

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7225475号
(P7225475)

(45)発行日 令和5年2月20日(2023.2.20)

(24)登録日 令和5年2月10日(2023.2.10)

(51)国際特許分類		F I	
G 0 3 F	7/004(2006.01)	G 0 3 F	7/004 5 0 1
G 0 3 F	7/075(2006.01)	G 0 3 F	7/075 5 0 1
G 0 3 F	7/031(2006.01)	G 0 3 F	7/031
G 0 3 F	7/027(2006.01)	G 0 3 F	7/027 5 1 4
G 0 3 F	7/037(2006.01)	G 0 3 F	7/037 5 0 1
請求項の数 19 (全66頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2022-540766(P2022-540766)	(73)特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(86)(22)出願日	令和4年3月24日(2022.3.24)	(74)代理人	110000109 弁理士法人特許事務所サイクス
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/014061	(72)発明者	吉田 健太 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
(87)国際公開番号	WO2022/203010	審査官	川口 真隆
(87)国際公開日	令和4年9月29日(2022.9.29)		
審査請求日	令和4年6月30日(2022.6.30)		
(31)優先権主張番号	特願2021-52528(P2021-52528)		
(32)優先日	令和3年3月26日(2021.3.26)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物、硬化物、積層体、硬化物の製造方法、及び、半導体デバイス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

環化樹脂又はその前駆体、
SP値が $21.0(J/cm^3)^{0.5}$ 以上、 $25.0(J/cm^3)^{0.5}$ 未満である
溶剤B、
SP値が $21.0(J/cm^3)^{0.5}$ 未満または $25.0(J/cm^3)^{0.5}$ 以上で
あり、かつ、沸点が $60^{\circ}C$ 以上である溶剤C、及び、
感光剤を含み、
感光性樹脂組成物の全質量に対する前記溶剤Cの含有量が1ppm以上10,000ppm以下であり、
感光性樹脂組成物の全質量に対する前記溶剤Bの含有量が、40質量%以上90質量%未満であり、
前記環化樹脂又はその前駆体の溶剤Cに対する溶解度は、 $25^{\circ}C$ 、100gの溶剤Cに対して5g/100g未満であり、
溶剤の全質量に対する前記溶剤Bの含有量が98.4質量%以上である、
感光性樹脂組成物。

【請求項2】

前記溶剤Cが、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸ブチル、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロペンタノン、及び、シクロヘキサノンからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】

前記溶剤Cが、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸ブチル、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロペンタノン、及び、シクロヘキサノンからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

10

【請求項4】

環化樹脂又はその前駆体、
SP値が $21.0(J/cm^3)^{0.5}$ 以上、 $25.0(J/cm^3)^{0.5}$ 未満である溶剤B、

SP値が $21.0(J/cm^3)^{0.5}$ 未満または $25.0(J/cm^3)^{0.5}$ 以上であり、かつ、沸点が $60^{\circ}C$ 以上である溶剤C、及び、

感光剤を含み、
感光性樹脂組成物の全質量に対する前記溶剤Cの含有量が1ppm以上10,000ppm以下であり、

感光性樹脂組成物の全質量に対する前記溶剤Bの含有量が、40質量%以上90質量%未満であり、

20

前記環化樹脂又はその前駆体の溶剤Cに対する溶解度は、 $25^{\circ}C$ 、100gの溶剤Cに対して $5g/100g$ 未満であり、

前記溶剤Cがトルエンであり、
溶剤の全質量に対する溶剤Bの含有量が98.4質量%以上である、
感光性樹脂組成物。

【請求項5】

前記環化樹脂又はその前駆体の含有量が、樹脂組成物の全固形分に対し20質量%以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】

感光性樹脂組成物の全質量に対する前記溶剤Cの含有量が50ppm以上10,000ppm以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

30

【請求項7】

前記溶剤Bが、 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、プロピレングリコールモノメチルエーテル及び、乳酸エチルからなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項8】

前記溶剤Bが γ -ブチロラクトン又は、N-メチル-2-ピロリドンを含む請求項1～7のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項9】

40

前記溶剤Cがトルエン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、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、又は、シクロペンタノンである、請求項1～3、7及び8のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項10】

前記溶剤Cがトルエン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、又は、ジエチレングリコールジメチルエーテルである、請求項1～3、及び、7～9のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項11】

前記感光剤が光ラジカル重合開始剤である、請求項1～10のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

50

【請求項 1 2】

ラジカル重合性化合物を更に含む、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 1 3】

シランカップリング剤を更に含む、請求項 1 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 1 4】

増感剤を更に含む、請求項 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 1 5】

ネガ型現像に供される感光膜の形成に用いられる、請求項 1 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

10

【請求項 1 6】

再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられる、請求項 1 ～ 1 5 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 1 7】

請求項 1 ～ 1 6 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物を基板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 1 8】

前記膜を露光する露光工程及び前記膜を現像する現像工程を含む、請求項 1 7 に記載の硬化物の製造方法。

20

【請求項 1 9】

前記膜を 5 0 ～ 4 5 0 ℃で加熱する加熱工程を含む、請求項 1 7 又は 1 8 に記載の硬化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、感光性樹脂組成物、硬化物、積層体、硬化物の製造方法、及び、半導体デバイスに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ポリイミド等の環化樹脂は、耐熱性及び絶縁性等に優れるため、様々な用途に適用されている。上記用途としては、特に限定されないが、実装用の半導体デバイスを例に挙げると、絶縁膜や封止材の材料、又は、保護膜としての利用が挙げられる。また、フレキシブル基板のベースフィルムやカバーレイなどとしても用いられている。

30

【0 0 0 3】

例えば上述した用途において、ポリイミド等の環化樹脂は、ポリイミド等の環化樹脂、及び、環化樹脂の前駆体の少なくとも一方を含む樹脂組成物の形態で用いられる。

このような樹脂組成物を、例えば塗布等により基材に適用して感光膜を形成し、その後、必要に応じて露光、現像、加熱等を行うことにより、硬化物を基材上に形成することができる。

40

ポリイミド前駆体等の上記環化樹脂の前駆体は、例えば加熱により環化され、硬化物中でポリイミド等の環化樹脂となる。

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

【0 0 0 4】

例えば、特許文献 1 には、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体から選択されるポリマー前駆体と、光ラジカル重合開始剤と、溶剤とを含み、ポリマー前駆体

50

に含まれる、中和点のpHが7.0～12.0の範囲にある酸基の酸価が2.5～34.0mg KOH/gの範囲にあり、上記ポリマー前駆体がラジカル重合性基を有するか、上記ポリマー前駆体以外のラジカル重合性化合物を含む、感光性樹脂組成物が記載されている。

特許文献2には、芳香族テトラカルボン酸二無水物もしくはその誘導体(a)と芳香族ジアミンもしくはその誘導体(b)とを反応させて得られたポリイミド前駆体(c)30～60重量%、上記ポリイミド前駆体の貧溶媒0.1～5重量%および上記ポリイミド前駆体の良溶媒35～69.9重量%を含むポリイミド押出成形用ポリイミド前駆体組成物が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】国際公開第2018/221457号

特開平08-157598号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

硬化物を得るための感光性樹脂組成物において、得られる硬化物の破断伸びに優れることが求められている。

【0007】

本発明は、破断伸びに優れた硬化物が得られる感光性樹脂組成物、上記感光性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、及び、上記硬化物又は上記積層体を含む半導体デバイスを提供することを目的とする。

【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> 環化樹脂又はその前駆体、

SP値が $21.0(J/cm^3)^{0.5}$ 以上、 $25.0(J/cm^3)^{0.5}$ 未満である溶剤B、

SP値が $21.0(J/cm^3)^{0.5}$ 未満または $25.0(J/cm^3)^{0.5}$ 以上であり、かつ、沸点が60℃以上である溶剤C、及び、

感光剤を含み、

感光性樹脂組成物の全質量に対する上記溶剤Cの含有量が1ppm以上10,000ppm以下である

感光性樹脂組成物。

<2> 上記溶剤Cが、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸ブチル、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロペンタノン、及び、シクロヘキサノンからなる群より選択される少なくとも1種である、<1>に記載の感光性樹脂組成物。

<3> 環化樹脂又はその前駆体、

SP値が $21.0(J/cm^3)^{0.5}$ 以上、 $25.0(J/cm^3)^{0.5}$ 未満である溶剤B、

酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸ブチル、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロペンタノン、又は、シクロヘキサノンである溶剤C、及び、

感光剤を含み、

10

20

30

40

50

感光性樹脂組成物の全質量に対する上記溶剤 C の含有量が 1 p p m 以上 1 0 , 0 0 0 p p m 以下である

感光性樹脂組成物。

< 4 > 上記溶剤 B が、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、プロピレングリコールモノメチルエーテル及び、乳酸エチルからなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、< 1 >~< 3 >のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

< 5 > 感光性樹脂組成物の全質量に対する上記溶剤 B の含有量が 4 0 質量%以上 9 0 質量%未満である、< 1 >~< 4 >のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

< 6 > 上記溶剤 B が γ-ブチロラクトン又は、N-メチル-2-ピロリドンを含む< 1 >~< 5 >のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

10

< 7 > 上記溶剤 C がトルエン、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、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、又は、シクロペンタノンである、< 1 >~< 6 >のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

< 8 > 上記溶剤 C がトルエン、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、又は、ジエチレングリコールジメチルエーテルである、< 1 >~< 7 >のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

< 9 > 上記感光剤が光ラジカル重合開始剤である、< 1 >~< 8 >のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

< 1 0 > ラジカル重合性化合物を更に含む、< 1 >~< 9 >のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

20

< 1 1 > シランカップリング剤を更に含む、< 1 >~< 1 0 >のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

< 1 2 > ネガ型現像に供される感光膜の形成に用いられる、< 1 >~< 1 1 >のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

< 1 3 > 再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられる、< 1 >~< 1 2 >のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

< 1 4 > < 1 >~< 1 3 >のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

< 1 5 > < 1 4 >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のいずれかの間に金属層を含む積層体。

30

< 1 6 > < 1 >~< 1 3 >のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物を基板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。

< 1 7 > 上記膜を露光する露光工程及び上記膜を現像する現像工程を含む、< 1 6 >に記載の硬化物の製造方法。

< 1 8 > 上記膜を 5 0 ~ 4 5 0 °C で加熱する加熱工程を含む、< 1 6 >又は< 1 7 >に記載の硬化物の製造方法。

< 1 9 > < 1 4 >に記載の硬化物又は< 1 5 >に記載の積層体を含む、半導体デバイス。

【発明の効果】

【0 0 0 9】

40

本発明によれば、破断伸びに優れた硬化物が得られる感光性樹脂組成物、上記感光性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、及び、上記硬化物又は上記積層体を含む半導体デバイスが提供される。

【発明を実施するための形態】

【0 0 1 0】

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

50

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。また、特に断らない限り、基材に対し層が積み重なっていく方向を「上」と称し、又は、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。

【0011】

（感光性樹脂組成物）

本発明の第1の態様の感光性樹脂組成物は、環化樹脂又はその前駆体、SP値が21.0（J/cm³）^{0.5}以上、25.0（J/cm³）^{0.5}未満である溶剤B、SP値が21.0（J/cm³）^{0.5}未満または25.0（J/cm³）^{0.5}以上であり、かつ

10

20

30

40

50

、沸点が60℃以上である溶剤C、及び、感光剤を含み、感光性樹脂組成物の全質量に対する上記溶剤Cの含有量が1ppm以上10,000ppm以下である。

本発明の第2の態様の感光性樹脂組成物は、環化樹脂又はその前駆体、SP値が $21.0(J/cm^3)^{0.5}$ 以上、 $25.0(J/cm^3)^{0.5}$ 未満である溶剤B、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸ブチル、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロペンタノン、又は、シクロヘキサノンである溶剤C、及び、感光剤を含み、感光性樹脂組成物の全質量に対する上記溶剤Cの含有量が1ppm以上10,000ppm以下である。

10

以下、単に「感光性樹脂組成物」又は「樹脂組成物」と記載した場合には、上述の第1の態様の感光性樹脂組成物及び第2の態様の感光性樹脂組成物の両方を指すものとする。

また、上述の環化樹脂又はその前駆体を「特定樹脂」ともいう。

【0012】

ここで、本発明において、ppmは質量基準であり、感光性樹脂組成物の全質量に対する上記溶剤Cの含有量は、下記式により表される値である。

感光性樹脂組成物の全質量に対する上記溶剤Cの含有量(ppm) = 溶剤Cの含有質量 / 感光性樹脂組成物の全質量 × 1,000,000

また、本発明において、SP値とは、ハンセン溶解度パラメーターであり、Hansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP) Ver.5.1.02で計算された δD 、 δP 、 δH を用いて、下記式より求めたHSP値をいう。

20

$$HSP値 = (\delta D^2 + \delta P^2 + \delta H^2)^{0.5}$$

【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より好ましい。

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

また、本発明の樹脂組成物は、ポジ型現像に供される感光膜の形成に用いられてもよいし、ネガ型現像に供される感光膜の形成に用いられてもよいが、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。

30

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、破断伸びに優れた硬化物が得られる。

従来から、環化樹脂又はその前駆体と、溶剤と、感光剤とを含む感光性樹脂組成物が様々な分野で使用されている。

40

本発明者らが鋭意検討した結果、第1の態様の感光性樹脂組成物、又は、第2の態様の感光性樹脂組成物を用いることにより、感光性樹脂組成物から得られる硬化物の破断伸びが向上することを見出した。

これは、感光性樹脂組成物がSP値が $21.0(J/cm^3)^{0.5}$ 未満または $25.0(J/cm^3)^{0.5}$ 以上であり、かつ、沸点が60℃以上である溶剤Cを含むことにより、硬化前の膜中に溶剤Cが残存し、硬化時にはこの溶剤Cに対して溶解度の低い環化樹脂又はその前駆体の凝集が促進されるためであると推測される。

また、溶剤Cの含有量が上記範囲内であれば、感光性樹脂組成物の塗布性を維持したまま破断伸びを向上させることができる。すなわち、本発明の感光性樹脂組成物は、基材等

50

に適用した場合の膜厚均一性にも優れると推測される。

更に、溶剤Cの含有量が上記範囲内であれば、感光剤が膜中に均一に分散し、露光部で効率よく架橋反応が進行するため、露光部の現像前後の膜厚変化率も小さくなると推測される。

【0015】

ここで、特許文献1及び2には、溶剤Cを特定の量で含むことについては記載されていない。

【0016】

以下、本発明の樹脂組成物に含まれる成分について詳細に説明する。

【0017】

<特定樹脂>

本発明の樹脂組成物は、環化樹脂およびその前駆体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂（特定樹脂）を含む。

環化樹脂は、主鎖構造中にイミド環構造又はオキサゾール環構造を含む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す。

環化樹脂としては、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドイミド等が挙げられる。

環化樹脂の前駆体とは、外部刺激により化学構造の変化を生じて環化樹脂となる樹脂をいい、熱により化学構造の変化を生じて環化樹脂となる樹脂が好ましく、熱により閉環反応を生じて環構造が形成されることにより環化樹脂となる樹脂がより好ましい。

環化樹脂の前駆体としては、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミドイミド前駆体等が挙げられる。

すなわち、本発明の樹脂組成物は、特定樹脂として、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミドイミド、及び、ポリアミドイミド前駆体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂（特定樹脂）を含むことが好ましい。

本発明の樹脂組成物は、特定樹脂として、ポリイミド又はポリイミド前駆体を含むことが好ましい。

また、破断伸びの向上という効果が得られやすい観点からは、特定樹脂として、環化樹脂の前駆体を含むことが好ましく、ポリイミド前駆体を含むことがより好ましい。

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

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

また、特定樹脂は、酸分解性基等の極性変換基を有していてもよい。

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

【0018】

〔ポリイミド前駆体〕

本発明で用いるポリイミド前駆体は、その種類等特に定めるものではないが、下記式（2）で表される繰返し単位を含むことが好ましい。

10

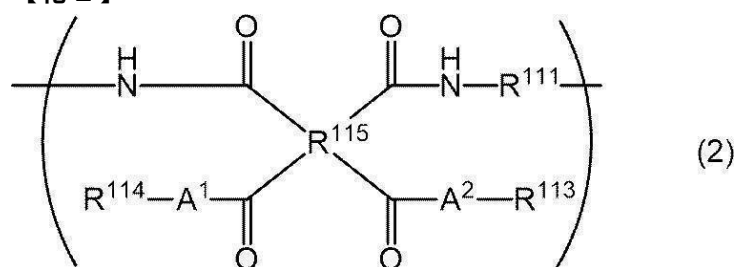
20

30

40

50

【化 1】



(2)

