

(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
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/146949 A1

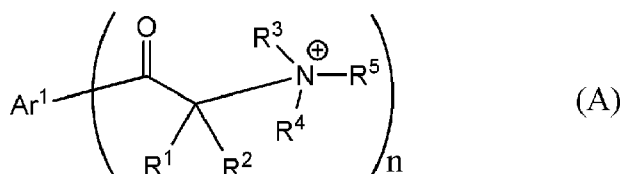
- (51) 国際特許分類:
G03F 7/029 (2006.01) *G03F 7/031* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/037* (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/058831
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 24 日(24.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-065706 2014 年 3 月 27 日(27.03.2014) JP
特願 2014-129945 2014 年 6 月 25 日(25.06.2014) JP
特願 2014-201578 2014 年 9 月 30 日(30.09.2014) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩井 悠(IWAI Yu); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 小山 一郎(KOYAMA Ichiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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

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



(57) Abstract: Provided are: a photosensitive resin composition which enables a cyclization reaction of a heterocycle-containing polymer precursor at low temperatures, and which is capable of forming a pattern having excellent resolution; a cured film which is obtained using the photosensitive resin composition; a method for producing a cured film; and a semiconductor device. A photosensitive resin composition which contains: a compound that has a cationic moiety represented by general formula (A) and an anionic moiety having radical initiation ability; a heterocycle-containing polymer precursor; and a radically polymerizable compound. In general formula (A), Ar¹ represents an aromatic group; each of R¹-R⁵ independently represents a hydrogen atom or a monovalent organic group, and R⁴ and R⁵ may combine together to form a ring; and n represents an integer of 1 or more.

(57) 要約: 複素環含有ポリマー前駆体の環化反応を低温で行うことができ、解像性に優れたパターンを形成可能な感光性樹脂組成物、かかる感光性樹脂組成物を用いた硬化膜、硬化膜の製造方法および半導体デバイスを提供する。一般式(A)で表されるカチオン部およびラジカル開始能を有するアニオン部を有する化合物と、複素環含有ポリマー前駆体と、ラジカル重合性化合物とを含有する感光性樹脂組成物。Ar¹は、芳香族基を表し、R¹~R⁵は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、R⁴とR⁵は互いに結合して環を形成していてもよく、nは、1以上の整数を表す。

WO 2015/146949 A1

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、硬化膜、硬化膜の製造方法および半導体デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物、硬化膜、硬化膜の製造方法および半導体デバイスに関する。具体的には、半導体デバイスの絶縁層などの形成に好ましく用いることができる感光性樹脂組成物、かかる感光性樹脂組成物を用いた、硬化膜、硬化膜の製造方法および半導体デバイスに関する。

背景技術

[0002] ポリイミドやポリベンゾオキサゾールは、耐熱性及び絶縁性に優れるため、半導体デバイスの絶縁層などに用いられている。

また、ポリイミドやポリベンゾオキサゾールは、溶媒への溶解性が低いため、ポリイミドやポリベンゾオキサゾールは、環化反応前の複素環含有ポリマー前駆体（ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール前駆体）の状態で使用し、複素環含有ポリマー前駆体を含む組成物を、基板などに適用した後、加熱して複素環含有ポリマー前駆体を環化して、ポリイミドやポリベンゾオキサゾールなどを含む硬化膜を形成している。

[0003] また、複素環含有ポリマー前駆体に感光特性を付与して、パターン形成性を付与することが行われている。

[0004] 例えば、特許文献1、2には、ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体と、光重合開始剤とを含有する感光性樹脂組成物が開示されている。

[0005] 特許文献3には、エステル基が光重合性オレフィン二重結合を含むポリアミドのエステルを含有する感光性樹脂組成物が開示されている。

[0006] 特許文献4には、ポリイミド前駆体と放射線により塩基性物質を発生する化合物を含有する感光性樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開昭63－27834号公報

特許文献2：特開平07－5688号公報

特許文献3：米国特許第4548891号明細書

特許文献4：特開2003－084435号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 複素環含有ポリマー前駆体を加熱して環化することで、耐熱性に優れた膜を形成できるが、複素環含有ポリマー前駆体の環化反応には、高温での熱処理が必要とされているため、複素環含有ポリマー前駆体の環化反応時の加熱により、電子部品などに熱的損傷などが生じる恐れがあった。このため、環化反応のさらなる低減が求められている。

また、近年の半導体デバイスにおいては、より微細なパターン形成が求められつつある。本発明者らが特許文献1～4に開示された感光性樹脂組成物について検討したところ、解像性は十分とは言えなかった。

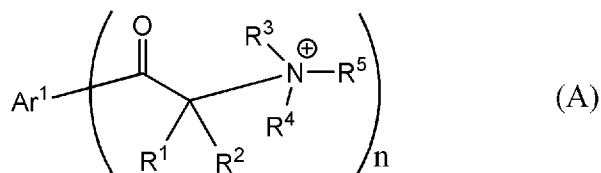
よって、本発明の目的は、複素環含有ポリマー前駆体の環化反応を低温で行うことができ、解像性に優れたパターンを形成可能な感光性樹脂組成物、かかる感光性樹脂組成物を用いた硬化膜、硬化膜の製造方法および半導体デバイスを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは詳細に検討した結果、後述するカチオン部およびラジカル開始能を有するアニオン部を有する化合物と、複素環含有ポリマー前駆体と、ラジカル重合性化合物とを併用することにより、解像性に優れたパターンを形成可能な感光性樹脂組成物を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は、以下を提供する。

<1> 下記一般式（A）で表されるカチオン部およびラジカル開始能を有するアニオン部を有する化合物と、複素環含有ポリマー前駆体と、ラジカル重合性化合物とを含有する感光性樹脂組成物；

[化1]



一般式（A）中、 Ar^1 は、芳香族基を表し、

$\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、

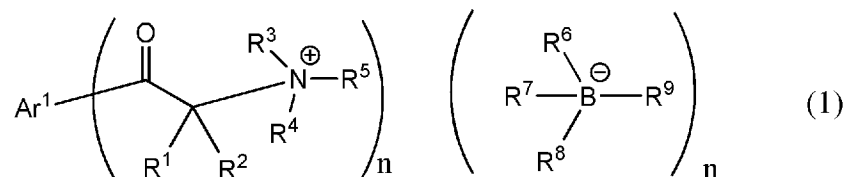
R^4 と R^5 は互いに結合して環を形成していてもよく、

n は、1以上の整数を表す。

<2> アニオン部が、ボレートアニオンまたはカルボキシレートアニオンである、<1>に記載の感光性樹脂組成物。

<3> 化合物が、下記一般式（1）で表される化合物である、<1>または<2>に記載の感光性樹脂組成物；

[化2]



一般式（1）中、 Ar^1 は、芳香族基を表し、

$\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、

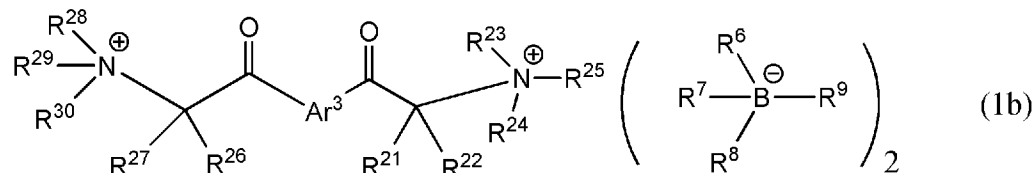
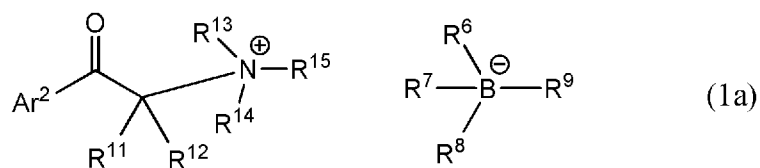
R^4 と R^5 は互いに結合して環を形成していてもよく、

$\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ は、それぞれ独立に、1価の有機基を表し、

n は、1以上の整数を表す。

<4> 一般式（1）で表される化合物が、一般式（1a）または一般式（1b）で表される化合物である<3>に記載の感光性樹脂組成物；

[化3]



一般式（１ a）および一般式（１ b）中、A r²およびA r³は、それぞれ独立に、芳香族基を表し、

R¹¹～R¹⁵、および、R²¹～R³⁰は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表し、

R¹⁴とR¹⁵、R²⁴とR²⁵、および、R²⁹とR³⁰は、互いに結合して環を形成しているてもよく、

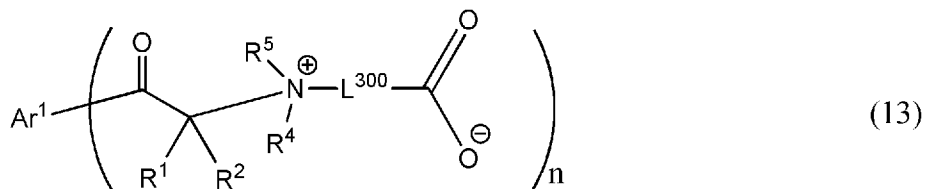
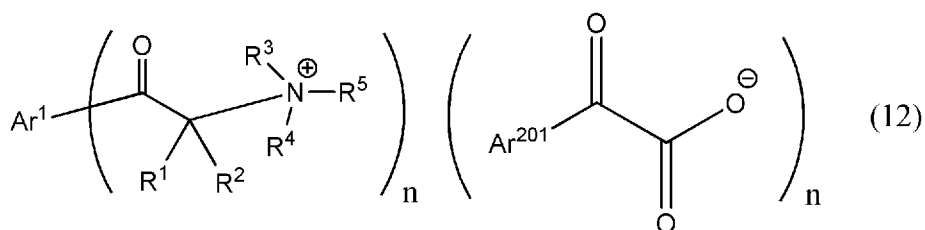
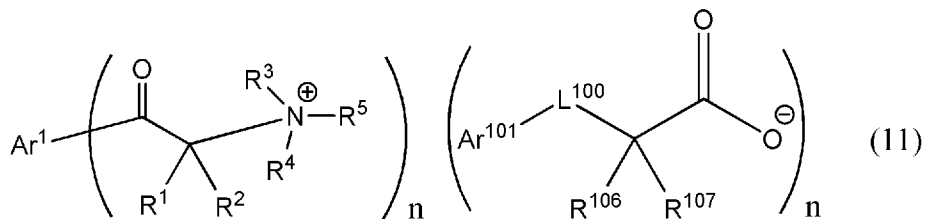
R⁶～R⁹は、それぞれ独立に、１価の有機基を表す。

<5> 一般式（１）で表される化合物は、一般式（１）のR⁴とR⁵が、互いに結合して環を形成している<3>または<4>に記載の感光性樹脂組成物。

<6> 一般式（１）で表される化合物は、一般式（１）のR³が、炭素数５～３０の直鎖アルキル基であり、一般式（１）のR⁴およびR⁵が、それぞれ独立に炭素数１～３のアルキル基である、<3>または<4>に記載の感光性樹脂組成物。

<7> 化合物が、下記一般式（１ １）、（１ ２）または（１ ３）で表される化合物である、<1>または<2>に記載の感光性樹脂組成物；

[化4]



一般式(11)～(13)中、 Ar^1 、 Ar^{101} および Ar^{201} は、それぞれ独立に芳香族基を表し、

$\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、

R^4 と R^5 は互いに結合して環を形成していてもよく、

R^{106} および R^{107} は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、

L^{100} は、O、S、 NR^{400} のいずれかを表し、

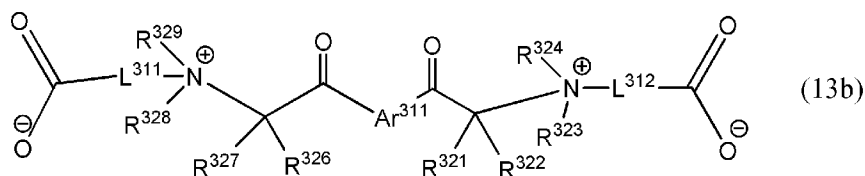
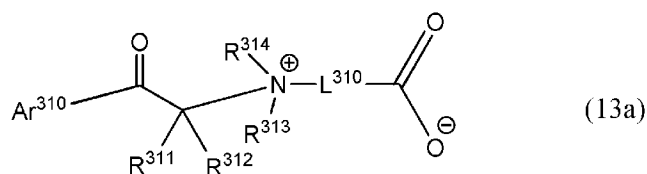
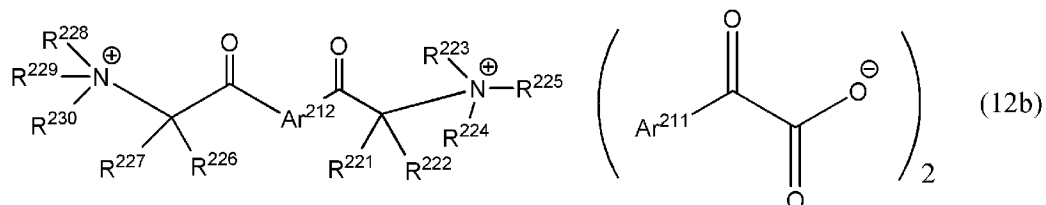
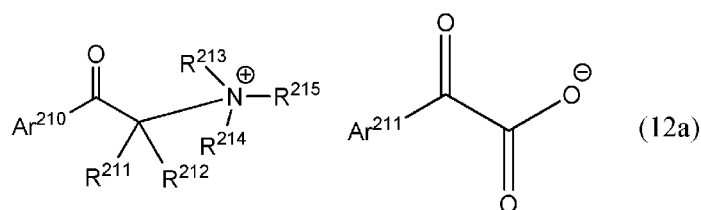
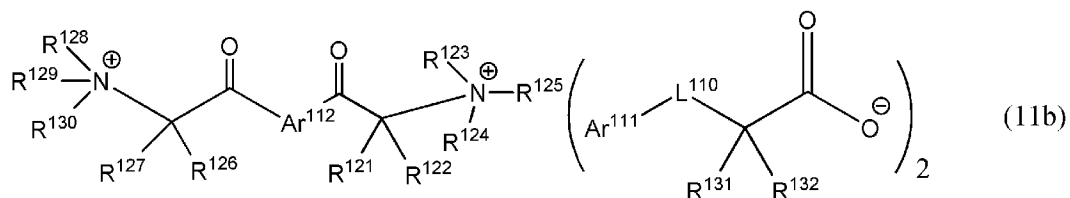
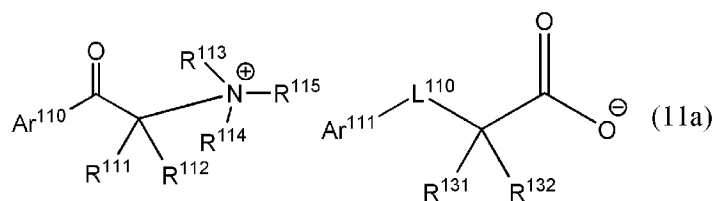
L^{300} は2価の有機基を表し、

R^{400} は、水素原子または1価の有機基を表し、

n は、1以上の整数を表す。

<8> 一般式(11)、(12)および(13)で表される化合物が、一般式(11a)、一般式(11b)、一般式(12a)、一般式(12b)、一般式(13a)または一般式(13b)で表される化合物である<7>に記載の感光性樹脂組成物；

[化5]



一般式(11a)、一般式(11b)、一般式(12a)、一般式(12b)、一般式(13a)または一般式(13b)中、 Ar^{110} 、 Ar^{111} 、 Ar^{112} 、 Ar^{210} 、 Ar^{211} 、 Ar^{212} 、 Ar^{310} および Ar^{311} は、それぞれ独立に芳香族基を表し、

$R^{111} \sim R^{115}$ 、 $R^{121} \sim R^{130}$ 、 $R^{211} \sim R^{215}$ 、 $R^{221} \sim R^{230}$ 、 $R^{311} \sim R^{314}$ 、 $R^{321} \sim R^{324}$ および $R^{326} \sim R^{329}$ は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、

R^{114} と R^{115} 、 R^{124} と R^{125} 、 R^{129} と R^{130} 、 R^{214} と R^{215} 、 R^{224} と R^{225} 、 R^{229} と R^{230} 、 R^{313} と R^{314} 、 R^{323} と R^{324} 、および、 R^{328} と R^{329} は、互いに結合して環を形成していてもよく、

R^{131} および R^{132} は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、
 L^{110} は、O、S、N R^{400} のいずれかを表し、

L^{310} 、 L^{311} および L^{312} は、それぞれ独立に2価の有機基を表し、

R^{400} は、水素原子または1価の有機基を表す。

<9> 一般式(11)、(12)および(13)で表される化合物は、 R^4 と R^5 が、互いに結合して環を形成している、<7>または<8>に記載の感光性樹脂組成物。

<10> 一般式(11)で表される化合物は、 R^3 が、炭素数5～30の直鎖アルキル基であり、かつ、 R^4 および R^5 が、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基であり、

一般式(12)で表される化合物は、 R^3 が、炭素数5～30の直鎖アルキル基であり、かつ、 R^4 および R^5 が、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基であり、

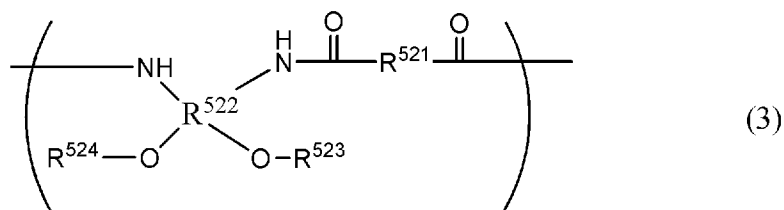
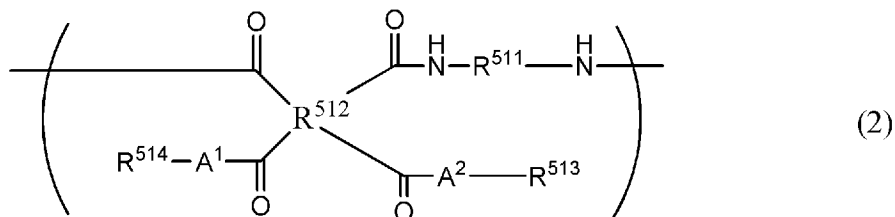
一般式(13)で表される化合物は、 L^{300} が炭素数1～30の直鎖アルキレン基であり、かつ、 R^4 および R^5 が、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基である、<7>または<8>に記載の感光性樹脂組成物。

<11> 複素環含有ポリマー前駆体が、ポリイミド前駆体、または、ポリベンゾオキサゾール前駆体である、<1>～<10>のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

<12> 複素環含有ポリマー前駆体が、ラジカル重合性基を含有する<1>～<11>のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

<13> 複素環含有ポリマー前駆体が、下記一般式(2)または一般式(3)で表される繰り返し単位を含有する<1>～<12>のいずれかに記載の感光性樹脂組成物；

[化6]



一般式（２）中、 A^1 および A^2 は、それぞれ独立に酸素原子または ---NH--- を表し、

R^{511} は、２価の有機基を表し、 R^{512} は、４価の有機基を表し、 R^{513} および R^{514} は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表し、

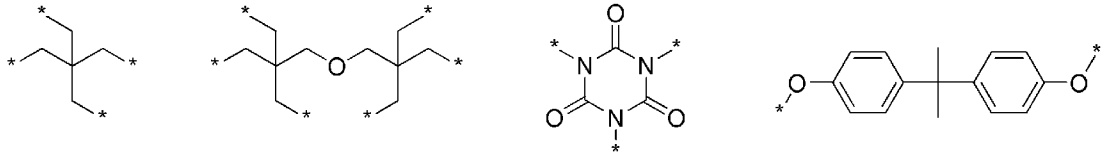
一般式（３）中、 R^{521} は、２価の有機基を表し、 R^{522} は、４価の有機基を表し、 R^{523} および R^{524} は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表す。

< 14 > 一般式（２）における R^{513} および R^{514} の少なくとも一方、または、一般式（３）における R^{523} および R^{524} の少なくとも一方が、重合性基である< 13 >に記載の感光性樹脂組成物。

< 15 > ラジカル重合性化合物が、ラジカル重合性基を２個以上含有する化合物である< 1 >～< 14 >のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

< 16 > ラジカル重合性化合物が、下記式で表される部分構造を有する< 1 >～< 15 >のいずれかに記載の感光性樹脂組成物；ただし、式中の＊は連結手である。

[化7]



<17> さらに熱重合開始剤を含有する<1>～<16>のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

<18> 熱重合開始剤が、過酸化物である<17>に記載の感光性樹脂組成物。

<19> さらに増感色素を含有する<1>～<18>のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

<20> <1>～<19>のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。

<21> 再配線層用層間絶縁膜である、<20>に記載の硬化膜。

<22> <1>～<19>のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を基板に適用する工程と、基板に適用された感光性樹脂組成物に対して、活性光線または放射線を照射して露光する工程と、露光された感光性樹脂組成物に対して、現像処理を行う工程とを有する硬化膜の製造方法。

<23> 現像処理を行う工程後に、現像された感光性樹脂組成物を50～300℃の温度で加熱する工程を含む<22>に記載の硬化膜の製造方法。

<24> <20>に記載の硬化膜、または、<22>もしくは<23>に記載の方法で製造された硬化膜を有する半導体デバイス。

発明の効果

[0010] 本発明により、複素環含有ポリマー前駆体の環化反応を低温で行うことができ、解像性に優れたパターンを形成可能な感光性樹脂組成物、かかる感光性樹脂組成物を用いた硬化膜、硬化膜の製造方法および半導体デバイスを提供可能となった。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の半導体デバイスの一実施形態の構成を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に記載する本発明における構成要素の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

[0013] 本明細書における基（原子団）の表記に於いて、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

[0014] 本明細書中における「活性光線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、電子線等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線または放射線を意味する。本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、EUV光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

[0015] 本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0016] 本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、「アクリレート」および「メタクリレート」の双方、または、いずれかを表し、「（メタ）アリル」は、「アリル」および「メタクリル」の双方、または、いずれかを表し、「（メタ）アクリル」は、「アクリル」および「メタクリル」の双方、または、いずれかを表し、「（メタ）アクリロイル」は、「アクリロイル」および「メタクリロイル」の双方、または、いずれかを表す。

[0017] 本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

[0018] 本明細書において固形分濃度とは、組成物の総重量に対する、溶剤を除く

他の成分の重量の重量百分率である。また、固形分濃度は、特に述べない限り 25℃における濃度をいう。

[0019] 本明細書において、重量平均分子量は、GPC測定による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 (M_w) および数平均分子量 (M_n) は、例えば、HLC-8220 (東ソー (株) 製) を用い、カラムとしてTSK gel Super AWM-H (東ソー (株) 製)、6.0 mm ID × 15.0 cmを用いることによって求めることができる。溶離液は特に述べない限り、10 mmol/L リチウムブロミドNMP (N-メチルピロリジノン) 溶液を用いて測定したものとする。

[0020] <感光性樹脂組成物>

本発明の感光性樹脂組成物は、一般式 (A) で表されるカチオン部およびラジカル開始能を有するアニオン部を有する化合物 (以下、化合物 (A) ともいう) と、複素環含有ポリマー前駆体と、ラジカル重合性化合物とを含有する。

本発明の感光性樹脂組成物により、複素環含有ポリマー前駆体の環化反応を低温で行うことができ、解像性に優れたパターンを形成できる理由は、以下の理由によるものであると推測している。すなわち、化合物 (A) は、 Ar^1-CO- 部位が光吸収に寄与し、活性光線または放射線の照射により、アミン種およびラジカル重合を開始しうるラジカル種を発生する。発生したラジカル種により、ラジカル重合性化合物のラジカル重合が開始するため、優れた解像性のパターンを得ることができたと考えられる。

そして、発生したアミン種が、複素環含有ポリマー前駆体の環化反応の触媒として働き、複素環含有ポリマー前駆体の環化反応を促進できるため、複素環含有ポリマー前駆体の環化反応をより低温 (たとえば、200℃以下) で行うことが可能となったと考えられる。

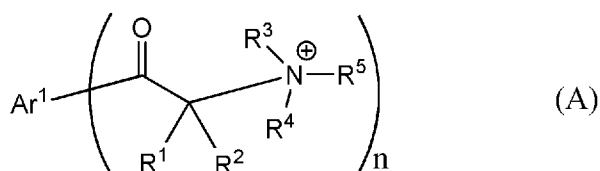
更には、化合物 (A) は、一光子の吸収で励起することで、アミン種と開始ラジカル種を発生しうるため、高感度でパターンを形成することもできる。

以下本発明を詳細に説明する。

[0021] <<化合物 (A)>>

化合物 (A) は、下記一般式 (A) で表されるカチオン部およびラジカル開始能を有するアニオン部を有する。

[化8]



一般式 (A) 中、Ar¹は、芳香族基を表し、R¹～R⁵は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、R⁴とR⁵は互いに結合して環を形成していてもよく、nは、1以上の整数を表す。

[0022] Ar¹は芳香族基を表す。芳香族基としては、具体的には、置換または無置換のベンゼン環、ナフタレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、インデセン環、ペリレン環、ペンタセン環、アセタフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環、ナフタセン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオレン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、および、フェナジン環が挙げられる。中でも、保存安定性と高感度化の観点から、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェノチアジン環、またはカルバゾール環が好ましく、ナフタレン環が最も好ましい。

[0023] 芳香族基が有していてもよい置換基の例としては、例えばフッ素原子、塩

素原子、臭素原子及びヨウ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基及び *tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基及び *p*-トリルオキシ基等のアリールオキシ基；メトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基及びフェノキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基及びベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；アセチル基、ベンゾイル基、イソブチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基及びメトキサリル基等のアシル基；メチルスルファニル基及び *tert*-ブチルスルファニル基等のアルキルスルファニル基；フェニルスルファニル基及び *p*-トリルスルファニル基等のアリールスルファニル基；メチル基、エチル基、*tert*-ブチル基及びドデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、アダマンチル基等のシクロアルキル基；フェニル基、*p*-トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基、アンスリル基及びフェナントリル基等のアリール基；ヒドロキシ基；カルボキシ基；ホルミル基；スルホ基；シアノ基；アルキルアミノカルボニル基；アリールアミノカルボニル基；スルホンアミド基；シリル基；アミノ基；モノアルキルアミノ基；ジアルキルアミノ基；アリールアミノ基；及びジアリールアミノ基チオキシ基；又はこれらの組み合わせが挙げられる。

[0024] R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または 1 価の有機基を表す。1 価の有機基としては、特に限定はないが、アルキル基、シクロアルキル基、または芳香族基であることが好ましい。アルキル基、シクロアルキル基、または芳香族基はさらに置換基を有していてもよい。

[0025] アルキル基としては具体的には、炭素数 1 ～ 30 のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、1-エチルペンチル基、及び 2-エチルヘキシル基が挙げられる。

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

芳香族基としては具体的には、A^{r1}で挙げた上述した芳香族基が挙げられ、特に高感度化の観点からベンゼン環が好ましい。

[0026] R³～R⁵は、水素原子または1価の有機基を表す。

1価の有機基としては、上述したR¹、R²で説明した1価の有機基を挙げられる。特にアルキル基、シクロアルキル基が好ましく、さらに好ましい態様もR¹、R²で説明したものと同一である。

[0027] R⁴とR⁵は、互いに結合して環を形成していてもよい。環としては、脂環（非芳香性の炭化水素環）、芳香環、複素環などが挙げられる。環は単環であってもよく、複環であってもよい。R⁴とR⁵が結合して環を形成する場合の連結基としては、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、2価の脂肪族基、2価の芳香族基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる2価の連結基で連結することができる。具体例としては、例えば、ピロリジン環、ピロール環、ピペリジン環、ピリジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラジン環、モルホリン環、チアジン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾイミダゾール環、プリン環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、シンノリン環、カルバゾール環、などが挙げられる。

[0028] R³～R⁵は、R⁴とR⁵が互いに結合して環を形成しているか、あるいは、R³が、炭素数5～30（より好ましくは炭素数6～18）の直鎖アルキル基で

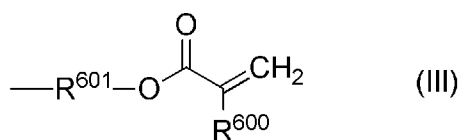
あり、 R^4 および R^5 が、それぞれ独立に炭素数1～3（より好ましくは炭素数1又は2）のアルキル基であることが好ましい。この態様によれば、沸点の高いアミン種を発生しやすくできる。

また、 $R^3 \sim R^5$ は、発生するアミン種の塩基性や沸点の観点から、 R^3 と R^4 と R^5 の炭素原子の総数が7～30であることが好ましく、10～20であることがより好ましい。

また、沸点の高いアミン種を発生しやすいという理由から、一般式（1）における「 $-NR^3R^4R^5$ 」の化学式量は、80～2000が好ましく、100～500がより好ましい。

[0029] $R^3 \sim R^5$ が表す1価の有機基は、重合性基であってもよい。この態様によれば、発生するアミン種もラジカル重合が進行してポリマー化するので、発生するアミン種が揮発し難くなり、感度を向上できる。重合性基としては、エポキシ基、オキセタニル基、エチレン性不飽和結合を有する基、ブロックイソシアネート基、アルコキシメチル基、メチロール基、アミノ基などが挙げられる。なかでも、エチレン性不飽和結合を有する基が好ましい。エチレン性不飽和結合を有する基としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、下記式（III）で表される基などが挙げられる。

