

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年12月26日(26.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/262603 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 73/10 (2006.01) C08L 79/04 (2006.01)
C08F 290/14 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
C08G 73/22 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
C08K 5/34 (2006.01) G03F 7/037 (2006.01)
C08K 5/5415 (2006.01) G03F 7/075 (2006.01)

岡山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).

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/022526

(22) 国際出願日: 2024年6月21日(21.06.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-102121 2023年6月22日(22.06.2023) 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: 野崎 敦靖(NOZAKI Atsuyasu);
〒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). 尾田 和也(OOTA Kazuya); 〒4210396 静

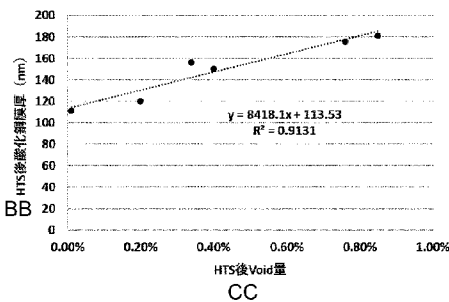
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

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

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

酸化銅膜厚とVoid量の関係 AA



AA Relationship between copper oxide film thickness and void volume
BB Copper oxide film thickness after HTS (nm)
CC Void volume after HTS

(57) Abstract: Provided are: a resin of at least one type selected from the group consisting of polyimides and polybenzoxazoles and having at least one group selected from linear or branched monovalent aliphatic hydrocarbon groups having six or more carbon atoms and cyclic aliphatic hydrocarbon groups in which at least one hydrogen atom is substituted with a linear aliphatic hydrocarbon group having four or more carbon atoms; a resin composition containing a polymerization initiator and a polymerizable compound; a cured product obtained by curing the composition; a laminate containing the cured product; a method for producing the cured product; a method for producing the laminate; a method for producing a semiconductor device, said method comprising the method for producing the cured product; a semiconductor device comprising the cured product; and a novel resin.

ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約：ポリイミド及びポリベンゾオキサゾールからなる群より選ばれた少なくとも1種の樹脂であって、炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有する樹脂、重合開始剤並びに重合性化合物を含む樹脂組成物、組成物を硬化してなる硬化物、硬化物を含む積層体、硬化物の製造方法、積層体の製造方法、硬化物の製造方法を含む半導体デバイスの製造方法及び硬化物を含む半導体デバイス並びに新規な樹脂。

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、硬化物、積層体、硬化物の製造方法、積層体の製造方法、半導体デバイスの製造方法、及び、半導体デバイス、並びに、樹脂

技術分野

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

背景技術

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

例えば、上記樹脂材料の用途としては、特に限定されないが、実装用の半導体デバイスを例に挙げると、絶縁膜や封止材の材料、又は、保護膜としての利用が挙げられる。また、フレキシブル基板のベースフィルムやカバーレイなどとしても用いられている。

[0003] 樹脂組成物は、公知の塗布方法等により適用可能であるため、例えば、適用される樹脂組成物の適用時の形状、大きさ、適用位置等の設計の自由度が高いなど、製造上の適応性に優れるといえる。このような製造上の適応性に優れる観点から、上述の樹脂組成物の産業上の応用展開がますます期待されている。

[0004] 例えば、特許文献1には（A）特定の構成単位を有するポリアミック酸と、（B）光重合性化合物と、（C）光重合開始剤と、を含む感光性樹脂組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-251451号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 樹脂組成物を硬化してなる硬化物について、長期間に渡って絶縁対象である金属との密着性を維持できることが求められている。本発明において、長期間に渡って密着性を維持できることを、「絶縁信頼性に優れる」ともいう。

[0007] 本発明は絶縁信頼性に優れた硬化物が得られる樹脂組成物、上記樹脂組成物を硬化してなる硬化物、上記硬化物を含む積層体、上記硬化物の製造方法、上記積層体の製造方法、上記硬化物の製造方法を含む半導体デバイスの製造方法、及び、上記硬化物を含む半導体デバイスを提供すること、並びに、新規な樹脂を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の代表的な実施態様の例を以下に示す。

<1> ポリイミド及びポリベンゾオキサゾールからなる群より選ばれた少なくとも1種の樹脂であって、炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有する樹脂、

重合開始剤、並びに、

重合性化合物を含む

樹脂組成物。

<2> 上記樹脂が更に重合性基を有する、<1>に記載の樹脂組成物。

<3> 上記樹脂が、上記炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基として、炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を有する、<1>又は<2>に記載の樹脂組成物。

<4> 上記樹脂が、上記炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基として、炭素数6以上の直鎖状の1価の脂肪族炭化水素基を有する、<1>～<3>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<5> 上記樹脂として、膜厚が10 μ mである樹脂の膜のシクロペンタノ

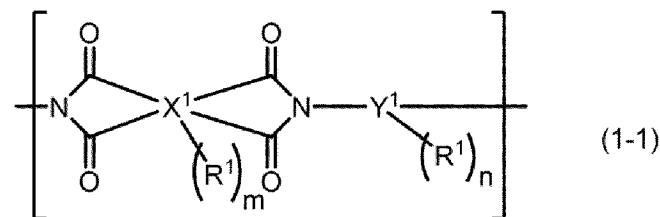
ンに対する溶解速度が $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}/\text{sec}$ である樹脂を含む、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 4 \rangle$ のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

$\langle 6 \rangle$ 上記樹脂の重合性基価が $0.2 \sim 5.0 \text{ mmol/g}$ である、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 5 \rangle$ のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

$\langle 7 \rangle$ 上記樹脂組成物を用いて、膜厚 $10 \mu\text{m}$ の膜状の硬化物を形成した場合、上記硬化物の波長 365 nm における光の透過率が、 15% 以上である、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 6 \rangle$ のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

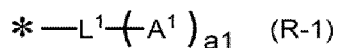
$\langle 8 \rangle$ 上記樹脂が、下記式(1-1)で表される繰返し単位を含む、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 7 \rangle$ のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

[化1]



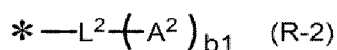
式(1-1)中、 X^1 は炭素数4以上の有機基を表し、 Y^1 は炭素数4以上の有機基を表し、 R^1 はそれぞれ独立に、下記式(R-1)又は式(R-2)で表される構造を表し、 m は $0 \sim 4$ の整数を表し、 n は1以上の整数を表す。

[化2]



式(R-1)中、 L^1 は $a1 + 1$ 価の連結基を表し、 A^1 は炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を表し、 $a1$ は1以上の整数を表し、 $*$ は式(1-1)中の X^1 又は Y^1 との結合部位を表す。

[化3]



式(R-2)中、 L^2 は $b1 + 1$ 価の連結基を表し、 A^2 は重合性基を表し

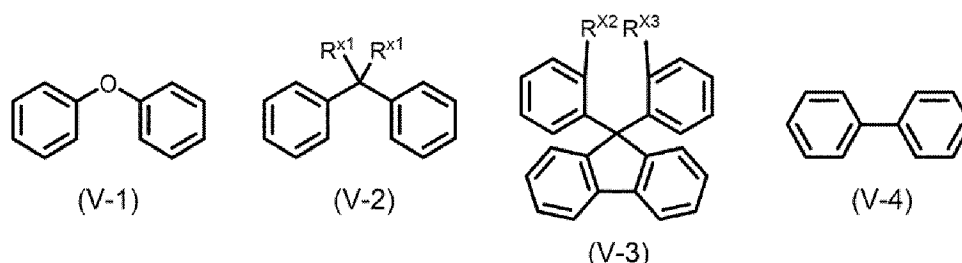
、 b_1 は 1 以上の整数を表し、* は式 (1-1) 中の X^1 又は Y^1 との結合部位を表す。

<9> 式 (1-1) に含まれる式 (R-2) における A^2 の少なくとも 1 つが、ビニル基、(メタ) アクリロキシ基、ビニルエーテル基、アリル基、マレイミド基、エポキシ基又はこれらを含む基である、<8> に記載の樹脂組成物。

<10> 式 (1-1) に含まれる式 (R-2) における A^2 の少なくとも 1 つが、ビニル基である、<8> に記載の樹脂組成物。

<11> 式 (1-1) における X^1 及び Y^1 が、それぞれ、下記式 (V-1) ~ 式 (V-4) のいずれかで表される構造から 2 以上の水素原子を除いた構造を含む、<8> ~ <10> のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

[化4]

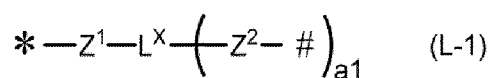


式 (V-2) 中、 R^{x1} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はハロゲン化アルキル基である。

式 (V-3) 中、 R^{x2} 及び R^{x3} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、 R^{x2} と R^{x3} は結合して環構造を形成してもよい。

<12> 上記式 (R-1) における L^1 が下記式 (L-1) で表される基である、<8> ~ <11> のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

[化5]

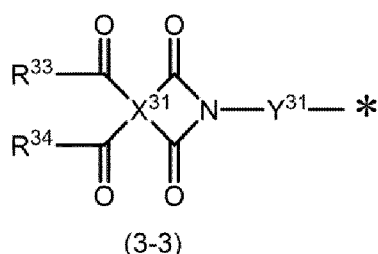
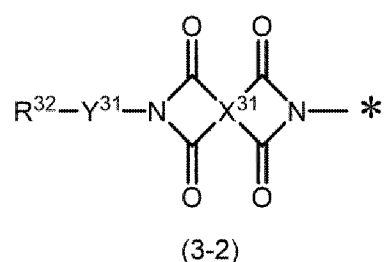
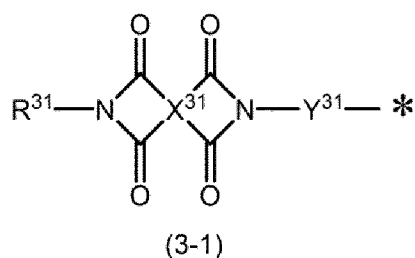


式 (L-1) 中、 Z^1 は $-O-$ 、 $-NR^N-$ 、 $-C(=O)O-$ 又は $-C(=O)NR^N-$ を表し、 a_1 が 1 である場合、 L^x は単結合又は 2 価の連結基を表し、 a_1 が 2 以上である場合、 L^x は $a_1 + 1$ 価の連結基を表し、 Z^2 は

単結合、又は、 $-O-$ 、 $-NR^N-$ 、 $-OC(=O)-$ 又は $-NR^NC(=O)-$ を表し、 R^N は水素原子又は1価の有機基を表し、 $a1$ は1以上の整数を表し、 $*$ は式(1-1)中の X^1 又は Y^1 との結合部位を表し、 $\#$ は式(R-1)中の A^1 との結合部位を表す。

<13> 上記樹脂が下記式(3-1)～式(3-3)のいずれかで表される構造を有する、<1>～<12>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

[化6]



式(3-1)中、 X^{31} は4価の有機基を表し、 Y^{31} は2価の有機基を表し、 R^{31} は炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有する基を表し、 R^{31} はイミド構造を含まない基であり、 $*$ は他の構造との結合部位を表す。

式(3-2)中、 X^{31} は4価の有機基を表し、 Y^{31} は2価の有機基を表し、 R^{32} は炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有する基を表し、 R^{32} はイミド構造を含まない基であり、 $*$ は他の構造との結合部位を表す。

式(3-3)中、 X^{31} は4価の有機基を表し、 Y^{31} は2価の有機基を表し、 R^{33} 及び R^{34} はそれぞれ独立に、 $-OH$ 又は1価の有機基を表し、 R^{33} 及び R^{34} の少なくとも一方は、炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有する基であり、 R^{33} 及び R^{34} はイミド構造を含まない基であり、*は他の構造との結合部位を表す。

<14> 上記重合性化合物の融点が $25^{\circ}C$ 以下である、<1>~<13>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<15> アゾール化合物及びシランカップリング剤を更に含む、<1>~<14>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

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

<17> <1>~<15>のいずれか1つに記載の樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

<18> 硬化物の全質量に対する含水量が0.2質量%以下である、<17>に記載の硬化物。

<19> <17>又は<18>に記載の硬化物からなる層を2層以上含み、上記硬化物からなる層同士のいずれかの間に金属層を含む積層体。

<20> <1>~<15>のいずれか1つに記載の樹脂組成物を基材上に適用して膜を形成する膜形成工程を含む、硬化物の製造方法。

<21> 上記膜を選択的に露光する露光工程及び上記膜を現像液を用いて現像してパターンを形成する現像工程を含む、<20>に記載の硬化物の製造方法。

<22> 上記膜を $50\sim 450^{\circ}C$ で加熱する加熱工程を含む、<20>又は<21>に記載の硬化物の製造方法。

<23> <20>~<22>のいずれか1つに記載の硬化物の製造方法を含む、積層体の製造方法。

<24> <20>～<22>のいずれか1つに記載の硬化物の製造方法を含む、半導体デバイスの製造方法。

<25> <17>又は<18>に記載の硬化物を含む、半導体デバイス。

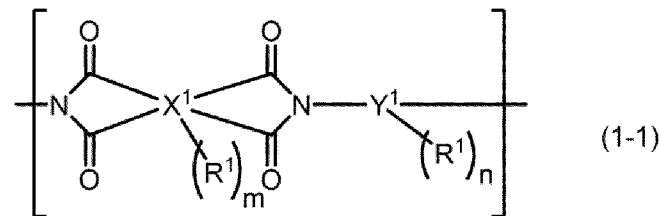
<26> ポリイミドであって、

炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有し、

下記式(1-1)で表される繰返し単位を含む

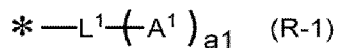
樹脂。

[化7]



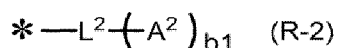
式(1-1)中、X¹は炭素数4以上の有機基を表し、Y¹は炭素数4以上の有機基を表し、R¹はそれぞれ独立に、下記式(R-1)又は式(R-2)で表される構造を表し、mは0～4の整数を表し、nは1以上の整数を表す。

[化8]



式(R-1)中、L¹はa1+1価の連結基を表し、A¹は炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を表し、a1は1以上の整数を表し、*は式(1-1)中のX¹又はY¹との結合部位を表す。

[化9]



式 (R-2) 中、 L^2 は $b_1 + 1$ 価の連結基を表し、 A^2 は重合性基を表し、 b_1 は 1 以上の整数を表し、* は式 (1-1) 中の X^1 又は Y^1 との結合部位を表す。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、絶縁信頼性に優れた硬化物が得られる樹脂組成物、上記樹脂組成物を硬化してなる硬化物、上記硬化物を含む積層体、上記硬化物の製造方法、上記積層体の製造方法、上記硬化物の製造方法を含む半導体デバイスの製造方法、及び、上記硬化物を含む半導体デバイス、並びに、新規な樹脂が提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]加熱試験 (HTS) 後の、金属層と硬化物の間の空隙の量 (HTS 後 V_{oid} 量) と、HTS 後に発生する酸化された銅の膜厚 (HTS 後酸化銅膜厚) の関係を示すグラフである。

[図2]銅配線が形成されたシリコンウエハ上に硬化物を形成した状態の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の主要な実施形態について説明する。しかしながら、本発明は、明示した実施形態に限られるものではない。

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

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

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

アルキル基)をも包含する。

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

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

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

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

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

た、GPC測定における検出は特に述べない限り、UV線（紫外線）の波長254nm検出器を使用したものとする。

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

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

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

本明細書において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[0012]（樹脂組成物）

本発明の樹脂組成物は、ポリイミド及びポリベンゾオキサゾールからなる群より選ばれた少なくとも1種の樹脂であって、炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有する樹脂（以下、「特定樹脂」とも記載する。）、重合開始剤、並びに、重合性化合物を含む。

また、炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及

び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基の少なくとも一方に該当する基を、「特定置換基」とも記載する。

[0013] 本発明の樹脂組成物は、露光及び現像に供される感光膜の形成に用いられることが好ましく、露光及び有機溶剤を含む現像液を用いた現像に供される膜の形成に用いられることが好ましい。

本発明の樹脂組成物は、例えば、半導体デバイスの絶縁膜、再配線層用層間絶縁膜、ストレスバッファ膜等の形成に用いることができ、再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられることが好ましい。

特に、本発明の樹脂組成物が、再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられることも、本発明の好ましい態様の1つである。

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

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

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

[0014] 本発明の樹脂組成物によれば、絶縁信頼性に優れた硬化物が得られる。

上記効果が得られるメカニズムは不明であるが、下記のように推測される。

[0015] 本発明者らが鋭意検討した結果、上述の特定置換基を有する樹脂を用いることにより、硬化膜が疎水化し、硬化膜中の含水量を低下させられることが分かった。

図1は、加熱試験（High Temperature Storage-test、HTS）後の、金属層と硬化物の間の空隙の量（HTS後Void量）と、HTS後に発生する酸化された銅の膜厚（HTS後酸化銅膜厚）の関係を示すグラフである。H

TSは175℃、湿度50%の条件下で1,000時間経過させることにより行った。図1に示されるように、本発明者らが検討した結果、HTS後に発生する酸化された金属（ここでは酸化銅）の量と、金属層と硬化物との間の空隙の量（ボイド量）が正の相関関係にあるという結果が得られた。

ここで、硬化膜中の含水量が多い場合には、金属のイオン化が促進され、硬化物中の酸、塩等が触媒となることにより金属の酸化が促進されと考えられる。

従って、膜中の含水量を下げる事で、金属酸化物の生成が抑制される結果、ボイド量が低減され、絶縁信頼性が向上すると推測される。

また、上述の通り、特定置換基を導入する事で、膜中の含水量が低減できるため、誘電正接（Df）も低下できると考えられる。水はマイクロ波を吸収して分子運動する為、含水量が多いほどDfが高くなるためである。

更に、本発明の樹脂組成物からなる膜を露光、現像してパターンを形成する際には、樹脂が特定置換基を有することにより有機溶剤を含む現像液に対する浸透性及び溶解性、樹脂の拡散性が向上する為、非画像部の除去性が向上し、解像性も向上すると考えられる。

加えて、樹脂が特定置換基を有する場合には、加熱時に硬化物の流動性が向上しやすくなるため、得られる硬化物の金属基材とは反対の側の表面における平坦性にも優れると考えられる。

[0016] ここで、特許文献1には、特定樹脂を含有する樹脂組成物については記載されていない。

[0017] 以下、本発明の樹脂組成物に含まれる成分について詳細に説明する。

[0018] <特定樹脂>

本発明の樹脂組成物は、ポリイミド及びポリベンゾオキサゾールからなる群より選ばれた少なくとも1種の樹脂であって、炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有する樹脂（特定樹脂）を含む。

[0019] 特定樹脂は、ポリイミドであることが好ましい。

特定樹脂がポリイミドである場合、特定樹脂は、後述の式（1-1）で表される繰返し単位を有することが好ましい。

本発明において、ポリイミドとは分子鎖内にイミド構造を含む繰返し単位を有する樹脂をいい、分子鎖内にイミド環構造を含む繰返し単位を有する樹脂であることが好ましい。

また、ポリイミドが直鎖状の樹脂である場合、ポリイミドは主鎖内にイミド構造を含む繰返し単位を有する樹脂であることが好ましく、主鎖内にイミド環構造を含む繰返し単位を有する樹脂であることが好ましい。

本発明において、「主鎖」とは、樹脂分子中で相対的に最も長い結合鎖を表し、「側鎖」とはそれ以外の結合鎖をいう。

本発明において、イミド構造とは、 $*-C(=O)N(-*)C(=O)-*$ で表される構造をいい、*は他の構造との結合部位を表し、炭素原子との結合部位であることが好ましく、第四級炭素原子との結合部位であることがより好ましい。

本発明において、イミド環構造とは、上記イミド構造における炭素原子2つと窒素原子の全てを環員として含む環構造をいう。イミド環構造は、5員環であることが好ましい。

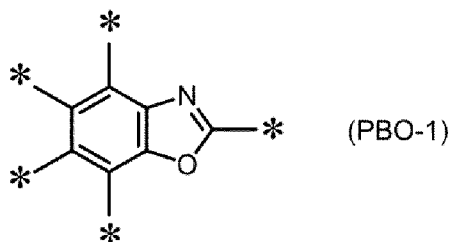
[0020] 本発明において、ポリベンゾオキサゾールとは分子鎖内にベンゾオキサゾール構造を含む繰返し単位を有する樹脂をいう。

特定樹脂がポリベンゾオキサゾールである場合、特定樹脂は、後述の式（X）で表される繰返し単位を有することが好ましい。

また、ポリベンゾオキサゾールが直鎖状の樹脂である場合、ポリベンゾオキサゾールは主鎖内にベンゾオキサゾール構造を含む繰返し単位を有する樹脂であることが好ましい。

本発明において、ベンゾオキサゾール構造とは、下記式（PBO-1）で表される構造をいう。

[化10]



式（PBO-1）中、*は他の構造との結合部位を表す。

[0021] [特定置換基]

特定樹脂は、炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基（特定置換基）を有する。

以下、炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基を特定置換基A、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基を特定置換基Bとも記載する。

また、例えば特定樹脂が、水素原子の1以上が炭素数6以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基である置換基Xを有する場合、この置換基Xの炭素数6以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基は特定置換基Aに該当するともいえるし、置換基Xが全体として特定置換基Bに該当するともいえる。

[0022] ー特定置換基Aー

特定樹脂は、解像性の観点からは、特定置換基Aに該当する基を有することが好ましい。

特定樹脂は、特定置換基Aとして、炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を有することが好ましい。

また、特定樹脂は、特定置換基Aとして、炭素数6以上の直鎖状の1価の脂肪族炭化水素基を有することが好ましく、炭素数6以上の直鎖状のアルキル基を有することがより好ましい。

特定置換基Aにおける水素原子は、無置換であるか、又は、ハロゲン原子

により置換されていることが好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。また、特定置換基 A における水素原子が無置換である態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

特定置換基 A の炭素数は、6～30 であることが好ましく、6～20 であることがより好ましい。

[0023] ー特定置換基 Bー

特定置換基 B における環状の脂肪族炭化水素基は、環状の脂肪族飽和炭化水素基であることが好ましい。

特定置換基 B における環状の脂肪族炭化水素基は、5～10 員環であることが好ましく、5～8 員環であることがより好ましく、6 員環であることが更に好ましい。

特定置換基 B における環状の脂肪族炭化水素基は、他の環構造と縮合していてもよい。上記他の環構造としては、炭化水素環構造が好ましく、脂肪族炭化水素環構造がより好ましい。

特定置換基 B における炭素数 4 以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基は、炭素数 4 以上の直鎖状のアルキル基であることが好ましい。

特定置換基 B における炭素数 4 以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基の炭素数は、4～30 であることが好ましく、4～10 であることがより好ましく、4～8 であることが更に好ましい。

[0024] ー特定置換基の含有量ー

特定樹脂の数平均分子量に対する特定置換基のモル量は、0.01～10 mmol/g であることが好ましく、0.1～5 mmol/g であることがより好ましく、0.1～2 mmol/g であることが更に好ましい。

[0025] 〔重合性基〕

特定樹脂は重合性基を有することが好ましい。

重合性基としては、エチレン性不飽和結合を有する基、エポキシ基、オキセタニル基、ベンゾオキサゾリル基等が挙げられ、エチレン性不飽和結合を有する基が好ましい。

上記エチレン性不飽和結合を有する基としては、ビニル基、アリル基、ビニルフェニル基、（メタ）アクリロイル基、マレイミド基、（メタ）アクリルアミド基などが挙げられる。

これらの中でも、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリルアミド基、ビニルフェニル基又はマレイミド基が好ましく、反応性の観点からは、（メタ）アクリロイル基がより好ましい。また、誘電正接を低下させる等の観点からは、ビニルフェニル基又はマレイミド基が好ましい。

[0026] 特定樹脂の全質量に対する重合性基の含有量（重合性基価）は、 $0.2 \sim 5.0 \text{ mmol/g}$ が好ましく、 $0.25 \sim 4.0 \text{ mmol/g}$ がより好ましく、 $0.3 \sim 3.0 \text{ mmol/g}$ が更に好ましい。

[0027] [溶解速度]

本発明の樹脂組成物は、特定樹脂として、膜厚が $10 \mu\text{m}$ である樹脂の膜のシクロペンタノンに対する溶解速度が $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m/sec}$ である樹脂を含むことが好ましい。

上記溶解速度の下限は、 $0.02 \mu\text{m/sec}$ 以上であることが好ましく、 $0.05 \mu\text{m/sec}$ 以上であることがより好ましい。

上記溶解速度の上限は、 $0.2 \mu\text{m/sec}$ 以下であることが好ましく、 $0.15 \mu\text{m/sec}$ 以下であることがより好ましい。

[0028] 特定樹脂の溶解速度の測定に用いられる上記膜は、例えば、特定樹脂を溶剤に溶解した溶液を調製し、上記溶液をシリコンウエハ等の基材に付与し、必要に応じて乾燥を行うことにより得られる。乾燥が行われる場合、乾燥後の膜厚が $10 \mu\text{m}$ となる。

[0029] 上記溶液の調製に用いられる特定樹脂を溶解する溶剤としては、 γ -ブチロラクトンを用いることができる。 γ -ブチロラクトンでは特定樹脂が溶解しない等、実施が困難である場合には、溶剤をN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドなど特定樹脂を溶解する溶剤に適宜変更してもよい。

上記溶液における特定樹脂の含有量としては、溶剤の全質量に対して、3

0質量%とすることができる。ただし、上記含有量では10 μ mの膜を形成することが困難である、特定樹脂の溶解度が小さく調製できないなどの場合には、上記含有量は例えば10～60質量%の間で適宜設定してもよい。また、10 μ mの膜が得られない場合には、形成可能な膜厚で測定して、膜厚が10 μ mである場合に換算することにより求めることもできる。

[0030] 基材としては、シリコンウエハを用いることができる。シリコンウエハでは膜厚が10 μ mである膜を形成することが困難である場合には、表面の濡れ性等の性質が異なる他の基材を用いてもよい。

[0031] 樹脂組成物を基材に付与する方法としては、特に限定されず、膜厚が10 μ mとなる方法であればよいが、スピンコート法を用いることができる。スピンコート法で10 μ mの膜厚の膜を形成することが困難である場合、ディップコート法、エアーナイフコート法、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、スリットコート法、インクジェット法等の公知の方法から、適宜選択すればよい。

[0032] 乾燥は、膜中の溶剂量が0.1質量%以下となるまで行うことが好ましい。

乾燥条件としては、特に限定されないが、加熱による乾燥により行うことができる。また、加熱のみでは十分に乾燥を行うことが困難である場合には、減圧を更に行ってもよい。

乾燥は大気下で行うことができる。ただし、樹脂組成物中に酸素により変性しやすい成分などが含まれている場合などには、窒素等の不活性ガス置換下、真空下などで行うこともできる。

乾燥手段としては、特に限定されないが、ホットプレート等が挙げられる。ただし、上述の減圧、不活性ガス置換等が必要な場合には、減圧機能付きオープン、ガス置換機能付きオープン等を用いることもできる。

加熱による乾燥を行う場合、加熱温度は例えば110℃で行うことができる。ただし、110℃での乾燥が困難である場合には、樹脂組成物に含まれ

る溶剤の種類等に応じて、 $70^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $90^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ の間で乾燥温度を適宜変更してもよい。

加熱による乾燥を行う場合、乾燥時間（上記加熱温度に曝される時間）としては、例えば5分間で行うことができる。ただし、5分間での乾燥が困難である場合には、樹脂組成物に含まれる溶剤の種類等に応じて、30秒間～20分間、好ましくは1分間～10分間の間で乾燥時間を適宜変更してもよい。

加熱による乾燥を行う場合、加熱時の昇温速度としては、特に限定されず、例えば $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とすることができる。上記昇温速度での乾燥が困難である場合、樹脂組成物に含まれる溶剤の種類等に応じて、 $1\sim 12^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、又は $2\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の間で昇温速度を適宜変更してもよい。

[0033] 膜のシクロペンタノンに対する溶解速度の測定は、膜が形成されたシリコンウエハを、シクロペンタノンに15秒間浸漬し、浸漬前後での膜の膜厚をエリプソメータにより測定することにより算出することができる。

膜は、上記乾燥以外の加熱には供されない状態でシクロペンタノンに浸漬される。

浸漬に用いられるシクロペンタノンの量は、膜の体積の30倍とすることが好ましい。

浸漬時のシクロペンタノン、膜及びシリコンウエハの温度は 23°C とする。

膜が全て溶解してしまう場合や、膜厚が全く変動しない等の場合には、浸漬時間を適宜変更して溶解速度を算出すればよい。

[0034] [透過率]

本発明の樹脂組成物を用いて、膜厚 $10\mu\text{m}$ の硬化物を形成した場合の、上記硬化物の波長 365nm における光の透過率は、15%以上であることが好ましく、20%以上であることがより好ましく、25%以上であることが更に好ましい。

上記透過率の上限は、特に限定されず、100%であってもよい。

上記硬化物は、例えば、本発明の樹脂組成物をシリコンウエハ等の基材に塗布した後、乾燥して、 $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の露光エネルギーでi線により全面露光した後に、窒素雰囲気下で、 $10^\circ\text{C} / \text{分}$ の昇温速度で昇温し、 230°C で180分加熱することにより得ることができる。

透過率の測定は、分光光度計を用いて測定することができる。

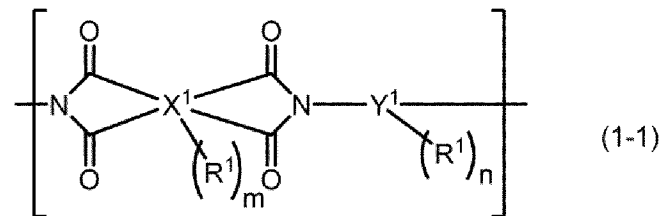
その他、上記基材、基材への組成物の付与方法、乾燥方法などは、上述の溶解速度の測定と同様の方法により行うことができ、好ましい態様も同様である。

230°C で180分加熱する際の加熱手段としては、上述の溶解速度の測定における乾燥手段と同様の手段を用いることができる。

[0035] [式(1-1)で表される繰返し単位]

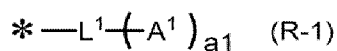
特定樹脂は、式(1-1)で表される繰返し単位を含むことが好ましい。

[化11]



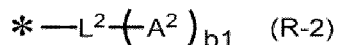
式(1-1)中、 X^1 は炭素数4以上の有機基を表し、 Y^1 は炭素数4以上の有機基を表し、 R^1 はそれぞれ独立に、下記式(R-1)又は式(R-2)で表される構造を表し、 m は0~4の整数を表し、 n は1以上の整数を表す。

[化12]



式(R-1)中、 L^1 は $a1 + 1$ 価の連結基を表し、 A^1 は炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を表し、 $a1$ は1以上の整数を表し、*は式(1-1)中の X^1 又は Y^1 との結合部位を表す。

[化13]



式 (R-2) 中、 L^2 は $b1 + 1$ 価の連結基を表し、 A^2 は重合性基を表し、 $b1$ は 1 以上の整数を表し、 $*$ は式 (1-1) 中の X^1 又は Y^1 との結合部位を表す。

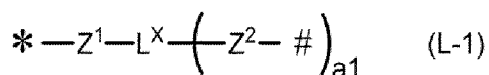
[0036] $- R^1 -$

R^1 はそれぞれ独立に、式 (R-1) 又は式 (R-2) で表される構造を表す。ここで、全ての n が式 (R-2) で表されることも、本発明の好ましい態様の一つである。全ての n が式 (R-2) で表される場合、特定樹脂は、後述の式 (3-1) ~ 式 (3-3) のいずれかで表される構造を含むことが好ましい。

[0037] $\langle \langle \text{式 (R-1)} \rangle \rangle$

式 (R-1) 中、 L^1 は下記式 (L-1) で表される基であることが好ましい。

[化14]



式 (L-1) 中、 Z^1 は $-O-$ 、 $-NR^N-$ 、 $-C(=O)O-$ 又は $-C(=O)NR^N-$ を表し、 $a1$ が 1 である場合、 L^x は単結合又は 2 価の連結基を表し、 $a1$ が 2 以上である場合、 L^x は $a1 + 1$ 価の連結基を表し、 Z^2 は単結合、又は、 $-O-$ 、 $-NR^N-$ 、 $-OC(=O)-$ 又は $-NR^NC(=O)-$ を表し、 R^N は水素原子又は 1 価の有機基を表し、 $a1$ は 1 以上の整数を表し、 $*$ は式 (1-1) 中の X^1 又は Y^1 との結合部位を表し、 $\#$ は式 (R-1) 中の A^1 との結合部位を表す。

式 (L-1) 中、 Z^1 は $-O-$ であることが好ましい。また、 R^N は水素原子又は炭化水素基が好ましく、水素原子又はアルキル基がより好ましく、水素原子が更に好ましい。

式 (L-1) 中、 $a1$ が 1 である場合、 L^x は単結合、2 価の炭化水素基、

又は、ヘテロ環基であることが好ましく、単結合又は炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基であることがより好ましく、単結合又は炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基であることが更に好ましく、単結合であることが特に好ましい。

式 (L-1) 中、 a_1 が 2 以上である場合、 L^x は炭化水素基、ヘテロ環基、又は、これらの組み合わせにより表される基であることが好ましく、炭素数 2 ～ 20 の飽和脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、炭素数 3 ～ 15 の飽和脂肪族炭化水素基であることが更に好ましい。

式 (L-1) 中、 a_1 が 1 である場合、 Z^2 は単結合、 $-O-$ 、又は $-OC(=O)-$ であることが好ましく、単結合であることが好ましい。

式 (L-1) 中、 a_1 が 2 以上である場合、 Z^2 は $-O-$ 、 $-NR^N-$ 、 $OC(=O)-$ 又は $-NR^NC(=O)-$ であることが好ましく、単結合であることが好ましい。 R^N の好ましい態様は上述の通りである。

式 (L-1) 中の a_1 の好ましい態様は、式 (R-1) 中の a_1 の好ましい態様と同様である。

[0038] 式 (R-1) 中の A^1 は炭素数 6 以上の直鎖状又は分岐鎖状の 1 価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の 1 以上が炭素数 4 以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基（特定置換基）を表し、特定置換基の好ましい態様は、特定置換基の好ましい態様と同様である。

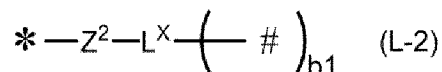
[0039] 式 (R-1) 中、 a_1 は 1 ～ 4 の整数であることが好ましく、1 ～ 2 の整数であることがより好ましい。また、 a_1 が 1 である態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

[0040] また、式 (R-1) 中に含まれるエステル結合の数は 1 又は 0 であることが好ましい。

[0041] <<式 (R-2)>>

式 (R-2) 中、 L^2 は下記式 (L-2) で表される基であることが好ましい。

[化15]