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

【0019】

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

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

【0020】

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

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

【0021】

10

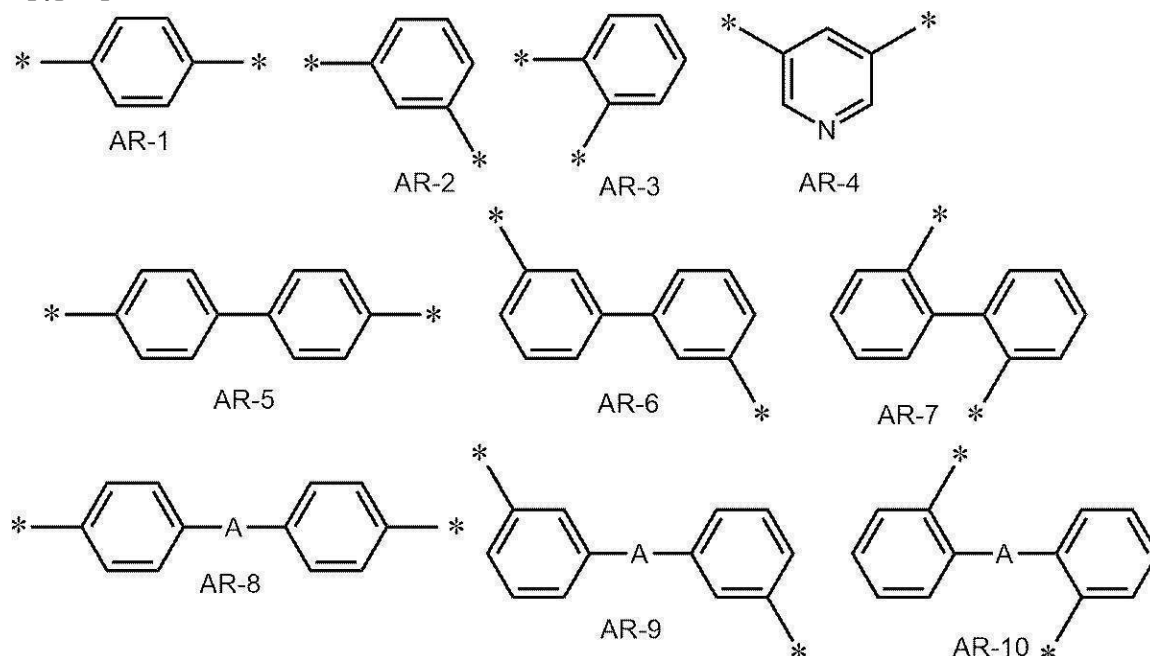
20

30

40

50

【化 2】



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

式中、*は他の構造との結合部位を表す。

【0022】

ジアミンとしては、具体的には、国際公開第2021/045126号の段落0078～0088に記載の化合物等が挙げられる。

【0023】

R^{111} は、得られる有機膜の柔軟性の観点から、 $-Ar-L-Ar-$ で表されることが好ましい。但し、Arは、それぞれ独立に、芳香族基であり、Lは、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-NHCO-$ 、あるいは、上記の2つ以上の組み合わせからなる基である。Arは、フェニレン基が好ましく、Lは、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1又は2の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 又は $-SO_2-$ が好ましい。ここでの脂肪族炭化水素基は、アルキレン基が好ましい。

【0024】

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

式(51)

10

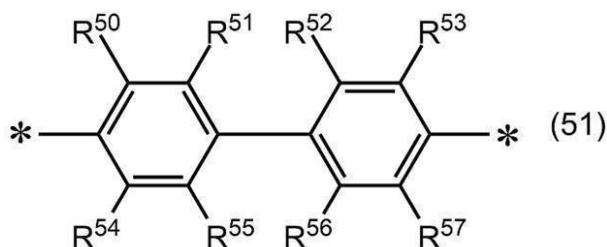
20

30

40

50

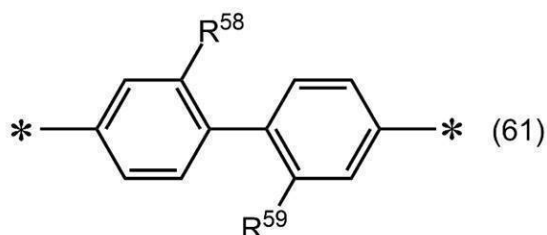
【化 3】



式 (51) 中、 $R^{50} \sim R^{57}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は 1 価の有機基であり、 $R^{50} \sim R^{57}$ の少なくとも 1 つは、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であり、* はそれぞれ独立に、式 (2) 中の窒素原子との結合部位を表す。

$R^{50} \sim R^{57}$ の 1 価の有機基としては、炭素数 1 ～ 10 (好ましくは炭素数 1 ～ 6) の無置換のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 (好ましくは炭素数 1 ～ 6) のフッ化アルキル基等が挙げられる。

【化 4】



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

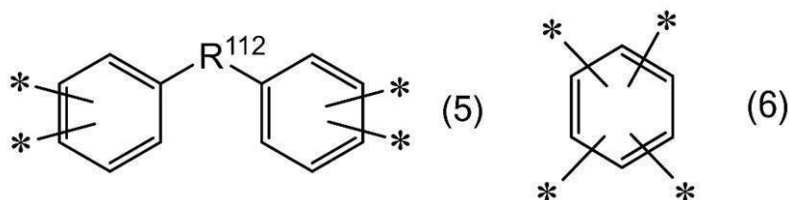
式 (51) 又は (61) の構造を与えるジアミンとしては、2, 2'-ジメチルベンジン、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) - 4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ビス (フルオロ) - 4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル等が挙げられる。これらは 1 種で又は 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0025】

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

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

【化 5】



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

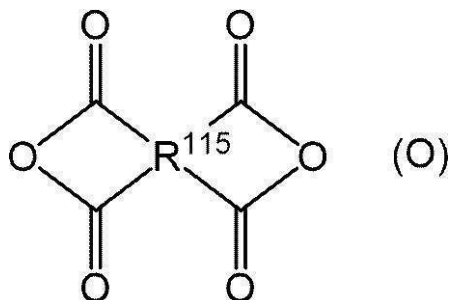
【0026】

R^{115} は、具体的には、テトラカルボン酸二無水物から無水物基の除去後に残存するテ

トラカルボン酸残基などが挙げられる。ポリイミド前駆体は、 R^{115} に該当する構造として、テトラカルボン酸二無水物残基を、1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。

テトラカルボン酸二無水物は、下記式 (O) で表されることが好ましい。

【化6】



10

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

【0027】

テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、国際公開第2021/045126号の段落0029～0031に記載の化合物等が挙げられる。

【0028】

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

20

【0029】

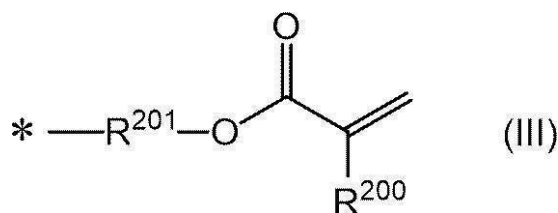
式 (2) における R^{113} 及び R^{114} は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。1価の有機基としては、直鎖又は分岐のアルキル基、環状アルキル基、芳香族基、又はポリアルキレンオキシ基を含むことが好ましい。また、 R^{113} 及び R^{114} の少なくとも一方が重合性基を含むことが好ましく、両方が重合性基を含むことがより好ましい。 R^{113} 及び R^{114} の少なくとも一方が2以上の重合性基を含むことも好ましい。重合性基としては、熱、ラジカル等の作用により、架橋反応することが可能な基であって、ラジカル重合性基が好ましい。重合性基の具体例としては、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

30

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

【0030】

【化7】



40

【0031】

式 (III) において、 R^{200} は、水素原子、メチル基、エチル基又はメチロール基を表し、水素原子又はメチル基が好ましい。

式 (III) において、*は他の構造との結合部位を表す。

50

式 (I I I) において、 R^{201} は、炭素数 2 ~ 12 のアルキレン基、 $-CH_2CH(OH)CH_2-$ 、シクロアルキレン基又はポリアルキレンオキシ基を表す。

本発明において、ポリアルキレンオキシ基とは、アルキレンオキシ基が 2 以上直接結合した基をいう。ポリアルキレンオキシ基に含まれる複数のアルキレンオキシ基におけるアルキレン基は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

ポリアルキレンオキシ基が、アルキレン基が異なる複数種のアルキレンオキシ基を含む場合、ポリアルキレンオキシ基におけるアルキレンオキシ基の配列は、ランダムな配列であってもよいし、ブロックを有する配列であってもよいし、交互等のパターンを有する配列であってもよい。

上記アルキレン基の炭素数（アルキレン基が置換基を有する場合、置換基の炭素数を含む）は、2 以上であることが好ましく、2 ~ 10 であることがより好ましく、2 ~ 6 であることがより好ましく、2 ~ 5 であることが更に好ましく、2 ~ 4 であることが一層好ましく、2 又は 3 であることが特に好ましく、2 であることが最も好ましい。

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

また、ポリアルキレンオキシ基に含まれるアルキレンオキシ基の数（ポリアルキレンオキシ基の繰返し数）は、2 ~ 20 が好ましく、2 ~ 10 がより好ましく、2 ~ 6 が更に好ましい。

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

【0032】

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

【0033】

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

【0034】

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

【0035】

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

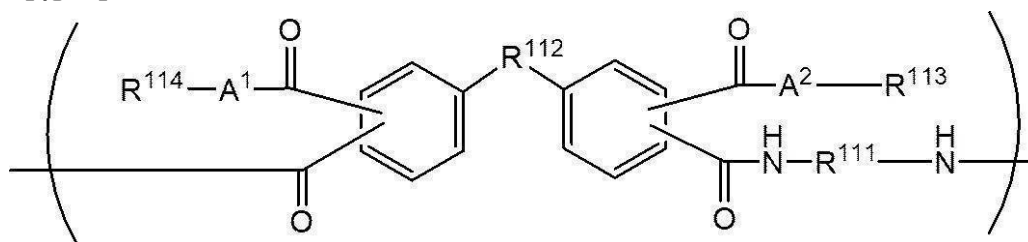
【0036】

式 (2) で表される繰返し単位は、式 (2-A) で表される繰返し単位であることが好ましい。すなわち、本発明で用いるポリイミド前駆体の少なくとも 1 種が、式 (2-A)

で表される繰返し単位を有する前駆体であることが好ましい。ポリイミド前駆体が式（２－Ａ）で表される繰返し単位を含むことにより、露光ラチチュードの幅をより広げることが可能になる。

式（２－Ａ）

【化８】



10

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

【００３７】

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

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

20

【００３８】

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

【００３９】

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

30

末端を除くポリイミド前駆体における全ての繰返し単位が、式（２）で表される繰返し単位であってもよい。

【００４０】

ポリイミド前駆体の重量平均分子量（ M_w ）は、好ましくは５，０００～１００，０００であり、より好ましくは１０，０００～５０，０００であり、更に好ましくは１５，０００～４０，０００である。また、数平均分子量（ M_n ）は、好ましくは２，０００～４０，０００であり、より好ましくは３，０００～３０，０００であり、更に好ましくは４，０００～２０，０００である。

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

40

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。

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

【００４１】

50

〔ポリイミド〕

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

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

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

本明細書において、「主鎖」とは、樹脂を構成する高分子化合物の分子中で相対的に最も長い結合鎖をいい、「側鎖」とはそれ以外の結合鎖をいう。

【0042】

－フッ素原子－

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

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

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

【0043】

－ケイ素原子－

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

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

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

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

【0044】

－エチレン性不飽和結合－

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

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

上記エチレン性不飽和結合は、ラジカル重合性を有することが好ましい。

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

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

エチレン性不飽和結合を有する基としては、ビニル基、アリル基、ビニルフェニル基等の芳香環に直接結合した、置換されていてもよいビニル基を有する基、(メタ)アクリル

10

20

30

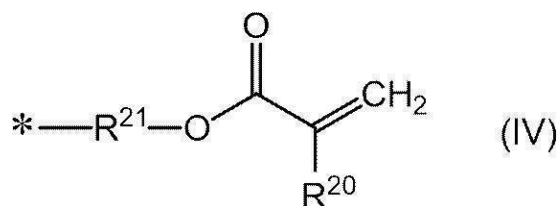
40

50

アミド基、(メタ)アクリロイルオキシ基、下記式(IV)で表される基などが挙げられる。

【0045】

【化9】



【0046】

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

【0047】

式(IV)中、 R^{21} は、炭素数2～12のアルキレン基、 $\text{—O—CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{—}$ 、 —C(=O)O— 、 —O—C(=O)NH— 、炭素数2～30の(ポリ)アルキレンオキシ基(アルキレン基の炭素数は2～12が好ましく、2～6がより好ましく、2又は3が特に好ましい；繰返し数は1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい)、又はこれらを2以上組み合わせた基を表す。

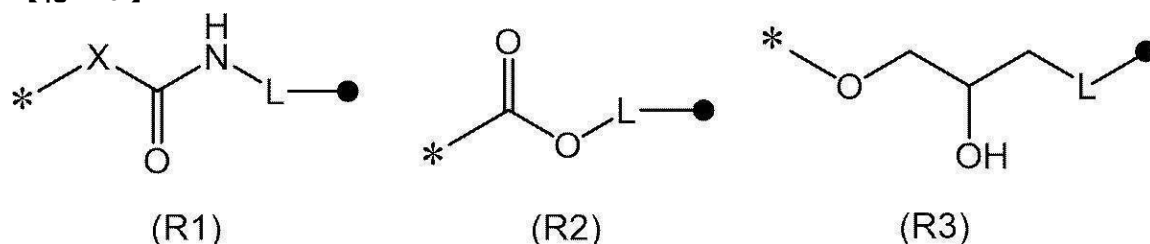
また、上記炭素数2～12のアルキレン基としては、直鎖状、分岐鎖状、環状又はこれらの組み合わせにより表されるアルキレン基のいずれであってもよい。

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

【0048】

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

【化10】



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

式(R1)～(R3)中、Lにおける炭素数2～12のアルキレン基、又は、炭素数2～30の(ポリ)アルキレンオキシ基の好ましい態様は、上述の R^{21} における、炭素数2～12のアルキレン基、又は、炭素数2～30の(ポリ)アルキレンオキシ基の好ましい態様と同様である。

式(R1)中、Xは酸素原子であることが好ましい。

式(R1)～(R3)中、*は式(IV)中の*と同義であり、好ましい態様も同様である。

式(R1)で表される構造は、例えば、フェノール性ヒドロキシ基等のヒドロキシ基を有するポリイミドと、イソシアナト基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物(例えば、2-イソシアナトエチルメタクリレート等)とを反応することにより得られる。

式(R2)で表される構造は、例えば、カルボキシ基を有するポリイミドと、ヒドロキシ基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物(例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリ

10

20

30

40

50

レート等)とを反応することにより得られる。

式(R3)で表される構造は、例えば、フェノール性ヒドロキシ基等のヒドロキシ基を有するポリイミドと、グリシジル基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物(例えば、グリシジルメタクリレート等)とを反応することにより得られる。

【0049】

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

【0050】

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

10

【0051】

—エチレン性不飽和結合を有する基以外の重合性基—

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

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

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

ポリイミドの全質量に対するエチレン性不飽和結合を有する基以外の重合性基の量は、 $0.0001 \sim 0.1 \text{ mol/g}$ であることが好ましく、 $0.001 \sim 0.05 \text{ mol/g}$ であることがより好ましい。

20

【0052】

—極性変換基—

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

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

【0053】

30

—酸価—

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

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

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

40

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

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

pK_a とは、酸から水素イオンが放出される解離反応を考え、その平衡定数 K_a をその負の常用対数 pK_a によって表したものである。本明細書において、 pK_a は、特に断らない限り、ACD/ChemSketch(登録商標)による計算値とする。又は、日本化学会編「改定5版 化学便覧 基礎編」に掲載の値を参照してもよい。

また、酸基が例えばリン酸等の多価の酸である場合、上記 pK_a は第一解離定数である。このような酸基として、ポリイミドは、カルボキシ基、及び、フェノール性ヒドロキシ