[0030] [化9]



[0031] 式（III）において、 R^{600} は、水素またはメチル基を表し、メチル基がより好ましい。

式（III）において、 R^{601} は、炭素数2～12のアルキレン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ または炭素数4～30のポリオキシアルキレン基を表す。

好適な R^{601} の例は、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、1，2-ブタンジイル基、1，3-ブタンジイル基、ペンタメチ

レン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、ドデカメチレン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ が挙げられ、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ がより好ましい。

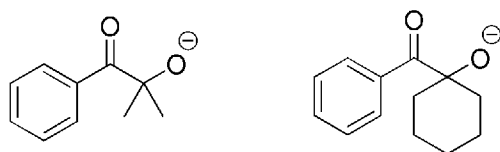
特に好ましくは、 R^{600} がメチル基で、 R^{601} がエチレン基である。

[0032] 化合物(A)に、活性光線または放射線を照射して発生するアミン種の沸点は、 80°C 以上であることが好ましく、 100°C 以上であることが好ましく、 140°C 以上であることが最も好ましい。また、発生するアミン種の分子量は、 $80\sim 2000$ が好ましく、 $100\sim 500$ がより好ましい。

[0033] 一般式(A)において、 n は、1以上の整数を表し、1または2が好ましい。なお、 n が2以上の場合は、複数の $\text{R}^1\sim\text{R}^5$ は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

[0034] 化合物(A)のアニオン部は、ラジカル開始能を有するものである。例えば、ボレートアニオン、カルボキシレートアニオン、 α -ヒドロキシアリールケトンのアニオン体などが挙げられ、ボレートアニオンまたはカルボキシレートアニオンが好ましい。この態様によれば、ラジカルを効率よく発生しやすい。カルボキシレートアニオンとしては、例えば、活性光線の照射により脱炭酸を起こしフェニルラジカルを発生するN-芳香族グリシン誘導体、ベンゾイル蟻酸誘導体などが挙げられる。ボレートアニオンとしては、例えば、テトラキスフェニルボレート、ブチルトリスフェニルボレート、ブチルトリス(p-ターシャリーブチルフェニル)ボレート、テトラキスペンタフルオロボレート、テトラキス(3,5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどが挙げられる。 α -ヒドロキシアリールケトンのアニオン体としては、例えば、以下に示すものが挙げられる。

[0035] [化10]



[0036] 化合物(A)は、上記カチオン部と上記アニオン部とを同一分子内に有し

ていてもよいし、上記カチオン部と上記アニオン部を有する対アニオンとを備えるものであってもよい。

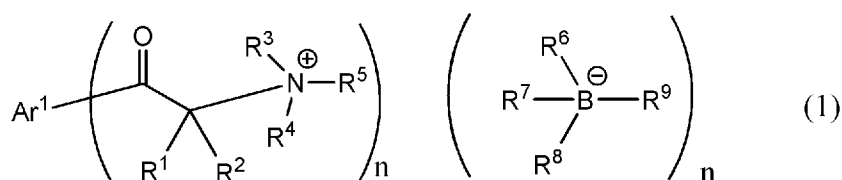
なお、本明細書において、対アニオンとは、一般式（A）で表されるカチオン部の分子外に存在するアニオンである。例えば、カチオン部と対アニオンが共有結合を介して結合せず、別化合物として存在している場合をいう。また、カチオン部とアニオン部とを同一分子内に有するとは、カチオン部とアニオン部が共有結合を介して結合している場合をいう。

本発明において、化合物（A）は、後述する一般式（1）、（11）、（12）および（13）で表される化合物から選ばれる1種以上であることが好ましい。

[0037] <<<一般式（1）で表される化合物>>>

まず、一般式（1）で表される化合物について説明する。

[化11]



一般式（1）中、 Ar^1 は、芳香族基を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立に水素原子または1価の有機基を表し、 R^4 と R^5 は互いに結合して環を形成していてもよく、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ は、それぞれ独立に1価の有機基を表し、 n は、1以上の整数を表す。

[0038] 一般式（1）の Ar^1 は芳香族基を表す。一般式（1）の Ar^1 は、一般式（A）の Ar^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式（1）の R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表す。一般式（1）の R^1 および R^2 は、一般式（A）の R^1 および R^2 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式（1）の $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、水素原子または1価の有機基を表し、 R^4 と R^5 は互いに結合して環を形成していてもよい。一般式（1）の $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、一般

式 (A) の $R^3 \sim R^5$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式 (1) の $R^3 \sim R^5$ は、 R^4 と R^5 が互いに結合して環を形成しているか、あるいは、 R^3 が、炭素数 5 ～ 30 (より好ましくは炭素数 6 ～ 18) の直鎖アルキル基であり、 R^4 および R^5 が、それぞれ独立に炭素数 1 ～ 3 (より好ましくは炭素数 1 又は 2) のアルキル基であることが好ましい。この態様によれば、沸点の高いアミン種を発生しやすくてできる。

また、 $R^3 \sim R^5$ は、発生するアミン種の塩基性や沸点の観点から、 R^3 と R^4 と R^5 の炭素原子の総数が 7 ～ 30 であることが好ましく、10 ～ 20 であることがより好ましい。

また、沸点の高いアミン種を発生しやすいという理由から、一般式 (1) における「 $-NR^3R^4R^5$ 」の化学式量は、80 ～ 2000 が好ましく、100 ～ 500 がより好ましい。

[0039] 一般式 (1) で表される化合物に、活性光線または放射線を照射して発生するアミン種の沸点は、80℃以上であることが好ましく、100℃以上であることが好ましく、140℃以上であることが最も好ましい。また、発生するアミン種の分子量は、80 ～ 2000 が好ましく、100 ～ 500 がより好ましい。

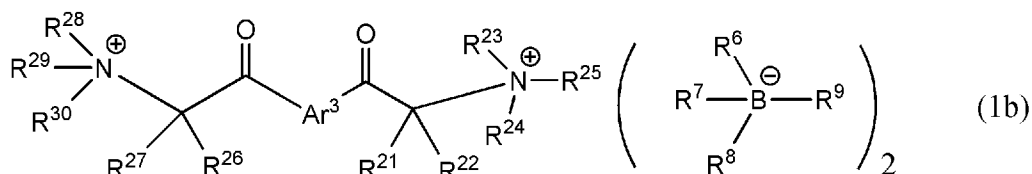
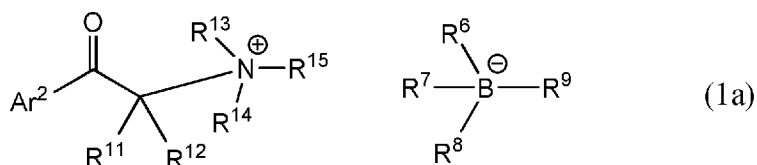
[0040] $R^6 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、1 価の有機基を表す。1 価の有機基としては、上述した一般式 (A) の R^1 、 R^2 で説明した 1 価の有機基が挙げられる。安定性と感度の観点から、アルキル基または芳香族基であることが好ましく、芳香族基であることがより好ましい。芳香族基としては、フェニル基であることが好ましい。 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 が全てフェニル基であることが最も好ましい。

[0041] 一般式 (1) において、 n は、1 以上の整数を表し、1 または 2 が好ましい。 n の上限は、 A が表す芳香族基が置換基を取りうる数である。なお、 n が 2 以上の場合は、複数の $R^1 \sim R^9$ は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

[0042] 一般式 (1) で表される化合物は、一般式 (1 a) または一般式 (1 b)

で表される化合物であることが好ましい。

[化12]



一般式(1a)および一般式(1b)中、 Ar^2 および Ar^3 は、それぞれ独立に、芳香族基を表し、 $R^{11} \sim R^{15}$ 、および、 $R^{21} \sim R^{30}$ は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、 R^{14} と R^{15} 、 R^{24} と R^{25} 、および、 R^{29} と R^{30} は、互いに結合して環を形成していてもよく、 $R^6 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、1価の有機基を表す。

[0043] 一般式(1a)の Ar^2 および一般式(1a)の Ar^3 は、一般式(1)の Ar^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式(1a)および一般式(1b)の $R^6 \sim R^9$ は、一般式(1)の $R^6 \sim R^9$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

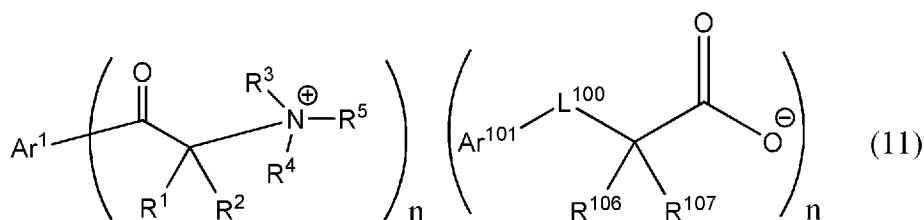
一般式(1a)の $R^{11} \sim R^{12}$ 、一般式(1b)の R^{21} 、 R^{22} 、 R^{26} および R^{27} は、一般式(1)の R^1 および R^2 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式(1a)の $R^{13} \sim R^{15}$ 、一般式(1b)の $R^{23} \sim R^{25}$ 、 $R^{28} \sim R^{30}$ は、一般式(1)の $R^3 \sim R^5$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0044] <<<一般式(11)で表される化合物>>>

次に、一般式(11)で表される化合物について説明する。

[化13]



一般式(11)中、 Ar^1 および Ar^{101} は、それぞれ独立に芳香族基を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、 R^4 と R^5 は互いに結合して環を形成していてもよく、 R^{106} および R^{107} は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、 L^{100} は、O、S、 NR^{400} のいずれかを表し、 R^{400} は、水素原子または1価の有機基を表し、 n は、1以上の整数を表す。

[0045] 一般式(11)の Ar^1 は芳香族基を表す。一般式(11)の Ar^1 は、一般式(A)の Ar^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式(11)の R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表す。一般式(11)の R^1 および R^2 は、一般式(A)の R^1 および R^2 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式(11)の $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、水素原子または1価の有機基を表し、 R^4 と R^5 は互いに結合して環を形成していてもよい。一般式(11)の $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、一般式(A)の $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0046] 一般式(11)の Ar^{101} は、芳香族基を表す。芳香族基としては、一般式(A)の Ar^1 で説明したものが具体例として挙げられる。中でも、保存安定性と高感度化の観点から、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェノチアジン環、またはカルバゾール環が好ましく、ベンゼン環またはナフタレン環がさらに好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。芳香族基は、上述した置換基を有していてもよい。また、エチレン性不飽和結合を有する基を置換基として有していてもよい。エチレン性不飽和結合を有する基としては、例えば、ビニル基、アリル基、メタリル基などが挙げられる。

[0047] 一般式(11)の R^{106} および R^{107} は、それぞれ独立に、水素原子または1価

の有機基を表し、水素原子が好ましい。1価の有機基としては、上述した一般式(A)の R^1 、 R^2 で説明した1価の有機基が挙げられ、好ましい範囲も同様である。

[0048] 一般式(11)の L^{100} は、O、S、 NR^{400} のいずれかを表し、 NR^{400} が好ましい。

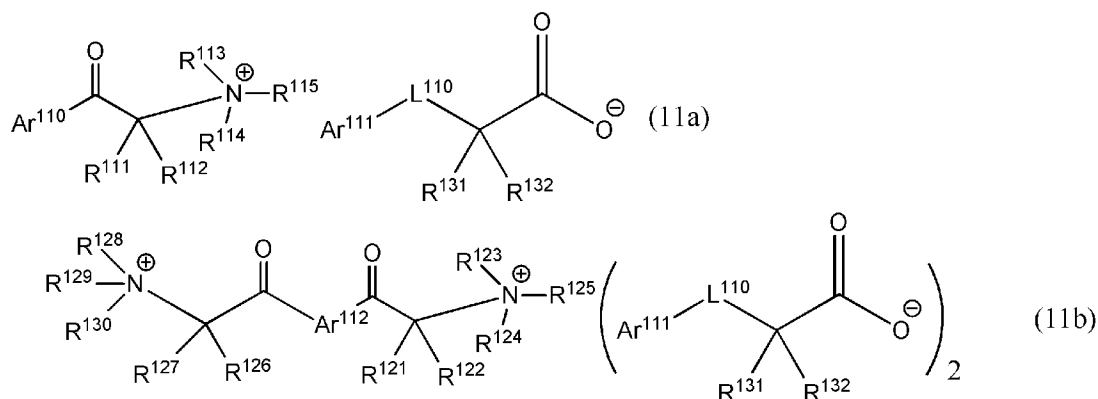
R^{400} は、水素原子または1価の有機基を表す。 R^{400} が表す1価の有機基としては、特に限定はないが、アルキル基、シクロアルキル基、または芳香族基であることが好ましい。アルキル基、シクロアルキル基、芳香族基の好ましい範囲については、上述した一般式(A)の R^1 、 R^2 で説明した範囲と同様である。アルキル基、シクロアルキル基、または芳香族基はさらに置換基を有していてもよい。置換基としては、上述した置換基が挙げられる。また、重合性基を置換基として有していてもよい。重合性基としては、例えば、上述した式(111)で表される基などが挙げられる。

[0049] 一般式(11)において、 n は、1以上の整数を表し、1または2が好ましい。なお、 n が2以上の場合、複数の $R^1 \sim R^5$ 、 R^{106} 、 R^{107} 、 L^{100} および Ar^{101} は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

[0050] 一般式(11)は、 R^4 と R^5 が互いに結合して環を形成しているか、あるいは、 R^3 が、炭素数5~30(より好ましくは炭素数6~18)の直鎖アルキル基であり、 R^4 および R^5 が、それぞれ独立に炭素数1~3(より好ましくは炭素数1又は2)のアルキル基であることが好ましい。この態様によれば、沸点の高いアミン種を発生しやすくできる。

[0051] 一般式(11)で表される化合物は、一般式(11a)または一般式(11b)で表される化合物であることが好ましい。

[化14]



一般式(11a)および一般式(11b)中、 $Ar^{110} \sim Ar^{112}$ は、それぞれ独立に芳香族基を表し、 $R^{111} \sim R^{115}$ 、 $R^{121} \sim R^{130}$ は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、 R^{114} と R^{115} 、 R^{124} と R^{125} および R^{129} と R^{130} は、互いに結合して環を形成していてもよく、 R^{131} および R^{132} は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、 L^{110} は、O、S、 NR^{400} のいずれかを表し、 R^{400} は、水素原子または1価の有機基を表す。

[0052] 一般式(11a)および一般式(11b)の、 Ar^{110} および Ar^{112} は、一般式(11)の Ar^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式(11a)および一般式(11b)の、 R^{111} 、 R^{112} 、 R^{121} 、 R^{122} 、 R^{126} および R^{127} は、一般式(11)の R^1 および R^2 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式(11a)および一般式(11b)の、 $R^{113} \sim R^{115}$ 、 $R^{123} \sim R^{125}$ 、 $R^{128} \sim R^{130}$ は、一般式(11)の $R^3 \sim R^5$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式(11a)および一般式(11b)の、 Ar^{111} は、一般式(11)の Ar^{101} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

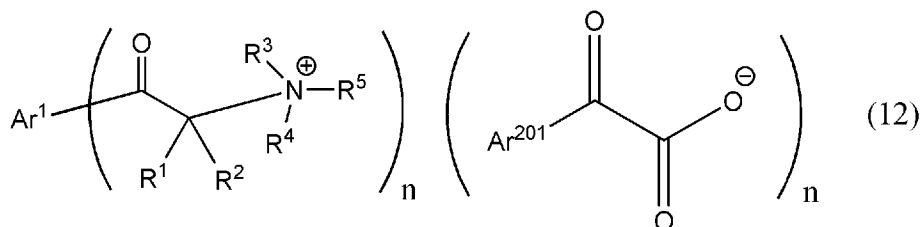
一般式(11a)および一般式(11b)の、 R^{131} および R^{132} は、一般式(11)の R^{106} および R^{107} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式(11a)および一般式(11b)の、 L^{110} は、一般式(11)の L^{100} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0053] <<<一般式（１２）で表される化合物>>>

次に、一般式（１２）で表される化合物について説明する。

[化15]



一般式（１２）中、 Ar^1 および Ar^{201} は、それぞれ独立に芳香族基を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表し、 R^4 と R^5 は互いに結合して環を形成していてもよく、 n は、１以上の整数を表す。

[0054] 一般式（１２）の Ar^1 は芳香族基を表す。一般式（１２）の Ar^1 は、一般式（Ａ）の Ar^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式（１２）の R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表す。一般式（１２）の R^1 および R^2 は、一般式（Ａ）の R^1 および R^2 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式（１２）の $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、水素原子または１価の有機基を表し、 R^4 と R^5 は互いに結合して環を形成していてもよい。一般式（１２）の $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、一般式（Ａ）の $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式（１２）の Ar^{201} は、芳香族基を表す。芳香族基としては、一般式（Ａ）の Ar^1 で説明したものが具体例として挙げられる。中でも、保存安定性と高感度化の観点から、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェノチアジン環、またはカルバゾール環が好ましく、ベンゼン環またはナフタレン環がさらに好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。芳香族基は、上述した置換基を有していてもよい。また、エチレン性不飽和結合を有する基を置換基として有していてもよい。エチレン性不飽和結合を有する基としては、例えば、ビニル基、アリル基、メタリル基などが挙げられる。

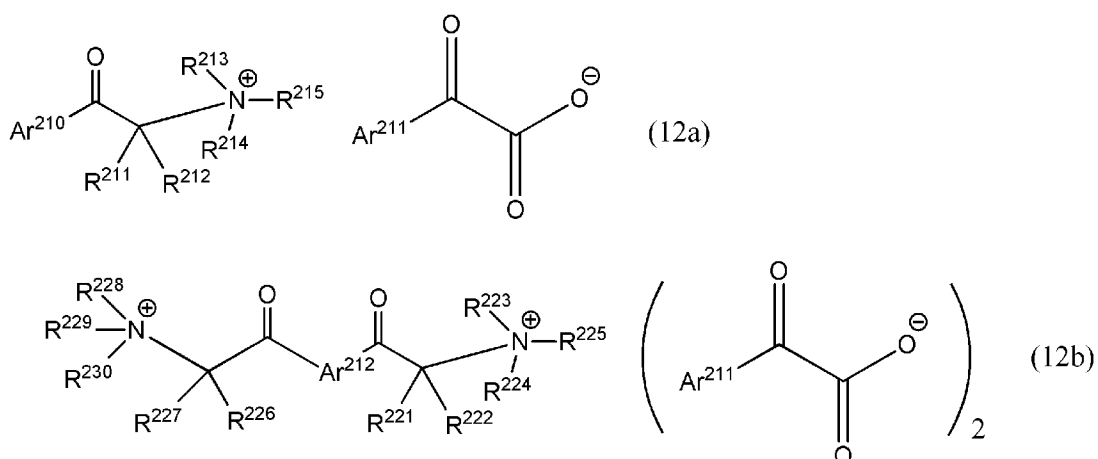
一般式（１２）において、 n は、１以上の整数を表し、１または２が好ましい。なお、 n が２以上の場合は、複数の $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ および Ar^{201} は、それぞれ

同一であってもよく、異なってもよい。

一般式(12)は、 R^4 と R^5 が互いに結合して環を形成しているか、あるいは、 R^3 が、炭素数5～30（より好ましくは炭素数6～18）の直鎖アルキル基であり、 R^4 および R^5 が、それぞれ独立に炭素数1～3（より好ましくは炭素数1又は2）のアルキル基であることが好ましい。この態様によれば、沸点の高いアミン種を発生しやすくできる。

[0055] 一般式(12)で表される化合物は、一般式(12a)または一般式(12b)で表される化合物であることが好ましい。

[化16]



一般式(12a)および一般式(12b)中、 Ar^{210} 、 Ar^{211} および Ar^{212} は、それぞれ独立に芳香族基を表し、 $R^{211} \sim R^{215}$ および $R^{221} \sim R^{230}$ は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、 R^{214} と R^{215} 、 R^{224} と R^{225} 、および、 R^{229} と R^{230} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

[0056] 一般式(12a)および一般式(12b)の、 Ar^{210} および Ar^{212} は、一般式(12)の Ar^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式(12a)および一般式(12b)の、 R^{211} 、 R^{212} 、 R^{221} 、 R^{222} 、 R^{226} および R^{227} は、一般式(12)の R^1 および R^2 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式(12a)および一般式(12b)の、 $R^{213} \sim R^{215}$ 、 $R^{223} \sim R^{225}$ 、 $R^{228} \sim R^{230}$ は、一般式(12)の $R^3 \sim R^5$ と同義であり、好ましい範囲も同様で

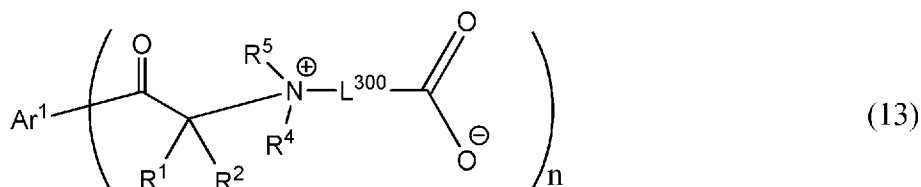
ある。

一般式(12a)および一般式(12b)の、 Ar^{211} は、一般式(11)の Ar^{201} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0057] <<<一般式(13)で表される化合物>>>

次に、一般式(13)で表される化合物について説明する。

[化17]



一般式(13)中、 Ar^1 は、芳香族基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、 R^4 と R^5 は互いに結合して環を形成していてもよく、 L^{300} は2価の有機基を表し、 n は、1以上の整数を表す。

[0058] 一般式(13)の Ar^1 は芳香族基を表す。一般式(13)の Ar^1 は、一般式(A)の Ar^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式(13)の R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表す。一般式(13)の R^1 および R^2 は、一般式(A)の R^1 および R^2 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式(13)の R^4 および R^5 は、水素原子または1価の有機基を表し、 R^4 と R^5 は互いに結合して環を形成していてもよい。一般式(13)の R^4 および R^5 は、一般式(A)の R^4 および R^5 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式(13)の L^{300} は、2価の有機基を表す。2価の有機基としては、アルキレン基、アリーレン基などが挙げられ、アルキレン基が好ましい。

アルキレン基の炭素数は、1～30が好ましく、1～20がより好ましく、1～10が更に好ましく、1～3が特に好ましく、1が最も好ましい。アルキレン基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよいが、直鎖が好ましい。

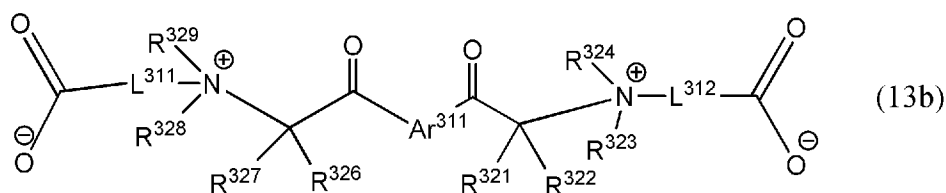
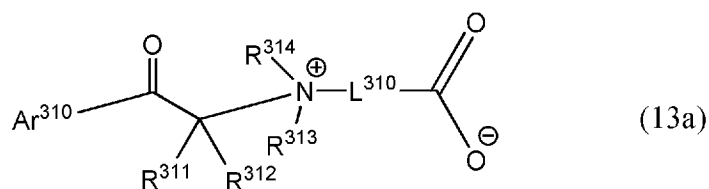
アリーレン基の炭素数は、6～30が好ましく、6～20がより好ましく、6～15が更に好ましい。

一般式(13)において、 n は、1以上の整数を表し、1または2が好ましい。なお、 n が2以上の場合は、複数の $R^1 \sim R^5$ および L^{300} は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

一般式(13)は、 R^4 と R^5 が互いに結合して環を形成しているか、あるいは、 R^4 および R^5 がそれぞれ独立に炭素数1～3(より好ましくは炭素数1又は2)のアルキル基であり、かつ、 L^{300} が炭素数1～30(より好ましくは炭素数1～20、更に好ましくは炭素数1～10、特に好ましくは炭素数1～3、最も好ましくは炭素数1)の直鎖アルキレン基であることが好ましい。この態様によれば、沸点の高いアミン種を発生しやすくできる。

[0059] 一般式(13)で表される化合物は、一般式(13a)または一般式(13b)で表される化合物であることが好ましい。

[化18]



一般式(13a)および一般式(13b)中、 Ar^{310} および Ar^{311} は、それぞれ独立に芳香族基を表し、 $R^{311} \sim R^{314}$ 、 $R^{321} \sim R^{324}$ 、 $R^{326} \sim R^{329}$ は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、 R^{313} と R^{314} 、 R^{323} と R^{324} 、および、 R^{328} と R^{329} は、互いに結合して環を形成していてもよく、 L^{310} 、 L^{311} および L^{312} は、それぞれ独立に2価の有機基を表す。

[0060] 一般式(13a)および一般式(13b)の、 Ar^{310} および Ar^{312} は、一般

式 (13) の $A r^1$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式 (13 a) および一般式 (13 b) の、 R^{311} 、 R^{312} 、 R^{321} 、 R^{322} 、 R^{326} および R^{327} は、一般式 (13) の R^1 および R^2 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

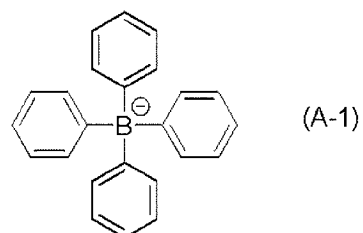
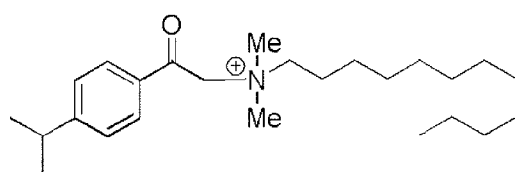
一般式 (13 a) および一般式 (13 b) の、 R^{313} 、 R^{314} 、 R^{323} 、 R^{324} 、 R^{328} および R^{329} は、一般式 (13) の R^4 および R^5 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式 (13 a) および一般式 (13 b) の、 L^{310} 、 L^{311} および L^{312} は、一般式 (13) の L^{300} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

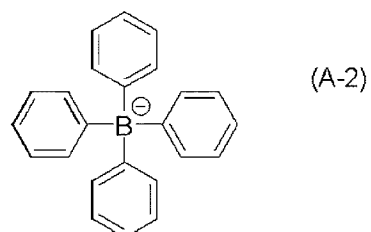
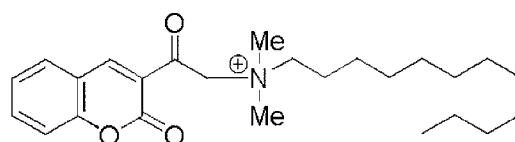
[0061] 以下に、化合物 (A) の具体例を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。これらは、それぞれ単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。なお、以下の式中における Me は、メチル基を表す。

[0062]

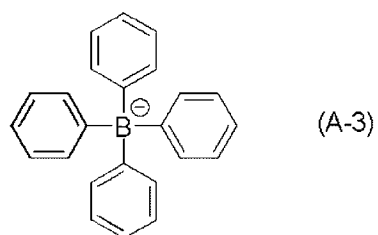
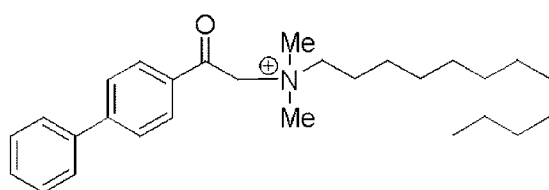
[化19]



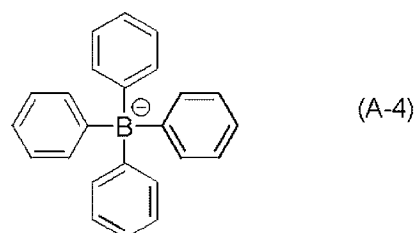
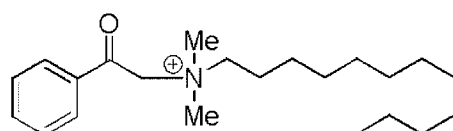
(A-1)



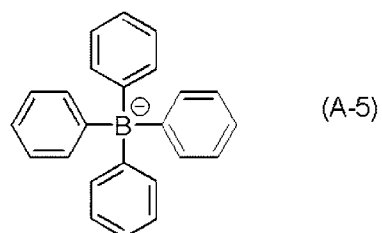
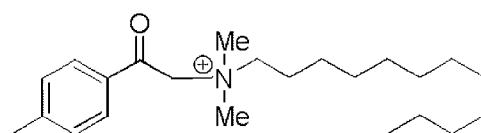
(A-2)



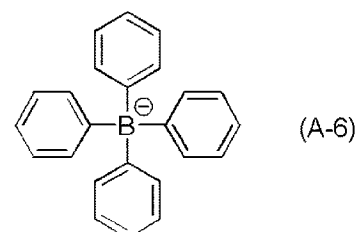
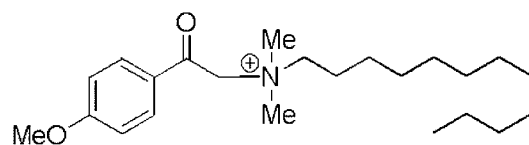
(A-3)



