(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年4月4日(04.04.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/070845 A1

(51) 国際特許分類:
*G03F 7/039* (2006.01)　*C08G 73/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2023/034069

(22) 国際出願日：　2023年9月20日(20.09.2023)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2022-157510　2022年9月30日(30.09.2022)　JP

(71) 出願人：東レ株式会社(**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]；〒1038666 東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：田中 進(**TANAKA Susumu**)；〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 鴨川 政雄(**KAMOGAWA Masao**)；〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 亀本 聡(**KAMEMOTO Satoshi**)；〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 弓場 智之(**YUBA Tomoyuki**)；〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).

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

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

添付公開書類：
一　国際調査報告（条約第21条(3)）

**(54) Title:** PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PHOTOSENSITIVE RESIN SHEET, CURED PRODUCT, CURED PRODUCT PRODUCTION METHOD, SEMICONDUCTOR DEVICE, DISPLAY DEVICE, AND RESIN PRODUCTION METHOD

**(54)** 発明の名称：感光性樹脂組成物、感光性樹脂シート、硬化物、硬化物の製造方法、半導体装置、表示装置、樹脂の製造方法

**(57) Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a highly sensitive photosensitive resin composition with which the amount of film reduction during alkaline development is reduced and exposure time can be shortened. The present invention is a photosensitive resin composition comprising (A) one or more kinds of resin including a certain constituent unit, the resin being selected from the group consisting of polyimide, polybenzoxazole, polyamide, and copolymers thereof, (B) a photo-acid generator, and (C) a solvent, wherein the (C) solvent includes a (C1) certain ketone compound and/or a (C2) certain ketone compound.

**(57)** 要約：本発明の目的は、アルカリ現像時の膜減少量が小さく、かつ露光時間を短縮できる、高感度な感光性樹脂組成物を提供することである。本発明は、（Ａ）特定の構成単位を含む、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドおよびそれらの共重合体からなる群より選択される一種以上の樹脂、（Ｂ）光酸発生剤、ならびに、（Ｃ）溶剤、を含み、前記（Ｃ）溶剤が、（Ｃ１）特定のケトン化合物および／または（Ｃ２）特定のケトン化合物、を含む感光性樹脂組成物である。

WO 2024/070845 A1

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# 感光性樹脂組成物、感光性樹脂シート、硬化物、硬化物の製造方法、半導体装置、表示装置、樹脂の製造方法

## 技術分野

[0001]　本発明は、感光性樹脂組成物、感光性樹脂シート、硬化物、硬化物の製造方法、半導体装置、表示装置、樹脂の製造方法に関する。

## 背景技術

[0002]　半導体装置に用いられる表面保護膜や層間絶縁膜、有機電界発光素子の絶縁層やＴＦＴ（薄膜トランジスタ）基板の平坦化膜には、耐熱性や電気絶縁性、機械特性に優れるポリイミドやポリベンゾオキサゾール等が広く用いられている。近年、これらの樹脂自身あるいはその前駆体に感光特性を付与した感光性樹脂組成物が用いられてきている（以後、これらの感光性樹脂組成物をポリイミド系感光性樹脂組成物と称する）。ポリイミド系感光性樹脂組成物を用いることにより、パターン加工工程が簡略化でき、煩雑な製造工程の短縮が行うことができる。

[0003]　ポリイミド系感光性樹脂組成物は、露光部が現像液に易溶となりパターン加工することができるポジ型材料、および組成物自身を易溶性とし露光部が現像液に不溶となるネガ型材料が提案されている。ポリイミド系感光性樹脂組成物としては、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリイミド前駆体またはポリベンゾオキサゾール前駆体にキノンジアジド化合物を添加したもの（例えば、特許文献１参照）や、酸の存在下で脱離可能な保護基を含むポリアミドに光酸発生剤を添加したもの（例えば、特許文献２参照）が知られている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１１－１８０４７３号公報

特許文献2：特開２０１１－２２１１７３号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、使用する基板サイズの大型化や生産性向上などの理由から、露光時間の短縮、さらには現像後の開口率や膜厚の面内均一性を向上させるために現像時における未露光部の膜減少量を少なくすることが課題となっている。

[0006] 特許文献１に記載の技術は、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド化合物を組み合わせた技術である。キノンジアジド化合物は、アルカリ可溶性樹脂と相互作用し組成物のアルカリ現像液に対する溶解性を低下させる。一方で、露光による光化学反応によりインデンカルボン酸化合物になりアルカリ現像液に対して溶解促進剤として働くため、未露光物と露光部で溶解コントラストが発現し、パターン加工することができる。そのため、感度はキノンジアジド化合物の添加量に依存する。しかしながら、キノンジアジド化合物の添加量を多くすると、キノンジアジド化合物自身の光吸収により、光化学反応率が低下する。そのため、露光時間の短縮と少ない膜減少量の両立は困難である。

[0007] 特許文献２の技術は、アルカリ可溶性ポリアミド中のヒドロキシ基の水素原子をｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基（以下、ｔ－Ｂｏｃ基とも称する）で置換しアルカリ不溶性の樹脂とし、これと光酸発生剤を組み合わせた技術である。この技術は、露光部において光酸発生剤から酸が発生し、この酸が、前記ｔ－Ｂｏｃ基と反応し、該ｔ－Ｂｏｃ基をポリアミドから脱離させ（以後、脱保護と称する）、このポリアミドをアルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変えることができる。そのため、露光部と未露光部の溶解コントラストが生じ、パターン加工を可能とする技術である。この技術においては、ｔ－Ｂｏｃ基と酸の反応率が低く、露光時間の短縮ができない課題がある。

## 課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の通りである。

（１）（Ａ）式（１）で表される構成単位を含む、ポリイミド、ポリベンゾ

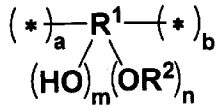
オキサゾール、ポリアミドおよびそれらの共重合体からなる群より選択される一種以上の樹脂、

（Ｂ）光酸発生剤、ならびに、

（Ｃ）溶剤、を含み、

前記（Ｃ）溶剤が、（Ｃ１）式（２）で表されるケトン化合物および／または（Ｃ２）式（３）で表されるケトン化合物、を含む感光性樹脂組成物。

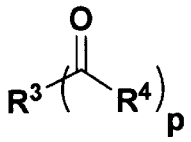
[0009] [化1]



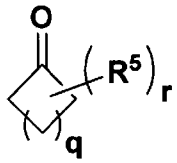
(1)

[0010] （式（１）中、$R^1$は、炭素数３～３０の３～１２価の有機基を示し、$R^2$は、炭素数３～２０の１価のオキシメチル基である。ｍは０～４、ｎは１～４の整数を示す。＊は結合部位を示し、ａおよびｂは、それぞれ独立に、１または２の整数を示す。）

[0011] [化2]



(2)



(3)

[0012] （式（２）中、$R^3$は、単結合もしくは炭素数１～１２の１～２価の有機基を示し、$R^4$は、炭素数１～５の１価の有機基を示す。ｐは１または２の整数を示す。式（３）中、$R^5$は、炭素数１～１２の１価の有機基を示し、ｑは１～４の整数を示し、ｒは０≦ｒ≦（ｑ＋２）を満たす整数を示す。）

（２）前記（Ａ）樹脂が、式（１）で表される構成単位を含むポリイミドを含む、（１）に記載の感光性樹脂組成物。

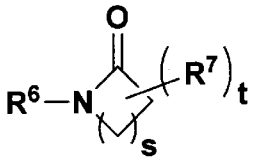
（３）前記（Ｃ１）成分および／または前記（Ｃ２）成分が、標準圧力下における沸点が１００℃以上、１７０℃以下であるケトン化合物を含む、（１）または（２）に記載の感光性樹脂組成物。

（４）前記（Ｃ２）成分を含有し、前記（Ｃ２）成分が、前記式（３）中、

ｑ＝２およびｒ＝０であるケトン化合物を含有する、（１）～（３）のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

（５）さらに、式（４）で表される化合物の含有量が、感光性樹脂組成物の総量を１００質量％としたとき、０．３質量％以下である、（１）～（４）のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[0013] [化3]



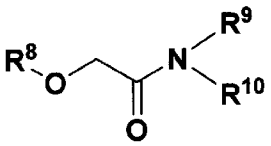
(4)

[0014] （式（４）中、$R^6$は、水素原子または炭素数１～６の１価の有機基を示し、$R^7$は、それぞれ独立に、炭素数１～１２の１価の有機基を示し、ｓは２～３の整数を示し、ｔは０≦ｔ≦（ｓ＋１）を満たす整数を示す。）

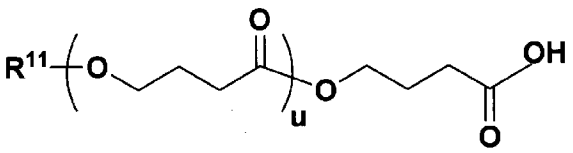
（６）さらに、式（５）で表される化合物および／または（６）で表される化合物を含み、

感光性樹脂組成物の総量を１００質量％としたとき、式（５）で表される化合物および（６）で表される化合物の合計の含有量が０．０００１質量％以上０．０３質量％以下である、（１）～（５）のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[0015] [化4]



(5)



(6)

[0016] （式（５）中、$R^8$は、炭素数１～６の１価の有機基を示し、$R^9$および$R^{10}$は、それぞれ独立に、炭素数１～３の１価の有機基を示す。式（６）中、$R^{11}$は、水素原子または炭素数１～６の１価の有機基を示し、ｕは０以上の整数を示す。）

（７）さらに、ｐＫａが－２～１の有機酸を含む、（１）～（６）のいずれ

かに記載の感光性樹脂組成物。

（８）感光性樹脂組成物中に含まれる全樹脂の総量を１００質量％とした時の、該全樹脂に含有されるフッ素原子の含有量が１５質量％より大きい、（１）～（７）のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

（９）（１）～（８）のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を支持体上にシート状に形成した感光性樹脂シート。

（１０）（１）～（８）のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を硬化した硬化物。

（１１）ａ）（１）～（８）のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を基材上に塗布、乾燥して感光性樹脂膜を形成する工程、または、（９）に記載の感光性樹脂シートを用い、本発明の感光性樹脂組成物を基材上に熱圧着する工程、

ｂ）該感光性樹脂膜または該熱圧着された感光性樹脂組成物を露光する工程、

ｃ）該露光された感光性樹脂膜の露光部または該露光された熱圧着された感光性樹脂組成物の露光部をアルカリ水溶液で溶出または除去して現像する工程、および、

ｄ）該現像された感光性樹脂膜または該現像された熱圧着された感光性樹脂組成物を加熱処理する工程を含む、硬化物の製造方法。

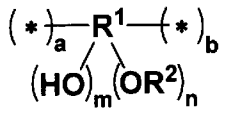
（１２）（１０）に記載の硬化物が、半導体素子の表面保護膜または配線層間の層間絶縁膜として配置された、半導体装置。

（１３）基板上に形成された、第一電極と、第一電極を部分的に露光せしめるように第一電極上に形成された絶縁層と、第一電極に対向して設けられた第二電極とを含む表示装置であって、前記絶縁層が（１０）に記載の硬化物を含む表示装置。

（１４）薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）が形成された基板上の凹凸を覆う状態で設けられた平坦化膜を備えてなる表示素子であって、前記平坦化膜が（１０）に記載の硬化物を含む表示装置。

（１５）式（１）で表される構成単位を含む、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドおよびそれらの共重合体からなる群より選択される一種以上の樹脂の製造方法であって、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドおよびそれらの共重合体からなる群より選択される一種以上の樹脂の構造に含まれる水酸基を、（Ｃ１）式（２）で表されるケトン化合物および／または（Ｃ２）式（３）で表されるケトン化合物中で、保護剤と反応させる工程を有する、樹脂の製造方法。

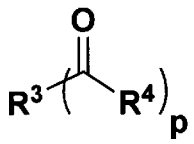
[0017] [化5]



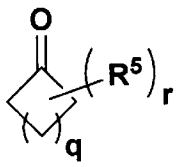
(1)

[0018] （式（１）中、$R^1$は、炭素数３～３０の３～１２価の有機基を示し、$R^2$は、炭素数３～２０の１価のオキシメチル基である。ｍは０～４、ｎは１～４の整数を示す。＊は結合部位を示し、ａおよびｂは、それぞれ独立に、１または２の整数を示す。）

[0019] [化6]



(2)



(3)

[0020] （式（２）中、$R^3$は、単結合もしくは炭素数１～１２の１～２価の有機基を示し、$R^4$は、炭素数１～５の１価の有機基を示す。ｐは１または２の整数を示す。式（３）中、$R^5$は、炭素数１～１２の１価の有機基を示し、ｑは１～４の整数を示し、ｒは０≦ｒ≦（ｑ＋２）を満たす整数を示す。）

（１６）前記樹脂がポリイミドである、（１５）に記載の樹脂の製造方法。

（１７）前記保護剤と反応させる工程において、ｐＫａが－２～１の有機酸を用いる、（１５）に記載の樹脂の製造方法。

## 発明の効果

[0021] 本発明の感光性組成物は、高感度であるため露光時間を短縮でき、かつ現

像時の膜減少量が少ない。

## 発明を実施するための形態

[0022] 本発明の感光性樹脂組成物は、

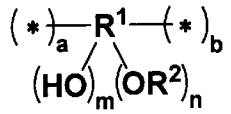
（Ａ）式（１）で表される構成単位を含む、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドおよびそれらの共重合体からなる群より選択される一種以上の樹脂、

（Ｂ）光酸発生剤、ならびに、

（Ｃ）溶剤、を含み、

前記（Ｃ）溶剤が、（Ｃ１）式（２）で表されるケトン化合物および／または（Ｃ２）式（３）で表されるケトン化合物、を含む感光性樹脂組成物である。

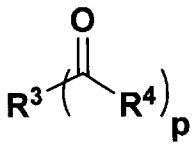
[0023] [化7]



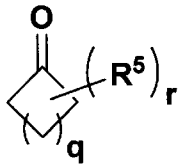
(1)

[0024] 式（１）中、$R^1$は、炭素数３～３０の３～１２価の有機基を示し、$R^2$は、炭素数３～２０の１価のオキシメチル基である。ｍは０～４、ｎは１～４の整数を示す。＊は結合部位を示し、ａおよびｂは、それぞれ独立に、１または２の整数を示す。

[0025] [化8]



(2)



(3)

[0026] 式（２）中、$R^3$は、単結合もしくは炭素数１～１２の１～２価の有機基を示し、$R^4$は、炭素数１～５の１価の有機基を示す。ｐは１または２の整数を示す。式（３）中、$R^5$は、炭素数１～１２の１価の有機基を示し、ｑは１～４の整数を示し、ｒは０≦ｒ≦（ｑ＋２）を満たす整数を示す。

[0027] 本発明の感光性樹脂組成物は、（Ｂ）光酸発生剤を含むことにより、含有

する光酸発生剤に対応した露光光を照射することで、組成物中に酸を発生させることができる。発生した酸は、（Ａ）式（１）で表される構成単位を含むポリイミド中のＲ$^{1}$－Ｏ－Ｒ$^{2}$の構造中のＯ－Ｒ$^{2}$間の結合に作用し、Ｒ$^{1}$－ＯＨに変換することができる。Ｒ$^{1}$－ＯＨはアルカリ水溶液に対して溶解性基として働く。そのため、本発明の感光性樹脂組成物は、未露光部と露光部でアルカリ水溶液に対する溶解コントラストを発現させることができるため、露光部が溶解しレリーフパターンを形成することができる。

[0028] このため本明細書においてはＲ$^{2}$を「酸分解性基」と称することがある。また、Ｏ－Ｒ$^{2}$の構造を酸の作用により水酸基に変換することができるため、Ｏ－Ｒ$^{2}$の構造を「酸分解性基で保護された水酸基」と称することがある。さらに、Ｒ$^{1}$－Ｏ－Ｒ$^{2}$がＲ$^{1}$－ＯＨに変換されることを「脱保護」、保護反応前のＲ$^{1}$－ＯＨのうち保護剤との反応でＲ$^{1}$－ＯＨからＲ$^{1}$－Ｏ－Ｒ$^{2}$に変換された割合を「保護率」と称することがある。

[0029] ＜（Ａ）式（１）で表される構成単位を含む、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドおよびそれらの共重合体からなる群より選択される一種以上の樹脂（（Ａ）成分））＞

本発明の感光性樹脂組成物は、（Ａ）式（１）で表される構成単位を含むポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドおよびそれらの共重合体からなる群より選択される一種以上の樹脂を含む。

[0030] ポリイミドとは、繰り返し単位にイミド結合を含む高分子である。前記ポリイミドは公知の方法で合成することができる。例えば、テトラカルボン酸、対応するテトラカルボン酸二無水物またはテトラカルボン酸ジエステル二塩化物などと、ジアミン、対応するジイソシアネート化合物またはトリメチルシリル化ジアミンなどを反応させることによって得られる反応物を加熱または酸もしくは塩基などの触媒を用いた反応により、脱水閉環させることによって得られる。従って、前記ポリイミドはテトラカルボン酸及び／又はその誘導体残基と、ジアミン及び／又はその誘導体残基を有する。

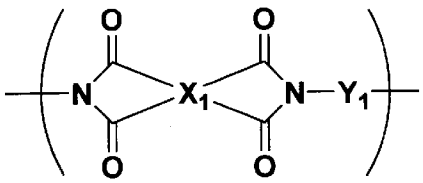
[0031] 脱水閉環させる前の反応物をポリイミド前駆体と称し、脱水閉環しイミド

結合を形成することをイミド化と称する。３２０℃で１時間キュアした場合にイミド化が１００％進行したとし、それを基準にポリイミドおよび前記ポリイミド前駆体中に存在するイミド構造の割合をイミド化率とした。

[0032] 本願において、ポリイミドとはイミド化率８０％以上のものを表す。高温下におけるアウトガス量の低減や後述する硬化物の信頼性を向上の観点から、イミド化率は９０％以上が好ましく、さらに好ましくは９５％以上である。

[0033] イミド化後の（Ａ）成分の構造としては、式（７）で表される構造単位を含むことが好ましい。

[0034] [化9]