式 (L-2) 中、 Z^2 は $-O-$ 、 $-NR^N-$ 、 $-C(=O)O-$ 又は $-C(=O)NR^N-$ を表し、 R^N は水素原子又は 1 価の有機基を表し、 $b1$ が 1 である場合、 L^X は単結合又は 2 価の連結基を表し、 $b1$ が 2 以上である場合、 L^X は $b1 + 1$ 価の連結基を表し、 $b1$ は 1 以上の整数を表し、 $*$ は式 (1-1) 中の X^1 又は Y^1 との結合部位を表し、 $\#$ は式 (R-2) 中の A^2 との結合部位を表す。

[0042] 式 (L-2) 中、 Z^2 は $-O-$ 又は $-C(=O)O-$ であることが好ましい。また、 R^N の好ましい態様は上述の通りである。

式 (L-2) 中、 $b1$ が 1 である場合、 L^X はアルキレン基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基であることが更に好ましく、メチレン基であることが特に好ましい。

式 (L-2) 中、 $b1$ が 2 以上である場合、 L^X は炭化水素基、ヘテロ環基、又は、これらの組み合わせにより表される基であることが好ましく、炭素数 2 ~ 20 の飽和脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、炭素数 3 ~ 15 の飽和脂肪族炭化水素基であることが更に好ましい。

式 (L-2) 中、 $b1$ は式 (R-2) 中の $b1$ と同義である。

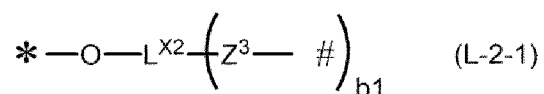
[0043] 式 (R-2) 中、 A^2 は重合性基を表し、重合性基の好ましい態様は、上述の特定樹脂における重合性基の好ましい態様と同様である。

なかでも、式 (1-1) に含まれる式 (R-2) における A^2 の少なくとも 1 つが、ビニル基、(メタ) アクリロキシ基、ビニルエーテル基、アリル基、マレイミド基、エポキシ基、又はこれらを含む基であることが好ましく、マレイミド基、又はビニル基であることがより好ましく、ビニル基であることが更に好ましい。

[0044] これらの中でも、式 (R-2) における A^2 がビニル基であり、 L^2 が式 (

L-2-1) で表される基であることが好ましい。

[化16]



式 (L-2-1) 中、 L^{x2} は炭化水素基を表し、 Z^3 は芳香族基を表し、 $b1$ は 1 以上の整数を表す。

式 (L-2-1) 中、 L^{x2} は炭化水素基を表し、脂肪族飽和炭化水素基が好ましい。

$b1$ が 1 の場合、 L^{x2} はアルキレン基が好ましく、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基がより好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基が更に好ましく、メチレン基が特に好ましい。

式 (L-2-1) 中、 Z^3 は芳香族基を表し、芳香族炭化水素基が好ましく、炭素数 6 の芳香族炭化水素基がより好ましい。

式 (L-2-1) 中、 $b1$ は式 (R-2) 中の $b1$ と同義である。

[0045] また、式 (R-2) における A^2 がマレイミド基であり、 L^2 が式 (L-2) で表される基であって、 L^x が芳香族基、又は、炭素数 4 以上の脂肪族飽和炭化水素基であることが好ましい。

上記芳香族基としては、芳香族炭化水素基、芳香族ヘテロ環基のいずれであってもよいが、芳香族炭化水素基が好ましい。

芳香族炭化水素基としては、炭素数 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基が好ましく、炭素数 6 の芳香族炭化水素基がより好ましい。

芳香族ヘテロ環基におけるヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。芳香族ヘテロ環基におけるヘテロ原子の数は、1 又は 2 が好ましい。また、芳香族ヘテロ環基としては、上記ヘテロ原子を含む 5 員環又は 6 員環が好ましい。更に、芳香族ヘテロ環基には、他の芳香族ヘテロ環基又は他の芳香族炭化水素環基が縮合していてもよい。

炭素数 4 以上の脂肪族飽和炭化水素基としては、直鎖状、分岐鎖状、環状、又はこれらの組み合わせにより表される構造のいずれであってもよい。

炭素数 4 以上の脂肪族飽和炭化水素基の炭素数は、4～20 であることが好ましく、5～10 であることがより好ましい。

[0046] 式 (R-2) 中、 b_1 は 1～4 の整数であることが好ましく、1～2 の整数であることがより好ましい。また、 b_1 が 1 である態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

[0047] また、式 (R-2) 中に含まれるエステル結合の数は 1 又は 0 であることが好ましい。

[0048] $-X^1-$

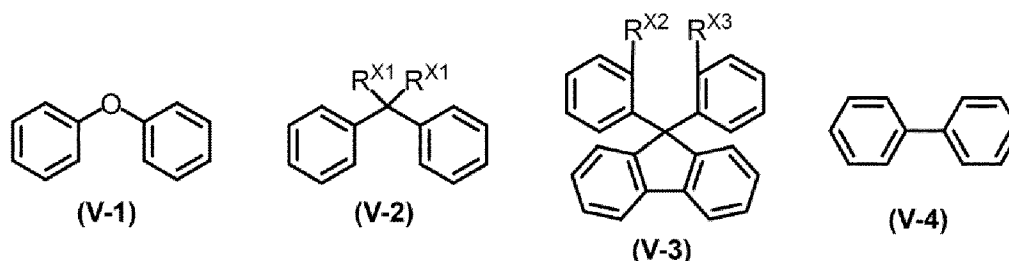
X^1 の炭素数は、4 以上であり、4～50 であることが好ましく、4～40 であることがより好ましい。

式 (1-1) 中、 X^1 は下記式 (V-1)～式 (V-4) のいずれかで表される構造から 2 以上の水素原子を除いた構造を含む有機基を表すことが好ましい。

式 (V-1)～式 (V-4) のいずれかで表される構造から 2 以上の水素原子を除いた構造を含む有機基であることにより、硬化物の耐薬品性及び平坦性が向上する。

また、式 (V-1)～式 (V-4) のいずれかで表される構造から 2 以上の水素原子を除いた構造を含む有機基であることにより、現像残渣の発生の抑制、硬化物の低誘電率化、熱膨張係数の低減等の効果も得られる。

[化17]



式 (V-2) 中、 R^{X1} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はハロゲン化アルキル基である。

式 (V-3) 中、 R^{X2} 及び R^{X3} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、 R^{X2} と R^{X3} は結合して環構造を形成してもよい。

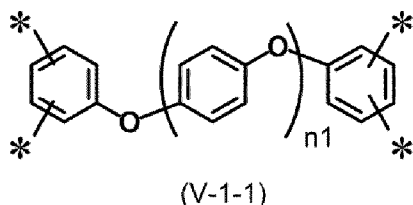
[0049] 式(V-2)中、 R^{X1} はそれぞれ独立に、アルキル基又はハロゲン化アルキル基であることが好ましく、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のハロゲン化アルキル基であることがより好ましく、メチル基又はトリフルオロメチル基が更に好ましい。ハロゲン化アルキル基とは、アルキル基の水素原子の少なくとも1つがハロゲン原子により置換された基をいう。ハロゲン原子としては、F又はClが好ましく、Fがより好ましい。

式(V-3)中、 R^{X2} 及び R^{X3} はそれぞれ独立に、水素原子であることが好ましい。

R^{X2} と R^{X3} が結合して環構造を形成する場合、 R^{X2} と R^{X3} が結合して形成される構造は、単結合、 $-O-$ 又は $-C(R)_2-$ であることが好ましく、 $-O-$ 又は $-C(R)_2-$ であることがより好ましく、 $-O-$ であることが更に好ましい。Rは水素原子又は1価の有機基を表し、水素原子、アルキル基又はアリール基が好ましく、水素原子が更に好ましい。

[0050] X^1 が、式(V-1)で表される構造から2以上の水素原子を除いた構造を含む基である場合、 X^1 は下記式(V-1-1)で表される基であることが好ましい。下記式中、*は式(1-1)中の X^1 が結合する4つのカルボニル基との結合部位を表し、 $n1$ は0～5の整数を表し、1～5の整数であることも好ましい。また、下記構造における水素原子は、炭化水素基等の公知の置換基により更に置換されていてもよい。

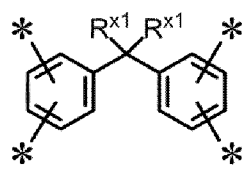
[化18]



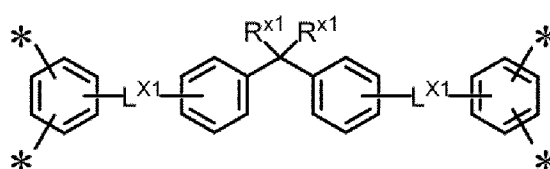
[0051] X^1 が、式(V-2)で表される構造から2以上の水素原子を除いた構造を含む基である場合、 X^1 は下記式(V-2-1)又は式(V-2-2)で表される基であることが好ましく、樹脂におけるアミン価を下げる等の観点からは、式(V-2-2)で表される基であることが好ましい。本明細書におい

て、環構造の辺と交差する結合は、その環構造における水素原子のいずれかを置換することを意味している。下記式中、 L^{X1} は単結合又は $-O-$ を表し、 $*$ は式(1-1)中の X^1 が結合する4つのカルボニル基との結合部位を表す。また、 R^{X1} の定義及び好ましい態様は上述の通りである。また、これらの構造における水素原子は、炭化水素基等の公知の置換基により更に置換されていてもよい。

[化19]



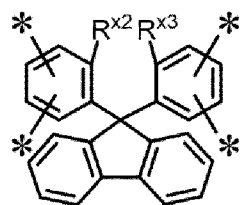
(V-2-1)



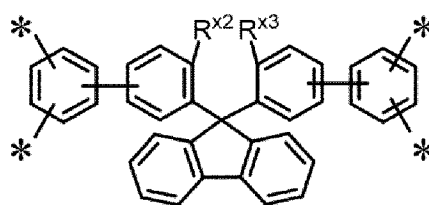
(V-2-2)

[0052] X^1 が、式(V-3)で表される構造から2以上の水素原子を除いた構造を含む基である場合、 X^1 は下記式(V-3-1)又は式(V-3-2)で表される基であることが好ましく、硬化物の誘電率を低下させる等の観点からは、式(V-3-2)で表される基であることが好ましい。下記式中、 $*$ は式(1-1)中の X^1 が結合する4つのカルボニル基との結合部位を表す。また、 R^{X2} 及び R^{X3} の定義及び好ましい態様は上述の通りである。また、これらの構造における水素原子は、炭化水素基等の公知の置換基により更に置換されていてもよい。

[化20]



(V-3-1)

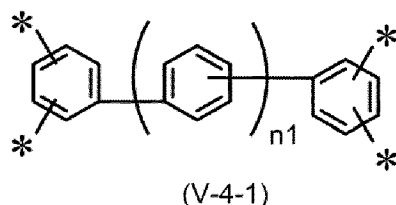


(V-3-2)

[0053] X^1 が、式(V-4)で表される構造から2以上の水素原子を除いた構造を含む基である場合、 X^1 は下記式(V-4-1)で表される基であることが好ましい。下記式中、 $*$ は式(1-1)中の X^1 が結合する4つのカルボニル基との結合部位を表し、 $n1$ は0~5の整数を表す。また、下記構造における

水素原子は、炭化水素基等の公知の置換基により更に置換されていてもよい。ただし、(V-4-1)で表される構造における水素原子がいずれも置換されていないことも好ましい。

[化21]



[0054] その他、式(1-1)中のX¹は特開2023-003421号公報の段落0055～0057に記載のテトラカルボン酸二無水物から無水物基の除去後に残存するテトラカルボン酸残基であってもよい。

[0055] また、X¹は構造中にイミド結合を含まないことが好ましい。

また、X¹は構造中にウレタン結合、ウレア結合及びアミド結合を含まないことが好ましい。

本発明において、ウレタン結合とは*—O—C(=O)—NR^N—*で表される結合であり、R^Nは水素原子又は1価の有機基を表し、*はそれぞれ、炭素原子との結合部位を表す。R^Nの好ましい態様は上述の通りである。

本発明において、ウレア結合とは、*—NR^N—C(=O)—NR^N—*で表される結合であり、R^Nはそれぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表し、*はそれぞれ、炭素原子との結合部位を表す。R^Nの好ましい態様は上述の通りである。

更に、X¹は構造中にエステル結合を含まないことが好ましい。

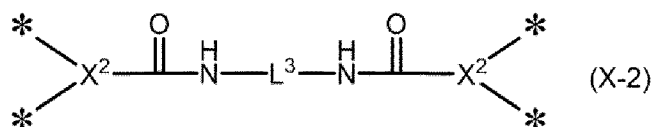
本発明において、エステル結合とは、*—O—C(=O)—*で表される結合である。

これらの中でも、X¹はイミド結合、ウレタン結合、ウレア結合及びアミド結合を含まないことが好ましく、イミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、アミド結合及びエステル結合を含まないことがより好ましい。

[0056] また、X¹は下記式(X-2)で表される構造、又は、(X-2)で表され

る構造における X^2 で表される基の水素原子若しくは L^3 で表される基の水素原子が式(1-1)中の R^1 で表される基により置換された構造であってもよい。

[化22]



式(X-2)中、 X^2 はそれぞれ独立に、3価の連結基を表し、 L^3 は2価の連結基を表し、*は他の構造との結合部位を表す。

[0057] 式(X-2)中、 X^2 は直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族基、環状の脂肪族基、及び芳香族基、又は単結合若しくは連結基によりこれらを2以上連結した基が例示され、炭素数2～20の直鎖状の脂肪族基、炭素数3～20の分岐鎖状の脂肪族基、炭素数3～20の環状の脂肪族基、炭素数6～20の芳香族基、又は、単結合若しくは連結基によりこれらを2以上組み合わせた基が好ましく、炭素数6～20の芳香族基、又は、単結合若しくは連結基により炭素数6～20の芳香族基を2以上組み合わせた基がより好ましい。

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

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

上記ハロゲン化アルキレン基としては、炭素数1～20のハロゲン化アルキレン基が好ましく、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基がより好ましく、炭素数1～4のハロゲン化アルキレン基が更に好ましい。また、上記ハロゲン化アルキレン基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。上記ハ

ロゲン化アルキレン基は、水素原子を有していても、水素原子の全てがハロゲン原子で置換されていてもよいが、水素原子の全てがハロゲン原子で置換されていることが好ましい。好ましいハロゲン化アルキレン基の例としては、（ジトリフルオロメチル）メチレン基等が挙げられる。

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

[0058] また、 X^2 は少なくとも1つのカルボキシ基がハロゲン化されていてもよいトリカルボン酸化合物から誘導されることが好ましい。上記ハロゲン化としては、塩素化が好ましい。

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

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

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

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

[0059] X^2 は構造中にイミド構造を含まないことが好ましい。

また、 X^2 は構造中にウレタン結合、ウレア結合及びアミド結合を含まないことが好ましい。

更に、 X^2 は構造中にエステル結合を含まないことが好ましい。

これらの中でも、 X^2 はイミド構造、ウレタン結合、ウレア結合及びアミド結合を含まないことが好ましく、イミド構造、ウレタン結合、ウレア結合、アミド結合及びエステル結合を含まないことがより好ましい。

[0060] 具体的には、トリカルボン酸化合物としては、炭素数2～20の直鎖状の脂肪族基、炭素数3～20の分岐鎖状の脂肪族基、炭素数3～20の環状の

脂肪族基、炭素数6～20の芳香族基、又は、単結合若しくは連結基によりこれらを2以上組み合わせた基を含むトリカルボン酸化合物が好ましく、炭素数6～20の芳香族基、又は、単結合若しくは連結基により炭素数6～20の芳香族基を2以上組み合わせた基を含むトリカルボン酸化合物がより好ましい。

[0061] また、トリカルボン酸化合物の具体例としては、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸、1, 3, 5-ペンタントリカルボン酸、クエン酸、トリメリット酸、2, 3, 6-ナフタレントリカルボン酸、フタル酸（又は、無水フタル酸）と安息香酸とが単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 又はフェニレン基で連結された化合物等が挙げられる。

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

[0062] 式(X-2)中、 L^3 は直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族基、環状の脂肪族基、芳香族基、又は単結合若しくは連結基によりこれらを2以上連結した基が例示され、炭素数2～20の直鎖状の脂肪族基、炭素数3～20の分岐鎖状の脂肪族基、炭素数3～20の環状の脂肪族基、炭素数6～20の芳香族基、又は、単結合若しくは連結基によりこれらを2以上組み合わせた基が好ましく、炭素数6～20の芳香族基、又は、単結合若しくは連結基により炭素数6～20の芳香族基を2以上組み合わせた基がより好ましい。

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

上記アルキレン基としては、炭素数1～20のアルキレン基が好ましく、

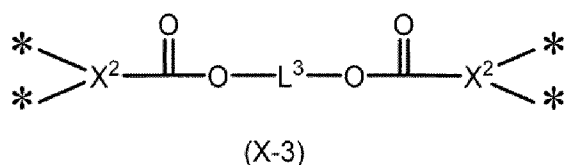
炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基がより好ましく、炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基が更に好ましい。

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

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

[0063] また、 X^1 は下記式（X-3）で表される構造、又は、（X-3）で表される構造における X^2 で表される基の水素原子若しくは L^3 で表される基の水素原子が式（1-1）中の R^1 で表される基により置換された構造であってもよい。

[化23]



式（X-3）中、 X^2 はそれぞれ独立に、3価の連結基を表し、 L^3 は2価の連結基を表し、*は他の構造との結合部位を表す。

式（X-3）中、 X^2 及び L^3 の好ましい態様は、式（X-2）中の X^2 及び L^3 の好ましい態様と同様である。

[0064] - Y^1 -

Y^1 の炭素数は、4以上であり、4～50であることが好ましく、4～40

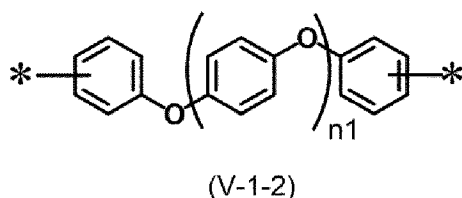
であることがより好ましい。

式(1-1)中、 Y^1 は上述の式(V-1)～式(V-4)のいずれかで表される構造から2以上の水素原子を除いた構造を含む基であってもよい。

式(V-1)～式(V-4)のいずれかで表される構造から2以上の水素原子を除いた構造を含む有機基であることにより、硬化物の耐薬品性及び平坦性が向上する。

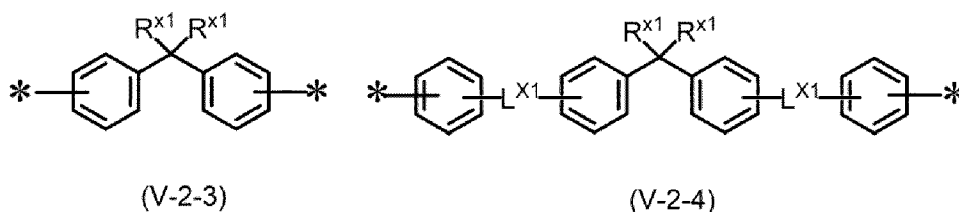
[0065] Y^1 が、式(V-1)で表される構造から2以上の水素原子を除いた構造を含む基である場合、 Y^1 は下記式(V-1-2)で表される基であることが好ましい。下記式中、*は式(1-1)中の Y^1 が結合する2つの窒素原子との結合部位を表し、 n_1 は1～5の整数を表す。また、下記構造における水素原子は、炭化水素基等の公知の置換基により更に置換されていてもよい。

[化24]



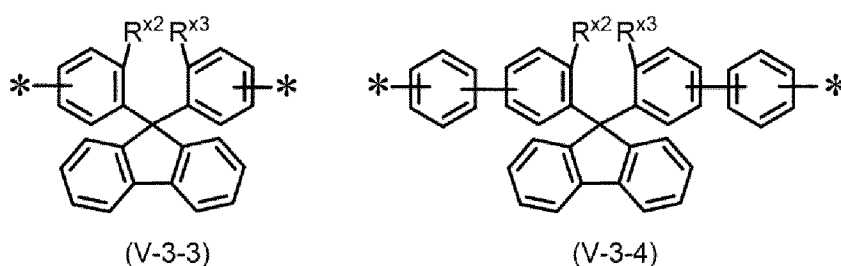
[0066] Y^1 が、式(V-2)で表される構造から2以上の水素原子を除いた構造を含む基である場合、 Y^1 は下記式(V-2-3)又は式(V-2-4)で表される基であることが好ましく、硬化物の誘電率を低下させる等の観点からは、式(V-2-4)で表される基であることが好ましい。下記式中、 L^{X1} は単結合又は-O-を表し、*は式(1-1)中の Y^1 が結合する2つの窒素原子との結合部位を表す。また、 R^{X1} の好ましい態様は上述の通りである。また、これらの構造における水素原子は、炭化水素基等の公知の置換基により更に置換されていてもよい。

[化25]



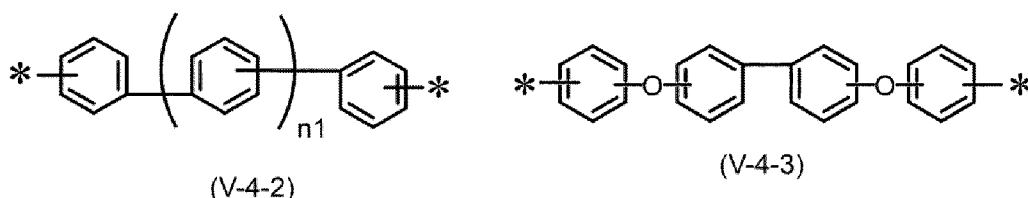
[0067] Y^1 が、式(V-3)で表される構造から2以上の水素原子を除いた構造を含む基である場合、 Y^1 は下記式(V-3-3)又は式(V-3-4)で表される基であることが好ましく、硬化物の誘電率を低下させる等の観点からは、式(V-3-3)で表される基であることが好ましい。下記式中、*は式(1-1)中の Y^1 が結合する2つの窒素原子との結合部位を表す。また、これらの構造における水素原子は、炭化水素基等の公知の置換基により更に置換されていてもよい。

[化26]



[0068] Y^1 が、式(V-4)で表される構造から2以上の水素原子を除いた構造を含む基である場合、 Y^1 は下記式(V-4-2)又は(V-4-3)で表される基であることが好ましい。下記式中、*は式(1-1)中の Y^1 が結合する2つの窒素原子との結合部位を表し、 n_1 は0~5の整数を表す。また n_1 が0である態様も、本発明の好ましい態様の一つである。また、下記構造における水素原子は、炭化水素基等の公知の置換基により更に置換されていてもよい。

[化27]



[0069] その他、 Y^1 は特開2023-003421号公報の段落0042~0053に記載の基であってもよい。

また、 Y^1 は構造中にイミド結合を含まないことが好ましい。

また、 Y^1 は構造中にウレタン結合、ウレア結合及びアミド結合を含まない

ことが好ましい。

更に、 Y^1 は構造中にエステル結合を含まないことが好ましい。

これらの中でも、 Y^1 はイミド結合、ウレタン結合、ウレア結合及びアミド結合を含まないことが好ましく、イミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、アミド結合及びエステル結合を含まないことがより好ましい。

[0070] これらの中でも、式(1-1)における X^1 及び Y^1 が、それぞれ、上記式(V-1)～式(V-4)のいずれかで表される構造から2以上の水素原子を除いた構造を含む有機基であることが好ましい。これらの基の好ましい態様は上述の通りである。

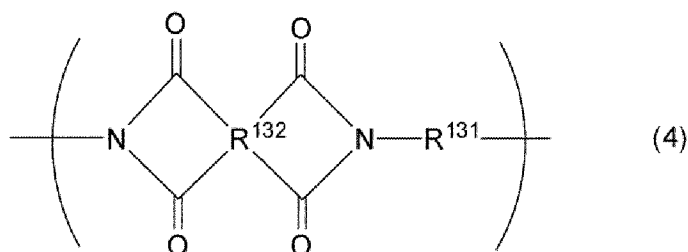
[0071] 式(1-1)中、 m は0～2の整数であることが好ましく、0又は1であることがより好ましい。また、 m が0である態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

式(1-1)中、 n は1又は2であることが好ましく、2であることがより好ましい。

[0072] 特定樹脂は、式(4)で表される繰返し単位を含んでもよい。

式(1-1)で表される繰返し単位に該当する繰返し単位は、式(4)で表される繰返し単位には該当しないものとする。

[化28]



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。

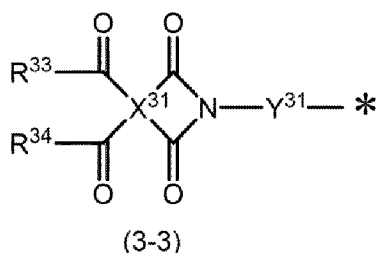
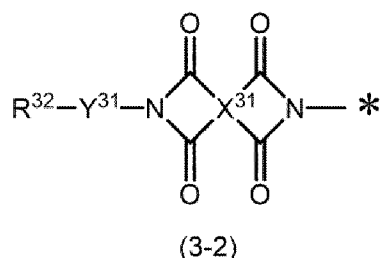
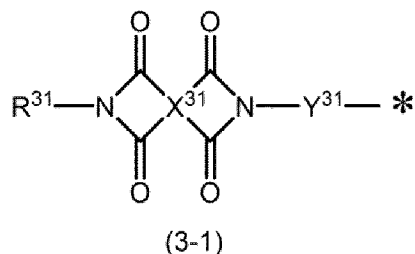
[0073] R^{131} は、2価の有機基を表す。2価の有機基としては、 R^{131} としては、特開2023-003421号公報の段落0042～0053に記載の基が挙げられる。これらの記載は本明細書に組み込まれる。

[0074] R^{132} は、4価の有機基を表す。 R^{132} としては、特開2023-0034

21号公報の段落0055～0057に記載の化合物が挙げられる。これらの記載は本明細書に組み込まれる。

[0075] 特定樹脂は、下記式(3-1)～式(3-3)のいずれかで表される構造を有することが好ましい。

[化29]



式(3-1)中、 X^{31} は4価の有機基を表し、 Y^{31} は2価の有機基を表し、 R^{31} は炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有する基を表し、 R^{31} はイミド構造を含まない基であり、*は他の構造との結合部位を表す。

式(3-2)中、 X^{31} は4価の有機基を表し、 Y^{31} は2価の有機基を表し、 R^{32} は炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有する基を表し、 R^{32} はイミド構造を含まない基であり、*は他の構造との結合部位を表す。

式(3-3)中、 X^{31} は4価の有機基を表し、 Y^{31} は2価の有機基を表し、 R^{33} 及び R^{34} はそれぞれ独立に、 $-OH$ 又は1価の有機基を表し、 R^{33} 及

び R^{34} の少なくとも一方は、炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有する基であり、 R^{33} 及び R^{34} はイミド構造を含まない基であり、*は他の構造との結合部位を表す。

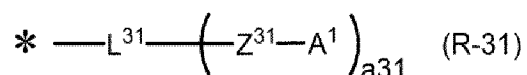
[0076] 特定樹脂は、式(3-1)～式(3-3)のいずれかで表される構造を主鎖末端に有することが好ましい。

また、特定樹脂は、式(3-1)で表される構造を有することが好ましい。

[0077] 式(3-1)～式(3-3)中、 X^{31} 及び Y^{31} の好ましい態様は、式(1-1)における X^1 及び m 個の R^1 により構成される基、並びに、 Y^1 及び n 個の R^1 により構成される基の好ましい態様と同様である。

式(3-1)中、 R^{31} は、下記式(R-31)で表される基であることが好ましい。

[化30]



式(R-31)中、 $a31$ が1である場合、 L^{31} は単結合又は $a31+1$ 価の連結基を表し、 $a31$ が2以上である場合、 L^{31} は $a31+1$ 価の連結基を表し、 Z^{31} は単結合、 ---O--- 又は $\text{---NR}^N\text{---}$ を表し、 R^N は水素原子又は1価の有機基を表し、 A^1 は炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有する基を表し、 $a31$ は1以上の整数を表す。

[0078] 式(R-31)中、 $a31$ が1である場合、 L^{31} は単結合であることが好ましい。

式(R-31)中、 L^{31} が $a31+1$ 価の連結基である場合、 L^{31} は炭化水素基、又は、炭化水素基と、 ---O--- 、 ---C(=O)--- 及び $\text{---NR}^N\text{---}$ から

なる群より選ばれた少なくとも1つとの組み合わせにより表される基が好ましい。 R^N の好ましい態様は上述の通りである。

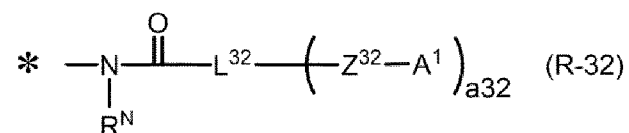
式(R-31)中、 Z^{31} は単結合が好ましい。

式(R-31)中、 A^1 の好ましい態様は、上述の式(R-1)における A^1 の好ましい態様と同様である。

式(R-31)中、 a_{31} は1~4の整数が好ましく、1又は2がより好ましい。また、 a_{31} が1である態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

[0079] 式(3-2)中、 R^{32} は、下記式(R-32)で表される基であることが好ましい。

[化31]



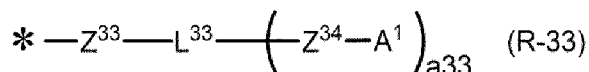
式(R-32)中、 R^N は水素原子又は1価の有機基を表し、 a_{32} が1である場合、 L^{32} は単結合又は $a_{32} + 1$ 価の連結基を表し、 a_{32} が2以上である場合、 L^{32} は $a_{32} + 1$ 価の連結基を表し、 Z^{32} は単結合、 ---O--- 又は $\text{---NR}^N\text{---}$ を表し、 R^N は水素原子又は1価の有機基を表し、 A^1 は炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有する基を表し、 a_{32} は1以上の整数を表す。

[0080] 式(R-32)中、 R^N の好ましい態様は上述の通りである。

式(R-32)中、 L^{32} 、 Z^{32} 、 A^1 及び a_{32} の好ましい態様は、上述の式(R-31)における L^{31} 、 Z^{31} 、 A^1 及び a_{31} の好ましい態様と同様である。

[0081] 式(3-3)中、 R^{33} 及び R^{34} のうち少なくとも一方は、下記式(R-33)で表される基であることが好ましい。

[化32]



式 (R-33) 中、 Z^{33} は $-O-$ 又は $-NR^N-$ を表し、 $a33$ が 1 である場合、 L^{33} は単結合又は $a33 + 1$ 価の連結基を表し、 $a33$ が 2 以上である場合、 L^{33} は $a33 + 1$ 価の連結基を表し、 Z^{34} は単結合、 $-O-$ 又は $-NR^N-$ を表し、 R^N は水素原子又は 1 価の有機基を表し、 A^1 は炭素数 6 以上の直鎖状又は分岐鎖状の 1 価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の 1 以上が炭素数 4 以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有する基を表し、 $a33$ は 1 以上の整数を表す。

式 (R-33) 中、 Z^{33} は $-NR^N-$ であることが好ましい。 R^N の好ましい態様は上述の通りである。

式 (R-33) 中、 L^{33} 、 Z^{34} 、 A^1 及び $a33$ の好ましい態様は、上述の式 (R-31) における L^{31} 、 Z^{31} 、 A^1 及び $a31$ の好ましい態様と同様である。

[0082] 式 (3-3) 中、 R^{33} 及び R^{34} のうち一方は、 $-OH$ であってもよいし、 $-OC_2H_5$ 等の特定置換基を含まないアルコキシ基であってもよい。

[0083] 特定樹脂がポリイミドである場合、特定樹脂の全質量に対する、式 (1-1) で表される繰返し単位の含有量は、30 質量%以上であることが好ましく、50 質量%以上であることがより好ましく、70 質量%以上であることが更に好ましく、80 質量%以上であることが特に好ましい。上記含有量の上限は特に限定されず、100 質量%であってもよい。

また特定樹脂がポリイミドである場合、特定樹脂の全質量に対する、式 (1-1) で表される繰返し単位と式 (4) で表される繰返し単位の合計含有量は、50 質量%以上であることが好ましく、70 質量%以上であることがより好ましく、80 質量%以上であることが更に好ましく、90 質量%以上であることが特に好ましい。上記含有量の上限は特に限定されず、100 質

量%であってもよい。

また、特定樹脂が式（１－１）で表される繰返し単位を含む場合、構造の異なる式（１－１）で表される繰返し単位を２種以上含有してもよい。その場合、合計量が上記範囲内であることが好ましい。

特定樹脂が式（４）で表される繰返し単位を含む場合、構造の異なる式（４）で表される繰返し単位を２種以上含有してもよい。その場合、合計量が上記範囲内であることが好ましい。

[0084] 特定樹脂がポリイミドである場合、特定樹脂の重量平均分子量（ M_w ）は、 $3,000 \sim 100,000$ が好ましい。

上記 M_w の下限は、 $5,000$ 以上であることが好ましく、 $8,000$ 以上であることがより好ましく、 $10,000$ 以上であることが更に好ましい。

上記 M_w の上限は、 $100,000$ 以下であることが好ましく、 $50,000$ 以下であることがより好ましく、 $30,000$ 以下であることが更に好ましい。

重量平均分子量を $3,000$ 以上とすることにより、硬化後の膜の耐折れ性を向上させることができる。機械特性（例えば、破断伸び）に優れた有機膜を得るため、重量平均分子量は、 $5,000$ 以上が特に好ましい。

特定樹脂がポリイミドである場合、特定樹脂の数平均分子量（ M_n ）は、 $1,000 \sim 40,000$ が好ましく、 $2,000 \sim 30,000$ がより好ましく、 $5,000 \sim 20,000$ が更に好ましい。

特定樹脂がポリイミドである場合、特定樹脂の分子量の分散度は、 1.5 以上が好ましく、 1.8 以上がより好ましく、 2.0 以上が更に好ましい。ポリイミドの分子量の分散度の上限値は特に定めるものではないが、例えば、 7.0 以下が好ましく、 6.5 以下がより好ましく、 6.0 以下が更に好ましく、 4.5 以下が一層好ましく、 3.0 以下が特に好ましい。

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

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

[0085] 特定樹脂がポリイミドである場合、ポリイミドのイミド化率（「閉環率」ともいう）は、得られる有機膜の膜強度、絶縁性等の観点からは、７０％以上であることが好ましく、８０％以上であることがより好ましく、９０％以上であることが更に好ましい。上記イミド化率の上限は特に限定されず、１００％以下であればよい。

また、特定樹脂がポリイミドである場合、特定樹脂におけるイミド構造の含有量は、３ｍｍｏｌ／ｇ以下が好ましく、２．５ｍｍｏｌ／ｇ以下が更に好ましい。上記含有量の下限は特に限定されないが、例えば、０．５ｍｍｏｌ／ｇ以上とすることができる。

