

(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
2020年9月10日(10.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/179671 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 243/28 (2006.01) C08G 73/18 (2006.01)
C07C 243/38 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
C07C 255/30 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
C07C 279/24 (2006.01) G03F 7/037 (2006.01)
C07C 279/28 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) G03F 7/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/008356

(22) 国際出願日: 2020年2月28日(28.02.2020)

(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 2019-040752 2019年3月6日(06.03.2019) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山口 修平 (YAMAGUCHI Shuhei); 〒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).

(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, JO, 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, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, 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).

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION, CURED FILM, LAMINATE, METHOD FOR PRODUCING CURED FILM, SEMICONDUCTOR DEVICE, AND THERMAL BASE GENERATOR

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物、硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法、半導体デバイス、及び、熱塩基発生剤

(57) Abstract: This invention provides: a curable resin composition including a specific polymer precursor, a nonionic compound B, and at least one compound selected from the group consisting of a polymerizable compound and a photosensitive compound, wherein the compound B includes a partial structure having two or more nitrogen atoms, and an electron withdrawing group, a distance 1 between at least two nitrogen atoms of the nitrogen atoms in the partial structure is 2 atoms or less, and a distance 2 between any nitrogen atom among the nitrogen atoms for which the distance 1 is 2 atoms or less and the electron withdrawing group is 1 atom or less; a cured film obtained by curing the curable resin composition; a laminate including the cured film; a method for producing the cured film; a semiconductor device including the cured film or the laminate; and a novel thermal base generator.

(57) 要約: 特定のポリマー前駆体、非イオン性である化合物B、並びに、重合性化合物及び感光性化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を含み、上記化合物Bが、2以上の窒素原子を含む部分構造と、電子求引性基と、を含み、上記部分構造における上記窒素原子のうち少なくとも2つの窒素原子間の距離1が2原子以下であり、上記距離1が2原子以下である窒素原子のうちいずれかの窒素原子と上記電子求引性基との距離2が1原子以下である硬化性樹脂組成物、上記硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜、上記硬化膜を含む積層体、上記硬化膜の製造方法、及び、上記硬化膜又は上記積層体を含む半導体デバイス、新規な熱塩基発生剤。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

硬化性樹脂組成物、硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法、半導体デバイス、及び、熱塩基発生剤

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性樹脂組成物、硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法、半導体デバイス、及び、熱塩基発生剤に関する。

背景技術

[0002] ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール前駆体などのポリマーの前駆体（以下、ポリイミド前駆体とポリベンゾオキサゾール前駆体とをまとめて、「特定ポリマー前駆体」ともいう。）を環化して硬化した樹脂は、耐熱性及び絶縁性に優れるため、様々な用途に適用されている。上記用途としては特に限定されないが、実装用の半導体デバイスを例に挙げると、絶縁膜や封止材の材料、又は、保護膜としての利用が挙げられる。また、フレキシブル基板のベースフィルムやカバーレイなどとしても用いられている。

[0003] 例えば上述した用途において、特定ポリマー前駆体は、特定ポリマー前駆体を含む硬化性樹脂組成物として用いられる。このような硬化性樹脂組成物を、例えば塗布等により基材に適用し、その後、加熱等により上記特定ポリマー前駆体を環化することにより、硬化した樹脂を基材上に形成することができる。硬化性樹脂組成物は、公知の塗布方法等により適用可能であるため、例えば、適用される硬化性樹脂組成物の形状、大きさ、適用位置等の設計の自由度が高いなど、製造上の適応性に優れるといえる。ポリイミド樹脂等がもつ高い性能に加え、このような製造上の適応性に優れる観点から、特定ポリマー前駆体を含む硬化性樹脂組成物の産業上の応用展開がますます期待されている。

[0004] 例えば、特許文献1には、ラクトン環を有する化合物とアミンを発生する熱塩基発生剤（A）と、上記アミンを触媒として閉環反応を起こし得る部位

を有する樹脂（B）と、を含有することを特徴とする樹脂組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-214391号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] このような特定ポリマー前駆体を含む硬化性樹脂組成物において、硬化後における基材（例えば、ガラス、シリコン、金属基材等）との密着性に優れた硬化性樹脂組成物の提供が望まれている。

[0007] 本発明の一つの態様は、硬化後における基材との密着性に優れた硬化性樹脂組成物、上記硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜、上記硬化膜を含む積層体、上記硬化膜の製造方法、及び、上記硬化膜又は上記積層体を含む半導体デバイスを提供することを目的とする。

また、本発明の別の一つの態様は、新規な熱塩基発生剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 以下、本発明の代表的な態様の例を記載する。

<1> ポリイミド前駆体及びポリベンゾオキサゾール前駆体よりなる群から選択された少なくとも1種のポリマー前駆体、非イオン性である化合物B、並びに、重合性化合物及び感光性化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を含み、

上記化合物Bが、2以上の窒素原子を含む部分構造と、電子求引性基と、を含み、上記部分構造における上記窒素原子のうち少なくとも2つの窒素原子間の距離1が2原子以下であり、上記距離1が2原子以下である窒素原子のうちいずれかの窒素原子と上記電子求引性基との距離2が1原子以下である

硬化性樹脂組成物。

<2> 上記距離 2 が 0 原子である、<1>に記載の硬化性樹脂組成物。

<3> 上記化合物 B において、上記電子求引性基との距離 2 が 1 原子以下である窒素原子のうち、少なくとも 1 つの窒素原子上の電子求引性基及び水素原子以外の置換基が 1 つ以下である、<1>又は<2>に記載の硬化性樹脂組成物。

<4> 上記化合物 B が上記部分構造として、下記部分構造 1-1 を 1 つ以上含むか、又は、下記部分構造 1-2 を 2 つ以上含む、<1>~<3>のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物；

部分構造 1-1：3 つ以上の窒素原子を含み、上記 3 つ以上の窒素原子のうち、ある 3 つの窒素原子に含まれる 3 組の 2 つの窒素原子間の距離がいずれも 2 原子以下であり、かつ、上記 3 つの窒素原子のうちいずれかの窒素原子と上記電子求引性基との距離が 1 原子以下である部分構造；

部分構造 1-2：隣接する 2 つの窒素原子を含み、上記隣接する 2 つの窒素原子のうちいずれかの窒素原子と上記電子求引性基との距離が 1 原子以下である。

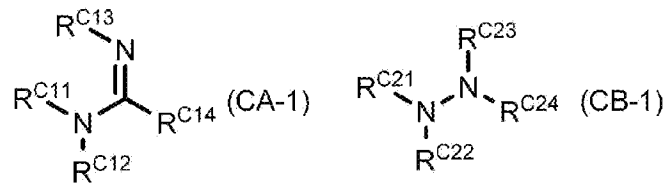
<5> ポリイミド前駆体及びポリベンゾオキサゾール前駆体よりなる群から選択された少なくとも 1 種のポリマー前駆体、非イオン性である化合物 B、並びに、重合性化合物及び感光性化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を含み、

上記化合物 B が、窒素原子を 2 以上含む部分構造と、電子求引性基と、を含み、上記部分構造の分子量が 30 以上であり、かつ、原子数 3 以上であり、上記部分構造中の窒素原子数が上記部分構造中の炭素原子数以上であり、上記部分構造に含まれる少なくとも 1 つの窒素原子が上記電子求引性基と直接結合している

硬化性樹脂組成物。

<6> 上記化合物 B が、式 (CA-1) 又は式 (CB-1) で表される化合物を含む、<1>~<5>のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

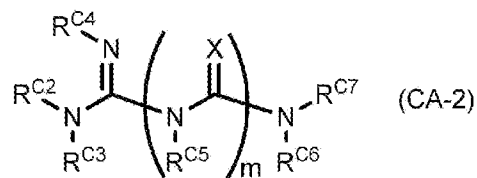
[化1]



式 (CA-1) 又は式 (CB-1) 中、 $\text{R}^{\text{C}11} \sim \text{R}^{\text{C}14}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $\text{R}^{\text{C}11} \sim \text{R}^{\text{C}14}$ のうち少なくとも1つは電子求引性基であり、 $\text{R}^{\text{C}21} \sim \text{R}^{\text{C}24}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $\text{R}^{\text{C}21} \sim \text{R}^{\text{C}24}$ のうち少なくとも1つは電子求引性基である。

<7> 上記化合物Bが、下記式 (CA-2) で表される化合物を含む、<1>～<6>のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[化2]

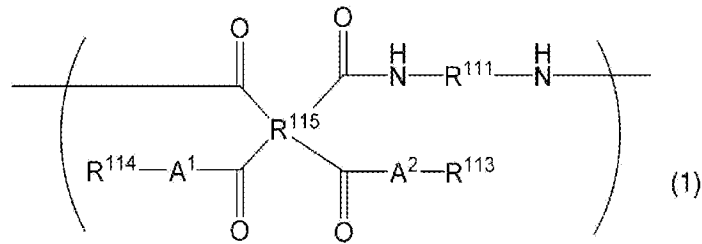


式 (CA-2) 中、 $\text{R}^{\text{C}2} \sim \text{R}^{\text{C}7}$ は水素原子又は有機基を表し、 $\text{R}^{\text{C}2} \sim \text{R}^{\text{C}7}$ のうち少なくとも1つは電子求引性基であり、Xは $\text{NR}^{\times}$ 又は硫黄原子を表し、 $\text{R}^{\times}$ は水素原子又は有機基を表し、mは0～2の整数を表し、mが2である場合、2つの $\text{R}^{\text{C}5}$ 及びXはそれぞれ独立に、同一であっても異なってもよい。

<8> 上記ポリマー前駆体として、ポリイミド前駆体を含む、<1>～<7>のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

<9> 上記ポリイミド前駆体が下記式 (1) で表される繰返し単位を有する、<8>に記載の硬化性樹脂組成物；

[化3]



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

<１０> 上記式（１）における R^{113} 及び R^{114} の少なくとも一方がラジカル重合性基を含む、<９>に記載の硬化性樹脂組成物。

<１１> 再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられる、<１>～<１０>のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物。

<１２> <１>～<１１>のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。

<１３> <１２>に記載の硬化膜を２層以上７層以下で含み、上記硬化膜同士の少なくともいずれかの間に金属層を含む積層体。

<１４> <１>～<１１>のいずれか１つに記載の硬化性樹脂組成物を基材に適用して膜を形成する膜形成工程を含む、硬化膜の製造方法。

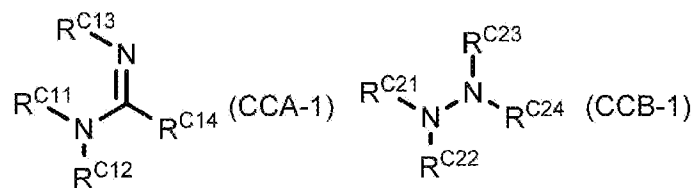
<１５> 上記膜を８０～４５０℃で加熱する加熱工程を更に含む、<１４>に記載の硬化膜の製造方法。

<１６> 上記膜を露光する露光工程及び上記膜を現像する現像工程を更に含む、<１４>又は<１５>に記載の硬化膜の製造方法。

<１７> <１２>に記載の硬化膜又は<１３>に記載の積層体を含む、半導体デバイス。

<１８> 式（ＣＣＡ－１）又は式（ＣＣＢ－１）で表され、非イオン性である熱塩基発生剤。

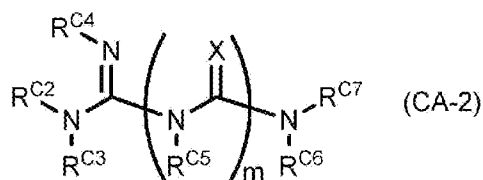
[化4]



式(CCA-1)又は式(CCB-1)中、 $\text{R}^{\text{C}11} \sim \text{R}^{\text{C}14}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $\text{R}^{\text{C}11} \sim \text{R}^{\text{C}14}$ のうち少なくとも1つは電子求引性基であり、 $\text{R}^{\text{C}21} \sim \text{R}^{\text{C}24}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $\text{R}^{\text{C}21} \sim \text{R}^{\text{C}24}$ のうち少なくとも1つは電子求引性基である。

<19> 下記式(CA-2)で表される化合物である、<18>に記載の熱塩基発生剤。

[化5]



式(CA-2)中、 $\text{R}^{\text{C}2} \sim \text{R}^{\text{C}7}$ は水素原子又は有機基を表し、 $\text{R}^{\text{C}2} \sim \text{R}^{\text{C}7}$ のうち少なくとも1つは電子求引性基であり、Xは $\text{NR}^{\times}$ 又は硫黄原子を表し、 $\text{R}^{\times}$ は水素原子又は有機基を表し、mは0～2の整数を表し、mが2である場合、2つの $\text{R}^{\text{C}5}$ 及びXはそれぞれ独立に、同一であっても異なってもよい。

発明の効果

[0009] 本発明の一つの態様によれば、硬化後における基材との密着性に優れる硬化性樹脂組成物、上記硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜、上記硬化膜を含む積層体、上記硬化膜の製造方法、及び、上記硬化膜又は上記積層体を含む半導体デバイスが提供される。

また、本発明の別の一つの態様によれば、新規な熱塩基発生剤が提供される。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の主要な実施形態について説明する。しかしながら、本発明は、明示した実施形態に限られるものではない。

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

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

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

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

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

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

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

本明細書において、重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、特に述べない限り、ゲル浸透クロマトグラフィ (GPC測定) に従い、ポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、例えば、HLC-8220GPC (東ソー (株) 製) を用い、カラムとしてガードカラムHZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000、TSKgel Super HZ2000 (東ソー (株) 製) を用いることによって求めることができる。それらの分子量は特に述べない限り、溶離液としてTHF (テトラヒドロフラン) を用いて測定したものとする。また、GPC測定における検出は特に述べない限り、UV線 (紫外線) の波長254nm検出器を使用したものとする。

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

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

本明細書において、物性値は、特に述べない限り、温度23℃及び気圧101325Pa (1気圧) の条件下での値である。

本明細書において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[0011] (硬化性樹脂組成物)

本発明の硬化性樹脂組成物（以下、単に、「本発明の組成物」ともいう。）の第一の態様において、組成物は、ポリイミド前駆体及びポリベンゾオキサゾール前駆体よりなる群から選択された少なくとも１種のポリマー前駆体、非イオン性である化合物Ｂ、並びに、重合性化合物及び感光性化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を含み、上記化合物Ｂが、２以上の窒素原子を含む部分構造と、電子求引性基と、を含み、上記部分構造における上記窒素原子のうち少なくとも２つの窒素原子間の距離１が２原子以下であり、上記距離１が２原子以下である窒素原子のうちいずれかの窒素原子と上記電子求引性基との距離２が１原子以下である。

本発明の硬化性樹脂組成物の第二の態様において、組成物は、ポリイミド前駆体及びポリベンゾオキサゾール前駆体よりなる群から選択された少なくとも１種のポリマー前駆体、非イオン性である化合物Ｂ、並びに、重合性化合物及び感光性化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を含み、上記化合物Ｂが、窒素原子を２以上含む部分構造と、電子求引性基と、を含み、上記部分構造の分子量が３０以上であり、かつ、原子数３以上であり、上記部分構造中の窒素原子数が上記部分構造中の炭素原子数以上であり、上記部分構造に含まれる少なくとも１つの窒素原子が上記電子求引性基と直接結合している。

本明細書において、特段の記載がない限り、単に「本発明の硬化性樹脂組成物」などと記載した場合、上記第一の態様と上記第二の態様の両方の硬化性樹脂組成物を指すものとする。

また、本明細書において、単に「化合物Ｂ」と記載した場合、上記第一の態様における化合物Ｂと、第二の態様における化合物Ｂの両方を指すものとする。

[0012] 本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化後における基材との密着性に優れる。

上記効果が得られるメカニズムは不明であるが、下記のように推測される。

上記化合物 B は窒素原子間の距離が小さい部分構造（上記距離 1 が 2 原子以下であり、上記距離 2 が 1 原子以下である部分構造）、又は、窒素原子密度が高い部分構造（窒素原子数が上記部分構造中の炭素原子数以上である部分構造）を有する。これらの構造が、例えば、ガラス基材等の基材と水素結合する、又は、金属基材等の基材と錯体を形成する、等の機構により、様々な種類の基材の表面と相互作用する結果、基材の表面が改質され、基材と、硬化後の硬化性樹脂組成物（硬化物）との密着性が向上すると推測される。

また、例えば上記化合物 B を含む組成物を加熱して硬化物を形成する場合、上記化合物 B のうち少なくとも一部が分解し、塩基性化合物が発生する場合があると考えられる。化合物 B の塩基性は電子求引性基により抑制されていると考えられるが、化合物 B が加熱により分解し、上記電子求引性基が脱離することにより、化合物 B の分解物において塩基性が発現すると推測される。化合物 B を含む組成物においては、このように加熱により化合物 B の分解物等の塩基性化合物が発生するため、ポリマー前駆体の硬化が促進される結果、得られる硬化膜の破断伸び率に優れやすいと推測される。

また、化合物 B は非イオン性であるため、硬化後の硬化性樹脂組成物の絶縁性等に優れやすいと推測される。

更に、イオン性の化合物の方が非イオン性化合物よりも分極が大きいため、基材表面と相互作用し易く、イオン性の化合物を含む硬化性樹脂組成物の硬化膜の方が密着性に優れる傾向が有る。しかし、本発明で用いられる化合物 B は窒素原子間の距離が小さい部分構造（上記距離 1 が 2 原子以下であり、上記距離 2 が 1 原子以下である部分構造）、又は、窒素原子密度が高い部分構造（窒素原子数が上記部分構造中の炭素原子数以上である部分構造）を有することにより非イオン性であっても密着性に優れやすいと推測される。

[0013] ここで、特許文献 1 には、化合物 B を含む硬化性樹脂組成物については記載も示唆もない。また、特許文献 1 に記載の樹脂組成物の硬化物においては

、基材との密着性に更なる改善の余地があった。

以下、本発明の硬化性樹脂組成物に含まれる成分について詳細に説明する。

[0014] <特定ポリマー前駆体>

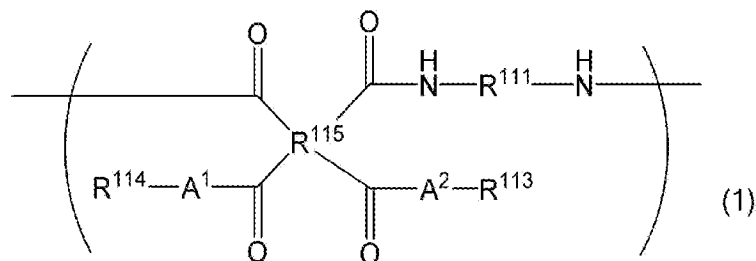
本発明の硬化性樹脂組成物は、ポリイミド前駆体及びポリベンゾオキサゾール前駆体よりなる群から選択された少なくとも1種のポリマー前駆体（特定ポリマー前駆体）を含む。

本発明の硬化性樹脂組成物は、上記特定ポリマー前駆体として、ポリイミド前駆体を含むことがより好ましい。

[0015] [ポリイミド前駆体]

得られる硬化膜の膜強度の観点からは、ポリイミド前駆体は、下記式（1）で表される繰返し単位を有することが好ましい。

[化6]



[0016] 式（1）中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立に酸素原子又は ---NH--- を表し、 R^{111} は、2価の有機基を表し、 R^{115} は、4価の有機基を表し、 R^{113} 及び R^{114} は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。

[0017] $\text{---}A^1$ 及び $A^2\text{---}$

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

[0018] $\text{---}R^{111}\text{---}$

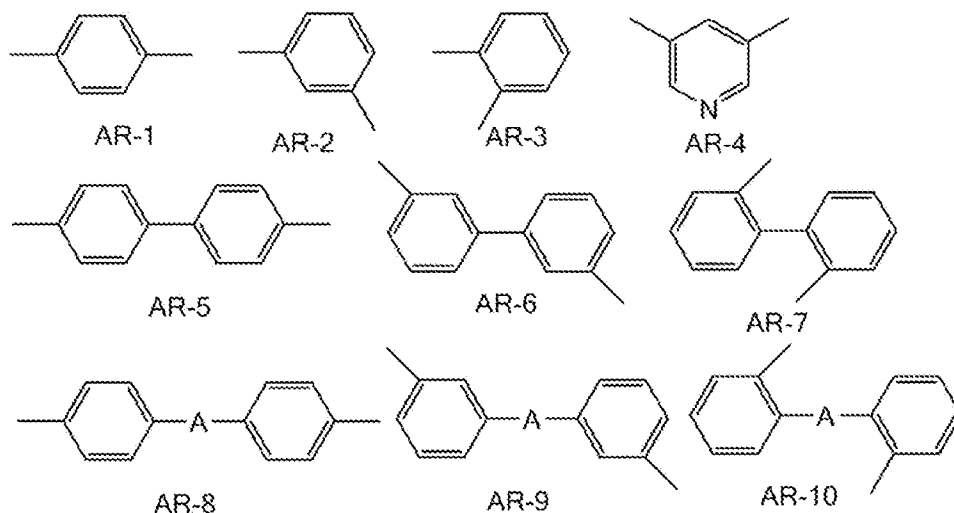
式（1）における R^{111} は、2価の有機基を表す。2価の有機基としては、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族基、環状の脂肪族基、及び芳香族基、複素芳香族基、又はこれらを2以上組み合わせた基が例示され、炭素数2～20の直

鎖の脂肪族基、炭素数 3～20 の分岐の脂肪族基、炭素数 3～20 の環状の脂肪族基、炭素数 6～20 の芳香族基、又は、これらの組み合わせからなる基が好ましく、炭素数 6～20 の芳香族基がより好ましい。

[0019] 式(1)における 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、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族、環状の脂肪族又は芳香族ジアミンなどが挙げられる。ジアミンは、1 種のみ用いてもよいし、2 種以上用いてもよい。

[0020] 具体的には、ジアミンは、炭素数 2～20 の直鎖脂肪族基、炭素数 3～20 の分岐鎖状又は環状の脂肪族基、炭素数 6～20 の芳香族基、又は、これらの組み合わせからなる基を含むジアミンであることが好ましく、炭素数 6～20 の芳香族基を含むジアミンであることがより好ましい。芳香族基の例としては、下記が挙げられる。

[0021] [化7]



[0022] 式中、A は、単結合、又は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NHC(=O)-$ 並びに、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、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 及び $S(=O)_2-$ から選択される基であることがより好ましく、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-$

S (=O)₂−、−C (CF₃)₂−、及び、−C (CH₃)₂−よりなる群から
選択される2価の基であることが更に好ましい。

[0023] 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
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、1，
6-ジアミノヘキサン；1，2-又は1，3-ジアミノシクロペンタン、1
，2-、1，3-又は1，4-ジアミノシクロヘキサン、1，2-、1，3
-又は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又はイソホロ
ンジアミン；メタ又はパラフェニレンジアミン、ジアミノトルエン、4，4'
'-又は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'-又は3，3'-
ジアミノジフェニルメタン、4，4'-又は3，3'-ジアミノジフェニル
スルホン、4，4'-又は3，3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4，
4'-又は3，3'-ジアミノベンゾフェノン、3，3'-ジメチルー4，
4'-ジアミノビフェニル、2，2'-ジメチルー4，4'-ジアミノビフ
ェニル（4，4'-ジアミノ-2，2'-ジメチルビフェニル）、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
ノー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