(7)

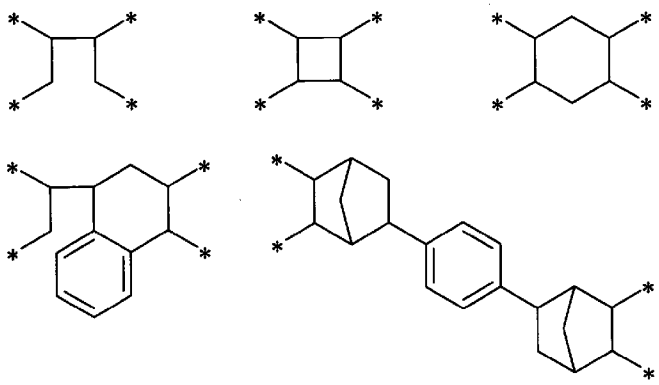
[0035] 式（７）中、$X_1$は、炭素数４～５０の４価の有機基、または、前記式（１）の構成単位を示す。$Y_1$は炭素数６～３０の２価の有機基、または、前記式（１）の構成単位を示す。ただし、$X_1$と$Y_1$の少なくとも一つは、前記式（１）の構成単位であり、$X_1$が、前記式（１）の構成単位をとる場合は、ａ＝ｂ＝２であり、$Y_1$が、前記式（１）の構成単位をとる場合は、ａ＋ｂ＝２である。

[0036] 式（７）で表される構造は、耐熱性の高いイミド構造を有する。そのため、式（７）で表される構造を有することにより、耐熱性が高い感光性樹脂組成物とすることができる。

[0037] 高感度化の観点より、前記式（７）中、$X_1$が、炭素数４以上の脂肪族骨格を含む、炭素数４～５０の４価の有機基であることが好ましい。前記式（７）中、$X_1$が、炭素数４以上の脂肪族骨格を含む、炭素数４～５０の４価の有機基であることにより、樹脂の疎水性を低く抑えることができ、アルカリ現像液に対して溶解性が高い樹脂とすることができる。そのため、露光、現像

時に残渣の少ない良好なレリーフパターンを形成することができる。炭素数４以上の脂肪族骨格を含む、炭素数４～５０の４価の有機基は、次のような構造が挙げられる。

[0038] [化10]



[0039] ＊は、結合部位を示す。

[0040] 高感度化の観点より、これらは、$X_1$で表される４価の有機基全てを１００モル％としたとき５０モル％以上であることがより好ましい。

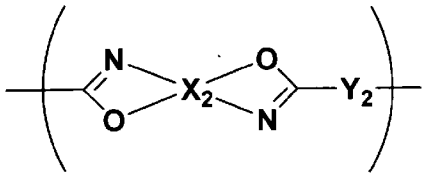
[0041] ポリベンゾオキサゾールとは、繰り返し単位にオキサゾール環を含む高分子である。前記ポリベンゾオキサゾールは公知の方法で合成することができる。例えば、ジカルボン酸、対応するジカルボン酸二塩化物、ジカルボン酸ジエステル、ジカルボン酸ジアミドなどと、アミノ基の窒素原子が結合した炭素の隣の炭素（オルソ位）に水酸基を有するジアミン、対応するジイソシアネート化合物またはトリメチルシリル化ジアミンを反応させることによって得られる反応物を加熱により、脱水閉環させることによって得られる。従って、前記ポリベンゾオキサゾールはジカルボン酸及び／又はその誘導体残基と、ジヒドロキシジアミン及び／又はその誘導体残基を有する。

[0042] 脱水閉環させる前の反応物をポリベンゾオキサゾール前駆体と称し、脱水閉環しオキサゾール結合を形成することをオキサゾール化と称する。３２０℃で１時間キュアした場合にオキサゾール化が１００％進行したとし、それを基準にポリベンゾオキサゾールおよび前記ポリベンゾオキサゾール前駆体中に存在するオキサゾール構造の割合をオキサゾール化率とした。

[0043] 本願において、ポリベンゾオキサゾールとはオキサゾール化率８０％以上のものを表す。高温下におけるアウトガス量の低減や後述する硬化物の信頼性を向上の観点から、オキサゾール化率は９０％以上が好ましく、さらに好ましくは９５％以上である。

[0044] オキサゾール化後の（Ａ）成分の構造としては、式（８）で表される構造単位を含むことが好ましい。

[0045] [化11]



(8)

[0046] 式（８）中、$X_2$は、炭素数４～５０の４価の有機基、または、前記式（１）の構成単位を示す。$Y_2$は炭素数４～３０の２価の有機基、または、前記式（１）の構成単位を示す。ただし、$X_2$と$Y_2$の少なくとも一つは、前記式（１）の構成単位であり、$X_2$が、前記式（１）の構成単位をとる場合は、ａ＝ｂ＝２であり、$Y_2$が、前記式（１）の構成単位をとる場合は、ａ＋ｂ＝２である。

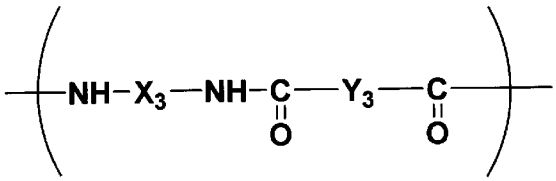
[0047] 式（８）で表される構造は、耐熱性の高いオキサゾール構造を有する。そのため、式（８）で表される構造を有することにより、耐熱性が高い感光性樹脂組成物とすることができる。

[0048] ポリアミドとは、繰り返し単位にアミド基を含む高分子である。前記ポリアミドは公知の方法で合成することができる。例えば、ジカルボン酸、対応するジカルボン酸二塩化物、ジカルボン酸ジエステル、ジカルボン酸ジアミドなどと、ジアミン、対応するジイソシアネート化合物またはトリメチルシリル化ジアミンを反応させることによって得られる。従って、前記ポリアミドはジカルボン酸及び／又はその誘導体残基と、ジアミン及び／又はその誘導体残基を有する。

[0049] ポリアミドの（Ａ）成分の構造としては、式（９）で表される構造単位を

含むことが好ましい。

[0050] [化12]



(9)

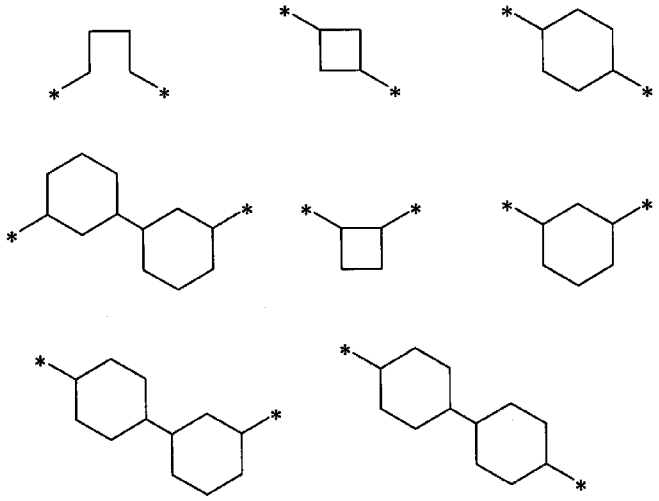
[0051] 式（９）中、$X_3$は、炭素数６～３０の２価の有機基、または、前記式（１）の構成単位を示す。$Y_3$は炭素数４～３０の２価の有機基、または、前記式（１）の構成単位を示す。ただし、$X_3$と$Y_3$の少なくとも一つは、前記式（１）の構成単位であり、ａ＋ｂ＝２である。

[0052] 式（９）中、$X_3$が前記式（１）の構成単位で表される構造であって、アミド基に対して、オルソ位に水酸基がある構造は、ポリベンゾオキサゾール前駆体構造を表し、熱による脱水閉環でポリベンゾオキサゾールが得られる。

[0053] 高感度化の観点より、前記式（８）中の$Y_2$、前記式（９）中の$Y_3$が炭素数４以上の脂肪族骨格を含む、炭素数４～３０の２価の有機基であることが好ましい。前記式（８）中の$Y_2$、前記式（９）中の$Y_3$が、炭素数４以上の脂肪族骨格を含む、炭素数４～３０の４価の有機基であることにより、樹脂の疎水性を低く抑えることができ、アルカリ現像液に対して溶解性が高い樹脂とすることができる。そのため、露光、現像時に残渣の少ない良好なレリーフパターンを形成することができる。炭素数４以上の脂肪族骨格を含む、炭素数４～３０の２価の有機基は、次のような構造が挙げられる。

[0054]

[化13]



[0055] ＊は、結合部位を示す。

[0056] 高感度化の観点より、これらは、$Y_2$、$Y_3$で表される２価の有機基全てを１００モル％としたとき５０モル％以上であることがより好ましい。

[0057] 本発明の感光性樹脂組成物に含まれる（Ａ）成分は、主鎖末端が公知のモノアミン、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物などの末端封止剤で封止されていることが好ましい。主鎖末端が末端封止剤で封止されていることにより、感光性樹脂組成物の保存安定性を向上させることができる。末端封止剤として用いられるモノアミンの導入割合は、全アミン成分に対して、好ましくは０．１モル％以上、特に好ましくは５モル％以上であり、好ましくは６０モル％以下、特に好ましくは５０モル％以下である。末端封止剤として用いられる酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物またはモノ活性エステル化合物の導入割合は、ジアミン成分に対して、好ましくは０．１モル％以上、特に好ましくは５モル％以上であり、好ましくは１００モル％以下、特に好ましくは９０モル％以下である。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。

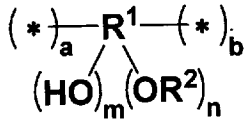
[0058] （Ａ）成分の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算で３，０００～２００，０００が好ましく、より好ましくは５，０００～１００，０００であり、さらに好ましくは７，００

０～６０，０００である。重量平均分子量を上記範囲とすることにより、良好な溶剤溶解性、良好な現像液への溶解性、高い機械強度を全て満たしやすくすることができる。本発明において、重量平均分子量は後述の方法により求められる。

[0059] 熱処理による膜厚減少が小さくなるという観点より、（Ａ）式（１）で表される構成単位を含む樹脂はポリイミドを含むことが好ましい。すなわち、本発明の感光性樹脂組成物は、（Ａ）樹脂が、式（１）で表される構成単位を含むポリイミドを含むことが好ましい。

[0060] 本発明の感光性樹脂組成物は、（Ａ）式（１）で表される構成単位を含むポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドおよびそれらの共重合体からなる群より選択される一種以上の樹脂を含む。

[0061] [化14]



(1)

[0062] 式（１）中、$R^1$は、炭素数３～３０の３～１２価の有機基を示し、$R^2$は、炭素数３～２０の１価のオキシメチル基である。ｍは０～４、ｎは１～４の整数を示す。＊は結合部位を示し、ａおよびｂは、それぞれ独立に、１または２の整数を示す。

[0063] ＜$R^1$の説明＞

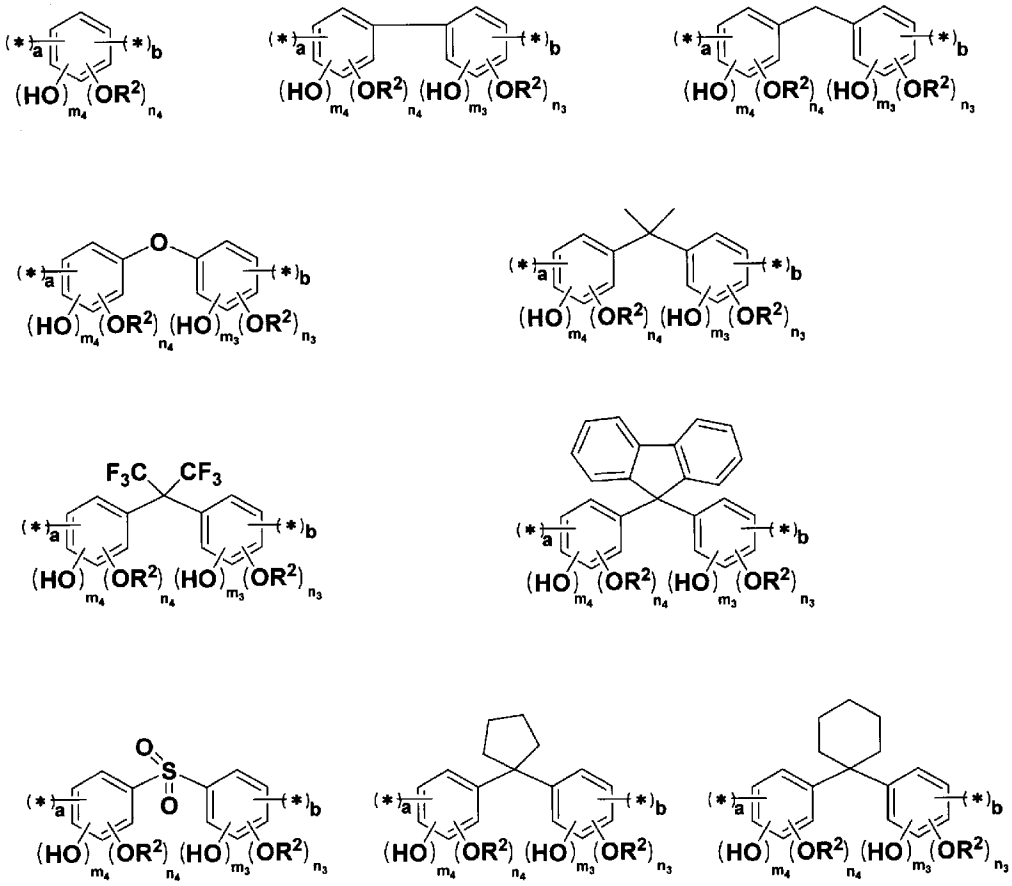
式（１）中、$R^1$は、炭素数３～３０の３～１２価の有機基である。前記炭素数３～３０の３～１２価の有機基は、本発明の効果を損なわない範囲で公知のものを使用することができる。

[0064] 前記$R^1$が、芳香環を有し、該芳香環基がＯＨ基あるいは$OR^2$基と直結していることが好ましい。$R^1$がこのような構造をとることで、ＯＨ基あるいは$OR^2$基が脱保護したＯＨ基の酸解離定数（ｐＫａ）が高くなり、アルカリ溶解性溶解性が向上する。そのため、残渣が少ないレリーフパターンを得ることが容易となる。前記芳香環は、フェニル基あるいはナフチル基であること

が好ましい。

[0065] Ｒ[1]が、フェニル基あるいはナフチル基を有し、該フェニル基あるいはナフチル基がＯＨ基あるいはＯＲ[2]基と直結している好ましい一般式（１）の具体例として、次の構造が挙げられる。

[0066] [化15]



[0067] 上記構造中、Ｒ[2]、ａ、および、ｂは、前記式（１）中の同一の記号と同一の意味を示す。$m_3$、$m_4$、$n_3$はそれぞれ独立に０～２の整数、$n_4$は１～２の整数を示す。$m_3+m_4=m$、$n_3+n_4=n$を示し、ｍ、ｎは、前記式（１）中の同一の記号と同一の意味を示す。

[0068] 式（１）中、ｍは０～４、ｎは１～４の整数を示す。樹脂の耐熱性の観点からｍ＋ｎの値が１～４の整数であることが好ましく、１～２の整数であることがより好ましく、２であることがさらに好ましい。

[0069] 式（１）中、＊は結合部位を示し、ａおよびｂは、それぞれ独立に、１または２の整数を示す。樹脂の耐熱性の観点からａ＝ｂ＝１または、ａ＝ｂ＝

２であることが好ましく、ａ＝ｂ＝１であることがより好ましい。

[0070] 式（１）で表される構造は、例えば、ヒドロキシ基含有酸二無水物あるいはヒドロキシ基含有ジアミンを用いて、前記ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドおよびそれらの共重合体からなる群から選ばれる一種以上の樹脂を合成し、該樹脂のＯＨ基の一部または全部をＯＲ$^{2}$基に改質させることによって得られる。

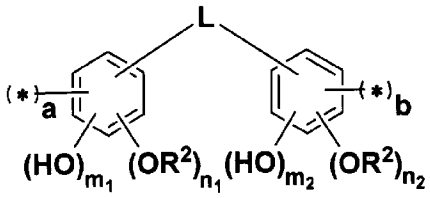
[0071] 特に（Ａ）式（１）で表される構成単位を含むポリアミドにおいては、ＯＨ基あるいはＯＲ$^{2}$基がアミド基の窒素に対してオルソ位にあると、熱による脱水閉環でポリベンゾオキサゾールに転化され、耐熱性が増すため好ましい。

[0072] ヒドロキシ基含有酸二無水物としては、例えば、６，６’－メチレンビス（５－ヒドロキシイソベンゾフラン－１，３－ジオン）、Ｎ，Ｎ’－（４，４’－ジヒドロキシ－［１，１’－ビフェニル］－３，３’－ジイル）ビス（１，３－ジオキソ－１，３－ジヒドロイソベンゾフラン－５－カルボキサミド）、Ｎ，Ｎ’－（プロパン－２，２’－ジイルビス（６－ヒドロキシ－３，１－フェニレン））ビス（１，３－ジオキソ－１，３－ジヒドロイソベンゾフラン－５－カルボキサミド）、Ｎ，Ｎ’－（（パーフルオロプロパン－２，２－ジイル）ビス（６－ヒドロキシ－３，１－フェニレン））ビス（１，３－ジオキソ－１，３－ジヒドロイソベンゾフラン－５－カルボキサミド）などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0073] ヒドロキシ基含有ジアミンとしては、例えば、２，４－ジアミノフェノール、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシ）ビフェニル、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）メチレン、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）フルオレンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0074] 高感度化の観点より、前記式（１）が、式（１０）であることが好ましい。

[0075] [化16]

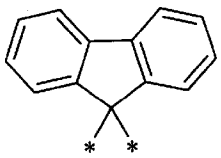


(10)