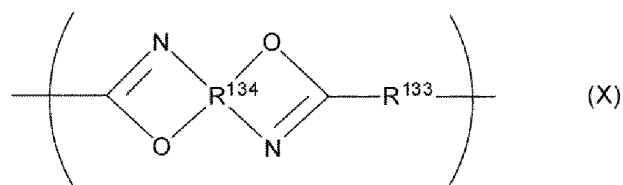
上記イミド化率は、例えば下記方法により測定される。

特定樹脂の赤外吸収スペクトルを測定し、イミド構造由来の吸収ピークである１３７７ｃｍ⁻¹付近のピーク強度Ｐ１を求める。次に、その特定樹脂を３５０℃で１時間熱処理した後、再度、赤外吸収スペクトルを測定し、１３７７ｃｍ⁻¹付近のピーク強度Ｐ２を求める。得られたピーク強度Ｐ１、Ｐ２を用い、下記式に基づいて、特定樹脂のイミド化率を求めることができる。

$$\text{イミド化率（％）} = (\text{ピーク強度 } P1 / \text{ピーク強度 } P2) \times 100$$

[0086] 特定樹脂は、下記式（Ｘ）で表される化合物であることも好ましく、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。上記重合性基としては、ラジカル重合性基が好ましい。

[化33]



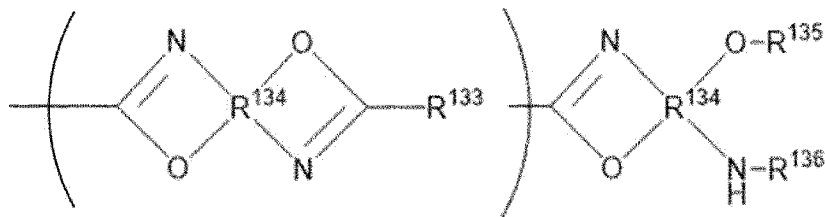
式 (X) 中、 R^{133} は、2 価の有機基を表し、 R^{134} は、4 価の有機基を表す。

特定置換基は、 R^{133} 及び R^{134} の少なくとも一方に位置していてもよいし、下記式 (X-1) 又は式 (X-2) に示すようにポリベンゾオキサゾールの末端に位置していてもよい。

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

式 (X-1)

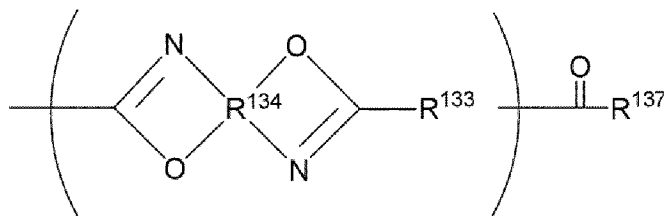
[化34]



式 (X-1) 中、 R^{135} 及び R^{136} の少なくとも一方は、特定置換基又は重合性基であり、特定置換基又は重合性基でない場合は有機基であり、他の基は式 (X) と同義である。

式 (X-2)

[化35]



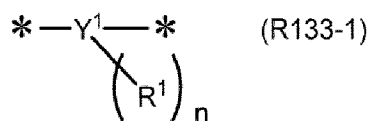
式 (X-2) 中、 R^{137} は特定置換基又は重合性基であり、他は置換基であり、他の基は式 (X) と同義である。

[0087] 特定置換基又は重合性基の好ましい態様は、それぞれ上述の通りである。

[0088] R^{133} は、2 価の有機基を表す。2 価の有機基としては、脂肪族基又は芳香族基が挙げられる。具体的には、 R^{133} は、下記式 (R^{133-1}) 又は式 (

4) 中の R^{131} と同様の基が挙げられる。

[化36]

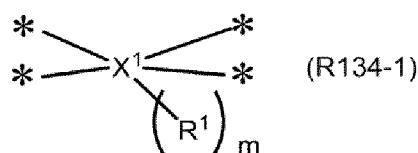


式 (R 1 3 3 - 1) 中、 Y^1 は炭素数 4 以上の有機基を表し、 R^1 はそれぞれ独立に、上述の式 (R - 1) 又は式 (R - 2) で表される構造を表し、 n は 1 以上の整数を表し、 $*$ は他の構造との結合部位を表す。

式 (R 1 3 3 - 1) 中、 Y^1 、 R^1 、及び n の好ましい態様は、上述の式 (1 - 1) において示した Y^1 、 R^1 、及び n の好ましい態様と同様である。

[0089] R^{134} は、4 価の有機基を表す。4 価の有機基としては、脂肪族基又は芳香族基が挙げられる。具体的には、 R^{134} は、下記式 (R 1 3 4 - 1) 又は式 (4) 中の R^{132} と同様の基が挙げられる。

[化37]



式 (R 1 3 4 - 1) 中、 X^1 は炭素数 4 以上の有機基を表し、 R^1 はそれぞれ独立に、上述の式 (R - 1) 又は式 (R - 2) で表される構造を表し、 m は 0 ~ 4 以上の整数を表し、 $*$ は他の構造との結合部位を表す。

式 (R 1 3 4 - 1) 中、 X^1 、 R^1 、及び m の好ましい態様は、上述の式 (1 - 1) において示した X^1 、 R^1 、及び m の好ましい態様と同様である。

[0090] 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。上限は特に限定されず、100 % であってもよい。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時に起こる閉環に基づく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。

上記オキサゾール化率は、例えば下記方法により測定される。

ポリベンゾオキサゾールの赤外吸収スペクトルを測定し、前駆体のアミド

構造に由来する吸収ピークである 1650 cm^{-1} 付近のピーク強度 Q_1 を求める。次に、 1490 cm^{-1} 付近に見られる芳香環の吸収強度で規格化する。そのポリベンゾオキサゾールを 350°C で1時間熱処理した後、再度、赤外吸収スペクトルを測定し、 1650 cm^{-1} 付近のピーク強度 Q_2 を求め、 1490 cm^{-1} 付近に見られる芳香環の吸収強度で規格化する。得られたピーク強度 Q_1 、 Q_2 の規格値を用い、下記式に基づいて、ポリベンゾオキサゾールのオキサゾール化率を求めることができる。

オキサゾール化率 (%) = (ピーク強度 Q_1 の規格値 / ピーク強度 Q_2 の規格値) $\times 100$

[0091] ポリベンゾオキサゾールは、 R^{133} 及び R^{134} の組み合わせが同じである上記式 (X) の繰返し単位を含んでいてもよく、 R^{133} 及び R^{134} の組み合わせが異なる2種以上を含む上記式 (X) の繰返し単位を含んでいてもよい。また、ポリベンゾオキサゾールは、上記式 (X) の繰返し単位のほかに、他の種類の繰返し単位も含んでいてもよい。

[0092] 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又は上記ジカルボン酸の、ジカルボン酸ジクロライド及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。

[0093] ポリベンゾオキサゾールの重量平均分子量 (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が更に好ましい。重量平均分子量を5,000以上とすることにより、硬化後の膜の耐折れ性を向上させることができる。機械特性に優れた有機膜を得るため、重量平均分子量は、20,000以上が特に好ましい。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。

ポリベンゾオキサゾールの数平均分子量 (M_n) は、7, 200~14, 000が好ましく、8, 000~12, 000がより好ましく、9, 200~11, 200が更に好ましい。

上記ポリベンゾオキサゾールの分子量の分散度は、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以上であることが更に好ましい。ポリベンゾオキサゾールの分子量の分散度の上限値は特に定めるものではないが、例えば、2.6以下が好ましく、2.5以下がより好ましく、2.4以下が更に好ましく、2.3以下が一層好ましく、2.2以下がより一層好ましい。

樹脂組成物が特定樹脂として複数種のポリベンゾオキサゾールを含む場合、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、数平均分子量、及び、分散度が上記範囲であることが好ましい。また、上記複数種のポリベンゾオキサゾールを1つの樹脂として算出した重量平均分子量、数平均分子量、及び、分散度が、それぞれ、上記範囲内であることも好ましい。

[0094] 〔特定樹脂の製造方法〕

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

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

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

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

また、特定樹脂としてポリイミドを得るために、上記方法により得られた樹脂を既知のイミド化反応法を用いて完全イミド化させる方法、又は、途中でイミド化反応を停止し、一部イミド構造を導入する方法、更には、完全イミド化したポリマーと、そのポリイミド前駆体をブレンドすることによって、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。また、その他公知のポリイミドの合成方法を適用することもできる。

特定樹脂の製造方法では、反応に際し、有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤は1種でもよいし、2種以上でもよい。

有機溶剤としては、原料に応じて適宜定めることができるが、ピリジン、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、プロピオン酸エチル、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン等が例示される。

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

塩基性化合物は、原料に応じて適宜定めることができるが、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、1, 8-ジアザビシクロ[

5. 4. 0] ウンデカー７－エン、N, N－ジメチル－４－アミノピリジン等が例示される。

[0095] ー末端封止剤ー

特定樹脂の製造方法に際し、保存安定性をより向上させるため、特定樹脂の樹脂末端に残存するカルボン酸無水物、酸無水物誘導体、或いは、アミノ基を封止することが好ましい。樹脂末端に残存するカルボン酸無水物、及び酸無水物誘導体を封止する際、末端封止剤としては、モノアルコール、フェノール、チオール、チオフェノール、モノアミン等が挙げられ、反応性、膜の安定性から、モノアルコール、フェノール類やモノアミンを用いることがより好ましい。モノアルコールの好ましい化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデシノール、ベンジルアルコール、２－フェニルエタノール、２－メトキシエタノール、２－クロロメタノール、フルフリルアルコール等の１級アルコール、イソプロパノール、２－ブタノール、シクロヘキシルアルコール、シクロペンタノール、１－メトキシ－２－プロパノール等の２級アルコール、ｔ－ブチルアルコール、アダマンタンアルコール等の３級アルコールが挙げられる。フェノール類の好ましい化合物としては、フェノール、メトキシフェノール、メチルフェノール、ナフタレン－１－オール、ナフタレン－２－オール、ヒドロキシスチレン等のフェノール類などが挙げられる。また、モノアミンの好ましい化合物としては、アニリン、２－エチルアニリン、３－エチルアニリン、４－エチルアニリン、５－アミノ－８－ヒドロキシキノリン、１－ヒドロキシ－７－アミノナフタレン、１－ヒドロキシ－６－アミノナフタレン、１－ヒドロキシ－５－アミノナフタレン、１－ヒドロキシ－４－アミノナフタレン、２－ヒドロキシ－７－アミノナフタレン、２－ヒドロキシ－６－アミノナフタレン、２－ヒドロキシ－５－アミノナフタレン、１－カルボキシ－７－アミノナフタレン、１－カルボキシ－６－アミノナフタレン、１－カルボキシ－５－アミノナフタレン、２－カルボキシ－７－アミノナフタレン、２－カルボキシ－６－アミノナフタレン、２－カルボキ

シー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。

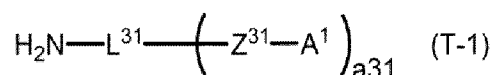
また、樹脂末端のアミノ基を封止する際、アミノ基と反応可能な官能基を有する化合物で封止することが可能である。アミノ基に対する好ましい封止剤は、カルボン酸無水物、カルボン酸クロリド、カルボン酸ブロミド、スルホン酸クロリド、無水スルホン酸、スルホン酸カルボン酸無水物などが好ましく、カルボン酸無水物、カルボン酸クロリドがより好ましい。カルボン酸無水物の好ましい化合物としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水シュウ酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水安息香酸、５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物などが挙げられる。また、カルボン酸クロリドの好ましい化合物としては、塩化アセチル、アクリル酸クロリド、プロピオニルクロリド、メタクリル酸クロリド、ピバロイルクロリド、シクロヘキサンカルボニルクロリド、２－エチルヘキサノイルクロリド、シンナモイルクロリド、１－アダマンタンカルボニルクロリド、ヘプタフルオロブチリルクロリド、ステアリン酸クロリド、ベンゾイルクロリド、などが挙げられる。

更に、樹脂の末端にｐ－アミノフェノールなどのアミノ基とヒドロキシ基を有する化合物におけるアミノ酸を反応させた上で、上記ヒドロキシ基と、４－（クロロメチル）スチレン等のヒドロキシ基と反応する化合物とを反応させてもよい。このような反応により、特定樹脂に重合性基を導入することもできる。

また、特定樹脂を重合する際の原料であるジアミンとして、重合性基を有するジアミンを用いることにより、特定樹脂に重合性基を導入することもできる。

[0096] 更に、末端がカルボン酸（又は、カルボン酸無水物）である樹脂に、下記式（T-1）で表される化合物を反応させることにより、上述の式（3-1）又は式（3-3）で表される構造を樹脂に導入することができる。

[化38]

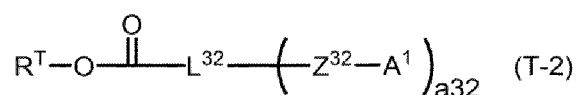


式（T-1）中、 $a31$ が1である場合、 L^{31} は単結合又は $a31+1$ 価の連結基を表し、 $a31$ が2以上である場合、 L^{31} は $a31+1$ 価の連結基を表し、 Z^{31} は単結合、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}^N-$ を表し、 R^N は水素原子又は1価の有機基を表し、 A^1 は炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有する基を表し、 $a31$ は1以上の整数を表す。

式（T-1）中、 L^{31} 、 Z^{31} 、 A^1 及び $a31$ の好ましい態様は、式（R-31）中の L^{31} 、 Z^{31} 、 A^1 及び $a31$ の好ましい態様と同様である。

[0097] また、末端がアミノ基である樹脂に、下記式（T-2）で表される化合物を反応させることにより、上述の式（3-2）で表される構造を樹脂に導入することができる。

[化39]



式（T-2）中、 R^T は水素原子又はハロゲン原子を表し、 R^N は水素原子又は1価の有機基を表し、 $a32$ が1である場合、 L^{32} は単結合又は $a32+1$ 価の連結基を表し、 $a32$ が2以上である場合、 L^{32} は $a32+1$ 価の連結基を表し、 Z^{32} は単結合、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}^N-$ を表し、 R^N は水素原子又は1価の有機基を表し、 A^1 は炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の

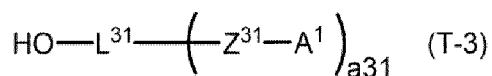
脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有する基を表し、 a_{32} は1以上の整数を表す。

[0098] 式(T-2)中、 R^1 は水素原子又は塩素原子であることが好ましい。

式(T-2)中、 L^{32} 、 Z^{32} 、 A^1 及び a_{32} の好ましい態様は、式(R-32)中の L^{32} 、 Z^{32} 、 A^1 及び a_{32} の好ましい態様と同様である。

[0099] 更に、末端がカルボン酸（又は、カルボン酸無水物）である樹脂に、下記式(T-3)で表される化合物を反応させることにより、上述の式(3-3)で表される構造を樹脂に導入することができる。

[化40]



式(T-3)中、 a_{31} が1である場合、 L^{31} は単結合又は $a_{31}+1$ 価の連結基を表し、 a_{31} が2以上である場合、 L^{31} は $a_{31}+1$ 価の連結基を表し、 Z^{31} は単結合、 $-O-$ 又は $-NR^N-$ を表し、 R^N は水素原子又は1価の有機基を表し、 A^1 は炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有する基を表し、 a_{31} は1以上の整数を表す。

式(T-3)中、 L^{31} 、 Z^{31} 、 A^1 及び a_{31} の好ましい態様は、式(R-31)中の L^{31} 、 Z^{31} 、 A^1 及び a_{31} の好ましい態様と同様である。

[0100] ー固体析出ー

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

さらに、イオン交換樹脂を用いてイオン性不純物を除去する工程を含んでもよい。

[0101] 〔具体例〕

特定樹脂の具体例としては、後述する実施例におけるポリイミドSP-1～SP-19等が挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0102] 〔含有量〕

本発明の樹脂組成物における特定樹脂の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることが更に好ましく、50質量%以上であることが一層好ましく、60質量%以上であることが最も好ましい。また、本発明の樹脂組成物における樹脂の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し、99.5質量%以下であることが好ましく、99質量%以下であることがより好ましく、98質量%以下であることが更に好ましく、97質量%以下であることが一層好ましく、95質量%以下であることがより一層好ましい。

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

[0103] 本発明の樹脂組成物は、少なくとも2種の樹脂を含むことも好ましい。

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

[0104] <他の樹脂>

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

他の樹脂としては、特定樹脂とは異なる樹脂であって、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、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドイミド前駆体、ポリアミドイミド、フェノール樹脂、ポリアミド

、エポキシ樹脂、ポリシロキサン、シロキサン構造を含む樹脂、（メタ）アクリル樹脂、（メタ）アクリルアミド樹脂、ウレタン樹脂、ブチラール樹脂、スチリル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂に該当する樹脂等が挙げられる。

他のポリイミド前駆体、他のポリイミド、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドイミド前駆体、ポリアミドイミドとしては、国際公開第2022/145355号の段落0017～0138に記載の化合物が挙げられる。上記記載は本明細書に組み込まれる。

[0105] 本発明の樹脂組成物が他の樹脂を含む場合、他の樹脂の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し、0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましく、1質量%以上であることが更に好ましく、2質量%以上であることが一層好ましく、5質量%以上であることがより一層好ましく、10質量%以上であることが更に一層好ましい。

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

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

また、本発明の樹脂組成物が他の樹脂を含む場合、特定樹脂と他の樹脂の合計含有量に対する特定樹脂の含有量は、10～90質量%であることが好ましく30～80質量%であることがより好ましく、40～70質量%であ

ることが更に好ましい。

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

[0106] <重合性化合物>

本発明の樹脂組成物は、重合性化合物を含む。

[0107] 重合性化合物の融点は、25℃以下であることが好ましい。

上記融点を25℃以下とすることにより、塗布膜が乾燥時、加熱時において流動しやすくなり、硬化物の平坦性を向上させることができる。

[0108] 特に、硬化物の誘電率を低下させる観点からは、重合性化合物として、ClogP値が3.0以上である化合物を含むことが好ましく、ClogP値が3.0以上であり、かつ、芳香環構造又は炭素数6以上の脂肪族環構造を有する化合物を含むことがより好ましい。

[0109] 本明細書において化合物のClogP値は下記の定義による。

オクタノール-水分配係数（logP値）の測定は、一般にJIS日本工業規格Z7260-107（2000）に記載のフラスコ浸とう法により実施することができる。また、オクタノール-水分配係数（logP値）は実測に代わって、計算化学的手法あるいは経験的方法により見積もることも可能である。計算方法としては、Crippen's fragmentation法（J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21（1987））、Viswanadhan's fragmentation法（J. Chem. Inf. Comput. Sci., 29, 163（1989））、Broto's fragmentation法（Eur. J. Med. Chem. - Chim. Theor., 19, 71（1984））などを用いることが知られている。本発明では、Crippen's fragmentation法（J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21（1987））を用いる。

ClogP値とは、1-オクタノールと水への分配係数Pの常用対数log

g P を計算によって求めた値である。C l o g P 値の計算に用いる方法やソフトウェアについては公知の物を用いることができるが、特に断らない限り、本発明では Day l i g h t C h e m i c a l I n f o r m a t i o n S y s t e m s 社のシステム：P C M o d e l s に組み込まれた C l o g P プログラムを用いることとする。

[0110] 上記 C l o g P 値は、4. 0 以上であることが好ましく、6. 0 以上であることがより好ましい。

また、上記 C l o g P 値の上限は、特に限定されないが、15. 0 以下であることが好ましい。

[0111] 上記芳香環構造としては、芳香族炭化水素環であっても芳香族複素環であってもよいが、芳香族炭化水素環が好ましく、ベンゼン環を含むことがより好ましい。また、硬化物の誘電率を低下させる観点からは、フルオレン環等の縮合環であることが好ましい。

炭素数 6 以上の脂肪族環構造としては、炭素数 6 ～ 30 の脂肪族環構造が好ましく、炭素数 6 ～ 20 の脂肪族環構造がより好ましい。

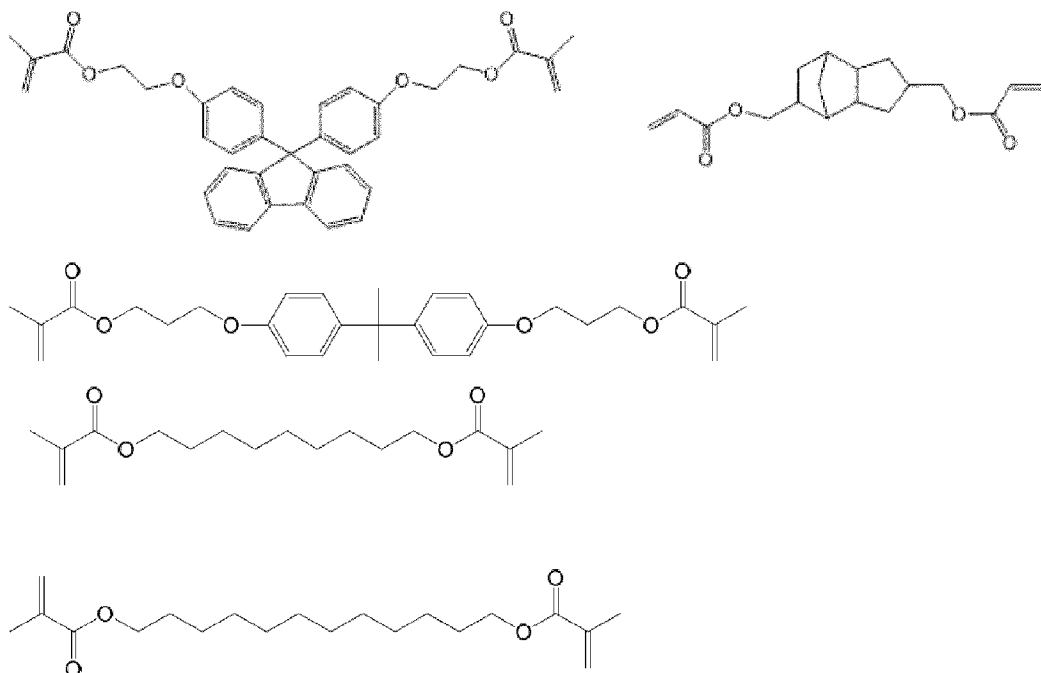
炭素数 6 以上の脂肪族環構造としては、シクロヘキサン環等の単環、ジシクロペンタン環、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン環等の複環が挙げられ、複環であることが好ましい。

[0112] C l o g P 値が 3. 0 以上である重合性化合物（特に、C l o g P 値が 3. 0 以上であり、かつ、芳香環構造又は炭素数 6 以上の脂肪族環構造を有する化合物）は、エチレン性不飽和結合を有する基を含む化合物であることが好ましく、エチレン性不飽和結合を有する基を 2 以上含む化合物であることがより好ましい。また、エチレン性不飽和結合を有する基を 2 つ含む化合物であることも好ましい。

また、C l o g P 値が 3. 0 以上である重合性化合物（特に、C l o g P 値が 3. 0 以上であり、かつ、芳香環構造又は炭素数 6 以上の脂肪族環構造を有する化合物）は、後述するラジカル架橋剤に該当する化合物であることが好ましい。

[0113] C l o g P 値が 3. 0 以上である重合性化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[化41]



[0114] 重合性化合物としては、ラジカル架橋剤、又は、他の架橋剤が挙げられる。

[0115] [ラジカル架橋剤]

本発明の樹脂組成物は、ラジカル架橋剤を含むことが好ましい。

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

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

[0116] ラジカル架橋剤は、エチレン性不飽和結合を 1 個以上有する化合物であることが好ましいが、2 個以上有する化合物であることがより好ましい。ラジ

カル架橋剤は、エチレン性不飽和結合を3個以上有していてもよい。

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

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

[0117] ラジカル架橋剤の分子量は、2,000以下が好ましく、1,500以下がより好ましく、900以下が更に好ましい。ラジカル架橋剤の分子量の下限は、100以上が好ましい。

[0118] ラジカル架橋剤の具体例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、及び不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類である。また、ヒドロキシ基やアミノ基、スルファニル基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類又はエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更に、ハロゲノ基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。具体例としては、特開2016-027357号公報の段落0113～01

22の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0119] ラジカル架橋剤は、常圧下で100℃以上の沸点を持つ化合物も好ましい。常圧下で100℃以上の沸点を持つ化合物としては、国際公開第2021/112189号公報の段落0203に記載の化合物等が挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

[0120] 上述以外の好ましいラジカル架橋剤としては、国際公開第2021/112189号公報の段落0204～0208に記載のラジカル重合性化合物等が挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

[0121] ラジカル架橋剤としては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としては KAYARAD D-330（日本化薬（株）製））、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては KAYARAD D-320（日本化薬（株）製）、A-TMMT（新中村化学工業（株）製））、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としては KAYARAD D-310（日本化薬（株）製））、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としては KAYARAD DPHA（日本化薬（株）製）、A-DPH（新中村化学工業社製））、及びこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコール残基又はプロピレングリコール残基を介して結合している構造が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。

[0122] ラジカル架橋剤の市販品としては、例えばエチレンオキシ鎖を4個有する4官能アクリレートであるSR-494、エチレンオキシ鎖を4個有する2官能メタクリレートであるSR-209、231、239（以上、サートマー社製）、ペンチレンオキシ鎖を6個有する6官能アクリレートであるDPCA-60、イソブチレンオキシ鎖を3個有する3官能アクリレートであるTPA-330（以上、日本化薬（株）製）、ウレタンオリゴマーであるUAS-10、UAB-140（以上、日本製紙社製）、NKエステルM-40G、NKエステル4G、NKエステルM-9300、NKエステルA-9300、UA-7200（以上、新中村化学工業社製）、DPHA-40H

(日本化薬(株)製)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600(以上、共栄社化学社製)、ブレンマーPME400(日油(株)製)などが挙げられる。

[0123] ラジカル架橋剤としては、特公昭48-041708号公報、特開昭51-037193号公報、特公平02-032293号公報、特公平02-016765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-049860号公報、特公昭56-017654号公報、特公昭62-039417号公報、特公昭62-039418号公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。ラジカル架橋剤として、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平01-105238号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する化合物を用いることもできる。

[0124] ラジカル架橋剤は、カルボキシ基、リン酸基等の酸基を有するラジカル架橋剤であってもよい。酸基を有するラジカル架橋剤は、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルが好ましく、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシ基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせたラジカル架橋剤がより好ましい。特に好ましくは、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシ基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせたラジカル架橋剤において、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールである化合物である。市販品としては、例えば、東亜合成(株)製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、M-510、M-520などが挙げられる。

[0125] 酸基を有するラジカル架橋剤の酸価は、0.1~300mg KOH/gが好ましく、1~100mg KOH/gがより好ましい。ラジカル架橋剤の酸価が上記範囲であれば、製造上の取扱性に優れ、現像性に優れる。また、重合性が良好である。上記酸価は、JIS K 0070:1992の記載に準拠して測定される。

[0126] 樹脂組成物は、パターンの解像性と膜の伸縮性の観点から、2官能のメタ

アクリレート又はアクリレートを用いることが好ましい。

具体的な化合物としては、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、PEG（ポリエチレングリコール）200ジアクリレート、PEG200ジメタクリレート、PEG600ジアクリレート、PEG600ジメタクリレート、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、ポリテトラエチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジメタクリレート、ビスフェノールAのEO（エチレンオキシド）付加物ジアクリレート、ビスフェノールAのEO付加物ジメタクリレート、ビスフェノールAのPO（プロピレンオキシド）付加物ジアクリレート、ビスフェノールAのPO付加物ジメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジメタクリレート、その他ウレタン結合を有する2官能アクリレート、ウレタン結合を有する2官能メタクリレートを使用することができる。これらは必要に応じ、2種以上を混合し使用することができる。

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

本発明の樹脂組成物は、パターン（硬化物）の反り抑制の観点から、ラジカル架橋剤として、単官能ラジカル架橋剤を好ましく用いることができる。単官能ラジカル架橋剤としては、n-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリ

レート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸誘導体、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等のN-ビニル化合物類、アリルグリシジルエーテル等が好ましく用いられる。単官能ラジカル架橋剤としては、露光前の揮発を抑制するため、常圧下で100℃以上の沸点を持つ化合物も好ましい。

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

[0127] ラジカル架橋剤を含有する場合、ラジカル架橋剤の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対して、0質量%超60質量%以下であることが好ましい。下限は5質量%以上がより好ましい。上限は、50質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることが更に好ましい。

[0128] ラジカル架橋剤は1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。2種以上を併用する場合にはその合計量が上記の範囲となることが好ましい。

[0129] [他の架橋剤]

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

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

上記酸又は塩基は、露光工程において、光酸発生剤又は光塩基発生剤から

発生する酸又は塩基であることが好ましい。

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

[0130] 〔重合開始剤〕

本発明の樹脂組成物は、重合開始剤を含む。重合開始剤は熱重合開始剤であっても光重合開始剤であってもよいが、特に光重合開始剤を含むことが好ましい。

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

[0131] 光ラジカル重合開始剤は、波長約240～800nm（好ましくは330～500nm）の範囲内で少なくとも約50L・mol⁻¹・cm⁻¹のモル吸光係数を有する化合物を、少なくとも1種含有していることが好ましい。化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができる。例えば、紫外可視分光光度計（Varian社製Cary-5 spectrophotometer）にて、酢酸エチル溶剤を用い、0.01g/Lの濃度で測定することが好ましい。

[0132] 光ラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を任意に使用できる。例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有する化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物、トリハロメチル基を有する化合物など）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノンなどの α -アミノケトン化合物、ヒドロキシアセトフェノンなどの α -ヒドロキシケトン化合物、アゾ系化合物、アジド化合物、

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

[0133] ケトン化合物としては、例えば、特開2015-087611号公報の段落0087に記載の化合物が例示され、この内容は本明細書に組み込まれる。市販品では、カヤキュアーDET X-S（日本化薬（株）製）も好適に用いられる。

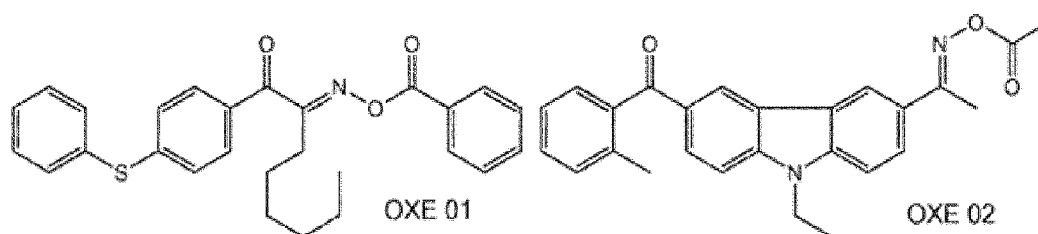
[0134] 本発明の一実施態様において、光ラジカル重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、及び、アシルホスフィン化合物を好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第4225898号に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤を用いることができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0135] α -ヒドロキシケトン系開始剤としては、Omni rad 184、Omni rad 1173、Omni rad 2959、Omni rad 127（以上、IGM Resins B. V. 社製）、IRGACURE 184（IRGACUREは登録商標）、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE-2959、IRGACURE 127（以上、BASF社製）を用いることができる。

- [0136] α -アミノケトン系開始剤としては、Omni rad 907、Omni rad 369、Omni rad 369E、Omni rad 379EG（以上、IGM Resins B. V. 社製）、IRGACURE 907、IRGACURE 369、及び、IRGACURE 379（以上、BASF社製）を用いることができる。
- [0137] アミノアセトフェノン系開始剤、アシルホスフィンオキシド系開始剤、メタロセン化合物としては、例えば、国際公開第2021/112189号の段落0161～0163に記載の化合物も好適に使用することができる。この内容は本明細書に組み込まれる。
- [0138] 光ラジカル重合開始剤として、より好ましくはオキシム化合物が挙げられる。オキシム化合物を用いることにより、露光ラチチュードをより効果的に向上させることが可能になる。オキシム化合物は、露光ラチチュード（露光マージン）が広く、かつ、光硬化促進剤としても働くため、特に好ましい。
- [0139] オキシム化合物の具体例としては、特開2001-233842号公報に記載の化合物、特開2000-080068号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物、J. C. S. Perkin II（1979年、pp. 1653-1660）に記載の化合物、J. C. S. Perkin II（1979年、pp. 156-162）に記載の化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology（1995年、pp. 202-232）に記載の化合物、特開2000-066385号公報に記載の化合物、特表2004-534797号公報に記載の化合物、特開2017-019766号公報に記載の化合物、特許第6065596号公報に記載の化合物、国際公開第2015/152153号に記載の化合物、国際公開第2017/051680号に記載の化合物、特開2017-198865号公報に記載の化合物、国際公開第2017/164127号の段落番号0025～0038に記載の化合物、国際公開第2013/167515号に記載の化合物などが挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

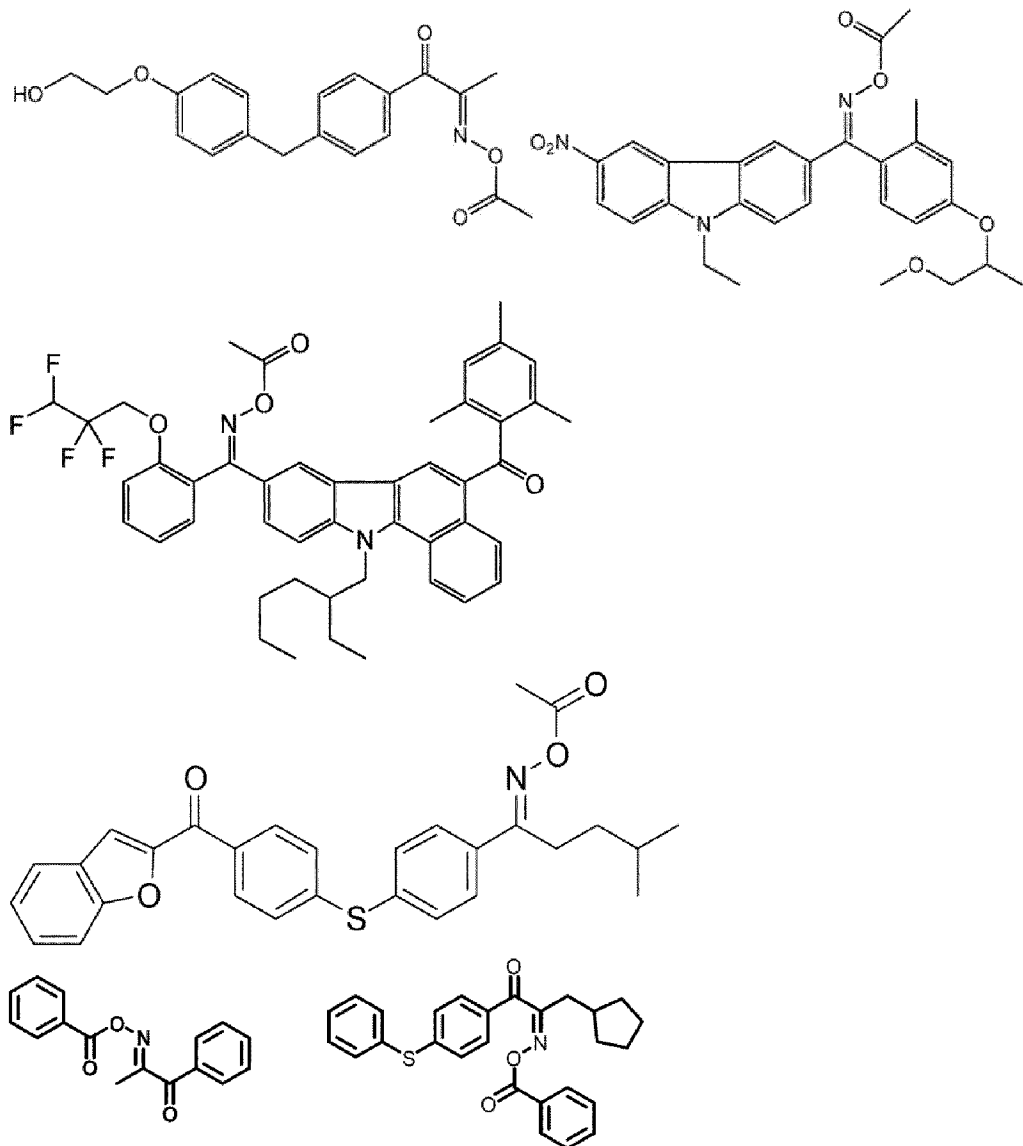
[0140] 好ましいオキシム化合物としては、例えば、下記の構造の化合物や、3-（ベンゾイルオキシ（イミノ））ブタン-2-オン、3-（アセトキシ（イミノ））ブタン-2-オン、3-（プロピオニルオキシ（イミノ））ブタン-2-オン、2-（アセトキシ（イミノ））ペンタン-3-オン、2-（アセトキシ（イミノ））-1-フェニルプロパン-1-オン、2-（ベンゾイルオキシ（イミノ））-1-フェニルプロパン-1-オン、3-（（4-トルエンスルホニルオキシ）イミノ）ブタン-2-オン、及び2-（エトキシカルボニルオキシ（イミノ））-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。樹脂組成物においては、特に光ラジカル重合開始剤としてオキシム化合物を用いることが好ましい。光ラジカル重合開始剤としてのオキシム化合物は、分子内に $>C=N-O-C(=O)-$ の連結基を有する。