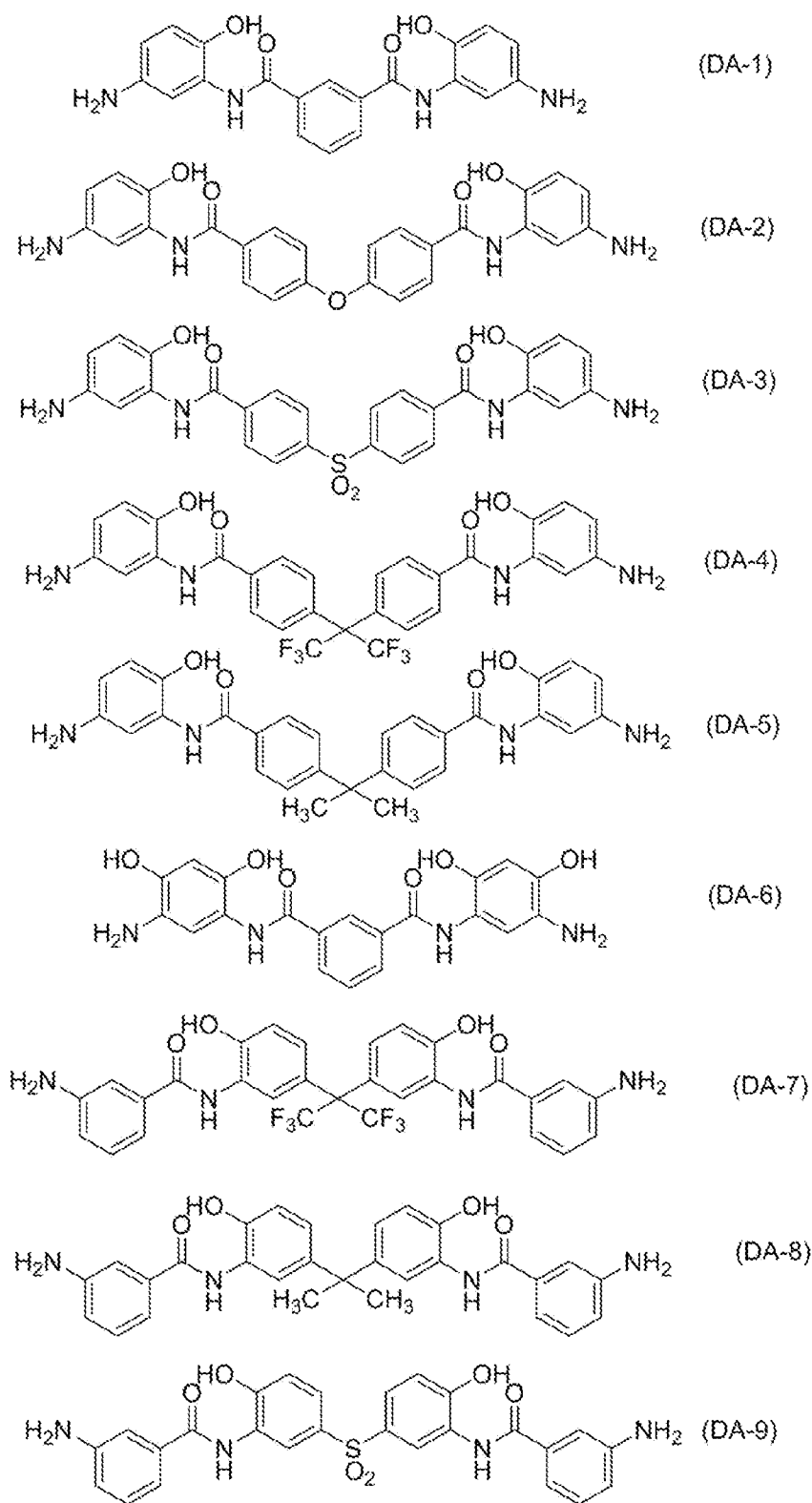
ル] スルホン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、9, 10-ビス (4-アミノフェニル) アントラセン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノフェニル) ベンゼン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4-(4-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-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-(3', 5'-ジアミノベンゾイルオキシ) エチルメタクリレート、2, 4-又は2, 5-ジアミノクメン、2, 5-ジメチル-パラ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-パラフェニレンジアミン、2, 4, 6-トリメチル-メタ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、パラビス (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及び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。

[0024] また、下記に示すジアミン (DA-1) ~ (DA-18) も好ましい。

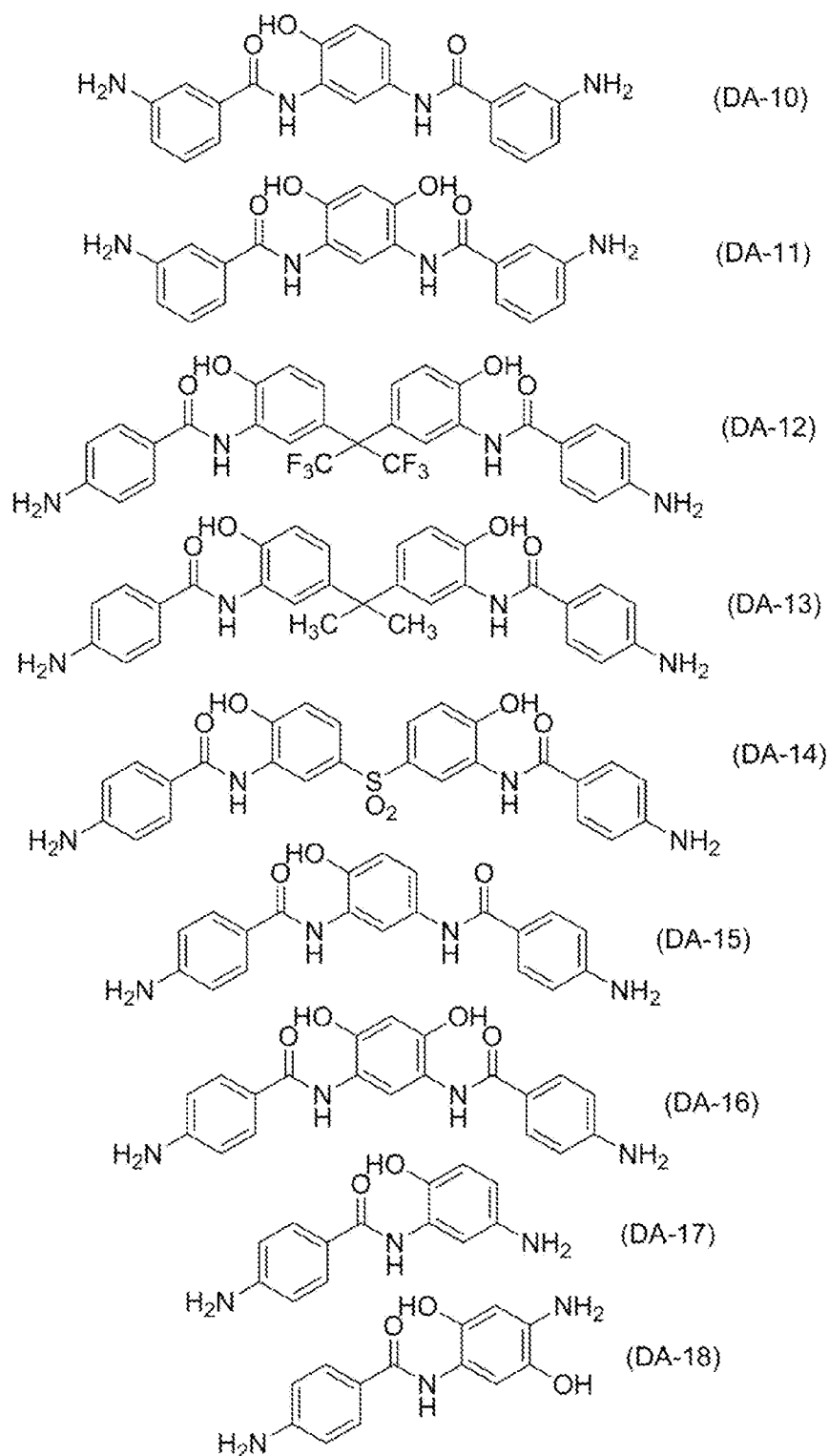
[0025]

[化8]



[0026]

[化9]

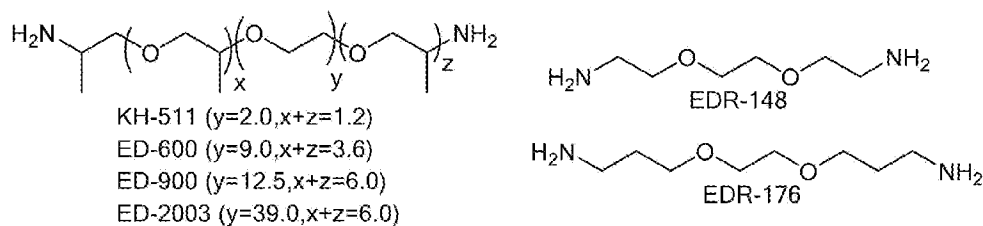


[0027] また、少なくとも2つのアルキレングリコール単位を主鎖にもつジアミンも好ましい例として挙げられる。好ましくは、エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖のいずれか一方又は両方を一分子中にあわせて2つ以上

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社製）、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。

[0028] 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。

[0029] [化10]

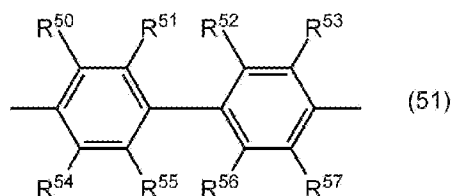


[0030] 上記において、 x 、 y 、 z は算術平均値である。

[0031] 式(1)における R^{111} は、得られる硬化膜の柔軟性の観点から、 $-\text{Ar}^0$ 、 $-\text{L}^0-\text{Ar}^0-$ で表されることが好ましい。 Ar^0 は、それぞれ独立に、芳香族炭化水素基（炭素数6～22が好ましく、6～18がより好ましく、6～10が特に好ましい）であり、フェニレン基が好ましい。 L^0 は、単結合、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、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、及び、これらを2以上組み合わせた基よりなる群から選択された基を表す。 L^0 の好ましい範囲は、上述のAと同義である。

[0032] 式(1)における R^{111} は、i線透過率の観点から下記式(51)又は式(61)で表される2価の有機基であることが好ましい。特に、i線透過率、入手のし易さの観点から式(61)で表される2価の有機基であることがより好ましい。

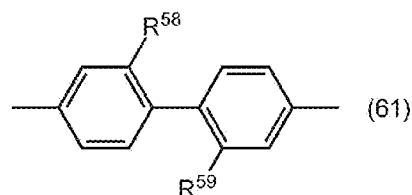
[0033] [化11]



[0034] 式(51)中、 $R^{50} \sim R^{57}$ はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は1価の有機基であり、 $R^{50} \sim R^{57}$ の少なくとも1つはフッ素原子、メチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、又は、トリフルオロメチル基である。

[0035] $R^{50} \sim R^{57}$ の1価の有機基としては、炭素数1～10（好ましくは炭素数1～6）の無置換のアルキル基、炭素数1～10（好ましくは炭素数1～6）のフッ化アルキル基等が挙げられる。

[0036] [化12]



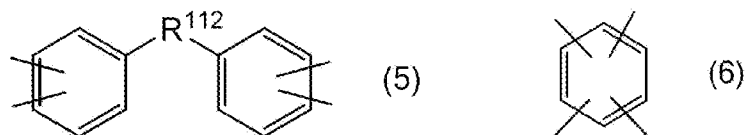
[0037] 式(61)中、 R^{58} 及び R^{59} は、それぞれ独立にフッ素原子、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、又は、トリフルオロメチル基である。

[0038] 式(51)又は(61)の構造を与えるジアミン化合物としては、ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、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。これらの1種を用いるか、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0039] — R¹¹⁵ —

式（１）における R¹¹⁵ は、４価の有機基を表す。４価の有機基としては、芳香環を含む４価の有機基が好ましく、下記式（５）又は式（６）で表される基がより好ましい。

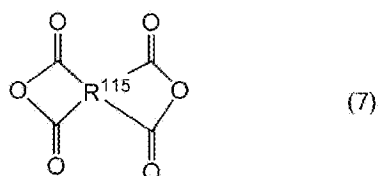
[0040] [化13]



[0041] R¹¹² は、A と同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0042] 式（１）における R¹¹⁵ が表す４価の有機基は、具体的には、テトラカルボン酸二無水物から酸二無水物基を除去した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種のみ用いてもよいし、２種以上用いてもよい。テトラカルボン酸二無水物は、下記式（７）で表される化合物が好ましい。

[0043] [化14]



[0044] R¹¹⁵ は、４価の有機基を表す。R¹¹⁵ は式（１）の R¹¹⁵ と同義である。

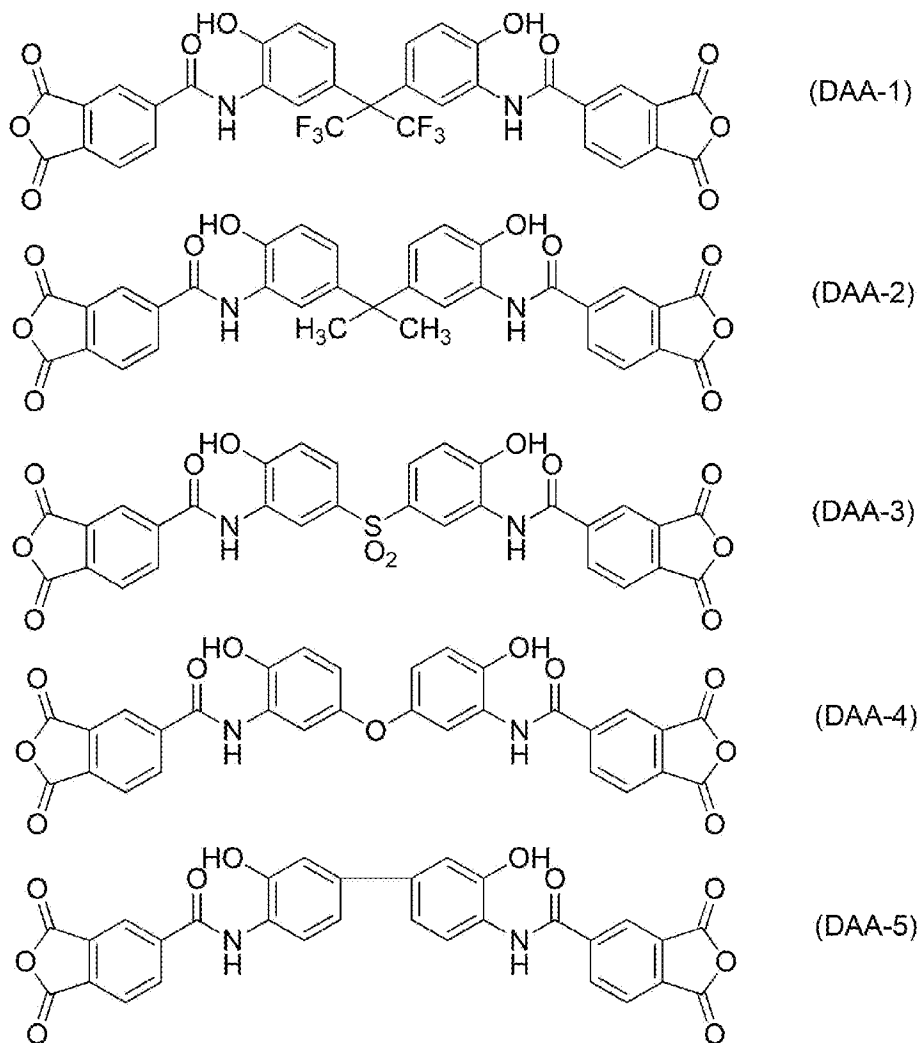
[0045] テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸、ピロメリット酸二無水物（PMDA）、３，３′，４，４′－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，３′，４，４′－ジフェニルスルフィドテトラカルボン酸二無水物、３，３′，４，４′－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、３，３′，４，４′－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３′，４，４′－ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、２，２′，３，３′－ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、２，３，３′，４′－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，３，３′，４′－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、４，４′－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-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 8, 9, 10-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、並びに、これらの炭素数1~6のアルキル誘導体及び炭素数1~6のアルコキシ誘導体から選ばれる少なくとも1種が例示される。

[0046] 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。

[0047]

[化15]

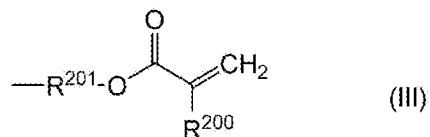
[0048] — R¹¹³及びR¹¹⁴ —

式(1)におけるR¹¹³及びR¹¹⁴はそれぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。R¹¹³及びR¹¹⁴の少なくとも一方がラジカル重合性基を含むことが好ましく、両方がラジカル重合性基を含むことがより好ましい。ラジカル重合性基としては、ラジカル作用により、架橋反応することが可能な基であって、好ましい例として、エチレン性不飽和結合を有する基が挙げられる。

[0049] エチレン性不飽和結合を有する基としては、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリロイル基、下記式(111)で表される基などが挙げられる。

[0050]

[化16]



[0051] 式(III)中、 R^{200} は、水素原子又はメチル基を表し、メチル基が好ましい。

[0052] 式(III)中、 R^{201} は、炭素数2～12のアルキレン基、 $\text{---CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{---}$ 又は炭素数4～30の(ポリ)オキシアルキレン基(アルキレン基としては炭素数1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい；繰り返し数は1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい)を表す。なお、(ポリ)オキシアルキレン基とは、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基を意味する。

好適な 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、 $\text{---CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{---}$ が挙げられ、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、 $\text{---CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{---}$ がより好ましい。

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

本発明におけるポリイミド前駆体の好ましい実施形態として、 R^{113} 又は R^{114} の1価の有機基として、1、2又は3つの、好ましくは1つの酸基を有する、脂肪族基、芳香族基及びアリールアルキル基などが挙げられる。具体的には、酸基を有する炭素数6～20の芳香族基、酸基を有する炭素数7～25のアリールアルキル基が挙げられる。より具体的には、酸基を有するフェニル基及び酸基を有するベンジル基が挙げられる。酸基は、ヒドロキシ基が好ましい。すなわち、 R^{113} 又は R^{114} はヒドロキシ基を有する基であることが好ましい。

R^{113} 又は R^{114} が表す1価の有機基としては、現像液の溶解度を向上させる置換基が好ましく用いられる。

[0053] R^{113} 又は R^{114} が、水素原子、2-ヒドロキシベンジル、3-ヒドロキシベンジル及び4-ヒドロキシベンジルであることが、水性現像液に対する溶解性の点からは、より好ましい。

[0054] 有機溶剤への溶解度の観点からは、 R^{113} 又は R^{114} は、1価の有機基であることが好ましい。1価の有機基としては、直鎖又は分岐のアルキル基、環状アルキル基、芳香族が好ましく、芳香族基で置換されたアルキル基がより好ましい。

[0055] アルキル基の炭素数は1～30が好ましい（環状の場合は3以上）。アルキル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよい。直鎖又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、及び2-エチルヘキシル基が挙げられる。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、シクロヘプチル基及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及びピネニル基が挙げられる。また、芳香族基で置換されたアルキル基としては、次に述べる芳香族基で置換された直鎖アルキル基が好ましい。

[0056] 芳香族基としては、具体的には、置換又は無置換の芳香族炭化水素基（基を構成する環状構造としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フルオレン環、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、トリフェニレン環等が挙

げられる)、又は、置換若しくは無置換の芳香族複素環基(基を構成する環状構造としては、フルオレン環、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、フェノキサチン環、フェノチアジン環又はフェナジン環)である。

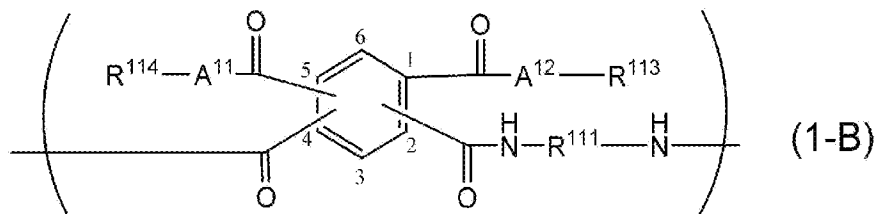
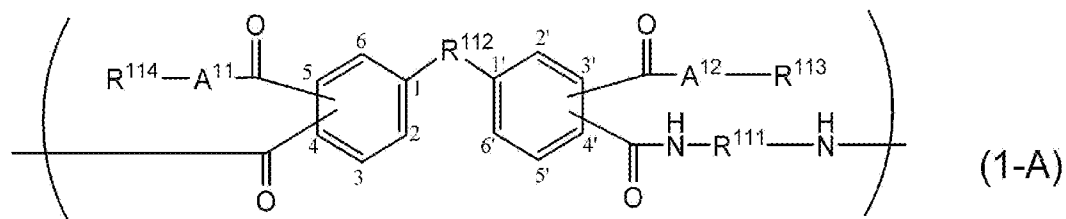
[0057] また、ポリイミド前駆体は、繰返し単位中にフッ素原子を有することも好ましい。ポリイミド前駆体中のフッ素原子含有量は10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましい。上限は特にないが50質量%以下が実際である。

[0058] また、基材との密着性を向上させる目的で、シロキサン構造を有する脂肪族基を式(1)で表される繰返し単位に共重合してもよい。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(パラアミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサンなどが挙げられる。

[0059] 式(1)で表される繰返し単位は、式(1-A)又は(1-B)で表される繰返し単位であることが好ましい。

[0060]

[化17]



[0061] A^{11} 及び A^{12} は、酸素原子又は $-NH-$ を表し、 R^{111} 及び R^{112} は、それぞれ独立に、2価の有機基を表し、 R^{113} 及び R^{114} は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表し、 R^{113} 及び R^{114} の少なくとも一方は、ラジカル重合性基を含む基であることが好ましく、ラジカル重合性基であることがより好ましい。

[0062] A^{11} 、 A^{12} 、 R^{111} 、 R^{113} 及び R^{114} の好ましい範囲は、それぞれ、式(1)における A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} 及び R^{114} の好ましい範囲と同義である。

[0063] R^{112} の好ましい範囲は、式(5)における R^{112} と同義であり、中でも酸素原子であることがより好ましい。

[0064] 式中のカルボニル基のベンゼン環への結合位置は、式(1-A)において、4, 5, 3', 4'であることが好ましい。式(1-B)においては、1, 2, 4, 5であることが好ましい。

[0065] ポリイミド前駆体において、式(1)で表される繰返し単位は1種であってもよいが、2種以上であってもよい。また、式(1)で表される繰返し単位の構造異性体を含んでいてもよい。また、ポリイミド前駆体は、上記の式(1)の繰返し単位のほかに、他の種類の繰返し単位も含んでもよい。

[0066] 本発明におけるポリイミド前駆体の一実施形態として、全繰返し単位の50モル%以上、更には70モル%以上、特には90モル%以上が式(1)で

表される繰返し単位であるポリイミド前駆体が例示される。上限としては100モル%以下が实际的である。

[0067] ポリイミド前駆体の重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは2,000～500,000であり、より好ましくは5,000～100,000であり、更に好ましくは10,000～50,000である。また、数平均分子量 (M_n) は、好ましくは800～250,000であり、より好ましくは、2,000～50,000であり、更に好ましくは、4,000～25,000である。

[0068] ポリイミド前駆体の分子量の分散度は、1.5～3.5が好ましく、2～3がより好ましい。

本明細書において、分子量の分散度とは、重量平均分子量を数平均分子量により除した値（重量平均分子量／数平均分子量）をいう。

[0069] ポリイミド前駆体は、ジカルボン酸又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、ジカルボン酸又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。