[0076] 式（１０）中、$R^2$、ａ、および、ｂは、前記式（１）中の同一の記号と同一の意味を示す。Ｌは、直接結合、－Ｃ（$CH_3$）$_2$－、９Ｈ－フルオレン－１，９－ジイル基を示す。より好ましくは－Ｃ（$CH_3$）$_2$－、９Ｈ－フルオレン－１，９－ジイル基である。$m_1$、$m_2$、$n_1$および$n_2$は、それぞれ独立に、０～２の整数を示す。ただし、１≦（$n_1$＋$n_2$）≦４を満たす。＊は結合部位を示す。

[0077] 前記９Ｈ－フルオレン－１，９－ジイル基とは、下記式で表される基である。

[0078] [化17]



[0079] ＊は結合部位を示す。

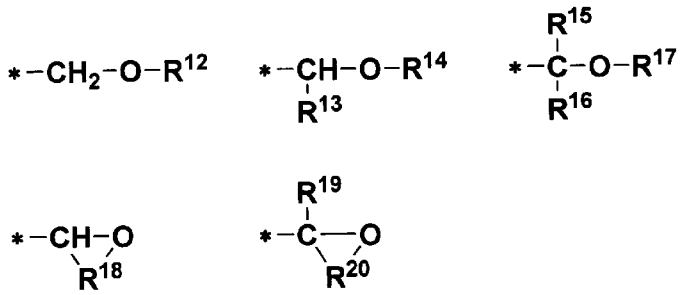
[0080] 前記式（１）が式（１０）であることで、$R^1$－Ｏ－$R^2$が$R^1$－ＯＨに変換する、すなわち脱保護する活性化エネルギーを小さくすることができる。そのため、露光部の脱保護率が高い高感度な感光性樹脂組成物とすることができる。$R^1$－Ｏ－$R^2$が$R^1$－ＯＨに変換する、すなわち脱保護する活性化エネルギーを小さくすることができる

＜$R^2$の説明＞

式（１）中、$R^2$は、炭素数３～２０の１価のオキシメチル基である。炭素数３～２０の１価のオキシメチル基とは、結合部位から順に炭素－酸素が単結合で結合した構造を有する炭素数３～２０の１価の基である。前記炭素数３～２０の１価のオキシメチル基は、具体的に、次のような構造で表すこと

ができる。

[0081] [化18]



[0082] 上記構造中、$R^{12}$～$R^{17}$、$R^{19}$は１価の有機基を示し、$R^{18}$および$R^{20}$は２価の有機基を示す。＊は結合部位を示す。構造中の炭素数は３～２０である。

[0083] １価の有機基としては、炭素数１～６のアルキル基、炭素数５～１０の環状アルキル基、炭素数２～８のアルコキシアルキル基、または、炭素数６～１６のアルコキシ環状アルキル基などが挙げられる。

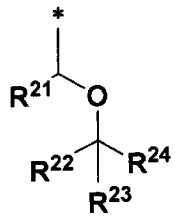
[0084] ２価の有機基としては、プロパン－１，３－ジイル基、ブタン－１，３－ジイル基、ペンタン－１，３－ジイル基や、プロパン－１，３－ジイル基、ブタン－１，３－ジイル基およびペンタン－１，３－ジイル基からなる群より選ばれる基の水素原子が、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基および炭素数２～８のアルコキシアルキル基からなる群より選ばれる基で置換された基などが挙げられる。

[0085] 前記$R^{2}$が前記炭素数３～２０の１価のオキシメチル基であることにより、組成物中で発生した酸が、$R^{1}$－Ｏ－$R^{2}$の構造中のＯ－$R^{2}$間の結合に作用し、$R^{1}$－Ｏ－$R^{2}$を$R^{1}$－ＯＨに変換することができる。そのため、本発明の感光性樹脂組成物は、未露光部と露光部でアルカリ水溶液に対する溶解コントラストを発現させることができるため、露光部が溶解しパターンを形成することができる。

[0086] 前記$R^{2}$は、式（１）中、少なくとも１つの$R^{2}$が、式（１１）で表される基であることが好ましい。

[0087]

[化19]



(11)

[0088] 式（１１）中、$R^{21}$は、炭素数１～６のアルキル基、または、炭素数２～８のアルコキシアルキル基を示す。$R^{22}$および$R^{23}$は、炭素数１～６のアルキル基、炭素数５～１０の環状アルキル基、炭素数２～８のアルコキシアルキル基、または、炭素数６～１６のアルコキシ環状アルキル基を示す。$R^{24}$は、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数５～１０の環状アルキル基、炭素数２～８のアルコキシアルキル基、または、炭素数６～１６のアルコキシ環状アルキル基を示す。また、$R^{22}$、$R^{23}$および$R^{24}$は、互いが結合し環化していてもよい。＊は結合部位を示す。

[0089] 炭素数１～６のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。

[0090] 炭素数２～８のアルコキシアルキル基の具体例としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、エトキシプロピル基、エトキシブチル基、プロポキシメチル基、プロポキシエチル基、プロポキシプロピル基、プロポキシブチル基などが挙げられる。

[0091] 炭素数５～１０の環状アルキル基の具体例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘプチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘプチルエチル基、シクロペンチルプロピル基、シクロヘキシルプロピル基、シクロペプチルプロピル基などが挙げられる。

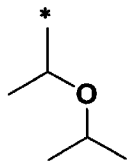
[0092] 炭素数６～１６のアルコキシ環状アルキル基の具体例としては、メトキシ

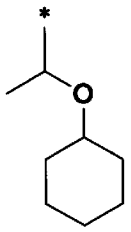
ペンチル基、エトキシペンチル基、プロポキシペンチル基、ジメトキシペンチル基、ジエトキシペンチル基、ジプロポキシペンチル基、トリメトキシペンチル基、トリエトキシペンチル基、トリプロポキシペンチル基、メトキシヘキシル基、エトキシヘキシル基、プロポキシヘキシル基、ジメトキシヘキシル基、ジエトキシヘキシル基、ジプロポキシヘキシル基、トリメトキシヘキシル基、トリエトキシヘキシル基、トリプロポキシヘキシル基、メトキシヘプチル基、エトキシヘプチル基、プロポキシヘプチル基、ジメトキシヘプチル基、ジエトキシヘプチル基、ジプロポキシヘプチル基、トリメトキシヘプチル基、トリエトキシヘプチル基、トリプロポキシヘプチル基などが挙げられる。

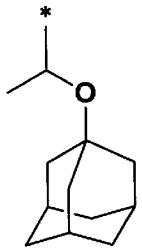
[0093] 炭素数１～６のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基などが挙げられる。

[0094] 式（１１）は、$R^1-O-R^2$の構造中の$O-R^2$のα位が分岐した構造である。前記$R^2$の少なくとも一つが、式（１１）で表される基であることにより、$R^1-O-R^2$が$R^1-OH$に変換する、すなわち脱保護する活性化エネルギーを小さくすることができる。そのため、露光により感光性組成物中に発生する酸が少ない場合でも、脱保護することができ、高感度な感光性樹脂組成物とすることできる。具体的に$R^2$には式（１２）～（１４）のいずれかで表される基が好ましく用いられ、特に好ましくは式（１４）で表される基が用いられる。

[0095] [化20]


(12)


(13)


(14)

[0096] 式（１２）～（１４）中、＊は結合部位を表す。

[0097] $R^1-O-R^2$は、$R^1-OH$を有する樹脂と保護剤とを反応させることによって得られる。例えば、無溶剤又はトルエン、ヘキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロペンタノン等の溶剤中で、$R^1-OH$を有する樹脂と保護剤とを、酸、または、塩基の存在下、反応温度－２０～５０℃で反応させることにより、$R^1-O-R^2$を有する樹脂、すなわち（Ａ）成分を得ることができる。

[0098] 本願における保護剤とは、水酸基を保護できる化合物であり、それにより導入された保護基は酸や塩基の作用により、脱保護可能である。保護剤として、水酸基を保護することが可能な公知の保護剤を用いることができる。
保護剤として、例えば、$R^2$が１－エトキシエチル基の場合はエチルビニルエーテル、２－テトラヒドロピラニル基の場合は、３，４－ジヒドロ－２Ｈ－ピランなどを用いることができる。

[0099] 酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、過塩素酸などの無機酸、および、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸が挙げられる。また、ｐ－トルエンスルホン酸ピリジニウムなどの有機酸塩も好ましく用いることができる。
塩基としては、ピリジン、Ｎ，Ｎ－ジエチル－４－アミノピリジン、トリエチルアミン、ジイソプロピルアミン等のアミン化合物が挙げられる。

[0100] ＜フッ素原子含有量＞
感光性樹脂組成物を室温で放置した後の感度変化が小さいという観点より、本発明の感光性樹脂組成物は、感光性樹脂組成物中に含まれる全樹脂の総量を１００質量％とした時の、該全樹脂におけるフッ素原子含有量が１５質量％より大きいことが好ましい。フッ素原子含有量増大に伴い、疎水性が増し、膜形成後の周囲雰囲気からの水分子やアミンの取り込みを避けることができ経時での感度変化を抑制することができる。

[0101] 感光性樹脂組成物中に含まれる全樹脂の総量を１００質量％とした時の、該全樹脂におけるフッ素原子含有量は、以下の方法で分析することができる。

まず感光性樹脂組成物から樹脂を分離する。分離した樹脂を試料として精秤する。自動試料燃焼装置を用いて、分析装置の燃焼管内で燃焼させ、発生したガスを溶液に吸収後、吸収液の一部をイオンクロマト法による分析する。吸収液としては$H_2O_2$　０．０３６質量％を用いることができる。

[0102]　＜（Ｂ）光酸発生剤＞

本発明の感光性樹脂組成物は、（Ｂ）光酸発生剤を含有する。光酸発生剤とは、露光によって酸を発生する機能を有する化合物である。前記（Ｂ）光酸発生剤は本発明の効果を損なわない範囲で公知のものを使用することができる。

[0103]　前記（Ｂ）光酸発生剤として、オニウム塩型のイオン性光酸発生剤や非イオン性光酸発生剤が挙げられる。オニウム塩とは、化学結合に関与しない電子対を有する化合物が、当該電子対によって、他の陽イオン形の化合物と配位結合して生ずる化合物を指す。前記イオン性光酸発生剤は、オニウム塩のカチオン部位が光化学特性（モル吸光係数・吸収波長・量子収率）、アニオン部位が生成する酸の強さを決定する。一方、非イオン性光酸発生剤は、光を吸収する部位と酸がエステル結合を介して光酸発生剤である。

[0104]　前記イオン性光酸発生剤は、重金属、ハロゲンイオンを含まないものが好ましく、トリオルガノスルホニウム塩系化合物がより好ましい。トリオルガノスルホニウム塩系化合物の具体例としては、例えば、トリフェニルスルホニウムの、メタンスルホン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、カンファースルホン酸塩、４－トルエンスルホン酸塩、パーフルオロ－１－ブタンスルホン酸塩（「ＳＰ－０５６」、商品名、ＡＤＥＫＡ社製）；ジメチル－１－ナフチルスルホニウムの前記スルホン酸塩；ジメチル（４－ヒドロキシ－１－ナフチル）スルホニウムの、前記スルホン酸塩；ジメチル（４，７－ジヒドロキシ－１－ナフチル）スルホニウムの、前記スルホン酸塩；ジフェニルヨードニウムの前記スルホン酸塩などが挙げられる。

[0105]　前記非イオン性光酸発生剤としては、ジアゾメタン化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、カルボン酸エステル化合物、スルホンイミ

ド化合物、リン酸エステル化合物、スルホンベンゾトリアゾール化合物などを用いることができる。

[0106] ジアゾメタン化合物の具体例としては、例えば、ビス（４－メチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン（「ＷＰＡＧ－１９９」、商品名、富士フイルム和光純薬製））などが挙げられる。

[0107] スルホン化合物の具体例としては、例えば、β－ケトスルホン化合物、β－スルホニルスルホン化合物などが挙げられる。好ましいスルホン化合物としては、２－（ｐ－トルエンスルホニル）アセトフェノン、ビス（フェニルスルホニル）メタンなどが挙げられる。

[0108] スルホン酸エステル化合物の具体例としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホン酸エステル化合物などが挙げられる。好ましい具体例としては、例えば、ベンゾイン－４－トリルスルホネート、ピロガロールトリス（メチルスルホネート）、ニトロベンジル－９，１０－ジエトキシアンスリル－２－スルホネート、２，６－（ジニトロベンジル）フェニルスルホネートなどが挙げられる。

[0109] カルボン酸エステル化合物の具体例としては、例えば、カルボン酸２－ニトロベンジルエステルなどが挙げられる。

[0110] 前記（Ｂ）光酸発生剤が、非イオン性光酸発生剤を含むことが好ましい。前記（Ｂ）光酸発生剤が非イオン性光酸発生剤を有することにより、より高感度な感光性樹脂組成物とすることができる。

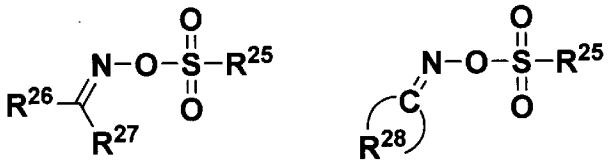
[0111] 前記（Ｂ）光酸発生剤が、光により発生する酸性基の酸解離定数（ｐＫａ）が－１４～２の範囲である光酸発生剤を含むことがより好ましい。光酸発生剤が、光により発生する酸性基の酸解離定数（ｐＫａ）が上記の範囲であることにより、光により発生する酸性基が酸として効率よく$R^1$－Ｏ－$R^2$の構造に作用することができる。そのため、脱保護がより進行し、高感度な感光性樹脂組成物とすることができる。前記光により発生する酸性基の酸解離定数（ｐＫａ）が－１４～２の範囲である光酸発生剤の具体例としては、光

により発生する酸が、トリフルオロメタンスルホン酸（ｐＫａ＝－１４）、ノナフルオロブタンスルホン酸（ｐＫａ＝－３．５７）、ｐ－トルエンスルホン酸（ｐＫａ＝－２．８）、メタンスルホン酸（ｐＫａ＝－２．６）などである光酸発生剤が挙げられる。

[0112] 前記（Ｂ）光酸発生剤が、オキシムスルホネート化合物および／またはイミドスルホネート化合物を含むことがさらに好ましい。オキシムスルホネート化合物およびイミドスルホネート化合物は、非イオン性光酸発生剤であり、光により発生する酸性基がスルホ基であるため、酸解離定数（ｐＫａ）が高く、より高感度な感光性樹脂組成物とすることができる。

[0113] 前記オキシムスルホネート化合物は以下の構造で表すことができる。

[0114] [化21]



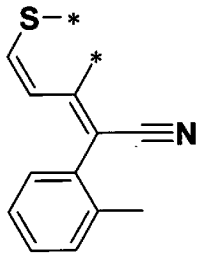
[0115] $R^{25}$は炭素数１～１２の１価の有機基である。炭素数１～１２の１価の有機基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、トリフルオロメタンスルホン酸基、ノナフルオロブチル基、パーフルオロオクチル基、（７，７－ジメチル－２－オキソビシクロ［２．２．１］ヘプタン－１－イル）メチル基、ベンジル基、フェニル基、トシル基、ナフチル基などが挙げられる。

[0116] $R^{26}$および$R^{27}$は炭素数１～３０の１価の有機基である。$R^{26}$および$R^{27}$はそれぞれ同じでも異なっていてもよい。炭素数１～３０の１価の有機基の具体例としては、シアノ基、トリフルオロメチル基、ヘキサフルオロプロピル基、ペンタフルオロブチル基、ドデカフルオロヘキシル基、フェニル基、４－メトキシフェニル基、２－フルオレニル基、４－（３－（４－（２，２，２－トリフルオロ－１－（（（プロピルスルホニル）オキシ）イミノ）エチル）フェノキシ）プロポキシ）フェニル基などが挙げられる。

[0117] $R^{28}$は炭素数３～３０の１価の有機基である。炭素数３～３０の１価の有

機基の具体例としては、以下の構造が挙げられる。

[0118] [化22]

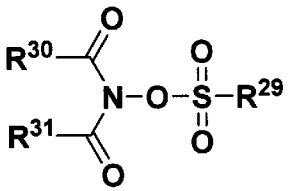


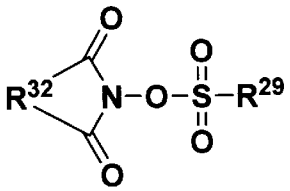
[0119] ＊は結合部位を示す。

[0120] 前記オキシムスルホネートの具体例としては、“Ｉｒｇａｃｕｒｅ”（登録商標） ＰＡＧ－１０３（ベンゼンアセトニトリル，２－メチル－α－［［（プロピルスルホニル）オキシ］イミノ］－３（２Ｈ）－チエニリデン）、ＰＡＧ－１２１（ベンゼンアセトニトリル，２－メチル－α－［［（４－メチルフェニル）オキシ］イミノ］－３（２Ｈ）－チエニリデン）、ＰＡＧ－１０８（ベンゼンアセトニトリル，２－メチル－α－［［（ｎ－オクチル）オキシ］イミノ］－３（２Ｈ）－チエニリデン）、ＰＡＧ－２０３（以上、いずれもＢＡＳＦジャパン社製）、ＰＡＩ－１０１（（Ｚ）－４－メトキシ－Ｎ－（トシロキシ）ベンズイミドイルシアニド、みどり化学社製）などが挙げられる。

[0121] 前記イミドスルホネート化合物は以下の構造で表すことができる。

[0122] [化23]





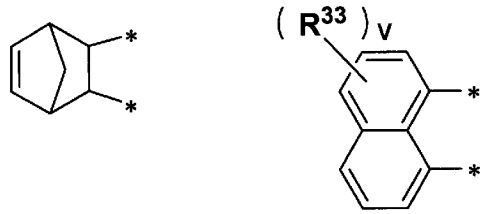
[0123] $R^{29}$は炭素数１～１２の１価の有機基である。炭素数１～１２の１価の有機基の具体例としては、$R^{25}$の具体例として挙げた基などが挙げられる。

[0124] $R^{30}$および$R^{31}$は炭素数１～３０の１価の有機基である。$R^{30}$および$R^{31}$はそれぞれ同じでも異なっていてもよい。炭素数１～３０の１価の有機基の

