

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2017年8月31日(31.08.2017)



(10) 国際公開番号  
**WO 2017/146153 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*G03F 7/40* (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)  
*B32B 15/088* (2006.01) *G03F 7/38* (2006.01)  
*G03F 7/037* (2006.01) *H01L 21/312* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/006846
- (22) 国際出願日: 2017年2月23日(23.02.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2016-035251 2016年2月26日(26.02.2016) 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26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩井 悠(IWAI Yu); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 伊藤 勝志(ITO Katsuyuki); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻400

0番地 富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ株式会社内 Shizuoka (JP). ヴァンクロースター ステファン(VANCLOOSTER Stefan); B-2070 ツヴィンドレハト、ハウエンマー1061、キートベルグラン1A フジフイルムエレクトロニック マテリアルズ (ヨーロッパ) エヌ. ブイ. 内 Zwijndrecht (BE).

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

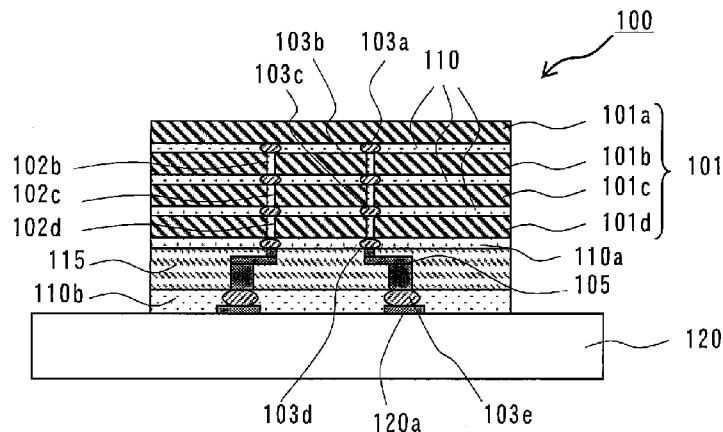
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING LAMINATE AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 積層体の製造方法および半導体デバイスの製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided are the following: a method for manufacturing a laminate having excellent adhesion between a resin layer and another resin layer, or between a resin layer and a metal layer; and a method for manufacturing a semiconductor device including said manufacturing method. The method for manufacturing a laminate includes: a photosensitive resin composition layer forming step of forming a photosensitive resin composition in a layer shape adapted to a substrate; a step of exposing the photosensitive resin composition layer to light; a step of performing negative development processing of the photosensitive resin composition layer that has been exposed to light; a step of forming a metal layer on the surface of the photosensitive resin composition layer after development processing; and a surface activation processing step of performing surface activation processing on the metal layer and at least a portion of the photosensitive resin composition layer. The method further includes again performing, in the order set forth above, the photosensitive resin composition layer forming step, the light exposing step, and the development processing step. The photosensitive resin composition includes a resin selected from polyimide precursors and the like. Further, at least one of the following conditions is satisfied: the resin including a polymerizable group; and the photosensitive resin composition including a polymerizable compound.

(57) 要約:

[続葉有]



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))

樹脂層と樹脂層、または、樹脂層と金属層の密着性に優れた積層体の製造方法、ならびに、上記製造方法を含む半導体デバイスの製造方法の提供。感光性樹脂組成物を基板に適用して層状にする、感光性樹脂組成物層形成工程と、上記感光性樹脂組成物層を露光する工程と、上記露光された感光性樹脂組成物層に対して、ネガ型現像処理を行う工程と、上記現像処理後の感光性樹脂組成物層の表面に金属層を形成する工程と、上記金属層及び感光性樹脂組成物層の少なくとも一部を表面活性化処理する表面活性化処理工程を含み、さらに、再度、上記感光性樹脂組成物層形成工程、上記露光工程、および、上記現像処理工程を、上記順に行うことを含み、上記感光性樹脂組成物が、ポリイミド前駆体等から選択される樹脂を含み、さらに、上記樹脂が重合性基を含むこと、および、上記感光性樹脂組成物が重合性化合物を含むことの少なくとも一方を満たす、積層体の製造方法。

## 明 細 書

### 発明の名称： 積層体の製造方法および半導体デバイスの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は積層体の製造方法および半導体デバイスの製造方法に関する。特に、半導体デバイスの再配線層用層間絶縁膜の製造に用いられる、積層体の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] ポリイミド樹脂やポリベンゾオキサゾール樹脂などの熱硬化性樹脂は、耐熱性およ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、ポリイミド樹脂やポリベンゾオキサゾール樹脂は、溶剤への溶解性が低いため、環化反応前の前駆体（ポリイミド前駆体やポリベンゾオキサゾール前駆体）の状態で使用し、基板などに適用した後、加熱してポリイミド前駆体を環化して硬化膜を形成することも行われている。

[0003] ここで、特許文献1には、熱可塑性ポリイミド層および熱可塑性ポリイミド層表面の金属層からなる積層体が開示されている。また、特許文献1には、熱可塑性ポリイミド層が絶縁層として働くことも記載されている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開WO2004／050352号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] ここで、半導体デバイスの再配線層用層間絶縁膜として、上記特許文献1に記載の熱可塑性ポリイミド樹脂を用いるとすると、熱可塑性ポリイミド層および熱可塑性ポリイミド層表面の金属層からなる積層体の上に、さらに、熱可塑性ポリイミド層を設ける必要がある。しかしながら、特許文献1における上記積層体の上に、さらに、熱可塑性ポリイミド層を設けることを検討

したところ、熱可塑性ポリイミド層と金属層、あるいは、熱可塑性ポリイミド層同士の密着性が不十分であることが分かった。

本発明は、かかる課題を解決することを目的としたものであって、ポリイミド等の樹脂を含む樹脂層と樹脂層、または、樹脂層と金属層との密着性に優れた積層体の製造方法、および、上記製造方法を含む半導体デバイスの製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0006] 上記課題のもと、本発明者が検討を行った結果、感光性樹脂組成物をネガ型現像して樹脂層を形成することにより、上記課題を解決しうることを見出した。具体的には、下記手段＜1＞により、好ましくは＜2＞～＜8＞により、上記課題は解決された。

＜1＞感光性樹脂組成物を基板に適用して層状にする、感光性樹脂組成物層形成工程と、

上記感光性樹脂組成物層を露光する、露光工程と、上記露光された感光性樹脂組成物層に対してネガ型現像処理を行う、現像処理工程と、上記現像処理後の感光性樹脂組成物層の表面に金属層を形成する、金属層形成工程と、上記金属層および感光性樹脂組成物層の少なくとも一部を表面活性化処理する、表面活性化処理工程とを含み、さらに、再度、上記感光性樹脂組成物層形成工程、上記露光工程、および、上記現像処理工程を、上記順に行うことを含み、上記感光性樹脂組成物が、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびポリベンゾオキサゾールから選択される樹脂を含み、さらに、上記樹脂が重合性基を含むこと、および、上記感光性樹脂組成物が重合性化合物を含むことの少なくとも一方を満たす、積層体の製造方法。

＜2＞上記感光性樹脂組成物層形成工程、上記露光工程、および、上記現像処理工程を、上記順に、3～7回行う、＜1＞に記載の積層体の製造方法。

＜3＞上記金属層が銅を含む、＜1＞または＜2＞に記載の積層体の製造方法。

<4>上記樹脂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>~<3>のいずれかに記載の積層体の製造方法。

<5>上記樹脂が、 $-A_r-L-A_r-$ で表される部分構造を含む、<1>~<4>のいずれかに記載の積層体の製造方法；但し、 $A_r$ は、それぞれ独立に、芳香族基であり、 $L$ は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または $-NHCO-$ 、あるいは、上記の2つ以上の組み合わせからなる基である。

<6>上記表面活性化処理が、プラズマ処理およびコロナ放電処理から選択される、<1>~<5>のいずれかに記載の積層体の製造方法。

<7>上記感光性樹脂組成物が、光重合開始剤を含む、<1>~<6>のいずれかに記載の積層体の製造方法。

<8><1>~<7>のいずれかに記載の積層体の製造方法を含む、半導体デバイスの製造方法。

## 発明の効果

[0007] 本発明により、樹脂層と樹脂層、または、樹脂層と金属層との密着性に優れた積層体の製造方法、および、上記製造方法を含む半導体デバイスの製造方法が提供された。

## 図面の簡単な説明

[0008] [図1]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。

[図2]本発明の製造方法で得られる積層体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

[0009] 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。

本明細書における基（原子団）の表記において、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さない基と共に置換基を有する基をも包含する。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。

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

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

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

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

本明細書において、固形分濃度とは、組成物の総質量に対する、溶剤を除く他の成分の質量百分率である。また、固形分濃度は、特に述べない限り25℃における濃度をいう。

本明細書において、重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)は、特に述べない限り、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定したポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)は、例えば、HLC-8220(東ソー(株)製)を用い、カラムとしてガードカラムHZ-L、TSK gel Super HZM-M、TSK gel Super HZ4000、TSK gel Super HZ3000、TSK gel Super HZ2

〇〇〇（東ソー（株）製）を用いることによって求めることができる。溶離液は特に述べない限り、THF（テトラヒドロフラン）を用いて測定したものとする。また、検出は特に述べない限り、UV線（紫外線）の波長254nm検出器を使用したものとする。

[0010] 本発明の積層体の製造方法は、感光性樹脂組成物を基板に適用して層状にする、感光性樹脂組成物層形成工程と、上記感光性樹脂組成物層を露光する露光工程と、上記露光された感光性樹脂組成物層に対して、ネガ型現像処理を行う現像処理工程と、上記現像処理後の感光性樹脂組成物層の表面に金属層を形成する金属層形成工程と、上記金属層及び感光性樹脂組成物層の少なくとも一部を表面活性化処理する表面活性化処理工程を含み、さらに、再度、上記感光性樹脂組成物層形成工程、上記露光工程、および、上記現像処理工程を、上記順に行うことを含み、上記感光性樹脂組成物が、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびポリベンゾオキサゾールから選択される樹脂を含み、さらに、上記樹脂が重合性基を含むこと、および、上記感光性樹脂組成物が重合性化合物を含むことの少なくとも一方を満たすことを特徴とする。

このように、絶縁膜を積層するに際し、ネガ型現像し、さらに、表面活性化処理することにより、層間の密着性を向上させることが可能になる。これに対し、上記特許文献1には、このような樹脂層を積層した例がない。また、特許文献1では、ポジ型現像を行っており、露光した部分をアルカリ現像するため、密着性が不十分となりやすい。さらに、ポジ型現像を行う場合、樹脂層の未露光部が表面活性化処理を受けることとなり、感光性樹脂組成物（樹脂層）がダメージを受けやすく、密着性の低下が起こったと推定される。これに対し、ネガ型では3次元架橋構造を形成することができ、膜の強度を高めることができ、表面活性化処理に対してもダメージを受けにくくできる。

以上に基づき、本発明では、上記手段を採用することにより、多層構成としても、樹脂層と樹脂層、および、樹脂層と金属層との間の高い密着性を達

成できる。

以下、本発明の詳細を説明する。

[0011] <感光性樹脂組成物層形成工程>

本発明の積層体の製造方法は、感光性樹脂組成物を基板に適用して層状にする、感光性樹脂組成物層形成工程を含む。

感光性樹脂組成物を基板に適用する手段としては、塗布が好ましい。

具体的には、適用する手段としては、ディップコート法、エアークロート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法、スピコート法、スリットスキャン法、およびインクジェット法などが例示される。感光性樹脂組成物層の厚さの均一性の観点から、より好ましくはスピコート法である。スピコート法の場合、例えば、500～2000 rpmの回転数で、10秒～1分程度適用することができる。

感光性樹脂組成物層（樹脂層）の厚さは、露光後で、0.1～100  $\mu\text{m}$ となるように塗布することが好ましく、1～50  $\mu\text{m}$ となるように塗布することがより好ましい。また、後述する図2に示すように、形成される感光性樹脂組成物層の厚さは、必ずしも均一である必要はない。特に、凹凸のある表面上に感光性樹脂組成物層が設けられる場合、図2に示すように、厚さの異なる樹脂層となるであろう。特に複数層積層した場合、凹部として、深さの大きい凹部も形成されうるが、本発明はこのような構成に対し、層間の剥離をより効果的に抑制できる点で技術的価値が高い。なお、本発明の積層体が厚さの異なる樹脂層を有する場合、最も薄い部分の樹脂層の厚さが上記厚さであることが好ましい。

基板の種類は、用途に応じて適宜定めることができるが、シリコン、窒化シリコン、ポリシリコン、酸化シリコン、アモルファスシリコンなどの半導体作製基板、石英、ガラス、光学フィルム、セラミック材料、蒸着膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Feなどの金属基板、紙、SOG（Spin On Glass）、TFT（薄膜トランジスタ）アレイ基板、プラズ

マディスプレイパネル（PDP）の電極板など、特に制約されない。本発明では、特に、半導体作製基板が好ましく、シリコンがより好ましい。

また、樹脂層の表面や金属層の表面に感光性樹脂組成物層を形成する場合は、樹脂層や金属層が基板となる。

感光性樹脂組成物の詳細については、後述する。

#### [0012] <ろ過工程>

本発明の積層体の製造方法は、感光性樹脂組成物を基板に適用する前に、感光性樹脂組成物をろ過する工程を含んでいてもよい。ろ過は、フィルターを用いて行うことが好ましい。フィルター孔径としては、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。フィルターの材質としては、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のフィルターが好ましい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものを用いてもよい。フィルター濾過工程では、複数種のフィルターを直列または並列に接続して用いてもよい。複数種のフィルターを使用する場合は、孔径および／または材質が異なるフィルターを組み合わせ使用しても良い。また、各種材料を複数回濾過してもよく、複数回濾過する工程が循環濾過工程であっても良い。また、加圧してろ過を行ってもよく、加圧する圧力は $0.05\text{ MPa}$ 以上 $0.3\text{ MPa}$ 以下が好ましい。フィルターを用いたろ過の他、吸着材を用いた不純物の除去を行っても良く、フィルターろ過と吸着材を組み合わせ使用しても良い。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル、ゼオライトなどの無機系吸着材、活性炭などの有機系吸着材を使用することができる。

#### [0013] <乾燥工程>

本発明の積層体の製造方法は、感光性樹脂組成物層を形成後、溶剤を乾燥する工程を含んでいてもよい。好ましい乾燥温度は $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ であり、 $70^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $90^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。乾燥時間としては、 $30\text{ 秒}\sim 20\text{ 分}$ が好ましく、 $1\text{ 分}\sim 10\text{ 分}$ がより好ましく、 $3\text{ 分}\sim 7\text{ 分}$ がさらに好ましい。

## [0014] &lt;露光工程&gt;

本発明の積層体の製造方法は、上記感光性樹脂組成物層を露光する露光工程を含む。露光は、感光性樹脂組成物を硬化できる限り特に定めるものではないが、例えば、波長365nmでの露光エネルギー換算で100~10,000mJ/cm<sup>2</sup>照射することが好ましく、200~8000mJ/cm<sup>2</sup>照射することがより好ましい。

露光波長は、190~1000nmの範囲で適宜定めることができ、240~550nmが好ましい。

## [0015] &lt;現像処理工程&gt;

本発明の積層体の製造方法は、露光された感光性樹脂組成物層に対してネガ型現像処理を行う、現像処理工程を含む。ネガ型現像を行うことにより、露光されていない部分（非露光部）が除去される。現像は現像液を用いて行う。現像液は、露光されていない部分（非露光部）を除去できるものであれば、特に制限なく使用できる。溶剤が好ましく、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、アルコキシ酢酸アルキル（例えば、アルコキシ酢酸メチル、アルコキシ酢酸エチル、アルコキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、3-アルコキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、3-アルコキシプロピオン酸メチル、3-アルコキシプロピオン酸エチル等（例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等））、2-アルコキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、2-アルコキシプロピオン酸メチル、2-アルコキシプロピオン酸エチル、2-アルコキシプロピオン酸プロピル等（例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオ

ン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル)、2-アルコキシ-2-メチルプロピオン酸メチルおよび2-アルコキシ-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、ならびに、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、ならびに、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、ならびに、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、ならびに、スルホキシド類として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、が好適に挙げられる。なかでも、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、 $\gamma$ -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モノメチルエーテル、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましく、シクロペンタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトンがより好ましい。

現像時間としては、10秒～5分が好ましい。現像時の温度は、特に定めるものではないが、通常、20～40℃で行うことができる。

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

#### [0016] <加熱工程>

本発明の積層体の製造方法は、加熱工程を含むことが好ましい。加熱工程では、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体の環化反応が進行する。ポリイミドやポリベンゾオキサゾールでは、架橋剤と共に加熱する場合、3次元ネットワーク構造を形成する。また、未反応のラジカル重合性化合物の硬化なども進行する。最高加熱温度としては、100～500℃が好ましく、140～400℃がより好ましく、160～350℃がさらに好ましい。

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

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

加熱は、最高加熱温度に到達した後、10～360分間加熱を行うことが好ましく、20～300分間加熱を行うことがさらに好ましく、30～240分間加熱を行うことが特に好ましい。

[0017] 加熱は段階的に行ってもよい。例として、25℃から180℃まで3℃／分で昇温し、180℃にて60分置き、180から200℃まで2℃／分で昇温し、200℃にて120分置く、といった工程が挙げられる。

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

[0018] 加熱工程は、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを流す等により、低酸素濃度の雰囲気で行うことが、ポリイミド前駆体等の分解を防ぐ点で好ましい。酸素濃度は、50ppm(v/v)以下が好ましく、20ppm(v/v)以下がより好ましい。

[0019] <<金属層形成工程>>

本発明の積層体の製造方法は、現像処理後の感光性樹脂組成物層の表面に金属層を形成する金属層形成工程を含む。

金属層としては、特に限定はなく、既存の金属種を使用することができ、銅、アルミニウム、ニッケル、バナジウム、チタン、クロム、コバルト、金およびタングステンが例示され、銅およびアルミニウムがより好ましく、銅がさらに好ましい。

金属層の形成方法は、特に限定はなく、既存の方法を適用することができる。例えば、特開2007-157879号公報、特表2001-521288号公報、特開2004-214501号公報、特開2004-101850号公報に記載された方法を使用することができる。例えば、フォトリソグラフィ、リフトオフ、電解メッキ、無電解メッキ、エッチング、印刷、およびこれらを組み合わせた方法などが考えられる。より具体的には、スパッタリング、フォトリソグラフィおよびエッチングを組み合わせたパターンニング方法、フォトリソグラフィと電解メッキを組み合わせたパターンニング方法が挙げられる。

金属層の厚さとしては、最も厚い部分で、0.1～50μmであることが好ましく、1～10μmがより好ましい。

[0020] <表面活性化処理工程>

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

表面活性化処理工程は、通常、金属層形成工程の後に行うが、上記露光現像工程の後、感光性樹脂組成物層に表面活性化処理工程を行ってから、金属層形成工程を行ってもよい。

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

また、表面活性化処理は、露光後の感光性樹脂組成物層（樹脂層）の一部または全部についても行うことが好ましい。このように、感光性樹脂組成物層の表面に表面活性化処理を行うことにより、表面活性化処理した表面に設けられる金属層や樹脂層との密着性を向上させることができる。特にポジ型現像を行う場合、未露光部が表面活性化処理を受けることとなり、感光性樹脂組成物（樹脂層）がダメージを受けやすく、密着性の低下が起こる。本発明では、ネガ型現像をするため、露光部が表面処理を受けることとなり、硬化などにより膜の強度が向上していることから、感光性樹脂組成物（樹脂層）がダメージを受けず、かかる問題がない。

表面活性化処理としては、具体的には、各種原料ガス（酸素、水素、アルゴン、窒素、窒素／水素混合ガス、アルゴン／酸素混合ガスなど）のプラズマ処理、コロナ放電処理、 $\text{CF}_4/\text{O}_2$ 、 $\text{NF}_3/\text{O}_2$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{NF}_3/\text{O}_2$ によるエッチング処理、紫外線（UV）オゾン法による表面処理、塩酸水溶液に浸漬して酸化皮膜を除去した後にアミノ基とチオール基を少なくとも一種有する化合物を含む有機表面処理剤への浸漬処理、ブラシを用いた機

械的な粗面化処理から選択され、プラズマ処理が好ましく、特に原料ガスに酸素を用いた酸素プラズマ処理が好ましい。コロナ放電処理の場合、エネルギーは、 $500 \sim 200,000 \text{ J/m}^2$ が好ましく、 $1000 \sim 100,000 \text{ J/m}^2$ がより好ましく、 $10,000 \sim 50,000 \text{ J/m}^2$ が最も好ましい。

[0021] <積層工程>

本発明の製造方法は、さらに、以下の積層工程を含む。

積層工程とは、再度、上記感光性樹脂組成物層形成工程、上記露光工程、および、上記現像処理工程を、上記順に行うことを含む、一連の工程である。すなわち、積層工程には、さらに、上記乾燥工程や加熱工程等を含んでもよいことは言うまでもない。

積層工程後、さらに積層工程を行う場合には、上記露光工程後、または、上記金属層形成工程後に、さらに、上記表面活性化処理工程を行うことが好ましい。

上記積層工程は、3～7回行うことが好ましく、3～5回行うことがより好ましい。

例えば、樹脂層／金属層／樹脂層／金属層／樹脂層／金属層のような、樹脂層が3層以上7層以下の構成が好ましく、3層以上5層以下がさらに好ましい。2層以下であれば酸素プラズマ処理等がなくても十分に密着する場合があるが、多層構成にするほど、繰り返し現像液や金属エッチング処理、キュアによる高温処理にさらされるため、金属層／樹脂層界面や樹脂層／樹脂層界面で剥がれが生じやすくなる。

このような構成とすることにより、感光性樹脂組成物層（樹脂層）と金属層を交互に積層することができ、半導体の多層配線構造として用いることができる。

[0022] <感光性樹脂組成物>

本発明で用いる感光性樹脂組成物（以下、「本発明で用いる組成物」ということがある）は、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾー

ル前駆体およびポリベンゾオキサゾールから選択される樹脂（以下、「ポリイミド前駆体等」ということがある）を含み、ポリイミド前駆体またはポリベンゾオキサゾール前駆体を含むことが好ましく、ポリイミド前駆体を含むことがより好ましい。

さらに、ポリイミド前駆体等の樹脂が重合性基を含むこと、および、上記感光性樹脂組成物が重合性化合物を含むことの少なくとも一方を満たす。特に、ポリイミド前駆体等の樹脂が重合性基を含み、かつ、上記感光性樹脂組成物が重合性化合物を含むことが好ましい。このような構成とすることにより、露光部に３次元ネットワークが形成され、強固な架橋膜となり、表面活性化処理により感光性樹脂組成物（樹脂層）がダメージを受けず、表面活性化処理により、密着性がより効果的に向上する。