[0070] ポリイミド前駆体の製造方法では、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。

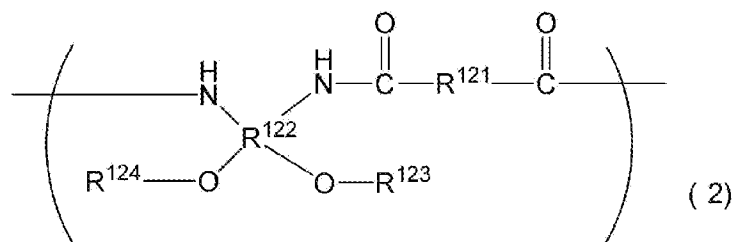
[0071] 有機溶剤としては、原料に応じて適宜定めることができるが、ピリジン、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、N-メチルピロリドン及びN-エチルピロリドンが例示される。

[0072] ポリイミド前駆体の製造に際し、固体を析出する工程を含んでいることが好ましい。具体的には、反応液中のポリイミド前駆体を、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。

[0073] [ポリベンゾオキサゾール前駆体]

ポリベンゾオキサゾール前駆体は、下記式（2）で表される繰返し単位を含むことが好ましい。

[化18]



[0074] 式(2)中、 R^{121} は、2価の有機基を表し、 R^{122} は、4価の有機基を表し、 R^{123} 及び R^{124} は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。

[0075] $\text{---}R^{121}\text{---}$

式(2)中、 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(炭素数1~24が好ましく、1~12がより好ましく、1~6が特に好ましい)及び芳香族基(炭素数6~22が好ましく、6~14がより好ましく、6~12が特に好ましい)の少なくとも一方を含む基が好ましい。 R^{121} を構成する芳香族基としては、上記式(1)の R^{111} の例が挙げられる。上記脂肪族基としては、直鎖の脂肪族基が好ましい。 R^{121} は、4, 4'-オキシジベンゾイルクロリドに由来することが好ましい。

[0076] $\text{---}R^{122}\text{---}$

式(2)中、 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(1)における R^{115} と同義であり、好ましい範囲も同様である。 R^{122} は、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に由来することが好ましい。

[0077] $\text{---}R^{123}$ 及び $R^{124}\text{---}$

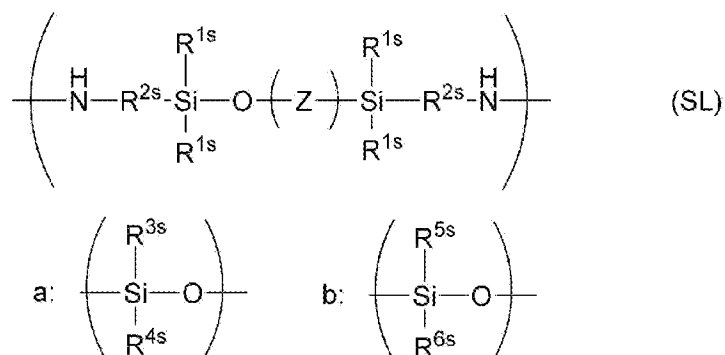
R^{123} 及び R^{124} は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表し、上記式(1)における R^{113} 及び R^{114} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0078] ポリベンゾオキサゾール前駆体は上記の式(2)の繰返し単位のほかに、他の種類の繰返し単位も含んでよい。

[0079] 閉環に伴う硬化膜の反りの発生を抑制できる点で、ポリベンゾオキサゾー

ル前駆体は、下記式（SL）で表されるジアミン残基を他の種類の繰返し単位として更に含むことが好ましい。

[0080] [化19]



[0081] Zは、a構造とb構造を有し、R^{1s}は水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基（好ましくは炭素数1～6、より好ましくは炭素数1～3）であり、R^{2s}は炭素数1～10の炭化水素基（好ましくは炭素数1～6、より好ましくは炭素数1～3）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（好ましくは炭素数6～22、より好ましくは炭素数6～18、特に好ましくは炭素数6～10）で、残りは水素原子又は炭素数1～30（好ましくは炭素数1～18、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～6）の有機基で、それぞれ同一でも異なってもよい。a構造及び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部分において、好ましくは、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。

[0082] 式（SL）中、好ましいZとしては、b構造中のR^{5s}及びR^{6s}がフェニル基であるものが挙げられる。また、式（SL）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。分子量は、一般的に用いられるゲル浸透クロマトグラフィによって求めることができる。上記分子量を上記範囲とすることで、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解性を向上させる効果を両立することができる。

[0083] ポリベンゾオキサゾール前駆体が、他の種類の繰返し単位として式（SL

）で表されるジアミン残基を含む場合、硬化性樹脂組成物のアルカリ可溶性を向上させる点で、更に、テトラカルボン酸二無水物から酸二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返し単位として含むことが好ましい。このようなテトラカルボン酸残基の例としては、式（１）中の R^{115} の例が挙げられる。

[0084] ポリベンゾオキサゾール前駆体の重量平均分子量（ M_w ）は、好ましくは 2,000～500,000 であり、より好ましくは 5,000～100,000 であり、更に好ましくは 10,000～50,000 である。また、数平均分子量（ M_n ）は、好ましくは 800～250,000 であり、より好ましくは、2,000～50,000 であり、更に好ましくは、4,000～25,000 である。

[0085] ポリベンゾオキサゾール前駆体の分子量の分散度は、1.5～3.5 が好ましく、2～3 がより好ましい。

[0086] 本発明の硬化性樹脂組成物における、特定ポリマー前駆体の含有量は、組成物の全固形分に対し 20 質量%以上であることが好ましく、30 質量%以上であることがより好ましく、40 質量%以上であることが更に好ましく、50 質量%以上であることが一層好ましく、60 質量%以上であることがより一層好ましく、70 質量%以上であることが更に一層好ましい。また、本発明の硬化性樹脂組成物における、特定ポリマー前駆体の含有量は、組成物の全固形分に対し、99.5 質量%以下であることが好ましく、99 質量%以下であることがより好ましく、98 質量%以下であることが更に好ましく、97 質量%以下であることが一層好ましく、95 質量%以下であることがより一層好ましい。

[0087] 本発明の硬化性樹脂組成物は、特定ポリマー前駆体を 1 種のみ含んでいてもよいし、2 種以上含んでいてもよい。2 種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0088] <化合物 B>

本発明の硬化性樹脂組成物の第一の態様において、組成物は、非イオン性

である化合物B、を含み、上記化合物Bが、2以上の窒素原子を含む部分構造と、電子求引性基と、を含み、上記部分構造における上記窒素原子のうち少なくとも2つの窒素原子間の距離1が2原子以下であり、上記距離1が2原子以下である窒素原子のうちいずれかの窒素原子と上記電子求引性基との距離2が1原子以下である。以下、本発明の硬化性樹脂組成物の第一の態様において組成物に含まれる化合物Bを、「第一の態様における化合物B」ともいう。

本発明の硬化性樹脂組成物の第二の態様において、組成物は、非イオン性である化合物Bを含み、上記化合物Bが、窒素原子を2以上含む部分構造と、電子求引性基と、を含み、上記部分構造の分子量が30以上であり、かつ、原子数3以上であり、上記部分構造中の窒素原子数が上記部分構造中の炭素原子数以上であり、上記部分構造に含まれる少なくとも1つの窒素原子が上記電子求引性基と直接結合している。以下、本発明の硬化性樹脂組成物の第一の態様において組成物に含まれる化合物Bを、「第二の態様における化合物B」ともいう。

本明細書において、化合物が「非イオン性である」とは、電荷的に中性の分子であることをいう。

また、化合物Bは、熱塩基発生剤であることも好ましい。

以下、第一の態様における化合物B、及び、第二の態様における化合物Bについてそれぞれ説明する。

[0089] 〔第一の態様における化合物B〕

第一の態様における化合物Bは、2以上の窒素原子を含む部分構造と、電子求引性基と、を含み、上記部分構造における上記窒素原子のうち少なくとも2つの窒素原子間の距離1が2原子以下であり、上記距離1が2原子以下である窒素原子のうちいずれかの窒素原子と上記電子求引性基との距離2が1原子以下である。以下、第一の態様における化合物Bにおける上記部分構造を「部分構造1」ともいう。

第一の態様における化合物Bは、部分構造1を少なくとも1つ有してい

ばよく、2つ以上有していてもよい。

第一の態様における化合物Bに含まれる上記電子求引性基としては、カルボキシ基、エステル基 ($-\text{COOR}^\circ$)、ケト基 ($^*\text{-COR}^\circ$)、アミド基 ($-\text{COONR}^\circ_2$)、イミド基 ($-\text{CONR}^\circ\text{COR}^\circ$)、-スルホン基 ($-\text{SO}_2\text{R}^\circ$)、スルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)、スルホン酸エステル基 ($-\text{SO}_2\text{R}^\circ$)、スルホンアミド基 ($-\text{SO}_2\text{NR}^\circ_2$)、ニトロ基 ($-\text{NO}_2$)、シアノ基 ($-\text{CN}$) 等があげられ、エステル基、ケト基、又は、シアノ基がより好ましい。上記構造中、 R° はそれぞれ独立に、水素原子、有機基又は他の構造との結合部位を表し、有機基としては炭化水素基が好ましく、アルキル基又はアリール基がより好ましく、炭素数1～10のアルキル基又はフェニル基がより好ましい。

また、部分構造1は上記電子求引性基を含まないことが好ましい。

部分構造1において、含まれる窒素原子の数は、2～10であることが好ましく、2～5であることがより好ましい。

部分構造1において、距離1は、部分構造に含まれる窒素原子のうち少なくとも2つの窒素原子間の距離のうち、最短のものであり、部分構造中に距離1が2原子以下である部位を少なくとも1つ有していればよい。また、距離1が2原子以下であるとは、上記2つの窒素原子が直接結合している場合（距離1が0原子）、上記2つの窒素原子の間に1つの原子が存在する場合（距離1が1原子）、又は、上記2つの窒素原子の間に2つの原子が存在する場合（距離1が2原子）をいう。基材との密着性をより向上する観点からは、上記距離1は、0原子または1原子であることが好ましい。

部分構造1において、距離2は、上記距離1が2原子以下である窒素原子のうちいずれかの窒素原子と上記電子求引性基との距離のうち、最短のものであり、部分構造1中に距離2が1原子以下である部位を少なくとも1つ有していればよい。また、距離2が1原子以下であるとは、上記窒素原子と上記電子求引性基とが直接結合している場合（距離2が0原子）、又は、上記窒素原子と上記電子求引性基との間に1つの原子が存在する場合（距離2が

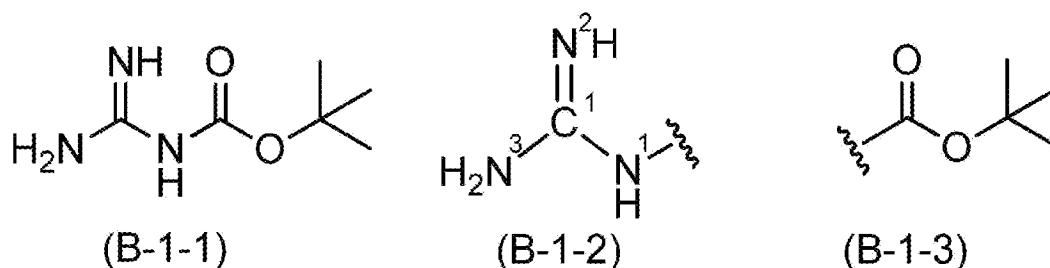
1 原子) をいう。基材との密着性をより向上する観点からは、上記距離 2 は、0 原子であることが好ましい。

[0090] 例えば、下記式 (B-1-1) で表される化合物において、部分構造は下記式 (B-1-2) で表される構造であり、電子求引性基は下記式 (B-1-3) で表される基 (シアノ基) である。

下記式 (B-1-1) において、式 (B-1-2) で表される部分構造における窒素原子 N^1 、 N^2 及び N^3 のうちいずれか 2 つの距離は、いずれもが 1 原子 (各窒素原子の間に、炭素原子 C^1 のみが存在する) であるため、これらの距離の最短のものである距離 1 は 1 原子である。

下記式 (B-1-1) において、下記式 (B-1-3) で表される基と式 (B-1-2) で表される部分構造に含まれる窒素原子 N^1 とが直接結合しているため、距離 2 は 0 原子である。

[化20]



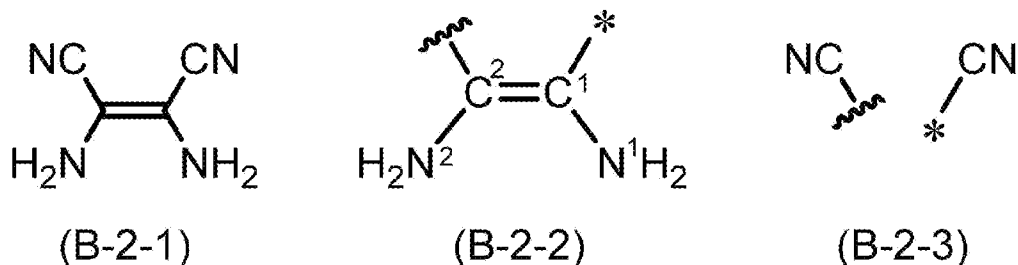
上記式 (B-1-1) ~ 式 (B-1-3) 中、 $N^1 \sim N^3$ はいずれも窒素原子を表し、 C^1 は炭素原子を表し、式 (B-1-2) における波線部と、式 (B-1-3) における波線部とは結合する。

[0091] また例えば、下記式 (B-2-1) で表される化合物において、部分構造は下記式 (B-2-2) で表される構造であり、電子求引性基は下記式 (B-2-3) で表される基 (エステル基) である。

下記式 (B-2-1) において、式 (B-2-2) で表される部分構造における窒素原子 N^1 及び N^2 の距離は、2 原子 (各窒素原子の間に、炭素原子 C^1 及び C^2 の 2 つが存在する) であるため、これらの距離の最短のものである距離 1 は 2 原子である。

下記式（B-2-1）において、下記式（B-2-3）で表される基と式（B-1-2）で表される部分構造に含まれる窒素原子 N^1 （又は N^2 ）との間に、1つの炭素原子 C^1 （又は C^2 ）が存在するため、距離2は1原子である。

[化21]



上記式（B-2-1）～式（B-2-3）中、 $N^1 \sim N^3$ はいずれも窒素原子を表し、 C^1 及び C^2 は炭素原子を表し、式（B-2-2）における波線部と、式（B-2-3）における波線部とは結合し、式（B-2-2）における*と、式（B-2-3）における*とは結合する。

[0092] 基材との密着性をより向上する観点からは、第一の態様における化合物Bにおいて、上記電子求引性基との距離2が1原子以下である窒素原子のうち、少なくとも1つの窒素原子上の電子求引性基及び水素原子以外の置換基は1つ以下であることが好ましい。

具体的には、下記態様A又は態様Bが挙げられる。

－態様A－

上記電子求引性基との距離が1原子以下である窒素原子のうち、少なくとも1つの窒素原子Aにおける3つの結合のうち、1つの結合が上記電子求引性基を含む構造と、別の1つの結合が水素原子と、更に別の1つの結合が別の窒素原子Bを含む他の構造とそれぞれ結合しており、上記窒素原子Aと上記電子求引性基との距離3が1原子以下であり、上記窒素原子Aと上記窒素原子Bとの距離4が2原子以下である態様。

上記態様Aにおいて、上記距離3は0原子であることが好ましい。

また、上記態様Aにおいて、上記距離4は1原子以下であることが好まし

い。

— 態様 B —

上記窒素原子 A における 3 つの結合のうち、2 つの結合がそれぞれ上記電子求引性基を含む構造と、別の 1 つの結合が別の窒素原子 B を含む他の構造とそれぞれ結合しており、上記窒素原子 A と上記電子求引性基のうち少なくとも 1 つとの距離 5 が 1 原子以下であり、上記窒素原子 A と上記窒素原子 B との距離 6 が 2 原子以下である態様。

上記態様 B において、上記距離 5 は 0 原子であることが好ましい。

また、上記態様 B において、上記距離 6 は 1 原子以下であることが好ましい。

[0093] 基材との密着性をより向上する観点からは、第一の態様における化合物 B は、上記部分構造 1 として、下記部分構造 1-1 を 1 つ以上含むか、又は、下記部分構造 1-2 を 2 つ以上含むことが好ましい。

部分構造 1-1 : 3 つ以上の窒素原子を含み、上記 3 つ以上の窒素原子のうち、ある 3 つの窒素原子に含まれる 3 組の 2 つの窒素原子間の距離がいずれも 2 原子以下であり、かつ、上記 3 つの窒素原子のうちいずれかの窒素原子と上記電子求引性基との距離が 1 原子以下である部分構造。

部分構造 1-2 : 隣接する 2 つの窒素原子を含み、上記隣接する 2 つの窒素原子のうちいずれかの窒素原子と上記電子求引性基との距離が 1 原子以下である。

上記部分構造 1-1 及び部分構造 1-2 における、電子求引性基等の好ましい態様は、上記部分構造 1 における電子求引性基等と同様である。

[0094] 一部分構造 1-1 -

部分構造 1-1 において、窒素原子の数は、3~7 であることが好ましく、3~5 であることがより好ましい。

部分構造 1-1 において、ある 3 つの窒素原子に含まれる 3 組の 2 つの窒素原子間の距離はいずれも 1 原子以下であることが好ましく、いずれも 1 原子であることがより好ましい。

化合物Bは部分構造を1つのみ含んでもよいし、2つ以上含んでもよい。

[0095] 一部分構造1-2-

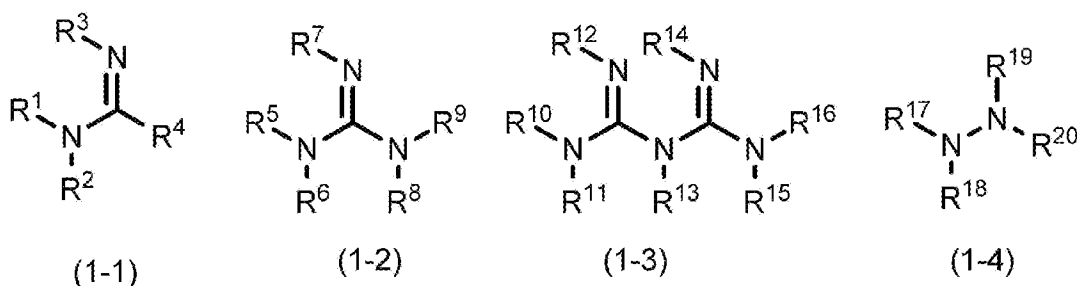
部分構造1-2において、隣接する2つの窒素原子のうちいずれかの窒素原子と電子求引性基との距離は、0原子であることが好ましい。

化合物Bは部分構造を2~10個含むことが好ましく、2~4個含むことがより好ましい。

[0096] 下記式(1-1)~式(1-4)のいずれか1つにより表される部分構造-

部分構造1としては、下記式(1-1)~式(1-4)のいずれか1つにより表される部分構造が好ましい。式(1-1)~式(1-4)中、 $R^1 \sim R^{20}$ はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表し、 $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも1つ、 $R^5 \sim R^9$ のうち少なくとも1つ、 $R^{10} \sim R^{16}$ のうち少なくとも1つ、及び、 $R^{17} \sim R^{20}$ のうち少なくとも1つがそれぞれ電子求引性基との結合部位を表す。

[化22]



[0097] 式(1-1)中、 R^1 及び R^2 は、いずれも電子求引性基との結合部位であるか、又は、一方が水素原子との結合部位であり、他方が電子求引性基との結合部位であることが好ましい。式(1-1)又は式(1-4)で表される化合物における電子求引性基は、上述の部分構造1における電子求引性基と同様の基であり、好ましい態様も同様である。

式(1-1)中、 R^3 は水素原子との結合部位又は電子求引性基との結合部位であることが好ましく、水素原子との結合部位がより好ましい。

式(1-1)中、 R^4 は有機基との結合部位であることが好ましく、アミノ

基又は置換アミノ基 ($-NR^N_2$) との結合部位であることが好ましい。 R^N はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、水素原子又は電子求引性基であることが好ましく、一方が水素原子であり、かつ、他方が電子求引性基であることがより好ましい。また、2つの R^N は結合して環構造を形成してもよい。

また、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも2つが他の構造と結合することにより、環構造が形成されてもよい。

[0098] 式 (1-2) 中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ式 (1-1) 中の R^1 及び R^2 と同義であり、好ましい態様も同様である。

式 (1-2) 中、 R^7 は、式 (1-1) 中の R^3 と同義であり、好ましい態様も同様である。

式 (1-2) 中、 R^8 及び R^9 は、それぞれ式 (1-1) 中の R^1 及び R^2 と同義であり、好ましい態様も同様である。

また、 $R^5 \sim R^9$ の少なくとも2つが他の構造と結合することにより、環構造が形成されてもよい。

[0099] 式 (1-3) 中、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ式 (1-1) 中の R^1 及び R^2 と同義であり、好ましい態様も同様である。

式 (1-3) 中、 R^{12} は、式 (1-1) 中の R^3 と同義であり、好ましい態様も同様である。

式 (1-3) 中、 R^{13} は、水素原子との結合部位であることが好ましい。

式 (1-3) 中、 R^{14} は、式 (1-1) 中の R^3 と同義であり、好ましい態様も同様である。

式 (1-3) 中、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ式 (1-1) 中の R^1 及び R^2 と同義であり、好ましい態様も同様である。

また、 $R^{10} \sim R^{16}$ の少なくとも2つが他の構造と結合することにより、環構造が形成されてもよい。

[0100] 式 (1-4) 中、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} はそれぞれ独立に、水素原子との結合部位又は有機基との結合部位であることが好ましく、いずれも水素原子と

の結合部位であることが好ましい。

式(1-4)中、 R^{20} は電子求引性基との結合部位であることが好ましい。

また、 $R^{17} \sim R^{20}$ の少なくとも2つが他の構造と結合することにより、環構造が形成されてもよい。

[0101] [第二の態様における化合物B]

第二の態様における化合物Bは、窒素原子を2以上含む部分構造と、電子求引性基と、を含み、上記部分構造の分子量が30以上であり、かつ、原子数3以上であり、上記部分構造中の窒素原子数が上記部分構造中の炭素原子数以上であり、上記部分構造に含まれる少なくとも1つの窒素原子が上記電子求引性基と直接結合している化合物である。以下、第二の態様における化合物Bにおける上記部分構造を「部分構造2」ともいう。

[0102] 第二の態様における化合物Bに含まれる電子求引性基としては、上述の第一の態様における化合物Bに含まれる電子求引性基と同様の基が挙げられ、好ましい態様も同様である。

部分構造2において、窒素原子の数は2～10であることが好ましく、2～7であることがより好ましく、2～3であることが更に好ましい。

部分構造2の分子量は、30以上であり、30～200以下であることが好ましい。

部分構造2の原子数は、3以上であり、3～10であることが好ましい。

部分構造2における窒素原子数は、上記部分構造中の炭素原子数以上であり、窒素原子数/炭素原子数の値が、1～4であることが好ましい。

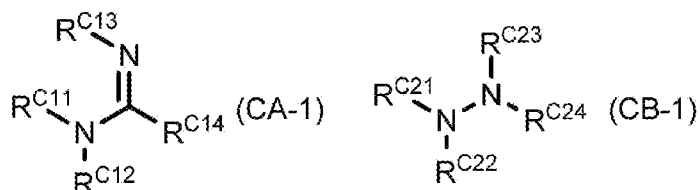
部分構造2において、電子求引性基と直接結合している窒素原子の数は、1以上であればよいが、1～10であることが好ましく、1～4であることがより好ましい。