具体例としては、$R^{26}$および$R^{27}$の具体例として挙げた基などが挙げられる。

[0125] $R^{32}$は炭素数３～３０の１価の有機基である。炭素数３～３０の２価の有機基の具体例としては、以下の構造が挙げられる。

[0126] [化24]



[0127] $R^{33}$は炭素数１～１２の１価の有機基である。ｖは０～２の整数を示す。炭素数１～１２の１価の有機基の具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、２－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、ドデカニル基、１－（ヘキシ－１－エン－１－イル）基、１－（４－ブトキシフェネチル）基などが挙げられる。＊は結合部位を示す。

[0128] イミドスルホネート化合物としては、Ｎ－ヒドロキシナフタルイミドトリフラート、“アデカアークルズ”（登録商標） ＳＰ－６０６（４－ブチル－Ｎ－ヒドロキシ－ナフタルイミドトリフラート、ＡＤＥＫＡ社製）、ＮＡ－１０１（Ｎ－ヒドロキシナフタルイミド－ｐ－トルエンスルホネート）、ＮＡ－１０６（Ｎ－ヒドロキシナフタルイミドカンファースルホネート、以上、いずれもみどり化学社製）などが挙げられる。

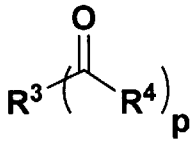
[0129] 本発明において、（Ｂ）光酸発生剤の含有量は感光性樹脂組成物中の全樹脂１００質量部に対して０．１～２０質量部が好ましく、０．２～１０質量部がより好ましい。（Ｂ）光酸発生剤が上記の範囲であることで、高感度な感光性樹脂組成物とすることができる。

[0130] ＜（Ｃ）溶剤＞

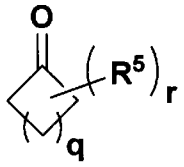
本発明の感光性樹脂組成物は、さらに、（Ｃ）溶剤を含む。溶剤を含むことで、塗布性が良好となり、均質な感光性樹脂膜とすることができる。現像

時の膜厚減少低減の観点から、前記（Ｃ）溶剤としては、（Ｃ１）式（２）で表されるケトン化合物および／または（Ｃ２）式（３）で表されるケトン化合物を含有する。

[0131] [化25]




(2)




(3)

[0132] 式（２）中、$R^3$は、単結合もしくは炭素数１～１２の１～２価の有機基を示し、$R^4$は、炭素数１～５の１価の有機基を示す。ｐは、１または２の整数を示す。式（３）中、$R^5$は、炭素数１～１２の１価の有機基を示し、ｑは１～４の整数を示し、ｒは、０≦ｒ≦（ｑ＋２）を満たす整数を示す。

[0133] 式（２）中、ｐ＝１で表されるケトン系溶剤としては、２－ブタノン、３－メチルブタノン、ピナコロン、２－ペンタノン、３－ペンタノン、３－メチル－２－ペンタノン、４－メチル－２－ペンタノン（ＭＩＢＫ）、２－メチル－３－ペンタノン、４，４－ジメチル－２－ペンタノン、２，４－ジメチル－３－ペンタノン、２，２，４，４－テトラメチル－３－ペンタノン、２－ヘキサノン、３－ヘキサノン、５－メチル－３－ヘキサノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、２－メチル－３－ヘプタノン、５－メチル－３－ヘプタノン、２，６－ジメチル－４－ヘプタノン、２－オクタノン、３－オクタノン、２－ノナノン、３－ノナノン、５－ノナノン、２－デカノン、３－デカノン、４－デカノン、５－ヘキセン－２－オン、３－ペンテン－２－オン等が挙げられる。式（２）中、ｐ＝２で表されるケトン系溶剤としては、$R^3$が単結合の場合はジアセチルが挙げられ、それ以外ではアセチルアセトン等が挙げられる。

[0134] 式（３）で表されるケトン系溶剤としては、シクロペンタノン、２－メチルシクロペンタノン、３－メチルシクロペンタノン、２，２－ジメチルシクロペンタノン、２，４，４－トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、３－メチルシクロヘキサノン、４－メチルシクロヘキサノン、４－エチ

ルシクロヘキサノン、２，２－ジメチルシクロヘキサノン、２，６－ジメチルシクロヘキサノン、２，２，６－トリメチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、２－メチルシクロヘプタノン、３－メチルシクロヘプタノン等が挙げられる。

[0135] 前記（Ｃ）溶剤として、現像時の膜厚減少低減の観点から、前記（Ｃ１）成分および／または前記（Ｃ２）成分が、標準圧力下における沸点が１００℃以上、１７０℃以下であるケトン化合物を含むことが好ましい。

[0136] さらに現像時の膜厚減少低減の観点から、前記（Ｃ）溶剤は、前記（Ｃ２）成分を含むことがより好ましく、前記（Ｃ２）成分が、前記式（３）中、ｑ＝２およびｒ＝０であるケトン化合物を含有することがさらに好ましい。すなわち、前記（Ｃ）溶剤はシクロペンタノンを含むことが最も好ましい。

[0137] 本発明において、（Ｃ）溶剤の含有量は、（Ａ）成分１００質量部に対して、組成物を溶解させるため、１００質量部以上含有することが好ましく、膜厚１μｍ以上の塗布膜を形成させるため、１，５００質量部以下含有することが好ましい。

[0138] 前記（Ｃ）溶剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、さらに公知のものを使用することができる。

[0139] さらに使用する（Ｃ）溶剤としては、特に限定されるものではないが、アミド系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤、ジメチルスルホキシドなどを好適に用いることができる。

[0140] アミド系溶剤の具体例としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ-ジメチルイソ酪酸アミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピレン尿素などが挙げられる。

[0141] エステル系溶剤の具体例としてはγ－ブチロラクトン、δ－バレロラクトン、炭酸プロピレン、酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、３－メトキシ－１－ブチルアセテート、３－メチル－３－メ

トキシ－１－ブチルアセテート、アセト酢酸エチル、シクロヘキサノールアセテートなどが挙げられる。

[0142] アルコール系溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｔ－ブタノール、３－ヒドロキシ－３－メチル－２－ブタノン、５－ヒドロキシ－２－ペンタノン、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン（ジアセトンアルコール）、乳酸エチル、乳酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノｎ－プロピルエーテル、プロピレングリコールモノｎ－ブチルエーテル、プロピレングリコールモノｔ－ブチルエーテル、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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、３－メトキシ－１－ブタノール、３－メチル－３－メトキシ－１－ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、等が挙げられる。

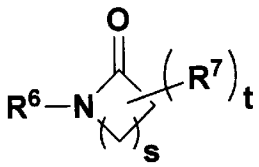
[0143] エーテル系溶剤の具体例としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ－ｎ－ブチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

[0144] ケトン系溶剤の具体例としては、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、アセチルアセトン、シクロペンタノン（ＣＰ）、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン（ＣＨ）、ジシクロヘキシルケトン等が挙げられる。

[0145] ＜式（４）で表される化合物＞

露光後放置による感度変化を小さくできるという観点から、本発明の感光性樹脂組成物は、さらに、式（４）で表される化合物の含有量が、感光性樹脂組成物の総量を１００質量％としたとき、０．３質量％以下であることが好ましい。

[0146] [化26]



(4)

[0147] 式（４）中、Ｒ$^{6}$は、水素原子または炭素数１～６の１価の有機基を示す。キュア時の膜の収縮を抑える観点より、Ｒ$^{6}$はメチル基、エチル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

[0148] 式（４）中、Ｒ$^{7}$は、それぞれ独立に、炭素数１～１２の１価の有機基を示す。キュア時の膜の収縮を抑える観点よりＲ$^{7}$はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基であることが好ましく、メチル基、エチル基であることがより好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。

[0149] 式（４）中、ｓは２～３の整数を示す。（Ａ）成分との相溶性向上、キュア時の膜の収縮を抑える観点より、ｓは２であることが好ましい。

[0150] 式（４）中、ｔは、０≦ｔ≦（ｓ＋１）を満たす整数を示す。キュア時の膜の収縮を抑える観点より、ｔは０であることが好ましい。

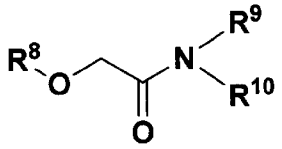
[0151] 露光後放置による感度変化を小さくできるという観点から、より好ましくは式（４）で表される化合物の含有量が、感光性樹脂組成物の総量を１００質量％としたとき、０．１質量％以下である。

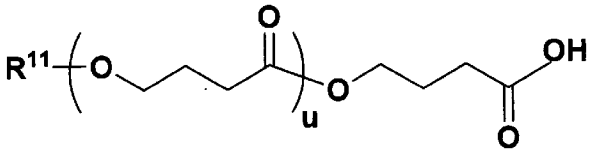
[0152] ＜式（５）、（６）で表される化合物＞

感光性樹脂組成物を室温で放置した後の、現像時の膜厚減少低減の観点から、本発明の感光性樹脂組成物は、さらに、式（５）で表される化合物および／または（６）で表される化合物を含むことが好ましく、感光性樹脂組成物の総量を１００質量％としたとき、式（５）で表される化合物および（６）で表される化合物の合計の含有量が０．０００１質量％以上０．０３質量％以下であることが好ましい。

[0153]

[化27]


(5)


(6)

[0154] 式（５）中、Ｒ$^{8}$は、炭素数１～６の１価の有機基を示す。溶液の保存安定性の観点からＲ$^{8}$は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基であることが好ましく、メチル基、エチル基であることがより好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。

[0155] 式（５）中、Ｒ$^{9}$およびＲ$^{10}$は、それぞれ独立に、炭素数１～３の１価の有機基を示す。溶液の保存安定性の観点からＲ$^{9}$およびＲ$^{10}$は、メチル基であることが好ましい。

[0156] 式（６）中、Ｒ$^{11}$は、水素原子または炭素数１～６の１価の有機基を示す。溶液の保存安定性の観点からＲ$^{11}$は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基であることが好ましく、水素原子、メチル基であることがより好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。

[0157] 式（６）中、ｕは、０以上の整数を示す。溶液の保存安定性の観点からｕは、０～３の整数であることが好ましく、０～１の整数であることがより好ましい。

[0158] 感光性樹脂組成物を室温で放置した後の、現像時の膜厚減少低減の観点から、式（５）で表される化合物および（６）で表される化合物の合計の含有量は、感光性樹脂組成物の総量を１００質量％としたとき、０．００１質量％以上であることがより好ましい。また、同様の観点よりより好ましくは０．０１質量％以下、さらに好ましくは０．００３５質量％以下である。

[0159] ＜有機酸＞

本発明の感光性樹脂組成物は、有機酸を含むことが好ましい。感光性樹脂組成物を室温で放置した後の感度変化を小さくできる観点から、有機酸の好ましいｐＫａの範囲は－２～１である。すなわち、本発明の感光性樹脂組成物は、ｐＫａが－２～１の有機酸を含むことが好ましい。好ましい具体例と

してはトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0160] また、感光性樹脂組成物を室温で放置した後の感度変化を小さくできる観点から、有機酸は感光性樹脂組成物の総量を１００質量％としたとき、０．０００１～０．０１質量％であることが好ましい。より好ましくは０．０００１～０．００１質量％である。

[0161] ＜その他＞

さらに、式（１）で表される構成単位の構造を安定化させる観点から、本発明の感光性樹脂組成物は複素環式アミン化合物を含むことが好ましい。複素環式アミン化合物の好ましい例としては、ピリジン、α－ピコリン、β－ピコリン、γ－ピコリン、２，６－ルチジン、２－エチルピリジン、３－エチルピリジン、４－エチルピリジン、２，６－ジエチルピリジン、２－ノルマルプロピルピリジン、３－ノルマルプロピルピリジン、４－ノルマルプロピルピリジン、２，６－ジノルマルプロピルピリジン、２－イソプロピルピリジン、３－イソプロピルピリジン、４－イソプロピルピリジン、２，６－ジイソプロピルピリジン、２－ノルマルブチルピリジン、３－ノルマルブチルピリジン、４－ノルマルブチルピリジン、２，６－ジノルマルブチルピリジン、２－イソブチルピリジン、３－イソブチルピリジン、４－イソブチルピリジン、２，６－ジイソブチルピリジン、２－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン、３－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン、４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン、２－フェニルピリジン、３－フェニルピリジン、４－フェニルピリジン、Ｎ－メチル－４－フェニルピリジン、４－ジメチルアミノピリジン、イミダゾール、Ｎ－メチルイミダゾール、２－メチルイミダゾール、ベンズイミダゾール、２－フェニルベンズイミダゾール、２，４，５－トリフェニルイミダゾール、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、８－オキシキノリン、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、４－メチルモルホリン、４－フェニルモルホリンＮ－シクロヘキシル－Ｎ’－［

２－（４－モルホリニル）エチル］チオ尿素、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］－５－ノネン、１，８－ジアザビシクロ［５．３．０］－７－ウンデセンなどが挙げられる。

[0162] 本発明の感光性樹脂組成物は上記以外のその他の添加剤を含んでいてもよい。その他の添加剤として、例えば、溶解促進剤、増感剤、シランカップリング剤、界面活性剤などが挙げられる。

[0163] ＜硬化物＞

本発明の硬化物は、本発明の感光性樹脂組成物を硬化した硬化物である。

[0164] 硬化条件としては、１５０℃～３２０℃の温度を加えて熱架橋反応を進行させ、耐熱性および耐薬品性を向上させる。この加熱処理は温度を選び、段階的に昇温するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら５分間～５時間実施すればよい。一例としては、１３０℃、２００℃で各３０分ずつ熱処理する。本発明においてのキュア条件の下限としては１７０℃以上が好ましいが、十分に硬化を進行させるために１７０℃以上であることがより好ましい。また、キュア条件の上限としては、２８０℃以下が好ましい。

[0165] ＜硬化物の製造方法（１）＞

本発明の硬化物の製造方法は、

（ａ－１）本発明の感光性樹脂組成物を基材上に塗布、乾燥して感光性樹脂膜を形成する工程、

（ｂ－１）該感光性樹脂膜を露光する工程、

（ｃ－１）該露光された感光性樹脂膜の露光部をアルカリ水溶液で溶出または除去して現像する工程、および、

（ｄ－１）該現像された感光性樹脂膜を加熱処理する工程、を含む。

[0166] このようにして得られた硬化物は、ポリイミドを主体とする硬化物であるため、耐熱性や電気絶縁性、機械特性に優れる。

[0167] 本発明の硬化物の製造方法は、本発明の感光性樹脂組成物を基材上に塗布して感光性樹脂膜を形成する工程、を含む。

[0168] 基材は特に限定されないが、ガラス、シリコンウェハー、セラミック堆積

基板、金属めっき基板、サファイア、ガリウムヒ素からなる群から選ばれることが好ましい。

[0169] 本発明の感光性組成物を基材上に塗布する方法は公知の方法を用いることができる。塗布に用いる装置としては、スピンコーティング、ディップコーティング、カーテンフローコーティング、スプレーコーティング若しくはスリットコーティング等の全面塗布装置又はスクリーン印刷、ロールコーティング、マイクログラビアコーティング若しくはインクジェット等の印刷装置が挙げられる。

[0170] 塗布後、乾燥して感光性樹脂膜を形成する。乾燥は、真空乾燥装置あるいは、ホットプレート、オーブン等の加熱装置を用いる。加熱装置を用いる場合、５０以上１５０℃以下の温度範囲で３０秒～３０分間行うことが好ましい。前記感光性樹脂膜の膜厚は０．１以上１００μｍ以下が好ましい。

[0171] 本発明の硬化物の製造方法は、該感光性樹脂膜を露光する工程、を含む。

[0172] 露光する工程において、前記感光性樹脂膜上に、所望のパターンを有するマスクを介して露光する。照射する露光光の波長は特に制限されず、例えば、ｇ線（４３６ｎｍ）、ｉ線（３６５ｎｍ）、及び、ｈ線（４０５ｎｍ）等の３００～４５０ｎｍの波長を有する光が挙げられる。なかでも、３６５ｎｍの波長を有する光を照射することが好ましい。露光工程において使用する光源としては、例えば、各種レーザー、発光ダイオード（ＬＥＤ）、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、及び、メタルハライドランプが挙げられる。また、必要に応じて長波長カットフィルター、短波長カットフィルター及びバンドパスフィルター等の分光フィルターを通して照射光の波長を調整してもよい。

[0173] 露光後、必要に応じて、露光後ベークをしても構わない。露光後ベークを行うことによって、現像後の解像度向上又は現像条件の許容幅増大などの効果が期待できる。露光後ベークは、オーブン、ホットプレート、赤外線、フラッシュアニール装置、レーザーアニール装置などを使用することができる。露光後ベーク温度としては、５０～１７０℃が好ましく、６０～１５０℃

がより好ましい。露光後ベーク時間は、１０秒～１時間が好ましく、３０秒～３０分であることがより好ましい。

[0174] 本発明の硬化物の製造方法は、該露光した感光性樹脂膜の露光部をアルカリ水溶液で溶出または除去して現像する工程、を含む。

[0175] 感光性樹脂組成物のパターンを形成するには、露光後、現像液を用いて露光部を除去する。現像に使用される現像液は、アルカリ水溶液可溶性重合体を溶解除去するものであり、典型的にはアルカリ化合物を溶解したアルカリ性水溶液である。アルカリ化合物としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどが挙げられる。また場合によっては、これらのアルカリ水溶液にＮ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ－ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを単独あるいは数種を組み合わせたものを添加してもよい。

[0176] 現像後は、有機溶媒または水にてリンス処理をすることが好ましい。有機溶媒を用いる場合、上記の現像液に加え、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが挙げられる。水を用いる場合、ここでもエタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などを水に加えてリンス処理をしてもよい。

