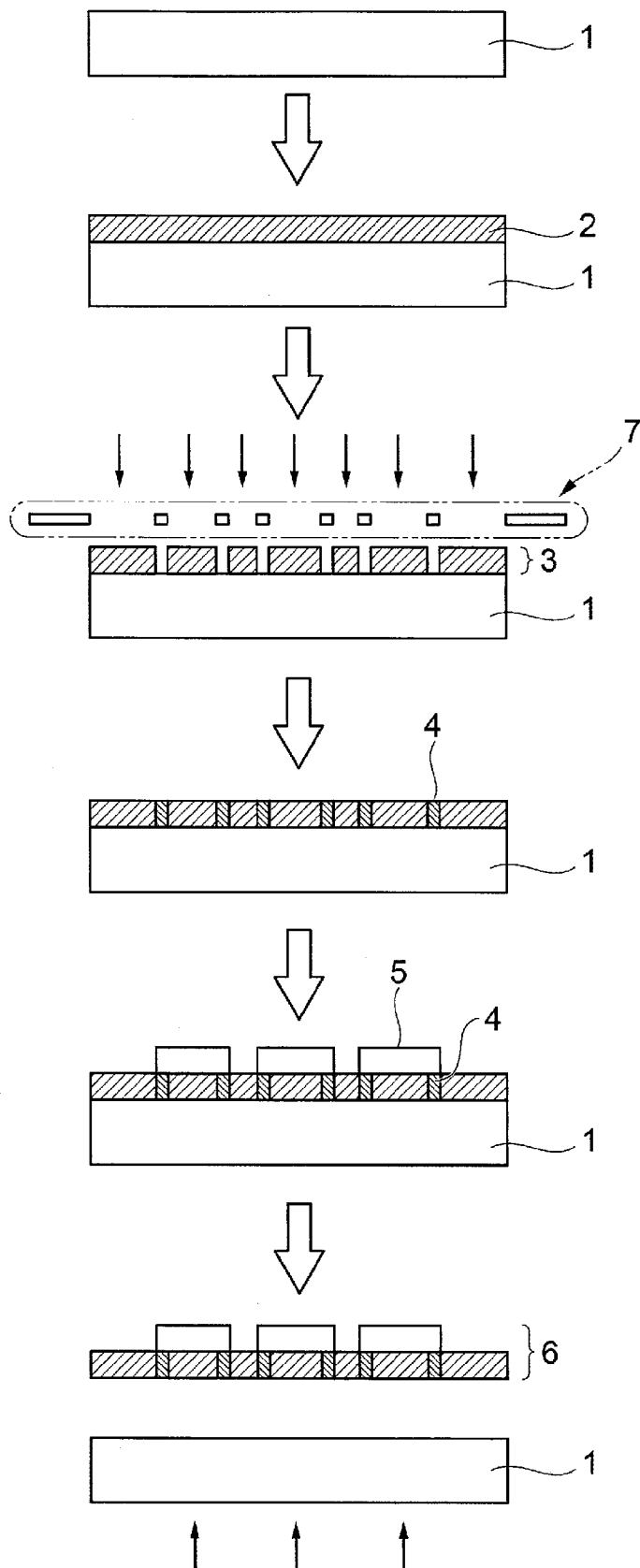
- [0282] 1 透明基板
 2 感光性樹脂膜
 3 樹脂パターン
 4 金属
 5 半導体素子
 6 積層体
 7 マスク
 21 シード層
 22 フォトレジスト層
 23 フォトレジストパターン
 24 金属パターン