部分構造2としては、上記式(1-1)～式(1-4)により表される部分構造が好ましく挙げられる。

[0103] [式(CA-1)又は式(CB-1)で表される化合物]

化合物Bは、式(CA-1)又は式(CB-1)で表される化合物を含むことが好ましい。

[化23]



式(CA-1)又は式(CB-1)中、 $\text{R}^{\text{C}11} \sim \text{R}^{\text{C}14}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $\text{R}^{\text{C}11} \sim \text{R}^{\text{C}14}$ のうち少なくとも1つは電子求引性基であり、 $\text{R}^{\text{C}21} \sim \text{R}^{\text{C}24}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $\text{R}^{\text{C}21} \sim \text{R}^{\text{C}24}$ のうち少なくとも1つは電子求引性基である。

[0104] 式(CA-1)中、 $\text{R}^{\text{C}11}$ 及び $\text{R}^{\text{C}12}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は電子求引性基であることが好ましく、いずれも電子求引性基であるか、又は、一方が水素原子であり、他方が電子求引性基であることが好ましい。式(CA-1)又は式(CB-1)で表される化合物における電子求引性基は、上述の部分構造1における電子求引性基と同様の基であり、好ましい態様も同様である。 $\text{R}^{\text{C}11}$ 又は $\text{R}^{\text{C}12}$ が電子求引性基以外の有機基である場合、上記有機基としては、例えば、アルキル基、アリール基等が挙げられる。

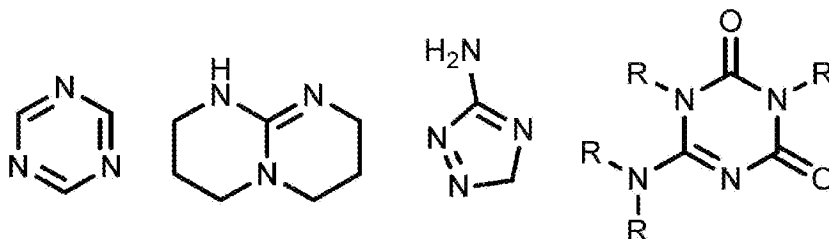
式(CA-1)、 $\text{R}^{\text{C}13}$ は水素原子又は電子求引性基であることが好ましく、水素原子がより好ましい。 $\text{R}^{\text{C}13}$ が電子求引性基以外の有機基である場合、上記有機基としては、例えば、アルキル基、アリール基等が挙げられる。

式(CA-1)、 $\text{R}^{\text{C}14}$ は有機基であることが好ましく、アミノ基又は置換アミノ基($-\text{NR}^{\text{N}}_2$)であることが好ましい。 R^{N} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、水素原子又は電子求引性基であることが好ましく、一方が水素原子であり、かつ、他方が電子求引性基であることがより好ましい。また、2つの R^{N} は結合して環構造を形成してもよい。形成される環としては、ピラゾール環等が挙げられる。 $\text{R}^{\text{C}14}$ が上記アミノ基又は置換アミノ基以外の有機基である場合、上記有機基としては、例えば、アルキル基、アリー

ル基等が挙げられる。

また、 $R^{C11} \sim R^{C14}$ の少なくとも2つが結合して環構造を形成してもよい。形成される環構造としては、例えば下記構造の環構造が挙げられる。下記構造中、Rは水素原子又は有機基を表す。

[化24]



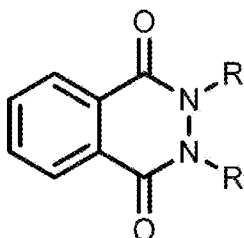
[0105] 式(CB-1)中、 R^{C21} 、 R^{C22} 及び R^{C23} はそれぞれ独立に、水素原子、又は、有機基であることが好ましく、いずれも水素原子であることが好ましい。 R^{C21} 、 R^{C22} 及び R^{C23} が有機基である場合、上記有機基としては、例えば、アルキル基、アリール基等が挙げられる。

式(CB-1)中、 R^{C24} は電子求引性基であることが好ましい。

また、 $R^{C21} \sim R^{C24}$ の少なくとも2つが結合して環構造を形成してもよい。形成される環構造としては、例えば下記構造の環構造が挙げられる。下記構造中、Rは水素原子又は有機基を表す。

その他、式(CA-1)又は式(CB-1)で表される化合物は、本発明の効果が得られる限りにおいて、公知の置換基を構造中に更に有していてもよい。

[化25]

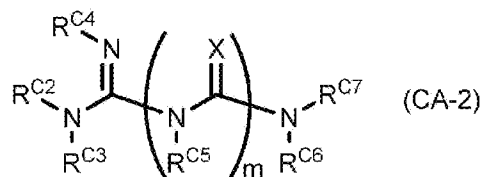


[0106] [式(CA-2)で表される化合物]

上記化合物Bは、下記式(CA-2)で表される化合物を含むことも好ま

しい。

[化26]



式 (CA-2) 中、 $R^{C2} \sim R^{C7}$ は水素原子又は有機基を表し、 $R^{C2} \sim R^{C7}$ のうち少なくとも 1 つは電子求引性基であり、 X は NR^x 又は硫黄原子を表し、 R^x は水素原子又は有機基を表し、 m は 0 ～ 2 の整数を表し、 m が 2 である場合、2 つの R^{C5} 及び X はそれぞれ独立に、同一であっても異なってもよい。

[0107] 式 (CA-2) 中、 R^{C2} 及び R^{C3} はそれぞれ独立に、水素原子、又は、他の構造との結合部位であることが好ましい。

式 (CA-2) 中、 R^{C2} 及び R^{C3} はそれぞれ独立に、水素原子又は電子求引性基であることが好ましく、いずれも電子求引性基であるか、又は、一方が水素原子であり、他方が電子求引性基であることが好ましい。式 (CA-2) で表される化合物における電子求引性基は、上述の部分構造 1 における電子求引性基と同様の基であり、好ましい態様も同様である。 R^{C2} 又は R^{C3} が電子求引性基以外の有機基である場合、上記有機基としては、例えば、アルキル基、アリール基等が挙げられる。

式 (CA-2) 中、 R^{C4} は水素原子又は電子求引性基であることが好ましく、水素原子がより好ましい。 R^{C4} が電子求引性基以外の有機基である場合、上記有機基としては、例えば、アルキル基、アリール基等が挙げられる。

式 (CA-2) 中、 R^{C5} は水素原子又は電子求引性基であることが好ましく、水素原子がより好ましい。 R^{C5} が電子求引性基以外の有機基である場合、上記有機基としては、例えば、アルキル基、アリール基等が挙げられる。

式 (CA-2) 中、 R^{C6} 及び R^{C7} はそれぞれ独立に、上述の R^{C2} 及び R^{C3} と同義であり、好ましい態様も同様である

式 (CA-2) 中、 $R^{C2} \sim R^{C7}$ のうち、少なくとも 2 つが結合して環構造

を形成してもよい。

式 (C A - 2) 中、X はイオン原子、酸素原子または $\text{NR}^\times$ が好ましく特に $\text{NR}^\times$ が好ましい。

式 (C A - 2) 中、 $\text{R}^\times$ は水素原子又は有機基を表し、水素原子がより好ましい。 $\text{R}^\times$ が有機基である場合、上記有機基としては、例えば、アルキル基、アリール基等が挙げられる。

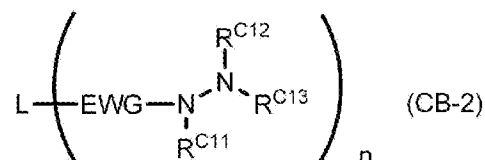
式 (C A - 2) 中、m は 0 ～ 2 の整数を表し、0 又は 1 であることが好ましく、0 であることがより好ましい。

その他、式 (C A - 2) で表される化合物は、本発明の効果が得られる限りにおいて、公知の置換基を構造中に更に有していてもよい。

[0108] 〔式 (C B - 2) で表される化合物〕

上記化合物 B は、下記式 (C B - 2) で表される化合物を含むことも好ましい。

[化27]



式 (C B - 2) 中、 $\text{R}^{\text{C}11} \sim \text{R}^{\text{C}13}$ は水素原子又は有機基を表し、EWG は 2 価の電子求引性基であり、L は n 価の連結基であり、n は 1 又は 2 の整数であり、n が 2 である場合、2 つの $\text{R}^{\text{C}11} \sim \text{R}^{\text{C}13}$ 及び EWG はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

[0109] 式 (C B - 2) 中、 $\text{R}^{\text{C}11} \sim \text{R}^{\text{C}13}$ は水素原子又は有機基を表し、水素原子が好ましい。 $\text{R}^{\text{C}11} \sim \text{R}^{\text{C}13}$ が有機基である場合、上記有機基としては、例えば、アルキル基、アリール基等が挙げられる。

[0110] 式 (C B - 2) 中、EWG は 2 価の電子求引性基であり、エステル結合 ($*^1 - \text{COO} - *^2$)、カルボニル基 ($*^1 - \text{CO} - *^2$)、アミド結合 ($*^1 - \text{CONR}^\circ - *^2$)、スルホニル基 ($*^1 - \text{SO}_2 - *^2$)、スルホンアミド基 ($*^1 - \text{SO}_2 \text{NR}^\circ - *^2$) 等が好ましく挙げられる。上記 EWG の構造中、

R^oはそれぞれ独立に、水素原子、有機基又は他の構造との結合部位を表し、有機基としては炭化水素基が好ましく、アルキル基又はアリール基がより好ましく、炭素数1～10のアルキル基又はフェニル基がより好ましい。また、*¹は式(CB-2)におけるRC¹¹が結合した窒素原子との結合部位を、*²はLとの結合部位をそれぞれ表す。

これらの中でも、EWGとしては、エステル結合、又は、カルボニル基がより好ましく、カルボニル基が更に好ましい。

[0111] 式(CB-2)中、Lはn個の連結基を表し、置換基を有してもよい炭化水素からn個の水素原子を除いた基であることが好ましい。

[0112] 式(CB-2)中、nは1又は2の整数であり、1であることが好ましい。

その他、式(CB-2)で表される化合物は、構造中に、本発明の効果が得られる限りにおいて、公知の置換基を更に有していてもよい。

[0113] [分子量]

化合物Bの分子量は、例えば分解温度、揮発性等を考慮して決定すればよいが、50以上であることが好ましく、150以上であることがより好ましく、200以上であることがより好ましく、250以上であることが更に好ましい。上限としては、特に限定されないが、1,000以下であることが好ましい。

[0114] ー分解温度ー

化合物Bが熱により分解する化合物である場合、分解温度は、50℃以上であることが好ましく、80℃以上であることがより好ましく、120℃以上であることが更に好ましく、140℃以上であることが一層好ましい。上限としては、450℃以下であることがより一層好ましく、350℃以下であることがより好ましく、250℃以下であることが更に好ましく、200℃以下であることが一層好ましい。

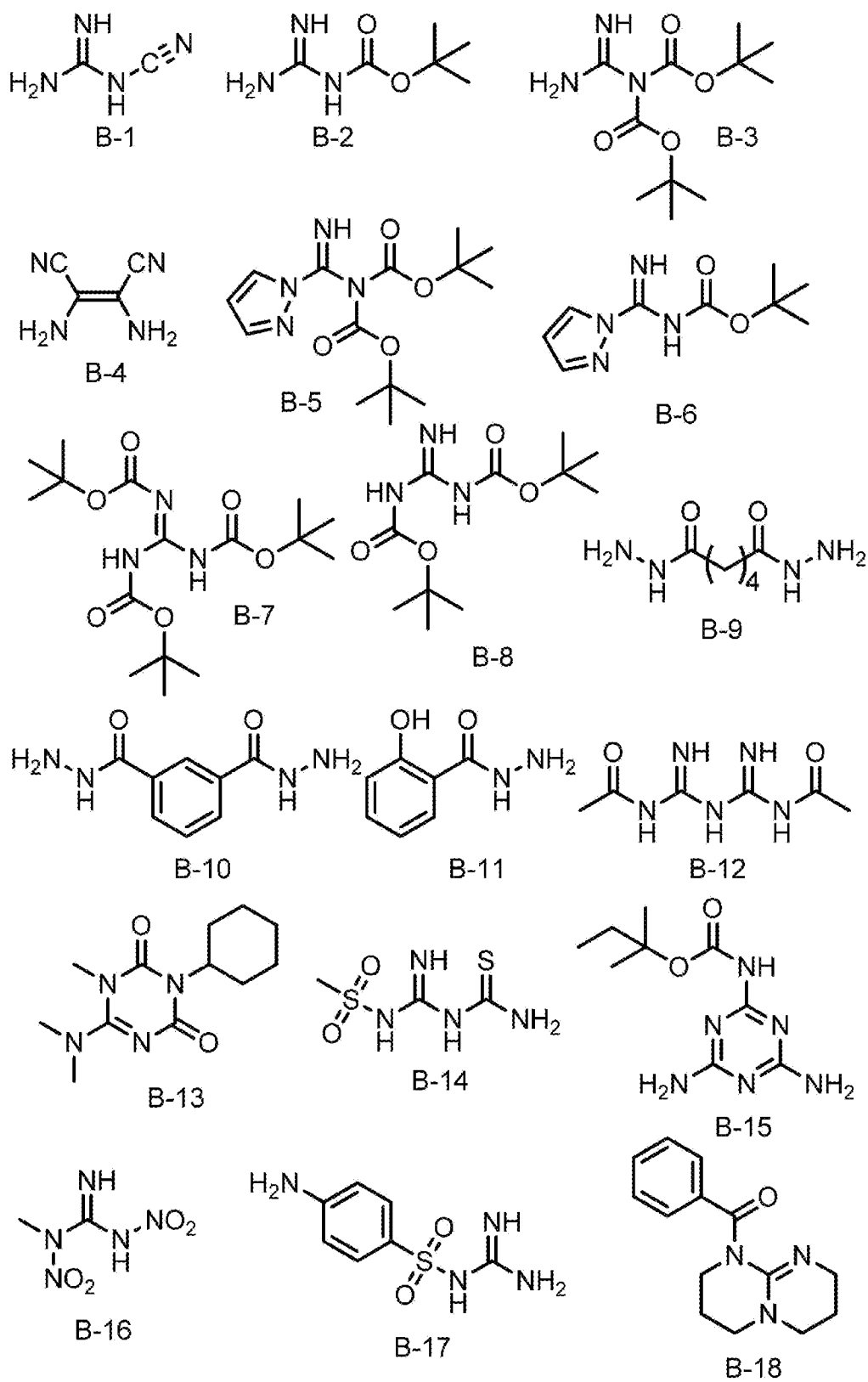
より低温で分解する化合物とすることにより、硬化性樹脂組成物の硬化に必要なエネルギーを減少することができる。

一方、分解温度を上記下限値以上とすることで、室温等での保管時に不意に塩基を発生し硬化を促進することが抑制され、硬化性樹脂組成物の保存安定性が向上する。

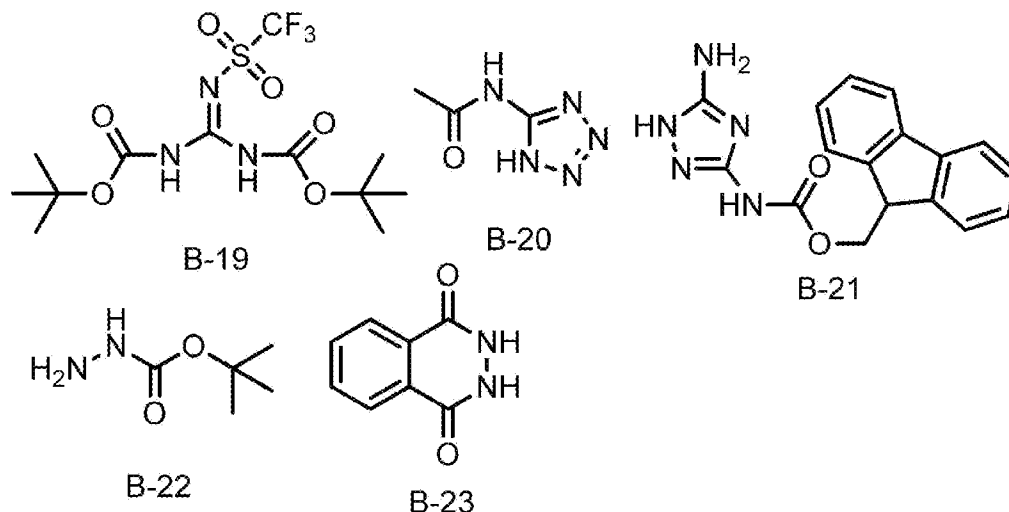
上記分解温度は、化合物Bを耐圧カプセル中5℃／分で500℃まで加熱した場合に、最も温度が低い発熱ピークのピーク温度として求められる。

[0115] 化合物Bの具体例としては、下記化合物が挙げられるが、これらの化合物に限定されるものではない。

[化28]



[化29]



[0116] これらの化合物Bは、市販品として入手することができ、また、例えばPeter G. M. Wuts(2014). *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*. Wiley & Sons.等の記載を参考に合成してもよい。

[0117] 化合物Bが分解して塩基を発生する化合物である場合、化合物Bは、発生する塩基の共役酸の pK_a が8以上であることが好ましく、9以上であることがより好ましく、10以上であることが更に好ましい。上限は特にないが、14以下であることが实际的である。特定の熱塩基発生剤の pK_a を上記の範囲とすることにより、発生した塩基が特定ポリマー前駆体の環化反応を効率よく進行させることが可能となり、低温で硬化膜の破断伸び率を高めることができる点で好ましい。ここでの pK_a は以下の方法で特定した値とする。

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

[0118] 化合物Bの含有量は、組成物の保存安定性及び得られる硬化膜の破断伸び

率を向上する等の観点からは、硬化性樹脂組成物の全固形分に対し、0.005～50質量%であることが好ましい。下限は、0.05質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が更に好ましく、1質量%以上が特に好ましい。上限は、金属（例えば、配線などに用いられる銅）の耐腐食性等の観点からは、20質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましく、5質量%以下が特に好ましい。

[0119] 特定ポリマー前駆体100質量部に対する化合物Bの含有量は、組成物の保存安定性及び得られる硬化膜の破断伸び率を向上する等の観点からは、0.005質量部以上であることが好ましく、0.06質量部以上であることがより好ましく、0.5質量部以上であることが更に好ましく、1質量部以上であることが更に好ましい。上限は、金属（例えば、配線などに用いられる銅）の耐腐食性等の観点からは、例えば、20質量部以下であることが好ましく、15質量部以下であることがより好ましく、10質量部以下であることが更に好ましく、7.5質量部以下であることが特に好ましい。

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

[0120] <他の塩基発生剤>

本発明の硬化性樹脂組成物は、他の塩基発生剤を含んでいてもよい。

他の塩基発生剤には、上述の化合物Bは含まれないものとする。

他の塩基発生剤としては、熱塩基発生剤及び光塩基発生剤が挙げられる。

他の熱塩基発生剤を含む場合、国際公開第2015/199219号及び国際公開第2015/199220号に記載のものが例示され、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、本発明では、他の熱塩基発生剤を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、本発明の硬化性樹脂組成物において、他の熱塩基発生剤の含有量が、化合物Bの含有量に対して5質量%以下であることをいい、好ましくは3質量%以下、より好ましくは1質量%であることをいう。

[0121] <感光性化合物>

本発明の硬化性樹脂組成物は、感光性化合物を含むことが好ましい。

感光性化合物は光酸発生剤又は光重合開始剤であることが好ましく、光重合開始剤であることがより好ましい。

光酸発生剤としては、公知の光酸発生剤を特に限定なく用いることができる。

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

[0122] 光ラジカル重合開始剤は、約300～800nm（好ましくは330～500nm）の範囲内で少なくとも約50L・mol⁻¹・cm⁻¹のモル吸光係数を有する化合物を、少なくとも1種含有していることが好ましい。化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができる。例えば、紫外可視分光光度計（Varian社製Cary-5 spectrophotometer）にて、酢酸エチル溶剤を用い、0.01g/Lの濃度で測定することが好ましい。

[0123] 光ラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を任意に使用できる。例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有する化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物、トリハロメチル基を有する化合物など）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、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。これらの詳細については、特開2016-027357号公報の段落0165～0182、国際公開第2015/199219号の段落

0138～0151の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0124] ケトン化合物としては、例えば、特開2015-087611号公報の段落0087に記載の化合物が例示され、この内容は本明細書に組み込まれる。市販品では、カヤキュアーDETX（日本化薬（株）製）も好適に用いられる。

[0125] 光ラジカル重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、及び、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第4225898号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。

[0126] 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。

[0127] アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE 907、IRGACURE 369、及び、IRGACURE 379（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。

[0128] アミノアセトフェノン系開始剤として、365nm又は405nm等の波長光源に吸収極大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。

[0129] 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-ジフェニル-ホスフィンオキサイドなどが挙げられる。また、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。

[0130] 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。

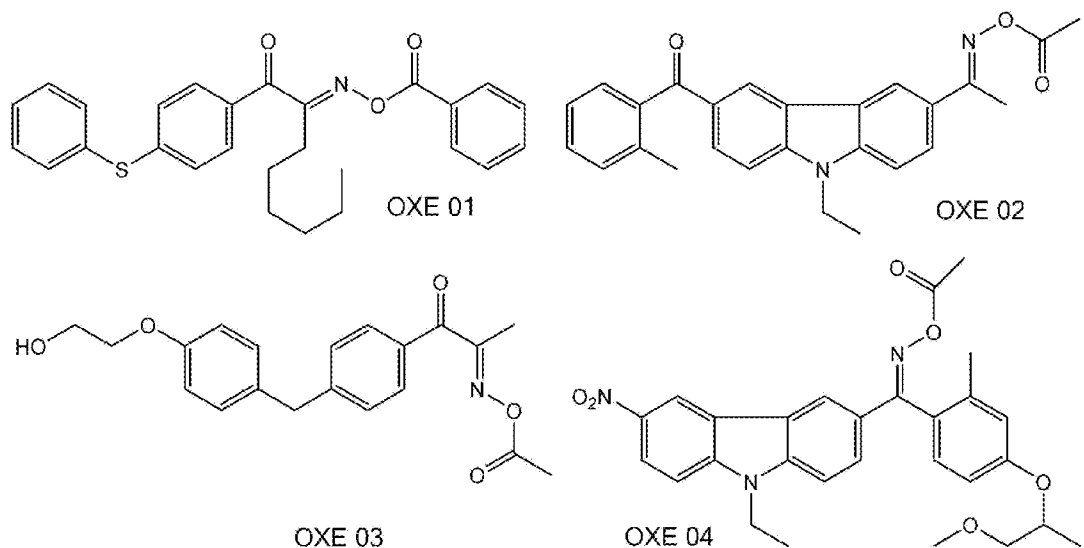
[0131] 光ラジカル重合開始剤として、より好ましくはオキシム化合物が挙げられ

る。オキシム化合物を用いることにより、露光ラチチュードをより効果的に向上させることが可能になる。オキシム化合物は、露光ラチチュード（露光マージン）が広く、かつ、光硬化促進剤としても働くため、特に好ましい。

[0132] オキシム化合物の具体例としては、特開２００１－２３３８４２号公報に記載の化合物、特開２０００－０８００６８号公報に記載の化合物、特開２００６－３４２１６６号公報に記載の化合物を用いることができる。