50

基よりなる群から選ばれた少なくとも１種を含むことが好ましく、フェノール性ヒドロキシ基を含むことがより好ましい。

【００５４】

－フェノール性ヒドロキシ基－

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

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

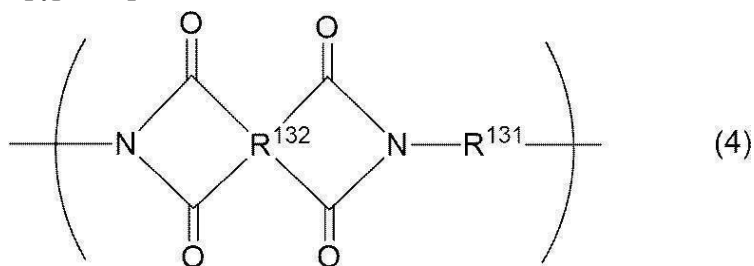
フェノール性ヒドロキシ基は、例えば、後述する式（４）で表される繰返し単位における R^{132} 、又は、後述する式（４）で表される繰返し単位における R^{131} に含まれることが好ましい。

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

【００５５】

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

【化１１】

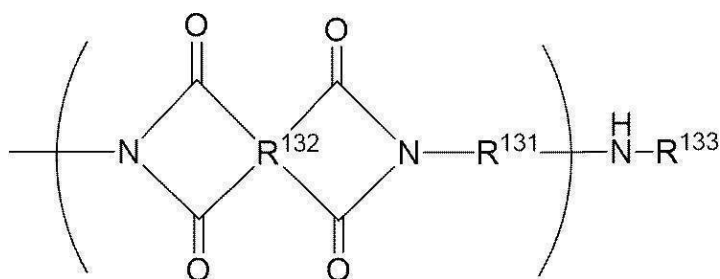


式（４）中、 R^{131} は、２価の有機基を表し、 R^{132} は、４価の有機基を表す。

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

式（４－１）

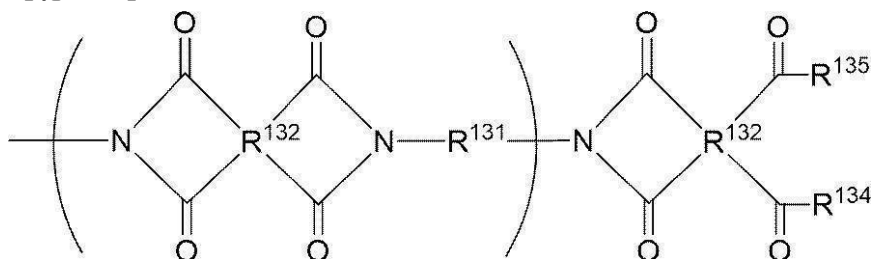
【化１２】



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

式（４－２）

【化１３】



10

20

30

40

50

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

【0056】

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

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

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

10

【0057】

R^{131} は、少なくとも 2 つのアルキレングリコール単位を主鎖にもつジアミン残基であることが、焼成時における反りの発生をより効果的に抑制する点で好ましい。より好ましくは、エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖のいずれか又は両方を一分子中にあわせて 2 つ以上含むジアミン残基であり、更に好ましくは上記ジアミンであって、芳香環を含まないジアミン残基である。

【0058】

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

20

【0059】

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

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

【0060】

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

30

【0061】

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

40

【0062】

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

【0063】

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

50

【0064】

また、樹脂組成物の保存安定性を向上させるため、ポリイミドの主鎖末端はモノアミン、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物などの末端封止剤により封止されていることが好ましい。末端封止剤としては、国際公開第2021/045126号の段落0090に記載の末端封止剤等が挙げられる。

【0065】

ーイミド化率（閉環率）ー

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%以上であることがより好ましい。

上記イミド化率の上限は特に限定されず、100%以下であればよい。

上記イミド化率は、例えば下記方法により測定される。

ポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定し、イミド構造由来の吸収ピークである 1377 cm^{-1} 付近のピーク強度P1を求める。次に、そのポリイミドを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、 1377 cm^{-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、ポリイミドのイミド化率を求めることができる。

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

【0066】

ポリイミドは、すべてが1種の R^{131} 又は R^{132} を含む上記式(4)で表される繰返し単位を含んでいてもよく、2つ以上の異なる種類の R^{131} 又は R^{132} を含む上記式(4)で表される繰返し単位を含んでいてもよい。また、ポリイミドは、上記式(4)で表される繰返し単位のほかに、他の種類の繰返し単位をも含んでいてもよい。他の種類の繰返し単位としては、例えば、上述の式(2)で表される繰返し単位等が挙げられる。

【0067】

ポリイミドは、例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン（一部をモノアミンである末端封止剤に置換）を反応させる方法、低温中でテトラカルボン酸二無水物（一部を酸無水物又はモノ酸クロリド化合物又はモノ活性エステル化合物である末端封止剤に置換）とジアミンを反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後ジアミン（一部をモノアミンである末端封止剤に置換）と縮合剤の存在下で反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後残りのジカルボン酸を酸クロリド化し、ジアミン（一部をモノアミンである末端封止剤に置換）と反応させる方法などの方法を利用して、ポリイミド前駆体を得、これを、既知のイミド化反応法を用いて完全イミド化させる方法、又は、途中でイミド化反応を停止し、一部イミド構造を導入する方法、更には、完全イミド化したポリマーと、そのポリイミド前駆体をブレンドする事によって、一部イミド構造を導入する方法を利用して合成することができる。また、その他公知のポリイミドの合成方法を適用することもできる。

【0068】

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

また、ポリイミドの数平均分子量(Mn)は、好ましくは2,000~40,000であり、より好ましくは3,000~30,000であり、更に好ましくは4,000~20,000である。

上記ポリイミドの分子量の分散度は、1.5以上が好ましく、1.8以上がより好ましく、2.0以上であることが更に好ましい。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

10

20

30

40

50

・ 0 以下が更に好ましい。

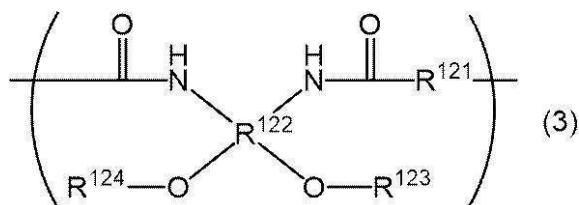
また、樹脂組成物が特定樹脂として複数種のポリイミドを含む場合、少なくとも 1 種のポリイミドの重量平均分子量、数平均分子量、及び、分散度が上記範囲であることが好ましい。また、上記複数種のポリイミドを 1 つの樹脂として算出した重量平均分子量、数平均分子量、及び、分散度が、それぞれ、上記範囲内であることも好ましい。

【0069】

〔ポリベンゾオキサゾール前駆体〕

本発明で用いるポリベンゾオキサゾール前駆体は、その構造等について特に定めるものではないが、好ましくは下記式 (3) で表される繰返し単位を含む。

【化 14】



式 (3) 中、 R^{121} は、2 価の有機基を表し、 R^{122} は、4 価の有機基を表し、 R^{123} 及び R^{124} は、それぞれ独立に、水素原子又は 1 価の有機基を表す。

【0070】

式 (3) において、 R^{123} 及び R^{124} は、それぞれ、式 (2) における R^{113} と同義であり、好ましい範囲も同様である。すなわち、少なくとも一方は、重合性基であることが好ましい。

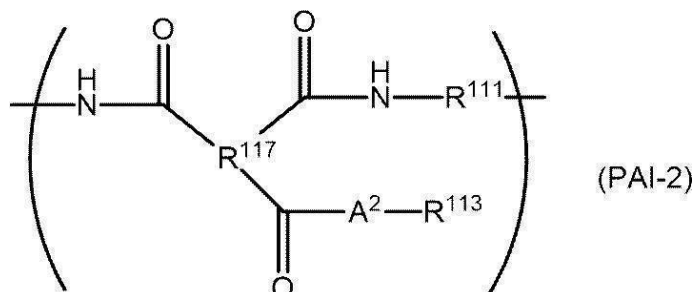
式 (3) において、 R^{121} は、2 価の有機基を表す。2 価の有機基としては、脂肪族基及び芳香族基の少なくとも一方を含む基が好ましい。脂肪族基としては、直鎖の脂肪族基が好ましい。 R^{121} は、ジカルボン酸残基が好ましい。ジカルボン酸残基は、1 種のみ用いてもよいし、2 種以上用いてもよい。

【0071】

〔ポリアミドイミド前駆体〕

ポリアミドイミド前駆体は、下記式 (PAI-2) で表される繰返し単位を含むことが好ましい。

【化 15】



式 (PAI-2) 中、 R^{117} は 3 価の有機基を表し、 R^{111} は 2 価の有機基を表し、 A^2 は酸素原子又は $-NH-$ を表し、 R^{113} は水素原子又は 1 価の有機基を表す。

【0072】

〔ポリイミド前駆体等の製造方法〕

ポリイミド前駆体等は、例えば、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-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-ジアルキルホルムアミドジ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。

ポリイミド前駆体等の製造方法では、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。

ポリイミド前駆体等の製造方法では、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-7-エン、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン等が例示される。

【0073】

ー末端封止剤ー

ポリイミド前駆体等の製造方法に際し、保存安定性をより向上させるため、ポリイミド前駆体等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-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

10

20

30

40

50

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。

【0074】

—固体析出—

ポリイミド前駆体等の製造に際し、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、乾燥させることでポリイミド前駆体等を得ることができる。精製度を向上させるために、ポリイミド前駆体等を再溶解、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。

【0075】

〔含有量〕

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

本発明の樹脂組成物は、特定樹脂を1種のみ含んでもよいし、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。

【0076】

また、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。

本発明の樹脂組成物が特定樹脂を2種以上含む場合、例えば、ポリイミド前駆体であって、二無水物由来の構造（上述の式（2）でいう R^{115} ）が異なる2種以上のポリイミド前駆体を含むことが好ましい。

【0077】

<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、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

10

20

30

40

50

ン樹脂、ブチラール樹脂、スチリル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。

例えば、(メタ)アクリル樹脂を更に加えることにより、塗布性に優れた樹脂組成物が得られ、また、耐溶剤性に優れたパターン(硬化物)が得られる。

例えば、後述する重合性化合物に代えて、又は、後述する重合性化合物に加えて、重量平均分子量が20,000以下の重合性基価の高い(例えば、樹脂1gにおける重合性基の含有モル量が 1×10^{-3} モル/g以上である)(メタ)アクリル樹脂を樹脂組成物に添加することにより、樹脂組成物の塗布性、パターン(硬化物)の耐溶剤性等を向上させることができる。

【0078】

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。

また、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。

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

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

【0079】

<溶剤B>

本発明の樹脂組成物は、SP値が $21.0(J/cm^3)^{0.5}$ 以上、 $25.0(J/cm^3)^{0.5}$ 未満である溶剤Bを含む。

溶剤Bは有機溶剤であることが好ましい。

溶剤BのSP値は、 $21.5(J/cm^3)^{0.5}$ 以上であることが好ましく、 $22.0(J/cm^3)^{0.5}$ 以上であることがより好ましい。また、 $24.0(J/cm^3)^{0.5}$ 以下であることが好ましく、 $23.0(J/cm^3)^{0.5}$ 以下であることがより好ましい。

【0080】

特定樹脂の溶剤Bに対する溶解度は、25℃、100gの溶剤Bに対して5g/100g以上であることが好ましく、10g/100g以上であることがより好ましく、20g/100g以上であることが更に好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物が特定樹脂又は溶剤Bのいずれか一方又は両方を複数種含む場合、少なくとも1種の特定樹脂と、少なくとも1種の溶剤Bとの個々の組み合わせにおける溶解度が上記範囲内であればよい。

【0081】

溶剤Bは、γ-ブチロラクトン(GBL)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(DMI)、テトラメチルウレア(TMU)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)及び、乳酸エチルからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

また、得られる硬化物の破断伸び、及び、基材に適用した場合の樹脂組成物の膜厚均一

10

20

30

40

50

性の観点からは、溶剤Bは2種以上の溶剤を混合して用いてもよい。

これらの中でも、溶剤Bとしては、GBL、3-メトキシ-N，N-ジメチルプロパンアミド、DMI又はNMPを含むことが好ましく、下記(B1)～(B10)に示す組み合わせのいずれかであることがより好ましい。また、基材に適用した場合の樹脂組成物の膜厚均一性の観点からは、(B1)又は(B3)に示す組み合わせのいずれかであることが好ましい。

(B1) NMP及び乳酸エチルを含む

(B2) NMP及びPGMEを含む

(B3) GBL及びDMSOを含む

(B4) GBL及びNMPを含む

(B5) GBL及び3-メトキシ-N，N-ジメチルプロパンアミドを含む

(B6) GBL及びDMIを含む

(B7) 3-メトキシ-N，N-ジメチルプロパンアミド及び乳酸エチルを含む

(B8) 3-メトキシ-N，N-ジメチルプロパンアミド及びPGMEを含む

(B9) DMI及び乳酸エチルを含む

(B10) DMI及びPGMEを含む

上記(B1)～(B10)において、他の溶剤Bに該当する溶剤を更にも含んでもよいが、溶剤Bの全質量に対する他の溶剤Bに該当する溶剤の含有量を5質量%以下（好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下）とする態様も、本発明の好ましい態様の1つである。

上記(B1)において、NMPの含有量を100質量部とした場合の乳酸エチルの含有量は、5～50質量部であることが好ましく、10～40質量部であることがより好ましい。

上記(B2)において、NMPの含有量を100質量部とした場合のPGMEの含有量は、5～50質量部であることが好ましく、10～40質量部であることがより好ましい。

上記(B3)において、GBLの含有量を100質量部とした場合のDMSOの含有量は、5～50質量部であることが好ましく、10～40質量部であることがより好ましい。

上記(B4)において、GBLの含有量を100質量部とした場合のNMPの含有量は、5～50質量部であることが好ましく、10～40質量部であることがより好ましい。

上記(B5)において、GBLの含有量を100質量部とした場合の3-メトキシ-N，N-ジメチルプロパンアミドの含有量は、5～50質量部であることが好ましく、10～40質量部であることがより好ましい。

上記(B6)において、GBLの含有量を100質量部とした場合のDMIの含有量は、5～50質量部であることが好ましく、10～40質量部であることがより好ましい。

上記(B7)において、3-メトキシ-N，N-ジメチルプロパンアミドの含有量を100質量部とした場合の乳酸エチルの含有量は、5～50質量部であることが好ましく、10～40質量部であることがより好ましい。

上記(B8)において、3-メトキシ-N，N-ジメチルプロパンアミドの含有量を100質量部とした場合のPGMEの含有量は、5～50質量部であることが好ましく、10～40質量部であることがより好ましい。

上記(B9)において、DMIの含有量を100質量部とした場合の乳酸エチルの含有量は、5～50質量部であることが好ましく、10～40質量部であることがより好ましい。

上記(B10)において、DMIの含有量を100質量部とした場合のPGMEの含有量は、5～50質量部であることが好ましく、10～40質量部であることがより好ましい。

【0082】

感光性樹脂組成物の全質量に対する上記溶剤Bの含有量は、40質量%以上90質量%未満であることが好ましく、50～80質量%であることがより好ましく、55～75質量%であることがより好ましい。

【0083】

<溶剤C>

本発明の感光性樹脂組成物は溶剤Cを含む。

【0084】

本発明の第1の態様の感光性樹脂組成物において、溶剤CはSP値が $21.0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0.5}$ 未満または $25.0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0.5}$ 以上であり、かつ、沸点が 60°C 以上である溶剤である。

上記沸点は、1気圧(101,325Pa)における値である。

本発明の第1の態様の感光性樹脂組成物において、溶剤Cは酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸ブチル、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロペンタノン、及び、シクロヘキサノンからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

本発明の第2の態様の感光性樹脂組成物において、溶剤Cは酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸ブチル、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロペンタノン、又は、シクロヘキサノンである。

本発明の第2の態様の感光性樹脂組成物における上記溶剤Cは、いずれもはSP値が $21.0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0.5}$ 未満または $25.0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0.5}$ 以上であり、かつ、沸点が 60°C 以上である溶剤である。

【0085】

得られる硬化物の破断伸び、及び、基材に適用した場合の樹脂組成物の膜厚均一性の観点からは、本発明の感光性樹脂組成物に含まれる溶剤Cは、トルエン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、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、又は、シクロペンタノンであることが好ましく、トルエン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、又は、ジエチレングリコールジメチルエーテルであることがより好ましい。

【0086】

感光性樹脂組成物の全質量に対する上記溶剤Cの含有量は、1ppm以上10,000ppm以下である、

得られる硬化物の破断伸びの観点からは、上記含有量は、5ppm以上であることが好ましく、10ppm以上であることがより好ましく、20ppm以上であることが更に好ましい。

基材に適用した場合の樹脂組成物の膜厚均一性の観点からは、上記含有量は、5,000ppm以下であることが好ましく、2,000ppm以下であることがより好ましく、500ppm以下であることが更に好ましい。