請求の範囲

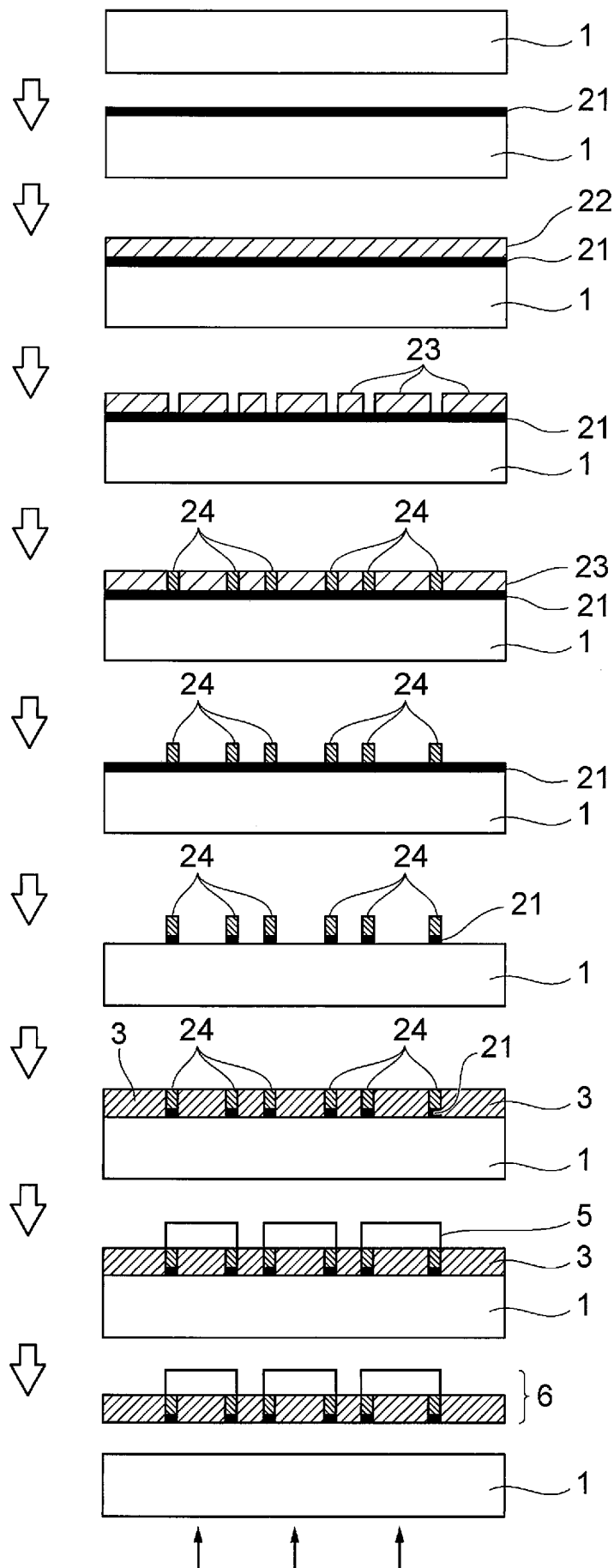
- [請求項1] 透明基板と、前記透明基板の表面に位置する樹脂パターンを有する積層体 A に、前記積層体 A の透明基板側から放射光を照射して、前記積層体 A から透明基板を剥離する剥離工程を含み、
前記樹脂パターンが、ポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールから選択される少なくとも 1 種を含み、
前記照射する放射光の波長における前記樹脂パターンの吸光度が 0.5 以上である、パターン製造方法。
- [請求項2] 透明基板と感光性樹脂膜を有する積層体 B の感光性樹脂膜に対して露光し、さらに、現像処理を行って感光性樹脂膜の一部を除去することで前記積層体 A を得ることを含む、請求項 1 に記載のパターン製造方法。
- [請求項3] 前記感光性樹脂膜の一部を除去して形成された樹脂パターンの、除去された部分の表面積が、前記感光性樹脂膜の露光された全領域の表面積の 20% 以下である、請求項 2 に記載のパターン製造方法。
- [請求項4] 前記露光は、前記積層体 B の感光性樹脂膜側から行う、請求項 2 または 3 に記載のパターン製造方法。
- [請求項5] 前記積層体 A の、透明基板上であって前記樹脂パターンの間隙または透明基板の上であって透明基板と樹脂パターンの間に、金属を適用する工程を有する、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のパターン製造方法。
- [請求項6] 前記金属が、銅、アルミニウム、ニッケル、バナジウム、チタン、タンタル、クロム、コバルト、金、銀およびタングステンから選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 5 に記載のパターン製造方法。
- [請求項7] 前記感光性樹脂膜が、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびポリベンゾオキサゾールから選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 2 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のパターン製造方法。

- [請求項8] 前記感光性樹脂膜が、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少なくとも1種を含む、請求項2～6のいずれか1項に記載のパターン製造方法。
- [請求項9] 前記露光現像工程後、剥離工程前に、前記樹脂パターンを硬化する硬化工程を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載のパターン製造方法。
- [請求項10] 前記現像がネガ型現像である、請求項2～9のいずれか1項に記載のパターン製造方法。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載のパターン製造方法を含む、半導体装置の製造方法。
- [請求項12] 透明基板と、前記透明基板の表面に位置する樹脂パターンと、前記透明基板の表面であって、前記樹脂パターンの間隙に位置する金属とを有し、前記樹脂パターンがポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールから選択される少なくとも1種を含む積層体。
- [請求項13] 透明基板と、前記透明基板の表面に位置する樹脂パターンと、前記透明基板の表面であって、前記樹脂パターンの間隙に位置する金属と、前記金属と接している半導体素子を有し、前記半導体素子が、透明基板側とは反対側で前記金属に接しており、前記樹脂パターンがポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールから選択される少なくとも1種を含む積層体。