[0133] 好ましいオキシム化合物としては、例えば、下記の構造の化合物や、３－ベンゾオキシイミノブタン－２－オン、３－アセトキシイミノブタン－２－オン、３－プロピオニルオキシイミノブタン－２－オン、２－アセトキシイミノペンタン－３－オン、２－アセトキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、２－ベンゾイルオキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、３－（４－トルエンスルホニルオキシ）イミノブタン－２－オン、及び２－エトキシカルボニルオキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オンなどが挙げられる。本発明の硬化性樹脂組成物においては、特に光ラジカル重合開始剤としてオキシム化合物（オキシム系の光重合開始剤）を用いることが好ましい。オキシム系の光重合開始剤は、分子内に $>C=N-O-C(=O)-$ の連結基を有する。

[0134] [化30]



[0135] 市販品ではIRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE

02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04（以上、BASF社製）、アデカオプトマーN-1919（（株）ADEKA製、特開2012-014052号公報に記載の光ラジカル重合開始剤2）も好適に用いられる。また、TR-PBG-304（常州強力電子新材料有限公司製）、アデカアークルズNCI-831及びアデカアークルズNCI-930（（株）ADEKA製）も用いることができる。また、DFI-091（ダイトーケミックス（株）製）を用いることができる。

[0136] また、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることも可能である。そのようなオキシム化合物の具体例としては、特開2010-262028号公報に記載されている化合物、特表2014-500852号公報の段落0345に記載されている化合物24、36～40、特開2013-164471号公報の段落0101に記載されている化合物（C-3）などが挙げられる。

[0137] 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。

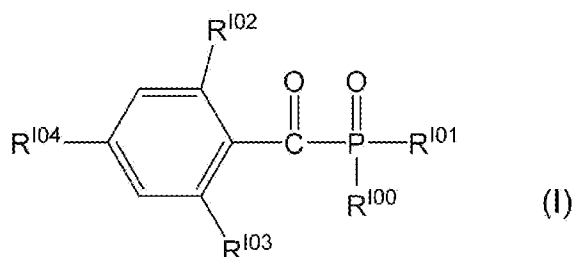
[0138] 光ラジカル重合開始剤は、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、ホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、オニウム塩化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体及びその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3-アリール置換クマリン化合物よりなる群から選択される化合物が好ましい。

[0139] 更に好ましい光ラジカル重合開始剤は、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、ホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾール

ダイマー、オニウム塩化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物であり、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、ベンゾフェノン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が一層好ましく、メタロセン化合物又はオキシム化合物を用いるのがより一層好ましく、オキシム化合物が更に一層好ましい。

[0140] また、光ラジカル重合開始剤は、ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）等のN, N'-テトラアルキル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1, 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1等の芳香族ケトン、アルキルアントラキノン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。

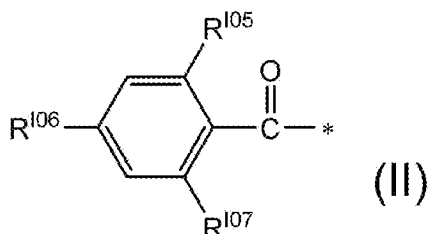
[0141] [化31]



[0142] 式（I）中、 R^{100} は、炭素数1～20のアルキル基、1個以上の酸素原子によって中断された炭素数2～20のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、フェニル基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、ハロゲン原子、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、炭素数2～12のアルケニル基、1個以上の酸素原子によって中断された炭素数2～18のアルキル基及び炭素数1～4のアルキル基の少なくとも1つで置換さ

れたフェニル基、又はビフェニルであり、 R^{101} は、式(Ⅰ)で表される基であるか、 R^{100} と同じ基であり、 $R^{102} \sim R^{104}$ は各々独立に炭素数1～12のアルキル、炭素数1～12のアルコキシ基又はハロゲンである。

[0143] [化32]



[0144] 式中、 $R^{105} \sim R^{107}$ は、上記式(Ⅰ)の $R^{102} \sim R^{104}$ と同じである。

[0145] また、光ラジカル重合開始剤は、国際公開第2015/125469号の段落0048～0055に記載の化合物を用いることもできる。

[0146] 光重合開始剤を含む場合、その含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対し0.1～30質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～20質量%であり、更に好ましくは0.5～15質量%であり、一層好ましくは1.0～10質量%である。光重合開始剤は1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。光重合開始剤を2種以上含有する場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0147] <熱重合開始剤>

本発明の硬化性樹脂組成物は、重合開始剤として熱重合開始剤を含んでもよく、とくに熱ラジカル重合開始剤を含んでもよい。熱ラジカル重合開始剤は、熱のエネルギーによってラジカルを発生し、重合性を有する化合物の重合反応を開始又は促進させる化合物である。熱ラジカル重合開始剤を添加することによって、特定ポリマー前駆体の環化と共に、特定ポリマー前駆体又は重合性化合物の重合反応を進行させることもできるので、より高度な耐熱化が達成できることとなる。

[0148] 熱ラジカル重合開始剤として、具体的には、特開2008-063554号公報の段落0074～0118に記載されている化合物が挙げられる。

[0149] 熱ラジカル重合開始剤を含む場合、その含有量は、本発明の硬化性樹脂組

成物の全固形分に対し0.1～30質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～20質量%であり、更に好ましくは5～15質量%である。組成物は熱ラジカル重合開始剤を1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。熱ラジカル重合開始剤を2種以上含有する場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0150] <重合性化合物>

〔ラジカル重合性化合物〕

本発明の硬化性樹脂組成物は重合性化合物を含むことが好ましい。重合性化合物としては、ラジカル重合性化合物を用いることができる。ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合性基を有する化合物である。ラジカル重合性基としては、ビニル基、アリル基、ビニルフェニル基、(メタ)アクリロイル基などのエチレン性不飽和結合を有する基が挙げられる。ラジカル重合性基は、(メタ)アクリロイル基が好ましい。

[0151] ラジカル重合性化合物が有するラジカル重合性基の数は、1個でもよく、2個以上でもよいが、ラジカル重合性化合物はラジカル重合性基を2個以上有することが好ましく、3個以上有することがより好ましい。上限は、15個以下が好ましく、10個以下がより好ましく、8個以下が更に好ましい。

[0152] ラジカル重合性化合物の分子量は、2,000以下が好ましく、1,500以下がより好ましく、900以下が更に好ましい。ラジカル重合性化合物の分子量の下限は、100以上が好ましい。

[0153] 本発明の硬化性樹脂組成物は、現像性の観点から、ラジカル重合性基を2個以上含む2官能以上のラジカル重合性化合物を少なくとも1種含むことが好ましく、3官能以上のラジカル重合性化合物を少なくとも1種含むことがより好ましい。また、2官能のラジカル重合性化合物と3官能以上のラジカル重合性化合物との混合物であってもよい。例えば2官能以上の重合性モノマーの官能基数とは、1分子中におけるラジカル重合性基の数が2個以上であることを意味する。

[0154] ラジカル重合性化合物の具体例としては、不飽和カルボン酸（例えば、ア

クリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、及び不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類である。また、ヒドロキシ基やアミノ基、スルファニル基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類又はエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更に、ハロゲノ基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。具体例としては、特開2016-027357号公報の段落0113～0122の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0155] また、ラジカル重合性化合物は、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化合物、特公昭48-0417

08号公報、特公昭50-006034号公報、特開昭51-037193号各公報に記載されているようなウレタン（メタ）アクリレート類、特開昭48-064183号、特公昭49-043191号、特公昭52-030490号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレート及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結合を有する化合物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。

[0156] また、上述以外の好ましいラジカル重合性化合物として、特開2010-160418号公報、特開2010-129825号公報、特許第4364216号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や、カルド樹脂も使用することが可能である。

[0157] 更に、その他の例としては、特公昭46-043946号公報、特公平01-040337号公報、特公平01-040336号公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平02-025493号公報に記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、特開昭61-022048号公報に記載のペルフルオロアルキル基を含む化合物を用いることもできる。更に日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300～308ページ（1984年）に光重合性モノマー及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。

[0158] 上記のほか、特開2015-034964号公報の段落0048～0051に記載の化合物、国際公開第2015/199219号の段落0087～0131に記載の化合物も好ましく用いることができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

- [0159] また、特開平10-062986号公報において式(1)及び式(2)としてその具体例と共に記載の、多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に(メタ)アクリレート化した化合物も、ラジカル重合性化合物として用いることができる。
- [0160] 更に、特開2015-187211号公報の段落0104~0131に記載の化合物もラジカル重合性化合物として用いることができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。
- [0161] ラジカル重合性化合物としては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート(市販品としては KAYARAD D-330; 日本化薬(株)製)、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート(市販品としては KAYARAD D-320; 日本化薬(株)製、A-TMMT: 新中村化学工業社製)、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート(市販品としては KAYARAD D-310; 日本化薬(株)製)、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート(市販品としては KAYARAD DPHA; 日本化薬(株)製、A-DPH; 新中村化学工業社製)、及びこれらの(メタ)アクリロイル基がエチレングリコール残基又はプロピレングリコール残基を介して結合している構造が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。
- [0162] ラジカル重合性化合物の市販品としては、例えばサートマー社製のエチレンオキシ鎖を4個有する4官能アクリレートであるSR-494、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サートマー社製のSR-209、231、239、日本化薬(株)製のペンチレンオキシ鎖を6個有する6官能アクリレートであるDPCA-60、イソブチレンオキシ鎖を3個有する3官能アクリレートであるTPA-330、ウレタンオリゴマーUAS-10、UAB-140(日本製紙社製)、NKエステルM-40G、NKエステル4G、NKエステルM-9300、NKエステルA-9300、UA-7200(新中村化学工業社製)、DPHA-40H(日本化薬(株)製)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-60

0、T-600、A1-600（共栄社化学社製）、ブレンマーPME400（日油（株）製）などが挙げられる。

[0163] ラジカル重合性化合物としては、特公昭48-041708号公報、特開昭51-037193号公報、特公平02-032293号公報、特公平02-016765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-049860号公報、特公昭56-017654号公報、特公昭62-039417号公報、特公昭62-039418号公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、ラジカル重合性化合物として、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平01-105238号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する化合物を用いることもできる。

[0164] ラジカル重合性化合物は、カルボキシ基、リン酸基等の酸基を有するラジカル重合性化合物であってもよい。酸基を有するラジカル重合性化合物は、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルが好ましく、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシ基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせたラジカル重合性化合物がより好ましい。特に好ましくは、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシ基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせたラジカル重合性化合物において、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールである化合物である。市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、M-510、M-520などが挙げられる。

[0165] 酸基を有するラジカル重合性化合物の好ましい酸価は、0.1～40mg KOH/gであり、特に好ましくは5～30mg KOH/gである。ラジカル重合性化合物の酸価が上記範囲であれば、製造上の取扱性に優れ、更には、現像性に優れる。また、重合性が良好である。上記酸価は、JIS K0070：1992の記載に準拠して測定される。

[0166] 本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化膜の弾性率制御に伴う反り抑制の観点から、ラジカル重合性化合物として、単官能ラジカル重合性化合物を好ましく用いることができる。単官能ラジカル重合性化合物としては、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、*N*-メチロール（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸誘導体、*N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルカプロラクタム等の*N*-ビニル化合物類、アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル化合物類等が好ましく用いられる。単官能ラジカル重合性化合物としては、露光前の揮発を抑制するため、常圧下で100℃以上の沸点を持つ化合物も好ましい。

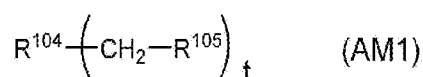
[0167] [上述したラジカル重合性化合物以外の重合性化合物]

本発明の硬化性樹脂組成物は、上述したラジカル重合性化合物以外の重合性化合物を更に含むことができる。上述したラジカル重合性化合物以外の重合性化合物としては、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又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；ベンゾオキサジン化合物が挙げられる。

[0168] -ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を有する化合物-

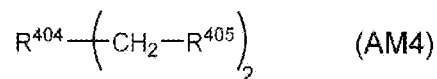
ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基又はアシルオキシメチル基を有する化合物としては、下記式（AM1）、（AM4）又は（AM5）で示される化合物が好ましい。

[0169] [化33]



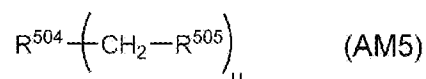
(式中、 t は、1～20の整数を示し、 R^{104} は炭素数1～200の t 価の有機基を示し、 R^{105} は、 $-OR^{106}$ 又は、 $-OCO-R^{107}$ で示される基を示し、 R^{106} は、水素原子又は炭素数1～10の有機基を示し、 R^{107} は、炭素数1～10の有機基を示す。)

[化34]



(式中、 R^{404} は炭素数1～200の2価の有機基を示し、 R^{405} は、 $-OR^{406}$ 又は、 $-OCO-R^{407}$ で示される基を示し、 R^{406} は、水素原子又は炭素数1～10の有機基を示し、 R^{407} は、炭素数1～10の有機基を示す。)

[化35]



(式中 u は3～8の整数を示し、 R^{504} は炭素数1～200の u 価の有機基を示し、 R^{505} は、 $-OR^{506}$ 又は、 $-OCO-R^{507}$ で示される基を示し、 R^{506} は、水素原子又は炭素数1～10の有機基を示し、 R^{507} は、炭素数1～10の有機基を示す。)

[0170] 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、dimethyloIBisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC(以上、商品名、本州化学工業(株)製)、NIKALAC MX-290(商品名、(株)三和ケミカル製)、2,6-dimethoxymethyl-4-*t*-butylphenol、2,6-dimethoxymethyl-*p*-cresol、2,6-diacetoxymethyl-*p*-cresolなどが挙げられる。

[0171] また、式(AM5)で示される化合物の具体例としては、TriML-P

、T r i M L - 3 5 X L、T M L - H Q、T M L - B P、T M L - p p - B P F、T M L - B P A、T M O M - B P、H M L - T P P H B A、H M L - T P H A P、H M O M - T P P H B A、H M O M - T P H A P（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、T M - B I P - A（商品名、旭有機材工業（株）製）、N I K A L A C M X - 2 8 0、N I K A L A C M X - 2 7 0、N I K A L A C M W - 1 0 0 L M（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）が挙げられる。

[0172] 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、架橋に由来す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、組成物の低温硬化及び硬化後の反りの抑制に効果的である。

[0173] 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、また反りを抑制することができる。ポリエチレンオキサイド基は、エチレンオキサイドの繰返し単位数が2以上のものを意味し、繰返し単位数が2～15であることが好ましい。

[0174] 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））、EP-4003S、EP-4000S（以上商品名、（株）ADEKA製）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、反りの抑制及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。

[0175] ーオキセタン化合物（オキセタニル基を有する化合物）ー

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、東亜合成株式会社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）が好適に使用することができ、これらは単独で、又は2種以上混合してもよい。

[0176] ー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）ー

ベンゾオキサジン化合物は、開環付加反応に由来する架橋反応のため、硬化時に脱ガスが発生せず、更に熱収縮を小さくして反りの発生が抑えられることから好ましい。

[0177] 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、四国化成工業社製）、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。これらは単独で用いるか

、又は2種以上混合してもよい。

[0178] 重合性化合物の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対して、0質量%超60質量%以下であることが好ましい。下限は5質量%以上がより好ましい。上限は、50質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることが更に好ましい。

[0179] 重合性化合物は1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。2種以上を併用する場合にはその合計量が上記の範囲となることが好ましい。

[0180] <溶剤>

本発明の硬化性樹脂組成物は、溶剤を含有することが好ましい。溶剤は、公知の溶剤を任意に使用できる。溶剤は有機溶剤が好ましい。有機溶剤としては、エステル類、エーテル類、ケトン類、芳香族炭化水素類、スルホキシド類、アミド類などの化合物が挙げられる。

[0181] 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、アルキルオキシ酢酸アルキル（例えば、アルキルオキシ酢酸メチル、アルキルオキシ酢酸エチル、アルキルオキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、3-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、3-アルキルオキシプロピオン酸メチル、3-アルキルオキシプロピオン酸エチル等（例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等））、2-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、2-アルキルオキシプロピオン酸メチル、2-アルキルオキシプロピオン酸エチル、2-アルキルオキシプロピオン酸プロピル等（例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピ

オン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル)、2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸メチル及び2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸エチル(例えば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル等)、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル等が好適なものとして挙げられる。

[0182] 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が好適なものとして挙げられる。

[0183] 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-ヘプタノン等が好適なものとして挙げられる。

[0184] 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、リモネン等が好適なものとして挙げられる。

[0185] スルホキシド類として、例えば、ジメチルスルホキシドが好適なものとして挙げられる。

[0186] アミド類として、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等が好適なものとして挙げられる。

[0187] 溶剤は、塗布面性状の改良などの観点から、2種以上を混合する形態も好ましい。

[0188] 本発明では、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、N-メチル-2-ピロリドン、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される1種の溶剤、又は、2種以上で構成される混合溶剤が好ましい。ジメチルスルホキシドと γ -ブチロラクトンとの併用が特に好ましい。

[0189] 溶剤の含有量は、塗布性の観点から、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分濃度が5～80質量%になる量とすることが好ましく、5～75質量%となる量とすることがより好ましく、10～70質量%となる量とすることが更に好ましく、40～70質量%となるようにすることが一層好ましい。溶剤含有量は、所望の厚さと塗布方法によって調節すればよい。

[0190] 溶剤は1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。溶剤を2種以上含有する場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0191] <マイグレーション抑制剤>

本発明の硬化性樹脂組成物は、更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硬化性樹脂組成物層内へ移動することを効果的に抑制可能となる。

[0192] マイグレーション抑制剤としては、特に制限はないが、複素環（ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、イソチアゾール環、テトラゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、2H-ピラン環及び6H-ピラン環、トリアジン環）を有する化合物、チオ尿素類及びスルファニル基を有する化合物、ヒンダードフェノール系化合物、サリチル酸誘導体系化合物、ヒドラジ

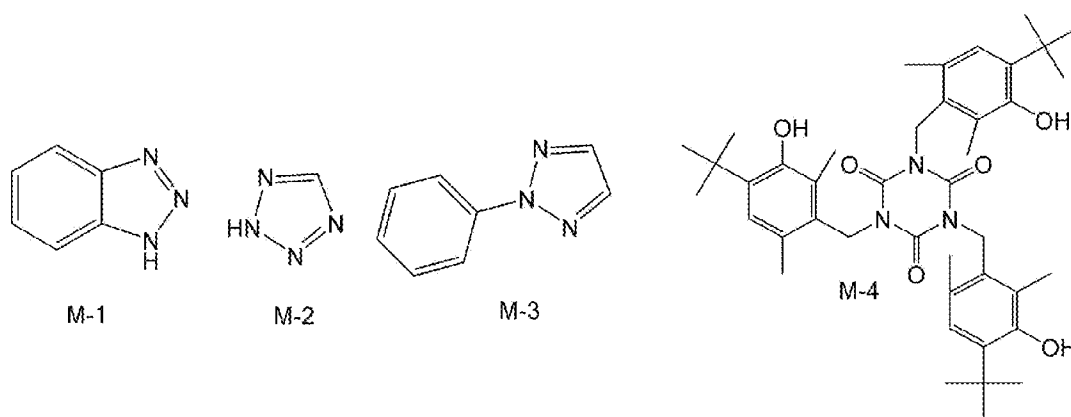
ド誘導体系化合物が挙げられる。特に、1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール等のトリアゾール系化合物、1H-テトラゾール、5-フェニルテトラゾール等のテトラゾール系化合物が好ましく使用できる。

[0193] 又はハロゲンイオンなどの陰イオンを捕捉するイオントラップ剤を使用することもできる。

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

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

[0196] [化36]



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

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

ことが好ましい。

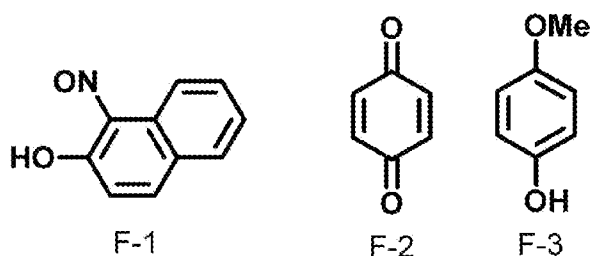
[0199] <重合禁止剤>

本発明の硬化性樹脂組成物は、重合禁止剤を含むことが好ましい。

[0200] 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、*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、1,4-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)、*N*-ニトロソ-*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-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、5-ニトロソ-8-ヒドロキシキノリン、1-ニトロソ-2-ナフトール、2-ニトロソ-1-ナフトール、2-ニトロソ-5-(*N*-エチル-*N*-スルホプロピルアミノ)フェノール、*N*-ニトロソ-*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0060に記載の重合禁止剤、及び、国際公開第2015/125469号の段落0031~0046に記載の化合物を用いることもできる。

[0201] また、下記化合物を用いることができる(Meはメチル基である)。

[0202] [化37]



[0203] 本発明の硬化性樹脂組成物が重合禁止剤を有する場合、重合禁止剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対して、0.01~5質量%

であることが好ましく、0.02～3質量%であることがより好ましく、0.05～2.5質量%であることが更に好ましい。

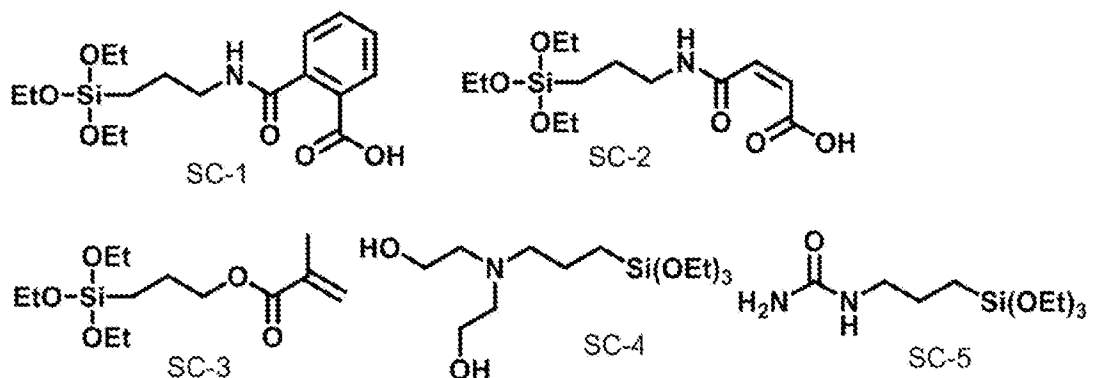
[0204] 重合禁止剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。重合禁止剤が2種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0205] <金属接着性改良剤>

本発明の硬化性樹脂組成物は、電極や配線などに用いられる金属材料との接着性を向上させるための金属接着性改良剤を含んでいることが好ましい。金属接着性改良剤としては、シランカップリング剤などが挙げられる。

[0206] シランカップリング剤の例としては、国際公開第2015/199219号の段落0167に記載の化合物、特開2014-191002号公報の段落0062～0073に記載の化合物、国際公開第2011/080992号の段落0063～0071に記載の化合物、特開2014-191252号公報の段落0060～0061に記載の化合物、特開2014-041264号公報の段落0045～0052に記載の化合物、国際公開第2014/097594号の段落0055に記載の化合物が挙げられる。また、特開2011-128358号公報の段落0050～0058に記載のように異なる2種以上のシランカップリング剤を用いることも好ましい。また、シランカップリング剤は、下記化合物を用いることも好ましい。以下の式中、Etはエチル基を表す。

[0207] [化38]



[0208] また、金属接着性改良剤としては、特開2014-186186号公報の段落0046～0049に記載の化合物、特開2013-072935号公

報の段落0032～0043に記載のスルフィド系化合物を用いることもできる。

- [0209] 金属接着性改良剤の含有量は特定ポリマー前駆体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質量部の範囲であり、更に好ましくは0.5～5質量部の範囲である。上記下限値以上とすることで硬化工程後の硬化膜と金属層との接着性が良好となり、上記上限値以下とすることで硬化工程後の硬化膜の耐熱性、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。