【0087】

本発明の感光性樹脂組成物における、特定樹脂100質量部に対する溶剤Cの含有量は、0.0003~3.5であることが好ましく、0.002~2であることがより好ましく、0.005~0.3であることが更に好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物における、重合性化合物100質量部に対する溶剤Cの含有量は、0.001~50であることが好ましく、0.004~5であることがより好ましく、0.01~3であることが更に好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物における、重合禁止剤100質量部に対する溶剤Cの含有量は、0.5~10000であることが好ましく、1~5000であることがより好ましく、10~500であることが更に好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物における、金属密着性改良剤100質量部に対する溶剤Cの含有量は、0.01~300であることが好ましく、0.02~200であることがより

10

20

30

40

50

好ましく、 $0.2 \sim 100$ であることが更に好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物における、マイグレーション抑制剤100質量部に対する溶剤Cの含有量は、 $1 \sim 20000$ であることが好ましく、 $2 \sim 15000$ であることがより好ましく、 $10 \sim 10000$ であることが更に好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物における、酸化防止剤100質量部に対する溶剤Cの含有量は、 $0.02 \sim 300$ であることが好ましく、 $0.03 \sim 200$ であることがより好ましく、 $0.1 \sim 100$ であることが更に好ましい。

【0088】

本発明の感光性樹脂組成物に含まれる溶剤CのSP値は、 $21.0 (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 未満、又は、 $25.0 (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 以上であり、 $17.0 (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 以上 $21.0 (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 未満、又は、 $25.0 (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 以上 $27.0 (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 未満であることが好ましく、 $18.0 (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 以上 $21.0 (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 未満であることがより好ましい。

【0089】

本発明の感光性樹脂組成物に含まれる溶剤Cの沸点は、 60°C 以上であり、 65°C 以上であることが好ましく、 70°C 以上であることがより好ましい。上記沸点の上限は、 250°C 以下であることが好ましい。

沸点が上記下限以上であれば、例えば加熱時等に溶剤Cの揮発が抑制され、硬化物の破断伸びの向上という効果がより得られやすいと考えられる。

【0090】

特定樹脂の溶剤Cに対する溶解度は、 25°C 、 100g の溶剤Cに対して $20\text{g}/100\text{g}$ 未満であることが好ましく、 $10\text{g}/100\text{g}$ 未満であることがより好ましく、 $5\text{g}/100\text{g}$ 未満であることが更に好ましい。上記溶解度の下限は特に限定されないが、例えば、 $0.1\text{g}/100\text{g}$ 以上であることが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物が特定樹脂又は溶剤Cのいずれか一方又は両方を複数種含む場合、少なくとも1種の特定樹脂と、少なくとも1種の溶剤Cとの組み合わせにおける溶解度が上記範囲内であればよい。

【0091】

<感光剤>

本発明の感光性樹脂組成物は、感光剤を含む。

感光剤としては、光重合開始剤、光酸発生剤等が挙げられ、光重合開始剤を含むことが好ましく、光ラジカル重合開始剤を含むことがより好ましい。

【0092】

〔光重合開始剤〕

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

【0093】

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

【0094】

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

10

20

30

40

50

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、これらの内容も本明細書に組み込まれる。

【0095】

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-DETX-S（日本化薬（株）製）も好適に用いられる。

【0096】

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。

【0097】

α -ヒドロキシケトン系開始剤としては、Omnirad 184、Omnirad 1173、Omnirad 2959、Omnirad 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（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。

【0098】

α -アミノケトン系開始剤としては、Omnirad 907、Omnirad 369、Omnirad 369E、Omnirad 379EG（以上、IGM Resins B. V. 社製）、IRGACURE 907、IRGACURE 369、及び、IRGACURE 379（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。

【0099】

アミノアセトフェノン系開始剤として、365nm又は405nm等の波長光源に極大吸収波長がマッチングされた特開2009-191179号公報に記載の化合物も用いることができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0100】

アシルホスフィンオキシド系開始剤としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルルージフェニル-ホスフィンオキサイドなどが挙げられる。また、Omnirad 819、Omnirad TPO（以上、IGM Resins B. V. 社製）、IRGACURE-819やIRGACURE-TPO（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。

【0101】

メタロセン化合物としては、IRGACURE-784、IRGACURE-784EG（いずれもBASF社製）、Keycure VIS 813（King Brother Chem社製）などが例示される。

【0102】

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。

【0103】

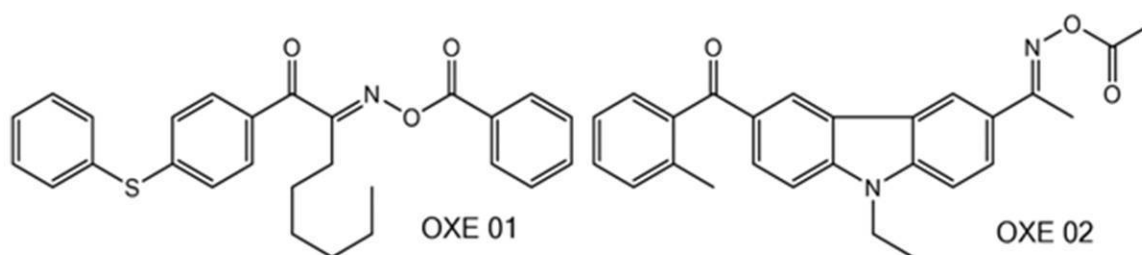
オキシム化合物の具体例としては、特開2001-233842号公報に記載の化合物、特開2000-080068号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物、J. C. S. Perkin II (1979年、pp. 1653-1660)に記載の化合物、J. C. S. Perkin II (1979年、pp. 156-162)に記載の化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年、pp. 202-232)に記載の化合物、特開2000-066385号公報に記載の化合物、特表2004-534797号公報に記載の化合物、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。

【0104】

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

【0105】

【化16】



【0106】

市販品ではIRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04（以上、BASF社製）、アデカオプトマーN-1919（（株）ADEKA製、特開2012-014052号公報に記載の光ラジカル重合開始剤2）も好適に用いられる。また、TR-PBG-304、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）も用いることができる。また、DFI-091（ダイソーケミックス（株）製）、Speed Cure PDO（SARTOMER ARKEMA製）を用いることができる。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。

10

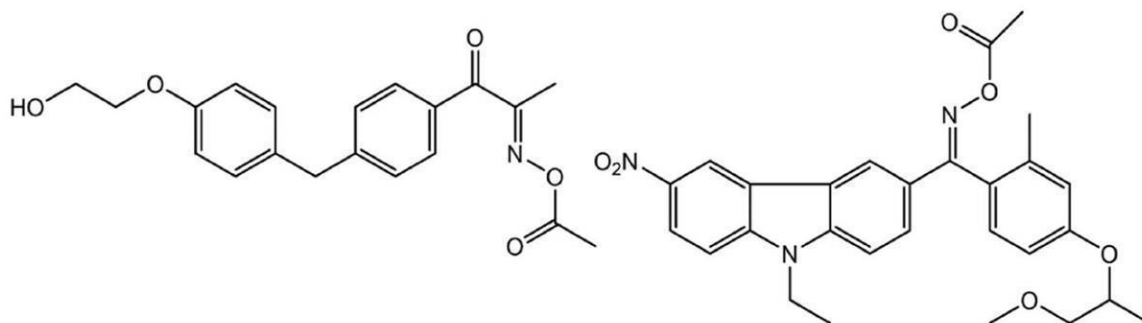
20

30

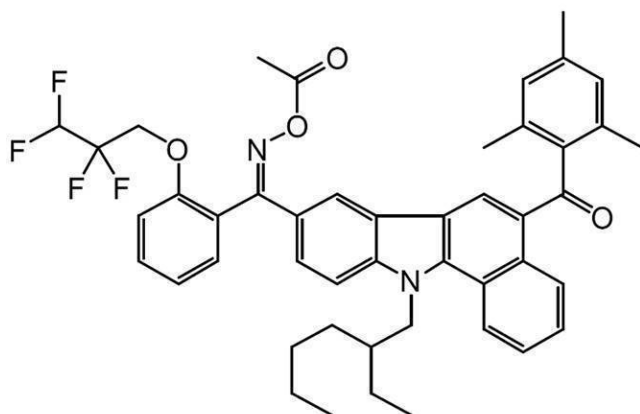
40

50

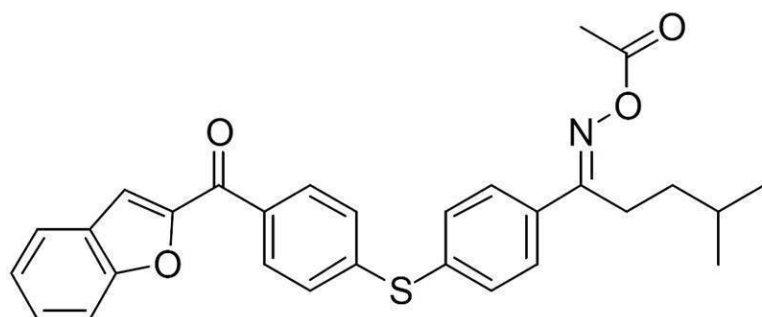
【化 17】



10



20



30

【0107】

光ラジカル重合開始剤としては、フルオレン環を有するオキシム化合物を用いることもできる。フルオレン環を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2014-137466号公報に記載の化合物、特許06636081号に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0108】

光ラジカル重合開始剤としては、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を用いることもできる。そのようなオキシム化合物の具体例としては、国際公開第2013/083505号に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

40

【0109】

また、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることも可能である。そのようなオキシム化合物の具体例としては、特開2010-262028号公報に記載されている化合物、特表2014-500852号公報の段落0345に記載されている化合物24、36～40、特開2013-164471号公報の段落0101に記載されている化合物(C-3)などが挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0110】

光重合開始剤としては、ニトロ基を有するオキシム化合物を用いることができる。ニトロ基を有するオキシム化合物は、二量体とすることも好ましい。ニトロ基を有するオキシ

50

ム化合物の具体例としては、特開 2013-114249 号公報の段落番号 0031～0047、特開 2014-137466 号公報の段落番号 0008～0012、0070～0079 に記載されている化合物、特許 4223071 号公報の段落番号 0007～0025 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。また、ニトロ基を有するオキシム化合物としては、アデカアークルズ NC I-831（（株）ADEKA 製）も挙げられる。

【0111】

光ラジカル重合開始剤としては、ベンゾフラン骨格を有するオキシム化合物を用いることもできる。具体例としては、国際公開第 2015/036910 号に記載されている OE-01～OE-75 が挙げられる。

【0112】

光ラジカル重合開始剤としては、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。このような光重合開始剤としては国際公開第 2019/088055 号に記載された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。

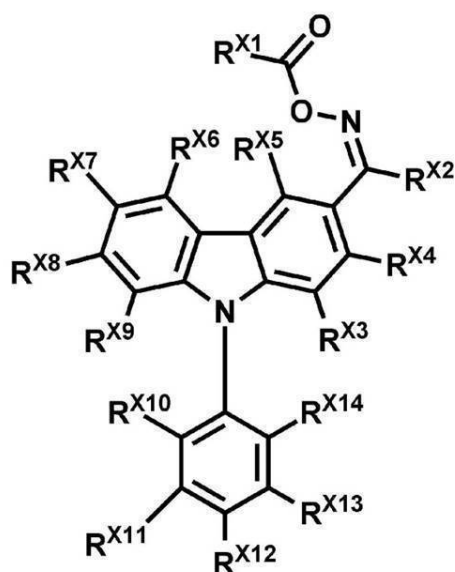
【0113】

光重合開始剤としては、芳香族環に電子求引性基が導入された芳香族環基 Ar^{OX1} を有するオキシム化合物（以下、オキシム化合物 OX ともいう）を用いることもできる。上記芳香族環基 Ar^{OX1} が有する電子求引性基としては、アシル基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、シアノ基が挙げられ、アシル基およびニトロ基が好ましく、耐光性に優れた膜を形成しやすいという理由からアシル基であることがより好ましく、ベンゾイル基であることが更に好ましい。

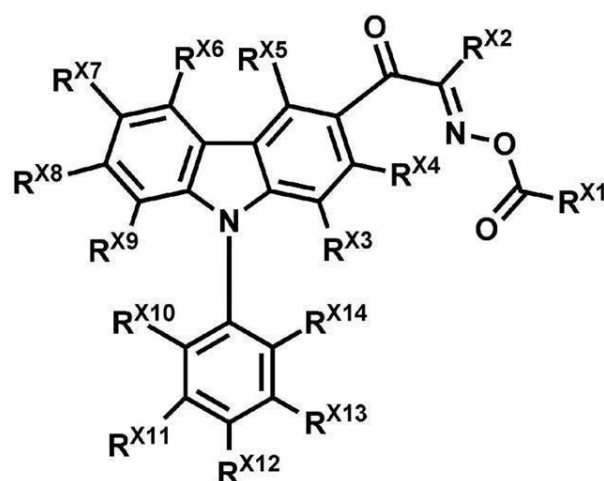
【0114】

オキシム化合物 OX は、式 (OX1) で表される化合物および式 (OX2) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましく、式 (OX2) で表される化合物であることがより好ましい。

【化 18】



(OX1)



(OX2)

式中、 R^{X1} は、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、複素環オキシ基、アルキルスルファニル基、アリールスルファニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリール

スルホニル基、アシル基、アシルオキシ基、アミノ基、ホスフィノイル基、カルバモイル基またはスルファモイル基を表し、

R^{X2} は、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、複素環オキシ基、アルキルスルファニル基、アリールスルファニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシルオキシ基またはアミノ基を表し、

$R^{X3} \sim R^{X14}$ は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表す；

ただし、 $R^{X10} \sim R^{X14}$ のうち少なくとも一つは、電子求引性基である。

【0115】

上記式において、 R^{X12} が電子求引性基であり、 R^{X10} 、 R^{X11} 、 R^{X13} 、 R^{X14} は水素原子であることが好ましい。

10

【0116】

オキシム化合物OXの具体例としては、特許第4600600号公報の段落番号0083～0105に記載の化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0117】

最も好ましいオキシム化合物としては、特開2007-269779号公報に示される特定置換基を有するオキシム化合物や、特開2009-191061号公報に示されるチオアリール基を有するオキシム化合物などが挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0118】

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

20

【0119】

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

30

【0120】

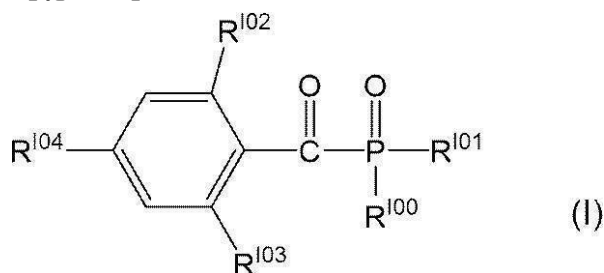
また、光ラジカル重合開始剤は、ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）等のN, N'-テトラアルキル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-ブタノン-1, 2-メチル-1-[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルホリノ-プロパノン-1等の芳香族ケトン、アルキルアントラキノン等の芳香環と縮環したキノン類、ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、ベンゾイン、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体などを用いることもできる。ま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

40

【0121】

50

【化19】

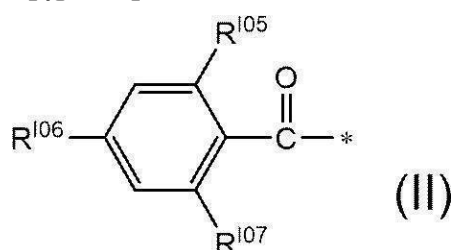


【0122】

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

【0123】

【化20】



【0124】

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

【0125】

また、光ラジカル重合開始剤は、国際公開第2015/125469号の段落0048～0055に記載の化合物を用いることもでき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0126】

光ラジカル重合開始剤としては、2官能あるいは3官能以上の光ラジカル重合開始剤を用いてもよい。そのような光ラジカル重合開始剤を用いることにより、光ラジカル重合開始剤の1分子から2つ以上のラジカルが発生するため、良好な感度を得られる。また、非対称構造の化合物を用いた場合においては、結晶性が低下して溶剤などへの溶解性が向上して、経時で析出しにくくなり、樹脂組成物の経時安定性を向上させることができる。2官能あるいは3官能以上の光ラジカル重合開始剤の具体例としては、特表2010-527339号公報、特表2011-524436号公報、国際公開第2015/004565号、特表2016-532675号公報の段落番号0407～0412、国際公開第2017/033680号の段落番号0039～0055に記載されているオキシム化合物の2量体、特表2013-522445号公報に記載されている化合物(E)および化合物(G)、国際公開第2016/034963号に記載されているCompd1～7、特表2017-523465号公報の段落番号0007に記載されているオキシムエステル類光開始剤、特開2017-167399号公報の段落番号0020～0033に記載されている光開始剤、特開2017-151342号公報の段落番号0017～0026に記載されている光重合開始剤(A)、特許第6469669号公報に記載されているオキシムエステル光開始剤などが挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0127】