さらにまた、ポリイミド前駆体等の樹脂が、 $-Ar-L-Ar-$ で表される部分構造を含むことが好ましい。但し、 $Ar$ は、それぞれ独立に、芳香族基であり、 $L$ は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基（好ましくは、アルキレン基）、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または $-NHCO-$ 、あるいは、上記の２つ以上の組み合わせからなる基である。このような構成とすることにより、樹脂層が柔軟な構造となり、剥がれの発生を抑制する効果がより効果的に発揮される。 $Ar$ は、フェニレン基が好ましく、 $L$ は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１または２の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ または $-SO_2-$ が好ましい。

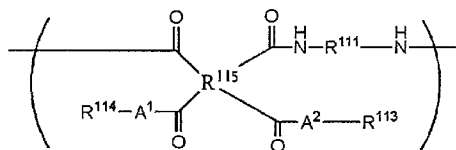
以下、本発明で用いる感光性樹脂組成物の詳細について説明する。

#### [0023] <<ポリイミド前駆体>>

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

式（２）

[化1]



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

[0024] 式(2)における $A^1$ 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。

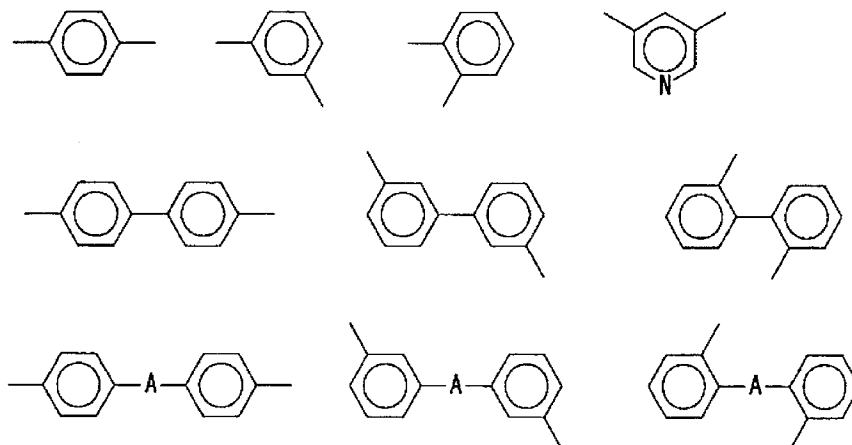
式(2)における $R^{111}$ は、2価の有機基を表す。2価の有機基としては、直鎖または分岐の脂肪族基、環状の脂肪族基および芳香族基を含む基が例示され、炭素数2～20の直鎖または分岐の脂肪族基、炭素数6～20の環状の脂肪族基、炭素数6～20の芳香族基、または、これらの組み合わせからなる基が好ましく、炭素数6～60の芳香族基を含む基がより好ましい。本発明の特に好ましい実施形態として、 $-Ar-L-Ar-$ で表される基であることが例示される。但し、 $Ar$ は、それぞれ独立に、芳香族基であり、 $L$ は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または $-NHCO-$ 、あるいは、上記の2つ以上の組み合わせからなる基である。これらの好ましい範囲は、上述のとおりである。

[0025]  $R^{111}$ は、ジアミンから誘導されることが好ましい。ポリイミド前駆体の製造に用いられるジアミンとしては、直鎖または分岐の脂肪族、環状の脂肪族または芳香族ジアミンなどが挙げられる。ジアミンは、1種のみ用いても良いし、2種以上用いても良い。

具体的には、炭素数2～20の直鎖または分岐の脂肪族基、炭素数6～20の環状の脂肪族基、炭素数6～20の芳香族基、または、これらの組み合わせからなる基を含むジアミンであることが好ましく、炭素数6～60の芳香族基からなる基を含むジアミンであることがより好ましい。芳香族基の例

としては、下記が挙げられる。

[0026] [化2]



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

[0027] ジアミンとしては、具体的には、1, 2-ジアミノエタン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタンおよび1, 6-ジアミノヘキサン；1, 2-または1, 3-ジアミノシクロペンタン、1, 2-、1, 3-または1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-、1, 3-または1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビスー（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ビスー（3-アミノシクロヘキシル）メタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルシクロヘキシルメタンおよびイソホロンジアミン；m-またはp-フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、4, 4'-または3, 3'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-

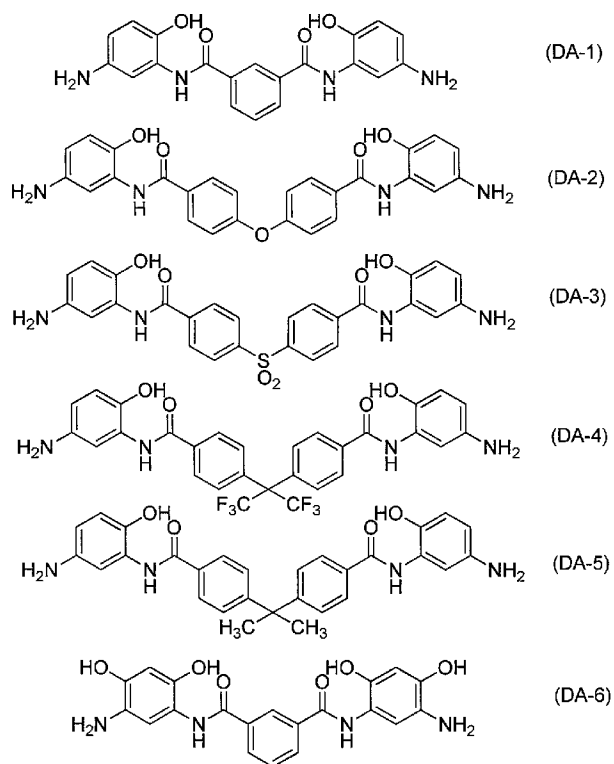
ーおよび3, 3' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -および3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' -および3, 3' -ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4' -または3, 3' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3' -ジメチル-4, 4' -ジアミノビフェニル、2, 2' -ジメチル-4, 4' -ジアミノビフェニル、3, 3' -ジメトキシ-4, 4' -ジアミノビフェニル、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、4, 4' -ジアミノパラテルフェニル、4, 4' -ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(2-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、3, 3' -ジメチル-4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、3, 3' -ジエチル-4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、3, 3' -ジメチル-4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノオクタフルオロビフェニル、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)-10-ヒドロアントラセン、3, 3', 4, 4' -テトラアミノビフェニル、3, 3', 4, 4' -テトラアミノジフェニルエーテル、1, 4-ジアミノアントラキノン、1, 5-ジアミノアントラキノン、3, 3-ジヒドロキシ

ー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リド、1, 3-ビス (4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス (4-アミノフェニル) オクタフルオロブタン、1, 5-ビス (4-アミノフェニル) デカフルオロペンタン、1, 7-ビス (4-アミノフェニル) テトラデカフルオロヘプタン、2, 2-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (2-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) -3, 5-ジメチルフェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) -3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、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、4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ビス (トリフルオロメチル) ビフェニル、2, 2', 5, 5', 6, 6' -ヘキサ

フルオロトリジンおよび4, 4' , ' , ' -ジアミノクアテルフェニルから選ばれる少なくとも1種のジアミンが挙げられる。

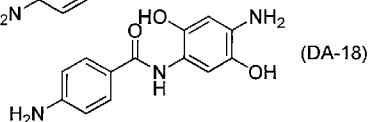
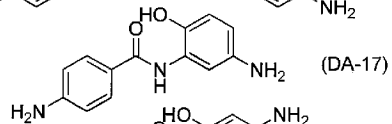
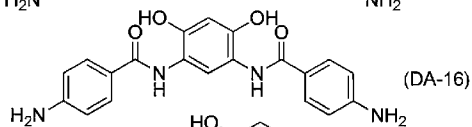
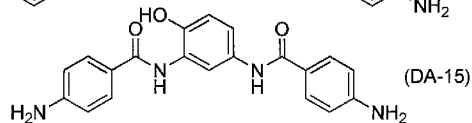
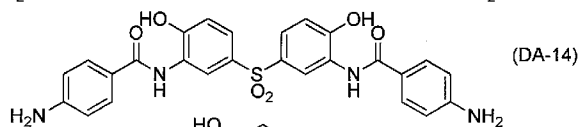
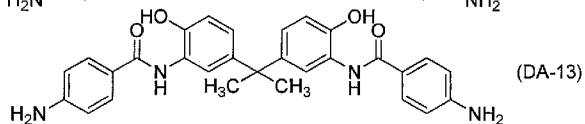
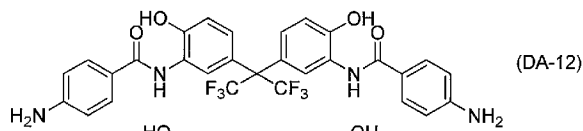
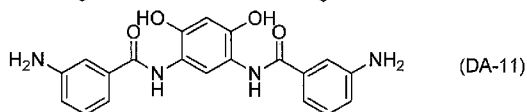
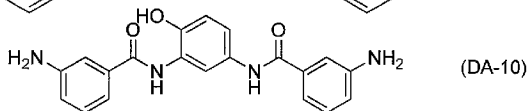
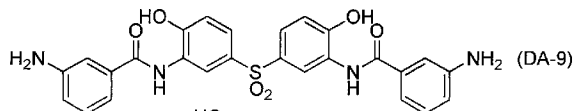
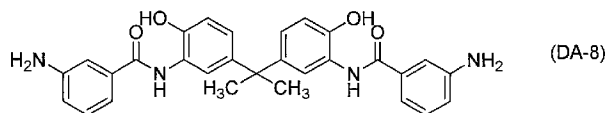
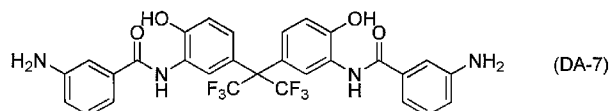
[0028] また、下記に示すジアミン (DA-1) ~ (DA-18) も好ましい。

[0029] [化3]



[0030]

## [化4]

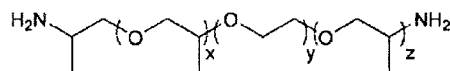


[0031] また、少なくとも2つ以上のアルキレングリコール単位を主鎖にもつジアミンも好ましい例として挙げられる。好ましくは、エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖のいずれかまたは両方を一分子中にあわせて2つ以上含むジアミン、より好ましくは芳香環を含まないジアミンである。具体例

としては、ジェファーミン（登録商標）KH-511、ジェファーミン（登録商標）ED-600、ジェファーミン（登録商標）ED-900、ジェファーミン（登録商標）ED-2003、ジェファーミン（登録商標）EDR-148、ジェファーミン（登録商標）EDR-176、D-200、D-400、D-2000、D-4000（以上商品名、HUNTSMAN（株）製）、1-（2-（2-（2-アミノプロポキシ）エトキシ）プロポキシ）プロパン-2-アミン、1-（1-（1-（2-アミノプロポキシ）プロパン-2-イル）オキシ）プロパン-2-アミンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

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

[0032] [化5]

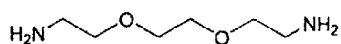


KH-511 ( $y = 2.0, x+z = 1.2$ )

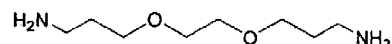
ED-600 ( $y = 9.0, x+z = 3.6$ )

ED-900 ( $y = 12.5, x+z = 6.0$ )

ED-2003 ( $y = 39.0, x+z = 6.0$ )



EDR-148



EDR-176

[0033] 上記において、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は平均値である。

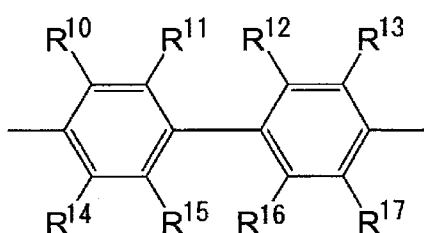
[0034]  $R^{111}$ は、得られる硬化膜の柔軟性の観点から、 $-Ar-L-Ar-$ で表されることが好ましい。但し、 $Ar$ は、それぞれ独立に、芳香族基であり、 $L$ は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基（好ましくは、アルキレン基）、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または $-NHCO-$ 、あるいは、上記の2つ以上の組み合わせからなる基である。 $Ar$ は、フェニレン基が好ましく、 $L$ は、フッ素原子で置換されていても

よい炭素数 1 または 2 の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$  または  $-SO_2-$  がさらに好ましい。

[0035] また、 $R^{11}$  は、 $i$  線透過率の観点から、下記式 (51) または式 (61) で表わされる 2 価の有機基であることが好ましい。特に、 $i$  線透過率、入手のし易さの観点から、式 (61) で表わされる 2 価の有機基であることがより好ましい。

式 (51)

[化6]



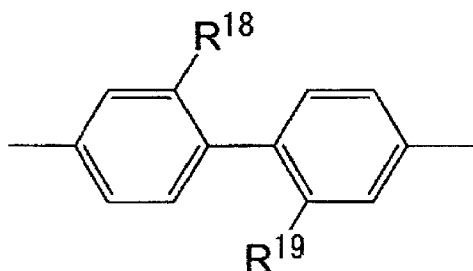
(51)

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

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

式 (61)

[化7]



(61)

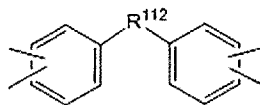
式 (61) 中、 $R^{18}$  および  $R^{19}$  は、それぞれ独立に、フッ素原子またはトリフルオロメチル基である。

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

[0036] 式(2)における $R^{115}$ は、4価の有機基を表す。4価の有機基としては、芳香環を含む4価の有機基が好ましく、下記式(5)または式(6)で表される基がより好ましい。

式(5)

[化8]



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

[0037] 式(6)

[化9]

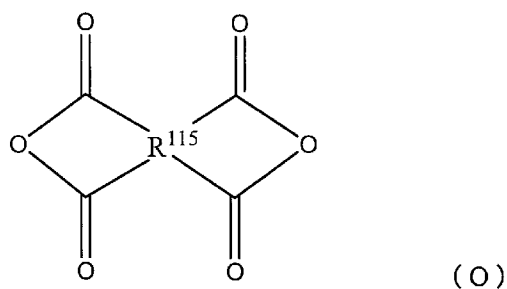


[0038]  $R^{115}$ は、具体的には、テトラカルボン酸二無水物から無水物基の除去後に残存するテトラカルボン酸残基などが挙げられる。テトラカルボン酸二無水物は、1種のみ用いても良いし、2種以上用いても良い。

テトラカルボン酸二無水物は、下記式（O）で表されることが好ましい。

式（O）

[化10]



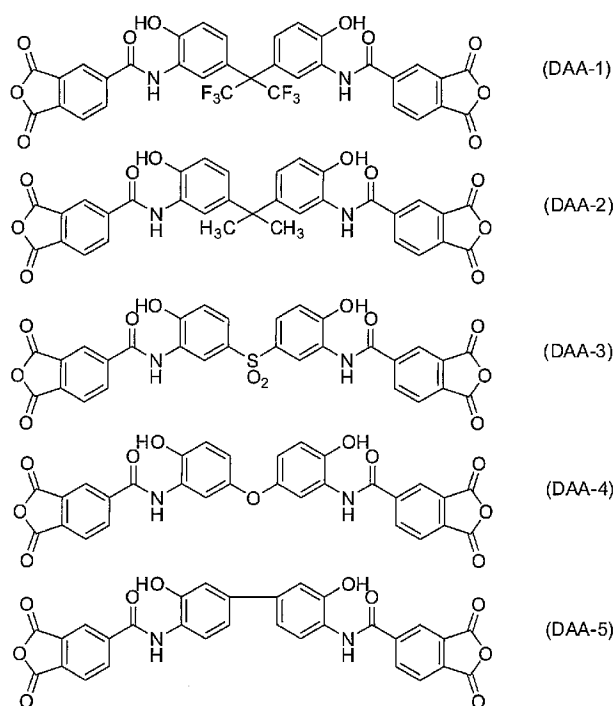
式（O）中、 $R^{115}$ は、4価の有機基を表す。 $R^{115}$ の好ましい範囲は式（2）における $R^{115}$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0039] テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物（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、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、2, 2-ビス（2, 3-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン二無水物、1, 3-ジフェニルヘキサフルオロプロパン-3, 3, 4, 4-テトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタ

レントラカルボン酸二無水物、1, 8, 9, 10-フェナントレン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、ならびに、これらの炭素数1～6のアルキルおよび炭素数1～6のアルコキシ誘導体が挙げられる。

[0040] また、下記に示すテトラカルボン酸二無水物(DAA-1)～(DAA-5)も好ましい例として挙げられる。

[化11]



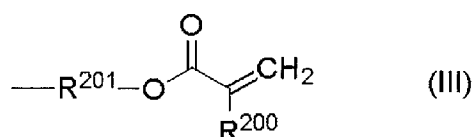
[0041]  $R^{111}$ と $R^{115}$ の少なくとも一方がOH基を有することも好ましい。より具体的には、 $R^{111}$ として、ビスアミノフェノール誘導体の残基が挙げられる。

[0042]  $R^{113}$ および $R^{114}$ は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、 $R^{113}$ および $R^{114}$ の少なくとも一方が重合性基を含むことが好ましく、両方が重合性基を含むことがより好ましい。重合性基としては、熱、ラジカル等の作用により、架橋反応することが可能な基であって、光ラジカル重合性基が好ましい。重合性基の具体例としては、エチレン性不飽和結合を有す

る基、アルコキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アシルオキシメチル基、エポキシ基、オキセタニル基、ベンゾオキサゾリル基、ブロックイソシアネート基、メチロール基、アミノ基が挙げられる。ポリイミド前駆体等が有するラジカル重合性基としては、エチレン性不飽和結合を有する基が好ましい。

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

[0043] [化12]



[0044] 式（Ⅲ）において、 $\text{R}^{200}$ は、水素原子またはメチル基を表し、メチル基がより好ましい。

式（Ⅲ）において、 $\text{R}^{201}$ は、炭素数2～12のアルキレン基、 $\text{—CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{—}$ または炭素数4～30のポリオキシアルキレン基を表す。

好適な $\text{R}^{201}$ の例は、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、1，2－ブタンジイル基、1，3－ブタンジイル基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、ドデカメチレン基、 $\text{—CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{—}$ が挙げられ、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、 $\text{—CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{—}$ がより好ましい。

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

[0045]  $\text{R}^{113}$ および $\text{R}^{114}$ は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表す。1価の有機基としては、アリール基を構成する炭素に結合している1つ、2つまたは3つの、好ましくは1つの酸性基を有する、芳香族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の芳香族基、酸性基を有する炭素数7～25のアラルキル基が挙げられる。より具体的には、酸性基を有するフェニル基および酸性基を有するベンジル

基が挙げられる。酸性基は、OH基が好ましい。

R<sup>113</sup>またはR<sup>114</sup>は、水素原子、2-ヒドロキシベンジル、3-ヒドロキシベンジルおよび4-ヒドロキシベンジルであることが好ましい。

[0046] 有機溶剤への溶解度の観点からは、R<sup>113</sup>またはR<sup>114</sup>は、1価の有機基であることが好ましい。アルキル基の炭素数は1～30が好ましい。アルキル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよい。直鎖または分岐のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1-エチルペンチル基、2-エチルヘキシル基、2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エトキシ基、2-(2-(2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)エトキシ基、2-(2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)エトキシ基、および2-(2-(2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)エトキシ基が挙げられる。環状のアルキル基は、単環の環状のアルキル基であってもよく、多環の環状のアルキル基であってもよい。単環の環状のアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基およびシクロオクチル基が挙げられる。多環の環状のアルキル基としては、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基、カンフェニル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、カンホロイル基、ジシクロヘキシル基およびピネニル基が挙げられる。中でも、高感度化との両立の観点から、シクロヘキシル基が最も好ましい。また、芳香族基で置換されたアルキル基としては、後述する芳香族基で置換された直鎖アルキル基が好ましい。

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、インダセン環、ペリレン環、ペンタセン環、アセナフテン環、フェナントレン環、アントラセン環、ナフタセン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオレン

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

[0047] 式(2)において、 $R^{113}$ が水素原子である場合、または、 $R^{114}$ が水素原子である場合、ポリイミド前駆体は、エチレン性不飽和結合を有する3級アミン化合物と対塩を形成していてもよい。このようなエチレン性不飽和結合を有する3級アミン化合物の例としては、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレートが挙げられる。

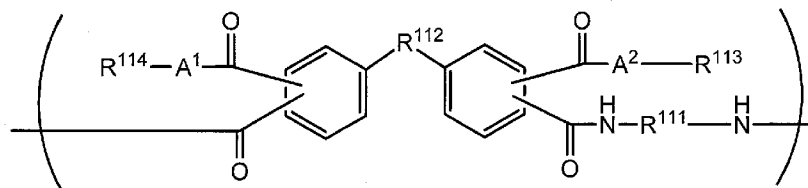
[0048] また、ポリイミド前駆体は、構造単位中にフッ素原子を有することも好ましい。ポリイミド前駆体中のフッ素原子含有量は、10質量%以上が好ましく、また、20質量%以下が好ましい。

[0049] また、基板との密着性を向上させる目的で、ポリイミド前駆体は、シロキサン構造を有する脂肪族基と共重合していてもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(p-アミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサンなどが挙げられる。

[0050] 式(2)で表される繰り返し単位は、式(2-A)で表される繰り返し単位であることが好ましい。すなわち、本発明で用いるポリイミド前駆体等の少なくとも1種が、式(2-A)で表される繰り返し単位を有する前駆体であることが好ましい。このような構造とすることにより、露光ラチチュードの幅をより広げることが可能になる。

式(2-A)

[化13]



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

[0051]  $A^1$ 、 $A^2$ 、 $R^{111}$ 、 $R^{113}$ および $R^{114}$ は、それぞれ独立に、式(2)における $A^1$ 、 $A^2$ 、 $R^{111}$ 、 $R^{113}$ および $R^{114}$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

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

[0052] ポリイミド前駆体は、式(2)で表される繰り返し構造単位を1種含んでいてもよいが、2種以上含んでいてもよい。また、式(2)で表される繰り返し単位の構造異性体を含んでいてもよい。また、ポリイミド前駆体は、上記の式(2)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ことはいうまでもない。

[0053] 本発明におけるポリイミド前駆体の一実施形態として、全繰り返し単位の50モル%以上、さらには70モル%以上、特に90モル%以上が式(2)で表される繰り返し単位であるポリイミド前駆体が例示される。

[0054] ポリイミド前駆体の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは18,000~30,000であり、より好ましくは20,000~27,000であり、さらに好ましくは22,000~25,000である。また、数平均分子量(Mn)は、好ましくは7,200~14,000であり、より好ましくは8,000~12,000であり、さらに好ましくは9,200~11,200である。

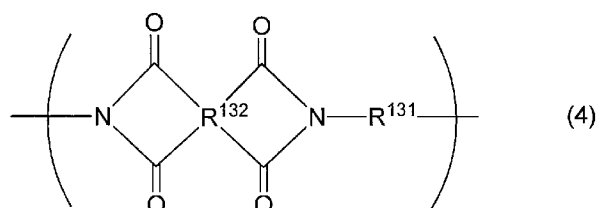
上記ポリイミド前駆体の分散度は、2.5以上が好ましく、2.7以上がより好ましく、2.8以上であることがさらに好ましい。ポリイミド前駆体の分散度の上限値は特に定めるものではないが、例えば、4.5以下が好ましく、4.0以下がより好ましく、3.8以下がさらに好ましく、3.2以下が一層好ましく、3.1以下がより一層好ましく、3.0以下がさらに一層好ましく、2.95以下が特に好ましい。