[0177] 本発明の硬化物の製造方法は、現像した感光性樹脂膜を加熱処理する工程、を含む。

[0178] 現像後、１５０℃～３２０℃の温度を加えて熱架橋反応を進行させ、耐熱性および耐薬品性を向上させる。この加熱処理は温度を選び、段階的に昇温

するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら５分間～５時間実施する。一例としては、１３０℃、２００℃で各３０分ずつ熱処理する。本発明においてのキュア条件の下限としては１７０℃以上が好ましいが、十分に硬化を進行させるために１８０℃以上であることがより好ましい。また、キュア条件の上限としては、２８０℃以下が好ましい。

[0179] ＜感光性樹脂シート＞

本発明の感光性樹脂組成物は、その形状に制限はなく、例えばペースト状であってもシート状であってもよい。

[0180] 本発明の感光性樹脂シートは、本発明の感光性樹脂組成物を支持体上にシート状に形成した感光性樹脂シートである。本発明の感光性樹脂シートとは、本発明の感光性樹脂組成物を支持体上に塗布し、溶剤を揮発させることが可能な範囲の温度および時間で乾燥し、本発明の感光性樹脂組成物が、完全に硬化されていないシート状のもので、本発明の感光性樹脂組成物が、有機溶剤に可溶である状態のものを指す。

[0181] 支持体は特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリイミドフィルムなど、通常市販されている各種のフィルムが使用可能である。支持体と感光性樹脂組成物との接合面には、密着性と剥離性を向上させるために、シリコーン、シランカップリング剤、アルミキレート剤、ポリ尿素などの表面処理を施してもよい。また、支持体の厚みは特に限定されないが、作業性の観点から、１０～１００μｍの範囲であることが好ましい。さらに塗布で得られた感光性樹脂組成物の膜表面を保護するために、膜表面上に保護フィルムを有してもよい。これにより、大気中のゴミやチリ等の汚染物質から感光性樹脂組成物の表面を保護することができる。

[0182] 感光性樹脂組成物を支持体に塗布する方法としてはスピンナーを用いたスピン塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スクリーン印刷、ブレードコーター、ダイコーター、カレンダーコーター、メニスカスコーター、バーコーター、ロールコーター、コンマロールコーター、グラビアコーター、ス

クリーンコーター、スリットダイコーターなどの方法が挙げられる。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が、塗膜均一性などの観点から０．５μｍ以上１００μｍ以下であることが好ましい。

[0183] 乾燥には、オーブン、ホットプレート、赤外線などを使用することができる。乾燥温度および乾燥時間は、溶媒を揮発させることが可能な範囲であればよく、感光性樹脂組成物が未硬化または半硬化状態となるような範囲を適宜設定することが好ましい。具体的には、４０℃から１５０℃の範囲で１分から数十分行うことが好ましい。また、これらの温度を組み合わせて段階的に昇温してもよく、例えば、８０℃、９０℃で各２分ずつ熱処理してもよい。

[0184] ＜硬化物の製造方法（２）＞

本発明の硬化物の製造方法の別の態様は、

（ａ－２）本発明の感光性樹脂シートを用い、本発明の感光性樹脂組成物を基材上に熱圧着する工程、

（ｂ－２）該熱圧着された感光性樹脂組成物を露光する工程、

（ｃ－２）該露光された熱圧着された感光性樹脂組成物の露光部をアルカリ水溶液で溶出または除去して現像する工程、および、

（ｄ－２）該現像された熱圧着された感光性樹脂組成物を加熱処理する工程、を含む。

[0185] このようにして得られた硬化物は、ポリイミドを主体とする硬化物であるため、耐熱性や電気絶縁性、機械特性に優れる。

[0186] 前記基材は、シリコンウェハー、セラミックス類、ガリウムヒ素、有機系回路基板、無機系回路基板、およびこれらの基板に回路の構成材料が配置されたものなどが挙げられるが、これらに限定されない。有機系回路基板の例としては、ガラス布・エポキシ銅張積層板などのガラス基材銅張積層板、ガラス不織布・エポキシ銅張積層板などのコンポジット銅張積層板、ポリエーテルイミド基板、ポリエーテルケトン基板、ポリサルフォン系基板などの耐

熱・熱可塑性基板、ポリエステル銅張フィルム基板、ポリイミド銅張フィルム基板などのフレキシブル基板が挙げられる。また、無機系回路基板の例は、アルミナ基板、窒化アルミニウム基板、炭化ケイ素基板などのセラミック基板、アルミニウムベース基板、鉄ベース基板などの金属系基板が挙げられる。回路の構成材料の例は、銀、金、銅などの金属を含有する導体、無機系酸化物などを含有する抵抗体、ガラス系材料および／または樹脂などを含有する低誘電体、樹脂や高誘電率無機粒子などを含有する高誘電体、ガラス系材料などを含有する絶縁体などが挙げられる。

[0187] 前記感光性樹脂シートを前記基材上にラミネートする工程は特に限定されないが、公知の方法を用いることができる。例えば、前記感光性樹脂シートが、保護フィルムを有する場合には、保護フィルムを残したまま支持体を剥離し、保護フィルムの付いた感光性樹脂組成物と基板を対向させ、熱圧着により貼り合わせる。熱圧着は、熱プレス、熱ラミネート、熱真空ラミネート等によって行うことができる。中でも熱ラミネートが好ましい。貼り合わせ温度は、基板への密着性、埋め込み性の点から４０℃以上が好ましい。また、貼り合わせ時に樹脂組成物フィルムが硬化し、露光・現像工程におけるパターン形成の解像度が悪くなることを防ぐために、貼り合わせ温度は１５０℃以下が好ましい。

[0188] 該感光性樹脂シートを露光する工程、該露光した感光性樹脂シートの露光部をアルカリ水溶液で溶出または除去して現像する工程、および、現像した感光性樹脂シートを加熱処理する工程については、特に制限はないが、前記硬化物の製造方法（１）と同様に行うことが好ましい。

[0189] ＜半導体装置＞

本発明の感光性樹脂組成物を硬化した硬化物は、半導体装置等の電子部品に使用することができる。本発明でいう半導体装置とは、半導体素子の特性を利用することで機能し得る装置全般を指す。半導体素子を基板に接続した電気光学装置や半導体回路基板、複数の半導体素子を積層したもの、並びにこれらを含む電子装置は、全て半導体装置に含まれる。また、半導体素子を

接続するための多層配線板等の電子部品も半導体装置に含める。具体的には、半導体のパッシベーション膜、半導体素子の表面保護膜、半導体素子と再配線層の間の層間絶縁膜、複数の半導体素子の間の層間絶縁膜、高密度実装用多層配線の配線層間の層間絶縁膜、有機電界発光素子の絶縁層などの用途に好適に用いられるが、これに制限されず、様々な用途に用いることができる。

[0190] 本発明の半導体装置は、本発明の硬化物が、半導体素子の表面保護膜または配線層間の層間絶縁膜として配置された、半導体装置である。前記感光性組成物の硬化膜が半導体素子の表面保護膜または配線層間の層間絶縁膜として配置されることにより、高信頼性の半導体装置とすることができる。

[0191] 本発明の半導体装置は、前記配線層と前記層間絶縁膜が２～１０層繰り返し配置された、半導体装置であることが好ましい。前記配線層と前記層間絶縁膜が２～１０層繰り返し配置されることにより、半導体装置の小型化ができる。

[0192] ＜表示装置＞

本発明の表示装置は、基板上に形成された、第一電極と、第一電極を部分的に露光せしめるように第一電極上に形成された絶縁層と、第一電極に対向して設けられた第二電極とを含む表示装置であって、前記絶縁層が本発明の硬化物を含む表示装置である。

[0193] 本発明の表示装置の別の態様は、薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）が形成された基板上の凹凸を覆う状態で設けられた平坦化膜を備えてなる表示素子であって、前記平坦化膜が本発明の硬化物を含む表示装置である。

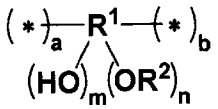
[0194] 具体的には、基板上に、駆動回路、平坦化層、第１電極、絶縁層、発光層および第２電極を有し、平坦化層および／または絶縁層が前記硬化物を含む表示素子であることが好ましい。アクティブマトリックス型の表示素子を例に挙げると、ガラスや樹脂フィルムなどの基板上に、ＴＦＴと、ＴＦＴの側方部に位置しＴＦＴと接続された配線とを有し、その上に凹凸を覆うようにして平坦化層を有し、さらに平坦化層上に表示素子が設けられている。表示

素子と配線とは、平坦化層に形成されたコンタクトホールを介して接続される。本発明の感光性樹脂組成物を硬化した硬化物は、平坦化性とパターン寸法安定性に優れるため、平坦化層として表示装置に具備させることが好ましい。特に、近年、表示装置のフレキシブル化が主流になっており、前述の駆動回路を有する基板が樹脂フィルムからなる表示装置であってもよい。

[0195] ＜式（１）で表される構成単位を含むポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドおよびそれらの共重合体の製造方法＞

式（１）で表される構成単位を含むポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドおよびそれらの共重合体からなる群より選択される一種以上の樹脂の製造方法としては、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドおよびそれらの共重合体からなる群より選択される一種以上の樹脂の構造に含まれる水酸基を、（Ｃ１）式（２）で表されるケトン化合物および／または（Ｃ２）式（３）で表されるケトン化合物中で、保護剤と反応させる工程を有する、樹脂の製造方法が好ましい。中でも、本発明の樹脂の製造方法は、用いる溶媒への樹脂の溶解性の観点からポリイミドであると好ましい。

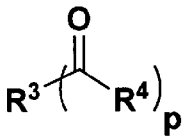
[0196] [化28]



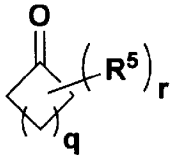
(1)

[0197] 式（１）中、$R^1$は、炭素数３～３０の３～１２価の有機基を示し、$R^2$は、炭素数３～２０の１価のオキシメチル基である。ｍは０～４、ｎは１～４の整数を示す。＊は結合部位を示し、ａおよびｂは、それぞれ独立に、１または２の整数を示す。

[0198] [化29]



(2)



(3)

[0199] 式（２）中、$R^3$は、単結合もしくは炭素数１～１２の１～２価の有機基を

示し、$R^4$は、炭素数１～５の１価の有機基を示す。ｐは、１または２の整数を示す。式（３）中、$R^5$は、炭素数１～１２の１価の有機基を示し、ｑは１～４の整数を示し、ｒは、０≦ｒ≦（ｑ＋２）を満たす整数を示す。

[0200] 本願における保護剤とは、水酸基を保護できる化合物であり、それにより導入された保護基は酸や塩基の作用により、脱保護可能である。保護剤として、水酸基を保護することが可能な公知の保護剤を用いることができ、樹脂と保護剤とを反応させることによって式（１）で表される構成単位を含む（Ａ）成分が得られる。例えば、無溶剤又はトルエン、ヘキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロペンタノン等の溶剤中で、$R^1$－ＯＨを有する樹脂と保護剤とを、酸、または、塩基の存在下、反応温度－２０～５０℃で反応させることにより、式（１）で表される構成単位を含む（Ａ）成分を得ることができる。

[0201] 保護剤として、例えば、$R^2$が１－エトキシエチル基の場合はエチルビニルエーテル、２－テトラヒドロピラニル基の場合は、３，４－ジヒドロ－２Ｈ－ピランなどを用いることができる。

[0202] 酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、過塩素酸などの無機酸、および、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸が挙げられる。また、ｐ－トルエンスルホン酸ピリジニウムなどの有機酸塩も好ましく用いることができる。

[0203] 塩基としては、ピリジン、Ｎ，Ｎ－ジエチル－４－アミノピリジン、トリエチルアミン、ジイソプロピルアミン等のアミン化合物が挙げられる。

[0204] 保護剤の添加量Ｍ１（モル）うち、$R^1$－ＯＨから$R^1$－Ｏ－$R^2$の変換に使用された量（Ｍ２モル）の割合（Ｍ２／Ｍ１×１００）を反応率（モル％）とすると、反応率は１５モル％は必須であり、好ましくは２０モル％、より好ましくは２５モル％、さらに好ましくは３０モル％、最も好ましくは３５モル％以上である。

[0205] 反応率の観点から、酸は有機酸であることがより好ましく、ｐＫａが－２～１の有機酸であることがさらに好ましい。すなわち、本発明の樹脂の製造

方法は、保護剤と反応させる工程において、ｐＫａが－２～１の有機酸を用いることが好ましい。

[0206] また、同様の観点から、有機酸の添加量は保護剤と反応させる前の樹脂全体の質量を１００質量％とした時、０．１～１質量％であることが好ましい。

[0207] 式（２）中、ｐ＝１で表されるケトン系溶剤としては、２－ブタノン、３－メチルブタノン、ピナコロン、２－ペンタノン、３－ペンタノン、３－メチル－２－ペンタノン、４－メチル－２－ペンタノン、２－メチル－３－ペンタノン、４，４－ジメチル－２－ペンタノン、２，４－ジメチル－３－ペンタノン、２，２，４，４－テトラメチル－３－ペンタノン、２－ヘキサノン、３－ヘキサノン、５－メチル－３－ヘキサノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、２－メチル－３－ヘプタノン、５－メチル－３－ヘプタノン、２，６－ジメチル－４－ヘプタノン、２－オクタノン、３－オクタノン、２－ノナノン、３－ノナノン、５－ノナノン、２－デカノン、３－デカノン、４－デカノン、５－ヘキセン－２－オン、３－ペンテン－２－オン等が挙げられる。式（２）中、ｐ＝２で表されるケトン系溶剤としては、$R^3$が単結合の場合はジアセチルが挙げられ、それ以外ではアセチルアセトン等が挙げられる。

[0208] 式（３）で表されるケトン系溶剤としては、シクロペンタノン、２－メチルシクロペンタノン、３－メチルシクロペンタノン、２，２－ジメチルシクロペンタノン、２，４，４－トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、３－メチルシクロヘキサノン、４－メチルシクロヘキサノン、４－エチルシクロヘキサノン、２，２－ジメチルシクロヘキサノン、２，６－ジメチルシクロヘキサノン、２，２，６－トリメチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、２－メチルシクロヘプタノン、３－メチルシクロヘプタノン等が挙げられる。

[0209] さらに反応率向上の観点から、前記（Ｃ１）成分および／または前記（Ｃ２）成分が、標準圧力下における沸点が１００℃以上、１７０℃以下である

ケトン化合物を含むことが好ましく、前記（Ｃ２）成分を含むことがより好ましい。さらに、シクロペンタノンを含むことが特に好ましい。

[0210] 本発明の製造方法においては（Ｃ）以外の溶剤を混合して用いても良く、用いられる溶剤としては、特に限定されるものではないが、アミド系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤、ジメチルスルホキシドなどを好適に用いることができる。

[0211] アミド系溶剤の具体例としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ-ジメチルイソ酪酸アミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピレン尿素などが挙げられる。

[0212] エステル系溶剤の具体例としてはγ－ブチロラクトン、δ－バレロラクトン、炭酸プロピレン、酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、３－メトキシ－１－ブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシ－１－ブチルアセテート、アセト酢酸エチル、シクロヘキサノールアセテートなどが挙げられる。

[0213] アルコール系溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｔ－ブタノール、３－ヒドロキシ－３－メチル－２－ブタノン、５－ヒドロキシ－２－ペンタノン、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン（ジアセトンアルコール）、乳酸エチル、乳酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノｎ－プロピルエーテル、プロピレングリコールモノｎ－ブチルエーテル、プロピレングリコールモノｔ－ブチルエーテル、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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、３－メトキシ－１－ブタノール、３－メチル－３－メトキシ－１－ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、等が挙げられる。

[0214] エーテル系溶剤の具体例としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ－ｎ－ブチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

[0215] ケトン系溶剤の具体例としては、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、アセチルアセトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、ジシクロヘキシルケトン等が挙げられる。

[0216] なお、（Ａ）成分に対する溶解性向上および保護反応の反応率向上の観点から、使用した溶媒は、保護剤との反応の終了後に完全に留去してもよい。

## 実施例

[0217] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの範囲に限定されない。なお、用いた化合物のうち略語を使用しているものについて、名称を以下に示す。

[0218] （酸二無水物化合物）

ＴＤＡ－１００：１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）ナフト［１，２－ｃ］フラン－１，３－ジオン

ＯＤＰＡ：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

６ＦＤＡ：４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物

（ジアミン化合物）

６ＦＡＰ：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

ＡＢＰＳ：４，４’－スルホニルビス（２－アミノフェノール）

ＢＡＰ：２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン

ＢＡＨＦ：９，９－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル)フルオレン

ＨＡＢ：３，３’－ジヒドロキシベンジジン

（酸二化合物）

ＯＤＢＣ：４，４’－オキシビス（ベンゾイルクロリド）

ＢＰＤＣ：４，４’－ジシクロヘキシルジカルボン酸クロリド

（酸無水物化合物）

ＰＡ：フタル酸無水物

（（Ｂ）光酸発生剤）

（オキシムスルホネート化合物）

ＰＡＧ－１０３：“Ｉｒｇａｃｕｒｅ”（登録商標）　ＰＡＧ－１０３（ベンゼンアセトニトリル，２－メチル－α－［［（プロピルスルホニル）オキシ］イミノ］－３（２Ｈ）－チエニリデン、ＢＡＳＦジャパン社製）

（（Ｃ）溶剤）

ＣＰ：シクロペンタノン

ＣＨ：シクロヘプタノン

ＧＢＬ：γ－ブチロラクトン

ＮＭＰ：Ｎ－メチルピロリドン

ＭＩＢＫ：４－メチル－２－ペンタノン

ＭＰＡ：３－メトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロパンアミド

（その他）

ＩＰＶＥ：イソプロピルビニルエーテル：保護剤

ルチジン：２，６－ルチジン：式（１）で表される構成単位の構造を安定化させる複素環式アミン化合物

ＤＰＡ：３－ジメチルアミノ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミド：一般式（５）の化合物。

[0219]　（１）ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドの重量平均分子量

ＧＰＣ分析装置を用い、ポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）を測

定して求めた。なお、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、およびポリアミドの重量平均分子量は下記条件により測定した。