[0141] [化42]



[0142] オキシム化合物の市販品としては、IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04（以上、BASF社製）、アデカオプトマーN-1919（（株）ADEKA製、特開2012-014052号公報に記載の光ラジカル重合開始剤2）、TR-PBG-304、TR-PBG-305（常州強力電子新材料有限公司製）、アデカアークルズNCI-730、NCI-831及びアデカアークルズNCI-930（（株）ADEKA製）、DFI-091（ダイソーケミックス（株）製）、SpeedCure PDO（SARTOMER ARKEMA製）が挙げられる。また、下記の構造のオキシム化合物を用いることもできる。

[化43]



[0143] 光ラジカル重合開始剤としては、例えば、国際公開第2021/112189号の段落0169～0171に記載のフルオレン環を有するオキシム化合物、カルバゾール環の少なくとも1つのベンゼン環がナフタレン環となった骨格を有するオキシム化合物、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることもできる。

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

まれる。

[0144] その他、光重合開始剤としては、特開 2 0 2 3 - 0 5 8 5 8 5 号公報の段落 0 1 1 3 ~ 0 1 1 7 に記載の化合物を用いることもできる。この記載は本願明細書に組み込まれる。

[0145] 樹脂組成物が光重合開始剤を含む場合、その含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し 0. 1 ~ 3 0 質量%が好ましく、0. 1 ~ 2 0 質量%がより好ましく、0. 5 ~ 1 5 質量%が更に好ましく、1. 0 ~ 1 0 質量%が更に好ましい。光重合開始剤は 1 種のみ含有していてもよいし、2 種以上含有していてもよい。光重合開始剤を 2 種以上含有する場合は、合計量が上記範囲であることが好ましい。

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

[0146] [増感剤]

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

使用可能な増感剤として、ベンゾフェノン系、ミヒラーズケトン系、クマリン系、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、トリフェニルメタン系、アントラキノ系、アントラセン系、アントラピリドン系、ベンジリデン系、オキソノール系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサンテン系、フラシヤニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系等の化合物を使用することができる。

増感剤としては、例えば、ミヒラーズケトン、4, 4' - ビス (ジエチル

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

また、他の増感色素を用いてもよい。

増感色素の詳細については、特開2016-027357号公報の段落0

161～0163の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0147] 樹脂組成物が増感剤を含む場合、増感剤の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し、0.01～20質量%が好ましく、0.1～15質量%がより好ましく、0.5～10質量%が更に好ましい。増感剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0148] [連鎖移動剤]

本発明の樹脂組成物は、連鎖移動剤を含有してもよい。連鎖移動剤は、例えば高分子辞典第三版（高分子学会編、2005年）683～684頁に定義されている。連鎖移動剤としては、例えば、分子内に—S—S—、—SO₂—S—、—N—O—、SH、PH、SiH、及びGeHを有する化合物群、RAFT（Reversible Addition Fragmentation chain Transfer）重合に用いられるチオカルボニルチオ基を有するジチオベンゾアート、トリチオカルボナート、ジチオカルバマート、キサントート化合物等が用いられる。これらは、低活性のラジカルに水素を供与して、ラジカルを生成するか、若しくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。特に、チオール化合物を好ましく用いることができる。

[0149] また、連鎖移動剤は、国際公開第2015/199219号の段落0152～0153に記載の化合物を用いることもでき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0150] 樹脂組成物が連鎖移動剤を有する場合、連鎖移動剤の含有量は、樹脂組成物の全固形分100質量部に対し、0.01～20質量部が好ましく、0.1～10質量部がより好ましく、0.5～5質量部が更に好ましい。連鎖移動剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。連鎖移動剤が2種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0151] また、重合開始剤は、光酸発生剤であることが好ましい。光酸発生剤としては、ラジカルを発生する光酸発生剤であることが好ましい。

具体的には、光を吸収して分解してラジカルを発生し、溶剤又は酸発生剤自身等から水素を引き抜いて酸を発生する化合物であることが好ましい。

[0152] 光酸発生剤としては、例えば、キノンジアジド化合物、オキシムスルホネート化合物、有機ハロゲン化合物、有機ホウ酸塩化合物、ジスルホン化合物、オニウム塩等が挙げられ、オニウム塩が好ましい。

オニウム塩としては、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩などが挙げられる。

[0153] また、オニウム塩はオニウム構造を有するカチオンとアニオンとの塩であり、上記カチオンとアニオンとは、共有結合を介して結合していてもよいし、共有結合を介して結合していなくてもよい。

すなわち、オニウム塩は、同一の分子構造内に、カチオン部と、アニオン部と、を有する分子内塩であってもよいし、それぞれ別分子であるカチオン分子と、アニオン分子と、がイオン結合した分子間塩であってもよいが、分子間塩であることが好ましい。また、本発明の組成物において、上記カチオン部又はカチオン分子と、上記アニオン部又はアニオン分子と、はイオン結合により結合されていてもよいし、解離していてもよい。

[0154] [スルホニウム塩]

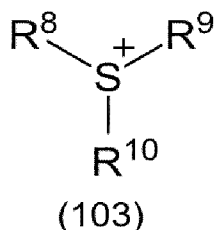
本発明において、スルホニウム塩とは、スルホニウムカチオンと、アニオンとの塩を意味する。

[0155] ースルホニウムカチオンー

スルホニウムカチオンとしては、第三級スルホニウムカチオンが好ましく、トリアリールスルホニウムカチオンがより好ましい。

また、スルホニウムカチオンとしては、下記式(103)で表されるカチオンが好ましい。

[化44]



[0156] 式(103)中、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ はそれぞれ独立に炭化水素基を表す。

$R^8 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基であることが好ましく、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基であることがより好ましく、炭素数6～12のアリール基であることが更に好ましく、フェニル基であることが更に好ましい。

$R^8 \sim R^{10}$ は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基等が挙げられる。これらの中でも、置換基として、アルキル基、又は、アルコキシ基を有することが好ましく、分岐アルキル基又はアルコキシ基を有することがより好ましく、炭素数3～10の分岐アルキル基、又は、炭素数1～10のアルコキシ基を有することが更に好ましい。

$R^8 \sim R^{10}$ は同一の基であっても、異なる基であってもよいが、合成適性上の観点からは、同一の基であることが好ましい。

[0157] アニオン

アニオンについては特に限定されず、発生する酸を考慮して選択すればよいが、 $B(C_6F_5)_4^-$ 、 BF_4^- 等のホウ素系アニオン、 $(Rf)_nPF_{6-n}^-$ 、 $PF_3(C_2F_5)_3^-$ 、 PF_6^- 等のリン系アニオン、 SbF_6^- 等のアンチモン系アニオン、その他カルボン酸アニオン、スルホン酸アニオン等が挙げられる。

[0158] ヨードニウム塩

本発明において、ヨードニウム塩とは、ヨードニウムカチオンと、アニオンとの塩を意味する。アニオンとしては、上述のスルホニウム塩におけるアニオンと同様のものが例示され、好ましい態様も同様である。

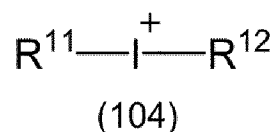
[0159] ヨードニウムカチオン

ヨードニウムカチオンとしては、ジアリールヨードニウムカチオンが好ましい。

また、ヨードニウムカチオンとしては、下記式(104)で表されるカチ

オンが好ましい。

[化45]



[0160] 式(104)中、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立に炭化水素基を表す。

R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基であることが好ましく、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基であることがより好ましく、炭素数6～12のアリール基であることが更に好ましく、フェニル基であることが更に好ましい。

R^{11} 及び R^{12} は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコシカルボニル基、アリールオシカルボニル基、アシルオキシ基等が挙げられる。これらの中でも、置換基として、アルキル基、又はアルコキシ基を有することが好ましく、分岐アルキル基又はアルコキシ基を有することがより好ましく、炭素数3～10の分岐アルキル基、又は、炭素数1～10のアルコキシ基を有することが更に好ましい。

R^{11} 及び R^{12} は同一の基であっても、異なる基であってもよいが、合成適性上の観点からは、同一の基であることが好ましい。

[0161] [ホスホニウム塩]

本発明において、ホスホニウム塩とは、ホスホニウムカチオンと、アニオンとの塩を意味する。アニオンとしては、上述のスルホニウム塩におけるアニオンと同様のものが例示され、好ましい態様も同様である。

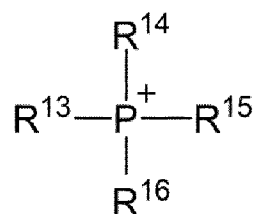
[0162] ーホスホニウムカチオンー

ホスホニウムカチオンとしては、第四級ホスホニウムカチオンが好ましく、テトラアルキルホスホニウムカチオン、トリアリールモノアルキルホスホニウムカチオン等が挙げられる。

また、ホスホニウムカチオンとしては、下記式(105)で表されるカチ

オンが好ましい。

[化46]



(105)

[0163] 式(105)中、 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{16}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭化水素基を表す。

$\text{R}^{13} \sim \text{R}^{16}$ はそれぞれ独立に、アルキル基又はアリール基であることが好ましく、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基であることがより好ましく、炭素数6～12のアリール基であることが更に好ましく、フェニル基であることが更に好ましい。

$\text{R}^{13} \sim \text{R}^{16}$ は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基等が挙げられる。これらの中でも、置換基として、アルキル基、又はアルコキシ基を有することが好ましく、分岐アルキル基又はアルコキシ基を有することがより好ましく、炭素数3～10の分岐アルキル基、又は、炭素数1～10のアルコキシ基を有することが更に好ましい。

$\text{R}^{13} \sim \text{R}^{16}$ は同一の基であっても、異なる基であってもよいが、合成適性上の観点からは、同一の基であることが好ましい。

[0164] 光酸発生剤の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し、0.1～20質量%が好ましく、0.5～18質量%がより好ましく、0.5～10質量%が更に好ましく、0.5～3質量%が更により好ましく、0.5～1.2質量%がより一層好ましい。

光酸発生剤は、1種単独で使用されても、複数種の組み合わせで使用され

てもよい。複数種の組み合わせの場合には、それらの合計量が上記範囲にあることが好ましい。

また、所望の光源に対して、感光性を付与する為、増感剤と併用することも好ましい。

[0165] また、本発明の樹脂組成物が、重合開始剤として、2種以上の重合開始剤を含むことも本発明の好ましい態様の一つである。

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

[0166] 光重合開始剤及び後述の熱重合開始剤を含むことにより、露光によるパターン形成が可能となり、かつ、後述の加熱工程による硬化時にラジカル重合も進行しやすくなり、耐薬品性等の性能が向上する場合がある。

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

[0167] 光ラジカル重合開始剤及び光酸発生剤を含むことにより解像性等の性能が向上する場合がある。

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

[0168] [熱重合開始剤]

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

[0169] 熱ラジカル重合開始剤として、具体的には、特開2008-063554

号公報の段落0074～0118に記載されている化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。例えば、過酸化ベンゾイル、アゾ開始剤、例えば、VP-110（富士フイルム和光（株）製）、VAm-110（富士フイルム和光（株）製）などが好ましく用いられる。

[0170] 熱重合開始剤を含む場合、その含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し0.1～30質量%であることが好ましく、0.1～20質量%であることがより好ましく、0.5～15質量%であることが更に好ましい。熱重合開始剤は1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。熱重合開始剤を2種以上含有する場合は、合計量が上記範囲であることが好ましい。

[0171] <溶剤>

本発明の樹脂組成物は、溶剤を含むことが好ましい。

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

[0172] エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-nブチル、酢酸イソブチル、酢酸ヘキシル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -バレロラクトン、アルキルオキシ酢酸アルキル（例えば、アルキルオキシ酢酸メチル、アルキルオキシ酢酸エチル、アルキルオキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、3-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、3-アルキルオキシプロピオン酸メチル、3-アルキルオキシプロピオン酸エチル等（例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等））、2-アルキルオキシプロピオン

酸アルキルエステル類（例えば、2-アルキルオキシプロピオン酸メチル、2-アルキルオキシプロピオン酸エチル、2-アルキルオキシプロピオン酸プロピル等（例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル））、2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸メチル及び2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸エチル（例えば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル、ヘキサン酸エチル、ヘプタン酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル等が好適なものとして挙げられる。

[0173] エーテル類として、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等が好適なものとして挙げられる。

[0174] ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シク

ロペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、3-メチルシクロヘキサノン、レボグルコセノン、ジヒドロレボグルコセノン等が好適なものとして挙げられる。

[0175] 環状炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族炭化水素類、リモネン等の環式テルペン類が好適なものとして挙げられる。

[0176] スルホキシド類として、例えば、ジメチルスルホキシドが好適なものとして挙げられる。

[0177] アミド類として、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルイソブチルアミド、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド、3-ブトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド、N-ホルミルモルホリン、N-アセチルモルホリン等が好適なものとして挙げられる。

[0178] ウレア類として、N, N, N', N'-テトラメチルウレア、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が好適なものとして挙げられる。

[0179] アルコール類として、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、メチルフェニルカルビノール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール、および、ダイアセトンアルコール等が挙げられる。

[0180] 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。

[0181] 本発明では、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド、トルエン、ジメチルスルホキシド、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、N-メチル-2-ピロリドン、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、レボグルコセノン、ジヒドロレボグルコセノンから選択される1種の溶剤、又は、2種以上で構成される混合溶剤が好ましい。ジメチルスルホキシドと γ -ブチロラクトンとの併用、ジメチルスルホキシドと γ -バレロラクトンとの併用、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミドと γ -ブチロラクトンとの併用、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミドと γ -ブチロラクトンとの併用、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミドと γ -ブチロラクトンとジメチルスルホキシドとの併用、又は、N-メチル-2-ピロリドンと乳酸エチルとの併用が特に好ましい。これらの併用された溶剤に、更にトルエンを溶剤の全質量に対して1～10質量%程度添加する態様も、本発明の好ましい態様の1つである。

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

また、ジメチルスルホキシドと γ -バレロラクトンとを併用する場合、溶剤の全質量に対して、60～90質量%の γ -バレロラクトンと10～40

質量%のジメチルスルホキシドとを含むことが好ましく、70～90質量%の γ -バレロラクトンと10～30質量%のジメチルスルホキシドとを含むことがより好ましく、75～85質量%の γ -バレロラクトンと15～25質量%のジメチルスルホキシドとを含むことが更に好ましい。

[0182] 溶剤の含有量は、塗布性の観点から、本発明の樹脂組成物の全固形分濃度が5～80質量%になる量とすることが好ましく、5～75質量%となる量にすることがより好ましく、10～70質量%となる量にすることが更に好ましく、20～70質量%となるようにすることが一層好ましい。溶剤含有量は、塗膜の所望の厚さと塗布方法に応じて調節すればよい。溶剤を2種以上含有する場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0183] <金属接着性改良剤>

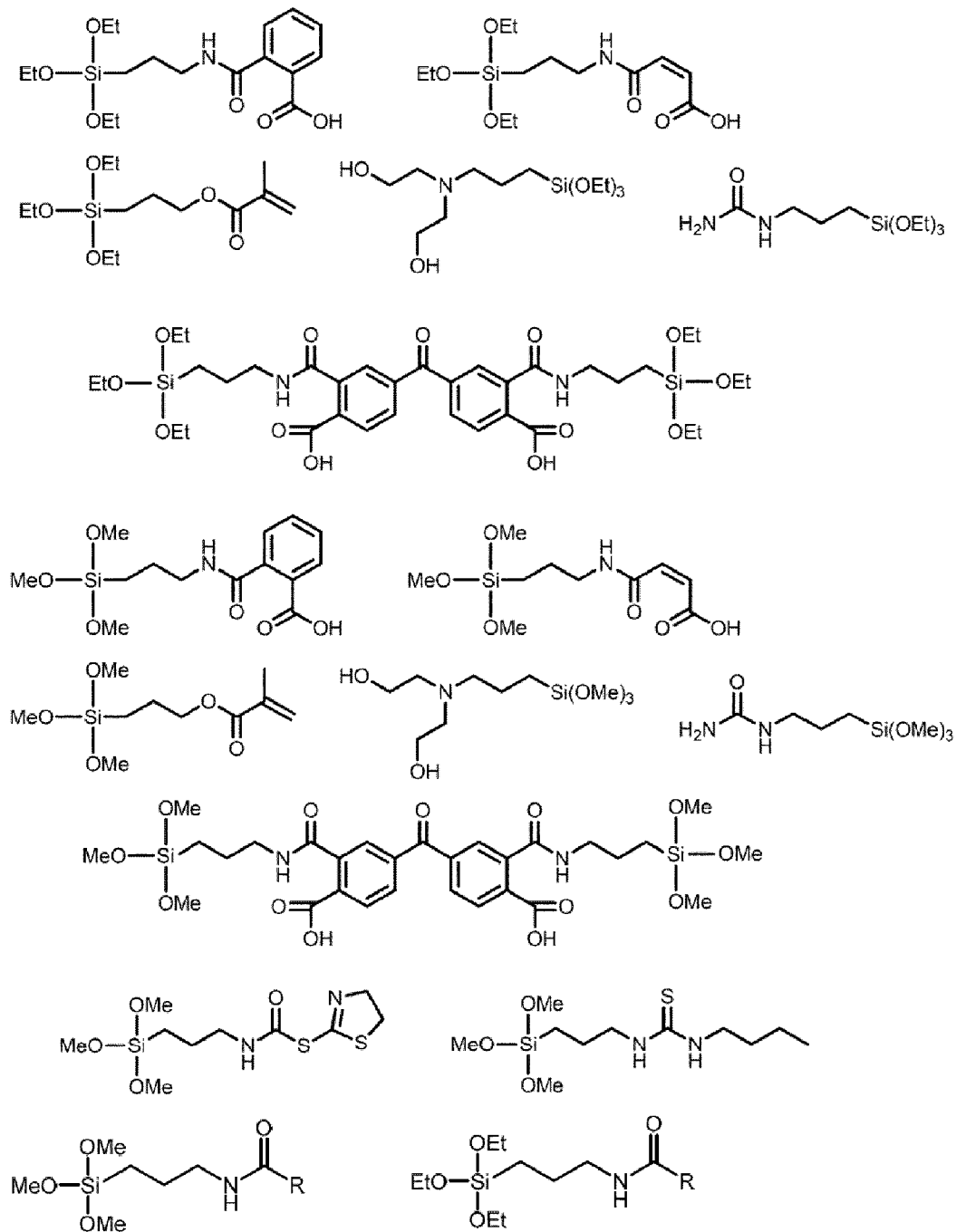
本発明の樹脂組成物は、電極や配線などに用いられる金属材料との接着性を向上させる観点から、金属接着性改良剤を含むことが好ましい。金属接着性改良剤としては、アルコキシシリル基を有するシランカップリング剤、アルミニウム系接着助剤、チタン系接着助剤、スルホンアミド構造を有する化合物及びチオウレア構造を有する化合物、リン酸誘導体化合物、 β ケトエステル化合物、アミノ化合物等が挙げられる。

[0184] [シランカップリング剤]

シランカップリング剤としては、例えば、国際公開第2021/112189号の段落0316に記載の化合物、特開2018-173573の段落0067～0078に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、特開2011-128358号公報の段落0050～0058に記載のように異なる2種以上のシランカップリング剤を用いることも好ましい。シランカップリング剤は、下記化合物を用いることも好ましい。以下の式中、Meはメチル基を、Etはエチル基を表す。また、下記Rはブロックイソシアネート基におけるブロック化剤由来の構造が挙げられる。ブロック化剤としては、脱離温度に応じて選択すればよいが、アルコール化合物、フェノール化合物、ピラゾール化合物、トリアゾール化合物、ラク

タム化合物、活性メチレン化合物等が挙げられる。例えば、脱離温度を 160～180℃としたい観点からは、カプロラクタムなどが好ましい。このような化合物の市販品としては、X-12-1293（信越化学工業（株）製）などが挙げられる。

[0185] [化47]



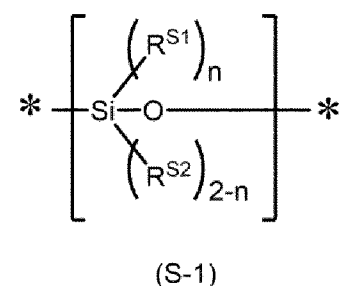
[0186] 他のシランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン

、ビニルトリエトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1，3-ジメチルブチリデン）プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、トリス-（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、3-ウレイドプロピルトリアルコキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物が挙げられる。これらは1種単独または2種以上を組み合わせる使用することができる。

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

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

[化48]



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

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

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

n は 0~2 の整数を表し、1 であることが好ましい。

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

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

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

[0187] [アルミニウム系接着助剤]

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

る。

[0188] その他の金属接着性改良剤としては、特開 2014-186186 号公報の段落 0046～0049 に記載の化合物、特開 2013-072935 号公報の段落 0032～0043 に記載のスルフィド系化合物を用いることもでき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0189] 金属接着性改良剤の含有量は特定樹脂 100 質量部に対して、0.01～30 質量部が好ましく、0.1～10 質量部がより好ましく、0.5～5 質量部が更に好ましい。上記下限値以上とすることでパターンと金属層との接着性が良好となり、上記上限値以下とすることでパターンの耐熱性、機械特性が良好となる。金属接着性改良剤は 1 種のみでもよいし、2 種以上であってもよい。2 種以上用いる場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0190] <マイグレーション抑制剤>

本発明の樹脂組成物は、マイグレーション抑制剤を更に含むことが好ましい。マイグレーション抑制剤を含むことにより、例えば、樹脂組成物を金属層（又は金属配線）に適用して膜を形成した際に、金属層（又は金属配線）由来の金属イオンが膜内へ移動することを効果的に抑制することができる。

[0191] マイグレーション抑制剤としては、特に制限はないが、複素環（ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、イソチアゾール環、テトラゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、2H-ピラン環及び6H-ピラン環、トリアジン環）を有する化合物、チオ尿素類及びスルファニル基を有する化合物、ヒンダードフェノール系化合物、サリチル酸誘導体系化合物、ヒドラジド誘導体系化合物が挙げられる。特に、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール等のトリアゾール系化合物、1H-テトラゾール、5-フェニルテトラゾール、5-アミノ-1H-テトラゾール等のテト

ラゾール系化合物が好ましく使用できる。

[0192] これらの中でも、本発明の樹脂組成物はアゾール化合物を含むことが好ましい。

アゾール化合物とは、アゾール構造を含む化合物であり、アゾール構造とは、環員として窒素原子を含む5員環構造をいい、環員として2以上の窒素原子を含む5員環構造であることが好ましい。具体的には、アゾール構造は、イミダゾール構造、トリアゾール構造、テトラゾール構造等が挙げられる。これらの構造は、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾールなどのように、他の環構造と縮合等により多環を形成していてもよい。

また、アゾール構造を有する化合物としては、アゾール構造に下記式（R-1）又は下記式（R-2）で表される基が直接結合した化合物も好ましい。

[化49]



式（R-1）中、R¹は1価の有機基を表し、*はアゾール構造との結合部位を表す。

式（R-2）中、R²は水素原子又は1価の有機基を表し、R³は1価の有機基を表し、*はアゾール構造との結合部位を表す。

式（R-1）中、R¹は炭化水素基、又は、炭化水素基と、-O-、-C(=O)-、-S-、-S(=O)₂-及び-NR^N-からなる群より選ばれた少なくとも1種の基との結合により表される基であることが好ましい。R^Nは上述の通りである。

上記炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又はこれらの組み合わせにより表される基が好ましい。

また、R¹の総炭素数は1～30が好ましく、2～25が好ましく、3～20がより好ましい。

R¹における、式（R-1）中のカルボニル基との結合部位は、炭化水素基

又は $-NR^N-$ が好ましい。

式 (R-1) 中、*はアゾール構造との結合部位を表し、アゾール構造の環員である炭素原子との結合部位であることが好ましい。

式 (R-2) 中、 R^2 は水素原子であることが好ましい。

R^2 が1価の有機基である場合、 R^2 は、炭化水素基、又は、炭化水素基と、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 及び $-NR^N-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の基との結合により表される基であることが好ましい。 R^N は上述の通りである。

上記炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又はこれらの組み合わせにより表される基が好ましい。

また、 R^2 が1価の有機基である場合の総炭素数は1~30が好ましく、2~25が好ましく、3~20がより好ましい。

R^2 が1価の有機基である場合、 R^2 における式 (R-2) 中の窒素原子との結合部位は、炭化水素基又は $-C(=O)-$ が好ましい。

式 (R-2) 中、 R^3 は炭化水素基、又は、炭化水素基と、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 及び $-NR^N-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の基との結合により表される基であることが好ましい。 R^N は水素原子又は炭化水素基を表し、水素原子が好ましい。

上記炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又はこれらの組み合わせにより表される基が好ましい。

また、 R^3 が1価の有機基である場合の総炭素数は1~30が好ましく、2~25が好ましく、3~20がより好ましい。

R^3 における、式 (R-2) 中の窒素原子との結合部位は、炭化水素基又は $-C(=O)-$ が好ましい。

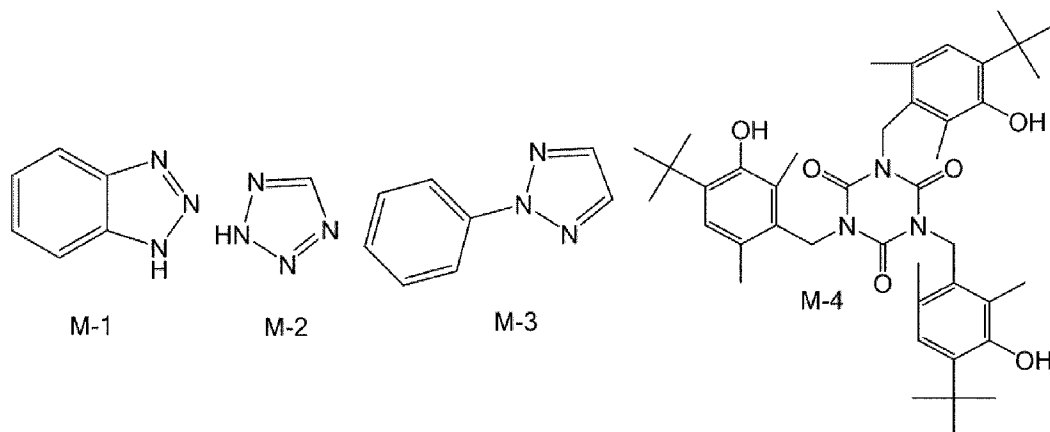
式 (R-2) 中、*はアゾール構造との結合部位を表し、アゾール構造の環員である炭素原子との結合部位であることが好ましい。

[0193] マイグレーション抑制剤としては、ハロゲンイオンなどの陰イオンを捕捉するイオントラップ剤を使用することもできる。

[0194] その他のマイグレーション抑制剤としては、特開 2013-015701 号公報の段落 0094 に記載の防錆剤、特開 2009-283711 号公報の段落 0073～0076 に記載の化合物、特開 2011-059656 号公報の段落 0052 に記載の化合物、特開 2012-194520 号公報の段落 0114、0116 及び 0118 に記載の化合物、国際公開第 2015/199219 号の段落 0166 に記載の化合物などを使用することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0195] マイグレーション抑制剤の具体例としては、下記化合物を挙げることができる。

[0196] [化50]



[0197] 本発明の樹脂組成物がマイグレーション抑制剤を有する場合、マイグレーション抑制剤の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対して、0.01～5.0質量%であることが好ましく、0.05～2.0質量%であることがより好ましく、0.1～1.0質量%であることが更に好ましい。

[0198] マイグレーション抑制剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。マイグレーション抑制剤が2種以上の場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0199] <光吸収剤>

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

光吸収剤としては、国際公開第 2022/202647 号の段落 0159

～0183に記載の化合物、特開2019-206689号公報の段落0088～0108に記載の化合物等が挙げられる。これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0200] 特に、本発明の樹脂組成物は、基材との密着性を向上させる観点から、上述のアゾール化合物、及び、上述のシランカップリング剤を更に含むことが好ましい。これらの化合物を含有することにより、特に硬化物が高温高湿条件に晒された後であっても、基材との密着性が維持されやすい。

[0201] <重合禁止剤>

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

[0202] 重合禁止剤の具体的な化合物としては、国際公開第2021/112189の段落0310に記載の化合物、p-ヒドロキノン、o-ヒドロキノン、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシルフリーラジカル、フェノキサジン、1,4,4-トリメチル-2,3-ジアザビシクロ[3.2.2]ノナ-2-エン-N,N-ジオキシド等が挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

[0203] 本発明の樹脂組成物が重合禁止剤を有する場合、重合禁止剤の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対して、0.01～20質量%であることが好ましく、0.02～15質量%であることがより好ましく、0.05～10質量%であることが更に好ましい。

[0204] 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。

[0205] <その他の添加剤>

本発明の樹脂組成物は、本発明の効果が得られる範囲で、必要に応じて、各種の添加物、例えば、界面活性剤、高級脂肪酸誘導体、熱重合開始剤、無機粒子、紫外線吸収剤、有機チタン化合物、酸化防止剤、光酸発生剤、塩基

発生剤、凝集防止剤、フェノール系化合物、他の高分子化合物、可塑剤及びその他の助剤類（例えば、消泡剤、難燃剤など）等を含んでいてもよい。これらの成分を適宜含有させることにより、膜物性などの性質を調整することができる。これらの成分は、例えば、特開2012-003225号公報の段落番号0183以降（対応する米国特許出願公開第2013/0034812号明細書の段落番号0237）の記載、特開2008-250074号公報の段落番号0101～0104、0107～0109等の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。これらの添加剤を配合する場合、その合計含有量は本発明の樹脂組成物の固形分の3質量%以下とすることが好ましい。

[0206] 〔無機粒子〕

無機粒子として、具体的には、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、シリカ、カオリン、タルク、二酸化チタン、アルミナ、硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、ゼオライト、硫化モリブデン、ガラス等が挙げられる。

[0207] 無機粒子の平均粒子径は、0.01～2.0 μm が好ましく、0.02～1.5 μm がより好ましく、0.03～1.0 μm がさらに好ましく、0.04～0.5 μm が特に好ましい。

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

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

[0208] 〔有機チタン化合物〕

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

[0209] 使用可能な有機チタン化合物としては、チタン原子に有機基が共有結合又はイオン結合を介して結合しているものが挙げられる。

有機チタン化合物の具体例を、以下のⅠ)～ⅤⅠⅠ)に示す：

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

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

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

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

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

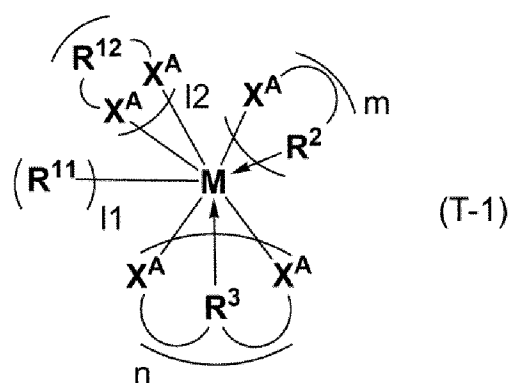
V I) チタニウムテトラアセチルアセトネート化合物：例えば、チタニウムテトラアセチルアセトネート等である。

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

[0210] なかでも、有機チタン化合物としては、より良好な耐薬品性の観点から、上記 I) チタンキレート化合物、 I I) テトラアルコキシチタン化合物、及び I I I) チタノセン化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることが好ましい。特に、チタニウムジイソプロポキシジビス（エチルアセトアセテート）、チタニウムテトラ（*n*-ブトキシド）、及びビス（ $\eta^5-2,4$ -シクロペンタジエン-1-イル）ビス（2,6-ジフルオロ-3-（1*H*-ピロール-1-イル）フェニル）チタニウムが好ましい。

[0211] また、有機チタン化合物として、又は、有機チタン化合物に代えて、下記式（T-1）で表される化合物を含むことも好ましい。

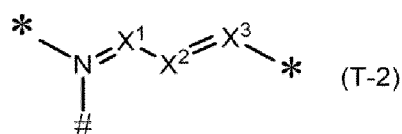
[化51]



式（T-1）中、Mは、チタン、ジルコニウム又はハフニウムであり、 l_1 は、0～2の整数であり、 l_2 は0又は1であり、 $l_1 + l_2 \times 2$ は0～2の整数であり、 m は0～4の整数、 n は0～2の整数であり、 $l_1 + l_2 + m + n \times 2 = 4$ であり、 R^{11} は各々独立に置換もしくは無置換のシクロペンタジエニル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、又は、置換もしくは無置換のフェノキシ基であり、 R^{12} は置換若しくは無置換の炭化水素基であり、 R^2 は各々独立に、下記式（T-2）で表される構造を含む基であり、 R

³は各々独立に、下記式（T-2）で表される構造を含む基であり、X^Aはそれぞれ独立に、酸素原子又は硫黄原子である。

[化52]