[0055] <<ポリイミド>>

本発明で用いるポリイミドとしては、イミド環を有する高分子化合物であれば、特に限定はないが、下記式(4)で表される化合物であることが好ましく、式(4)で表される化合物であって、重合性基を有する化合物であることがより好ましい。

式(4)

[化14]

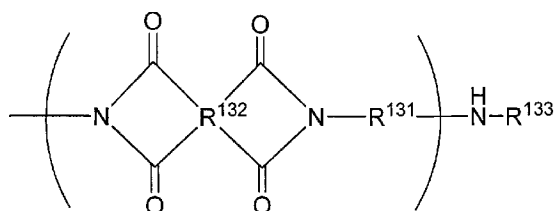


式(4)中、 $\text{R}^{131}$ は、2価の有機基を表し、 $\text{R}^{132}$ は、4価の有機基を表す。

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

式(4-1)

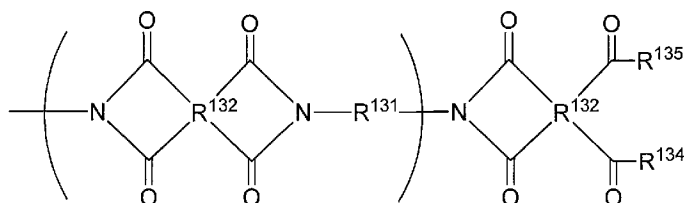
[化15]



式(4-2)中、 $R^{133}$ は重合性基であり、他の基は式(4)と同義である。

式(4-2)

[化16]



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

[0056] 重合性基は、上記のポリイミド前駆体等が有している重合性基で述べた重合性基と同義である。

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

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

[0057]  $R^{131}$ は、少なくとも2つ以上のアルキレングリコール単位を主鎖にもつジアミン残基であることが、焼成時における反りの発生をより効果的に抑制する点で好ましい。より好ましくは、エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖のいずれかまたは両方を一分子中にあわせて2つ以上含むジアミン残基であり、さらに好ましくは芳香環を含まないジアミン残基である。

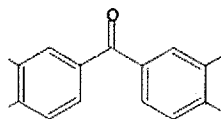
[0058] エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖のいずれかまたは両方を一分子中にあわせて2つ以上含むジアミンとしては、ジェファーマン(登録商標)KH-511、ジェファーマン(登録商標)ED-600、ジェファーマン(登録商標)ED-900、ジェファーマン(登録商標)ED-2003、ジェファーマン(登録商標)EDR-148、ジェファーマン(登録商標)EDR-176、D-200、D-400、D-2000、D-40

00（以上商品名、HUNTSMAN（株）製）、1-（2-（2-（2-アミノプロポキシ）エトキシ）プロポキシ）プロパン-2-アミン、1-（1-（1-（2-アミノプロポキシ）プロパン-2-イル）オキシ）プロパン-2-アミン、1-（2-（2-（2-アミノプロポキシ）エトキシ）プロポキシ）プロパン-2-アミンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0059]  $R^{132}$ は、4価の有機基を表す。4価の有機基としては、式（2）における  $R^{115}$ と同様のものが例示され、好ましい範囲も同様である。

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

[化17]



[0060] また、 $R^{132}$ は、テトラカルボン酸二無水物から無水物基の除去後に残存するテトラカルボン酸残基などが挙げられる。具体的な例としては、ポリイミド前駆体の式（2）中の  $R^{115}$ の例が挙げられる。硬化膜の強度の観点から、 $R^{132}$ は1～4つの芳香環を有する芳香族ジアミン残基であることが好ましい。

[0061]  $R^{131}$ と  $R^{132}$ の少なくとも一方にOH基を有することも好ましい。より具体的には、 $R^{131}$ として、2,2-ビス（3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル）プロパン、2,2-ビス（3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、上記の（DA-1）～（DA-18）が好ましい例として挙げられ、 $R^{132}$ として、上記の（DAA-1）～（DAA-5）が好ましい例として挙げられる。

[0062] また、ポリイミドは、構造単位中にフッ素原子を有することも好ましい。

ポリイミド中のフッ素原子の含有量は、10質量%以上が好ましく、また、20質量%以下が好ましい。

[0063] また、基板との密着性を向上させる目的で、ポリイミドは、シロキサン構造を有する脂肪族の基を共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(p-アミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサンなどが挙げられる。

[0064] また、組成物の保存安定性を向上させるため、ポリイミドは主鎖末端をモノアミン、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物などの末端封止剤で封止することが好ましい。これらのうち、モノアミンを用いることがより好ましく、モノアミンの好ましい化合物としては、アニリン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、4-エチルアニリン、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-カルボキシ-7-アミノナフタレン、2-カルボキシ-6-アミノナフタレン、2-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、2-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノ-4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、2-アミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノールなどが挙げられる。これらを2種以上用いてもよく、複数の末端封止剤を反応させることにより、複数の異なる末端基を導入してもよい。

[0065] ポリイミドはイミド化率が85%以上であることが好ましく、90%以上

であることがより好ましい。イミド化率が85%以上であることにより、加熱によりイミド化される時に起こる閉環による膜収縮が小さくなり、反りの発生を抑えることができる。

[0066] ポリイミドは、すべてが1種の $R^{131}$ または $R^{132}$ に基づく上記式(4)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、ポリイミドは、上記の式(4)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もよい。

[0067] ポリイミドは、例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物（一部をモノアミンである末端封止剤に置換）を反応させる方法、低温中でテトラカルボン酸二無水物（一部を酸無水物またはモノ酸クロリド化合物またはモノ活性エステル化合物である末端封止剤に置換）とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後ジアミン（一部をモノアミンである末端封止剤に置換）と縮合剤の存在下で反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後残りのジカルボン酸を酸クロリド化し、ジアミン（一部をモノアミンである末端封止剤に置換）と反応させる方法などの方法を利用して、ポリイミド前駆体を得、これを、既知のイミド化反応法を用いて完全イミド化させる方法、または、途中でイミド化反応を停止し、一部イミド構造を導入する方法、さらには、完全イミド化したポリマーと、そのポリイミド前駆体をブレンドする事によって、一部イミド構造を導入する方法を利用して合成することができる。

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

[0068] ポリイミドの重量平均分子量（Mw）は、5,000～70,000が好ましく、8,000～50,000がより好ましく、10,000～30,000がさらに好ましい。重量平均分子量を5,000以上とすることにより、硬化後の膜の耐折れ性を向上させることができる。機械特性に優れた硬

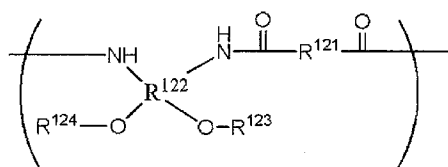
化膜を得るため、重量平均分子量は、20,000以上が特に好ましい。また、ポリイミドを2種以上含有する場合、少なくとも1種のポリイミドの重量平均分子量が上記範囲であることが好ましい。

[0069] <<ポリベンゾオキサゾール前駆体>>

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

式(3)

[化18]



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

[0070] 式(3)において、 $R^{123}$ および $R^{124}$ は、それぞれ、式(2)における $R^{113}$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。すなわち、少なくとも一方は、重合性基であることが好ましい。

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

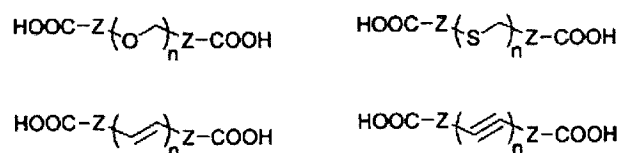
[0071] ジカルボン酸としては、脂肪族基を含むジカルボン酸および芳香族基を含むジカルボン酸が好ましく、芳香族基を含むジカルボン酸がより好ましい。

脂肪族基を含むジカルボン酸としては、直鎖または分岐（好ましくは直鎖）の脂肪族基を含むジカルボン酸が好ましく、直鎖または分岐（好ましくは直鎖）の脂肪族基と2つのCOOHからなるジカルボン酸がより好ましい。直鎖または分岐（好ましくは直鎖）の脂肪族基の炭素数は、2～30である。

ことが好ましく、2～25であることがより好ましく、3～20であることがさらに好ましく、4～15であることが一層好ましく、5～10であることが特に好ましい。直鎖の脂肪族基はアルキレン基であることが好ましい。

直鎖の脂肪族基を含むジカルボン酸としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、エチルマロン酸、イソプロピルマロン酸、ジ-n-ブチルマロン酸、スクシン酸、テトラフルオロスクシン酸、メチルスクシン酸、2,2-ジメチルスクシン酸、2,3-ジメチルスクシン酸、ジメチルメチルスクシン酸、グルタル酸、ヘキサフルオログルタル酸、2-メチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、2,2-ジメチルグルタル酸、3,3-ジメチルグルタル酸、3-エチル-3-メチルグルタル酸、アジピン酸、オクタフルオロアジピン酸、3-メチルアジピン酸、ピメリン酸、2,2,6,6-テトラメチルピメリン酸、スベリン酸、ドデカフルオロスベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサデカフルオロセバシン酸、1,9-ノナン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、エイコサン二酸、ヘンエイコサン二酸、ドコサン二酸、トリコサン二酸、テトラコサン二酸、ペンタコサン二酸、ヘキサコサン二酸、ヘプタコサン二酸、オクタコサン二酸、ノナコサン二酸、トリアコンタン二酸、ヘントリアコンタン二酸、ドトリアコンタン二酸、ジグリコール酸、さらに下記式で表されるジカルボン酸等が挙げられる。

[0072] [化19]

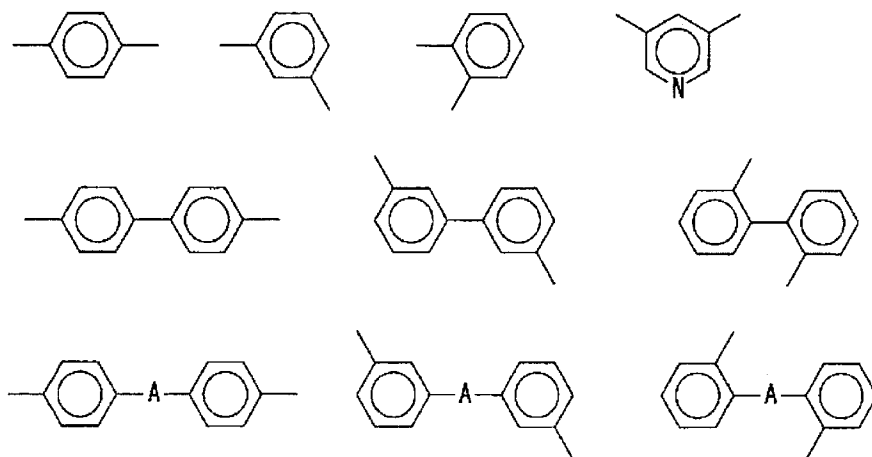


(式中、Zは炭素数1～6の炭化水素基であり、nは1～6の整数である。)

[0073] 芳香族基を含むジカルボン酸としては、以下の芳香族基を有するジカルボン酸が好ましく、以下の芳香族基と2つのCOOHのみからなるジカルボン

酸がより好ましい。

[0074] [化20]



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

[0075] 芳香族基を含むジカルボン酸の具体例としては、4, 4'-カルボニルニ安息香酸および4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、テレフタル酸が挙げられる。

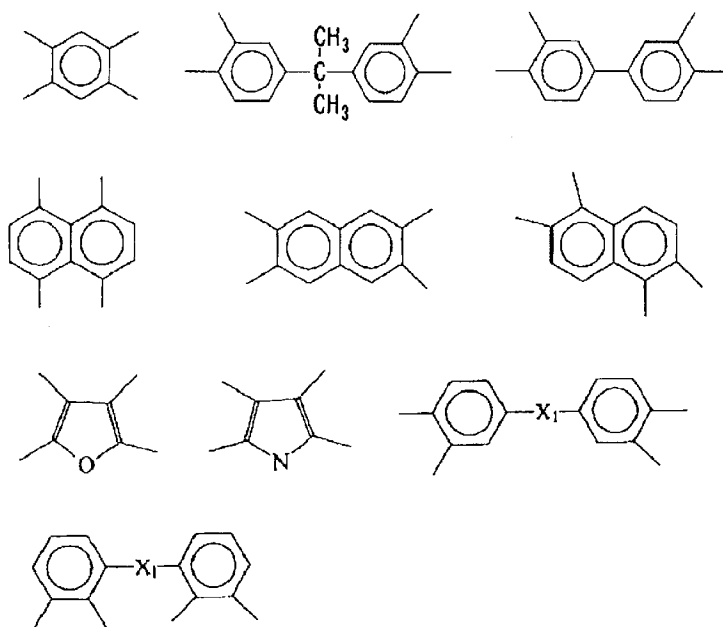
[0076] 式(3)において、 $\text{R}^{122}$ は、4価の有機基を表す。4価の有機基としては、上記式(2)における $\text{R}^{115}$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

$\text{R}^{122}$ は、また、ビスアミノフェノール誘導体由来の基であることが好ましく、ビスアミノフェノール誘導体由来の基としては、例えば、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス-

(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、1, 4'-ジアミノ-2, 5'-ジヒドロキシベンゼン、1, 3'-ジアミノ-2, 4'-ジヒドロキシベンゼン、1, 3'-ジアミノ-4, 6'-ジヒドロキシベンゼンなどが挙げられる。これらのビスアミノフェノールは、単独で、あるいは混合して使用してもよい。

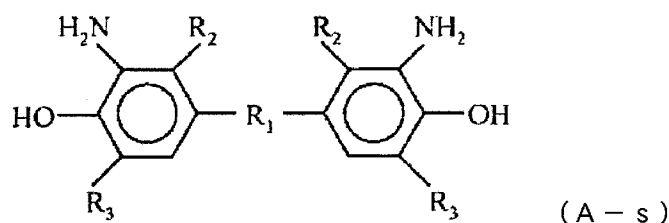
[0077] ビスアミノフェノール誘導体のうち、下記芳香族基を有するビスアミノフェノール誘導体が好ましい。

[0078] [化21]



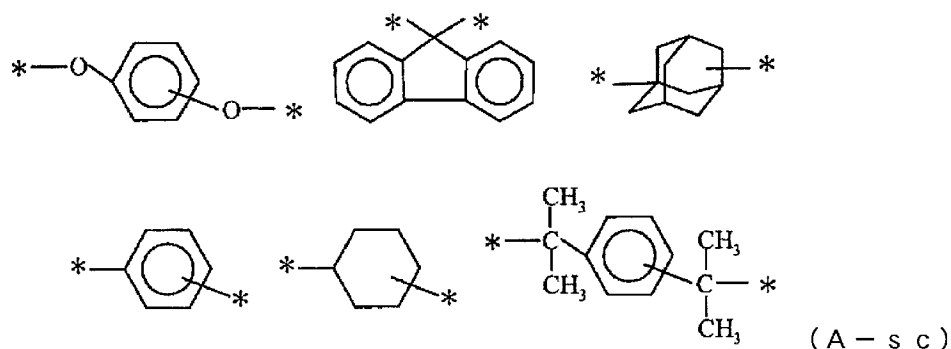
式中、 $X_1$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NHCO-$ を表す。

[0079] [化22]



[0080] 式 (A-s) 中、 $R_1$  は、水素原子、アルキレン、置換アルキレン、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-NHCO-$ 、単結合、または下記式 (A-s c) の群から選ばれる有機基である。 $R_2$  は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、環状のアルキル基のいずれかであり、同一でも異なっても良い。 $R_3$  は、水素原子、直鎖または分岐のアルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、環状のアルキル基のいずれかであり、同一でも異なっても良い。

[0081] [化23]



(式 (A-s c) 中、\* は上記式 (A-s) で示されるビスアミノフェノール誘導体のアミノフェノール基の芳香環に結合することを示す。)

[0082] 上記式 (A-s) 中、フェノール性水酸基のオルソ位、すなわち、 $R_3$  にも置換基を有することが、アミド結合のカルボニル炭素と水酸基の距離をより接近させると考えられ、低温で硬化した際に高環化率になる効果がさらに高まる点で、特に好ましい。

[0083] また、上記式 (A-s) 中、 $R_2$  がアルキル基であり、かつ  $R_3$  がアルキル基であることが、i 線に対する高透明性と低温で硬化した際に高環化率であるという効果を維持することができ、好ましい。

[0084] また、上記式 (A-s) 中、 $R_1$  がアルキレンまたは置換アルキレンであることが、さらに好ましい。 $R_1$  に係るアルキレンおよび置換アルキレンの具体的な例としては、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_2CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH$

$_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) —、—CH(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)—、—C(CH<sub>3</sub>)(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)—、—CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)—、—C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)—、—CH(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)—、—C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)—、—CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)—、—C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)—、—CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)—、—C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)—等が挙げられるが、その中でも—CH<sub>2</sub>—、—CH(CH<sub>3</sub>)—、—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—が、i 線に対する高透明性と低温で硬化した際の高環化率であるという効果を維持しながら、溶剤に対して十分な溶解性を持つ、バランスに優れたポリベンゾオキサゾール前駆体を得ることができる点で、より好ましい。

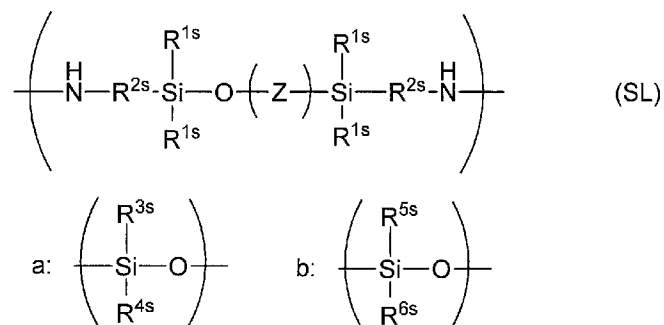
[0085] 上記式 (A—s) で示されるビスアミノフェノール誘導体の製造方法としては、例えば、特開 2013-256506 号公報の段落番号 0085～0094 および実施例 1 (段落番号 0189～0190) を参考にすることができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0086] 上記式 (A—s) で示されるビスアミノフェノール誘導体の構造の具体例としては、特開 2013-256506 号公報の段落番号 0070～0080 に記載のものが挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。もちろん、これらに限定されるものではないことは言うまでもない。

[0087] ポリベンゾオキサゾール前駆体は上記の式 (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。

閉環に伴う反りの発生を抑制できる点で、下記式 (SL) で表されるジアミン残基を他の種類の繰り返し構造単位として含むことが好ましい。

[0088] [化 24]



式 (S L) 中、Z は、a 構造と b 構造を有し、 $R^{1s}$  は、水素原子または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基であり、 $R^{2s}$  は、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基であり、 $R^{3s}$ 、 $R^{4s}$ 、 $R^{5s}$ 、 $R^{6s}$  のうち少なくとも 1 つは芳香族基で、残りは水素原子または炭素数 1 ~ 30 の有機基で、それぞれ同一でも異なってもよい。a 構造および b 構造の重合は、ブロック重合でもランダム重合でもよい。Z 部分のモル% は、a 構造は 5 ~ 95 モル%、b 構造は 95 ~ 5 モル% であり、 $a + b$  は 100 モル% である。

[0089] 式 (S L) において、好ましい Z としては、b 構造中の  $R^{5s}$  および  $R^{6s}$  がフェニル基であるものが挙げられる。また、式 (S L) で示される構造の分子量は、400 ~ 4,000 であることが好ましく、500 ~ 3,000 がより好ましい。上記分子量を上記範囲とすることで、より効果的に、ポリベンゾオキサゾール前駆体の脱水閉環後の弾性率を下げ、反りを抑制できる効果と溶剤溶解性を向上させる効果を両立することができる。

[0090] 他の種類の繰り返し構造単位として式 (S L) で表されるジアミン残基を含む場合、テトラカルボン酸二無水物から無水物基の除去後に残存するテトラカルボン酸残基を繰り返し構造単位として含むことも好ましい。このようなテトラカルボン酸残基の例としては、式 (2) 中の  $R^{115}$  の例が挙げられる。

[0091] ポリベンゾオキサゾール前駆体の重量平均分子量 (Mw) は、例えば、後述する組成物に用いる場合、好ましくは 18,000 ~ 30,000 であり、より好ましくは 20,000 ~ 29,000 であり、さらに好ましくは 22,000 ~ 28,000 である。また、数平均分子量 (Mn) は、好ましくは 7,200 ~ 14,000 であり、より好ましくは 8,000 ~ 12,000 であり、さらに好ましくは 9,200 ~ 11,200 である。

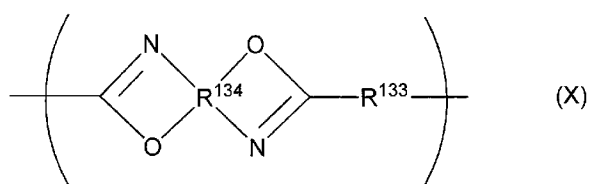
上記ポリベンゾオキサゾール前駆体の分散度は、1.4 以上であることが好ましく、1.5 以上がより好ましく、1.6 以上であることがさらに好ましい。ポリベンゾオキサゾール前駆体の分散度の上限値は特に定めるものではないが、例えば、2.6 以下が好ましく、2.5 以下がより好ましく、2

、4以下がさらに好ましく、2、3以下が一層好ましく、2、2以下がより一層好ましい。

[0092] <<ポリベンゾオキサゾール>>

ポリベンゾオキサゾールとしては、ベンゾオキサゾール環を有する高分子化合物であれば、特に限定はないが、下記式(X)で表される化合物であることが好ましく、下記式(X)で表される化合物であって、重合性基を有する化合物であることがより好ましい。

[化25]

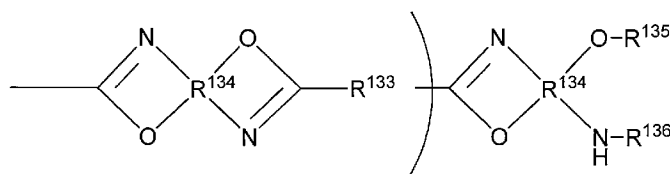


式(X)中、 $R^{133}$ は、2価の有機基を表し、 $R^{134}$ は、4価の有機基を表す。

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

式(X-1)

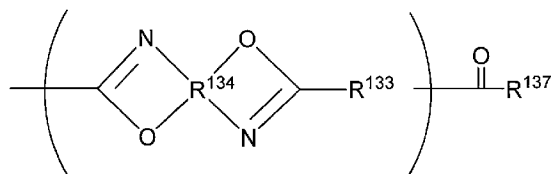
[化26]