[0210] <その他の添加剤>

本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、各種の添加物、例えば、熱酸発生剤、N-フェニルジエタノールアミン等の増感剤、連鎖移動剤、界面活性剤、高級脂肪酸誘導体、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。

[0211] [増感剤]

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

増感剤としては、N-フェニルジエタノールアミン等の増感剤が挙げられる。

また、増感剤としては、増感色素を用いてもよい。

増感色素の詳細については、特開2016-027357号公報の段落0

161～0163の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0212] 本発明の硬化性樹脂組成物が増感剤を含む場合、増感剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対し、0.01～20質量%であることが好ましく、0.1～15質量%であることがより好ましく、0.5～10質量%であることが更に好ましい。増感剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0213] 〔連鎖移動剤〕

本発明の硬化性樹脂組成物は、連鎖移動剤を含有してもよい。連鎖移動剤は、例えば高分子辞典第三版（高分子学会編、2005年）683～684頁に定義されている。連鎖移動剤としては、例えば、分子内にSH、PH、SiH、及びGeHを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカルに水素を供与して、ラジカルを生成するか、若しくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。特に、チオール化合物を好ましく用いることができる。

[0214] また、連鎖移動剤は、国際公開第2015/199219号の段落0152～0153に記載の化合物を用いることもできる。

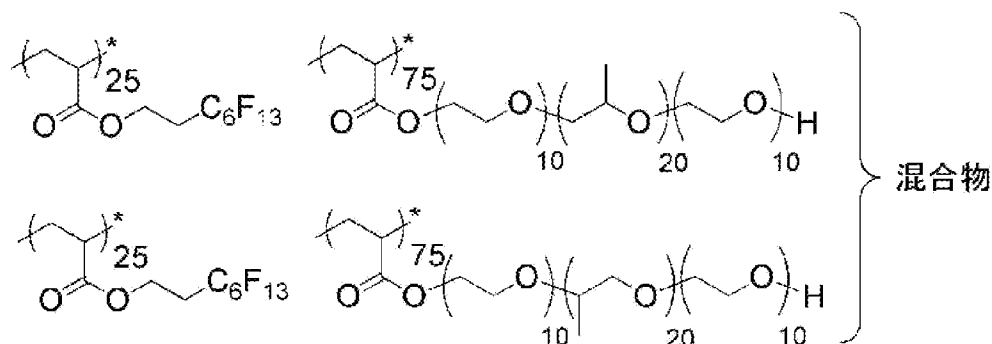
[0215] 本発明の硬化性樹脂組成物が連鎖移動剤を有する場合、連鎖移動剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分100質量部に対し、0.01～20質量部が好ましく、1～10質量部がより好ましく、1～5質量部が更に好ましい。連鎖移動剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。連鎖移動剤が2種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0216] 〔界面活性剤〕

本発明の硬化性樹脂組成物には、塗布性をより向上させる観点から、各種種類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、シリコーン系界面活性剤などの各種種類の界面活性剤を使用できる。また、下記界面活性剤も好ましい。下記式中、主鎖の構成単位を示す括弧は各構成

単位の含有量（モル％）を、側鎖の構成単位を示す括弧は各構成単位の繰り返し数をそれぞれ表す。

[化39]



また、界面活性剤は、国際公開第2015/199219号の段落0159～0165に記載の化合物を用いることもできる。

[0217] 本発明の硬化性樹脂組成物が界面活性剤を有する場合、界面活性剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対して、0.001～2.0質量%であることが好ましく、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種以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0218] [高級脂肪酸誘導體]

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

[0219] また、高級脂肪酸誘導体は、国際公開第2015/199219号の段落0155に記載の化合物を用いることもできる。

[0220] 本発明の硬化性樹脂組成物が高級脂肪酸誘導体を有する場合、高級脂肪酸誘導体の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物の全固形分に対して、0.1～10質量%であることが好ましい。高級脂肪酸誘導体は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。高級脂肪酸誘導体が2種以上の場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0221] <その他の含有物質についての制限>

本発明の硬化性樹脂組成物の水分含有量は、塗布面性状の観点から、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%未満が更に好ましい。

[0222] 本発明の硬化性樹脂組成物の金属含有量は、絶縁性の観点から、5質量ppm (parts per million) 未満が好ましく、1質量ppm未満がより好ましく、0.5質量ppm未満が更に好ましい。金属としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、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。

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

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

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

器が挙げられる。

[0226] <組成物の調製>

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

[0227] また、組成物中のゴミや微粒子等の異物を除去する目的で、フィルターを用いたろ過を行うことが好ましい。フィルター孔径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。フィルターの材質は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン又はナイロンが好ましい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものを用いてもよい。フィルターろ過工程では、複数種のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種のフィルターを使用する場合は、孔径又は材質が異なるフィルターを組み合わせ使用してもよい。また、各種材料を複数回ろ過してもよい。複数回ろ過する場合は、循環ろ過であってもよい。また、加圧してろ過を行ってもよい。加圧してろ過を行う場合、加圧する圧力は 0.05 MPa 以上 0.3 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処理を行ってもよい。フィルターろ過と吸着材を用いた不純物除去処理とを組み合わせてもよい。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができる。例えば、シリカゲル、ゼオライトなどの無機系吸着材、活性炭などの有機系吸着材が挙げられる。

[0228] <組成物の用途>

本発明の硬化性樹脂組成物は、再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられることが好ましい。

また、その他、半導体デバイスの絶縁膜の形成、又は、ストレスバッファ膜の形成等にも用いることができる。

[0229] (硬化膜、積層体、半導体デバイス、及びそれらの製造方法)

次に、硬化膜、積層体、半導体デバイス、及びそれらの製造方法について説明する。

[0230] 本発明の硬化膜は、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化してなる。本発明の硬化膜の膜厚は、例えば、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることができ、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることができる。また、上限値としては、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることができ、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることもできる。

[0231] 本発明の硬化膜を2層以上、より好ましくは2層以上7層以下、更に好ましくは3～7層含む積層して積層体としてもよい。本発明の積層体は、硬化膜を2層以上7層以下で含み、上記硬化膜同士のいずれかの間に金属層を含む態様が好ましい。このような金属層は、再配線層などの金属配線として好ましく用いられる。

[0232] 本発明の硬化膜の適用可能な分野としては、半導体デバイスの絶縁膜、再配線層用層間絶縁膜、ストレスバッファ膜などが挙げられる。そのほか、封止フィルム、基板材料（フレキシブルプリント基板のベースフィルムやカバーレイ、層間絶縁膜）、又は上記のような実装用途の絶縁膜をエッチングでパターン形成することなどが挙げられる。これらの用途については、例えば、サイエンス&テクノロジー株式会社「ポリイミドの高機能化と応用技術」2008年4月、柿本雅明／監修、CMCテクニカルライブラリー「ポリイミド材料の基礎と開発」2011年11月発行、日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会／編「最新ポリイミド 基礎と応用」エヌ・ティー・エス、2010年8月等を参照することができる。

[0233] また、本発明における硬化膜は、オフセット版面又はスクリーン版面などの版面の製造、成形部品のエッチングへの使用、エレクトロニクス、特に、マイクロエレクトロニクスにおける保護ラッカー及び誘電層の製造などにも用いることもできる。

[0234] 本発明の硬化膜の製造方法（以下、単に「本発明の製造方法」ともいう。）は、本発明の硬化性樹脂組成物を基材に適用して膜を形成する膜形成工程を含むことが好ましい。

また、本発明の硬化膜の製造方法は、上記膜を $80\sim 450^{\circ}\text{C}$ で加熱する加熱工程を更に含むことが好ましい。

本発明の硬化膜の製造方法は、上記膜を露光する露光工程及び上記膜を現像する現像工程を更に含むことが好ましい。

具体的には、下記（a）を少なくとも含み、下記（a）及び下記（d）を少なくとも含むことが好ましく、以下の（a）～（d）の工程を少なくとも含むことがより好ましい。

（a）硬化性樹脂組成物を基材に適用して膜（硬化性樹脂組成物層）を形成する膜形成工程

（b）膜形成工程の後、上記膜を露光する露光工程

（c）露光された上記膜を現像する現像工程

（d）現像された上記膜を80～450℃で加熱する加熱工程

上記加熱工程において加熱することにより、露光で硬化した樹脂層を更に硬化させることができる。この加熱工程で、例えば化合物Bが分解され、十分な硬化性が得られる。

[0235] 本発明の好ましい実施形態に係る積層体の製造方法は、本発明の硬化膜の製造方法を含む。本実施形態の積層体の製造方法は、上記の硬化膜の製造方法に従って、硬化膜を形成後、更に、再度、（a）の工程、又は（a）～（c）の工程、又は（a）～（d）の工程を行う。特に、上記各工程を順に、複数回、例えば、2～5回（すなわち、合計で3～6回）行うことが好ましい。このように硬化膜を積層することにより、積層体とすることができる。本発明では特に硬化膜を設けた部分の上又は硬化膜の間、又はその両者に金属層を設けることが好ましい。なお、積層体の製造においては、（a）～（d）の工程をすべて繰り返す必要はなく、上記のとおり、少なくとも（a）、好ましくは（a）～（c）又は（a）～（d）の工程を複数回行うことで硬化膜の積層体を得ることができる。

<膜形成工程（層形成工程）>

本発明の好ましい実施形態に係る製造方法は、硬化性樹脂組成物を基材に適用して膜（層状）にする、膜形成工程（層形成工程）を含む。

[0236] 基材の種類は、用途に応じて適宜定めることができるが、シリコン、窒化

シリコン、ポリシリコン、酸化シリコン、アモルファスシリコンなどの半導体作製基材、石英、ガラス、光学フィルム、セラミック材料、蒸着膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Feなどの金属基材、紙、SOG（Spin On Glass）、TFT（薄膜トランジスタ）アレイ基材、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、半導体作製基材が好ましく、シリコン基材がより好ましい。

また、基材としては、例えば板状の基材（基板）が用いられる。

[0237] また、樹脂層の表面や金属層の表面に硬化性樹脂組成物層を形成する場合は、樹脂層や金属層が基材となる。

[0238] 硬化性樹脂組成物を基材に適用する手段としては、塗布が好ましい。

[0239] 具体的には、適用する手段としては、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法、スプレーコート法、スピンコート法、スリットコート法、及びインクジェット法などが例示される。硬化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ンコート法、スリットコート法、スプレーコート法、インクジェット法である。方法に応じて適切な固形分濃度や塗布条件を調整することで、所望の厚さの樹脂層を得ることができる。また、基材の形状によっても塗布方法を適宜選択でき、ウエハ等の円形基材であればスピンコート法やスプレーコート法、インクジェット法等が好ましく、矩形基材であればスリットコート法やスプレーコート法、インクジェット法等が好ましい。スピンコート法の場合は、例えば、500～2,000 rpmの回転数で、10秒～1分程度適用することができる。

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

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

[0240] <乾燥工程>

本発明の製造方法は、上記膜（硬化性樹脂組成物層）を形成後、膜形成工程（層形成工程）の後に、溶剤を除去するために乾燥する工程を含んでもよい。好ましい乾燥温度は50～150℃で、70℃～130℃がより好ましく、90℃～110℃が更に好ましい。乾燥時間としては、30秒～20分が例示され、1分～10分が好ましく、3分～7分がより好ましい。

[0241] <露光工程>

本発明の製造方法は、上記膜（硬化性樹脂組成物層）を露光する露光工程を含んでもよい。露光量は、硬化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/cm²照射することが好ましく、200～8,000mJ/cm²照射することがより好ましい。

[0242] 露光波長は、190～1,000nmの範囲で適宜定めることができ、240～550nmが好ましい。

[0243] 露光波長は、光源との関係でいうと、（1）半導体レーザー（波長 830nm、532nm、488nm、405nm etc.）、（2）メタルハライドランプ、（3）高圧水銀灯、g線（波長 436nm）、h線（波長 405nm）、i線（波長 365nm）、ブロード（g、h、i線の3波長）、（4）エキシマレーザー、KrFエキシマレーザー（波長 248nm）、ArFエキシマレーザー（波長 193nm）、F2エキシマレーザー（波長 157nm）、（5）極端紫外線；EUV（波長 13.6nm）、（6）電子線等が挙げられる。本発明の硬化性樹脂組成物については、特に高圧水銀灯による露光が好ましく、なかでも、i線による露光が好ましい。これにより、特に高い露光感度を得られうる。

[0244] <現像処理工程>

本発明の製造方法は、露光された膜（硬化性樹脂組成物層）を現像する（上記膜に対して、現像処理を行う）現像処理工程を含んでもよい。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。現像方法

は、所望のパターンを形成できれば特に制限は無く、例えば、パドル、スプレー、浸漬、超音波等の現像方法が採用可能である。

[0245] 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）が除去されるのであれば、特に制限なく使用できる。現像液は、有機溶剤を含むことが好ましく、現像液が有機溶剤を90%以上含むことがより好ましい。本発明では、現像液は、 ClogP 値が $-1 \sim 5$ の有機溶剤を含むことが好ましく、 ClogP 値が $0 \sim 3$ の有機溶剤を含むことがより好ましい。 ClogP 値は、ChemBioDrawにて構造式を入力して計算値として求めることができる。

[0246] 有機溶剤は、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸 n -ブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、アルキルオキシ酢酸アルキル（例：アルキルオキシ酢酸メチル、アルキルオキシ酢酸エチル、アルキルオキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、3-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：3-アルキルオキシプロピオン酸メチル、3-アルキルオキシプロピオン酸エチル等（例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等））、2-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：2-アルキルオキシプロピオン酸メチル、2-アルキルオキシプロピオン酸エチル、2-アルキルオキシプロピオン酸プロピル等（例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル））、2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸メチル及び2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸エチル（例えば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン

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

[0247] 本発明では、特にシクロペンタノン、 γ -ブチロラクトンが好ましく、シクロペンタノンがより好ましい。

[0248] 現像液は、50質量%以上が有機溶剤であることが好ましく、70質量%以上が有機溶剤であることがより好ましく、90質量%以上が有機溶剤であることが更に好ましい。また、現像液は、100質量%が有機溶剤であってもよい。

[0249] 現像時間としては、10秒～5分が好ましい。現像時の現像液の温度は、特に定めるものではないが、通常、20～40℃で行うことができる。

[0250] 現像液を用いた処理の後、更に、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、硬化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。

[0251] <加熱工程>

本発明の製造方法は、上記膜を 80～450℃で加熱する工程（加熱工程）を含むことが好ましい。

加熱工程は、膜形成工程（層形成工程）、乾燥工程、及び現像工程の後に含まれることが好ましい。加熱工程では、例えば上記化合物 B が分解することにより塩基が発生し、特定ポリマー前駆体の環化反応が進行する。また、重合性化合物の硬化などもこの工程で進行させることができる。加熱工程における層の加熱温度（最高加熱温度）としては、50℃以上であることが好ましく、80℃以上であることがより好ましく、140℃以上であることが更に好ましく、150℃以上であることが一層好ましく、160℃以上であることがより一層好ましく、170℃以上であることが更に一層好ましい。上限としては、500℃以下であることが好ましく、450℃以下であることがより好ましく、350℃以下であることが更に好ましく、250℃以下であることが一層好ましく、220℃以下であることがより一層好ましい。

[0252] 加熱は、加熱開始時の温度から最高加熱温度まで 1～12℃/分の昇温速度で行うことが好ましく、2～10℃/分がより好ましく、3～10℃/分が更に好ましい。昇温速度を 1℃/分以上とすることにより、生産性を確保しつつ、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。

[0253] 加熱開始時の温度は、20℃～150℃が好ましく、20℃～130℃がより好ましく、25℃～120℃が更に好ましい。加熱開始時の温度は、最高加熱温度まで加熱する工程を開始する際の温度のことをいう。例えば、硬化性樹脂組成物を基材の上に適用した後、乾燥させる場合、この乾燥後の膜（層）の温度であり、例えば、硬化性樹脂組成物に含まれる溶剤の沸点よりも、30～200℃低い温度から徐々に昇温させることが好ましい。

[0254] 加熱時間（最高加熱温度での加熱時間）は、10～360分であることが好ましく、20～300分であることがより好ましく、30～240分であることが更に好ましい。

[0255] 特に多層の積層体を形成する場合、硬化膜の層間の密着性の観点から、加

熱温度は180℃～320℃とすることが好ましく、180℃～260℃で加熱することがより好ましい。その理由は定かではないが、この温度とすることで、層間の特定ポリマー前駆体のエチニル基同士が架橋反応を進行しているためと考えられる。

[0256] 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分保持し、180℃から200℃まで2℃／分で昇温し、200℃にて120分保持する、といった前処理工程を行ってもよい。前処理工程としての加熱温度は100～200℃が好ましく、110～190℃であることがより好ましく、120～185℃であることが更に好ましい。この前処理工程においては、米国特許第9159547号明細書に記載のように紫外線を照射しながら処理することも好ましい。このような前処理工程により膜の特性を向上させることが可能である。前処理工程は10秒間～2時間程度の短い時間で行うとよく、15秒～30分間がより好ましい。前処理は2段階以上のステップとしてもよく、例えば100～150℃の範囲で前処理工程1を行い、その後に150～200℃の範囲で前処理工程2を行ってもよい。

[0257] 更に、加熱後冷却してもよく、この場合の冷却速度としては、1～5℃／分であることが好ましい。

[0258] 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特定ポリマー前駆体の分解を防ぐ点で好ましい。酸素濃度は、50ppm（体積比）以下が好ましく、20ppm（体積比）以下がより好ましい。

[0259] <金属層形成工程>

本発明の製造方法は、現像処理後の膜（硬化性樹脂組成物層）の表面に金属層を形成する金属層形成工程を含んでいることが好ましい。

[0260] 金属層としては、特に限定なく、既存の金属種を使用することができ、銅、アルミニウム、ニッケル、バナジウム、チタン、クロム、コバルト、金及びタングステンが例示され、銅及びアルミニウムがより好ましく、銅が更に

好ましい。

[0261] 金属層の形成方法は、特に限定なく、既存の方法を適用することができる。例えば、特開2007-157879号公報、特表2001-521288号公報、特開2004-214501号公報、特開2004-101850号公報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、及びこれらを組み合わせた方法などが考えられる。より具体的には、スパッタリング、フォトリソグラフィ及びエッチングを組み合わせたパターニング方法、フォトリソグラフィと電解メッキを組み合わせたパターニング方法が挙げられる。

[0262] 金属層の厚さとしては、最も厚肉部で、0.1～50 μm が好ましく、1～10 μm がより好ましい。

<積層工程>

本発明の製造方法は、更に、積層工程を含むことが好ましい。

[0263] 積層工程とは、硬化膜（樹脂層）又は金属層の表面に、再度、（a）膜形成工程（層形成工程）、（b）露光工程、（c）現像処理工程、（d）加熱工程を、この順に行うことを含む一連の工程である。ただし、（a）の膜形成工程のみを繰り返す態様であってもよい。また、（d）加熱工程は積層の最後又は中間に一括して行う態様としてもよい。すなわち、（a）～（c）の工程を所定の回数繰り返し行い、その後に（d）の加熱をすることで、積層された硬化性樹脂組成物層を一括で硬化する態様としてもよい。また、（c）現像工程の後には（e）金属層形成工程を含んでもよく、このときにも都度（d）の加熱を行っても、所定回数積層させた後に一括して（d）の加熱を行ってもよい。積層工程には、更に、上記乾燥工程や加熱工程等を適宜含んでいてもよいことは言うまでもない。

[0264] 積層工程後、更に積層工程を行う場合には、上記加熱工程後、上記露光工程後、又は、上記金属層形成工程後に、更に、表面活性化処理工程を行ってもよい。表面活性化処理としては、プラズマ処理が例示される。

[0265] 上記積層工程は、2～5回行うことが好ましく、3～5回行うことがより好ましい。

[0266] 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層以下が更に好ましい。

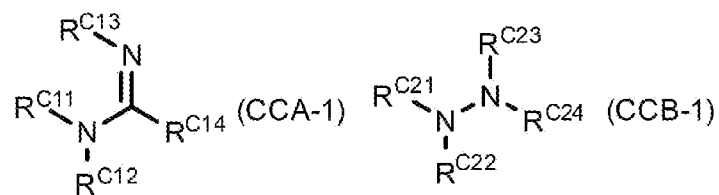
[0267] 本発明では特に、金属層を設けた後、更に、上記金属層を覆うように、上記硬化性樹脂組成物の硬化膜（樹脂層）を形成する態様が好ましい。具体的には、（a）膜形成工程、（b）露光工程、（c）現像工程、（e）金属層形成工程、（d）加熱工程の順序で繰り返す態様、又は、（a）膜形成工程、（b）露光工程、（c）現像工程、（e）金属層形成工程の順序で繰り返し、最後又は中間に一括して（d）加熱工程を設ける態様が挙げられる。硬化性樹脂組成物層（樹脂層）を積層する積層工程と、金属層形成工程を交互に行うことにより、硬化性樹脂組成物層（樹脂層）と金属層を交互に積層することができる。

[0268] 本発明は、本発明の硬化膜又は積層体を有する半導体デバイスも開示する。本発明の硬化性樹脂組成物を再配線層用層間絶縁膜の形成に用いた半導体デバイスの具体例としては、特開2016-027357号公報の段落0213～0218の記載及び図1の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0269] （熱塩基発生剤）

本発明の熱塩基発生剤は、下記式（CCA-1）又は下記式（CCB-1）で表され、非イオン性である熱塩基発生剤である。

[化40]



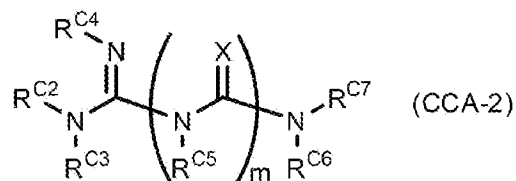
式（CCA-1）又は式（CCB-1）中、 $\text{R}^{\text{C}11} \sim \text{R}^{\text{C}14}$ はそれぞれ独立

に、水素原子又は有機基を表し、 $R^{C11} \sim R^{C14}$ のうち少なくとも1つは電子求引性基であり、 $R^{C21} \sim R^{C24}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $R^{C21} \sim R^{C24}$ のうち少なくとも1つは電子求引性基である。

[0270] 式(CCA-1)又は式(CCB-1)における $R^{C11} \sim R^{C14}$ 及び $R^{C21} \sim R^{C24}$ はそれぞれ独立に、式(CA-1)又は式(CB-1)における $R^{C11} \sim R^{C14}$ 及び $R^{C21} \sim R^{C24}$ とそれぞれ同義であり、好ましい態様も同様である。

[0271] また、本発明の熱塩基発生剤は、下記式(CCA-2)で表される化合物であることが好ましい。

[化41]



式(CCA-2)中、 $R^{C2} \sim R^{C7}$ は水素原子又は有機基を表し、 $R^{C2} \sim R^{C7}$ のうち少なくとも1つは電子求引性基であり、XはNR^{*}又は硫黄原子を表し、R^{*}は水素原子又は有機基を表し、mは0～2の整数を表し、mが2である場合、2つの R^{C5} 及びXはそれぞれ独立に、同一であっても異なってもよい。

[0272] 式(CCA-2)における $R^{C2} \sim R^{C7}$ 、X及びmはそれぞれ独立に、式(CA-2)における $R^{C2} \sim R^{C7}$ 、X及びmとそれぞれ同義であり、好ましい態様も同様である。