(A-4)

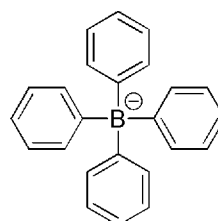
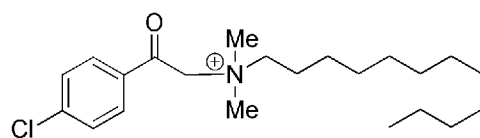


(A-5)

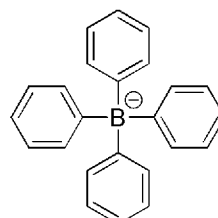
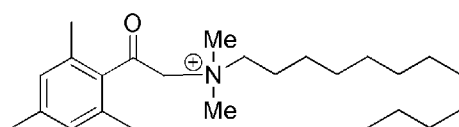


(A-6)

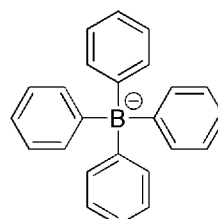
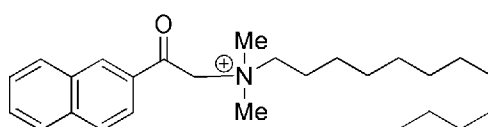
[0063] [化20]



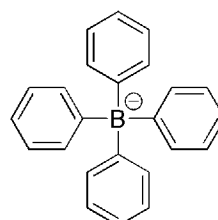
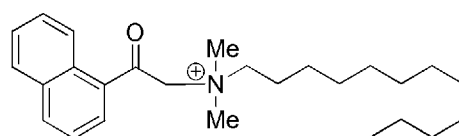
(A-7)



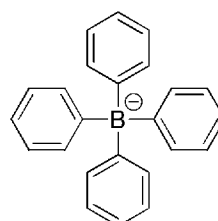
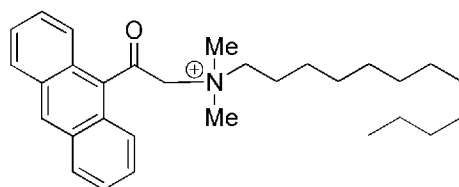
(A-8)



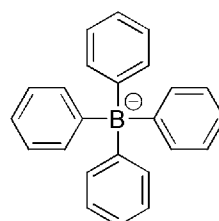
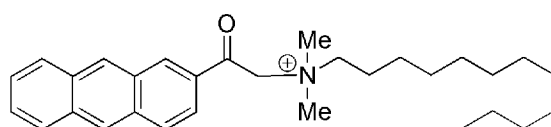
(A-9)



(A-10)

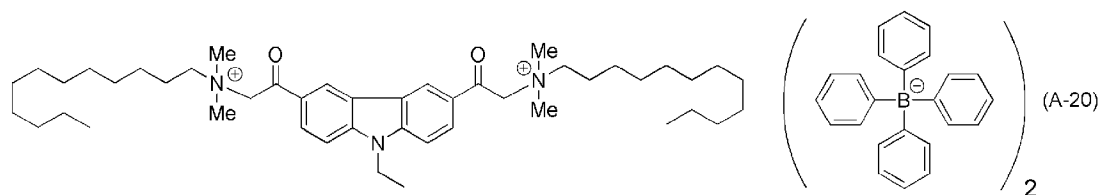
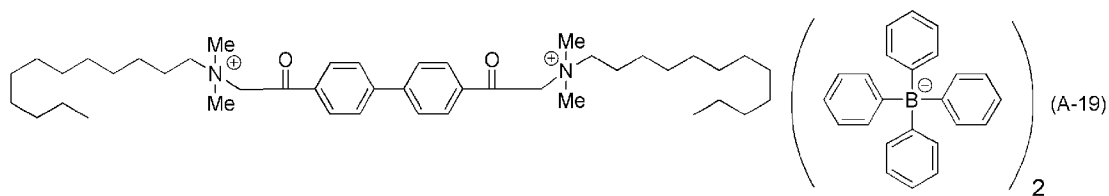
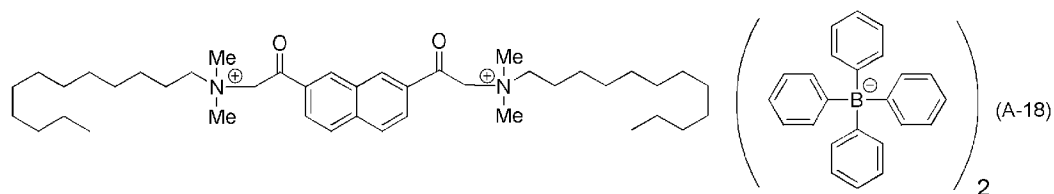
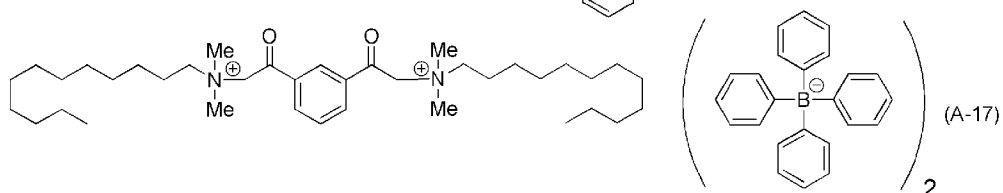
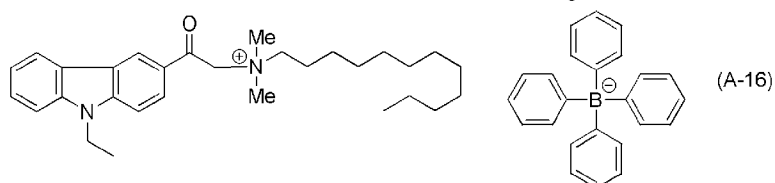
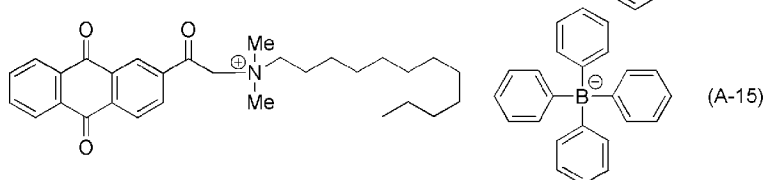
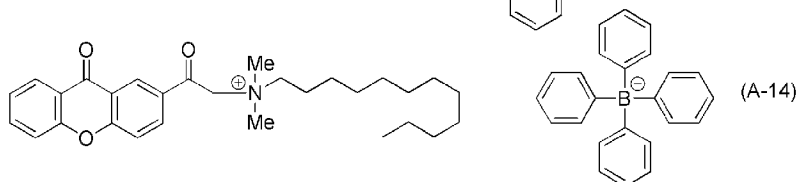
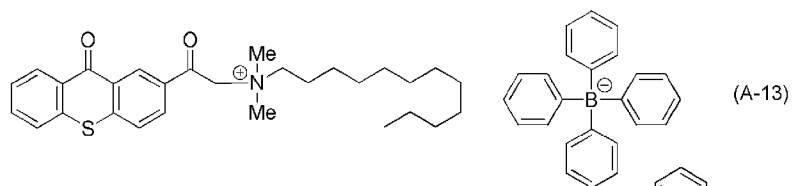


(A-11)

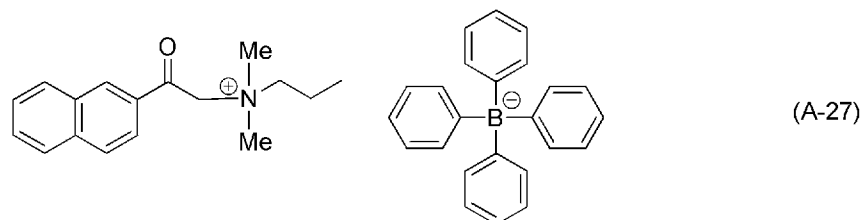
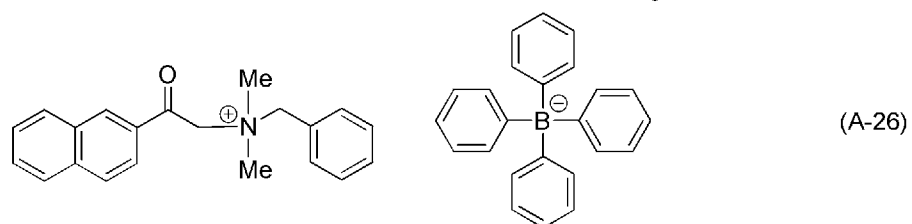
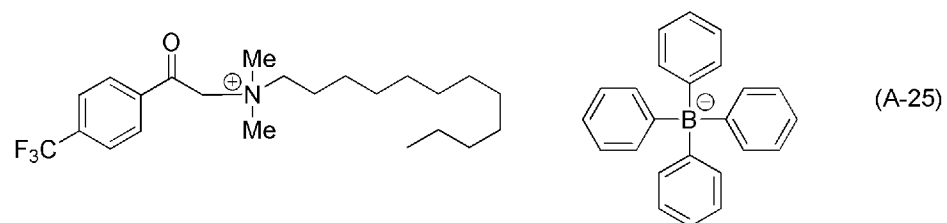
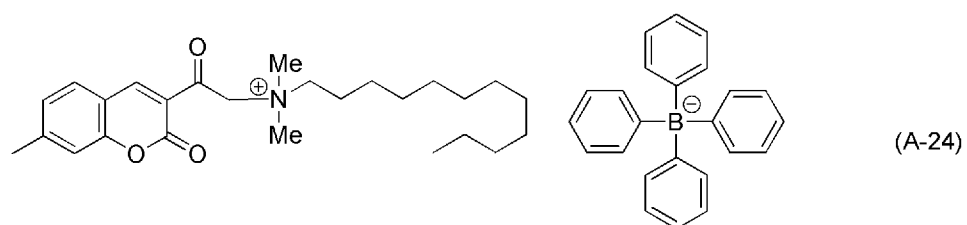
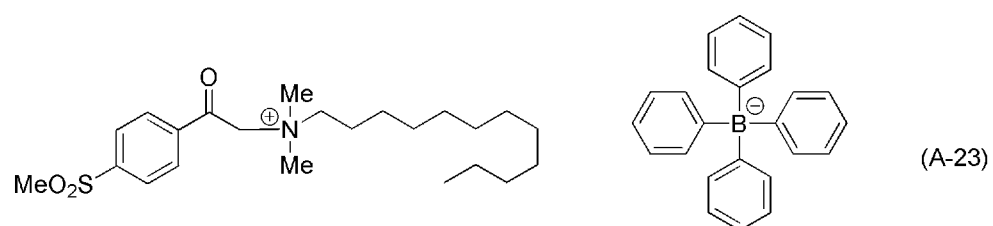
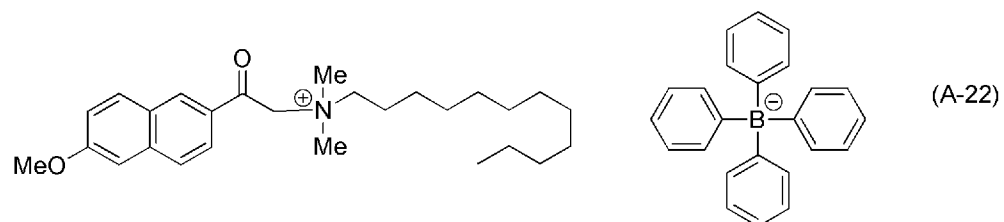
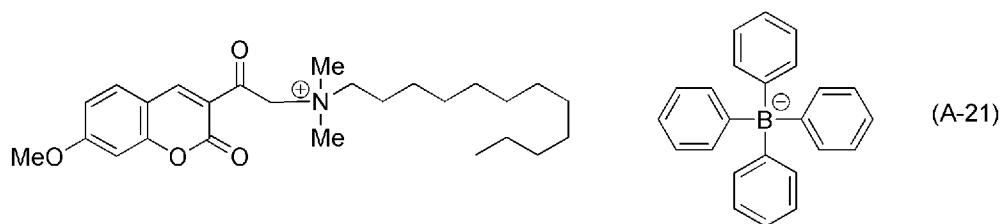


(A-12)

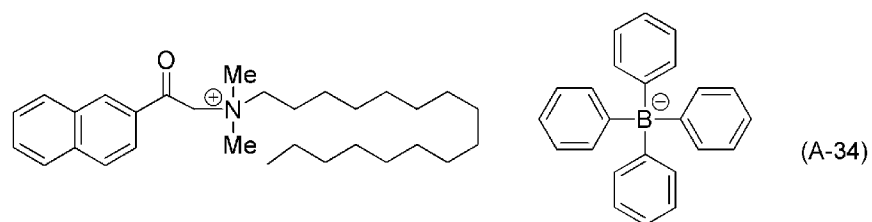
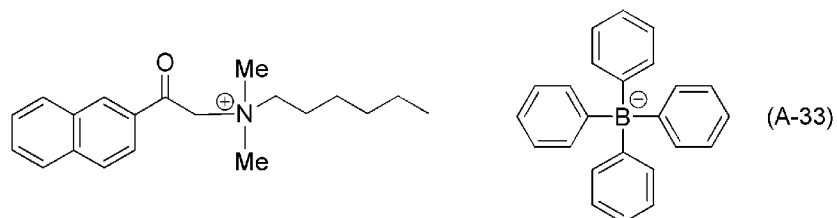
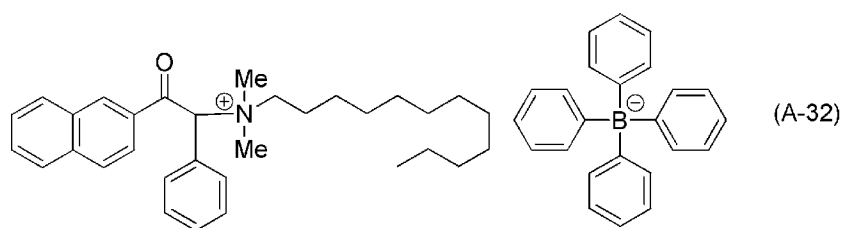
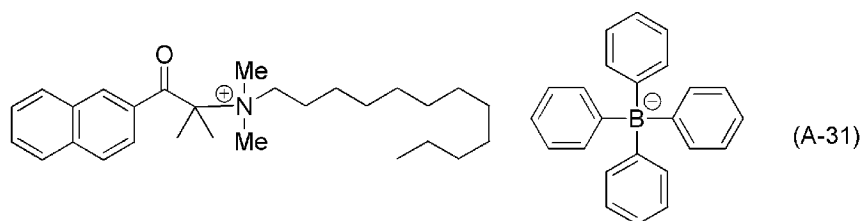
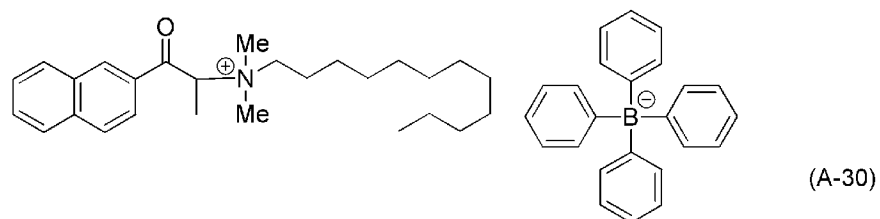
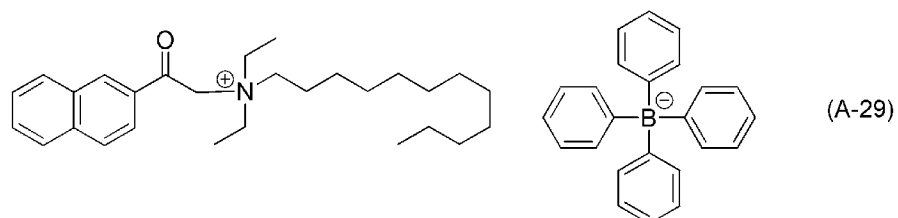
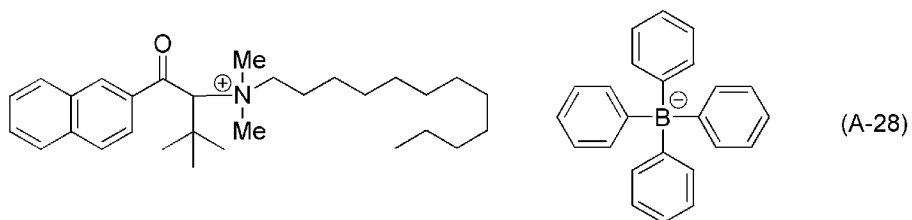
[0064] [化21]



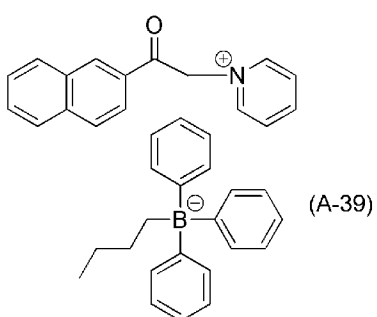
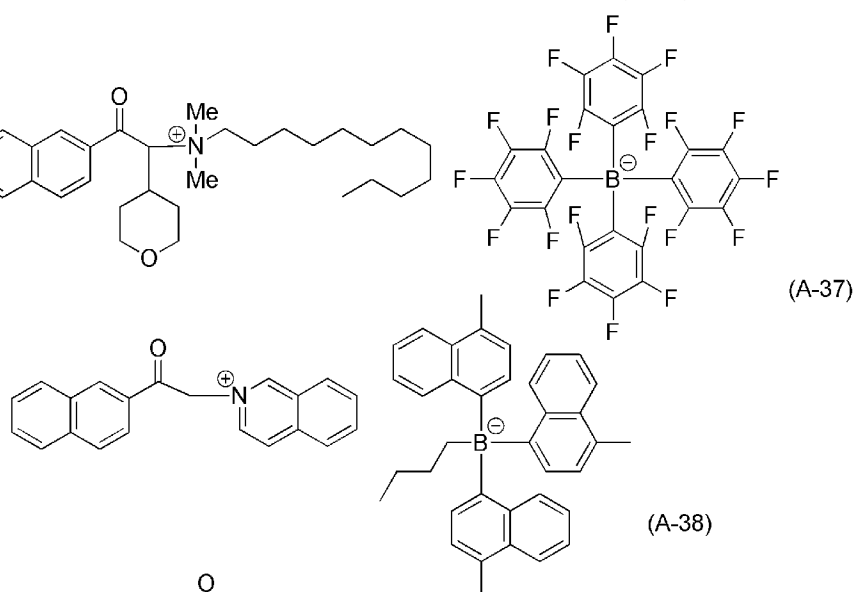
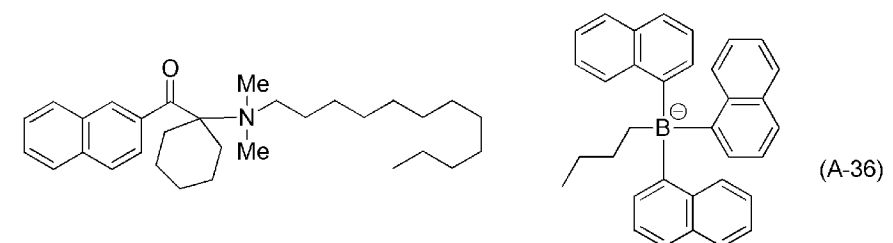
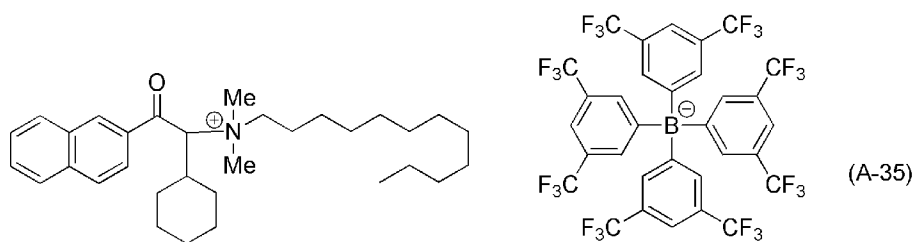
[0065] [化22]



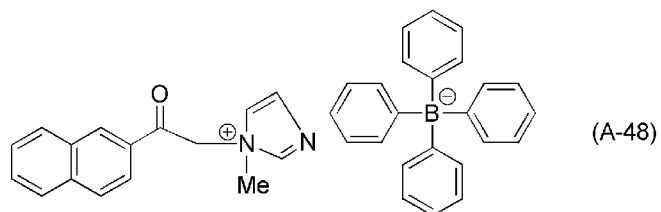
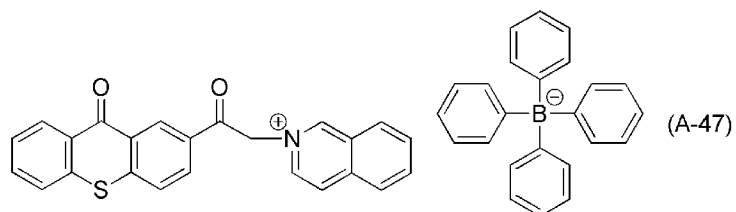
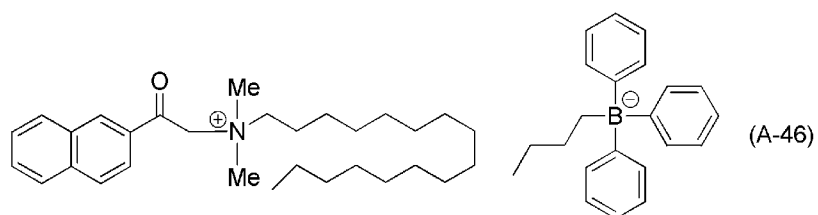
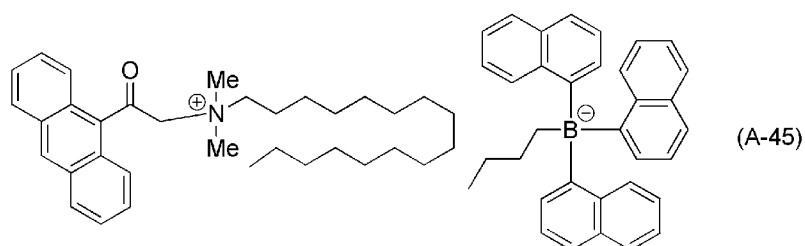
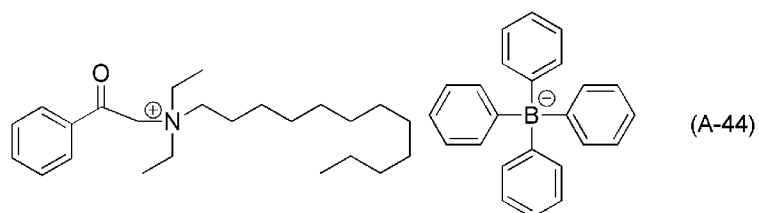
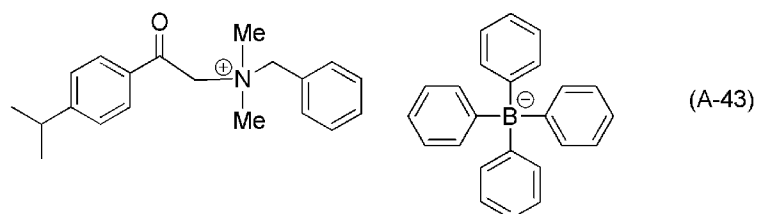
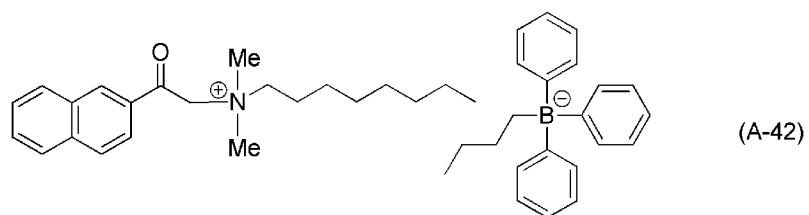
[0066] [化23]



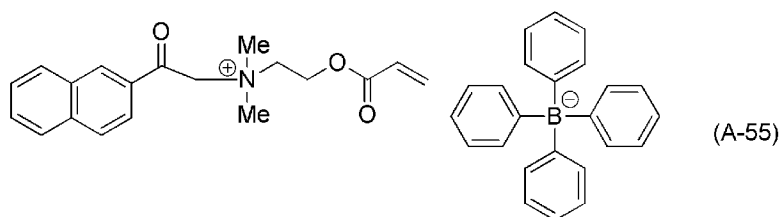
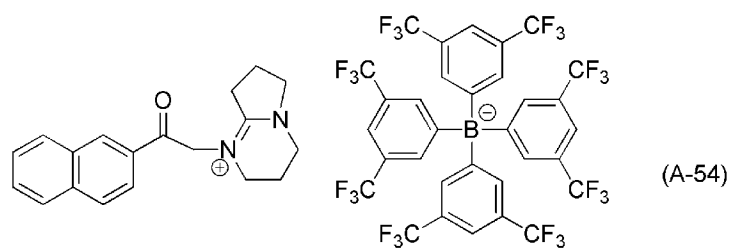
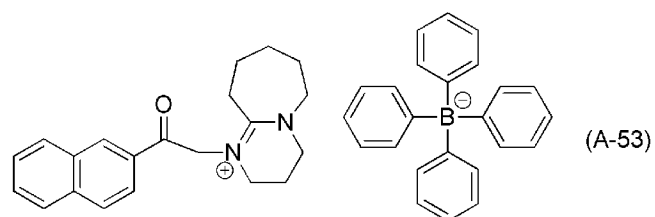
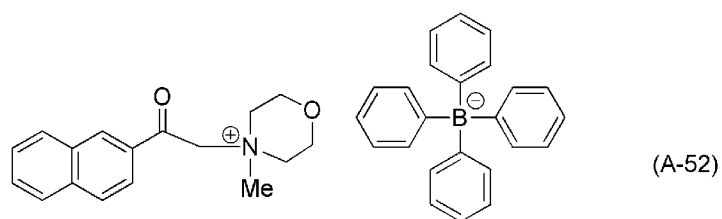
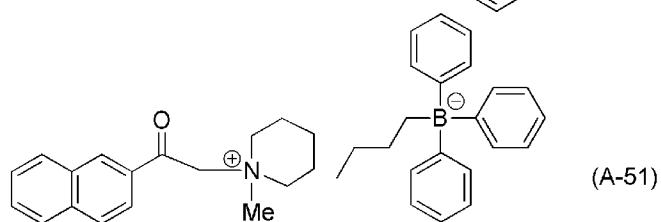
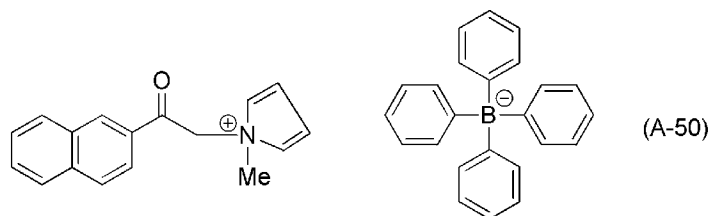
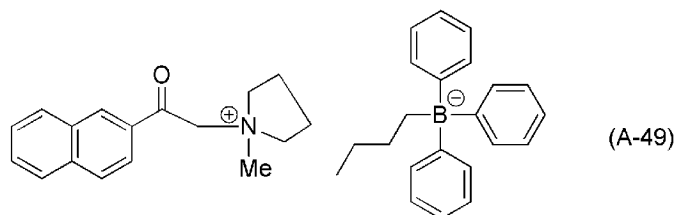
[0067] [化24]