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

式(X-2)

[化27]



式 (X-2) 中、 $R^{135}$  は重合性基であり、他は置換基であり、他の基は式 (X) と同義である。

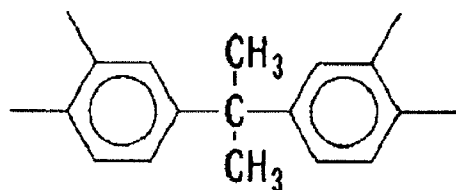
[0093] 重合性基は、上記のポリイミド前駆体等が有している重合性基で述べた重合性基と同義である。

[0094]  $R^{133}$  は、2 価の有機基を表す。2 価の有機基としては、脂肪族または芳香族基が挙げられる。具体的な例としては、ポリベンゾオキサゾール前駆体の式 (3) 中の  $R^{121}$  の例が挙げられる。また、その好ましい例は  $R^{121}$  と同様である。

[0095]  $R^{134}$  は、4 価の有機基を表す。4 価の有機基としては、ポリベンゾオキサゾール前駆体の式 (3) 中の  $R^{122}$  の例が挙げられる。また、その好ましい例は  $R^{122}$  と同様である。

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

[化28]



[0096] ポリベンゾオキサゾールはオキサゾール化率が 85% 以上であることが好ましく、90% 以上であることがより好ましい。オキサゾール化率が 85% 以上であることにより、加熱によりオキサゾール化される時に起こる閉環による膜収縮が小さくなり、反りの発生をより効果的に抑えることができる。

[0097] ポリベンゾオキサゾールは、すべてが 1 種の  $R^{131}$  または  $R^{132}$  に基づく上

記式 (X) の繰り返し構造単位に加え、2 つ以上の異なる種類の  $R^{131}$  または  $R^{132}$  を含む上記式 (X) で表される繰り返し単位を含んでもよい。また、ポリベンゾオキサゾールは、上記の式 (X) 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。

[0098] ポリベンゾオキサゾールは、例えば、ビスアミノフェノール誘導体と、 $R^{133}$  を含むジカルボン酸または上記ジカルボン酸の、ジカルボン酸ジクロライドおよびジカルボン酸誘導体等から選ばれる化合物とを反応させて、ポリベンゾオキサゾール前駆体を得、これを既知のオキサゾール化反応法を用いてオキサゾール化させることで得られる。

なお、ジカルボン酸の場合には反応収率等を高めるため、1-ヒドロキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール等を予め反応させた活性エステル型のジカルボン酸誘導体を用いてもよい。

[0099] ポリベンゾオキサゾールの重量平均分子量 (Mw) は、5, 000~70, 000 が好ましく、8, 000~50, 000 がより好ましく、10, 000~30, 000 がさらに好ましい。重量平均分子量を5, 000以上とすることにより、硬化後の膜の耐折れ性を向上させることができる。機械特性に優れた硬化膜を得るため、重量平均分子量は、20, 000以上が特に好ましい。また、ポリベンゾオキサゾールを2種以上含有する場合、少なくとも1種のポリベンゾオキサゾールの重量平均分子量が上記範囲であることが好ましい。

[0100] <<ポリイミド前駆体等の製造方法>>

ポリイミド前駆体等は、ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体とジアミンとを反応させて得られる。好ましくは、ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体を、ハロゲン化剤を用いてハロゲン化させた後、ジアミンと反応させて得られる。

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

有機溶剤としては、原料に応じて適宜定めることができるが、ピリジン、

ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、N-メチルピロリドンおよびN-エチルピロリドンが例示される。

ポリイミドは、ポリイミド前駆体を合成してから、加熱して環化させて製造してもよいし、直接、ポリイミドを合成してもよい。

[0101] <<<末端封止剤>>>

ポリイミド前駆体等の製造方法に際し、保存安定性をより向上させるため、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物などの末端封止剤で、ポリイミド前駆体等の末端を封止することが好ましい。末端封止剤としては、モノアミンを用いることがより好ましく、モノアミンの好ましい化合物としては、アニリン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、4-エチルアニリン、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-カルボキシ-7-アミノナフタレン、2-カルボキシ-6-アミノナフタレン、2-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、2-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノ-4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、2-アミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノールなどが挙げられる。これらを2種以上用いてもよく、複数の末端封止剤を反応させることにより、複数の異なる末端基を導入してもよい。

[0102] <<<固体析出>>>

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

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

[0103] 本発明で用いる組成物は、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびポリベンゾオキサゾールのうち、1種のみ含んでいても良いし、2種以上含んでいても良い。また、ポリイミド前駆体を2種等、同じ種類の樹脂であって、構造の異なる樹脂を2種以上含んでいても良い。

本発明で用いる組成物における、ポリイミド前駆体等の含有量は、固形分の10～99質量%が好ましく、50～98質量%がより好ましく、70～96質量%がさらに好ましい。

以下、本発明で用いる組成物が含みうる成分について説明する。本発明はこれら以外の成分を含んでいてもよく、また、これらの成分を必須とするわけではないことは言うまでもない。

[0104] <<重合性化合物>>

本発明では、上述のとおり、ポリイミド前駆体等の樹脂が重合性基を有するか、感光性樹脂組成物が重合性化合物を含むことが好ましい。このような構成とすることにより、より耐熱性に優れた硬化膜を形成することができる。

重合性化合物は、重合性基を有する化合物であって、ラジカル、酸、塩基などにより架橋反応が可能な公知の化合物を用いることができる。重合性基とは、上記ポリイミド前駆体等の所で述べた重合性基などが例示される。重合性化合物は1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。

重合性化合物は、例えば、モノマー、プレポリマー、オリゴマーおよびそれらの混合物なら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。

[0105] 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2,000以下の低分子化合物であることが好ましく、1,500以下の低分子化合物であることがより好ましく、分子量900以下の低分子化合物であることがさらに好ましい。なお、重合性モノマーの分子量は、通常、100以上である。

また、オリゴマータイプの重合性化合物は、典型的には比較的低い分子量の重合体であり、10個から100個の重合性モノマーが結合した重合体であることが好ましい。オリゴマータイプの重合性化合物の重量平均分子量は、2,000～20,000であることが好ましく、2,000～15,000がより好ましく、2,000～10,000であることが最も好ましい。

[0106] 本発明における重合性化合物の官能基数は、1分子中における重合性基の数を意味する。

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

また、本発明における重合性化合物は、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官能以上の重合性化合物を少なくとも1種含むことが好ましい。また、2官能以下の重合性化合物と3官能以上の重合性化合物との混合物であってもよい。

[0107] <<<エチレン性不飽和結合を有する化合物>>>

エチレン性不飽和結合を有する基としては、スチリル基、ビニル基、（メタ）アクリロイル基および（メタ）アリル基が好ましく、（メタ）アクリロイル基がより好ましい。

[0108] エチレン性不飽和結合を有する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、なら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、ならびにこれらの多量体である。また、ヒドロキシ基やアミノ基、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あるいはアミド類と、単官能もしくは多官能イソシアネート類またはエポキシ類との付加反応物や、単官能も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あるいはアミド類と、単官能も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あるいはアミド類と、単官能も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。

[0109] 多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、

ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等が挙げられる。

[0110] メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔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挙げられる。

[0111] 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挙げられる。

[0112] 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挙げられる。

[0113] 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挙げられる。

[0114] 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

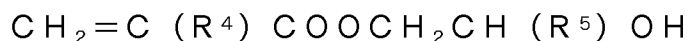
レングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等が挙げられる。

[0115] その他のエステル为例として、例えば、特公昭46-27926号公報、特公昭51-47334号公報、特開昭57-196231号公報に記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号公報、特開昭59-5241号公報、特開平2-226149号公報に記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報に記載のアミノ基を含むもの等も好適に用いられる。

[0116] 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。

[0117] その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号公報に記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。

[0118] 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、下記式で示される水酸基を含むビニルモノマーを付加させた、1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含むビニルウレタン化合物等が挙げられる。



(ただし、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ は、Hまたは $\text{CH}_3$ を示す。)

また、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公

昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

[0119] また、エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、特開2009-288705号公報の段落番号0095～0108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。

[0120] また、エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、常圧下で100℃以上の沸点を持つ化合物も好ましい。その例としては、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等の単官能のアクリレートやメタクリレート；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（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（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後（メタ）アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号の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号の各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレート、およびこれらの混合物を挙げることができる。また、特開2008-292970号公報の段落番号0254～0257に記載の化合物も好適である。また、多官能カルボン酸にグリシジル（メタ）アクリレート等の環状エーテル基とエチレン性不飽和基を有する化合物とを反応させて得られる

多官能（メタ）アクリレートなども挙げることができる。

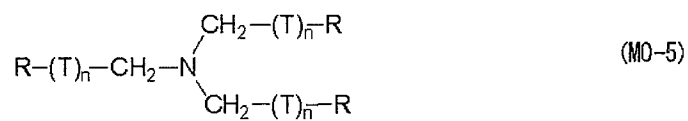
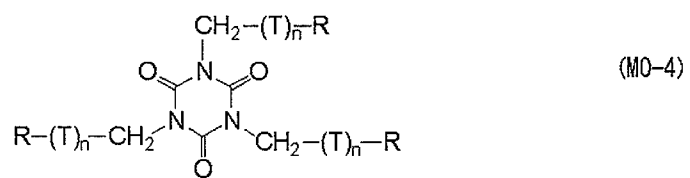
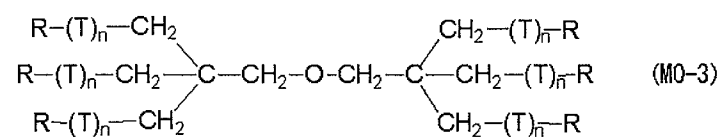
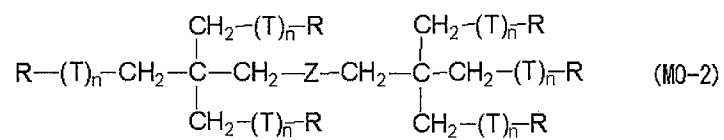
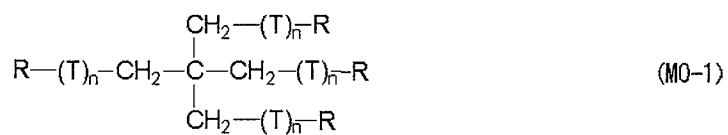
また、その他の好ましいエチレン性不飽和結合を有する化合物として、特開2010-160418号公報、特開2010-129825号公報、特許第4364216号公報等に記載される、フルオレン環を有し、エチレン性不飽和結合を有する基を2個以上有する化合物、カルド樹脂も使用することが可能である。

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

[0121] 上記のほか、下記式（MO-1）～（MO-5）で表される、エチレン性不飽和結合を有する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。

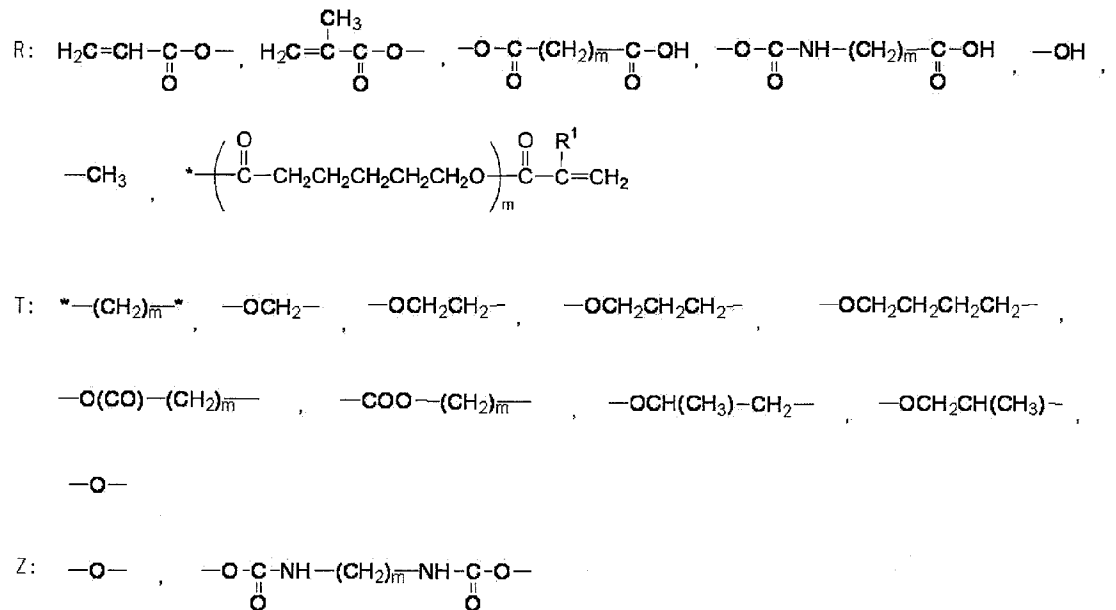
[0122]

[化29]



[0123]

[化30]



[0124] 上記式において、 $n$ は0～14の整数であり、 $m$ は0～8の整数である。  
一分子内に複数存在するR、Tは、同一であっても、各々異なってもよい。

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

上記式(MO-1)～(MO-5)で表される、エチレン性不飽和結合を有する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。

[0125] また、特開平10-62986号公報において、式(1)および(2)としてその具体例と共に記載の、多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に(メタ)アクリレート化した化合物も、重合性化合物として用いることができる。

[0126] さらに、特開2015-187211号公報の段落番号0104～0131に記載の化合物も採用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。特に、同公報の段落番号0128～0130に記載の化合物が好ましい形態と

して例示される。

[0127] エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としては、KAYARAD D-330；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては、KAYARAD D-320；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としては、KAYARAD D-310；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としては、KAYARAD DPHA；日本化薬（株）製）、およびこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介して結合している構造のものが好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。

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

[0128] 重合性化合物の市販品としては、例えば、エチレンオキシ鎖を4個有する4官能アクリレートであるSR-494、エチレンオキシ鎖を4個有する2官能メタクリレートであるSR-209（以上、サートマー・ジャパン（株）製）、ペンチレンオキシ鎖を6個有する6官能アクリレートであるDPCA-60、イソブチレンオキシ鎖を3個有する3官能アクリレートであるTPA-330（以上、日本化薬（株）製）、ウレタンオリゴマーUAS-10、UAB-140（以上、山陽国策パルプ（株）製）、NKエステルM-40G、NKエステル4G、NKエステルM-9300、NKエステルA-9300、UA-7200（以上、新中村化学工業（株）製）、DPHA-40H（日本化薬（株）製）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（以上、共栄社化学（株）製）、ブレンマーPME400（日油（株）製）などが挙げられる。

[0129] エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、特公昭48-41708号公報、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特

公平 2-16765 号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭 58-49860 号公報、特公昭 56-17654 号公報、特公昭 62-39417 号公報、特公昭 62-39418 号公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。さらに、重合性化合物として、特開昭 63-277653 号公報、特開昭 63-260909 号公報、特開平 1-105238 号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性モノマー類を用いることもできる。

[0130] エチレン性不飽和結合を有する化合物は、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有する多官能モノマーであっても良い。酸基を有する多官能モノマーは、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルが好ましく、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシ基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能モノマーがより好ましく、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および／またはジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東亜合成（株）製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーである、M-510、M-520 などが挙げられる。

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

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

[0131] このようなカプロラクトン構造を有する重合性化合物は、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（上記式（C）~（E）において  $m=1$ 、式（D）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、式 (D) で表される基の数 = 3、R<sup>1</sup> が全て水素原子である化合物)、DPCA-60 (同式、m = 1、式 (D) で表される基の数 = 6、R<sup>1</sup> が全て水素原子である化合物)、DPCA-120 (同式において m = 2、式 (D) で表される基の数 = 6、R<sup>1</sup> 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とエチレン性不飽和結合とを有する化合物は、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。

[0132] 組成物において、エチレン性不飽和結合を有する化合物の含有量は、良好な重合性と耐熱性の観点から、組成物の全固形分に対して、1～50質量%が好ましい。下限は5質量%以上がより好ましい。上限は、30質量%以下がより好ましい。エチレン性不飽和結合を有する化合物は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。

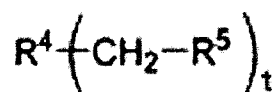
また、ポリイミド前駆体等とエチレン性不飽和結合を有する化合物との質量割合 (ポリイミド前駆体等/重合性化合物) は、98/2～10/90が好ましく、95/5～30/70がより好ましく、90/10～50/50が最も好ましい。ポリイミド前駆体等とエチレン性不飽和結合を有する化合物との質量割合が上記範囲であれば、重合性および耐熱性により優れた硬化膜を形成できる。

[0133] <<<ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基またはアシルオキシメチル基を有する化合物>>>

ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基またはアシルオキシメチル基を有する化合物としては、下記式 (AM1) で示される化合物が好ましい。

[0134] (AM1)

[化31]



(式中、t は、1～20の整数を示し、R<sup>4</sup> は、炭素数1～200のt価の有機基を示し、R<sup>5</sup> は、下記式 (AM2) または下記式 (AM3) で示される基

を示す。)

[0135] 式 (AM2)                      式 (AM3)

[化32]

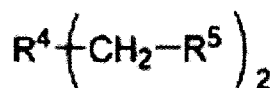


(式中、 $R^6$ は、水酸基または炭素数1～10の有機基を示す。)

[0136] ポリイミド前駆体等100質量部に対して、式(AM1)で示される化合物が5質量部以上40質量部以下であることが好ましい。より好ましくは、10質量部以上35質量部以下である。また、全重合性化合物中、下記式(AM4)で表される化合物を10質量%以上90質量%以下含有し、下記式(AM5)で表される化合物を全熱架橋剤中10質量%以上90質量%以下含有することも好ましい。

[0137] (AM4)

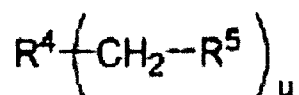
[化33]



(式中、 $R^4$ は、炭素数1～200の2価の有機基を示し、 $R^5$ は、下記式(AM2)または下記式(AM3)で示される基を示す。)

[0138] (AM5)

[化34]



(式中、 $u$ は3～8の整数を示し、 $R^4$ は、炭素数1～200の $u$ 価の有機基を示し、 $R^5$ は、下記式(AM2)または下記式(AM3)で示される基を示す。)

[0139] 式 (AM2)                      式 (AM3)

[化35]



(式中、 $R^6$ は、水酸基または炭素数1～10の有機基を示す。)

[0140] この範囲とすることで、凹凸のある基板上で組成物を硬化した際に、クラックが生じることがより少なくなる。パターン加工性に優れ、5%質量減少温度が350℃以上、より好ましくは380℃以上となる高い耐熱性を有することができる。式(AM4)で示される化合物の具体例としては、46DMOC、46DMOEP(以上、商品名、旭有機材工業(株)製)、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、dimethyolBisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC(以上、商品名、本州化学工業(株)製)、NIKALAC MX-290(以上、商品名、(株)三和ケミカル製)、2,6-ジメトキシメチル-4-tert-ブチルフェノール、2,6-ジメトキシメチル-p-クレゾール、2,6-ジアセトキシメチル-p-クレゾールなどが挙げられる。

[0141] また、式(AM5)で示される化合物の具体例としては、Tr i ML-P、Tr i ML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP(以上、商品名、本州化学工業(株)製)、TM-BIP-A(商品名、旭有機材工業(株)製)、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MW-100LM(以上、商品名、(株)三和ケミカル製)が挙げられる。

[0142] <<<エポキシ化合物(エポキシ基を有する化合物)>>>

エポキシ化合物としては、一分子中にエポキシ基を2以上有する化合物で

あることが好ましい。エポキシ基は、200℃以下で架橋反応し、かつ、架橋による脱水反応が起こらないため膜収縮が起きにくい。このため、エポキシ化合物を含有することは、組成物の低温硬化および低反り化に効果的である。

[0143] エポキシ化合物は、ポリエチレンオキサイド基を含有することが好ましい。これにより、より弾性率が低下し、またより低反り化することができる。また柔軟性が高いため、伸度等にも優れた硬化膜を得ることができる。ポリエチレンオキサイド基は、エチレンオキサイドの繰り返し単位数が2以上のものを意味し、繰り返し単位数が2～15であることが好ましい。

[0144] エポキシ化合物の例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ビスフェノールF型エポキシ樹脂；プロピレングリコールジグリシジルエーテル等のアルキレングリコール型エポキシ樹脂；ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコール型エポキシ樹脂；ポリメチル（グリシジロキシプロピル）シロキサン等のエポキシ基含有シリコーンなどを挙げることができるが、これらに限定されない。具体的には、エピクロン（登録商標）850-S、エピクロン（登録商標）HP-4032、エピクロン（登録商標）HP-7200、エピクロン（登録商標）HP-820、エピクロン（登録商標）HP-4700、エピクロン（登録商標）EXA-4710、エピクロン（登録商標）HP-4770、エピクロン（登録商標）EXA-859CRP、エピクロン（登録商標）EXA-1514、エピクロン（登録商標）EXA-4880、エピクロン（登録商標）EXA-4850-150、エピクロンEXA-4850-1000、エピクロン（登録商標）EXA-4816、エピクロン（登録商標）EXA-4822（以上商品名、DIC（株）製）、リカレジン（登録商標）BEO-60E（商品名、新日本理化（株）製）、EP-4003S、EP-4000S（以上商品名、（株）アデカ）などが挙げられる。この中でも、ポリエチレンオキサイド基を含有するエポキシ樹脂が、低反りおよび耐熱性に優れる点で好ましい。例えば、エピクロン（登録商標）EXA-4880、エピクロン（登

録商標) EXA-4822、リカレジン(登録商標) BEO-60Eは、ポリエチレンオキサイド基を含有するので好ましい。

[0145] エポキシ化合物の配合量は、ポリイミド前駆体等100質量部に対し、5～50質量部であることが好ましく、10～50質量部がより好ましく、10～40質量部がさらに好ましい。配合量が、5質量部以上で硬化膜の反りをより抑制でき、50質量部以下でキュア時のリフローによるパターン埋まりをより抑制できる。

[0146] <<<オキセタン化合物(オキセタニル基を有する化合物)>>>

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

[0147] オキセタン化合物の配合量は、ポリイミド前駆体等100質量部に対し、5～50質量部であることが好ましく、10～50質量部がより好ましく、10～40質量部がさらに好ましい。

[0148] <<<ベンゾオキサジン化合物(ベンゾオキサゾリル基を有する化合物)>>>

ベンゾオキサジン化合物は、開環付加反応による架橋反応を行うため、キュアによる脱ガスが発生せず、さらに熱による収縮が小さいために反りの発生が抑えられることから好ましい。

[0149] ベンゾオキサジン化合物の好ましい例としては、B-a型ベンゾオキサジン、B-m型ベンゾオキサジン(以上商品名、四国化成工業(株)製)、ポリヒドロキシスチレン樹脂のベンゾオキサジン付加物、フェノールノボラック