測定装置：Ｗａｔｅｒｓ２６９５（Ｗａｔｅｒｓ社製）

カラム温度：５０℃

流速：０．４ｍＬ／ｍｉｎ

検出器：２４８９　ＵＶ／Ｖｉｓ　Ｄｅｔｅｃｔｏｒ（測定波長　２６０ｎｍ）

展開溶剤：ＮＭＰ（塩化リチウム０．２１重量％、リン酸０．４８重量％含有）

ガードカラム：ＴＯＳＯＨ　ＴＳＫ　ｇｕａｒｄ　ｃｏｌｕｍｎ（東ソー（株）製）

カラム：ＴＯＳＯＨ　ＴＳＫ－ＧＥＬ　ａ－２５００、

　　ＴＯＳＯＨ　ＴＳＫ－ＧＥＬ　ａ－４０００　直列（いずれも東ソー（株）製）。

[0220]　（２）イミド化率（％）

合成例で得られたポリイミド（ＰＩ－０１～ＰＩ－２２）を濃度３５質量％になるようにＧＢＬに溶解した。この溶液を４インチのシリコンウェハー上にスピンナー（ミカサ（株）製１Ｈ－ＤＸ）を用いてスピンコート法で塗布し、次いで１２０℃のホットプレートで３分ベークし、厚さ４～５μｍの樹脂膜を作製した。この樹脂膜付きウエハを２分割し、一方をクリーンオーブン（光洋サーモシステム（株）製ＣＬＨ－２１ＣＤ－Ｓ）を用いて、窒素気流下（酸素濃度２０体積ｐｐｍ以下）において１４０℃で３０分、次いでさらに昇温して３２０℃で１時間キュアして、イミド環を完全に閉環させた（サンプルＩＭ０２）。もう一方はそのまま用いた（サンプルＩＭ０１）。赤外分光光度計（（株）堀場製作所製ＦＴ－７２０）を用いてキュア前後の樹脂膜（ＩＭ０１、ＩＭ０２）の透過赤外吸収スペクトルをそれぞれ測定し、ポリイミドに起因するイミド構造の吸収ピーク（１，７８０ｃｍ$^{-1}$付近、１，３７７ｃｍ$^{-1}$付近）の存在を確認の上、ＩＭ０１の１，３７７ｃｍ$^{-1}$付

近のピーク強度（Ｓ）、ＩＭＯ２の１，３７７ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度（Ｔ）を求めた。ピーク強度（Ｓ）をピーク強度（Ｔ）で割ったピーク強度比を算出し、熱処理前ポリイミド中のイミド基の含量、すなわちイミド化率とした。

[0221] （３）感光性樹脂組成物中の全樹脂におけるフッ素原子含有量

樹脂または樹脂溶液を試料として精秤する。下記記載の自動試料燃焼装置を用いて、分析装置の燃焼管内で燃焼させ、発生したガスを溶液に吸収後、吸収液の一部をイオンクロマト法により分析した。樹脂溶液の場合は、得られた試料中の全フッ素原子含有量（質量%）を前記固形分濃度（%）で割ることにより、該樹脂におけるフッ素原子含有量とした。

[0222] ＜燃焼・吸収条件＞

システム　：ＡＱＦ－２１００Ｈ、ＧＡ－２１０（三菱化学（株）社製）

電気炉温度　：Ｉｎｌｅｔ　９００℃　Ｏｕｔｌｅｔ　１０００℃

ガス　：Ａｒ／$O_2$　２００ｍＬ／分

：$O_2$／　４００ｍＬ／分

吸収液　：$H_2O_2$　０．０３６質量%、内標　Ｐ　４μｇ／ｍＬ

吸収液量　：２０ｍＬ

＜イオンクロマトグラフィー・アニオン分析条件＞

システム　：ＩＣＳ１６００（ＤＩＮＯＮＥＸ（株）社製）

移動相　：２．７ｍｍｏｌ／Ｌ　$Na_2CO_3$　／　０．３ｍｍｏｌ／Ｌ　$NaHCO_3$

流速　：１．５ｍＬ／分

検出器　：電気伝導度検出器

注入量　：２０μＬ。

[0223] （４）保護率

保護率は、４００ＭＨｚ、１Ｈ－ＮＭＲ（核磁気共鳴）装置（日本電子株式会社製　ＡＬ－４００）を用いて測定した。具体的には、重水素化ジメチ

ルスルホキシド溶液中、積算回数１６回で測定した。５－６ｐｐｍ付近に観測される保護基由来のメチン基（＞ＣＨ－）のプロトンの積分値および９－１１ｐｐｍ付近に観測されるフェノール性水酸基のプロトンの積分値を算出し、メチン基のプロトンの積分値とフェノール性水酸基のプロトンの積分値の合計を１００％としたときの、メチン基のプロトン積分値の割合を保護率（％）とした。

[0224] （５）固形分濃度

固形分濃度は、以下の方法により求めた。アルミカップに溶液を１．５００ｇ秤取し、ホットプレートを用いて３０分間加熱して液分を蒸発させた。加熱温度は溶剤の標準圧力下における沸点から５０度を足した値で設定した。加熱後のアルミカップに残った固形分の重量を秤量して、加熱前の重量に対する割合から固形分濃度を求めた。

[0225] （６）一般式（４）～（６）、および、ｐＫａが－２～１の酸化合物の含有量

（６－１）感光性樹脂組成物、溶剤中の含有量

各実施例および比較例に用いた組成物を、ＧＣ－ＭＳ装置（Ａｇｉｌｅｎｔ社製）を用い、カラム温度：４０～３００℃、キャリアガス：ヘリウム（１．５ｍＬ／ｍｉｎ）、スキャン範囲：ｍ／ｚ２９～６００の条件で、ＧＣ－ＭＳ分析を実施した。対象となる化合物それぞれで上記と同一条件でＧＣ－ＭＳ分析して検量線を作成することで、感光性樹脂組成物、溶剤中における対象となる化合物の含有量を算出した。

[0226] （６－２）樹脂粉体中の含有量

合成例で得られた樹脂１００．０ｍｇをアセトン１ｍＬに溶解させた溶液を前記と同様にＧＣ－ＭＳ分析を実施し、樹脂粉体中における対象となる化合物の含有量を算出した。

[0227] （７）レリーフパターンの作製

各実施例および比較例により得られた感光性樹脂組成物を、塗布現像装置ＡＣＴ－８（東京エレクトロン（株）製）を用いて、８インチシリコンウェ

ハー上にスピンコート法により塗布し、１００℃で２分間加熱をして膜厚４．０μｍの感光性樹脂膜を作製した。なお、膜厚は、光干渉式膜厚測定装置ラムダエースＳＴＭ－６０２（ＳＣＲＥＥＮホールディングス社製）を用いて、屈折率１．６２９の条件で測定した。その後、露光機ｉ線ステッパーＮＳＲ－２００５ｉ９Ｃ（ニコン社製）を用いて、１０μｍのコンタクトホールのパターンを有するマスクを介して、露光量５～３００ｍＪ／ｃｍ$^2$の範囲で５ｍＪ／ｃｍ$^2$毎に露光した。露光後、前記ＡＣＴ－８の現像装置を用いて、２．３８質量％のＴＭＡＨ（多摩化学工業（株）製）を現像液として、８０秒間現像した後、蒸留水でリンスを行い、振り切り乾燥し、レリーフパターンを得た。

[0228] （７－１）現像膜減少量の算出

現像膜減少量は、未露光部における現像前の膜厚から、現像後の膜厚を引算し、算出した。下記のように結果を判定し、膜減少量が０．７μｍ未満である、Ａ$^+$～Ｂ$^-$を合格とした。

Ａ$^+$：現像膜減少量が０．２μｍ未満

Ａ：現像膜減少量が０．２μｍ以上０．３μｍ未満

Ａ$^-$：現像膜減少量が０．３μｍ以上０．４μｍ未満

Ｂ$^+$：現像膜減少量が０．４μｍ以上０．５μｍ未満

Ｂ：現像膜減少量が０．５μｍ以上０．６μｍ未満

Ｂ$^-$：現像膜減少量が０．６μｍ以上０．７μｍ未満

Ｃ：現像膜減少量が０．７μｍ以上。

[0229] （７－２）感度

感度は得られたレリーフパターンをＦＤＰ顕微鏡ＭＸ６１（オリンパス（株）製）を用いて倍率２０倍で観察し、コンタクトホールの開口径を測定した。コンタクトホールの開口径が１０μｍに達した最低露光量を求め、これを感度とした。下記のように結果を判定し、感度が２００ｍＪ／ｃｍ$^2$未満である、Ａ$^+$～Ｂを合格とした。

Ａ$^+$：感度が６０ｍＪ／ｃｍ$^2$未満

Ａ：感度が６０ｍＪ／ｃｍ$^2$以上７０ｍＪ／ｃｍ$^2$未満

Ａ$^-$：感度が７０ｍＪ／ｃｍ$^2$以上８５ｍＪ／ｃｍ$^2$未満

Ｂ$^+$：感度が８５ｍＪ／ｃｍ$^2$以上１００ｍＪ／ｃｍ$^2$未満

Ｂ：感度が１００ｍＪ／ｃｍ$^2$以上２００ｍＪ／ｃｍ$^2$未満

Ｃ：感度が２００ｍＪ／ｃｍ$^2$以上。

[0230] （８）保管安定性

各実施例および比較例により得られた感光性樹脂組成物を、２３℃、４５％ＲＨで５日間放置した後、（７）と同様の手順でレリーフパターンを作製した。

[0231] （８－１）現像膜減少量の算出

（７－１）と同様の評価手順、判定基準で合否を判定した。

[0232] （８－２）感度変化

（７－２）と同様の評価手順で感度を求め、放置前の感度をＥｏｐ（Ｂ）、放置後の感度をＥｏｐ（Ａ）としたとき、感度変化ｘ（％）を以下の式で算出し、評価基準を下記のように定め、Ａ～Ｂを合格とした。

感度変化ｘ（％）＝Ｅｏｐ（Ａ）／Ｅｏｐ（Ｂ）×１００

Ａ：ｘが１０２未満

Ａ$^-$：ｘが１０２以上１０５未満

Ｂ$^+$：ｘが１０５以上１１２未満

Ｂ：ｘが１１２以上１２０未満

Ｃ：ｘが１２０以上。

[0233] （９）露光後放置の影響

各実施例および比較例により得られた感光性樹脂組成物を、（７）と同様の手順でレリーフパターンを作製した。この際、露光後の膜を放置せずに現像した場合の感度をＥｏｐ（Ｂ）、露光後に２３℃、４５％ＲＨの環境下で２４時間放置した後に現像した場合の感度をＥｏｐ（Ｃ）としたとき、感度変化ｙ（％）を以下の式で算出し、評価基準を下記のように定め、Ａ～Ｂを合格とした。

感度変化ｙ（％）＝Ｅｏｐ（Ｃ）／Ｅｏｐ（Ｂ）×１００

Ａ：ｙが１１０未満

Ｂ$^{+}$：ｙが１１０以上１５０未満

Ｂ：ｙが１５０以上２００未満

Ｃ：ｙが２００以上。

[0234] （１０）熱処理による膜厚変化

各実施例および比較例により得られた感光性樹脂組成物を、塗布現像装置ＡＣＴ－８（東京エレクトロン（株）製）を用いて、８インチシリコンウェハー上にスピンコート法により塗布し、１００℃で２分間加熱をして膜厚４．０μｍの感光性樹脂膜を作製した。なお、膜厚は、光干渉式膜厚測定装置ラムダエースＳＴＭ－６０２（ＳＣＲＥＥＮホールディングス社製）を用いて、屈折率１．６２９の条件で測定した。この樹脂膜付きウエハをクリーンオーブン（光洋サーモシステム（株）製ＣＬＨ－２１ＣＤ－Ｓ）を用いて、窒素気流下（酸素濃度２０ｐｐｍ以下）において２５０℃で３０分熱処理して、膜厚Ｒ（μｍ）を測定した。このとき、Ｒ／４×１００の値を熱処理後の膜厚保持率とした。

[0235] 下記のように判定し、膜厚保持率が７０％以上となる、Ａ、Ｂを合格とした。

Ａ：膜厚保持率７５％以上

Ｂ：膜厚保持率７０％以上、７５％未満

Ｃ：膜厚保持率７０％未満。

[0236] 合成例１　ＭＰＡ－２の調整

市販のＭＰＡ（ＭＰＡ－１）１ｋｇを用いて、一般式（５）に含まれる化合物の含有量を評価したところ、ＤＰＡが２０００ｐｐｍ含まれていた。続いてＭＰＡ－１をイオン交換樹脂塔に充填したイオン交換樹脂（商品名「アンバーリスト１６ＷＥＴ」、オルガノ社（ローム＆ハース社）製）１００ｍｌに、連続的に接触させて、ＤＰＡが８００ｐｐｍになるまで精製を行い、精製後の溶剤（ＭＰＡ－２）を得た。

[0237] 合成例２　ＭＰＡ－３の調整

市販のＭＰＡ（ＭＰＡ－１）１ｋｇにＤＰＡを０．４０１０ｇ追加し、ＤＰＡが２４００ｐｐｍとなるＭＰＡ（ＭＰＡ－３）を得た。

[0238] 合成例３　ＭＰＡ－４の調整

市販のＭＰＡ（ＭＰＡ－１）１ｋｇにＤＰＡを４．０２４ｇ追加し、ＤＰＡが６０００ｐｐｍとなるＭＰＡ（ＭＰＡ－４）を得た。

[0239] 合成例４　ＭＰＡ－５の調整

市販のＭＰＡ（ＭＰＡ－１）１ｋｇにＤＰＡを６．０４８ｇ追加し、ＤＰＡが８０００ｐｐｍとなるＭＰＡ（ＭＰＡ－５）を得た。

[0240] 合成例５　ＭＰＡ－６の調整

市販のＭＰＡ（ＭＰＡ－１）１ｋｇにＤＰＡを１７．０２ｇ追加し、ＤＰＡが１８７００ｐｐｍとなるＭＰＡ（ＭＰＡ－６）を得た。

[0241] 合成例６　ＭＰＡ－７の調整

市販のＭＰＡ（ＭＰＡ－１）１ｋｇにＤＰＡを１９．４１ｇ追加し、ＤＰＡが２１０００ｐｐｍとなるＭＰＡ（ＭＰＡ－７）を得た。

[0242] 合成例７　ポリイミド（ＰＩ－０１）の合成

乾燥窒素気流下、四口フラスコにジアミンとして６ＦＡＰ　３２．９６ｇ（９０ｍｍｏｌ）ＮＭＰを１８０ｇ秤量して溶解させた。ここに酸二無水物としてＴＤＡ－１００を３０．０３ｇ（１００ｍｍｏｌ）、ＮＭＰ　４０．００ｇとともに加え、４０℃で１時間攪拌した。次いで、モノアミンとしてアニリン１．８６３ｇ（２０ｍｍｏｌ）をＮＭＰ　４０．００ｇとともに加えて、４０℃で１時間反応させ、次いで２００℃で４時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を純水２Ｌに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、純水で３回洗浄した後、５０℃の真空乾燥機で７２時間乾燥し、ポリイミド（ＰＩ－０１）の粉末を得た。得られた樹脂のＭｗは２９，６００、イミド化率は１００％であった。該樹脂粉末におけるＮＭＰの含有量は６．５質量％であった。評価結果を表１に記載した。

[0243] 合成例８～１８、２３～２８　ポリイミド（ＰＩ－０２～１２、１７～２

２）の合成

合成例７から、酸二無水物、モノアミン、ジアミンを表１に記載の種類および量に、重合溶媒を記載の種類に変更した以外は、合成例７と同様に合成した。評価結果を表１に記載した。

[0244] 合成例１９　ポリイミド（ＰＩ－１３）の合成

白色沈殿を濾過で集めて、純水で１０回洗浄する以外は合成例１と同様にしてポリイミド（ＰＩ－１３）の粉末を得た。評価結果を表１に記載した。

[0245] 合成例２０　ポリイミド（ＰＩ－１４）の合成

白色沈殿を濾過で集めて、純水で１５回洗浄する以外は合成例１と同様にしてポリイミド（ＰＩ－１４）の粉末を得た。評価結果を表１に記載した。

[0246] 合成例２１　ポリイミド（ＰＩ－１５）の合成

５０℃の真空乾燥機で７２時間乾燥した後、２００℃の真空乾燥機で８時間乾燥する以外は合成例１と同様にしてポリイミド（ＰＩ－１５）の粉末を得た。評価結果を表１に記載した。

[0247] 合成例２２　ポリイミド（ＰＩ－１６）の合成

ＰＩ－０１を３０．００ｇ秤量して、１２０ｇの乳酸エチルに室温で溶解させた。この液を純水１Ｌに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、純水で３回洗浄した後、５０℃の真空乾燥機で７２時間乾燥し、ポリイミド（ＰＩ－１６）の粉末を得た。評価結果を表１に記載した。

[0248] 合成例２９　ポリアミド（ＰＡ－０１）の合成

乾燥窒素気流下、四口フラスコにジアミンとして６ＦＡＰ３６．６３ｇ（１００ｍｍｏｌ）とＰＡ　７．４０５ｇ（５０ｍｍｏｌ）をＮＭＰ７５．００ｇに溶解させ、８０℃で２時間攪拌した。その後、溶液の温度を－１５℃まで冷却し、溶液の温度が－１５℃になったことを確認した後、ＯＤＢＣ２２．１３ｇ（７５ｍｍｏｌ）をＮＭＰ３０ｇに溶解させた溶液を、反応系内の温度が０℃を越えないように滴下した。滴下終了後、６時間、２０℃で撹拌を続けた。反応終了後、メタノールを１０重量％含んだ純水３Ｌに上記溶液を投入して白色の沈殿を析出させた。この沈殿をろ過で集めて、純水で３

回洗浄した後、５０℃の真空乾燥機で７２時間乾燥し、ポリアミド（ＰＡ－０１）を得た。得られた樹脂のＭｗは２３，４００であった。評価結果を表１に記載した。

[0249] 合成例３０～３７　ポリアミド（ＰＡ－０１～０９）の合成

合成例２９から、ジカルボン酸誘導体、ジアミン、末端無水物を表２に記載の種類および量に、重合溶媒を記載の種類に変更した以外は、合成例２９と同様に合成した。評価結果を表１に記載した。