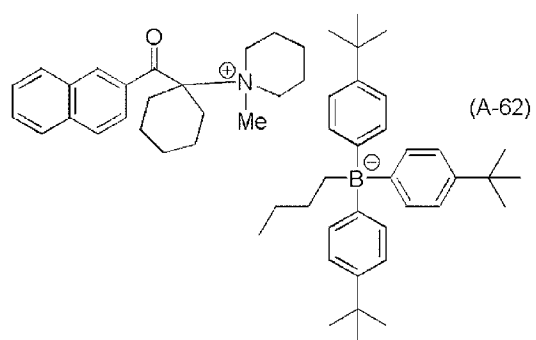
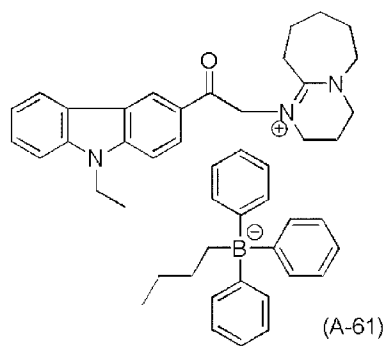
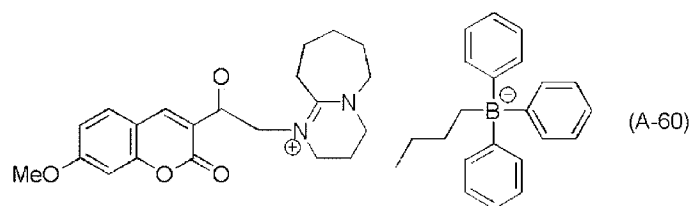
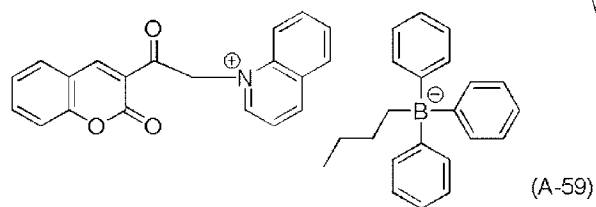
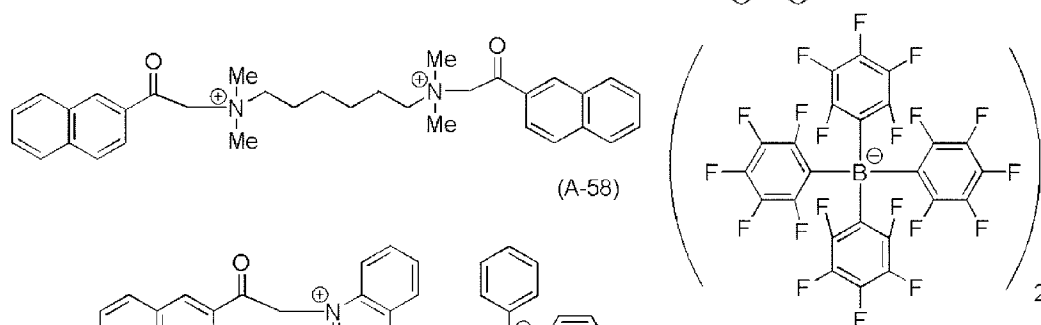
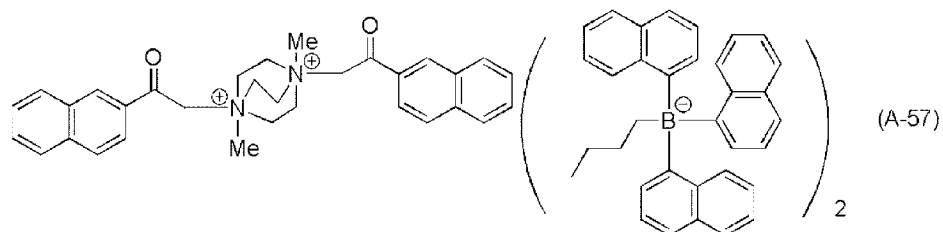
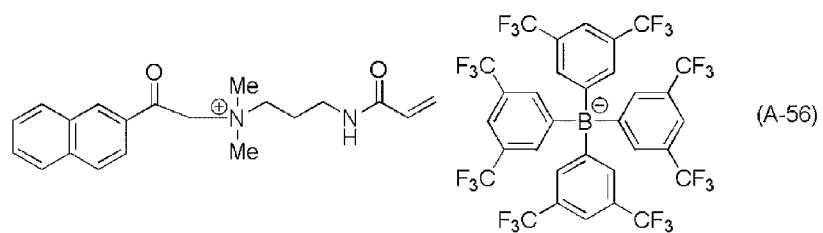
[0068] [化25]



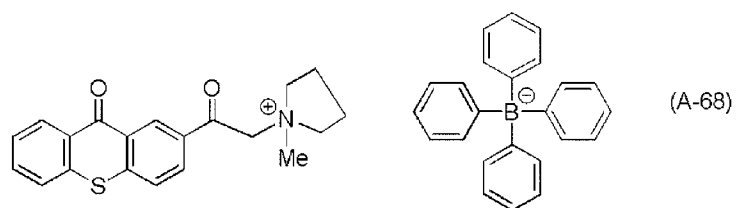
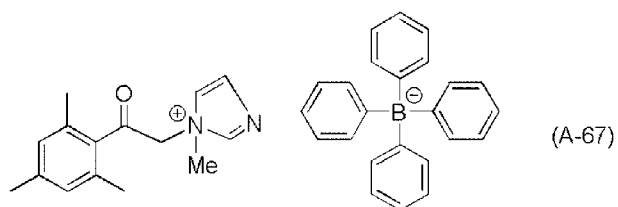
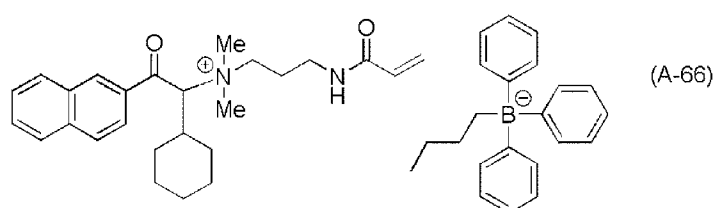
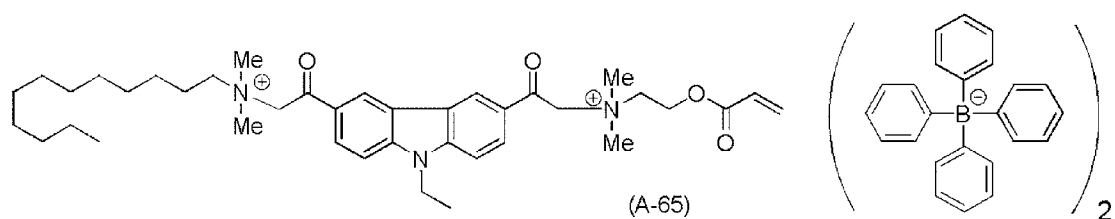
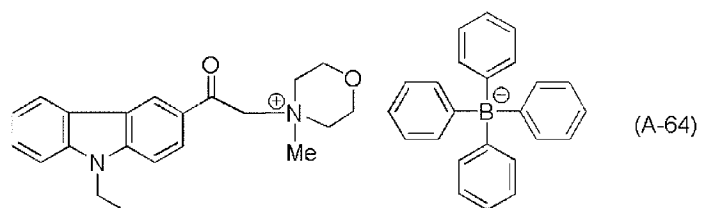
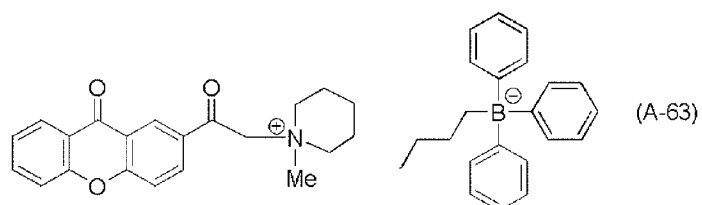
[0069] [化26]



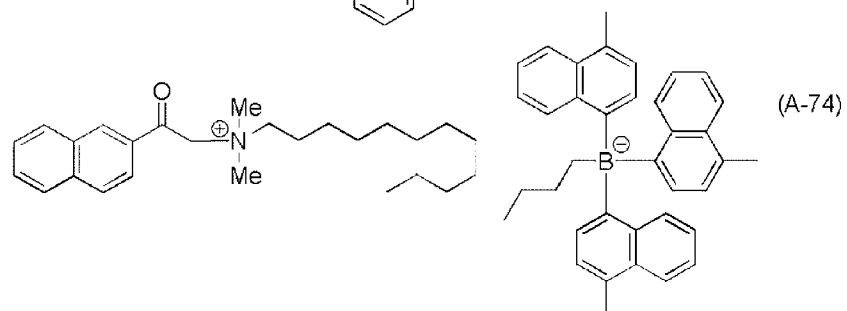
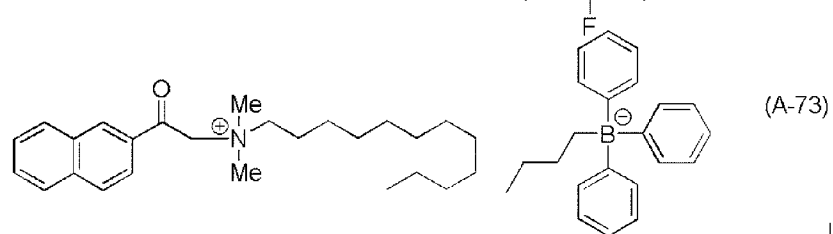
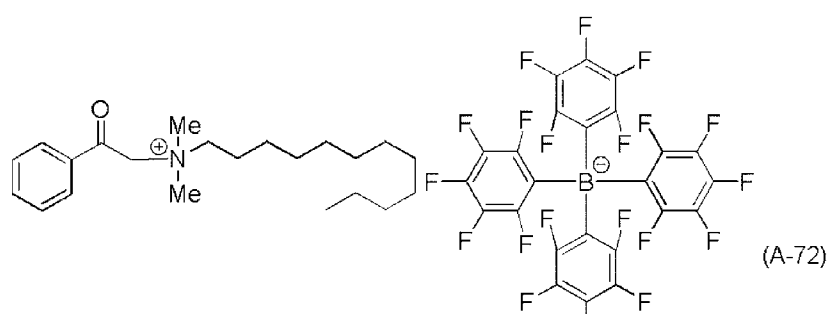
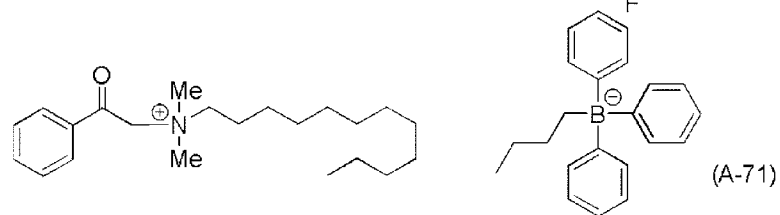
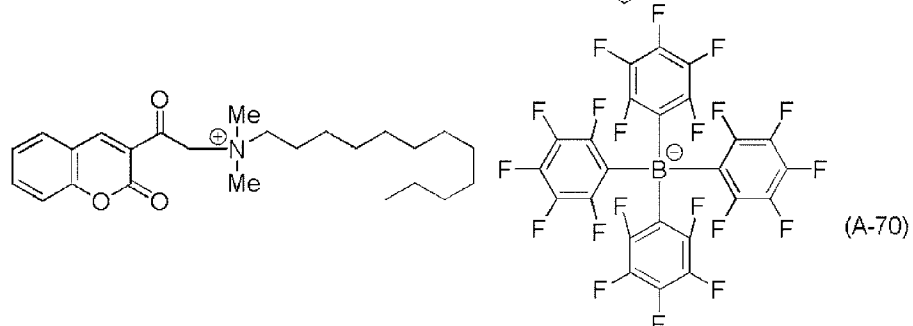
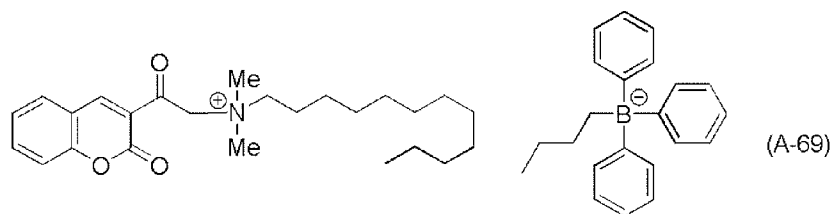
[0070] [化27]



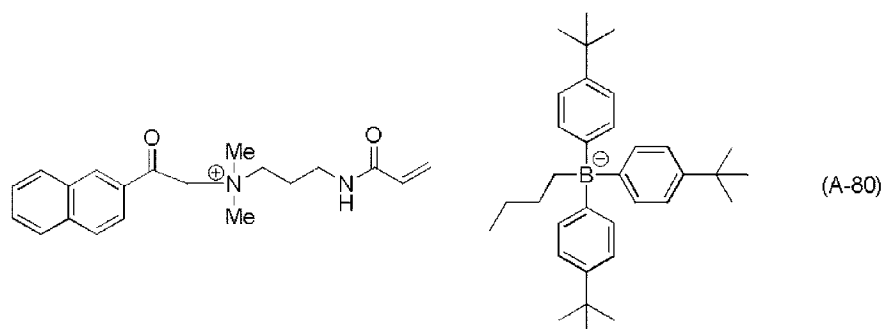
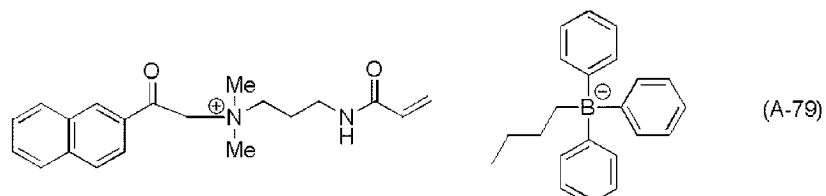
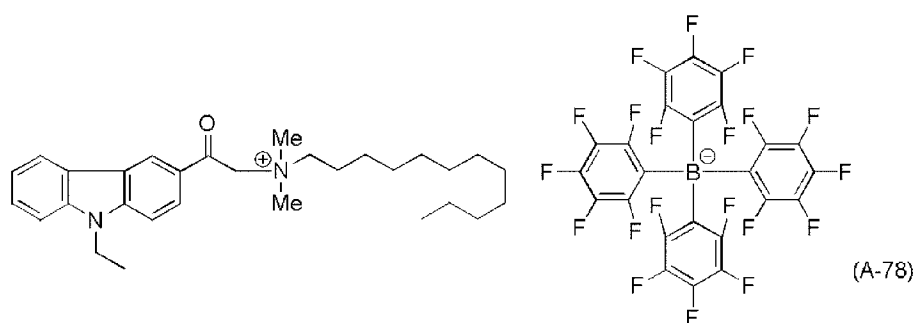
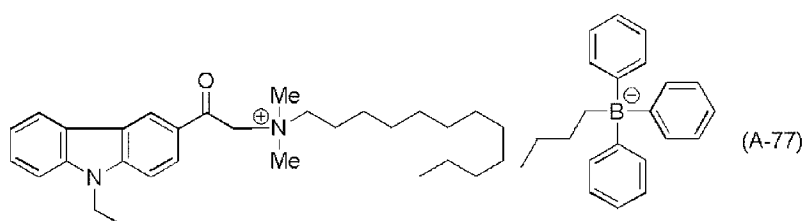
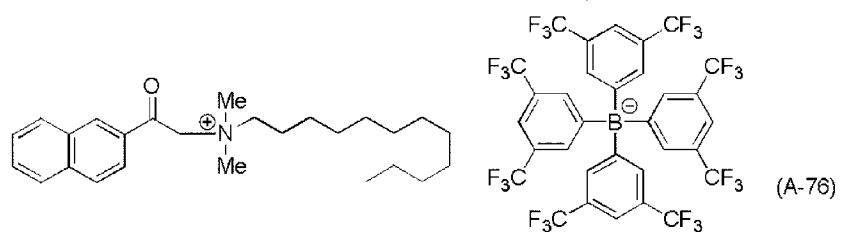
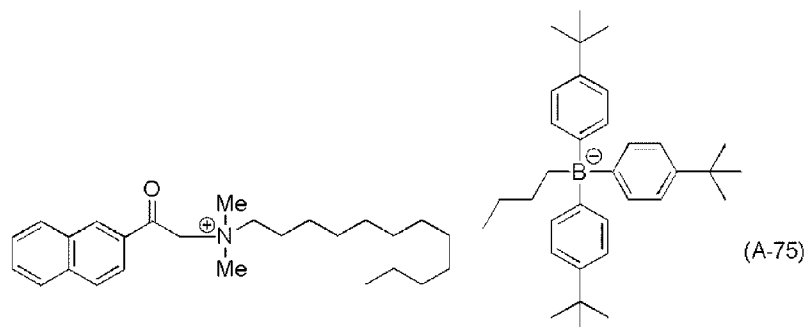
[0071] [化28]



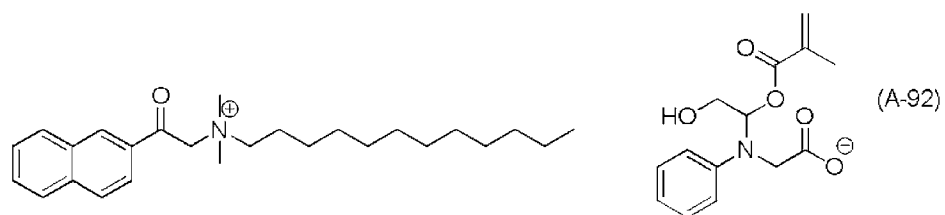
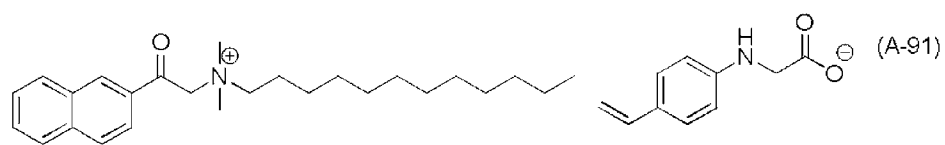
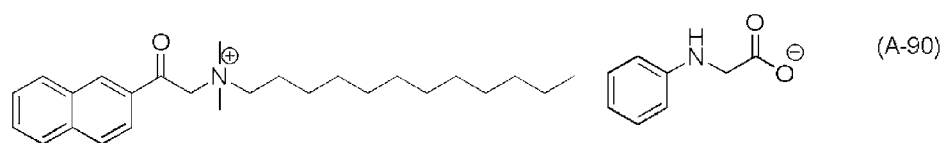
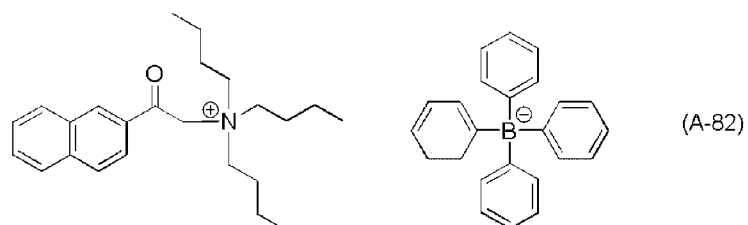
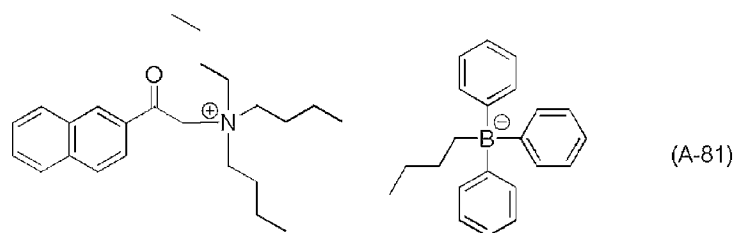
[0072] [化29]



[0073] [化30]

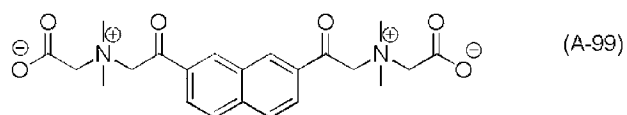
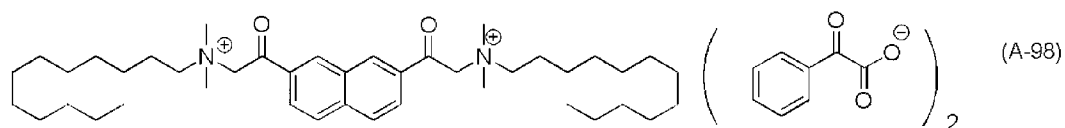
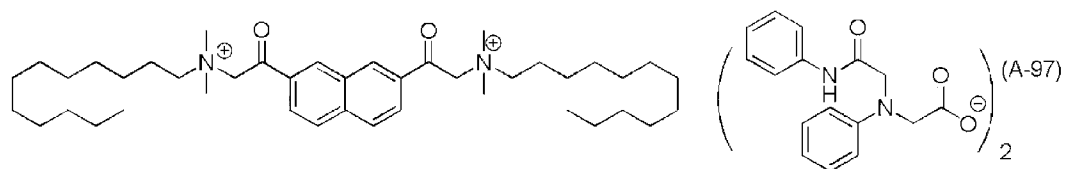
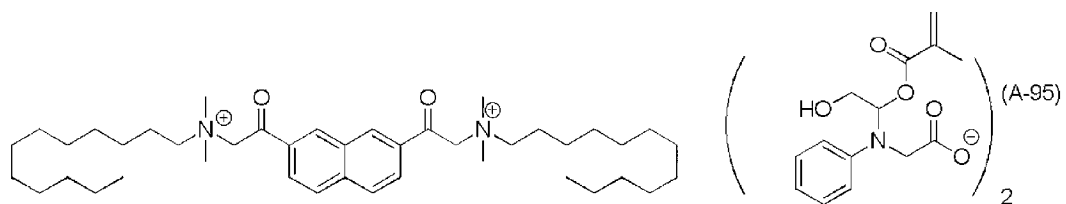
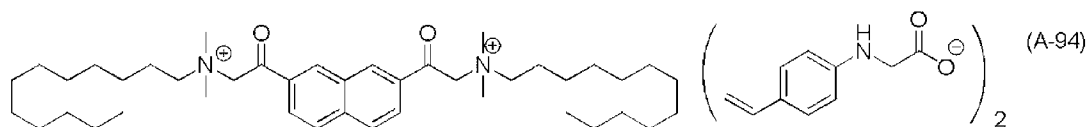
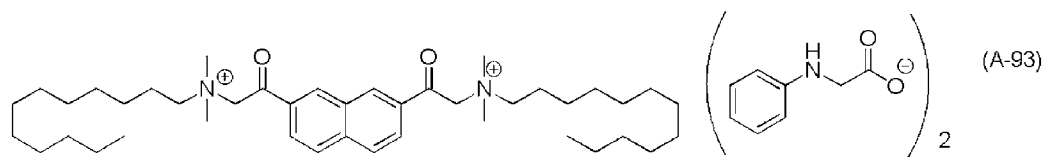


[0074] [化31]



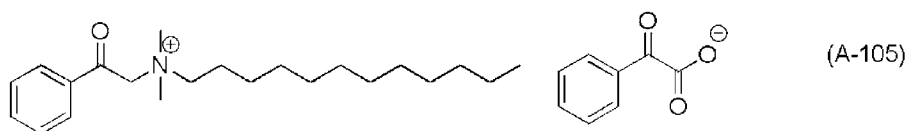
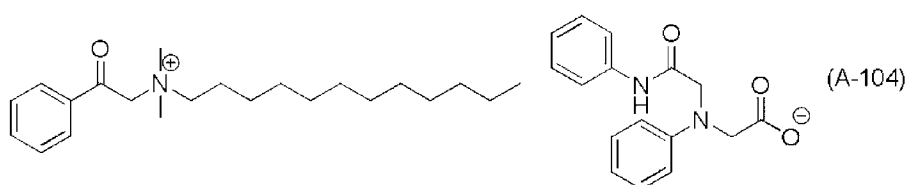
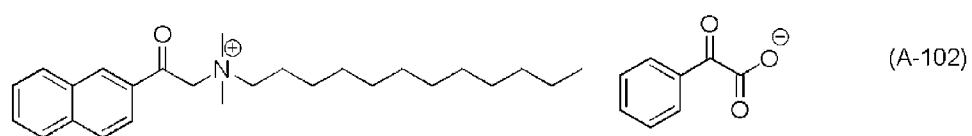
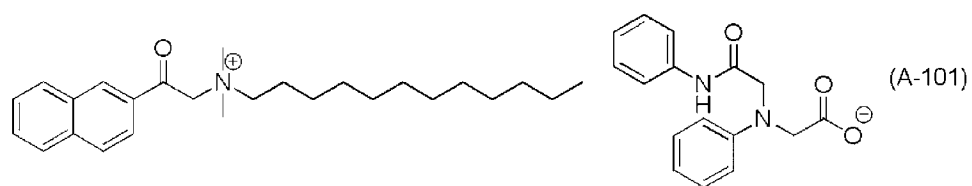
[0075]

[化32]



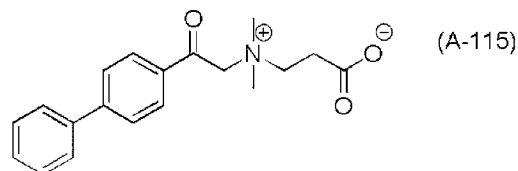
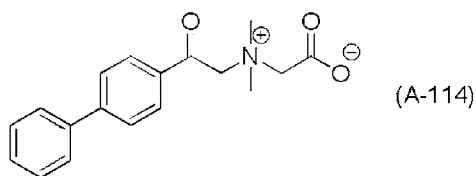
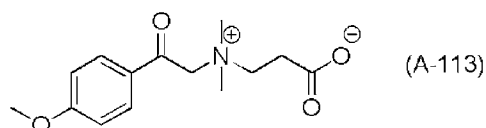
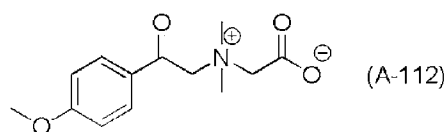
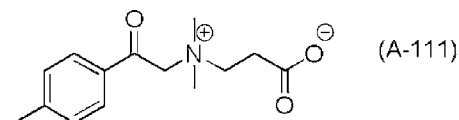
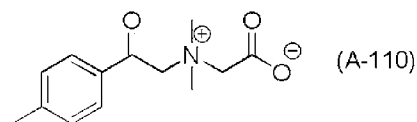
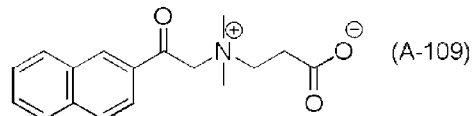
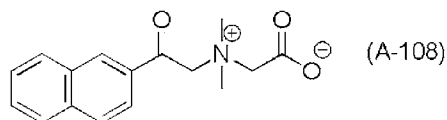
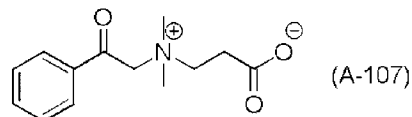
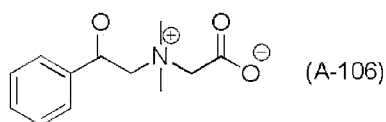
[0076]

[化33]



[0077]

[化34]



[0078] 化合物（A）の含有量は、本発明の感光性樹脂組成物の全固形分に対し、0.1～50質量%が好ましく、0.1～30質量%がより好ましく、0.1～20質量%が更に好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物は、複素環含有ポリマー前駆体100質量部に対し、化合物（A）を0.1～20質量部含有することが好ましく、1～10質量部含有することが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物は、ラジカル重合性化合物100質量部に対し、化合物（A）を0.1～70質量部含有することが好ましく、1～50質量部含有することが好ましい。

化合物（A）は、1種または2種以上を用いることができる。2種以上を用いる場合は、合計量が上記範囲であることが好ましい。

[0079] <<複素環含有ポリマー前駆体>>

本発明の感光性樹脂組成物は、複素環含有ポリマー前駆体を含有する。
本発明における複素環含有ポリマー前駆体とは、加熱により環化反応が生じて複素環含有ポリマーを形成可能なポリマー前駆体を意味する。

複素環含有ポリマー前駆体としては、複素環含有ポリマーを形成可能なポリマー前駆体であれば限定はないが、ポリイミド前駆体またはポリベンゾオキサゾール前駆体であることが好ましい。

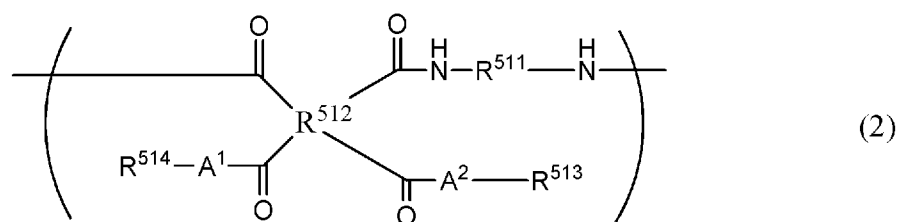
また、複素環含有ポリマー前駆体は、ラジカル重合性基を含有することが好ましい。この態様によれば、感度をより向上できる。

複素環含有ポリマー前駆体の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対し30～90質量%が好ましく、40～90質量%がより好ましく、50～90質量%が特に好ましい。

[0080] <<<ポリイミド前駆体>>>

ポリイミド前駆体としては、ポリイミド化可能な化合物であれば、特に限定はないが、ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体であることが好ましい。特に、下記一般式(2)で表される繰り返し単位を含む化合物であることが最も好ましい。

[0081] [化35]



一般式(2)中、 A^1 および A^2 は、それぞれ独立に酸素原子または $-NH-$ を表し、 R^{511} は、2価の有機基を表し、 R^{512} は、4価の有機基を表し、 R^{513} および R^{514} は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表す。

[0082] A^1 および A^2 は、それぞれ独立に酸素原子または $-NH-$ を表し、酸素原子が好ましい。

[0083] R^{511} は、2価の有機基を表す。2価の有機基としては、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

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

キシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) -3, 5-ジメチルフェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) -3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、p-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス (3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ) ジフェニルスルホン、2, 2-ビス [4- (4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロトリデンおよび4, 4', ' ' -ジアミノクアテルフェニルから選ばれる少なくとも1種のジアミンのアミノ基の除去後に残存するジアミン残基。

[0084] R⁵¹²は、4価の有機基を表す。4価の有機基としては、テトラカルボン酸二無水物から無水物基の除去後に残存するテトラカルボン酸残基などが挙げられる。

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

ピロメリト酸二無水物 (PMDA)、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルフィドテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、オキシニフタル酸の二無