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

【0128】

〔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、国際公開第 2021/045126 号の段落 0269 に記載の化合物等が挙げられる。

【0129】

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

【0130】

〔連鎖移動剤〕

本発明の樹脂組成物は、連鎖移動剤を含有してもよい。連鎖移動剤は、例えば高分子辞典第三版（高分子学会編、2005 年）683～684 頁に定義されている。連鎖移動剤としては、例えば、分子内に $-S-S-$ 、 $-SO_2-S-$ 、 $-N-O-$ 、 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。

【0131】

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。

【0132】

本発明の樹脂組成物が連鎖移動剤を有する場合、連鎖移動剤の含有量は、本発明の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。

【0133】

〔光酸発生剤〕

光酸発生剤としては、キノンジアジド化合物が好ましい。また、その他、感光性樹脂組成物の分野で公知の光酸発生剤を用いてもよい。

【0134】

キノンジアジド化合物としては、ポリヒドロキシ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合したもの、ポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がスルホンアミドで結合したもの、ポリヒドロキシポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合および／またはスルホンアミドで結合したものなどが挙げられる。

これらポリヒドロキシ化合物、ポリアミノ化合物、ポリヒドロキシポリアミノ化合物の全ての官能基がキノンジアジドで置換されていなくてもよいが、平均して官能基全体の40モル%以上がキノンジアジドで置換されていることが好ましい。このようなキノンジアジド化合物を含有することにより、i線(波長365nm)、h線(波長405nm)、g線(波長436nm)に感光するポジ型の感光性樹脂組成物を得ることができる。

【0135】

本発明の感光性樹脂組成物が含有するキノンジアジド化合物の含有量は、感光性樹脂組成物における全樹脂100質量部に対して、1質量部以上が好ましく、10質量部以上がより好ましく、50質量部以下が好ましく、40質量部以下がより好ましい。キノンジアジド化合物の含有量をこの範囲とすることにより、露光部と未露光部の現像液に対する溶解速度の差が高くなることでより高感度とすることができ、含有量が多い際に発生する残渣が減少するため好ましい。さらに増感剤などを必要に応じて添加してもよい。

10

【0136】

<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ことが好ましい。

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

これらの中でも、本発明の樹脂組成物は、ラジカル重合性化合物(ラジカル架橋剤)を更に含むことが好ましい。

【0137】

20

〔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のエチレン性不飽和結合を有する基が挙げられる。

これらの中でも、上記エチレン性不飽和結合を含む基としては、(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。

【0138】

30

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。

また、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。

【0139】

40

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。

ラジカル架橋剤の具体例としては、国際公開第2021/045126号の段落0143~0154に記載の化合物等が挙げられる。

【0140】

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、国際公開第2021/045126号の段落0155に記載の化合物等が挙げられる。

50

【0141】

ラジカル架橋剤を含有する場合、その含有量は、本発明の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。

【0142】

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。

【0143】

〔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。

【0144】

<塩基発生剤>

本発明の樹脂組成物は、塩基発生剤を含んでもよい。ここで、塩基発生剤とは、物理的または化学的な作用によって塩基を発生することができる化合物である。本発明の樹脂組成物にとって好ましい塩基発生剤としては、熱塩基発生剤および光塩基発生剤が挙げられる。

特に、樹脂組成物が環化樹脂の前駆体を含む場合、樹脂組成物は塩基発生剤を含むことが好ましい。樹脂組成物が熱塩基発生剤を含有することによって、例えば加熱により前駆体の環化反応を促進でき、硬化物の機械特性や耐薬品性が良好なものとなり、例えば半導体パッケージ中に含まれる再配線層用層間絶縁膜としての性能が良好となる。

塩基発生剤としては、イオン型塩基発生剤でもよく、非イオン型塩基発生剤でもよい。塩基発生剤から発生する塩基としては、例えば、2級アミン、3級アミンが挙げられる。

本発明に係る塩基発生剤について特に制限はなく、公知の塩基発生剤を用いることができる。公知の塩基発生剤としては、例えば、カルバモイルオキシム化合物、カルバモイルヒドロキシルアミン化合物、カルバミン酸化合物、ホルムアミド化合物、アセトアミド化合物、カルバメート化合物、ベンジルカルバメート化合物、ニトロベンジルカルバメート化合物、スルホンアミド化合物、イミダゾール誘導体化合物、アミンイミド化合物、ピリジン誘導体化合物、 α -アミノアセトフェノン誘導体化合物、4級アンモニウム塩誘導体化合物、ピリジニウム塩、 α -ラクトン環誘導体化合物、アミンイミド化合物、フタルイミド誘導体化合物、アシルオキシイミノ化合物、などを用いることができる。

【0145】

本発明の樹脂組成物が塩基発生剤を含む場合、塩基発生剤の含有量は、本発明の樹脂組成物中の樹脂100質量部に対し、0.1~50質量部が好ましい。下限は、0.3質量部以上がより好ましく、0.5質量部以上が更に好ましい。上限は、30質量部以下がより好ましく、20質量部以下が更に好ましく、10質量部以下が一層好ましく、5質量部以下であってもよく、4質量部以下であってもよい。

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

【0146】

<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ための金属接着性改良剤を含んでいることが好ましい。金属接着性改良剤としては、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。

これらの中でも、本発明の樹脂組成物は、シランカップリング剤を更に含むことが好ましい。

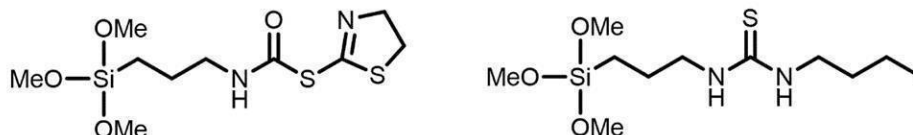
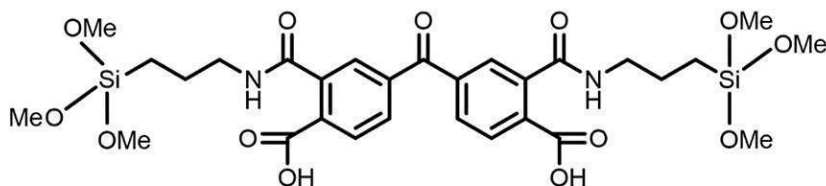
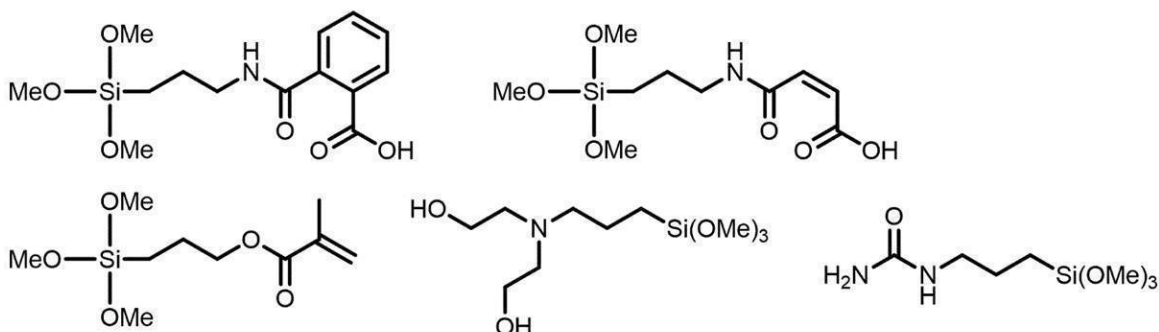
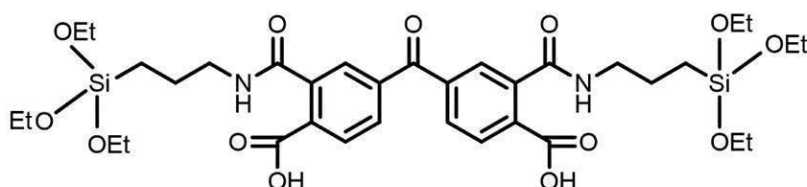
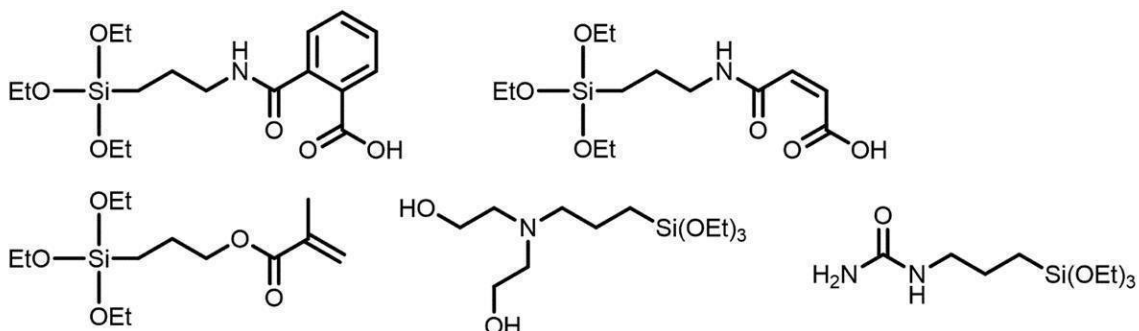
【0147】

〔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2015/199219号の段落0167に記載の化合物、特開2014-191002号公報の段落0062～0073に記載の化合物、国際公開第2011/080992号の段落0063～0071に記載の化合物、特開2014-191252号公報の段落0060～0061に記載の化合物、特開2014-041264号公報の段落0045～0052に記載の化合物、国際公開第2014/097594号の段落0055に記載の化合物、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。また、シランカップリング剤は、下記化合物を用いることも好ましい。以下の式中、Meはメチル基を、Etはエチル基を表す。

【0148】

【化21】



10

20

30

40

50

【0149】

〔アルミニウム系接着助剤〕

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

【0150】

また、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。

10

【0151】

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、好ましくは0.01～30質量部であり、より好ましくは0.1～10質量部の範囲であり、更に好ましくは0.5～5質量部の範囲である。上記下限値以上とすることで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。

【0152】

＜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、金属層（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可能となる。

20

【0153】

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。

30

【0154】

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

【0155】

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、本発明の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。

40

【0156】

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

【0157】

＜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。

50

【0158】

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、本発明の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。

【0159】

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。

【0160】

<酸捕捉剤>

本発明の樹脂組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、酸捕捉剤を含有することが好ましい。ここで酸捕捉剤とは、系中に存在することで発生酸を捕捉することができる化合物を指し、酸性度が低くpKaの高い化合物であることが好ましい。酸捕捉剤としては、アミノ基を有する化合物が好ましく、1級アミン、2級アミン、3級アミン、アンモニウム塩、3級アミドなどが好ましく、1級アミン、2級アミン、3級アミン、アンモニウム塩が好ましく、2級アミン、3級アミン、アンモニウム塩がより好ましい。

酸捕捉剤としては、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウム構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を好ましく挙げることができる。オニウム構造を有する場合、酸捕捉剤はアンモニウム、ジアゾニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム、ピリジニウムなどから選択されるカチオンと、酸発生剤が発生する酸より酸性度の低い酸のアニオンとを有する塩であることが好ましい。

【0161】

これらの酸捕捉剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明に係る組成物は、酸捕捉剤を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、酸捕捉剤の含有量は、組成物の全固形分を基準として、通常は0.001～10質量%であり、好ましくは0.01～5質量%である。

【0162】

酸発生剤と酸捕捉剤との使用割合は、酸発生剤／酸捕捉剤（モル比）＝2.5～300であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が2.5以上であることが好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレリーフパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から300以下が好ましい。酸発生剤／酸捕捉剤（モル比）は、より好ましくは5.0～200、更に好ましくは7.0～150である。

【0163】

<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、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）等を配合することができる。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、その合計配合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。

【0164】

〔界面活性剤〕

界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、炭化水素系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。界面活性剤はノニオン型界面活性剤であってもよく、カチオン型界面活性剤であってもよく、アニオン型界面活性剤であってもよい。

【0165】

本発明の感光性樹脂組成物に界面活性剤を含有させることで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上し、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。即ち、界面活性剤を含有する組成物を適用した塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力が低下して、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行うことができる。

10

【0166】

界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。界面活性剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.001～2.0質量%が好ましく、0.005～1.0質量%がより好ましい。

【0167】

〔高級脂肪酸誘導体〕

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

【0168】

20

また、高級脂肪酸誘導体は、国際公開第2015/199219号の段落0155に記載の化合物を用いることもでき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0169】

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

【0170】

〔熱重合開始剤〕

本発明の樹脂組成物は、熱重合開始剤を含んでもよく、特に熱ラジカル重合開始剤を含んでもよい。熱ラジカル重合開始剤は、熱のエネルギーによってラジカルを発生し、重合性を有する化合物の重合反応を開始又は促進させる化合物である。熱ラジカル重合開始剤を添加することによって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。また、上述した光重合開始剤も熱により重合を開始する機能を有する場合があります、熱重合開始剤として添加することができる場合がある。

30

【0171】

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。

【0172】

40

熱重合開始剤を含む場合、その含有量は、本発明の樹脂組成物の全固形分に対し0.1～30質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～20質量%であり、更に好ましくは0.5～15質量%である。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。

【0173】

〔無機粒子〕

本発明の樹脂組成物は、無機微粒子を含んでもよい。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

50

ラス等を含むことができる。

【0174】

上記無機粒子の平均粒子径としては、 $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.02 \sim 1.5 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.03 \sim 1.0 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.04 \sim 0.5 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

微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、Nano trac WAVE IIEX-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。

【0175】

〔紫外線吸収剤〕

本発明の組成物は、紫外線吸収剤を含んでいてもよい。紫外線吸収剤としては、サリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、置換アクリロニトリル系、トリアジン系などの紫外線吸収剤を使用することができる。

【0176】

本発明においては、上記各種の紫外線吸収剤は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の組成物は、紫外線吸収剤を含んでも含まなくてもよいが、含む場合、紫外線吸収剤の含有量は、本発明の組成物の全固形分質量に対して、 0.001 質量%以上 1 質量%以下であることが好ましく、 0.01 質量%以上 0.1 質量%以下であることがより好ましい。

【0177】

〔有機チタン化合物〕

本実施形態の樹脂組成物は、有機チタン化合物を含有してもよい。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。

【0178】

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：中でも、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。

【0179】

有機チタン化合物を配合する場合、その配合量は、特定樹脂 100 質量部に対し、 $0.05 \sim 10$ 質量部であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 2$ 質量部である。配合量が 0.05 質量部以上である場合、得られる硬化パターンに良好な耐熱性及び耐薬品性がより効果的に発現し、一方 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。

【0180】

〔酸化防止剤〕

本発明の組成物は、酸化防止剤を含んでいてもよい。添加剤として酸化防止剤を含有することで、硬化後の膜の伸度特性や、金属材料との密着性を向上させることができる。酸化防止剤としては、フェノール化合物、亜リン酸エステル化合物、チオエーテル化合物などが挙げられる。

【0181】

酸化防止剤の添加量は、特定樹脂 100 質量部に対し、 $0.1 \sim 10$ 質量部が好ましく、 $0.5 \sim 5$ 質量部がより好ましい。添加量を 0.1 質量部以上とすることにより、高温高湿環境下においても伸度特性や金属材料に対する密着性向上の効果が得られやすく、ま

10

20

30

40

50

た10質量部以下とすることにより、例えば感光剤との相互作用により、樹脂組成物の感度が向上する。酸化防止剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0182】

〔凝集防止剤〕

本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて凝集防止剤を含有してもよい。凝集防止剤としては、ポリアクリル酸ナトリウム等が挙げられる。

【0183】

本発明においては、凝集防止剤は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の組成物は、凝集防止剤を含んでも含まなくてもよいが、含む場合、凝集防止剤の含有量は、本発明の組成物の全固形分質量に対して、0.01質量%以上10質量%以下であることが好ましく、0.02質量%以上5質量%以下であることがより好ましい。

【0184】

〔フェノール系化合物〕

本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じてフェノール系化合物を含有してもよい。フェノール系化合物としては、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F（以上、商品名、旭有機材工業（株）製）等が挙げられる。

【0185】

本発明においては、フェノール系化合物は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の組成物は、フェノール系化合物を含んでも含まなくてもよいが、含む場合、フェノール系化合物の含有量は、本発明の組成物の全固形分質量に対して、0.01質量%以上30質量%以下であることが好ましく、0.02質量%以上20質量%以下であることがより好ましい。