[0250]

[0251]

[表1-1]

【表1－1】

| | ポリマー名 | モノマー(mmol) | | | | | | 重合溶媒 | 重量平均分子量 | 樹脂粉末中のNMP濃度(質量%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 酸二無水物 | | ジアミン | | モノアミン | 酸無水物 | | | |
| 合成例7 | ポリイミド(PI-01) | TDA-100(100) | | | 6FAP(90) | アニリン(20) | | NMP | 29,600 | 6.5 |
| 合成例8 | ポリイミド(PI-02) | TDA-100(100) | | ABPS(15) | 6FAP(75) | アニリン(20) | | NMP | 24,700 | 6.3 |
| 合成例9 | ポリイミド(PI-03) | TDA-100(85) | 6FDA(15) | ABPS(15) | 6FAP(75) | アニリン(20) | | NMP | 26,400 | 6.5 |
| 合成例10 | ポリイミド(PI-04) | TDA-100(85) | 6FDA(15) | ABPS(35) | 6FAP(55) | アニリン(20) | | NMP | 25,500 | 6.5 |
| 合成例11 | ポリイミド(PI-05) | TDA-100(100) | | | 6FAP(90) | アニリン(20) | | MPA-2 | 27,000 | 0.0 |
| 合成例12 | ポリイミド(PI-06) | TDA-100(100) | | | BAHF(90) | アニリン(20) | | NMP | 25,400 | 6.3 |
| 合成例13 | ポリイミド(PI-07) | TDA-100(100) | | | BAHF(90) | アニリン(20) | | MPA-2 | 23,900 | 0.0 |
| 合成例14 | ポリイミド(PI-08) | TDA-100(50) | ODPA(50) | | BAHF(90) | アニリン(20) | | MPA-2 | 24,800 | 0.0 |
| 合成例15 | ポリイミド(PI-09) | TDA-100(40) | ODPA(60) | | BAHF(90) | アニリン(20) | | MPA-2 | 23,800 | 0.0 |
| 合成例16 | ポリイミド(PI-10) | TDA-100(100) | | | HAB(90) | アニリン(20) | | MPA-2 | 25,900 | 0.0 |
| 合成例17 | ポリイミド(PI-11) | TDA-100(100) | | | APBS(90) | アニリン(20) | | MPA-2 | 25,200 | 0.0 |
| 合成例18 | ポリイミド(PI-12) | TDA-100(100) | | | BAP(90) | アニリン(20) | | MPA-2 | 23,800 | 0.0 |
| 合成例19 | ポリイミド(PI-13) | TDA-100(100) | | | 6FAP(90) | アニリン(20) | | NMP | 29,600 | 2.2 |
| 合成例20 | ポリイミド(PI-14) | TDA-100(100) | | | 6FAP(90) | アニリン(20) | | NMP | 29,600 | 1.6 |
| 合成例21 | ポリイミド(PI-15) | TDA-100(100) | | | 6FAP(90) | アニリン(20) | | NMP | 29,600 | 1.0 |

[表1-2]

【表1−2】

| | ポリマー名 | モノマー(mmol) | | | | 重合溶媒 | 重量平均分子量 | 樹脂粉末中のNMP濃度（質量%） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 酸二無水物 | ジアミン | モノアミン | 酸無水物 | | | |
| 合成例22 | ポリイミド(PI-16) | TDA-100 (100) | 6FAP (90) | アニリン (20) | | NMP | 29,600 | 0.6 |
| 合成例23 | ポリイミド(PI-17) | TDA-100 (100) | APBS (90) | アニリン (20) | | MPA-1 | 25,200 | 0.0 |
| 合成例24 | ポリイミド(PI-18) | TDA-100 (100) | APBS (90) | アニリン (20) | | MPA-3 | 25,200 | 0.0 |
| 合成例25 | ポリイミド(PI-19) | TDA-100 (100) | APBS (90) | アニリン (20) | | MPA-4 | 25,200 | 0.0 |
| 合成例26 | ポリイミド(PI-20) | TDA-100 (100) | APBS (90) | アニリン (20) | | MPA-5 | 25,200 | 0.0 |
| 合成例27 | ポリイミド(PI-21) | TDA-100 (100) | APBS (90) | アニリン (20) | | MPA-6 | 25,200 | 0.0 |
| 合成例28 | ポリイミド(PI-22) | TDA-100 (100) | APBS (90) | アニリン (20) | | MPA-7 | 25,200 | 0.0 |
| 合成例29 | ポリアミド(PA-01) | ODBC (75) | 6FAP (100) | | PA (50) | NMP | 11,000 | 6.4 |
| 合成例30 | ポリアミド(PA-02) | ODBC (75) | 6FAP (100) | | PA (50) | MPA-2 | 9,800 | 0.0 |
| 合成例31 | ポリアミド(PA-03) | ODBC (75) | BAHF (100) | | PA (50) | NMP | 9,500 | 6.3 |
| 合成例32 | ポリアミド(PA-04) | ODBC (75) | BAHF (100) | | PA (50) | MPA-2 | 10,300 | 0.0 |
| 合成例33 | ポリアミド(PA-05) | ODBC (37.5) | BPDC (37.5) | BAHF (100) | PA (50) | MPA-2 | 9,800 | 0.0 |
| 合成例34 | ポリアミド(PA-06) | ODBC (45) | BPDC (30) | BAHF (100) | PA (50) | MPA-2 | 9,500 | 0.0 |
| 合成例35 | ポリアミド(PA-07) | BPDC (75) | | HAB (100) | PA (50) | MPA-2 | 9,700 | 0.0 |
| 合成例36 | ポリアミド(PA-08) | BPDC (75) | | APBS (100) | PA (50) | MPA-2 | 9,900 | 0.0 |
| 合成例37 | ポリアミド(PA-09) | BPDC (75) | | BAP (100) | PA (50) | MPA-2 | 10,100 | 0.0 |

[0252] 実施例１　（Ａ）式（１）で表される構成単位を含むポリイミド

乾燥窒素気流下、三口フラスコにベースポリマーとして合成例７で合成したＰＩ−０１を１０．００ｇ、溶剤としてＣＰを３０．００ｇ秤量して溶解させた。ここに保護剤としてＩＰＶＥを０．７００ｇ（８．１２７×１０$^{-3}$モル）加え、０℃で１時間攪拌した。次いで、触媒として、トリフルオロ酢酸（ｐＫａ：０．２３）を１．０００×１０$^{-2}$ｇ加え、０℃で３時間攪拌さ

せた。攪拌終了後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で酸触媒を中和した後、水槽を除去した。さらに有機層を水で２回洗浄した。その後、未反応のＩＰＶＥを除去することを目的として、ロータリーエバポレーターを用いて低沸点残存物を除去した。その後、溶液の固形分濃度を測定し、固形分が４０％となるようにＣＰを添加し、水酸基が酸分解性基である１－イソプロポキシエチル基で保護された樹脂（ＰＩ－０１－ＰＲ１０）の固形分４０質量％溶液を得た。酸分解性基で保護されているフェノール性水酸基の割合（保護率）は、１０モル％であり、このとき、ＩＰＶＥのうち３６．２モル％（反応率）が保護反応に使用された。また、樹脂のフッ素濃度は１６．３％であった。結果を表２に示す。

[0253] 実施例２～４０および比較例１～４

実施例１から、ベースポリマー種類、溶剤（種類、量）、触媒（種類、ｐＫａ、量）、ＩＰＶＥ量を表２のように変更した以外は、実施例１と同様に合成した。結果を表２に示す。

[0254]

[0255]

[表2-1]

【表2−1】

| | 樹脂 | ベースポリマー | | 溶剤 | | 酸触媒 | | | IPVE | | | | フッ素原子濃度（質量%） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 種類 | 量(g) | 種類 | 量(g) | 種類 | pKa | 量(g) | 添加量(g) | 添加量（×$10^{-3}$モル） | 保護率(%) | 反応率(%) | |
| 実施例1 | PI-01-PR10 | ポリイミド(PI-01) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 0.700 | 8.127 | 10.0 | 36.2 | 16.3 |
| 実施例2 | PI-01-PR40 | ポリイミド(PI-01) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 2.800 | 32.51 | 40.0 | 36.2 | 15.2 |
| 実施例3 | PI-01-PR81 | ポリイミド(PI-01) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 5.600 | 65.02 | 81.0 | 36.6 | 13.9 |
| 実施例4 | PI-02-PR40 | ポリイミド(PI-02) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 2.900 | 33.67 | 40.0 | 35.7 | 12.9 |
| 実施例5 | PI-03-PR40 | ポリイミド(PI-03) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 2.700 | 31.35 | 40.0 | 37.0 | 15.2 |
| 実施例6 | PI-04-PR40 | ポリイミド(PI-04) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 2.800 | 32.51 | 40.0 | 36.7 | 12.0 |
| 比較例1 | PI-01-GBL | ポリイミド(PI-01) | 10.00 | GBL | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 5.600 | 65.02 | 5.0 | 2.3 | 16.5 |
| 比較例2 | PI-01-NMP | ポリイミド(PI-01) | 10.00 | NMP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 5.600 | 65.02 | 2.0 | 0.9 | 16.7 |
| 実施例7 | PI-01-MIBK | ポリイミド(PI-01) | 10.00 | MIBK | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 5.400 | 62.70 | 40.0 | 18.7 | 16.7 |
| 実施例8 | PI-01-CH | ポリイミド(PI-01) | 10.00 | CH | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 4.400 | 51.09 | 40.0 | 23.0 | 16.7 |
| 実施例9 | PI-05-PR40 | ポリイミド(PI-05) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 2.800 | 32.51 | 40.0 | 36.2 | 15.2 |
| 実施例10 | PI-06-PR40 | ポリイミド(PI-06) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 2.800 | 32.51 | 40.0 | 35.4 | 0.0 |
| 比較例3 | PI-06-GBL | ポリイミド(PI-06) | 10.00 | GBL | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 5.600 | 65.02 | 4.0 | 1.8 | 0.0 |
| 比較例4 | PI-06-NMP | ポリイミド(PI-06) | 10.00 | NMP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 5.600 | 65.02 | 3.0 | 1.3 | 0.0 |

[0256]

[表2-2]

【表2−2】

| | 樹脂 | ベースポリマー | | 溶剤 | | 酸触媒 | | | IPVE | | | | フッ素原子濃度（質量%） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 種類 | 量(g) | 種類 | 量(g) | 種類 | pKa | 量(g) | 添加量(g) | 添加量（×$10^{-3}$モル） | 保護率(%) | 反応率(%) | |
| 実施例11 | PI-07-PR40 | ポリイミド(PI-07) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | $1.000\times10^{-2}$ | 2.800 | 32.51 | 40.0 | 35.4 | 0.0 |
| 実施例12 | PI-08-PR40 | ポリイミド(PI-08) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | $1.000\times10^{-2}$ | 2.700 | 31.35 | 40.0 | 36.4 | 0.0 |
| 実施例13 | PI-09-PR40 | ポリイミド(PI-09) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | $1.000\times10^{-2}$ | 2.700 | 31.35 | 40.0 | 36.4 | 0.0 |
| 実施例14 | PI-10-PR40 | ポリイミド(PI-10) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | $1.000\times10^{-2}$ | 3.600 | 41.80 | 40.0 | 36.1 | 0.0 |
| 実施例15 | PI-11-PR40-1 | ポリイミド(PI-11) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | $1.000\times10^{-2}$ | 3.200 | 37.15 | 40.0 | 36.2 | 0.0 |
| 実施例16 | PI-11-PR40-2 | ポリイミド(PI-11) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | $9.000\times10^{-2}$ | 3.200 | 37.15 | 40.0 | 36.2 | 0.0 |
| 実施例17 | PI-11-PR40-3 | ポリイミド(PI-11) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | $1.100\times10^{-1}$ | 3.700 | 42.96 | 40.0 | 31.3 | 0.0 |
| 実施例18 | PI-11-PR40-4 | ポリイミド(PI-11) | 10.00 | CP | 30.00 | メタンスルホン酸 | −1.9 | $1.100\times10^{-1}$ | 3.700 | 42.96 | 40.0 | 31.3 | 0.0 |
| 実施例19 | PI-11-PR40-5 | ポリイミド(PI-11) | 10.00 | CP | 30.00 | 10−カンファースルホン酸 | 1.2 | $1.100\times10^{-1}$ | 4.400 | 51.09 | 40.0 | 26.3 | 0.0 |
| 実施例20 | PI-11-PR40-6 | ポリイミド(PI-11) | 10.00 | CP | 30.00 | p−トルエンスルホン酸 | −2.8 | $1.100\times10^{-1}$ | 4.400 | 51.09 | 40.0 | 26.3 | 0.0 |
| 実施例21 | PI-17-PR40 | ポリイミド(PI-17) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | $1.000\times10^{-2}$ | 3.200 | 37.15 | 40.0 | 36.2 | 0.0 |
| 実施例22 | PI-18-PR40 | ポリイミド(PI-18) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | $1.000\times10^{-2}$ | 3.200 | 37.15 | 40.0 | 36.2 | 0.0 |
| 実施例23 | PI-19-PR40 | ポリイミド(PI-19) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | $1.000\times10^{-2}$ | 3.200 | 37.15 | 40.0 | 36.2 | 0.0 |
| 実施例24 | PI-20-PR40 | ポリイミド(PI-20) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | $1.000\times10^{-2}$ | 3.200 | 37.15 | 40.0 | 36.2 | 0.0 |
| 実施例25 | PI-21-PR40 | ポリイミド(PI-21) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | $1.000\times10^{-2}$ | 3.200 | 37.15 | 40.0 | 36.2 | 0.0 |

[表2-3]

【表2－3】

| | 樹脂 | ベースポリマー | | 溶剤 | | 酸触媒 | | | IPVE | | | | フッ素原子濃度（質量%） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 種類 | 量(g) | 種類 | 量(g) | 種類 | pKa | 量(g) | 添加量(g) | 添加量（×$10^{-3}$モル） | 保護率(%) | 反応率(%) | |
| 実施例26 | PI-22-PR40 | ポリイミド(PI-22) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 3.200 | 37.15 | 40.0 | 36.2 | 0.0 |
| 実施例27 | PI-12-PR40 | ポリイミド(PI-12) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 3.300 | 38.31 | 40.0 | 36.5 | 0.0 |
| 実施例28 | PI-13-PR40 | ポリイミド(PI-13) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 2.800 | 32.51 | 40.0 | 36.2 | 15.2 |
| 実施例29 | PI-14-PR40 | ポリイミド(PI-14) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 2.800 | 32.51 | 40.0 | 36.2 | 15.2 |
| 実施例30 | PI-15-PR40 | ポリイミド(PI-15) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 2.800 | 32.51 | 40.0 | 36.2 | 15.2 |
| 実施例31 | PI-16-PR40 | ポリイミド(PI-16) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 2.800 | 32.51 | 40.0 | 36.2 | 15.2 |
| 実施例32 | PA-01-PR40 | ポリアミド(PA-01) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 3.100 | 35.99 | 40.0 | 36.6 | 16.9 |
| 実施例33 | PA-02-PR40 | ポリアミド(PA-02) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 3.100 | 35.99 | 40.0 | 36.6 | 16.9 |
| 実施例34 | PA-03-PR40 | ポリアミド(PA-03) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 3.100 | 35.99 | 40.0 | 35.8 | 0.0 |
| 実施例35 | PA-04-PR40 | ポリアミド(PA-04) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 3.100 | 35.99 | 40.0 | 35.8 | 0.0 |
| 実施例36 | PA-05-PR40 | ポリアミド(PA-05) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 3.100 | 35.99 | 40.0 | 35.9 | 0.0 |
| 実施例37 | PA-06-PR40 | ポリアミド(PA-06) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 3.100 | 35.99 | 40.0 | 35.9 | 0.0 |
| 実施例38 | PA-07-PR40 | ポリアミド(PA-07) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 4.200 | 48.76 | 40.0 | 36.1 | 0.0 |
| 実施例39 | PA-08-PR40 | ポリアミド(PA-08) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 3.700 | 42.96 | 40.0 | 35.9 | 0.0 |
| 実施例40 | PA-09-PR40 | ポリアミド(PA-09) | 10.00 | CP | 30.00 | トリフルオロ酢酸 | 0.23 | 1.000X$10^{-2}$ | 3.800 | 44.12 | 40.0 | 36.6 | 0.0 |

[0257] 合成例３８

ロータリーエバポレーターを用いてＰＩ－０１－ＰＲ４０（４０％ＣＰ溶

液）を濃縮し、溶媒が除去されて流動性がなくなった後、取り出して固形分濃度を測定した。この固体に固形分濃度が４０％、ＣＰとＣＨの質量の比率が５／９５となるようＣＰとＣＨを加え、ＰＩ－０１－ＰＲ４０ＣＨ（４０％ＣＨ／ＣＰ溶液）を得た。

[0258] 合成例３９

ロータリーエバポレーターを用いてＰＩ－０１－ＰＲ４０（４０％ＣＰ溶液）を濃縮し、溶媒が除去されて流動性がなくなった後、取り出して固形分濃度を測定した。この固体に固形分濃度が４０％、ＣＰとＭＩＢＫの質量の比率が５／９５となるようＣＰとＭＩＢＫを加え、ＰＩ－０１－ＰＲ４０Ｍ（４０％ＭＩＢＫ／ＣＰ溶液）を得た。

[0259] 合成例４０

ＰＩ－０１－ＰＲ４０（４０％ＣＰ溶液）を１０．００ｇ秤取し、ＧＢＬを６．０００ｇ加え、ロータリーエバポレーターを用いて、溶媒置換を行った。溶媒置換後、固形分濃度を測定し、固形分濃度が４０％となるようＧＢＬを加え、ＰＩ－０１－ＰＲ４０Ｇ（４０％ＧＢＬ溶液）を得た。