水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルオキシドテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシニフタル酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、1, 3-ジフェニルヘキサフルオロプロパン-3, 3, 4, 4-テトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 8, 9, 10-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、および、これらのC1-C6アルキルならびにC1-C6アルコキシ誘導体から選ばれる少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物から無水物基の除去後に残存しているテトラカルボン酸残基。

[0085] R⁵¹³およびR⁵¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表す。

R⁵¹³およびR⁵¹⁴が表す1価の有機基としては、現像液の溶解度を向上させる置換基が好ましく用いられる。

[0086] 水性現像液への溶解度の観点からは、R⁵¹³およびR⁵¹⁴は、水素原子または1価の有機基が好ましい。1価の有機基としては、アリール炭素に結合している1, 2または3つの、好ましくは1つの酸性基を有する、アリール基およびアラルキル基などが挙げられる。具体的には、酸性基を有する炭素数6~20のアリール基、酸性基を有する炭素数7~25のアラルキル基が挙げられる。より具体的には、酸性基を有するフェニル基および酸性基を有するベンジル基が挙げられる。酸性基は、HO基が好ましい。

R⁵¹³およびR⁵¹⁴が、水素原子、2-ヒドロキシベンジル、3-ヒドロキシベンジルおよび4-ヒドロキシベンジルである場合、水性現像液に対する溶解性が良好で、ネガ型感光性樹脂組成物として特に好適に用いることができる。

[0087] 有機溶剤への溶解度の観点からは、R⁵¹³およびR⁵¹⁴は、1価の有機基であることが好ましい。1価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、芳香族基であることが特に好ましい。

アルキル基としては具体的には、炭素数1～30のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1-エチルペンチル基、及び2-エチルヘキシル基が挙げられる。

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

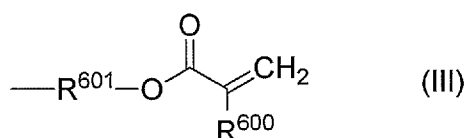
芳香族基としては、具体的には、置換または無置換のベンゼン環、ナフタレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、インデセン環、ペリレン環、ペンタセン環、アセタフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環、ナфтаセン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオレン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン

環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環又はフェナジン環である。ベンゼン環が最も好ましい。

[0088] 一般式(2)において、 R^{513} および R^{514} の少なくとも一方は、ラジカル重合性基を表すことが好ましい。これによれば、感度および解像性をより良好にできる。

[0089] 表すラジカル重合性基としては、エポキシ基、オキセタニル基、エチレン性不飽和結合を有する基、ブロックイソシアネート基、アルコキシメチル基、メチロール基、アミノ基などが挙げられる。なかでも、感度が良好であるという理由からエチレン性不飽和結合を有する基が好ましい。エチレン性不飽和結合を有する基としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、下記式(III)で表される基などが挙げられる。

[0090] [化36]



[0091] 式(III)において、 R^{600} は、水素またはメチル基を表し、メチル基がより好ましい。

式(III)において、 R^{601} は、炭素数2～12のアルキレン基、 $\text{—CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{—}$ または炭素数4～30のポリオキシアルキレン基を表す。

好適な R^{601} の例は、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、1,2-ブタンジイル基、1,3-ブタンジイル基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、ドデカメチレン基、 $\text{—CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{—}$ が挙げられ、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン

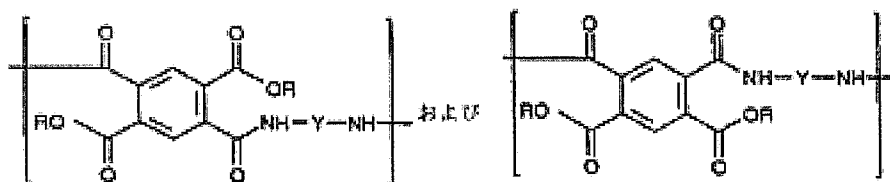
基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ がより好ましい。

特に好ましくは、 R^{600} がメチル基で、 R^{601} がエチレン基である。

[0092] ポリイミド前駆体において、一般式(2)中の R^{513} および R^{514} が、ラジカル重合性基である割合は、モル比で、ラジカル重合性基：非ラジカル重合性基が、好ましくは100：0～5：95であり、より好ましくは100：0～20：80であり、最も好ましくは100：0～50：50である。

[0093] ポリイミド前駆体は、すべてが1種の R^{511} または R^{512} に基づく上記一般式(2)の繰り返し構造単位に加え、これらの基の2つ以上の異なる種類に基づく繰り返し単位を含んでもよい。また、ポリイミド前駆体は、互いに構造異性体となる繰り返し単位を含んでいてもよい。一般式(2)の単位の構造異性体対の現れ方としては、例えば、ピロメリト酸から誘導された、 R^{512} がピロメリト酸残基で表される式(2)の単位の例について以下に示す(A^1 および $\text{A}^2 = -\text{O}-$)。

[0094] [化37]



[0095] 本発明のポリイミド前駆体は上記の一般式(2)の繰り返し単位のほかに、他の種類の繰り返し構造単位も含んでよい。

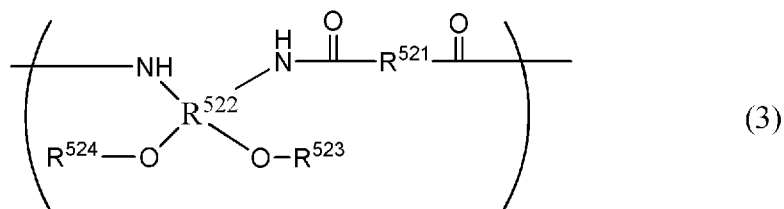
[0096] 本発明のポリイミド前駆体の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは1,000～100,000である、より好ましくは3,000～50,000であり、最も好ましくは5,000～30,000である。ポリイミド前駆体の重量平均分子量(Mw)は、例えばポリスチレンで校正したゲル濾過クロマトグラフィーにより測定できる。

[0097] <<<ポリベンゾオキサゾール前駆体>>>

ポリベンゾオキサゾール前駆体としては、ポリベンゾオキサゾール化可能な化合物であれば、特に限定はないが、ラジカル重合性基を有するポリベン

ゾオキサゾール前駆体であることが好ましい。特に、下記一般式（3）で表される化合物であることが最も好ましい。

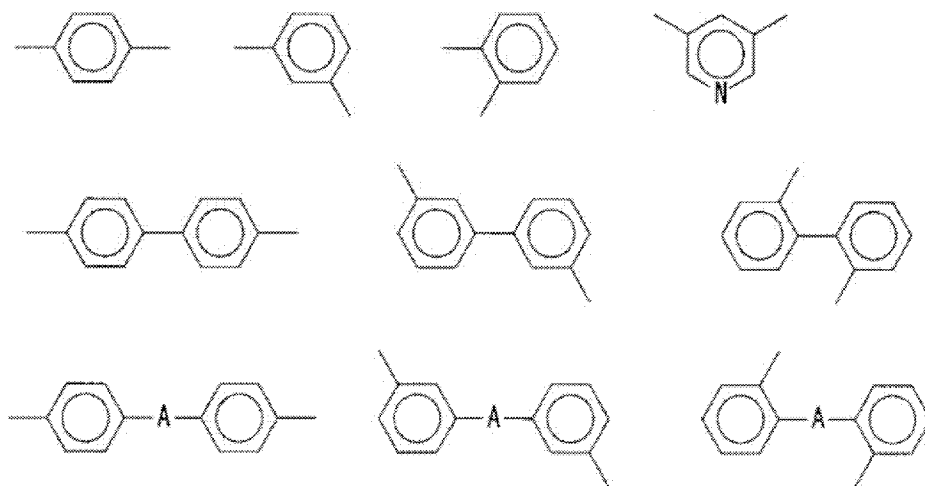
[0098] [化38]



一般式（3）中、 R^{521} は、2価の有機基を表し、 R^{522} は、4価の有機基を表し、 R^{523} および R^{524} は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表す。

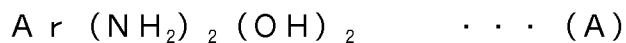
[0099] R^{521} は、2価の有機基を表す。2価の有機基としては、芳香族基、ヘテロ環基が好ましい。芳香族基およびヘテロ環基の例としては、下記が挙げられる。

[0100] [化39]



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

[0101] R^{522} は、4価の有機基を表す。4価の有機基としては、下記一般式（A）で表されるビスアミノフェノールの残基であることが好ましい。



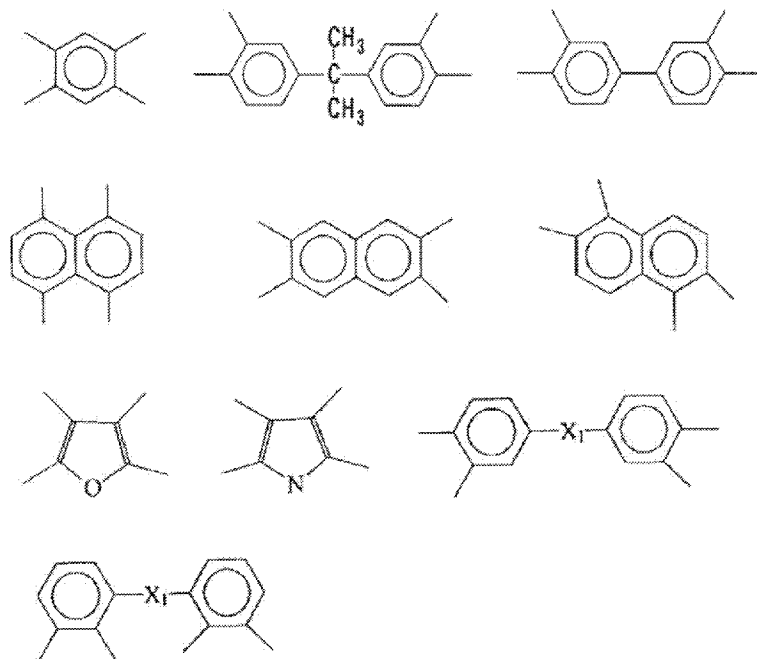
式中、Arはアリール基である。

[0102] 上記一般式 (A) のビスフェノールとしては、例えば、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、1, 4-ジアミノ-2, 5-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジアミノ-2, 4-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジアミノ-4, 6-ジヒドロキシベンゼンなどが挙げられる。これらのビスアミノフェノールは単独あるいは混合して使用してもよい。

[0103] 一般式 (A) で表されるビスアミノフェノールのうち、下記から選ばれる芳香族基を有するビスアミノフェノールが特に好ましい。

[0104]

[化40]



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

[0105] R^{523} および R^{524} は、水素原子または1価の有機基を表し、 R^{523} および R^{524} の少なくとも一方が、ラジカル重合性基を表すことが好ましい。ラジカル重合性基としては、上述した一般式(2)の R^{513} および R^{514} で説明した態様は同一であり、好ましい範囲も同様である。

[0106] ポリベンゾオキサゾール前駆体は上記の一般式(3)の繰り返し単位のほかに、他の種類の繰り返し構造単位も含んでよい。

[0107] ポリベンゾオキサゾール前駆体の重量平均分子量(Mw)は、1,000~100,000が好ましく、3,000~50,000がより好ましく、5,000~30,000が特に好ましい。ポリベンゾオキサゾール前駆体の重量平均分子量(Mw)は、例えばポリスチレンで校正したゲル濾過クロマトグラフィーにより測定できる。

[0108] <ラジカル重合性化合物>

本発明の感光性樹脂組成物は、ラジカル重合性化合物を含有する。

ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合性基を有する化合物であって、ラジカルにより重合可能な公知のラジカル重合性化合物を用いることができる。このような化合物は産業分野において広く知られているものであり、本発明においてはこれらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、オリゴマー又はそれらの混合物並びにそれらの多量体などの化学的形態のいずれであってもよい。

[0109] 本発明において、モノマータイプの重合性化合物（以下、重合性モノマーともいう）は、高分子化合物とは異なる化合物である。重合性モノマーは、典型的には、低分子化合物であり、分子量2000以下の低分子化合物であることが好ましく、1500以下の低分子化合物であることがより好ましく、分子量900以下の低分子化合物であることがさらに好ましい。なお、重合性モノマーの分子量は、通常、100以上である。

また、オリゴマータイプの重合性化合物（以下、重合性オリゴマーともいう）は、典型的には比較的低い分子量の重合体であり、10個から100個の重合性モノマーが結合した重合体であることが好ましい。分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によるポリスチレン換算の重量平均分子量が、2000～20000であることが好ましく、2000～15000がより好ましく、2000～10000であることが最も好ましい。

[0110] 本発明におけるラジカル重合性化合物の官能基数は、1分子中におけるラジカル重合性基の数を意味する。ラジカル重合性基とは、活性光線、放射線、または、ラジカル作用により、重合することが可能な基である。ラジカル重合性基としては、例えば、エチレン性不飽和結合を有する基などが挙げられる。エチレン性不飽和結合を有する基としては、スチリル基、（メタ）アクリロイル基および（メタ）アリル基が好ましく、（メタ）アクリロイル基がさらに好ましい。すなわち、本発明で用いるラジカル重合性化合物は、（メタ）アクリレート化合物であることが好ましく、アクリレート化合物であることがさらに好ましい。

[0111] ラジカル重合性化合物は、解像性の観点から、ラジカル重合性基を2個以上含有する2官能以上のラジカル重合性化合物を少なくとも1種含むことが好ましく、3官能以上のラジカル重合性化合物を少なくとも1種含むことがより好ましい。

また、本発明におけるラジカル重合性化合物は、三次元架橋構造を形成して耐熱性を向上できるという点から、3官能以上のラジカル重合性化合物を少なくとも1種含むことが好ましい。また、2官能以下のラジカル重合性化合物と3官能以上のラジカル重合性化合物との混合物であってもよい。

[0112] ラジカル重合性化合物の具体例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類、並びにこれらの多量体が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、および不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類、並びにこれらの多量体である。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

[0113] 多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジア

クリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、イソシアヌール酸エチレンオキシド（EO）変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

[0114] メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

[0115] イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイ

タコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

[0116] クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

[0117] イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

[0118] マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

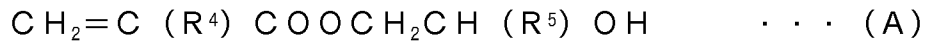
[0119] その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926号公報、特公昭51-47334号公報、特開昭57-196231号公報記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号公報、特開昭59-5241号公報、特開平2-226149号公報記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

[0120] また、多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

[0121] その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号公報記載のシクロヘキシレン構造を有するものをあげることができる。

[0122] また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性モノマーも好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報に記載されている1分子に2個以上のイソシア

ネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式（A）で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた１分子中に２個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。



（ただし、 R^4 および R^5 は、 H または CH_3 を示す。）

また、特開昭５１－３７１９３号公報、特公平２－３２２９３号公報、特公平２－１６７６５号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭５８－４９８６０号公報、特公昭５６－１７６５４号公報、特公昭６２－３９４１７号公報、特公昭６２－３９４１８号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

[0123] また、ラジカル重合性化合物としては、特開２００９－２８８７０５号公報の段落番号００９５～段落番号０１０８に記載されている化合物を本発明においても好適に用いることができる。

[0124] また、ラジカル重合性化合物としては、少なくとも１個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で１００℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物も好ましい。その例としては、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイロキシエチル）イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後（メタ）アクリレート化したもの、特公昭４８－４１７０８号、特公昭５０－

6034号、特開昭51-37193号各公報に記載されているようなウレタン（メタ）アクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートおよびこれらの混合物を挙げることができる。

多官能カルボン酸にグリシジル（メタ）アクリレート等の環状エーテル基とエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させ得られる多官能（メタ）アクリレートなども挙げることができる。

また、その他の好ましいラジカル重合性化合物として、特開2010-160418号公報、特開2010-129825号公報、特許第4364216号等に記載される、フルオレン環を有し、エチレン性重合性基を2官能以上有する化合物、カルド樹脂も使用することが可能である。

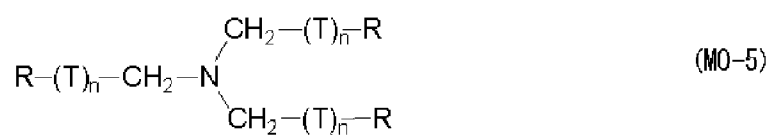
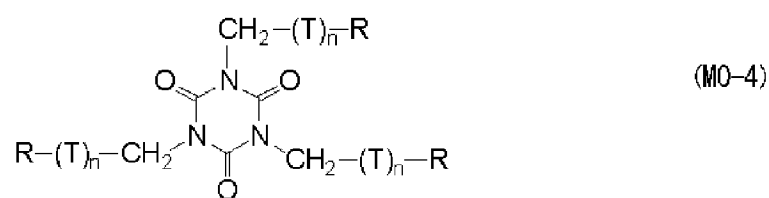
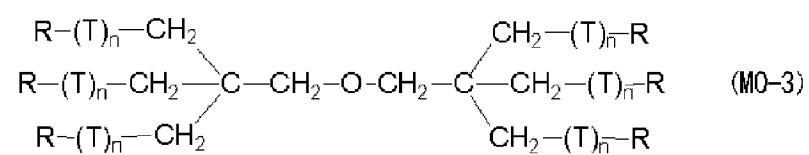
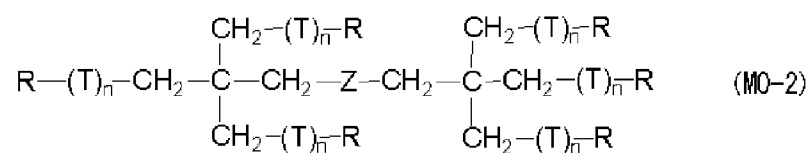
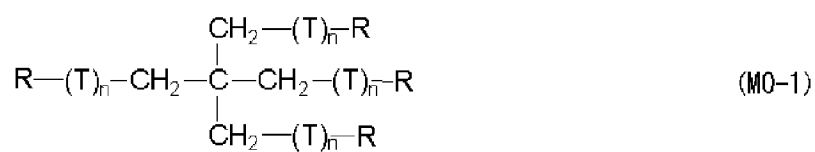
さらに、ラジカル重合性化合物のその他の例としては、特公昭46-43946号公報、特公平1-40337号公報、特公平1-40336号公報記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300～308ページ（1984年）に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

[0125] また、常圧下で100℃以上の沸点を有し、少なくとも一つの付加重合可能なエチレン性不飽和基を持つ化合物としては、特開2008-292970号公報の段落番号0254～0257に記載の化合物も好適である。

[0126] 上記のほか、下記一般式（MO-1）～（MO-5）で表される、ラジカル重合性化合物も好適に用いることができる。なお、式中、Tがオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端がRに結合する。

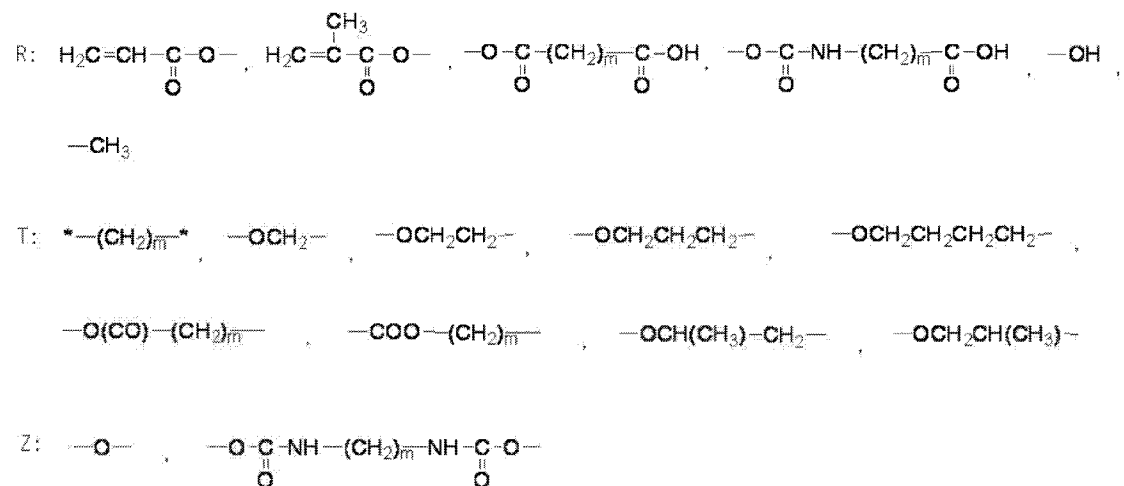
[0127]

[化41]



[0128]

[化42]



[0129] 一般式において、 n は0～14の整数であり、 m は1～8の整数である。一分子内に複数存在するR、T、は、各々同一であっても、異なってもよい。

上記一般式(MO-1)～(MO-5)で表されるラジカル重合性化合物の各々において、複数のRの内の少なくとも1つは、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、または、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表される基を表す。

上記一般式(MO-1)～(MO-5)で表される、ラジカル重合性化合物の具体例としては、特開2007-269779号公報の段落番号0248～0251に記載されている化合物を本発明においても好適に用いることができる。

[0130] また、特開平10-62986号公報において一般式(1)および(2)としてその具体例と共に記載の、多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に(メタ)アクリレート化した化合物も、ラジカル重合性化合物として用いることができる。

[0131] ラジカル重合性化合物としては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート(市販品としては KAYARAD D-330; 日本化薬株式会社製)、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート(市販品としては KAYARAD D-320; 日本化薬株式会社製)ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート(市販品としては KAYARAD D-310; 日

本化薬株式会社製)、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート(市販品としては KAYARAD DPHA;日本化薬株式会社製)、およびこれらの(メタ)アクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介している構造が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。

[0132] ラジカル重合性化合物としては、多官能モノマーであって、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有していても良い。従って、エチレン性化合物が、上記のように混合物である場合のように未反応のカルボキシル基を有するものであれば、これをそのまま利用することができるが、必要において、エチレン性化合物のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を導入しても良い。この場合、使用される非芳香族カルボン酸無水物の具体例としては、無水テトラヒドロフタル酸、アルキル化無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、アルキル化無水ヘキサヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸が挙げられる。

[0133] 酸基を有する多官能モノマーとしては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであり、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能モノマーが好ましく、特に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトール及び／又はジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、M-510、M-520などが挙げられる。

[0134] 酸基を有する多官能モノマーは1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。また、必要に応じて酸基を有しない多官能モノマーと酸基を有する多官能モノマーを併用してもよい。

酸基を有する多官能モノマーの好ましい酸価としては、0.1~40mg KOH/gであり、特に好ましくは5~30mg KOH/gである。多官能モノマーの酸価が上記範囲であれば、製造や取扱性に優れ、更には、現像性

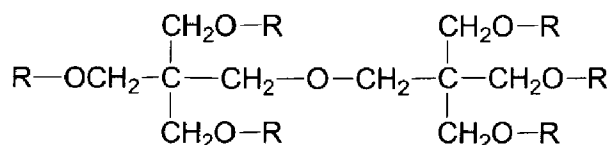
に優れる。また、画素の表面平滑性等の硬化性が良好である。従って、異なる酸基の多官能モノマーを2種以上併用する場合、或いは酸基を有しない多官能モノマーを併用する場合、全体の多官能モノマーとしての酸基が上記範囲に入るように調整することが好ましい。

[0135] また、ラジカル重合性化合物として、カプロラクトン構造を有する多官能性単量体を含有することも好ましい態様である。

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

[0136] 一般式(B)

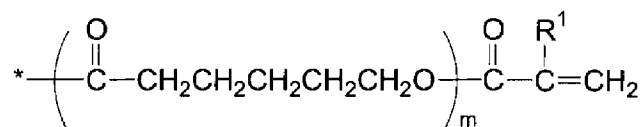
[化43]



[0137] (式中、6個のRは全てが下記一般式(C)で表される基であるか、または6個のRのうち1～5個が下記一般式(C)で表される基であり、残余が下記一般式(D)で表される基である。)

[0138] 一般式(C)

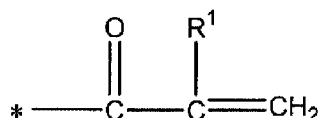
[化44]



[0139] (式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 m は1または2の数を示し、「*」は結合手であることを示す。)

[0140] 一般式 (D)

[化45]



[0141] (式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、「*」は結合手であることを示す。)

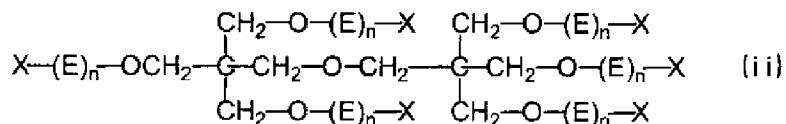
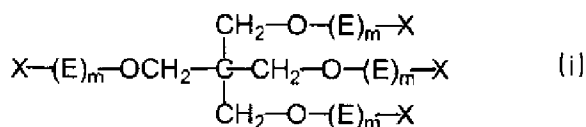
[0142] このようなカプロラクトン構造を有する多官能性単量体は、例えば、日本化薬(株)からKAYARAD DPCAシリーズとして市販されており、DPCA-20(上記一般式(B)~(D)において $m=1$ 、一般式(C)で表される基の数=2、 R^1 が全て水素原子である化合物)、DPCA-30(同式、 $m=1$ 、一般式(C)で表される基の数=3、 R^1 が全て水素原子である化合物)、DPCA-60(同式、 $m=1$ 、一般式(C)で表される基の数=6、 R^1 が全て水素原子である化合物)、DPCA-120(同式において $m=2$ 、一般式(C)で表される基の数=6、 R^1 が全て水素原子である化合物)等を挙げることができる。

本発明において、カプロラクトン構造を有する多官能性単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0143] また、ラジカル重合性化合物としては、下記一般式(i)または(ii)で表される化合物の群から選択される少なくとも1種であることも好ましい。

[0144]

[化46]



[0145] 一般式 (i) および (ii) 中、E は、各々独立に、 $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O}-$ 、または $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ を表し、y は、各々独立に 0 ~ 10 の整数を表し、X は、各々独立に、(メタ) アクリロイル基、水素原子、またはカルボキシル基を表す。

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

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

[0146] 一般式 (i) 中、m は、0 ~ 6 の整数が好ましく、0 ~ 4 の整数がより好ましい。

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

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

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

[0147] また、一般式 (i) または一般式 (ii) 中の $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O}-$ ま

たは $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ は、酸素原子側の末端が X に結合する形態が好ましい。

[0148] 特に、一般式 (i i) において、6 個の X 全てがアクリロイル基である形態が好ましい。

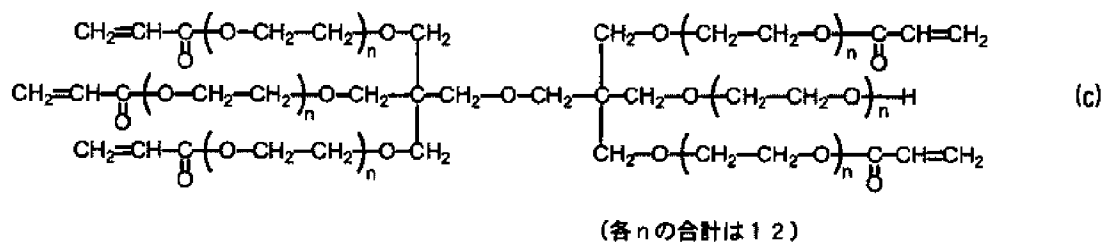
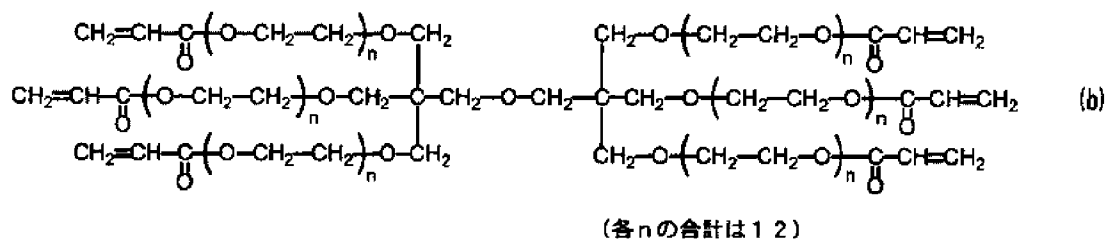
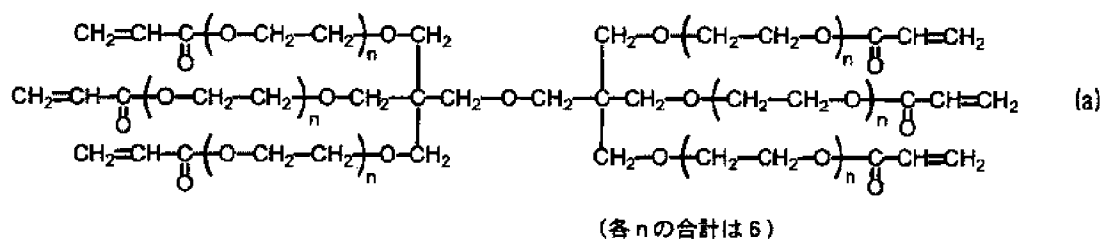
[0149] 一般式 (i) または (i i) で表される化合物は、従来公知の工程である、ペンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトールにエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを開環付加反応により開環骨格を結合する工程と、開環骨格の末端水酸基に、例えば (メタ) アクリロイルクロライドを反応させて (メタ) アクリロイル基を導入する工程と、から合成することができる。各工程は良く知られた工程であり、当業者は容易に一般式 (i) または (i i) で表される化合物を合成することができる。