式（T-2）中、X¹～X³はそれぞれ独立に、-C（-*）=又は-N=を表し、*はそれぞれ他の構造との結合部位を表し、#は金属原子との結合部位を表す。

[0212] 式（T-1）中、組成物の保存安定性の観点からは、Mはチタンであることが好ましい。

式（T-1）中、l₁及びl₂が0である態様も、本発明の好ましい態様の一つである。

式（T-1）中、mは2又は4であることが好ましく、2であることがより好ましい。

式（T-1）中、nは1又は2であることが好ましく、1であることがより好ましい。

ここで、式（T-1）中、l₁及びl₂が0であり、mが0、2又は4であることも好ましい。

[0213] 式（T-1）中、特定金属錯体の安定性の観点からは、R¹¹は置換又は無置換のシクロペンタジエニル配位子が好ましい。

また、R¹¹におけるシクロペンタジエニル基、アルコキシ基及びフェノキシ基は置換されていてもよいが、無置換である態様も本発明の好ましい態様の一つである。

[0214] 式（T-1）中、R¹²は炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましく、炭素数2～10の炭化水素基であることがより好ましい。

R¹²における炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基のいずれであってもよいが、芳香族炭化水素基が好ましい。

脂肪族炭化水素基としては、飽和脂肪族炭化水素基であっても不飽和脂肪族炭化水素基であってもよいが、飽和脂肪族炭化水素基が好ましい。

芳香族炭化水素基としては、炭素数6～20の芳香族炭化水素基が好ましく、炭素数6～10の芳香族炭化水素基がより好ましく、フェニレン基が更に好ましい。

R^{12} における置換基としては、1価の置換基が好ましく、ハロゲン原子等が挙げられる。また、 R^{12} が芳香族炭化水素基である場合、置換基としてアルキル基を有してもよい。

これらの中でも、式(T-1)中、 R^{12} は無置換のフェニレン基であることが好ましい。また、 R^{12} におけるフェニレン基は1, 2-フェニレン基であることが好ましい。

[0215] 式(T-1)中、 m が2以上であり、 R^2 が2以上含まれる場合、その2以上の R^2 の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

式(T-1)中、 n が2以上であり、 R^3 が2以上含まれる場合、その2以上の R^3 の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0216] 式(T-2)中、 $X^1 \sim X^3$ はそれぞれ独立に、 $-C(-*)=$ 又は $-N=$ を表し、少なくとも1つが $-C(-*)=$ を表すことが好ましく、少なくとも2つが $-C(-*)=$ を表すことがより好ましい。

[0217] 式(T-1)で表される化合物の具体例としては、実施例における1-5～1-8に該当する化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0218] 有機チタン化合物を含む場合、その含有量は、特定樹脂100質量部に対し、0.05～10質量部であることが好ましく、0.1～5質量部であることがより好ましい。含有量が0.05質量部以上である場合、得られる硬化パターンの耐熱性及び耐薬品性がより良好となり、10質量部以下である場合、組成物の保存安定性により優れる。

[0219] 有機チタン化合物を含む場合、その含有量は、特定樹脂100質量部に対し、0.05～10質量部であることが好ましく、0.1～2質量部である

ことがより好ましい。含有量が0.05質量部以上である場合、得られる硬化パターンの耐熱性及び耐薬品性がより良好となり、10質量部以下である場合、組成物の保存安定性により優れる。

他の添加剤としては、国際公開第2022/145355号の段落0249～0282、0316～0358に記載の化合物が挙げられる。上記記載は本明細書に組み込まれる。

[0220] <樹脂組成物の特性>

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

[0221] <樹脂組成物の含有物質についての制限>

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

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

[0222] 本発明の樹脂組成物の金属含有量は、絶縁性の観点から、5質量ppm (parts per million) 未満が好ましく、1質量ppm未満がより好ましく、0.5質量ppm未満が更に好ましい。金属としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、銅、クロム、ニッケルなどが挙げられるが、有機化合物と金属との錯体として含まれる金属は除く。金属を複数含む場合は、これらの金属の合計が上記範囲であることが好

ましい。

[0223] また、本発明の樹脂組成物に意図せずに含まれる金属不純物を低減する方法としては、本発明の樹脂組成物を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する、本発明の樹脂組成物を構成する原料に対してフィルターろ過を行う、装置内をポリテトラフルオロエチレン等でライニングしてコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う等の方法を挙げることができる。

[0224] 本発明の樹脂組成物は、半導体材料としての用途を考慮すると、ハロゲン原子の含有量が、配線腐食性の観点から、500質量ppm未満が好ましく、300質量ppm未満がより好ましく、200質量ppm未満が更に好ましい。中でも、ハロゲンイオンの状態で存在するものは、5質量ppm未満が好ましく、1質量ppm未満がより好ましく、0.5質量ppm未満が更に好ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子及び臭素原子が挙げられる。塩素原子及び臭素原子、又は塩素イオン及び臭素イオンの合計がそれぞれ上記範囲であることが好ましい。

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

[0225] 本発明の樹脂組成物の収容容器としては従来公知の収容容器を用いることができる。収容容器としては、原材料や本発明の樹脂組成物中への不純物混入を抑制することを目的に、容器内壁を6種6層の樹脂で構成された多層ボトルや、6種の樹脂を7層構造にしたボトルを使用することも好ましい。このような容器としては例えば特開2015-123351号公報に記載の容器が挙げられる。

[0226] <樹脂組成物の硬化物>

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

本発明の硬化物は、樹脂組成物を硬化してなる硬化物である。

樹脂組成物の硬化は加熱によるものであることが好ましく、加熱温度が1

20℃～400℃がより好ましく、140℃～380℃が更に好ましく、170℃～350℃が特に好ましい。樹脂組成物の硬化物の形態は、特に限定されず、フィルム状、棒状、球状、ペレット状など、用途に合わせて選択することができる。本発明において、硬化物は、フィルム状であることが好ましい。樹脂組成物のパターン加工によって、壁面への保護膜の形成、導通のためのビアホール形成、インピーダンスや静電容量あるいは内部応力の調整、放熱機能付与など、用途にあわせて、硬化物の形状を選択することもできる。硬化物（硬化物からなる膜）の膜厚は、0.5 μm以上150 μm以下であることが好ましい。

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

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

[0227] <樹脂組成物の硬化物の特性>

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

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

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

[0228] 硬化物の全質量に対する含水量は、1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましく、0.2質量%以下であることが更に好ましい。上記含水量の下限は特に限定されず、0質量%であってもよい。

上記含水量は、カールフィッシャー水分計により測定される。

[0229] 硬化物の波長 365 nm における光の透過率は、15%以上であることが好ましく、20%以上であることがより好ましく、25%以上であることがより好ましい。

上記透過率の上限は、特に限定されず、100%であってもよい。

上記透過率は、公知の分光光度計を用いて測定される。

[0230] <樹脂組成物の調製>

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

混合方法としては、攪拌羽による混合、ボールミルによる混合、タンクを回転させる混合などが挙げられる。

混合中の温度は10～30℃が好ましく、15～25℃がより好ましい。

[0231] 本発明の樹脂組成物中のゴミや微粒子等の異物を除去する目的で、フィルターを用いたろ過を行うことが好ましい。フィルター孔径は、例えば5 μm 以下が好ましく、1 μm 以下がより好ましく、0.5 μm 以下が更に好ましく、0.1 μm 以下が更に好ましい。フィルターの材質は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン又はナイロンが好ましい。フィルターの材質がポリエチレンである場合はHDPE（高密度ポリエチレン）であることがより好ましい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものを用いてもよい。フィルターろ過工程では、複数種のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種のフィルターを使用する場合は、孔径又は材質が異なるフィルターを組み合わせ使用してもよい。接続態様としては、例えば、1段目として孔径1 μm のHDPEフィルターを、2段目として孔径0.2 μm のHDPEフィルターを、直列に接続した態様が挙げられる。また、各種材料を複数回ろ過してもよい。複数回ろ過する場合は、循環ろ過であってもよい。また、加圧してろ過を行ってもよい。加圧してろ過を行う場合、加圧する圧力は例えば0.01 MPa 以上1.0 MPa 以下が好ましく、0.03 MPa 以上0.9 MPa 以下がより好ましく、0.05 MPa 以上0.7 MPa 以下が更に好ましく、0.05 MPa 以上0.5 MPa 以

下が更により好ましい。

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

フィルターを用いたろ過後、ボトルに充填した樹脂組成物を減圧下に置き、脱気する工程を施しても良い。

[0232] (硬化物の製造方法)

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

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

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

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

以下、各工程の詳細について説明する。

[0233] <膜形成工程>

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

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

[0234] [基材]

基材の種類は、用途に応じて適宜定めることができ、特に限定されない。

基材としては、例えば、シリコン、窒化シリコン、ポリシリコン、酸化シリコン、アモルファスシリコンなどの半導体作製基材、石英、ガラス、光学フィルム、セラミック材料、蒸着膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Feなどの金属基材（例えば、金属から形成された基材、及び、金属層が例えばめっきや蒸着等により形成された基材のいずれであってもよい）、紙、SOG（Spin On Glass）、TFT（薄膜トランジスタ）アレイ基材、モールド基材、プラズマディスプレイパネル（PDP）の電極板などが挙げられる。基材は、特に、半導体作製基材が好ましく、シリコン基材、Cu基材およびモールド基材がより好ましい。

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

基材の形状は特に限定されず、円形状であってもよく、矩形状であってもよい。

基材のサイズは、円形状であれば、例えば直径が100～450mmが好ましく、200～450mmがより好ましい。矩形状であれば、例えば短辺の長さが100～1000mmが好ましく、200～700mmがより好ましい。

基材としては、例えば板状、好ましくはパネル状の基材（基板）が用いられる。

[0235] 樹脂層（例えば、硬化物からなる層）の表面や金属層の表面に樹脂組成物を適用して膜を形成する場合は、樹脂層や金属層が基材となる。

[0236] 樹脂組成物を基材上に適用する手段としては、塗布が好ましい。

適用する手段としては、具体的には、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法、スプレーコート法、スピコート法、スリットコート法、インクジェット法などが挙げられる。膜の厚さの均一性の観点から、スピコート法、スリットコート法、スプレーコート法、又は、インクジェット法が好ましく、膜の厚さの均一性の観点および生産性の観点からス

ピンコート法およびスリットコート法がより好ましい。適用する手段に応じて樹脂組成物の固形分濃度や塗布条件を調整することで、所望の厚さの膜を得ることができる。また、基材の形状によっても塗布方法を適宜選択でき、ウエハ等の円形基材であればスピンコート法、スプレーコート法、インクジェット法等が好ましく、矩形基材であればスリットコート法、スプレーコート法、インクジェット法等が好ましい。スピンコート法の場合は、例えば、500～3,500rpmの回転数で、10秒～3分程度適用することができる。

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

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

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

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

[0237] ＜乾燥工程＞

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

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

上記乾燥工程は膜形成工程の後、露光工程の前に行われることが好ましい。

乾燥工程における膜の乾燥温度は50～150℃が好ましく、70℃～130℃がより好ましく、90℃～110℃が更に好ましい。また、減圧によ

り乾燥を行っても良い。乾燥時間としては、30秒～20分が例示され、1分～10分が好ましく、2分～7分がより好ましい。

[0238] <露光工程>

上記膜は、膜を選択的に露光する露光工程に供されてもよい。

硬化物の製造方法は、膜形成工程により形成された膜を選択的に露光する露光工程を含んでもよい。

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

露光量は、本発明の樹脂組成物を硬化できる限り特に限定されないが、例えば、波長365nmでの露光エネルギー換算で50～10,000mJ/cm²が好ましく、200～8,000mJ/cm²がより好ましい。

[0239] 露光波長は、190～1,000nmの範囲で適宜定めることができ、240～550nmが好ましい。

[0240] 露光波長は、光源との関係でいうと、（1）半導体レーザー（波長 830nm、532nm、488nm、405nm、375nm、355nm etc.）、（2）メタルハライドランプ、（3）高圧水銀灯、g線（波長 436nm）、h線（波長 405nm）、i線（波長 365nm）、ブロード（g、h、i線の3波長）、（4）エキシマレーザー、KrFエキシマレーザー（波長 248nm）、ArFエキシマレーザー（波長 193nm）、F₂エキシマレーザー（波長 157nm）、（5）極紫外線；EUV（波長 13.6nm）、（6）電子線、（7）YAGレーザーの第二高調波532nm、第三高調波355nm等が挙げられる。本発明の樹脂組成物については、特に高圧水銀灯による露光が好ましく、露光感度の観点で、i線による露光がより好ましい。

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

[0241] <露光後加熱工程>

上記膜は、露光後に加熱する工程（露光後加熱工程）に供されてもよい。

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

露光後加熱工程は、露光工程後、現像工程前に行うことができる。

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

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

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

また、昇温速度は加熱途中で適宜変更してもよい。

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

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

[0242] <現像工程>

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

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

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

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

[0243] [現像液]

現像工程において用いられる現像液としては、アルカリ水溶液、又は、有

機溶剤を含む現像液が挙げられる。

[0244] 現像液がアルカリ水溶液である場合、アルカリ水溶液が含むうる塩基性化合物としては、無機アルカリ類、第一級アミン類、第二級アミン類、第三級アミン類、第四級アンモニウム塩が挙げられ、TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリアミルアンモニウムヒドロキシド、ジブチルジペンチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルビス（2-ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジンが好ましく、より好ましくはTMAHである。現像液における塩基性化合物の含有量は、現像液全質量中0.01～10質量%が好ましく、0.1～5質量%がより好ましく、0.3～3質量%が更に好ましい。

[0245] 現像液が有機溶剤を含む場合、有機溶剤としては、国際公開第2021/112189号の段落0387に記載の化合物を用いることができる。この内容は本明細書に組み込まれる。また、アルコール類として、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、オクタノール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、メチルイソブチルカルビノール、トリエチレングリコール等、アミド類として、*N*-メチルピロリドン、*N*-エチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等も好適

に挙げられる。

[0246] 現像液が有機溶剤を含む場合、有機溶剤は1種又は、2種以上を混合して使用することができる。本発明では特にシクロペンタノン、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、及び、シクロヘキサノンよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含む現像液が好ましく、シクロペンタノン、γ-ブチロラクトン及びジメチルスルホキシドよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含む現像液がより好ましく、シクロペンタノンを含む現像液が特に好ましい。

[0247] 現像液が有機溶剤を含む場合、現像液の全質量に対する有機溶剤の含有量は、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることが更に好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。また、上記含有量は、100質量%であってもよい。

[0248] 現像液は、他の成分を更に含んでもよい。

他の成分としては、例えば、公知の界面活性剤や公知の消泡剤等が挙げられる。

[0249] [現像液の供給方法]

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

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

また、現像液をストレートノズルにて連続供給後、基材をスピンし現像液を基材上から除去し、スピン乾燥後に再度ストレートノズルにて連続供給後

、基材をスピンし現像液を基材上から除去する工程を採用してもよく、この工程を複数回繰り返しても良い。

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

[0250] 現像時間としては、10秒～10分間が好ましく、20秒～5分間がより好ましい。現像時の現像液の温度は、特に定めるものではないが、10～45℃が好ましく、18℃～30℃がより好ましい。

[0251] 現像工程において、現像液を用いた処理の後、更に、リンス液によるパターンの洗浄（リンス）を行ってもよい。また、パターン上に接する現像液が乾燥しきらないうちにリンス液を供給するなどの方法を採用しても良い。

[0252] [リンス液]

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

[0253] リンス液が有機溶剤を含む場合の有機溶剤としては、上述の現像液が有機溶剤を含む場合において例示した有機溶剤と同様の有機溶剤が挙げられる。

リンス液に含まれる有機溶剤は、現像液に含まれる有機溶剤とは異なる有機溶剤であることが好ましく、現像液に含まれる有機溶剤よりも、パターンの溶解度が小さい有機溶剤がより好ましい。

[0254] リンス液が有機溶剤を含む場合、有機溶剤は1種又は、2種以上を混合して使用することができる。有機溶剤は、シクロペンタノン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、シクロヘキサノン、PGMEA、PGMEが好ましく、シクロペンタノン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、PGMEA、PGMEがより好ましく、シクロヘキサノン、PGMEAがさらに好ましい。

[0255] リンス液が有機溶剤を含む場合、リンス液の全質量に対し、有機溶剤は50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、90質量%以上が更に好ましい。また、リンス液の全質量に対し、有機溶剤は100質量%であってもよい。

[0256] リンス液は、他の成分を更に含んでもよい。

他の成分としては、例えば、公知の界面活性剤や公知の消泡剤等が挙げられる。

[0257] [リンス液の供給方法]

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

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

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

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

[0258] リンス時間としては、10秒～10分間が好ましく、20秒～5分間がより好ましい。リンス時のリンス液の温度は、特に定めるものではないが、10～45℃が好ましく、18℃～30℃がより好ましい。

[0259] <加熱工程>

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

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

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

加熱工程において、ポリイミド前駆体等の樹脂は環化してポリイミド等の樹脂となる。

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

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

[0260] 加熱工程は、加熱により、上記塩基発生剤から発生した塩基等の作用により、上記パターン内で上記ポリイミド前駆体の環化反応を促進する工程であることが好ましい。

[0261] 加熱工程における加熱は、加熱開始時の温度から最高加熱温度まで1～12℃/分の昇温速度で行うことが好ましい。上記昇温速度は2～10℃/分がより好ましく、3～10℃/分が更に好ましい。昇温速度を1℃/分以上とすることにより、生産性を確保しつつ、酸又は溶剤の過剰な揮発を防止することができ、昇温速度を12℃/分以下とすることにより、硬化物の残存応力を緩和することができる。

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

り好ましく、3～6℃／秒が更に好ましい。

[0262] 加熱開始時の温度は、20℃～150℃が好ましく、20℃～130℃がより好ましく、25℃～120℃が更に好ましい。加熱開始時の温度は、最高加熱温度まで加熱する工程を開始する際の温度のことをいう。例えば、本発明の樹脂組成物を基材の上に適用した後、乾燥させる場合、この乾燥後の膜（層）の温度であり、例えば、樹脂組成物に含まれる溶剤の沸点よりも、30～200℃低い温度から昇温させることが好ましい。

[0263] 加熱時間（最高加熱温度での加熱時間）は、5～360分が好ましく、10～300分がより好ましく、15～240分が更に好ましい。

[0264] 特に多層の積層体を形成する場合、層間の密着性の観点から、加熱温度は30℃以上であることが好ましく、80℃以上がより好ましく、100℃以上が更に好ましく、120℃以上が特に好ましい。

上記加熱温度の上限は、350℃以下が好ましく、250℃以下がより好ましく、240℃以下が更に好ましい。

[0265] 加熱は段階的に行ってもよい。例として、25℃から120℃まで3℃／分で昇温し、120℃にて60分保持し、120℃から180℃まで2℃／分で昇温し、180℃にて120分保持する、といった工程を行ってもよい。また、米国特許第9159547号明細書に記載のように紫外線を照射しながら処理することも好ましい。このような前処理工程により膜の特性を向上させることが可能である。前処理工程は10秒間～2時間程度の短い時間で行うとよく、15秒～30分間がより好ましい。前処理は2段階以上のステップとしてもよく、例えば100～150℃の範囲で1段階目の前処理工程を行い、その後に150～200℃の範囲で2段階目の前処理工程を行ってもよい。

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

[0266] 加熱工程は、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを流す、減圧下で行う等により、低酸素濃度の雰囲気で行うことが特定樹脂の分解を防ぐ観

点で好ましい。酸素濃度は、50 ppm（体積比）以下が好ましく、20 ppm（体積比）以下がより好ましい。

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

[0267] <現像後露光工程>

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

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

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

現像後露光工程においては、現像工程において得られたパターンの少なくとも一部が露光されればよいが、上記パターンの全部が露光されることが好ましい。

現像後露光工程における露光量は、感光性化合物が感度を有する波長における露光エネルギー換算で、50～20,000 mJ/cm²が好ましく、100～15,000 mJ/cm²がより好ましい。

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

[0268] <金属層形成工程>

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

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

[0269] 金属層としては、特に限定なく、既存の金属種を使用することができ、銅、アルミニウム、ニッケル、バナジウム、チタン、クロム、コバルト、金、タングステン、錫、銀及びこれらの金属を含む合金が例示され、銅及びアルミニウムがより好ましく、銅が更に好ましい。

[0270] 金属層の形成方法は、特に限定なく、既存の方法を適用することができる。例えば、特開2007-157879号公報、特表2001-521288号公報、特開2004-214501号公報、特開2004-101850号公報、米国特許第7888181B2、米国特許第9177926B2に記載された方法を使用することができる。例えば、フォトリソグラフィ、PVD（物理蒸着法）、CVD（化学気相成長法）、リフトオフ、電解めっき、無電解めっき、エッチング、印刷、及びこれらを組み合わせた方法などが考えられる。より具体的には、スパッタリング、フォトリソグラフィ及びエッチングを組み合わせたパターニング方法、フォトリソグラフィと電解めっきを組み合わせたパターニング方法が挙げられる。めっきの好ましい態様としては、硫酸銅やシアン化銅めっき液を用いた電解めっきが挙げられる。

[0271] 金属層の厚さとしては、最も厚肉の部分で、0.01～50 μ mが好ましく、1～10 μ mがより好ましい。

[0272] <用途>

本発明の硬化物の製造方法、又は、硬化物の適用可能な分野としては、電子デバイスの絶縁膜、再配線層用層間絶縁膜、ストレスバッファ膜などが挙げられる。そのほか、封止フィルム、基板材料（フレキシブルプリント基板のベースフィルムやカバーレイ、層間絶縁膜）、又は上記のような実装用途の絶縁膜をエッチングでパターン形成することなどが挙げられる。これらの用途については、例えば、サイエンス&テクノロジー（株）「ポリイミドの高機能化と応用技術」2008年4月、柿本雅明／監修、CMCテクニカル

ライブラリー「ポリイミド材料の基礎と開発」2011年11月発行、日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会／編「最新ポリイミド 基礎と応用」エヌ・ティー・エス、2010年8月等を参照することができる。

[0273] 本発明の硬化物の製造方法、又は、本発明の硬化物は、オフセット版面又はスクリーン版面などの版面の製造、成形部品のエッチングへの使用、エレクトロニクス、特に、マイクロエレクトロニクスにおける保護ラッカー及び誘電層の製造などにも用いることもできる。

[0274] (積層体、及び、積層体の製造方法)

本発明の積層体とは、本発明の硬化物からなる層を複数層有する構造体という。

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

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

[0275] すなわち、本発明の積層体の製造方法は、本発明の硬化物の製造方法を含むことが好ましく、本発明の硬化物の製造方法を複数回繰り返すことを含むことがより好ましい。

[0276] 本発明の積層体は、硬化物からなる層を2層以上含み、上記硬化物からなる層同士のいずれかの間に金属層を含む態様が好ましい。上記金属層は、上記金属層形成工程により形成されることが好ましい。

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

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

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

[0277] <積層工程>

本発明の積層体の製造方法は、積層工程を含むことが好ましい。

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

[0278] 積層工程後、更に積層工程を行う場合には、上記露光工程後、上記加熱工程の後、又は、上記金属層形成工程後に、更に、表面活性化処理工程を行ってもよい。表面活性化処理としては、プラズマ処理が例示される。表面活性化処理の詳細については後述する。

[0279] 上記積層工程は、2～20回行うことが好ましく、2～9回行うことがより好ましい。

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

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

[0280] 本発明では特に、金属層を設けた後、更に、上記金属層を覆うように、上

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

[0281] （表面活性化処理工程）

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

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

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

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

にくく、密着性が向上しやすい。

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

[0282] (半導体デバイス及びその製造方法)

本発明は、本発明の硬化物、又は、積層体を含む半導体デバイスも開示する。

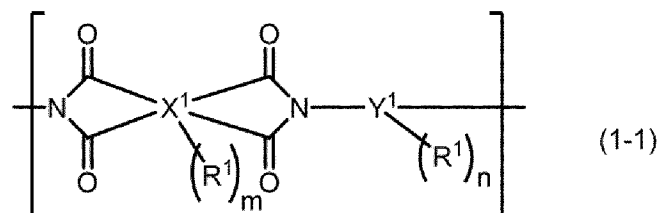
また、本発明は、本発明の硬化物の製造方法、又は、積層体の製造方法を含む半導体デバイスの製造方法も開示する。

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

[0283] (樹脂)

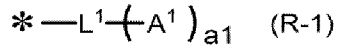
本発明の樹脂は、ポリイミドであって、炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有し、下記式(1-1)で表される繰返し単位を含む。

[化53]



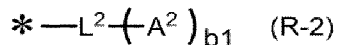
式(1-1)中、X¹は炭素数4以上の有機基を表し、Y¹は炭素数4以上の有機基を表し、R¹はそれぞれ独立に、下記式(R-1)又は式(R-2)で表される構造を表し、mは0～4の整数を表し、nは1以上の整数を表す。

[化54]



式 (R-1) 中、 L^1 は $a1 + 1$ 価の連結基を表し、 A^1 は炭素数 6 以上の直鎖状又は分岐鎖状の 1 価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の 1 以上が炭素数 4 以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を表し、 $a1$ は 1 以上の整数を表し、 $*$ は式 (1-1) 中の X^1 又は Y^1 との結合部位を表す。

[化55]



式 (R-2) 中、 L^2 は $b1 + 1$ 価の連結基を表し、 A^2 は重合性基を表し、 $b1$ は 1 以上の整数を表し、 $*$ は式 (1-1) 中の X^1 又は Y^1 との結合部位を表す。

[0284] 本発明の樹脂の好ましい態様は、式 (1-1) で表される繰返し単位を含むことが限定されている以外は、上述の本発明の樹脂組成物における特定樹脂の好ましい態様と同様である。

実施例

[0285] 以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。「部」、「%」は特に述べない限り、質量基準である。

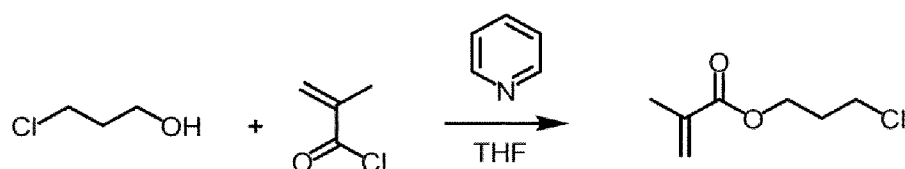
[0286] <樹脂の合成>

[3-クロロプロピルメタクリレート合成]

フラスコに、3-クロロプロパノールを 25.00 g (264 ミリモル)、ピリジンを 25.1 g (316.8 ミリモル)、テトラヒドロフラン 150 g に溶解し、 -10°C ~ 0°C に冷却した。続いて、メタクリル酸クロリド 29.03 g (277.2 ミリモル) を滴下ロートにて、30 分かけて滴下し、 20°C ~ 25°C に昇温し、3 時間攪拌した。

続いて、上記反応液を2 Lの分液ロートに移し、酢酸エチル1 Lで希釈した後、水500 mLで2回、0.5 N (0.5 mol/L) 塩酸水溶液300 mLで2回、飽和重曹水500 mLで2回、飽和食塩水500 mLで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、p-メトキシフェノール0.02 gを加え、エバポレーターで溶媒を取り除き、3-クロロプロピルメタクリレートを得た。

[化56]

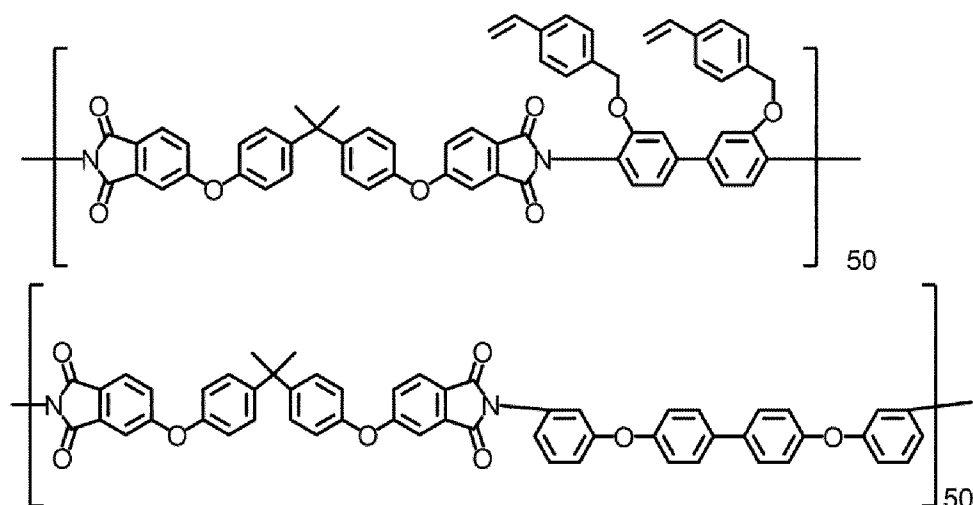


[0287] [合成例SP-1：ポリイミド（SP-1）の合成]

30.00 g (57.64ミリモル)の4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸無水物をN-メチルピロリドン(NMP)150 gに溶解した。続いて、30 gのNMPで洗浄しながら、5.36 g (24.79ミリモル)のHAB(3,3'-ジヒドロキシベンジジン、和歌山精化(株)製)、9.13 g (24.79ミリモル)の4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、2.51 g (10.38ミリモル)のヘキサデシルアミン、トルエンを10 g添加し、15分攪拌した後、窒素フローしながら200℃で4時間反応し、25℃まで冷却した。続いて、4-(クロロメチル)スチレン15.3 g (100ミリモル)、炭酸カリウム19.92 g (144ミリモル)、ヨウ化カリウム2.39 g (14ミリモル)、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシルフリーラジカル0.1 gを添加し、95℃で15時間反応した後、25℃に冷却し、テトラヒドロフラン150 gで希釈し、反応液中の塩をろ紙でろ過した。続いて、1.8 Lのメタノールと0.6 Lの水の混合液に反応液を滴下させて、15分攪拌した後、ポリイミド樹脂をろ過した。次に、1 Lの水で上記樹脂をリスラリーし、ろ過した後、1 Lのメタノールで再度リスラリーし、ろ過し、減圧下、40℃で8時間乾燥させた。続いて、上記で乾燥した樹脂を

テトラヒドロフラン 300 g に溶解し、イオン交換樹脂（MB-1：オルガノ社製）40 g を添加し、4 時間攪拌し、イオン交換樹脂をろ過して取り除いた後、2 L のメタノールの中でポリイミド樹脂を沈殿させ、15 分間攪拌した。ポリイミド樹脂を濾過して取得し、減圧下、45℃で1日間乾燥しポリイミド（SP-1）を得た。得られたポリイミド（SP-1）の重量平均分子量は19,700、数平均分子量は8,000であった。ポリイミド（SP-1）は、下記式 SP-1 で表される繰返し単位を有する樹脂である。繰返し単位の構造は、¹H-NMR スペクトルから決定した。下記構造中、括弧の添え字は各構造の含有モル比を表す。

[化57]



樹脂末端構造： CCCCCCCCCCCCCCCCCC *

SP-1

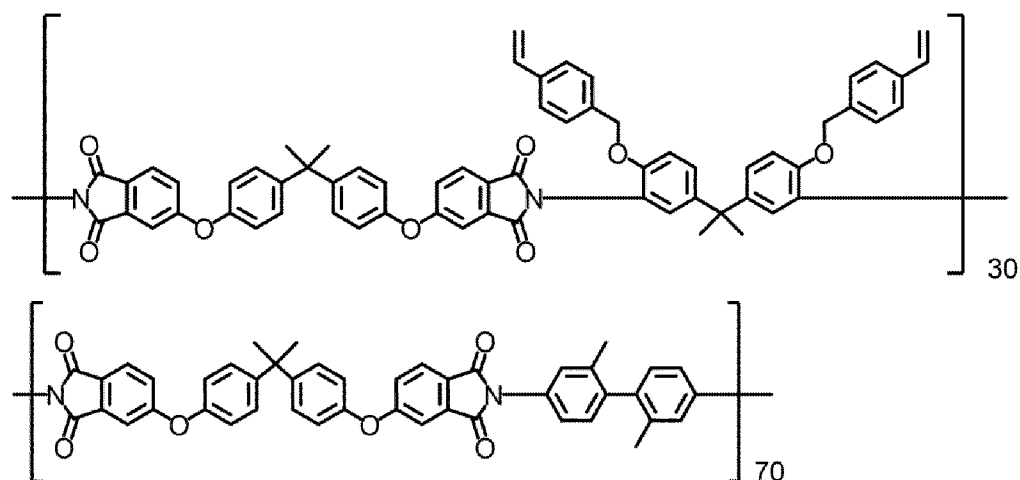
[0288] [合成例 SP-2～SP-6：ポリイミド（SP-2～SP-6）の合成]

ジアミン原料を適宜変更し、4-（クロロメチル）スチレンを、適宜1-クロロドデカン及び3-クロロプロピルメタクリレートの少なくとも一方に変更した以外は、合成例 SP-1 と同様の方法によりポリイミド SP-2～SP-6 を合成した。

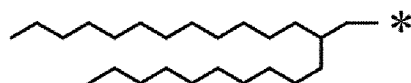
ポリイミド（SP-2）～（SP-6）は、それぞれ、下記式 SP-2～SP-6 で表される繰返し単位を有する樹脂である。各繰返し単位の構造は、¹H-NMR スペクトルから決定した。下記構造中、括弧の添え字は各構造

の含有モル比を表す。また、これらの樹脂の重量平均分子量及び数平均分子量については後述する表に記載した。

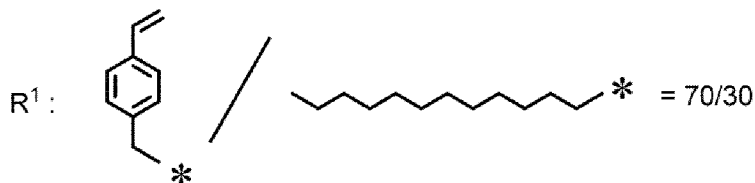
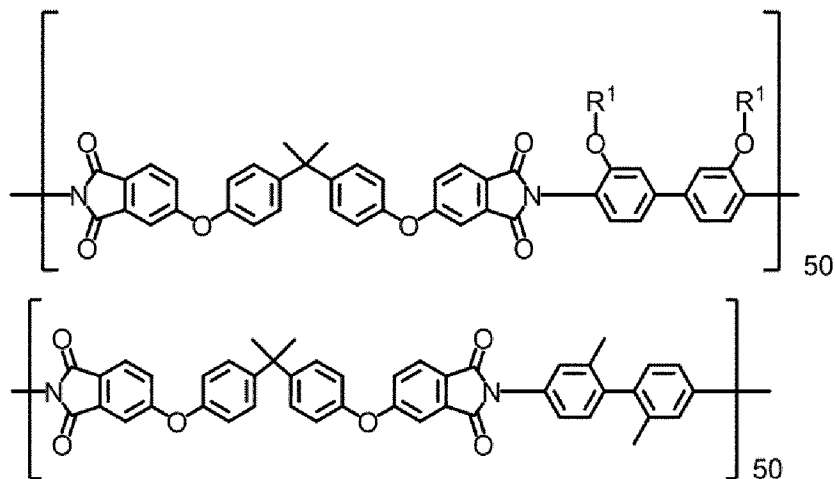
[化58]