[0260] 合成例４１

ＰＩ－０１－ＰＲ４０（４０％ＣＰ溶液）を１０．００ｇ秤取し、ＮＭＰを６．０００ｇ加え、ロータリーエバポレーターを用いて、溶媒置換を行った。溶媒置換後、固形分濃度を測定し、固形分濃度が４０％となるようＮＭＰを加え、ＰＩ－０１－ＰＲ４０Ｎ（４０％ＮＭ溶液）を得た。

[0261] 合成例４２

ＰＡ－０１－ＰＲ４０（４０％ＣＰ溶液）を１０．００ｇ秤取し、ＧＢＬを６．０００ｇ加え、ロータリーエバポレーターを用いて、溶媒置換を行った。溶媒置換後、固形分濃度を測定し、固形分濃度が４０％となるようＧＢＬを加え、ＰＡ－０１－ＰＲ４０Ｇ（４０％ＧＢＬ溶液）を得た。

[0262] 合成例４３

ＰＡ－０１－ＰＲ４０（４０％ＣＰ溶液）を１０．００ｇ秤取し、ＮＭＰを６．０００ｇ加え、ロータリーエバポレーターを用いて、溶媒置換を行っ

た。溶媒置換後、固形分濃度を測定し、固形分濃度が４０％となるようＮＭＰを加え、ＰＡ－０１－ＰＲ４０Ｎ（４０％ＮＭ溶液）を得た。

[0263] 実施例４１

黄色灯下、（Ａ）成分として、ＰＩ－０１－ＰＲ１０の固形分４０％ＣＰ溶液を２．５００ｇ、（Ｂ）光酸発生剤としてＰＡＧ－１０３を５．０００×１０$^{-2}$ｇ、式（１）で表される構成単位の構造を安定化させる複素環式アミン化合物としてルチジンを５．０００×１０$^{-3}$ｇ加え、攪拌した。その後、ＣＰを１．５００ｇ加え濃度を調整し、感光性樹脂組成物とした。得られた感光性樹脂組成物のＮＭＰ濃度は１．００質量％、一般式（５）、（６）の合計含有量は０質量％、ｐＫａ０．２３の有機酸であるトリフルオロ酢酸が１０×１０$^{-6}$質量％であった。結果を表３に示す。

[0264] 調製した感光性樹脂組成物の、（７）レリーフパターンの作製を行い、（７－１）現像膜減量および（７－２）感度、（８）保存安定性、（９）露光後放置の影響、（１０）熱処理による膜厚変化の評価を行った。評価結果を表３に示す。

[0265] 実施例４２～８０、比較例５～８

感光性樹脂組成物の各成分の配合を表３に記載のように変更した以外は、実施例４１と同様に、評価を行った。評価結果を表３に示す。

[0266]

[0267]

[表3-1]

【表3−1】

| | 組成物 | | | | 組成物中のNMP濃度（質量%） | 一般式(5),(6)の化合物 | | 酸の含有量（×$10^{-6}$質量%） | 評価結果 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | (A)樹脂 | | (B)光酸発生剤 | (C)溶剤 | | | | | 室温放置0日後 | | 室温放置5日後 | | 露光後放置による感度変化 | 熱処理後の膜厚保持率 |
| | 樹脂 | 量 | 種類（量） | 種類（量） | | 種類 | 含有量（×$10^{-6}$質量%） | | 現像時の膜減少量 | 感度 | 現像時の膜減少量 | 感度変化 | | |
| 実施例41 | PI-01-PR10 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 1.00 | — | 0 | 10 | B | B | B- | A | B | A |
| 実施例42 | PI-01-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 1.10 | — | 0 | 10 | A | B | B- | A | B | A |
| 実施例43 | PI-01-PR81 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 1.00 | — | 0 | 10 | A | B+ | B- | A- | B | A |
| 実施例44 | PI-01-PR40CH | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CH (1.500g) | 1.00 | — | 0 | 10 | A- | B | B- | A | B | A |
| 実施例45 | PI-01-PR40M | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | MIBK (1.500g) | 1.02 | — | 0 | 10 | B+ | B | B- | A | B | A |
| 比較例5 | PI-01-PR40G | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | GBL (1.500g) | 1.00 | — | 0 | 10 | C | B | C | A | C | A |
| 比較例6 | PI-01-PR40N | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | NMP (1.500g) | 75.3 | — | 0 | 10 | C | B | C | A | C | A |
| 実施例46 | PI-02-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 1.01 | — | 0 | 10 | A | B+ | B- | A- | B | A |
| 実施例47 | PI-03-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 1.00 | — | 0 | 10 | A | B | B- | A | B | A |
| 実施例48 | PI-04-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 1.07 | — | 0 | 10 | A | B+ | B- | A- | B | A |
| 実施例49 | PI-05-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 12 | 10 | A | B | A | A | A | A |
| 実施例50 | PI-06-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 1.00 | — | 0 | 10 | A | A+ | B- | A- | B | A |
| 実施例51 | PI-07-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 12 | 10 | A | A+ | A | A- | A | A |
| 実施例52 | PI-08-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 12 | 10 | A | A+ | A | A- | A | A |
| 実施例53 | PI-09-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 12 | 10 | A | A | A | A- | A | A |

[0268]

[表3-2]

【表3−2】

| | 組成物 | | | | 組成物中のNMP濃度（質量%） | 一般式(5),(6)の化合物 | | 酸の含有量（×$10^{-6}$質量%） | 評価結果 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | (A)樹脂 | | (B)光酸発生剤 | (C)溶剤 | | | | | 室温放置0日後 | | 室温放置5日後 | | 露光後放置による感度変化 | 熱処理後の膜厚保持率 |
| | 樹脂 | 量 | 種類（量） | 種類（量） | | 種類 | 含有量（×$10^{-6}$質量%） | | 現像時の膜減少量 | 感度 | 現像時の膜減少量 | 感度変化 | | |
| 実施例54 | PI-10-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 12 | 10 | A | A+ | A | A- | A | A |
| 実施例55 | PI-11-PR40-1 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 12 | 10 | A | A- | A | A- | A | A |
| 実施例56 | PI-11-PR40-2 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 12 | 90 | A | A- | A | A- | A | A |
| 実施例57 | PI-11-PR40-3 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 12 | 110 | A | A- | A | B+ | A | A |
| 実施例58 | PI-11-PR40-4 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 12 | 110 | A | A- | A | B+ | A | A |
| 実施例59 | PI-11-PR40-5 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 12 | 110 | A | A- | A | B | A | A |
| 実施例60 | PI-11-PR40-6 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 12 | 110 | A | A- | A | B | A | A |
| 実施例61 | PI-17-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 30 | 10 | A | A- | A | A- | A | A |
| 実施例62 | PI-18-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 36 | 10 | A | A- | A- | A- | A | A |
| 実施例63 | PI-19-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 90 | 10 | A | A- | A- | A- | A | A |
| 実施例64 | PI-20-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 120 | 10 | A | A- | B+ | A- | A | A |
| 実施例65 | PI-21-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 281 | 10 | A | A- | B+ | A- | A | A |
| 実施例66 | PI-22-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 315 | 10 | A | A- | B | A- | A | A |
| 実施例67 | PI-12-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 12 | 10 | A+ | A+ | A | A- | A | A |
| 実施例68 | PI-13-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.35 | — | 0 | 10 | A | B | B- | A | B | A |

[表3-3]

【表3−3】

| | 組成物 | | | | 組成物中のNMP濃度（質量%） | 一般式(5),(6)の化合物 | | 酸の含有量（×$10^{-6}$質量%） | 評価結果 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | (A)樹脂 | | (B)光酸発生剤 | (C)溶剤 | | | | | 室温放置0日後 | | 室温放置5日後 | | 露光後放置による感度変化 | 熱処理後の膜厚保持率 |
| | 樹脂 | 量 | 種類（量） | 種類（量） | | 種類 | 含有量（×$10^{-6}$質量%） | | 現像時の膜減少量 | 感度 | 現像時の膜減少量 | 感度変化 | | |
| 実施例69 | PI-14-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.25 | — | 0 | 10 | A | B | B- | A | B+ | A |
| 実施例70 | PI-15-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.15 | — | 0 | 10 | A | B | B- | A | B+ | A |
| 実施例71 | PI-16-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.09 | — | 0 | 10 | A | B | B- | A | A | A |
| 実施例72 | PA-01-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 1.03 | — | 0 | 10 | A | B | B- | A | B | B |
| 実施例73 | PA-02-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 12 | 10 | A | B | A | A | A | B |
| 実施例74 | PA-03-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 1.05 | — | 0 | 10 | A | A | B- | A- | B | B |
| 実施例75 | PA-04-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 12 | 10 | A | A | A | A- | A | B |
| 実施例76 | PA-05-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 12 | 10 | A | A+ | A | A- | A | B |
| 実施例77 | PA-06-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 12 | 10 | A | A | A | A- | A | B |
| 実施例78 | PA-07-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 12 | 10 | A | A+ | A | A- | A | B |
| 実施例79 | PA-08-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 12 | 10 | A | A- | A | A- | A | B |
| 実施例80 | PA-09-PR40 | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | CP (1.500g) | 0.00 | DPA | 12 | 10 | A+ | A+ | A | A- | A | B |
| 比較例7 | PA-01-PR40G | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | GBL (1.500g) | 1.03 | — | 0 | 10 | C | B | C | A | C | B |
| 比較例8 | PA-01-PR40N | 2.500g | PAG-103 (5.000X$10^{-2}$g) | NMP (1.500g) | 75.3 | — | 0 | 10 | C | B | C | A | C | B |

# 請求の範囲

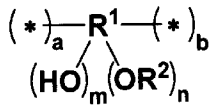
[請求項1] （Ａ）式（１）で表される構成単位を含む、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドおよびそれらの共重合体からなる群より選択される一種以上の樹脂、

（Ｂ）光酸発生剤、ならびに、

（Ｃ）溶剤、を含み、

前記（Ｃ）溶剤が、（Ｃ１）式（２）で表されるケトン化合物および／または（Ｃ２）式（３）で表されるケトン化合物、を含む感光性樹脂組成物。

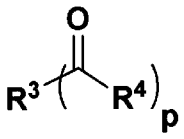
[化1]



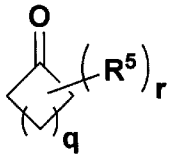
(1)

（式（１）中、$R^1$は、炭素数３～３０の３～１２価の有機基を示し、$R^2$は、炭素数３～２０の１価のオキシメチル基である。ｍは０～４、ｎは１～４の整数を示す。＊は結合部位を示し、ａおよびｂは、それぞれ独立に、１または２の整数を示す。）

[化2]



(2)



(3)

（式（２）中、$R^3$は、単結合もしくは炭素数１～１２の１～２価の有機基を示し、$R^4$は、炭素数１～５の１価の有機基を示す。ｐは１または２の整数を示す。式（３）中、$R^5$は、炭素数１～１２の１価の有機基を示し、ｑは１～４の整数を示し、ｒは０≦ｒ≦（ｑ＋２）を満たす整数を示す。）

[請求項2] 前記（Ａ）樹脂が、式（１）で表される構成単位を含むポリイミドを含む、請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項3] 前記（Ｃ１）成分および／または前記（Ｃ２）成分が、標準圧力下における沸点が１００℃以上、１７０℃以下であるケトン化合物を含む、請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

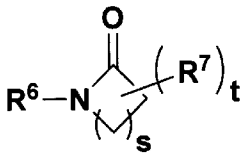
[請求項4] 前記（Ｃ２）成分を含有し、

前記（Ｃ２）成分が、前記式（３）中、ｑ＝２およびｒ＝０であるケトン化合物を含有する、

請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項5] さらに、式（４）で表される化合物の含有量が、感光性樹脂組成物の総量を１００質量％としたとき、０．３質量％以下である、請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

[化3]



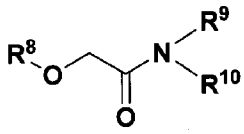
(4)

（式（４）中、$R^6$は、水素原子または炭素数１～６の１価の有機基を示し、$R^7$は、それぞれ独立に、炭素数１～１２の１価の有機基を示し、ｓは２～３の整数を示し、ｔは０≦ｔ≦（ｓ＋１）を満たす整数を示す。）

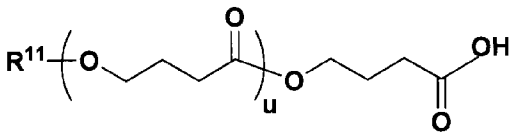
[請求項6] さらに、式（５）で表される化合物および／または（６）で表される化合物を含み、

感光性樹脂組成物の総量を１００質量％としたとき、式（５）で表される化合物および（６）で表される化合物の合計の含有量が０．０００１％以上０．０３質量％以下である、請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

[化4]



(5)



(6)

（式（５）中、$R^8$は、炭素数１～６の１価の有機基を示し、$R^9$および$R^{10}$は、それぞれ独立に、炭素数１～３の１価の有機基を示す。式（６）中、$R^{11}$は、水素原子または炭素数１～６の１価の有機基を示し、ｕは０以上の整数を示す。）

[請求項7] さらに、ｐＫａが－２～１の有機酸を含む、請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項8] 感光性樹脂組成物中に含まれる全樹脂の総量を１００質量％とした時の、該全樹脂に含有されるフッ素原子の含有量が１５質量％より大きい、請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項9] 請求項１～８のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を支持体上にシート状に形成した感光性樹脂シート。

[請求項10] 請求項１～８のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を硬化した硬化物。

[請求項11] ａ）請求項１～８のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を基材上に塗布、乾燥して感光性樹脂膜を形成する工程、または、請求項９に記載の感光性樹脂シートを用い、本発明の感光性樹脂組成物を基材上に熱圧着する工程、

ｂ）該感光性樹脂膜または該熱圧着された感光性樹脂組成物を露光する工程、

ｃ）該露光された感光性樹脂膜の露光部または該露光された熱圧着された感光性樹脂組成物の露光部をアルカリ水溶液で溶出または除去して現像する工程、および、

ｄ）該現像された感光性樹脂膜または該現像された熱圧着された感光性樹脂組成物を加熱処理する工程を含む、

硬化物の製造方法。

[請求項12] 請求項１０に記載の硬化物が、半導体素子の表面保護膜または配線層間の層間絶縁膜として配置された、半導体装置。

[請求項13] 基板上に形成された、第一電極と、第一電極を部分的に露光せしめる

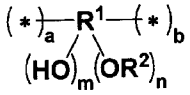
ように第一電極上に形成された絶縁層と、第一電極に対向して設けられた第二電極とを含む表示装置であって、

前記絶縁層が請求項１０に記載の硬化物を含む表示装置。

[請求項14] 薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）が形成された基板上の凹凸を覆う状態で設けられた平坦化膜を備えてなる表示素子であって、前記平坦化膜が請求項１０に記載の硬化物を含む表示装置。

[請求項15] 式（１）で表される構成単位を含む、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドおよびそれらの共重合体からなる群より選択される一種以上の樹脂の製造方法であって、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドおよびそれらの共重合体からなる群より選択される一種以上の樹脂の構造に含まれる水酸基を、（Ｃ１）式（２）で表されるケトン化合物および／または（Ｃ２）式（３）で表されるケトン化合物中で、保護剤と反応させる工程を有する、樹脂の製造方法。

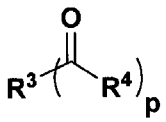
[化5]



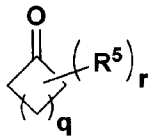
(1)

（式（１）中、$R^1$は、炭素数３～３０の３～１２価の有機基を示し、$R^2$は、炭素数３～２０の１価のオキシメチル基である。ｍは０～４、ｎは１～４の整数を示す。＊は結合部位を示し、ａおよびｂは、それぞれ独立に、１または２の整数を示す。）

[化6]



(2)



(3)

（式（２）中、$R^3$は、単結合もしくは炭素数１～１２の１～２価の有機基を示し、$R^4$は、炭素数１～５の１価の有機基を示す。ｐは１または２の整数を示す。式（３）中、$R^5$は、炭素数１～１２の１価

の有機基を示し、ｑは１～４の整数を示し、ｒは０≦ｒ≦（ｑ＋２）を満たす整数を示す。）

[請求項16] 前記樹脂がポリイミドである、請求項１５に記載の樹脂の製造方法。

[請求項17] 前記保護剤と反応させる工程において、ｐＫａが－２～１の有機酸を用いる、請求項１５に記載の樹脂の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/JP2023/034069**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***G03F 7/039***(2006.01)i; ***C08G 73/10***(2006.01)i
FI: G03F7/039 601; C08G73/10

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004-7/18

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

CAplus/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | WO 2017/38664 A1 (FUJIFILM CORP.) 09 March 2017 (2017-03-09)<br>paragraphs [0005]-[0359] | 1-5, 7-17 |
| Y | paragraphs [0005]-[0359] | 6 |
| Y | WO 2021/125080 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 24 June 2021 (2021-06-24)<br>paragraph [0406] | 6 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **01 November 2023** | **14 November 2023** |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br>**Japan Patent Office (ISA/JP)**<br>**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915**<br>**Japan** | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/JP2023/034069**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| WO 2017/38664 A1 | 09 March 2017 | TW 201710390 A<br>whole document | |
| WO 2021/125080 A1 | 24 June 2021 | CN 114830826 A<br>paragraph [0541] | |

# 国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/034069

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F 7/039(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i
FI: G03F7/039 601; C08G73/10

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F7/004-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０２３年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２３年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２３年 |

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C.　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー* | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X | WO 2017/38664 A1（富士フイルム株式会社）09.03.2017（2017-03-09）<br>[0005]-[0359] | 1-5,7-17 |
| Y | [0005]-[0359] | 6 |
| Y | WO 2021/125080 A1（東レ株式会社）24.06.2021（2021-06-24）<br>[0406] | 6 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

*　引用文献のカテゴリー
“A”　特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E”　国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L”　優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O”　口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P”　国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T”　国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X”　特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y”　特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&”　同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 01.11.2023 | 14.11.2023 |

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

中山　千尋 2C 7859

電話番号 03-3581-1101 内線 3221

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/034069

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| WO 2017/38664 A1 | 09.03.2017 | TW 201710390 A<br>whole document | |
| WO 2021/125080 A1 | 24.06.2021 | CN 114830826 A<br>[0541] | |