【0186】

〔他の高分子化合物〕

他の高分子化合物としては、シロキサン樹脂、（メタ）アクリル酸を共重合した（メタ）アクリルポリマー、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂およびそれらの共重合体などが挙げられる。他の高分子化合物はメチロール基、アルコキシメチル基、エポキシ基などの架橋基が導入された変性体であってもよい。

【0187】

本発明においては、他の高分子化合物は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の組成物は、他の高分子化合物を含んでも含まなくてもよいが、含む場合、他の高分子化合物の含有量は、本発明の組成物の全固形分質量に対して、0.01質量%以上30質量%以下であることが好ましく、0.02質量%以上20質量%以下であることがより好ましい。

【0188】

＜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

10

20

30

40

50

られる。

【0189】

＜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。

【0190】

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。

10

【0191】

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。

20

【0192】

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。

30

【0193】

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。また、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。

【0194】

＜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、この樹脂組成物の硬化物を得ることができる。

40

本発明の硬化物は、本発明の樹脂組成物を硬化してなる硬化物である。

樹脂組成物の硬化は加熱によるものであることが好ましく、加熱温度が120℃～400℃の範囲内であることがより好ましく、140℃～380℃の範囲内にあることが更に好ましく、160℃～350℃の範囲内にあることが特に好ましい。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、この硬化物は、フィルム状であることが好ましい。また、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、この硬化物の形状を選択することもできる。この硬化物（硬化物からな

50

る膜)の膜厚は、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 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。

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

【0195】

＜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°C 以上であることが好ましく、 210°C 以上であることがより好ましく、 230°C 以上であることがさらに好ましい。

【0196】

＜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。

混合は攪拌羽による混合、ボールミルによる混合、タンク自身を回転させる混合などを採用することができる。

混合中の温度は $10\sim 30^\circ\text{C}$ が好ましく、 $15\sim 25^\circ\text{C}$ がより好ましい。

【0197】

また、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 $5\mu\text{m}$ 以下である態様が挙げられ、 $1\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。フィルターの材質は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン又はナイロンが好ましい。フィルター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 $1\mu\text{m}$ のHDPEフィルターを、2段目として孔径 $0.2\mu\text{m}$ 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 0.01MPa 以上 1.0MPa 以下である態様が挙げられ、 0.03MPa 以上 0.9MPa 以下が好ましく、 0.05MPa 以上 0.7MPa 以下がより好ましく、 0.05MPa 以上 0.5MPa 以下が更に好ましい。

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。

更に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。

【0198】

(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。

また、本発明の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

10

20

30

40

50

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。

本発明の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、本発明の製造方法は、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。

【0199】

<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。

【0200】

〔基材〕

基材の種類は、用途に応じて適宜定めることができるが、シリコン、窒化シリコン、ポリシリコン、酸化シリコン、アモルファスシリコンなどの半導体作製基材、石英、ガラス、光学フィルム、セラミック材料、蒸着膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Feなどの金属基材（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、特に制約されない。本発明では、特に、半導体作製基材が好ましく、シリコン基材、Cu基材およびモールド基材がより好ましい。

また、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。

また、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。

基材のサイズとしては、円形状であれば、例えば直径が100～450mmであり、好ましくは200～450mmである。矩形状であれば、例えば短辺の長さが100～1000mmであり、好ましくは200～700mmである。

また、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。

【0201】

また、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。

【0202】

本発明の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。

【0203】

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、スピコート法、スリットコート法、インクジェット法などが例示される。膜の厚さの均一性の観点から、より好ましくはスピコート法、スリットコート法、スプレーコート法、又は、インクジェット法であり、膜の厚さの均一性の観点および生産性の観点からスピコート法およびスリットコート法が好ましい。方法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やスプレーコート法、インクジェット法等が好ましい。スピコート法の場合は、例えば、500～3,500rpm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本発明においても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。

また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。

【0204】

<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に形成された膜（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。

また、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℃であることが好ましく、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。

【0205】

<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。

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定めるものではないが、例えば、波長 365 nm での露光エネルギー換算で 50～10,000 mJ/cm² が好ましく、200～8,000 mJ/cm² がより好ましい。

【0206】

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

【0207】

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 830 nm、532 nm、488 nm、405 nm、375 nm、355 nm etc.）、（2）メタルハライドランプ、（3）高圧水銀灯、g 線（波長 436 nm）、h 線（波長 405 nm）、i 線（波長 365 nm）、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 248 nm）、ArF エキシマレーザー（波長 193 nm）、F2 エキシマレーザー（波長 157 nm）、（5）極端紫外線；EUV（波長 13.6 nm）、（6）電子線、（7）YAG レーザーの第二高調波 532 nm、第三高調波 355 nm 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、中でも、i 線による露光が好ましい。これにより、特に高い露光感度を得られうる。

また、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、フォトリソマスクを使用した露光、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。

【0208】

<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

10

20

30

40

50

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°C ～ 140°C であることが好ましく、 60°C ～ 120°C であることがより好ましい。

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 $1\sim12^{\circ}\text{C}/\text{分}$ が好ましく、 $2\sim10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ がより好ましく、 $3\sim10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 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で行うことも好ましい。

【0209】

<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。

【0210】

〔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。

【0211】

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る。現像液における塩基性化合物の含有量は、例えばTMAHを用いる場合、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。

【0212】

現像液が有機溶剤を含む場合、有機溶剤は、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、アルキルオキシ酢酸アルキル（例：アルキルオキシ酢酸メチル、アルキルオキシ酢酸エチル、アルキルオキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、3-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：3-アルキルオキシプロピオン酸メチル、3-アルキルオキシプロピオン酸エチル等（例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等））、2-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：2-アルキルオキシプロピオン酸メチル、2-アルキルオキシプロピオン酸エチル、2-アルキルオキシプロピオン酸プロピル等（例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル））、2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸メチル及び2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸エチル（例えば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メ

10

20

30

40

50

チル、２－エトキシ－２－メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、２－オキソブタン酸メチル、２－オキソブタン酸エチル等、並びに、エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、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）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等、並びに、ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、N－メチル－２－ピロリドン等、並びに、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、スルホキシド類としてジメチルスルホキシド、並びに、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、並びに、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が好適に挙げられる。

【０２１３】

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最も好ましい。

【０２１４】

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。

【０２１５】

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。

【０２１６】

〔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。

【０２１７】

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、好ましくは、１０～４５℃、より好ましくは、１８℃～３０℃で行うことができる。

【０２１８】

〔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。

【０２１９】

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、好ましくは、10～45℃、より好ましくは、18℃～30℃で行うことができる。

【0220】

<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。

【0221】

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。

【0222】

<現像後露光工程>

現像工程により得られた（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。

【0223】

<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。

【0224】

<用途>

本発明の硬化物の製造方法、又は、本発明の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。

【0225】

また、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

10

20

30

40

50

もできる。

【0226】

(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をいう。

本発明の積層体は、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。

【0227】

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。

【0228】

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。

【0229】

<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)の膜形成工程および(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。

【0230】

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。

【0231】

(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。

【0232】

(半導体デバイスの製造方法)

本発明は、本発明の硬化物、又は、本発明の積層体を含む半導体デバイスも開示する。

本発明は、本発明の硬化物の製造方法、又は、本発明の積層体の製造方法を含む半導体デバイスの製造方法も開示する。本発明の樹脂組成物を再配線層用層間絶縁膜の形成に用いた半導体デバイスの具体例としては、特開2016-027357号公報の段落0213～0218の記載及び図1の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

【実施例】

【0233】

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。

【0234】

<合成例1：樹脂A-1-1の合成>

攪拌機、コンデンサーおよ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オキシジフタル酸二無水物20.0g(0.0645mol)をジグリム140ml中に懸濁させた。2-ヒドロキシエチルメタクリレート16.8g(0.129mol)、ヒドロキノン0.05gおよびピリジン10.7g(0.135mol)を続いて添加し、60℃の温度で18時間攪拌した。次いで、混合物を-20℃まで冷却した後、塩化チオニル16.1g(0.136mol)を90分かけて滴下した。ピリジニウムヒドロクロリドの白色沈殿が得られた。次いで、混合物を室温まで温め、2時間攪拌した後、ピリジン9.7g(0.123mol)およびN-メチルピロリドン(NMP)25mlを添加し、透明溶液を得た。次いで、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル11.8g(0.0587mol)をNMP100ml中に溶解させたものを、透明溶液に1時間かけて滴下により添加した。4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを添加している間、粘度が増加した。次いで、混合物にエタノール10.0g加えた後2時間攪拌した。次いで、4リットルの水の中でポリイミド前駆体樹脂を沈殿させ、水-ポリイミド前駆体樹脂混合物を5000rpmの速度で15分間攪拌した。ポリイミド前駆体樹脂を濾過して除き、4リットルの水の中で再度30分間攪拌し再び濾過した。次いで、得られたポリイミド前駆体樹脂を真空乾燥することにより、粉末状ポリイミド前駆体樹脂A-1-1を得た。

【0235】

<合成例2：樹脂A-1-2の合成>

オキシジフタル酸二無水物155.1g(500ミリモル)を2リットル容量のセパラルフラスコに入れた。次いで2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)131.2g(1000ミリモル)及びγ-ブチロラクトン400mlを加え、室温下で攪拌しながらピリジン81.5g(1030ミリモル)を加えて、反応混合物を得た。この反応混合物につき、反応による発熱の終了後に室温まで放冷し、更に16時間静置した。次に、氷冷下において上記反応混合物に、ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)206.3g(1000ミリモル)をγ-ブチロラクトン180mlに溶解した溶液を攪拌しながら40分かけて加え、続いて4,4'-ジアミノジフェニルエーテル93.0g(464ミリモル)をγ-ブチロラクトン350mlに懸濁したものを攪拌しながら60分かけて加えた。更に室温で2時間攪拌を継続し、エチルアルコール30mlを加えて1時間攪拌した後、γ-ブチロラクトン400mlを加えた。この反応混合物に生じた沈殿物をろ過により取り除き、反応液を得た。得られた反応液を3リットルのエチルアルコールに投入して、粗ポリマーからなる沈殿物を生成させた。生成した粗ポリマーを濾取し、テトラヒドロフラン1.5リットルに溶解して粗ポリマー溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液を28リットルの水に滴下してポリイミド前駆体樹脂を沈殿させ、得られた沈殿物を濾取し、真空乾燥することにより、粉末状ポリイミド前駆体樹脂A-1-2を得た。

【0236】

<合成例3：樹脂A-2の合成>

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 147.1 g (500ミリモル) を 2 リットル容量のセパラブルフラスコに入れた。次いで 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 131.2 g (1000ミリモル) 及び γ -ブチロラクトン 400 ml を加え、室温下で攪拌しながらピリジン 81.5 g (1030ミリモル) を加えて、反応混合物を得た。この反応混合物につき、反応による発熱の終了後に室温まで放冷し、更に 16 時間静置した。次に、氷冷下において上記反応混合物に、ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) 206.3 g (1000ミリモル) を γ -ブチロラクトン 180 ml に溶解した溶液を攪拌しながら 40 分かけて加え、続いて 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 93.0 g (464ミリモル) を γ -ブチロラクトン 350 ml に懸濁したものを攪拌しながら 60 分かけて加えた。更に室温で 2 時間攪拌を継続し、エチルアルコール 30 ml を加えて 1 時間攪拌した後、 γ -ブチロラクトン 400 ml を加えた。この反応混合物に生じた沈殿物をろ過により取り除き、反応液を得た。得られた反応液を 3 リットルのエチルアルコールに投入して、粗ポリマーからなる沈殿物を生成させた。生成した粗ポリマーを濾取し、テトラヒドロフラン 1.5 リットルに溶解して粗ポリマー溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液を 28 リットルの水に滴下してポリイミド前駆体樹脂を沈殿させ、得られた沈殿物を濾取し、真空乾燥することにより、粉末状ポリイミド前駆体樹脂 A-2 を得た。

【0237】

<合成例 4：樹脂 A-3 の合成>

オキシジフタル酸二無水物 77.5 g (250ミリモル) と 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 147.1 g (250ミリモル) を 2 リットル容量のセパラブルフラスコに入れた。次いで 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 131.2 g (1000ミリモル) 及び γ -ブチロラクトン 400 ml を加え、室温下で攪拌しながらピリジン 81.5 g (1030ミリモル) を加えて、反応混合物を得た。この反応混合物につき、反応による発熱の終了後に室温まで放冷し、更に 16 時間静置した。次に、氷冷下において上記反応混合物に、ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) 206.3 g (1000ミリモル) を γ -ブチロラクトン 180 ml に溶解した溶液を攪拌しながら 40 分かけて加え、続いて 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 93.0 g (464ミリモル) を γ -ブチロラクトン 350 ml に懸濁したものを攪拌しながら 60 分かけて加えた。更に室温で 2 時間攪拌を継続し、エチルアルコール 30 ml を加えて 1 時間攪拌した後、 γ -ブチロラクトン 400 ml を加えた。この反応混合物に生じた沈殿物をろ過により取り除き、反応液を得た。得られた反応液を 3 リットルのエチルアルコールに投入して、粗ポリマーからなる沈殿物を生成させた。生成した粗ポリマーを濾取し、テトラヒドロフラン 1.5 リットルに溶解して粗ポリマー溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液を 28 リットルの水に滴下してポリイミド前駆体樹脂を沈殿させ、得られた沈殿物を濾取し、真空乾燥することにより、粉末状ポリイミド前駆体樹脂 A-3 を得た。

【0238】

<合成例 5：樹脂 A-4 の合成>

3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物 7.07 g と 2, 2'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジアミン 4.12 g とを N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 30 g に溶解し、30℃で 4 時間攪拌し、その後室温で一晩攪拌し、ポリアミド酸を得た。そこに水冷下で無水トリフルオロ酢酸を 9.45 g 加え、45℃で 3 時間攪拌し、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA) 7.08 g を加えた。この反応液を蒸留水に滴下し、沈殿物をろ別して集め、減圧乾燥することによってポリイミド前駆体樹脂 A-4 を得た。

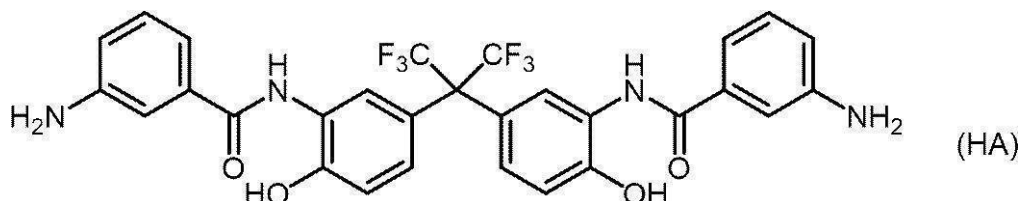
【0239】

<合成例 6：樹脂 A-5 の合成>

乾燥窒素気流下、オキシジフタル酸二無水物 62.04 g (0.2 モル) を NMP 1000 g に溶解させた。ここに下記式 (HA) で表される構造のジアミン (HA) 96.72 g (0.16 モル) と 1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン

(S i D A) 4.97 g (0.02 モル) を NMP 100 g とともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。次に末端封止剤として3-アミノフェノール (MAP) 4.37 g (0.04 モル) を NMP 30 g とともに加え、50℃で2時間反応させた。その後、N, N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール 47.66 g (0.4 モル) を NMP 50 g で希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を室温まで冷却した後、溶液を水1 L に投入して沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、粉末状ポリイミド前駆体樹脂 A-5 を得た。

【化22】



【0240】

<合成例7：樹脂A-6の合成>

乾燥窒素気流下、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 (32.78 g (0.0895 モル)) と、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン (1.24 g (0.005 モル)) とを、N-メチル-2-ピロリドン (100 g) に溶解させた。この溶液に、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物 (31.02 g (0.10 モル)) を NMP (30 g) とともに加えて、20℃で1時間攪拌し、次いで50℃で4時間攪拌した。この攪拌後の溶液に、3-アミノフェノール (1.09 g (0.01 モル)) を加え、50℃で2時間攪拌した後、180℃で5時間攪拌して樹脂溶液を得た。次に、この樹脂溶液を水 (3 L) に投入して、白色沈殿を生成させた。この白色沈殿を、濾過で集めて水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で5時間乾燥することで粉末状ポリイミド樹脂 A-6 を得た。得られたポリイミド樹脂 A-6 のイミド化率は、94%であった。