ク型ジヒドロベンゾオキサジン化合物が挙げられる。これらは単独で、あるいは2種以上混合してもよい。

[0150] ベンゾオキサジン化合物の配合量は、ポリイミド前駆体等100質量部に対し、5～50質量部であることが好ましく、10～50質量部がより好ましく、10～40質量部がさらに好ましい。

[0151] <<光重合開始剤>>

本発明で用いる組成物は、光重合開始剤を含有しても良い。特に、組成物が光ラジカル重合開始剤を含むことにより、組成物を半導体ウェハなどに適用して組成物層を形成した後、光を照射することで、ラジカルによる硬化が起こり、光照射部における溶解性を低下させることができる。このため、例えば、電極部のみをマスクしたパターンを持つフォトリソマスクを介して上記組成物層を露光することで、電極のパターンにしたがって、溶解性の異なる領域を簡便に作製できるという利点がある。

[0152] 光重合開始剤としては、光により重合性化合物の重合反応（架橋反応）を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、公知の光重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視領域の光線に対して感光性を有するものが好ましい。また、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよい。

光重合開始剤は、約300～800nm（好ましくは330～500nm）の範囲内に少なくとも約50のモル吸光係数を有する化合物を、少なくとも1種含有していることが好ましい。化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができる。具体的には、例えば、紫外可視分光光度計（Varian社製Cary-5 spectrophotometer）にて、酢酸エチル溶剤を用い、0.01g/Lの濃度で測定することが好ましい。

[0153] 光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、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、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。

[0154] トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素誘導体としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42、2924 (1969) 記載の化合物、英国特許1388492号明細書記載の化合物、特開昭53-133428号公報に記載の化合物、独国特許3337024号明細書記載の化合物、F. C. SchaeferなどによるJ. Org. Chem. ; 29、1527 (1964) 記載の化合物、特開昭62-58241号公報に記載の化合物、特開平5-281728号公報に記載の化合物、特開平5-34920号公報に記載の化合物、米国特許第4212976号明細書に記載の化合物などが挙げられる。

[0155] 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-クロロスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-メトキシスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-n-ブトキシスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリブロモメチ

ルー５－スチリルー１，３，４－オキサジアゾールなど）などが挙げられる。

[0156] また、上記以外の光重合開始剤として、特開２０１５－０８７６１１号公報の段落番号００８６に記載の化合物、特開昭５３－１３３４２８号公報、特公昭５７－１８１９号公報、同５７－６０９６号公報、および米国特許第３６１５４５５号明細書に記載された化合物などが例示され、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0157] ケトン化合物としては、例えば、特開２０１５－０８７６１１号公報の段落番号００８７に記載の化合物が例示され、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

市販品では、カヤキュアーＤＥＴＸ（日本化薬（株）製）も好適に用いられる。

[0158] 光重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、および、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平１０－２９１９６９号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第４２２５８９８号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（ＩＲＧＡＣＵＲＥは登録商標）、ＤＡＲＯＣＵＲ－１１７３、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－５００、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－２９５９、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１２７（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるＩＲＧＡＣＵＲＥ－９０７、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３６９、および、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３７９（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

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

アシルホスフィン系開始剤としては、２，４，６－トリメチルベンゾイル

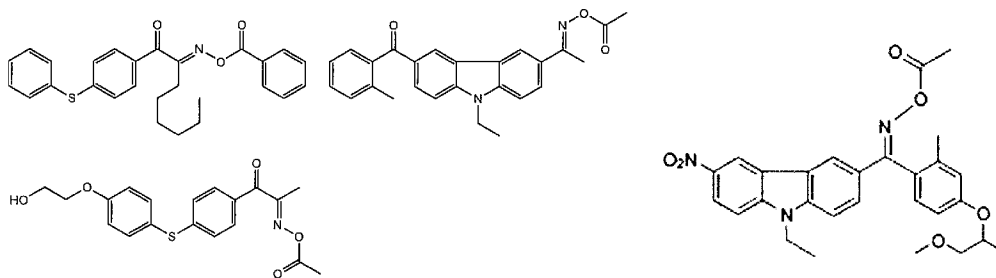
ージフェニルーフオスフィンオキサイドなどが挙げられる。また、市販品であるIRGACURE-819やIRGACURE-TPO（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。

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

[0159] 光重合開始剤として、より好ましくはオキシム化合物が挙げられる。オキシム化合物を用いることにより、露光ラチチュードをより効果的に向上させることが可能になる。オキシム化合物の具体例としては、特開2001-233842号公報に記載の化合物、特開2000-80068号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物を用いることができる。

好ましいオキシム化合物としては、例えば、下記化合物や、3-ベンゾオキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-（4-トルエンシルホニルオキシ）イミノブタン-2-オン、および2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、1-フェニル-1, 2-ブタンジオン-2-（O-メトキシカルボニル）オキシム、1-フェニル-1, 2-ブタンジオン-2-（O-エトキシカルボニル）オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-（O-メトキシカルボニル）オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-（O-エトキシカルボニル）オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-（O-ベンゾイル）オキシム、1, 3-ジフェニルプロパントリオン-2-（O-エトキシカルボニル）オキシム、および1-フェニル-3-エトキシプロパントリオン-2-（O-ベンゾイル）オキシムなどが挙げられる。

## [化36]



[0160] オキシム化合物としては、J.C.S.Perkin II (1979年) pp.1653-1660、J.C.S.Perkin II (1979年) pp.156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年) pp.202-232、および、特開2000-66385号公報、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。

市販品ではIRGACURE OXE-01 (BASF社製)、IRGACURE OXE-02 (BASF社製)、N-1919 ((株) ADEKA製) も好適に用いられる。また、TR-PBG-304 (常州強力電子新材料有限公司製)、アデカアークルズNCI-831およびアデカアークルズNCI-930 ((株) ADEKA製) も用いることができる。また、TR-PBG-304 (常州強力電子新材料有限公司社製)、アデカアークルズNCI-831およびアデカアークルズNCI-930 ((株) ADEKA製) も用いることができる。また、DFI-091 (ダイソーケミックス(株) 製) も用いることができる。

[0161] また、カルバゾールのN位にオキシムが連結した特表2009-519904号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許7626957号明細書に記載の化合物、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号明細書に記載の化合物、国際公開WO2009-131189号公報に記載のケトオキシム化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含む米国特許7556910号明細書に記載の化合物、405n

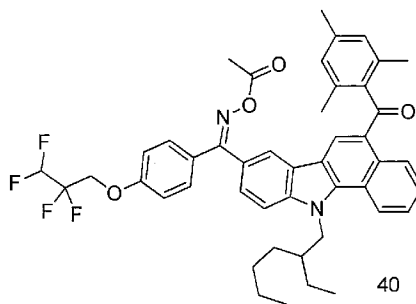
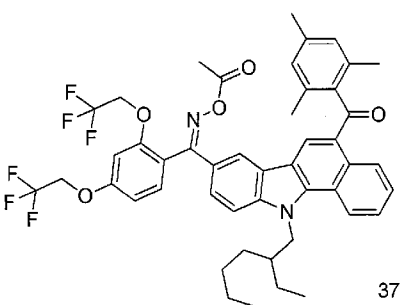
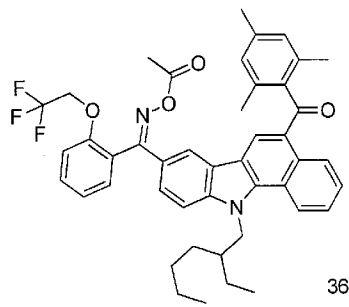
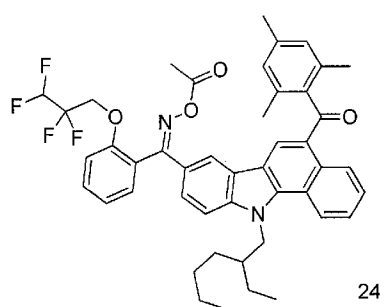
mに吸収極大を有しg線光源に対して良好な感度を有する特開2009-221114号公報に記載の化合物などを用いてもよい。

また、特開2007-231000号公報、および、特開2007-322744号公報に記載される環状オキシム化合物も好適に用いることができる。環状オキシム化合物の中でも、特に特開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化合物である、特開2009-242469号公報に記載の化合物も好適に使用することができる。

さらに、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることも可能である。そのようなオキシム化合物の具体例としては、特開2010-262028号公報に記載されている化合物、特表2014-500852号公報の段落番号0345に記載されている化合物24、36~40、特開2013-164471号公報の段落番号0101に記載されている化合物(C-3)などが挙げられる。具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

[化37]



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

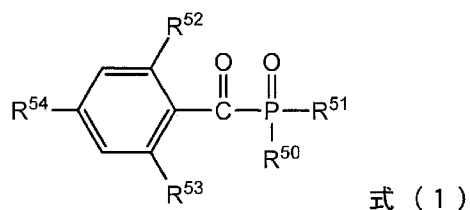
[0162] 光重合開始剤は、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン化合物、 $\alpha$ -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、オニウム塩化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物およびその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体およびその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3-アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

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

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

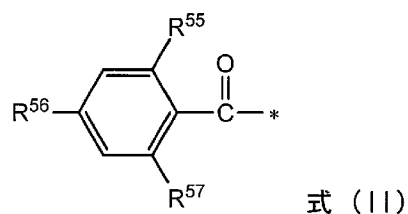
アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体などを用いることもできる。また、下記式（Ⅰ）で表される化合物を用いることもできる。

[化38]



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

[化39]



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

[0163] また、光重合開始剤は、国際公開WO2015/125469号公報の段落番号0048～0055に記載の化合物を用いることもできる。

[0164] 組成物が光重合開始剤を含む場合、光重合開始剤の含有量は、組成物の全固形分に対し0.1～30質量%が好ましく、より好ましくは0.1～20質量%であり、さらに好ましくは0.1～10質量%である。

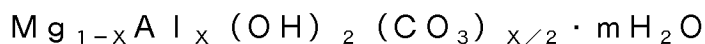
光重合開始剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。光重合開始剤が2種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0165] <マイグレーション抑制剤>

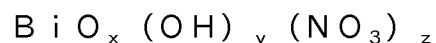
本発明の製造方法に用いられる感光性樹脂組成物は、さらにマイグレーション抑制剤を含むことが好ましい。マイグレーション抑制剤を含むことにより、金属層（金属配線）由来の金属イオンが感光性樹脂組成物内へ移動することを効果的に抑制することが可能になる。

マイグレーション抑制剤としては、特に制限はないが、複素環（ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、イソチアゾール環、テトラゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、2H-ピラン環および6H-ピラン環、トリアジン環）を有する化合物、チオ尿素類およびメルカプト基を有する化合物、ヒンダーフェノール系化合物、サリチル酸誘導体系化合物、ヒドラジド誘導体系化合物が挙げられる。特に、トリアゾール、ベンゾトリアゾール等のトリアゾール系化合物、テトラゾール、ベンゾテトラゾール等のテトラゾール系化合物が好ましく使用できる。

[0166] また、ハロゲンイオンなどの陰イオンを補捉するイオントラップ剤を使用することもできる。イオントラップ剤としては特に制限は無く、従来公知のものを用いることができる。特に、下記組成式で表されるハイドロタルサイトまたは下記組成式で表されるビスマスの含水酸化物が好ましい。



（上記組成式中、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $m$ は正の数）



（上記組成式中、 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.6 \leq y \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq z \leq 0.4$ ）

なお、上記ハイドロタルサイトは、市販品では協和化学工業（株）製、商品名：DHT-4Aとして入手可能である。また、上記ビスマスは、市販品で

は東亜合成（株）製、商品名：I X E 5 0 0として入手可能である。また、必要に応じてその他のイオントラップ剤を用いてもよい。例えば、マグネシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、アンチモン等から選ばれる元素の含水酸化物などが挙げられる。これらのイオントラップ剤は、単独または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0167] その他マイグレーション抑制剤としては、特開2013-15701号公報の段落番号0094に記載の防錆剤、特開2009-283711号公報の段落番号0073～0076に記載の化合物、特開2011-59656号公報の段落番号0052に記載の化合物、特開2012-194520号公報の段落番号0114、0116および0118に記載の化合物などを使用することができる。

[0168] 組成物がマイグレーション抑制剤を有する場合、マイグレーション抑制剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01～5.0質量%が好ましく、0.05～2.0質量%がより好ましく、0.1～1.0質量%がさらに好ましい。

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

[0169] <<重合禁止剤>>

本発明の製造方法に用いられる感光性樹脂組成物は、重合禁止剤を含むことが好ましい。

重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、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、p-tert-ブチルカテコール、1,3,5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン、p-ベンゾキノン、ジフェニル-p-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)、

ール)、N-ニトロソーN-フェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、フェノチアジン、N-ニトロソジフェニルアミン、N-フェニルナフチルアミン、エチレンジアミン四酢酸、1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、5-ニトロソー8-ヒドロキシキノリン、1-ニトロソー2-ナフトール、2-ニトロソー1-ナフトール、2-ニトロソー5-(N-エチル-N-スルフォプロピルアミノ)フェノール、N-ニトロソーN-(1-ナフチル)ヒドロキシアミンアンモニウム塩、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-tert-ブチル)フェニルメタンなどが好適に用いられる。また、特開2015-127817号公報の段落番号0060に記載の重合禁止剤、および、国際公開WO2015/125469号公報の段落番号0031~0046に記載の化合物を用いることもできる。

組成物が重合禁止剤を有する場合、重合禁止剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01~5質量%が好ましい。

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

#### [0170] <<熱塩基発生剤>>

本発明の製造方法に用いられる感光性樹脂組成物は、熱塩基発生剤を含んでいてもよい。

熱塩基発生剤としては、その種類等は特に定めるものではないが、40℃以上に加熱すると塩基を発生する酸性化合物、および、 $pK_a1$ が0~4のアニオンとアンモニウムカチオンとを有するアンモニウム塩から選ばれる少なくとも一種を含む熱塩基発生剤を含むことが好ましい。ここで、 $pK_a1$ とは、多価の酸の第一のプロトンの解離定数( $K_a$ )の対数表示( $-\log_{10} K_a$ )を示す。

このような化合物を配合することにより、ポリイミド前駆体の環化反応を低温で行うことができ、また、より安定性に優れた組成物とすることができる。また、熱塩基発生剤は、加熱しなければ塩基を発生しないので、ポリイ

ミド前駆体と共存させても、保存中におけるポリイミド前駆体の環化を抑制でき、保存安定性に優れている。

[0171] 本発明における熱塩基発生剤は、40℃以上に加熱すると塩基を発生する酸性化合物（A1）、および、 $pK_a1$ が0～4のアニオンとアンモニウムカチオンとを有するアンモニウム塩（A2）から選ばれる少なくとも一種を含む。

上記酸性化合物（A1）および上記アンモニウム塩（A2）は、加熱すると塩基を発生するので、これらの化合物から発生した塩基により、ポリイミド前駆体の環化反応を促進でき、ポリイミド前駆体の環化を低温で行うことができる。また、これらの化合物は、塩基により環化して硬化するポリイミド前駆体と共存させても、加熱しなければポリイミド前駆体の環化が殆ど進行しないので、安定性に優れたポリイミド前駆体組成物を調製することができる。

なお、本明細書において、酸性化合物とは、化合物を容器に1g採取し、イオン交換水とテトラヒドロフランとの混合液（質量比は水／テトラヒドロフラン＝1／4）を50mL加えて、室温で1時間攪拌する。その溶液をpHメーターを用いて、20℃にて測定した値が7未満である化合物を意味する。

[0172] 本発明において、酸性化合物（A1）およびアンモニウム塩（A2）の塩基発生温度は、40℃以上が好ましく、120～200℃がより好ましい。塩基発生温度の上限は、190℃以下がより好ましく、180℃以下がさらに好ましく、165℃以下が一層好ましい。塩基発生温度の下限は、130℃以上がさらに好ましく、135℃以上が一層好ましい。

酸性化合物（A1）およびアンモニウム塩（A2）の塩基発生温度が40℃以上、さらには、120℃以上であれば、保存中に塩基が発生しにくいので、安定性に優れたポリイミド前駆体組成物を調製することができる。酸性化合物（A1）およびアンモニウム塩（A2）の塩基発生温度が200℃以下であれば、ポリイミド前駆体の環化温度を低減できる。塩基発生温度は、

例えば、示差走査熱量測定を用い、化合物を耐圧カプセル中5℃／分で250℃まで加熱し、最も温度が低い発熱ピークのピーク温度を読み取り、ピーク温度を塩基発生温度として測定することができる。

[0173] 本発明において、熱塩基発生剤により発生する塩基は、2級アミンまたは3級アミンが好ましく、3級アミンがより好ましい。3級アミンは、塩基性が高いので、ポリイミド前駆体の環化温度をより低下できる。また、熱塩基発生剤により発生する塩基の沸点は、80℃以上であることが好ましく、100℃以上であることがより好ましく、140℃以上であることが最も好ましい。また、発生する塩基の分子量は、80～2,000が好ましい。下限は100以上がより好ましい。上限は500以下がより好ましい。なお、分子量の値は、構造式から求めた理論値である。

[0174] 本発明において、上記酸性化合物（A1）は、アンモニウム塩および後述する式（101）または（102）で表される化合物から選ばれる1種以上を含むことが好ましい。

[0175] 本発明において、上記アンモニウム塩（A2）は、酸性化合物であることが好ましい。なお、上記アンモニウム塩（A2）は、40℃以上（好ましくは120～200℃）に加熱すると塩基を発生する酸性化合物を含む化合物であってもよいし、40℃以上（好ましくは120～200℃）に加熱すると塩基を発生する酸性化合物以外の化合物であってもよい。

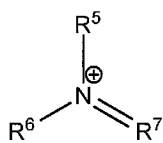
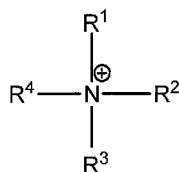
[0176] <<<アンモニウム塩>>>

本発明において、アンモニウム塩とは、下記式（101）または式（102）で表されるアンモニウムカチオンと、アニオンとの塩を意味する。アニオンは、アンモニウムカチオンのいずれかの一部と共有結合を介して結合していてもよく、アンモニウムカチオンの分子外に有していてもよいが、アンモニウムカチオンの分子外に有していることが好ましい。なお、アニオンが、アンモニウムカチオンの分子外に有するとは、アンモニウムカチオンとアニオンが共有結合を介して結合していない場合をいう。以下、カチオンの分子外のアニオンを対アニオンともいう。

式(101)

式(102)

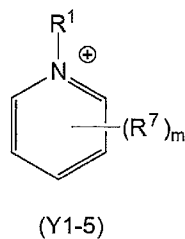
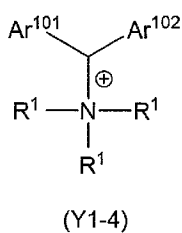
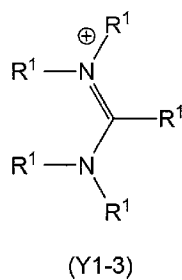
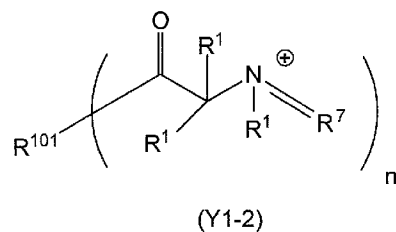
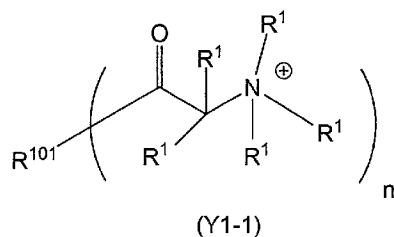
[化40]



式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭化水素基を表し、 $R^7$ は炭化水素基を表す。 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^5$ と $R^6$ 、 $R^5$ と $R^7$ はそれぞれ結合して環を形成してもよい。

[0177] アンモニウムカチオンは、下記式(Y1-1)～(Y1-5)のいずれかで表されることが好ましい。

[化41]



[0178] 上記式において、 $R^{101}$ は、 $n$ 価の有機基を表し、 $R^1$ および $R^7$ は、式(101)または式(102)と同義である。

$Ar^{101}$ および $Ar^{102}$ は、それぞれ独立に、アリール基を表し、

$n$ は、1以上の整数を表し、

$m$ は、0～5の整数を表す。

[0179] 本発明において、アンモニウム塩は、 $pK_{a1}$ が0～4のアニオンとアンモニウムカチオンとを有することが好ましい。アニオンの $pK_{a1}$ の上限は

、3.5以下がより好ましく、3.2以下がさらに好ましい。下限は、0.5以上がより好ましく、1.0以上がさらに好ましい。アニオンの $pK_a$ が上記範囲であれば、ポリイミド前駆体を低温で環化でき、さらには、ポリイミド前駆体組成物の安定性を向上できる。 $pK_a$ が4以下であれば、熱塩基発生剤の安定性が良好で、加熱なしに塩基が発生することを抑制でき、ポリイミド前駆体組成物の安定性が良好である。 $pK_a$ が0以上であれば、発生した塩基が中和されにくく、ポリイミド前駆体の環化効率が良好である。

アニオンの種類は、カルボン酸アニオン、フェノールアニオン、リン酸アニオンおよび硫酸アニオンから選ばれる1種が好ましく、塩の安定性と熱分解性を両立させられるという理由からカルボン酸アニオンがより好ましい。すなわち、アンモニウム塩は、アンモニウムカチオンとカルボン酸アニオンとの塩がより好ましい。

カルボン酸アニオンは、2個以上のカルボキシル基を持つ2価以上のカルボン酸のアニオンが好ましく、2価のカルボン酸のアニオンがより好ましい。この態様によれば、ポリイミド前駆体組成物の安定性、硬化性および現像性をより向上できる熱塩基発生剤とすることができる。特に、2価のカルボン酸のアニオンを用いることで、ポリイミド前駆体組成物の安定性、硬化性および現像性をさらに向上できる。

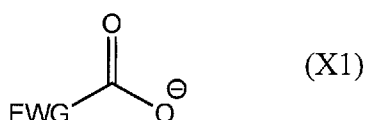
本発明において、カルボン酸アニオンは、 $pK_a$ が4以下のカルボン酸のアニオンであることが好ましい。 $pK_a$ は、3.5以下がより好ましく、3.2以下がさらに好ましい。この態様によれば、ポリイミド前駆体組成物の安定性をより向上できる。

ここで $pK_a$ とは、酸の第一解離定数の逆数の対数を表し、Determination of Organic Structures by Physical Methods (著者: Brown, H. C., McDaniel, D. H., Hafliger, O., Nachod, F. C.; 編纂: Braude, E. A., Nachod, F. C.; Academic Press, New York, 1955) や、Data for Biochemical Research (著者: Dawson, R.M.C. et al; Oxford, Clarendon Press, 1959) に

記載の値を参照することができる。これらの文献に記載の無い化合物については、ACD/pK<sub>a</sub> (ACD/Labs製) のソフトを用いて構造式より算出した値を用いることとする。