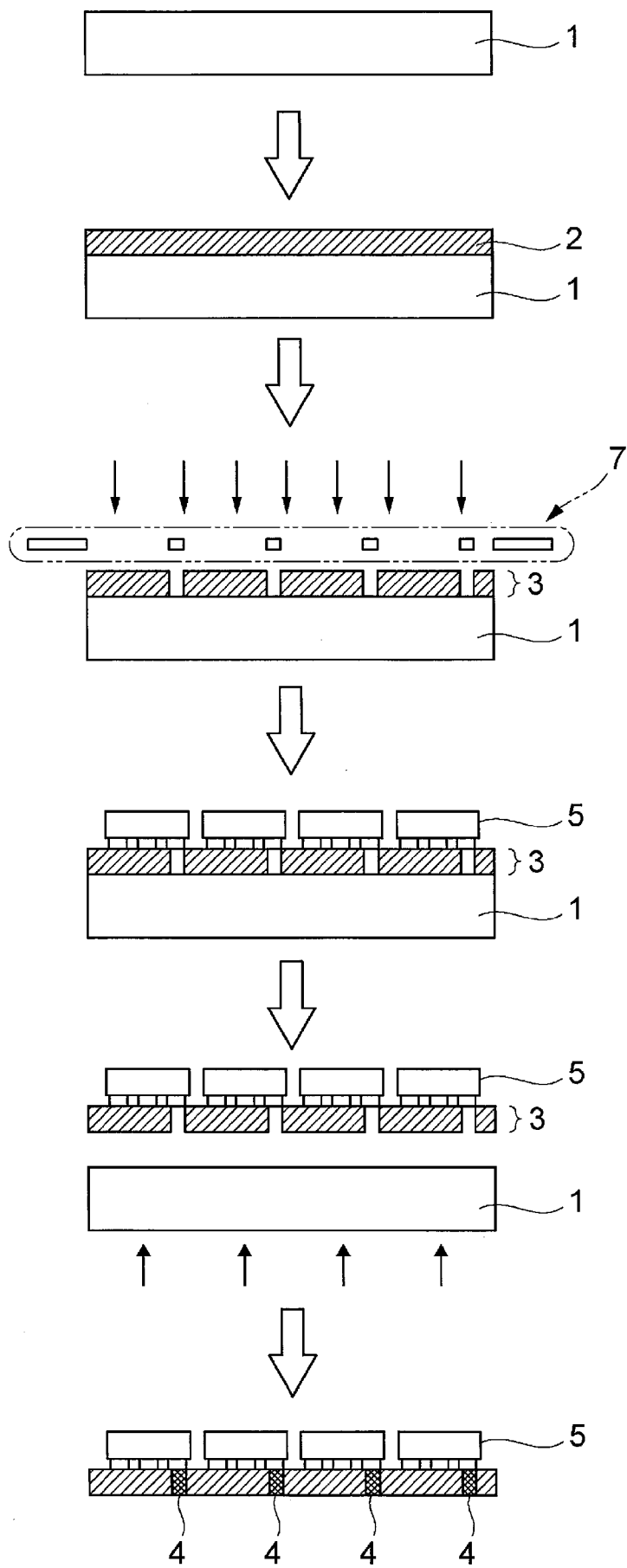
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/020251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/40(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, H01L23/12(2006.01)i, H05K3/10(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)

G03F7/40, G03F7/027, G03F7/20, H01L23/12, H05K3/10

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 1-159613 A (NEC Kansai, Ltd.), 22 June 1989 (22.06.1989), claims; page 3, upper left column to page 4, upper left column; fig. 1 (Family: none)	12, 13
A	JP 2015-1655 A (Toray Industries, Inc.), 05 January 2015 (05.01.2015), claim 1; paragraphs [0047] to [0090] (Family: none)	1-11
A	JP 2012-69734 A (Toshiba Corp.), 05 April 2012 (05.04.2012), claim 1 & US 2012/0077313 A1 claim 1 & TW 201216385 A	1-11

☒ 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

"I" 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
08 August 2017 (08.08.17)

Date of mailing of the international search report
22 August 2017 (22.08.17)

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/JP2017/020251

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-43962 A (Sony Corp.), 26 February 2009 (26.02.2009), claim 1 (Family: none)	1-11
A	JP 2013-74182 A (Nitto Denko Corp.), 22 April 2013 (22.04.2013), claim 1 & US 2013/0078769 A1 claim 1 & CN 103035582 A & KR 10-2013-0034593 A & TW 201318081 A	1-11
A	JP 62-98799 A (Ricoh Co., Ltd.), 08 May 1987 (08.05.1987), claims; fig. 1 (Family: none)	12, 13
A	JP 2004-146426 A (Hitachi, Ltd.), 20 May 2004 (20.05.2004), claims 1, 3; fig. 2 (Family: none)	12, 13
A	JP 2004-207262 A (Fujitsu Ltd.), 22 July 2004 (22.07.2004), claim 2; fig. 3 (Family: none)	12, 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/020251

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/020251

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 2: JP 2015-1655 A (Toray Industries, Inc.), 05 January 2015 (05.01.2015), claim 1; paragraphs [0047] to [0090] (Family: none)

Claims are classified into the following two inventions.