【0241】

<合成例8：樹脂A-7の合成>

攪拌機、温度計を備えた0.2リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン 60 g を仕込み、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン 13.92 g (38 mmol) を添加し、攪拌溶解した。続いて、温度を0~5℃に保ちながら、ドデカン二酸ジクロリド 10.69 g (40 mmol) を10分間で滴下した後、フラスコ中の溶液を60分間攪拌した。上記溶液を3リットルの水に投入し、析出物を回収し、これを純水で3回洗浄した後、減圧してポリヒドロキシアミド (ポリベンゾオキサゾール前駆体) 樹脂 A-7 を得た。

【0242】

<合成例9：樹脂A-8の合成>

温度計、攪拌機、原料投入口および乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口のガラス製セパラブルフラスコ内に、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 206.58 g (0.800 mol) と、1-ヒドロキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール・一水和物 216.19 g (1.600 mol) とを反応させて得られたジカルボン酸誘導体の混合物 170.20 g (0.346 mol) と、5-アミノテトラゾール 4.01 g (0.047 mol) と、4, 4'-メチレンビス(2-アミノフェノール) 45.22 g (0.196 mol) と、4, 4'-メチレンビス(2-アミノ-3, 6-ジメチルフェノール) 56.24 g (0.196 mol) と、を入れた。その後、上記セパラブルフラスコ内に578.3 g の NMP を加え、各原料成分を溶解させた。次に、オイルバスを用い、90℃で5時間反応させた。次いで、上記セパラブルフラスコ内に24.34 g (0.141 mol) の4-エチニルフタル酸無水物と、121.7 g の NMP とを加え、90℃で2時間攪拌し

ながら反応させた後、23℃まで冷却して反応を終了させた。セパラブルフラスコ内にある反応混合物を濾過して得られた濾過物を、水／イソプロパノール＝7／4（容積比）の溶液に投入した。その後、沈殿物を濾別し、水で充分洗浄した後、真空下で乾燥することによりポリヒドロキシアミド（ポリベンゾオキサゾール前駆体）樹脂A-8を得た。

【0243】

<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、各感光性樹脂組成物を得た。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（配合量）は、表の各欄の「添加量」の欄に記載の量（質量部）とした。

ただし、溶剤Cの含有量は、組成物の全質量に対する溶剤Cの含有質量部が「組成物全体に対する含有量 [ppm]」の欄に記載の値（ppm）となるようにした。

得られた感光性樹脂組成物及び比較用組成物を、細孔の幅が0.8 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。

例えば、表中の「NMP／乳酸エチル」「160／40」の記載は、NMPを160質量部、乳酸エチルを40質量部使用したことを示している。

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。

【0244】

10

20

30

40

50

【表 1】

	樹脂		溶剤B		溶剤C				感光剤		増感剤		架橋剤		重合 禁止剤		密着性 改良剤		マイク レーション 抑制剤		酸化 防止剤		熱塩基 発生剤		その他		乾燥後 の膜厚 均一性	露光前の 現像前後の 膜厚変化率	破断 伸び
	種 類	添 加 量	種 類	添 加 量	SP値 [$(J/cm^2)^{0.5}$]	沸点 に対する含有量 [ppm]	組成物全体に 対する含有量 [ppm]	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	種 類	添 加 量	種 類			
実施例	1	A-1-1	100	NMP /EL /40	160	18.5	110	50	トルエン	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	A	A
	2	A-1-2	100	NMP /EL /40	160	18.5	110	50	トルエン	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	A	A
	3	A-2	100	NMP /EL /40	160	18.5	110	50	トルエン	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	A	A
	4	A-3	100	NMP /EL /40	160	18.5	110	50	トルエン	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	A	A
	5	A-4	100	NMP /EL /40	160	18.5	110	50	トルエン	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	A	A
	6	A-5	100	NMP /EL /40	160	18.5	110	50	トルエン	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	A	B
	7	A-6	100	NMP /EL /40	160	18.5	110	50	トルエン	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	A	B
	8	A-7	100	GBL	200	18.5	110	50	1,4-ジオキサン	10	-	-	F-4	20	-	-	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	-	C
	9	A-8	100	GBL	200	18.5	110	50	1,4-ジオキサン	10	-	-	F-4	20	-	-	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	-	C
	10	A-1-2	50	NMP /EL /40	160	18.5	110	50	トルエン	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	A	A
	11	A-1-2	50	NMP /EL /40	100	18.5	110	50	トルエン	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	B	A	A
	12	A-1-2	50	NMP /EL /31	125	18.5	110	50	トルエン	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	A	A
	13	A-1-2	50	NMP /EL /50	200	18.5	110	50	トルエン	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	A	A
	14	A-1-2	50	NMP /EL /56	224	18.5	110	50	トルエン	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	B	A	A
	15	A-1-2	50	NMP /EL /40	160	18.5	110	50	トルエン	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	C	A	A
	16	A-1-2	50	NMP /EL /40	200	18.5	110	50	トルエン	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	B	A	A
	17	A-1-2	50	GBL /EL /40	160	18.5	110	50	トルエン	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	A	A
	18	A-1-2	50	DMSO /EL /40	200	18.5	110	50	トルエン	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	C	A	A
	19	A-1-2	50	GBL /EL /40	200	18.5	110	50	トルエン	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	B	A	A
	20	A-1-2	50	GBL /NMP /40	160	18.5	110	50	トルエン	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	A	A
	21	A-1-2	50	GBL /EL /40	160	18.5	110	50	トルエン	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	B	A	A
	22	A-1-2	50	S-1 /EL /40	160	18.5	110	50	トルエン	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	B	A	A

【 0 2 4 5 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	樹脂		溶剤B		溶剤C				感光剤		増感剤		架橋剤		重合 禁止剤		密着性 改良剤		マイク レーション 抑制剤		酸化 防止剤		熱塩基 発生剤		その他		乾燥後 の膜厚 均一性	露光後の 現像前後の 膜厚変化率	破断 伸び
	種 類	添 加 量	種 類	添 加 量	種 類	SP値 [(J/cm ²) ^{0.5}]	沸点 [°C]	組成物全体に 対する含有量 [ppm]	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	種 類	添 加 量			
実施例	23	A-1-2 /A-3	50 /50	S-1 /PGME	160 /40	18.5	110	50	トルエン	D-3	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	B	A	A
	24	A-1-2 /A-3	50 /50	S-1 /PGME	160 /40	18.5	110	50	トルエン	D-3	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	B	A	A
	25	A-1-2 /A-3	50 /50	DME /EL	160 /40	18.5	110	50	トルエン	D-3	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	B	B	A
	26	A-1-2 /A-3	50 /50	DME /PGME	160 /40	18.5	110	50	トルエン	D-3	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	C	B	A
	27	A-1-2 /A-3	50 /50	DME	160 /40	18.5	110	50	トルエン	D-3	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	C	B	A
	28	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.5	77	50	酢酸エチル	D-3	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	B	B	B
	29	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	17.5	89	50	酢酸イソプロピル	D-3	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	B	A	A
	30	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	17.9	102	50	酢酸 ノルマルプロピル	D-3	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	B	A	A
	31	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	17.7	126	50	酢酸ブチル	D-3	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	B	B	A
	32	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	14.9	68	50	ヘキサン	D-3	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	C	C	C
	33	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	15.2	98	50	ヘプタン	D-3	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	C	B	B
	34	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	19.7	80	50	ベンゼン	D-3	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	B	B	B
	35	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	29.9	64	50	メタノール	D-3	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	B	B	B
	36	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	25.0	78	50	イタノール	D-3	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	A	B	A
	37	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	30.2	244	50	エチレン カーボネート	D-3	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	B	B	B
	38	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	26.5	242	50	プロピレン カーボネート	D-3	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	B	B	A
	39	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.3	65	50	THF	D-3	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	A	A	A
	40	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	20.5	101	50	1,4-ジオキサン	D-3	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	A	A	A
	41	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.3	162	50	ジエチレングリコール ジメチルエーテル	D-3	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	A	A	A
	42	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	17.5	188	50	ジエチレングリコール ジブチルエーテル	D-3	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	A	B	A
	43	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.3	146	50	PGMEA	D-3	2	-	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	A	B	A

【 0 2 4 6 】

10

20

30

40

50

【表 3】

	樹脂		溶剤B		溶剤C				感光剤		増感剤		架橋剤		重合 禁止剤		密着性 改良剤		マイク レーション 抑制剤		酸化 防止剤		熱塩基 発生剤		その他	乾燥後 の膜厚 均一性	露光部の 現像前後の 膜厚変化率	破断 伸び	
	種 類	添 加 量	種 類	添 加 量	SP値 [(J/cm ²) ^{0.5}]	沸点 [°C]	組成物全体に 対する含有量 [ppm]	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	種 類	添 加 量	種 類	添 加 量	種 類	添 加 量
実施 例	44	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	20.6	130	50	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	B	A	
	45	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	20.3	155	50	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	B	A	
	46	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.5 /25.0	110 /78	25 /25	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	A	A	
	47	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.5 /18.3	110 /65	25 /25	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	A	A	
	48	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.5 /18.3	110 /65	20 /20	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	A	A	
	49	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.5	110	1	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	C	C	
	50	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.5	110	10	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	B	B	
	51	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.5	110	100	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	A	A	
	52	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.5	110	1000	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	B	A	A	
	53	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.5	110	10000	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	C	B	B	
	54	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.5	110	50	D-1	2	E-1 /E-2	2 /1	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	A	A	A	
	55	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.5	110	50	D-2	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	A	A	A		
	56	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.5	110	50	D-4	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	A	A	A		
	57	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.5	110	50	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	A	A	A		
	58	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.5	110	50	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	A	A	A		
	59	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.5	110	50	D-3	2	-	F-2	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	A	A	A		
	60	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.5	110	50	D-3	2	-	F-3	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	A	A	A		
	61	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.5	110	50	D-3	2	-	F-1	8	G-1	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	A	A	A		
	62	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.5	110	50	D-3	2	-	F-1	8	G-2	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	A	A	A		
	63	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.5	110	50	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-1	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	A	A	A		
	64	A-1-2 /A-3	50 /50	NMP /EL	160 /40	18.5	110	50	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-2	0.02	J-1	1.5	-	-	-	A	A	A		

【 0 2 4 7 】

10

20

30

40

50

【表 4】

	樹脂		溶剤B		溶剤C			感光剤		増感剤		架橋剤		重合禁止剤		密着性改良剤		マイグレーション抑制剤		酸化防止剤		熱塩基発生剤		その他		乾燥後の膜厚の均一性	露光後の膜厚の均一性膜厚変化率	破断伸び
	種類	添加量	種類	添加量	SP値 [(J/cm ²) ^{0.5}]	沸点 [°C]	組成物全体に 対する含有量 [ppm]	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	種類	添加量			
実施例	65	A-1-2 /A-3 /50 /50	NMP /EL /40	160	18.5	110	50	トルエン	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-3	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	A	A
	66	A-1-2 /A-3 /50 /50	NMP /EL /40	160	18.5	110	50	トルエン	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	K-1	5	-	-	A	A	A
	67	A-1-2 /A-3 /50 /50	NMP /EL /40	160	18.5	110	50	トルエン	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	K-2	5	-	-	A	A	A
	68	A-1-2 /A-3 /50 /50	NMP /EL /40	160	18.5	110	50	トルエン	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	K-3	5	-	-	A	A	A
	69	A-1-2 /A-3 /50 /50	NMP /EL /40	160	18.5	110	50	トルエン	D-3	2	-	F-1	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A	A	A
	70	A-1-2 /A-3 /50 /50	NMP /EL /40	160	18.5	110	50	トルエン	D-3	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A	C	A
	71	A-4	100	S-1	200	18.5	110	トルエン	D-6 /D-7 /3	0.2	E-3	0.4	F-5	25	G-4	0.3	H-3	3	I-3	2	-	-	-	L-1	2	B	A	B
	72	A-4	100	S-1	200	18.5	110	トルエン	D-6 /D-7 /3	0.2	E-3	0.4	F-6	25	G-4	0.3	H-3	3	I-3	2	-	-	-	L-1	2	B	A	B
	73	A-4	100	S-1	200	18.5	110	トルエン	D-6 /D-7 /3	0.2	E-3	0.4	F-3	25	G-4	0.3	H-3	3	I-3	2	-	-	-	L-1	2	B	A	B
	74	A-4	100	S-1	200	18.5	110	トルエン	D-6 /D-7 /3	0.2	E-3	0.4	F-3 /F-6 /10	25	G-4	0.3	H-3	3	I-3	2	-	-	-	L-1	2	B	A	B
比較例	1	A-1-2 /A-3 /50 /50	NMP /EL /40	160	-	-	-	-	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	D	D
	2	A-1-2 /A-3 /50 /50	NMP /EL /40	160	18.5	110	0.1	トルエン	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	D	D
	3	A-1-2 /A-3 /50 /50	NMP /EL /40	160	18.5	110	20000	トルエン	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	D	C	D
	4	A-1-2 /A-3 /50 /50	NMP /EL /40	160	19.3	56	50	アセトン	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	-	A	C	D

【0248】

表に記載した略語の詳細は下記の通りである。

【0249】

〔樹脂〕

- ・樹脂A-1-1～A-1-2、A-2～A-8：上記合成例により得られた樹脂A-1-1～A-1-2、A-2～A-8

【0250】

〔溶剤B〕

- ・NMP：N-メチル-2-ピロリドン

- ・ D M S O : ジメチルスルホキシド
- ・ G B L : γ -ブチロラクトン
- ・ P G M E : プロピレングリコールモノメチルエーテル
- ・ D M I : 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン
- ・ S-1 : 3-メトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド
- ・ E L : 乳酸エチル

【0251】

〔溶剤C〕

- ・ T H F : テトラヒドロフラン
- ・ P G M E A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

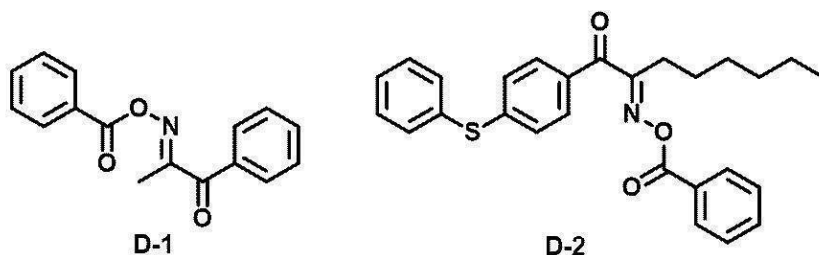
10

【0252】

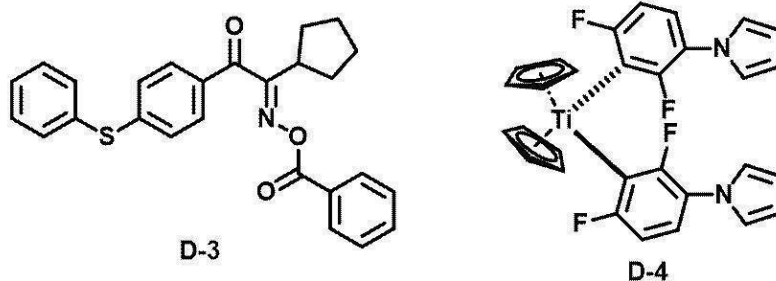
〔感光剤〕

- ・ D-1 ~ D-7 : 下記構造の化合物

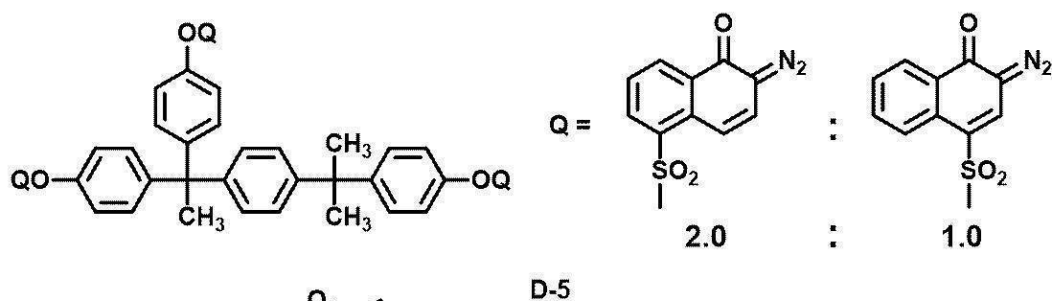
【化23】



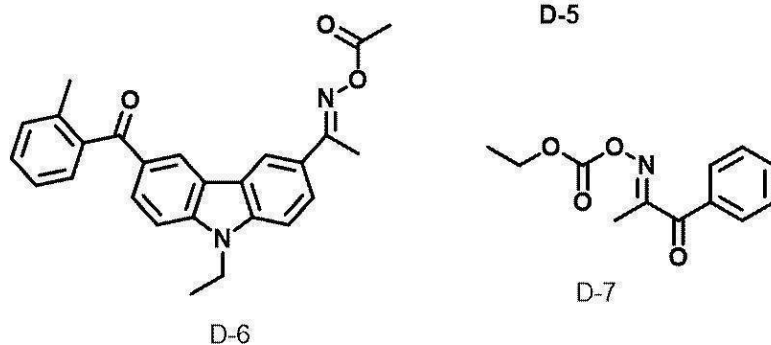
20



30



40



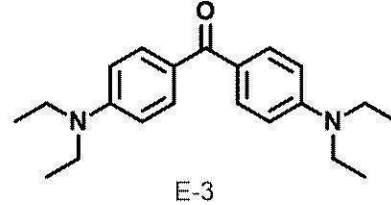
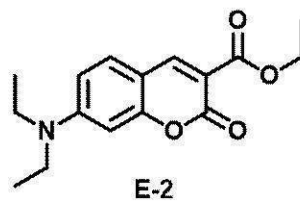
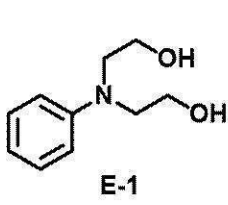
【0253】