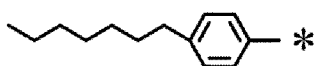
樹脂末端構造:



SP-2

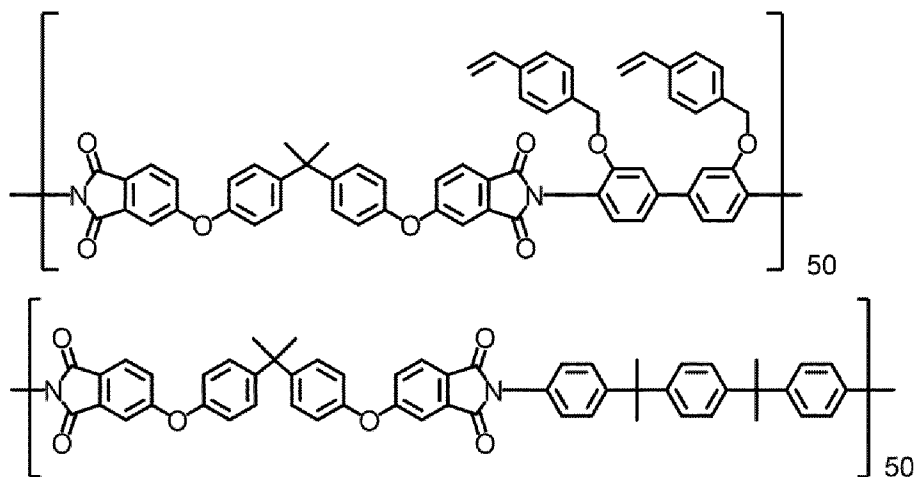


樹脂末端構造:

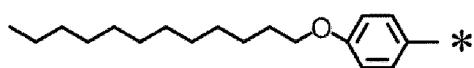


SP-3

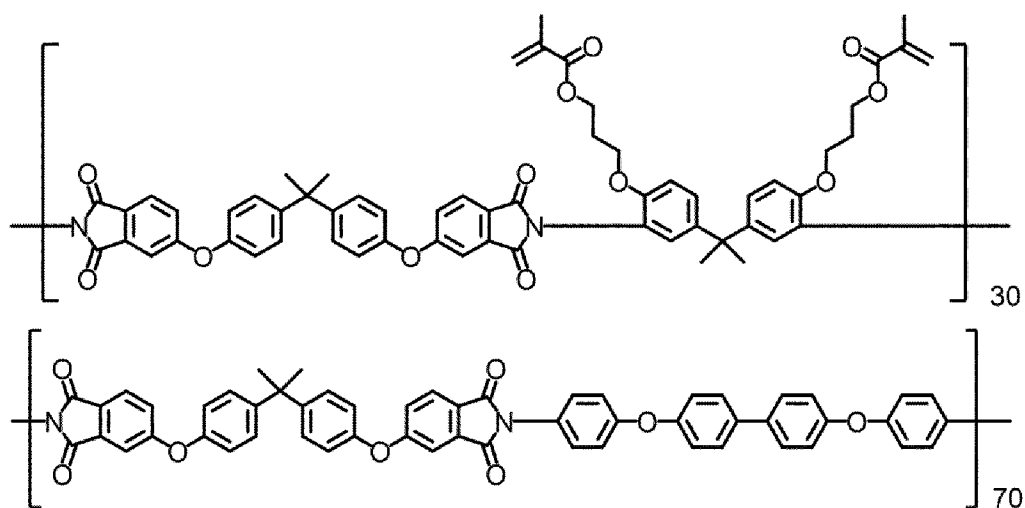
[化59]



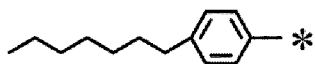
樹脂末端構造:



SP-4

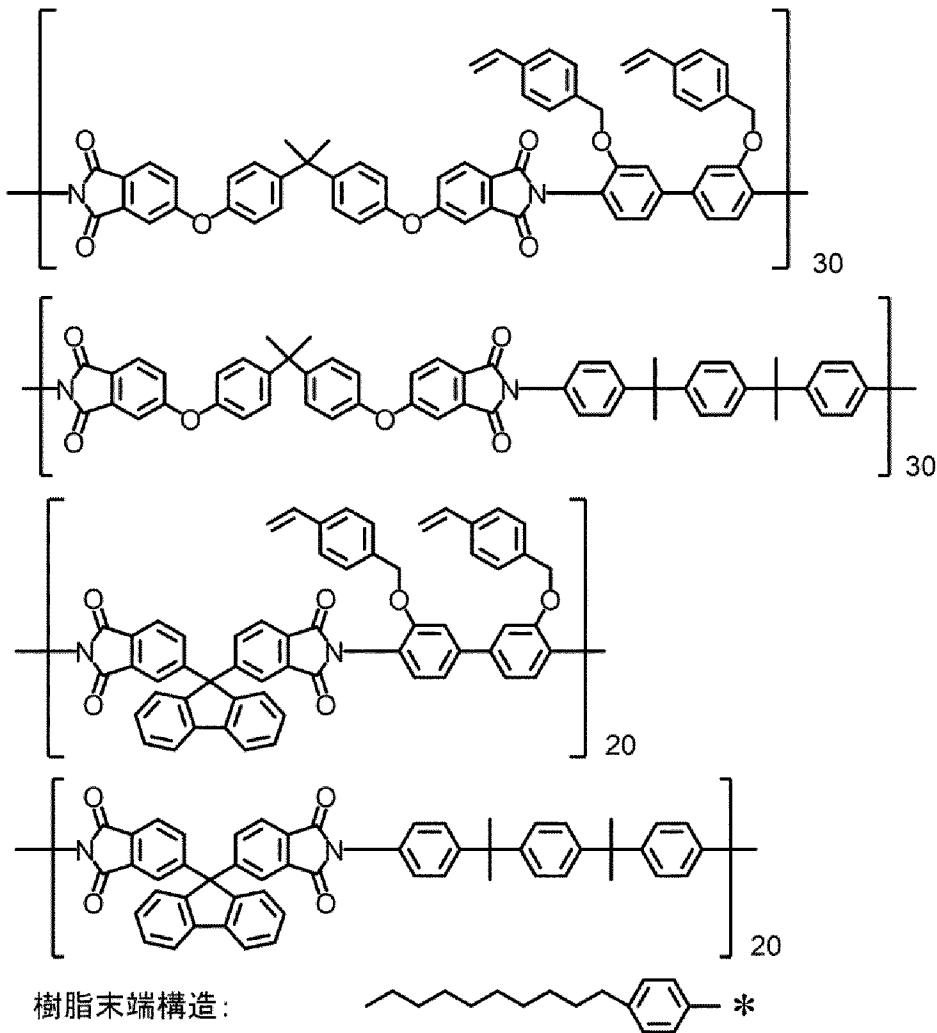


樹脂末端構造:



SP-5

[化60]



[表1]

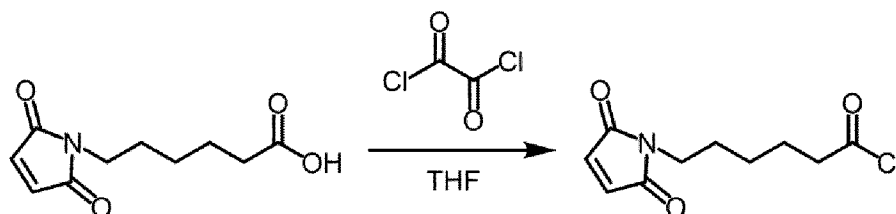
樹脂	重量平均分子量	数平均分子量	特定置換基の含有量 (mmol/g)	イミド化率 (%)
SP-1	19,700	8,000	0.25	99
SP-2	10,100	4,700	0.43	99
SP-3	31,200	12,100	1.39	98
SP-4	15,500	6,700	0.28	99
SP-5	20,100	8,100	0.24	99
SP-6	23,200	9,500	0.21	99

[0289] [6-マレイミドヘキサン酸クロリドの合成]

温度計と塩化カルシウム管を取り付けたナスフラスコに、6-マレイミドヘキサン酸7.92g(37.5ミリモル)をテトラヒドロフラン30gに溶解し、N,N'-ジメチルホルムアミドを0.1g加え、マグネチックス

ターラーで攪拌しながら、0℃に冷却した。続いて、塩化オキサリル4.85g（38.25ミリモル）を滴下し、0℃～10℃で1時間攪拌した。続いて、25℃に昇温したあと、2時間攪拌して6-マレイミドヘキサン酸クロリドを合成した。

[化61]

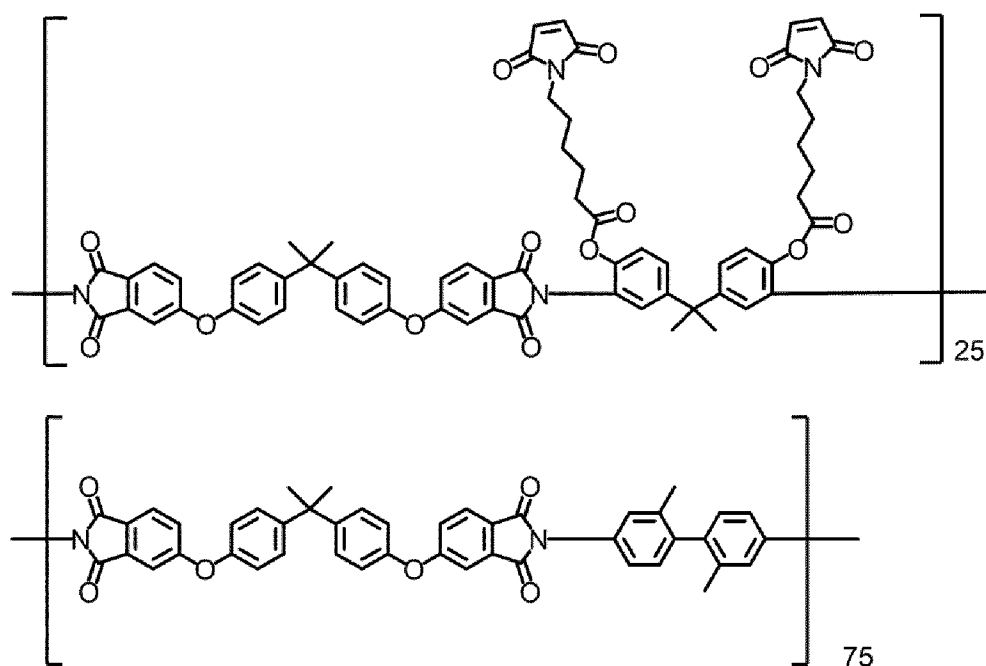


[0290] [合成例SP-7：ポリイミド（SP-7）の合成]

30.0g（57.64ミリモル）の4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸無水物をN-メチルピロリドン（NMP）130gに溶解した。続いて、3.20g（12.39ミリモル）の2,2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、7.89g（37.18ミリモル）のm-トリジン、2.78g（11.53ミリモル）のヘキサデシルアミンを50gのNMPで洗い流しながら添加し、20℃～50℃の範囲で30分攪拌した後、トルエンを10g添加し、窒素フローしながら200℃で4時間反応し、25℃まで冷却した。続いて、上記で合成した6-マレイミドヘキサン酸クロリドTHF溶液（37.5ミリモル）、ピリジン6.13g（77.5ミリモル）、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシルフリーラジカル0.10gを添加し、25℃で2時間反応した後、45℃に昇温し、更に10時間攪拌した。続いて反応液を25℃に冷却した後、テトラヒドロフラン200gで希釈し、2.0Lのメタノールと0.5Lの水の混合液に反応液を滴下させて、15分攪拌した後、ポリイミド樹脂をろ過した。次に、1Lの水で上記樹脂をリスラリーし、ろ過した後、1Lのメタノールで再度リスラリーし、ろ過し、減圧下、40℃で10時間乾燥させた。続いて、上記で乾燥した樹脂をテトラヒドロフラン250gに溶解し、イオン交換樹脂（MB-1：オルガノ社製）40gを添加

し、4時間攪拌し、イオン交換樹脂をろ過して取り除いた後、2 Lのメタノールの中でポリイミド樹脂を沈殿させ、15分間攪拌した。ポリイミドを濾過して取得し、減圧下、45℃で1日間乾燥しポリイミド（SP-7）を得た。得られたポリイミド（SP-7）の重量平均分子量は23,700、数平均分子量は8,900であった。ポリイミド（SP-7）は、下記式SP-7で表される繰返し単位を有する樹脂である。繰返し単位の構造は、¹H-NMRスペクトルから決定した。下記構造中、括弧の添え字は各構造の含有モル比を表す。

[化62]



樹脂末端構造：*

SP-7

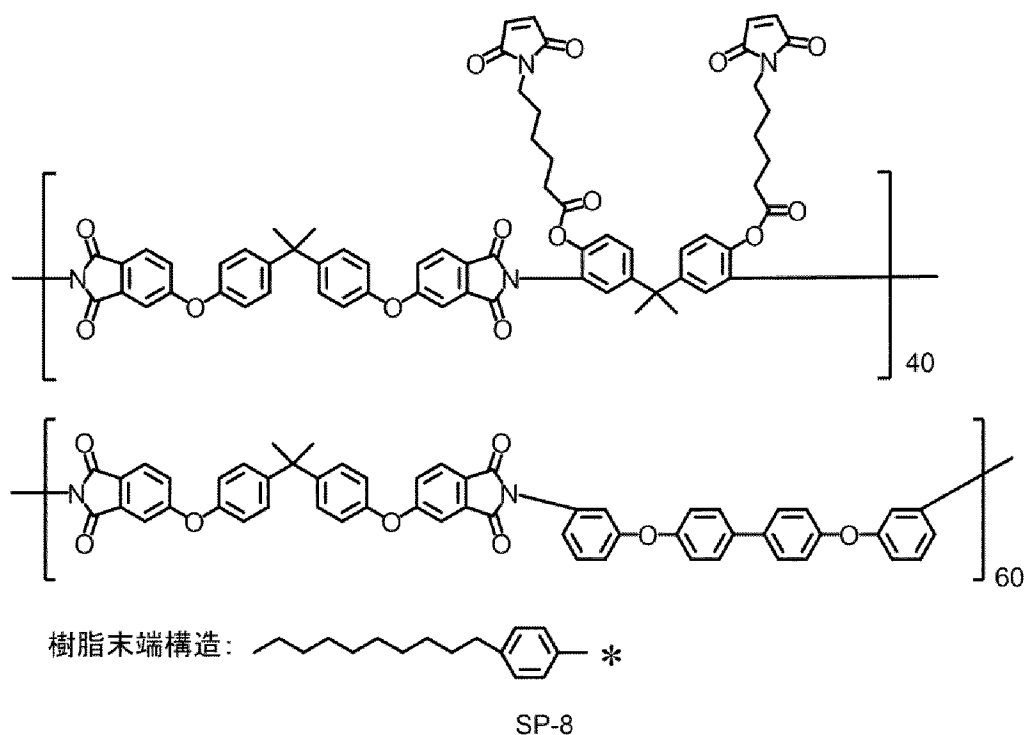
[0291] [合成例SP-8：ポリイミド（SP-8）の合成]

ジアミン、末端アミン原料を変更した以外は、合成例SP-7と同様の方法で、SP-8を合成した。

ポリイミド（SP-8）の重量平均分子量は18,200、数平均分子量は7,500であった。ポリイミド（SP-8）は、下記式SP-8で表される繰返し単位を有する樹脂である。繰返し単位の構造は、¹H-NMRスペ

クトルから決定した。下記構造中、括弧の添え字は各構造の含有モル比を表す。

[化63]



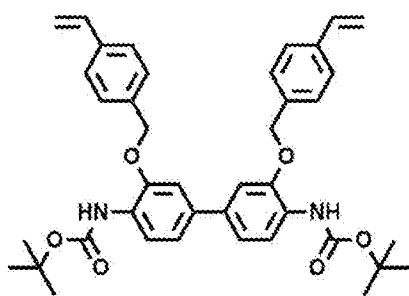
[0292] [合成例 A A - 1 : ジアミン A A - 1 の合成]

48.65 g (225ミリモル) の3,3'-ジヒドロキシベンジジンとジメチルホルムアミド375 mLを1 Lのフラスコ中で混合した。氷冷下、二炭酸ジ-*t*-ブチル98.21 g (450ミリモル)を滴下した。滴下終了後60℃の温度で5時間攪拌した。反応終了後、室温まで冷却した後、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシルフリーラジカルを35 mg、*p*-クロロメチルスチレン68.68 g (450ミリモル)、炭酸カリウム74.63 g (540ミリモル)とヨウ化カリウム8.96 g (54.0ミリモル)を添加し、60℃の温度で3時間攪拌した。反応終了後、吸引ろ過操作によりろ過を行い、ろ液を500 mLの水中に滴下した。白色結晶が析出したので吸引ろ過により析出固体を回収した。得られた白色固体はアセトン1000 mLを用いて60℃下で再結晶精製を行った。下記中間体 A A - 1 a が125 g (収率85.6%) 得られた。

AA-1aの構造を下記に示す。下記構造であることは $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (BRUKER、AVANCE NEO 400) : δ (ppm, DMSO- d_6) 8.04-7.94 (s, 2H), 7.75-7.64 (d, 2H), 7.56-7.42 (m, 8H), 7.27-7.20 (d, 2H), 7.19-7.12 (d, 2H), 6.79-6.64 (2H), 5.89-5.77 (2H), 5.30-5.15 (6H), 1.49-1.43 (s, 18H)

[化64]

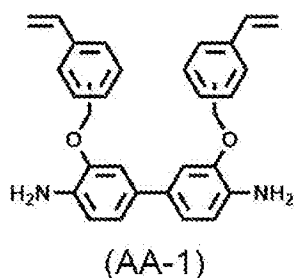


(AA-1a)

75.0 g (115.6ミリモル)の(AA-1a)と塩化メチレン500 mLを1 Lのフラスコ中で混合した。室温下でトリフルオロ酢酸131.8 g (1156ミリモル)を添加した後、40℃の温度で5時間攪拌した。反応終了後、氷冷下でメタノール250 mL、次いでトリエチルアミン117.0 g (1156ミリモル)を滴下した。淡黄色の結晶が析出したので吸引ろ過により析出固体を回収した。メタノール750 mLで懸濁洗浄を行い、(AA-1) 40.5 g (収率73%)を得た。AA-1の構造を下記に示す。下記構造であることは $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (BRUKER、AVANCE NEO 400) : δ (ppm, DMSO- d_6) 7.53-7.45 (s, 8H), 7.05-6.98 (d, 2H), 6.92-6.85 (d, 2H), 6.79-6.63 (4H), 5.89-5.78 (d, 2H), 5.29-5.22 (d, 2H), 5.20-5.13 (s, 4H), 4.92-4.64 (4H)

[化65]



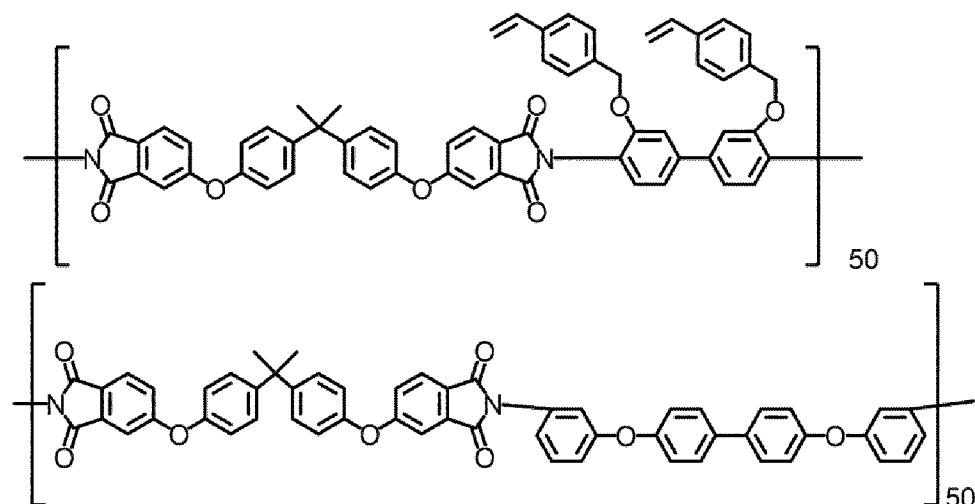
[0293] [合成例SP-9：ポリイミド（SP-9）の合成]

30.0 g (57.64ミリモル)の4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸無水物と0.08 gの2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシルフリーラジカルをN-メチルピロリドン(NMP)120 gに溶解し、溶解液を得た。続いて、9.34 g (25.36ミリモル)の4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、11.38 g (25.36ミリモル)のAA-1、2.42 g (10.38ミリモル)の4-デシルアニリンを100 gのNMPに溶解させ、10℃～25℃の温度で1時間かけて上記溶解液に滴下し、25℃で2時間攪拌した後、ピリジン18.2 gと無水酢酸14.7 gを添加し、80℃で4時間反応させた。反応終了後、25℃まで冷却し、テトラヒドロフラン200 gで希釈した。続いて、2.0 Lのメタノールと0.5 Lの水の混合液に反応液を滴下させて、15分攪拌した後、ポリイミド樹脂をろ過した。次に、1 Lの水で上記樹脂をリスラリーし、ろ過した後、1 Lのメタノールで再度リスラリーし、ろ過し、減圧下、40℃で10時間乾燥させた。続いて、上記で乾燥した樹脂をテトラヒドロフラン250 gに溶解し、イオン交換樹脂(MB-1：オルガノ社製)40 gを添加し、4時間攪拌し、イオン交換樹脂をろ過して取り除いた後、2 Lのメタノールの中でポリイミド樹脂を沈殿させ、15分間攪拌した。ポリイミド樹脂を濾過して取得し、減圧下、45℃で1日間乾燥しポリイミド樹脂(SP-9)を得た。

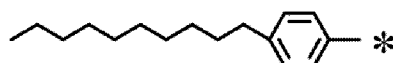
得られたポリイミド(SP-9)の重量平均分子量は21,500、数平均分子量は8,300であった。ポリイミド(SP-9)は、下記式(SP

－ 9）で表される繰返し単位を有する樹脂である。繰返し単位の構造は、 ^1H －NMRスペクトルから決定した。下記構造中、繰返し単位の添え字は各繰返し単位の含有モル比を表す。

[化66]



樹脂末端構造:



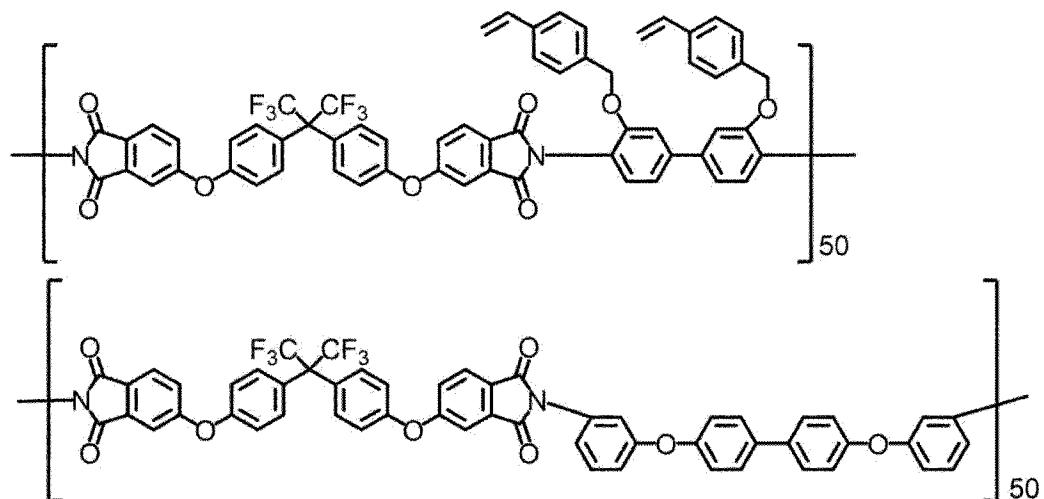
SP-9

[0294] [合成例SP－10～SP－19：ポリイミド（SP－10～SP－19）の合成]

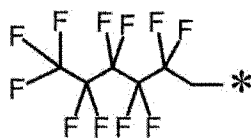
適宜原料を変更した以外は、合成例SP－9と同様の方法でSP－10～SP－19を合成した。

ポリイミド（SP－10）～（SP－19）は、それぞれ、下記式SP－10～SP－13で表される繰返し単位を有する樹脂である。各繰返し単位の構造は、 ^1H －NMRスペクトルから決定した。下記構造中、括弧の添え字は各構造の含有モル比を表す。また、これらの樹脂の重量平均分子量及び数平均分子量については後述する表に記載した。

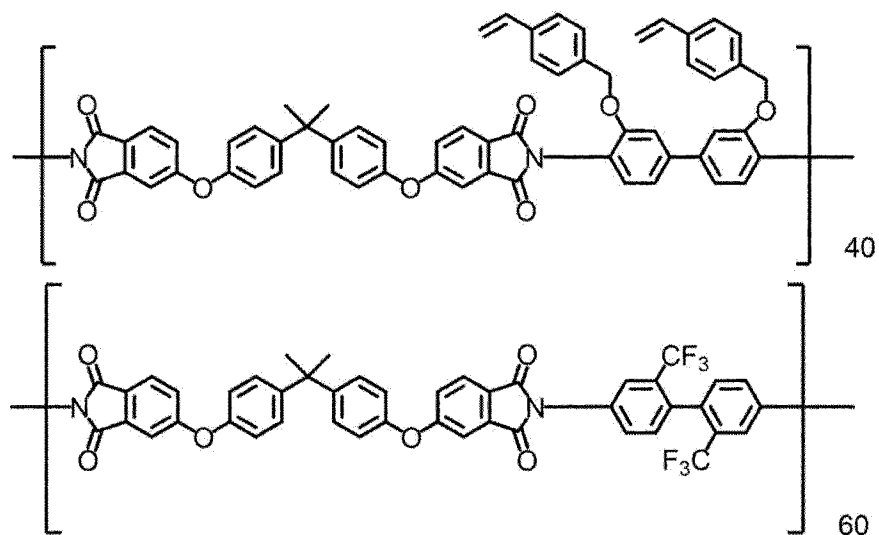
[化67]



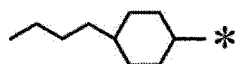
樹脂末端構造:



SP-10

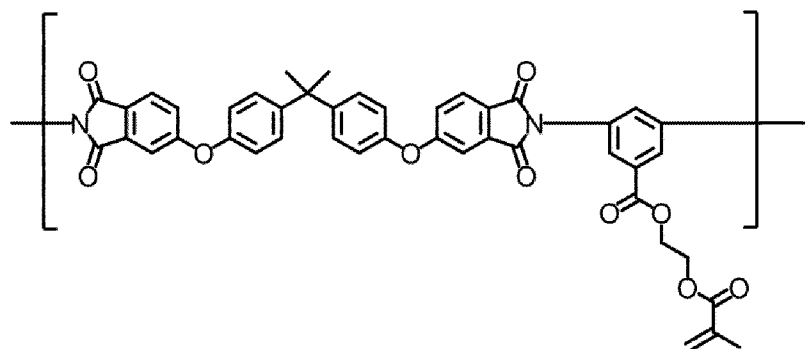


樹脂末端構造:



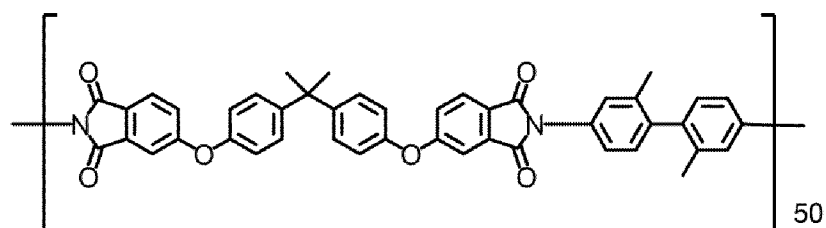
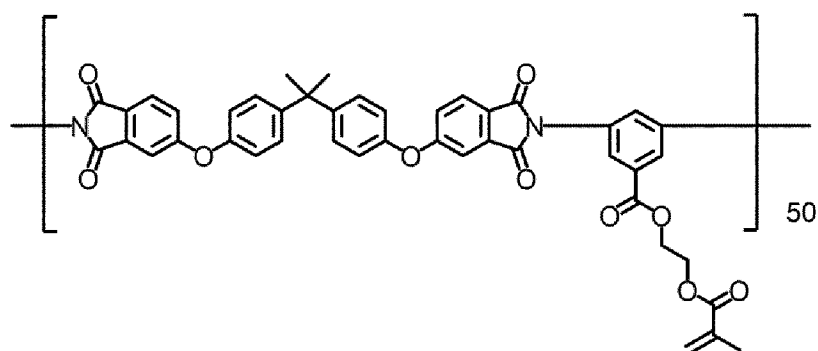
SP-11

[化68]



樹脂末端構造:

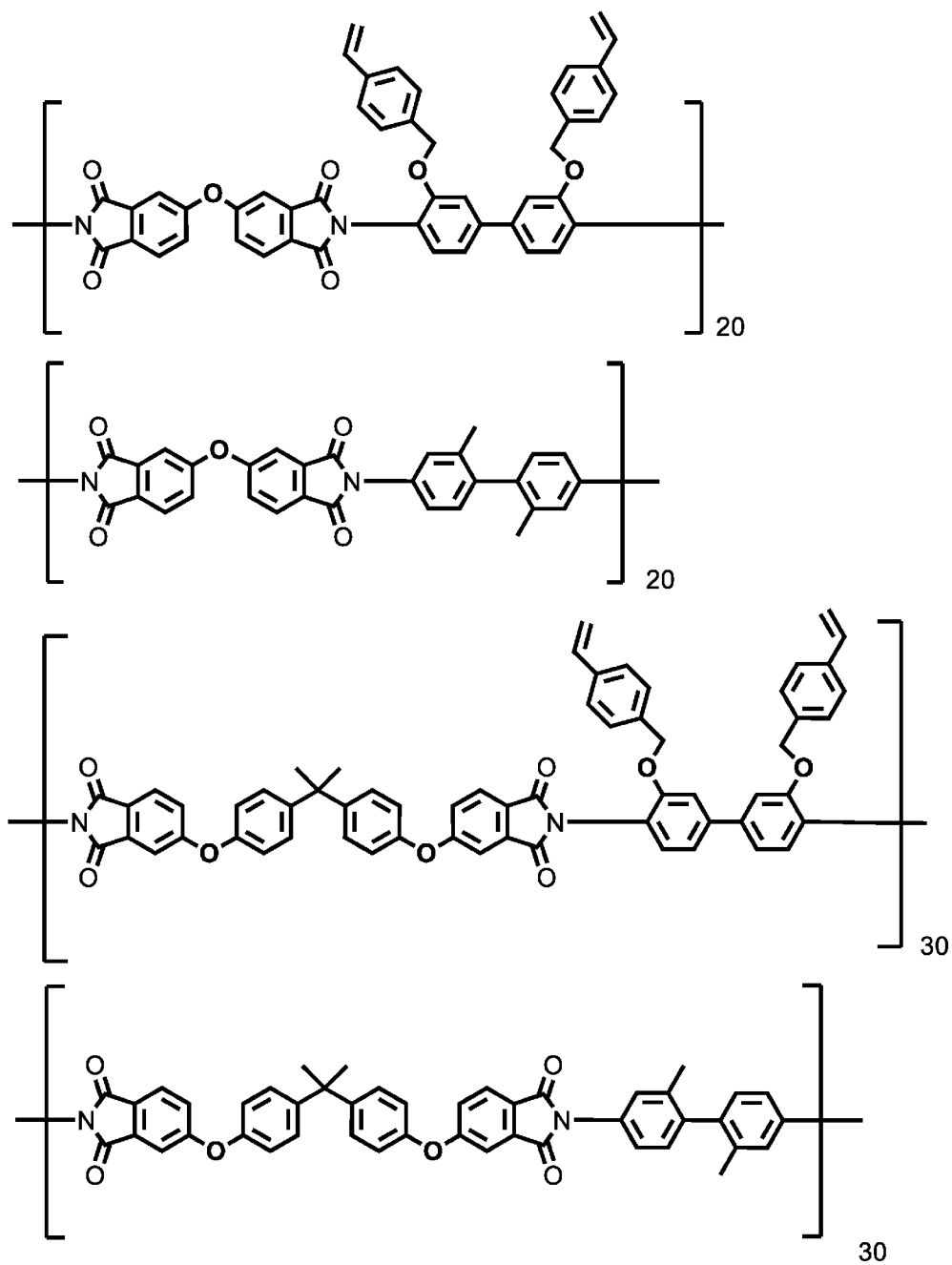
SP-12



樹脂末端構造:

SP-13

[化69]

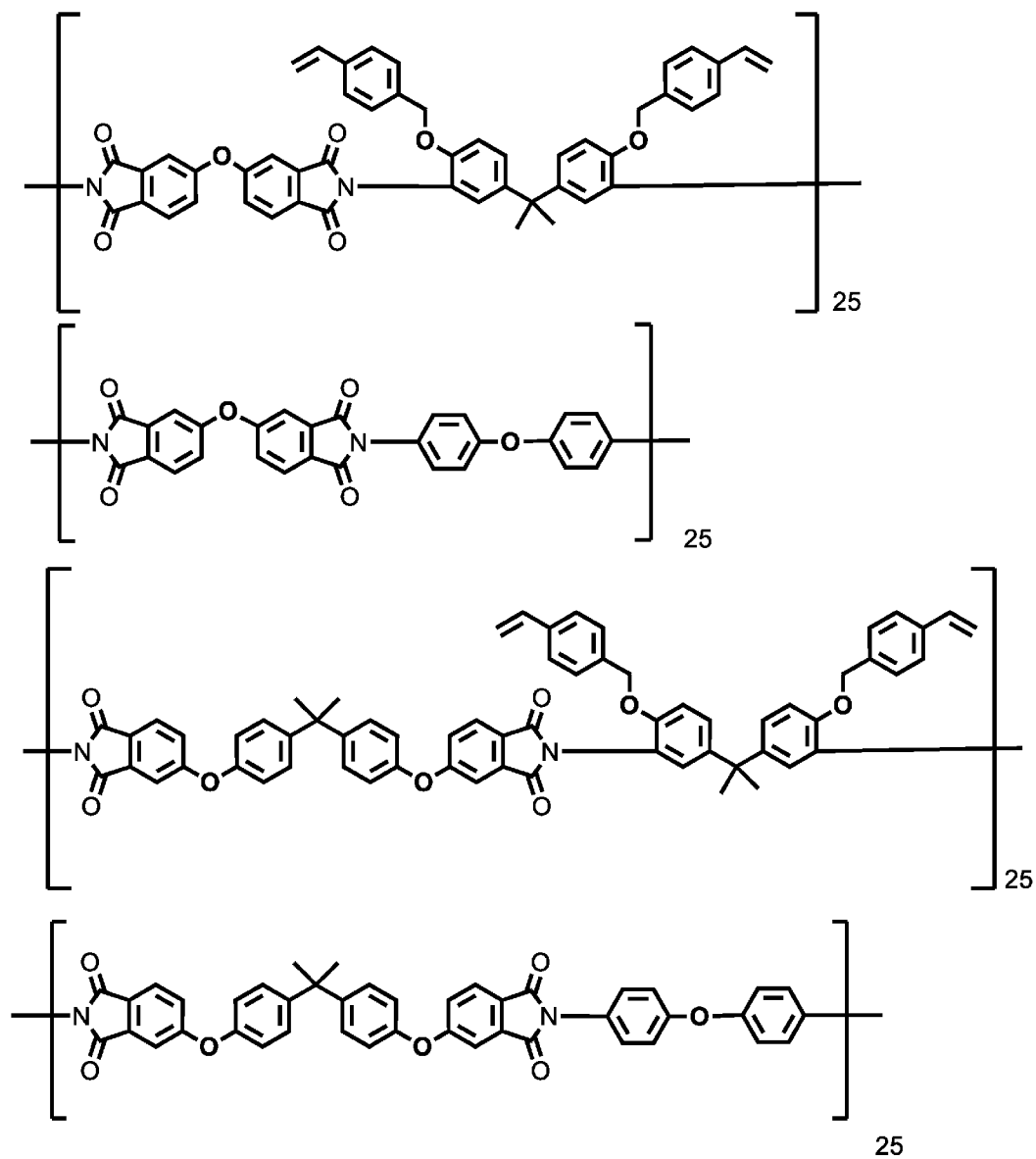


樹脂末端構造:

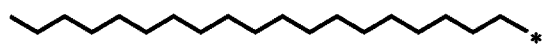


SP-14

[化70]

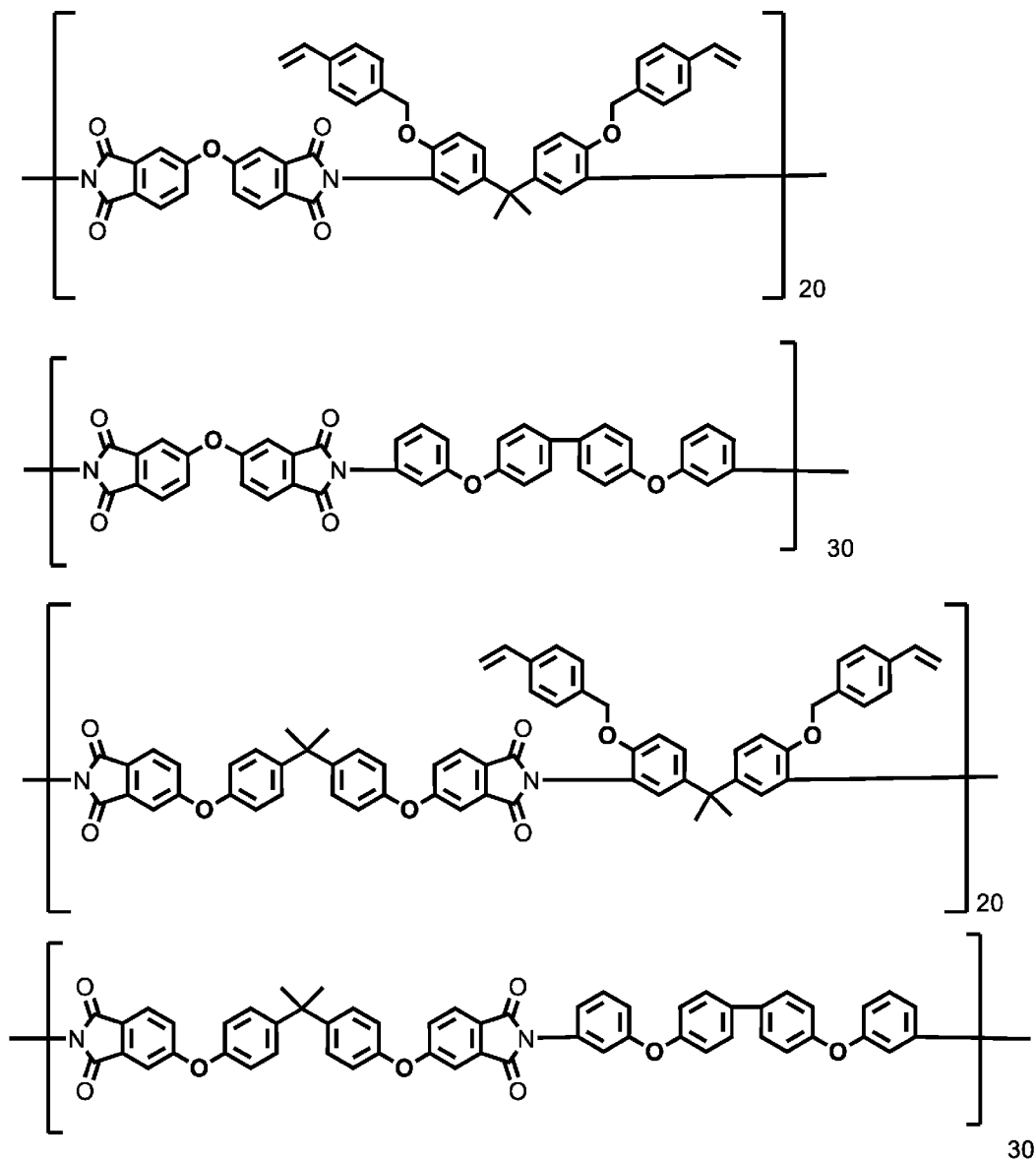


樹脂末端構造:



SP-15

[化71]

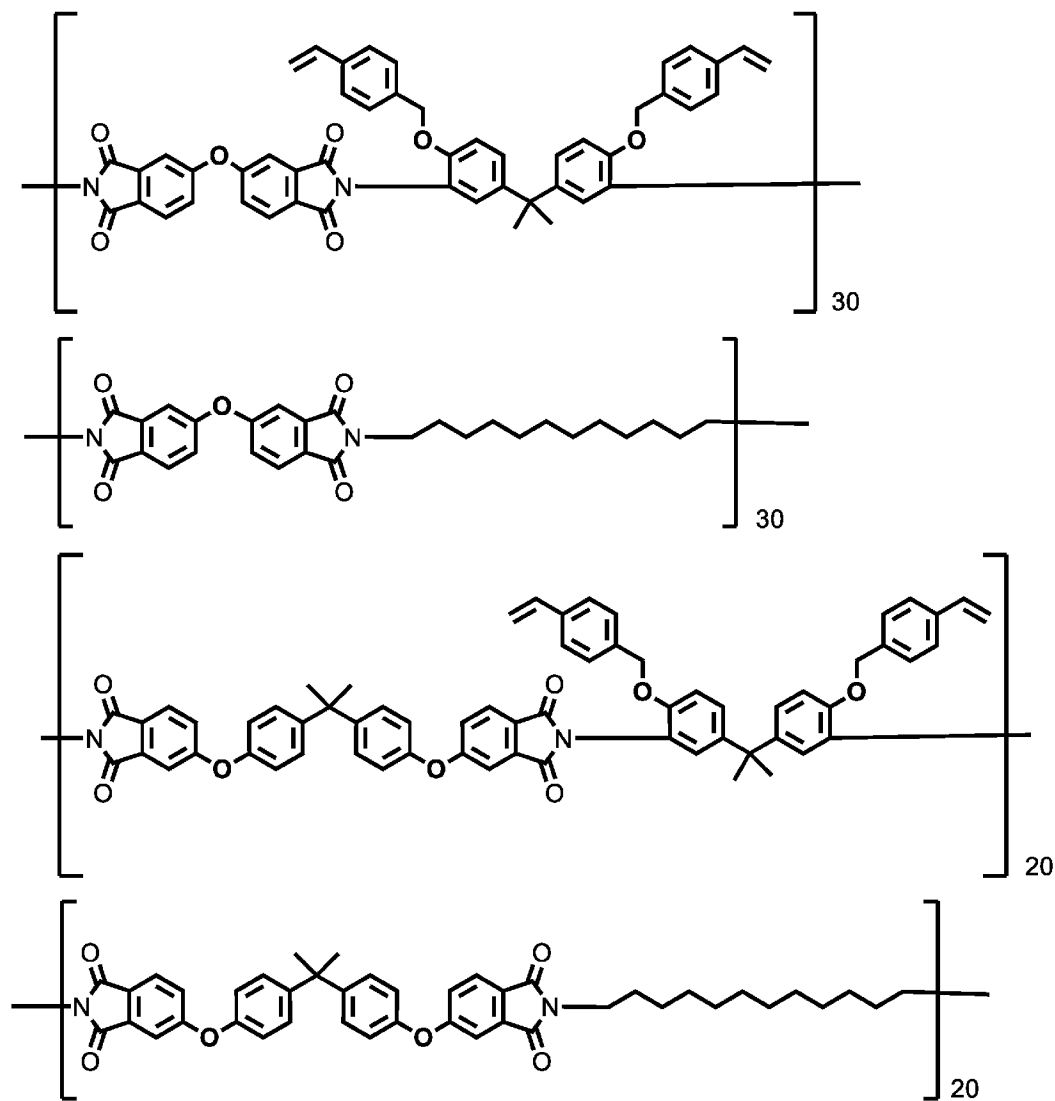


樹脂末端構造



SP-16

[化72]

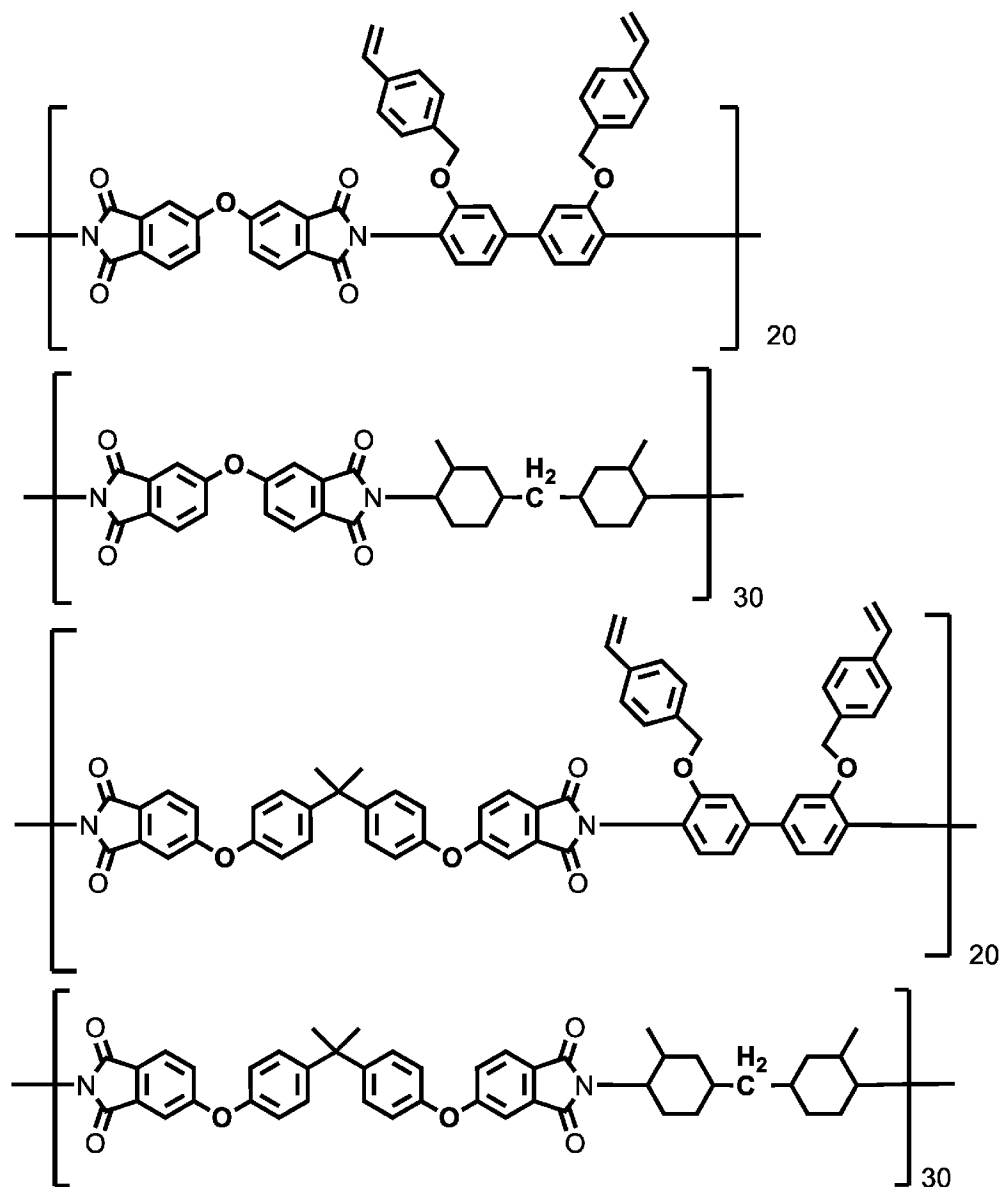


樹脂末端構造



SP-17

[化73]



樹脂末端構造



SP-18

[表3]

	重量平均分子量	数平均分子量	特定置換基の含有量 (mmol/g)	イミド化率 (%)
SP-14	32,500	13,100	0.17	99
SP-15	22,100	8,700	0.24	100
SP-16	36,300	14,700	0.16	100
SP-17	45,700	17,500	0.12	100
SP-18	21,900	8,600	0.26	98
SP-19	16,800	7,400	0.33	99

[0297] ここで、上記SP-1～SP-19のいずれの樹脂についても、膜厚が10 μ mである樹脂の膜のシクロペンタノンに対する溶解速度は0.01～0.1 μ m/secであった。

上記溶解速度の測定方法を以下に示す。

シリコンウエハに各樹脂の γ -ブチロラクトン溶液をスピンコート法で塗布した後、110℃5分間で乾燥し、10 μ mの膜を得た。上記膜が形成されたシリコンウエハを、シクロペンタノンに浸漬し、浸漬3秒毎に前後での膜の膜厚をエリプソメータにより測定することにより溶解速度を算出した。

[0298] また、上記SP-1～SP-19のいずれの樹脂についても、重合性基価は0.2～5.0mmol/gであった。

[0299] <ポリイミド前駆体の合成>

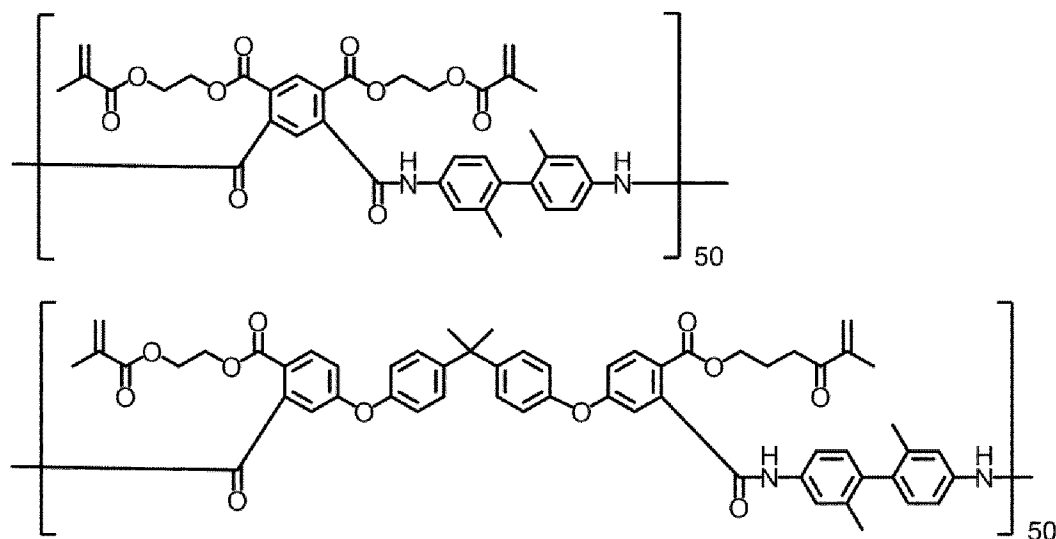
[合成例SA-1：ポリイミド前駆体(SA-1)の合成]

7.42g(34.0ミリモル)のピロメリット酸無水物と、17.7g(34.0ミリモル)の4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(フタル酸無水物)と、17.8g(137ミリモル)の2-ヒドロキシエチルメタクリレートと、0.05gのヒドロキノンと、22.8g(289ミリモル)のピリジンと、75gのダイグライムとを混合し、60℃の温度で5時間攪拌して、ピロメリット酸無水物及び4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(フタル酸無水物)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、混合物を-20℃まで冷却した後、塩化チオニル 17.70g(141ミリモル)を90分かけて滴下し、2時間攪拌し、ピリジニウムヒドロクロリドの白

色沈澱が得られた。

次いで、*m*-トリジン 13.0 g (61.2 ミリモル) を NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 100 mL 中に溶解させたものを、2 時間かけて滴下した。次いで、エタノール 10.0 g (217 ミリモル) を加え、混合物を 2 時間攪拌した。次いで、4 L の水の中でポリイミド前駆体を沈殿させ、水-ポリイミド前駆体混合物を 500 rpm の速度で 15 分間攪拌した。ポリイミド前駆体を濾過して取得し、4 L の水の中で再度 30 分間攪拌し再び濾過した。次いで、得られたポリイミド前駆体を減圧下、45℃で 2 日間乾燥しポリイミド前駆体 (SA-1) を得た。得られたポリイミド前駆体 (SA-1) の重量平均分子量は 30,600、数平均分子量は 12,800 であった。ポリイミド前駆体 (SA-1) は、下記式 (SA-1) で表される 2 つの繰返し単位を有する樹脂であると推測される。

[化75]



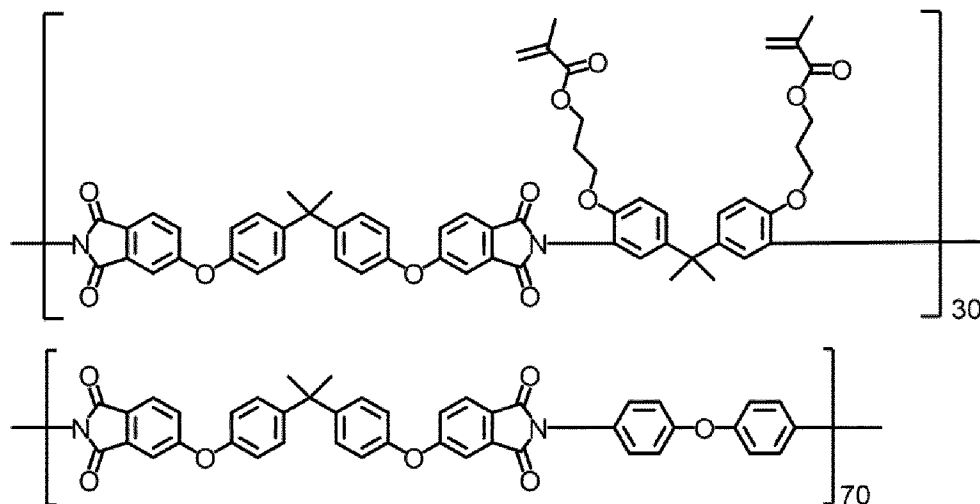
SA-1

[0300] <比較用化合物 A-1 の合成>

30.00 g (57.64 ミリモル) の 4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸無水物を N-メチルピロリドン (NMP) 150 g に溶解した。続いて、30 g の NMP で洗浄しながら、3.93 g (15.22 ミリモル) の 2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニ

ル)プロパン、7.11 g (35.51ミリモル)の4,4'-ジアミノフェニルエーテル、0.60 g (6.85ミリモル)のアミルアミン、及び、トルエンを10 g添加し、1時間攪拌した後、窒素フローしながら180℃で4時間反応し、25℃まで冷却した。続いて、上記で合成した3-クロロプロピルメタクリレート14.06 g (86.46ミリモル)、炭酸カリウム19.92 g (144ミリモル)、ヨウ化カリウム2.39 g (14ミリモル)、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシルフリーラジカル0.1 gを添加し、95℃で20時間反応した後、25℃に冷却し、テトラヒドロフラン150 gで希釈し、反応液中の塩をろ紙でろ過した。続いて、1.8 Lのメタノールと0.6 Lの水の混合液に反応液を滴下させて、15分攪拌した後、ポリイミド樹脂をろ過した。次に、1 Lの水で上記樹脂をリスラリーし、ろ過した後、1 Lのメタノールで再度リスラリーし、ろ過し、減圧下、40℃で8時間乾燥させた。続いて、上記で乾燥した樹脂をテトラヒドロフラン300 gに溶解し、イオン交換樹脂(MB-1:オルガノ社製)40 gを添加し、4時間攪拌し、イオン交換樹脂をろ過して取り除いた後、2 Lのメタノールの中でポリイミド樹脂を沈殿させ、15分間攪拌した。ポリイミド樹脂を濾過して取得し、減圧下、45℃で1日間乾燥しポリイミド樹脂(A-1)を得た。得られたポリイミド樹脂A-1の重量平均分子量は18,200、数平均分子量は7,200であった。

[化76]

樹脂末端構造:  *

A-1

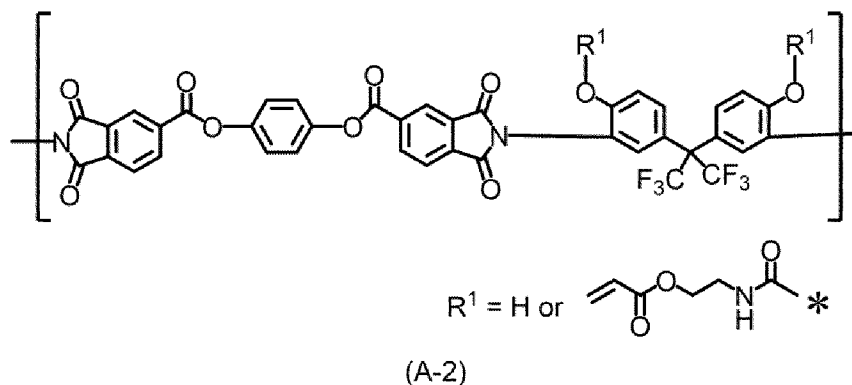
[0301] <比較用化合物 A-2 の合成>

攪拌機、コンデンサー及び内部温度計を取りつけた平底ジョイントを備えた乾燥反応器中で水分を除去しながら、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44. 43 g (121. 3 mmol) と、ビス(1, 3-ジオキソ-1, 3-ジヒドロイソベンゾフラン-5-カルボン酸) 1, 4-フェニレン57. 29 g (125. 0 mmol) とを加え、γ-ブチロラクトン492. 43 gを加え、60℃の温度で1. 5時間攪拌した。続いて、トルエンを50 mL添加した後、200 mL/minの流量の窒素をフローしながら、温度を180℃に昇温し、3時間攪拌し、室温まで冷却した。得られた重合溶液を、アセトンで希釈して希釈液を作製し、次いで、希釈液を水/メタノール=3/1の混合溶液に滴下することで、白色固体を析出させた。得られた白色固体を回収し、温度120℃で真空乾燥することにより、90 gのポリマーを得た。

続いて、攪拌機および冷却管を備えた反応容器に、上記で得られたポリマー 73. 86 g (ヒドロキシ基換算150. 0 mmol) と、2-イソシアナトエチルアクリレート(以下AOIとも示す、昭和電工社製) 21. 17 g (150. 0 mmol) と、γ-ブチロラクトン(GBL) 828. 2

6 gを入れた。その後、攪拌しつつ温度を120℃まで上げ、6時間反応させた。続いて、得られた反応溶液を、アセトンで希釈して希釈液を作製し、次いで、希釈液を水／メタノール＝2／1の混合溶液に滴下することで、白色固体を析出させた。得られた白色固体を回収し、温度40℃で真空乾燥することにより、71.8 gのA-2を得た。A-2の重量平均分子量(M_w)は78,500であり、数平均分子量(M_n)は30,200であった。A-2の構造は下記式(A-2)により表される構造が主成分である事を¹H-NMRスペクトルで確認した。¹H-NMRの測定結果から、架橋基の導入率は55%であった。

[化77]



[0302] <実施例及び比較例>

各実施例において、それぞれ、下記表に記載の成分を混合し、各樹脂組成物を得た。また、各比較例において、それぞれ、下記表に記載の成分を混合し、各比較用組成物を得た。

具体的には、表に記載の各成分の含有量は、表の各欄の「添加量」の欄に記載の量(質量部)とした。

得られた樹脂組成物及び比較用組成物を、細孔の幅が0.5 μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルターを用いて加圧ろ過した。

また、表中、「-」の記載は該当する成分を組成物が含有していないことを示している。

[0303]

[表4]

	樹脂		重合性化合物		溶剤		重合開始剤		マイグレーション抑制剤		金属接合性改良剤		重合遮止剤		金属結晶		硬化条件		現象方法 (現像液)	解像性	平坦性	絶縁信頼性	比誘電率 (Dk)	誘電正接 (Df)
	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	温度	硬化時間								
実施例1	SP-1	30.8	B-1	5.5	GBL	61	OXE-02	1.65	E-1	0.1	F-4	0.7	G-1	0.04	I-8	0.2	230℃	3時間	300 A ^o 300	A	A	A	A	
実施例2	SP-2	30.5	B-1	6.0	GBL	61	OXE-02	1.7	E-2	0.1	F-5	0.7	G-2	0.04	—	—	200℃	2時間	300 A ^o 300	A	A	A	B	A
実施例3	SP-3	30	B-1/ B-4	4.0 /1.5	DMSO /γ-V	61.5	OXE-01/ CPI-310B	1.0 /0.7	E-3	0.1	F-6	0.7	G-2	0.04	—	—	230℃	3時間	300 A ^o 300	B	B	B	B	A
実施例4	SP-4	30	B-3	5.5	DMSO /GBL	62	OXE-02	1.65	E-4	0.1	F-1	0.7	G-2	0.04	—	—	230℃	4時間	300 A ^o 300	B	B	A	A	A
実施例5	SP-5	32	B-1	4.5	DMSO /GBL	61	OXE-01	1.65	E-5	0.1	F-1	0.7	G-2	0.04	—	—	200℃	3時間	300 A ^o 300	B	B	B	B	B
実施例6	SP-6	29.4	B-1	6.9	GBL	61	OXE-02	1.65	E-6	0.1	F-1	0.7	G-2	0.05	I-3	0.2	230℃	3時間	300 A ^o 300	A	B	A	B	A
実施例7	SP-7	30	B-1	6.3	GBL	61	OXE-02	1.65	E-7	0.1	F-1	0.7	G-2	0.04	I-5	0.2	230℃	3時間	300 A ^o 300	A	A	A	A	A
実施例8	SP-8	29.7	B-2	6.6	GBL	61	OXE-02	1.65	E-2	0.1	F-2	0.7	G-2	0.04	I-7	0.2	230℃	1時間	300 A ^o 300	A	B	A	B	B
実施例9	SP-9	30.8	B-1	5.5	GBL	61	OXE-02	1.00 /Irgacur784	E-1	0.1	F-4	0.7	G-1	0.04	I-1	0.2	230℃	3時間	300 A ^o 300	A	A	A	A	A
実施例10	SP-1	29.7	B-5	6.8	γ-V	61	OXE-01	1.65	E-2	0.1	F-3	0.7	G-2	0.04	—	—	230℃	3時間	300 A ^o 300	A	A	A	B	B
実施例11	SP-2	28	B-3 /B-5	3 /3.8	NMP	62	OXE-01 /BeOX	1.60 /0.55	E-2	0.1	F-4	0.7	G-3	0.04	I-7	0.2	170℃	2時間	300 A ^o 300	B	A	A	B	B
実施例12	SP-3	29.7	B-1	6.8	GBL	61	OXE-03	1.65	E-2	0.1	F-5	0.7	G-4	0.04	—	—	230℃	3時間	300 A ^o 300	A	B	A	B	A
実施例13	SP-12	31.8	B-1	4.5	DMSO /GBL	61	OXE-01	1.65	E-5	0.1	F-1	0.7	G-2	0.04	I-8	0.2	200℃	3時間	300 A ^o 300	B	B	B	B	B
実施例14	SP-13	30	B-3	5.5	DMSO /GBL	62	OXE-02	1.65	E-4	0.1	F-1	0.7	G-2	0.04	—	—	230℃	4時間	300 A ^o 300	B	B	B	B	B
実施例15	SP-1 /SP-7	16.3 /16.3	B-1	5.0	GBL	60	OXE-01	1.27	E-7	0.15	F-6	0.7	G-4	0.08	I-6	0.2	230℃	3時間	300 A ^o 300	A	A	A	B	B

[0304]

[表5]

	樹脂		重合性化合物		溶剤		重合開始剤		マイグレーション抑制剤		金属接合性改良剤		重合禁止剤		金属錯体		硬化条件		現像方法 (現像液)	解像性	平坦性	絶縁信頼性	比誘電率 (Dk)	誘電正接 (Df)
	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	温度	硬化時間						
実施例16	SP-8	26.1	B-1	5.0	NMP	60	OXE-02	1.2	E-2	0.12	F-1	0.7	G-4	0.08	I-4	0.3	230℃	3時間	メソ メソ	B	B	A	B	B
実施例17	SP-1	26.1	B-1	5.3	DMSO /GBL	60	OXE-02	1.2	E-2	0.12	F-6	0.7	G-5	0.08	—	—	230℃	3時間	メソ メソ	A	A	A	B	A
実施例18	SP-1	16.3	B-1	5.0	GBL	60	OXE-01	1.27	E-7	0.15	F-6	0.7	G-4	0.08	I-6	0.2	230℃	3時間	メソ メソ	A	A	A	B	B
実施例19	SP-10	31	B-1	5.5	GBL	61	OXE-02	1.65	E-1	0.11	F-4	0.7	G-1	0.04	—	—	230℃	2時間	メソ メソ	A	B	B	A	B
実施例20	SP-11	29.7	B-2	6.6	GBL	61	OXE-02	1.65	E-2	0.1	F-2	0.7	G-2	0.05	I-7	0.2	230℃	3時間	メソ メソ	B	B	B	B	B
実施例21	SP-1	26.1	B-1	5.3	DMSO /GBL	60	OXE-02	1.2	E-2	0.12	F-6	0.7	G-5	0.08	—	—	230℃	3時間	メソ メソ	B	B	A	B	B
実施例22	SP-14	30.5	B-2	7.0	GBL	60	OXE-02	1.66	E-7	0.1	F-1	0.7	G-2	0.04	—	—	230℃	3時間	メソ メソ	A	B	A	A	A
実施例23	SP-15	30.5	B-1	7.0	GBL	60	OXE-02	1.65	E-7	0.1	F-2	0.7	G-2	0.05	—	—	230℃	3時間	メソ メソ	A	B	A	B	A
実施例24	SP-16	30.5	B-2	7.0	GBL	60	OXE-02	1.65	E-7	0.1	F-3	0.7	G-2	0.05	—	—	230℃	3時間	メソ メソ	A	B	A	A	A
実施例25	SP-17	30.5	B-1	7.0	GBL	60	OXE-02	1.65	E-7	0.1	F-4	0.7	G-2	0.05	—	—	230℃	3時間	メソ メソ	A	B	B	B	A
実施例26	SP-18	30.5	B-2	7.0	GBL	60	OXE-02	1.65	E-7	0.1	F-5	0.7	G-2	0.05	—	—	230℃	3時間	メソ メソ	A	B	B	B	A
実施例27	SP-19	30.5	B-1	7.0	GBL	60	OXE-02	1.65	E-7	0.1	F-5	0.7	G-2	0.05	—	—	230℃	3時間	メソ メソ	A	A	A	B	A
比較例1	A-1	30	B-4	7.7	DMSO /GBL	60	OXE-01	1.3	E-2	0.2	F-2	0.7	G-3	0.1	—	0	230℃	3時間	メソ メソ	—	—	C	C	C
比較例2	A-2	30	B-1	7.5	DMSO /GBL	60	OXE-01	1.3	E-2	0.2	F-3	0.7	G-2	0.1	I-2	0.2	230℃	3時間	メソ メソ	C	D	C	D	D

[0305] [樹脂（環化樹脂又はその前駆体）]

- ・ SP-1～SP-19：上記で合成したSP-1～SP-19
- ・ SA-1：上記で合成したSA-1

- ・ A-1 ~ A-2 : 上記合成品 (比較例)

[0306] [重合性化合物]

- ・ B-1 : 1, 12-ドデカンジオールジメアクリレート (融点 : 25℃以下)
- ・ B-2 : 1, 9-ノナンジオールジメタクリレート (融点 : 25℃以下)
- ・ B-3 : 1, 10-デカンジオールジメタクリレート (融点 : 25℃以下)
- ・ B-4 : SR-209 (サートマー社製、融点 : 25℃以下)
- ・ B-5 : ADPH : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、融点 : 25℃以下)

[0307] [溶剤]

- ・ DMSO : ジメチルスルホキシド
- ・ GBL : γ -ブチロラクトン
- ・ NMP : N-メチルピロリドン
- ・ γ -V : γ -バレロラクトン

表中、「DMSO/GBL」の記載はDMSOとGBLをDMSO : GBL = 20 : 80の混合比 (質量比) で混合したものを示していることを、「DMSO/ γ -V」の記載はDMSOと γ -VをDMSO : γ -V = 20 : 80の混合比 (質量比) で混合したものを示していることを、それぞれ示している。

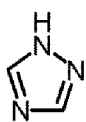
[0308] [重合開始剤 (いずれも商品名)]

- ・ OXE-01 : IRGACURE OXE 01 (BASF社製)
- ・ OXE-02 : IRGACURE OXE 02 (BASF社製)
- ・ OXE-03 : IRGACURE OXE 03 (BASF社製)
- ・ Irgacur 784 : Irgacure 784 (BASF社製)
- ・ CPI-310B (サンアプロ (株) 製)
- ・ BeOX : 過酸化ベンゾイル (富士フイルム和光純薬 (株) 製)

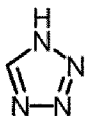
[0309] [マイグレーション抑制剤]

- ・ E-1 ~ E-7 : 下記構造の化合物

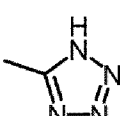
[化78]



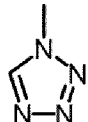
(E-1)



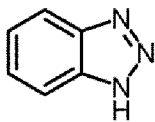
(E-2)



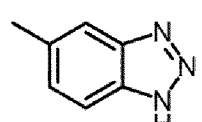
(E-3)



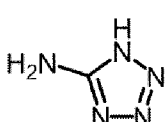
(E-4)



(E-5)



(E-6)