[0180] 本発明において、カルボン酸アニオンは、下記式 (X1) で表されることが好ましい。

[化42]



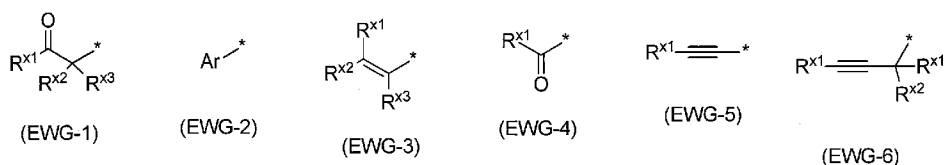
式 (X1) において、EWGは、電子求引性基を表す。

[0181] 本発明において電子求引性基とは、ハメットの置換基定数  $\sigma_m$  が正の値を示すものを意味する。ここで  $\sigma_m$  は、都野雄甫による総説、有機合成化学協会誌第23巻第8号 (1965) P. 631-642 に詳しく説明されている。なお、本発明における電子求引性基は、上記文献に記載された置換基に限定されるものではない。

$\sigma_m$  が正の値を示す置換基の例としては例えば、 $\text{CF}_3$  基 ( $\sigma_m = 0.43$ )、 $\text{CF}_3\text{CO}$  基 ( $\sigma_m = 0.63$ )、 $\text{HC}\equiv\text{C}$  基 ( $\sigma_m = 0.21$ )、 $\text{CH}_2=\text{CH}$  基 ( $\sigma_m = 0.06$ )、Ac 基 ( $\sigma_m = 0.38$ )、 $\text{MeOCO}$  基 ( $\sigma_m = 0.37$ )、 $\text{MeCOCH}=\text{CH}$  基 ( $\sigma_m = 0.21$ )、PhCO 基 ( $\sigma_m = 0.34$ )、 $\text{H}_2\text{NCOCH}_2$  基 ( $\sigma_m = 0.06$ ) などが挙げられる。なお、Me はメチル基を表し、Ac はアセチル基を表し、Ph はフェニル基を表す。

[0182] 本発明において、EWGは、下記式 (EWG-1) ~ (EWG-6) で表される基を表すことが好ましい。

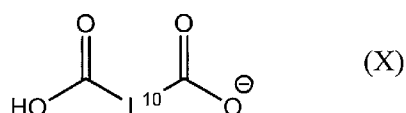
[化43]



式中、 $R^{\times 1} \sim R^{\times 3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヒドロキシ基またはカルボキシル基を表し、 $Ar$ は芳香族基を表す。

[0183] 本発明において、カルボン酸アニオンは、下記式 (X) で表されるものも好ましい。

[化44]

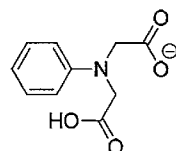
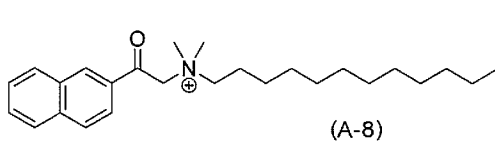
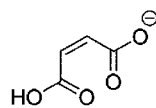
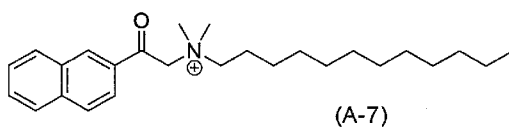
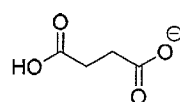
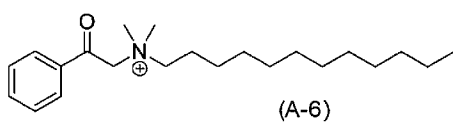
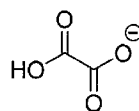
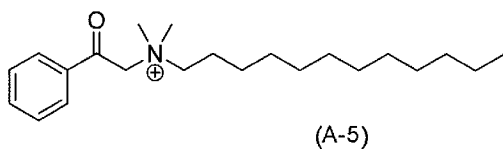
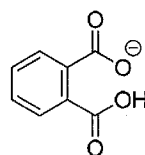
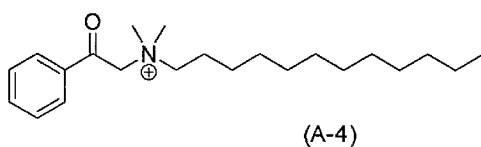
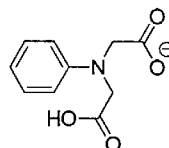
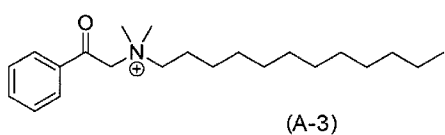
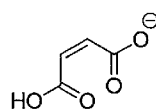
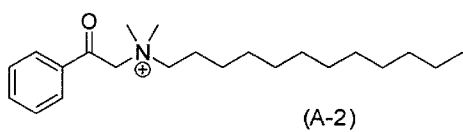
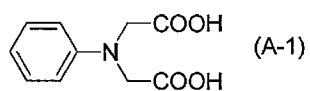


式 (X) において、 $L^{10}$ は、単結合、または、アルキレン基、アルケニレン基、芳香族基、 $-NR^{\times}-$ 、およびこれらの組み合わせから選ばれる2価の連結基を表し、 $R^{\times}$ は、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。

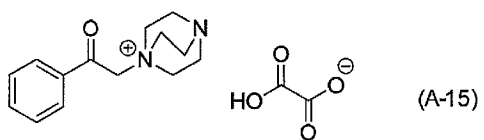
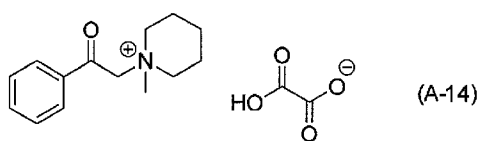
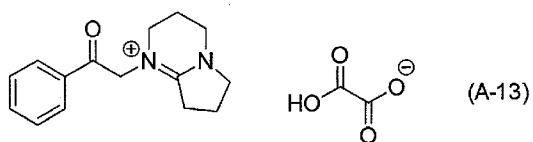
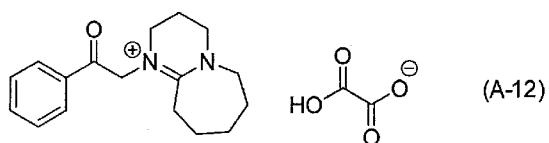
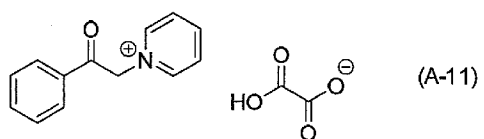
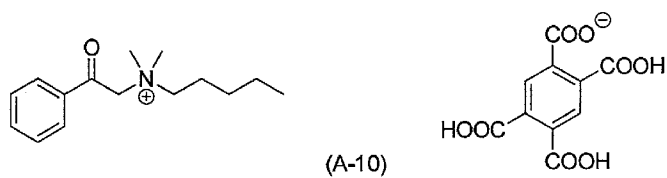
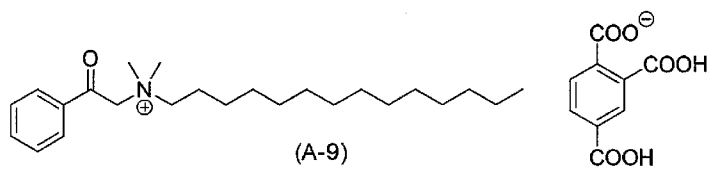
[0184] カルボン酸アニオンの具体例としては、マレイン酸アニオン、フタル酸アニオン、 $N$ -フェニルイミノ二酢酸アニオンおよびシュウ酸アニオンが挙げられる。

以下に、本発明で好ましく用いられる熱塩基発生剤を例示する。本発明で用いられる熱塩基発生剤がこれらに限定されるものではないことは言うまでもない。

[化45]

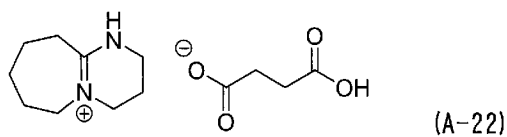
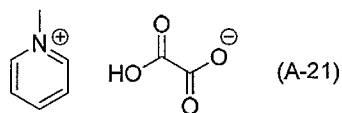
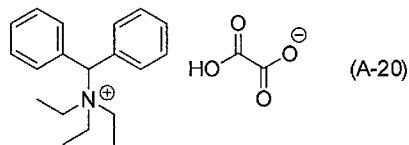
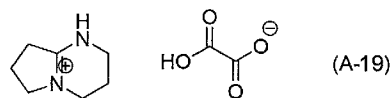
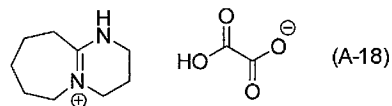
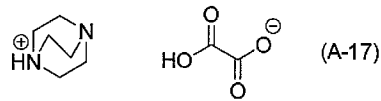
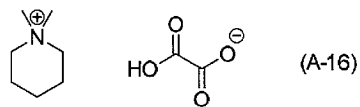


[化46]



[0185]

[化47]



[0186] 熱塩基発生剤を用いる場合、組成物における熱塩基発生剤の含有量は、組成物の全固形分に対し、0.1～50質量%が好ましい。下限は、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上がさらに好ましい。上限は、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下がさらに好ましい。

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

[0187] <<光塩基発生剤>>

本発明の製造方法に用いられる感光性樹脂組成物は、光塩基発生剤を含んでいてもよい。光塩基発生剤とは、露光により塩基を発生するものであり、

常温常圧の通常の条件下では活性を示さないが、外部刺激として露光、即ち、電磁波の照射と加熱が行なわれると、塩基（塩基性物質）を発生するものであれば特に限定されるものではない。露光により発生した塩基はポリイミド前駆体を加熱により硬化させる際の触媒として働くため、ネガ型において好適に用いることができる。

[0188] 光塩基発生剤の含有量としては、所望のパターンを形成できるものであれば特に限定されるものではなく、一般的な含有量とすることができる。光塩基発生剤が、樹脂100質量部に対して、0.01質量部以上30質量部以下の範囲内であることが好ましく、0.05質量部～25質量部の範囲内であることがより好ましく、0.1質量部～20質量部の範囲内であることがさらに好ましい。

[0189] 本発明においては、光塩基発生剤として公知のものを用いることが出来る。例えば、M. Shirai, and M. Tsunooka, *Prog. Polym. Sci.*, 21, 1 (1996); 角岡正弘, 高分子加工, 46, 2 (1997); C. Kutal, *Coord. Chem. Rev.*, 211, 353 (2001); Y. Kaneko, A. Sarker, and D. Neckers, *Chem. Mater.*, 11, 170 (1999); H. Tachi, M. Shirai, and M. Tsunooka, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 13, 153 (2000); M. Winkle, and K. Graziano, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 3, 419 (1990); M. Tsunooka, H. Tachi, and S. Yoshitaka, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 9, 13 (1996); K. Suyama, H. Araki, M. Shirai, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 19, 81 (2006) に記載されているように、遷移金属化合物錯体や、アンモニウム塩などの構造を有するものや、アミジン部分がカルボン酸と塩形成することで潜在化されたもののよう、塩基成分が塩を形成することにより中和され

たイオン性の化合物や、カルバメート誘導体、オキシムエステル誘導体、アシル化合物などのウレタン結合やオキシム結合などにより塩基成分が潜在化された非イオン性の化合物を挙げることができる。

本発明では、光塩基発生剤として、カルバメート誘導体、アミド誘導体、イミド誘導体、 $\alpha$ コバルト錯体類、イミダゾール誘導体、桂皮酸アミド誘導体、オキシム誘導体等がより好ましい例として挙げられる。

[0190] 光塩基発生剤から発生する塩基性物質としては、特に限定されないが、アミノ基を有する化合物、特にモノアミンや、ジアミンなどのポリアミン、また、アミジンなどが挙げられる。

発生する塩基性物質は、より塩基性度の高いアミノ基を有する化合物が好ましい。ポリイミド前駆体のイミド化における脱水縮合反応等に対する触媒作用が強く、より少量の添加で、より低い温度での脱水縮合反応等における触媒効果の発現が可能となるからである。つまりは、発生した塩基性物質の触媒効果が大きい為、ネガ型感光性樹脂組成物としての見た目の感度は向上する。

上記触媒効果の観点からアミジン、脂肪族アミンであることが好ましい。

[0191] 光塩基発生剤としては、構造中に塩を含まない光塩基発生剤であることが好ましく、光塩基発生剤において発生する塩基部分の窒素原子上に電荷がないことが好ましい。光塩基発生剤としては、発生する塩基が共有結合を用いて潜在化されていることが好ましく、塩基の発生機構が、発生する塩基部分の窒素原子と隣接する原子との間の共有結合が切断されて塩基が発生するものであることが好ましい。構造中に塩を含まない光塩基発生剤であると、光塩基発生剤を中性にすることができるため、溶剤溶解性がより良好であり、ポットライフが向上する。このような理由から、本発明で用いられる光塩基発生剤から発生するアミンは、1級アミンまたは2級アミンが好ましい。

[0192] また、上記のような理由から光塩基発生剤としては、上述のように発生する塩基が共有結合を用いて潜在化されていることが好ましく、発生する塩基がアミド結合、カルバメート結合、オキシム結合を用いて潜在化されている

ことが好ましい。

本発明に係る光塩基発生剤としては、例えば、特開2009-80452号公報および国際公開WO2009/123122号公報で開示されたような桂皮酸アミド構造を有する光塩基発生剤、特開2006-189591号公報および特開2008-247747号公報で開示されたようなカルバメート構造を有する光塩基発生剤、特開2007-249013号公報および特開2008-003581号公報で開示されたようなオキシム構造、カルバモイルオキシム構造を有する光塩基発生剤等が挙げられるが、これらに限定されず、その他にも公知の光塩基発生剤の構造を用いることができる。

[0193] その他、光塩基発生剤としては、特開2012-93746号公報の段落番号0185～0188、0199～0200および0202に記載の化合物、特開2013-194205号公報の段落番号0022～0069に記載の化合物、特開2013-204019号公報の段落番号0026～0074に記載の化合物、ならびに国際公開WO2010/064631号公報の段落番号0052に記載の化合物が例として挙げられる。

[0194] 光塩基発生剤の市販品としては、WPBG-266、WPBG-300、WPBG-345、WPBG-140、WPBG-165、WPBG-027、PBG-018、WPBG-015、WPBG-041、WPBG-172、WPBG-174、WPBG-166、WPBG-158、WPBG-025、WPBG-168、WPBG-167およびWPBG-082（和光純薬（株）製）を用いることもできる。

[0195] <<熱酸発生剤>>

本発明の製造方法に用いられる組成物は、熱酸発生剤を含んでいてもよい。熱酸発生剤は、加熱により酸を発生し、ポリイミド前駆体等の環化を促進し硬化膜の機械特性をより向上させる他、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基またはアシルオキシメチル基を有する化合物、エポキシ化合物、オキセタン化合物およびベンゾオキサジン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の架橋反応を促進させる効果がある。

[0196] 熱酸発生剤の熱分解開始温度は、50℃～270℃が好ましく、250℃以下がより好ましい。また、組成物を基板に塗布した後の乾燥（プリベーク：約70～140℃）時には酸を発生せず、その後の露光、現像でパターンニングした後の最終加熱（キュア：約100～400℃）時に酸を発生するものを選択すると、現像時の感度低下を抑制できるため好ましい。

[0197] 熱酸発生剤から発生する酸は強酸が好ましく、例えば、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などのアリールスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ブタンスルホン酸などのアルキルスルホン酸やトリフルオロメタンスルホン酸などのハロアルキルスルホン酸などが好ましい。このような熱酸発生剤の例としては、特開2013-072935号公報の段落番号0055に記載のものが挙げられる。

[0198] 中でも、硬化膜中の残留が少なく硬化膜物性を低下させないという観点から、炭素数1～4のアルキルスルホン酸や炭素数1～4のハロアルキルスルホン酸を発生する熱酸発生剤がより好ましく、メタンスルホン酸（4-ヒドロキシフェニル）ジメチルスルホニウム、メタンスルホン酸（4-（（メトキシカルボニル）オキシ）フェニル）ジメチルスルホニウム、メタンスルホン酸ベンジル（4-ヒドロキシフェニル）メチルスルホニウム、メタンスルホン酸ベンジル（4-（（メトキシカルボニル）オキシ）フェニル）メチルスルホニウム、メタンスルホン酸（4-ヒドロキシフェニル）メチル（（2-メチルフェニル）メチル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（4-ヒドロキシフェニル）ジメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（4-（（メトキシカルボニル）オキシ）フェニル）ジメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ベンジル（4-ヒドロキシフェニル）メチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ベンジル（4-（（メトキシカルボニル）オキシ）フェニル）メチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（4-ヒドロキシフェニル）メチル（（2-メチルフェニル）メチル）スルホニウム、3-（5-（（（プロピルスルホニル）オキシ）イミノ）チオフェン-2（5H）-イリデン）-2-（o-トリル）プ

ロパンニトリル、2, 2-ビス(3-(メタンスルホニルアミノ)-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンが好ましい。

[0199] また、特開2013-167742号公報の段落番号0059に記載の化合物も熱酸発生剤として好ましい。

[0200] 熱酸発生剤の含有量は、ポリイミド前駆体等100質量部に対して0.01質量部以上が好ましく、0.1質量部以上がより好ましい。0.01質量部以上含有することで、架橋反応およびポリイミド前駆体等の環化が促進されるため、硬化膜の機械特性および耐薬品性をより向上させることができる。また、硬化膜の電気絶縁性の観点から、20質量部以下が好ましく、15質量部以下がより好ましく、10質量部以下がさらに好ましい。

熱酸発生剤は、1種のみ用いても、2種以上用いてもよい。2種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0201] <<熱重合開始剤>>

本発明で用いる組成物は、熱重合開始剤（好ましくは熱ラジカル重合開始剤）を含んでいてもよい。熱ラジカル重合開始剤としては、公知の熱ラジカル重合開始剤を用いることができる。

熱ラジカル重合開始剤は、熱のエネルギーによってラジカルを発生し、重合性化合物の重合反応を開始または促進させる化合物である。熱ラジカル重合開始剤を添加することによって、ポリイミド前駆体等の環化反応を進行させる際に、重合性化合物の重合反応を進行させることができる。また、ポリイミド前駆体等がエチレン性不飽和結合を含む場合は、ポリイミド前駆体等の環化と共に、ポリイミド前駆体等の重合反応を進行させることもできるので、より高耐熱化が達成できることとなる。

熱ラジカル重合開始剤としては、芳香族ケトン類、オニウム塩化合物、過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリア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、過酸化物また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。

本発明で用いる熱ラジカル重合開始剤は、10時間半減期温度が90～130℃であることが好ましく、100～120℃であることがより好ましい。

具体的には、特開2008-63554号公報の段落番号0074～0118に記載されている化合物が挙げられる。

市販品では、パーブチルZおよびパークミルD（日油（株）製）を好適に用いることができる。

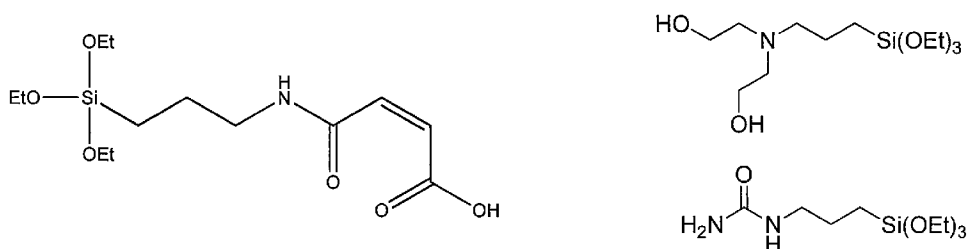
[0202] 組成物が熱ラジカル重合開始剤を有する場合、熱ラジカル重合開始剤の含有量は、組成物の全固形分に対し0.1～50質量%が好ましく、0.1～30質量%がより好ましく、0.1～20質量%が特に好ましい。また、重合性化合物100質量部に対し、熱ラジカル重合開始剤を0.1～50質量部含むことが好ましく、0.5～30質量部含むことがより好ましい。この態様によれば、より耐熱性に優れた硬化膜を形成しやすい。

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

[0203] <<金属接着性改良剤>>

本発明の製造方法に用いられる組成物は、電極や配線などに用いられる金属材料との接着性を向上させるための金属接着性改良剤を含んでいることが好ましい。金属接着性改良剤の例としては、特開2014-186186号公報の段落番号0046～0049や、特開2013-072935号公報の段落番号0032～0043に記載のスルフィド系化合物が挙げられる。また、金属接着性改良剤として、下記化合物（N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]マレイン酸モノアミド）も例示される。

## [化48]



金属接着性改良剤の含有量は、ポリイミド前駆体等 100 質量部に対して、好ましくは 0.1～30 質量部であり、より好ましくは 0.5～15 質量部の範囲である。0.1 質量部以上とすることで熱硬化後の膜と金属との接着性が良好となり、30 質量部以下とすることで硬化後の膜の耐熱性、機械特性が良好となる。

金属接着性改良剤は 1 種のみでもよいし、2 種以上であってもよい。2 種以上用いる場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

## [0204] &lt;&lt;シランカップリング剤&gt;&gt;

本発明の製造方法に用いられる組成物は、基板との接着性を向上させられる点で、シランカップリング剤を含んでいることが好ましい。シランカップリング剤の例としては、特開 2014-191002 号公報の段落番号 0062～0073 に記載の化合物、国際公開 WO 2011/080992 A1 号公報の段落番号 0063～0071 に記載の化合物、特開 2014-191252 号公報の段落番号 0060～0061 に記載の化合物、特開 2014-41264 号公報の段落番号 0045～0052 に記載の化合物、国際公開 WO 2014/097594 号公報の段落 0055 に記載の化合物が挙げられる。また、特開 2011-128358 号公報の段落番号 0050～0058 の記載のように異なる 2 種以上のシランカップリング剤を用いることも好ましい。

シランカップリング剤の含有量は、ポリイミド前駆体等 100 質量部に対して、好ましくは 0.1～20 質量部であり、より好ましくは 1～10 質量部の範囲である。0.1 質量部以上であると、基板とのより充分な密着性を付与することができ、20 質量部以下であると室温保存時において粘度上昇

等の問題をより抑制できる。

シランカップリング剤は、1種のみ用いても、2種以上用いてもよい。2種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0205] <<増感色素>>

本発明の製造方法に用いられる組成物は、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、アミン発生剤、熱ラジカル重合開始剤、光重合開始剤などと接触して、電子移動、エネルギー移動、発熱などの作用が生じる。これにより、アミン発生剤、熱ラジカル重合開始剤、光重合開始剤は化学変化を起こして分解し、ラジカル、酸、または塩基を生成する。