[0273] <用途>

本発明の熱塩基発生剤の用途としては、特に限定されないが、例えば、上述の複素環含有ポリマー前駆体と併用することにより、硬化性樹脂組成物を構成することができる。

また、本発明の熱塩基発生剤を用いることに優れると考えられる。そのため、公知の熱塩基発生剤が用いられている様々な用途において、従来の熱塩基発生剤の代わりに、又は、従来の熱塩基発生剤と併用して、本発明の熱塩

基発生剤を用いることが有用であると考えられる。

実施例

[0274] 以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。「部」、「%」は特に述べない限り、質量基準である。

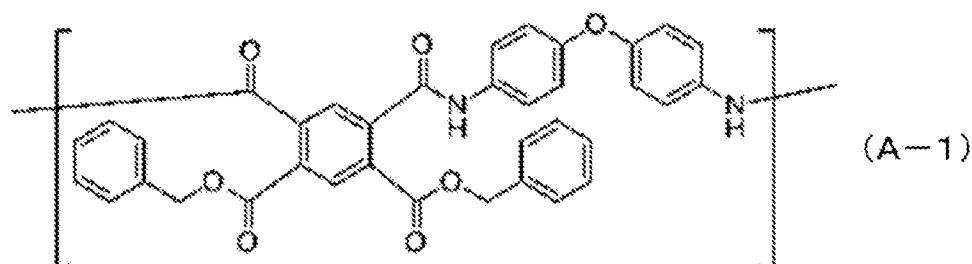
[0275] <合成例 1>

〔ピロメリット酸二無水物、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及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)のピロメリット酸二無水物(140℃で12時間乾燥)と、14.22 g (131.58ミリモル)のベンジルアルコールを、50 mLのN-メチルピロリドンに懸濁させ、モレキュラーシーブで乾燥させた。懸濁液を100℃で3時間加熱した。反応混合物を室温に冷却し、21.43 g (270.9ミリモル)のピリジン及び90 mLのN-メチルピロリドンを加えた。次いで、反応混合物を-10℃に冷却し、温度を-10±4℃に保ちながら16.12 g (135.5ミリモル)のSOCl₂を10分かけて加えた。SOCl₂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'-ジアミノジフェニルエーテルを溶解させた溶液を、-5~0℃で20分かけて反応混合物に滴下した。次いで、反応混合物を0℃で1時間反応させたのち、エタノールを70 g加えて、室温で1晩攪拌した。次いで、5リットルの水の中でポリイミド前駆体を沈殿させ、水-ポリイミド前駆体混合物を5,000 rpmの速度で15分間攪拌した。ポリイミド前駆体をろ過して除き、4リットルの水の中で再度30分間攪拌し再びろ過した。次いで、得られたポリイミド前駆体を減圧下で、45℃

で3日間乾燥した。このポリイミド前駆体の重量平均分子量は、18,000であった。

[化42]

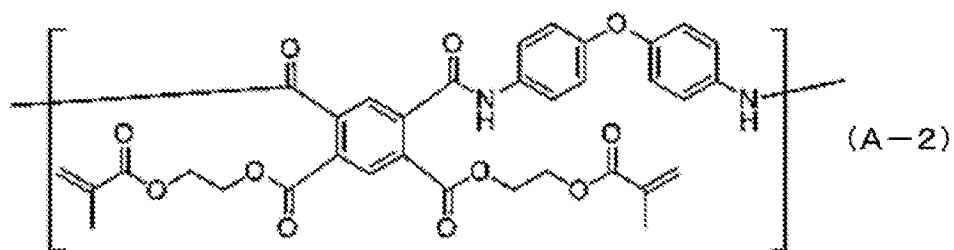


[0276] <合成例2>

〔ピロメリット酸二無水物、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートからのポリイミド前駆体（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)のピロメリット酸二無水物（140℃で12時間乾燥した）と、16.8 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、20.4 g (258ミリモル)のピリジンと、100 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）を混合し、60℃の温度で18時間攪拌して、ピロメリット酸と2-ヒドロキシエチルメタクリレートのジエステルを製造した。次いで、得られたジエステルをSOCl₂により塩素化した後、合成例1と同様の方法で4,4'-ジアミノジフェニルエーテルでポリイミド前駆体に変換し、合成例1と同様の方法でポリイミド前駆体を得た。このポリイミド前駆体の重量平均分子量は、19,000であった。

[化43]

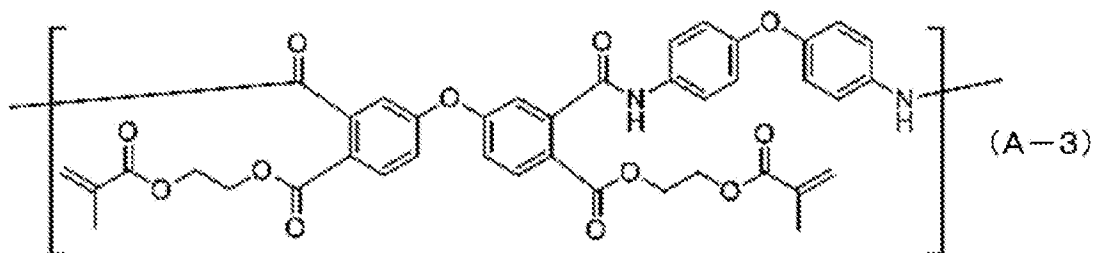


[0277] <合成例3>

[4, 4'-オキシジフタル酸無水物、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートからのポリイミド前駆体 (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 (140℃で12時間乾燥した) と、16.8 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 のヒドロキノンと、20.4 g (258ミリモル) のピリジンと、100 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SOCl₂により塩素化した後、合成例1と同様の方法で4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルでポリイミド前駆体に変換し、合成例1と同様の方法でポリイミド前駆体を得た。このポリイミド前駆体の重量平均分子量は、18,000であった。

[化44]



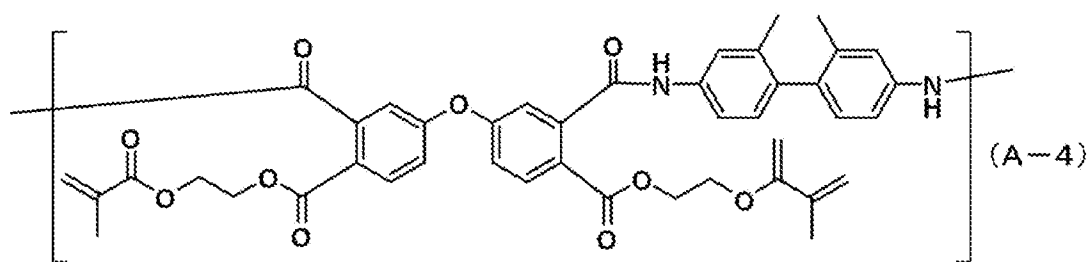
[0278] <合成例4>

[4, 4'-オキシジフタル酸無水物、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル (オルトリジン) 及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートからのポリイミド前駆体 (A-4 : 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 (140℃で12時間乾燥した) と、16.8 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 のヒドロキノンと、20.

4 g (258ミリモル)のピリジンと、100 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_2 により塩素化した後、合成例1と同様の方法で4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニルでポリイミド前駆体に変換し、合成例1と同様の方法でポリイミド前駆体を得た。このポリイミド前駆体の重量平均分子量は、19,000であった。

[化45]

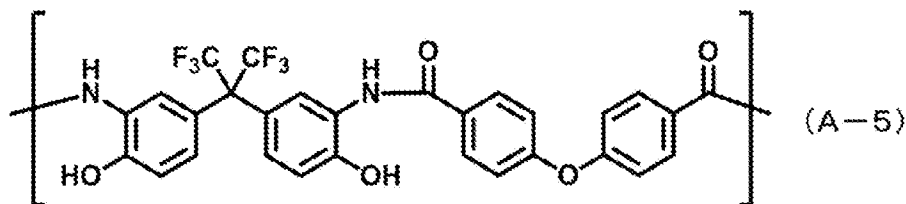


[0279] <合成例5>

[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及び4,4'-オキシジベンゾイルクロリドからのポリベンゾオキサゾール前駆体(A-5)の合成]

N-メチル-2-ピロリドン100 mLに、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン13.92 gを添加し、攪拌溶解した。続いて、温度を0~5℃に保ちながら、11.21 gの4,4'-オキシジベンゾイルクロリドを10分間で滴下した後、60分間攪拌を続けた。次いで、6リットルの水の中でポリベンゾオキサゾール前駆体を沈殿させ、水-ポリベンゾオキサゾール前駆体混合物を5000 rpmの速度で15分間攪拌した。ポリベンゾオキサゾール前駆体を濾過して除き、6リットルの水の中で再度30分間攪拌し再び濾過した。次いで、得られたポリベンゾオキサゾール前駆体を減圧下で、45℃で3日間乾燥した。このポリベンゾオキサゾール前駆体の重量平均分子量は、15,000であった。

[化46]



[0280] <合成例6>

〔化合物B-1～B-11の合成〕

化合物B-1～B-11は、Peter G. M. Wuts(2014). Greene's Protective Groups in Organic Synthesis. Wiley & Sons.等の記載を参考に合成した。

[0281] <合成例7>

〔4, 4'-オキシジフタル酸無水物、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートからのポリイミド前駆体（A-6：ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体）の合成〕

4, 4'-オキシジフタル酸無水物（ODPA）155.1gを2リットル容量のセパラブルフラスコに入れ、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）134.0g及びγ-ブチロラクトン400mlを加えた。室温下で攪拌しながら、ピリジン79.1gを加えることにより、反応混合物を得た。反応による発熱の終了後、室温まで放冷し、更に16時間静置した。

[0282] 次に、氷冷下において、反応混合物に、ジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC）206.3gをγ-ブチロラクトン180mlに溶解した溶液を、攪拌しながら40分かけて加えた。続いて、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル93.0gをγ-ブチロラクトン350mlに懸濁した懸濁液を、攪拌しながら60分かけて加えた。更に室温で2時間攪拌した後、エチルアルコール30mlを加えて1時間攪拌した。その後、γ-ブチロラクトン400mlを加えた。反応混合物に生じた沈殿物を、ろ過により取り除き、反応液を得た。

[0283] 得られた反応液を3リットルのエチルアルコールに加えて、粗ポリマーが

らなる沈殿物を生成した。生成した粗ポリマーを濾取し、テトラヒドロフラン 1.5 リットルに溶解して粗ポリマー溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液を 28 リットルの水に滴下してポリマーを沈殿させ、得られた沈殿物を濾取した後に真空乾燥することにより、粉末状のポリマー A-6 を得た。このポリマー A-6 の重量平均分子量 (Mw) を測定したところ、20,000 であった。

[0284] <合成例 8>

[3, 3' 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、及び 2-ヒドロキシエチルメタクリレートからのポリイミド前駆体 (A-7: ラジカル重合性基を有するポリイミド前駆体) の合成]

合成例 7 において、4, 4' -オキシジフタル酸無水物 155.1 g に代えて、3, 3' 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 147.1 g を用いた以外は、合成例 7 に記載の方法と同様にして反応を行うことにより、ポリマー A-7 を得た。このポリマー A-7 の重量平均分子量 (Mw) を測定したところ、22,000 であった。

[0285] <実施例及び比較例>

各実施例及び比較例において、それぞれ、下記表 1 又は表 2 に記載の成分を混合し、各硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物を、細孔の幅が 0.45 μm のポリテトラフルオロエチレン製フィルターを通して加圧ろ過した。

表 1 又は表 2 中、「質量部」の欄の数値は各成分の含有量 (質量部) を示している。

また、表 1 又は表 2 中、「無し」「-」の記載は該当する成分を含有していないことを示している。

[0286]

[表1]

組成物名	特定 ポリマー 前駆体		化合物B		光ラジカル 重合 開始剤		ラジカル 重合性 化合物		重合 禁止剤		マイグ レーション 抑制剤		金属 接着性 改良剤		溶剤			添加剤	
	種 類	質量 部	種 類	質量 部	種 類	質量 部	種 類	質量 部	種 類	質量 部	種 類	質量 部	種 類	質量 部	種 類	質量 部	種 類	種 類	質量 部
組成物 1	A-1	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-2	0.63	I-1	45	I-2	無し	-
組成物 2	A-2	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-2	0.126	G-1	0.63	I-1	45	I-2	無し	-
組成物 3	A-3	33.6	B-1	0.75	C-3	1.26	D-1	5.88	E-2	0.084	F-1	0.126	無し	-	I-1	45	I-2	無し	-
組成物 4	A-4	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-2	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-2	0.63	I-1	45	I-2	無し	-
組成物 5	A-5	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-3	0.126	無し	-	I-1	45	I-2	無し	-
組成物 6	A-3	33.6	B-2	0.75	C-1	1.26	D-2	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-2	0.63	I-1	45	I-2	無し	-
組成物 7	A-3	33.6	B-3	0.75	C-1	1.26	D-2	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-2	0.63	I-1	45	I-2	無し	-
組成物 8	A-3	33.6	B-4	0.75	C-1	1.26	D-2	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-2	0.63	I-1	45	I-2	無し	-
組成物 9	A-3	33.6	B-5	0.75	C-1	1.26	D-2	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-2	0.63	I-1	45	I-2	無し	-
組成物 10	A-3	33.6	B-6	0.75	C-2	1.26	D-1	5.88	E-2	0.084	F-1	0.126	無し	-	I-1	45	I-2	無し	-
組成物 11	A-3	33.6	B-7	0.75	C-2	1.26	D-1	5.88	E-2	0.084	F-1	0.126	無し	-	I-1	45	I-2	無し	-
組成物 12	A-3	33.6	B-8	0.75	C-2	1.26	D-1	5.88	E-2	0.084	F-1	0.126	無し	-	I-1	45	I-2	無し	-
組成物 13	A-3	33.6	B-9	0.75	C-2	1.26	D-1	5.88	E-2	0.084	F-1	0.126	無し	-	I-1	45	I-2	無し	-
組成物 14	A-3	33.6	B-10	0.75	C-2	1.26	D-1	5.88	E-2	0.084	F-1	0.126	無し	-	I-1	45	I-2	無し	-
組成物 15	A-3	33.6	B-11	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-3	0.084	F-1	0.126	無し	-	I-3	100	無し	-	-
組成物 16	A-1	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-3	5.88	E-1	0.084	F-4	0.126	G-3	0.63	I-1	45	I-2	無し	-
組成物 17	A-3	33.6	B-12	0.6	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-3	0.63	I-1	45	I-2	無し	-
組成物 18	A-3	33.6	B-13	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	I-1	45	I-2	無し	-
組成物 19	A-3	33.6	B-14	0.9	C-3	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-2	0.63	I-1	45	I-2	無し	-
組成物 20	A-3	33.6	B-15	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-2	0.63	I-1	45	I-2	無し	-

[0287] [表2]

組成物名	特定 ポリマー 前駆体		化合物B		光ラジカル 重合 開始剤		ラジカル 重合性 化合物		重合 禁止剤		マイグ レーション 抑制剤		金属 接着性 改良剤		溶剤				添加剤	
	種 類	質量 部	種 類	質量 部	種 類	質量 部	種 類	質量 部	種 類	質量 部	種 類	質量 部	種 類	質量 部	種 類	質量 部	種 類	質量 部	種 類	質量 部
組成物 2 1	A-3	33.6	B-16	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-2	0.63	I-1	45	I-2	15	無し	-
組成物 2 2	A-3	33.6	B-17	1	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-4	0.126	G-2	0.63	I-3	100	無し	-	無し	-
組成物 2 3	A-3	33.6	B-18	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-2	0.63	I-1	45	I-2	15	無し	-
組成物 2 4	A-3	33.6	B-19	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-3	0.084	F-1	0.126	G-2	0.63	I-1	45	I-2	15	無し	-
組成物 2 5	A-3	33.6	B-20	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-3	0.126	G-2	0.63	I-1	45	I-2	15	無し	-
組成物 2 6	A-3	33.6	B-21	0.75	C-2	1.26	D-3	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-2	0.63	I-1	45	I-2	15	無し	-
組成物 2 7	A-3	33.6	B-22	0.75	C-2	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-2	0.63	I-1	45	I-2	15	無し	-
組成物 2 8	A-3	33.6	B-23	0.75	C-2	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-2	0.126	G-2	0.63	I-1	45	I-2	15	無し	-
組成物 2 9	A-1	33.6	B-1	0.3	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-2	0.63	I-1	45	I-2	15	無し	-
組成物 3 0	A-1	33.6	B-1	1.25	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-2	0.63	I-1	45	I-2	15	無し	-
組成物 3 1	A-6	17.2	B-1	0.5	C-1	0.7	D-2	2.7	E-4	0.02	無し	-	G-1	0.2	I-3	48	I-4	12	H-1	1.4
	A-7	17.2											G-4	0.2						
比較例用 組成物 1	A-3	33.6	無し	-	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	I-1	45	I-2	15	無し	-
比較例用 組成物 2	A-3	33.6	無し	-	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	無し	-	I-1	45	I-2	15	無し	-
比較例用 組成物 3	A-1	33.6	Bx-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-2	0.63	I-1	45	I-2	15	無し	-

[0288] 表 1 又は表 2 に記載した各成分の詳細は下記の通りである。

〔特定ポリマー前駆体〕

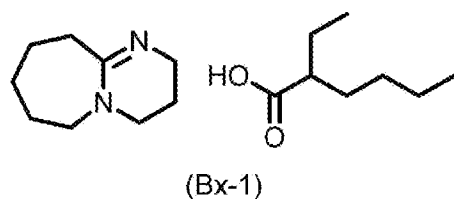
・ A-1 ～ A-5 : 上記で合成した A-1 ～ A-5

〔化合物 B〕

・ B-1 ～ B-11 : 上記の例示化合物 B-1 ～ B-11

・ 比較例のための化合物 Bx-1 : 下記式 (Bx-1) により表される化合物

[化47]



〔光ラジカル重合開始剤〕

・ C-1 : IRGACURE OXE 01 (BASF 社製)

・ C-2 : IRGACURE OXE 02 (BASF 社製)

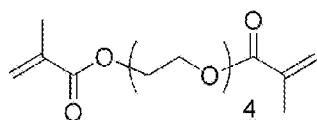
・ C-3 : IRGACURE 369 (BASF 社製)

〔ラジカル重合性化合物〕

・ D-1 : A-DPH (新中村化学工業 (株) 製、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート)

・ D-2 : SR-209 (サートマー社製、下記化合物)

[化48]



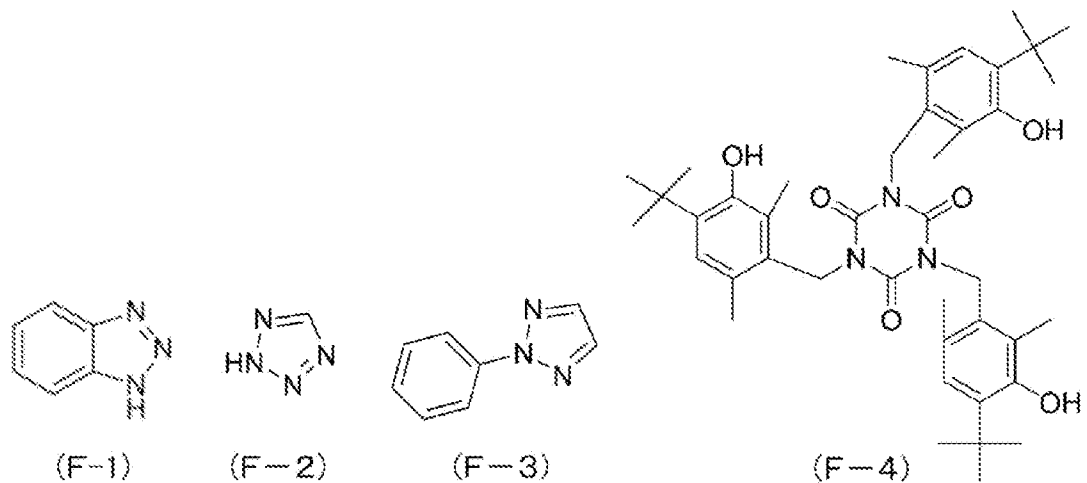
・ D-3 : A-TMMT (新中村化学工業 (株) 製、ペンタエリスリトールテトラアクリレート)

〔重合禁止剤〕

・ E-1 : 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (東京化成工業社製)

- ・ E-2 : パラベンゾキノン (東京化成工業 (株) 製)
 - ・ E-3 : パラメトキシフェノール (東京化成工業 (株) 製)
 - ・ E-4 : 2-ニトロソー1-ナフトール (東京化成工業 (株) 製)
- [マイグレーション抑制剤]
- ・ F-1 ~ F-4 : 下記式 (F-1) ~ 式 (F-4) で表される化合物

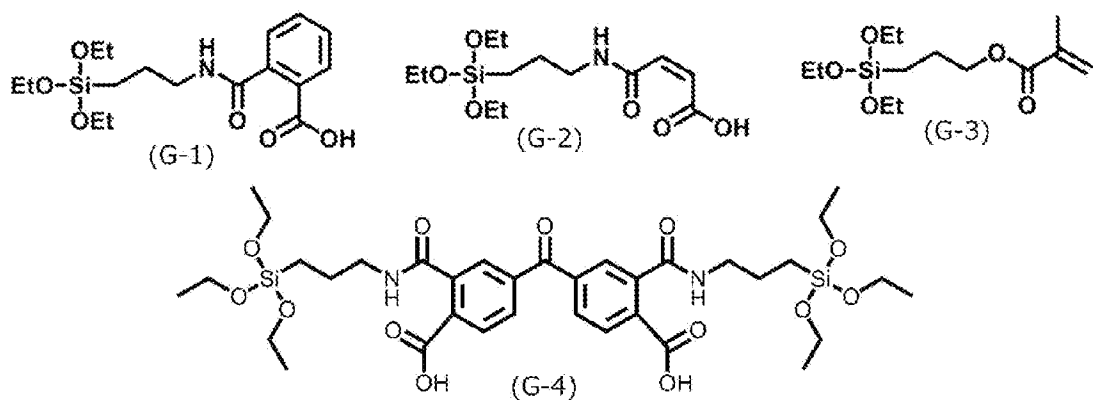
[化49]



[金属接着性改良剤]

- ・ G-1 ~ G-3 : 下記式 (G-1) ~ 式 (G-3) で表される化合物

[化50]



[溶剤]

- ・ I-1 : γ -ブチロラクトン (三和油化工業 (株) 製)
- ・ I-2 : ジメチルスルホキシド (富士フィルム和光純薬 (株) 製)
- ・ I-3 : N-メチル-2-ピロリドン (Ashland社製)

・ I-4 : 乳酸エチル (東京化成工業 (株) 製)

[溶剤]

・ H-1 : N-フェニルジエタノールアミン (東京化成工業 (株) 製)

[0289] <評価>

各実施例及び比較例において、それぞれ、表3に記載の硬化性樹脂組成物を用いて、破断伸び率、及び、密着性の評価を行った。

各評価における評価方法の詳細を記載する。

[0290] [破断伸び率]

各実施例及び比較例において、それぞれ、各硬化性樹脂組成物を、シリコンウエハ上にスピンコート法により層状に適用 (塗布) して、硬化性樹脂組成物層を形成した。得られた硬化性樹脂組成物層を適用したシリコンウエハをホットプレート上で、100℃で5分間乾燥し、シリコンウエハ上に20μmの厚さの均一な硬化性樹脂組成物層を形成した。シリコンウエハ上の硬化性樹脂組成物層を、ステッパー (N i k o n NSR 2005 i9C) を用いて、500mJ/cm²の露光エネルギーで露光した。上記露光した硬化性樹脂組成物層 (樹脂層) を、窒素雰囲気下で、10℃/分の昇温速度で昇温し、180℃に達した後、この温度を3時間維持した。硬化後の樹脂層を4.9%フッ化水素酸溶液に浸漬し、シリコンウエハから樹脂層を剥離し、樹脂膜1を得た。