50

〔増感剤〕

・ E - 1 ~ E - 3 : 下記構造の化合物

【化 2 4】



【 0 2 5 4 】

〔架橋剤（重合性化合物）〕

・ F - 1 ~ F - 6 : 下記構造の化合物、Me はメチル基を表す。

10

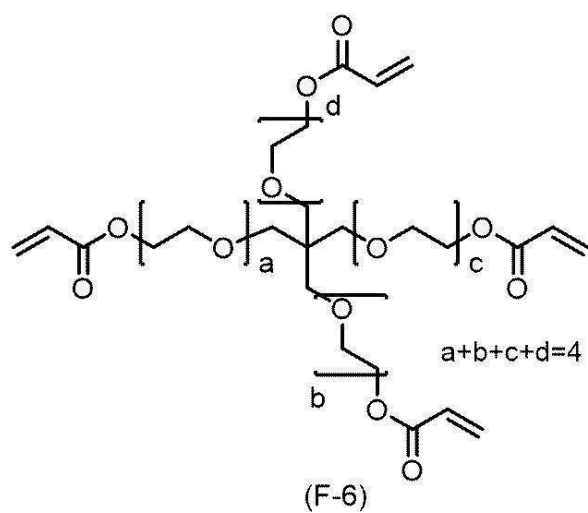
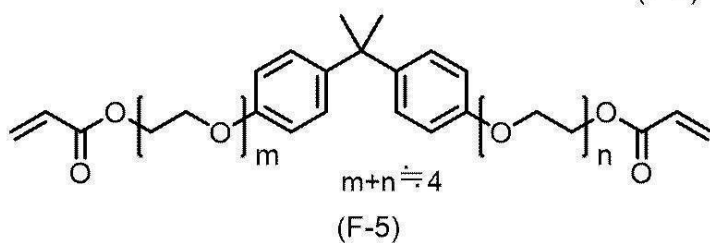
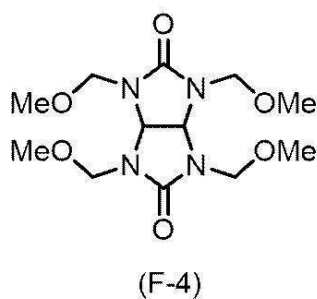
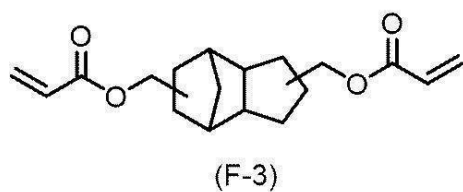
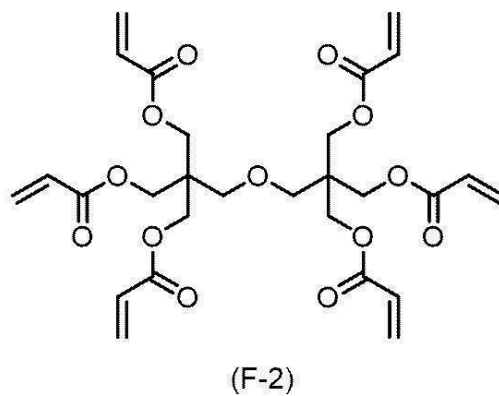
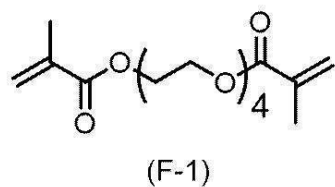
20

30

40

50

【化 2 5】



【 0 2 5 5】

〔重合禁止剤〕

・ G - 1 ~ G - 4 : 下記構造の化合物

10

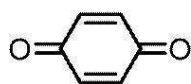
20

30

40

50

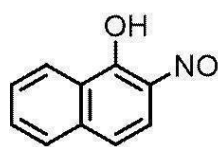
【化 2 6】



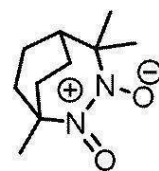
(G-1)



(G-2)



(G-3)



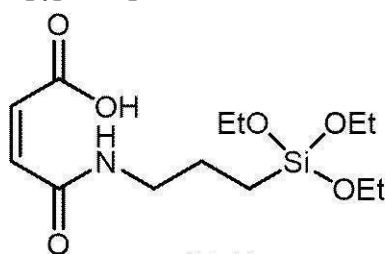
(G-4)

【 0 2 5 6】

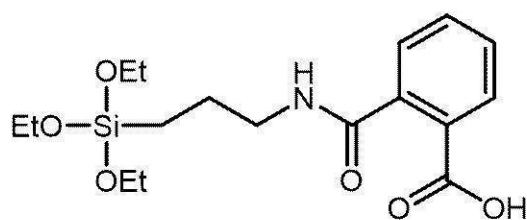
〔密着性改良剤（金属接着性改良剤）〕

・ H - 1 ~ H - 3 : 下記構造の化合物、E t はエチル基を表す。

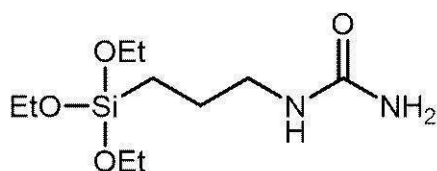
【化 2 7】



(H-1)



(H-2)



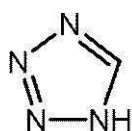
(H-3)

【 0 2 5 7】

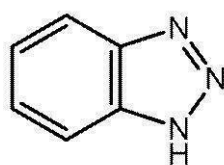
〔マイグレーション抑制剤〕

・ I - 1 ~ I - 3 : 下記構造の化合物

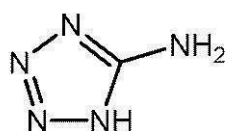
【化 2 8】



(I-1)



(I-2)



(I-3)

【 0 2 5 8】

〔酸化防止剤〕

・ J - 1 : 下記構造の化合物

10

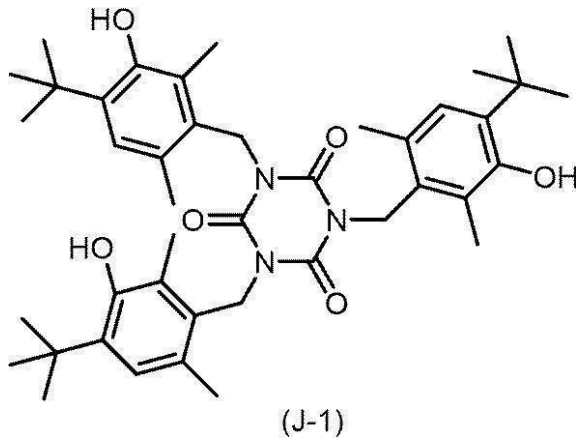
20

30

40

50

【化 2 9】



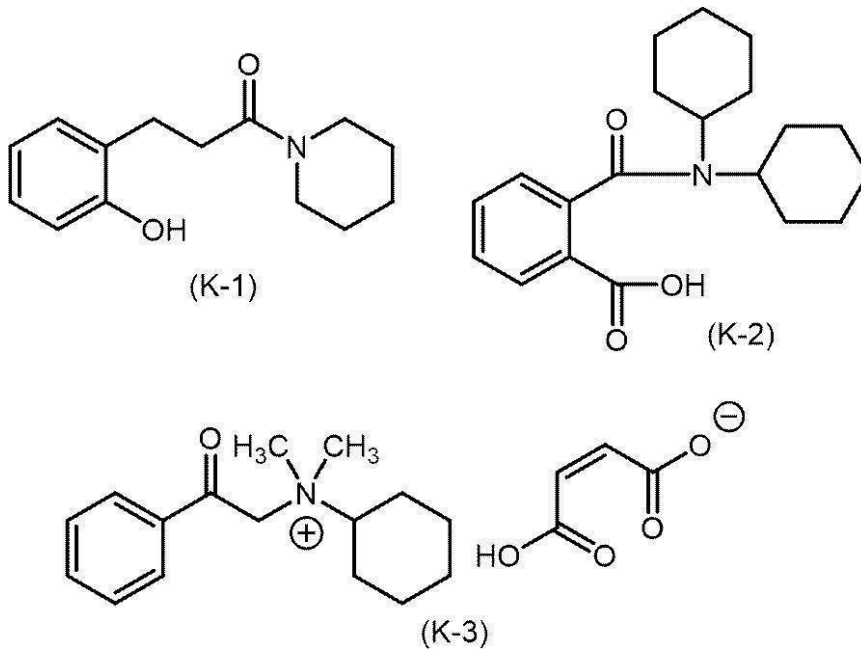
10

【 0 2 5 9】

〔熱塩基発生剤〕

・ K - 1 ~ K - 3 : 下記構造の化合物

【化 3 0】



20

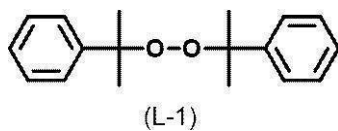
30

【 0 2 6 0】

〔その他〕

・ L - 1 : 下記構造の化合物

【化 3 1】



40

【 0 2 6 1】

<評価>

〔調製直後の組成物による膜厚均一性の評価〕

各実施例又は比較例において、それぞれ、調製直後の各感光性樹脂組成物又は比較用組成物を、直径 8 インチの円形状のシリコンウエハ上にスピンコート法により層状に適用（塗布）した。

上記塗布後のシリコンウエハをホットプレート上で、100℃で4分間乾燥し、シリコ

50

ンウエハ上に膜厚 $19\ \mu\text{m}$ の樹脂膜を形成した。膜厚は、面内 10 か所における膜厚の算術平均値とした。

シリコンウエハの直径上の上記樹脂膜において、上記樹脂膜の両端を含む等間隔の計 10 点で上記樹脂膜の膜厚を測定し、上記 10 点の測定値の最大値と最小値の差を面内最大膜厚差 (μm) とした。

下記評価基準に従って、調製直後の組成物から形成された膜の膜厚均一性を評価した。評価結果は表中の「乾燥後の膜厚均一性」の欄に記載した。上記面内最大膜厚差 (μm) が小さいほど、塗布性に優れると言える。－評価基準－

A：上記面内最大膜厚差 (μm) が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であった。

B：上記面内最大膜厚差 (μm) が $0.5\ \mu\text{m}$ を超え、 $0.8\ \mu\text{m}$ 以下であった。

C：上記面内最大膜厚差 (μm) が $0.8\ \mu\text{m}$ を超え、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であった。

D：上記面内最大膜厚差 (μm) が $1.0\ \mu\text{m}$ を超えた。

【0262】

〔露光部の現像前後の膜厚変化率〕

各実施例又は比較例において、それぞれ、調製直後の各感光性樹脂組成物又は比較用組成物を、直径 8 インチの円形状のシリコンウエハ上にスピンコート法により層状に塗布した。上記塗布後のシリコンウエハをホットプレート上で、 100°C で 4 分間乾燥し、シリコンウエハ上に膜厚 $19\ \mu\text{m}$ の樹脂膜を形成した。この樹脂膜の面内 10 か所における膜厚の算術平均値を現像前の膜厚とした。

上記シリコンウエハ上の樹脂膜の全面をステッパー (N i k o n N S R 2 0 0 5 i 9 C) を用いて露光した。露光には i 線を用い、波長 $365\ \text{nm}$ において、 $200\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光した。上記露光後の樹脂膜をシクロペンタノンで 60 秒間現像した後、P G M E A で 60 秒間リンスした。上記現像後の樹脂膜の面内 10 か所における膜厚の算術平均値を現像後の膜厚とし、露光部の現像前後の膜厚変化率 (%) は下記式により求めた。評価は下記評価基準に従って行い、評価結果は表の「露光部の現像前後の膜厚変化率」の欄に記載した。また、評価結果の欄に「－」と記載された例においては、本評価を行わなかった。露光部の現像前後の膜厚変化率が小さいほど、露光前後の膜厚均一性に優れているといえる。

露光部の現像前後の膜厚変化率 (%) = $(1 - \text{現像後の膜厚} / \text{現像前の膜厚}) \times 100$

－評価基準－

A：露光部の現像前後の膜厚変化率 (%) が 5 % 未満であった。

B：露光部の現像前後の膜厚変化率 (%) が 5 % 以上 7 % 未満であった。

C：露光部の現像前後の膜厚変化率 (%) が 7 % 以上 10 % 未満であった。

D：露光部の現像前後の膜厚変化率 (%) が 10 % 以上であった。

【0263】

〔膜強度 (破断伸び)〕

各実施例又は比較例において、それぞれ、表に記載の各感光性樹脂組成物又は比較用組成物をスピンコート法でシリコンウエハ上に適用して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約 $15\ \mu\text{m}$ の厚さの均一な樹脂組成物層を得た。得られた樹脂組成物層 (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、 230°C に達した後、3 時間加熱した。硬化後の樹脂層 (硬化膜) を 4.9 % フッ化水素酸溶液に浸漬し、シリコンウエハから硬化膜を剥離した。剥離した硬化膜を、打ち抜き機を用いて幅 3 mm、試料長 30 mm の試験片を作製した。得られた試験片を、引張り試験機 (テンシロン) を用いて、クロスヘッドスピード $300\ \text{mm}/\text{分}$ 、試験片の長手方向について、 25°C 、65 % RH (相対湿度) の環境下にて、J I S - K 6 2 5 1 に準拠して測定した。評価は各 5 回ずつ実施し、試験片が破断した時の伸び率 (破断伸び率) について、その平均値を用いた。

評価は下記基準に従って行い、評価結果は表中の「破断伸び」の欄に記載した。破断伸

び率が大きいほど、膜強度が高いといえる。

－評価基準－

A：上記破断伸び率が65%以上であった。

B：上記破断伸び率が60%以上65%未満であった。

C：上記破断伸び率が55%以上60%未満であった。

D：上記破断伸び率が55%未満であった。

【0264】

以上の結果から、本発明の感光性樹脂組成物を用いることにより、得られる硬化物の破断伸び（膜強度）が向上することがわかる。

比較例1における比較用組成物は、溶剤Cを含まない。また、比較例2～3に係る比較用組成物は、溶剤Cの含有量が1ppm以上10,000ppm以下という範囲に含まれない。比較例4における比較用組成物は、溶剤の沸点が60℃以上ではない。

これらの比較例に係る態様においては、得られる硬化物の破断伸び（膜強度）に劣ることがわかる。

【0265】

<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ンコート法により層状に適用して、100℃で5分間乾燥し、膜厚20μmの感光膜を形成した後、ステッパー（（株）ニコン製、NSR1505 i6）を用いて露光した。露光はマスク（パターンが1：1ラインアンドスペースであり、線幅が10μmであるバイナリマスク）を介して、波長365nmで行った。上記露光後、シクロヘキサノンで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180分間維持して、再配線層用層間絶縁膜を形成した。この再配線層用層間絶縁膜は、絶縁性に優れていた。

また、こ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。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 F 7/40 (2006.01)**G 0 3 F 7/40 5 0 1****G 0 3 F 7/20 (2006.01)****G 0 3 F 7/20 5 2 1****G 0 3 F 7/20 5 0 1**

(56)参考文献 特開 2 0 1 8 - 1 6 0 6 6 5 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

G 0 3 F 7 / 0 0 4**G 0 3 F 7 / 0 7 5****G 0 3 F 7 / 0 3 1****G 0 3 F 7 / 0 2 7****G 0 3 F 7 / 0 3 7****G 0 3 F 7 / 4 0****G 0 3 F 7 / 2 0**