[0206] 好ましい増感色素の例としては、以下の化合物類に属しており、かつ300 nmから450 nm領域に極大吸収波長を有するものを挙げることができる。例えば、多核芳香族類（例えば、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、9,10-ジアルコキシアントラセン）、キサントン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル）、チオキサントン類（例えば、2,4-ジエチルチオキサントン）、シアニン類（例えばチアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリリウム類（例えば、スクアリリウム）、クマリン類（例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン）、3,3'-カルボニルービス（7-ジエチルアミノクマリン）、3-アセチル-7-ジメチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニルー7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンジロキシカルボニルー7-ジメチルアミノクマリン、3-メトキシカルボニルー7-ジエチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニルー7-ジエチルアミノクマリン、N-フェニルジエタノールアミン、スチリルベンゼン類、ジスチリルベンゼン類

、カルバゾール類などが挙げられる。

[0207] 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、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-ジエ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。

[0208] 組成物が増感色素を含む場合、増感色素の含有量は、組成物の全固形分に対し、0.01～20質量%が好ましく、0.1～15質量%がより好ましく、0.5～10質量%がさらに好ましい。増感色素は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0209] <<連鎖移動剤>>

本発明の製造方法に用いられる組成物は、連鎖移動剤を含有してもよい。連鎖移動剤は、例えば高分子辞典第三版（高分子学会編、2005年）683～684頁に定義されている。連鎖移動剤としては、例えば、分子内にS H、P H、S i H、G e Hを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、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。

[0210] 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、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、より好ましくは1～10質量部、特に好ましくは1～5質量部である。

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

[0211] <<界面活性剤>>

本発明の製造方法に用いられる組成物には、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。

特に、フッ素系界面活性剤を含むことで、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。

フッ素系界面活性剤を含む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 $\mu$ m程度の薄膜を形成した場合であっても、厚さのムラが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。

[0212] フッ素系界面活性剤のフッ素含有率は、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、溶剤溶解性も良好である。

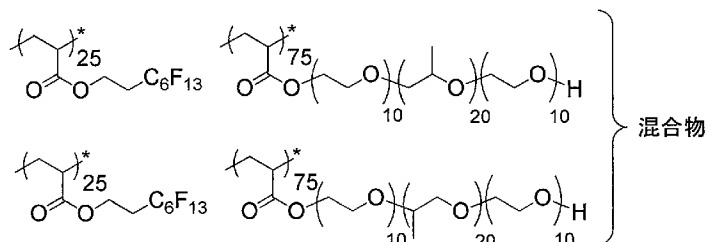
フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F173、同F176、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437、同F475、同F479、同F482、同F554、同F780、同F781（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（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

フッ素系界面活性剤としてブロックポリマーを用いることもでき、具体例としては、例えば特開2011-89090号公報に記載された化合物が挙

げられる。

また、下記化合物も本発明で用いられるフッ素系界面活性剤として例示される。

[化49]



上記の化合物の重量平均分子量は、例えば、14,000である。

[0213] 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なら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、グリセロールエトキシレート等）、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）、ソルスパース20000（日本ルーブリゾール（株））等が挙げられる。また、竹本油脂（株）製のパイオニンD-6112-W、和光純薬工業（株）製の、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002を使用することもできる。

[0214] 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K341（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフローNo. 75、No. 90、No. 95（共栄社化学（株）製）、W

001（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0215] アニオン系界面活性剤として具体的には、W004、W005、W017（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0216] 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」、信越化学工業（株）製「KP341」、「KF6001」、「KF6002」、ビックケミー・ジャパン（株）製「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等が挙げられる。

[0217] 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、組成物の全固形分に対して、0.001～2.0質量%が好ましく、より好ましくは0.005～1.0質量%である。

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

[0218] <<高級脂肪酸誘導体等>>

本発明の製造方法に用いられる組成物には、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組成物の表面に偏在させてもよい。

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

[0219] <<溶剤>>

本発明の製造方法に用いられる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、組成物を層状に形成できれば、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、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、 $\gamma$ －ブチロラクトン、 $\epsilon$ －カプロラクトン、 $\delta$ －バレロラクトン、アルコキシ酢酸アルキル（例えば、アルコキシ酢酸メチル、アルコキシ酢酸エチル、アルコキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、3－アルコキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、3－アルコキシプロピオン酸メチル、3－アルコキシプロピオン酸エチル等（例えば、3－メトキシプロピオン酸メチル、3－メトキシプロピオン酸エチル、3－エトキシプロピオン酸メチル、3－エトキシプロピオン酸エチル等））、2－アルコキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、2－アルコキシプロピオン酸メチル、2－アルコキシプロピオン酸エチル、2－アルコキシプロピオン酸プロピル等（例えば、2－メトキシプロピオン酸メチル、2－メトキシプロピオン酸エチル、2－メトキシプロピオン酸プロピル、2－エトキシプロピオン酸メチル、2－エトキシプロピオン酸エチル））、2－アルコキシ－2－メチルプロピオン酸メチルおよび2－アルコキシ－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、ならびに、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、ならびに、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、ならびに、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、ならびに、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。

[0220] 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。なかでも、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される混合溶液が好ましい。ジメチルスルホキシドと $\gamma$ -ブチロラクトンとの併用が特に好ましい。

[0221] 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、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%がより好ましく、10～60質量%が特に好ましい。

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

また、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N，N-ジメチルアセトアミドおよびN，N-ジメチルホルムアミドの含有量は、膜強度の観点から、組成物の全質量に対して5質量%未満が好ましく、1質量%未満がより好ましく、0.5質量%未満がさらに好ましく、0.1質

量%未満が特に好ましい。

[0222] <<その他の添加剤>>

本発明の製造方法に用いられる組成物は、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、無機粒子、硬化剤、硬化触媒、充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することができる。これらの添加剤を配合する場合、その合計配合量は組成物の固形分の3質量%以下とすることが好ましい。

[0223] 本発明の製造方法に用いられる組成物の水分含有量は、塗布面状の観点から、5質量%未満が好ましく、1質量%未満がより好ましく、0.6質量%未満が特に好ましい。

[0224] 本発明の製造方法に用いられる組成物の金属含有量は、絶縁性の観点から、5質量ppm未満が好ましく、1質量ppm未満がより好ましく、0.5質量ppm未満が特に好ましい。金属としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、クロム、ニッケルなどが挙げられる。金属を複数含む場合は、これらの金属の合計が上記範囲であることが好ましい。

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

[0225] 本発明の製造方法に用いられる組成物は、ハロゲン原子の含有量が、配線腐食性の観点から、500質量ppm未満が好ましく、300質量ppm未満がより好ましく、200質量ppm未満が特に好ましい。中でも、ハロゲンイオンの状態で存在するものは、5質量ppm未満が好ましく、1質量ppm未満がより好ましく、0.5質量ppm未満が特に好ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子および臭素原子が挙げられる。塩素原子および臭素原子、あるいは塩化物イオンおよび臭化物イオンの合計がそれぞれ上記範囲であることが好ましい。

[0226] 半導体デバイスの製造方法

本発明は、また、上記積層体の製造方法を含む、半導体デバイスの製造方法を開示する。以下に、本発明の積層体の製造方法で得られた積層体を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が積層した半導体素子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。

[0227] 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ェハからなる。

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。

[0228] 半導体素子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 102 d を有する半導体素子 101 d の半導体素子 101 c 側の接続パッドと、半田バンプ等の金属バンプ 103 c で接続されている。

[0229] 各半導体素子 101 a ~ 101 d 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 101 a ~ 101 d は、アンダーフィル層 110 を介して積層している。

[0230] 半導体素子 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。

[0231] 配線基板 120 の一方の面には、表面電極 120 a が設けられている。

配線基板 120 と半導体素子 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 と半導体素子 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、本発明における露光した感光性樹脂組成物層（樹脂層）である。絶縁層については、詳細を後述する。

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 103 d を介して、半導体素子 101 d 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 120 a と、半田バンプ等の金属バンプ 103 e を介して接続している。

そして、絶縁層 115 と半導体素子 101 との間には、アンダーフィル層 110 a 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 110 b が形成されている。

[0232] 図 2 は、本発明の製造方法によって得られる積層体（再配線層）の一例を示したものであって、200 は、本発明の方法で得られる積層体を、201 は感光性樹脂組成物層（樹脂層）を、203 は金属層を示している。図 2 において、金属層 203 は斜線で示した層である。感光性樹脂組成物層 201

は、ネガ型現像によって、所望のパターンが形成されている。金属層 203 は、上記パターンの表面の一部と覆うように形成され、上記金属層 203 の表面に、さらに、感光性樹脂組成物層（樹脂層）201 が積層される。そして、感光性樹脂組成物層（樹脂層）が絶縁膜として働き、金属層が配線層として働き、上述のような半導体素子に再配線層として組み込まれる。

## 実施例

[0233] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。「部」、「%」は特に述べない限り、質量基準である。

### [0234] <合成例 1>

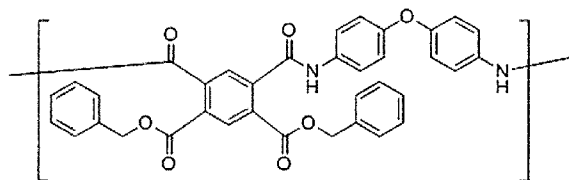
[ピロメリト酸二無水物、4, 4'-オキシジアニリンおよびベンジルアルコールからのポリイミド前駆体（A-1：ラジカル重合性基を有さないポリイミド前駆体）の合成]

14.06 g (64.5 ミリモル) のピロメリト酸二無水物（ピロメリト酸を 140℃ で 12 時間乾燥したもの）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 SOCl<sub>2</sub> を 10 分かけて加えた。SOCl<sub>2</sub> を加えている間、粘度が増加した。50 mL の N-メチルピロリドンで希釈した後、反応混合物を室温で 2 時間攪拌した。次いで、100 mL の N-メチルピロリドンに 11.08 g (58.7 ミリモル) の 4, 4'-オキシジアニリンを溶解させた溶液を、20 ~ 23℃ で 20 分かけて反応混合物に滴加した。次いで、反応混合物を室温で

1 晩攪拌した。次いで、5 リットルの水に加えて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 5 0 0 0 r p m の速度で 1 5 分間攪拌した。ポリイミド前駆体を濾取し、4 リットルの水に加えて再度 3 0 分間攪拌し、再び濾取した。次いで、得られたポリイミド前駆体 (A-1) を減圧下、4 5 °C で 3 日間乾燥した。

(A-1)

[化50]



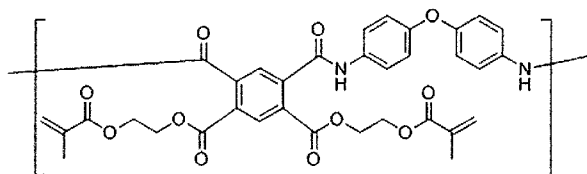
[0235] <合成例 2>

[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 (A-2 : 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 (ピロメリト酸を 140 °C で 12 時間乾燥したもの) 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 (ジエチレングリコールジメチルエーテル) とを混合し、60 °C 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 SOCl<sub>2</sub> 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 (A-2) を得た。

(A-2)

[化51]



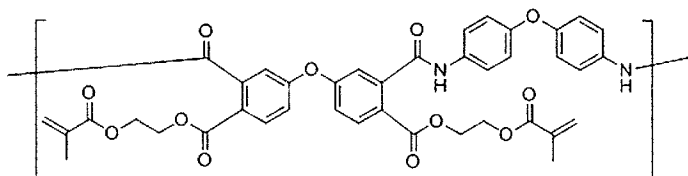
[0236] &lt;合成例3&gt;

[4, 4'-オキシジフタル酸無水物、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（A-3：ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体）の合成]

20.0 g (64.5ミリモル)の4, 4'-オキシジフタル酸無水物（4, 4'-オキシジフタル酸を140℃で12時間乾燥したもの）と、18.6 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、4, 4'-オキシジフタル酸と2-ヒドロキシエチルメタクリレートのジエステルを製造した。次いで、得られたジエステルをSOCl<sub>2</sub>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（A-3）を得た。

(A-3)

[化52]



[0237] &lt;合成例4&gt;

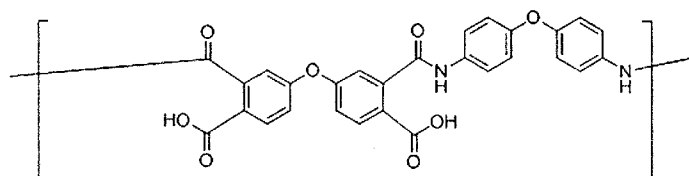
[4, 4'-オキシジフタル酸無水物、および4, 4'-オキシジアニリンとからのポリイミド前駆体（A-4：カルボキシル基を有するポリイミド前駆体）の合成]

20.0 g (64.5ミリモル)の4, 4'-オキシジフタル酸無水物（

4, 4'-オキシジフタル酸を140℃で12時間乾燥したもの)を180 mLのNMP (N-メチル-2-ピロリドン)に溶解させて、さらに21.43 g (270.9ミリモル)のピリジンを加えて、反応液を-10℃に冷却し、温度を-10±4℃に保ちながら、11.08 g (58.7ミリモル)の4, 4'-オキシジアニリンをNMP 100 mLに溶解させた溶解液を30分かけて滴加し、次いで反応混合液を室温で1晩攪拌した。次いで、5リットルの水に加えて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5000 rpmの速度で15分間攪拌した。ポリイミド前駆体を濾取し、4リットルの水に加えて再度30分間攪拌し再び濾取した。次いで、得られたポリイミド前駆体 (A-4) を減圧下、45℃で3日間乾燥した。

(A-4)

[化53]



[0238] <合成例5>

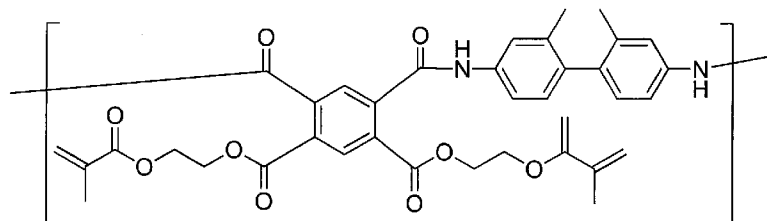
[ピロメリト酸二無水物、m-トリジンおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレートとからのポリイミド前駆体 (A-5: ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体) の合成]

14.06 g (64.5ミリモル)のピロメリト酸二無水物 (ピロメリト酸を140℃で12時間乾燥したもの) 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NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 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。次いで、反応混合物を-10℃に冷却し、温度を-10±4℃に保ちながら16.12 g (135.5ミリモル)のSOCl<sub>2</sub>を10分かけて加えた。50 mLのN-メチルピロリドンで希釈した後、反応混合物を室温で2時間攪拌した。次いで、

100 mLのN-メチルピロリドンに12.46 g (58.7ミリモル)のm-トリジ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加した。次いで、反応混合物を室温で1晩攪拌した。次いで、5リットルの水に加えて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5000 rpmの速度で15分間攪拌した。ポリイミド前駆体を濾取し、4リットルの水に加えて再度30分間攪拌し再び濾取した。次いで、得られたポリイミド前駆体を減圧下、45℃で3日間乾燥し、ポリイミド前駆体(A-5)を得た。

(A-5)

[化54]



[0239] <合成例6>

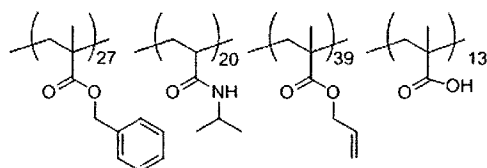
[比較例用ポリマー(RA-1)の合成]

27.0 g (153.2ミリモル)のベンジルメタクリレート、20 g (157.3ミリモル)のN-イソプロピルメタクリルアミド、39 g (309.2ミリモル)のメタクリル酸アリル、13 g (151.0ミリモル)のメタクリル酸、重合開始剤(V-601、和光純薬工業(株)製)3.55 g (15.4ミリモル)、および3-メトキシ-2-プロパノール 300 gを混合した。混合液を、窒素雰囲気下、75℃に加熱した、3-メトキシ-2-プロパノール300 gの中に、2時間掛けて滴加した。滴加終了後、さらに窒素雰囲気下、75℃で2時間攪拌した。反応終了後、5リットルの水に加えて、ポリマーを沈殿させて、5000 rpmの速度で15分間攪拌した。アクリル樹脂を濾取し、4リットルの水に加えて再度30分間攪拌し再び濾取した。次いで、得られたアクリル樹脂(RA-1)を減圧下、45℃で3日間乾燥した。下記化学式(RA-1)における数値は、原料モノ

マーの質量比である。

(R A - 1)

[化55]



[0240] <実施例および比較例>

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) 樹脂：表 1 に記載の質量部

(B) 重合性化合物：表 1 に記載の質量部

(C) 光重合開始剤：表 1 に記載の質量部

(D) 重合禁止剤：表 1 に記載の質量部

γ-ブチロラクトン：60.00質量部

[0241] [表1]

|            | (A)樹脂 |     | (B)重合性化合物 |      | (C)光重合開始剤 |      | (D)重合禁止剤 |      |
|------------|-------|-----|-----------|------|-----------|------|----------|------|
|            | 種類    | 添加量 | 種類        | 添加量  | 種類        | 添加量  | 種類       | 添加量  |
| 感光性樹脂組成物1  | A-1   | 32  | B-1       | 6.88 | C-1       | 1.04 | D-1      | 0.08 |
| 感光性樹脂組成物2  | A-2   | 32  | B-1       | 6.88 | C-1       | 1.04 | D-1      | 0.08 |
| 感光性樹脂組成物3  | A-3   | 32  | B-1       | 6.88 | C-1       | 1.04 | D-1      | 0.08 |
| 感光性樹脂組成物4  | A-4   | 32  | B-1       | 6.88 | C-1       | 1.04 | D-1      | 0.08 |
| 感光性樹脂組成物5  | A-5   | 32  | B-1       | 6.88 | C-1       | 1.04 | D-1      | 0.08 |
| 感光性樹脂組成物6  | A-6   | 32  | B-1       | 6.88 | C-1       | 1.04 | D-1      | 0.08 |
| 感光性樹脂組成物7  | A-3   | 32  | B-2       | 6.88 | C-1       | 1.04 | D-1      | 0.08 |
| 感光性樹脂組成物8  | A-3   | 32  | B-1       | 6.88 | C-2       | 1.04 | D-1      | 0.08 |
| 感光性樹脂組成物9  | A-3   | 32  | B-1       | 6.88 | C-1       | 1.04 | D-2      | 0.08 |
| 感光性樹脂組成物10 | RA-1  | 32  | B-1       | 6.88 | C-1       | 1.04 | D-1      | 0.08 |
| 感光性樹脂組成物11 | RA-2  | 32  | B-1       | 6.88 | C-1       | 1.04 | D-1      | 0.08 |

[0242] 表 1 に記載した略称は以下の通りである。

(A) 樹脂

合成例 1 ～ 5 で合成した樹脂

A-6 : Matrimide 5218 (HUNTSMAN (株) 製、ポリイ

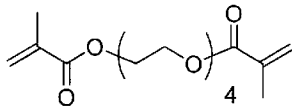
ミド)

比較例用ポリマー (RA-2) : ポリメタクリル酸メチル (Mw : 15,000、シグマアルドリッチジャパン社製)

[0243] (B) 重合性化合物

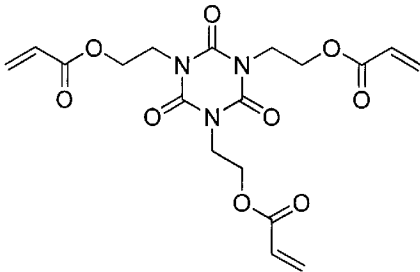
B-1 : SR209 (サートマー・ジャパン (株) 製、2 官能メタクリレート、下記構造)

[化56]



B-2 : NKエステル A-9300 (新中村化学工業社製、3 官能アクリレート、下記構造)

[化57]



[0244] (C) 光重合開始剤

C-1 : IRGACURE OXE-01 (BASF 社製)

C-2 : IRGACURE-784 (BASF 社製)

[0245] (D) 重合禁止剤

D-1 : 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (東京化成工業 (株) 製)

D-2 : p-ベンゾキノン (東京化成工業 (株) 製)

[0246] 各感光性樹脂組成物を、細孔の幅が0.8 μmのフィルターを通して加圧濾過した後、シリコンウェハ上にスピンコート法により、感光性樹脂組成物層を形成した。得られた感光性樹脂組成物層を適用したシリコンウェハをホットプレート上で、100℃で5分間乾燥し、シリコンウェハ上に後述の表

に記載の厚さの均一な感光性樹脂組成物層とした。シリコンウェハ上の感光性樹脂組成物層を、ステッパー（N i k o n NSR 2005 i9C）を用いて、波長365nmで、500mJ/cm<sup>2</sup>の露光エネルギーで露光し、露光した感光性樹脂組成物層（樹脂層）を、シクロペンタノンで60秒間を現像して、直径10μmのホールを形成した。次いで、窒素雰囲気下で、室温から10℃/分の昇温速度で昇温し、250℃（最高加熱温度）に達した後、3時間加熱した。室温まで冷却後、蒸着法により、感光性樹脂組成物層（樹脂層）の表面の一部に厚さ5μmの金属層（銅層）を形成して、積層体1を形成した。

積層体1の金属層（銅層）および樹脂層の表面に、後述の表に記載のガス種のプラズマを照射した後、再度、上記と同様の感光性樹脂組成物を用いて、感光性樹脂組成物層の形成、露光、現像および加熱を繰り返して、積層体2を得た。

積層体2の表面に、さらに、上記と同様に蒸着法により金属層（銅層）を形成し、再び、後述の表に記載のガス種のプラズマを照射した後、再度、上記と同様の感光性樹脂組成物を用いて、感光性樹脂組成物層の形成、露光、現像および加熱を繰り返して、積層体3を得た。

また、実施例27～30では、上述したプラズマに変わり、コロナ放電処理を行い積層体2を作製した。

[0247] <評価>

<<剥離欠陥評価>>

（加熱処理なし）

上記で得られた各積層体2および3を、樹脂層面に対し、垂直方向に幅5mmとなるように、かつ、樹脂層と樹脂層が接している部分と、金属層と樹脂層が接している部分を、それぞれ、切り出し、その断面を観察して、1つの切り出し片における、樹脂層／樹脂層間、および金属層／樹脂層間での剥がれの有無を光学顕微鏡で確認した。剥がれの発生がなければ、優れた接着性を有していることを表し、好ましい結果となる。

- A : 剥がれの発生なし  
 B : 剥がれの発生が 1 ～ 2 個  
 C : 剥がれの発生が 3 ～ 5 個  
 D : 剥がれの発生が 6 個以上  
 (加熱処理あり)

上記で得られた積層体 2 および 3 を、窒素中 300℃ で 3 時間加熱した。その後、各積層体を、樹脂層面に対し、垂直方向に幅 5 mm となるように、かつ、樹脂層と樹脂層が接している部分と、金属層と樹脂層が接している部分を、それぞれ、切り出し、その断面を観察して、1 つの切り出し片における、樹脂層／樹脂層間、および金属層／樹脂層間での剥がれの有無を光学顕微鏡で確認した。剥がれの発生がなければ、優れた接着性を有していることを表し、好ましい結果となる。