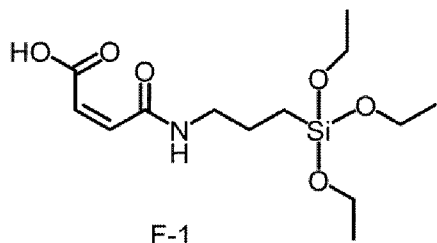


(E-7)

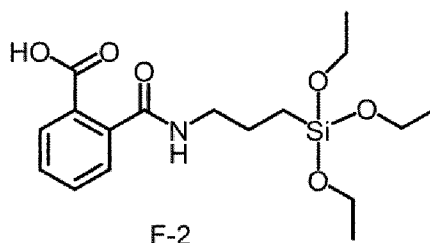
[0310] [金属接着性改良剤]

・ F-1 ~ F-3 : 下記構造の化合物

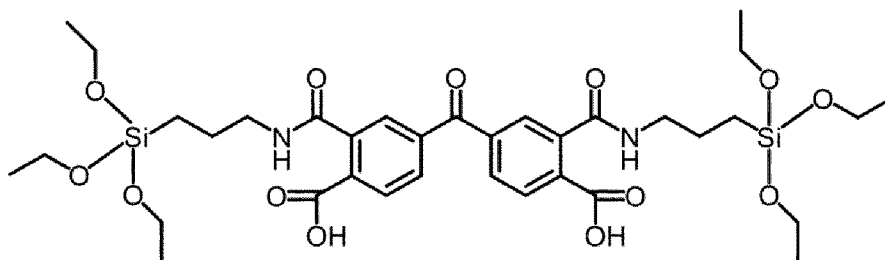
[化79]



F-1



F-2



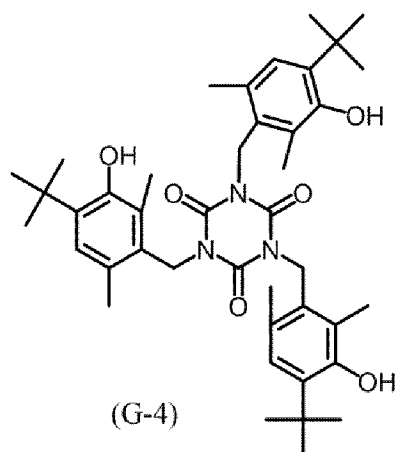
F-3

- ・ F-4 : X-12-1293 (信越化学工業 (株) 製)
- ・ F-5 : KBM-51073 (信越化学工業 (株) 製)
- ・ F-6 : X-12-1214A (信越化学工業 (株) 製)

[0311] [重合禁止剤]

- ・ G-1 : 1, 4-ベンゾキノン
- ・ G-2 : 4-メトキシフェノール
- ・ G-3 : 1, 4-ジヒドロキシベンゼン
- ・ G-4 : 下記構造の化合物

[化80]

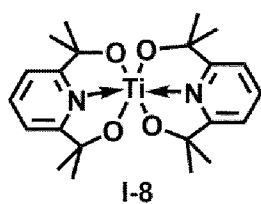
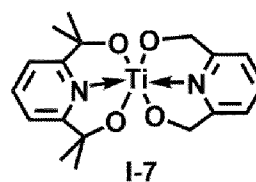
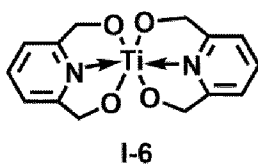
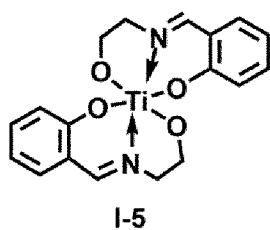


・ G-5 : 2-ニトロソー1-ナフトール (東京化成工業 (株) 製)

[0312] [金属錯体]

- ・ I-1 : TC-750 (マツモトファインケミカル製)
- ・ I-2 : TC-401 (マツモトファインケミカル製)
- ・ I-3 : TC-800 (マツモトファインケミカル製)
- ・ I-4 : TC-810 (マツモトファインケミカル製)
- ・ I-5 : 下記構造の化合物
- ・ I-6 : 下記構造の化合物
- ・ I-7 : 下記構造の化合物
- ・ I-8 : 下記構造の化合物

[化81]



[0313] <評価>

〔透過率の評価〕

実施例 1 ～ 21 において得られた樹脂組成物を用いて、膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ の硬化物を形成した場合の、上記硬化物の波長 365 nm における光の透過率は、いずれも 15% 以上であった。

上記硬化物は、例えば、本発明の樹脂組成物をシリコンウエハ等の基材に塗布した後、乾燥して、 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光エネルギーで i 線により全面露光した後に、窒素雰囲気下で、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で昇温し、 230°C で 180 分加熱することにより得た。

[0314] 〔解像性の評価〕

各実施例及び各比較例において使用した樹脂組成物を、それぞれ、表面に銅薄層が形成された樹脂基材の銅薄層の表面にスピンコート法により層状に適用して、 100°C で 5 分間乾燥し、製膜後の膜厚が $5\text{ }\mu\text{m}$ の樹脂組成物層を形成した後、ステッパー（FPA-3000 i5（（株）Canon 製））を用いて $NA=0.50$ で、 $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で露光した。露光は直径 $3\sim20\text{ }\mu\text{m}$ のホールパターンが $1\text{ }\mu\text{m}$ 刻みで形成されたホールパターンマスクを介して、波長 365 nm で行った。続いて表の「現像方法（現像液）」の欄に記載の現像液で 15 秒間現像し、PGMEA で 30 秒間リンスし、さらに窒素雰囲気下で $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で昇温し、表の「硬化条件」の欄に記載の温度及び硬化時間において加熱し直径 $3\sim20\text{ }\mu\text{m}$ のホールパターンを得た。形成できたホールパターンを下記の評価基準で評価した。評価結果は表の「解像性」の欄に記載した。SEM（走査型電子顕微鏡）により画像解析し、ホール底部の残膜率が 1% 以下であった場合、解像可能と判断した。直径が小さいホールパターンが形成できるほど解像性に優れているといえ、例えば、A、B 又は C が好ましい。また、評価を行わなかった例については表の「解像性」の欄に「－」と記載した。

－評価基準－

A：直径 $3\text{ }\mu\text{m}$ までのホールパターンが解像可能であった。

B：直径 $5\text{ }\mu\text{m}$ のホールパターンが解像可能であったが、直径 $3\text{ }\mu\text{m}$ のホー

ルパターンは解像できなかった。

C：直径 $5\ \mu\text{m}$ のホールパターンは解像できなかった。

[0315] [平坦性の評価]

各実施例及び各比較例において、それぞれ、樹脂組成物又は比較用組成物を高さ $15\ \mu\text{m}$ 、 $20\ \mu\text{m}$ 幅の $1:1\ \text{L/S}$ （ラインアンドスペース）パターン、テーパ角 85° の銅配線が形成されたシリコンウエハ上にスピコート法により塗布し樹脂組成物層を形成した。得られた樹脂組成物層を適用したシリコンウエハをホットプレート上で乾燥し、シリコンウエハ上に銅配線のスペース部の膜厚が約 $20\ \mu\text{m}$ の均一な厚さである樹脂組成物層を得た。

上記樹脂組成物層を、窒素雰囲気下で、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で昇温し、表の「硬化条件」の「温度」の欄に記載の温度で、表の「硬化条件」の「硬化時間」の欄に記載の時間において加熱し硬化物を得た。

得られた硬化物に対し、走査型電子顕微鏡（S-4800）（（株）日立ハイテクノロジーズ製）にて銅配線のスペース部における硬化物の凹み $X\ (\mu\text{m})$ を測定し、下記の基準で評価した。評価結果は表の「平坦性」の欄に記載した。

銅配線が形成されたシリコンウエハ上に硬化物を形成した状態の概略断面図を図2に示す。図2におけるシリコンウエハ16は、銅配線14を備え、またシリコンウエハ16上に硬化物12が形成されている。ここで、シリコンウエハ16上の銅配線14が形成されていない領域における硬化物12は、 $X\ \mu\text{m}$ の凹み18を有する。銅配線のスペース部の幅 W は $20\ \mu\text{m}$ であり、銅配線のテーパ角 θ は 85° である。凹み18は、例えば、銅配線の中央位置における硬化物と銅配線の合計厚さ h_1 と銅配線のスペース部の中央位置における硬化物の厚さ h_2 との差として観察される。

凹み18（ X ）が小さいほど平坦性に優れているため好ましく、例えば評価がA、B又はCであることが好ましい。

—評価基準—

A : X が $1\ \mu\text{m}$ 以下であった。

B : X が $1\ \mu\text{m}$ を超え $2\ \mu\text{m}$ 以下であった。

C : X が $2\ \mu\text{m}$ を超え $3\ \mu\text{m}$ 以下であった。

D : X が $3\ \mu\text{m}$ を超えた。

[0316] 〔誘電率、誘電正接の評価〕

各実施例及び比較例において調製した各樹脂組成物又は比較用組成物を、それぞれ、 12 インチのシリコンウエハ上にスピンコート法により適用し、樹脂組成物層を形成した。得られた樹脂組成物層を適用したシリコンウエハをホットプレート上で、 100°C で 5 分間乾燥し、シリコンウエハ上に $15\ \mu\text{m}$ の均一な厚さの樹脂組成物層を形成した。シリコンウエハ上の樹脂組成物層を、ステッパー (N i k o n NSR 2005 i9C) を用いて、 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光エネルギーで全面露光し、露光した樹脂組成物層 (樹脂層) を、窒素雰囲気下で、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で昇温し、表の「硬化条件」の「温度」の欄に記載の温度で、表の「硬化条件」の「硬化時間」の欄に記載の時間において加熱して、樹脂組成物層の硬化層 (樹脂層) を得た。

硬化後の硬化層 (樹脂膜) を 4.9 質量%フッ化水素酸水溶液に浸漬し、シリコンウエハから硬化膜を剥離した。

フィルムサンプルを共振器摂動法にて 28GHz における比誘電率 (D_k) と誘電正接 (D_f) を測定した。

<測定方法>

スプリットシリンダ共振器 (CR-728)

(装置構成)

ネットワークアナライザ : N5230A (KEYSIGHT社製)

(評価基準)

比誘電率 (D_k)

A : 膜の比誘電率 (D_k) が 2.9 未満であった。

B : 膜の比誘電率 (D_k) が $2.9 \sim 3.0$ 未満であった。

C：膜の比誘電率（Dk）が3.0～3.2未満であった。

D：膜の比誘電率（Dk）が3.2以上であった。

[0317] 誘電正接（Df）

A：誘電正接（Df）が0.006未満であった。

B：誘電正接（Df）が0.006～0.008未満であった。

C：誘電正接（Df）が0.008以上であった。

[0318] 〔絶縁信頼性の評価〕

各実施例及び比較例において調製した樹脂組成物又は比較用組成物を、それぞれ、銅基板上にスピコート法により層状に適用して、樹脂組成物層又は比較用組成物層を形成した。得られた樹脂組成物層又は比較用組成物層を形成した銅基板をホットプレート上で、100℃で5分間乾燥し、銅基板上に5μmの厚さで、かつ、厚さの均一な樹脂組成物層又は比較用組成物層とした。銅基板上の樹脂組成物層又は比較用組成物層を、ステッパー（Nikon NSR 2005 i9C）を用いて、500mJ/cm²の露光エネルギーで100μm四方の正形状の非マスク部が形成されたフォトマスクを使用してi線により露光し、その後表の「現像方法（現像液）」の欄に記載の現像液で60秒間現像して、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を用いてリンスすることにより、100μm四方の正形状の樹脂層を得た。さらに、窒素雰囲気下で表の「硬化条件」の欄に記載の温度及び硬化時間において、加熱式オーブンを用いて加熱して樹脂層（パターン）を形成した。

上記樹脂層及び銅基板を175℃の恒温槽内で1000時間経過させた後、断面SEM（走査型顕微鏡）測定を実施し、銅基板と樹脂層の間の空隙面積率を評価した。空隙面積率は、下記の式により算出した。

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

得られた空隙面積率の値から、下記評価基準に従って評価を行った。評価結果は表の「絶縁信頼性」の欄に記載した。空隙面積率が小さければ小さい

ほど硬化膜のH T S（High Temperature Strage-test）後の信頼性が優れているといえ、長期間の経過後であっても金属層と硬化物との間に空隙が生じにくく、絶縁信頼性が良好であるといえる。

－評価基準－

A：空隙面積率が0.1％以下であった。

B：空隙面積率が0.1％を超えて0.3％以下であった。

C：空隙面積率が0.3％を超えて0.5％以下であった。

D：空隙面積率が0.5％を超えた。

[0319] 以上の結果から、本発明に係る樹脂組成物により得られた硬化物は、絶縁信頼性に優れることが分かる。これと比較して、樹脂として特定置換基を有しない樹脂のみを含む比較例1及び2に係る組成物により得られた硬化物は、絶縁信頼性に劣ることが分かる。

[0320] <実施例101>

実施例1において使用した樹脂組成物を、表面に銅薄層が形成された樹脂基材の銅薄層の表面にスピコート法により層状に適用して、100℃で4分間乾燥し、膜厚20μmの樹脂組成物層を形成した後、ステッパー（（株）ニコン製、NSR1505 i6）を用いて露光した。露光はマスク（パターンが1：1ラインアンドスペースであり、線幅が10μmであるバイナリマスク）を介して、波長365nmで行った。露光後、100℃で4分間加熱した。上記加熱後、シクロヘキサノンで2分間現像し、PGMEAで30秒間リンスし、層のパターンを得た。

次いで、窒素雰囲気下で、10℃／分の昇温速度で昇温し、230℃に達した後、230℃で3時間維持して、再配線層用層間絶縁膜を形成した。この再配線層用層間絶縁膜は、絶縁性に優れていた。

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

符号の説明

[0321] 12 硬化物

1 4 銅配線

1 6 シリコンウエハ

1 8 凹み

H 銅配線の高さ

h 1 銅配線の中央位置における硬化物と銅配線の合計厚さ

h 2 銅配線のスペース部の中央位置における硬化物の厚さ

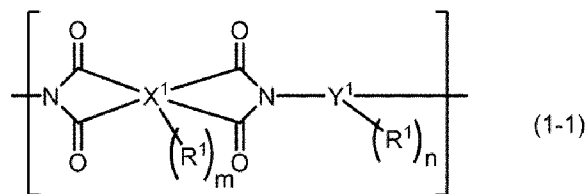
W 銅配線のスペース部の幅

θ 銅配線のテーパー角

請求の範囲

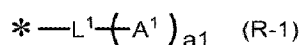
- [請求項1] ポリイミド及びポリベンゾオキサゾールからなる群より選ばれた少なくとも1種の樹脂であって、炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有する樹脂、
重合開始剤、並びに、
重合性化合物を含む
樹脂組成物。
- [請求項2] 前記樹脂が更に重合性基を有する、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記樹脂が、前記炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基として、炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を有する、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記樹脂が、前記炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基として、炭素数6以上の直鎖状の1価の脂肪族炭化水素基を有する、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記樹脂として、膜厚が $10\mu\text{m}$ である樹脂の膜のシクロペンタノンに対する溶解速度が $0.01\sim0.2\mu\text{m}/\text{sec}$ である樹脂を含む、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記樹脂の重合性基価が $0.2\sim5.0\text{mmol/g}$ である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 前記樹脂組成物を用いて、膜厚 $10\mu\text{m}$ の膜状の硬化物を形成した場合、前記硬化物の波長 365nm における光の透過率が、 15% 以上である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 前記樹脂が、下記式(1-1)で表される繰返し単位を含む、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

[化1]



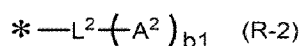
式(1-1)中、X¹は炭素数4以上の有機基を表し、Y¹は炭素数4以上の有機基を表し、R¹はそれぞれ独立に、下記式(R-1)又は式(R-2)で表される構造を表し、mは0～4の整数を表し、nは1以上の整数を表す。

[化2]



式(R-1)中、L¹はa₁+1価の連結基を表し、A¹は炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を表し、a₁は1以上の整数を表し、*は式(1-1)中のX¹又はY¹との結合部位を表す。

[化3]



式(R-2)中、L²はb₁+1価の連結基を表し、A²は重合性基を表し、b₁は1以上の整数を表し、*は式(1-1)中のX¹又はY¹との結合部位を表す。

[請求項9]

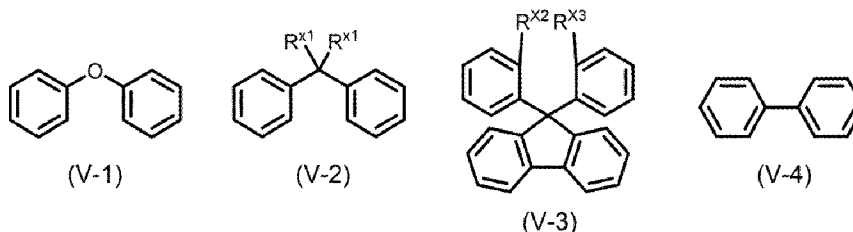
式(1-1)に含まれる式(R-2)におけるA²の少なくとも1つが、ビニル基、(メタ)アクリロキシ基、ビニルエーテル基、アリル基、マレイミド基、エポキシ基又はこれらを含む基である、請求項8に記載の樹脂組成物。

[請求項10]

式(1-1)に含まれる式(R-2)におけるA²の少なくとも1つが、ビニル基である、請求項8に記載の樹脂組成物。

[請求項11] 式(1-1)における X^1 及び Y^1 が、それぞれ、下記式(V-1)～式(V-4)のいずれかで表される構造から2以上の水素原子を除いた構造を含む、請求項8に記載の樹脂組成物。

[化4]

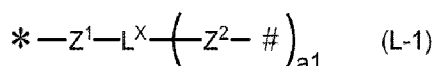


式(V-2)中、 R^{x1} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はハロゲン化アルキル基である。

式(V-3)中、 R^{x2} 及び R^{x3} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、 R^{x2} と R^{x3} は結合して環構造を形成してもよい。

[請求項12] 前記式(R-1)における L^1 が下記式(L-1)で表される基である、請求項8に記載の樹脂組成物。

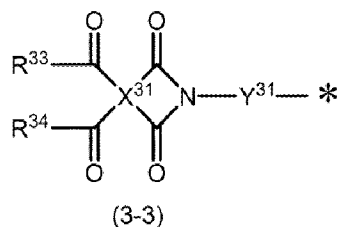
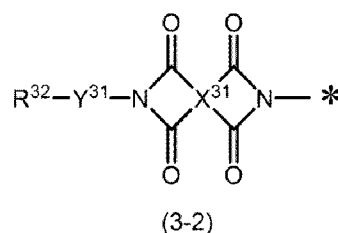
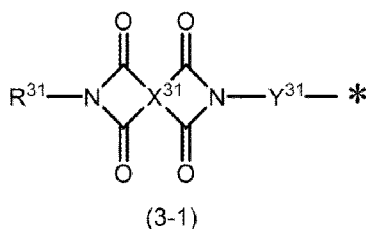
[化5]



式(L-1)中、 Z^1 は $-O-$ 、 $-NR^N-$ 、 $-C(=O)O-$ 又は $-C(=O)NR^N-$ を表し、 $a1$ が1である場合、 L^x は単結合又は2価の連結基を表し、 $a1$ が2以上である場合、 L^x は $a1+1$ 価の連結基を表し、 Z^2 は単結合、又は、 $-O-$ 、 $-NR^N-$ 、 $-OC(=O)-$ 又は $-NR^NC(=O)-$ を表し、 R^N は水素原子又は1価の有機基を表し、 $a1$ は1以上の整数を表し、 $*$ は式(1-1)中の X^1 又は Y^1 との結合部位を表し、 $\#$ は式(R-1)中の A^1 との結合部位を表す。

[請求項13] 前記樹脂が下記式(3-1)～式(3-3)のいずれかで表される構造を有する、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

[化6]



式(3-1)中、 X^{31} は4価の有機基を表し、 Y^{31} は2価の有機基を表し、 R^{31} は炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有する基を表し、 R^{31} はイミド構造を含まない基であり、*は他の構造との結合部位を表す。

式(3-2)中、 X^{31} は4価の有機基を表し、 Y^{31} は2価の有機基を表し、 R^{32} は炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有する基を表し、 R^{32} はイミド構造を含まない基であり、*は他の構造との結合部位を表す。

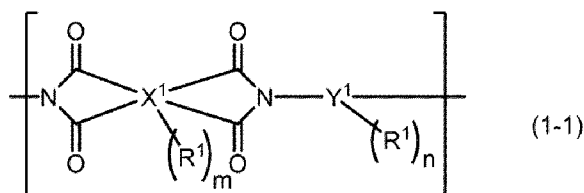
式(3-3)中、 X^{31} は4価の有機基を表し、 Y^{31} は2価の有機基を表し、 R^{33} 及び R^{34} はそれぞれ独立に、 $-OH$ 又は1価の有機基を表し、 R^{33} 及び R^{34} の少なくとも一方は、炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有する基であり、 R^{33} 及び R^{34} はイミド構造を含まない基であり、*は他

の構造との結合部位を表す。

- [請求項14] 前記重合性化合物の融点が25℃以下である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項15] アゾール化合物及びシランカップリング剤を更に含む、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項16] 再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられる、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項17] 請求項1又は2に記載の樹脂組成物を硬化してなる硬化物。
- [請求項18] 硬化物の全質量に対する含水量が0.2質量%以下である、請求項17に記載の硬化物。
- [請求項19] 請求項17に記載の硬化物からなる層を2層以上含み、前記硬化物からなる層同士のいずれかの間に金属層を含む積層体。
- [請求項20] 請求項1又は2に記載の樹脂組成物を基材上に適用して膜を形成する膜形成工程を含む、硬化物の製造方法。
- [請求項21] 前記膜を選択的に露光する露光工程及び前記膜を現像液を用いて現像してパターンを形成する現像工程を含む、請求項20に記載の硬化物の製造方法。
- [請求項22] 前記膜を50～450℃で加熱する加熱工程を含む、請求項20に記載の硬化物の製造方法。
- [請求項23] 請求項20に記載の硬化物の製造方法を含む、積層体の製造方法。
- [請求項24] 請求項20に記載の硬化物の製造方法を含む、半導体デバイスの製造方法。
- [請求項25] 請求項17に記載の硬化物を含む、半導体デバイス。
- [請求項26] ポリイミドであって、
炭素数6以上の直鎖状又は分岐鎖状の1価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の1以上が炭素数4以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を有し、

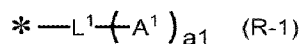
下記式（１－１）で表される繰返し単位を含む樹脂。

[化7]



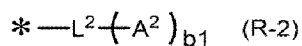
式（１－１）中、X¹は炭素数４以上の有機基を表し、Y¹は炭素数４以上の有機基を表し、R¹はそれぞれ独立に、下記式（R－１）又は式（R－２）で表される構造を表し、mは０～４の整数を表し、nは１以上の整数を表す。

[化8]



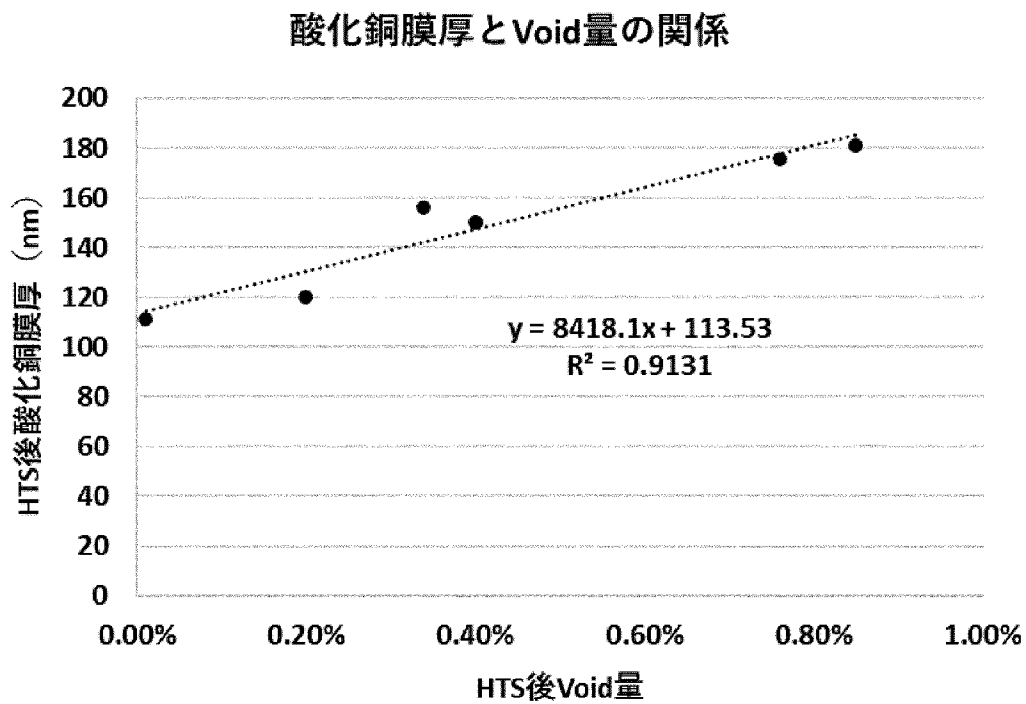
式（R－１）中、L¹はa₁＋１価の連結基を表し、A¹は炭素数６以上の直鎖状又は分岐鎖状の１価の脂肪族炭化水素基、及び、水素原子の１以上が炭素数４以上の直鎖状の脂肪族炭化水素基に置換された、環状の脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも一方の基を表し、a₁は１以上の整数を表し、*は式（１－１）中のX¹又はY¹との結合部位を表す。

[化9]

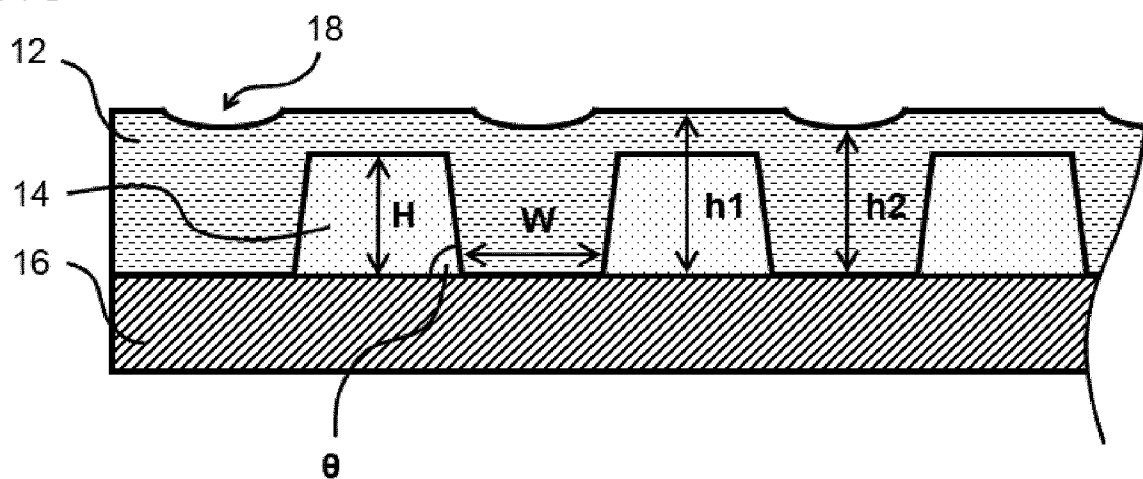


式（R－２）中、L²はb₁＋１価の連結基を表し、A²は重合性基を表し、b₁は１以上の整数を表し、*は式（１－１）中のX¹又はY¹との結合部位を表す。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/022526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 73/10(2006.01)i; **C08F 290/14**(2006.01)i; **C08G 73/22**(2006.01)i; **C08K 5/34**(2006.01)i; **C08K 5/5415**(2006.01)i;
C08L 79/04(2006.01)i; **G03F 7/004**(2006.01)i; **G03F 7/20**(2006.01)i; **G03F 7/037**(2006.01)i; **G03F 7/075**(2006.01)i
FI: C08G73/10; G03F7/037 501; G03F7/004 501; G03F7/075 501; C08G73/22; C08K5/34; C08K5/5415; C08L79/04 B;
C08L79/04; C08F290/14; G03F7/20 501; G03F7/20 521

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G73/10; C08F290/14; C08G73/22; C08K5/34; C08K5/5415; C08L79/04; G03F7/004; G03F7/20; G03F7/037; G03F7/075

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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 2023-051817 A (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 11 April 2023 (2023-04-11) claims, paragraphs [0062], [0071]-[0074], [0076]-[0077], [0081], [0125]-[0127], [0130], [0140], [0142], table 1	1, 3-5, 7-8, 14-26
Y		2-10, 14-26
A		11-13
Y	JP 2022-190618 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 26 December 2022 (2022-12-26) paragraphs [0072]-[0083]	2-12, 14-26
A		1, 13
Y	WO 2021/085072 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 06 May 2021 (2021-05-06) paragraphs [0102]-[0108]	2-12, 14-26
A		1, 13



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
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 September 2024

Date of mailing of the international search report

24 September 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/022526

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2020-531651 A (LG CHEM, LTD.) 05 November 2020 (2020-11-05) claims	2-12, 14-26 1, 13
X Y A	JP 2014-178712 A (JNC CORP.) 25 September 2014 (2014-09-25) paragraphs [0017], [0072], [0078], [0095], [0288], [0296]-[0297], [0301], [0319]-[0320], table 1	1, 3-4, 8, 11-12, 17- 18, 20, 22-23, 26 2-4, 6, 8-12, 17- 18, 20, 22-23, 26 5, 7, 13-16, 19, 21, 24-25
A	JP 2014-052629 A (LG CHEM, LTD.) 20 March 2014 (2014-03-20) entire text, all drawings	1-26
A	WO 2022/202150 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 29 September 2022 (2022-09-29) entire text, all drawings	1-26
A	JP 2018-044137 A (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 22 March 2018 (2018-03-22) entire text	1-26
A	WO 2016/147997 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 22 September 2016 (2016-09-22) entire text	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/022526

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
JP	2023-051817	A	11 April 2023	US	2023/0101181	A1
				claims, paragraphs [0068], [0079]-[0085], [0132]-[0156], table 1		
				CN	115877658	A
				KR	10-2023-0047006	A
JP	2022-190618	A	26 December 2022	CN	115542668	A
				KR	10-2022-0167752	A
WO	2021/085072	A1	06 May 2021	KR	10-2022-0052342	A
				CN	114514470	A
JP	2020-531651	A	05 November 2020	WO	2020/017920	A1
				CN	111094397	A
JP	2014-178712	A	25 September 2014	(Family: none)		
JP	2014-052629	A	20 March 2014	US	2014/0072730	A1
				whole document		
				KR	10-2014-0032883	A
WO	2022/202150	A1	29 September 2022	US	2024/0199810	A1
				whole document		
				EP	4317254	A1
				CN	117043232	A
				KR	10-2023-0147182	A
JP	2018-044137	A	22 March 2018	KR	10-2017-0038740	A
				CN	106977716	A
WO	2016/147997	A1	22 September 2016	US	2017/0275425	A1
				whole document		
				EP	3272786	A1
				KR	10-2017-0027859	A
				CN	106715534	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08G 73/10(2006.01)i; C08F 290/14(2006.01)i; C08G 73/22(2006.01)i; C08K 5/34(2006.01)i; C08K 5/5415(2006.01)i; C08L 79/04(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/037(2006.01)i; G03F 7/075(2006.01)i
FI: C08G73/10; G03F7/037 501; G03F7/004 501; G03F7/075 501; C08G73/22; C08K5/34; C08K5/5415; C08L79/04 B; C08L79/04; C08F290/14; G03F7/20 501; G03F7/20 521

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））

C08G73/10; C08F290/14; C08G73/22; C08K5/34; C08K5/5415; C08L79/04; G03F7/004; G03F7/20; G03F7/037; G03F7/075

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

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 2023-051817 A（荒川化学工業株式会社）11.04.2023（2023-04-11） 【特許請求の範囲】、【0062】 【0071】 - 【0074】 【0076】 - 【0077】 【0081】 【0125】 - 【0127】 【0130】 【0140】 【0142】、【表1】	1,3-5,7-8,14-26
Y		2-10,14-26
A		11-13
Y	JP 2022-190618 A（東京応化工業株式会社）26.12.2022（2022-12-26） 【0072】 - 【0083】	2-12,14-26
A		1,13
Y	WO 2021/085072 A1（富士フイルム株式会社）06.05.2021（2021-05-06） 【0102】-【0108】	2-12,14-26
A		1,13

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

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

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

国際調査を完了した日
03.09.2024

国際調査報告の発送日
24.09.2024

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

権限のある職員（特許庁審査官）

菅原 愛 4J 5372

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	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
Y A	JP 2020-531651 A (エルジー・ケム・リミテッド) 05.11.2020 (2020 - 11 - 05) 【特許請求の範囲】	2-12, 14-26 1, 13
X Y A	JP 2014-178712 A (JNC株式会社) 25.09.2014 (2014 - 09 - 25) 【0017】 【0072】 【0078】 【0095】 【0288】 【0296】 - 【0297】 【0301】 【0319】 - 【0320】、【表1】	1, 3-4, 8, 11-12, 17-18, 20, 22-23, 26 2-4, 6, 8-12, 17-18, 20, 22-23, 26 5, 7, 13-16, 19, 21, 24-25
A	JP 2014-052629 A (エルジー・ケム・リミテッド) 20.03.2014 (2014 - 03 - 20) 全文、全図	1-26
A	WO 2022/202150 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 29.09.2022 (2022 - 09 - 29) 全文、全図	1-26
A	JP 2018-044137 A (荒川化学工業株式会社) 22.03.2018 (2018 - 03 - 22) 全文	1-26
A	WO 2016/147997 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 22.09.2016 (2016 - 09 - 22) 全文	1-26

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/022526

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2023-051817	A	11.04.2023	US	2023/0101181	A1	
				Claims, [0068],[0079]-[0085],[0132]-[0156], Table 1			
				CN	115877658	A	
				KR	10-2023-0047006	A	
JP	2022-190618	A	26.12.2022	CN	115542668	A	
				KR	10-2022-0167752	A	
WO	2021/085072	A1	06.05.2021	KR	10-2022-0052342	A	
				CN	114514470	A	
JP	2020-531651	A	05.11.2020	WO	2020/017920	A1	
				CN	111094397	A	
JP	2014-178712	A	25.09.2014	(ファミリーなし)			
JP	2014-052629	A	20.03.2014	US	2014/0072730	A1	
				Whole Document			
				KR	10-2014-0032883	A	
WO	2022/202150	A1	29.09.2022	US	2024/0199810	A1	
				Whole Document			
				EP	4317254	A1	
				CN	117043232	A	
				KR	10-2023-0147182	A	
JP	2018-044137	A	22.03.2018	KR	10-2017-0038740	A	
				CN	106977716	A	
WO	2016/147997	A1	22.09.2016	US	2017/0275425	A1	
				Whole Document			
				EP	3272786	A1	
				KR	10-2017-0027859	A	
				CN	106715534	A	