[0291] 樹脂膜1の破断伸び率を引張り試験機 (テンシロン) を用いてクロスヘッドスピード300mm/分、試料幅10mm、試料長50mmとしてフィルムの長手方向、及び、幅方向について、25℃、65%相対湿度 (RH) の環境下にてJIS-K6251:2017に準拠して測定した。破断伸び率は、 $E_b (\%) = (L_b - L_0) / L_0 \times 100$ (E_b : 切断時伸び、 L_0 : 試験前の試験片の長さ、 L_b : 試験片が切断した時の試験片の長さ) で算出した。長手方向、及び、幅方向それぞれの破断伸び率を各5回ずつ測定し、長手方向と幅方向の平均値 (長手方向5回、幅方向5回の計10回の測定による、計10個の破断伸び率の算術平均値) を用いて評価した。評価は下記評価基

準に従い行った。評価結果は表3の「破断伸び率」の欄に記載した。

—評価基準—

A：破断伸び率が80%を超えた。

B：破断伸び率が60%を超えて80%以下であった。

C：破断伸び率が50%を超えて60%以下であった。

D：破断伸び率が50%以下であった。

[0292] 「密着性の評価（シリコンウエハ）」

各実施例及び比較例において、それぞれ、各硬化性樹脂組成物を、細孔の幅が $0.8\mu\text{m}$ のフィルターを通して加圧濾過した後、シリコンウエハ上にスピニングして適用した。硬化性樹脂組成物を適用したシリコンウエハをホットプレート上で、 100°C で5分間乾燥し、シリコンウエハ上に厚さ $16\mu\text{m}$ の均一なポリマー層を形成した。シリコンウエハ上の硬化性樹脂組成物層を、ステッパー（N i k o n NSR 2005 i9C）を用いて露光した。露光はi線で行い、波長 365nm において、 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光エネルギーで露光を行った。

露光した硬化性樹脂組成物を、窒素下 250°C で3時間加熱した後に、 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ の硬化性樹脂組成物層とシリコンウエハとの接着力を測定した。ボンドテスター（X Y Z T E C社製）を使用して、支持体（シリコンウエハ）に対して水平方向に荷重をかけて、剥離時の最大荷重を測定した。数値が高いほど、シリコンウエハと硬化後の硬化性樹脂組成物との密着性に優れることを意味しており、好ましい結果となる。評価は下記評価基準に従い行った。評価結果は表3の「シリコン」の欄に記載した。

A：上記最大荷重が30N以上であった。

B：上記最大荷重が10N以上30N未満であった。

C：上記最大荷重が10N未満であった。

[0293] 「密着性の評価（銅メッキ処理シリコンウエハ）」

上記「密着性の評価（シリコンウエハ）」におけるシリコンウエハを、シリコンウエハ全面を銅メッキ処理が施されたシリコンウエハに変更して、同

様の方法で接着力を測定した。数値が高いほど、銅メッキ処理が施されたシリコンウエハと硬化後の硬化性樹脂組成物との密着性に優れることを意味しており、好ましい結果となる。評価は下記評価基準に従い行った。評価結果は表3の「銅」の欄に記載した。

A：上記最大荷重が30N以上であった。

B：上記最大荷重が10N以上30N未満であった。

C：上記最大荷重が10N未満であった。

[0294] 〔密着性の評価（ガラス基板）〕

上述のシリコンウエハを、ガラス基板に変更して、同様の方法で接着力を測定した。

数値が高いほど、ガラス基板と硬化後の硬化性樹脂組成物との密着性に優れることを意味しており、好ましい結果となる。評価は下記評価基準に従い行った。評価結果は表3の「ガラス」の欄に記載した。

A：上記最大荷重が30N以上であった。

B：上記最大荷重が10N以上30N未満であった。

C：上記最大荷重が10N未満であった。

[0295]

[表3]

	組成物名	破断伸び	密着性		
			シリコン	銅	ガラス
実施例 1	組成物 1	A	A	A	A
実施例 2	組成物 2	A	A	A	A
実施例 3	組成物 3	A	A	A	A
実施例 4	組成物 4	A	A	A	A
実施例 5	組成物 5	A	A	A	A
実施例 6	組成物 6	A	B	B	B
実施例 7	組成物 7	A	A	A	A
実施例 8	組成物 8	B	B	B	B
実施例 9	組成物 9	A	A	A	A
実施例 10	組成物 10	A	A	A	A
実施例 11	組成物 11	A	A	A	A
実施例 12	組成物 12	A	A	A	A
実施例 13	組成物 13	A	B	B	B
実施例 14	組成物 14	A	B	B	B
実施例 15	組成物 15	A	B	B	B
実施例 16	組成物 16	A	A	A	A
実施例 17	組成物 17	A	A	A	A
実施例 18	組成物 18	A	A	A	A
実施例 19	組成物 19	A	A	A	A
実施例 20	組成物 20	A	A	A	A
実施例 21	組成物 21	A	A	A	A
実施例 22	組成物 22	A	A	A	A
実施例 23	組成物 23	B	B	B	B
実施例 24	組成物 24	A	A	A	A
実施例 25	組成物 25	A	A	A	A
実施例 26	組成物 26	A	A	A	A
実施例 27	組成物 27	A	B	B	B
実施例 28	組成物 28	A	B	B	B
実施例 29	組成物 29	A	A	A	A
実施例 30	組成物 30	A	A	A	A
実施例 31	組成物 31	A	A	A	A
比較例 1	比較例用組成物 1	C	C	C	C
比較例 2	比較例用組成物 2	D	C	C	C
比較例 3	比較例用組成物 3	A	C	C	C

[0296] 以上の結果から、本発明に係る、特定ポリマー前駆体、及び、化合物Bを含む硬化性樹脂組成物は、硬化後における基材との密着性に優れることが分かる。

比較例1及び比較例2に係る硬化性樹脂組成物は、いずれも、化合物Bを含有しない。この比較例1及び比較例2に係る硬化性樹脂組成物は、いずれ

も、硬化後における基材との密着性に劣ることが分かる。

また、比較例 3 に係る硬化性樹脂組成物は、化合物 B を含有せず、式 (B $\times$ - 1) で表される化合物を熱塩基発生剤として含有する。この比較例 3 に係る硬化性樹脂組成物は、硬化物の破断伸び率には優れるものの、硬化後における基材との密着性に劣ることが分かる。

[0297] <実施例 101>

実施例 1 に記載の硬化性樹脂組成物を、銅薄層が形成された樹脂基材の表面に膜厚が 20 μ m となるようにスピニングして塗布した。樹脂基材に塗布した硬化性樹脂組成物を、100℃で2分間乾燥した後、ステッパー（ニコン製、NSR1505 i6）を用いて露光した。露光は正方形パターン（長さ100 μ m、幅100 μ mの正方形パターン、繰り返し数10、）のマスクを介して、波長365 nmで400 mJ / cm²の露光量で行い正方形残しパターンを作成した。露光の後、シクロペンタノンで30秒間現像し、PGMEAで20秒間リンスし、パターンを得た。

次いで、230℃で3時間加熱し、再配線層用層間絶縁膜を形成した。この再配線層用層間絶縁膜は、銅薄層と硬化後の硬化性樹脂組成物の層の間の密着性に優れ、また、絶縁性に優れていた。また、これらの再配線層用層間絶縁膜を使用して半導体デバイスを製造したところ、問題なく動作することを確認した。

請求の範囲

[請求項1] ポリイミド前駆体及びポリベンゾオキサゾール前駆体よりなる群から選択された少なくとも1種のポリマー前駆体、非イオン性である化合物B、並びに、重合性化合物及び感光性化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を含み、

前記化合物Bが、2以上の窒素原子を含む部分構造と、電子求引性基と、を含み、前記部分構造における前記窒素原子のうち少なくとも2つの窒素原子間の距離1が2原子以下であり、前記距離1が2原子以下である窒素原子のうちいずれかの窒素原子と前記電子求引性基との距離2が1原子以下である

硬化性樹脂組成物。

[請求項2] 前記距離2が0原子である、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 前記化合物Bにおいて、前記電子求引性基との距離2が1原子以下である窒素原子のうち、少なくとも1つの窒素原子上の電子求引性基及び水素原子以外の置換基が1つ以下である、請求項1又は2に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項4] 前記化合物Bが前記部分構造として、下記部分構造1-1を1つ以上含むか、又は、下記部分構造1-2を2つ以上含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物；

部分構造1-1：3つ以上の窒素原子を含み、前記3つ以上の窒素原子のうち、ある3つの窒素原子に含まれる3組の2つの窒素原子間の距離がいずれも2原子以下であり、かつ、前記3つの窒素原子のうちいずれかの窒素原子と前記電子求引性基との距離が1原子以下である部分構造；

部分構造1-2：隣接する2つの窒素原子を含み、前記隣接する2つの窒素原子のうちいずれかの窒素原子と前記電子求引性基との距離が1原子以下である。

[請求項5] ポリイミド前駆体及びポリベンゾオキサゾール前駆体よりなる群か

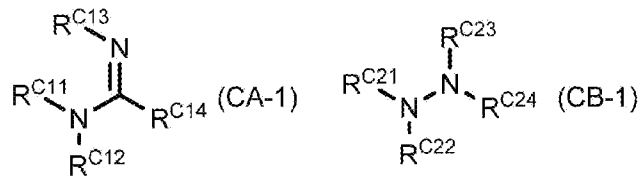
ら選択された少なくとも1種のポリマー前駆体、非イオン性である化合物B、並びに、重合性化合物及び感光性化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を含み、

前記化合物Bが、窒素原子を2以上含む部分構造と、電子求引性基と、を含み、前記部分構造の分子量が30以上であり、かつ、原子数3以上であり、前記部分構造中の窒素原子数が前記部分構造中の炭素原子数以上であり、前記部分構造に含まれる少なくとも1つの窒素原子が前記電子求引性基と直接結合している

硬化性樹脂組成物。

[請求項6] 前記化合物Bが、式(CA-1)又は式(CB-1)で表される化合物を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

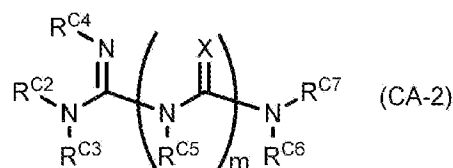
[化1]



式(CA-1)又は式(CB-1)中、 $\text{R}^{\text{C}11} \sim \text{R}^{\text{C}14}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $\text{R}^{\text{C}11} \sim \text{R}^{\text{C}14}$ のうち少なくとも1つは電子求引性基であり、 $\text{R}^{\text{C}21} \sim \text{R}^{\text{C}24}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $\text{R}^{\text{C}21} \sim \text{R}^{\text{C}24}$ のうち少なくとも1つは電子求引性基である。

[請求項7] 前記化合物Bが、下記式(CA-2)で表される化合物を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

[化2]



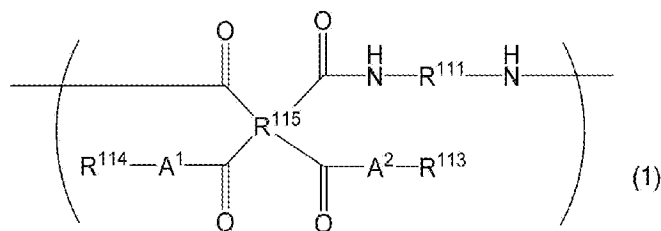
式(CA-2)中、 $\text{R}^{\text{C}2} \sim \text{R}^{\text{C}7}$ は水素原子又は有機基を表し、 R^{C}

$^2 \sim R^{107}$ のうち少なくとも1つは電子求引性基であり、XはN R^{*}又は硫黄原子を表し、R^{*}は水素原子又は有機基を表し、mは0～2の整数を表し、mが2である場合、2つのR¹⁰⁵及びXはそれぞれ独立に、同一であっても異なってもよい。

[請求項8] 前記ポリマー前駆体として、ポリイミド前駆体を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項9] 前記ポリイミド前駆体が下記式(1)で表される繰返し単位を有する、請求項8に記載の硬化性樹脂組成物；

[化3]



式(1)中、A¹及びA²は、それぞれ独立に酸素原子又は—NH—を表し、R¹¹¹は、2価の有機基を表し、R¹¹⁵は、4価の有機基を表し、R¹¹³及びR¹¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。

[請求項10] 前記式(1)におけるR¹¹³及びR¹¹⁴の少なくとも一方がラジカル重合性基を含む、請求項9に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項11] 再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられる、請求項1～10のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。

[請求項13] 請求項12に記載の硬化膜を2層以上7層以下で含み、前記硬化膜同士の少なくともいずれかの間に金属層を含む積層体。

[請求項14] 請求項1～11のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物を基材に適用して膜を形成する膜形成工程を含む、硬化膜の製造方法。

[請求項15] 前記膜を80～450℃で加熱する加熱工程を更に含む、請求項1

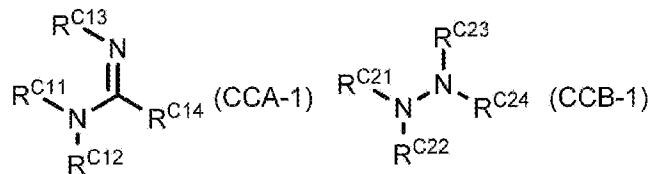
4に記載の硬化膜の製造方法。

[請求項16] 前記膜を露光する露光工程及び前記膜を現像する現像工程を更に含む、請求項14又は15に記載の硬化膜の製造方法。

[請求項17] 請求項12に記載の硬化膜又は請求項13に記載の積層体を含む、半導体デバイス。

[請求項18] 式(CCA-1)又は式(CCB-1)で表され、非イオン性である熱塩基発生剤。

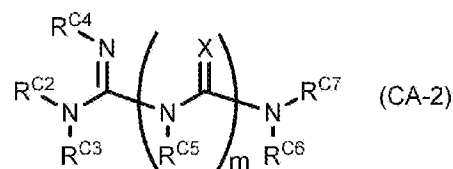
[化4]



式(CA-1)又は式(CB-1)中、 $\text{R}^{\text{C}11} \sim \text{R}^{\text{C}14}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $\text{R}^{\text{C}11} \sim \text{R}^{\text{C}14}$ のうち少なくとも1つは電子求引性基であり、 $\text{R}^{\text{C}21} \sim \text{R}^{\text{C}24}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $\text{R}^{\text{C}21} \sim \text{R}^{\text{C}24}$ のうち少なくとも1つは電子求引性基である。

[請求項19] 下記式(CA-2)で表される化合物である、請求項18に記載の熱塩基発生剤。

[化5]



式(CCA-2)中、 $\text{R}^{\text{C}2} \sim \text{R}^{\text{C}7}$ は水素原子又は有機基を表し、 $\text{R}^{\text{C}2} \sim \text{R}^{\text{C}7}$ のうち少なくとも1つは電子求引性基であり、Xは $\text{NR}^{\times}$ 又は硫黄原子を表し、 $\text{R}^{\times}$ は水素原子又は有機基を表し、mは0～2の整数を表し、mが2である場合、2つの $\text{R}^{\text{C}5}$ 及びXはそれぞれ独立に、同一であっても異なってもよい。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/008356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 243/28(2006.01)i; C07C 243/38(2006.01)i; C07C 255/30(2006.01)i; C07C 279/24(2006.01)i; C07C 279/28(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; C08G 73/18(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; G03F 7/037(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/40(2006.01)i

FI: C08G73/10; C08G73/18; G03F7/037 501; G03F7/004 501; G03F7/40 501; G03F7/20 521; G03F7/027 514; C07C279/28; C07C279/24; C07C255/30; C07C243/28; C07C243/38; G03F7/20 501

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)

C08L79; C07C243/28; C07C243/38; C07C255/30; C07C279/24; C07C279/28; C08G73; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/037; G03F7/20; G03F7/40

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/097594 A1 (HD MICROSYSTEMS, LTD.) 26.06.2014 (2014-06-26) claims, paragraphs [0055], [0077], [0082], [0114], examples	1-5, 8-17
Y	JP 2000-330270 A (ICHIMURA, Kunihiro) 30.11.2000 (2000-11-30) claims, paragraphs [0029], [0046]	1-3, 5, 8-17
Y	JP 2018-111815 A (ETERNAL MATERIALS CO., LTD.) 19.07.2018 (2018-07-19) claims, paragraphs [0168]-[0197], [0234]	1-3, 5, 6, 8-18
X	JP 2013-152381 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 08.08.2013 (2013-08-08) claims, paragraphs [0014], [0048], [0049]	1-5, 8, 9, 11-18



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
11 May 2020 (11.05.2020)

Date of mailing of the international search report
19 May 2020 (19.05.2020)

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/JP2020/008356

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	B.SOUCAZE-GUILLOUS et.al, "Reduction of hydrazones of aromatic carbonyl compounds in aprotic media", Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, vol. 423, 109-114, abstract, page 110	18 1-6, 8-17
Y	WO 2018/043262 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 08.03.2018 (2018-03-08) claims, paragraphs [0072], [0119], examples	1-6, 8-18
X	KR 10-2016-0149040 A (LG. CHEM LTD.) claims, paragraphs [0035], [0052]	1-9, 11-17
A	WO 2016/043203 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 24.03.2016 (2016-03-24) entire text	1-19
P, X	JP 2019-189539 A (TAIYO HOLDINGS CO., LTD.) 31.10.2019 (2019-10-31) claims, paragraphs [0038], [0039]	1-3, 5, 8, 9, 11-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application no.

PCT/JP2020/008356

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2014/097594 A1	26 Jun. 2014	US 2015/0337116 A1 claims, paragraphs [0058], [0084], [0092], [0136], examples CN 104870565 A KR 10-2015-0097458 A TW 201430053 A	
JP 2000-330270 A	30 Nov. 2000	(Family: none)	
JP 2018-111815 A	19 Jul. 2018	US 2018/0194899 A1 claims, paragraphs [0120]-[0129], [0162] TW 201825553 A CN 107189067 A KR 10-2018-0131955 A	
JP 2013-152381 A	08 Aug. 2013	(Family: none)	
WO 2018/043262 A1	08 Mar. 2018	(Family: none)	
KR 10-2016-0149040 A		(Family: none)	
WO 2016/043203 A1	24 Mar. 2016	TW 201612646 A	
JP 2019-189539 A	31 Oct. 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 243/28(2006.01)i; C07C 243/38(2006.01)i; C07C 255/30(2006.01)i; C07C 279/24(2006.01)i; C07C 279/28(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; C08G 73/18(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; G03F 7/037(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/40(2006.01)i FI: C08G73/10; C08G73/18; G03F7/037 501; G03F7/004 501; G03F7/40 501; G03F7/20 521; G03F7/027 514; C07C279/28; C07C279/24; C07C255/30; C07C243/28; C07C243/38; G03F7/20 501																	
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L79;C07C243/28; C07C243/38; C07C255/30; C07C279/24; C07C279/28; C08G73; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/037; G03F7/20; G03F7/40 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 2 0 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 2 0 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 2 0 年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年	日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 2 0 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 2 0 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 2 0 年							
日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年																
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 2 0 年																
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 2 0 年																
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 2 0 年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2014/097594 A1（日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社）26.06.2014 (2014 - 06 - 26) 請求の範囲、[0055][0077][0082][0114]、実施例</td> <td>1-5, 8-17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2000-330270 A（市村 國宏）30.11.2000（2000 - 11 - 30） 特許請求の範囲、[0029][0046]</td> <td>1-3, 5, 8-17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2018-111815 A（ETERNAL MATERIALS CO.LTD.）19.07.2018（2018 - 07 - 19） 特許請求の範囲、[0168]-[0197][0234]</td> <td>1-3, 5, 6, 8-18</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2013-152381 A（住友ベークライト株式会社）08.08.2013（2013 - 08 - 08） 特許請求の範囲、[0014][0048][0049]</td> <td>1-6, 8, 9, 11-18</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	WO 2014/097594 A1（日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社）26.06.2014 (2014 - 06 - 26) 請求の範囲、[0055][0077][0082][0114]、実施例	1-5, 8-17	Y	JP 2000-330270 A（市村 國宏）30.11.2000（2000 - 11 - 30） 特許請求の範囲、[0029][0046]	1-3, 5, 8-17	Y	JP 2018-111815 A（ETERNAL MATERIALS CO.LTD.）19.07.2018（2018 - 07 - 19） 特許請求の範囲、[0168]-[0197][0234]	1-3, 5, 6, 8-18	X	JP 2013-152381 A（住友ベークライト株式会社）08.08.2013（2013 - 08 - 08） 特許請求の範囲、[0014][0048][0049]	1-6, 8, 9, 11-18
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
X	WO 2014/097594 A1（日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社）26.06.2014 (2014 - 06 - 26) 請求の範囲、[0055][0077][0082][0114]、実施例	1-5, 8-17															
Y	JP 2000-330270 A（市村 國宏）30.11.2000（2000 - 11 - 30） 特許請求の範囲、[0029][0046]	1-3, 5, 8-17															
Y	JP 2018-111815 A（ETERNAL MATERIALS CO.LTD.）19.07.2018（2018 - 07 - 19） 特許請求の範囲、[0168]-[0197][0234]	1-3, 5, 6, 8-18															
X	JP 2013-152381 A（住友ベークライト株式会社）08.08.2013（2013 - 08 - 08） 特許請求の範囲、[0014][0048][0049]	1-6, 8, 9, 11-18															
☒ 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。																	
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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				
* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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																
"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	"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																
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献																
"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																	
国際調査を完了した日 11.05.2020		国際調査報告の発送日 19.05.2020															
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 渡辺 陽子 4J 9279 電話番号 03-3581-1101 内線 3457															

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	B.SOUCAZE-GUILLOUS et.al, Reduction of hydrazones of aromatic carbonyl compounds in aprotic media, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, VOL.423, 109-114	18
Y	A b s t r a c t、110頁	1-6, 8-17
Y	WO 2018/043262 A1 (富士フイルム株式会社) 08.03.2018 (2018 - 03 - 08) 請求の範囲、[0072][0119]、実施例	1-6, 8-18
X	KR 10-2016-0149040 A (L G. C h e m L t d.) Claims、[0035][0052]	1-9, 11-17
A	WO 2016/043203 A1 (富士フイルム株式会社) 24.03.2016 (2016 - 03 - 24) 全文	1-19
P, X	JP 2019-189539 A (太陽ホールディングス株式会社) 31.10.2019 (2019 - 10 - 31) 特許請求の範囲、[0038][0039]	1-3, 5, 8, 9, 11-17

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/008356

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2014/097594	A1	26.06.2014	US 2015/0337116 A1 Claims, [0058][0084][0092] [0136], Examples CN 104870565 A KR 10-2015-0097458 A TW 201430058 A	
JP	2000-330270	A	30.11.2000	(ファミリーなし)	
JP	2018-111815	A	19.07.2018	US 2018/0194899 A1 Claims, [0120]-[0129] [0162] TW 201825553 A CN 107189067 A KR 10-2018-0131955 A	
JP	2013-152381	A	08.08.2013	(ファミリーなし)	
WO	2018/043262	A1	08.03.2018	(ファミリーなし)	
KR	10-2016-0149040	A		(ファミリーなし)	
WO	2016/043203	A1	24.03.2016	TW 201612646 A	
JP	2019-189539	A	31.10.2019	(ファミリーなし)	