[0150] 一般式 (i)、(i i) で表される化合物の中でも、ペンタエリスリトール誘導体および／またはジペンタエリスリトール誘導体により好ましい。

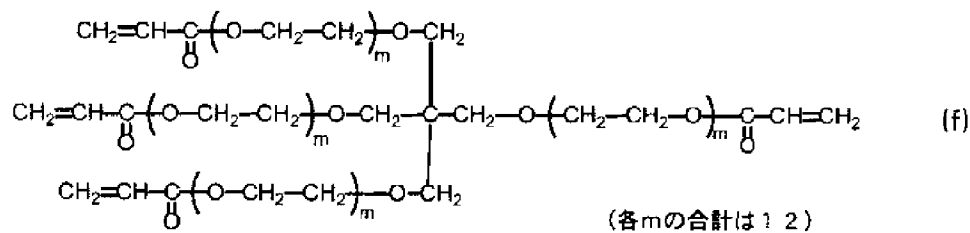
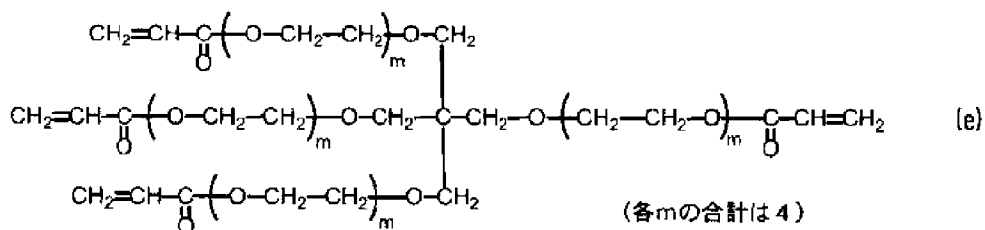
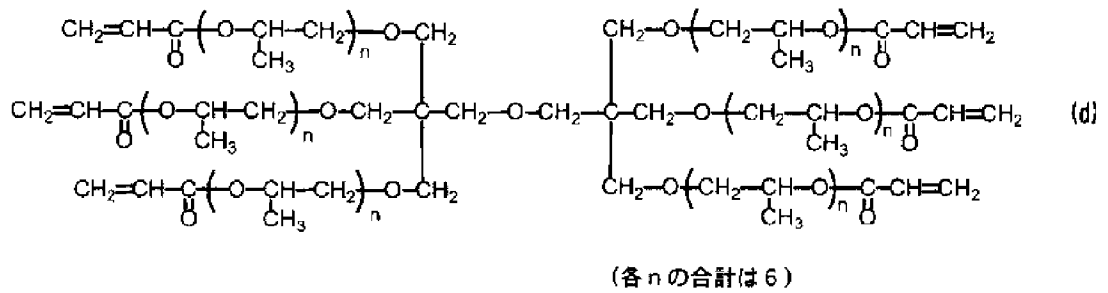
具体的には、下記式 (a) ~ (f) で表される化合物 (以下、「例示化合物 (a) ~ (f)」ともいう。) が挙げられ、中でも、例示化合物 (a)、(b)、(e)、(f) が好ましい。

[0151]

[化47]



[化48]



[0153] 一般式 (i)、(ii) で表されるラジカル重合性化合物の市販品としては、例えばサトマー社製のエチレンオキシ鎖を4個有する4官能アクリレートであるSR-494、日本化薬株式会社製のペンチレンオキシ鎖を6個有する6官能アクリレートであるDPCA-60、イソブチレンオキシ鎖を3個有する3官能アクリレートであるTPA-330などが挙げられる。

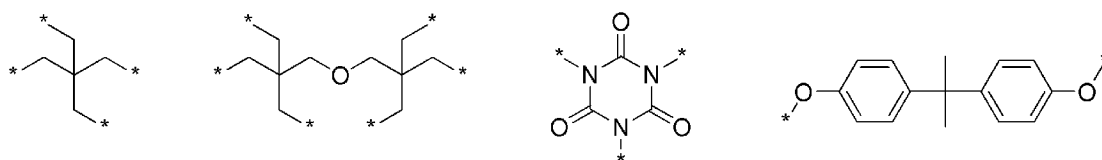
[0154] また、ラジカル重合性化合物としては、特公昭48-41708号、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報記載のエチレンオキサイド系

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

ラジカル重合性化合物の市販品としては、ウレタンオリゴマーUAS-10、UAB-140（山陽国策パルプ社製）、NKエステルM-40G、NKエステル4G、NKエステルM-9300、UA-7200（新中村化学社製）、DPHA-40H（日本化薬社製）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（共栄社製）、ブレンマーPME400（日油（株）社製）などが挙げられる。

[0155] ラジカル重合性化合物は、耐熱性の観点から、下記式で表される部分構造を有することが好ましい。

[0156] [化49]



式中の*は連結手である。

[0157] 上記部分構造を有するラジカル重合性化合物の具体例としては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレートなどが挙げられ、本発明においてはこれらのラジカル重合性化合物を特に好ましく用いることができる。

[0158] 本発明の感光性樹脂組成物において、ラジカル重合性化合物の含有量は、

良好な解像性と耐熱性の観点から、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、1～50質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましく、5～30質量%がさらに好ましい。

ラジカル重合性化合物は1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。

また、複素環含有ポリマー前駆体とラジカル重合性化合物との質量割合は、複素環含有ポリマー前駆体／ラジカル重合性化合物が、98／2～10／90が好ましく、95／5～30／70がより好ましく、90／10～50／50が最も好ましい。複素環含有ポリマー前駆体とラジカル重合性化合物との質量割合は、上記範囲であれば、解像性および耐熱性により優れたパターンを形成できる。

[0159] <<熱重合開始剤>>

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

熱重合開始剤は、熱のエネルギーによってラジカルを発生し、ラジカル重合性化合物の重合反応を開始又は促進させる化合物である。熱重合開始剤を添加することによって、複素環含有ポリマー前駆体の環化反応を進行させる時に、同時に光照射では完全に消失しなかったラジカル重合性化合物のラジカル重合や、複素環含有ポリマー前駆体がラジカル重合性基を含む場合には、複素環含有ポリマー前駆体に含まれるラジカル重合性基のラジカル重合を進行させることが可能となり、より高耐熱化が達成できることとなる。

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

具体的には、特開2008-63554号公報の段落0074～0118

に記載されている化合物が挙げられる。

市販品では、日油（株）製のパークミルD、パークミルP、パーロイルI B、パークミルND、パーロイルNPP、パーロイルIP、パーロイルSBP、パーオクタND、パーロイルTCP、パーロイルOPP、パーヘキシルND、パーブチルND、パーブチルNHP、パーヘキシルPV、パーブチルD、パーブチルPV、パーブチルP、パーブチルZ、パーロイル355、パーロイルL、パーオクタO、パーロイルSA、パーヘキサ25O、パーヘキシルO、ナイパーPMB、パーブチルO、ナイパーBMT、ナイパーBW、パーヘキサMC、パーヘキサTMH、パーヘキサV、パーヘキサ25B、パーヘキシシン25Bなどが挙げられる。

[0160] 本発明の感光性樹脂組成物が熱重合開始剤を有する場合、熱重合開始剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対し0.1～50質量%が好ましく、0.1～30質量%がより好ましく、0.1～20質量%が特に好ましい。

ラジカル重合性化合物100質量部に対し、熱重合開始剤を0.1～50質量部含有することが好ましく、0.5～30質量部含有することが好ましい。

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

[0161] <増感色素>

本発明の感光性樹脂組成物は、増感色素を含んでも良い。増感色素は、特定の活性放射線を吸収して電子励起状態となる。電子励起状態となった増感色素は、上述した化合物（A）、熱重合開始剤、光重合開始剤などと接触して、電子移動、エネルギー移動、発熱などの作用が生じる。これにより、化合物（A）、熱重合開始剤、光重合開始剤は化学変化を起こして分解し、ラジカル、酸或いは塩基を生成する。

[0162] 好ましい増感色素の例としては、以下の化合物類に属しており、かつ30

0 nmから450 nm域に吸収波長を有するものを挙げることができる。例えば、多核芳香族類（例えば、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、9,10-ジオアルコキシアントラセン）、キサントン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル）、チオキサントン類、シアニン類（例えばチアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリウム類（例えば、スクアリウム）、クマリン類（例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン）、フェノチアジン類、スチリルベンゼン類、ジスチリルベンゼン類、カルバゾール類等などが挙げられる。

[0163] 中でも本発明においては、多核芳香族類（例えば、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン）、チオキサントン類（例えば、市販品では、カヤキュアーDET X（日本化薬製））、ジスチリルベンゼン類、スチリルベンゼン類と組み合わせるのが開始効率の観点で好ましく、アントラセン骨格を有する化合物を使用することがより好ましい。特に好ましい具体的な化合物としては9,10-ジオトキシアントラセン、9,10-ジブトキシアントラセンなどが挙げられる。

[0164] 本発明の感光性樹脂組成物が増感色素を含有する場合、増感色素の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対し、0.01～20質量%が好ましく、0.1～15質量%がより好ましく、0.5～10質量%が更に好ましい。

上述した化合物（A）と、増感色素との質量割合は、分解率向上と照射した光の透過性の観点から、化合物（A）／増感色素＝50～0.2が好ましく、20～0.5がより好ましく、10～1.0が更に好ましい。

増感色素は、一種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0165] <<光ラジカル重合開始剤>>

本発明の感光性樹脂組成物は、光ラジカル重合開始剤を含有しなくても感度が良好であるため、光ラジカル重合開始剤を実質的に含まない態様とすることができるが、光ラジカル重合開始剤を含んでも良い。

[0166] 光ラジカル重合開始剤としては、ラジカル重合性化合物の重合反応（架橋反応）を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、公知の重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視の光線に対して感光性を有するものが好ましい。また、光励起された増感色素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。

また、光ラジカル重合開始剤は、約300～800nm（好ましくは330～500nm）の範囲内に少なくとも約50の分子吸光係数を有する化合物を、少なくとも1種含有していることが好ましい。

[0167] 光ラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を制限なく使用できるが、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの、トリハロメチル基を有するものなど）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノン、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ素化合物、鉄アレーン錯体などが挙げられる。

[0168] トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42、2924（1969）記載の化合物、英国特許1388492号明細書記載の化合物、特開昭53-133428号公報記載の化合物、独国特許3337024号明細書記載の化合物、F. C. SchaeferなどによるJ. Org. Chem. ; 29、1527（1964）記載の化合物、特開昭62-58241号公報記載の化合物、特開平5-281728号公報記載の化合物、特開平5-34920号公報記載化合物、米国特許第4212976号明細書に記

載されている化合物、などが挙げられる。

[0169] 米国特許第4 2 1 2 9 7 6号明細書に記載されている化合物としては、例えば、オキサジアゾール骨格を有する化合物（例えば、2-トリクロロメチル-5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-クロロフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(2-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリブロモメチル-5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリブロモメチル-5-(2-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール；2-トリクロロメチル-5-スチリル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-クロルスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-メトキシスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-n-ブトキシスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリブロモメチル-5-スチリル-1, 3, 4-オキサジアゾールなど）などが挙げられる。

[0170] また、上記以外の光ラジカル重合開始剤として、アクリジン誘導体（例えば、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタンなど）、N-フェニルグリシンなど、ポリハロゲン化合物（例えば、四臭化炭素、フェニルトリブロモメチルスルホン、フェニルトリクロロメチルケトンなど）、クマリン類（例えば、3-(2-ベンゾフラノイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-ベンゾフロイル)-7-(1-ピロリジニル)クマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-メトキシベンゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(4-ジメチルアミノベンゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジ-n-プロポキシクマリン)、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3-ベンゾイル-7-メトキシク

マリン、3-(2-フロイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(4-ジエチルアミノシンナモイル)-7-ジエチルアミノクマリン、7-メトキシ-3-(3-ピリジルカルボニル)クマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジプロポキシクマリン、7-ベンゾトリアゾール-2-イルクマリン、また、特開平5-19475号公報、特開平7-271028号公報、特開2002-363206号公報、特開2002-363207号公報、特開2002-363208号公報、特開2002-363209号公報などに記載のクマリン化合物など)、アシルホスフィンオキサイド類(例えば、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルフェニルホスフィンオキサイド、LucirinTPOなど)、メタロセン類(例えば、ビス(η 5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフロロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム、 η 5-シクロペンタジエニル- η 6-クメニル-アイアン(1+)-ヘキサフロロホスフェート(1-)など)、特開昭53-133428号公報、特公昭57-1819号公報、同57-6096号公報、及び米国特許第3615455号明細書に記載された化合物などが挙げられる。

[0171] ケトン化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-メトキシベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4-ブromoベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン、2-エトキシカルボニルベンゾフェノン、ベンゾフェノンテトラカルボン酸又はそのテトラメチルエステル、4,4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン類(例えば、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビスジシクロヘキシルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジヒドロキシエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、

4-ジメチルアミノアセトフェノン、ベンジル、アントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ、2-メチルアントラキノ、フェナントラキノ、キサント、チオキサント、2-クロルーチオキサント、2, 4-ジエチルチオキサント、フルオレノン、2-ベンジルージメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ブタノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノールオリゴマー、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類（例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンジルジメチルケタール）、アクリドン、クロロアクリドン、N-メチルアクリドン、N-ブチルアクリドン、N-ブチルクロロアクリドンなどが挙げられる。

[0172] 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も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第4225898号公報に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤も用いることができる。

ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959、IRGACURE-127（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE-907、IRGACURE-369、及び、IRGACURE-379（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤として、365 nmまたは405 nm等の長波光源に吸収波長がマッチングされた特開2009-191179公報に記載の化合物も用いることができる。また、アシルホスフィン系開始剤としては市販品であるIRGACURE-819やDAROCUR-TPO（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。

- [0173] 光ラジカル重合開始剤として、より好ましくはオキシム系化合物が挙げられる。オキシム系開始剤の具体例としては、特開2001-233842号記載の化合物、特開2000-80068号記載の化合物、特開2006-342166号記載の化合物を用いることができる。
- [0174] 本発明で光ラジカル重合開始剤として好適に用いられるオキシム化合物としては、例えば、3-ベンゾイロキシイミノブタン-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-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-トルエンシルホニルオキシ)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。
- [0175] オキシムエステル化合物としては、J. C. S. Perkin II (1979年) p p. 1653-1660)、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年) pp. 202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報、特表2004-534797号公報、特開2006-342166号公報の各公報に記載の化合物等が挙げられる。
- [0176] また上記記載以外のオキシムエステル化合物として、カルバゾールN位にオキシムが連結した特表2009-519904号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許7626957号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開2010-15025号公報および米国特許公開2009-292039号記載の化合物、国際公開特許2009-131189号公報に記載のケトオキシム系化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許7556910号公報に記載の化合物、405nmに吸収極大を有しg線光源に対して

良好な感度を有する特開 2009-221114 号公報記載の化合物などを用いてもよい。

[0177] 好ましくはさらに、特開 2007-231000 号公報、及び、特開 2007-322744 号公報に記載される環状オキシム化合物に対しても好適に用いることができる。環状オキシム化合物の中でも、特に特開 2010-32985 号公報、特開 2010-185072 号公報に記載されるカルバゾール色素に縮環した環状オキシム化合物は、高い光吸収性を有し高感度化の観点から好ましい。

また、オキシム化合物の特定部位に不飽和結合を有する特開 2009-242469 号公報に記載の化合物も、重合不活性ラジカルから活性ラジカルを再生することで高感度化を達成でき好適に使用することができる。

[0178] 最も好ましくは、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が挙げられる。

[0179] 化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いることができるが、具体的には、例えば、紫外可視分光光度計（Varian 社製 Cary-5 spectrophotometer）にて、酢酸エチル溶媒を用い、0.01 g/L の濃度で測定することが好ましい。

[0180] 光ラジカル重合開始剤としては、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、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からなる群より選択される化合物が好ましい。

[0181] さらに好ましくは、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、オキシ

ム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物であり、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、ベンゾフェノン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が最も好ましく、オキシム化合物を用いるのが最も好ましい。

市販品ではIRGACURE-0XE01（BASF社製）、IRGACURE-0XE02（BASF社製）、N-1919（AEKA社製）が好適に用いられる。

[0182] 感光性樹脂組成物が光ラジカル重合開始剤を含有する場合、光ラジカル重合開始剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対し0.1～50質量%が好ましく、より好ましくは0.1～30質量%であり、更に好ましくは0.1～20質量%以下である。

なお、本発明の感光性樹脂組成物は、光ラジカル重合開始剤を含有しなくても感度が良好である。このため、光ラジカル重合開始剤を実質的に含有しない態様とすることもできる。実質的に含有しないとは、感光性樹脂組成物の全固形分に対し0.01質量%以下が好ましく、0.0001質量%以下がより好ましく、含有しないことが特に好ましい。

光ラジカル重合開始剤は1種類のみでもよいし、2種類以上であってもよい。光ラジカル重合開始剤が2種類以上の場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0183] <連鎖移動剤>

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

ール類、２－メルカプトベンズオキサゾール類、３－メルカプトトリアゾール類、５－メルカプトテトラゾール類等）を好ましく用いることができる。

[0184] 感光性樹脂組成物が連鎖移動剤を有する場合、連鎖移動剤の好ましい含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分１００質量部に対し、好ましくは０．０１～２０質量部、さらに好ましくは１～１０質量部、特に好ましくは１～５質量部である。

連鎖移動剤は１種類のみでもよいし、２種類以上であってもよい。連鎖移動剤が２種類以上の場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0185] ＜重合禁止剤＞

本発明の感光性樹脂組成物には、製造中または保存中において高分子化合物およびラジカル重合性化合物の不要な熱重合を防止するために、少量の重合禁止剤を添加するのが好ましい。

重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ｐ－メトキシフェノール、ジ－*tert*－ブチル－*p*－クレゾール、ピロガロール、*tert*－ブチルカテコール、ベンゾキノン、４，４’－チオビス（３－メチル－６－*tert*－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－*tert*－ブチルフェノール）、*N*－ニトロソ－*N*－フェニルヒドロキシルアルミニウム塩が好適に挙げられる。

感光性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、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、０．０１～５質量％が好ましい。

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

[0186] ＜高級脂肪酸誘導体等＞

本発明の感光性樹脂組成物には、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光性樹脂組成物の表面に偏在させてもよい。

感光性樹脂組成物が高級脂肪酸誘導体を有する場合、高級脂肪酸誘導体の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、０．１～１０質量％が好

ましい。

高級脂肪酸誘導体等は1種類のみでもよいし、2種類以上であってもよい。高級脂肪酸誘導体等が2種類以上の場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0187] <<溶剤>>

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

エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、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、オキシ酢酸アルキル（例：オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチル等（例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等））、2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル等（例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル））、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチルおよび2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル（例えば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル等、並びに、エ

ーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等、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、芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン、アニソール、リモネン等、スルホキシド類としてジメチルスルホキシドが好適に挙げられる。

[0188] 溶剤は、塗布面状の改良などの観点から、2種以上を混合する形態も好ましい。この場合、特に好ましくは、上記の3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される混合溶液である。

[0189] 感光性樹脂組成物が溶剤を有する場合、溶剤の含有量は、塗布性の観点から、感光性樹脂組成物の全固形分濃度が5～80質量%になる量とすることが好ましく、5～70質量%がさらに好ましく、10～60質量%が特に好ましい。

溶剤は1種類のみでもよいし、2種類以上であってもよい。溶剤が2種類以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0190] <界面活性剤>

本発明の感光性樹脂組成物には、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

[0191] 特に、フッ素系界面活性剤を含有することで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

即ち、フッ素系界面活性剤を含有する塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力を低下させることにより、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、少量の液量で数 μm 程度の薄膜を形成した場合であっても、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行える点で有効である。

[0192] フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3～40質量%が好適であり、より好ましくは5～30質量%であり、特に好ましくは7～25質量%である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、溶解性も良好である。

[0193] フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F173、同F176、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437、同F475、同F479、同F482、同F554、同F780、同F781（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（OMNIVA社製）等が挙げられる。

[0194] ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロール

プロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレートおよびプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（BASF社製のプルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1、ソルスパス20000（日本ルーブリゾール（株）製）等が挙げられる。

[0195] カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：EFKA-745、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフロノ. 75、No. 90、No. 95（共栄社化学（株）製）、W001（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0196] アニオン系界面活性剤として具体的には、W004、W005、W017（裕商（株）社製）等が挙げられる。

[0197] シリコン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）製「トーレシリコンDC3PA」、「トーレシリコンSH7PA」、「トーレシリコンDC11PA」、「トーレシリコンSH21PA」、「トーレシリコンSH28PA」、「トーレシリコンSH29PA」、「トーレシリコンSH30PA」、「トーレシリコンSH8400」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」、信越シリコン株式会社製「KP341」、「KF6001」、「KF6002」、ビックケミー社製「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等が挙げられる。

感光性樹脂組成物が界面活性剤を有する場合、界面活性剤の含有量は、感

光性樹脂組成物の全固形分に対して、0.001～2.0質量%が好ましく、より好ましくは0.005～1.0質量%である。

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

[0198] <その他の添加剤>

本発明における感光性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、各種添加物、例えば、硬化剤、硬化触媒、シランカップリング剤、充填剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等、腐食防止剤を配合することができる。これらの添加剤を配合する場合、その合計配合量は感光性樹脂組成物の固形分の3質量%以下とすることが好ましい。

[0199] <感光性樹脂組成物の調製>

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

[0200] <感光性樹脂組成物の用途>

本発明の感光性樹脂組成物は、耐熱性及び絶縁性に優れる硬化膜を解像性よくパターン形成できるので、半導体デバイスの絶縁膜、再配線層用層間絶縁膜などに好ましく用いることができる。特に、解像性が良好であるため、3次元実装デバイスにおける再配線層用層間絶縁膜などに好ましく用いることができる。

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

また、オフセット版面またはスクリーン版面などの版面の製造、成形部品のエッチングへの使用、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および誘電層の製造などに用いることもできる。

[0201] <硬化膜の形成方法>

次に、本発明の硬化膜の形成方法について説明する。

本発明の硬化膜の形成方法は、本発明の感光性樹脂組成物を基板に適用する工程と、基板に適用された感光性樹脂組成物に対して、活性光線または放射線を照射して露光する工程と、露光された感光性樹脂組成物に対して、現像処理を行う工程とを有する。

[0202] <<感光性樹脂組成物を基板に適用する工程>>

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

[0203] 基板としては、無機基板、樹脂、樹脂複合材料などが挙げられる。

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

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

製品の形態によって、例えばTFT素子のような多層積層構造が形成されている。

[0204] 感光性樹脂組成物を適用する量（層の厚さ）および基板の種類（層の担体）は、望まれる用途の分野に依存する。感光性樹脂組成物が広範囲に変化可能な層の厚さで使用できることが特に有利である。層の厚さの範囲は、0.5～100 μ mが好ましい。

[0205] 感光性樹脂組成物を基板へ適用した後、乾燥することが好ましい。乾燥は、例えば、60～150℃で、10秒～2分行うことが好ましい。

[0206] <<露光する工程>>

露光する工程では、基板に適用された感光性樹脂組成物に対して、所定のパターンの活性光線または放射線を照射する。この工程では、活性光線または放射線の照射により、上述した化合物（A）から、アミン種およびラジカル重合を開始しうるラジカル種を発生する。発生したラジカル種により、ラジカル重合性化合物のラジカル重合が開始する。

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

光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、LED光源、エキシマレーザー発生装置などを用いることができ、i線（365nm）、h線（405nm）、g線（436nm）などの波長300nm以上450nm以下の波長を有する活性光線が好ましく使用できる。また、必要に応じて長波長カットフィルター、短波長カットフィルター、バンドパスフィルターのような分光フィルターを通して照射光を調整することもできる。露光量は好ましくは1～500mJ/cm²である。

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

なお、（メタ）アクリレートおよび類似のオレフィン不飽和化合物の光重合は、公知のとおり、特に薄層中では空気中の酸素により防止される。この

効果は、例えばポリビニルアルコールの一時的な被膜層導入や、不活性ガス中での前露光または前調整などの公知の従来法により緩和できる。

[0207] <<現像処理を行う工程>>

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

[0208] 水性アルカリ性現像液に使用するアルカリ化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、アンモニアまたはアミンなどが挙げられる。アミンとしては、例えば、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、アルカノールアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、四級アンモニウム水酸化物、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）または水酸化テトラエチルアンモニウムなどが挙げられる。なかでも金属を含まないアルカリ化合物が好ましい。好適な水性アルカリ性現像液は、一般的にアルカリに関して0.5規定までであるが、使用前に適当に希釈してもよい。例えば、約0.15～0.4規定、好ましくは0.20～0.35規定の水性アルカリ性現像液も適切である。

使用するアルカリ化合物は1種類のみでもよいし、2種類以上であってもよい。アルカリ化合物が2種類以上の場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0209] 有機溶剤としては、上述した感光性樹脂組成物に用いることができる溶剤と同様のものを用いることができる。

[0210] <<加熱する工程>>

現像処理を行った後、加熱することにより、複素環含有ポリマー前駆体の環化反応が進み、耐熱性に優れた硬化膜を形成できる。

加熱温度は、50～300℃が好ましく、100～200℃がより好まし

く、100～180℃が特に好ましい。

本発明によれば、化合物（A）から発生したアミン種が、複素環含有ポリマー前駆体の環化反応の触媒として働き、複素環含有ポリマー前駆体の環化反応を促進できるため、複素環含有ポリマー前駆体の環化反応をより低温で行うこともできる。このため、200℃以下の低温処理でも、耐熱性に優れた硬化膜を形成することもできる。

[0211] 本発明の感光性樹脂組成物は解像性に優れるので、本発明の硬化膜の形成方法によれば、鋭いエッジを持つ、微細なパターンを形成できる。

[0212] 本発明の硬化膜の形成方法が適用可能な分野には、半導体デバイスの絶縁膜、再配線層用層間絶縁膜などに好ましく用いることができる。特に、解像性が良好であるため、3次元実装デバイスにおける再配線層用層間絶縁膜などに好ましく用いることができる。

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

また、オフセット版面またはスクリーン版面などの版面の製造、成形部品のエッチングへの使用、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および誘電層の製造などに用いることもできる。

[0213] ＜半導体デバイス＞

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

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

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

もよい。また、１層であってもよい。

[0214] 複数の半導体素子１０１ａ～１０１ｄは、いずれもシリコン基板等の半導体ウエハからなる。

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

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

[0215] 積層体１０１は、貫通電極を有さない半導体素子１０１ａと、貫通電極１０２ｂ～１０２ｄを有する半導体素子１０１ｂ～１０１ｄとをフリップチップ接続した構造を有している。

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

[0216] 各半導体素子１０１ａ～１０１ｄの間隙には、アンダーフィル層１１０が形成されており、各半導体素子１０１ａ～１０１ｄは、アンダーフィル層１１０を介して積層している。

[0217] 積層体１０１は、配線基板１２０に積層されている。

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

等が挙げられる。

[0218] 配線基板 120 の一方の面には、表面電極 120a が設けられている。

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

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

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

実施例

[0219] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「%」および「部」は質量基準である。

[0220] (合成例 1) [ピロメリト酸二無水物、4, 4'-オキシジアニリンおよび 3-ヒドロキシベンジルアルコールからのポリイミド前駆体 (B-1; ラジカル重合性基を有さないポリイミド前駆体) の合成]

14.06 g (64.5 ミリモル) のピロメリト酸二無水物 (140℃で 12 時間乾燥) と、16.33 g (131.58 ミリモル) の 3-ヒドロキシベンジルアルコールとを、50 ml の N-メチルピロリドンに懸濁させ、モレキュラーシーブで乾燥させた。懸濁液を 100℃で 3 時間加熱した。加熱してから数分後に透明な溶液が得られた。反応混合物を室温に冷却し、21.43 g (270.9 ミリモル) のピリジンおよび 90 ml の N-メチルピロリドンを加えた。次いで、反応混合物を -10℃に冷却し、温度を -10 ± 4℃に保ちながら 16.12 g (135.5 ミリモル) の SOCl₂ を 1

0分かけて加えた。SOCl₂を加えている間、粘度が増加した。50mlのN-メチルピロリドンで希釈した後、反応混合物を室温で2時間攪拌した。次いで、100mlのN-メチルピロリドンに11.08g（58.7ミリモル）の4,4'-オキシジアニリンを溶解させた溶液を、20～23℃で20分かけて反応混合物に滴下した。次いで、反応混合物を室温で1晩攪拌した。次いで、5リットルの水の中でポリイミド前駆体を沈殿させ、水-ポリイミド前駆体混合物を5000rpmの速度で15分間攪拌した。ポリイミド前駆体を濾過して除き、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を減圧下で、45℃で3日間乾燥した。