(Invention 1) claims 1-11

Since claims 1-11 have a special technical feature that is "a pattern forming method which comprises a separation step wherein a transparent substrate is separated from a laminate A, which comprises the transparent substrate and a resin pattern that is disposed on the surface of the transparent substrate, by irradiating the laminate A with radiation light from the transparent substrate side, and wherein: the resin pattern contains at least one substance selected from among polyimides and polybenzoxazoles; and the absorbance of the resin pattern at the wavelength of the irradiated radiation light is 0.5 or more", claims 1-11 are placed in Invention 1.

(Invention 2) claims 12 and 13

Claims 12, 13 and claim 1 placed in Invention 1 have a common technical feature that is "a laminate which comprises a transparent substrate and a resin pattern that is disposed on the surface of the transparent substrate, and wherein the resin pattern contains at least one substance selected from among polyimides and polybenzoxazoles".

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 2.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

In addition, claims 12, 13 are not dependent on claim 1.

Further, claims 12, 13 have no relationship such that these claims are substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 1.

Consequently, claims 12, 13 cannot be classified into Invention 1.

Since claims 12 and 13 have a special technical feature that is "a laminate which comprises a transparent substrate, a resin pattern that is disposed on the surface of the transparent substrate and a metal that is disposed in an empty space of the surface of the transparent substrate where the resin pattern is not disposed, and which is configured such that the resin pattern contains at least one substance selected from among polyimides and polybenzoxazoles", claims 12 and 13 are placed in Invention 2.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/40(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, H01L23/12(2006.01)i, H05K3/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/40, G03F7/027, G03F7/20, H01L23/12, H05K3/10

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

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 1-159613 A (関西日本電気株式会社) 1989.06.22, 特許請求の範囲、第3頁左上欄~第4頁左上欄、第1図 (ファミリーなし)	12, 13
A	JP 2015-1655 A (東レ株式会社) 2015.01.05, [請求項1][0047]~[0090] (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2012-69734 A (株式会社東芝) 2012.04.05, [請求項1] & US 2012/0077313 A1[claim1] & TW 201216385 A	1-11

☑ 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

08.08.2017

国際調査報告の発送日

22.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

川口 真隆

2H

3809

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-43962 A (ソニー株式会社) 2009.02.26, [請求項1] (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2013-74182 A (日東電工株式会社) 2013.04.22, [請求項1] & US 2013/0078769 A1[claim1] & CN 103035582 A & KR 10-2013-0034593 A & TW 201318081 A	1-11
A	JP 62-98799 A (株式会社リコー) 1987.05.08, 特許請求の範囲、第1図 (ファミリーなし)	12, 13
A	JP 2004-146426 A (株式会社日立製作所) 2004.05.20, [請求項1] [請求項3] 図2 (ファミリーなし)	12, 13
A	JP 2004-207262 A (富士通株式会社) 2004.07.22, [請求項2] 図3 (ファミリーなし)	12, 13

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

文献2 JP 2015-1655 A (東レ株式会社) 2015.01.05, [請求項1][0047]～[0090] (ファミリーなし)

請求の範囲は、以下の2つの発明に区分される。

(発明1) 請求項1～11

請求項1～11は、

「透明基板と、前記透明基板の表面に位置する樹脂パターンを有する積層体Aに、前記積層体Aの透明基板側から放射光を照射して、前記積層体Aから透明基板を剥離する剥離工程を含み、

前記樹脂パターンが、ポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールから選択される少なくとも1種を含み、

前記照射する放射光の波長における前記樹脂パターンの吸光度が0.5以上である、パターン製造方法。」

という特別な技術的特徴を有しているので、発明1に区分する。

(発明2) 請求項12、13

請求項12、13は、発明1に区分された請求項1と、

「透明基板と、前記透明基板の表面に位置する樹脂パターンを有し、前記樹脂パターンがポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールから選択される少なくとも1種を含む積層体」

という共通の技術的特徴を有している。

しかしながら、当該技術的特徴は、文献2の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項12、13は、請求項1の従属請求項ではない。

また、請求項12、13は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項12、13は発明1に区分できない。

そして、請求項12、13は、

「透明基板と、前記透明基板の表面に位置する樹脂パターンと、前記透明基板の表面であって、前記樹脂パターンの間隙に位置する金属とを有し、前記樹脂パターンがポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールから選択される少なくとも1種を含む積層体。」

という特別な技術的特徴を有しているので、発明2に区分する。