- A : 剥がれの発生なし  
 B : 剥がれの発生が 1 ～ 2 個  
 C : 剥がれの発生が 3 ～ 5 個  
 D : 剥がれの発生が 6 個以上

[0248] [表2]

|      | 感光性樹脂組成物   |       | プラズマ処理 |      | 積層体 | 剥離欠陥<br>(樹脂層/樹脂層間) |         | 剥離欠陥<br>(金属層/樹脂層間) |         |
|------|------------|-------|--------|------|-----|--------------------|---------|--------------------|---------|
|      | 種類         | 膜厚    | ガス種    | 照射有無 |     | 加熱なし               | 300℃加熱後 | 加熱なし               | 300℃加熱後 |
| 実施例1 | 感光性樹脂組成物1  | 16 μm | 酸素     | 有    | 2   | A                  | B       | B                  | B       |
| 実施例2 | 感光性樹脂組成物2  | 16 μm | 酸素     | 有    | 2   | A                  | A       | A                  | A       |
| 実施例3 | 感光性樹脂組成物3  | 16 μm | 酸素     | 有    | 2   | A                  | A       | A                  | A       |
| 実施例4 | 感光性樹脂組成物4  | 16 μm | 酸素     | 有    | 2   | B                  | B       | A                  | A       |
| 実施例5 | 感光性樹脂組成物5  | 16 μm | 酸素     | 有    | 2   | A                  | B       | B                  | B       |
| 実施例6 | 感光性樹脂組成物6  | 16 μm | 酸素     | 有    | 2   | B                  | B       | A                  | B       |
| 実施例7 | 感光性樹脂組成物7  | 16 μm | 酸素     | 有    | 2   | A                  | A       | B                  | B       |
| 実施例8 | 感光性樹脂組成物8  | 16 μm | 酸素     | 有    | 2   | A                  | B       | A                  | A       |
| 実施例9 | 感光性樹脂組成物9  | 16 μm | 酸素     | 有    | 2   | A                  | A       | A                  | A       |
| 比較例1 | 感光性樹脂組成物10 | 16 μm | 酸素     | 有    | 2   | C                  | C       | D                  | D       |
| 比較例2 | 感光性樹脂組成物11 | 16 μm | 酸素     | 有    | 2   | C                  | D       | D                  | D       |
| 比較例3 | 感光性樹脂組成物1  | 16 μm | 無      | 無    | 2   | B                  | C       | D                  | D       |
| 比較例4 | 感光性樹脂組成物2  | 16 μm | 無      | 無    | 2   | B                  | C       | C                  | D       |
| 比較例5 | 感光性樹脂組成物3  | 16 μm | 無      | 無    | 2   | B                  | C       | C                  | D       |
| 比較例6 | 感光性樹脂組成物4  | 16 μm | 無      | 無    | 2   | C                  | C       | D                  | D       |

[表3]

|       | 感光性樹脂組成物   |            | プラズマ処理 |      | 積層体 | 剥離欠陥<br>(樹脂層/樹脂層間) |          | 剥離欠陥<br>(金属層/樹脂層間) |          |
|-------|------------|------------|--------|------|-----|--------------------|----------|--------------------|----------|
|       | 種類         | 膜厚         | ガス種    | 照射有無 |     | 加熱なし               | 300°C加熱後 | 加熱なし               | 300°C加熱後 |
| 実施例10 | 感光性樹脂組成物1  | 16 $\mu$ m | 酸素     | 有    | 3   | B                  | C        | B                  | B        |
| 実施例11 | 感光性樹脂組成物2  | 16 $\mu$ m | 酸素     | 有    | 3   | A                  | A        | A                  | A        |
| 実施例12 | 感光性樹脂組成物3  | 16 $\mu$ m | 酸素     | 有    | 3   | A                  | A        | A                  | A        |
| 実施例13 | 感光性樹脂組成物4  | 16 $\mu$ m | 酸素     | 有    | 3   | B                  | C        | A                  | A        |
| 実施例14 | 感光性樹脂組成物5  | 16 $\mu$ m | 酸素     | 有    | 3   | B                  | C        | B                  | C        |
| 実施例15 | 感光性樹脂組成物6  | 16 $\mu$ m | 酸素     | 有    | 3   | B                  | C        | B                  | B        |
| 実施例16 | 感光性樹脂組成物7  | 16 $\mu$ m | 酸素     | 有    | 3   | A                  | A        | B                  | B        |
| 実施例17 | 感光性樹脂組成物8  | 16 $\mu$ m | 酸素     | 有    | 3   | A                  | B        | A                  | A        |
| 実施例18 | 感光性樹脂組成物9  | 16 $\mu$ m | 酸素     | 有    | 3   | A                  | A        | A                  | A        |
| 比較例7  | 感光性樹脂組成物10 | 16 $\mu$ m | 酸素     | 有    | 3   | D                  | D        | D                  | D        |
| 比較例8  | 感光性樹脂組成物11 | 16 $\mu$ m | 酸素     | 有    | 3   | D                  | D        | D                  | D        |
| 比較例9  | 感光性樹脂組成物1  | 16 $\mu$ m | 無      | 無    | 3   | C                  | C        | D                  | D        |
| 比較例10 | 感光性樹脂組成物2  | 16 $\mu$ m | 無      | 無    | 3   | C                  | C        | D                  | D        |
| 比較例11 | 感光性樹脂組成物3  | 16 $\mu$ m | 無      | 無    | 3   | C                  | C        | D                  | D        |
| 比較例12 | 感光性樹脂組成物4  | 16 $\mu$ m | 無      | 無    | 3   | C                  | D        | D                  | D        |

[表4]

|       | 感光性樹脂組成物  |            | プラズマ処理 |      | 積層体 | 剥離欠陥<br>(樹脂層/樹脂層間) |          | 剥離欠陥<br>(金属層/樹脂層間) |          |
|-------|-----------|------------|--------|------|-----|--------------------|----------|--------------------|----------|
|       | 種類        | 膜厚         | ガス種    | 照射有無 |     | 加熱なし               | 300°C加熱後 | 加熱なし               | 300°C加熱後 |
| 実施例19 | 感光性樹脂組成物1 | 16 $\mu$ m | アルゴン   | 有    | 2   | B                  | C        | C                  | C        |
| 実施例20 | 感光性樹脂組成物2 | 16 $\mu$ m | アルゴン   | 有    | 2   | B                  | B        | B                  | B        |
| 実施例21 | 感光性樹脂組成物1 | 16 $\mu$ m | 窒素     | 有    | 2   | B                  | B        | B                  | B        |
| 実施例22 | 感光性樹脂組成物2 | 16 $\mu$ m | 窒素     | 有    | 2   | B                  | B        | B                  | B        |

[表5]

|       | 感光性樹脂組成物  |            | プラズマ処理 |      | 積層体 | 剥離欠陥<br>(樹脂層/樹脂層間) |          | 剥離欠陥<br>(金属層/樹脂層間) |          |
|-------|-----------|------------|--------|------|-----|--------------------|----------|--------------------|----------|
|       | 種類        | 膜厚         | ガス種    | 照射有無 |     | 加熱なし               | 300°C加熱後 | 加熱なし               | 300°C加熱後 |
| 実施例23 | 感光性樹脂組成物1 | 16 $\mu$ m | アルゴン   | 有    | 3   | B                  | C        | B                  | C        |
| 実施例24 | 感光性樹脂組成物2 | 16 $\mu$ m | アルゴン   | 有    | 3   | B                  | B        | B                  | B        |
| 実施例25 | 感光性樹脂組成物1 | 16 $\mu$ m | 窒素     | 有    | 3   | C                  | C        | B                  | C        |
| 実施例26 | 感光性樹脂組成物2 | 16 $\mu$ m | 窒素     | 有    | 3   | B                  | B        | B                  | B        |

[表6]

|       | 感光性樹脂組成物  |            | コロナ放電                 |      | 積層体 | 剥離欠陥<br>(樹脂層/樹脂層間) |          | 剥離欠陥<br>(金属層/樹脂層間) |          |
|-------|-----------|------------|-----------------------|------|-----|--------------------|----------|--------------------|----------|
|       | 種類        | 膜厚         | エネルギー                 | 照射有無 |     | 加熱なし               | 300°C加熱後 | 加熱なし               | 300°C加熱後 |
| 実施例27 | 感光性樹脂組成物1 | 16 $\mu$ m | 20000J/m <sup>2</sup> | 有    | 2   | C                  | C        | C                  | C        |
| 実施例28 | 感光性樹脂組成物2 | 16 $\mu$ m | 20000J/m <sup>2</sup> | 有    | 2   | B                  | C        | B                  | C        |
| 実施例29 | 感光性樹脂組成物1 | 16 $\mu$ m | 40000J/m <sup>2</sup> | 有    | 2   | B                  | C        | C                  | C        |
| 実施例30 | 感光性樹脂組成物2 | 16 $\mu$ m | 40000J/m <sup>2</sup> | 有    | 2   | B                  | B        | B                  | C        |

[0249] 上記結果から明らかなとおり、本発明の製造方法で得られた積層体は、樹脂層と樹脂層の間の密着性および金属層と樹脂層の密着性のいずれにも優れていた。一方、樹脂として、ポリイミド前駆体等以外の樹脂を用いた場合（比較例1、2、7および8）、樹脂層と樹脂層の間の密着性および金属層と樹脂層の密着性が劣っていた。また、表面活性化処理を行わない場合、樹脂層と樹脂層および金属層と樹脂層の密着性の両方または一方が劣っていた（比較例3～6、9～12）。

[0250] 実施例 2 および実施例 9 の樹脂層の厚さを、それぞれ、 $10\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ に変更した以外は同様にして積層体を形成し評価した結果、実施例 2 および 9 と同様に良好な結果であることを確認できた。

[0251] 実施例 18 において、2 層目の樹脂層を、感光性樹脂組成物 2 を用いて形成し、他は同様に行ったところ、実施例 18 と同等の優れた効果が得られた。

実施例 18 において、金属層（銅薄膜）をアルミニウム薄膜に変更し、他は同様に行ったところ、実施例 18 と同様に良好な結果であった。

### 符号の説明

- [0252] 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  
200 : 積層体  
201 : 感光性樹脂組成物層（樹脂層）  
203 : 金属層

## 請求の範囲

- [請求項1] 感光性樹脂組成物を基板に適用して層状にする、感光性樹脂組成物層形成工程と、  
前記感光性樹脂組成物層を露光する露光工程と、  
前記露光された感光性樹脂組成物層に対して、ネガ型現像処理を行う現像処理工程と、  
前記現像処理後の感光性樹脂組成物層の表面に金属層を形成する金属層形成工程と、  
前記金属層及び感光性樹脂組成物層の少なくとも一部を表面活性化処理する表面活性化処理工程を含み、  
さらに、再度、前記感光性樹脂組成物層形成工程、前記露光工程、および、前記現像処理工程を、前記順に行うことを含み、  
前記感光性樹脂組成物が、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびポリベンゾオキサゾールから選択される樹脂を含み、  
さらに、前記樹脂が重合性基を含むこと、および、前記感光性樹脂組成物が重合性化合物を含むことの少なくとも一方を満たす、積層体の製造方法。
- [請求項2] 前記感光性樹脂組成物層形成工程、前記露光工程、および、前記現像処理工程を、前記順に、3～7回行う、請求項1に記載の積層体の製造方法。
- [請求項3] 前記金属層が銅を含む、請求項1または2に記載の積層体の製造方法。
- [請求項4] 前記樹脂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1～3のいずれか1項に記載の積層体の製造方法。
- [請求項5] 前記樹脂が、 $-Ar-L-Ar-$ で表される部分構造を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の積層体の製造方法；但し、 $Ar$ は、それぞれ独立に、芳香族基であり、 $L$ は、フッ素原子で置換されていて

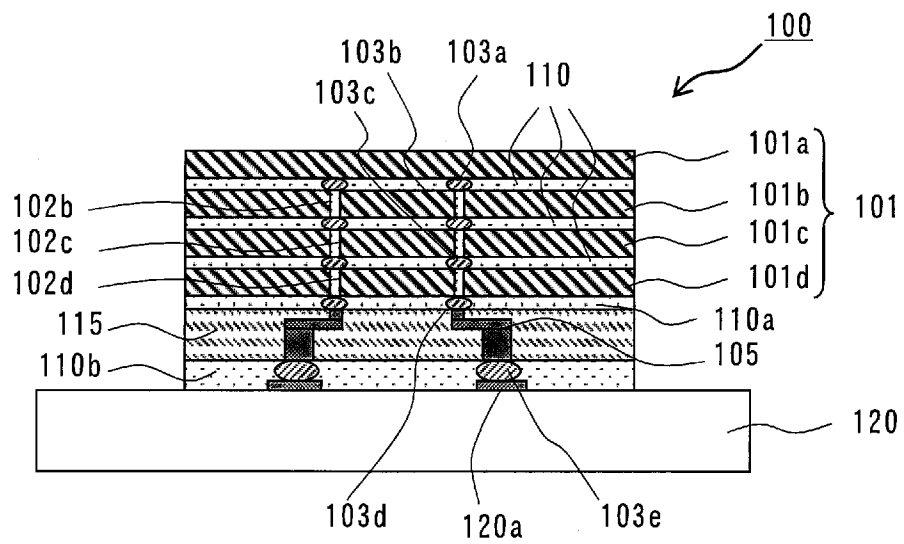
もよい炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または $-NHCO-$ 、ならびに、前記の 2 つ以上の組み合わせからなる基である。

[請求項6] 前記表面活性化処理が、プラズマ処理およびコロナ放電処理から選択される、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の積層体の製造方法。

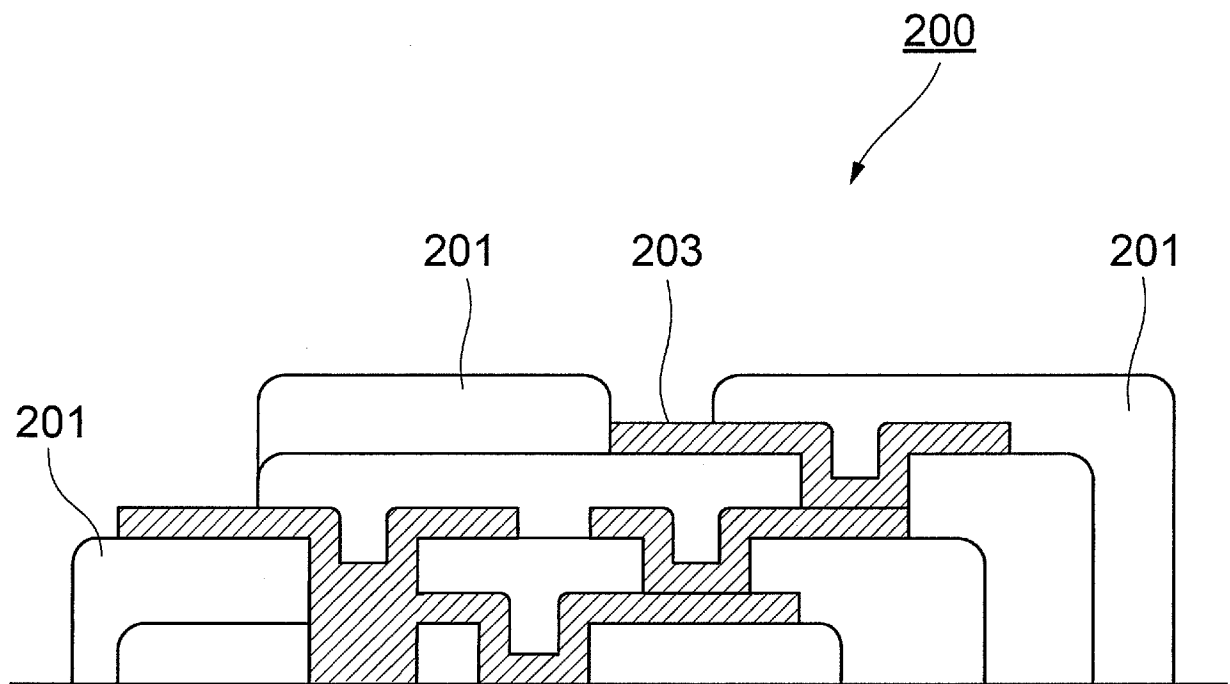
[請求項7] 前記感光性樹脂組成物が、光重合開始剤を含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の積層体の製造方法。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の積層体の製造方法を含む、半導体デバイスの製造方法。

[図1]



[図2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006846

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/40(2006.01)i, B32B15/088(2006.01)i, G03F7/037(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/38(2006.01)i, H01L21/312(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)

G03F7/00-7/42, H01L21/027, 21/312-21/32, 21/88-21/90

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

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2017 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2017 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2017 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 06-181264 A (Hitachi, Ltd.),<br>28 June 1994 (28.06.1994),<br>claims; paragraphs [0011] to [0015], [0061];<br>example 27; fig. 6<br>(Family: none)                                                                                         | 1-8<br>1-8            |
| X<br>Y    | JP 60-121740 A (Hitachi, Ltd.),<br>29 June 1985 (29.06.1985),<br>claims; page 2, upper right column, line 1 to<br>page 3, upper left column, line 16; page 5,<br>upper left column, lines 13 to 16; each<br>example; fig. 2<br>(Family: none) | 1-8<br>1-8            |

☒ 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  
10 April 2017 (10.04.17)

Date of mailing of the international search report  
25 April 2017 (25.04.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006846

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 05-214046 A (Hitachi, Ltd.),<br>24 August 1993 (24.08.1993),<br>claims; paragraphs [0071] to [0072]; examples<br>27, 29; fig. 8<br>(Family: none)                                                                                                                                              | 1-8<br>1-8            |
| X<br>Y    | JP 57-208158 A (Hitachi, Ltd.),<br>21 December 1982 (21.12.1982),<br>claims; page 2, lower right column, line 1 to<br>page 3, lower right column, line 2; page 5,<br>lower left column, lines 18 to 20; each example<br>(Family: none)                                                            | 1-8<br>1-8            |
| Y         | WO 2008/102890 A1 (Sumitomo Bakelite Co.,<br>Ltd.),<br>28 August 2008 (28.08.2008),<br>page 2, lines 9 to 13<br>& JP 4400695 B2 & US 2010/0062273 A1<br>paragraph [0002]<br>& EP 2113810 A1 & CN 101600994 A<br>& KR 10-2009-0125056 A & TW 200848926 A<br>& MY 146083 A                          | 1-8                   |
| Y         | WO 2012/169334 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co.,<br>Inc.),<br>13 December 2012 (13.12.2012),<br>paragraph [0027]<br>& JP 2012-169334 A1 & US 2013/0123439 A1<br>paragraph [0040]<br>& EP 2586813 A1 & CA 2804131 A<br>& KR 10-2013-0018340 A & CN 103080188 A<br>& TW 201302852 A & ZA 201209368 B | 1-8                   |
| Y         | JP 2001-064416 A (Nippon Zeon Co., Ltd.),<br>13 March 2001 (13.03.2001),<br>paragraph [0003]<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                    | 1-8                   |
| Y         | JP 2001-154365 A (Hitachi Chemical DuPont<br>MicroSystems, Ltd.),<br>08 June 2001 (08.06.2001),<br>claims; paragraphs [0052] to [0053]; each<br>example; fig. 1<br>(Family: none)                                                                                                                 | 1-8                   |
| Y         | JP 2002-217377 A (Hitachi, Ltd.),<br>02 August 2002 (02.08.2002),<br>claims; paragraphs [0038] to [0050]; fig. 9 to<br>12, 20<br>& US 2002/0093082 A1<br>paragraphs [0108] to [0120]<br>& KR 10-2002-0062197 A                                                                                    | 1-8                   |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/006846

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                      | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | US 2007/0037406 A1 (PARK, Joo-Sung),<br>15 February 2007 (15.02.2007),<br>figures<br>& KR 10-0629359 B1 | 1                     |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/40(2006.01)i, B32B15/088(2006.01)i, G03F7/037(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i,  
G03F7/38(2006.01)i, H01L21/312(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. G03F7/00-7/42  
H01L21/027, 21/312-21/32, 21/88-21/90

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2017年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2017年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2017年 |

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

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X<br>Y          | JP 06-181264 A（株式会社日立製作所）1994.06.28, 特許請求の範囲, [0011]～[0015], [0061], 実施例27, 図6（ファミリーなし）                     | 1-8<br>1-8     |
| X<br>Y          | JP 60-121740 A（株式会社日立製作所）1985.06.29, 特許請求の範囲, 第2ページ右上欄第1行～第3ページ左上欄第16行, 第5ページ左上欄第13～16行, 各実施例, 第2図（ファミリーなし） | 1-8<br>1-8     |

☒ 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

10.04.2017

## 国際調査報告の発送日

25.04.2017

## 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100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

石附 直弥

2H

4006

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                             |                |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリ*        | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                           | 関連する<br>請求項の番号 |
| X<br>Y                | JP 05-214046 A (株式会社日立製作所) 1993.08.24, 特許請求の範囲, [0071] ~ [0072], 実施例27, 実施例29, 図8 (ファミリーなし)                                                                                                                 | 1-8<br>1-8     |
| X<br>Y                | JP 57-208158 A (株式会社日立製作所) 1982.12.21, 特許請求の範囲, 第2ページ右下欄第1行~第3ページ右下欄第2行, 第5ページ左下欄第18~20行, 各実施例 (ファミリーなし)                                                                                                    | 1-8<br>1-8     |
| Y                     | WO 2008/102890 A1 (住友ベークライト株式会社) 2008.08.28, 第2ページ第9~13行 & JP 4400695 B2 & US 2010/0062273 A1, [0002] & EP 2113810 A1 & CN 101600994 A & KR 10-2009-0125056 A & TW 200848926 A & MY 146083 A                | 1-8            |
| Y                     | WO 2012/169334 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2012.12.13, [0027] & JP 2012-169334 A1 & US 2013/0123439 A1, [0040] & EP 2586813 A1 & CA 2804131 A & KR 10-2013-0018340 A & CN 103080188 A & TW 201302852 A & ZA 201209368 B | 1-8            |
| Y                     | JP 2001-064416 A (日本ゼオン株式会社) 2001.03.13, [0003] (ファミリーなし)                                                                                                                                                   | 1-8            |
| Y                     | JP 2001-154365 A (日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社) 2001.06.08, 特許請求の範囲, [0052] ~ [0053], 各実施例, 図1 (ファミリーなし)                                                                                                           | 1-8            |
| Y                     | JP 2002-217377 A (株式会社日立製作所) 2002.08.02, 特許請求の範囲, [0038] - [0050], 図9~12, 図20 & US 2002/0093082 A1, [0108]-[0120] & KR 10-2002-0062197 A                                                                    | 1-8            |
| A                     | US 2007/0037406 A1 (PARK, Joo-Sung) 2007.02.15, figures & KR 10-0629359 B1                                                                                                                                  | 1              |