[0221]（合成例2）〔ピロメリト酸二無水物、4,4'-オキシジアニリンおよびベンジルアルコールからのポリイミド前駆体（B-2；ラジカル重合性基を有さないポリイミド前駆体）の合成〕

14.06g（64.5ミリモル）のピロメリト酸二無水物（140℃で12時間乾燥）と、14.22g（131.58ミリモル）のベンジルアルコールを、50mlのN-メチルピロリドンに懸濁させ、モレキュラーシーブで乾燥させた。懸濁液を100℃で3時間加熱した。加熱してから数分後に透明な溶液が得られた。反応混合物を室温に冷却し、21.43g（270.9ミリモル）のピリジンおよび90mlのN-メチルピロリドンを加えた。次いで、反応混合物を-10℃に冷却し、温度を-10±4℃に保ちながら16.12g（135.5ミリモル）のSOCl₂を10分かけて加えた。SOCl₂を加えている間、粘度が増加した。50mlのN-メチルピロリドンで希釈した後、反応混合物を室温で2時間攪拌した。次いで、100mlのN-メチルピロリドンに11.08g（58.7ミリモル）の4,4'-オキシジアニリンを溶解させた溶液を、20～23℃で20分かけて反応混合物に滴下した。次いで、反応混合物を室温で1晩攪拌した。次いで、5リットルの水の中でポリイミド前駆体を沈殿させ、水-ポリイミド前駆体混合物を5000rpmの速度で15分間攪拌した。ポリイミド前駆体を濾過

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を減圧下で、45℃で3日間乾燥した。

[0222] (合成例3) [ピロメリト酸二無水物、4, 4'-オキシジアニリンおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレートとからのポリイミド前駆体(B-3; ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体)の合成]

14.06g(64.5ミリモル)のピロメリト酸二無水物(140℃で12時間乾燥した)と、18.6g(129ミリモル)の2-ヒドロキシエチルメタクリレートと、0.05gのハイドロキノンと、10.7gのピリジンと、140gのダイグライムと混合し、60℃の温度で18時間攪拌して、ピロメリト酸と2-ヒドロキシエチルメタクリレートのジエステルを製造した。次いで、得られたジエステルをSOCl₂により塩素化した後、合成例1と同様の方法で4, 4'-オキシジアニリンでポリイミド前駆体に変換し、合成例1と同様の方法でポリイミド前駆体を得た。

[0223] (合成例4) [ピロメリト酸二無水物、4, 4'-オキシジアニリン、3-ヒドロキシベンジルアルコールおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレートからのポリイミド前駆体(B-4; ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体)の合成]

14.06g(64.5ミリモル)のピロメリト酸二無水物(140℃で12時間乾燥した)と、18.6g(129ミリモル)の2-ヒドロキシエチルメタクリレートと、0.05gのハイドロキノンと、10.7gのピリジンと、140gのダイグライムとを混合し、60℃の温度で18時間攪拌してピロメリト酸と2-ヒドロキシエチルメタクリレートのジエステルを製造した。

また、14.06g(64.5ミリモル)のピロメリト酸二無水物(140℃で12時間乾燥)と、16.33g(131.58ミリモル)の3-ヒドロキシベンジルアルコールとを、50mlのN-メチルピロリドンに懸濁させ、モレキュラーシーブで乾燥したのち、懸濁液を100℃で3時間加熱して、ピロメリト酸と3-ヒドロキシベンジルアルコールのジエステルを製

造した。

ピロメリト酸と2-ヒドロキシエチルメタクリレートのジエステルと、ピロメリト酸と3-ヒドロキシベンジルアルコールのジエステルとの等モル混合物を SOCl_2 により塩素化した後、合成例1と同様の方法で4, 4'-オキシジアニリンでポリイミド前駆体に変換し、合成例1と同様の方法でポリイミド前駆体を得た。

[0224] (合成例5) [ピロメリト酸二無水物、4, 4'-オキシジアニリン、ベンジルアルコールおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレートからのポリイミド前駆体(B-5; ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体)の合成]

14.06 g (64.5ミリモル)のピロメリト酸二無水物(140℃で12時間乾燥した)と、18.6 g (129ミリモル)の2-ヒドロキシエチルメタクリレートと、0.05 gのハイドロキノンと、10.7 gのピリジンと、140 gのダイグライムとを混合し、60℃の温度で18時間攪拌して、ピロメリト酸と2-ヒドロキシエチルメタクリレートのジエステルを製造した。

また、14.06 g (64.5ミリモル)のピロメリト酸二無水物(140℃で12時間乾燥)と、14.22 g (131.58ミリモル)のベンジルアルコールを、50 mlのN-メチルピロリドンに懸濁させ、モレキュラーシーブで乾燥した後、懸濁液を100℃で3時間加熱して、ピロメリト酸とベンジルアルコールのジエステルを製造した。

ピロメリト酸と2-ヒドロキシエチルメタクリレートのジエステルと、ピロメリト酸とベンジルアルコールのジエステルとの等モル混合物を SOCl_2 により塩素化した後、合成例1と同様の方法で4, 4'-オキシジアニリンでポリイミド前駆体に変換し、合成例1と同様の方法でポリイミド前駆体を得た。

[0225] <試験例1> (水溶性アルカリ現像液でのパターン形成)

[実施例1~28、比較例1~8]

下記記載の成分を混合し、均一な溶液として、感光性樹脂組成物の塗布液を

調製した。

<感光性樹脂組成物の組成>

- (A) 特定化合物：表 1 記載の質量%
- (B) ポリイミド前駆体：表 1 記載の質量%
- (C) ラジカル重合性化合物：表 1 記載の質量%
- (D) 熱重合開始剤：表 1 記載の質量%
- (E) 増感色素：表 1 記載の質量%
- (その他の成分)

1, 4-ベンゾキノン：0.08質量%

γ -ブチロラクトン：69.92質量%

[0226] 各感光性樹脂組成物を、細孔の幅が $0.8\mu\text{m}$ のフィルタを通して加圧濾過した後、シリコンウエハ上にスピニング（ 3500rpm 、30秒）して適用した。感光性樹脂組成物を適用したシリコンウエハをホットプレート上で、 100°C で5分間乾燥し、シリコンウエハ上に厚さ $10\mu\text{m}$ の均一なポリマー層を形成した。

[0227] <評価>

[露光エネルギー]

シリコンウエハ上のポリマー層を、アライナー（Karl-Suss MA 150）を用いて露光した。露光は高圧水銀ランプで行い、波長 365nm での露光エネルギーを測定した。良好な構造を作るために必要な波長 365nm の露光エネルギーを確認した。露光エネルギーは低ければ低いほど高感度なことを表し好ましい結果となる。

[0228] [解像性]

露光の後、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）の0.262規定水溶液で75秒間画像を現像し、水洗した。良好なエッジの鋭さを持つことができた線幅を以下の基準で評価した。線幅が小さければ小さいほど光照射部と光非照射部との現像液に対する溶解性の差が大きくなっていることを表し、好ましい結果となる。

- A : 5 μm を超えて10 μm 以下
- B : 10 μm を超えて15 μm 以下
- C : 15 μm を超えて20 μm 以下
- D : 20 μm を超えて40 μm 以下
- E : 40 μm を超えた

[0229] [環化時間]

露光の後、感光性樹脂組成物を掻きとり、窒素中、180℃に維持した状態で熱重量分析（TGA測定）を行い、環化時間を評価した。ポリイミド前駆体は環化反応の進行にともない、重量減少が起こるが、この重量減少が発生しなくなるまでの時間を以下の基準で評価した。時間が短ければ短いほど環化速度が速くなっていることを表し、好ましい結果となる。

- A : 10分を超えて30分以下
- B : 30分を超えて60分以下
- C : 60分を超えて120分以下
- D : 120分を超えた。

[0230]

[表1]

	(A)特定化合物		(B)ポリイミド前駆体		(C)ラジカル重合性化合物		(D)熱重合開始剤		(E)増感剤		結果		
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	露光エネルギー (mJ/cm ²)	解像性	環化時間
実施例1	A-9	1.5	B-1	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	400	B	A
実施例2	A-9	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	300	A	A
実施例3	A-9	1.5	B-4	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	350	A	A
実施例4	A-9	1.5	B-3	23.4	C-1	4.5	D-1	0.6	-	-	700	C	A
実施例5	A-9	1.5	B-3	23.4	C-2	4.5	D-1	0.6	-	-	500	B	A
実施例6	A-9	1.5	B-3	24	C-3	4.5	-	-	-	-	300	A	A
実施例7	A-4	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	350	A	A
実施例8	A-4	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	500	A	B
実施例9	A-2	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	350	A	A
実施例10	A-11	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	350	A	A
実施例11	A-16	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	350	A	A
実施例12	A-22	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	300	A	A
実施例13	A-35	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	300	A	B
実施例14	A-27	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	300	C	C
実施例15	A-33	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	300	A	A
実施例16	A-34	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	300	A	A
実施例17	A-53	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	300	A	A
実施例18	A-55	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	B	B
実施例19	A-47	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	300	B	C
実施例20	A-52	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	300	A	A
実施例21	A-73	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	300	C	A
実施例22	A-74	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	300	C	A
実施例23	A-75	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	300	C	A
実施例24	A-76	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	500	A	A
実施例25	A-17	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	350	A	A
実施例26	A-18	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	300	A	A
実施例27	A-19	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	350	A	A
実施例28	A-20	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	330	A	A
比較例1	A-9	0	B-3	24.9	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	画像形成不可	画像形成不可	D
比較例2	A-9	1.5	B-3	27.9	C-3	0	D-1	0.6	-	-	500	E	A
比較例3	比較例用化合物1	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	画像形成不可	画像形成不可	D
比較例4	比較例用化合物2	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	500	E	D
比較例5	比較例用化合物3	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	700	D	C
比較例6	比較例用化合物4	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	700	D	C
比較例7	比較例用化合物5	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	700	D	D
比較例8	比較例用化合物6	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	300	D	D

[0231] 上記結果より、実施例1～28の感光性樹脂組成物は、解像性が良好で、

幅 $20\ \mu\text{m}$ 以下の画像を形成できた。また、 180°C での熱処理における環化反応時間は、 120 分以内であった。

一方、比較例 1、3 の感光性樹脂組成物は、画像を形成することができなかった。また、 180°C での熱処理における環化反応時間は、 120 分を超えた。

また、比較例 2、4～8 は画像を形成できたが、線幅が $20\ \mu\text{m}$ を超えており、解像性の劣るものであった。

[0232] <試験例 2> (有機溶剤現像液でのパターン形成)

[実施例 29～68、比較例 9～16]

下記記載の成分を混合し、均一な溶液として、感光性樹脂組成物の塗布液を調製した。

<感光性樹脂組成物の組成>

- (A) 特定化合物：表 2 記載の質量%
- (B) ポリイミド前駆体：表 2 記載の質量%
- (C) ラジカル重合性モノマー：表 2 記載の質量%
- (D) 熱重合開始剤：表 2 記載の質量%
- (E) 増感色素：表 2 記載の質量%
- (その他の成分)

1, 4-ベンゾキノン：0.08 質量%

γ -ブチロラクトン：69.92 質量%

[0233] 各感光性樹脂組成物を、細孔の幅が $0.8\ \mu\text{m}$ のフィルタを通して加圧濾過した後、シリコンウエハ上にスピニング ($3500\ \text{rpm}$ 、 30 秒) して適用した。感光性樹脂組成物を適用したシリコンウエハをホットプレート上で、 100°C で 5 分間乾燥し、シリコンウエハ上に厚さ $10\ \mu\text{m}$ の均一なポリマー層を形成した。

[0234] <評価>

[露光エネルギー]

シリコンウエハ上のポリマー層を、アライナー (Karl-Suss MA

150)を用いて露光した。露光は高圧水銀ランプで行い、波長365nmでの露光エネルギーを測定した。良好な構造を作るために必要な波長365nmの露光エネルギーを確認した。露光エネルギーは低ければ低いほど高感度なことを表し好ましい結果となる。

[0235] [解像性]

露光の後、シクロペンタノンで75秒間画像を現像した。良好なエッジの鋭さを持つことができた線幅を以下の基準で評価した。線幅が小さければ小さいほど光照射部と光非照射部との現像液に対する溶解性の差が大きくなっていることを表し、好ましい結果となる。

- A : 5 μm を超えて10 μm 以下
- B : 10 μm を超えて15 μm 以下
- C : 15 μm を超えて20 μm 以下
- D : 20 μm を超えて40 μm 以下
- E : 40 μm を超えた。

[0236] [環化時間]

試験例1と同様の方法及び評価基準で評価した。

[0237]

[表2]

	(A)特定化合物		(B)ポリイミド前駆体		(C)ラジカル重合性化合物		(D)熱重合開始剤		(E)増感剤		露光エネルギー (mJ/cm ²)	結果	
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%		解像性	環化時間
実施例29	A-9	1.5	B-2	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	360	B	A
実施例30	A-9	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A	A
実施例31	A-9	1.5	B-5	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	320	A	A
実施例32	A-9	1.5	B-3	23.4	C-1	4.5	D-1	0.6	-	-	600	C	A
実施例33	A-9	1.5	B-3	23.4	C-2	4.5	D-1	0.6	-	-	440	B	A
実施例34	A-9	1.5	B-3	24	C-3	4.5	-	-	-	-	280	B	A
実施例35	A-4	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	A	A
実施例36	A-4	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	440	A	B
実施例37	A-2	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	320	A	A
実施例38	A-11	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	320	A	A
実施例39	A-16	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	320	A	A
実施例40	A-22	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A	A
実施例41	A-35	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A	B
実施例42	A-27	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	B	C
実施例43	A-33	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	B	A
実施例44	A-34	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A	A
実施例45	A-53	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A	A
実施例46	A-55	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	264	B	B
実施例47	A-47	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	B	C
実施例48	A-52	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A	A
実施例49	A-73	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	B	A
実施例50	A-74	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	B	A
実施例51	A-75	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	B	A
実施例52	A-76	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	440	B	A
実施例53	A-17	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	A	A
実施例54	A-18	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A	A
実施例55	A-19	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	A	A
実施例56	A-20	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	304	A	A
実施例57	A-9	1.5	B-3	27.62	C-3	0.28	D-1	0.6	-	-	600	C	A
実施例58	A-9	1.5	B-3	27.34	C-3	0.56	D-1	0.6	-	-	500	B	A
実施例59	A-9	1.5	B-3	26.51	C-3	1.40	D-1	0.6	-	-	300	A	A
実施例60	A-9	1.5	B-3	25.11	C-3	2.79	D-1	0.6	-	-	280	A	A
実施例61	A-9	1.5	B-3	13.95	C-3	13.95	D-1	0.6	-	-	280	A	A
実施例62	A-81	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	300	C	C
実施例63	A-82	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	300	B	C
実施例64	A-9	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-2	0.6	-	-	280	A	A
実施例65	A-9	0.8	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A	A
	A-52	0.7											
実施例66	A-9	1.5	B-3	11.7	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	300	A	A
			B-5	11.7									
実施例67	A-9	1.5	B-3	23.4	C-3	2.3	D-1	0.6	-	-	300	A	A
					C-2	2.2							
実施例68	A-9	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.3	-	-	280	A	A
比較例9	A-9	0	B-3	24.9	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	画像形成不可	画像形成不可	D
							D-2	0.3	-	-			
比較例10	A-9	1.5	B-3	27.9	C-3	0	D-1	0.6	-	-	500	E	A
比較例11	比較例用化合物1	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	画像形成不可	画像形成不可	D
比較例12	比較例用化合物2	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6			
比較例13	比較例用化合物3	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	700	D	C
比較例14	比較例用化合物4	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	700	D	C
比較例15	比較例用化合物5	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	700	D	D
比較例16	比較例用化合物6	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	300	D	D

[0238] 上記結果より、実施例29～68の感光性樹脂組成物は、解像性が良好で、幅20 μ m以下の画像を形成できた。また、180℃での熱処理における環化反応時間は、120分以内であった。

一方、比較例9、11の感光性樹脂組成物は、画像を形成することができなかった。また、180℃での熱処理における環化反応時間は、120分を超えた。

また、比較例10、12～16は画像を形成できたが、線幅が20 μ mを超えており、解像性の劣るものであった。

[0239] <試験例3>（水溶性アルカリ現像液でのパターン形成2）

[実施例101～123]

下記記載の成分を混合し、均一な溶液として、感光性樹脂組成物の塗布液を

調製した。

<感光性樹脂組成物の組成>

- (A) 特定化合物：表3記載の質量%
- (B) ポリイミド前駆体：表3記載の質量%
- (C) ラジカル重合性化合物：表3記載の質量%
- (D) 熱重合開始剤：表3記載の質量%
- (E) 増感色素：表3記載の質量%
- (その他の成分)

1, 4-ベンゾキノン：0.08質量%

γ-ブチロラクトン：69.92質量%

[0240] 各感光性樹脂組成物を、細孔の幅が $0.8\mu\text{m}$ のフィルタを通して加圧濾過した後、シリコンウエハ上にスピニング（3500rpm、30秒）して適用した。感光性樹脂組成物を適用したシリコンウエハをホットプレート上で、 100°C で5分間乾燥し、シリコンウエハ上に厚さ $10\mu\text{m}$ の均一なポリマー層を形成した。

[0241] <評価>

[露光エネルギー]

試験例1と同様の方法で露光エネルギーを測定した。

[解像性]

試験例1と同様の方法で解像性を評価した。

[環化時間]

試験例1と同様の方法で、環化時間を評価した。

[0242]

[表3]

	(A)特定化合物		(B)ポリイミド前駆体		(C)ラジカル重合性化合物		(D)熱重合開始剤		(E)増感剤		結果	
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	露光エネルギー (mJ/cm ²)	解像性 硬化時間
実施例101	A-90	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A
実施例102	A-91	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A
実施例103	A-92	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A
実施例104	A-93	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A
実施例105	A-94	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A
実施例106	A-95	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A
実施例107	A-97	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A
実施例108	A-98	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A
実施例109	A-99	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A
実施例110	A-101	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A
実施例111	A-102	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A
実施例112	A-104	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	A
実施例113	A-105	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	A
実施例114	A-106	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	B
実施例115	A-107	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	B
実施例116	A-108	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A
実施例117	A-109	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	B
実施例118	A-110	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	B
実施例119	A-111	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	B
実施例120	A-112	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	B
実施例121	A-113	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	B
実施例122	A-114	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	B
実施例123	A-115	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	B

[0243] 上記結果より、実施例101～123の感光性樹脂組成物は、解像性が良好で、幅15 μm 以下の画像を形成できた。また、180℃での熱処理における環化反応時間は、60分以内であった。

[0244] <試験例4>（有機溶剤現像液でのパターン形成2）

[実施例124～146]

下記記載の成分を混合し、均一な溶液として、感光性樹脂組成物の塗布液を調製した。

<感光性樹脂組成物の組成>

（A）特定化合物：表4記載の質量%

（B）ポリイミド前駆体：表4記載の質量%

（C）ラジカル重合性モノマー：表4記載の質量%

（D）熱重合開始剤：表4記載の質量%

（E）増感色素：表4記載の質量%

（その他の成分）

1, 4-ベンゾキノン：0.08質量%

γ -ブチロラクトン：69.92質量%

[0245] 各感光性樹脂組成物を、細孔の幅が0.8 μm のフィルタを通して加圧濾過した後、シリコンウエハ上にスピニング（3500 rpm、30秒）して適用した。感光性樹脂組成物を適用したシリコンウエハをホットプレート上で、100℃で5分間乾燥し、シリコンウエハ上に厚さ10 μm の均一なポリマー層を形成した。

[0246] <評価>

[露光エネルギー]

試験例2と同様の方法で露光エネルギーを測定した。

[解像性]

試験例2と同様の方法で解像性を評価した。

[環化時間]

試験例2と同様の方法で、環化時間を評価した。

〔保存安定性〕

組成物を調製した後、組成物の入った容器を密閉し、25℃の環境下に静置した。組成物の環化が進行し、固体が析出してくるまでの時間で保存安定性を評価した。時間が長ければ長いほど、組成物の保存安定性が高く、好ましい結果となる。

A：30日を超えて固体の析出が見られなかった

B：30日以内に固体が析出した。

[0247]

[表4]

	(A)特定化合物		(B)ポリイミド前駆体		(C)ラジカル重合性化合物		(D)熱重合開始剤		(E)増感剤		結果			
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	露光エネルギー (mJ/cm ²)	解像性	硬化時間	保存安定性
実施例124	A-90	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A	A	B
実施例125	A-91	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A	A	B
実施例126	A-92	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A	A	B
実施例127	A-93	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A	A	B
実施例128	A-94	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A	A	B
実施例129	A-95	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A	A	B
実施例130	A-97	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A	A	B
実施例131	A-98	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A	A	A
実施例132	A-99	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A	A	A
実施例133	A-101	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A	A	B
実施例134	A-102	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A	A	A
実施例135	A-104	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	A	A	B
実施例136	A-105	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	A	A	A
実施例137	A-106	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	B	A	A
実施例138	A-107	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	B	B	A
実施例139	A-108	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A	A	A
実施例140	A-109	1.5	B-3	23.4	C-3	4.5	D-1	0.6	-	-	280	A	B	A
実施例141	A-110	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	B	A	A
実施例142	A-111	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	B	B	A
実施例143	A-112	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	B	A	A
実施例144	A-113	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	B	B	A
実施例145	A-114	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	B	A	A
実施例146	A-115	1.5	B-3	22.8	C-3	4.5	D-1	0.6	E-1	0.6	320	B	B	A

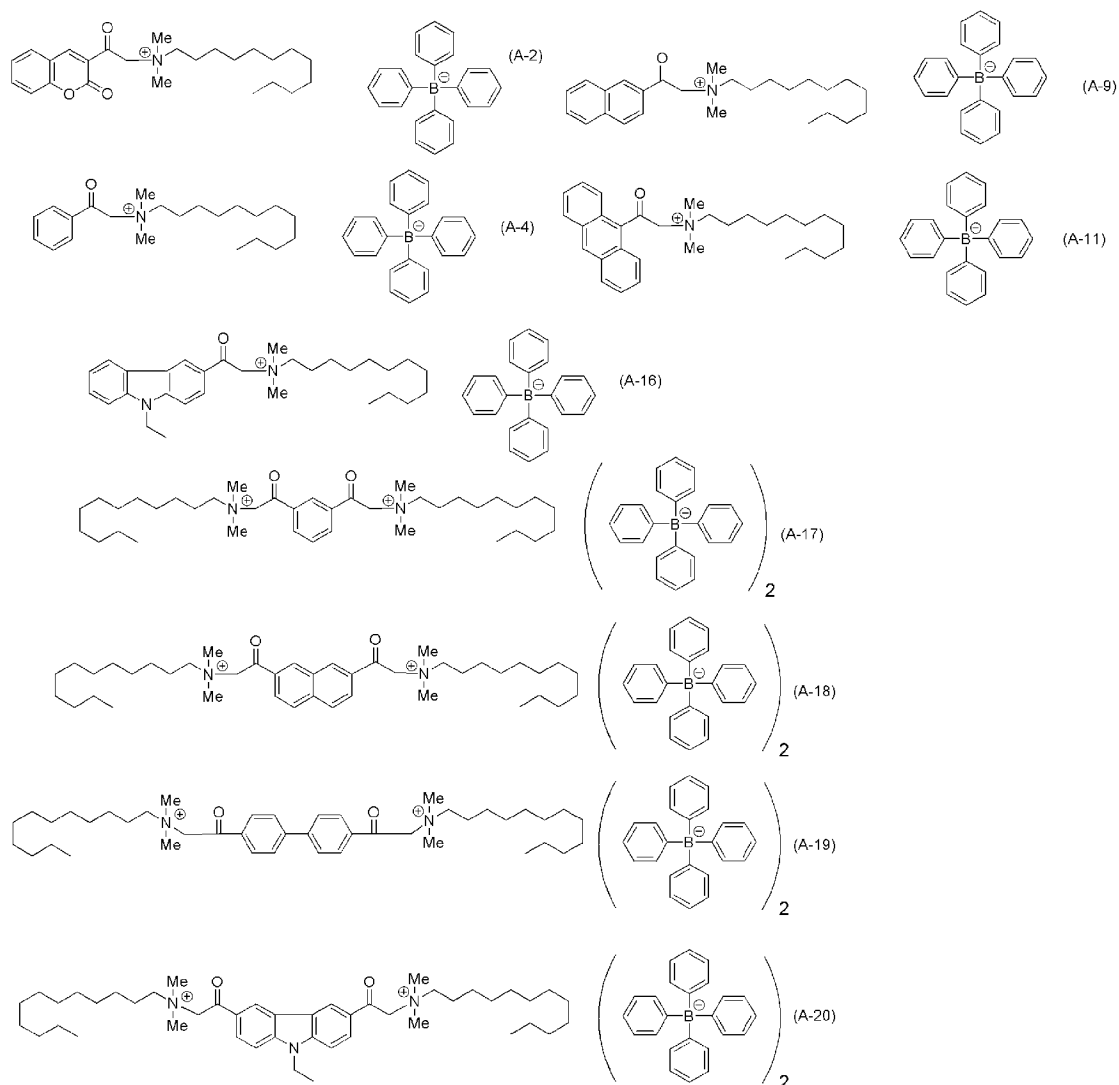
[0248] 上記結果より、実施例 124～146 の感光性樹脂組成物は、解像性が良好で、幅 $15\ \mu\text{m}$ 以下の画像を形成できた。また、 180°C での熱処理における環化反応時間は、60 分以内であった。

[0249] 表 1～4 に記載した略称は以下の通りである。

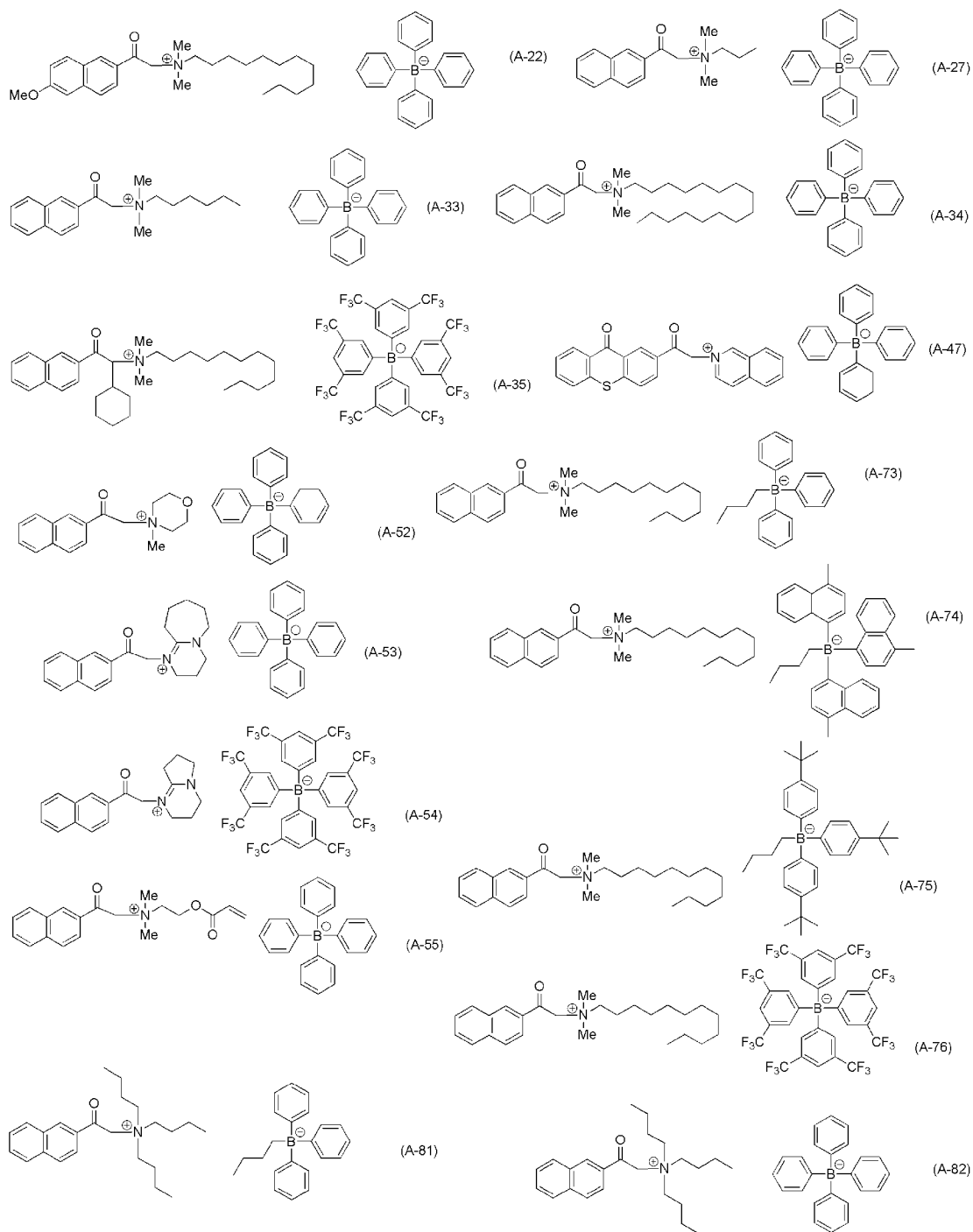
[0250] (A) 特定化合物

A-2、A-4、A-9、A-11、A-16～A-20、A-22、A-27、A-33～A-35、A-47、A-52～A-55、A-73～A-76、A-81、A-82、A-90～A-95、A-97～A-99、A-101、A-102、A-104～A-115：下記構造（式中 Me はメチル基を表す）

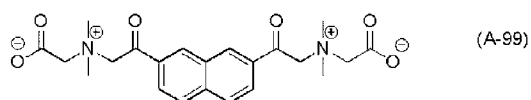
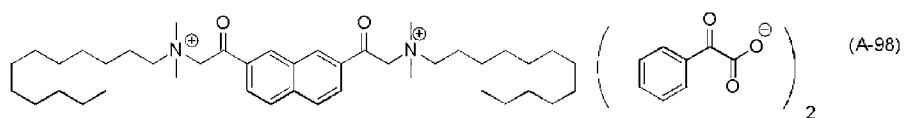
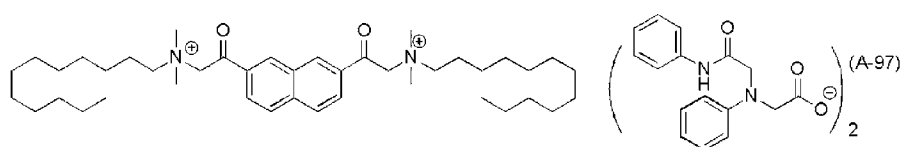
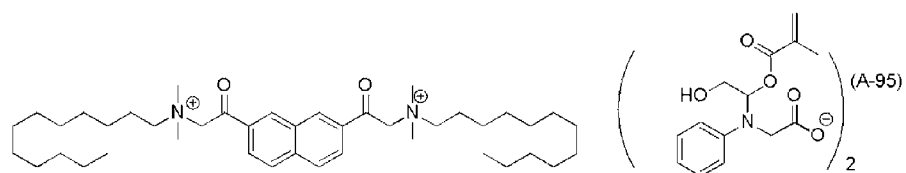
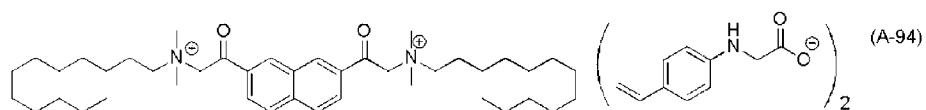
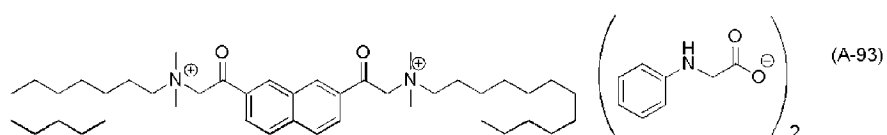
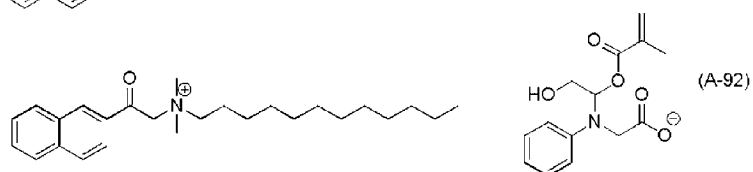
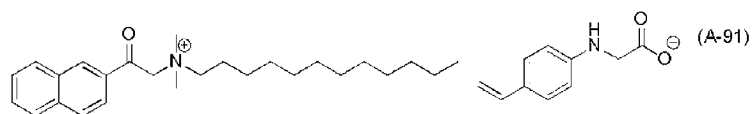
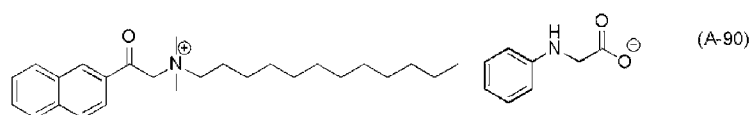
[化50]



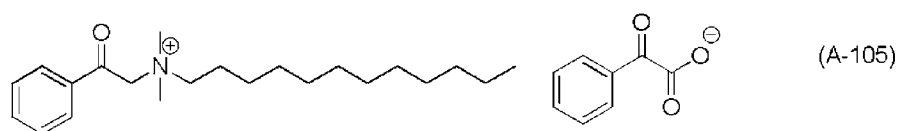
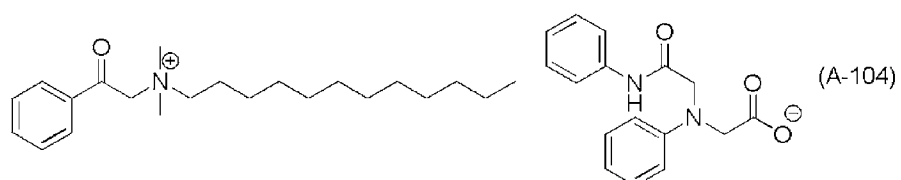
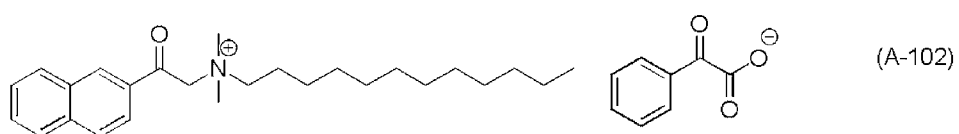
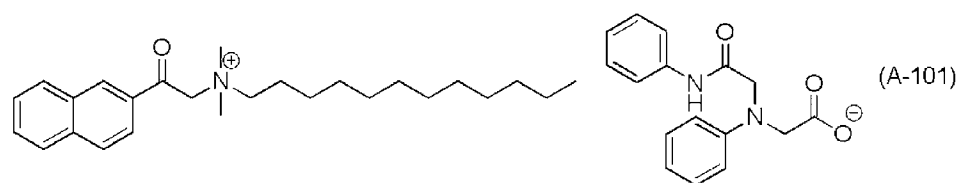
[化51]



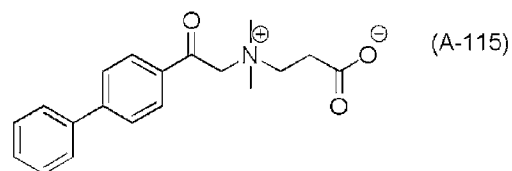
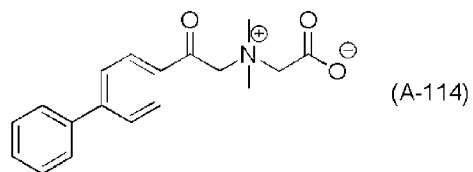
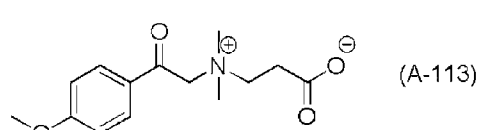
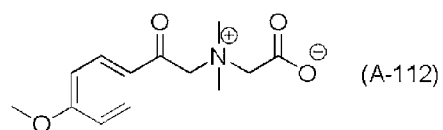
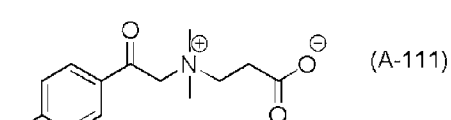
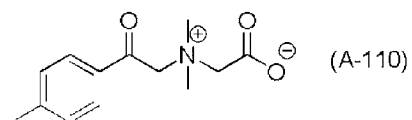
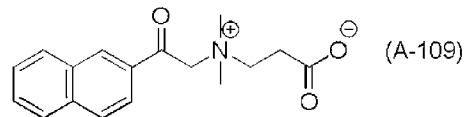
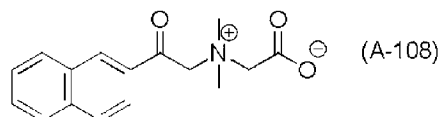
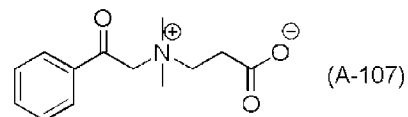
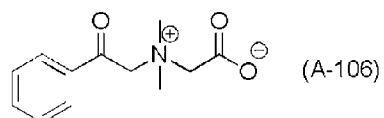
[化52]



[化53]

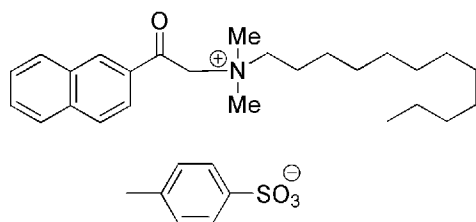


[化54]



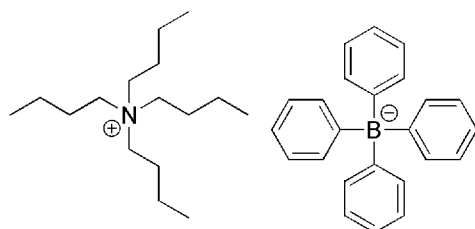
比較用化合物 1 : 下記構造

[化55]



比較用化合物 2 : 下記構造

[化56]



比較例用化合物 3 : 2-ナフトイルメチル- (1-アゾニア-4-アザビシクロ[2.2.2]オクタン) N, N-ジメチルジチオカルバメート

比較例用化合物 4 : 2-ナフトイルメチル- (1-アゾニア-4-アザビシクロ[2.2.2]オクタン) ブロミド

比較例用化合物 5 : 1 - (2 - ニトロ - 4 , 5 - ジメトキシフェニル) エチル N - シクロヘキシルカルバメート

比較例用化合物6：Irgacure OXE-01 (BASF社製)

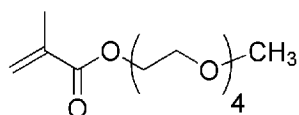
[0251] (B) ポリイミド前駆体

B-1 ~ B-4 : 合成例 1 ~ 4 で合成したポリイミド前駆体 B-1 ~ B-4

[0252] (C) ラジカル重合性化合物

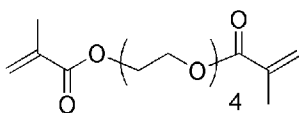
C-1 : NK エステル M-40G (新中村化学工業(株)製 単官能
メタクリレート 下記構造)

[化,57]



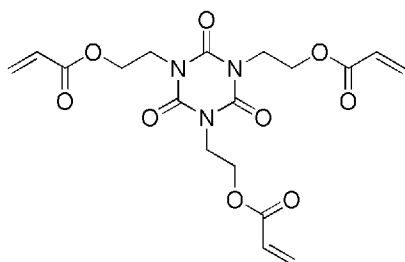
C-2 : NKエステル 4 G (新中村化学工業(株)製 2官能メタリ
レート 下記構造)

[化58]



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

[化59]



[0253] (D) 熱重合開始剤

D-1 : パープチルZ (日油 (株) 製、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、分解温度 (10時間半減期温度 = 104℃))

D-2 : パークミルD (日油 (株) 製、ジクミルパーオキシド、分解温度 (10時間半減期温度 = 116.4℃))

(E) 増感色素

E-1 : カヤキュアーDET X (日本化薬製)

[0254] <実施例200>

実施例2の感光性樹脂組成物を、細孔の幅が0.8μmのフィルタを通して加圧濾過した後、銅薄層が形成された樹脂基板にスピニング (3500rpm、30秒) して適用した。樹脂基板に適用した感光性樹脂組成物を、100℃で5分間乾燥した後、アライナー (Karl-Suss MA150) を用いて露光した。露光は高圧水銀ランプで行い、波長365nmでの露光エネルギーを測定した。露光の後、シクロペンタノンで75秒間画像を現像した。

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

この再配線層用層間絶縁膜は、絶縁性に優れていた。

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

なお、感光性樹脂組成物のポリイミド前駆体を、イミダゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体に変更しても、同様の効果が得られた。

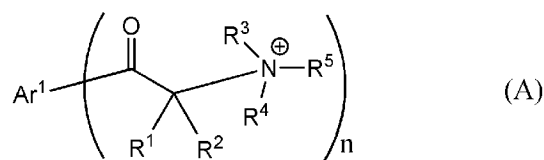
符号の説明

- [0255] 100 : 半導体デバイス
- 101a～101d : 半導体素子
- 101 : 積層体
- 102b～10d : 貫通電極
- 103a～103e : 金属バンプ
- 105 : 再配線層
- 110、110a、110b : アンダーフィル層
- 115 : 絶縁層
- 120 : 配線基板
- 120a : 表面電極

請求の範囲

- [請求項1] 下記一般式（A）で表されるカチオン部およびラジカル開始能を有するアニオン部を有する化合物と、
 複素環含有ポリマー前駆体と、
 ラジカル重合性化合物と
 を含有する感光性樹脂組成物；

[化1]

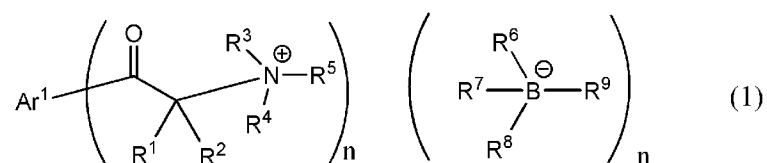


一般式（A）中、 Ar^1 は、芳香族基を表し、
 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、
 R^4 と R^5 は互いに結合して環を形成していてもよく、
 n は、1以上の整数を表す。

- [請求項2] 前記アニオン部が、ボレートアニオンまたはカルボキシレートアニオンである、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

- [請求項3] 前記化合物が、下記一般式（1）で表される化合物である、請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物；

[化2]

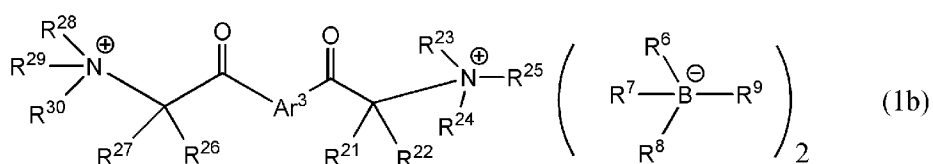
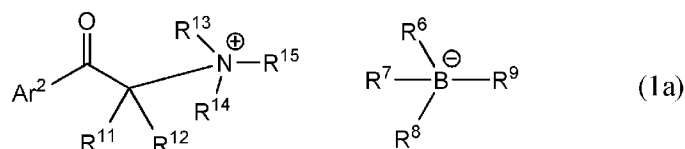


一般式（1）中、 Ar^1 は、芳香族基を表し、
 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、
 R^4 と R^5 は互いに結合して環を形成していてもよく、
 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ は、それぞれ独立に、1価の有機基を表し、

n は、1 以上の整数を表す。

[請求項4] 一般式（1）で表される化合物が、一般式（1 a）または一般式（1 b）で表される化合物である請求項3に記載の感光性樹脂組成物；

[化3]



一般式（1 a）および一般式（1 b）中、 Ar^2 および Ar^3 は、それぞれ独立に、芳香族基を表し、

$R^{11} \sim R^{15}$ 、および、 $R^{21} \sim R^{30}$ は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、

R^{14} と R^{15} 、 R^{24} と R^{25} 、および、 R^{29} と R^{30} は、互いに結合して環を形成していてもよく、

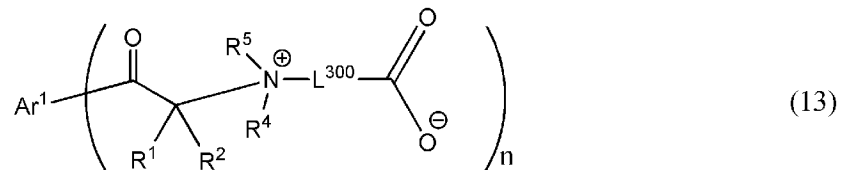
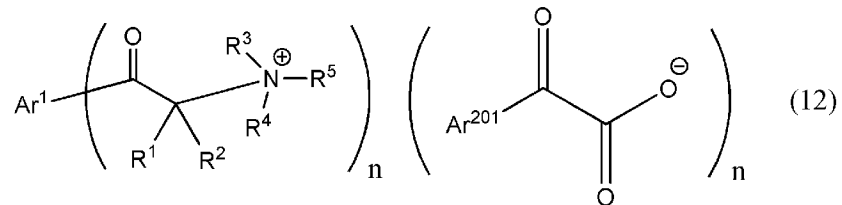
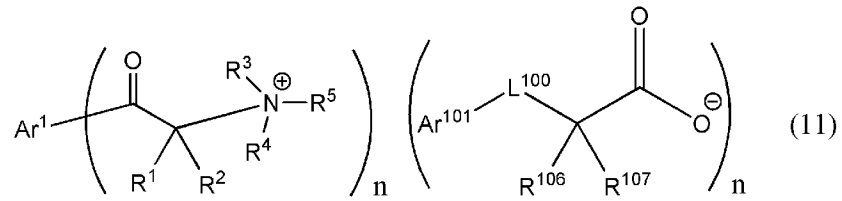
$R^6 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、1価の有機基を表す。

[請求項5] 一般式（1）で表される化合物は、前記一般式（1）の R^4 と R^5 が、互いに結合して環を形成している請求項3または4に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項6] 一般式（1）で表される化合物は、前記一般式（1）の R^3 が、炭素数5～30の直鎖アルキル基であり、前記一般式（1）の R^4 および R^5 が、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基である、請求項3または4に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項7] 前記化合物が、下記一般式（1 1）、（1 2）または（1 3）で表される化合物である、請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物；

[化4]



一般式(11)～(13)中、 Ar^1 、 Ar^{101} および Ar^{201} は、それぞれ独立に芳香族基を表し、

$\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、

、

R^4 と R^5 は互いに結合して環を形成していてもよく、

R^{106} および R^{107} は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、

L^{100} は、O、S、 NR^{400} のいずれかを表し、

L^{300} は2価の有機基を表し、

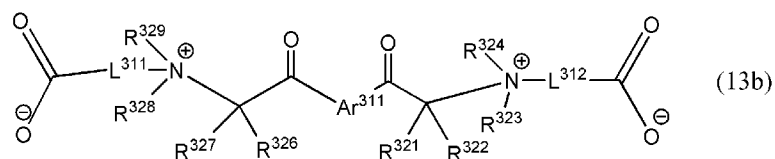
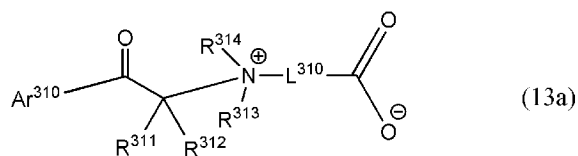
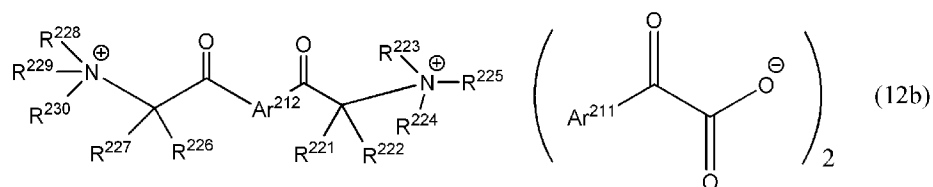
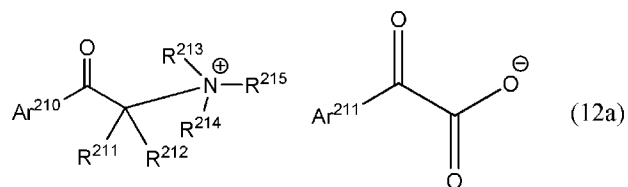
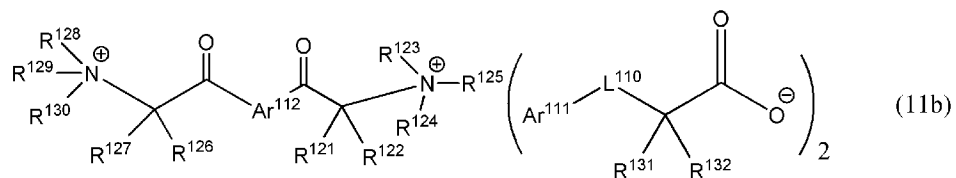
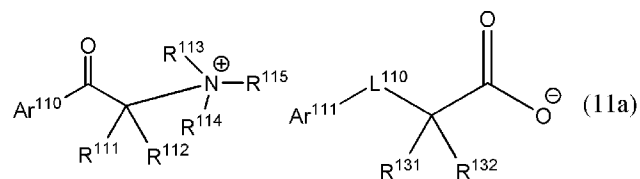
R^{400} は、水素原子または1価の有機基を表し、

n は、1以上の整数を表す。

[請求項8]

一般式(11)、(12)および(13)で表される化合物が、一般式(11a)、一般式(11b)、一般式(12a)、一般式(12b)、一般式(13a)または一般式(13b)で表される化合物である請求項7に記載の感光性樹脂組成物；

[化5]



一般式(11a)、一般式(11b)、一般式(12a)、一般式(12b)、一般式(13a)または一般式(13b)中、 Ar^{110} 、 Ar^{111} 、 Ar^{112} 、 Ar^{210} 、 Ar^{211} 、 Ar^{212} 、 Ar^{310} および Ar^{311} は、それぞれ独立に芳香族基を表し、

$R^{111} \sim R^{115}$ 、 $R^{121} \sim R^{130}$ 、 $R^{211} \sim R^{215}$ 、 $R^{221} \sim R^{230}$ 、 $R^{311} \sim R^{314}$ 、 $R^{321} \sim R^{324}$ および $R^{326} \sim R^{329}$ は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、

R^{114} と R^{115} 、 R^{124} と R^{125} 、 R^{129} と R^{130} 、 R^{214} と R^{215} 、 R^{224} と R^{225} 、 R^{314} と R^{315} は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、

R^{230} と R^{313} と R^{314} 、 R^{323} と R^{324} 、および、 R^{328} と R^{329} は、互いに結合して環を形成していてもよく、

R^{131} および R^{132} は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、

L^{110} は、O、S、N R^{400} のいずれかを表し、

L^{310} 、 L^{311} および L^{312} は、それぞれ独立に2価の有機基を表し、

R^{400} は、水素原子または1価の有機基を表す。

[請求項9] 一般式(11)、(12)および(13)で表される化合物は、 R^4 と R^5 が、互いに結合して環を形成している、請求項7または8に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項10] 一般式(11)で表される化合物は、 R^3 が、炭素数5～30の直鎖アルキル基であり、かつ、 R^4 および R^5 が、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基であり、

一般式(12)で表される化合物は、 R^3 が、炭素数5～30の直鎖アルキル基であり、かつ、 R^4 および R^5 が、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基であり、

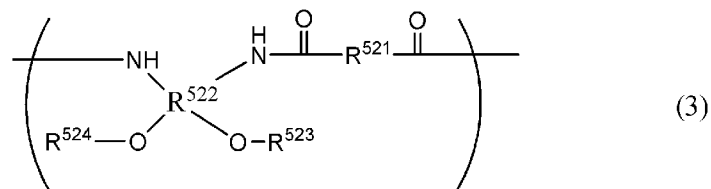
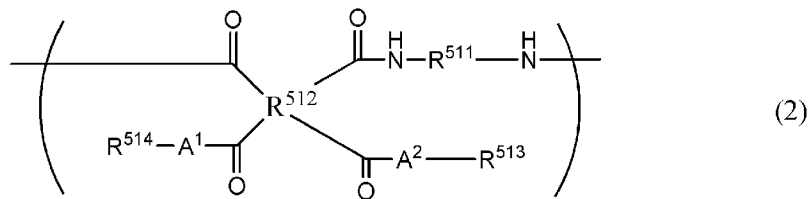
一般式(13)で表される化合物は、 L^{300} が炭素数1～30の直鎖アルキレン基であり、かつ、 R^4 および R^5 が、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基である、請求項7または8に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項11] 前記複素環含有ポリマー前駆体が、ポリイミド前駆体、または、ポリベンゾオキサゾール前駆体である、請求項1～10のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項12] 前記複素環含有ポリマー前駆体が、ラジカル重合性基を含有する請求項1～11のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項13] 前記複素環含有ポリマー前駆体が、下記一般式(2)または一般式(3)で表される繰り返し単位を含有する請求項1～12のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物；

[化6]



一般式（２）中、 A^1 および A^2 は、それぞれ独立に酸素原子または ---NH--- を表し、

R^{511} は、２価の有機基を表し、 R^{512} は、４価の有機基を表し、 R^{513} および R^{514} は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表し、

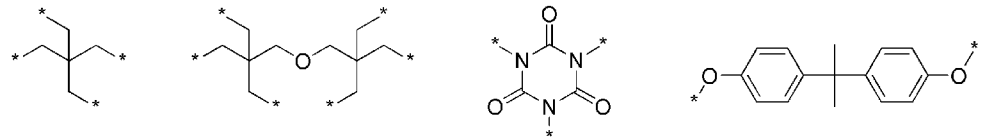
一般式（３）中、 R^{521} は、２価の有機基を表し、 R^{522} は、４価の有機基を表し、 R^{523} および R^{524} は、それぞれ独立に、水素原子または１価の有機基を表す。

[請求項14] 一般式（２）における R^{513} および R^{514} の少なくとも一方、または、一般式（３）における R^{523} および R^{524} の少なくとも一方が、ラジカル重合性基である請求項１３に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項15] 前記ラジカル重合性化合物が、ラジカル重合性基を２個以上含有する化合物である請求項１～１４のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項16] 前記ラジカル重合性化合物が、下記式で表される部分構造を有する請求項１～１５のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物；ただし、式中の＊は連結手である。

[化7]



[請求項17] さらに熱重合開始剤を含有する請求項1～16のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項18] 前記熱重合開始剤が、過酸化物である請求項17に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項19] さらに増感色素を含有する請求項1～18のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項20] 請求項1～19のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。

[請求項21] 再配線層用層間絶縁膜である、請求項20に記載の硬化膜。

[請求項22] 請求項1～19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する工程と、

前記基板に適用された感光性樹脂組成物に対して、活性光線または放射線を照射して露光する工程と、

前記露光された感光性樹脂組成物に対して、現像処理を行う工程とを有する硬化膜の製造方法。

[請求項23] 現像処理を行う工程後に、現像された感光性樹脂組成物を50～300℃の温度で加熱する工程を含む請求項22に記載の硬化膜の製造方法。

[請求項24] 請求項20に記載の硬化膜、または、請求項22もしくは請求項23に記載の方法で製造された硬化膜を有する半導体デバイス。

[illegible]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/029(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i, G03F7/037(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004-7/18, C08F2/00-2/60

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y	JP 2010-250059 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 04 November 2010 (04.11.2010), claims; paragraph [0011]; each example (Family: none)	1-5, 7-9, 11-24
Y	JP 2013-163670 A (ADEKA Corp.), 22 August 2013 (22.08.2013), claims; paragraphs [0012], [0021], [0025] to [0026], [0036]; each example (Family: none)	1-5, 7-9, 11-24
Y	JP 2003-231752 A (Toyobo Co., Ltd., Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 August 2003 (19.08.2003), paragraph [0030] (Family: none)	12, 14

☒ 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
12 May 2015 (12.05.15)

Date of mailing of the international search report
02 June 2015 (02.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058831

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 05-040340 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 19 February 1993 (19.02.1993), paragraph [0025] (Family: none)	17-18
Y	JP 2011-180228 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), paragraph [0092] (Family: none)	21
Y	CN 101130518 A (Nanchang Hangkong University), 27 February 2008 (27.02.2008), claims; page 3, 4th paragraph; each example (Family: none)	1-5, 11-24
A	JP 2012-027364 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 09 February 2012 (09.02.2012), claims; paragraphs [0105] to [0106]; each example (Family: none)	1-24
A	WO 2009/028208 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 05 March 2009 (05.03.2009), claims & US 2009/0071693 A1 & CN 101784957 A	1-24

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/029(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i,
G03F7/037(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/004-7/18
C08F2/00-2/60

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
Y	JP 2010-250059 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2010.11.04, 特許請求の範囲, [0011], 各実施例（ファミリーなし）	1-5, 7-9, 11-24
Y	JP 2013-163670 A (株式会社ADEKA) 2013.08.22, 特許請求の範囲, [0012], [0021], [0025] ~ [0026], [0036], 各実施例（ファミリーなし）	1-5, 7-9, 11-24
Y	JP 2003-231752 A (東洋紡績株式会社 & 大日本印刷株式会社) 2003.08.19, [0030]（ファミリーなし）	12, 14

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

1 2 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

石附 直弥

2 H

4 0 0 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 05-040340 A (旭化成工業株式会社) 1993. 02. 19, [0 0 2 5] (ファミリーなし)	17-18
Y	JP 2011-180228 A (日立化成工業株式会社) 2011. 09. 15, [0 0 9 2] (ファミリーなし)	21
Y	CN 101130518 A (南昌航空大学) 2008. 02. 27, 特許請求の範囲, 第3 ページ第4 段落, 各実施例 (ファミリーなし)	1-5, 11-24
A	JP 2012-027364 A (大日本印刷株式会社) 2012. 02. 09, 特許請求の範囲, [0 1 0 5] ~ [0 1 0 6], 各実施例 (ファミリーなし)	1-24
A	WO 2009/028208 A1 (三井化学株式会社) 2009. 03. 05, 請求の範囲 & US 2009/0071693 A1 & CN 101784957 A	1-24